

PACS numbers: 73.50.Pz, 78.67.Rb, 81.05.Rm, 82.45.Jn, 82.50.Hr, 82.80.Fk, 82.80.Ms

Фотоактивность и электрокаталитические свойства наноструктурированной поверхности оксидированного титана с углеродными включениями

С. В. Волков, Л. С. Лысюк, В. С. Воробец, Г. Я. Колбасов, В. М. Огенко

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Электрохимическим методом синтезированы пористые структуры TiO_2 с нановключениями соединений углерода, исследованы их спектральные характеристики, установлены повышенная фоточувствительность и каталитическая активность в процессе электровосстановления кислорода.

Електрохімічною методою синтезовано пористі структури TiO_2 з нанокраплинками сполук вуглецю, досліджено їх спектральні характеристики, встановлено підвищену фоточутливість і каталітичну активність в процесі електровідновлення кисню.

Porous structures of TiO_2 with nanoinclusions of carbon compounds are synthesized by the electrochemical method; their spectral characteristics are investigated; increased photosensitivity and catalytic activity during oxygen electroreduction are revealed.

Ключевые слова: оксид титана, наноструктуры углерода, фоточувствительность, электрокатализ.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к мезопористому оксиду титана в значительной степени связан с его фотохимической активностью. Этот нетоксичный полупроводник с шириной запрещённой зоны 3,2 эВ активно окисляет органические соединения до CO_2 и H_2O . Он принадлежит к перспективным фотокатализаторам, которые можно использовать для очистки воды и воздуха от органических токсинов, а также для со-

здания способных к самоочистке антибактериальных покрытий [1]. Одним из эффективных приёмов получения фотокаталитических слоёв является золь-гель-метод осаждения на подложке наночастиц TiO_2 из тетрахлорида титана с последующим отжигом [2]. Активность фотокатализатора на основе TiO_2 определяется главным образом его кристалличностью, фазовым составом, размером частиц, величиной доступной поверхности. Распространённым способом модифицирования TiO_2 является допирование ионами металлов. При этом происходят изменения микроструктуры и оптических свойств оксида титана. Допанты также влияют на динамику носителей заряда, что может приводить к увеличению фотокаталитической активности материала [3].

Целью данной работы, предваряющей дальнейшее изучение полученных электрохимическим методом наноструктурных композиций титан/оксид титана/углерод, является исследование фотоактивности и электрокаталитических характеристик оксидированного титана с нановключениями углерода в порах и на поверхности оксидного слоя.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы три вида материалов на основе титановой фольги, а именно: образец 1 — титан, анодно-оксидированный в сернокислотном электролите в течение 3 час при комнатной температуре, напряжении 20 В; образец 2 — оксидированный титан с нановключениями углерода в порах оксидного слоя; образец 3 — отличался от образца 2 тем, что фрактальные углеродные наноструктуры частично покрывали поверхность оксидного слоя титана. В данной работе углеродные наноструктуры формировались на поверхности титановых электродов в ходе их анодного пассивирования путём электрохимической дегидроциклизации аренов, как описано в [4]. После завершения электрохимической обработки электроды промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

При добавлении в электролит 3–5 масс.% органического соединения класса аренов в пористом оксидном слое появляются электропроводные углеродные включения. Их размеры сопоставимы с диаметром пор, т.е. имеют порядок сотен нанометров. Нанокomпозитные материалы такого рода представлены образцом 2.

Для получения образца 3 некоторое количество ароматического углеводорода (марки «х.ч.», «ч.д.а») вводится в околоанодное пространство электрохимической ячейки над слоем электролита. В диапазоне напряжений 50–70 В на поверхности оксидированного анода наблюдаются локальные искровые разряды, которые инициируют реакцию дегидроциклизации арена, что проявляется в зарождении и дальнейшем разрастании фрактальных углеродных

структур [5]. Толщина образующихся углеродных слоёв возрастает с увеличением приложенного напряжения.

Геометрическое строение образцов исследовано методом сканирующей электронной микроскопии (ULTRA 55).

Состав поверхностного слоя материалов проанализирован методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС MX7304A, производства АО «SELMI», г. Сумы, Украина).

