

УДК 544.526.5+544.653.3: 546.21

ЕЛЕКТРО- ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК TiO₂, МОДИФІКОВАНИХ 3d-МЕТАЛАМИ

О. Келип¹, В. Воробець², Г. Колбасов², Н. Смірнова¹

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ,
вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна,
e-mail: 12drummer@mail.ru

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАНУ,
пр. Академіка Палладіна, 32/34, 03680 Київ-142, Україна

Методом золь-гель синтезу отримано мезопоруваті плівки TiO₂, Co/TiO₂, Ni/TiO₂ та Mn/TiO₂. З'ясовано, що введення йонів кобальту, нікелю та мангану у плівки нанодисперсного TiO₂ поліпшує каталітичну активність електродів на їхній основі у реакції електровідновлення кисню та в реакції фотовідновлення біхромат-аніона. Виявлено залежність електро- та фотокаталітичної активності досліджених плівок від концентрації допанту.

Ключові слова: діоксид титану, електрокаталіз, фотокаталіз, перехідні метали.

Останнім часом інтерес дослідників спрямований на вивчення структурних, фотокаталітичних та оптичних властивостей плівок TiO₂, модифікованих перехідними металами [1–6]. У цьому разі допущання може як поліпшувати [1, 2, 5, 6], так і погіршувати [1] фотокаталітичну активність діоксиду титану залежно від методу синтезу, ступеня термообробки та природи підкладки [1]. Уведення йонів перехідних металів змінює фазовий склад та дефектну структуру діоксиду титану [3, 7]. Наприклад, ц [7] з'ясовано, що залежно від молярного співвідношення Ni:Ti і температури термічної обробки можливе формування різних фаз: анатазу, рутилу, титанату та оксиду нікелю (II). Автори [1, 8] довели, що властивості TiO₂-плівок, допованих нікелем, залежать від природи підкладки та температури термічної обробки. Модифікування перехідними металами поліпшує фотокаталітичну активність плівок TiO₂ в реакції розкладу метилового помаранчевого [1, 5]. Реакційна здатність допованого TiO₂ є комплексною функцією концентрації допанту, конфігурації його *d*-електронних оболонок, положення його енергетичних рівнів у забороненій зоні, розподілу допанту на поверхні або в об'ємі зразка. Дослідженню електрокаталітичних властивостей плівок оксиду титану (IV), допованих Co, Ni та Mn, присвячена порівняно невелика кількість праць. Зокрема, у [9] модифікування плівок TiO₂ такими перехідними металами, як V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, та Cu, призводило до зменшення квантового виходу фотоструму порівняно з чистим діоксидом титану. Ця тенденція посилюється зі збільшенням концентрації йонів перехідного металу для всіх допованих зразків.

Наша мета – дослідження впливу модифікування плівок діоксиду титану манганом, кобальтом та нікелем на фотокаталітичні властивості плівок на прикладі реакції відновлення біхромату калію в разі УФ-опромінення, а також вивчення каталітичної активності цих матеріалів у реакції електровідновлення кисню, що є в основі

роботи електрохімічних сенсорів O_2 , які сьогодні широко застосовуються для визначення концентрації розчиненого кисню як у технологічних процесах, так і в медичній практиці.

Мезопоруваті плівки TiO_2 та TiO_2/M^{n+} , де M – Co, Ni, Mn, на скляних та титанових субстратах одержано методом темплатного золь-гель синтезу з $Ti(OiPr)_4$ за наявності солей металів: $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, C_2H_5OH , H_2O та HNO_3 . Неіонний триблок співполімер Pluronic F68 використовували як темплатний агент, ацетил ацетон – як комплексоутворювач. Співвідношення F68 : ацетилацетон : HNO_3 : $Ti(OiPr)_4$ становило 0,1:1:2:2. З одержаних розчинів витягували оптично прозорі плівки методом занурення–витягування (“dip-coating”) зі швидкістю витягування 1,5 мм/с. Прожарювали плівки послідовно при 130, 300 та 400 °C з витриманням за максимальної температури протягом двох годин. Концентрації у кінцевому продукті для кожного металу становили 1, 3, 5 та 7 %.

