

## ВПЛИВ ДОПУВАННЯ ЙОНАМИ МАНГАНУ НА СТРУКТУРУ, ОПТИЧНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОПОРИСТИХ $\text{TiO}_2$ ПЛІВОК

І. Петрик<sup>1</sup>, Н.Смирнова<sup>1</sup>, А. Єременко<sup>1</sup>, О. Фролова<sup>2</sup>, О. Фесенко<sup>2</sup>,  
С. Ковальчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, E-mail: [smirnat@i.ua](mailto:smirnat@i.ua)

<sup>2</sup>Інститут фізики НАН України  
пр. Науки, 46, м. Київ, Україна, 03028

Прозорі, оптично однорідні мезопористі плівки  $\text{TiO}_2$ , модифіковані іонами  $\text{Mn}^{2+}$ , одержані золь-гель методом і охарактеризовано за допомогою оптичної, рентгенівської та раманівської спектроскопії. Каталітична активність синтезованих плівок була досліджена в реакції фотовідновлення йонів  $\text{Cr(VI)}$  до  $\text{Cr(III)}$ . Концентрація допанта коливалась від 0,5 до 20 атомних %. Легування йонами мanganу призводить до батохромного зсуву краю поглинання та зменшує ширину забороненої зони від 3,3 ( $\text{TiO}_2$ ) та 3,0 еВ (5 %  $\text{Mn/TiO}_2$ ) до 2,6 еВ для 20 %  $\text{Mn/TiO}_2$ . Товщина плівки при легуванні  $\text{Mn}$ , для плівки  $\text{TiO}_2$  (64 нм) збільшується в середньому на 40-50 нм. Показник заломлення таких плівок від 1,87 – 1,94 для (0 – 10%)  $\text{Mn/TiO}_2$  зростає до значення 2,6 зі збільшенням концентрації допанта до 20 %, що може бути викликане утворенням нової фази в структурі покриття або зменшенням пористості плівки. Також підвищення вмісту  $\text{Mn}^{2+}$  впливає на кристалічну структуру  $\text{TiO}_2$ , призводячи до зниження температури фазового переходу анатаз-рутил в плівках.

### Вступ

Напівпровідникові матеріали на основі діоксиду титану протягом останніх десятиліть викликають незгасаючий інтерес дослідників. Цьому сприяють екологічна інертність  $\text{TiO}_2$ , здатність виступати в ролі фотокатализатора як в реакціях окиснення так і в реакціях відновлення, перспективи його використання в електронних пристроях [1, 2], фотоелектрохімічних сонячних батареях (комірках Гретцеля) [3, 4]. Бактерицидна активність, яка проявляється при дії сонячного випромінювання завдяки утворенню біля поверхні напівпровідника ОН-радикалів, відкриває перспективи застосування  $\text{TiO}_2$  для створення антибактеріальних покриттів [5]. Зміна та контроль властивостей діоксиду титану при цьому відбувається завдяки збільшенню реакційних центрів на поверхні та зростанню адсорбційної здатності щодо акцепторів фотогенерованих носіїв зарядів. Синтез тонких плівок на основі  $\text{TiO}_2$ , нанесених на різноманітні підкладки, останнім часом привертає значну увагу дослідників через економічність технологій одержання, можливість багаторазового використання. Одним з шляхів одержання високоефективних каталізаторів та сенсорів на основі діоксиду титану є допування йонами перехідних металів, таких як  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ , які змінюють його фазовий склад, магнітні властивості електронну структуру та впливають на хімію поверхні. Наприклад,  $\text{Cu}$  прискорює кристалізацію анатазу [6],  $\text{Co}$  і  $\text{Mn}$  впливають на температуру фазового переходу анатаз-рутил [7, 8] зменшуючи стабільність фази анатазу. Ці елементи створюють в забороненій зоні  $\text{TiO}_2$  власні електронні рівні, виступають центрами захоплення або рекомбінації зарядів, формують адсорбційні центри поверхні, а їх вплив на структуру матриці – діоксиду титану визначає співвідношення анатаз/рутил, що відіграє важливу роль в фотокаталітичних реакціях. Так ґрунтовний аналіз літературних даних щодо фотокаталітичної активності різних форм  $\text{TiO}_2$  та композитів рутил/анатаз проведений авторами [9] показав, що рутил є ефективним каталізатором

активації молекулярного кисню (утворення синглетного кисню та відновлення  $\text{H}_2\text{O}_2$  до  $\text{OH}^-$  та  $\text{HO}^\bullet$ ), а анатаз має більшу окислювальну здатність [10].

