

УДК 54.057:544.653.3:544.478-03:546.21

СИНТЕЗ, ОПТИЧНІ, ФОТО- ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК TiO_2 , МОДИФІКОВАНИХ ІОНАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

І.С. Петрик ^{1*}, О.О. Келип ¹, В.С. Воробець ², Н.П. Смірнова ¹, О.К. Фролова ³,
О.І. Оранська ¹, Г.Я. Колбасов ², А.М. Єременко ¹

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

³ Інститут фізики Національної академії наук України
пр. Науки, 46, Київ, 03680, Україна

Темплатним золь-гель методом синтезовано нанорозмірні мезопористі плівки TiO_2 , модифікованого іонами Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} та Cu^{2+} . Плівки охарактеризовано методами РСФА, еліпсометрії та оптичної спектроскопії. Досліджено фотокаталітичну активність синтезованих зразків на прикладі реакцій відновлення іонів Cr(VI) та електрокаталітичну активність в реакції відновлення кисню. Підвищення фотокаталітичної активності в порівнянні з немодифікованим TiO_2 спостерігали для систем з концентрацією допанту 1–7 % (в залежності від металу). В реакції відновлення кисню оптимальним виявився невеликий вміст допанту – близько 1 % для всіх іонів-модифікаторів. Синтезовані покриття можуть бути використані як ефективні фотокаталізатори та сенсорні елементи.

ВСТУП

Діоксид титану має широке коло застосування: сонячні та паливні елементи для виробництва електроенергії, захисні, оптичні покриття, газові сенсори, електрохромні пристрої, варистори, поверхні, що самоочищуються, фотокаталізатори для деструкції токсичних органічних сполук тощо. Зусилля дослідників спрямовані на підвищення фотокаталітичної активності TiO_2 завдяки розширенню спектрального діапазону поглинання та збільшенню часу життя фотогенерованих в напівпровіднику носіїв заряду, зокрема, шляхом використання нанорозмірних частинок TiO_2 [1], модифікування іонами або наночастинками металів [2–5]. Іони Co , Ni , Mn підвищують фотокаталітичну активність TiO_2 в реакціях фоторозкладу барвників [3, 6] та виділення водню [1, 5]. Допування іонами міді виявилось ефективним для збільшення фотокаталітичної активності діоксиду титану в процесі осадження металічної міді, реакції розкладу мурашиної кислоти, ціанідів та ціанатів [7]; автори [8] в присутності іонів Cu^{2+} спостерігали більш ефективно утворення H_2O_2 та активних OH^\cdot радикалів у реакціях фотоокиснення. Коли іони перехідних металів

заміщують іони титану в TiO_2 , рівні допанту розташовані між зоною провідності та валентною зоною TiO_2 , що має підвищити швидкість захоплення носіїв заряду та уповільнити рекомбінацію електрон – дірка [2] і, таким чином, покращити фотокаталітичну активність TiO_2 . Аналізу впливу 3d-металів на електронну структуру TiO_2 (анатазу та рутилу) присвячена теоретична робота [4], в якій показано, що при зростанні атомного номера допанту локалізований рівень, що формують t_{2g} стани допанту в забороненій або валентній зоні, зсувається в бік менших енергій. Для Mn , V , Cr цей рівень розташований у забороненій зоні, Co формує свій рівень біля верхньої межі валентної зони, а t_{2g} стани Ni делокалізовані та дають суттєвий вклад в формування валентної зони TiO_2 .

Реакційна здатність допованого TiO_2 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 і критично залежить від методу синтезу наноконструктури та умов його термообробки.

Темплатний золь-гель синтез дозволяє одержати наноматеріали, зокрема плівкові покриття, з мезопористою структурою та високими зна-

* контактний автор irinapetrik@ukr.net

ченнями питомої поверхні [9]. Використання плівок забезпечує просту процедуру видалення фотокаталізатора з відпрацьованого середовища (рідини, газу), висока оптична якість та хімічна і механічна стійкість дозволяють використовувати плівки TiO_2 як функціональні покриття на поверхнях скла, кераміки, мембран.