Электрокаталитическую активность материалов в процессе восстановления кислорода изучали по вольт-амперным зависимостям, измерявшимся в потенциодинамическом режиме с использованием электрохимического стенда на базе ПК, имеющего такие характеристики: измеряемые токи $2 \cdot 10^{-9}$ – 10^{-1} А, скорость развёртки потенциала 0,01–50 мВ·с⁻¹, диапазон изменения потенциала рабочего электрода –4–+4 В. Электрохимические измерения выполняли по трёх-электродной схеме в ячейке с разделёнными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочего электрода использовали полученные плёнки TiO₂ на титановой подложке. Как вспомогательный электрод использовали платину, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Измерения выполняли в 0,9% растворе NaCl.

Фоточувствительность электродов определяли по спектрам фото-электрохимического тока в интервале длин волн 250–600 нм. Исследования выполняли в кварцевой электрохимической ячейке при освещении образцов ксеноновой лампой высокого давления ДКСШ-500, свет модулировался с частотой 20 Гц, проходил через монохроматор и фокусировался на полупроводниковом электроде.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 1 показаны особенности пористой структуры поверхностного слоя оксидированного титана. Видно, что диаметр, пронизывающих оксидную плёнку тонких пор, варьируется в диапазоне 100–300 нм. Рельефная внешняя поверхность оксидной плёнки фактически представляет собой более крупные (примерно, на порядок) открытые мезопоры, то есть наблюдается наномезопористая структура.

В процессе отмывания и высушивания материалов примеси водорастворимого электролита удаляются из порового пространства, а модифицирующие углеродные структуры фиксируются в порах.

Методом вторичной ионной масс-спектрометрии выполнен сравнительный анализ поверхности образцов синтезированных титановых материалов. Спектр вторичных ионов образца 2 представлен на рис. 2. Первичные ионы — Ar, $E_{Ar} = 90$, $I_{Ar} = 15$ мкА.

На масс-спектрах всех материалов максимальную интенсивность имеет сигнал Ti⁺, $m/z = 48$, и его изотопы с массовыми числами 46

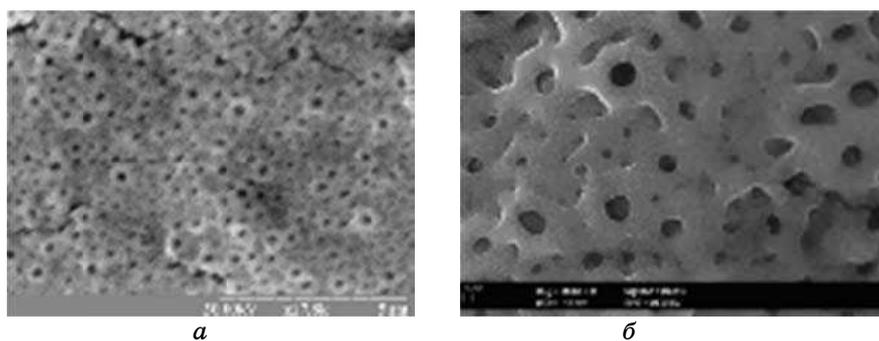


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности оксидированного титана.

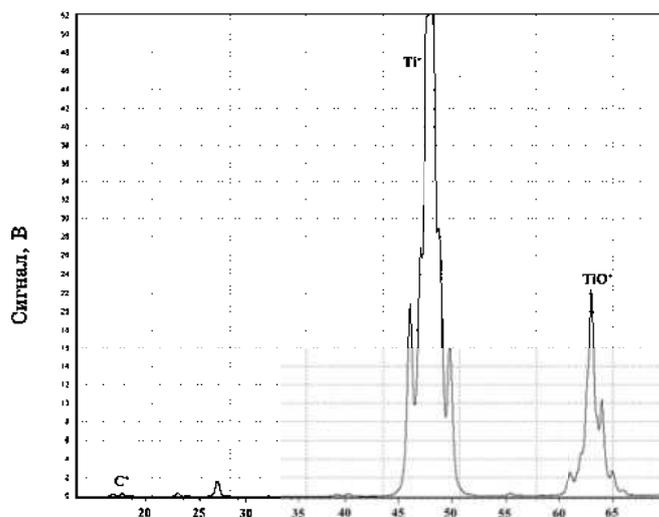


Рис. 2. Спектры масс (ВИМС) модифицированного анодно-оксидированного титана (образца 2). Потенциал образца — 15 В, режим ВЭУ — аналоговый.

