

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Магістерська робота

освітній ступінь - магістр

на тему: «**ЕЛЕКТРОДИ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПЛІВОК
Y-TiO₂ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТОКСИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У РІДИНАХ**»

Виконав: студент 2-го року навчання,
Спеціальності 102-Хімія

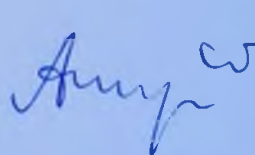


Медик Ірина Анатоліївна

Науковий керівник: Антонюк Н.Г.
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент: Смолін С.
кандидат хімічних наук,
ст. наук. співроб.

Магістерська робота захищена
з оцінкою « відмінно »



Секретар ЕК: Мурланова Т.В.
«08» червня 2023 р.

Київ – 2023

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Магістерська робота

освітній ступінь - магістр

на тему: **«ЕЛЕКТРОДИ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПЛІВОК Y-
TiO₂ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТОКСИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У РІДИНАХ»**

Виконав: студент 2-го року навчання,
Спеціальності 102-Хімія

Медик Ірина Анатоліївна

Науковий керівник: Антонюк Н.Г.
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент: Смолін С.
кандидат хімічних наук,
ст. наук. співроб.

Магістерська робота захищена
з оцінкою «_____»

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.
«___» _____ 2023 р.

Київ – 2023

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	6
1.1. Методи визначення концентрації токсичних елементів у рідинах.....	6
1.2. Електрохімічні методи визначення вмісту елементів у рідинах.....	7
1.3. Основи ІВАМ.....	8
1.4. Реакції електролітичного концентрування.....	12
1.5. Робочі електроди для ІВАМ.....	14
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	17
2.1. Матеріали та обладнання.....	17
2.1.1. Матеріали.....	17
2.1.2. Приготування розчинів.....	19
2.1.3. Обладнання.....	21
2.2. Методи та методики.....	22
2.2.1. Метод синтезу плівок Y-TiO ₂	22
2.2.2. Методика синтезу плівок Y- TiO ₂	27
2.3. Метод дослідження структури.....	29
2.3.1. Методика дослідження структури.....	30
2.4. Метод EDS.....	31
2.4.1. Методика EDS.....	31
2.5. Метод дослідження електрокаталітичних властивостей.....	33
2.5.1. Методика дослідження електрокаталітичних властивостей.....	34
2.6. Метод ІВАМ для визначення токсичних елементів Cu, Cd, Pb.....	35
2.6.1. Методика визначення токсичних елементів методом ІВА.....	38
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	41
3.1. Структура Y-TiO ₂	41
3.2. Електрокаталітичні властивості плівок.....	47
3.3. Визначення токсичних елементів Cu, Cd, Pb методом ІВА.....	52
ВИСНОВКИ.....	58
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	59

ВСТУП

Токсичні елементи - це хімічні речовини, які можуть шкідливо впливати на здоров'я людини та забруднювати навколишнє середовище. Ці елементи можуть бути присутніми в природних джерелах, таких як ґрунт, вода та повітря, або бути виробленими шляхом промислової діяльності людини, тобто поширення токсичних елементів спричинене антропогенним впливом людства.

Серед найбільш токсичних елементів можна виділити свинець та кадмій. Ці елементи можуть збільшити різноманітні захворювання, включаючи ниркову недостатність, рак, серцево-судинні захворювання та неврологічні проблеми [1].

Свинець є одним із найбільш посиленних токсичних елементів. Він може вплинути на розвиток дитячого мозку та знизити рівень IQ. Кадмій може уражати легені, шлунково-кишковий тракт, печінку та викликати рак сечового міхура. Мідь важливий елемент в організмі і, наприклад, бере участь в утворенні колагену, але надлишок міді може викликати хворобу Альцгеймера [2,3].

Одним із найбільших джерел токсичних елементів є промислові викиди, які можуть виникнути у повітрі, воді та ґрунті. Іншим джерелом можуть бути старі труби, фарби та лаки, які утворюють свинець та інші токсичні елементи.

Для запобігання розповсюдженню токсичних елементів необхідно вживати заходи захисту, такі як захист від впливу викидів промислових підприємств та використовувати безпечні матеріали для будівництва та ремонту. З метою запобігання виникненню небезпечних ситуацій, пов'язаних з токсичними елементами, важливо дотримуватися правил безпеки та контролювати рівні забруднення в природних середовищах, для цього Міністерством охорони здоров'я України введено норматив про гранично допустимі концентрації токсичних елементів (ГДК), а отже для контролю ГДК потрібно розвивати технології та методи визначення малих концентрацій токсичних елементів як в водних об'єктах так і в біологічних рідинах.

Поряд з іншими методами при аналізі концентрацій токсичних елементів широко застосовуються електрохімічні методи, через те, що для багатьох елементів при відносно простому технологічному оформленні вони призводять до отримання добре відтворюваних і правильних результатів.

Останніми роками для робіт, які присвячені визначенню концентрацій токсичних елементів, зростає інтерес методів інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ) [4-9]. ІВАМ – це один з найбільш чутливих, простих експресних методів електрохімічного аналізу, а отже він може застосовуватись для створення електроаналітичних систем експрес реагування на зміну не великих концентрації токсичних елементів у рідинах. Основою таких систем, очевидно, мають стати нетоксичні, надійні, компактні та не дорогі сенсори, що будуть гарантувати високу селективність та чутливість до мінімального вмісту визначуваних речовин та до максимальної кількості складових аналізованої системи.

На практиці, як сенсор зазвичай використовується ртутний електрод. Однак директива Європейського Парламенту і Ради 2004/107/ЄС від 15 грудня 2004 року має на меті заборону застосування, а особливо виробництва речовин підвищеної небезпеки, а також здатних до накопичення. Ртуть є надзвичайно токсичною, адже це елемент першого класу небезпеки. Тому надзвичайно необхідно і актуально є застосування нових нетоксичних електродних матеріалів для повного вилучення з аналізу електродів, що містять у своїй структурі ртуть[10].

В опублікованих досі роботах та книгах по електрохімічній інверсійній вольтамперометрії присвячені головним чином електродам для ІВАМ, які зазвичай створюють із твердих інертних (золота, платини, вісмуту) металів або різних форм вуглецю (скловуглець, вуглецеві нанотрубки, графіт, імпрегновані парафіном або полімером, а також вугільні пастові електроди) [11-14]. Висока ймовірність виникнення побічних реакцій на цих електродах становить перешкоду для отримання аналітичних сигналів елементів, які визначаються з

використанням хімічно інертних матеріалів із стабільними характеристиками за методом ІВА. З цієї причини, розглядається можливість використання плівкових індикаторних електродів, зокрема електродів на основі наноструктурованих плівок $Y-TiO_2$, є дуже важливим напрямком досліджень.

Таким чином, **метою** даної роботи є дослідження придатності синтезованих електродів на основі наноструктурованих плівок діоксиду титану модифікованих іонами Y для визначення концентрацій токсичних елементів методом ІВА.

Реалізація висунутої мети зумовила вирішення низки **завдань**:

1. синтезувати плівки на основі $Y-TiO_2$ золь-гель методом ;
2. підтвердити структуру отриманих плівок на основі $Y-TiO_2$;
3. підібрати необхідні умови проведення процесу інверсійної вольтамперометрії для визначення концентрації токсичних елементів у рідинах;
4. розробка та удосконалення методики визначення концентрації іонів токсичних елементів (Cu, Cd, Pb) електродами на основі плівок $Y-TiO_2$ методом інверсійної вольтамперометрії.

Об'єктом наукового дослідження є процес модифікування наноструктурованих плівок TiO_2 іонами ітрію.

Предметом наукового дослідження є характеристики та властивості електродів на основі наноструктурованих плівок $Y-TiO_2$ в методі інверсійної вольтамперометрії.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Методи визначення концентрації токсичних елементів у рідинах

При встановленні невеликих концентрацій речовин зазвичай застосовуються радіохімічні методи, зокрема активаційний аналіз та методи радіоактивних індикаторів, які мають найменші межі визначення серед інших методів. У деяких випадках, в оптимальних умовах, чутливість може сягати 10^{-21} моль/дм³. З фізико-хімічних методів аналізу найближче емісійний спектральний аналіз, чутливість 10^{-12} моль/дм³ та флуориметрія в УФ-області, чутливість 10^{-15} моль/дм³.

Існують фізико-хімічні методи, що дозволяють визначати кількість елемента на рівні 10^{-6} - 10^{-10} моль/дм³. Серед таких методів можна виділити спектрофотометричні (атомно-абсорбційна), а також електрохімічні методи (інверсійна вольтамперометрія).

Радіохімічні методи аналізу мають деякі недоліки, такі як висока вартість та складність устаткування, складність та дорожняча утилізації радіоактивних матеріалів, а також потенційна небезпека для здоров'я людини та навколишнього середовища.

Емісійний спектральний аналіз та флуориметрія в ультрафіолетовій області є потужними методами визначення низьких концентрацій елементів. Однак, вони мають деякі обмеження у зв'язку з необхідністю попередньої підготовки зразків та неспецифічністю визначення окремих елементів.

У порівнянні з емісійним спектральним аналізом та флуориметрією в ультрафіолетовій області, спектрофотометричні методи є більш точними та специфічними при визначенні окремих елементів. Однак, вони мають певні обмеження, через необхідність певної підготовки зразків та є менш чутливими при визначенні низьких концентрацій елементів. В порівнянні з описаними методами, інверсійна вольтамперометрія є більш чутливим та точним методом

для визначення низьких концентрацій елементів. Цей метод не вимагає попередньої підготовки зразків та дороговартісного обладнання. В порівнянні з оптичними методами, в більшості випадків електрохімічні методи менш чутливі до впливу фону та шумів, що впливає на правильність та відтворюваність результатів.

Методи електроаналізу з використанням ртутного електрода мають кращу чутливість при визначенні деяких металів, таких як Cd, Pb та Cu. Хоча ртуть є дуже токсичним елементом, тому потрібно розвивати альтернативні електроди для методу інверсійної вольтамперометрії [15].

1.2 Електрохімічні методи визначення концентрації токсичних елементів у рідинах.

Електрохімічні методи, що базуються на стаціонарній поляризаційній кривій, здатні ідентифікувати та визначати елементи у різних діапазонах в залежності від конкретної методики. Інверсійна вольтамперометрія має межу визначення на рівні від 10^{-6} до 10^{-9} моль/дм³, а потенціометрія та кулонометрія можуть мати межу визначення на рівні десятки або сотень наномоль/дм³. Амперометричний метод, залежно від типу електрода та електроліту, має межу виявлення від 10^{-6} до 10^{-9} моль/дм³.

Ця межа визначення залежить від відношення електролітичного струму, що визначається в процесі електролізу речовини до фонового струму (фоновий струм складається з ємнісного струму, утвореного електричним подвійним шаром, струмів домішок, та «шуму» приладу), який зазвичай становить не менше 10^{-9} А. Можна підвищити чутливість, тим самим знизивши межу визначення, піддавши шуми пригніченню, використовуючи більш чутливі прилади для вимірювання та вимірюючи миттєву концентрацію досліджуваної речовини в приелектродному шарі [16].

