

Оригинальная статья / Original article

УДК 544.526.5:539.2

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-2-108-121>

Синтез гидротермальным методом наночастиц TiO_2 , легированных Eu

И. В. Егельский¹ ✉, М. А. Пугачевский¹,
Е. А. Мартынова¹, Ю. А. Неручев²

¹ Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

² Курский государственный университет
ул. Радищева, д. 33, г. Курск 305000, Российская Федерация

✉ e-mail: ive1996@yandex.ru

Резюме

Цель исследования. Получение, характеристика и сравнение фотокаталитических свойств наночастиц диоксида титана, легированных европием.

Методы. Путем гидротермального синтеза с постобработкой в виде промывания и отжига были получены наночастицы диоксида титана, легированные европием. Характеризация выполнена с помощью просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, энергодисперсионного анализа. Ширина запрещенной зоны наночастиц была определена методом спектроскопии диффузного отражения. Свойства фотолюминесценции были изучены сканирующей зондовой микроскопией и спектроскопией комбинационного рассеяния. Фотокаталитические свойства изучены спектрофотометрией при деградации метиленового синего под воздействием ультрафиолетового излучения.

Результаты. Методом просвечивающей электронной микроскопии были определены средние размеры частиц диоксида титана, легированные европием. Методом рентгенофазового анализа установлена анатазная модификация частиц независимо от процентного содержания европия. Энергодисперсионный анализ подтвердил наличие допанта в образцах. Выявлялась сильная фотолюминесценция. Пик интенсивности фотолюминесценции увеличивался пропорционально с ростом процентного содержания европия. Фотокаталитические свойства сильнее всего проявлялись при наименьшем содержании европия среди исследуемых образцов.

Вывод. Синтезированные наночастицы диоксида титана, легированные европием, обладают анатазной модификацией, проявляя сильную фотолюминесцентную активность. Интенсивность люминесценции зависит от концентрации европия в частицах благодаря образованию дополнительных энергетических уровней внутри запрещенной зоны. Фотокаталитические свойства легированных европием наночастиц значительно улучшаются в сравнении с образцами, синтезированными без примесей. Однако концентрация европия свыше 0,5% приводит к росту структурных дефектов, снижающих подвижность фотогенерированных носителей заряда, и создает высокий энергетический барьер, препятствующий их выходу на поверхность.

Ключевые слова: наночастицы диоксид титана; легирование европием; гидротермальный метод; фотолюминесценция; фотокаталитические свойства.

Финансирование: Работа выполнена при поддержке Российской академии наук и Министерства образования и науки Курской области (Соглашения № 23-29-10198, № 173).

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Синтез гидротермальным методом наночастиц TiO₂, легированных Eu / И. В. Егельский, М. А. Пугачевский, Е. А. Мартынова, Ю. А. Неручев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 2. С. 108–121. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-2-108-121>

Поступила в редакцию 08.04.2024

Подписана в печать 07.05.2024

Опубликована 17.06.2024

Synthesis of Eu-doped TiO₂ nanoparticles by hydrothermal method

Ilia V. Egelskii¹ ✉, Maxim A. Pugachevskii¹,
Ekaterina A. Martynova¹, Yurii A. Neruchev²

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

² Kursk State University
33 Radishcheva Str., Kursk 305000, Russian Federation

✉ e-mail: ive1996@yandex.ru

Abstract

Purpose of research. Synthesis, characterization and comparison of the photocatalytic properties of europium-doped titanium dioxide nanoparticles.

Methods. Europium-doped titanium dioxide nanoparticles were synthesized via a hydrothermal method followed by post-treatment processes including washing and annealing. Characterization was conducted using transmission electron microscopy, X-ray phase analysis, and energy-dispersive analysis. The bandgap width of the nanoparticles was determined through diffuse reflectance spectroscopy. Photoluminescence properties were studied using scanning probe microscopy and Raman spectroscopy. The photocatalytic properties were studied by spectrophotometry to determine the degradation of methylene blue under ultraviolet radiation.

Results. Transmission electron microscopy identified the average particle sizes of europium-doped titanium dioxide. Using X-ray phase analysis, it was established that the nanoparticles were in the anatase phase regardless of the europium content percentage. Energy-dispersive spectroscopy confirmed the presence of the dopant in the samples. The photoluminescence intensity peak increased proportionally with the increase in europium content percentage. The strongest photocatalytic properties were exhibited at the lowest europium content among the samples studied.

Conclusion. Synthesized and processed europium-doped titanium dioxide nanoparticles with anatase polymorphic modification exhibit photoluminescent properties. The luminescence intensity depends on the concentration of europium in the particles, due to the formation of additional energy levels inside the band gap. The photocatalytic properties of europium-doped nanoparticles are significantly improved in comparison with samples synthesized without impurities. However, a europium concentration above 0,5% leads to the growth of structural defects that reduce the mobility of photogenerated charge carriers and creates a high energy barrier that prevents them from reaching the surface.

Keywords: titanium dioxide nanoparticles; europium doping; hydrothermal method; photoluminescence; photocatalytic properties.

Funding: This work was supported by the Russian Academy of Sciences and the Ministry of Education and Science of the Kursk region (Agreements No. 23-29-10198, No. 173).

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Egelskii I.V., Pugachevskii M.A., Martynova E.A., Neruchev Y.A. Synthesis of Eu-doped TiO₂ nanoparticles by hydrothermal method. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2024;14(2):108–121. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-2-108-121>

Received 08.04.2024

Accepted 07.05.2024

Published 17.06.2024

Введение

Синтез полупроводниковых наночастиц вызвал значительный научный интерес в области нанотехнологий. Интерес к этим материалам обусловлен уникальными фотокаталитическими свойствами, которые сделали их перспективными для различных практических приложений: очистка от загрязнителей в водной среде [1], солнечные батареи [2], контроль загрязнения воздуха [3], медицинская химия [4]. Одним из таких материалов является диоксид титана (TiO_2) – полупроводник с достаточно большой шириной запрещенной зоны от 2,8 эВ до 3,5 эВ. Высокая фотостабильность, хорошая коррозионная стойкость и нетоксичность позволили сделать TiO_2 важным компонентом во многих практических сферах и коммерческих продуктах, таких как оптика [5], биомедицина [6], солнечные или электрохимические элементы [7], сельское хозяйство [8].

Для получения TiO_2 с требуемыми характеристиками были разработаны различные методы синтеза, поскольку такие факторы, как размер частиц, морфология, фазовое состояние, электронная структура и др., оказывают непосредственное влияние на свойства этого полупроводника. К числу наиболее широко используемых методов получения наночастиц TiO_2 относятся: термический гидролиз [9], зольгель [10], гидротермальный синтез [11] и микроэмульсионные процессы [12]. Гидротермальный метод является одним из перспективных для получения фотокаталитически активных частиц. Его преимуществом является возможность контролировать размер и форму частиц с помощью исходных компонентов реакции и параметров синтеза [13].