Високу ефективних фотокаталізаторів на основі  $\text{TiO}_2$  зі змішаним фазовим складом, зокрема промислового фотокаталізатора Degussa P25, який на 80 % складається з анатазу і на 20 % з рутилу, пояснюють синергетичним ефектом співіснування двох фаз та можливістю міжфазного розділення фотогенерованих зарядів [11]. Проте, й на сьогодні електронна структура та взаємне розташування енергетичних рівнів анатазу та рутилу залишаються дискусійним питанням [12].

Для порошків діоксиду титану, легованого йонами мангану, на різних етапах термообробки були зафіксовані суттєві структурні зміни: при низькій концентрації допанту йони мангану були інкорпоровані в структуру  $\text{TiO}_2$ , а збільшення концентрації та сегрегація частини допанту на поверхні прискорювали формування рутилу [13]. В наноструктурних матеріалах, якими є синтезовані нами мезопористі плівки, на фазові перетворення суттєво впливає ще й так званий фазовий розмірний ефект, що проявляється в можливості стабілізації в нанорозмірному стані інших фаз, ніж в об'ємних зразках [14]. На відміну від об'ємних матеріалів, де найбільш стабільною модифікацією  $\text{TiO}_2$  є рутит, в нанокристалічних системах термодинамічно стабільною є анатаз [15, 16].

Мета цієї роботи – з'ясувати вплив концентрації йонів мангану в мезопористих плівках  $\text{Mn}^{2+}/\text{TiO}_2$  на фазовий склад, оптичні властивості та фотокаталітичну активність в реакції фотовідновлення йонів  $\text{Cr}(\text{VI})$  до  $\text{Cr}(\text{III})$ .

### Експериментальна частина

Мезопористі нанорозмірні плівки  $\text{TiO}_2$  та  $\text{Mn}^{2+}/\text{TiO}_2$  були синтезовані золь-гель методом згідно з [17] використанням тетраізопропокситану –  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{HCl}$ . Неіонний амфифільний триблок сополімер сурфактант Pluronic (P123) було застосовано як темплатний, а ацетилацетон – як комплексоутворюючий агент. Витягували плівки на скляні або кварцові підкладки зі швидкістю 8 см/хв. Одразу після нанесення плівки піддавали термообробці: при 130, 300, 400 °C протягом 16 год.

**Порошки**  $\text{TiO}_2$  та  $\text{Mn}^{2+}/\text{TiO}_2$  були одержані з вихідних розчинів, приготованих аналогічно вихідним розчинам плівок. Розчини залишали для желювання, а потім висушували за нормальних умов протягом 10 – 14 днів, після чого прожарювали аналогічно плівкам.

**Рентгенофазовий аналіз** порошків проводився за допомогою рентгенівського дифрактометру ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}_\alpha$ ).

**Спектри поглинання** плівок і дифузного відбиття порошків реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin – Elmer Lambda Bio 35 UV – Vis з інтегруючою сферою Labsphere RSA – PR – 20 у діапазоні довжин хвиль 190 – 1100 нм.

**Спектри комбінаційного розсіяння** (КР) порошків реєструвались за допомогою КР-спектрометра Renishaw in Via Raman Microscope ( $\lambda_{\text{збуд}}=633$  нм).