Для підвищення чутливості деяких електрохімічних методів необхідно використання методів розділення та концентрування. Ці методи використовують для позбавлення заважаючих компонентів та концентрування розчинів з низькою концентрацією досліджуваної речовини. Наприклад, аналіз сироватки крові [17] на вміст таких різних компонентів як Zn^{2+} , піразинамід та нітрит/нітрат вимагає методів розділення та концентрування. Ці методи довготривалі та складні, що може призвести до втрат та забруднення зразків в процесі аналізу. Тому більш раціонально провести концентрування елементів, у досліджуваній системі перед вимірюваннями, електрохімічно при сталому потенціалі на робочому електроді. Електрохімічні інверсійні методи базуються на принципі концентрування визначуваної речовини електрохімічно на робочому електроді шляхом утворення амальгами або плівки на поверхні електрода, з наступним застосуванням зворотного процесу електрохімічного розчинення, тобто переведення визначуваних елементів в розчин. Це дозволяє збільшити концентрацію досліджуваної речовини в приелектродному просторі і таким чином збільшити чутливість визначення в декілька разів. В порівнянні з методами концентрування, такими як хроматографія чи екстракція, електрохімічні інверсійні методи є швидшими та менш трудомісткими, а також мають менше ймовірності втрати частини речовини, що визначається і введення забруднень до аналізованої системи [18].

1.3. Основи методу інверсійної вольтамперометрії

Концентрування речовини, яку визначають з розчину за низьких концентрацій відбувається при сталому потенціалі. Потенціал концентрування обирається так, щоб визначуваний елемент досить швидко та у значній кількості в результаті електродної реакції накопичувався на електроді. Потенціал концентрування для розчинів, що містять суміш іонів металів, щоб

забезпечити осадження всіх металів, як правило, має бути більш негативним, ніж найбільш негативний стандартний потенціал елементу.

Для твердих електродів важливо зрозуміти взаємний вплив іонів у суміші, перш ніж обирати потенціал концентрування. Наприклад, у роботі [11] досліджували суміш іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} та Pb^{2+} у питній воді на скловугільному електроді та встановили, що через великий вміст солей та їх вплив на цільові компоненти не можливо провести визначення. Крім того, перевищення потенціалу концентрування, можливо, також сильно впливає на морфологію малорозчинних сполук, утворених на поверхні. Ситуація ще більше ускладнюється, коли береться до уваги також неоднорідність поверхні, а саме морфологія та електроактивність поверхні. Наприклад, на скловугільному електроді, який містить неоднорідно модифіковані ділянки поверхні, при помірних перенапруженнях можна отримати різні морфології для одного металу. Це може призвести до розширених піків струму при розчиненні порівняно з наприклад ртутним капельним електродом [19]. Однак існують обмеження щодо максимальної перенапруги, яку можна використовувати. Якщо максимальний потенціал знаходиться близько до потенціалу утворення газоподібного водню. Утворені бульбашки можуть блокувати доступ до електроактивних центрів електроду, змінюючи ефективну площу електрода. У роботі [20] автори проводили інверсійну вольтамперометрію на скловугільних електродах модифікованих ртуттю при потенціалі накопичення -1.2 В, яке відбувалося 3 хв, що дозволило сконцентрувати іони свинцю, міді та кадмію та доволі точно визначити їх вміст у зразку.

Досліджуваний розчин під час перебігу процесу концентрування важливо перемішувати для безперервного перенесення визначуваних елементів з розчину до приелектродного простору, або використовувати обертові електроди [20].

Наступним процесом є заспокоєння. Під час цього перемішування зупиняється, але потенціал підтримується на рівні такому ж як і при

концентруванні. На цій стадії процесу усі електрохімічні реакції припиняються і відповідно струм знижується до рівня фонового стаціонарного струму, адже в приелектродному шарі без масообміну зменшується кількість іонів елементів. Можливий інтервал часу стадії заспокоєння від 20 с. до 60с.

Після стадії заспокоєння відбувається стадія розчинення сконцентрованих елементів при плавній зміні потенціалу в бік анодної розгортки потенціалу. В результаті отримуються залежності анодного струму розчинення від потенціалу робочого електроду, який змінюється в певних межах з часом, відповідно отримуємо інверсійну вольтамперометричну криву, яка має вигляд піку, положення якого (потенціал) описує даний елемент якісно, а його висота (чи площа) пропорційна концентрації досліджених елементів в розчині при підтримці постійних умов процесу описуєдосліджуваний елемент кількісно [21].

Метод інверсійної вольтамперометрії умовно поділяються на катодні чи анодні відповідно до того які процеси відновлення чи окислення відповідно відбуваються на стадіях концентрування та розчинення [22].

В методі інверсійної вольтамперометрії є два підходи методики стадії концентрування. Одна з них передбачає електролітичне виділення усього визначуваного елемента з дослідженого розчину і контроль струму на протязі усього часу процесу, який необхідно для повного розчинення визначуваного елемента. Перевагою такого підходу є, що при деяких умовах ця методика дає отримувати коректні і дуже добре повторюванні результати. Але час визначення, особливо при великих кількостях досліджуваного розчину, є недоліком цієї методики. Також дуже важко знайти ідеальні умови, наприклад, якщо довго концентрувати, то сліди поверхнево активних речовин можуть блокувати поверхню електрода, зменшуючи активну площу. Все ж при роботі з дуже малими кількостями зразка вона є коректною, через те що визначувані елементи виділяються з розчину за досить недовгий інтервал часу [23].

Інший підхід застосовується на зараз частіше і він заключається в тому, що концентрування проводиться певний інтервал часу при повторюваних умовах. При цьому кількість сконцентрованого на робочому електроді визначуваного елемента є частиною від усієї кількості досліджуваної речовини у початковому розчині. Ця методика має певну вимогу, а саме при концентруванні постійне перемішування з постійною швидкістю, або використання обертових електродів, для постійної швидкості переносу речовини до приелектродного простору, щоб частина досліджуваного елемента яка концентрується на електроді була постійна і повторювана. На зараз, робіт з обертовими електродами, або зі стадією концентрування з перемішуванням переважна більшість [20, 24-29].

У анодній інверсійній вольтамперометрії важливу роль відіграє природа та водневий показник електроліту в якому відбувається процес визначення. Для підтримання рН середовища, а також щоб визначувані іони були незв'язані в розчині зараз використовують буферні розчини, адже при не правильному середовищі можливе утворення комплексів [30] та інтерметалічних сполук, наприклад між Cu та Cd [31] Наприклад, найпоширенішими у роботах є ацетатні буферні розчини (рН=4-5,5) [32-35], але також застосовуються фосфатні [36] (рН = 7) та цитратні [33] (рН \approx 6) буферні розчини. Відповідно у роботах [37-38] було розглянуто вплив рН буферного розчину на струми розчинення цільових іонів металів Cd(II) і Pb(II) на робочих електродах. Таким чином, також було виявлено, що обидва пікові струми розчинення збільшувалися, коли водневий показник зростав від 3,5 до 5,0, а коли значення водневого показника було вище 5,0, пікові струми розчинення зменшувалися зі зростанням водневого показника.

Отже, висота піка розчинення речовини (визначення концентрації) залежить від таких факторів [23]:

- кількості сконцентрованих визначуваних елементів, які осаджені на електроді (функцією її концентрації в розчині);

- потенціалу і тривалості стадії концентрування;
- природи та рН електроліту;
- швидкості руху визначуваного елемента з об'єму досліджуваного розчину до приелектродного простору;
- взаємодії визначуваних елементів;
- площі активної поверхні електрода;
- швидкості розгортки потенціалу;
- температури.

Також якщо стадії концентрування та розчинення включають хімічну реакцію, то на висоту піка впливають фактори характер продуктів реакції, швидкість реакції та розчинність сполук, що утворюються тощо

1.4. Реакції електролітичного концентрування

У методі анодної інверсійної вольтамперометрії для стадії концентрування і подальшої стадії розчинення спостерігаються різноманітні хімічні, електрохімічні та фізичні процеси. Ці процеси включають утворення амальгам, відновлення катіонів металів до відповідних металічних форм, утворення малорозчинних сполук на активній поверхні та адсорбцію на поверхні. Вибір умов проходження процесу та робочого електрода має велике значення для отримання точних і повторюваних результатів визначення, оскільки вони залежать від природи реакцій. Також якщо стадії концентрування та розчинення включають хімічну реакцію, то на висоту піка впливають фактори характер продуктів реакції, швидкість реакції та розчинність сполук, що утворюються тощо.

Нижче розглянуто докладніше можливі процеси та реакції, які відбуваються на робочому електроді під час стадії концентрування.

Один з найперших методів концентрування, утворення концентрованих амальгам металу та ртуті, в результаті концентрування (електровідновлення) металу на стаціонарному ртутному електроді[15].

Іншим методом, що зараз активно розробляється є утворення плівок на твердих електродах в результаті концентрування (електровідновлення) іонів металів які визначаються у вигляді металів чи малорозчинних сполук (оксидів чи гідроксидів) [13]. Утворення такої сполуки може відбуватися у двох випадках: малорозчинні речовини виникають при взаємодії з іонами, які належать до матеріалу електрода; формування тонкої плівки на електроді становить наслідок реакції зі компонентами основного електроліту або за участю добавленого реагенту.

Найменш поширеним методом є попереднє накопичення окремих іонів за допомогою поверхнево-активних речовин. Ці поверхнево-активні речовини можуть накопичуватися на поверхні електрода і взаємодіяти з основним іоном для створення комплексу, чи комплекс іону з поверхнево-активною речовиною може формуватися у розчині електроліту та потім накопичуватися на поверхні електрода. Електрохімічна реакція під час стадії розчинення полягає у відновленні чи окисненні накопиченого комплексу на електроді. Важливо зазначити, що у цьому типі реакцій може відбуватися нагромадження без перенапруги, проте кількість накопиченої речовини в більшості випадків залежить від прикладеного потенціалу до електрода [29].

Крім цих типів концентрування, існують різні непрямі методи визначення, які базуються, наприклад, на витісненні електролітично активного металу з комплексу більш електролітично неактивним металом. Кожен з цих процесів використовується для специфічного визначення конкретних речовин в аналізованому зразку. Остаточний вибір методу залежить від властивостей визначуваної речовини та можливостей приладу, що використовується.

1.5.Робочі електроди для ІВАМ

Для зменшення межі визначення, підвищення точності та повторюваності дуже важливим є вибір робочого електрода. Електроди, що використовуються, можна поділити на дві категорії: ртутні та тверді.

Найпершим використаним для методу ІВА був стаціонарний ртутний крапельний електрод в 1922 році Джарославом Іоном та Гальфрідом Піттсом. Цей тип електрода, використовує ртутну краплю як робочу електролітну поверхню. Ртуть може бути використана у вигляді краплі, яка знаходиться на поверхні електрода і служить як електролітний інтерфейс для електрохімічних досліджень. Цей тип електрода забезпечує стабільну поверхню та дозволяє проводити електрохімічні вимірювання з високою чутливістю та точністю. Даний електрод складається з тонкої трубки (капіляру), що з'єднується з резервуаром, ртутна крапля витісняється з трубки і стабілізується біля її відкриття. У найпоширеніших пристроях трубка орієнтована вертикально, а крапля "підвішена" на ртутному стовпчику. Трубку також можна зігнути, зверху вгору (крапля "лежача"); така конструкція має свої переваги, оскільки покращується стійкість краплі і виникає можливість використовувати трубки з меншим внутрішнім діаметром, що запобігає зворотній дифузії ртуті в трубку. Однак крім нестабільності краплі при зворотній дифузії, значним недоліком є проникнення розчину всередину трубки [15].

Альтернативою ртутному крапельному електроду може бути ртутний плівковий електрод. Плівка ртуті формується електролітичним шляхом на поверхні твердого електрода (благородного металу чи різних форм вуглецю). Застосування таких електродів дозволяє знизити межу визначення, оскільки відношення активної поверхні до об'єму ртуті значно збільшується, адже товщина плівки часто відповідає лише кільком шарам молекул. Крім цього, підвищується роздільна здатність методу, оскільки дифузія визначуваного елемента у фазу електрода майже відсутня, в порівнянні з ртутним крапельним

електродом, відповідно піки розчинення стають значно вузкими. Часто плівкові ртутні електроди конструюють обертовими, наприклад, обертовий дисковий скловугільний електрод з модифікованою поверхнею, а саме ртуттю [20].

