

УДК 541.124.128.67+ 544.653.3+546.59.824-31

А.М. Мальтанова¹, У.Н. Белько¹, Т.В. Гаевская¹, С.К. Позняк¹
А.Ю. Куренкова², А.А. Сараев²

¹Химический факультет и НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск,
Беларусь

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ПЛЕНКАХ TiO_2 , In_2O_3 И КОМПОЗИТАХ $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$

Электрокатализ реакции восстановления кислорода (РВК) на оксидах переходных металлов привлекает внимание в контексте разработки новых электрокаталитических систем для различных устройств преобразования и хранения энергии [1]. Диоксид титана и оксид индия (III) выделяются среди других оксидов переходных металлов высокой фотокаталитической активностью, химической стойкостью в щелочной среде, механической прочностью, а также возможностью легко регулировать их структуру и морфологию [2]. Многочисленные исследования были посвящены изучению диоксида титана в РВК, в то время как электрокаталитическая активность в РВК In_2O_3 исследована в меньшей степени. Целью данной работы являлось исследование электрокаталитической активности плёнок TiO_2 , In_2O_3 и композитов $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ в реакции восстановления кислорода в щелочной среде.

Золи TiO_2 и $\text{In}(\text{OH})_3$ получали контролируемым гидролизом растворов TiCl_4 и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ согласно методикам, ранее описанным в [4]. Мезопористые пленочные электроды на основе TiO_2 и In_2O_3 получали нанесением коллоидных растворов гидроксида индия и диоксида титана и смеси коллоидов $\text{In}(\text{OH})_3$ и TiO_2 , содержащих 25, 50 и 75 масс.% TiO_2 , на вращающиеся титановые подложки. Полученные образцы прогревали при 200 и 450 °С в течение 1 ч на воздухе для формирования кристаллической структуры.

Морфологию и толщину оксидных пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi S-4800. Определение фазового состава проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием конфокального спектрометра Nanofinder HE (LOTIS ТП, Беларусь–Япония). Электрокаталитическая активность оксидных пленок была исследована методом циклической вольтамперометрии на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT 302N (Eco Chemie, Нидерланды). Измерение проводили в насыщенном кислороде 0,1 М

растворе KOH в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с ртутно-оксидным (Hg/HgO) электродом сравнения (Radiometer Analytical), заполненным 1 М раствором KOH, и вспомогательным электродом, изготовленным из платиновой фольги. При нанесении на вращающуюся подложку коллоидных растворов формируются однородные пленки, которые при прогреве при 200 и 450 °C трансформируются в нанокристаллические пленки TiO_2 , In_2O_3 и композитов $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ с мезопористой структурой (рис. 1). На микрофотографиях поверхности пленок TiO_2 и In_2O_3 можно различить нанопоры, средний размер которых составляет 5 нм и 15 нм, соответственно. Исследования золя диоксида титана методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что последний состоит из нанокристаллитов TiO_2 , собранных в крупные агрегаты. Средний размер нанокристаллитов TiO_2 согласно ПЭМ высокого разрешения составляет ~5 нм. Прогрев свежесажженных пленок $\text{In}(\text{OH})_3$ при температурах 200 °C и выше приводит к формированию нанокристаллических пленок оксида индия с размером нанокристаллитов 9–15 нм. Толщина полученных пленок составляет 350–400 нм.

