

В.С. Воробец, И.Г. Колбасова, О.В. Линючева, С.В. Карпенко, В.В. Алонцева

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ $\text{TiO}_2\text{-Nd}$

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины
проспект Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина, E-mail: vorobetsvs@i.ua*

Золь-гель методом синтезированы наноструктурные пленки TiO_2 , модифицированного ионами Nd^{3+} . Пленки охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. Электрокаталитическая активность электродов на основе синтезированных образцов исследована на примере реакции электровосстановления кислорода. Увеличение электрокаталитической активности по сравнению с немодифицированным TiO_2 наблюдали для пленок с концентрацией допанта до 3%. Синтезированные пленки могут быть использованы в электрохимических сенсорах для определения O_2 в жидких средах.

Ключевые слова: диоксид титана, ионы неодима Nd^{3+} , электровосстановление кислорода, каталитическая активность

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана, благодаря высокой фотокаталитической активности, широко используется при решении многих экологических и энергетических задач (очистка воды, обеззараживание и очистка воздуха, противотуманные и самоочищающиеся поверхности, преобразование солнечной энергии и др.). Не менее интересными являются электрокаталитические свойства TiO_2 в реакции восстановления кислорода и возможность его использования в сенсорных системах, разработка которых является актуальной на сегодняшний день [1]. Модифицирование пленок TiO_2 наночастицами Ag и Au, а также ионами Co, Ni и Mn повышает электрокаталитическую активность электродов на их основе в процессе электровосстановления кислорода [2, 3]. В данной работе золь-гель методом синтезированы наноструктурные пленки TiO_2 , модифицированного ионами Nd и исследовано влияние структуры модифицированных пленок на их электрокаталитическую активность в процессе электровосстановления O_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанодисперсный диоксид титана TiO_2 синтезировали золь-гель методом из тетраоксида титана TiCl_4 по методике [4]. Для получения TiO_2 , модифицированного ионами неодима Nd^{3+} , в прекурсор вводили NdCl_3 в соответствующих количествах для достижения

содержания неодима 1, 2, 3, 5, 8 и 10 мол. %. Для получения пленок TiO_2 и Nd-TiO_2 прозрачный золь наносили на предварительно подготовленные Ti-подложки и отжигали при температуре 430 ° и 500 °C в течение 30 мин.

Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных образцов изучали с помощью рентгенофазового анализа. Все рентгенограммы были записаны на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (монохроматическое с никелевым фильтром CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при 30 кВ, 20 мА в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}90^\circ$. Для идентификации дифрактограмм использовали базу данных JCPDS. Обработку дифрактограмм проводили с использованием компьютерных программ X-Ray и Match. Размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния) полученных образцов рассчитывали по формуле Шеррера, используя наиболее интенсивный дифракционный пик (101) анатаза.

Электрокаталитическую активность пленок TiO_2 и $\text{Nd}^{3+}\text{-TiO}_2$ в процессе электровосстановления кислорода изучали с помощью вольтамперных зависимостей, которые измеряли в потенциодинамическом режиме с использованием специально разработанного электрохимического стенда на базе ПК, который имел следующие характеристики: измеряемые токи $2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-1} \text{ А}$, скорость развертки потенциала $0.01 \div 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, диапазон изменения потенциала рабочего электрода $-4 \div +4 \text{ В}$. Электрохимические

измерения проводили по трёхэлектродной схеме в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве вспомогательного электрода использовали платину, электродом сравнения служил хлор–серебряный электрод (ХСЭ). Измерения проводили в 0.9 % растворе NaCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура порошков. Рентгенограммы порошков, полученных из прекурсоров пленок TiO₂ и Nd-TiO₂ с содержанием неодима 1, 2, 3, 5, 8 и 10 мол. % и отожженных при 430 °С, представлены на рис. 1. На рентгенограммах образцов, отожженных при 430 °С присутствуют только рефлексы, характерные для кристаллической фазы TiO₂ (анатаз) (PDF 21-1272).