Повторюваність результатів при використанні стаціонарного ртутного електрода для ІВАМ залежить від точності утворення краплі (або повторюваності маси ртуті на твердій основі). У випадку утворення рідкої амальгами можна припустити, що активність області, покритої ртуттю, є однаковою у всьому об'ємі електрода, що призводить до повторюваних результатів. Висока стійкість до виділення водню дає можливість досліджувати метали, що проявляють відновні хвилі при низьких потенціалах. Робочий потенціал в нейтральних розчинах знаходиться в інтервалі від $-2,5$ до $+0,2$ В [15,20].

Тверді електроди створюють різних матеріалів: благородних металів, різних форм графіту, а також тверді плівкові електроди з плівок оксидів металів, хоча вони не настільки поширені для методу ІВА на сьогодні. Ці електроди можна застосовувати при роботі в області, як позитивних потенціалів, так і негативних, на відміну від ртуті.

Електроди з різних форм вуглецю вимагають імпрегнування пор, наприклад, парафіном, полімером чи поверхнево-активною речовиною [12] або використання пастових електродів [8,13], для запобігання проникнення розчину у пори електрода. Електроди на основі скловуглецю не вимагають імпрегнування [7,11].

При використанні твердих електродів при концентруванні утворюється плівка з малорозчинних речовин на поверхні електрода. Відповідно ці електроди вимагають складних попередніх досліджень задля відтворюваності та точності результатів, ніж у випадку амальгамних електродів, адже концентрування і розчинення плівок малорозчинних речовин підлягає складнішим залежностям. На результати впливають, наприклад, структура та

електропровідність електрода, поверхневі явища, структура утвореного осаду. При дослідженні сумішей доволі часто відбувається взаємний вплив, і відповідно чутливість твердих електродів нижча, ніж із застосуванням ртутних електродів. Для отримання точних та відтворюваних результатів потрібно точні та повторювані умови, а саме площа активної поверхні електрода має бути не змінна та в процесі морфологія електроду теж повинна не змінюватися. Ці проблеми вирішується індивідуально для кожного конкретного випадку. Зовнішній шар оксиду, який утворюється на поверхні металевих електродів, таких як платиновий, може суттєво впливати на електродну реакцію. Реакція на електроді може бути значно змінена через присутність оксидного покриття[27]. Незважаючи на вказані обмеження, тверді електроди великою мірою розширюють потенціал інверсійних методів і на даний момент активно досліджуються. Адже основним недоліком електродів на основі ртуті є її токсичність та небезпека її використання.

Вугільний пастові електрод є особливим типом твердого електрода [13,36]. Вугільна паста, яка слугує електродним матеріалом, містить вуглецевий матеріал, такий як графіт або антрацит, зв'язуючі речовини та можливі додаткові компоненти. Використання вугільного пастового електрода у методі інверсійної вольтамперометрії дозволяє проводити вимірювання та аналіз електрохімічних властивостей зразків або речовин у розчинах подібно до того, як видавлюється ртутна крапля у ртутних електродів, через що постійно оновлюється активна поверхня та відповідно відбувається повторюваність результатів. Для створення вугільної пасти використовується відповідний органічний розчинник та зв'язуюче. Наприклад у роботі [9] в якості розчинника використали фталатну кислоту, а як зв'язуюче три Triton X-100.

Усі вище згадані електроди мають свої переваги та недоліки, тому необхідно створювати та покращувати вже існуючі електродні матеріали.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

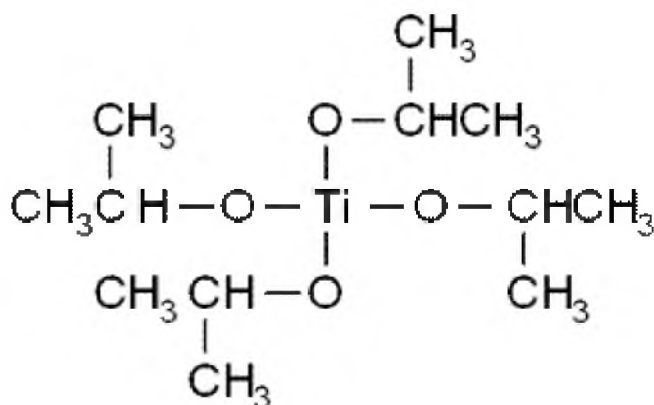
2.1. Матеріали та обладнання

2.1.1. Матеріали

Для золь-гель синтезу нанокompозитних плівок діоксиду титану модифікованого іонами ітрію були використані наступні реактиви.

Тетраізопропоксид титану (IV) ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) – рідина без запаху та кольору. Молярна маса дорівнює – 284 г/моль, точка кипіння – 232°C, точка кристалізації 17°C, 0.96г/см³ – густина при 20 °C [37].

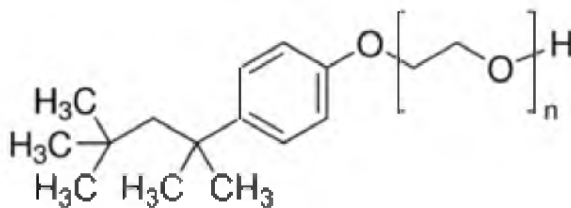
Структурна формула:



Титану (IV) тетраізопропоксид, 98 % (якщо є ХЧА). Країна виробник Китай, CROS ORGANICS.

Triton X-100 – поверхнево активна сполука нейногенного характеру, прозора та безбарвна (деколи жовтувата) речовина. Середня молекулярна маса – 80 000г/моль, точка кипіння – 75°C, точка кристалізації – 7,0°C, 0,1 г/см³ – густина при 20 °C.

Структурна формула:



Стабілізатор Triton X-100, 10,0 %. Країна виробник Китай, Sigma Aldrich.

Ацетат ітрію (III) ($Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$) – безбарвні кристалогідрати, без запаху та кольору. Молярна маса тетрагідрату – 338 г/моль, молярна маса безводної сполуки – 266 г/моль, розчинність у воді при 20 °С – 0,071 г/см³, точка кристалізації – 285°C[37].

Країна виробник ітрій (III) ацетат тетрагідрат Україна, РЕАКХІМ.

Кислота оцтова (CH_3COOH , льодяна) – безбарвна та з різким запахом речовина. Молярна маса – 60 г/моль, точка кристалізації – 17°C, точка кипіння – 118°C, 1,044 г/см³ – густина при 20°C[37].

Розчин оцтової кислоти, 17,4 моль/дм³. Країна виробник Україна, РЕАКХІМ.

Спирт етиловий (C_2H_5OH , етанол) –летка а легкозаймиста рідина, без кольору та з притаманним ароматом, а також є токсичною. Молярна маса – 46,07 г/моль, точка кипіння – 78,4°C, точка кристалізації – 114,3°C, 0,7893 г/см³ – густина при 20 °С[37].

Етиловий спирт, 96 %. Країна виробник Україна (ГОСТ 18300-87), ФІТОФАРМ

Бідистильована вода (H_2O) – прозора, без кольору, запаху а смаку рідина. Молекулярна маса – 18 г/моль, точка кипіння – 100 °С, точка кристалізації – 0,0 °С, 0,998 г/см³ – густина при (20°C)[37].

Бідистильована вода виготовлена за стандартом ДСТУ ISO 3696:2003

Хлорид натрію ($NaCl$) –кристали білі, без запаху та солоні на смак. Молярна маса – 58,5 г/моль, 2,165 г/см³ – густина при 20 °С, точка кристалізації – 801 °С, точка кипіння – 1413 °С, 359 г/дм³ – розчинність у воді при 25 °С [37].

Натрію хлорид "Хімічно чистий". Країна виробник Україна, РЕАХІМ,

Хлорид калію (KCl) – білі кристали, без запаху. Молярна маса - 74,5 г/моль, 34.0 г/100 см³ – розчинність у воді при 20 °С, 1.98 г/см³– густина при 20 °С, точка кристалізації – 776 °С, точка кипіння – 1407 °С [37].

Калію хлорид "Хімічно чистий" . Країна виробник Україна, РЕАХІМ. Приготовано його перенасичений розчин у бідистильованій воді ДСТУ ISO 3696:2003.

Гідроксид натрію (NaOH) – це біла кристалічна речовина, без запаху та смаку, з дуже високою розчинністю в воді. Молярна маса – 40,00 г / моль, точка кристалізації – 318 °С, точка кипіння – 1,388 °С, густина –2,13 г/см³, розчинність у воді – 111 г/100 см³ води при 20 °С, рН = 14 концентрованого розчину[37].

Гідроксид натрію "хімічно чистий". Країна виробник Україна, РЕАХІМ.

Титан – товщиною 0,1 мм, марки ВТ1 виготовлений у Китаї.

2.1.2. Приготування розчинів

Розчин для модифікації плівок. Готуємо розчин ітрій (III) ацетату тетрагідрату з масовою концентрацією 30г/дм³. Відважуємо на аналітичних вагах 3г солі. Переносимо наважку у мірну колбу на 100см³, додаємо невелику кількість бідистильованої води, так щоб наважка солі повністю розчинилася та доливаємо води до позначки. Отриманий розчин з концентрацією 30 г/дм³ перемішуємо та переливаємо у ємність для зберігання.

Готуємо ацетатного буферного розчину з рН 5,0. Розчин натрію гідроксиду з концентрацією 1моль/дм³ у кількості 40 см³ та оцтової кислоти з концентрацією 1 моль/дм³ у кількості 50 см³ змішуємо у мірній колбі на 500см³. Доводимо дистильованою водою до мітки та переносимо у ємність для зберігання.

Готуємо розчину оцтової кислоти з концентрацією 1 моль/дм³ для ацетатного буферу. В мірну колбу на 500 см³ відбираємо 28,75 см³ кислоти

оцтової з концентрацією $17,4 \text{ моль/дм}^3$. Доводимо дистильованою водою до мітки та переносимо у ємність для зберігання.

Готуємо розчину натрій гідроксиду з концентрацією 1 моль/дм^3 для ацетатного буферу. Відважуємо на аналітичних вагах натрій гідроксиду $20,00 \text{ г}$. Переносимо наважку у мірну колбу на 500 см^3 , додаємо невелику кількість бідистильованої води, так щоб наважка солі повністю розчинилася та доливаємо води до позначки. Отриманий розчин перемішуємо та переносимо у ємність для зберігання.

Приготування стандартних розчинів нітрату свинцю для ІВАМ.

Готуємо розчин нітрату свинцю $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1) з масовою концентрацією 10 г/дм^3 . Відважуємо на аналітичних вагах 1 г нітрату свинцю. Переносимо наважку у мірну колбу на 100 см^3 , додаємо невелику кількість бідистильованої води, так щоб наважка солі повністю розчинилася та доливаємо води до позначки. Отриманий розчин з концентрацією 10 г/дм^3 перемішуємо та переливаємо у ємність для зберігання.

Готуємо розчин нітрату свинцю $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (2) з масовою концентрацією $0,1 \text{ г/дм}^3$. У мірну колбу на 100 см^3 відбираємо $1,6 \text{ см}^3$ розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1). Доводимо бідистильованою водою до мітки. Отриманий розчин перемішуємо та переносимо у ємність для зберігання.

Готуємо розчин нітрату свинцю $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (3) з масовою концентрацією $0,001 \text{ г/дм}^3$. У мірну колбу на 100 см^3 відбираємо 1 см^3 розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (2). Доводимо бідистильованою водою до мітки. Отриманий розчин перемішуємо та переносимо у ємність для зберігання.