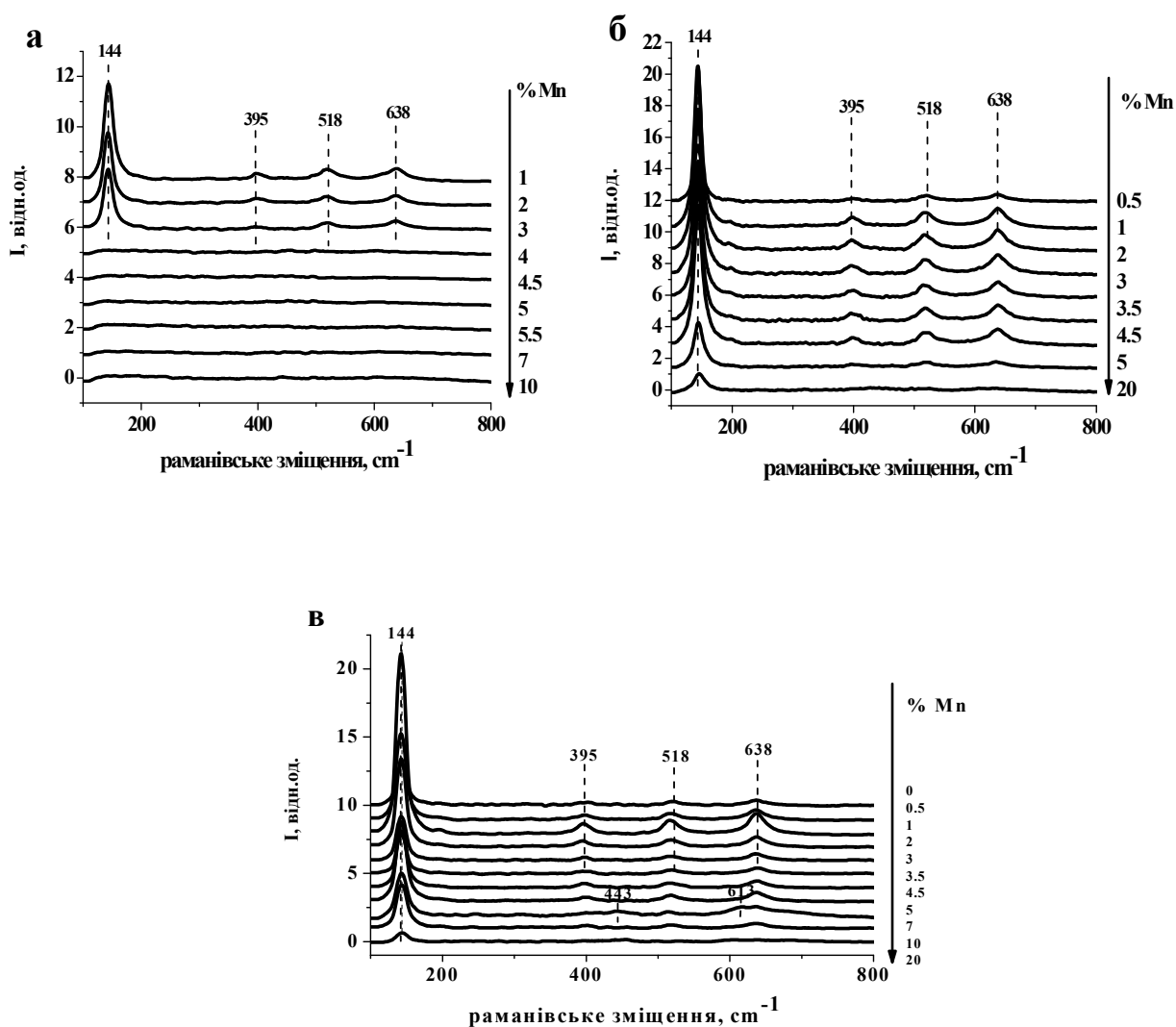
Визначення фотокаталітичної активності плівок проводилося в реакції фотовідновлення йонів  $\text{Cr}(\text{VI})$  до  $\text{Cr}(\text{III})$  під впливом УФ-опромінення. Як джерело опромінювання використано ртутну лампу високого тиску ПРК-1000. Концентрація  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  і донора електронів  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ЕДТА) у досліджуваному водному розчині стано-вила  $2 \cdot 10^{-4}$  та  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л відповідно. До розчину додавали  $\text{HClO}_4$  до рН=2. Опромінювання проводили в кварцовому реакторі з водним контуром та термостатом при сталій температурі 20 °C. Під час опромінювання розчин інтенсивно перемішувався для збагачення киснем повітря. Ефективність реакції оцінювали за падінням інтенсивності характерної для йонів  $\text{Cr}(\text{VI})$  смуги поглинання при  $\lambda=350$  нм (спектри

реєстрували кожні 20 хв., та розраховували константу швидкості реакції псевдо-першого порядку).

### Результати та обговорення

Згідно з попередніми дослідженнями [9], плівки  $\text{TiO}_2$ , синтезовані темплатним золь-гель методом, мають розвинену поверхню ( $S_{\text{ВЕТ}} \sim 600 \text{ м}^2/\text{Г}$ ) з широким розподілом пор за розмірами ( $r_{\text{еф}} = 4, 6, 14 \text{ нм}$ ), що імовірно, є наслідком тенденції до розупорядкування пористої структури плівок при термообробці, та розміром частинок анатазу  $< 10 \text{ нм}$ .

Досліджено вплив концентрації йонів мангану та температури прожарювання на фазовий склад зразків. На рис. 1 представлено спектри КР плівок  $\text{Mn}^{2+}/\text{TiO}_2$ .