Електрокаталітичну активність досліджуваних електродів у процесі відновлення кисню вивчали за допомогою вольт-амперних залежностей, які вимірювали в потенціодинамічному режимі: вимірювані струми – $2 \cdot 10^{-9}$ – 10^{-1} А, швидкість розгортки потенціалу – 0,01–50 мВ·с⁻¹, діапазон зміни потенціалу робочого електрода – від –4 до +4 В. Електрохімічні вимірювання проводили за трьохелектродною схемою в комірці з розділеним катодним і анодним просторами. Як робочий електрод використовували плівки TiO_2 , Co/ TiO_2 , Ni/ TiO_2 , Mn/ TiO_2 , нанесені на титанову підкладку, як допоміжний електрод – платину, електродом порівняння слугував хлоросрібний електрод (ХСЕ). Вимірювання виконували в 0,9 % розчині NaCl.

Фотокаталітичну активність зразків досліджено на прикладі реакції фотовідновлення біхромату калію за наявності ЕДТА як електрон-донора. Концентрація $K_2Cr_2O_7$ і ЕДТА у розчині становила $2 \cdot 10^{-4}$ і $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, відповідно, рН = 2 довели $HClO_4$. Опромінювання (ртутною лампою високого тиску ПРК-1000) проводили в кварцовому реакторі з водним контуром для термостатування (20 °C) за вільного доступу повітря та постійного перемішування. Ефективність реакції оцінювали за зменшенням інтенсивності смуги поглинання 350 нм у спектрі поглинання розчину, яка відповідає поглинанню йонів Cr(VI). Спектри поглинання плівок і розчинів до та після опромінення реєстрували за допомогою спектрофотометра Lambda 35 UV-Vis (Perkin Elmer). Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою рентгенівського спектрометра ДРОН-4-07 (CuK_α). Масову частку рутилу (X_r) в зразках обчислено за формулою [10]

$$X_r = \frac{1}{1 + K I_a / I_r},$$

де I_a та I_r – інтегральна інтенсивність смуг анатазу (101) та рутилу (110), відповідно; стала K визначена за допомогою рентгенофазового аналізу комерційного порошку (Degussa P-25) з відомим співвідношенням анатаз:рутил = 80:20 і дорівнює 0,79.

Структурні характеристики. Згідно з нашими попередніми дослідженнями [11, 12], плівки TiO_2 , синтезовані темплатним золь-гель методом, мають розвинену поверхню (SBET–600 м²/г) з широким розподілом пор за розмірами ($r_{сф} = 4, 6, 14$ нм), що, імовірно, є наслідком тенденції до розупорядкування пористої структури плівок під час термообробки, та розміром частинок анатазу < 10 нм.

Оскільки піки, що належать кристалічній структурі анатазу, важко розрізнити на фоні аморфного гало в інтервалі $2\theta = 20$ – 25° , який належить скляній підкладці та аморфній складовій плівок, то методом рентгенофазового аналізу досліджено струк-

туру порошоків, одержаних з прекурсорів плівок і відпалених до 450 та 650 °С. Порошки, що пройшли термообробку при 450 °С, не мають у рентгенограмах піків, які можуть належати сполукам Co, Ni та Mn, а простежено лише піки анатазу. Згідно з літературними даними йони Co^{2+} , Mn^{3+} і Ni^{2+} (іонний радіус 72, 80 та 69 пм, відповідно) за незначних концентрацій також можуть входити до кристалічної ґратки анатазу [2], проте не зафіксовано зсувів піків на дифрактограмах порошоків, допованих Co, Mn і Ni. На відміну від [3], де тонкі TiO_2 -плівки на скляних субстратах отримували методом магнетронного напылення, не спостерігали зміни міжплощинної відстані у кристалічній ґратці діоксиду титану (анатазу) за наявності іонів кобальту (II) та нікелю (II).

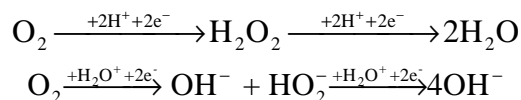
З підвищенням температури прожарювання до 650 °С на рентгенограмах порошоків Co/TiO_2 , Ni/TiO_2 і Mn/TiO_2 вже за концентрації 5 % спостерігають піки CoTiO_3 , NiTiO_3 , Mn_2O_3 , відповідно. Це узгоджується з даними [7], де з'ясовано, що наявність іонів нікелю впливає на кристалічну структуру TiO_2 , розмір частинок та питому поверхню цього каталізатора.