Приготування стандартних розчинів розчинів купрум (II) сульфату для ІВАМ.

Готуємо розчин купрум (II) сульфату CuSO_4 (1) з масовою концентрацією 10 г/дм^3 . Відважуємо на аналітичних вагах 1 г нітрату свинцю. Переносимо наважку у мірну колбу на 100 см^3 , додаємо невелику кількість бідистильованої води, так щоб наважка солі повністю розчинилася та доливаємо води до

позначки. Отриманий розчин з концентрацією 10 г/дм^3 перемішуємо та переливаємо у ємність для зберігання.

Готуємо розчин купрум (II) сульфату CuSO_4 (2) з концентрацією $0,1 \text{ г/дм}^3$: У мірну колбу місткістю 100 см^3 відбираємо $2,44 \text{ см}^3$ розчину CuSO_4 (1). Доводимо бідистильованою водою до мітки. Отриманий розчин перемішуємо та переносимо у ємність для зберігання.

Приготування стандартних розчинів кадмій сульфату для ІВАМ.

Готуємо розчин кадмій сульфату CdSO_4 (1) з масовою концентрацією 10 г/дм^3 . Відважуємо на аналітичних вагах 1 г нітрату свинцю. Переносимо наважку у мірну колбу на 100 см^3 , додаємо невелику кількість бідистильованої води, так щоб наважка солі повністю розчинилася та доливаємо води до позначки. Отриманий розчин з концентрацією 10 г/дм^3 перемішуємо та переливаємо у ємність для зберігання.

Готуємо розчин кадмій сульфату CdSO_4 (2) з масовою концентрацією $0,1 \text{ г/дм}^3$. У мірну колбу на 100 см^3 відбираємо $2,28 \text{ см}^3$ розчину CdSO_4 (1). Доводимо бідистильованою водою до мітки. Отриманий розчин перемішуємо та переносимо у ємність для зберігання.

Готуємо розчину кадмій сульфату CdSO_4 (3) з концентрацією $0,001 \text{ г/дм}^3$: У мірну колбу на 100 см^3 відбираємо 1 см^3 розчину CdSO_4 (2). Доводимо бідистильованою водою до мітки. Отриманий розчин перемішуємо та переносимо у ємність для зберігання.

2.1.3. Обладнання

Обладнання та посуд який використано під час синтезу: лабораторна магнітна мішалка (ЛММ-2), сушильна шафа (СНОЛ 58-350), муфельна піч (СНОЛ 7,2 -910), хімічні склянки (50 см^3), конічні колби (100 см^3), бюкси зі скла та з притертими корками, мірні колби (25 см^3), скляні піпетки місткістю (до 10 см^3).

Обладнання для рентгенофазового аналізу: дифрактометр (ДРОН-3М).

Обладнання для визначення електрокаталітичних властивостей методом вольтамперометрії та для методу інверсійної вольтамперометрії: трьохелектродна комірка на базі ПК, потенціостат, персональний комп'ютер, платиновий електрод, хлор-срібний електрод,

2.2. Методи та методики

2.2.1. Золь-гель метод синтезу плівок Y- TiO₂

Золь-гель це процес переходу утвореного золю у гель, а також інших метаморфоз в результаті чого можна отримати наночастинки, нанокompatитні матеріали, пористі або волокнисті структури, нанопокриття [38]. Тому необхідно дати визначення поняттям «золь» та «гель».

Найбільш об'ємне пояснення визначенню «золь» дав у своїй роботі науковець Г.В. Шеррер: «Золь – колоїдна дисперсна система розгалужених макромолекул або твердих частинок в розчині. Наночастинки дисперсної фази є не окремими молекулами, а агрегатами які утворені зі скупчень молекул[39].»

Гель це стан системи яка утворилася під час двох процесів гідролізу та полімеризації (поліконденсації) мономерів та полімерів з золю. З часом утворюються полімерні кластери, які є розгалуженими. Згодом полімерні кластери збільшується до розмірів, які займають весь об'єм реактору і це називається точкою гелеутворення (утворення полімерної зшитої сітки з кластерів)[32]. Після цього починається процес «старіння» гелю (застигає та втрачає рухливість), процес показано на рис. 2.1.

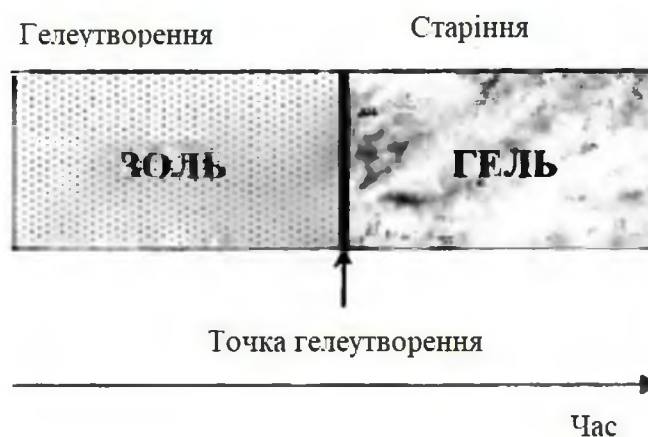


Рис. 2.1. Схема перетворення золю в гель[38].

Під час «старіння» гелю спотворюється утворена структурована сітка, з пор гелю виділяються залишки золю та рідина, в результаті повної втрати вологи утворюється ксерогель, а також можливе утворення аерогелю (збереження структурованості полімерної сітки)[38].

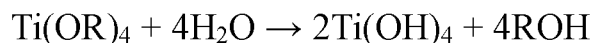
Після ксерогель піддають випалу. Відповідно до умов та природи матеріалу утворюється аморфна та/або кристалічна неорганічна структура. Випал включає різноманітні хімічні та фізичні реакції (деструкція органічних та виділення летких речовин, видалення розчинників та хімічно зв'язаної води)[39].

В загальному золь-гель метод синтезу TiO_2 складається з стадій таких як [40]:

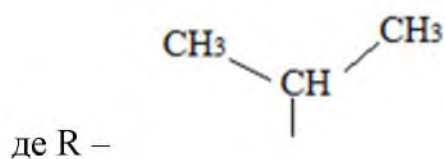
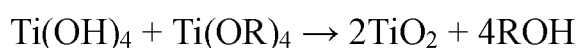
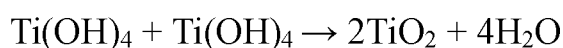
- утворення полігідроксокомплексів в результаті гідролізу прекурсор (гідроліз алкоголятів відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення [41]);
- утворенням металооксополімерних ланцюгів в результаті поліконденсації;
- висушування до ксерогелю до $120^\circ C$;
- випал при високих температурах, під час якого відбувається утворення неорганічної кристалічної фази та відповідно змінюючи температуру різні поліморфні перетворення.

Загальна схема реакцій під час золь-гель процесу синтезу з прекурсором тетраізпропоксидом титану [42]:

- Гідроліз



- Поліконденсація



Як прекурсор можуть використовувати як неорганічні солі металів (TiCl_4), так і металорганічні речовини. У роботі [43] тетраізпропоксид титану (металорганічна речовина) використовували в якості прекурсор, який піддають гідролізу та поліконденсації, з утворенням гелю у який вмочували підкладки (метод dip-coating), але занурення потрібно проводити до утворення ксерогелю для того щоб гель рівномірно покрив підкладку, а вже потім проводили висушування до ксерогелю (при температурі не вище 120°C) та випалювали (при температурі від 400 до 500°C). Підкладки мають різну природу в залежності від мети створення матеріалу, наприклад, скляні або титанові. Випал забезпечує утворення наночастинок та збільшення активної поверхні [43,44].

Також є менш розповсюджені методи нанесення гелю – осадження та розпилення. Перевагою цих методів є утворення ультратонких та однорідних плівок, з визначеною товщиною, але ці методи не так часто використовуються через складну апаратуру та специфічні умови.

У ході дослідження [45] вчені отримали пористі плівки титану (IV) оксиду з поліморфною модифікацією анатазу. Для досягнення цієї мети вони

додали розчин етанолу як диспергуючого агента та розчин аміаку як осаджувального агента до розчину прекурсора титан (IV) сульфату ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$), при цьому додаючи ці розчини краплями зі швидкістю 15 крапок на хвилину та безперервно перемішуючи. Після завершення реакції рН розчину був зведений до нейтральної реакції, що призвело до утворення осаду, який тричі промивали бідистильованою водою. Після цього матеріал висушували та випалювали впродовж 24 годин при $200\text{ }^\circ\text{C}$ та протягом 1 години при $200\text{ }^\circ\text{C}$ відповідно. У результаті цих операцій було отримано чистий пористий TiO_2 модифікації анатазу.

На золь-гель процес також впливає відношення води до вмісту титанового прекурсору у реакційній системі. Це співвідношення $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ змінює морфологію, розмір та стабільність отриманих наночастинок матеріалів в результаті синтезу. Так зі збільшенням кількості води збільшується середній розмір наночастинок, а особливо при відношенні $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$, як 4:1 відповідно. В результаті коли кількість води в системі менша, то утворюються не тривимірні зшиті полімери (кластери), а відбувається лінійна полімеризація зі слабо зшитими полімерами, і при висушуванні леткі компоненти легше покидають пори матеріалу, а також лінійні ланцюги злипаються укрупнюючи утворені наночастинок, що не відбувається з міцно зшитими полімерним ланцюгами. Відповідно коли співвідношення менше, наприклад $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ відноситься як 1:1 відповідно, то спостерігається зменшення середнього розміру наночастинок [46].

У дослідженні [47] було проведено аналіз впливу водневого показника (рН) на характеристики нанодисперсного оксиду титану(IV) при синтезі золь-гель методом. При проведенні синтезу були використано такі речовини: прекурсор тетраізопропоксид титану моногідрат лимонної кислоти, гідроксид амонію та азотна кислота. Розчин тетраізопропоксиду титану було поставлено на охолоджену водяну баню (температура регулювалася в межах $7\text{-}10\text{ }^\circ\text{C}$), після чого по краплям додавали гідроксид амонію з концентрацією 1 моль/дм^3 ,

що призвело до утворення $Ti(OH)_4$. До одержаної кислоти титанової було додано кислоту азотну з концентрацією 1 моль/дм³, утворився розчин $TiO(NO_3)_2$. Неіонізовану воду додано для підтримання середовища в межах рН 2-6, що містила 0,3 моль/дм³ - $(C_3H_5O(COO)_3)N_3 \times H_2O$ та 1 моль/дм³ - NH_4OH , відповідно в результаті дій утворено білий осад. Після цього проводилися послідовні операції: фільтрація та висушування (умови при 80 °С - 24 години). Після висушування отриманий матеріал піддавали випалу при 400 °С, при цьому значення рН середовища було встановлено на рівні 2, 4 і 6.

Електроди на основі оксиду титану(IV) одержано зі структурами анатазу та рутилу відповідно при 400 °С і 800 °С, однак за заданих умов наночастинки не мали правильної форми та однакового середнього розміру. В даному випадку зі збільшенням рН середовища розмір наночастинок збільшувався.

Ще одним прикладом впливу на золь-гель процес є вплив водневого показника на гідроліз, як одну із стадій його процесу. У роботі було визначено коли рН дуже кисле (до 2), тоді гідроліз відбувається дуже повільно, навпаки коли водневий показник в межах від 2 до 7, тоді відбувається інтенсивний процес гідролізу. Причиною цього є протонування алкоксидних груп, в результаті міграція H^+ вже не буде найповільнішою стадією гідролізу. Відповідно при збільшенні водневого показника збільшується розмір наночастинок [48-49].