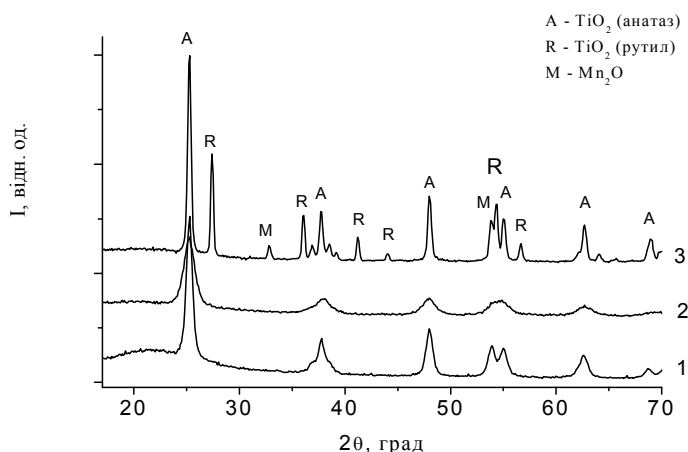


**Рис. 1.** Раманівські спектри плівок  $\text{Mn}/\text{TiO}_2$  прожарених при: а) 400, б) 500, в) 600 °С.

При прожарюванні до температури 400 °С допування йонами  $\text{Mn}$  призводить до зменшення ступеню кристалічності плівок  $\text{TiO}_2$ . Так, активна у фотокаталізі фаза анатазу спостерігається у плівках з концентрацією допantu менше 4 %. При зростанні вмісту  $\text{Mn}$  в спектрах КР не проявляються піки анатазу чи рутилу з чого можна зробити висновок, що в плівках присутня значна кількість аморфного діоксиду титану. При подальшому прожарюванні до 500 та до 600 °С викристалізовується анатаз в усіх

плівках, при чому інтенсивність піку  $E_g = 144 \text{ см}^{-1}$ , характерного для анатазу, зменшується із зростанням концентрації мангану. Йони допantu перешкоджають кристалізації  $\text{TiO}_2$ . Раніше, авторами [18, 19] було показано що допування манганом зсуває перехід анатаз-рутил у бік низьких температур. Ми спостерігали аналогічний ефект для концентрацій допantu вище 5 %. Так, з рис. 1 видно, що фракція рутилу в структурі діоксиду титану, допованого манганом, з'являється вже при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Оскільки піки, що належать кристалічній структурі анатазу, в рентгенограмах важко розрізнити на фоні аморфного гало в області  $2\theta = 20 - 25^\circ$ , які належить скляній підкладинці та аморфній складовій плівок, методом рентгено-фазового аналізу була досліджена структура порошоків, одержаних з прекурсорів плівок і відпалених до  $450$  та  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 2). Порошки, які пройшли термообробку при  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , не мають у рентгенограмах піків, що можуть належати сполукам Mn, а спостерігаються лише піки анатазу. Згідно з літературними даними йони  $\text{Mn}^{3+}$  (йонний радіус  $80 \text{ пм}$ ) при незначних концентраціях можуть входити до кристалічної ґратки анатазу [20], проте не зафіксували зсувів піків у дифрактограмах порошоків, допованих Mn. При збільшенні температури прожарювання до  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  в рентгенограмах порошоків  $\text{Mn}^{2+}/\text{TiO}_2$  вже при концентрації 5 % присутні піки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  та утворення фази рутилу (41 % від загальної кількості діоксиду титану), що узгоджується з даними [13], де спостерігали зменшення температури фазового переходу анатаз-рутил в допованих марганцем плівках  $\text{TiO}_2$ .