Лише у порошках Mn/TiO_2 (5 %) зареєстровано утворення фази рутилу (41 % від загальної кількості діоксиду титану), що узгоджується з даними [13], де спостерігали зниження температури фазового переходу анатаз–рутил у допованих манганом плівках TiO_2 .

Отже, Co та Ni утворюють у структурі плівок TiO_2 окремі фази титанатів, а у Mn-вмісних зразках виявлено фазу Mn_2O_3 , що кристалізуються і простежуються в рентгенограмах лише після термообробки при 650 °С. Також зафіксовано прискорення фазового переходу анатаз–рутил через наявність Mn-іонів.

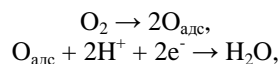
Електровідновлення кисню. Досліджено вольт-амперні залежності отриманих електродів у діапазоні потенціалів від 0 до -1,5 В. За потенціалів від -0,5 до -0,8 В (відносно ХСЕ) у розчині NaCl на поляризаційних кривих електродів TiO_2 , допованих Co (1–5 % Co), Ni (1–5 % Ni) та Mn (1–5 % Mn), спостерігають одну хвилю, що відповідає струму відновлення кисню.

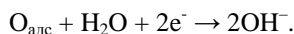
У багатьох випадках, наприклад на ртуті, реакція електровідновлення кисню проходить через проміжну стадію утворення пероксиду водню, і сумарний процес можна розділити на дві двоелектронні стадії [14]:



Для таких електродів характерна значна перенапряга процесу відновлення пероксиду водню. Тому на поляризаційних кривих простежують дві хвилі, що відповідають відновленню O_2 до H_2O_2 та H_2O_2 до H_2O .

На досліджуваних M/ TiO_2 електродах процес відбувається подібно до електровідновлення кисню на електродах з платинових металів (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) Ag, Ni та нанесених на титанові пластини TiO_2 плівок, допованих наночастинками благородних металів [15], де на поляризаційних кривих простежується лише одна хвиля, що зумовлено меншою перенапрягою процесу відновлення пероксиду водню (порівняно із ртуттю) та можливістю перебігу іншого сумарного процесу без утворення пероксиду водню [16]:





У цьому разі максимальна чутливість електродів визначена флуктуаціями електрохімічного струму I в інтервалі частот Δf :

$$\delta \tilde{i}^2 = 2neI\Delta f,$$

де \tilde{i}^2 – середньоквадратичне значення струму; e – заряд електрона; n – число електронів.

Згідно з [17], кількість електронів, що беруть участь у процесі електровідновлення кисню на електродах на основі нанодисперсного TiO_2 , дорівнює 2. Уведення невеликих кількостей допанту (~1 %) у плівки TiO_2 приводить до підвищення їхньої каталітичної активності, що виявляється у зменшенні потенціалу напівхвилі відновлення O_2 порівнянно з немодифікованими зразками (рис. 1; див. таблицю, зразки 2, 4, 6).

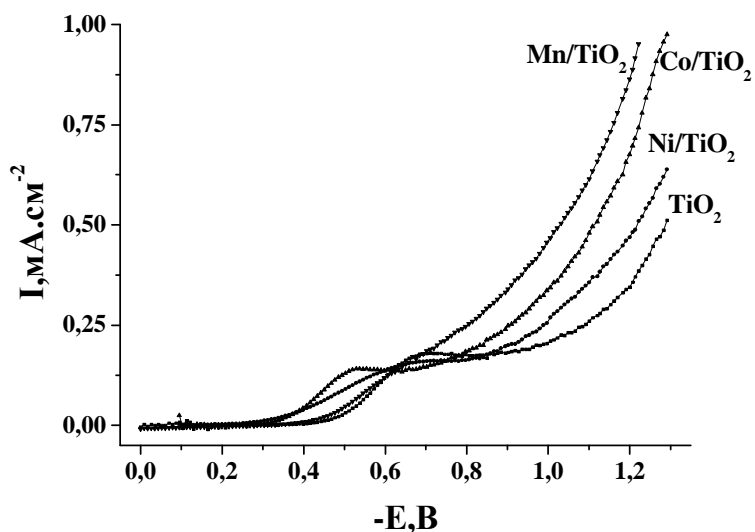


Рис. 1. Поляризаційні криві відновлення кисню у 0,9 % NaCl на отриманих електродах, $v = 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