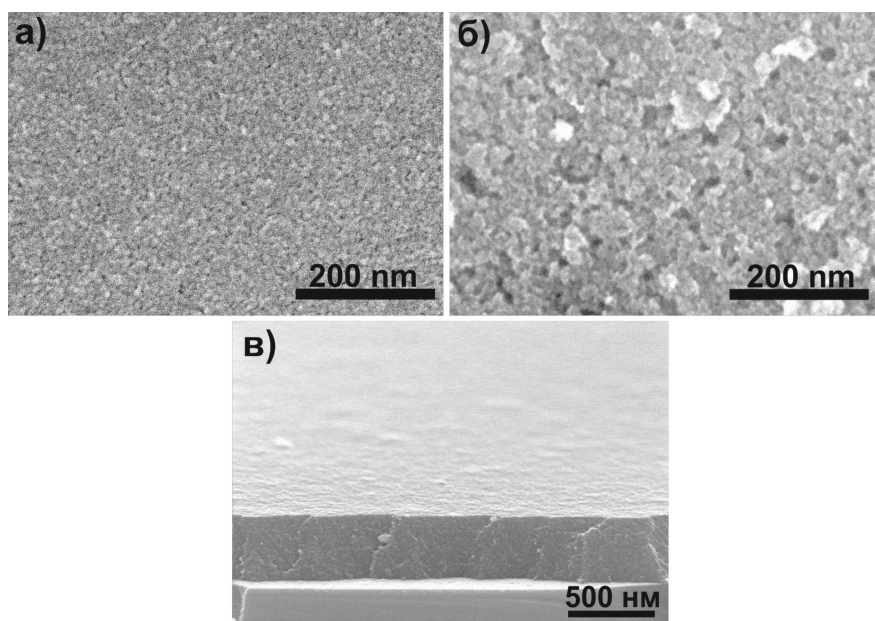


Рис 1. СЭМ микрофотографии поверхности и скола пленок TiO_2 (а, в) и In_2O_3 (б), прогретых при 200 °C.

Спектры комбинационного рассеяния мезопористой пленки TiO_2 демонстрируют колебания, характерные для кристаллической решетки анатаза: 151, 199, 396, 511 и 629 см^{-1} . В КРС-спектрах коммерческого порошка поликристаллического анатаза также наблюдаются 5 пиков

(при 144 (очень интенсивный), 200, 399, 518 и 639 см^{-1}). Сдвиг максимума наиболее интенсивного пика при 144 см^{-1} ($E_{g(1)}$) в сторону больших частот, а также уширение и сдвиги других пиков (B_{1g} , $A_{1g}+B_{1g}$, $E_{g(3)}$) в низкочастотную область в случае нанокристаллических пленок можно связать с наноразмерными эффектами [3], а также с наличием деформаций сжатия. Аналогичная тенденция отмечалась и в работах других авторов [3]. Плёнки, полученные из золя $\text{In}(\text{OH})_3$ и прогретые при 200 и 450 $^{\circ}\text{C}$, состояли из нанокристаллического оксида индия (III) с объема-центрированной кубической решеткой. В КРС-спектрах образца In_2O_3 , термообработанного при 200 $^{\circ}\text{C}$, были зарегистрированы две линии при 127 и 302 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебания связи O-In-O. Прогрев при 450 $^{\circ}\text{C}$ приводил к появлению дополнительных линий, связанных с валентными колебаниями связей O-In-O и In-O-In. В КРС-спектрах композитных пленок $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ присутствуют пики, относящиеся к характеристическим колебаниям связей TiO_2 и In_2O_3 , а также появляется дополнительная линия при 251 см^{-1} . Следует отметить, что в композитах интенсивность линий при 144 и 511 см^{-1} , относящихся к симметричным валентным и несимметричным деформационным колебаниям Ti-O связей, уменьшается, что может быть связано с формированием связей Ti-O-In.

