

Н.В.Вітюк¹, Г.М.Єременко¹, Н.П.Смірнова¹, П.П.Горбик¹, Т.Буско²,
М.П.Кулиш², О.П.Дмитренко², В.В.Шлапацька³, В.А.Хижний⁴

Вплив високоенергетичного опромінення на структурні та фотокаталітичні властивості нанорозмірних $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ КОМПОЗИТІВ.

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, 03164 Київ
вул. Генерала Наумова,17, E-mail:annaerem@voliacable.com

²Київський національний університет ім. Т.Г.Шевченка, м. Київ, Україна

³ДП «Радма» ІФХ НАНУ, м. Київ, Україна

⁴Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАНУ, м. Київ, Україна

Золь-гель методом з алкоксидів титану, цирконію та кремнію синтезовані $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ міцні прозорі та стійкі до високоенергетичного β -опромінення ($E_e=1.8$ MeV) плівки та порошки. Отримані зразки досліджені методами СЕМ, РФА, ЕПР та Раманівської спектроскопії. За результатами РФА показано, що в $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ системі кристалізується лише фаза анатазу, з розміром кристалів 12 нм. Після опромінення з дозою 4 МГр в ЕПР спектрах спостережено появу нового сигналу, з трьома g – факторами: 2.009; 2.021 та 2.025, які віднесено до кисневих вакансій, що утворюються під дією електронного пучка. Фотокаталітична активність плівок та порошків в реакції відновлення токсичних іонів Cr(VI) після дії високоенергетичного опромінення знижується, але залишається досить високою, що свідчить про потенційну можливість практичного використання.

Ключові слова: потрійна система $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, нанорозмірний діоксид титану, β -опромінення.

Стаття постуила до редакції 13.07.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Фізико-хімічні та фотокаталітичні властивості нанорозмірних напівпровідникових матеріалів контролюються та визначаються природою їх поверхні [1]. Не менш важливим фактором, що впливає на хімічні та фізичні процеси за участю таких матеріалів, наприклад каталіз, корозія, електричні та оптичні особливості, є присутність в їх структурі дефектів, таких як кисневі вакансії, дислокації, домішкові атоми. Серед інших, особливий вплив на фізико-хімічні та оптичні властивості мають кисневі вакансії, які утворюються при термообробці, дії високоенергетичного УФ- та жорсткого β - або γ -опромінення. При іонізуючому опроміненні високоенергетичними частками, коли можливим стає зміщення атомів, дефектна структура в об'ємі і на поверхні каталізаторів може суттєво змінюватись за рахунок радіаційного генерування нових дефектів донорного та акцепторного типів, вільних та заряджених радикалів через деструкцію та релаксацію існуючих точкових дефектів структури. Із зростанням дози поглинання можливо більш точно оцінити характер радіаційних пошкоджень та

прослідкувати їх зв'язок з змінами дефектної структури [3].

Найбільш добре вивченим екологічним фотокаталізатором є нанорозмірний TiO_2 . Синтез наночасток TiO_2 супроводжується утворенням різних типів дефектів кристалічної структури, до яких в першу чергу можна віднести кисневі вакансії та поверхневі дефекти, які пов'язані з гідроксильними групами і адсорбованою водою. Присутність таких дефектів суттєвим чином впливає на енергетичний стан електронів в межах забороненої зони. Це впливає як на ширину забороненої зони, так і на генерацію зарядів, здатних при виході на поверхню оксидів збільшувати ефективність фотокаталізу.[2]

Підвищення фотокаталітичної активності, механічної, хімічної та термічної стійкості TiO_2 досягається шляхом його комбінування з оксидами ZrO_2 та SiO_2 на стадії золь-гель синтезу [4-6]. Одержані таким шляхом плівки потрійного складу можуть виявитися перспективними каталізаторами для відновлення та вилучення радіоактивних іонів, таких як Tc^{6+} (аналогом якого є токсичні іони шестивалентного хрому, також присутні в радіаційних стоках), з радіаційно - забруднених середовищ. Метою роботи було визначення дії