Метою даної роботи був синтез мезопористих плівок діоксиду титану, допованого перехідними металами, нанесених на скляні субстрати або титанові пластини, та дослідження впливу допантів на їхню ефективність як фотокаталізаторів фотовідновлення хрому та електродів в процесі електровідновлення кисню, що лежить в основі роботи сенсорів, призначених для визначення концентрації кисню в рідких середовищах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Мезопористі нанорозмірні плівки TiO_2 та $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$, $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ були синтезовані золь-гель методом згідно [10] із використанням $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O та HCl . Неіонний амфіфільний триблоксополімер сурфактант Pluronic (P123) було застосовано як темплатний, а ацетилацетон – як комплексоутворюючий агент. Витягували плівки на скляні підкладинки зі швидкістю 8 см/хв. Одразу після нанесення плівки піддавали термообробці при 130, 300, 400 °C протягом 16 годин. Спектри поглинання плівок та розчинів до і після опромінення реєстрували за допомогою спектрофотометра Lambda 35 UV-Vis (Perkin Elmer). Товщина та показник заломлення плівок вимірювались за допомогою багатокутового еліпсометра ЛЕФ-3М ($\lambda = 632,8$ нм). Рентгенофазовий аналіз 5-шарових плівок на кремнієвому субстраті проводився за допомогою рентгеновського дифрактометра ДРОН-4-07 (CuK_α). Масова частка рутилу (X_r) в зразках була обчислена за формулою [11]

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

де I_a та I_r – інтегральна інтенсивність смуг анатазу (101) та рутилу (110) відповідно; K – стала, визначена за допомогою рентгенофазового аналізу комерційного порошку (Degussa P-25) з відомим співвідношенням анатаз:рутил = 80:20 і дорівнює 0,79 [12].

Визначення фотокаталітичної активності плівок проводилося в реакції фотовідновлення іонів Cr(VI) до Cr(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 ЕДТА ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) у досліджуваному водному розчині становила $2 \cdot 10^{-4}$ та $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно. До розчину додавали HClO_4 до $\text{pH} = 2$. Опромінювання проводили в кварцевому 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 іонів Cr(VI) смуги поглинання при $\lambda = 350$ нм (спектри реєстрували кожні 20 хв. та розраховували константу швидкості реакції псевдопершого порядку).

Електрокаталітичну активність досліджуваних електродів у процесі відновлення кисню вивчали за допомогою вольт-амперних залежностей, які вимірювали в потенціодинамічному режимі з використанням спеціально розробленого електрохімічного стенда на базі ПК, що мав наступні характеристики: вимірювані струми $2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-1}$ А, швидкість розгортки потенціалу $0,01 \div 50$ мВ·с⁻¹, діапазон зміни потенціалу робочого електрода $-4 \div +4$ В. Електрохімічні виміри проводили за триелектродною схемою в комірці з розділеними катодним і анодним просторами. Як робочий електрод використовували плівки на основі TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$, нанесені на титанову підкладинку, як допоміжний електрод – платину, електродом порівняння був хлор-срібний електрод (ХСЕ). Виміри проводили в 0,9 % розчині NaCl .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Оптичні властивості плівок. Одержані плівки – прозорі, міцні, однорідні. Для TiO_2 плівок, допованих Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{3+} і Ni^{2+} , не спостерігається жодного зсуву краю поглинання в порівнянні з плівками з чистого TiO_2 .

Методом еліпсометрії виміряно показник заломлення (n) і товщину плівок. Плівка TiO_2 має $n = 1,87$ і товщину 64 нм. У випадку об'ємного матеріалу $n = 2,55$. Менше значення n одержаних плівок обумовлене внеском повітря з $n = 1$ у порях в ефективний показник заломлення системи TiO_2 – повітря [13]. Для плівок з вмістом Cu 5 і 20 % n становить 1,94 і 1,66, а товщина 60 і 50 нм відповідно. Показник заломлення плівок з вмістом 5 % Co , 5 % Mn , 5 % Ni – 1,92, 1,87, 1,88, а товщина 95, 100, 108 нм відповідно. Зміна товщини плівок може бути обумовлена незначною зміною в'язкості при додаванні водного розчину

солей перехідних металів, а також особливостями структуроутворення під час відпалювання плівок.

