

## МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ НАНОДИСПЕРСНОГО $\text{TiO}_2$

*Здійснено літературний огляд основних методів синтезу нанодисперсного діоксиду титану. Показано, що золь-гель метод, за допомогою простого технологічного обладнання дозволяє впливати на структуру та морфологію частинок  $\text{TiO}_2$ , а метод анодного окиснення дає можливість одержувати нанотрубки діоксиду титану, орієнтовані перпендикулярно поверхні металічної підкладки. Вивчено електрокаталітичні властивості електродів на основі модифікованого металами нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  у процесі електровідновлення кисню. Встановлено залежність електрокаталітичної активності електродів від енергетичного положення зони провідності.*

**Ключові слова:** діоксид титану, каталітична активність, електровідновлення кисню.

На початку ХХ ст. діоксид титану в промисловому виробництві використовувався переважно як пігмент у лакофарбних та полімерних матеріалах, стоматологічних пастах та у сонцезахисних кремах [1–3]. Але з відкриттям у 1972 році явища фотокаталітичного розкладу води на  $\text{TiO}_2$  електроді, опромінену ультрафіолетом [4], величезні зусилля спрямовані на поглиблене дослідження фізико-хімічних властивостей  $\text{TiO}_2$  електродів, розробку методів синтезу матеріалів на основі  $\text{TiO}_2$  в нанометровому діапазоні та пошук нових галузей його використання.

Діоксид титану – широкозонний напівпровідник з шириною забороненої зони  $E_g \approx 3,0$  еВ. Існує у трьох кристалічних модифікаціях: анатаз, рутил та брукіт, з яких перші дві є більш поширеними. При відносно невисокій вартості  $\text{TiO}_2$  має привабливі фізико-хімічні властивості, серед яких поглинання ультрафіолетового випромінювання, хімічна стабільність та каталітична активність, що свідчать про широкі перспективи його застосування.

При дії світлового опромінення в  $\text{TiO}_2$  утворюються електрон-дірчасті пари, які можуть реагувати з адсорбованими на поверхні напівпровідника гідроксильними групами, молекулами води, кисню тощо, з утворенням суперіонів або радикалів, що здатні активно розкладати органічні речовини [5–9]. Це явище набуло широкого застосування у процесах очищення навколишнього середовища від токсичних речовин. Крім цього, електроди на основі  $\text{TiO}_2$  мають широкі перспективи застосування у сенсibiliзованих сонячних комірках [10–12], призначених для перетворення енергії сонячного випромінювання в

електричну, в якості функціональних матеріалів у сучасних оптичних приладах [13–15], плівкових електрохромних покриттях [16–19], газових сенсорах [19–21]. Діоксид титану завдяки високій каталітичній активності у процесі електровідновлення  $\text{O}_2$  також є перспективним матеріалом для використання як чутливого шару робочого електрода в електрохімічних сенсорах кисню [22], розробка яких є актуальною на сьогоднішній день. Важливим завданням при розробці таких сенсорів є підвищення каталітичної активності електродних матеріалів, що можливо за рахунок модифікування їхньої поверхні, зокрема наночастинками металів.

Метою роботи є огляд методів синтезу, модифікування та вивчення електрокаталітичних властивостей електродів на основі  $\text{TiO}_2$  нанометрового масштабу.

**Методи синтезу  $\text{TiO}_2$  наноструктур.** Для отримання нанорозмірного діоксиду титану використовують різні методи синтезу, в тому числі золь-гель метод, методи хімічного осадження з парової фази, темплатний, електрохімічного анодування металічного титану, гідротермальний та ін. Деякі з них розглянемо детальніше.

**Золь-гель метод.** Протягом останніх десятиліть основним методом одержання  $\text{TiO}_2$  наноструктур був золь-гель метод, в якому колоїдна суспензія, або золь, утворюється в результаті гідролізу і реакції полімеризації прекурсорів, якими, зазвичай є солі металів або металорганічні сполуки, зокрема, алкоксиди. Повна полімеризація і втрата розчинника призводить до переходу від рідкого золю у тверду фазу гелю. Золь-гель метод одержання діоксиду титану включає

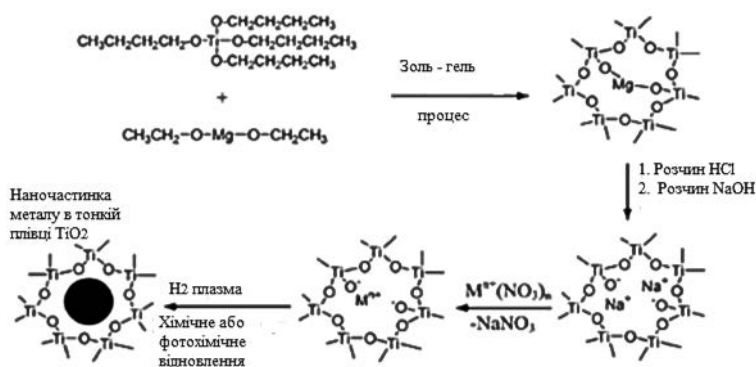


Рис. 1. Схема синтезу нанокompatитів діоксиду титану золь-гель методом

в себе процеси хімічного перетворення розчинів солей титану або алкоксидів титану в мономерний гідроксид титану  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  і його подальшу поліконденсацію з утворенням колоїдних частинок [19–21, 23–25]. З метою створення композитів на основі діоксиду титану проводять його модифікування шляхом додаткового введення в прекурсорні сполук, що містять легуючі елементи, наприклад, солі металів. Так, на рис. 1 приведена схема одержання нанокompatиту на основі  $\text{TiO}_2$  золь-гель методом із бутоксида титану (тетрабутилтитанату) та етоксиду магнію, яка включає гідроліз і полімеризацію гідроксиду титану, введення до прекурсорів розчинної солі металу-модифікатора, наприклад  $\text{M}^n(\text{NO}_3)_n$ , та подальше хімічне або фотохімічне відновлення металічних іонів з утворенням наночастинок металу в тонкій плівці  $\text{TiO}_2$ .