Тем не менее TiO_2 имеет характерные особенности, такие как большая ширина запрещенной зоны и относительно высокая скорость рекомбинации электрон-дырочных пар [14]. Это способствует снижению фотокаталитической активности и

ограничивает его практическое применение. Для улучшения каталитических свойств наночастиц TiO_2 применяются различные способы, в частности, легирование наночастиц примесными элементами, такими как европий [15] и иттрий [16]. В данной работе для улучшения фотокаталитических свойств был использован редкоземельный металл – европий.

Легирование европием (Eu) приводит к образованию примесей и связанных с ними дополнительных энергетических уровней внутри запрещенной зоны полупроводника. Это может приводить как к повышению активационного спектра возбуждения катализатора [17], так и к созданию ловушечных центров для носителей заряда. Исследования ультрафиолетовой и видимой спектроскопии [18] показывают, что легирование ионами Eu^{3+} приводит к батохромному смещению края поглощения [19], указывающему на снижение ширины запрещенной зоны диоксида титана.

Целью данной работы является получение гидротермальным синтезом наночастиц диоксида титана, в том числе легированных европием, характеристика структуры и исследование фотокаталитических свойств синтезированных образцов.

Материалы и методы

Получение наночастиц диоксида титана, легированных европием, было выполнено в автоклавном реакторе OLT-PH Xiamen Ollital Technology объемом 50 мл с программируемым регулированием температуры и давления. В тефлоновом стакане емкостью 30 мл соединяли прекурсор тетрабутоксититан, изопропиловый спирт и ацетат гидрат европия с различным процентным содержанием. Компоненты перемешивали с помощью магнитной мешалки со скоростью 1000 об/мин в течение 20 минут. Далее покапельно добавляли дистиллированную воду. Полученный субстрат был выдержан в автоклаве при 120°C в течение 18, 24 и 48 часов. Полученный после синтеза материал промывали неполярным растворителем

гексаном для очищения от органических примесей. Далее образцы высушивали при комнатной температуре до получения сухого порошка, после чего они были подвергнуты термическому отжигу при температуре 500°C.

После синтеза и постобработки характеристику наночастиц выполняли с помощью различных аналитических методов. Морфологию и размеры частиц TiO_2 исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100. Фазовый состав наноструктур был определен с помощью рентгеновского дифрактометра GBC EMMА. Кроме того, спектроскопия диффузного отражения наноструктур была проанализирована с помощью данных со спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950. Элементный анализ был произведен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6610LV с энергодисперсионным спектрометрическим детектором Oxford Instruments. Свойства фотолюминесценции были изучены с помощью сканирующего зондового микроскопа AIST-NT и системы 3D-лазерной рамановской спектроскопии Nanofinder 30.

Анализ фотокаталитической активности порошков в зависимости от времени синтеза и процентного содержания

допанта Eu были проведены посредством изучения фотодеградации органического красителя метиленового синего (МС) в водном растворе с добавлением наночастиц TiO_2 как беспримесных, так и легированных европием. Были проанализированы три образца с различным временем синтеза, пять образцов с различным содержанием европия и один образец чистого диоксида титана. Для облучения образцов был использован источник ультрафиолетового света с интенсивностью облучения 30 мВт/см². Степень деградации МС была определена по снижению максимума оптической плотности водного раствора МС на длине волны 664 нм с помощью спектрофотометра СФ-2000.

Результаты и их обсуждение

С помощью просвечивающего электронного микроскопа были получены данные о размерах, форме и фазовом составе полученных образцов. На рисунке 1, а представлено ПЭМ-изображение наночастиц $\text{TiO}_2:\text{Eu}(0,16\%)$ и их распределение по размерам (рис. 1, б). Анализ полученных данных показал, что наночастицы диоксида титана имели средний размер (10 ± 1) нм и кубическую форму со скругленными вершинами.

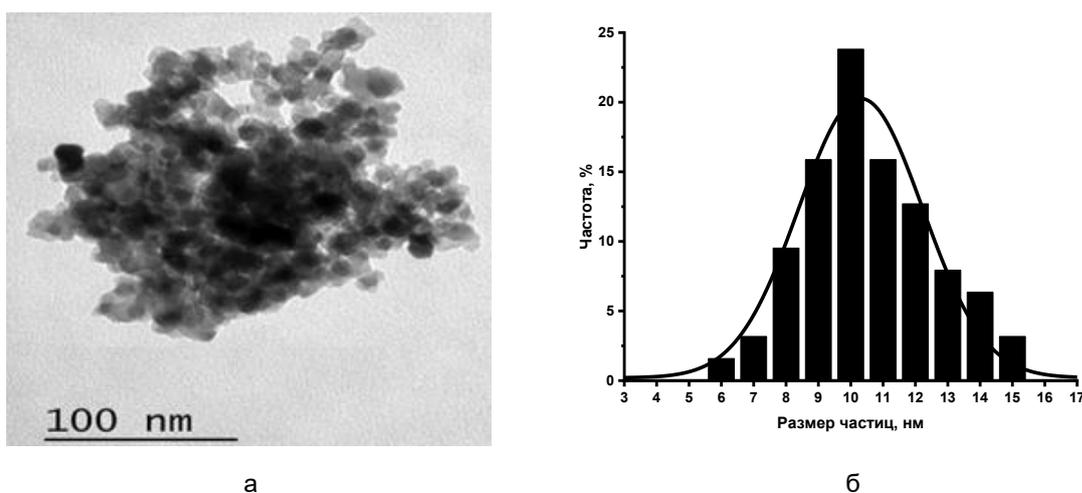


Рис. 1. Исследование размеров и формы наночастиц $\text{TiO}_2:\text{Eu}(0,16\%)$:
а – ПЭМ-изображение; б – диаграмма распределения частиц

Fig. 1. Examination of the size and shape of $\text{TiO}_2:\text{Eu}(0.16\%)$ Nanoparticles:
а – TEM image; б – particle distribution diagram

С помощью рентгенофазового анализа (РФА) были определены размеры и кристалличность синтезированных порошков. Для этого сравнивалась дифракционная картина рентгеновских лучей (рис. 2) с межплоскостными расстояниями, характерными для кристаллической решетки TiO_2 . РФА наночастиц диоксида титана выявил интенсивное отражение при значении 2θ порядка $25,6^\circ$, соответствующее плоскости (101) кристалличе-

ской структуры анатаза. Кроме того, дифракционные пики наблюдались при 2θ значениях 38° , 48° , 54° и 63° , что соответствует плоскостям (112), (200), (211) и (204) фазы анатаза. Согласно дифракционному анализу фазовый состав синтезированных образцов характеризуется структурой анатаза. Кроме того, было отмечено, что интенсивность рентгеновских пиков уменьшается по мере увеличения процентного содержания европия в образцах.