Значний вплив на оптичні якості плівок має розмір молекул темплатного агента. Так, прозорі плівки високої якості були одержані з використанням P123 з молекулярною масою 5800 г/моль. Розсіювання таких плівок не перевищує 1% у видимому діапазоні випромінювання. При використанні P123 з молекулярною масою 8400 г/моль на поверхні плівок спостерігаються дефекти поверхні у формі кілець розміром 0,2–0,8 мм, зумовлені особливостями вигорання порівняно великих молекул темплату. Такі дефекти спричиняють більше розсіювання світла, що погіршує їхні оптичні властивості без втрати фотокаталітичної активності.

Структура плівок. Рентгенограми було одержано з багатошарових плівок, нанесених на кремнієві субстрати. На них присутні лише піки анатазу. Близькі значення іонних радіусів (96 пм для Cu та 94 пм для Ti) дозволяють впровадження міді в кристалічну ґратку TiO_2 , що призводить до зміщення піку (101) в дифрактограмі плівки $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (5% Cu). Гало, яке спостерігається в області $2\theta < 25$ обумовлене тонким шаром оксиду кремнію на межі поділу субстрат–плівка, або аморфною фазою анатазу. За шириною піку (101) з використанням формули Шерера обраховано середній розмір частинок анатазу [4]. Для плівки TiO_2 він становить 8 нм, а для $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (5% Cu) – 15 нм. Таким чином додавання іонів міді в прекурсор плівок TiO_2 пришвидшує їхню кристалізацію, сприяє росту кристалів, аналогічно результатам [13].

Окремої кристалічної фази оксидів Co, Cu, Mn і Ni на дифрактограмах не спостерігається.

Була досліджена структура порошоків, одержаних з прекурсорів плівок і відпалених до 500 і 650 °С. Аналогічно до плівок, порошки, що пройшли термообробку 500 °С, не мають у рентгенограмах піків, що можуть належати сполукам Co, Cu, Mn і Ni, спостерігаються лише піки анатазу. Згідно з літературними даними іони Co^{2+} , Mn^{3+} і Ni^{2+} (іонний радіус 72, 80, 69 пм відповідно) при незначних концентраціях також можуть входити до кристалічної ґратки анатазу [14, 15], проте ми не зафіксували зсувів піків у дифрактограмах порошоків, допованих Co, Mn і Ni, на відміну від допованих іонами міді. При збільшенні температури прожарювання до 650 °С при концентраціях Cu^{2+} менше 5% Cu для мідьвмісних порошоків не спостерігається окремих кристалічних мідьвмісних сполук

(рис. 1), а при концентраціях 15% і більше було зареєстровано фази CuO , Cu_2TiO_3 та Cu_3TiO_4 .

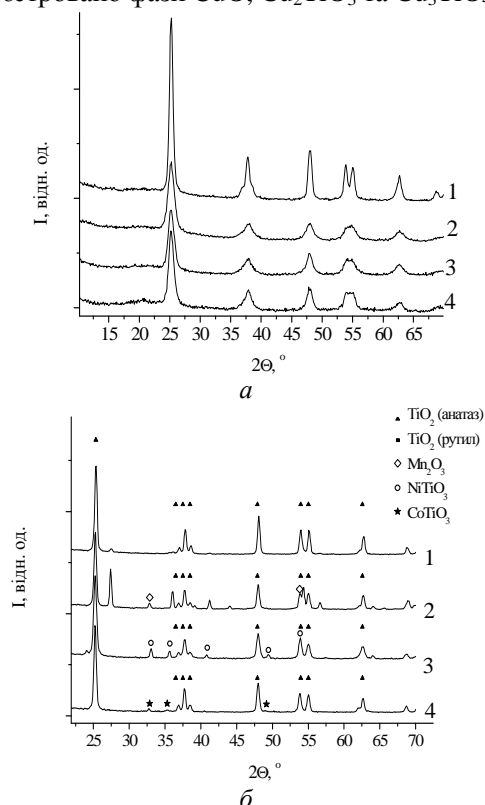


Рис. 1. Рентгенограми порошоків $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (1), $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (3), $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ (4) з вмістом домішки 5%, відпалених при 500 °С (а) і 650 °С (б)