Застосування комплексу теоретичних та експериментальних методів досліджень показує, що у плівках  $\text{TiO}_2$  при легуванні металами формуються хімічні зв'язки між молекулами, тобто відбувається полімеризація структури за рахунок перенесення заряду від атомів металів до  $\text{TiO}_2$ . Такі плівки мають покращені фізико-хімічні характеристики завдяки трансформації кристалічної структури, що супроводжується зміною оптичних та інших властивостей.

Відповідно до способу [26] вихідним прекурсором для одержання анатазного діоксиду титану служив оксихлорид титану  $\text{TiOCl}_2$ . Його отримували покравлинним уведенням дистильованої води в охолоджений до  $0 \div -5^\circ\text{C}$  тетрахлорид титану. Концентрований водний розчин  $\text{TiOCl}_2$  розбавляли до концентрації 0,5 М і розкисляли  $\text{NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH} = 3,5 \div 4,0$ . Утворену дисперсію  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  нагрівали і витримували при температурі  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  впродовж 3 годин. Очищений від іонів хлору продукт диспергували у водному розчині пероксиду водню із розрахунку 18 масових частин  $\text{H}_2\text{O}_2$  на 1 масову долю

$\text{TiO}(\text{OH})_2$  і термально обробляли при температурі  $100^\circ\text{C}$  у масляній бані протягом 1–7 діб. Ця технологія дозволяє одержувати наночастинок анатазу у вигляді еліпсоїдів. Діаметр частинок може становити  $30 \div 50$  нм, а їхня довжина –  $100 \div 300$  нм (рис. 2).

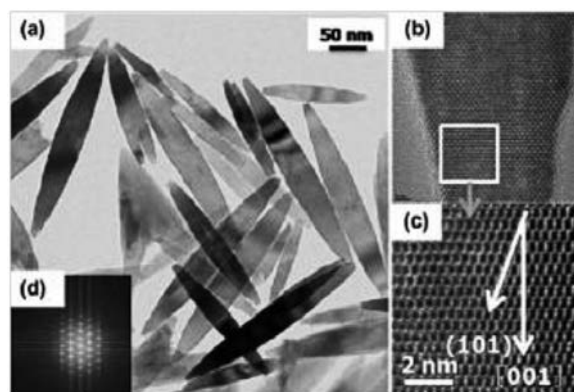


Рис. 2. Наночастинок анатазу еліпсоїдної морфології (a); виділена ділянка поверхні окремої наночастинки (b-c); електронна дифракційна картина матеріалу (d)

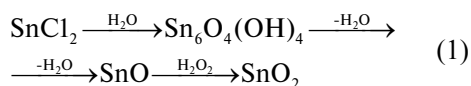
Джерело: [25].

Автори [27] з метою одержання анатазу  $\text{TiO}_2$  з великою питомою поверхнею у вихідний розчин  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  добавляли етанол, покравлинно вводили  $\text{NH}_4\text{OH}$  і доводили  $\text{pH}$  реакційного середовища до 7. Осаджений  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  відділяли від дисперсійного середовища з допомогою центрифуги і відмивали від іонів  $[\text{NH}_4]^+$  і  $[\text{SO}_4]^{2-}$  дистильованою водою. Продукт висушували у вакуумі при температурі  $80^\circ\text{C}$  впродовж 24 годин і витримували 1 годину при температурі  $200^\circ\text{C}$ . Питома поверхня ксерогелевидного  $\text{TiO}_2$  становила  $760 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , а після прожарювання при температурі вище  $500^\circ\text{C}$  утворювався анатаз з питомою поверхнею  $\sim 200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Інший спосіб одержання анатазу [28] передбачає розчинення тетраізопропоксида титану  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  в ізопропанолі і змішування з водою. Приготовлений розчин

підкисляли 65 % водним розчином азотної кислоти до  $\text{pH} = 2,5 \div 3,4$  і витримували при температурі  $25^\circ\text{C}$  до утворення гелевидної дисперсії. Гель висушували при температурі  $80^\circ\text{C}$  до повного вилучення ізопропанолу і прожарювали на повітрі 40 годин при температурі  $480^\circ\text{C}$ . Питома поверхня  $\text{TiO}_2$  становила  $80 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ .

Згідно із зазначеним вище способом, для впровадження іонів літію, ніобію або вольфраму у ґратку анатазу у розчин вихідного прекурсора додавали легуючі компоненти  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  чи  $(\text{NH})_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ .

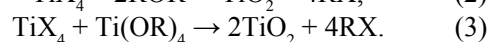
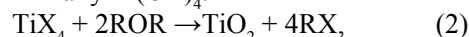
З метою одержання  $\text{TiO}_2$  у модифікації рутилу у вигляді наностержнів завдовжки 15–30 нм і діаметром  $< 10$  нм, автори [29]  $\text{TiCl}_4$  змішували із  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у молярному співвідношенні  $[\text{Sn}]/[\text{Ti}] = 0,01 \div 0,1$ . У приготувану суміш додавали водний розчин  $\text{NH}_3$ . Осаджений продукт відмивали від іонів хлору і змішували з пероксидом водню у співвідношенні  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Ti}] = 10$ . Одержану дисперсію розбавляли водою до концентрації  $\text{Ti}^{4+}$   $0,18\text{M}$  і витримували при температурі  $100^\circ\text{C}$  впродовж 4–12 годин. Утворення рутилу ініціювала інкорпорація іонів  $\text{Sn}^{4+}$  у ґратку діоксиду титану. Цей процес забезпечувався перебігом таких реакцій:



За відсутності структуроформуючого додатка  $\text{SnO}_2$  термічний розклад пероксотитанового комплексу призводить до утворення анатазного  $\text{TiO}_2$ .

Дослідники [30] отримували рутил у вигляді масиву зорієнтованих наностержнів без використання гідротермальної технології. Для цього метатитанову кислоту змішували з пероксидом водню і соляною кислотою. Приготувану дисперсію наносили на скляну пластинку покриту струмопровідною плівкою на основі оксиду олова, допованого іонами хлору, і витримували при температурі  $90^\circ\text{C}$  впродовж 30 годин. Автори вважають, що наявність іонів хлору у реакційному середовищі сприяє росту наностержнів у напрямку  $[001]$ , оскільки вони селективно адсорбуються на поверхні граней. Формування наностержнів здійснювали при концентрації іонів  $\text{Ti}^{4+}$  в реакційному середовищі  $< 100\text{mM}$  і  $\text{pH} < 1$ . Вирощені на струмопровідній підкладці наностержні рутилу завдовжки 400 нм і діаметром 90 нм використані в якості аноду фотосенсибілізованих барвниками сонячних комірок (DSSCs – Dye Sensitized Solar Cells).

У ряді способів одержання  $\text{TiO}_2$  [31–36] з метою зменшення розміру наночастинок використовують неводні реагенти. Зазначені способи базуються на взаємодії галогенідів титану  $\text{TiX}_4$  ( $X$  – атоми фтору, хлору, бромю або йоду) із кисневмісними органічними речовинами, наприклад, ефірами ROR ( $R$  – органічна група) або алкоксидами титану  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ :



У роботі [35] автори до бензильового спирту при перемішуванні покраплинно додавали  $\text{TiCl}_4$ . Об'ємне співвідношення між бензильовим спиртом і тетрахлоридом титану в досліджах змінювали від 20 : 2 до 80 : 1. Після завершення реакційної взаємодії одержану дисперсію, перемішуючи, перетворювали у суспензію діоксиду титану і витримували при температурі  $40^\circ\text{C}$  від 7 до 21 доби. Для вилучення наночастинок із колоїдного розчину їх

центрифугували. Осаджений продукт відмивали від домішок етанолом у суміші з тетрагідрофураном. Цей спосіб дозволяє одержувати монодисперсні неагреговані наночастинок  $\text{TiO}_2$  анатазної модифікації. Із зростанням температури старіння розміри наночастинок збільшуються від 5,0 нм до 8,3 нм. Прожарювання продукту при температурі  $450^\circ\text{C}$  сприяє утворенню наночастинок розміром  $\sim 14$  нм.

У запропонованому авторами [37] способі, алкоксид титану вводили у нагрітий до температури  $300^\circ\text{C}$  розчин галогеніду титану в гептадекані. Суміщення реагентів здійснювали в захисній інертній атмосфері. Тривалість реакційного процесу не перевищувала 5 хвилин. Для зменшення швидкості росту частинок до розчину галогеніду титану додавали триоктилфосфіноксид. Характерно, що зі зростанням нуклеофільності  $\text{TiX}_4$  розмір наночастинок анатазу зменшується. Так, при використанні у якості прекурсора  $\text{TiF}_4$  їх середній розмір становив 9,2 нм, а при застосуванні  $\text{TiI}_4$  – 3,8 нм.

У більшості способів золь-гель методу, насамперед для підвищення ступеня кристалічності діоксиду титану, синтезовані наночастинок прожарюють при температурі  $> 500^\circ\text{C}$  [35; 38]. Це призводить до спікання наночастинок і обумовлює зменшення їх питомої поверхні. Очевидно, що в перспективі будуть знайдені інші більш ефективні способи реалізації золь-гель технології для одержання досконало закристалізованих наночастинок  $\text{TiO}_2$ .

**Інші методи.** Стислий огляд найпоширеніших методів одержання нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  представлено у табл. 1.

Таблиця 1. Методи одержання нанодисперсного діоксиду титану

Назва методу	Критерії оцінки			
	Розмір пор, нм	Температура синтезу, °С	Час одержання	Особливості
Золь – гель	7–50, 100–300	100–150, 550	6 год. – 13 днів	
Золь	1–10	40–150, 450	1–21 днів	
Метод міцел	10–20	100–750, 600–900	2–4 год.	Використання дорогих ПАР
Гідротермальний	7–25	20–110, 240	2–20 год., 24–72 год., 3–7 днів	В автоклаві (при високих тисках)
Сольвотермальний	3–5, 18–25	250 і більше	3–20 год.	При високих тисках
Хімічне осадження з парової фази	10–30, 50–100	200–230, 500–700	3 год. і більше	У вакуумній камері
Фізичне осадження з парової фази	10–100	до 850	3 год. і більше	Камеру прокачують до 300 Торр, під потоком аргону
Електроосадження	100	500	4 год.	
Електричного вибуху провідників	60	300, 450		Використовується енергія вибуху
Сонохімічний	5 – 300	Локальне нагрівання за рахунок дії ультразвуку (до 470°)		Дія ультразвуку
Мікрохвильовий	8–12, 200–1000	195	1–32 год.	Використовується енергія височастотних електромагнітних коливань (900 – 2450 МГц)
Анодування	15–100	20, 300–500	10 хв.–3 год. (анодування), 30 хв. – 6 год. (відпалювання)	