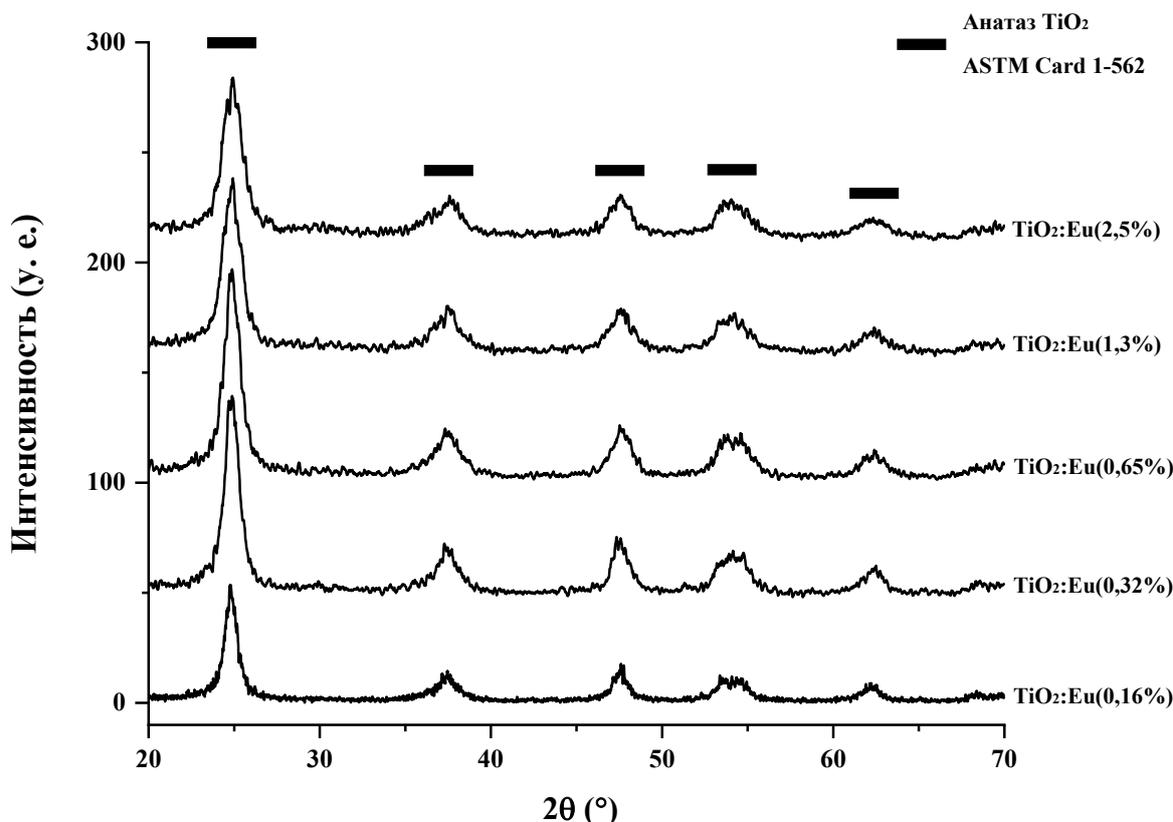


Рис. 2. Рентгенограммы порошков диоксида титана, легированного Eu, после промывки и отжига при 500°C

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Eu-Doped titanium dioxide powders after washing and annealing at 500°C

Размеры наночастиц $\text{TiO}_2:\text{Eu}$, рассчитанные с использованием уравнения Дебая – Шеррера (1), представлены в таблице 1.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

где D – размер кристаллитов; k – константа, обычно принимаемая за 0,94;

λ – длина волны рентгеновского излучения; β – полная ширина на половине максимума значения (101) пика для анатазной фазы; θ – угол дифракции Брэгга.

Заметно, что с увеличением процентного содержания европия в образцах размер частиц уменьшается. Это вызвано образованием оболочки, которая препятствует росту наночастиц.

Таблица 1. Размер частиц TiO₂:Eu по уравнению Дебая – Шеррера

Table 1. Particle size of TiO₂:Eu according to the Debye – Scherrer equation

Атомная доля Eu, %	Размер наночастиц в плоскости (101), нм
0,16	8,5
0,32	7,5
0,64	6,9
1,3	6,1
2,5	5,8

Сканирующая электронная микроскопия вместе с энергодисперсионным микроанализом позволили получить данные об элементном составе порошков (рис. 3–4).

Согласно результатам исследований в синтезированных образцах подтверждено наличие европия с различной концентрацией (табл. 2).

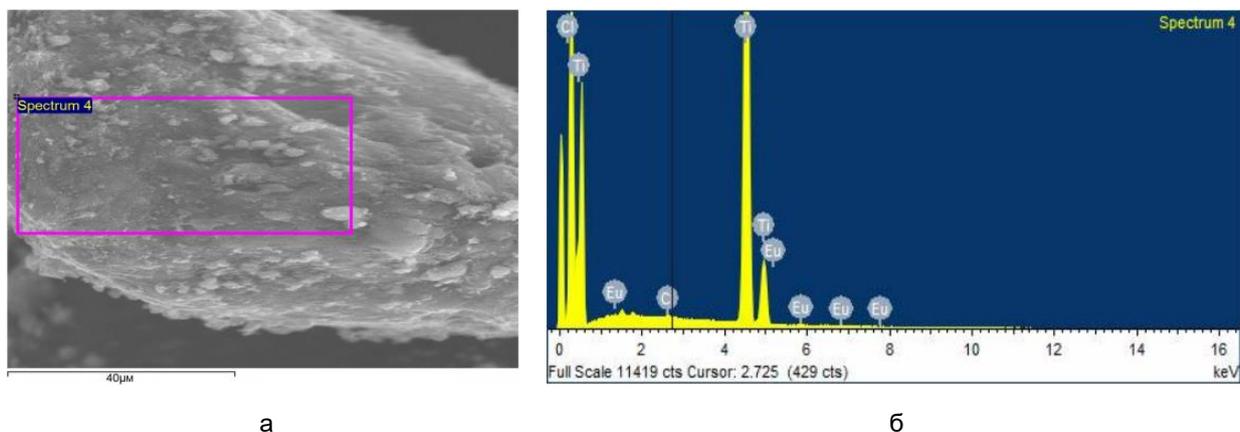


Рис. 3. Энергодисперсионный анализ образца с 0,32 ат. % Eu:
а – снимок СЭМ; б – энергетические спектры

Fig. 3. Energy-dispersive analysis of the sample with 0.32 at. % Eu:
а – SEM image; б – energy spectra