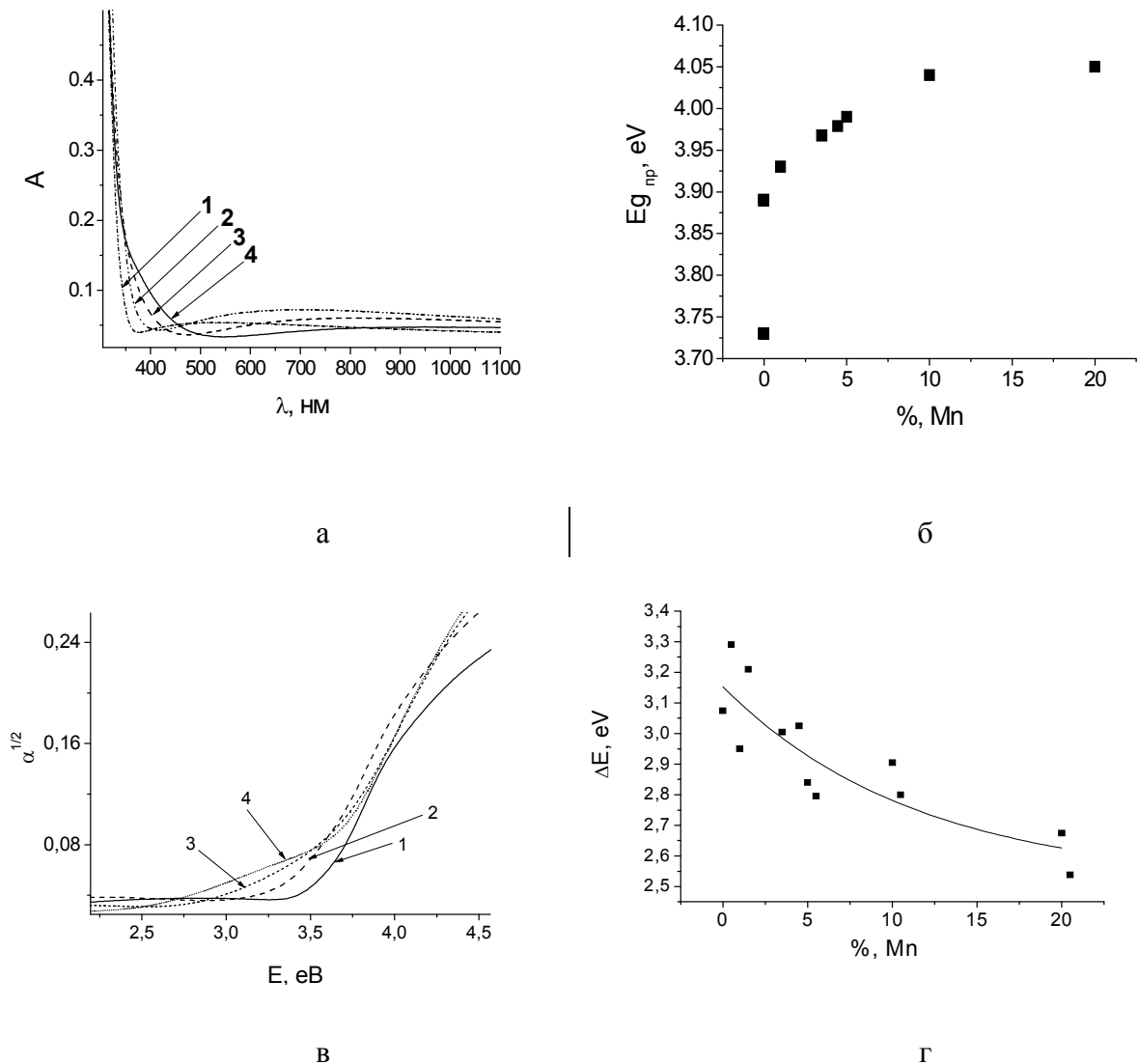
**Рис. 2.** Рентгенограми порошоків  $\text{TiO}_2$  (1),  $\text{Mn}/\text{TiO}_2$ , прожарених при  $450$  (2) і  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  (3).

Визначення розміру кристалітів з рентгенограм порошоків показало, що розміри частинок анатазу в прожарених при  $400 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$  зразках  $\text{TiO}_2$ , що містять йони Mn, складають  $10 - 14 \text{ нм}$ .

Плівки  $\text{Mn}/\text{TiO}_2$  є прозорими у всьому діапазоні видимого випромінювання з невеликою інтерференцією. Спектри оптичного поглинання плівок наведені на рис. 3 а. Це говорить про те що вони мають високі оптичні властивості для використання в якості прозорих покриттів. Ширина забороненої зони для прямих переходів електрона з валентної зони у зону провідності значно вища порівняно з об'ємним  $\text{TiO}_2$  ( $3,2 \text{ eV}$ ) і становить  $3,73 \text{ eV}$ . Це може проявом розмірних ефектів, зумовлених малим розміром кристалітів [21, 22].

Для прямих переходів електрона в плівках  $\text{Mn}/\text{TiO}_2$  проявляється ефект Бурштейна – Мосса – зсув краю власного поглинання при збільшенні концентрації електронів провідності і заповнення ними зони провідності діоксиду титану (виродження напів-провідника). Так, ширина забороненої зони, для допованих зразків зростає на  $\Delta E_{np} = 0,2 - 0,3 \text{ eV}$  порівняно з чистим  $\text{TiO}_2$  (рис. 3 б). Водночас при зростанні концентрації йонів  $\text{Mn}^{2+}$  більш вираженими у оптичних спектрах стають непрямі

переходи електрона у зону провідності (рис. 3 в), таким чином, з ростом концентрації мангану ширина забороненої зони зменшується на  $\Delta E_{непр} = 0,05 - 0,52$  eV порівняно з чистим  $\text{TiO}_2$  (рис. 3 г). Згідно з [23], саме завдяки непрямим переходам забезпечується більший час життя фотогенерованих зарядів в анатазі, на відміну від рутилу та брукіту прямі переходи електронів з зони провідності до валентної зони в анатазі є забороненими. Відсутність широкої смуги поглинання у видимій області в оптичних спектрах і зміна ширини забороненої зони говорять про те, що значна частина йонів мангану вбудовується в кристалічну ґратку  $\text{TiO}_2$ .



