

УДК 544.52 : 546.21

Л.В. Блинкова, В.С. Воробец, Г.Я. Колбасов

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ

Получены фоточувствительные пленки оксида титана, модифицированного лантаном. Модифицирование лантаном улучшает каталитическую активность материалов в процессе электровосстановления кислорода и приводит к повышению фоточувствительности пленок в длинноволновой части спектра. Определены ширина запрещенной зоны E_g и потенциал плоских зон $E_{пз}$.

Имеющиеся в литературе сведения о свойствах оксида титана указывают на перспективность использования этого материала в фотоэлектрокаталитических процессах. Эффективность этих процессов может существенно усиливаться, если, например, в структуру оксида титана вводить некоторые легирующие примеси [1].

В данной работе золь-гель методом и методом совместного осаждения синтезированы пленочные электроды TiO_2-La . Метод включал получение золя аморфного пероксида титана из тетраоксида титана $TiCl_4$ и его последующую термическую обработку.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На первом этапе к водному раствору, полученному в результате гидролиза тетраоксида титана, добавляли раствор NH_4OH для получения геля, который потом промывали дистиллированной водой для полного удаления ионов Cl^- . К полученному раствору добавляли раствор перекиси водорода для образования золя аморфного пероксида титана, а затем — раствор азотнокислого лантана и выдерживали при температуре $100^\circ C$ на протяжении 6 ч [2–4]. Смесь наносили на титановую подложку и отжигали при $400-500^\circ C$ на протяжении 30 мин.

Толщина пленок составляла $0.5-1$ мкм. Ширина запрещенной зоны E_g наряду с потенциалом плоских зон $E_{пз}$ являются важными фотоэлектрохимическими характеристиками полупроводников, значения которых необходимы для построения энергетической диаграммы контакта полупроводник-электролит. Зная величины E_g и $E_{пз}$, можно прогнозировать поведение полупроводниковых материалов в различных окислительно-восстановительных процессах.

Ширину запрещенной зоны E_g определяли по данным спектральных измерений фототоков. Для

этого спектры фототоков перестраивались в координатах: $(\eta \cdot h\nu)^{0.5} = f(h\nu)$ для непрямых оптических переходов [5], где η — квантовый выход; $h\nu$ — энергия кванта света. Далее экстраполяцией прямолинейных участков полученных кривых к пересечению с осью абсцисс в длинноволновой части спектра определялось значение ширины запрещенной зоны.

Для определения потенциала плоских зон строили зависимость фототока от потенциала при определенной длине волны, соответствующей максимуму фототока на спектральной зависимости. Экстраполяцией прямолинейных участков до пересечения с осью абсцисс определяли потенциал плоских зон $E_{пз}$. Фотоэлектрохимические характеристики (потенциал плоских зон $E_{пз}$ и ширина запрещенной зоны E_g) электродов на основе пленок TiO_2 и TiO_2-La представлены в таблице.

Фотоэлектрохимические характеристики (потенциал плоских зон $E_{пз}$ и ширина запрещенной зоны E_g) электродов на основе пленок TiO_2 и TiO_2-La

Образец	$E_{1/2}$	$E_{пз}$	E_g , эВ
	В		
TiO_2	-0.55	-0.3	3.2
TiO_2-La	-0.43	-0.6	3.2

Модифицирование пленок TiO_2 лантаном приводит к смещению потенциала плоских зон в сторону более отрицательных значений. При этом значение ширины запрещенной зоны E_g не меняется (таблица), что может свидетельствовать об улучшении каталитической активности модифицированных пленок в процессах восстановления, которые протекают с участием электронов зоны проводимости. Это было подтверждено на-

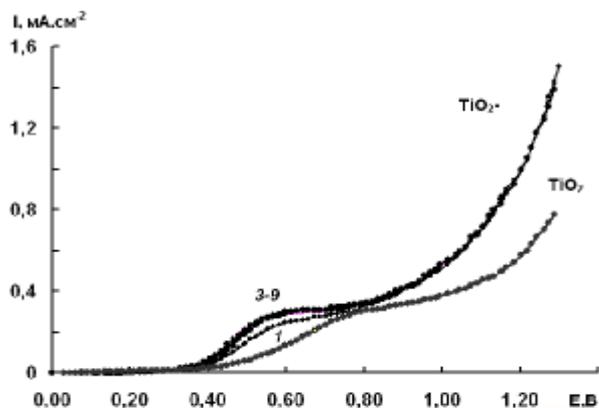


Рис. 1. Вольт-амперные кривые восстановления кислорода в растворе 0.9 % NaCl на электродах TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-La}$ при многократном циклировании потенциала (1—9 циклов). $v = 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$.