**Золь-гель метод** характеризується відсутністю складного обладнання, але тривалістю процесу. Недоліком **золь методу**, що є складовою золь-гель методу (де конденсація відбувається без стадії гідролізу), є те, що процеси можуть тривати декілька днів. **Метод міцел** вимагає менше часу, але більше коштів через використання дорогих ПАР. Застосування **гідротермального та сольвотермального методів** ускладнюється необхідністю використання автоклавів при високих тисках. Методи **хімічного та фізичного осадження з парової фази (CVD – Chemical Vapor Deposition, PVD – Physical Vapor Deposition)** проводять також при високих тисках та температурах у вакуумних камерах. **Метод електричного вибуху провідників** дозволяє одержувати нанопорошки з високою густиною поверхневих каталітично активних центрів, проте вимагає використання складного обладнання. **Сонохімічний метод, метод електроосадження та мікрохвильовий метод** не дають зразки з частинками нанометрового розміру. **Методом анодного окиснення** металічного титану можна одержати нанотрубки діоксиду титану, орієнто-

вані перпендикулярно поверхні металічної підкладки, діаметр яких варіюється в межах кількох десятків нанометрів [39]. Перевагами цього методу є також його простота виконання, менші енергетичні затрати, мінімальний вплив на навколишнє середовище та можливість регулювати дисперсність одержаних нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , змінюючи час анодування, час та температуру відпалювання.

Для більш наглядного аналізу найпоширеніших методів одержання нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  та їхнього порівняння ми побудували діаграму (рис. 3), на якій кожен метод охарактеризовано за трьома параметрами (енергоємність, тривалість та розміри частинок).

З діаграми видно, що найбільш прийнятним для використання в лабораторних умовах методом одержання  $\text{TiO}_2$  є анодне окиснення, оскільки інші методи мають більші значення однієї або двох порівняльних характеристик (методи фізичного осадження, міцел та золь), або вимагають використання складного обладнання (гідротермальний, сольвотермальний та хімічного осадження).

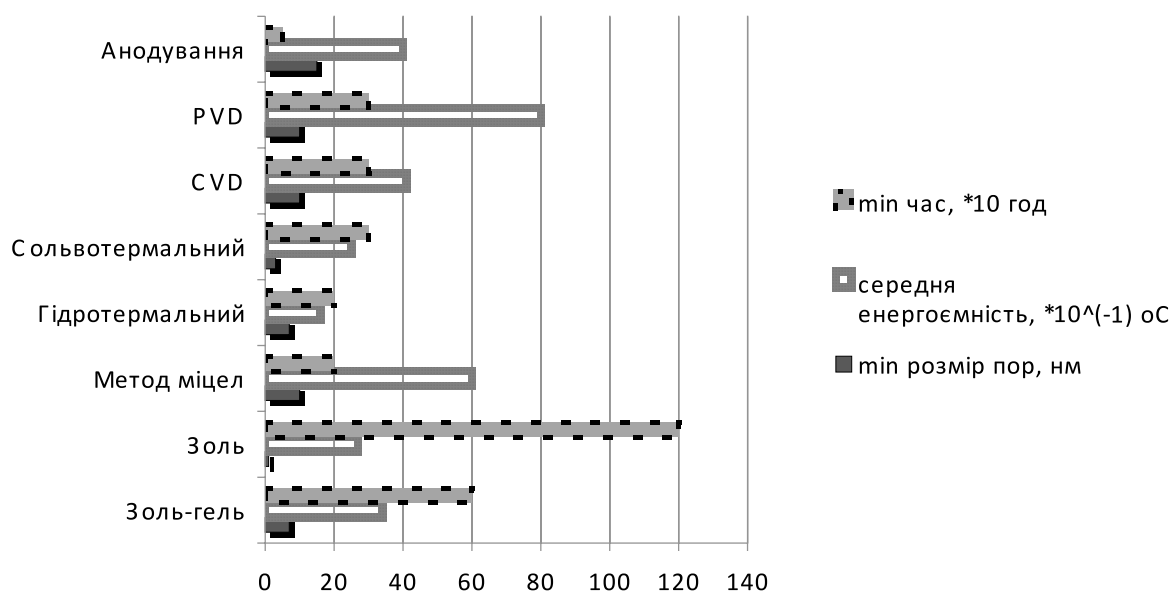


Рис. 3. Порівняльні характеристики найпоширеніших методів одержання нанодисперсного TiO<sub>2</sub>

**Метод анодного окиснення.** Плівки, одержані методом анодного окиснення металічного титану, мають мікроструктуру, представлену на рис. 4.