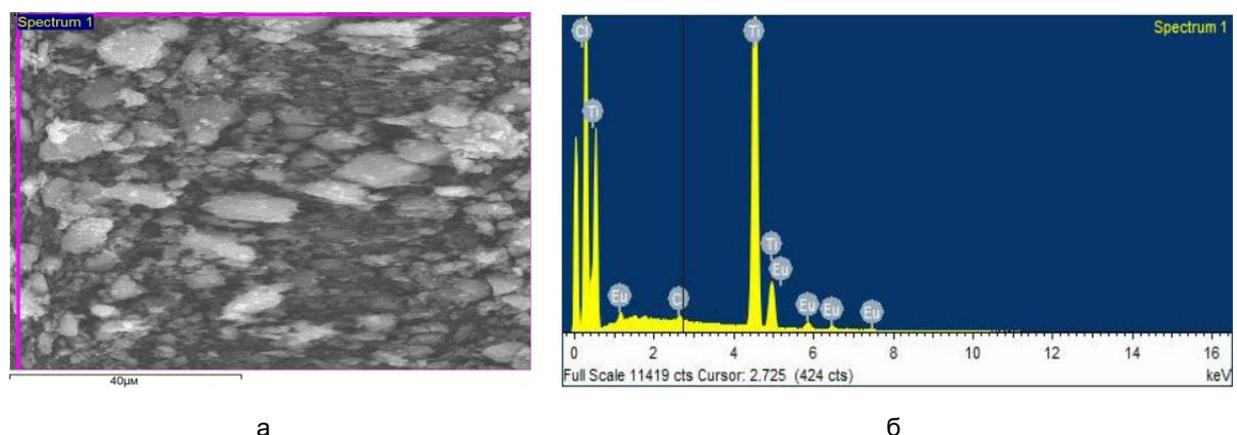


Рис. 4. Энергодисперсионный анализ образца с 2,5 ат. % Eu:
а – снимок СЭМ; б – энергетические спектры

Fig. 4. Energy-dispersive analysis of the sample with 2.5 at. % Eu:
а – SEM image; б – energy spectra

В таблице 2 представлены атомные массы углерода, кислорода и европия в зависимости от времени синтеза образцов.

Метод спектроскопии диффузного отражения (СДО) обладает повышенной

чувствительностью в сравнении с рентгенофазовым или химическим анализами, он позволяет обнаруживать изменения в содержании фаз до 10^{-3} – 10^{-2} %.

Таблица 2. Атомное содержание элементов в образцах в соответствии с данными ЭДА, %

Table 2. Atomic content of elements in samples according to EDA data, %

Элем.	TiO ₂ :Eu (0,16 ат. %)	TiO ₂ :Eu (0,32 ат. %)	TiO ₂ :Eu (0,65 ат. %)	TiO ₂ :Eu (1,3 ат. %)	TiO ₂ :Eu (2,5 ат. %)
O	80,73	80,94	79,78	82,3	82,49
Ti	19,24	19,0	20,11	17,47	17,13
Eu	0,03	0,06	0,11	0,23	0,38

В результате спектроскопии диффузного отражения R были получены преобразованные спектры поглощения A . На их основе была вычислена функция Кубелка – Мунка, которая для толстых слоев образцов пропорциональна отношению коэффициента поглощения α к коэффициенту рассеяния s :

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = \alpha / s. \quad (2)$$

Для оценки ширины запрещенной зоны E_g использовалось уравнение для прямых и непрямых разрешенных переходов из валентной зоны в зону проводимости

полупроводников, с учетом уравнения (2) выглядящее так:

$$(\alpha E)\gamma \propto A(EF)\gamma \propto B(E - E_g), \quad (3)$$

где $\gamma = 1/2$ – показатель для непрямых разрешенных переходов, $\gamma = 2$ – показатель для прямых разрешенных переходов; A , B – коэффициенты пропорциональности.

Результаты обработки данных СДО образца TiO₂:Eu(0,16%) представлены на рисунке 5 в виде графика Тауца. Для прямого разрешенного перехода ширина запрещенной зоны равна $(3,25 \pm 0,05)$ эВ, а для непрямого – $(2,86 \pm 0,05)$ эВ.

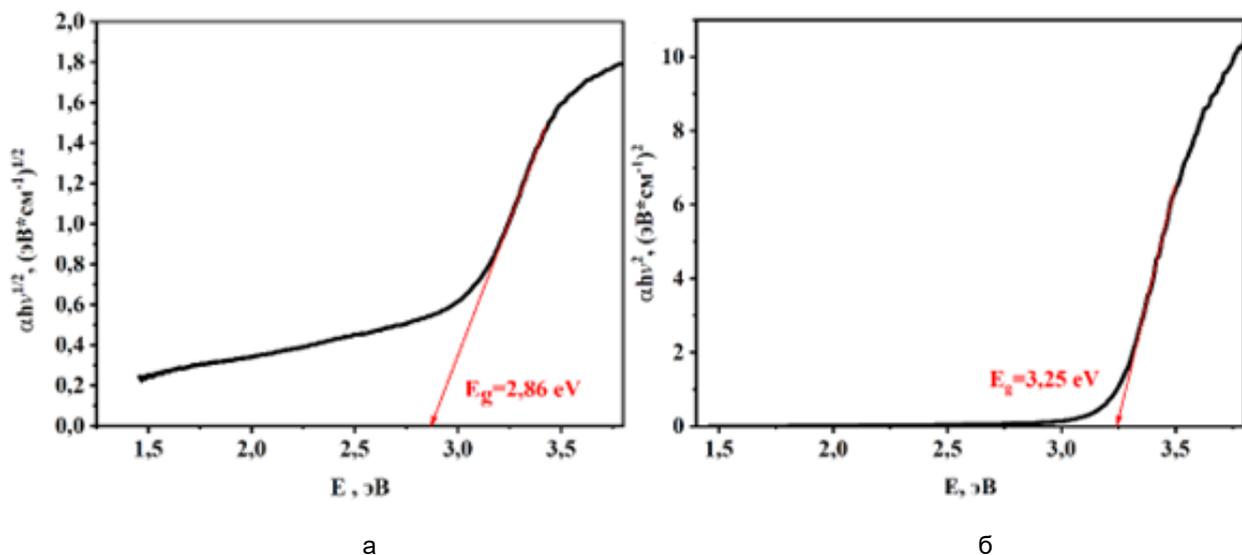


Рис. 5. График Тауца для TiO₂:Eu(0,16%): а – непрямой разрешенный переход; б – прямой разрешенный переход

Fig. 5. Tauc Plot for TiO₂:Eu(0.16%): а – indirect transition; б – direct transition

В таблице 3 представлены значения ширины запрещенной зоны по прямому и непрямоу переходам образцов диоксида титана с различным содержанием европия. Согласно полученным результатам прямой зависимости E_g от содержания допанта не

прослеживалось. Значения различались в пределах погрешности. Таким образом, был сделан вывод, что в обозначенных пределах допирование Eu не оказывает влияния на ширину запрещенной зоны синтезированных образцов диоксида титана.