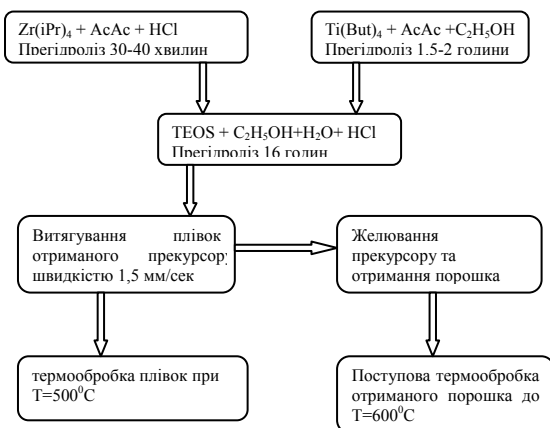


Рис. 1. Блок-схема синтезу потрійної системи $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$.

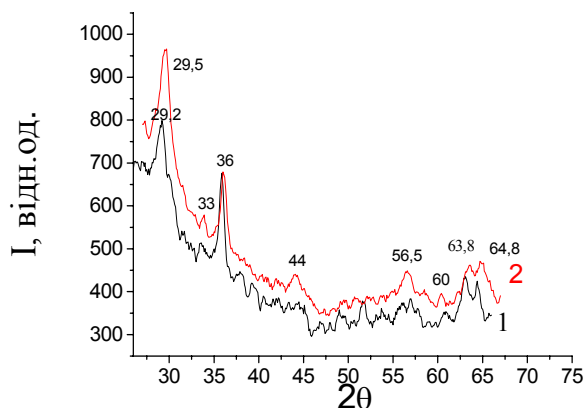


Рис. 2. Дифрактограми порошка $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ до (1) та після (2) β -опромінення, з $E = 1.8 \text{ eV}$ та дозою 4.0 МГр

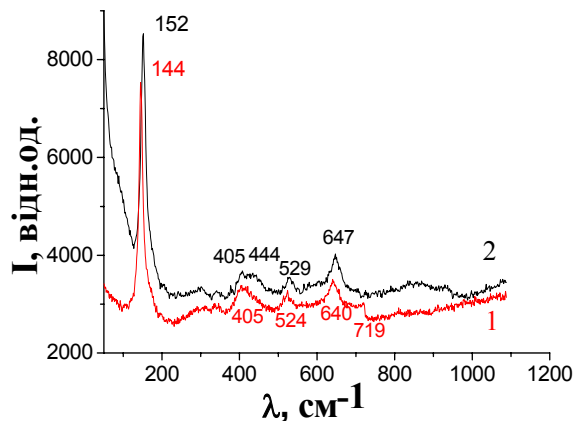


Рис. 3. Спектри раманівського зміщення порошка $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ до (1) та після (2) β -опромінення, з $E = 1.8 \text{ eV}$ та дозою 4.0 МГр

високоенергетичного опромінення на оптичні та фотокаталітичні властивості титано-вмісних нанорозмірних плівок та порошоків. В даній роботі було вивчено вплив β -опромінення на фотокаталітичні властивості $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ композитних матеріалів.

I. Методика експерименту

Для синтезу $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ плівок використовували $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ та $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (Aldrich) без подальшого очищення, ацетилацетон (AcAc) та етанол (х.ч.) додатково дистилювали. Прекурсор готували:

1. Розчин TEOS в етанолі з дистильованою водою в присутності HCl піддавали прегідролізу протягом 16 годин;
2. Розчин ізо-пропоксиду цирконію з AcAc, як комплексоутворювачем [6], та HCl після предгідролізу протягом 30-40 хвилин по краплинах додавали до 1;
3. Розчин бутоксиду титану з AcAc після прегідролізу протягом 1,5-2 години по

краплинах додавали до суміші 2.

З отриманого прозорого розчину методом “dip coating” витягували плівки на попередньо очищені скляні субстрати, з постійною швидкістю 1,5 мм/сек. Плівки витримували 1 год. при кімнатній температурі для завершення процесу гідролізу, а потім прожарювали до 500°C (рис.1) [7].

Спектри дифузного відбиття вимірювали за допомогою спектрометра Perkin-Elmer Lambda Bio-40 з інтегруючою сферою Spectralon.

Кристалічну структуру $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ системи визначали за допомогою дифракції рентгенівських променів (РФА) з CoK_α випромінюванням [8].