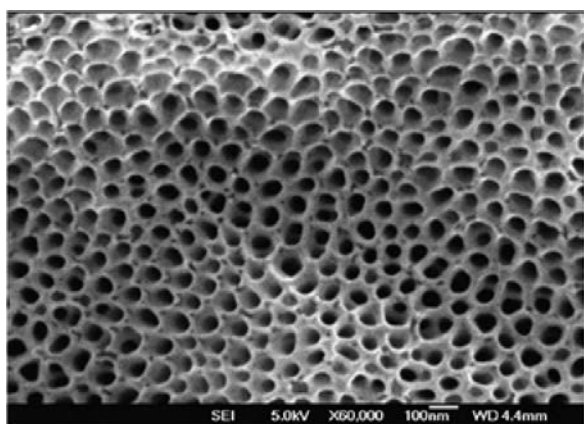


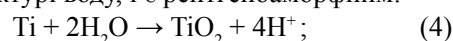
Рис. 4. СЕМ зображення плівок TiO<sub>2</sub>, одержаних методом анодного окиснення [39]

Залежно від параметрів окиснення цим методом можливо одержати нанотрубки діоксиду титану, орієнтовані перпендикулярно поверхні металічної підкладки, діаметр яких варіюється в межах декількох десятків нанометрів [39].

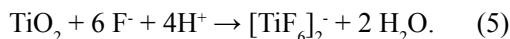
Плівки на основі TiO<sub>2</sub> було синтезовано [40] методом анодного окиснення у двоелектродній комірці при формувальній напрузі 30 В та умовах електролізу, близьких до описаних у роботі [39]. Як електроліт використовували 0,25 % розчин фториду амонію в гліцерині, що містив 10 % води. Тривалість електролізу змінювалась від 1 до 6 годин. Як робочий електрод використовували титанову фольгу розміром 2 см × 1 см, як протиелектрод – платину. Відстань між робочим

електродом та протиелектродом була близько 2 см. З метою покращення властивостей TiO<sub>2</sub> електроду, його поверхню модифікували неодимом. Для отримання плівок TiO<sub>2</sub>-Nd використовували електроліт, який містив 1 % NdCl<sub>3</sub>. Після завершення електрохімічної обробки електроди промивали дистильованою водою, висушували на повітрі і відпалювали при температурі 400–500° С протягом 30 хв. Середня товщина плівок становила 0,5–1 мкм.

Пориста структура таких плівок утворюється за рахунок протікання двох конкуруючих процесів: електрохімічного окиснення металу, під час якого утворюється оксид титану, що містить у своїй структурі воду, і є рентгеноаморфним:



з іншого боку, відбувається розчинення оксиду в електроліті, якому сприяє процес комплексоутворення іонів титану із фториданіонами, в результаті якого у розчин переходять частинки [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>



Якщо швидкість розчинення TiO<sub>2</sub> менша від швидкості утворення оксиду, то відбуватиметься ріст оксидної плівки, який буде обмежуватись швидкостями дифузії іонів у порах. Для того, щоб ці процеси були можливі і підтримувалися на одному рівні, було використано високов'язкий нейтральний електроліт – гліцерин. З рівняння Стокса–Ейнштейна відомо, що константа дифузії  $D$  пропорційна  $1/\eta$ , де  $\eta$  – це в'язкість розчину. Отже, в розчинах з високою в'язкістю дифузія іонів нижча, що дає можливість збільшити на дні пор кількість H<sup>+</sup>, які утворюються в результаті реакції (4), що сприяє хімічному «сверлін-

ню» за рахунок реакції (5). З другого боку, нейтральні електроліти використовуються для синтезу нанотрубчастих шарів  $\text{TiO}_2$  через те, що вони, як м'які анодні окиснювальні реагенти, уповільнюють хімічне розчинення стінок нанотрубок  $\text{TiO}_2$  порівняно з розчинами кислот. Як результат, стає можливим отримання самоорганізованих нанотрубчастих шарів  $\text{TiO}_2$  на поверхні титанової фольги з використанням анодування та наступного відпалу.

**Електрокаталітичні властивості електродів на основі нанодисперсного  $\text{TiO}_2$ .** Одним із важливих застосувань матеріалів на основі діоксиду титану є електрохімічні сенсори кисню, розробка яких є актуальною на сьогодні через необхідність визначення концентрації розчиненого кисню як у промислово-технологічних процесах, так і в медичній практиці. В основі дії електрохімічних сенсорів лежить процес електровідновлення кисню, який може протікати за 2- та 4-електронним механізмом, при цьому чутливість електродів до кисню тим вища, чим меншою є загальна кількість електронів  $n$ , що беруть участь у реакції. На  $\text{TiO}_2$ -електродах у розчинах  $\text{NaCl}$  та багатьох біологічних рідинах загальна кількість електронів у реакції відновлення кисню дорівнює  $n \approx 2$  [22], що відповідає процесу, при якому відсутня стадія електрохімічного відновлення перекису водню. На поляризаційних кривих електродів на основі плівок  $\text{TiO}_2$  спостерігалась одна хвиля з добре вираженим граничним струмом, який відповідав струму відновлення кисню. Залежність граничного струму від швидкості накладання потенціалу  $v$  була близькою до прямолінійної в координатах  $I \sim f(v)^{0.5}$  і проходила через початок координат, що свідчить про дифузійний характер цього струму згідно з теорією дифузійної кінетики на електродах [41]. Крім цього, величина струму також була прямо пропорційна концентрації кисню в розчинах  $I \sim C_{\text{O}_2}$ . При потенціалах  $E < -1,3$  В проявлялась реакція виділення водню. Досліджені електроди вирізнялися стабільністю, про що свідчить постійність їх поляризаційних характеристик при багаторазовому циклюванні потенціалу [22].