Таблица 3. Ширина запрещенной зоны образцов $TiO_2:Eu$

Table 3. Bandgap width of $TiO_2:Eu$ samples

Сод. допанта, %	E_g (непр.), эВ	E_g (пр.), эВ
0	$2,8 \pm 0,05$	$3,2 \pm 0,05$
0,16	$2,86 \pm 0,05$	$3,25 \pm 0,05$
0,32	$2,82 \pm 0,05$	$3,22 \pm 0,05$
0,65	$2,81 \pm 0,05$	$3,23 \pm 0,05$
2,5	$2,83 \pm 0,05$	$3,24 \pm 0,05$

Для объяснения повышения фотокаталитической активности наночастиц диоксида титана при допировании европием были исследованы также спектры фотолюминесценции (ФЛ). Длина волны возбуждения люминесценции составляла 473 нм. Результаты исследований ФЛ представлены на рисунках 4 и 5.

Фотолюминесценция образцов наночастиц диоксида титана, легированных европием в зависимости от времени синтеза (рис. 6), показала, что при 24 часах наблюдалась максимальная интенсивность ФЛ, в то время как при 48 часах ФЛ была значительно ниже, чем при 18 и 24 часах [20].

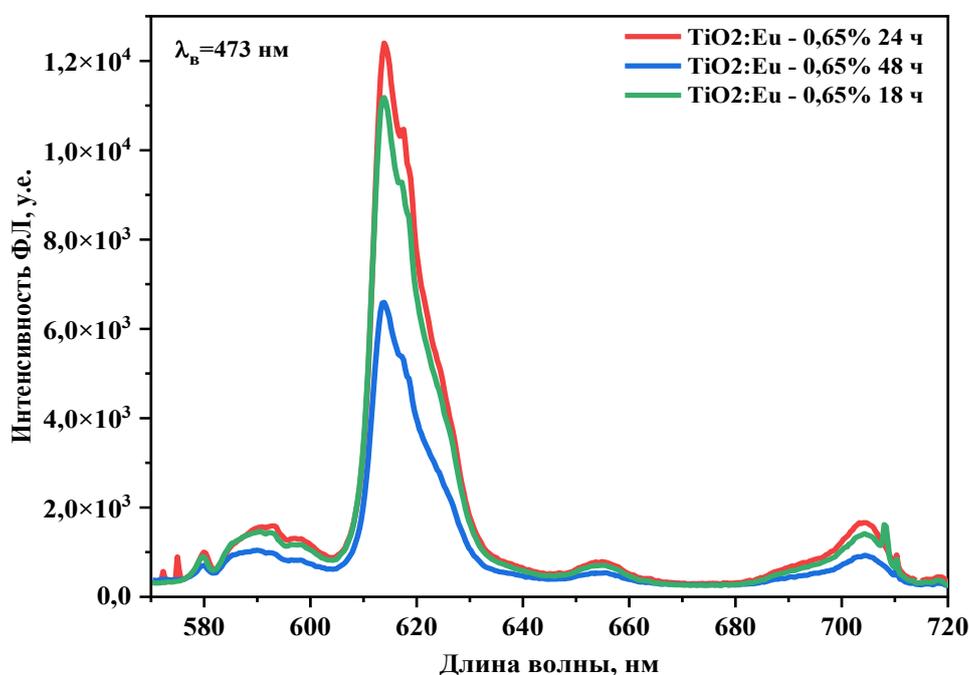


Рис. 6. Спектры ФЛ образцов TiO_2 , легированных Eu при различном времени синтеза: 18, 24 и 48 часов

Fig. 6. Photoluminescence spectra of Eu-doped TiO_2 samples at different synthesis times: 18, 24, and 48 hours

В работе были также изучены люминесцентные свойства синтезированных в течение 24 часов образцов $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ с различным содержанием европия (рис. 7). Пики люминесценции связаны с $f-f$ -переходами Eu^{3+} с уровня ${}^5\text{D}_0$ на основной уровень ${}^7\text{F}_J$. Наиболее сильное излучение с центром вблизи 614 нм связано с вынужденным электродипольным переходом (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), который возможен, если ионы Eu^{3+} занимают позицию без инверсного

центра. Пики эмиссии (594 и 598 нм) обусловлены разрешенным магнитно-дипольным переходом (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$). Остальные пики вблизи 580, 655 и 704 нм соответствуют переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ионов Eu^{3+} соответственно. Неравномерное уширение некоторых полос люминесценции можно объяснить тем, что ионы Eu^{3+} распределены в аморфном оксидном окружении.

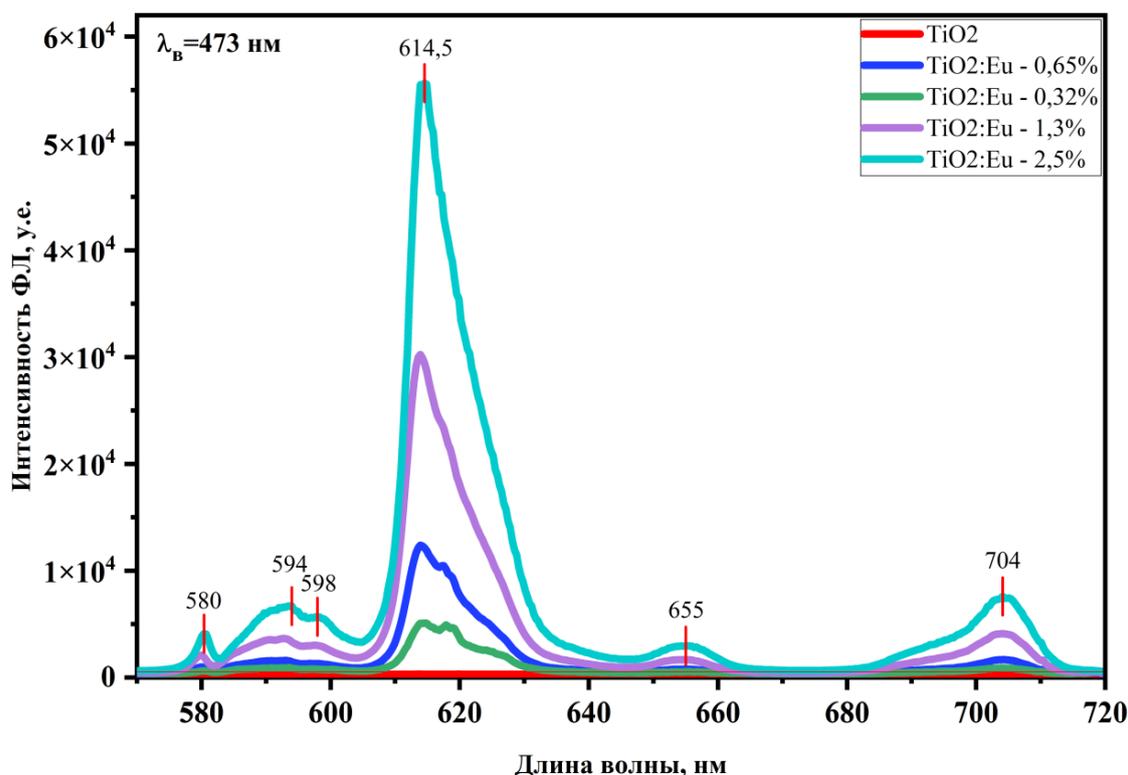


Рис. 7. Спектры ФЛ образцов $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ с различным содержанием европия

Fig. 7. Photoluminescence spectra of $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ samples with different europium content

Установлено, что чем выше процентное содержание примеси в частицах, тем выше пик интенсивности. На рисунке 8 представлена зависимость максимума интенсивности от концентрации европия в образцах. Показано, что с ростом содержания европия в синтезированных частицах интенсивность фотолюминесценции почти линейно пропорционально увеличивается.