Отжиг образцов при температуре 500°С приводит к появлению на их рентгенограммах пика при 2θ = 30.8 °, соответствующего кристаллической модификации TiO₂–брукиту. Отдельных кристаллических фаз соединений Nd на рентгенограммах не отмечено (рис. 1, 2). Они могут находиться в аморфном состоянии, но возможно и вхождение ионов неодима в узлы кристаллической решётки анатаза [5, 6]. Уширение дифракционных пиков свидетельствует о том, что полученные порошки являются нанокристаллическими. Средний размер кристаллитов определяли по уширению наиболее интенсивного пика (101) по уравнению Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где d – средний размер кристаллитов, k – константа ($k = 0.9$); β – полуширина пика; λ и θ – длина волны и угол отражения рентгеновского излучения, соответственно. Полуширину дифракционного пика (101) β определяли как полуширину подгоночной функции Лоренца, описывающей профиль пика. Описание профиля этого дифракционного пика с помощью функции Гаусса было менее удовлетворительным. Рассчитанные по описанной выше методике размеры частиц для образцов TiO₂ и Nd³⁺-TiO₂ с содержанием Nd³⁺ 1, 2, 3, 5, 8 и 10 мол. %, приведены в таблице.

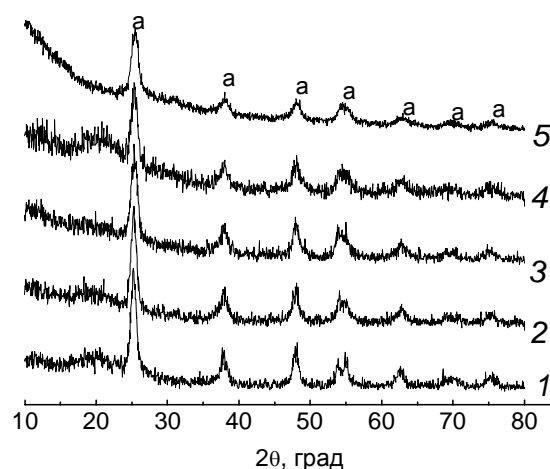


Рис. 1. Рентгенограммы порошков, полученных при температуре 430 °С из прекурсоров пленок с содержанием неодима, мол. %: 1–0; 2–3; 3–5; 4–8; 5–10

Таблица. Влияние допирования ионами Nd³⁺ на структурные и электрокаталитические характеристики TiO₂. T_{отж} = 430 °С

№ п/п	Состав образца	2θ, °	Средний размер кристаллитов $d, \text{Å}$	Потенциал полуволны восстановления O ₂ , E _{1/2} , В	Ширина «электрохимического окна» ΔE, В
1	TiO ₂	25.45	94.77	–0.61	0.17
2	TiO ₂ :1 мол.% Nd	25.44	93.68	–0.54	0.23
3	TiO ₂ :2 мол.% Nd	25.4	90.45	–0.52	0.24
4	TiO ₂ :3 мол.% Nd	25.35	86.15	–0.49	0.29
5	TiO ₂ :5 мол.% Nd	25.3	74.59	–0.59	–
6	TiO ₂ :8 мол.% Nd	25.3	74.41	–	–
7	TiO ₂ :10 мол.% Nd	25.44	66.56	–0.6	–

Как следует из таблицы, при повышении содержания неодима в модифицированных образцах происходит уменьшение размеров частиц, что может быть связано с наличием связей $Nd-O-TiO_2$, препятствующих росту кристаллических зерен [5].

На рентгенограммах образцов $Nd^{3+}-TiO_2$, отожженных при температуре $430\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1), наблюдалось уширение характерных пиков анатаза и их смещение в сторону меньших углов (табл., рис. 2).