На основі аналізу різних методик зроблено висновок, що отримані електроди мають різноманітні властивості. Це свідчить про те, що зміна умов синтезу та допування діоксиду титану за допомогою модифікаторів різної природи та властивостями дозволяє отримувати електроди з різними характеристиками.

2.2.2. Методика золь-гель синтезу плівок Y- TiO₂

Для отримання плівок електродів застосовувався золь-гель метод з використанням реактора, що був поміщений на магнітну мішалку ЛММ-2 при температурі навколишнього середовища (20°C ±5). У реактор було внесено етиловий спирт (C₂H₅OH), кислоту етанову (CH₃COOH) та нейногенну поверхнево-активну речовину Triton X-100[37] за допомогою піпеток під постійним перемішуванням. Після цього, під час інтенсивного перемішування, до реакційного розчину поступово додавали прекурсор тетраізопропоксид титану (TiPrT) краплями. Отриманий реакційний розчин було перемішано протягом 20 хвилин. Наступним кроком було додано модифікатор різного об'єму краплями за допомогою піпетки, а саме: розчин солі ітрій етаноату (Y(CH₃COO)₃×4H₂O) з концентрацією 30 г/дм³, і перемішування тривало ще 10 хвилин. В результаті було отримано золь з різною концентрацією іонів ітрію (III) - 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %, 3,0 %, 5,0 %.

Після цього вимкнено магнітну мішалку та застосовуючи метод нанесення на підкладку гелю, а саме dip-coating, тобто занурюємо підкладку в золь/гель повільно під кутом 90 °. Підкладку з нанесеним гелем поміщено у сушильну шафу розігріту до 110°C на 10хв. Через 10 хв. знову повторюємо занурення підкладки в гель з подальшим висушуванням і повторюємо цей процес 10 разів. Після цього підкладки з нанесеним ксерогелем піддали випалу при 500°C у муфельній печі на повітрі для утворення кристалічної фази анатазу. Процес випалу відбувався 30 хв. Отримані електроди з наноструктурованою плівкою TiO₂ охолоджено поступово при кімнатній температурі 20°C.

Концентрації, об'єми та співвідношення вихідних реагентів золь-гель синтезу зазначено в табл.2.1.

Таблиця 2. 1. Співвідношення реагентів для золь-гель синтезу.

Вміст Y, %	Triton x- 100, 10,0%, см ³	(iPr) ₄ Ti, 98 %, см ³	Етанол, 96%, см ³	Оцтова к- та, l моль/дм ³ , см ³	Y(CH ₃ COO) ₃ , 30 г/дм ³ , см ³
0,5	3	1,5	20	1,8	0,15
1,0	3	1,5	20	1,8	0,31
2,0	3	1,5	20	1,8	0,62
3,0	3	1,5	20	1,8	0,94
5,0	3	1,5	20	1,8	1,60

Для того, щоб підготувати підкладки з титанової фольги до нанесення гелю, була застосована послідовність дій, яка включала наступні кроки. Спочатку, фольгу було обезжирено за допомогою соди (NaHCO₃), що дозволило видалити з неї зайві жирні залишки. Далі, застосовували травильний розчин (з 25 г/дм³ HF та 200 г/дм³ HNO₃), щоб позбавити підкладки оксидної плівки та підготувати її до нанесення гелю. Після цього підкладки було промито бідистильованою водою, щоб видалити залишки хімічних реагентів, та висушено при кімнатній температурі 20°C, щоб забезпечити належну якість поверхні підкладки.

Крім того, було проведено синтез плівок титану (IV) оксиду без застосування ітрієвого ацетату як модифікуючої добавки за тією ж методикою, що й раніше, але без етапу введення розчину солі ітрію ацетату. Тобто, в процесі синтезу була виключена стадія додавання розчину ітрієвого ацетату.

2.3. Метод дослідження структури

Для вивчення структури прекурсорів титану (IV) оксиду, модифікованого іонами ітрію, було використано метод рентгенофазового аналізу (РФА) з використанням дифрактометра (ДРОН-3М).

Цей метод був запропонований науковцями Фрідріхом та Кніпінгом у 30-х роках 20 століття і полягає у використанні відбивання дифракційних рентгенівських променів від площин атомів кристала, як наслідок рентгенівські промені розсіюються[50].

Метод РФА полягає у тому, що сформований електростатичною системою трубки пучок електронів, який прискорений різницею потенціалів між катодом та анодом, досягає визначеної ділянки анода та фокусується, це і є прямою генерацією рентгенівського випромінювання. Розміри фокусу впливають на інтенсивність та форму дифракційної картини. Для отримання інтегральних характеристик дифракційних максимумів та дослідження правильної структури кристала спостерігають дифракційну картину в широкому діапазоні кутів розсіювання [51].

Метод рентгенофазового аналізу дає можливість досліджувати кристалічну структуру речовин. Інтегральну інтенсивність максимумів дифрагованого кристалами фази рентгенівського випромінювання вимірюють для встановлення структури кристалу. Кожна кристалічна структура має унікальні дифракційні спектри, які можна зобразити у вигляді рентгенограм. Кожна кристалічна фаза має свій власний набір міжплощинних відстаней, які відображаються у її дифракційному спектрі з відповідними інтенсивностями еквівалентних площин [51].

Рентгенограма надає інформацію щодо кристалічної фази, включаючи назву та формулу, хімічний склад, а також відомості про структуру фази, включаючи параметри елементарної комірки та кількість формульних одиниць.

При проведенні РФА однофазного кристалічного зразка одержують ясно визначений набір міжплощинних відстаней та відповідних їм інтегральних інтенсивностей дифракційних рентгенограм, а суміш індивідуальних фаз має рентгенограму, яка є комбінацією дифракційних спектрів окремих фаз, яку отримують шляхом суперпозиції їх дифракційних спектрів. Аналізуючи ці спектри, можна визначити кількісне співвідношення кристалічних фаз у досліджуваному зразку [50].

Завданням методу рентгенофазового аналізу є розклад рентгенограми на дифракційні спектри індивідуальних компонентів фази. Основа розшифрування отриманих рентгенограм, це порівняння вже відомих спектрів з експериментальним спектром досліджуваного зразка. Тому для успішного розшифрування дифракційних спектрів необхідно мати надійні бази даних, які містять довідкові стандарти для кристалічних фаз. Ці стандарти містять характеристики залежності міжплощинних відстаней від інтегральних інтенсивностей [52]. Наявність фази у зразку підтверджується тільки тоді коли на рентгенограмі присутні усі рефлекси притаманні еталону. Якщо найбільш інтенсивні рефлекси відсутні це підтверджує відсутність цієї фази.

Отже, метод РФА дозволяє отримати детальну інформацію про кристалічну структуру речовини та склад, на основі цього можна дізнатися властивості. Завдяки кількісному аналізу кристалічних фаз, цей метод є корисним інструментом для вивчення складних матеріалів і дослідження їх властивостей.

2.3.3.Методика дослідження структури

Зразки для рентгенофазового аналізу були отримані шляхом випалення «зістарених» гелів у муфельній печі при температурі 500°C з доступом повітря, після чого були охолоджені до кімнатної температури. Дослідження структури

та складу зразків було проведено за допомогою методу рентгено-фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М.

Для проведення дослідження було використано монохроматичне випромінювання $\text{CuK}\alpha$ з фільтром нікелю (Ni) та довжиною хвилі $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ при потенціалі 30 кВ та струмі 20 мА. Вимірювання проводилися в межах кутів 2θ від 10° до 90° . Для розшифрування дифрактограм було використано базу даних JCPDS. Розмір (діаметр) кристалітів для досліджуваних зразків було визначено за допомогою розрахунків на основі формули Шеррера, використовуючи найбільш інтенсивний дифракційний рефлекс, який для відповідає анатазу – 101. Також параметри елементарної комірки анатазу було розраховано програмою XRD.

2.4. Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS)

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDS, чи EDX, чи ЕДС), також відома як енергодисперсійний рентгенівський аналіз, є методом аналізу зразків з точки зору їх хімічної характеристики та елементного складу. Цей метод ґрунтується на взаємодії джерела рентгенівського випромінювання та зразка. Кожен елемент має унікальну атомну структуру, що дозволяє визначити його характеристики, такі як унікальний набір піків у спектрі електромагнітного випромінювання. Це є фундаментальним принципом спектроскопії.

Для стимулювання випромінювання характеристичного рентгенівського випромінювання зразка, пучок електронів фокусується в досліджуваному зразку. У спокої атом у зразку містить електрони в основному стані (або незбуджені) на дискретних енергетичних рівнях або електронних оболонках, пов'язаних з ядром. Падаючий промінь може збуджувати електрон у внутрішній оболонці, викидаючи його з оболонки, утворюючи електронну дірку. Потім електрон з зовнішньої оболонки з вищою енергією заповнює отвір,

а різниця в енергії між оболонкою з вищою енергією та оболонкою з нижчою енергією може вивільнитися у вигляді рентгенівського випромінювання [53].

Оскільки енергія рентгенівського випромінювання є характеристикою різниці в енергії між двома оболонками та атомної структури випромінюючого елемента, EDS дозволяє виміряти елементний склад зразка[54].

2.4.1. Методика енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS)

Для проведення енергодисперсійного рентгенівського аналізу (ЕДС) з використанням електронного променя використали зразок плівки на основі TiO_2 з вмістом ітрію 3 %, так як межа визначення цього методу 0,1% та визначили дві точки на яких ділянках зразків будуть проведені вимірювання. Далі потрібно налаштували скануючий електронний мікроскоп (SEM) на певні параметри, які включають енергію прискорення електронів, струм електронного променя, діаметр променя та збір сигналу.

Після налаштування SEM, електронний пучок було націлено на досліджуваний зразок, і електрони, які було відбито від зразка, було зібрано детектором. Детектор рентгенівського випромінювання фіксує рентгенівське випромінювання, яке виникає в результаті взаємодії електронного променя з атомами зразка. Si(Li) детектор, який охолоджувався до криогенних температур за допомогою рідкого азоту.

Основними компонентами налаштування ЕДС є джерело збудження (пучок електронів), рентгенівський детектор, імпульсний процесор та аналізатор. В методиці спектроскопії, електронний промінь використовується для збудження матеріалу. Для перетворення енергії рентгенівського випромінювання в сигнали напруги, використовується детектор. Інформація, отримана детектором, надсилається до імпульсного процесора, який вимірює сигнали та передає їх на аналізатор для відображення та аналізу даних.

Отримані дані від детектора передано до імпульсного процесора, в результаті чого було підсилено та оброблено сигнали, для зменшення шумів та збільшення точності отриманих даних. Потім оброблені дані було надіслано до аналізатора, який відображає результати.

В результаті енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії отримано детальну інформацію про елементний склад зразка.

2.5. Метод дослідження електрокаталітичних властивостей

Електрокаталітичні характеристики досліджуваних зразків електродів на основі наноструктурованих плівок оксиду титану (IV) модифіковані ітрієм було визначено методом вольтамперометрії. Метод є електрохімічним, його можна застосувати для кількісного і якісного аналітичного аналізу. Основними даними є записані вольтамперограми, а саме графіки залежності струму, в трьохелектродній комірці, рідше в двохелектродній, від потенціалу (напруги) поляризації у колі електролізера.

Відповідно процес методу відбувається наступним чином: робочий (індикаторний) стаціонарний електрод (де відновлюються чи окислюються визначувані елементи), а також допоміжний електрод (його потенціал не змінюється в процесі та через нього проходить струм, тому це зазвичай хлорсрібний електрод) опускають у розчин електроліту, який застосовують для подолання опору розчину та струму, після цього прикладають потенціал на індикаторний електрод, наслідком накладеного потенціалу є збільшення струму, який реєструють. Коли на вольтамперній кривій фіксують збільшення сили струму при накладанні певного потенціалу, це означає що відбулося окиснення/відновлення визначуваного елемента (іона), в результаті його можна визначити як якісно, так і кількісно. Зазвичай на індикаторний електрод

накладають потенціал більший, ніж рівноважний, отже такий потенціал характеризують, як фактор збудження [55].