Результаты исследований фотокаталитической активности образцов диоксида титана показали, что деградация МС зависит от процентного содержания европия в образцах. Ионы Eu^{3+} действуют как ловушки для электронов и дырок, фотогенерированных в процессе УФ-облучения. Результаты УФ-облучения образцов в течение 60 минут показаны на рисунке 9.

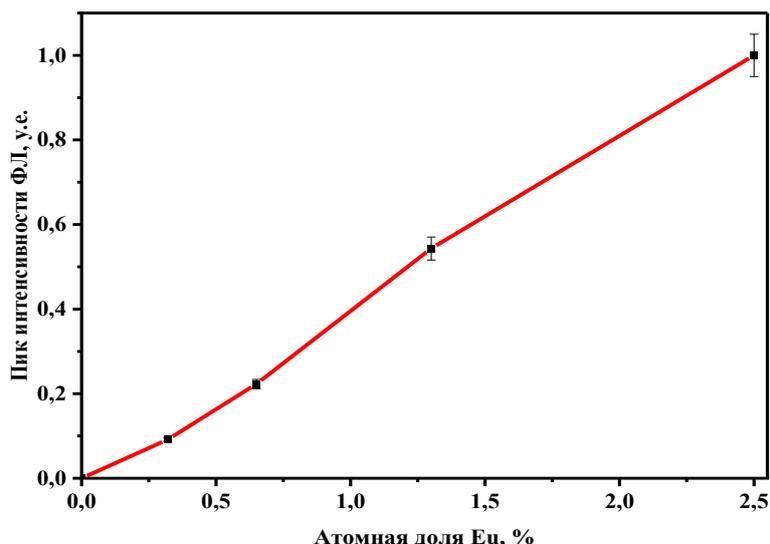


Рис. 8. Зависимость пика интенсивности ФЛ от концентрации европия в образцах TiO_2

Fig. 8. Dependence of photoluminescence intensity peak on europium concentration in TiO_2 samples

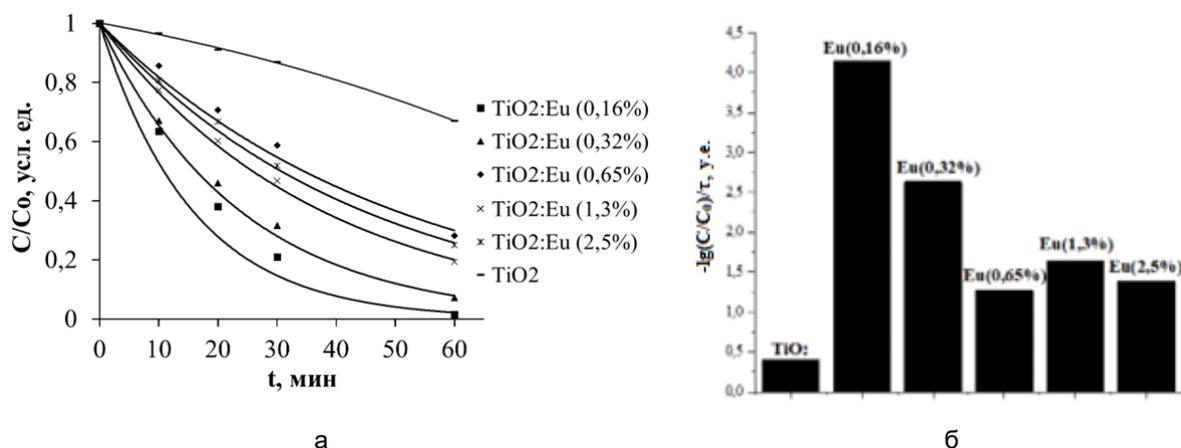


Рис. 9. Фотокатализ с использованием наночастиц $\text{TiO}_2\text{:Eu}$: а – график зависимости остаточной концентрации МС от времени облучения образцов; б – гистограмма скорости фотодеградации МС

Fig. 9. Photocatalysis using $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ nanoparticles: а – graph of the residual methylene blue concentration on the exposure time; б – histogram of methylene blue photodegradation rate

Согласно полученным данным легирование наночастиц диоксида титана редкоземельным металлом европием значительно улучшает его фотокаталитические свойства. После облучения в течение 60 минут концентрация МС снизилась на 98,4% в растворе с образцом, легированным европием в количестве 0,16 ат. %. При дальнейшем увеличении концентрации европия каталитическая активность синтезированных образцов начинает снижаться. Можно сделать вывод о том, что концентрация европия равная 0,16 ат. %

самая оптимальная и эффективная для наночастиц диоксида титана.

Объясняя результаты, можно отметить, что, согласно данным исследований, синтезированный нанопорошок диоксида титана проявляет высокую каталитическую активность при ультрафиолетовом облучении. Легирование иттрием приводит к еще более высокой активности. Как отмечалось ранее, ионы Eu^{3+} в данном случае действуют как ловушки для носителей заряда, создавая дополнительные энергетические уровни в пределах запрещенной

зоны. Это подтверждается результатами исследований люминесценции (см. рис. 4, 5). Однако высокая концентрация европия в образце приводит к увеличению центров безызлучательной рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок. Данные факторы ведут к снижению квантовой эффективности и понижению фотокаталитической активности наночастиц диоксида титана.