Для використання в електрохімічних сенсорах  $\text{O}_2$  важливою характеристикою електродів є перенапряга відновлення кисню,  $E_n$ , значення якої повинно бути мінімальним для виключення можливих побічних електрохімічних реакцій, а також ширина «електрохімічного вікна»,  $\Delta E$ , (динамічна область потенціалів, при яких можна аналізувати вміст кисню у розчині), значення

якої повинно бути максимальним для досягнення високої чутливості сенсора та точності вимірів. Значення  $E_n$  зв'язано з потенціалом напівхвилі струму відновлення кисню,  $E_{1/2}$ , на катодній поляризаційній характеристиці залежністю  $E_n = E_{1/2} - E_{\text{ст}}$ , де  $E_{\text{ст}}$  – стаціонарний потенціал електрода.

Модифікування  $\text{TiO}_2$  електродів наночастинами металів суттєво зменшує значення перенапряги відновлення кисню [40; 42–44]. Так, плівки діоксиду титану, модифіковані 3-d металами ( $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ) з невисоким вмістом металу ( $\sim 1\%$ ), виявляють більш високу каталітичну активність у процесі електровідновлення  $\text{O}_2$ , про що свідчить зменшення потенціалу електровідновлення кисню, у порівнянні з чистим  $\text{TiO}_2$  [42]. А значення  $E_{1/2}$  плівок на основі діоксиду титану, модифікованого неодимом ( $\text{TiO}_2\text{-Nd}$ ), отримані методом анодування в роботі [40], на  $\sim 330$  мВ менше, ніж, наприклад, плівок на основі наночастинок оксиду вольфраму, що є важливою особливістю плівок  $\text{TiO}_2\text{-Nd}$  при їх використанні в електрохімічних сенсорах кисню. Модифікування неодимом плівок  $\text{TiO}_2$  підвищувало електрокаталітичну активність електродів на їх основі у процесі електровідновлення кисню. При цьому значення  $E_{1/2}$  для цих електродів було на 90 мВ меншим порівняно з немодифікованим  $\text{TiO}_2$  і на 150 мВ меншим у порівнянні з  $\text{TiO}_2$ , який отримували золь-гель методом [40].

Експериментальні дані, отримані в роботах [43; 44] свідчать, що введення наночастинок  $\text{Ag}$  та  $\text{Au}$  у плівки  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  не лише зменшує перенапряга електровідновлення кисню, але й розширює область потенціалів, при яких можливе визначення концентрації розчиненого кисню. Найбільш суттєве покращення каталітичної активності спостерігалось на плівках складу  $\text{TiO}_2\text{-3\%Au}$  та  $\text{TiO}_2\text{-1\%ZnO-Ag}$  ( $E_n = -0,22$  В та  $-0,32$  В відповідно). При цьому значення «електрохімічного вікна»  $\Delta E$  збільшилось від 390 мВ (для  $\text{TiO}_2$  плівок) до 500 мВ для плівок  $\text{TiO}_2\text{-1\%ZnO-Ag}$  та до 600 мВ для плівок  $\text{TiO}_2\text{-3\%Au}$ .

У роботах [40; 43–44] встановлено залежність електрокаталітичної активності модифікованих  $\text{TiO}_2$  електродів від енергетичного положення зони провідності  $E_c$ , яке визначається потенціалом плоских зон  $E_{\text{нс}}$  (табл. 2). Як видно з табл. 2, значення потенціалу напівхвилі  $E_{1/2}$  відновлення  $\text{O}_2$  для модифікованих плівок менші, ніж для немодифікованого  $\text{TiO}_2$ , при цьому зі збільшенням потенціалу зони провідності в катодну область зменшується потенціал напівхвилі  $E_{1/2}$ , тобто підсилюються відновлювальні властивості плівок.

Таблиця 2. Значення потенціалу напівхвилі  $E_{1/2}$  відновлення кисню та потенціалу плоских зон ( $E_{пз}$ , В відн. х.с.е.) для електродів  $TiO_2$  та  $TiO_2-ZnO$ , модифікованих наночастинками Au та Ag

Склад плівки	$E_{1/2}$ , В	$E_{пз}$ , В
$TiO_2$	-0,52	-0,3
$TiO_2-Au$	-0,50	-0,30
$TiO_2-1\%ZnO-Au$	-0,44	-0,50
$TiO_2-4\%ZnO-Au$	-0,39	-0,60
$TiO_2-10\%ZnO$	-0,44	-0,7
$TiO_2-10\%ZnO-Ag$	-0,43	-0,8
$TiO_2-1\%ZnO$	-0,41	-1,0
$TiO_2-Ag$	-0,35	-1,1
$TiO_2-1\%ZnO-Ag$	-0,32	-1,2

Таким чином, осадження наночастинок металів на поверхні  $TiO_2$  призводить до підвищення енергії зони провідності і, як наслідок, посилення відновлювальних властивостей напівпровідника, що пов'язане з підвищеною поверхневою енергією наночастинок. Показано, що електроди  $TiO_2$  та  $TiO_2-ZnO$ , модифіковані наночастинка-

ми металів, мають високу стабільність і відтворюваність характеристик у процесі електровідновлення  $O_2$  у фізіологічній розчині NaCl і перспективні для використання в електрохімічних сенсорах розчиненого кисню.