**Рис. 3.** а) Спектри поглинання плівок 1 –  $\text{TiO}_2$ , 2 – 1% $\text{Mn}/\text{TiO}_2$ , 3 – 10% $\text{Mn}/\text{TiO}_2$ , 4 – 20% $\text{Mn}/\text{TiO}_2$ ; б) Залежність ширини забороненої зони для прямих переходів електрона з валентної зони у зону провідності від концентрації допанта для плівок  $\text{Mn}/\text{TiO}_2$ , в) залежність коефіцієнта поглинання від енергії падаючого випромінювання  $\alpha^{1/2}=f(E)$  для плівок 1 –  $\text{TiO}_2$ , 2 – 1% $\text{Mn}/\text{TiO}_2$ , 3 – 10% $\text{Mn}/\text{TiO}_2$ , 4 – 20% $\text{Mn}/\text{TiO}_2$ ; г) залежність ширини забороненої зони плівок від концентрації допанта.

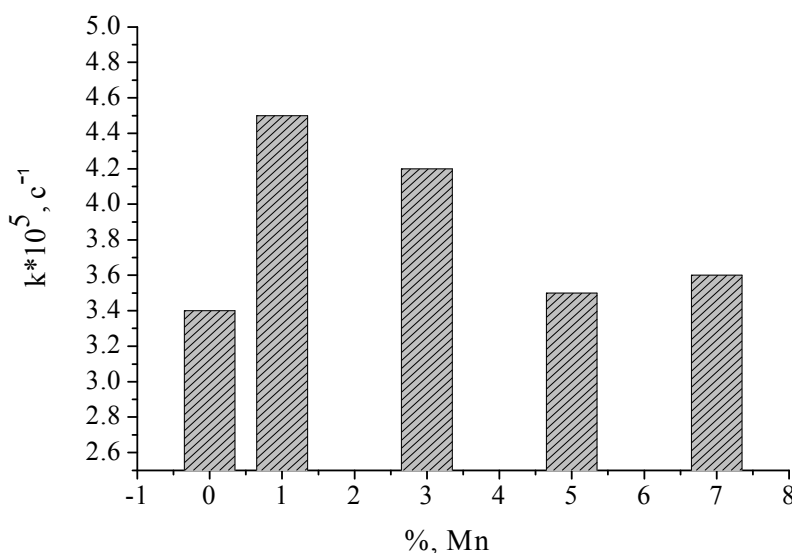
Показник заломлення синтезованих плівок варіює в межах від 1,87 до 1,94 (0 – 10% Mn), (табл.) із збільшенням концентрації допанта до 20%, він зростає до значення 2,6, що може бути викликане утворенням нової фази рутилу (показник заломлення

об'ємного рутилу  $n=2,7$ ) в структурі покриття або зменшенням пористості плівки. Для недопованої плівки показник заломлення становить 1,87 що значно менше ніж для об'ємного діоксиду титану ( $n=2,55$ ). Проте таке зменшення зумовлене внеском повітря (з  $n=1$ ) у розвиненій структурі пор в ефективний показник заломлення системи  $\text{TiO}_2$  – повітря [24].

**Таблиця.** Оптичні характеристики плівок  $\text{Mn/TiO}_2$

%Mn	d, нм	n
0	113	1,87
1	100	1,87
5	108	1,92
7	110	1,94
10	114	1,88
20	126	2,6

Зміна кристалічного складу та електронних властивостей впливає на фотокаталітичну активність плівок (рис. 4).



**Рис. 4.** Залежність константи швидкості фотокаталітичної реакції відновлення йонів  $\text{Cr(VI)}$  до  $\text{Cr(III)}$  від концентрації допанту в  $\text{Mn/TiO}_2$  плівках.

Плівки, що містять 1 – 7,5% Mn, демонстрували вищу фотоактивність порівняно з  $\text{TiO}_2$ . Початкове зростання фотокаталітичної активності (рис. 4) відбувається завдяки утворенню центрів захоплення електронів. Утворення рутилу при невеликих концентраціях у поєднанні з анатазом може підвищувати ефективність фотокаталітичної реакції, проте при подальшому зростанні його вмісту активність інгібуюється. Тому від 1 – 3% спостерігається поступове зменшення швидкості реакції фотовідновлення йонів  $\text{Cr(VI)}$  до  $\text{Cr(III)}$ .

Таким чином, допування йонами мангану до 5 % нанорозмірних золь-гель плівок діоксиду титану призводить до зростання фотокаталітичної активності, проте при подальшому збільшенні вплив допанта на структурні і електронні властивості призводить до падіння ефективності таких покриттів.