Выводы

Гидротермальным методом были синтезированы наночастицы диоксида титана, легированные европием. Благодаря постобработке было достигнуто снижение содержания углеродсодержащих соединений, что улучшило свойства образцов. Определение характеристик с помощью просвечивающей электронной микроскопии и РСА показало, что средний размер полученных наночастиц диоксида титана с примесью европия составляет $(10,6 \pm 1)$ нм. Фазовый анализ показал, что наночастицы имеют структуру анатаза после отжига при 500°C . Спектроскопия диффузного отражения продемонстрировала незначительный батохромный сдвиг при легировании Eu^{3+} наночастиц TiO_2 . Ширина запрещенной зоны частиц слабо зависит от концентрации примеси Eu и незначительно превышает показатели нелегированных наноча-

стиц. Фотолюминесцентные свойства заметно проявляются при облучении частотой 473 нм, а интенсивность зависит от концентрации европия в частицах, создавая дополнительные энергетические уровни внутри ширины запрещенной зоны, позволяя эффективнее использовать данные частицы при фотокатализе в сравнении с синтезированными без примесей образцами. Эксперимент показал, что легирование приведенным в работе способом повышает фотокаталитическую активность. Об этом свидетельствовала деградация метиленового синего под действием ультрафиолетового облучения. Было установлено, что оптимальная концентрация легирующего компонента составляет 0,16 ат. %. Наблюдаемое повышение каталитической активности может быть объяснено образованием новых энергетических подуровней, приводящих к образованию большего количества зарядовых ловушек, препятствующих процессу обратной рекомбинации. Эти свободные радикалы впоследствии снижают концентрацию окисляемых молекул метиленового синего. Однако чрезмерная концентрация европия в образце приводит к значительному росту структурных дефектов, что существенно снижает подвижность фотогенерированных носителей заряда и создает высокий энергетический барьер для их выхода на поверхность частиц.

Список литературы

1. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution / A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niar, M. Khan, Q. Khan // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. Vol. 97. P. 111–128. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017>
2. Analysis of photocatalytic properties of titanium dioxide electrode supported by hydroxyapatite co-catalyst in a marine solar cell / H. Wunn, S. Motoda, M. Morita, H. Itakura // *ECS Meet. Abstr.* 2023. Vol. MA2023-02, no. 47. P. 2278–2278. <https://doi.org/10.1149/MA2023-02472278mtgabs>
3. Catalyzing artificial photosynthesis with TiO_2 heterostructures and hybrids: emerging trends in a classical yet contemporary photocatalyst / X. Ruan, S. Li, C. Huang, W. Zheng, X. Cui, S. K. Ravi // *Adv. Mater.* 2023. Vol. 36, no. 17. <https://doi.org/10.1002/adma.202305285>
4. Ремпель А. А., Валева А. А. Наноструктурированный диоксид титана для медицинской химии // *Известия Российской академии наук. Серия химическая.* 2019. № 12. С. 2163–2171.
5. Titanium dioxide and its applications in mechanical, electrical, optical, and biomedical fields / Das Rajib, V. Ambardekar, P. P. Bandyopadhyay // *Titanium Dioxide Advances and Applications* / ed. by Hafiz Muhammed Ali. 2021. Vol. 7. <https://doi.org/10.5772/intechopen.98805>

6. Synthesis and characterization of TiO₂ via sol-gel method for efficient photocatalytic degradation of antibiotic ofloxacin / K. Mushtaq, M. Saeed, W. Gul, M. Munir, A. Firdous, T. Yousaf // *Inorg. Nano-Metal Chem.* 2020. Vol. 50, no. 7. P. 580–586. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1722695>

7. Direct synthesis of natural dye mixed titanium dioxide nano particles by sol-gel method for dye sensitized solar cell applications / S. Ananth, T. Arumanayagam, P. Vivek, P. Murugakoothan // *Optik (Stuttg.)*. 2014. Vol. 125, no. 1. P. 495–498. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.07.018>

8. Synthesis and characterization of titanium dioxide nanoparticles by chemical and green methods and their antifungal activities against wheat rust / M. A. Irshad, R. Nawaz, M. Zia ur Rehman, M. Imran, J. Ahmad, S. Ahmad [et al.] // *Chemosphere*. 2020. Vol. 258. P. 127352. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127352>

9. Štengl V., Grygar T. M. The simplest way to Iodine-doped anatase for photocatalysts activated by visible light // *Int. J. Photoenergy*. 2011. Vol. 2011. P. 1–13. <https://doi.org/10.1155/2011/685935>

10. Evaluation of sol-gel and solvothermal method on titanium dioxide and reduced graphene oxide nanocomposite / I. V. Ayala, E. Mejía-Ospino, C. Gonzalez-Arias, R. Cabanzo-Hernández, E. D. V-Niño // *J. Phys. Conf. Ser.* 2024. Vol. 2726, no. 1. P. 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2726/1/012003>

11. Hydrothermal synthesis of copper-decorated titanium dioxide spherulites and their photocatalytic activity against reactive dyes / G. K. Sendil, E. Soundarrajan, M. R. Ranjitha, R. A. Klaivani, S. Raghu // *Asian J. Chem.* 2023. Vol. 35, no. 1. P. 45–51. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2023.24013>

12. Morphology, size control, and photocatalytic activities of titanium dioxide nanoparticles synthesized by microemulsion method / F. Bakhtiari, N. Foruhar, A. Zelati, M. Amouamouha // *AIP Adv.* 2023. Vol. 13, no. 8. <https://doi.org/10.1063/5.0156485>

13. Bulut B., Duman Ş. Effects of calcination temperature on hydrothermally synthesized titanium dioxide submicron powders // *Konya J. Eng. Sci.* 2021. Vol. 9, no. 3. P. 676–685. <https://doi.org/10.36306/konjes.915062>

14. Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview / R. Qian, H. Zong, J. Schneider, G. Zhou, T. Zhao, Y. Li // *Catalysis Today*. 2019. Vol. 335. P. 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>

15. Đorđević V., Milićević B., Dramićanin M. D. Rare earth-doped anatase TiO₂ nanoparticles // *Titanium Dioxide* / ed. by V. Janus. InTech, 2017. P. 25–60. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68882>

16. Co-doping effect of carbon and yttrium on photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles for methyl orange degradation / N. R. Khalid, E. Ahmed, A. Rasheed, M. Ahmad, R. Khawar, A. Shakoore // *J. Ovonic Res.* 2015. Vol. 11, no. 3. P. 107–112.

17. Rajeswari P. V., Ram S., Pradhan D. Core-shell synergy and Eu³⁺ doping in boosting charge transfer in Eu³⁺ doped TiO₂-carbon core-shell nano hybrids: Sustainable synthesis and visible light-driven photocatalysis // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 492. P. 473–486. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.169>

18. Enhanced photocatalytic activity of europium doped TiO₂ under sunlight for the degradation of methyl orange / G. V. Khade, N. L. Gavade, M. B. Suvarnkar, M. J. Dhanavade, K. D. Sonawane, K. M. Garadkar // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. Vol. 28, no. 15. P. 11002–11011. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6883-9>

19. Study of phase composition, photocatalytic activity, and photoluminescence of TiO₂ with Eu additive produced by the extraction-pyrolytic method / V. Serga, R. Burve, A. Krumina, V. Pankratova, A. I. Popov, V. Pankratov // *J. Mater. Res. Technol.* 2021. Vol. 13. P. 2350–2360. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.06.029>

20. Егельский И. В., Мартынова Е. А., Пугачевский М. А. Изучение влияния времени гидротермального синтеза на фотокаталитические свойства легированных европием наночастиц диоксида титана // *Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства: сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции*. Курск: Университетская книга, 2023. С. 36–40.