Оптичні властивості вивчалися методом раманівської спектроскопії при лазерному збудженні с довжиною хвилі $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ [9-12].

ЕПР спектри $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ системи до та після високоенергетичного опромінення виміряли на приладі Varian. Опромінення проводилося за допомогою Co випромінювання електронами з $E=1,8 \text{ MeV}$.

Фотокаталітичний експеримент. Було досліджено фотовідновлення дихромату калію в присутності $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ плівок та порошоків до та

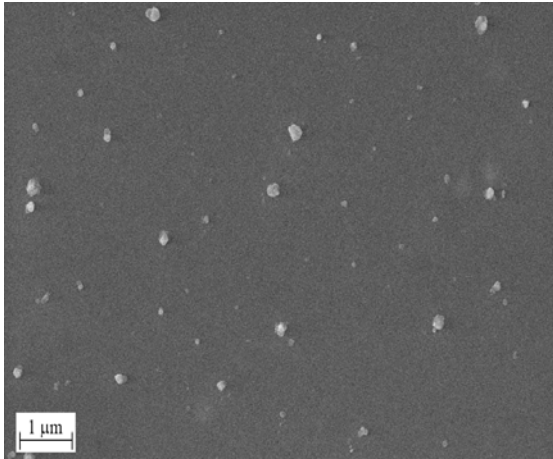


Рис. 4. SEM зображення плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$

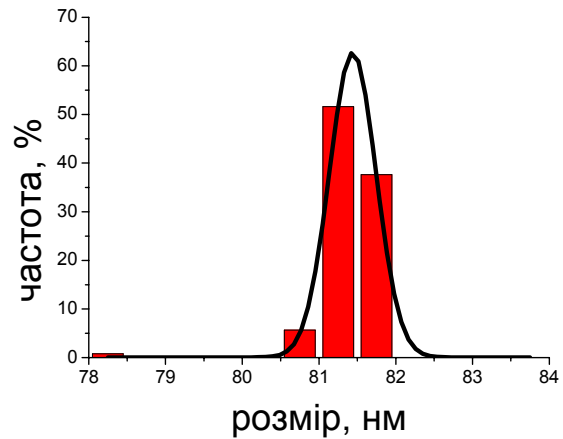


Рис. 5. розподіл наночастинок TiO_2 у плівці $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$

після високоенергетичного опромінення. Фотовідновлення проводили у кварцевому реакторі із водяним охолодженням при енергійному перемішуванні таким чином, щоб під час реакції суміш була насичена киснем. Як джерело світла використовували лампу ДРТ-1000 з довжиною хвилі 254 нм. Опромінення проводилося при $\text{pH} \leq 2$ (HClO_4) [12], при цьому адсорбція дихромату калію на плівках не відбувалася [6]. Порошки забарвлювались в жовтий колір (дихромату калію) після початку опромінення. При повному відновленні іонів Cr (VI) розчин набував фіолетового забарвлення (іони Cr(III)), а порошок знову знебарвлювався. ЕДТА використовувався як донор електронів, в співвідношенні 1:1 з дихроматом калію. Вміст іонів Cr VI і Cr III визначався по оптичній густині спектрів поглинання розчину на довжинах хвиль 350 та 550 нм відповідно. За рівнянням Ламберта-Бугера-Бера були розраховані концентрації, з яких були вираховані константи швидкості реакції відновлення дихромату калію.

II. Результати та їх обговорення

Оптичні властивості

Одержані плівки потрібної системи $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ однорідні, прозорі. З оптичних спектрів поглинання по положенню границі смуги поглинання розраховано ширини забороненої зони, які мають проміжне значення між чистим діоксидом титану (3,4 eV) та чистим діоксидом цирконію (5,4 eV) (4,04 eV для зразка з вмістом діоксиду кремнію 70 ваг%, і 3,68 eV – 30 ваг%). Такий зсув в короткохвильовий бік для потрібної системи в порівнянні з об'ємною фазою TiO_2 може свідчити про наявність нанорозмірних частинок TiO_2 [6].

