

УДК 54.057, 544.653.3, 544.478-03, 546.21

**СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРО- И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ 3d МЕТАЛЛОВ (Co, Ni, Mn, Cu)**

*Келип А.А.¹, Петрик И.С.¹, Довбешко Г.И.³, Воробец В.С.², Смирнова Н.П.¹,
Колбасов Г.Я.²*

¹*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина*

²*Институт общей и неорганической химии им. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина*

³*Институт физики НАН Украины, Киев, Украина*

E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

Наноразмерные мезопористые пленки и порошки диоксида титана, модифицированного ионами переходных металлов (Co, Ni, Mn и Cu), синтезированы темплатным золь-гель методом и охарактеризованы методами РСФА, КР- и оптической спектроскопии, исследованы их фотоэлектрохимические свойства. Показано, что допирование ионами Co^{n+} , Ni^{n+} , Mn^{n+} и Cu^{n+} приводит к возрастанию квантового выхода фототока и повышению активности пленок TiO_2 в реакциях электровосстановления кислорода и фотовосстановления ионов $Cr(VI)$, что делает перспективным их применение в сенсорах растворенного кислорода и фотокатализаторах.

Ключевые слова: мезопористые плёнки, анатаз, допирование, переходные металлы, электрокатализ, фотокатализ.

ВВЕДЕНИЕ

Среди полупроводниковых материалов диоксид титана привлекает большое внимание исследователей благодаря его химической стабильности, биологической инертности, низкой токсичности и относительно низкой стоимости. TiO_2 имеет широкий круг применения, а именно: солнечные и топливные элементы, химические источники тока, защитные и оптические покрытия, газовые сенсоры, электрохромные устройства, варисторы, самоочищающиеся поверхности, фотокатализаторы для деструкции токсичных органических соединений и тому подобное. Усилия исследователей направлены на повышение фотокаталитической активности TiO_2 , в частности, путем использования наноразмерных частиц TiO_2 [1], модифицирования ионами или наночастицами металлов [2–5]. Модифицирование переходными металлами улучшает фотокаталитическую активность пленок TiO_2 , в частности, в реакциях фоторазложения красителей [3, 6] и выделения водорода [1, 5]. Реакционная способность допированного TiO_2 является комплексной функцией концентрации допанта, конфигурации его d-электронных оболочек, положения его энергетических уровней в запрещенной зоне, распределения допанта на

поверхности или в объеме образца и критически зависит от метода синтеза нанокompозита и условий его термообработки.

Темплатный золь-гель синтез позволяет получить наноматериалы, в частности, пленочные покрытия, с мезопористой структурой и высокими значениями удельной поверхности [7]. Использование пленок обеспечивает простую процедуру удаления фотокатализатора из отработанной среды (жидкости, газа), а высокое оптическое качество, химическая и механическая стойкость позволяют использовать пленки TiO_2 в качестве функциональных покрытий на поверхности стекла, керамики, мембран.

Целью данной работы был синтез мезопористых пленок диоксида титана, допированного переходными металлами, нанесенных на стеклянные субстраты или титановые пластины, и исследование влияния допанта на их эффективность как катализаторов в процессах фотовосстановления хрома и электровосстановления кислорода, лежащего в основе работы сенсоров кислорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Мезопористые пленки и порошки TiO_2 , $\text{Co}^{n+}/\text{TiO}_2$, $\text{Ni}^{n+}/\text{TiO}_2$, $\text{Mn}^{n+}/\text{TiO}_2$ и $\text{Cu}^{n+}/\text{TiO}_2$ были синтезированы золь-гель методом с использованием $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ и солей металлов $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O . [8]. Неионный амфифильный триблок сополимер Pluronic (P123) использовали как темплатный агент, а ацетилацетон - как комплексообразующий агент. Для замедления реакции поликонденсации в прекурсор добавляли HCl . Молярное соотношение компонентов P123:ацетилацетон: $\text{HCl}:\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ составляло 0,1:1:2:2. Пленки вытягивали на стеклянные, титановые и кремниевые подложки со скоростью 8 см/мин и подвергали ступенчатой термообработке 130°C , 300°C , 400°C на протяжении 16 часов. Порошки, полученные после удаления растворителя из прекурсора, подвергали ступенчатой термообработке при 130°C , 300°C , 450°C , аналогично пленкам.

Оптические спектры пленок и порошков регистрировали при помощи спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35 UV-Vis с интегрирующей сферой Labsphere RSA-PR-20 в диапазоне длин волн 190 – 1100 нм. Рентгенофазовый анализ 5-слойных пленок на кремниевых субстратах проводился при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$). Толщина и показатель преломления пленок измеряли при помощи многоугольного эллипсометра ЛЕФ-3М ($\lambda = 632,8$ нм). Спектры комбинационного рассеяния порошков регистрировались с помощью КР-спектрометра Renishaw in Via Raman Microscope ($\lambda_{\text{возб}}=633$ нм).

Фотоэлектрохимические исследования проводили в интервале длин волн 250–600 нм в кварцевой электрохимической ячейке при облучении образцов ксеноновой лампой высокого давления ДКСШ-500, луч света которой модулировался с частотой 20 Гц, проходил через монохроматор и фокусировался на полупроводниковом электроде.

Электрокаталитическую активность пленок в процессе восстановления кислорода изучали при помощи вольт-амперных зависимостей, которые измеряли в потенциодинамическом режиме с использованием специально разработанного

электрохимического стенда на базе ПК, который имел следующие характеристики: измеряемые токи - $2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-1}$ А, скорость развёрстки потенциала 0,01÷50 мВ/с, диапазон изменения потенциала рабочего электрода -4 ÷ +4 В. Электрохимические измерения проводили по трёхэлектродной схеме в ячейке с разделённым катодным и анодным пространствами. В качестве рабочего электрода использовали плёнки на основе TiO_2 , Co/TiO_2 , Ni/TiO_2 , Mn/TiO_2 , Cu/TiO_2 , нанесённые на титановую подложку. Как вспомогательный электрод использовали платину, электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод (х.с.э.). Измерения проводили в 0,9% растворе NaCl .