References

1. Rafiq A., Ikram M., Ali S., Niaz F., Khan M., Khan Q. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *J. Ind. Eng. Chem.* 2021;97:111–128. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017>
2. Wunn H., Motoda S., Morita M., Itakura H. Analysis of Photocatalytic properties of titanium dioxide electrode supported by hydroxyapatite Co-catalyst in a marine solar cell. *ECS Meet Abstr.* 2023;2(47):2278–2278. <https://doi.org/10.1149/MA2023-02472278mtgabs>
3. Ruan X., Li S., Huang C., Zheng W., Cui X., Ravi S.K. Catalyzing Artificial photosynthesis with TiO₂ heterostructures and hybrids: emerging trends in a classical yet contemporary photocatalyst. *Adv. Mater.* 2024;36(17): 2305285. <https://doi.org/10.1002/adma.202305285>
4. Rempel' A.A., Valeeva A.A. Nanostructured titanium dioxide for medicinal chemistry. *Russian Chemical Bulletin.* 2019;(12):2163–2171. (In Russ.)
5. Das Rajib Ambardekar V., Bandyopadhyay P.P. Titanium dioxide and its applications in mechanical, electrical, optical, and biomedical fields. In: Hafiz M.A. (ed.). *Titanium Dioxide Advances and Applications.* 2021;7. <https://doi.org/10.5772/intechopen.98805>
6. Mushtaq K., Saeed M., Gul W., Munir M., Firdous A., Yousaf T. Synthesis and characterization of TiO₂ via sol-gel method for efficient photocatalytic degradation of antibiotic ofloxacin. *Inorg. Nano-Metal. Chem.* 2020;50(7): 580–586. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1722695>
7. Ananth S., Arumanayagam T., Vivek P., Murugakoothan P. Direct synthesis of natural dye mixed titanium dioxide nano particles by sol-gel method for dye sensitized solar cell applications. *Optik (Stuttg).* 2014;125(1):495–498. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.07.018>
8. Irshad M.A., Nawaz R., Zia ur Rehman M., Imran M., Ahmad J., Ahmad S., et al. Synthesis and characterization of titanium dioxide nanoparticles by chemical and green methods and their anti-fungal activities against wheat rust. *Chemosphere.* 2020;258:127352. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127352>
9. Štengl V., Grygar T.M. The simplest way to iodine-doped anatase for photocatalysts activated by visible light. *Int J. Photoenergy.* 2011;2011:1–13. <https://doi.org/10.1155/2011/685935>
10. Ayala I.V., Mejía-Ospino E., Gonzalez-Arias C., Cabanzo-Hernández R., V-Niño E.D. Evaluation of sol-gel and solvothermal method on titanium dioxide and reduced graphene oxide nanocomposite. *J. Phys. Conf. Ser.* 2024;2726(1):012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2726/1/012003>
11. Sendil G.K., Soundarrajan E., Ranjitha M.R., Klaivani R.A., Raghu S. Hydrothermal synthesis of copper-decorated titanium dioxide spherulites and their photocatalytic activity against reactive dyes. *Asian J. Chem.* 2023;35(1):45–51. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2023.24013>
12. Bakhtiari F., Foruhar N., Zelati A., Amouamouha M. Morphology, size control, and photocatalytic activities of titanium dioxide nanoparticles synthesized by microemulsion method. *AIP Adv.* 2023;13(8):085124. <https://doi.org/10.1063/5.0156485>
13. Bulut B., Duman Ş. Effects of calcination temperature on hydrothermally synthesized titanium dioxide submicron powders. *Konya J. Eng. Sci.* 2021;9(3):676–685. <https://doi.org/10.36306/konjes.915062>
14. Qian R., Zong H., Schneider J., Zhou G., Zhao T., Li Y. Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview. *Catalysis Today.* 2019;335:78–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>
15. Đorđević V., Milićević B., Dramićanin M.D. Rare earth-doped anatase TiO₂ nanoparticles. In: Janus V. (ed.) *Titanium Dioxide.* InTech.; 2017. P. 25–60. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68882>
16. Khalid N.R., Ahmed E., Rasheed A, Ahmad M., Khawar R., Shakoor A. Co-doping effect of carbon and yttrium on photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles for methyl orange degradation. *J. Ovonic. Res.* 2015;11(3):107–112.
17. Rajeswari P.V., Ram S., Pradhan D. Core-shell synergy and Eu³⁺ doping in boosting charge transfer in Eu³⁺ doped TiO₂-carbon core-shell nanohybrids: Sustainable synthesis and visible light-driven photocatalysis. *Appl. Surf. Sci.* 2019;492:473–486. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.169>

18. Khade G.V., Gavade N.L., Suwarnkar M.B., Dhanavade M.J., Sonawane K.D., Garadkar K.M. Enhanced photocatalytic activity of europium doped TiO₂ under sunlight for the degradation of methyl orange. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017;28(15):11002–11011. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6883-9>

19. Serga V., Burve R., Krumina A., Pankratova V., Popov A.I., Pankratov V. Study of phase composition, photocatalytic activity, and photoluminescence of TiO₂ with Eu additive produced by the extraction-pyrolytic method. *J. Mater. Res. Technol.* 2021;13:2350–2360. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.06.029>

20. Egelskii I.V., Martynova E.A., Pugachevskii M.A. Study of the effect of hydrothermal synthesis time on the photocatalytic properties of europium-doped titanium dioxide nanoparticles. In: *Aktualnye voprosy nauki, nanotekhnologii, proizvodstva: sbornik nauchnykh statej 3-j Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii = Topical issues of science, nanotechnology, production: Collection of scientific articles of the 3rd International Scientific and Practical Conference*. Kursk: Universitetskaya kniga; 2023. P. 36–40. (In Russ.)

Информация об авторе / Information about the Author

Егельский Илья Викторович, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, инженер Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ive1996@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-7085-8913

Ilya V. Egelskii, Post-Graduate Student at the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Engineer of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ive1996@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-7085-8913

Пугачевский Максим Александрович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, директор Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

Maxim A. Pugachevskii, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor at the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Director of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: pmaximal@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5004-0823

Мартынова Екатерина Андреевна, студент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, инженер Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: rinar505@yandex.ru, ORCID: 0009-0009-4670-1543

Ekaterina A. Martynova, Student at the Department of Nanotechnology, Microelectronics and Engineering Physics, Engineer of the Regional Center of Nanotechnology, Russian Federation, Kursk, Southwest State University, e-mail: rinar505@yandex.ru, ORCID: 0009-0009-4670-1543

Неручев Юрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики и нанотехнологий, научный руководитель научно-исследовательского центра физики конденсированного состояния, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: yuan2003@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8087-874X

Yurii A. Neruchev, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Physics and Nanotechnology, Scientific Supervisor of the Research Center for Condensed Matter Physics, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: yuan2003@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8087-874X