## Висновки

Нанорозмірні мезопористі плівки  $\text{TiO}_2$  модифікованого йонами мангану синтезовані золь-гель методом і нанесені на скляні підкладки. Одержані покриття прозорі у видимому діапазоні випромінювання. Їх кристалічна структура значно залежить від кон-центрації допantu і температури обробки. Так, при концентрації Mn менше 4% плівки, прожарені до 400 °C мають кристалічну структуру анатазу. При збільшенні концентрації мангану анатаз у структурі плівок не рееструється. При подальшій термообробці плівок (при температурах 500 і 600 °C) у кристалічному матеріалі з'являються фази анатазу та рутилу. Допування манганом інгібує кристалізацію діоксиду титану до модифікації анатазу, а при збільшенні концентрації сприяє утворенню рутилу. Завдяки утворенню центрів захоплення електронів, при впровадженні мангану в ґратку  $\text{TiO}_2$  підвищується фотока-талітична активність плівок  $\text{Mn}^{2+}/\text{TiO}_2$  в реакції фотовідновлення йонів Cr(VI) до Cr(III) при концентраціях мангану, менших за 10 %. При подальшому підвищенні концентрації йонів мангану в плівках діоксиду титану зростає вміст рутилу, а від 10 % починають утворюватись кластери манган-вмісних сполук, які блокують поверхню і знижують фотокаталітичну активність.

## Література

1. Patil R.A., Devan R., Liou Y., Ma Y.-R. Efficient electrochromic smart windows of one-dimensional pure brookite  $\text{TiO}_2$  nanoneedles // *Solar Energy Materials & Solar Cells* – 2016. – V. 147. – P. 240–245.
2. Burns G.P. Titanium dioxide dielectric films formed by rapid thermal oxidation / Burns G.P. // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 65. – P. 2095–2097.
3. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // *Chem. Rev.* – 1995. - V.95. – P. 69–96.
4. Fan J., Li Z., Zhou W., Miao Y., Zhang Y., Hu J. Dye-sensitized solar cells based on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles/nanobelts double-layered film with improved photovoltaic performance // *Applied Surface Science.* – 2014. – V.15. – P. 75–82.
5. Vimbela G.V., Ngo S.M., Frazee C., Yang L., Stout D.A. Antibacterial properties and toxicity from metallic nanomaterials // *International Journal of Nanomedicine.* – 2017. – V.12. – P. 3941–3965.
6. Петрик І.С., Смірнова Н.П., Єременко А.М., Фролова О.К., Оранська О.І. Синтез мезопористих нанорозмірних плівок  $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$  та їх фотокаталітична активність в реакції відновлення йонів Cr(VI) // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2012. - Т. 13, № 2. - С. 242–246.
7. Zuoa Z., Huang W., Hanb P. et al. Theoretical and experimental investigation of the influence of Co content on the titanium dioxide phase transition // *Solid State Commun.* – 2009. – V. 14. – P. 2139–2142.
8. Xu J.P., Shi S.B., Li L. et al. Effect of manganese ions concentration on the anatase – rutile phase transformation of  $\text{TiO}_2$  films // *J. Phys. Chem Solids.* – 2009. – V. 70. – P. 511–515.
9. Kuncewicz J., Ząbek P., Kruczała K., Szaciłowski K., Macyk W. Photocatalysis Involving a Visible Light-Induced Hole Injection in a Chromate(VI)– $\text{TiO}_2$  System // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, N. 41. - P. 21762–21770.
10. Buchalska M., Kuncewicz J., Świętek E., Łabuz P., Baran T., Stochel G., Macyk W. Photoinduced hole injection in semiconductor-coordination compound systems // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2013. – V. 257, N. 3-4. - P. 767–775.
11. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Morphology of a  $\text{TiO}_2$  photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline

- phases // *J. Catal.* – 2001. – V. 203. – P. 82–86.
12. Buchalska M., Kobielski M., Matuszek A., Pacia M., Wojtyła S., Macyk W. On Oxygen Activation at Rutile- and Anatase-TiO<sub>2</sub> // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5, N. 12. – P. 7424–7431.
  13. Arroyo R., Córdoba G., Padilla J., Hlara V. Influence of manganese ions on the anatase–rutile phase transition of TiO<sub>2</sub> prepared by the sol–gel process // *Materials Letters.* – 2002. – V. 54, N. 5–6. – P. 397–402.
  14. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // *Успехи Химии.* – 2001. - № 70. С. 307–329.
  15. Gribb A.A., Banfield J.F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> // *American Mineralogist* – 1997. – V. 82. – P. 717–728.
  16. Smith S.J., Stevens R., Liu S., Li G., Navrotsky A., Boerio-Goates J., Woodfield B.F. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO<sub>2</sub> anatase and rutile: analysis of phase stability // *American Mineralogist.* – 2009. – V. 94. – P. 236–243.
  17. Єременко Г.М., Смірнова Н.П., Петрик І.С., та ін. Синтез та властивості пористих наноструктурних плівок, активних в екологічному фотокаталізі // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2004. - Т. 2, № 2. - С. 477–488.
  18. Chauhana R., Kumarb A., Pal R. Chaudharya Structural and photocatalytic studies of Mn doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2012. – V. 98. – P. 256–264
  19. Iida Y., Ozaki S., Grain J. Growth and phase transformation of titanium oxide during calcination // *Am. Ceram. Soc.* -1961. – V. 44, N. 3. – P. 120–127.
  20. Ghasemi S., Rahimnejada S., Rahman Setayesha S., Rohani S., Gholami M.R. Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> prepared in an ionic liquid. // *Journal of Hazardous Materials.* - 2009. - V. 172. - P. 1573–1578.
  21. Braginsky L., Shklover V. Light absorption in TiO<sub>2</sub> nanoparticles // *The european physical journal D.* –V. 9. – P. 627–630.
  22. Serpone N., Lawless D., Khairutdinov R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO<sub>2</sub> Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 16646–16654.
  23. Zhang J., Zhou P., Liu J., Yu J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub> // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V.16. – P. 20382–20386.
  24. Rocquefelte X., Goubin F., Koo H.-J., Hhangbo M., Jobic S. Inorg. investigation of the origin of the empirical relationship between refractive index and density on the basis of first principles calculations for the refractive indices of various TiO<sub>2</sub> phases // *Inorg. Chem.* – 2004. - V. 43. P. 2246–2251.



# ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ МАРГАНЦА НА СТРУКТУРУ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ TiO<sub>2</sub> ПЛЕНОК

И. Петрик<sup>1</sup>, Н.Смирнова<sup>1</sup>, А. Еременко<sup>1</sup>, О. Фролова<sup>2</sup>, О. Фесенко<sup>2</sup>, С. Ковальчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: [smirnat@i.ua](mailto:smirnat@i.ua)

<sup>2</sup>Институт физики НАН Украины пр. Науки, 46, г. Киев, Украина, 03028

*Оптически прозрачные, однородные мезопористые пленки TiO<sub>2</sub>, модифицированные ионами Mn<sup>2+</sup>, полученные золь-гель методом и охарактеризованы методами оптической, рентгеновской и рамановской спектроскопии. Каталитическая активность синтезированных пленок исследована в реакции фотовосстановления ионов Cr(VI) до Cr(III). Концентрация допанта колебалась от 0,5 до 20 атомных%. Легирование ионами марганца приводит к bathochromic сдвигу края поглощения и уменьшению ширины запрещенной зоны от 3,3 (TiO<sub>2</sub>), 3,0 (5% Mn/TiO<sub>2</sub>) к 2,6 эВ для 20% Mn/TiO<sub>2</sub>. Толщина пленки при легировании Mn, для пленки TiO<sub>2</sub> (64 нм) возрастает в среднем на 40 – 50 нм. Показатель преломления таких пленок 1,87 – 1,94 для (0-10%) Mn/TiO<sub>2</sub> и возрастает до значения 2,6 при увеличении концентрации допанта до 20 %, что может быть вызвано образованием новой фазы в структуре покрытия или уменьшением пористости пленки. Также содержание Mn<sup>2+</sup> влияет на кристаллическую структуру TiO, понижая температуру фазового перехода анатаз-рутил в пленках.*

## EFFECT OF MANGANESE DOPING ON THE STRUCTURE, OPTICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF MESOPOROUS TiO<sub>2</sub> FILMS

I. Petrik<sup>1</sup>, N. Smirnova<sup>1</sup>, A. Eremenko<sup>1</sup>, O. Frolova<sup>2</sup>, O. Fesenko<sup>2</sup>, S. Kovalchuk<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine  
E-mail: [smirnat@i.ua](mailto:smirnat@i.ua)

<sup>2</sup>Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine Nauky Avenue, 46, Kyiv, 02000, Ukraine

*Homogeneous, optically transparent mesoporous titania films modified with Mn<sup>n+</sup> ions have been produced by templated sol-gel method and characterized by optical, XRD and Raman spectroscopy. Catalytic activity of prepared films have been tested in the Cr(VI) anion photoreduction. Dopant amount was varied from 0.5 to 20 atomic%. Doping with Mn ions leads to bathochromic shift of the absorption edge and to the band gap decrease from 3.3eV (TiO<sub>2</sub>), 3.0 (5%Mn/TiO<sub>2</sub>) up to 2.6 eV for 20 % Mn/TiO<sub>2</sub>. The increase of the dopant concentration up to 20 % resulted in refractive index growing to a value of 2.6, which can be caused by the formation of a new phase in the coverage structure, or reducing the film porosity. Also, the Mn<sup>2+</sup> content affects the crystalline structure of TiO<sub>2</sub> lowering the anatase-rutile phase transition temperature of the films.*