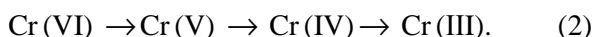
Піки, що можуть належати CuO , Cu_2TiO_3 та Cu_3TiO_4 , мають незначну інтенсивність і близько розташовані, проте вимірювання спектрів відбиття таких порошоків показали присутність дво-валентної міді, через що можна зробити висновок, що серед окремих фаз, що містять мідь, домінує CuO . В рентгенограмах порошоків $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$ і $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ вже при концентрації 5% спостерігаються піки CoTiO_3 , Mn_2O_3 , NiTiO_3 відповідно, без зсуву піків анатазу чи рутилу, як це є для порошоків $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$. Рутил був зареєстрований лише у порошоку TiO_2/Cu (5%) (при менших і більших концентраціях мідьвмісних порошоків рутил не реєструвався) і в порошках TiO_2/Mn . Раніше авторами [16] було показано, що доповання іонами марганцю зменшує температуру фазового переходу анатаз–рутил. З рис. 1 можна побачити, що концентрація рутилу відносно анатазу у порошоку TiO_2/Cu (5%) незначна і становить із розрахунків 4,5%, в той час як концентрація рутилу у порошоку TiO_2/Ni (5%) становить 41%. Отже, Co, Mn і Ni утворюють в структурі плівок TiO_2 окремі фази титанатів, що кристалі-

зуються і спостерігаються у рентгенограмах лише після термообробки при 650°C , в той час як Cu , поряд з утворенням титанатів та CuO , вбудовується в структуру кристалів TiO_2 .

Плівки 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 [10]. На прикладі порошоків було показано, що додавання як допанту іонів Cu^{2+} сприяє незначному зростанню середнього розміру кристалів (до 15 нм) і зменшенню питомої поверхні. Додавання іонів Mn^{3+} , навпаки, призводить до значного збільшення питомої поверхні (вміст 5 % Mn^{3+} збільшує питому поверхню порошоків у 2 рази). Додавання іонів Ni^{2+} і Co^{2+} збільшує питому поверхню в 1,3 рази при незначних концентраціях (до 1 %), при подальшій зміні концентрації вона повільно зменшується. Середній розмір кристалів для порошоків $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$ (з концентрацією іонів 1 %) становить 6, 7 і 8 нм відповідно. Розмір кристалів для чистого порошку TiO_2 становив 10 нм.

Фотокаталітична активність плівок.

В присутності плівок $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$, $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ опромінювання розчину дихромату калію (з додаванням ЕДТА як донора електронів) повним світлом ртутної лампи призводить до зменшення смуги поглинання 350 нм в оптичному спектрі розчину, яка відповідає Cr(VI) , і зростанню поглинання в області 550 нм , що відповідає Cr(III) . В темнових умовах даний процес не відбувається, а за відсутності плівки фотокаталізатора його швидкість зменшується втричі. Реакція фотовідновлення Cr(VI) до Cr(III) є триелектронною [17]:



Продукти проміжних стадій реакції (1), а саме Cr(V) та Cr(IV) , є короткоживучими. Час їхнього життя лежить у фемтосекундному діапазоні, тому вони не рееструються у оптичному спектрі розчину. Як відомо, при УФ опромінюванні діоксиду титану електрон з валентної зони переходить в зону провідності, утворюючи пару електрон-дірка. ЕДТА відіграє роль електронодонора, що віддає електрон в валентну зону діоксиду титану, збільшуючи при цьому час рекомбінації електрона, який відновлює хром. ЕДТА може інжектувати електрон не лише TiO_2 , а й OH^- -радикалу, що призводить до утворення карбоксильного радикала як первинного продукту окиснення. Іони міді, захоплюючи електрон валент-

ної зони діоксиду титану, збільшують час його рекомбінації, а в присутності ЕДТА, що віддає електрон дірці в валентній зоні, електрон, захоплений Cu^0 , ефективно відновлює іони хрому $\text{RCOOH} + \text{h}^+(\text{OH}^-) \rightarrow \text{RCOO} + \text{H}^+(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{CO}_2$. (3)

У спектрі поглинання розчину спостерігалася спадання інтенсивності смуги поглинання 350 нм , що належить Cr(VI) , та зростання поглинання при 555 нм , характерного для Cr(III) . Залежність ступеня конверсії від концентрації допантів наведена на рис. 2.