(8%), 47 ($\approx 8\%$), 49 (5,5%), 50 ($\approx 5\%$). Видно наличие оксида титана (TiO^+ , $m/z = 66$) и, соответственно, ионов оксидов изотопов титана. Для обсуждения состава и строения углеродных включений, фактически представляющих собой допанты в оксидном слое титана, метод ВИМС является недостаточно информативным. Результаты исследований подобных углеродных структур методами полевой десорбционной масс-спектрометрии и LDI ToF масс-спектрометрии изложены в работах [5, 6].

Электрокаталитические свойства образцов в реакции восстановления кислорода оценивали по вольт-амперным зависимостям. На рисунке 3 приведены поляризационные зависимости восстановле-

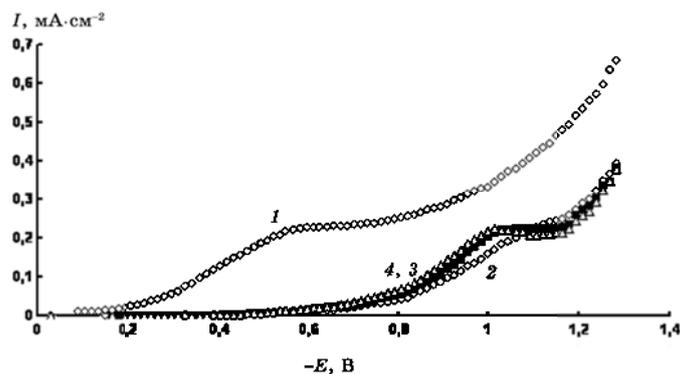


Рис. 3. Вольт-амперные кривые электровосстановления кислорода в физиологическом растворе NaCl: 1 — на анодно-оксидированном титане, модифицированном углеродом (образец 3); 2–4 — на анодно-оксидированном Ti без углеродных включений (образец 1) при многократном циклировании потенциала: (2) — первый цикл; (3) — третий цикл; (4) — пятый цикл. Скорость развёртки потенциала 10 мВ·с⁻¹.

ТАБЛИЦА. Значения потенциала полувольты восстановления кислорода $E_{1/2}$ и ширины запрещённой зоны E_g на титановых электродах и плёнке TiO₂, полученной золь-гель-методом (образец 4).

| Образец | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------|-------|-------|-------|-------------|
| $E_{1/2}$, В | -0,89 | -0,86 | -0,37 | -0,52–-0,55 |
| E_g , эВ | 3,2 | 3,2 | — | 3,15 |

ния кислорода на титановых электродах при потенциалах +0,40–-1,2 В (относительно ХСЭ). Наблюдается одна полярографическая волна тока. Аналогичная зависимость получена для электродов, на которых активный слой был сформирован из наночастиц TiO₂, полученных золь-гель-методом [2].

Характерно, что для таких структур потенциал полувольты восстановления кислорода $E_{1/2}$ существенно зависит от способа получения оксида титана и его модифицирования, как показано в табл.

При потенциалах $E < -1,3$ В на исследованных электродах происходит реакция выделения водорода, особенно активно — при высоких катодных потенциалах.

Приведённые данные свидетельствуют, что присутствие углеродных структур в плёнках оксида титана существенно улучшает каталитическую активность электродов на его основе.

Это проявляется в сдвиге потенциала полувольты восстановления кислорода $E_{1/2}$ в сторону уменьшения отрицательных значений: от -0,86–-0,89 В до -0,37 В (табл.). Для покрытий из полученного

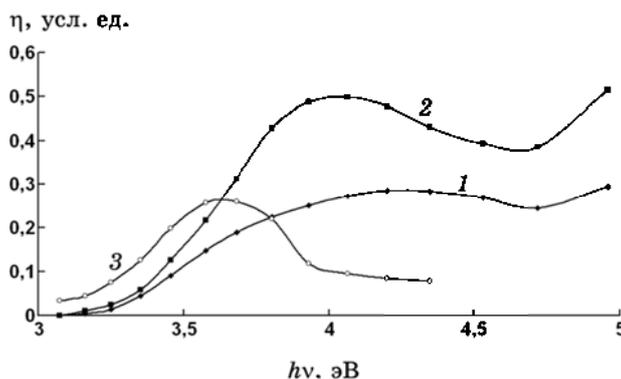


Рис. 4. Зависимость квантового выхода фототока η от энергии падающего света $h\nu$ на образцах анодно-оксидированного Ti (1), анодно-оксидированного Ti с углеродными включениями (2) и нанодисперсного TiO_2 , полученного золь-гель-методом (3).