Потенціали напівхвилі відновлення кисню

Номер зразка	Склад	$E_{1/2}, \text{В}$
1	TiO_2	-0,58
2	$\text{Co/TiO}_2(1 \%)$	-0,46
3	$\text{Co/TiO}_2(5 \%)$	-0,76
4	$\text{Ni/TiO}_2(1 \%)$	-0,52
5	$\text{Ni/TiO}_2(5 \%)$	-0,67
6	$\text{Mn/TiO}_2(1 \%)$	-0,52
7	$\text{Mn/TiO}_2(5\%)$	-0,6

Як бачимо з рис. 1, для зразків TiO_2 , допованих Mn (1 %), на поляризаційних кривих немає чітко вираженого граничного струму, однак після наступних багаточисельних циклів зміни потенціалу форма кривих набуває вигляду, характерного для поляризаційних кривих на TiO_2 з граничним струмом в інтервалі потенціалів від $-0,65$ до $0,95$ В (відносно ХСЕ).

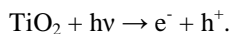
У разі більшого вмісту легувальних домішок (> 5 %) каталітична активність електродів погіршується (потенціал напівхвилі відновлення кисню зміщений у катодний бік порівнянно з TiO_2 електродами (див. таблицю, зразки 3, 5, 7).

Механізм відновлення кисню на досліджених електродах визначений змішаною кінетикою. З'ясовано, що граничний струм відновлення кисню на цих електродах є граничним дифузійним струмом. Для підтвердження цих даних досліджено залежність максимуму граничного струму від швидкості розгортки потенціалу v . Виявлено, що ця залежність прямолінійна у координатах $I = f(v)^{0,5}$, що, згідно з законом дифузійної кінетики, підтверджує дифузійний контроль процесу відновлення кисню (лімітувальною стадією процесу відновлення O_2 є його дифузія до поверхні електрода).

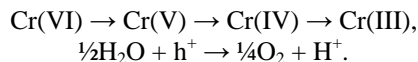
Можливо, унаслідок нижчих значень координаційного числа йонів нікелю (II) та кобальту (II), ніж у Ti^{4+} , у забороненій зоні виникають додаткові рівні кисневих вакансій або зв'язаного одним зв'язком кисню (гідроксилу) [9], що в невеликій кількості сприяють розділенню фотогенерованих зарядів, а в разі збільшення вмісту допанту відіграють роль центрів рекомбінації.

Фотокаталітична активність. Фотокаталітичну активність отриманих плівок досліджено в процесі фотовідновлення біхромату калію при pH 2. У разі УФ-опромінення фотокаталітичної системи спостерігають поступове зменшення концентрації біхромату калію в розчині. У спектрах поглинання відбувається зниження інтенсивності піка поглинання при 350 нм, що відповідає Cr(VI), та виникнення нової смуги при 650 нм з поступовим збільшенням її інтенсивності, що свідчить про появу в розчині Cr(III) [18]. Процес фотовідновлення відбувається навіть без ефективного донора електрона, хоча і з невисокими константами швидкості. Введення відповідного електронодонора дає змогу оптимізувати окислювальну гілку окисно-відновного процесу та значно збільшити його швидкість.

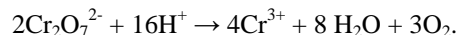
Фотовідновлення біхромат-аніона описує відома схема [18, 19]. У разі опромінення діоксиду титану УФ світлом відбувається збудження електронів валентної зони у зону провідності:



Реакція фотовідновлення Cr(VI) до Cr(III) є трьохелектронною. Ступені відновлення, запропоновані в [15] для порошоків діоксиду титану та цирконію, дають стабільний кінцевий продукт:



Сумарна реакція в кислому середовищі така:



Досліджено залежність ступеня розкладу біхромат-аніону протягом двох годин опромінення від вмісту металу-модифікатора (рис. 2). Усі модифіковані зразки виявили більшу фотокаталітичну активність порівнянно з плівкою TiO_2 . Визначено оптимальні концентрації металів у плівках, які забезпечують найбільший ступінь