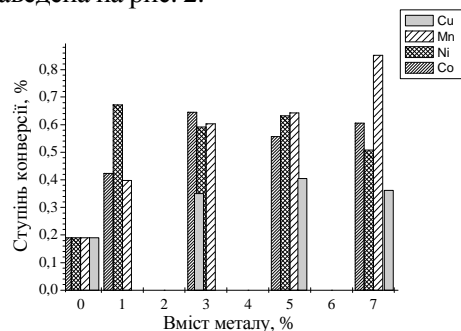
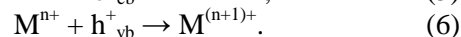
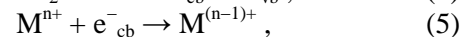
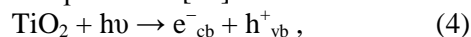


Рис. 2. Концентраційна залежність ступеня конверсії Cr(VI) до Cr(III) через 120 хв фотореакції для плівок $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (1), $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ (3), $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$ (4)

Всі застосовані модифікатори проявили зростання фотокаталітичної активності в порівнянні з чистим TiO_2 . Оптимальними концентраціями, при яких в даному діапазоні спостерігався максимальний ступінь конверсії, є 5, 1, 3, 7 % для плівок $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ і $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$ відповідно.

Можливим поясненням підвищення фотоактивності нанорозмірних частинок TiO_2 іонами металів може бути те, що іони 3d металів є ефективними акцепторами електрона, в той час як їхні відновлені форми можуть діяти як донори електрона, активно взаємодіючи з фотогенерованими дірками h^+ при невисоких поверхневих концентраціях. Захоплювання зарядів відображають рівняння [15]



Дірки можуть дифундувати на поверхню TiO_2 та реагувати з OH^- з утворенням активних OH^\bullet радикалів, сприяючи окиснювальній гільці фотореакції.

Утворюючи додаткові енергетичні рівні в забороненій зоні напівпровідника, іони допанту збільшують час рекомбінації електрона з зони провідності у валентну зону TiO_2 і підвищують ефективність розділення зарядів.

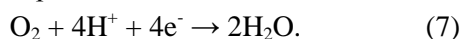
Відновлений стан Cu^0 нестійкий і може віддавати електрон іонам хрому, або знову окиснюватись. Під час фотовідновлення за відсутності донору електронів спостерігалось тимчасове почервоніння мідьмісних порошків, що може свідчити про утворення фази Cu^0 . Присутність Cu^0 та Cu^+ зафіксована методом РФЕС в нанорозмірних Cu-TiO_2 золь-гель каталізаторах в роботі [13]. Позитивний ефект має і підвищення ступеня кристалічності анатазу в присутності іонів міді. При збільшенні концентрації міді ($>5\%$) поряд із існуванням різних валентних станів міді (Cu^{2+} , Cu^+) [15] починають утворюватись кластери аморфних сполук: CuO , Cu_2TiO_3 та Cu_3TiO_4 , внаслідок чого фотокаталітична активність одержаних зразків погіршується.

В манганвмісних зразках, імовірно, теж присутні Mn^{2+} та Mn^{3+} , на що вказує поява в дифрактограмах після термообробки при $650\text{ }^\circ\text{C}$ піків кристалічної фази Mn_2O_3 , яка після $450\text{ }^\circ\text{C}$ лише починає формуватися, поява фази рутилу також може сприяти процесу розділення зарядів.

Електрокаталітична активність плівок.

Реакція електровідновлення кисню може протікати за участю 4-х електронів [18].