золь-гель-методом дисперсного TiO_2 значения $E_{1/2}$ составляют $-0,52$ – $-0,55$ В (относительно ХСЭ) [2]. Стабильность характеристик образцов электродных материалов в процессе многократного циклирования потенциала является невысокой, что указывает на необходимость их дальнейшей обработки.

Фоточувствительность разработанных материалов исследовалась в интервале длин волн 250–600 нм.

Из представленных на рис. 4 зависимостей видно, что величина квантового выхода для оксидированного титана с включениями углерода значительно выше, чем для чистого анодно-оксидированного титана. Это указывает на повышенную фоточувствительность модифицированного TiO_2 по сравнению с немодифицированными образцами. Для плёнки полученного золь-гель-методом дисперсного диоксида титана край фоточувствительности смещён в длинноволновую часть спектра по сравнению с образцами, синтезированными электрохимическим методом. Такая особенность может быть связана с разными условиями кристаллизации TiO_2 и образованием частиц меньших размеров.

На основании спектров фототоков определены значения ширины запрещённой зоны E_g . Для этого спектры перестраивали в координатах $(\eta h\nu)^{1/2} = f(h\nu - E_g)$ для непрямых зона-зонных фотопереходов в TiO_2 . Найденные с помощью этого метода значения E_g для исследованных образцов приведены в табл.

Известно, что ширина запрещённой зоны для толстых плёнок или монокристаллов TiO_2 составляет 3,0 эВ, а для наноразмерных частиц полупроводников величина E_g возрастает [7]. Полученные для наших образцов экспериментальные значения E_g на уровне 3,2 эВ свидетельствуют о том, что активный оксидный поверхностный

слой исследованных материалов является наноструктурным. Такой вывод согласуется с данными электронной микроскопии о наномезопористой структуре поверхностного слоя образцов оксидированного титана и показателями повышенной активности этих материалов в фото- и электрокаталитических процессах. Дальнейшей задачей в развитии данного направления исследований будет выяснение механизма фотоэлектрохимической активности композитов и разработка методов стабилизации полученных систем Ti/TiO₂/C в фотохимических и электрокаталитических процессах.

4. ВЫВОДЫ

Сформированный вследствие анодного оксидирования на поверхности титана пористый оксидный слой с включениями углеродных наноструктур обладает повышенной fotocувствительностью и электрокаталитической активностью в процессах восстановления кислорода. Такие композитные материалы могут иметь практическое применение в фотоэлектрохимических и сенсорных системах.

Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Хороших, В. А. Белоус, *ФІП ФІП PSE*, 7, № 3, 223 (2009).
2. В. С. Воробець, Г. Я. Колбасов, М. О. Карпушин, С. Я. Обловатна, *Вісник ХНУ*, 12(35), № 648: 137 (2005).
3. М. В. Харламова, И. В. Колесник, А. А. Елисеев, А. В. Лукашин, Ю. Д. Третьяков, *Тез. докл. VIII Межд. конф. Кисловодск–Ставрополь* (СевКав-ГТУ: 2008), с. 458.
4. В. М. Огенко, Л. С. Лысюк, С. В. Волков, А. П. Шпак, *Пат. Украины 67269* (2003).
5. L. S. Lysyuk, V. M. Ogenko, S. V. Volkov, and A. P. Shpak, 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Eds. T. N. Veziroglu et al.) (Dordrecht: Springer: 2007), p. 297.
6. V. Ogenko, L. Lysyuk, O. Naboka et al., *Abstr. First Intern. Conf. on Materials for Energy (July 4–8, 2010, Karlsruhe, Germany)*, book B, p. 1029.
7. Р. Ф. Хайрутдинов, *Успехи химии*, 67, № 2: 125 (1998).