На рентгенограммах образцов $Nd^{3+}-TiO_2$ с высоким содержанием неодима ($> 5\%$) наблюдалось гало в области значений $2\theta < 20^\circ$ (рис. 1), обусловленное наличием аморфной фазы TiO_2 и соединений Nd . Степень кристалличности этих образцов составляла 80–85 %.

Это указывает на то, что ионы неодима внедряются в кристаллическую решетку анатаза, хотя разница в значениях ионных радиусов титана ($Ti^{4+} = 0.064\text{ нм}$) и неодима ($Nd^{3+} = 0.11\text{ нм}$) большая. Значения параметров решетки a и c , рассчитанные с помощью

программы X-Ray, возрастают линейно при увеличении содержания неодима в образцах до 5 % (рис. 3), что также указывает на возможность внедрения иона Nd^{3+} в решетку анатаза с образованием твердого раствора. Полученные данные согласуются с данными авторов [5, 6].

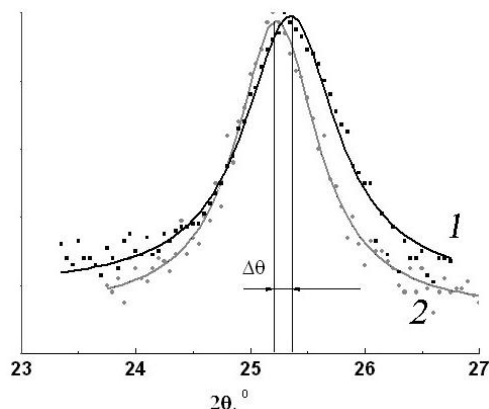


Рис. 2. Разложение пика (101) с помощью функции Лоренца на рентгенограммах плёнок TiO_2 (1) и Nd/TiO_2 (5 % Nd) (2)

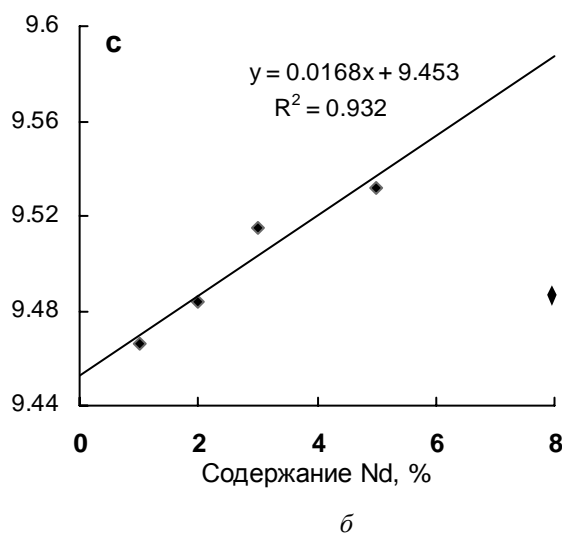
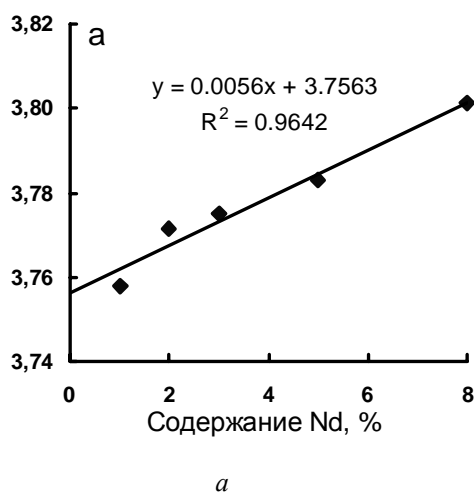


Рис. 3. Зависимость параметров решетки анатаза a (а) и c (б) от содержания неодима в образцах $Nd^{3+}-TiO_2$

Таким образом, порошки, полученные из прекурсоров пленок $Nd^{3+}-TiO_2$ с содержанием ионов Nd^{3+} до 5 мол. % и отожженных при $430\text{ }^\circ\text{C}$, имеют кристаллическую структуру анатаза, в которой часть ионов Ti^{4+} замещена ионами Nd^{3+} и представляют собой сложный оксид состава $Nd_xTi_{(1-x)}O_2$ [6]. При содержании ионов Nd^{3+} более 5 мол. % увеличивается

содержание аморфной фазы. Степень кристалличности таких образцов составляет 80–85 %.