Структурний аналіз

SEM знімки потрібної системи (рис. 4) свідчать про те, що плівки мають гладеньку однорідну поверхню, рівномірно вкриту частинками анатазу з розміром 80 нм (рис. 5), які згідно з рентгенофазовим

аналізом є агломератами менших кристалітів. З рентгенофазового аналізу отриманих $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ порошоків (рис. 2) видно основні лінії діоксиду титана в фазі анатазу [9], з розміром кристалів 12 нм та одна лінія, яка може бути віднесена до фази діоксиду цирконію. В раманівських спектрах порошоків потрібної системи (рис.3) присутні основні лінії діоксиду титана ($\lambda = 146, 400, 525, 640 \text{ cm}^{-1}$) [9-11] та поодинокий пік, який відповідає діоксиду цирконію ($\lambda = 719 \text{ cm}^{-1}$) [12], що підтверджує дані, отримані РФА.

В нашій роботі була вибрана доза опромінення електронним пучком саме 4 МГр тому, що згідно з [8] при меншій на порядок дозі спектри РФА для катализатора не фіксують різниці між спектрами зразка до та після високоенергетичного опромінення.

Після β -опромінення з дозою 4,0 МГр в рентгенограмі та раманівських спектрах спостерігається невеликий зсув та уширення головних ліній. Згідно з [3] опромінення TiO_2 електронами з енергіями ($E_e = 1,8 \text{ MeV}$), які забезпечують подолання порогового значення $E_d \approx 30 \text{ eV}$, призводить до подальшого збільшення мікронапруг, значення яких зростає з дозою поглинання. Більш помітними є мікронапруги вздовж осі c, що призводить до порушення стехіометрії в сполуці, хоча його структура зберігається. Додатковим свідченням утворення радіаційних пошкоджень, одним з компонентів яких є кисневі вакансії, є зміни параметрів решітки, обраховані зі зміщення положень інтерференційних ліній. Параметри решітки зменшуються, що, в першу чергу відноситься до значення c. Оскільки в анатазі лінії зв'язку Ti з оточуючими атомами кисню вздовж осі c, то можливо, що видалення атомів кисню має переважне значення.

Утворення дефектів підтверджується спектрами ЕПР (рис. 6), з яких видно, що до β - опромінення (рис. 6.1) порошок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ спостерігається синглетний сигнал, який для чистих та подвійних оксидів не спостерігається, з g- фактором 2,0022, що згідно з літературними даними відповідає вільному

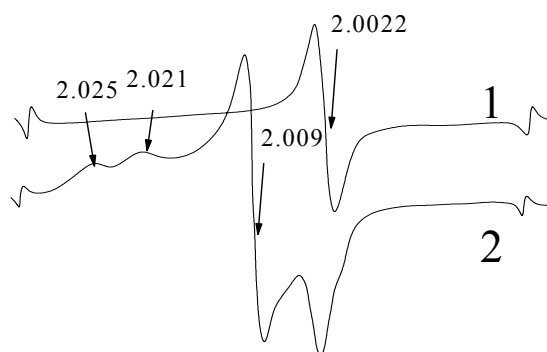


Рис. 6. ЕПР спектри для порошка $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ до (1) та після (2) β -опромінення, з $E = 1,8 \text{ eV}$ та дозою $4,0 \text{ МГр}$

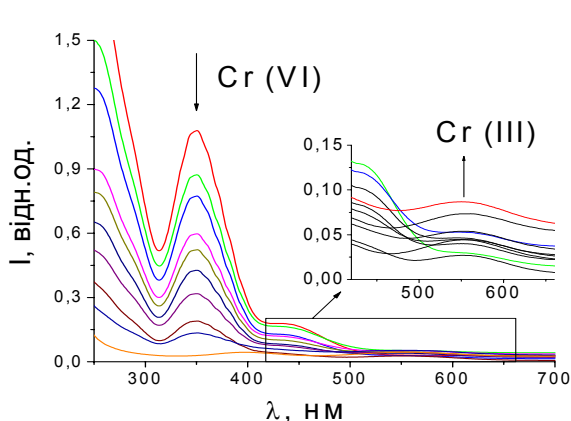


Рис.7 Зміна спектрів поглинання біхромату калію під УФ опроміненням, в присутності каталізатора $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, з часом.