Графіки залежності сили струму від потенціалу зображуються у вигляді поляризаційних хвиль. Отримані графіки складаються з трьох складових. Перша частина відображає проходження залишкового (фонового) струму, де заряджається подвійний електричний шар і відновлюються електроактивні домішки. Друга частина відрізняється різким зростанням струму через досягнення характеристичного потенціалу відновлення/окислення елементів, які відновлюються/окислюються на катоді. Третя частина полягає в тому, що при зростанні напруги сила струму не зростає, і тому електроактивні іони в приелектродному шарі не спостерігаються (досягнення граничного дифузійного струму) [56].

Отже, можна підсумувати, якщо на графіках спостерігається збільшення хвилі, або піку струму при характеристичному потенціалі, то іони в розчині присутні і за силою струму можна визначити їх вміст, якщо цього не спостерігається то визначуваних іонів в розчині немає. Відповідно струм змінюється через проходження різних процесів на індикаторному електроді [57].

2.5.1. Методика дослідження електрокаталітичних властивостей

Електроактивність досліджуваних зразків, а саме сенсорів на основі плівок оксиду титану (IV) легованого іонами ітрію, з різним його вмістом, було досліджено в ході процесу електровідновлення кисню у фоновому електроліті, а саме ацетатному буфері з водневим показником 5. Визначення відбулося за допомогою методу вольтамперометрії, а саме на основі поляризаційних графіків залежностей струму від напруги. Вимірювання проведено не в статичних умовах та за допомогою потенціостату, а також застосовано розроблений електрохімічний стенд з базою персонального комп'ютера (ПК).

Вимірювання проведено за таких умов процесу: потенціал індикаторного сенсору було змінено в границях від -4 В до $+4\text{ В}$, струм виміряно в границях від $2 \times 10^{-6}\text{ мА}$ до 100 мА , розгортка напруг мала швидкість від $0,1\text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ до $50\text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Процес запису вольтамперограм електровідновлення кисню відбувався за допомогою електрохімічної кварцової комірки, на основі трьох електродів – робочого (індикаторного), допоміжного, порівняння, тобто виміри проведено за триелектродною схемою. Анодний і катодний об'єми було розділено. Електроди, які застосовувалися в процесі, такі: індикаторний – електрод на основі плівки титану (IV) оксиду з різним вмістом модифікатора ітрію та без, яку нанесено на підкладку з титанової фольги, порівняння – хлор-срібний і допоміжний – платина. Електролітом або фоновим розчином виступав буферний розчин, а саме ацетатний буфер з водневим показником 5 у якому відбувався процес.

Основними показниками які характеризували електроактивність досліджуваних електродів цим методом було – потенціал електровідновлення кисню ($E_{1/2}$) (має бути мінімальним, для запобігання побічних процесів на поверхні електродів) та ширина електрохімічного вікна (ΔE) (інтервал потенціалів в яких можна визначити вміст кисню в досліджуваних розчинах).

2.6.Метод ІВА для визначення токсичних елементів Cu, Cd, Pb

В багатьох працях досліджено можливість застосування методу анодної інверсійної вольтамперометрії для визначення токсичних елементів Cu, Cd та Pb для різних електродів таких як вуглецеві нанотрубки [58], плівки оксиду вісмуту [59], скловуглецеві [60] та платини [27] тощо. А ось електроди на основі плівок діоксиду титану модифіковані іонами ітрію досі не були використані для визначення токсичних металів методом анодної інверсійної вольтамперометрії.

Анодна інверсійна вольтамперометрія передбачає процес який складається з чотирьох етапів.

Перший етап включає катодне відновлення лабільного або вільного іона металу до його металевого стану з нульовою валентністю на поверхні електрода. Цей процес відомий як електроосадження або концентрування:

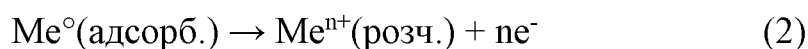


Концентрування часто відбувається при потенціалах більш негативних, ніж характеристичний потенціал окислювально-відновної пари $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{\circ}$ (E°). Електроосадження відбувається певний розрахований відповідний час, цей етап може тривати від секунд до годин у контрольованих, відтворюваних і відомих умовах масопереносу. Це етап попереднього концентрування [61].

Щоб покращити накопичення, тобто збільшити кількість цільового визначуваного елемента можна подовжити час попереднього концентрування чи збільшують швидкість осадження, а саме шляхом збільшення швидкості масообміну, тобто застосовувати або обертові електроди, або перемішувати.

Після цього відбувається другий етап розслаблення або заспокоєння, за того ж постійного потенціалу, але вже без перемішування, але він займає на відміну від стадії концентрування, в декілька разів менше часу.

Третій етап процесу включає анодне окислення (або розчинення) металу назад до попереднього стану, тобто до іонів металу:



Таким чином матеріал, який використовується для електрода, потенціал, який необхідно застосовувати для осадження, та масоперенесення є важливими аспектами, які є ключовими [62].

Четвертий етап включає регенерацію та активацію електрода який використовувався, при невеликих позитивних потенціалах ту саму кількості часу, що і відбувався етап концентрування, це електрохімічна регенерація. Також існують хімічна регенерація – занурення електроду в розчини кислот та термічна регенерація – випал при високих температурах.

Для визначення концентрації металу в експериментах використовують аналіз піків окисної десорбції на поляризаційному графіку залежності струму від потенціалу. Щоб здійснити етап розчинення в методі анодної ІВА, найпростішим та найлегшим методом є лінійна розгортка потенціалу в анодному напрямку кривої. Для досягнення більшої чутливості, для зменшення межі виявлення, можна використовувати складніші форми сигналу потенціалу. Хімічна природа визначуваного елемента та кількість осадженого металу визначають потенціал піку та його струм. Наприклад, потенціал піку розчинення може бути пов'язаний з конкретним металом за допомогою розгляду характеристичного потенціалу для конкретної окислювально-відновної пари M^{n+}/M^0 , але це може бути більш складним для електродів, які не базуються на ртуті. Залежність піку струму/площі який отримано експериментального від початкової концентрації визначуваних елементів у розчині може бути визначена за допомогою калібрувального графіка [63].

Калібрування зазвичай виконується шляхом побудови графіка висоти (струму) або площі піку (заряду) від концентрації зразка. Вибір режиму калібрування залежить від програми та може варіюватись. Іноді використовують обидва режими калібрування. Якщо відбувається перекриття піків або присутні фонові процеси, то для визначення концентрації потрібно віднімати фон або базову лінію. Зазвичай використовують висоту піку, особливо для Hg електродів, оскільки багато теоретичних описів пов'язують концентрацію з піковим струмом. Однак у випадках, коли присутні більше ніж один метал, використання площі піку може забезпечити кращу лінійність калібрування [64].

Взаємодії між металами можуть призвести до різних реакцій. Для калібрування на кілька металів важливо враховувати їх взаємодію. Зазвичай тестовий розчин, наприклад, річкова, озерна або водопровідна вода, модифікується відповідно до розчину калібрування, зокрема з точки зору водневого показника. Калібрування для очікуваних металів може проводитись

окремо, а потім в різних співвідношеннях, щоб визначити, як це впливає на піки розчинення. Для цього можна також використовувати методи стандартного додавання або введення. Це вимагає знання того, які метали, ймовірно, присутні у розчині який досліджується [65].

2.6.1. Методика визначення токсичних елементів Cu, Cd, Pb методом ІВА

Для визначення вмісту токсичних елементів Cu, Cd та Pb за допомогою електродів на основі наноструктурованих плівок діоксиду титану модифікованих іонами ітрію застосовано метод анодної інверсійної вольтамперометрії.

За оптимальних умов визначення токсичних елементів Cu, Cd, Pb за запропонованою системою таким чином: 100 см³ підготовленого зразка в ацетатному буфері з водневим показником 5 додано в електролітичну комірку об'ємом 110 мл. Потім триелектродну систему, що складено з хлорсрібного електрода (Ag/AgCl) занурено в перенасичений розчин KCl та з'єднано його з коміркою за допомогою ключа, як допоміжний, електрода на основі плівок TiO₂ модифікованого іонами ітрію на підкладці з титанової фольги, як робочого, та платинового дроту, як електрод порівняння розмістили в електролітичну комірку для етапів осадження, заспокоєння, розчинення та регенерації. Досліджуваний розчин перемішували в електролітичній комірці магнітною мішалкою ЛЛМ-2 під час етапів осадження та регенерації, і токсичні елементи Cu, Cd, Pb осаджували (етап концентрування) при потенціалі -1,4 В протягом 120 с. Потім відбувся етап заспокоєння за того ж потенціалу, але без перемішування та час 30 с. Після цього було проведено етап розчинення без перемішування, сигнали реакції отримані шляхом розгортки потенціалу від -1,4В до 0 В та зі швидкістю розгортки потенціалу 30 мВ/с. Отримані сигнали записуються на ПК як поляризаційні криві залежності струму від потенціалу.

Далі відбувся етап очищення, тобто активація та регенерація використаного електроду, для видалення залишків не десорбованих речовин, використовуючи постійний позитивний потенціал +0,7 В протягом 120 с. Методичне виконання чотирьох етапів визначення, описаних вище, є ключем до автоматизації аналізу токсичних елементів Cu, Cd, Pb за допомогою електрохімічної системи.

Також, для калібрування потенціостата на базі ПК необхідно калібрувати прилад, а саме побудувати калібрувальні криві залежностей пікових струмів від відомих концентрацій токсичних елементів. Калібрування кожного елемента проведено окремо, а потім у різних співвідношеннях, щоб визначити, як це впливає на піки розчинення. Калібрування проведено методом стандартних розчинів.

Одержані результати досліджень показано у розділі 3.2.

Таблиця 2.2. Параметри при яких здійснювалося вимірювання при записі вольтамперограм

Найменування параметрів	Режим
Осередок	трьохелектродна
Вид полярографії	Інверсійна вольтамперометрія
Потенціал концентрування, В Cd, Pb, Cu	-1,4
Амплітуда розгорнення, В Cd, Pb, Cu	-1,4 – 0
Діапазон струму	в залежності від концентрації визначуваного іона в пробі
Потенціал електрохімічного очищення робочого електрода, В	0,7
Час електрохімічної регенерації електрода, сек.	Однаковий з часом концентрування
Час концентрування, сек	120
Амплітуда змінного напруги, мВ	від 3 до 25
Швидкість лінійної розгортки потенціалу, мВ / сек	50
Напрямок розгортки	Анодне (позитивне)
Потенціал аналітичного піку розчинення, В (орієнтовні значення)	Cd – (-0.6) Pb – (-0.4) Cu – (-0. 29)

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Структура Y-TiO₂

Дослідження структури проведено за допомогою методів рентгенофазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії з енергодисперсійним детектором.