Определение фотокаталитической активности плёнок M/TiO_2 проводилось в реакции фотовосстановления ионов Cr(VI) до Cr(III) под действием УФ-облучения. В качестве источника излучения использовали ртутную лампу высокого давления ПРК-1000 (расстояние раствор – лампа составляло 90 см). Концентрация $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и донора электронов Na_2EDTA в исследуемом водном растворе составляла $2 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно. В раствор добавляли HClO_4 , доводя его до значения $\text{pH}=2$. Облучение проводили в термостатированном кварцевом реакторе с водным контуром при постоянной температуре 20°C. Во время облучения раствор интенсивно перемешивался для обогащения кислородом воздуха. Эффективность реакции оценивали по падению интенсивности характерной для ионов Cr(VI) полосы поглощения при $\lambda=350$ нм (спектры регистрировали каждые 20 мин. и рассчитывали константу скорости реакции псевдо-первого порядка).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ допированных TiO_2 плёнок. Рентгенограммы плёнок были получены с многослойных плёнок, нанесённых на кремниевые субстраты и прокалённые до 400°C. На рентгенограммах плёнок присутствуют только рефлексы, характерные для кристаллической фазы анатаза [ID = 71-1168]. Наблюдаемые в дифрактограммах плёнок Mn/TiO_2 и Ni/TiO_2 рефлексы при $2\theta=33,0$, а для Cu/TiO_2 - при $2\theta=28,4$, соответствуют рефлексам кремния, используемого в качестве подложки [ID = 72-1426] (рис. 1). Гало в области $2\theta < 25$, обусловлено тонким слоем оксида кремния на границе раздела «субстрат – плёнка». По ширине пика (101) с использованием формулы Шерера рассчитан средний размер частиц анатаза [9]. Для плёнки TiO_2 он составляет 8 нм, а для Co/TiO_2 , Ni/TiO_2 , Mn/TiO_2 и Cu/TiO_2 (5 % металла-допанта) – 14, 14, 15 и 15 нм, соответственно. Таким образом, добавление ионов переходных металлов в прекурсоры плёнок TiO_2 ускоряет их кристаллизацию, способствует росту кристаллов, аналогично результатам [9]. Отдельной кристаллической фазы оксидов Co , Ni , Mn или Cu на дифрактограммах не наблюдается. Они могут находиться в аморфном состоянии, но возможно и вхождение ионов переходных металлов в узлы кристаллической решётки анатаза благодаря близким значениям ионных радиусов (68 пм для Ti^{4+} и 72 пм, 80 пм, 69 пм, 72 пм для Co^{2+} , Mn^{3+} и Ni^{2+} , Cu^{2+} , соответственно). В случае медьсодержащих плёнок такое включение приводит к смещению пика 101 в дифрактограмме (рис. 1,б).

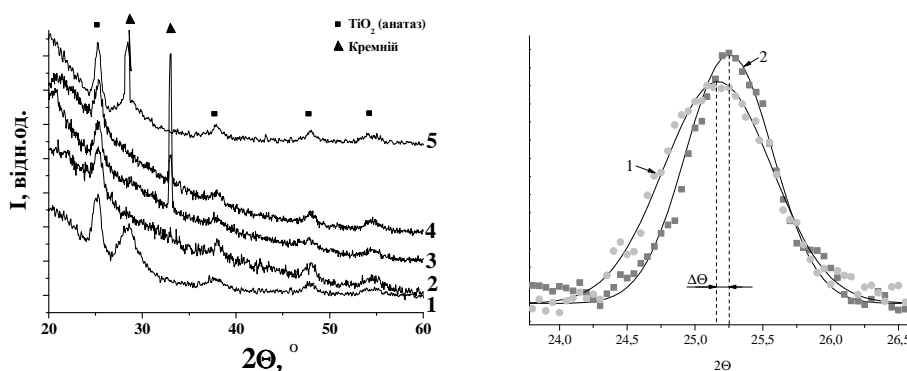


Рис. 1. а) Рентгенограммы плёнок TiO_2 (1), Co/TiO_2 (2), Ni/TiO_2 (3), Mn/TiO_2 (4), Cu/TiO_2 (5), содержащих 5% допанта.

б) Гауссово разложение пика (101) в рентгенограммах многослойных плёнок TiO_2 (1), и Cu/TiO_2 (5,5% Cu) (2).

КР-спектроскопия порошков TiO_2 , $\text{Co}^{n+}/\text{TiO}_2$, $\text{Ni}^{n+}/\text{TiO}_2$, $\text{Mn}^{n+}/\text{TiO}_2$ и $\text{Cu}^{n+}/\text{TiO}_2$. Рамановские спектры порошков TiO_2 и диоксида титана, допированного 5% кобальта, никеля и марганца, которые подвергались термической обработке до 450°C , приведены на рисунке 2. Для недопированного диоксида титана и Cu/TiO_2 наблюдались только моды, характерные для кристаллической решётки анатаза. Согласно теории групп, для анатаза существует 15 оптических мод TiO_2 , среди которых A_{1g} , $2B_{1g}$ и $3E_g$ активны в рамановской спектроскопии, а A_{2u} и $2E_u$ активны в инфракрасном диапазоне [10]. В рамановских спектрах анатаза проявляются шесть мод: A_{1g} (513 cm^{-1}), $2B_{1g}$ (399 и 519 cm^{-1}) и $3E_g$ (144 , 197 и 639 cm^{-1}) [11, 12].

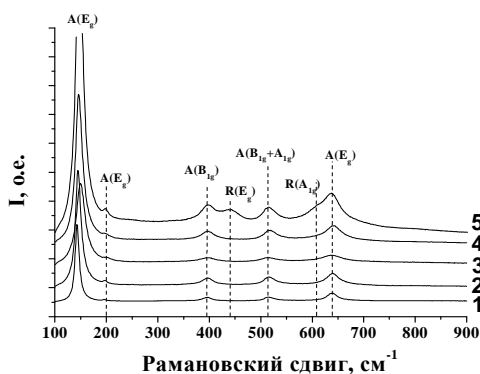


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния порошков TiO_2 (1), $\text{Cu}^{n+}/\text{TiO}_2$ (2), $\text{Co}^{n+}/\text{TiO}_2$ (3), $\text{Ni}^{n+}/\text{TiO}_2$ (4) и $\text{Mn}^{n+}/\text{TiO}_2$ (5) с содержанием допанта 5%.

Для всех образцов, кроме Mn^{n+}/TiO_2 , в спектрах наблюдались только моды анатаза. В спектре образца с содержанием Mn^{n+} присутствуют как моды анатаза, так и рутила. Рутил в рентгенограммах порошков с содержанием 5% Mn^{n+} , прокаленных до $450^\circ C$, не был зарегистрирован, что может быть вызвано его малым количеством, не достаточным для чувствительности прибора. После прокаливания порошков до $650^\circ C$ в рентгенограммах Mn^{n+}/TiO_2 с содержанием 5% была зарегистрирована фаза рутила (41% по отношению к анатазу). Авторами [13] ранее так же было показано, что добавление ионов марганца уменьшает температуру фазового перехода анатаз-рутил.