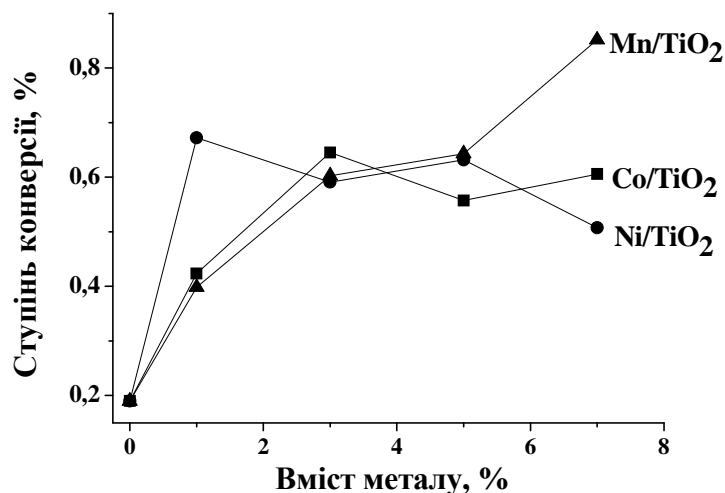


Рис. 2. Залежність ступеня конверсії біхромат-аніонів від процентного вмісту металу-модифікатора

розкладу біхромату калію. Як бачимо з наведених кривих, для Ni/TiO_2 ця концентрація становить 1 %, для Co/TiO_2 – 3, для Mn/TiO_2 – 7 %. Зі збільшенням концентрації металу-модифікатора простежується погіршення фотокаталітичної активності, що може бути зумовлене утворенням нової менш активної фази титанатів металів та зменшенням доступу світла до діоксиду титану.

Отже, електроди на основі діоксиду титану, модифіковані кобальтом, нікелем та манганом, відрізняються високою електрокаталітичною активністю та стабільністю в процесі відновлення кисню і можуть бути використані в сенсорах розчиненого кисню. Крім того, вони виявили високу фотокаталітичну активність у реакції відновлення біхромату калію.

1. *Maosheng Yao, Jianhua Chen, Cuihua Zhao, Ye Chen.* Photocatalytic activities of Ion doped TiO_2 thin films when prepared on different substrates // *Thin Solid Films.* 2009. Vol. 517. P. 5994–5999.
2. *Ghasemi S., Rahimnejada S., Rahman Setayesha S.* et al. Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 prepared in an ionic liquid // *J of Hazardous Materials.* 2009. Vol. 172. P. 1573–1578.
3. *Fa-Min Liu, Peng Ding, Xin-An Yang, Jian-Qi Li.* Structural distortion effect in the cobalt ions implanted TiO_2 films // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 2009. Vol. 267. P. 3104–3108.
4. *Xu J.P., Shi S.B., Li L.* et al. Effect of manganese ions concentration on the anatase–rutile phase transformation of TiO_2 films // *J. Phys. Chem. Solids.* 2009. Vol. 70. P. 511–515.