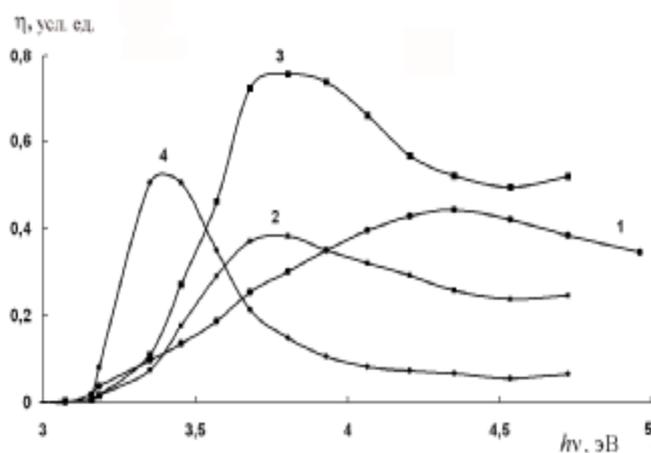


Рис. 2. Зависимость квантового выхода η от энергии падающего света $h\nu$ в растворе 1 н. KCl для образцов: 1 — TiO_2 ($t_{\text{отж}}=430^\circ\text{C}$); 2 — TiO_2 ($t_{\text{отж}}=500^\circ\text{C}$); 3 — TiO_2 ($t_{\text{отж}}=470^\circ\text{C}$); 4 — $\text{TiO}_2\text{-La}$ ($t_{\text{отж}}=500^\circ\text{C}$). Потенциал электрода 0.4 В относительно х.с.э.

ми на примере процесса электровосстановления кислорода. Результаты исследования электрокаталитических свойств пленок TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-La}$ представлены на рис. 1. На вольт-амперных кривых наблюдается одна волна тока. Также видно, что модифицирование лантаном приводит к уменьшению потенциала полуволны восстановления кислорода. Это свидетельствует об улучшении электрокаталитической активности пленок $\text{TiO}_2\text{-La}$ по сравнению с немодифицированным TiO_2 . Из рис. 1 видно, что при многократном циклировании потенциала поляризационные характерис-

тики практически не меняются после третьего цикла (рис. 1, кривые 3—9). Это свидетельствует о высокой стабильности полученных пленок и возможности их применения в качестве чувствительных элементов в электрохимических сенсорах кислорода [5—7].

Нами изучена также фоточувствительность пленок TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-La}$ (рис. 2). Из рисунка видно, что модифицирование оксида титана лантаном приводит к смещению спектров фототока в длинноволновую часть спектра (рис. 2, кривая 4), по сравнению с немодифицированными образцами, полученными при разных температурах отжига (рис. 2, кривые 1—3). Поскольку после модифицирования TiO_2 ширина запрещенной зоны E_g не изменялась, можно считать, что La в данном случае играет роль легирующей примеси. При этом в запрещенной зоне полупроводника создаются дополнительные фотоактивные центры [8], в результате чего наблюдаются поглощение света и фототок в более длинноволновой части спектра.

Таким образом, модифицирование лантаном пленок оксида титана улучшает каталитическую активность материала в процессе электровосстановления кислорода и свидетельствует о перспективности его использования в электрохимических сенсорах кислорода, а также приводит к повышению фоточувствительности легированных лантаном пленок TiO_2 в область более длинных волн спектра и свидетельствует о перспективности использования этого материала в фотоэлектрохимических системах для преобразования солнечной энергии.

РЕЗЮМЕ. Отримано фоточутливі плівки оксиду титану, модифікованного лантаном. Модифікування лантаном покращує каталітичну активність матеріалів у процесі електровідновлення кисню і приводить до підвищення фоточутливості плівок у довгохвильовій частині спектра. Визначено ширину забороненої зони E_g і потенціал плоских зон $E_{\text{пл}}$.

SUMMARY. Photosensitive films of titanium oxide modified by La are received. Modifying by La improves catalytic activity of these materials in the process of oxygen electroreduction and testifies in perspectivity of their use in electrochemical sensor controls of oxygen. Modifying by La results in to increase of photosensitivity of films in more long-wave part of spectrum and testifies in perspectivity of use of these materials in photoelectrochemical systems for hydrogen production.

1. *Mentus S.V.* // *Electrochim. Acta.* -2004. -**62**, № 2–3. -Р. 27—32.
2. *Пат. 6440383, США.* -Опубл. 27.08.2002.
3. *Пат. 6429169, США.* -Опубл. 06.08.2002.
4. *Seok Sang Il, Kim Mi Sun, Suh Tae Soo* // *J. Amer. Ceram. Soc.* -2002. -**85**, № 7. -Р. 1888—1890.
5. *Колбасов Г.Я., Воробец В.С., Кордубан А.М. и др.* // *Журн. прикл. химии.* -2006. -**79**, № 4. -С. 605—610.
6. *Manujlov E., Gtatyuk Yu., Smirnova N. et al.* NATO Adv. Res. Workshop (ARW) Sol-Gel Approaches to Materials for Pollution Control, Water Purification and Soil Remediation. -Kiev, Pushcha-Voditsa, October 25–27. -2007. -Abstr. -Р. 3.
7. *Tada H., Mitsui T., Kiyonaga T. et al.* // *Nature Materials.* -2006. -**5**. -Р. 782.
8. *Колбасов Г.Я., Городыский А.В.* Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит -Киев: Наук. думка, 1993.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 04.12.2009