На рис.3.1 зображені рентгенограми, що отримані з прекурсорів оксиду титану (IV) і плівок оксиду титану (IV) з додаванням ітрію в межах 0,5 – 5 %, після випалу при температурі 500°C. Детальний аналіз показав, що всі рефлекси рентгенівського випромінювання в зразках, як вихідного оксиду титану (IV), так і легovanого ітрієм оксиду титану (IV), є характерними для кристалічної фази анатазу оксиду титану (IV) (ICDD, № 21-1272). На рентгенограмах зразків не було виявлено жодних піків, що відповідали рутилу або будь-якій іншій фазі оксиду титану (IV). Дифракційні рефлекси знаходяться при 25,3°, 37,8°, 48,0°, 53,9°, 55,0° та 62,7° та розпізнаються як (101), (104), (200), (105), (211) і (204) піки кристалічної фази анатазу (табл. 3.1). На дифрактограмах досліджуваних зразків легованих ітрієм оксиду титану (IV) (Y-TiO₂) наявне гало в межах 2θ < 20°, яке, можливо, викликане присутністю аморфної фази [57].

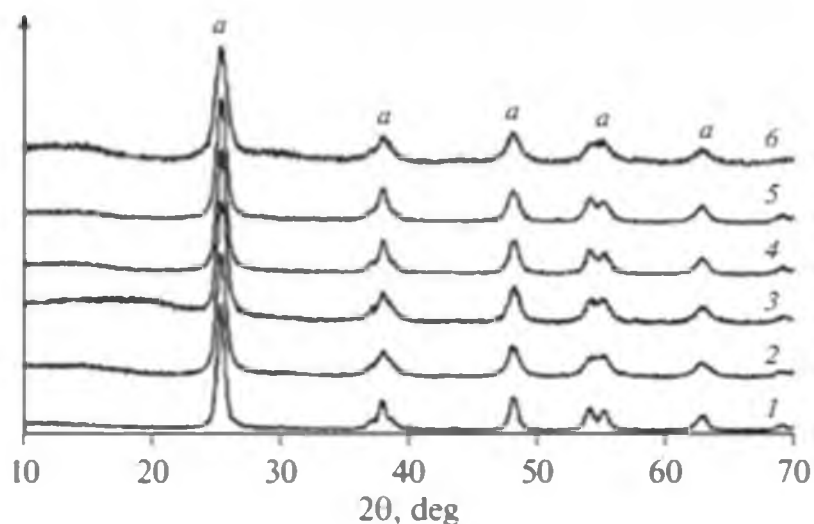


Рис.3.1. Рентгенограми порошоків оксиду титан (IV), отриманих при випалі 500°C з прекурсорів плівок із вмістом ітрію (%): (1) 0 %; (2) 0,5 %; (3) 1 %; (4) 2 %; (5) 3 %; (6) 5 %.

Таблиця 3.1. – Дифракційні піки та відповідні їм еквівалентні площини фази кристалічного анатазу

Еквівалентні площини (hkl)	2 θ , deg
(101)	25.3
(104)	37.9
(200)	48.0
(105)	53.8
(211)	55.0
(204)	62.7

У дослідженні [66] визначено, що під час отримання нанотрубок Y–TiO₂ методом мікрохвильового кип'ятіння, ітрій може бути присутнім у вигляді аморфній фази чи у вигляді кристалічної фази оксиду ітрію (III), чи може бути інтегрованим у кристалічну решітку діоксиду титану, а саме анатазу. В нашому випадку було встановлено, що дифракційні лінії, які б відповідали кристалічній фазі оксиду ітрію (III), (карта Y₂O₃: ICDD, № 86-1326), не присутні в зразках Y–TiO₂ (рис. 3.1.).

Це можливо з тієї причини, що певні іони ітрію можуть бути вбудовані в решітку діоксиду титану анатазу, або вміст кристалічної фази оксиду ітрію (III) для визначення його методом рентгенівської дифракції був недостатнім. За допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійного

рентгенівського аналізу (EDS) отримали підтвердження присутності ітрію в досліджуваних зразках плівок $Y-TiO_2$ (рис. 3.2 та табл. 3.2).

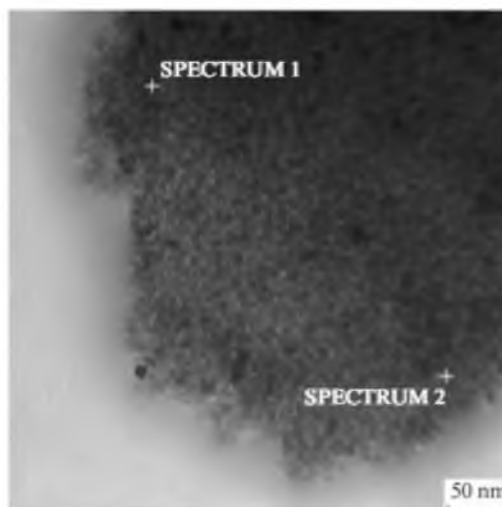


Рис.3.2 Зображення зразка $Y-TiO_2$ (3%Y) за методом СЕМ

На основі зображення зразка $Y-TiO_2$ (3%Y) за методом СЕМ було встановлено наявність та вміст складових зразка. Сумарну кількість O, Ti та Y прийнято за 100%.

Таблиця 3.2. – Склад зразка $Y-TiO_2$ (3% Y) за методом СЕМ з енергодисперсійним детектором

Спектр	Наявність	O, %	Ti, %	Y, %
Спектр 1	Так	28.48	65.64	5.89
Спектр 2	Так	31.23	62.32	6.49
Середнє		29.84	63.98	6.18
Відхилення		1.94	2.36	0.42
Макс.		31.23	65.64	6.49
Мін.		28.48	62.32	5.89

Як видно, з рентгенограм (рис. 3.1.) збільшення вмісту ітрію в плівках Y-TiO₂ призводить до розширення характеристичних піків анатазу та зменшення їх інтенсивності. Автори [67] показали, що іони Y³⁺ можуть включатися в решітку TiO₂ та заміщувати іони Ti⁴⁺ за допомогою реактивного магнетронного розпилення постійного струму, що спричинює деформацію решітки. Це може призвести до виникнення мікронапруг, які знижують кристалічність та інтенсивність дифракції. Крім того, зменшення розміру кристалітів може також впливати на розширення дифракційних піків [68].

Був проведений розрахунок діаметру кристалітів у плівках, що містять діоксид титану, модифікований іонами ітрію з різним вмістом Y. Середній діаметр кристаліту було встановлено за допомогою розширення найбільш інтенсивного (101) піку за формулою Шеррера, як зазначено в статті [69].

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

де d - середній діаметр кристалітів, Å; λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання, Å; k - константа Шеррера (яка є безрозмірною та характеризує форму частинок $k = 0,9$); θ - кут відбивання рентгенівського випромінювання, рад.; відповідно; β - інтегральна півширина піку, рад.

Для визначення напівширини β дифракційного піку (101) було використано функцію опису Гауса, яка найкраще відповідала експериментальним даним. Діаметр кристалітів було обчислено згідно за цією методикою для немодифікованих зразків діоксиду титану та ітрію модифікованих зразків діоксиду титану з різним вмістом Y (0,5, 1, 2, 3 та 5 %). Таблиця 3.3. містить отримані значення діаметру кристалітів та демонструє вплив вмісту ітрію на діаметр D кристаліту фази анатазу діоксиду титану.

Таблиця 3.3. Властивості будови прекурсорів Y-TiO₂ з різним вмістом ітрію

Склад	Кут відбивання рентгенівського випромінювання 2θ, deg	Діаметр нанокристалітів D, Å	Параметри решітки		
			a, Å	c, Å	V, Å ³
TiO ₂	25.3	14.4	3.79	9.48	136.34
0.5% Y-TiO ₂	37.8	12.4	3.78	9.49	136.38
1% Y-TiO ₂	48.0	12.1	3.78	9.51	136.61
2% Y-TiO ₂	53.9	11.9	3.78	9.53	136.85
3% Y-TiO ₂	55.0	11.3	3.78	9.51	136.39
5% Y-TiO ₂	62.7	10.0	3.78	9.51	136.39

Як бачимо з таблиці 3.3., середній діаметр кристалітів TiO₂ та модифікованого ітрієм TiO₂ (з вмістом ітрію 0,5 %, 1%, 2%, 3% та 5 %), зі збільшенням вмісту ітрію зменшується, при температурі випалу 500°C. Це вказує на те, що додавання ітрію до діоксиду титану пригнічує ріст кристалітів TiO₂. Ймовірно це пов'язано з присутністю зв'язків Y-O-Ti, які перешкоджають росту кристалітів. Ці результати схожі на дані, отримані в дослідженні [35] для систем Me-TiO₂ (де Me це La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺), де зменшення розміру частинок TiO₂ пов'язане з присутністю зв'язків Me-nO-Ti в модифікованих зразках, що пригнічує ріст кристалічних частинок.

Для зразків діоксиду титану модифікованих Y, з вмістом Y до 2 %, встановлено, що не тільки присутнє розширення характерних піків анатазу, а також їх зміщення в бік менших кутів 2θ. Це свідчить про те, що іони ітрію

можуть інтегруватись в решітку анатазу [66, 36], незважаючи на різницю між іонним радіусом титану (0,068 нм) та ітрію (0,089 нм).

Параметри ґратки анатазу, а саме його об'єм V та параметр c (довжина ґратки), що розраховані за допомогою математичної програми XRD, збільшуються зі зростанням вмісту ітрію в зразках до 2%. Це може свідчити про можливість включення іонів ітрію у кристалічну ґратку анатазу TiO_2 [71]. Збільшення параметра c та об'єму кристалічної решітки V анатазу головним чином свідчить про можливу заміну іонів Ti^{4+} в кристалічній ґратці анатазу іонами Y^{3+} або інтеграцію іонів Y^{3+} до ґратки. Це підтверджено дослідженнями, що описані в [37], де отримані подібні результати для модифікованих церієм зразків діоксиду титану. У цьому дослідженні спостерігалось розширення одиначної комірки анатазу для зразка, модифікованого Се, порівняно зі зразком не модифікованого TiO_2 . Отриманий результат переважно доводив можливе заміщення Ti^{4+} іонами Ce^{4+} у ґратці анатазу. Також, моделювання кристалічної структури показало, що включення іонів Ce^{4+} до решітки анатазу є можливим зі стереохімічної точки зору, незважаючи на різницю в іонних радіусах між Ce^{4+} (0,092 нм) та Ti^{4+} (0,068 нм) [38]. Результати цього дослідження також збігаються з даними, наведеними в роботах [67, 70, 72]. Внаслідок значної різниці в іонних радіусах іонів титану(IV) та ітрію (III), об'єм наночастинок TiO_2 може бути насиченим відносно невеликою кількістю ітрію, тоді як інша частина ітрію може знаходитись в аморфному стані.

Отже, отримані результати дослідження зразків з прекурсорів плівок Y-TiO_2 (Y 2 %, температура випалу 500°C) мають кристалічну структуру анатазу, де частина іонів титану(IV) замінена іонами ітрію(III), що корелюється з даними наукових статей. При збільшенні вмісту іонів ітрію (III) понад 2 %, вміст аморфної фази збільшується, що може свідчити про дезактивацію активної площі поверхні.

3.3. Електрокаталітичні властивості

Для дослідження електрокаталітичних властивостей наноструктурованого Y-TiO₂ необхідно отримати його у вигляді плівки нанесеної на титанову підкладку.

Електрокаталітичні властивості плівок досліджено за допомогою процесу електровідновлення кисню методом вольтамперометрії. Цей метод є швидким та простим для визначення електроактивності поверхні плівок та придатності їх як електродів або сенсорів [72].

Вольтамперометричні вимірювання проводили на електроді на основі плівок Y-TiO₂ в ацетатному буфері, (рН 5,0), допоміжний хлор-срібний електрод. На вольтамперометричній кривій виявлена одна поляризаційна хвиля струму в залежності від потенціалу. Значення потенціалу змінювалося в межах від -0,5 до -1,0 В. При потенціалах які були більші за -1,0 В на електродах проходила реакція, під час якої виділявся водень(рис. 3.3.). [73].