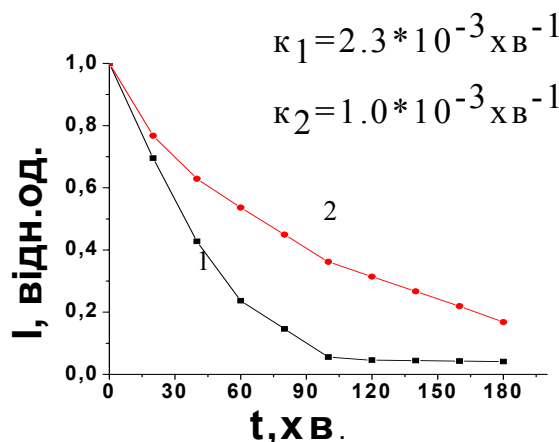


Рис. 8. Кінетика фотовідновлення токсичних іонів Cr(VI) до нетоксичних іонів Cr(III) в присутності каталізатора (порошка) $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ до (1) та після (2) високоенергетичного опромінення.

електрону [14]. Для неопроміненого TiO_2 на поверхні два кисневих атоми для кожного атома титану на поверхні, хоча співвідношення O/Ti на поверхні зменшується від 2 до менше ніж 1 після опромінення електронним пучком з дозою $0,5 \text{ МГр}$. При подальшому збільшенні дози опромінення від $0,5$ до 5 МГр були незначні зміни в співвідношенні O/Ti . Співвідношення C/Ti на поверхні TiO_2 також зменшувалось після опромінення електронним пучком порівняно з неопроміненним зразком. Максимум пониження C/Ti співвідношення спостерігався при опроміненні з дозою $0,5 \text{ МГр}$. Підвищення дози опромінення від $0,5$ до 5 МГр слугує причиною підвищення C/Ti співвідношення від $0,3$ до $0,7$ на поверхні TiO_2 . Збільшення вуглецю на поверхні для більш високих доз опромінення може бути результатом ефекту зміни поверхні, або ж якась частина атомів вуглецю може бути повторно адсорбована на поверхні. Велика ймовірність, що вуглець з'являється з органічних домішок в порошку TiO_2 . Підвищення співвідношення C/Ti при більш ніж $0,5 \text{ МГр}$ показує дуже сильні зміни в кристалічній структурі під впливом опромінення електронним пучком. Після β -опромінення з $E = 1,8 \text{ MeV}$ та дозою $4,0 \text{ МГр}$ при кімнатній

температурі спостерігається поява нового сигналу (рис.6.2), який характеризується трьома g -факторами: $2,009$; $2,021$ та $2,025$, які згідно з [15-19] можна віднести до кисневих вакансій.

Таким чином, β -опромінення сприяє утворенню дефектів в кристалічній ґратці, на яких можуть концентруватися електрони та уповільнюється час рекомбінації носіїв заряду, що приводить до підвищення фотокаталітичної активності отриманих композитів. Як видно з результатів РФА (рис. 2), при великих дозах опромінення відбувається часткова аморфізація та як наслідок зменшення розмірів кристалів TiO_2 , що призводить до зниження фотокаталітичної активності отриманих зразків.

Фотокаталітичні властивості потрійних $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ зразків в реакції відновлення Cr(VI) .

УФ-опромінення розчину дихромату калію в кислому середовищі в присутності $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ порошоків, як каталізатора та ЕДТА (1:1), як донора електронів, супроводжується зменшенням інтенсивності смуги поглинання іонів Cr(VI) при 350 нм (рис. 7), та зростанням інтенсивності смуги поглинання іонів Cr(III) в області 550 нм . Наявність ізобестичної точки свідчить про те, що в розчині

присутні лише іони Cr(VI) та Cr(III) і не утворюються інші проміжні сполуки. Після опромінення розчин набував фіолетового кольору $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$, рН розчину не змінився.

На рис. 8 приведені кінетичні криві процесу відновлення дихромату калію в присутності фотокаталізаторів $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (порошки) до (крива 1) та після (крива 2) високоенергетичного опромінення. Утворення дефектів, що видно з ЕПР спектрів, призводить до уповільнення швидкості реакції фотовідновлення іонів Cr(VI) в два рази. Константа швидкості реакції змінюється від (рис. 8) $k_1 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$, до $k_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$. Плівки більш стійкі до високоенергетичного опромінення. Хоча уповільнення швидкості фотореакції з використанням плівок після високоенергетичного опромінення і спостерігається та зміна незначна. Значення констант швидкості змінюється лише на 15 відсотків.