В кислому середовищі



В лужному середовищі

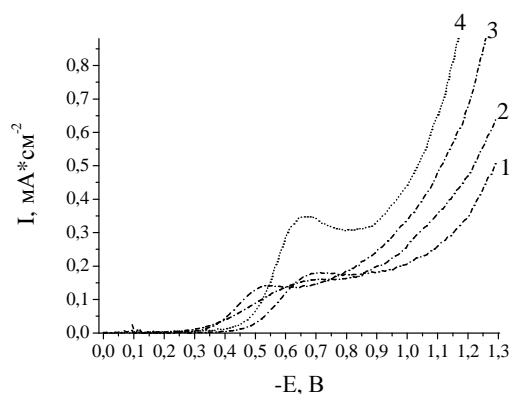
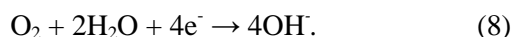


Рис. 3. Поляризаційні криві відновлення кисню в 0,9 % розчині NaCl на електродах (1) – TiO_2 , (2) – $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$, (3) – $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$, (4) – $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ з вмістом допанту 1 %; $\nu = 10\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

На поляризаційних кривих електродів TiO_2 та $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ і $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$ (рис. 3) спостерігається одна хвиля струму (струм відновлення кисню). Це свідчить про

те, що реакція відбувається без утворення проміжного продукту H_2O_2 [18]. Згідно з [19], кількість електронів, що беруть участь у процесі електровідновлення кисню на електродах на основі нанодисперсного TiO_2 , дорівнює 2.

Для зразків $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$ (1 %), на поляризаційних кривих відсутній чітко виражений граничний струм (рис. 5, крива 1), проте при подальшому повторенні циклу зміни потенціалу їхня форма змінюється і набуває вигляду, характерного для поляризаційних кривих на TiO_2 з граничним струмом в області потенціалів $0,65\text{--}0,95\text{ В}$ (відн. ХСЕ) (рис. 4, крива 2).

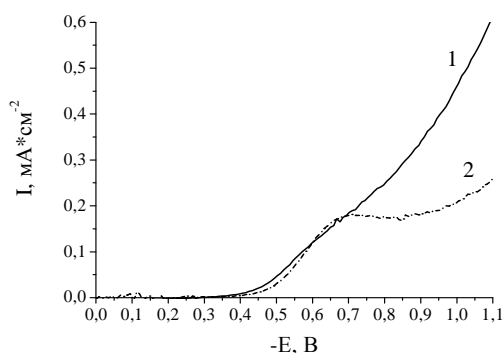


Рис. 4. Поляризаційні криві відновлення кисню в 0,9 % розчині NaCl на електродах $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$ з вмістом допанту 1 % на початку вимірювань (1) і після багаторазової зміни циклу (2); $\nu = 10\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

Серед досліджених плівок максимальну каталітичну активність виявили плівки з вмістом допанту 1 % (таблиця). При більш високому вмісті легуючих добавок ($>5\%$) каталітична активність електродів погіршується (потенціал півхвилі відновлення кисню зміщений у катодну область у порівнянні з TiO_2 електродами).

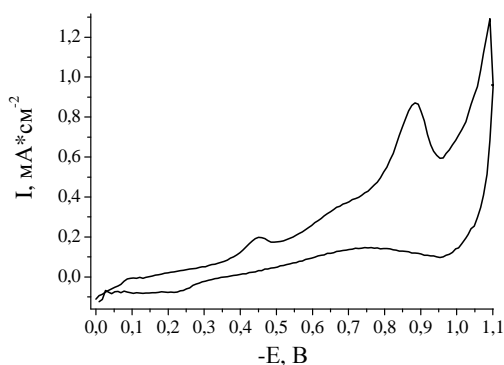
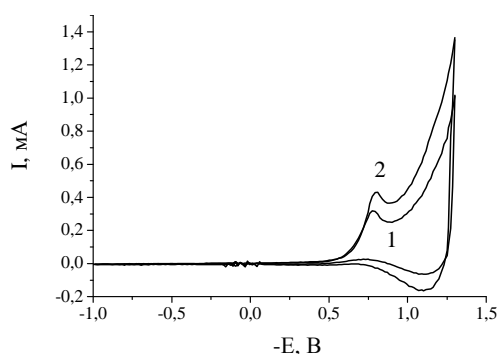