5. *Zhang Kai-jian, Xu Wei, Cli Xin-jun* et al. Photocatalytic oxidation activity of titanium dioxide film enhanced by Mn non-uniform doping // *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*. 2009. Vol. 16. P. 1069–1075.
6. *Manujlov E., Gnatyuk Yu., Smirnova N.* et al. Mesoporous TiO₂ and TiO₂/ZnO/Ag films: sol-gel synthesis, photoelectrochemical and photocatalytic properties // *NATO Science for Peace and Security Series – C: Sol-Gel methods for Materials Processing* / P. Innocenzi, Y.L. Zub, V.G. Kessler (eds.). 2008. P. 427–434.
7. *Mohammadi M.R., Fray D.J.* Mesoporous and nanocrystalline sol-gel derived NiTiO₃ at the low temperature: Controlling the structure, size and surface area by Ni:Ti molar ratio // *Solid State Sciences*. 2010. Vol. 12. P. 1629–1640.
8. *Kisand V., Joost U., Reedo V.* et al. Influence of the heating temperature on the properties of nickel doped TiO₂ films prepared by sol–gel method // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256. P. 4538–4542.
9. *Hamilton J.W.J., Byrne J.A., McCullagh C., Dunlop P.S.M.* Electrochemical Investigation of Doped Titanium Dioxide // *Intern. J. Photoenergy*. 2008. Vol. 2008. Article ID 631597.
10. *Bakardjieva S., Subrt J., Stengl V.* et al. Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. Vol. 58. P. 193–202.
11. *Smirnova N., Eremenko A., Gayvoronskij V.* et al. Sol-Gel Processed Functional Nano-sized TiO₂ and SiO₂-Based Films for Photocatalysts and Other Applications // *J. Sol-Gel Sci. & Technol.* 2004. Vol. 32. P. 357–362.
12. *Gnatyuk Yu., Zhukovskiy M., Smirnova N.* et al. Sol-gel synthesis of mesoporous TiO₂ film for visible light sensitive TiO₂/CdS heterostructures // *NATO Science for Peace and Security Series – C: Environmental Security*. 2008. P. 315–321.
13. *Феммер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
14. *Smirnova N., Vorobets V., Linnik O.* et al. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ films modified with silver and gold nanoparticles // *Sur. Interface Anal.* 2010. Vol. 42. P. 1205–1208.
15. *Современные проблемы электрохимии* / Под ред. Д.М. Бокриса. М.: Мир, 1971.
16. *Колбасов Г.Я., Воробець В.С., Кордубан А.М.* и др. Электроды на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворённого кислорода // *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. № 4. С. 605–610.
17. *Botta S., Navio J., Hidalgo M.* et al. Photocatalytic properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ semiconductorss prepared by sol-gel technique // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1999. Vol. 129. P. 89–95.
18. *Lin W.-Yu, Wei Ch., Rajeshwar K.* Photocatalytic reduction and immobilization of hexavalent chromium at titanium dioxide in aqueous basic media // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140. N 9. P. 2477–2482.

ELECTRO- AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF 3d-METALS MODIFIED TiO₂-FILMS

O. Kelyp¹, V. Vorobets², G. Kolbasov², N. Smirnova¹

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
Gen. Naumov Str., 17, 03164 Kyiv-164, Ukraine,
e-mail: 12drummer@mail.ru*

²*Institute of General & Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
Acad. Palladin Str., 32/34, 03680 Kyiv-680, Ukraine*

TiO₂, Co/TiO₂, Ni/TiO₂ and Mn/TiO₂ mesoporous films have been obtained by sol-gel method. It was found, that introduction of cobalt, nickel and manganese ions into the nanodispersed TiO₂ films improves the catalytic activity of the electrodes based on them in the reaction of the oxygen electroreduction and the photocatalytic activity in the dichromate anion photoreduction. The dependence of electro- and photocatalytic activity on concentration of dopant was found. The highest photocatalytic activity was observed for Co/TiO₂(3 %), Ni/TiO₂(1 %) and Mn/TiO₂(7 %) systems.

Key words: titanium dioxide, electrocatalysis, photocatalysis, doping, transition metals.

ЭЛЕКТРО- И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК TiO₂, МОДИФИЦИРОВАННЫХ 3d-МЕТАЛЛАМИ

А. Келип¹, В. Воробець², Г. Колбасов², Н. Смирнова¹

¹*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАНУ,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев, Украина,
e-mail: 12drummer@mail.ru*

²*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ,
пр. Академика Палладина, 32/34, 03680 Киев-142, Украина*

Методом золь-гель синтеза получено мезопористые плёнки TiO₂, Co/TiO₂, Ni/TiO₂ и Mn/TiO₂. Установлено, что введение ионов кобальта, никеля и марганца в плёнки нанодисперсного TiO₂ улучшает каталитическую активность электродов на их основе в реакции электровосстановления кислорода и в реакции фотовосстановления бихромат-аниона. Установлено зависимость электро- и фотокаталитической активности исследованных плёнок от концентрации допанта. Наибольшую фотокаталитическую активность показали плёнки Co/TiO₂(3 %), Ni/TiO₂(1 %) и Mn/TiO₂(7 %).

Ключевые слова: диоксид титана, электрокатализ, фотокатализ, допирование, переходные металлы.

Стаття надійшла до редколегії 10.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011