На рисунке 2 представлены квазистационарные ЦВА-кривые восстановления кислорода в щелочном растворе, полученные на пленках TiO_2 , In_2O_3 и композитах $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$. Для прогретого при 200 $^{\circ}\text{C}$ TiO_2 электрода характерен рост катодного тока, связанного с РВК, при потенциалах отрицательнее -0,8 В (рисунок 2, а). При этом на поляризационных кривых наблюдаются две волны тока с максимумами при -0,98 и -1,2 В. Следует отметить, что вторая волна наблюдается только на мезопористых электродах TiO_2 или на композитных электродах с низким содержанием In_2O_3 . Увеличение температуры прогрева TiO_2 -электрода до 450 $^{\circ}\text{C}$ приводит к снижению перенапряжения РВК на ~100 мВ. Для образцов In_2O_3 , прогретых при 200 $^{\circ}\text{C}$, реакция восстановления кислорода начинается при существенно более отрицательных потенциалах ($E < -1,2$ В). Увеличение температуры прогрева оксида индия (III) приводит к сдвигу максимума катодной волны РВК в область более положительных значений потенциалов приблизительно на 500 мВ (рис 2, б). В случае плёнок $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$, прогретых при 200 $^{\circ}\text{C}$, волна РВК последовательно сдвигается в катодную сторону по мере увеличения содержания In_2O_3 в композите (рис 2, а). В то же время для композитов, прогретых при 450 $^{\circ}\text{C}$, наблюдается более сложная зависимость. Так, наибольшим перенапряжением РВК обладал композит, содержащий 75

масс.% TiO_2 , а наименьшее перенапряжение демонстрировал чистый In_2O_3 .

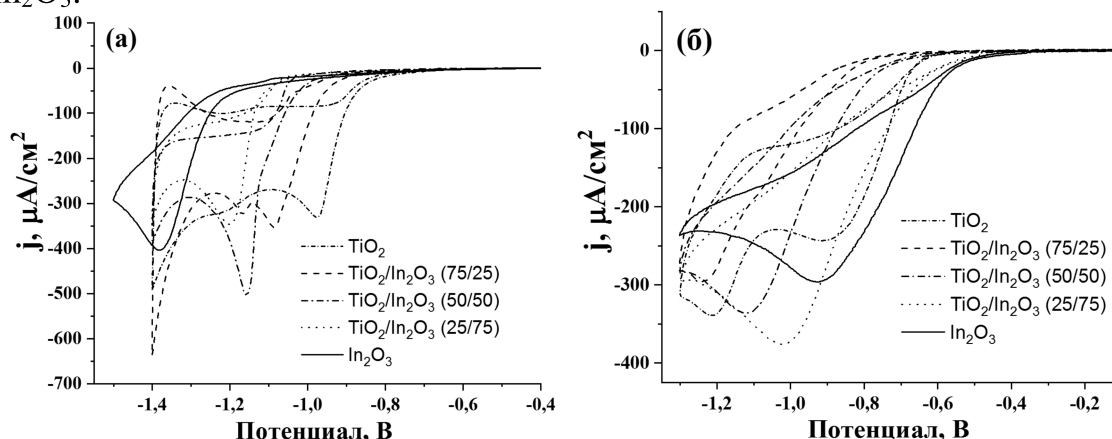


Рис 2. ЦВА кривые восстановления кислорода в 0,1 М растворе КОН на пленках TiO_2 , In_2O_3 и композитах $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ прогретых при 200 (а) и 450 °С (б).

Было установлено, что потенциал переднего фронта волны восстановления кислорода хорошо коррелирует с потенциалом начала фототока на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$. В исследованных мезопористых системах состояние поверхности и размер нанокристаллитов индивидуальных оксидов и композитов могут играть важную роль в транспорте носителей заряда от подложки через оксидный слой к адсорбированным реагентам из раствора.

Работа выполнена в рамках НИР 2.1.04.02 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonnefont, A. Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides /A. Bonnefont, A. S. Ryabova [et al.] // Curr. Opin. Electrochem. – 2019. – Vol. 14. – P. 23–31.
2. Impemba, S. Engineering the heterojunction between TiO_2 and In_2O_3 for improving the solar-driven hydrogen production / S. Impemba, G. Provinciali [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 63. – P. 896–904.
3. Swamy, V. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO_2 / V. Swamy, A. Kuznetsov [et al.] // Phys. Rev. B Condens. Matter. – 2005. – Vol. 71, Iss. 2-3. – P. 184302-1–184302-11.