Оптические свойства синтезированных мезопористых плёнок и порошков. Полученные плёнки - прозрачные, твёрдые, однородные. Методом эллисометрии измерены показатель преломления n и толщина плёнок d (табл. 1). Плёнка TiO_2 имеет показатель преломления 1,87 и толщину 64 нм. В случае объёмного материала показатель преломления имеет значение 2,55. Меньшее значение показателя преломления полученных плёнок обусловлено вкладом воздуха ($n=1$) в развитой структуре пор в эффективный показатель преломления системы « TiO_2 -воздух» [9]. Изменение толщины плёнок может быть обусловлено незначительным изменением вязкости раствора при добавлении водного раствора солей переходных металлов, а также особенностями структурообразования во время прокаливания плёнок.

Таблица 1
Толщина и оптические параметры плёнок M/TiO_2 , где M - Co, Ni, Mn, Cu, прокалённых до $400^\circ C$

Образец	Показатель преломления плёнки, n	Толщина плёнки, d , нм	Размер кристаллов анатаза, нм
TiO_2	1,87	60	8
5% Co/ TiO_2	1,92	95	14
5% Ni/ TiO_2	1,88	108	14
5% Mn/ TiO_2	1,87	100	15
5% Cu/ TiO_2	1,94	60	15

Значительное влияние на оптические свойства плёнок имеет размер молекул темплатного агента. Так, прозрачные плёнки высокого качества были получены при использовании P123 с молекулярной массой 5800 г/моль. При использовании F68 с молекулярной массой 8400 на поверхности плёнок наблюдаются дефекты поверхности в форме колец размером 0,2–0,8 мм, обусловленные особенностями выгорания сравнительно больших молекул темплата. Такие дефекты приводят к большему рассеянию света, что понижает их оптические качества.

На рис. 3 представлены спектры пропускания плёнок, нанесённых на кварцевые субстраты. Синтезированные плёнки после прокаливания при $400^\circ C$ имели высокое оптическое качество. Это подтверждается оптическими спектрами пропускания

плёнок, представленными на рисунке. Все плёнки были прозрачными в широком спектральном диапазоне ($350 < \lambda < 1000$ нм) с пропусканием в этой области 90–95%. Как видно из рис. 3, допирование диоксида титана (до 5%) каждым из переходных металлов приводит к смещению края поглощения плёнок в длинноволновую область, что может свидетельствовать об уменьшении ширины запрещённой зоны E_g образцов вследствие формирования дополнительных энергетических уровней ионами переходных металлов между валентной зоной и зоной проводимости TiO_2 [2, 14, 15].

Из рис. 3 видно, что плёнки диоксида титана характеризуются низким значением коэффициента поглощения в видимой области спектра. Резкий всплеск поглощения образцов наблюдается при $\lambda < 350$ нм, что отвечает значениям энергии, достаточной для возбуждения межзонных переходов в полупроводнике.

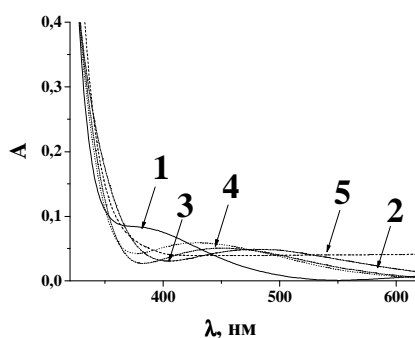


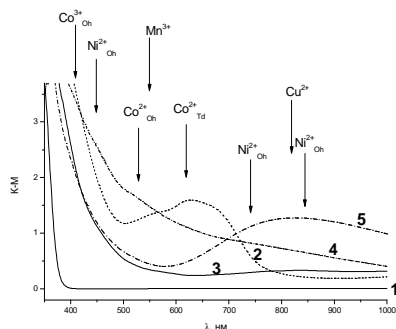
Рис. 3. Оптические спектры поглощения мезопористых плёнок, нанесённых на кварцевый субстрат: диоксида титана (1) и TiO_2 , допированного 5% кобальта (2), никеля (3), марганца (4) и меди (5).

Спектры диффузного отражения порошков, полученных из прекурсоров после постадийного прокаливания до 450°C , приведены на рисунке 4. Полоса поглощения в УФ-диапазоне (до ≈ 380 нм) может быть отнесена к переходам из валентной зоны в зону проводимости диоксида титана, что отвечает переходам между уровнями $\text{Ti } 3d$ и $\text{O } 2p$ [15, 16]. Для всех порошков, допированных ионами переходных металлов, наблюдается значительный батохромный сдвиг края полосы поглощения. Это может быть обусловлено тем, что перенос заряда с O^{2-} на ион металла-допанта в M/TiO_2 накладывается или смешан с переносом электрона с O^{2-} на Ti^{4+} [17]. То есть, происходит индуцированное ионами переходных металлов образование дополнительных энергетических уровней в запрещённой зоне TiO_2 и уменьшение значения E_g [4, 9, 2, 18]. Подобные энергетические изменения в ряде случаев (при невысоких концентрациях допантов) позволяют увеличить чувствительность фотокатализатора к видимой области спектра [18].

В спектрах диффузного отражения кобальтсодержащих порошков диоксида титана наблюдаются полосы поглощения в области 650–800 нм ($\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$), 450–550 нм (Co^{2+}) и 350–440 нм (Co^{3+}), соответствующие d-d переходам в ионах кобальта в октаэдрической и тетраэдрической координации [18, 19]. Полоса поглощения в

области 350–440 нм для них накладывается на полосу собственного поглощения диоксида титана. Согласно [20] наличие в видимой области полосы при 600–670 нм ($\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$), наряду с полосами поглощения, характерными для $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ и $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$, указывает на присутствие в образцах шпинели Co_3O_4 . Данный d-переход характеризуется высокой экстинкцией, что позволяет выделить это состояние кобальта среди других даже в случае его малого количества [20].