Рис. 5. Поляризаційні криві відновлення кисню в 0,9 % розчині NaCl на електродах TiO_2/Cu (30 %) (3-й цикл); $\nu = 10\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

Таблиця. Потенціал півхвилі відновлення кисню для зразків TiO_2 , допованого іонами Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+}

№	Склад зразка	Вміст допantu, %	$E_{1/2}$, В
1	TiO_2	0	-0,58
2	$\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$	1	-0,46
3	$\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$	5	-0,76
4	$\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$	1	-0,52
5	$\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$	5	-0,67
6	$\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$	1	-0,52
7	$\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$	5	-0,6
8	$\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$	1	-0,55
9	$\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$	5	-0,78

**Рис. 6.** Цикличні вольтамперограми в 0,9 % NaCl на електродах TiO_2/Cu (30 %) при різних швидкостях розгортки потенціалу v : 1 – $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, 2 – $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

На плівках TiO_2 , модифікованих Cu^{2+} (30 %), на відміну від плівок з невеликим вмістом міді (1–5 %), в катодній області спостерігалось декілька хвиль струму (рис. 5), які зумовлені електровідновленням не лише кисню, а й міді на поверхні плівок.

При багаторазовій циклічній зміні потенціалу відбувається необоротне відновлення міді внаслідок обмеження анодних струмів окиснення міді та її оксидів запорним шаром TiO_2 . На циклічних вольтамперограмах електродів TiO_2/Cu (30 %) в області потенціалів $-1,0 \div 1,3 \text{ В}$ (відносно ХСЕ) спостерігається одна хвиля струму, що відповідає відновленню кисню (рис. 6).

ВИСНОВКИ

Плівки TiO_2 (анатаз, розмір кристалів $\sim 8 \text{ нм}$), модифікованого іонами Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} та Cu^{2+} , синтезовано темплатним золь-гель методом. Вони міцні, характеризуються високою оптичною якістю. Одержані зразки виявляють фотокаталітичну активність в реакції відновлення Cr(VI) до Cr(III) , обумовлену утворенням центрів захоплення електронів. Підвищення фотокаталітичної активності спостерігали для концентрації

іонів перехідних металів в межах 1–7 %; подальше збільшення вмісту допantu призводить до зниження активності зразків через блокування поверхні кластерами неактивних аморфних оксидів.

Електроди, одержані нанесенням плівок M/TiO_2 (оптимальний вміст 1 % для всіх іонів-модифікаторів) на титанові пластини, характеризуються зниженням потенціалу електровідновлення кисню в порівнянні з такими з TiO_2 і можуть бути використані в сенсорах для визначення кисню в рідкому середовищі.

ЛІТЕРАТУРА

- Zhu J., Zäch M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production // *Cur. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 14. – P. 260–269.
- Choi V W., Termin A., Hoffmann M.R. The role of metal ion dopants in quantum sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 13669–13679.
- Kiriakidou F., Kondarides D.I., Verykios X.E., The effect of operational parameters and TiO_2 -doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes // *Catal. Today.* – 1999. – V. 54. – P. 119–130.
- Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H., Asai K. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO_2 based on band calculations // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2002. – V. 63. – P. 1909–1920.
- Sreethawong T., Suzuki Y., Yoshikawa S. Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO_2 supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2005. – V. 30. – P. 1053–1062.
- Chen Y. Photocatalytic activities of ion doped TiO_2 thin films when prepared on different substrates // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517. – P. 5994–5999.
- Кобаса І.М., Мазуркевич Я.С., Зозуля Н.І. Влияние фотохимической и восстановительной активации диоксида титана на его каталитические свойства в процессе осаждения металлической меди // *Теорет. експерим. химия.* – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 110–115.
- Cai R., Kubota Y., Fujishima A. Effect of copper ions on the formation of hydrogen peroxide from photocatalytic titanium dioxide particles // *J. Catal.* – 2003. – V. 219. – P. 214–218.
- Smirnova N., Eremenko A., Gayvoronskij V. et al. Sol-gel processed functional nanosized TiO_2 and SiO_2 -based films for photocatalysts and other applications // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2004. – V. 32 – P. 357–362.
- Сременко 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.