Фотовідновлення дихромату калію з використанням в якості каталізатора плівок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ до та після високоенергетичного опромінення відбувається так, як і на порошках $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, з зменшенням фотокаталітичної активності. Причиною такого зниження активності можливо є зменшення розміру кристалів на 2-4 нм, як видно з РФА, завдяки перегрупуванню в кристалічній ґратці або через часткове руйнування (аморфізація). Як відомо з літератури, оптимальна доза високоенергетичного опромінення для підвищення швидкості фотокаталітичної реакції 0,5 МГр. Подальше збільшення дози, як і її

зменшення призводить до зменшення швидкості реакції [14].).

Висновки

При високоенергетичному опроміненні з дозою 4,0 МГр відбувається перегрупування в кристалічній ґратці з утворенням глибоких дефектів, що спричиняє захват електронів, які не можуть рекомбінувати чи її часткове руйнування (аморфізація).

Зміни в кристалічній ґратці плівок та порошоків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ після високоенергетичного опромінення з великими дозами призводять до уповільнення швидкості тестової фотореакції.

Вітюк Н.В. – провідний інженер, аспірант;
Єременко Г.М. – доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник;
Смірнова Н.П. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Горбик П.П. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Буско Т. – студентка;
Кулиш М.П. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Дмитренко О.П. – кандидат фізико-математичних наук;
Шлапацька В.В. – доктор хімічних наук
Хижний В.А. – кандидат хімічних наук

- [1] King Lun Yeung, Sze Tai Yau, A.Javier Maira, Juan M.Colorado, Javier Soria, and Po Lock Yue. The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO_2 . // *Journal of Catalysis*, **219**, pp.107-116 (2003)
- [2] O.P.Dmytrenko, N.P.Kulish, T.O.Busko, V.S.Strashchuk, A.M.Eremenko, N.P.Smirnova, N.V.Vityuk. Photocatalysis by TiO_2 films at structure relaxation. // *Functional Materials*, **1**(14), pp.82-85 (2007)
- [3] Т.О.Буско, О.П.Дмитренко, Н.П.Кулиш, Н.М.Бельї, Н.В.Вітюк, А.М.Єременко, Н.П.Смірнова, В.В.Шлапацька. Оптические свойства радиационно сенсibilizированных плёнок TiO_2 со структурой анатаза // *Журнал Вопросы атомной науки и техники*. Харьков (прийнято до друку).
- [4] F.Gonella, G.Mattei, P.Mazzoldi, G.Battaglin, A.Quaranta, G.De, M.Montecchi. Structural and optical properties of silver – doped zirconia and mixed zirconia-silica matrices obtained by sol-gel processing// *Chem.Mater*, **11**, pp.814 – 821 (1999)
- [5] V.M.Gun'ko, V.I.Zarko, V.V.Turov, R.Leboda, E.Chibowski, L.Holysz, E.M.Pakhlov, E.F.Voronin, V.V.Dudnik, and Yu.I.Gornikov CVD-titania on fumed silica substrate// *Journal of colloidal and interface science*, **198**, pp.141-156 (1998)
- [6] Н.Вітюк, Я.Дивінський, Г.Єременко, Н.Смірнова, О.Оранська Золь-гель синтез $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ плівок для фотокаталітичного відновлення Cr(VI) у водному середовищі//*Хімія, фізика та технологія поверхні*, **9**, сс.76-81 (2003)
- [7] U.Wellbrock, W.Beier and G.H.Frischat. Preparation of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ gel glasses and coatings by means of modified alkoxide solutions// *Journal of Non-Crystalline Solids*, **147&148**, pp.350-355 (1992), North-Holland.
- [8] Zan Qu, Naiqiang Yan, Jinping Jia, Dan Wu. Removal of dibenzothiophene from simulated petroleum by integrated γ – irradiation and Zr/alumina catalyst// *Applied Catalysis B: Environmental*, **71**, pp.108-115 (2007)
- [9] W.F.Zhang, Y.L.He, M.S.Zhang, Z.Yin and Q.Chen. Raman scattering study on anatase TiO_2 nanocrystals // *J.Phys.D: Appl Phys*, **33**, pp.912 – 916 (2000)
- [10] A.Turkovic, M.Drasner, V.Vranesa and M.Persin. Raman spectroscopy of thermally annealed TiO_2 thin films // *Thin Solid Films*, **198**, pp. 199 – 205 (1991)
- [11] F.M.Liu, B.Ren, J.H.Wu, J.W.Yan, X.F.Xue, B.W.Mao, Z.Q.Tian. Enhanced – Raman scattering from silicon nanoparticle substrates // *Chemical Physics Letters*, **382**, pp. 502-507 (2003)