а)



б)

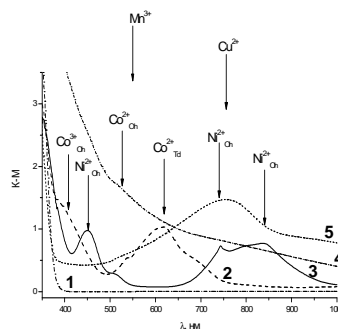


Рис. 4. а) Спектры диффузного отражения порошков диоксида титана (1) и TiO_2 , допированного 5% кобальта (2), никеля (3), марганца (4) и меди (5), прокаленных до 450°C ;

б) Спектры диффузного отражения порошков диоксида титана (1) и TiO_2 , допированного 5% кобальта (2), никеля (3), марганца (4) и меди (5), прокаленных до 650°C

В оптических спектрах Ni^{2+} может давать полосы в области 410 и 730 нм, соответствующие октаэдрическому окружению ионов никеля, и в области 525 и 650 нм, отвечающие тетраэдрическому окружению ионов Ni^{2+} [21]. Обнаружить полосу поглощения $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$, лежащую в области 400–450 нм, для образцов, прокаленных при 450°C , затруднительно, поскольку в данной части спектра находится край собственной полосы поглощения диоксида титана. Однако для образца, прокаленного при 650°C , наблюдалась отчетливая полоса с максимумом при 450 нм и дублет в области 750–850 нм. Для оксида никеля NiO характерны 3 основные полосы поглощения – 407, 671 и 741 нм. В спектрах диффузного отражения образца 5% Ni/TiO_2 (650°C). Данные полосы смещены в сторону длинных волн (450, 743 и 837 нм, соответственно), что может быть связано с искажением октаэдрического окружения при формировании титаната никеля.

В спектрах диффузного отражения марганецсодержащих образцов при увеличении количества марганецсодержащей фазы до 5% появляется плечо в области 550 нм, соответствующее переходу в ионах Mn^{3+} в октаэдрическом

окружении с 5E_g на ${}^5T_{2g}$ [19, 22]. Полосы поглощения, характерные для ионов Mn^{2+}_{Oh} и Mn^{4+}_{Oh} , находятся в коротковолновой области (до 450 нм) и накладываются на полосу собственного поглощения диоксида титана.

В спектрах диффузного отражения порошков Cu^{2+}/TiO_2 наблюдалась широкая бесструктурная полоса поглощения с максимумом в области 800 нм, что может свидетельствовать о наличии комплекса меди(II) с тетраэдрической или близкой к ней искаженной структурой. Двухвалентный ион меди ($3d^9$) является типичным представителем стехиометрически подвижного иона. Этой конфигурации принадлежит только один терм 2D , который в кубическом поле расщепляется на два терма 2T_2 и 2E . В тетраэдрическом поле нижним уровнем является первый терм, в октаэдрическом — второй. Наблюдаемый пик можно связать с переходом ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ [18, 23].

Фотоэлектрохимические характеристики. Значение ширины запрещенной зоны для TiO_2 - и M^{n+}/TiO_2 - электродов, полученных нанесением пленок M^{n+}/TiO_2 на Ti подложки, определяли из спектральных зависимостей фототока по методике [24]. Для этого спектры фототоков перестраивали в координатах $(\eta \cdot hv)^{1/2} = f(hv - E_g)$ для непрямых разрешенных фотопереходов в TiO_2 , где η – квантовый выход, $h\nu$ - энергия кванта света [24]. Далее экстраполяцией прямолинейных участков полученных кривых к пересечению с осью абсцисс в длинноволновой части спектра определялось значение ширины запрещенной зоны (рис. 5).

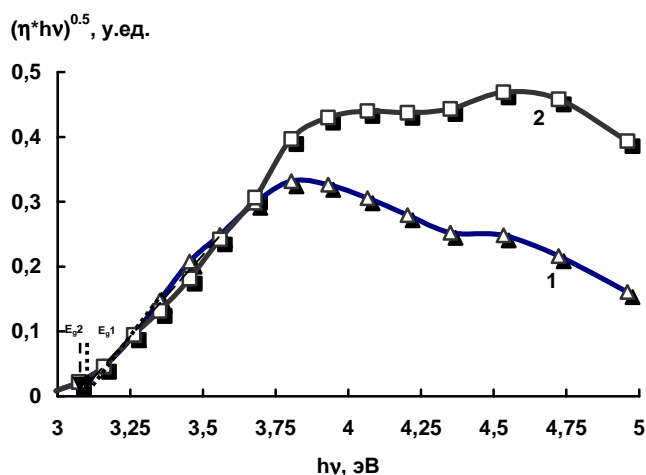


Рис. 5. Зависимости $(hv \cdot \eta)^{1/2} = f(hv)$ для определения значения ширины запрещенной зоны E_g электродов 1 – TiO_2 , 2 – 1% Ni/TiO_2 .

Для определения потенциала плоских зон строили зависимость фототока от потенциала при определенной длине волны, соответствующей максимуму фототока на спектральной зависимости. Экстраполяцией прямой к пересечению с осью абсцисс определяли потенциал плоских зон $E_{пз}$ (рис. 6).

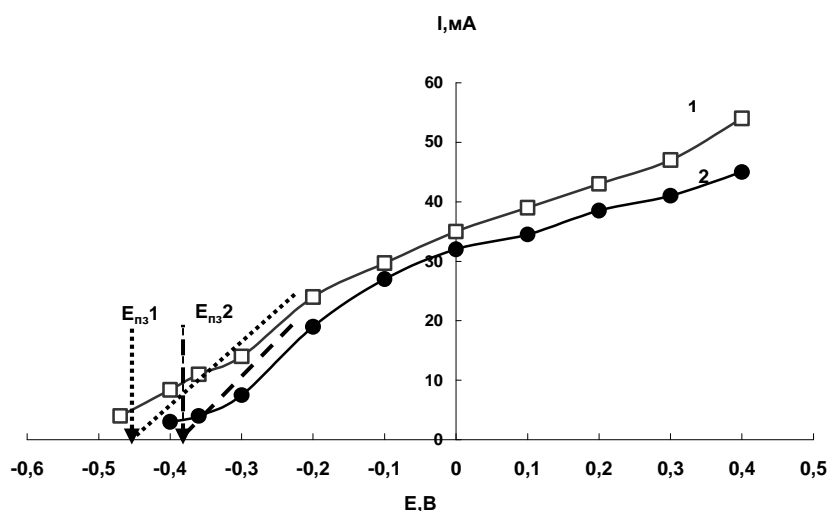


Рис. 6. Определение значений потенциала плоских зон $E_{плз}$ электродов: 1 – Co/TiO_2 , 2 – TiO_2 .

Потенциал плоских зон ($E_{плз}$), определенный из фотоэлектрохимических измерений (Таблица 2), составлял $-0,64$ В относительно НВЭ для пленок TiO_2 , легирование полупроводника ионами 3-d металлов ($M^{n+} < 1\%$), приводило к сдвигу $E_{плз}$ в анодную сторону для $Co^{2+/3+}$ и Cu^{2+} , и в катодную сторону для Mn^{3+} . При более высоком содержании легирующего металла ($M^{n+} \sim 5\%$) наблюдали сдвиг $E_{плз}$ в анодную сторону для Mn^{3+} и Cu^{2+} , а для Ni^{2+} и $Co^{2+/3+}$ – в катодную.