11. Bakardjieva S., Subrt J., Stengl V. et al. Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase // Appl. Catal. B. – 2005. – V. 58. – P. 193–202.
12. Akhtar M.K., Xiong Y., Pratsinis S.E. Vapor synthesis of titania powder by titanium tetrachloride oxidation // AIChE J. – 1991. – V. 37. – P. 1561–1570.
13. Rocquefelte X., Goubin F., Koo H.-J. et al. 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 TiO₂ phases // Inorg. Chem. – 2004. – V. 43. – P. 2246–2251.
14. Denga Q.R., Xia X.H., Guo M.L. et al. Mn-doped TiO₂ nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity // Mater. Lett. – 2011. – V. 65. – P. 2051–2054.
15. Ghasemi S., Rahimnejad S., Setayesh S. et al. Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ prepared in an ionic liquid // J. Hazard. Mater. – 2009. – V. 172. – P. 1573–1578.
16. Xu J.P., Shi S.B., Li L. et al. Effect of manganese ions concentration on the anatase–rutile phase transformation of TiO₂ films // J. Phys. Chem. Solids. – 2009. – V. 70. – P. 511–515.
17. Вітюк Н., Дивінський Я., Єременко Г. та ін. Золь-гель синтез TiO₂/ZrO₂ плівок для фотокаталітичного відновлення Cr(VI) у водному середовищі // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип. 9. – С. 76–81.
18. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – Москва: Химия, 1967. – 856 с.
19. Колбасов Г.Я., Воробець В.С., Кордубан А.М. та ін. Электроды на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворённого кислорода // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 4. – С. 605–610.

Надійшла 31.05.2011, прийнята 06.06.2011

Синтез, оптические, фото- и электрокаталитические свойства наноразмерных пленок TiO₂, модифицированных ионами переходных металлов

И.С. Петрик, А.А. Келип, В.С. Воробец, Н.П. Смирнова, Е.К. Фролова, О.И. Оранская, Г.Я. Колбасов, А.М. Єременко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, irinapetrik@ukr.net*

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
Институт физики Национальной академии наук Украины
проспект Науки, 46, Киев, 03680, Украина*

Темплатным золь-гель методом синтезированы наноразмерные мезопористые пленки TiO₂, модифицированного ионами Co²⁺, Ni²⁺, Mn³⁺ и Cu²⁺. Пленки охарактеризованы методами РСФА, эллисометрии и оптической спектроскопии. Фотокаталитическая активность синтезированных образцов исследована на примере реакции восстановления ионов Cr(VI), а электрокаталитическая активность – в реакции восстановления кислорода. Увеличение фотокаталитической активности по сравнению с немодифицированным TiO₂ наблюдали для систем с концентрацией допанта 1–7 %, в зависимости от металла. В реакции восстановления кислорода оптимальным является небольшое содержание допанта – около 1 % для всех ионов-модификаторов. Синтезированные покрытия могут быть использованы в качестве эффективных фотокатализаторов и сенсорных элементов.

Synthesis, optical, photo- and electrocatalytic properties of nanosized TiO₂ films modified with transition metal ions

I. Petrik, O. Kelyp, V. Vorobets, N. Smirnova, O. Frolova, O. Oranska, G. Kolbasov, A. Eremenko

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, irinapetrik@ukr.net*

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Akademika Palladina Prospekt, Kyiv, 03142, Ukraine
Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine
46 Nauky Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine*

Mesoporous nanosized TiO₂ films modified with Co²⁺, Ni²⁺, Mn³⁺ and Cu²⁺ ions have been produced by templated sol-gel method and characterized by optical spectroscopy, ellipsometry and XRD. Catalytic activity of prepared films in the Cr(VI) anion photoreduction and in the oxygen electroreduction have been tested. Improvement of photocatalytic activity in comparison with unmodified TiO₂ has been observed for systems with dopant concentration of 1–7 % (depending on the metal). 1 % content for all dopants has been found to be optimum in the process of oxygen electroreduction. Synthesized coverings can be used as effective photocatalysts and sensor elements.