Отже, серед методів одержання нанодисперсного діоксиду титану найпоширенішим є золь-гель метод, який дає можливість впливати на структуру та морфологію частинок  $TiO_2$ , оптимізувати енергетичні затрати, а також використовувати просте і доступне технологічне обладнання. Метод анодного окиснення дозволяє залежно від параметрів окиснення одержати нанотрубки діоксиду титану з діаметром у межах кількох десятків нанометрів.

Плівкові електроди на основі модифікованого металами нанодисперсного  $TiO_2$ , одержаного цими методами, проявляють високу каталітичну активність у процесі електровідновлення кисню і є перспективними для застосування в електрохімічних сенсорах кисню.

#### Список літератури

- Akiyama K. Configurational observation of titanium oxide pigment particles / K. Akiyama, N. Toyama, K. Muraoka // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81 (4). – P. 1071–1144.
- Parameters for assessing the cleaning power of toothpastes / H.-J. Kluppel, W. Ploger, F. Forg et al. // *J. Soc. Cosmet. Chem.* – 1986. – Vol. 37. – P. 211–223.
- Is there penetration of titania nanoparticles in sunscreens through skin? A comparative electron and ion microscopy study / E. Gontier, M.-D. Ynsa, T. Biro et al. // *Nanotoxicology.* – 2008. – Vol. 2 (4). – P. 218–231.
- Fujishima. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / Fujishima, K. Honda // *Nature.* – 1972. – 2 Vol. 38 (5358). – P. 37–38.
- Photocatalytic activity of organic-capped anatase  $TiO_2$  nanocrystals in homogeneous organic solutions / P. D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza et al. // *Materials Science & Engineering C.* – 2003. – Vol. 23 (6–8). – P. 707–713.
- Large-scale synthesis of  $TiO_2$  nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of *E. coli* / J. Joo, S. G. Kwon, T. Yu et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 15297–15302.
- Preparation of size-controlled  $TiO_2$  nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films / S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee et al. // *Chem. Mater.* – 2003. – Vol. 15. – P. 3326–3331.
- Effect of alkaline-doped  $TiO_2$  on photocatalytic efficiency / Y. Bessekhouad, D. Robert, J. V. Weber et al. // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2004. – Vol. 167 (1). – P. 49–57.
- Akbal F. Photocatalytic Degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: effect of operational parameters / F. Akbal // *Environ. Prog.* – 2005. – Vol. 24 (3). – P. 317–322.
- O'Regan B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal  $TiO_2$  films / B. O'Regan, M. Gratzel // *Nature.* – 1991. – Vol. 353 (6346). – P. 737–740.
- Photoinduced electron injection in black dye sensitized nanocrystalline  $TiO_2$  films / R. Katoh, A. Furube, M. Kasuya et al. // *J. Mater. Chem.* – 2007. – Vol. 17. – P. 3190–3196.
- Solid-state dye-sensitized mesoporous  $TiO_2$  solar cells with high photon-to electron conversion efficiencies / U. Bach, D. Lupo, P. Comte et al. // *Nature.* – 1998. – Vol. 395 (6702). – P. 583–585.
- Ji L. Opal gel templated synthesis of oblate titania opal materials / L. Ji, J. Rong, Z. Yang. // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 1080.
- Inverse opals with a skeleton structure: photonic crystals with two complete bandgaps / W. Dong, H. Bongard, B. Tesche et al. // *Advanced Materials.* – 2002. – Vol. 14 (20). – P. 1457–1460.
- Halaoui L. I. Increasing the conversion efficiency of dye sensitized  $TiO_2$  photoelectrochemical cells by coupling to photonic crystals / L. I. Halaoui, N. M. Abrams, T. E. Mallouk. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 6334–6342.
- Kamat P. V. Electrochromic and Photoelectrochromic Aspects of Semiconductor Nanostructure – Molecular Assembly / P. V. Kamat, G. Hodes // Wiley-VCH: New York. – 2001. – P. 229–246.
- Tandem dye-sensitized solar cell-powered electrochromic devices for the photovoltaic-powered smart window / K.-S. Ahn, S. J. Yoo, M.-S. Kang et al. // *Journal of Power Sources.* – Vol. 168. – P. 533–536.
- Chen M. J. Investigation of photoelectrochromic thin film and device / M. J. Chen, H. Shen // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.).* – 2005. – Vol. 18 (3). – P. 275–279.
- The synthesis of nanosized  $TiO_2$  powder using a sol-gel method with  $TiCl_4$  as a precursor / Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, L. Cao // *Journal of Materials Science.* – 2000. – Vol. 35. – P. 4049–4054.
- Hafizah N. Nanosized  $TiO_2$  photocatalyst powder via sol-gel method: effect of hydrolysis degree on powder properties / N. Hafizah, I. Sopyan // *International Journal of Photoenergy.* – 2009. – Article ID 962783. – 8 p.
- Ding X.-Z. Effect of hydrolysis water on the preparation on nano-crystalline titania powder via a sol-gel process / X.-Z. Ding, Z.-Z. Qi, Y.-Z. He // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1995. – Vol. 14. – P. 21–22.
- Електроди на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворенного кислорода / Г. Я. Колбасов, В. С. Воробец, А. М. Кордубан и др. // *Журнал прикладной химии.* – 2006. – Т. 79, № 4. – С. 605–610.
- Pookmanee P. Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method / P. Pookmanee, S. Phanichphant // *Journal of Ceramic Processing Research.* – 2009. – Vol. 10 (2). – P. 167–170.