Таблица 2

Электрохимические характеристики и электрокаталитическая активность M/TiO_2 пленок

Образец	$E_{плз}$, эВ отн. н.в.э.	Квантовый выход фототока η , отн. ед.	E_g , эВ	$E_{1/2}$, В
TiO_2	$-0,64$	1,00	3,09	$-0,80$
1% Ni / TiO_2	$-0,64$	1,66	3,07	$-0,68$
5% Ni/ TiO_2	$-0,67$	1,14	2,95	$-0,98$
1% Co/ TiO_2	$-0,58$	1,07	3,07	$-0,74$
5% Co/ TiO_2	$-1,02$	0,28	2,97	$-0,89$
1% Mn / TiO_2	$-0,70$	2,80	3,08	$-0,74$
5% Mn/ TiO_2	$-0,62$	0,93	2,88	$-0,82$
1% Cu/ TiO_2	$-0,52$	1,03	3,08	$-0,77$
5% Cu/ TiO_2	$-0,37$	1,14	3,07	$-1,00$

Поскольку потенциал плоских зон определяет положение уровня Ферми для полупроводникового электрода, который для наноразмерного TiO_2 может быть расположен вблизи дна зоны проводимости [24], с учетом полученных нами значений $E_{\text{пл}}$ и E_g была построена диаграмма электронных уровней пленок TiO_2 , легированных $\text{Co}^{2+/3+}$, Ni^{2+} , Mn^{3+} и Cu^{2+} (рис. 7). Квантовый выход фототока для всех 1% $\text{M}^{\text{n+}}/\text{TiO}_2$ электродов выше, чем для исходного TiO_2 , что свидетельствует об улучшении эффективности разделения зарядов в допированных $\text{M}^{\text{n+}}$ ионами мезопористых пленках TiO_2 [24].

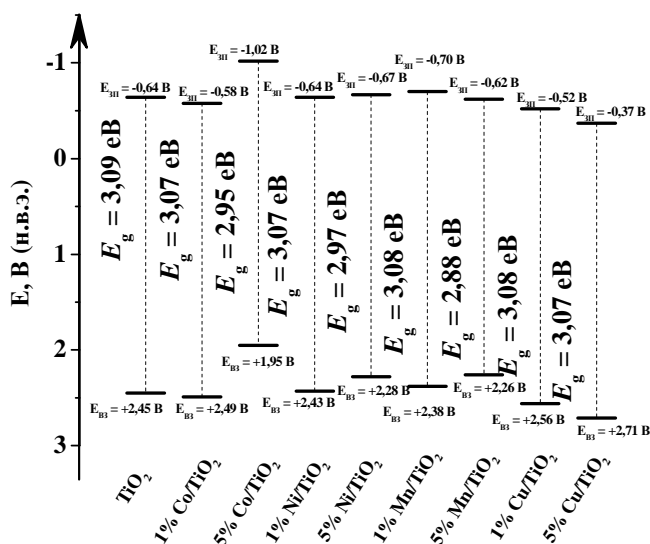


Рис. 7. Диаграмма электронных уровней для пленок TiO_2 , допированного ионами $\text{Co}^{2+/3+}$, Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} .

Квантовый выход фототока для пленок M/TiO_2 с невысоким содержанием легирующего металла (до 1%), выше, чем у нелегированного TiO_2 . Повышение эффективности фототока электродов, легированных металлами, свидетельствует о том, что добавление ионов $\text{M}^{\text{n+}}$ способствует улучшению разделения зарядов в мезопористых TiO_2 пленках и облегчает процессы переноса заряда на межфазной границе раздела. Это происходит за счет образования примесных электронных уровней 3d-металлов в запрещенной зоне диоксида титана, которые выступают в качестве ловушек заряда и замедляют рекомбинационные процессы.

Увеличение содержания $\text{M}^{\text{n+}}$ приводит к смещению в катодную сторону $E_{\text{пл}}$ наряду с небольшим уменьшением ширины запрещенной зоны E_g . Наиболее значительные изменения значения потенциала плоских зон наблюдались для медьсодержащих образцов, вследствие вхождения ионов меди в структуру анатаза, а также для 5% Co/ TiO_2 системы, что связано с формированием фазы шпинели

Co_3O_4 в которой сосуществуют два валентных состояния кобальта [25]. Поскольку положение зоны проводимости определяет восстановительную способность оксидов, можно прогнозировать повышение их каталитической активности в процессах восстановления, в частности, реакции электровосстановления кислорода.

Потенциал зоны проводимости ($E_{\text{зп}}$) составил $-0,64$ В для TiO_2 пленки, допирование ионами 3d-металлов приводит к анодному сдвигу $E_{\text{зп}}$ для $\text{Co}^{2+/3+}$ и Cu^{2+} , и к катодному – для Ni^{2+} -содержащих пленок. Учитывая тот факт, что положение уровня зоны проводимости определяет восстановительную способность фотогенерированных электронов, можно прогнозировать усиление каталитической активности М/ TiO_2 систем в процессах фотовосстановления. М/ TiO_2 -электроды (М – Co, Ni, Mn, Cu) с низким содержанием допанта обладают высокой эффективностью в процессе электрокаталитического восстановления растворенного кислорода.

Электрокаталитические свойства. Исследованы вольтамперные зависимости полученных электродов в диапазоне потенциалов $0 \div -1,5$ В. В физиологическом растворе NaCl при потенциалах $-0,5 \div -0,9$ В (отн. х.с.э) на поляризационных кривых электродов TiO_2 , допированных Co (1-5%), Ni (1-5%), Mn (1-5%) и Cu (1-5%), наблюдается одна волна тока, соответствующая току восстановления кислорода. Введение небольших количеств допанта (~1%) в пленки TiO_2 приводит к повышению их каталитической активности, что проявляется в уменьшении потенциала полуволны восстановления O_2 по сравнению с немодифицированными образцами (рис. 8).

При более высоком содержании легирующих добавок (>5%) каталитическая активность электродов ухудшается (потенциал полуволны восстановления кислорода смещен в катодную сторону по сравнению с TiO_2 электродами). Механизм восстановления кислорода на исследуемых электродах определяется смешанной кинетикой.