- [12] S.N.Tkachev, M.H.Manghnani, A.Niilisk, J.Aarik, H.Mändar. Raman and Brillouin scattering spectroscopy studies of atomic layer-deposited ZrO₂ and HfO₂ thin films // *Spectrochimica Acta Part*, 61(A), pp.2434-2438 (2005)
- [13] Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. *Основы неорганической химии*// Издательство “Мир”, Москва, сс.462 (1979)
- [14] Jin Jun, Marshal Dhayal, Joong – Hyeok Shin, Jo-Chun Kim, Nikola Getoff. Surface properties and photoactivity of TiO₂ treated with electron beam // *Radiation Physics and Chemistry*, **75**, pp.583-589 (2006)
- [15] Juan M.Coronado, A.Javier Maira, Arturo Martinez-Arias, Jose Carlos Conesa, Javier Soria. EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **150**, pp.213-221 (2002)
- [16] R.F.Howe, M.Graztel. EPR observation of Trapped electron in colloidal TiO₂// *J.Phys.Chem.*, **89**, pp.4495-4499 (1985)
- [17] R.F.Howe, M.Graztel EPR study of hydrated anatase under UV irradiation// *J.Phys.Chem.*, **91**, pp.3906-3909 (1987)
- [18] O.I.Micic, Y.Zhang, K.R.Cromack, A.D.Trifunac, M.C.Thurnauer. Trapped holes on TiO₂ colloids studied by Electron Paramagnetic Resonance// *J.Phys Chem.*, **97**, pp.7277-7283 (1993)
- [19] M.Anpo, Y.Kubokawa, T.Fujii, S.Suzuki, Quantum chemical and ¹⁸O₂ tracer studies of the activation of oxygen in photocatalytic oxidation reactions// *J.Phys.Chem.*, **88**, pp.2572-2575 (1984)

N.Vityuk¹, A.Eremenko¹, N.Smirnova¹, P.Gorbik¹, T.Busko²,
M.Kulish², O.Dmitrenko², V.Shlapatska³, V.Higniy⁴

Influence of High-Energy Irradiation on the Structural and Photocatalytical Properties of Nanosized TiO₂/ZrO₂/SiO₂ Composites

¹ Institute of Chemistry of surface named by O.O. Chuiko NASU
17, Generala Naumova Str., Kyiv, UA-03164, Ukraine, E-mail:annaerem@yoliacable.com,

²Kyiv national university named by T.G.Shevchenko Kyiv, Ukraine

³BE «Radma» IPC NASU, Kyiv, Ukraine

⁴Institute physical chemistry named by L.V.Pysargevskyy NASU, Kyiv, Ukraine

The high stable to β – irradiation ($E_e = 1.8$ MeV) TiO₂/ZrO₂/SiO₂ films and powders were synthesized using sol-gel method from titanium, zirconium and silicon alkoxides. The synthesized samples were monitored by SEM, XRD, EPR and Raman spectroscopy. XRD data showed the formation of anatase with the 12 nm crystals. The new signal with three g – factors: 2,009; 2,021 and 2,025 was appeared in EPR spectrum when the powders were caused by β – irradiation with the dose 4 MGy relating to the oxygen vacancy. β – irradiation of the films and powders lowers their photocatalytic activity in the process of photoreduction of Cr(VI) toxic ions but it remains still high leading to the potential possibility of the practical applications.