Порошки $Nd^{3+}-TiO_2$, отожженные при $500\text{ }^\circ\text{C}$, содержат смесь кристаллических фаз анатаза и брукита. Повышение количества неодима в образцах способствует превращению анатаза в брукит, содержание которого при

этом увеличивается, а также к уменьшению размеров кристаллов, что согласуется с данными авторов [5, 7].

Электрокаталитические свойства пленок. Электрокаталитические свойства полученных пленок диоксида титана, модифицированного неодимом, изучали в процессе электровосстановления кислорода. Этот процесс лежит в основе работы электрохимических сенсоров O_2 , предназначенных для определения концентрации кислорода в жидких средах.

На поляризационных кривых электродов на основе пленок Nd^{3+} - TiO_2 наблюдали одну полярографическую волну тока при потенциалах 0,45÷–0,85 В (отн. ХСЭ) с предельным током, соответствующим току восстановления кислорода (рис. 4). При потенциалах $E < -1,0$ В на электродах протекала реакция выделения водорода.

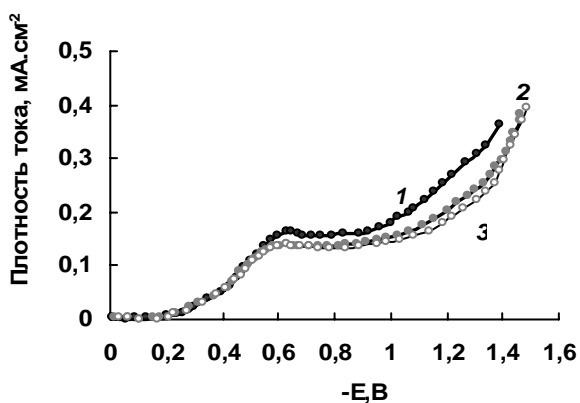


Рис. 4. Поляризационные кривые электровосстановления кислорода на $TiO_2/3\%Nd$ электродах в зависимости от номера цикла: (1 – 2-й цикл; 2, 3 – 3-й и 4-й циклы). Скорость развертки потенциала $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

Важными характеристиками электродов для анализа концентрации растворенного кислорода являются потенциал восстановления кислорода, или потенциал полувольты тока восстановления, $E_{1/2}$, на катодной поляризационной характеристике, а также ширина «электрохимического окна», ΔE , (динамическая область потенциалов, в которой можно анализировать содержание кислорода в растворе). Значение $E_{1/2}$ должно быть минимальным для исключения возможных побочных электрохимических реакций, а значение ΔE – максимальным для достижения высокой чувствительности электрода и

точности измерений. Из рис. 4 следует, что в физиологическом растворе NaCl значение $E_{1/2}$ на электродах с содержанием неодима 3 % равно $E_{1/2} = -0,49$ В (отн. Ag/AgCl электрода сравнения) и является минимальным среди полученных электродов TiO_2/Nd . Динамический диапазон потенциалов восстановления O_2 на этих электродах составлял 0,29 В. Значения $E_{1/2}$ и ΔE для других электродов представлены в таблице.

Из таблицы следует, что модифицирование пленок TiO_2 неодимом (содержание неодима до 3 %) повышает каталитическую активность электродов на их основе в реакции электровосстановления кислорода, что проявляется в уменьшении потенциала полувольты восстановления кислорода и увеличении динамического диапазона электровосстановления O_2 . При более высоком содержании неодима в пленках (> 3 %) электрокаталитическая активность электродов уменьшалась (значения $E_{1/2}$ сдвигались в область более отрицательных значений, на поляризационных кривых не было четко выраженного предельного тока). Это может быть связано с влиянием неактивной аморфной фазы, которая блокирует каталитически активные центры на поверхности TiO_2 -Nd-электродов. Максимальную электрокаталитическую активность проявляли электроды с содержанием неодима, равным 3 %.