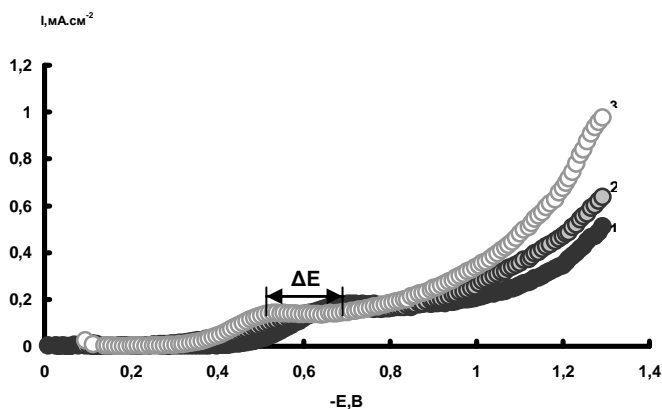


Рис. 8. Поляризационные кривые восстановления кислорода в 0,9% NaCl на электродах: 1 – TiO_2 ; 2 – TiO_2/Ni (1%); 3 – TiO_2/Co (1%). $\nu=10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$.

Нами показано, что в области потенциалов ($-0,5 \div -0,9$ В) В ток восстановления кислорода является предельным диффузионным током. Для доказательства этого была исследована зависимость максимума плотности предельного тока I , при потенциалах, соответствующих области предельного тока ΔE (рис. 8), от скорости развертки потенциала V . Получено, что эта зависимость прямолинейна в координатах $I = f(\sqrt{V})$ (рис. 9), что, согласно законам диффузионной кинетики, подтверждает диффузионный контроль процесса восстановления кислорода (лимитирующей стадией процесса восстановления O_2 является его диффузия к поверхности электрода).

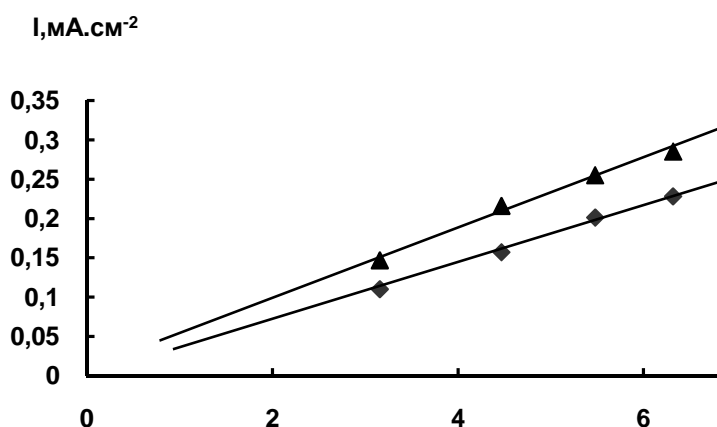


Рис. 9. Зависимость плотности тока восстановления кислорода I от скорости развертки потенциала \sqrt{V} для электродов: 1 – $TiO_2-Co(1\%)$; 2 – $TiO_2-Ni(1\%)$.

Электроды M/TiO_2 ($M - Co, Ni, Mn, Cu$) с низким содержанием легирующих добавок обладают высокой эффективностью в процессе электровосстановления растворенного кислорода. Эти результаты могут быть использованы при разработке сенсоров растворенного кислорода [26].

Фотокаталитическая активность. Плёнки TiO_2 и M/TiO_2 тестировали в процессе фотовосстановления $Cr(VI)$ до $Cr(III)$ в водном растворе $K_2Cr_2O_7$ в присутствии Na_2EDTA при $pH=2$. При УФ-облучении фотокаталитической системы наблюдается постепенное уменьшение интенсивности пика поглощения при 350 нм, который отвечает $Cr(VI)$, и возникновение новой полосы при 600 нм с постепенным увеличением её интенсивности, что свидетельствует о появлении в растворе $Cr(III)$ [27].

Синтезированные плёнки диоксида титана проявляли большую фотокаталитическую активность по сравнению с плёнками, полученными на основе коммерческих порошков TiO_2 Degussa P25 (рис. 10). Как было установлено в [28] фотокаталитическая активность в реакции восстановления $Cr(VI)$ до $Cr(III)$ в кислой

среде в присутствии Na_2EDTA для мезопористых плёнок TiO_2 в сравнении с плёнками, полученными без добавления темплата, также увеличивается с возрастанием удельной поверхности образцов: степень превращения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, рассчитанная для мезопористых TiO_2 -плёнок, в 4 раза больше, чем у аналогичных непористых образцов.

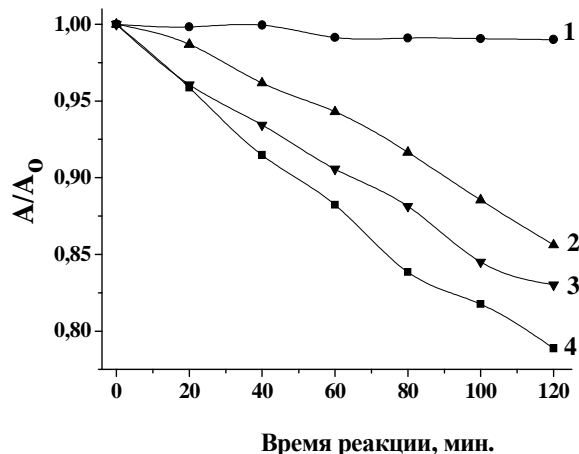


Рис. 10. Уменьшение концентрации Cr(VI) при адсорбции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на TiO_2 -плёнке без облучения (1), при облучении раствора без плёнки (2), при фотокатализе с плёнкой TiO_2 Degussa P25 (3) и синтезованной мезопористой плёнкой TiO_2 (4).

Исследована зависимость степени разложения бихромат-аниона на протяжении двух часов облучения, а также зависимость константы скорости фотокаталитической реакции от содержания металла-модификатора (табл. 3). Все модифицированные образцы проявили более высокую фотокаталитическую активность в сравнении с немодифицированным TiO_2 . Как видно из табл. 3, для пленок Co/TiO_2 и Mn/TiO_2 оптимальная концентрация составляет 1%, а для Ni/TiO_2 и Cu/TiO_2 – 5%. При дальнейшем увеличении концентрации металла-модификатора наблюдается ухудшение фотокаталитической активности, что может быть обусловлено образованием новых менее активных металлсодержащих фаз (титанатов, оксидов металлов) и уменьшением доступа света к диоксиду титана.