24. Robert D. Titanium dioxide synthesis by sol gel methods and evaluation of their photocatalytic activity / D. Robert, J.V. Weber // Journal of Materials Science Letters. – 1999. – Vol. 18 (2). – P. 97–98.
25. R. F. de Farias. A new experimental procedute to obtain titania powders as anatase phase by a sol-gel process / R. F. de Farias // Quim. Nova. – 2002. – Vol. 25 (6). – P. 1027–1028.
26. Facile preparation of large aspect ratio ellipsoidal anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application to dye-sensitized solar cell / I. C. Baek, M. Vithal, J. A. Chang et al. // Electrochemistry Communications. – 2009. – Vol. 11. – P. 909–912.
27. The preparation and mechanism studies of porous titania / J. Zhao, Z. Wang, L. Wang et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2000. – Vol. 63. – P. 9–12.
28. Tsevis A. Preparation of titania powders in a fluidized-bed reactor / A. Tsevis, M. Sotiropoulou, P. G. Koutsoukos // Progress in Colloid and Polymer Science. – 2000. – Vol. 115. – P. 151–155.
29. Low-temperature and one-step synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> aqueous sol by heterogeneous nucleation method / B. Qi, L. Wu, Y. Zhang et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2010. – Vol. 345. – P. 181–186.
30. Low-temperature and normal-pressure growth of oriented rutile TiO<sub>2</sub> nanorod arrays on F-doped tin oxide substrate / Q. Zeng, L. Wu, Y. Zhang et al. // Scripta Materialia. – 2010. – Vol. 62. – P. 810–813.
31. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals by nonhydrolytic solution-based reactions / T. J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 121 (7). – P. 1613–1614.
32. Niederberger M. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles / M. Niederberger, G. Garnweitner // Chemistry – A European Journal. – 2006. – Vol. 12 (28). – P. 7282–7302.
33. Webb S. P. Intermolecular self-interactions of the titanium tetrahalides TiX<sub>4</sub> (X = F, Cl, Br) / S. P. Webb, M. S. Gordon // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – Vol. 121. – P. 2552–2560.
34. Room temperature synthesis of mesoporous aggregates of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles / S. B. Deshpande, H. S. Potdar, Y. B. Kholam et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Vol. 97. – P. 207–212.
35. Niederberger M. Benzyl alcohol and titanium tetrachlorides a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature preparation of crystalline and luminescent titania nanoparticles / M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky // Chem. Mater. – 2002. – Vol. 14 (10). – P. 4364–4370.
36. Sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions / H. Yang, K. Zhang, R. Shi et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 413. – P. 302–306.
37. Kim K. D. Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles / K. D. Kim, S. H. Kim, H. T. Kim // Colloids Surf. – 2005. – A, 254 (1–3). – P. 99–105.
38. Молодечкина Т. В. Исследование процесса термолитиза пленкообразующих дихлорэтилата и дихлорбутилаата Ti (IV) / Т. В. Молодечкина, В. П. Глыбин // Доклады БГУИР. – 2003. – № 1 (2). – С. 81–88.
39. Li G. L. Synthesis of nanometer-sized TiO<sub>2</sub> particles by a microemulsion method / G. L. Li, G. H. Wang // Nanostruct. Mater. – 1999. – Vol. 11 (5). – P. 663–668.
40. Guo G. Q. Synthesis of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in supercritical CO<sub>2</sub> via a non-hydrolytic route / G. Q. Guo, J. K. Whitesell, M. A. Fox // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 18781–18785.
41. Cardoso J. C. Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine / J. C. Cardoso, T. M. Lizier, M. V. Boldrin Zanoni // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Vol. 99. – P. 96–102.
42. Синтез та електрокаталітичні властивості електродів на основі плівок TiO<sub>2</sub> для сенсора кисню / В. С. Воробець, Г. Я. Колбасов, В. І. Кучірка, Л. В. Блінкова // Наукові записки Наукма. – 2011. – Т. 118. Хімічні науки і технології. – С. 54–57.
43. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
44. Електро- та фотокаталітичні властивості плівок TiO<sub>2</sub>, модифікованих 3d-металами / О. Келип, В. Воробець, Г. Я. Колбасов, Н. Смірнова // Вісник Львівського університету. – 2012. – Вип. 53. Серія хімічна. – С. 392–399.
45. Воробець В. С. Електроди на основі TiO<sub>2</sub>-ZnO-Ag для для електрохімічного сенсора кисню / В. С. Воробець // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – Вип. 399–400. Хімія. – С. 198–200.
46. Воробець В. С. Електрокаталітичні властивості електродів на основі мезопоруватих плівок TiO<sub>2</sub>-ZnO-Au при відновленні кисню / В. С. Воробець // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (1). – С. 115–117.

V. Vorobets, V. Alontseva, G. Kolbasov

## METHODS OF SYNTHESIS AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF ELECTRODES BASED ON NANODISPersed

*The literary review of the main methods of nanodispersed titanium dioxide synthesis is reviewed. It is shown that sol-gel method using a simple manufacturing equipment, can influence the structure and morphology of TiO<sub>2</sub> particles and anodic oxidation method makes it possible to obtain titanium dioxide nanotubes, oriented perpendiculary to the surface of metal substrate. The electrocatalytic properties of electrodes based on nanodispersed TiO<sub>2</sub> modified by metals in the oxygen electroreduction process have been studied. The dependence of electrocatalytic activity of the electrodes on energy position of conduction band have been determined.*

**Keywords:** titanium dioxide, catalytic activity, oxygen electroreduction.

Матеріал надійшов 12.03.2014