Из рис. 5 видно, что при многократном циклировании потенциала поляризационные характеристики практически не изменялись после 3-го цикла (рис. 5, кривые 2, 3). Это свидетельствует о высокой стабильности полученных электродов и возможности их использования для определения концентрации растворенного кислорода.

Из измерений электрохимического шума нами показано, что чувствительность изученных TiO_2 -Nd электродов к кислороду составляла $(4-6)\cdot 10^{-6}$ г/л, что близко к чувствительности Pt-электродов, применяемых в электрохимических сенсорах кислорода, но, в то же время, стабильность электродов на основе TiO_2 -Nd пленок выше, чем Pt-электродов.

Таким образом, электроды на основе TiO_2 -Nd пленок отличаются высокой электрокаталитической активностью и стабильностью в процессе восстановления

кислорода и перспективны для использования в электрохимических сенсорах кислорода.

ВЫВОДЫ

Золь-гель методом синтезированы порошки и пленки TiO₂, модифицированного ионами Nd³⁺. Порошки Nd-TiO₂ с содержанием неодима до 5 мол. % ($t_{\text{отжига}} = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$), представляли собой сложный оксид состава Nd_xTi_(1-x)O₂ с кристаллической структурой анатаза и размером частиц до 10 нм. Пленки Nd-TiO₂ отличались повышенной каталитической активностью в процессе электровосстановления кислорода, что проявлялось в уменьшении потенциала полувольны восстановления кислорода и увеличении динамического диапазона

электровосстановления O₂ в сравнении с пленками немодифицированного диоксида титана. Повышение электрокаталитической активности наблюдали для концентраций ионов неодима до 3 %; последующее повышение содержания допанта приводило к снижению активности образцов, вероятно, вследствие блокирования поверхности неактивными аморфными соединениями. TiO₂-Nd-электроды имели высокую стабильность и воспроизводимость характеристик в процессе электровосстановления O₂ и перспективны для использования в электрохимических сенсорах для определения O₂ в жидких средах.

Синтез та електрокаталітичні властивості наноструктурованих плівок на основі TiO₂-Nd

В.С. Воробець, І.Г. Колбасова, О.В. Лінючева, С.В. Карпенко, В.І. Алонцева

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України
проспект Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна, vorobetsvs@i.ua*

Золь-гель методом синтезовано наноструктурні плівки TiO₂, модифікованого іонами Nd³⁺. Плівки охарактеризовано методом рентгенофазового аналізу. Електрокаталітичну активність електродів на основі синтезованих зразків досліджено на прикладі реакції електровідновлення кисню. Збільшення електрокаталітичної активності у порівнянні з немодифікованим TiO₂ спостерігали для плівок з концентрацією допанта до 3 %. Синтезовані плівки можуть бути використані в електрохімічних сенсорах для визначення O₂ в рідких середовищах.

Ключові слова: діоксид титану, іони неодиму Nd³⁺, електровідновлення кисню, каталітична активність

Synthesis and electrocatalytic properties of nanostructured films based on TiO₂-Nd

V.S. Vorobets, I.G. Kolbasova, O.V. Liniucheva, S.V. Karpenko, V.V. Alontseva

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Academician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine, vorobetsvs@i.ua*

Nanostructured TiO₂ films modified with Nd³⁺-ions have been produced by sol-gel method and characterized by XRD method. Electrocatalytic activity of electrodes based on prepared films in the oxygen electroreduction have been tested. Improvement of electrocatalytic activity in comparison with unmodified TiO₂ has been observed for films with dopant concentrations up to 3 %. Synthesized films can be used in electrochemical sensors for the determination of O₂ in liquid media.