Таблица 3

Константы скорости ($k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$) фотовосстановления бихромат-ионов в присутствии плёнок TiO_2 и M/TiO_2 (M – Co, Ni, Mn, Cu)

Образец	Концентрация допанта				
	0%	1%	3%	5%	7%
Co/TiO ₂	3,3	4,4	4,1	4,4	3,8
Ni/TiO ₂		4,6	4,7	5,2	3,8
Mn/TiO ₂		4,5	4,2	3,5	3,6
Cu/TiO ₂		5,8	6,3	6,7	5,8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки TiO_2 , модифицированного ионами $\text{Co}^{2+/3+}$, Ni^{2+} , Mn^{3+} и Cu^{2+} , синтезированные темплатным золь-гель методом, имеют высокое оптическое качество. TiO_2 в них имеет кристаллическую структуру анатаза с размером кристаллов ~8 нм. Ионы-модификаторы при малых концентрациях могут встраиваться в кристаллическую решетку TiO_2 , а при увеличении концентрации допанта образовывать кластеры аморфных оксидов. Присутствие Mn^{3+} сдвигает температуру фазового перехода анатаз-рутил, таким образом, диоксид титана в образцах $\text{Mn}^{3+}/\text{TiO}_2$, находится в двух кристаллических модификациях: анатаз и рутил, в то время как в остальных образцах он имеет только модификацию анатаза.

Электроды, полученные нанесением пленок M/TiO_2 (с оптимальным процентным соотношением допанта 1%) на титановые пластины, характеризуются понижением потенциала электровосстановления кислорода в сравнении с TiO_2 , благодаря чему могут использоваться в сенсорах для определения концентрации кислорода в жидкой среде. Синтезированные мезопористые пленки проявляют фотокаталитическую активность в реакции фотовосстановления ионов Cr(VI) до ионов Cr(III) . Пленки, модифицированные ионами 3d-металлов, характеризуются более высокой фотокаталитической активностью в сравнении с чистым TiO_2 , благодаря более эффективному разделению фотогенерированных зарядов.

Список литературы

1. Zhu J. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production / J. Zhu, M. Zach // *Cur. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 14. – P. 260–269.
2. Choi V. W. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics / V.W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 13669–13679.
3. Kiriakidou F. The effect of operational parameters and TiO_2 -doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes / F. Kiriakidou, D. I. Kondarides, X.E. Verykios // *Catal. Today.* – 1999. – Vol. 54. – P. 119–130.
4. Umabayashi T. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO_2 based on band calculations / T. Umabayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2002. – Vol. 63. – P. 1909–1920.
5. Sreethawong T. Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO_2 supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template / T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2005. – Vol. 30. – P. 1053–1062.

6. Yao M. Photocatalytic activities of ion doped TiO₂ thin films when prepared on different substrates / M. Yao, J. Chen, C. Zhao, Y. Chen // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517. – P. 5994–5999.
7. Smirnova N. Sol-gel processed functional nanosized TiO₂ and SiO₂-based films for photocatalysts and other applications / N. Smirnova, A. Eremenko, V. Gayvoronskij et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 32 – P. 357–362.
8. Єременко Г.М. Синтез та властивості пористих наноструктурних плівок, активних в екологічному фотокаталізі / Г.М. Єременко, Н.П. Смірнова, І.С. Петрик та ін. // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*.– 2004.– Т. 2, №2. – С. 477-488.
9. Rocquefelte X. 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 / X. Rocquefelte, F. Goubin, H.-J.Koo, et al. // *Inorg. Chem.* – 2004. – Vol. 43. – P. 2246–2251.
10. Kment S. Notes on the photo-induced characteristics of transition metal-doped and undoped titanium dioxide thin films / S. Kment, H. Kmentova, P. Kluson, et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*.– 2010.–Vol. 348.– P.198–205.
11. Hearne G.R. Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO₂: a Raman spectroscopy study at high pressure / G.R.Hearne, J.Zhao, A.M.Dawe, et al. // *Phys. Rev.* –2004.– B70.–134102–134112.
12. Sekiya T. Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure / T. Sekiya, S.Ohta, S.Kamei, et al. // *J. Phys. Chem. Solids*.– 2001.–Vol. 62.–P. 717–721.
13. Xu J.P. Effect of manganese ions concentration on the anatase–rutile phase transformation of TiO₂ films / J.P. Xu, S.B. Shi, L. Li, et al. // *J. Phys. Chem. Solids*.- 2009. – Vol. 70. – P. 511–515.
14. Dong Y.L. Electronic surface state of TiO₂ electrode doped with transition metals, studied with cluster model and DV-X α method / Y.L. Dong, J.L. Won, S. Jae Sung, et al. // *Comput. Mater. Sci.*– 2004.– Vol. 30. –P. 383–388.
15. Kelyp O.O. Sol-gel synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ modified with transition metal ions (Co, Ni, Mn, Cu) / O.O. Kelyp, I.S. Petrik, V.S. Vorobets, et al. // *Хімія, фізика та технологія поверхні*.– 2013. – Т. 4. № 1. – С. 105–112.
16. Gomathi Devi L. Enhanced photocatalytic activity of transition metal ions Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ doped polycrystalline titania for the degradation of Aniline Blue under UV/solar light / L. Gomathi Devi, Nagaraju Kottam, B. Narasimha Murthy, S. Girish Kumar // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 2010. – Vol. 328. – P. 44–52.
17. Dawson A. Semiconductor-metal nanocomposites. Photoinduced fusion and photocatalysis of gold-capped TiO₂ (TiO₂/gold) nanoparticles / A. Dawson, P.V. Kamat // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105. – P. 960 – 966.
18. Олексенко Л.П. Со-вмісні системи на основі цеолітів ZSM-5, еріоніту, Al₂O₃ та SiO₂ в окисненні СО / Л.П. Олексенко, Л.В. Луценко. // *Хімія фізика та технологія поверхні*.– 2004.–Вип. 10.– С.132-136..
19. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х частях. Часть 2. / Э. Ливер. – М.: Мир, 1987. – 120 с.
20. Косова Н.В. Использование механической активации при создании перезаряжаемых литиевых аккумуляторов. / Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина, В.Ф. Ануфриенко, и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*.– 2002.– №10.– С.127–133.
21. Roy Sutapa. Optical properties of Ni²⁺-doped silica and silicate gel monoliths / Sutapa Roy, Dibyendu Ganguli // *Journal of Non-Crystalline Solids*.– 1992.– Vol.151.– P.203–208.
22. Sjoerd Kijlstra W. Characterization of Al₂O₃-Supported Manganese Oxides by Electron Spin Resonance and Diffuse Reflectance Spectroscopy / W. Sjoerd Kijlstra, Eduard K. Poels, Alfred Blik, et al. // *J. Phys. Chem.*– 1997.–Vol. 101.–P. 309-316.
23. Безматерных Л.Н. Оптическое поглощение метабората меди CuB₂O₄ / Л.Н. Безматерных, А.М. Поцелуйко, Е.А. Ерлыкова, И.С. Эдельман // *Физика твердого тела*. – 2001.– Т. 43, №2. – С. 127–133.
24. Smirnova N. Photoelectrochemical characterization and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂/ZrO₂ films / N.Smirnova, Yu. Gnatyuk, A.Eremenko, et al. // *Int. J. Photoenergy*. – 2006. – Vol. 8. – P. 1–6.
25. Петрик І.С. Синтез мезопористих нанорозмірних плівок TiO₂/Cu²⁺ та їх фотокаталітична активність в реакції відновлення йонів Cr(VI) / І.С. Петрик, Н.П. Смірнова, А.М. Єременко, та ін. // *Фізика і хімія твердого тіла*.– 2012. – Т. 13, №2.– С. 242-246.