Keywords: titanium dioxide, neodymium ion - Nd³⁺, oxygen electroreduction, catalytic activity

ЛИТЕРАТУРА

1. Колбасов Г.Я., Воробець В.С., Блінкова Л.В. та ін. Електроди на основі нанотрубок TiO_2 для електрохімічного сенсора розчиненого кисню // Сенсорная електроника и микросистемные технологии. – 2012. – Т. 3(9), № 2. – С. 39–42.
2. Келип А.А., Петрик И.С., Довбешко Г.И. и др. Синтез, электро- и фотокаталитические свойства мезопористых пленок диоксида титана, модифицированного ионами 3d металлов (Co, Ni, Mn, Cu) // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, Сер. «Биология, химия». – 2013. – Т. 26(65), № 3. – С. 261–277.
3. Воробець В.С., Мануйлов Є.В., Смірнова Н.П. та ін. Електро- та фотокаталітичні властивості електродів на основі мезопористих плівок $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Ag}$ // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 382–390.
4. Воробець В.С., Колбасов Г.Я., Карпушин Н.А., Обловатная С.Я. Электродокаталитические свойства дисперсного TiO_2 – электрода // Вестник ХНУ им. В.Н. Каразина. Химия. – 2005. – Вып. 12(35), № 648. – С. 137–140.
5. Štengl V., Bakardjieva S., Murafa N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO_2 nanoparticles // Mater. Chem. Phys. – 2009. – V. 114, N 1. – P. 217–226.
6. Xie Y., Yuan Ch. Photocatalytic and photoelectrochemical performance of crystallized titanium dioxide sol with neodymium ion modification // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2005. – V. 80, N 8. – P. 954–963.
7. Nassoko D., Li Y.-F., Li J.-L. et al. Neodymium-doped TiO_2 with anatase and brookite two phases: mechanism for photocatalytic activity enhancement under visible light and the role of electron // Int. J. Photoenergy. – 2012. – V. 2012. – Article ID 716087. – 10 pages.

REFERENCES

1. Kolbasov G.Ya., Vorobets V.S., Blinkova L.V., Karpenko S.V., Oblovatna S.Ya. Electrodes based on TiO_2 nanotubes for electrochemical sensor of dissolved oxygen. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2012. **3(9)**(2): 39. [in Ukrainian].
2. Kelyp O.O., Petrik I.S., Vorobets V.S., Dovbeshko G.I., Smirnova N.P., Kolbasov G.Ya. Synthesis of mesoporous TiO_2 films modified with 3d metal ions (Co, Ni, Mn, Cu) and their electro- and photocatalytic properties. *Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University, "Biology, Chemistry"*. 2013. **26(65)**(3): 261. [in Russian].
3. Vorobets V., Manujlov E., Smirnova N., Gnatyuk Yu., Kolbasov G., Eremenko A. Electro- and photocatalytic properties of electrodes based on mesoporous $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Ag}$ films. *Collection Chemistry, Physics and Surface Technology*. 2008. **14**: 382. [in Ukrainian].
4. Vorobets V.S., Kolbasov G.Ya., Karpushin M.O., Oblovatna S.Ya. Electrocatalytic properties of dispersed TiO_2 -electrode. *V.N. Karazin Kharkiv National University. Bulletin. Chemical issue*. 2005. **12(35)**(648): 137. [in Ukrainian].
5. Štengl V., Bakardjieva S., Murafa N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO_2 nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 2009. **114**(1): 217.
6. Xie Y., Yuan Ch. Photocatalytic and photoelectrochemical performance of crystallized titanium dioxide sol with neodymium ion modification. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2005. **80**(8): 954.
7. Nassoko D., Li Y.-F., Li J.-L., Li X., Yu Y. Neodymium-doped TiO_2 with anatase and brookite two phases: mechanism for photocatalytic activity enhancement under visible light and the role of electron. *Int. J. Photoenergy*. 2012. **2012**(Article ID 716087).

Поступила 17.06.2015, принята 24.11.2015