26. Колбасов Г.Я. Сенсор для измерения концентрации кислорода в малых объемах биологических жидкостей / Г.Я. Колбасов, В.С. Воробец, Л.В. Блинкова // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. – 2011. – Т.2(8), №2. – С.52–55.
27. Botta S. Photocatalytic properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ semiconductors prepared by sol-gel technique / S. Botta, J. Navio, M. Hidalgo, et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem.–1999. –Vol. 129.– P. 89–95
28. Smirnova N. Sol-gel processed functional nanosized TiO₂ and SiO₂-based films for photocatalysts and other applications / N. Smirnova, A. Eremenko, V. Gayvoronskij, et al. // J. Sol-Gel Sci. and Technology – 2004.–Vol. 32.– P. 357–362.

Келип О.О. Синтез, електро- та фотокаталітичні властивості мезопористих плівок діоксиду титану, модифікованого іонами 3d металів (Co, Ni, Mn, Cu) / О.О. Келип, І.С. Петрик, Г.І. Довбешко, В.С. Воробець, Н.П. Смирнова, Г.Я. Колбасов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 261-277.

Нанорозмірні мезопористі плівки і порошки TiO₂, модифікованого іонами перехідних металів (Co, Ni, Mn і Cu), синтезовані темплатним золь-гель методом та охарактеризовані методами РСФА, КР- і оптичної спектроскопії, досліджені їх фотоелектрохімічні властивості. Показано, що допування іонами Coⁿ⁺, Niⁿ⁺, Mnⁿ⁺ і Cuⁿ⁺ приводить до зростання квантового виходу фотоструму та підвищення активності TiO₂ плівок у реакціях електровідновлення кисню і фотовідновлення іонів Cr(VI), що вказує на перспективність їх застосування у сенсорах розчиненого кисню і фотокаталізаторах.

Ключові слова: мезопористі плівки, анатаз, допування, перехідні метали, електрокаталіз, фотокаталіз.

SYNTHESIS OF MESOPOROUS TiO₂ FILMS MODIFIED WITH 3d METAL IONS (Co, Ni, Mn, Cu) AND THEIR ELECTRO- AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

O.O. Kelyp¹, I.S. Petrik¹, V.S. Vorobets², G.I. Dovbeshko³, N.P. Smirnova¹, G.Ya. Kolbasov²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

²*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

³*Institute of Physic of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

Mesoporous nanosized titania films and powders modified with Co²⁺, Ni²⁺, Mn³⁺ and Cu²⁺ ions have been produced by templated sol-gel method and characterized by optical spectroscopy, XRD, and BET surface area measurements. Catalytic activity of prepared films in the Cr(VI) anion photoreduction and in the oxygen electroreduction have been tested. After calcinations at 400 °C, XRD patterns showed the anatase nanocrystalline phase formation (8–20 nm). The characteristic bands of Co²⁺ and Co³⁺ in octahedral and tetrahedral oxygen environment registered in diffusion reflectance spectra indicated the formation of Co₃O₄ spinel phase; crystallization of M/TiO₂ powders after heat treatment at 650 °C led to an appearance of absorption bands belonging to Ni²⁺ or Mn³⁺ ions in an octahedral environment due to NiTiO₃ and Mn₂O₃ phases formation. Spectral dependences of photocurrent were measured for the TiO₂ and Mⁿ⁺/TiO₂ electrodes produced via coating of Mⁿ⁺/TiO₂ films on Ti substrate to obtain the value of the band gap energy. Photocurrent

quantum yield for all of 1 % M/TiO₂ films is higher than that for undoped TiO₂. The enhancement of photocurrent efficiency of metal doped electrodes indicates that Mⁿ⁺ ions addition is beneficial to promote charge separation within mesoporous TiO₂ film and to improve interfacial charge transfer process due to formation of impurity electron levels of 3d-metals in the band gap of titanium dioxide, acting as traps of charge which retard the recombination process. For M/TiO₂ films, the E_g values decrease with the increase of dopant content. That is probably associated with the formation of new phases. Increase in Mⁿ⁺ content leads to the cathodic shift of the bottom of conduction band ΔE_{cb} along with E_g decrease. The most significant changes of flat band potential values were observed for Cu-doped samples due to Cu²⁺ ions introduction to the anatase structure and for 5 % Co/TiO₂ that probably related to Co₃O₄ species formation with coexistence of two valence states of dopant ions. As the location of the conduction band is a measure of the reduction power of the photogenerated electrons, we can predict the enhancing of catalytic activity in photoreduction processes. M/TiO₂ (M – Co, Ni, Mn, Cu) electrodes with low dopant content possess high efficiency in electrocatalytic reduction of dissolved oxygen. Polarization curves of TiO₂, TiO₂/Ni²⁺, TiO₂/Co^{2+/3+}, TiO₂/Mn³⁺ electrodes contain only one current wave (oxygen reduction current). It means that reaction proceeds without the formation of an intermediate product H₂O₂. The films doped with 1% transition metals showed a higher electrochemical activity, than undoped samples. With increasing of dopant content up to 5% the decreasing of catalytic activity for all 3d-metals was observed.

Photocatalytic activity of TiO₂ and TiO₂/Mⁿ⁺ films has been checked in the processes of Cr(VI) to Cr(III) photoreduction. The films containing 5 w/w % Cu, Mn, Ni, and Co exhibited the higher photoactivity comparing to TiO₂ one. The increase of metal content (>5 %) brought to the gradual decrease in the reaction rate constant. Synthesized covering can be used as effective photocatalysts and sensor elements.

Keywords: mesoporous films, anatase, doping, transition metals, electrocatalysis, photocatalysis.

Поступила в редакцию 19.08.2013 г