Важливими характеристиками електродів в процесі електровідновлення розчиненого кисню є потенціал півхвилі струму відновлення кисню ($E_{1/2}$) – має бути найменшим, щоб виключити можливі побічні електрохімічні реакції та ширина електрохімічного вікна (ΔE) (динамічний інтервал потенціалу при якому можна аналізувати вміст кисню в розчині) – має бути найбільшим, щоб досягти високої чутливості та активності електродів, а також точності вимірювань [73, 74]. З рис. 3.3. випливає, що у ацетатному буфері значення потенціалу півхвилі струму відновлення кисню на електродах на основі плівок TiO₂ із вмістом ітрію 1 % становить -0,58 В і є мінімальним серед усіх отриманих електродів TiO₂ електроди. Динамічний інтервал потенціалу при якому можна аналізувати вміст кисню в розчині на цьому електроді (1 % Y-TiO₂) становив 0,30 В, що теж є оптимальним значенням. Значення даних характеристик для інших електродів зазначено у табл.3.4.

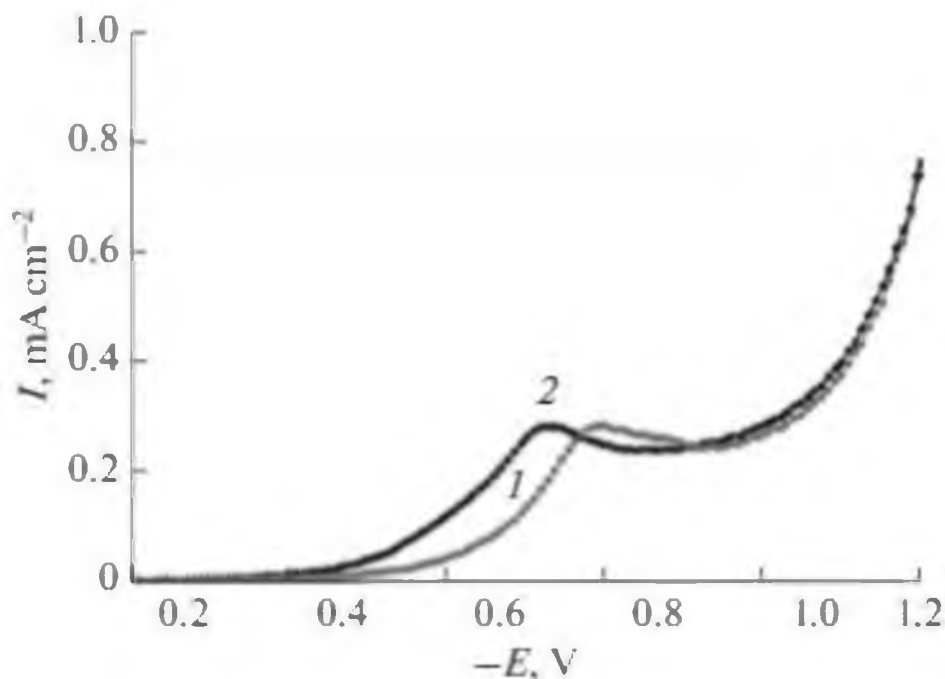


Рис. 3.3. – Вольтамперометричні криві електровідновлення кисню на електродах $Y-TiO_2$ з вмістом ітрію: 1 – 5 %; 2 – 1 % . Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с; I – густина струму ($mA \times cm^{-2}$); E — потенціал (V) на електроді проти Ag/AgCl, електроліт — ацетатний буферний розчин pH 5.

Дослідження електрокаталітичних властивостей були проведені для усіх зразків в однакових умовах. Визначено потенціал відновлення та розрахована ширина «електрохімічного вікна». Електрокаталітичні властивості електродів представлені в таблиці 3.4.

Ширину «електрохімічного вікна» або динамічний інтервал потенціалу при якому можна аналізувати вміст кисню в розчині розраховували за різницею потенціалів при якому починалось та закінчувалося електровідновлення кисню на вольтамперометричних кривих.

Таблиця 3.4. Електрокаталітичні властивості електродів на основі наноструктурованих плівок Y-TiO_2 з різним вмістом модифікатора

№	Склад плівок з різним вмістом іонів ітрію, %	Потенціал відновлення кисню $E_{1/2}$, В	ΔE , В
1.	TiO_2	- 0,7	0,20
2.	$\text{TiO}_2 - \text{Y}$ (0,5%)	- 0,62	0,27
3.	$\text{TiO}_2 - \text{Y}$ (1,0%)	- 0,58	0,30
4.	$\text{TiO}_2 - \text{Y}$ (2,0%)	- 0,60	0,27
5.	$\text{TiO}_2 - \text{Y}$ (3,0%)	- 0,64	0,25
6.	$\text{TiO}_2 - \text{Y}$ (5,0%)	- 0,68	0,20

Як видно з таблиці, додавання модифікатора ітрію з різним вмістом під час синтезу до плівок оксиду титану (IV) змінює каталітичну активність плівкових електродів у реакції, що досліджувалася, а саме електровідновлення кисню. Якщо порівняти з не модифікованими плівковими електродом TiO_2 , то модифіковані зразки мали покращені характеристики, а саме знижений потенціал відновлення кисню $E_{1/2}$ та збільшений динамічний інтервал потенціалів електровідновлення кисню. Найвищу каталітичну ефективність виявлено в електродах з 1% вмістом ітрію ($E_{1/2} = -0,58$ В, $\Delta E = 0,30$ В). Збільшення вмісту модифікатора ітрію в електродах, а саме у плівках TiO_2 , після концентрації 1 % призводить до зниження електрокаталітичної ефективності електродів. Це може бути пов'язано з ефектом неактивної аморфної фази ітрію, що призводить до зниження кількості каталітично активних центрів на активній поверхні електродів Y-TiO_2 .

Визначено, що найменша концентрація кисню, виміряна за допомогою електродів Y–TiO₂, складала 5×10^{-6} г/дм³, що приблизно відповідає чутливості платинових електродів, які використовуються в електрохімічних сенсорах для виявлення кисню. Однак стійкість електродів, заснованих на плівках Y–TiO₂, була вищою, ніж у електродів з Pt. Протягом повторного циклування потенціалу вольтамперні хвилі електродів Y–TiO₂ з вмістом ітрію 1 % майже не змінювалися після третього циклу, що свідчить про високу стабільність отриманих електродів (рис. 3.5. А). Також, було перевірено електрокаталітичні властивості електродів після чотирьох років їх зберігання, виявлено, що поляризаційна крива не змінюється (рис. 3.5. Б). Дослідження електрокаталітичних властивостей на новій серії електродів, синтезованих за відпрацьованою раніше методикою, підтверджують відтворюваність результатів (рис. 3.5. В).

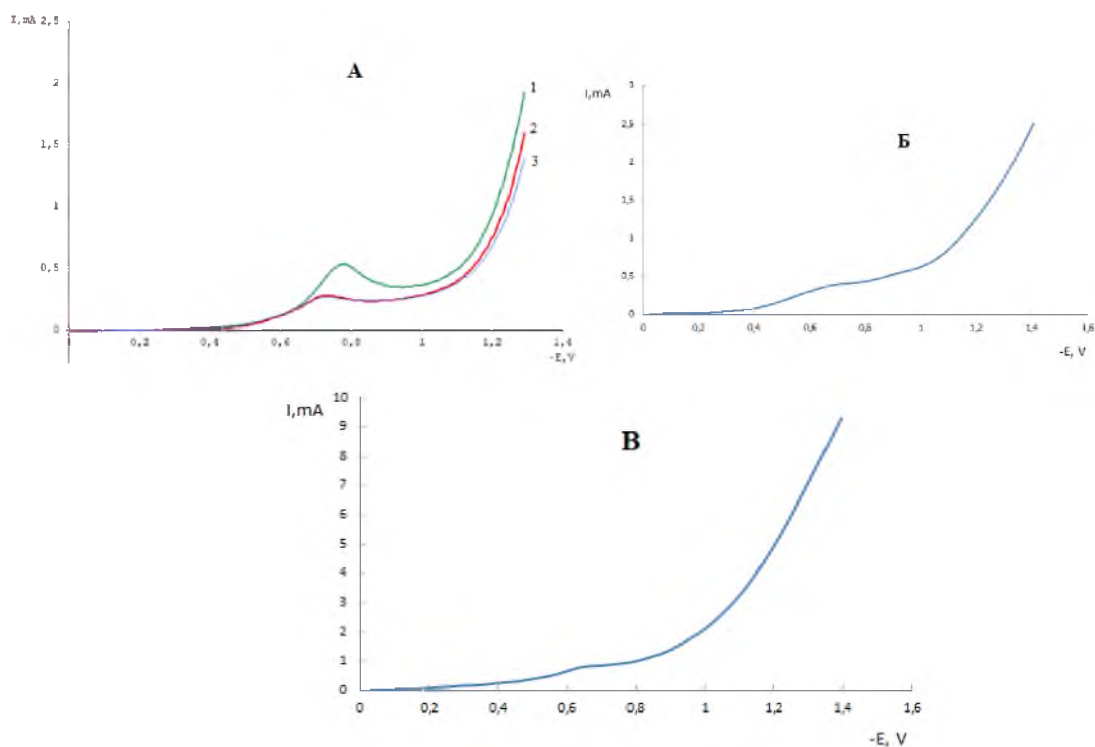


Рис. 3.5. Вольтамперометричні криві електровідновлення кисню на поверхні електроду $Y-TiO_2$ з концентрацією іонів ітрію 1,0%, швидкість потенціалу розгортки 10mV/s:

А – поляризаційні криві (електрод синтезовано 10. 06.2018, дослідження проведено 25.06.2018): 1 – перший цикл; 2 – другий цикл; 3 – третій цикл;

Б – поляризаційна крива (електроди синтезовані 10. 06.2018, дослідження проведено 10.05.2023);

В – поляризаційна крива (електрод синтезовано 15. 04.2023, дослідження проведено 10.05.2023)

Таким чином, електроди на основі плівок $Y-TiO_2$ (Y 1 %) вирізняються високою електрокаталітичною активністю, стабільністю та відтворюваністю характеристик, що підтверджує актуальність використання плівок $Y-TiO_2$ (Y 1 %) в подальших дослідженнях.

3.4. Визначення токсичних елементів Cu, Cd, Pb методом ІВА

Для визначення токсичних елементів Cu, Cd, Pb застосували методом ІВА та для цього використали електрод на основі наноструктурованих плівок оксиду титану (IV) модифікованого іонами ітрію з вмістом 1 % Y. Але визначення токсичних елементів Cu, Cd, Pb методом інверсійної вольтамперометрії вимагає вибору оптимальних умов, а саме часу концентрування, потенціалу і тривалості електролізу, а також швидкості розгортки потенціалу при реєстрації поляризаційних кривих. У літературних джерелах для, наприклад, вугільних електродів, а також багатьох інших [22-24] оптимальними умовами проведення процесу саме для токсичних елементів Cu, Cd, Pb є: потенціал концентрування від -1.2 В до -1.4 В, час концентрування від 100 сек. до 240 сек.

Слід зазначити, що час концентрування є найбільш впливовим фактором на точність вимірювання токсичних елементів методом ІВА. На рис 3.6. А, Б, В наведено графіки залежності пікових анодних струмів від зміни часу концентрування токсичних елементів Pb, Cd, Cu відповідно. Ці залежності не є прямо пропорційними. Відповідно до рис. 3.6.А, амплітуда пікового струму розчинення свинцю зростає на інверсійних вольтамперограмах, одержаних при осадженні іонів свинцю від 60 до 120с. При подальшому збільшенні часу концентрування понад 120 с відбувається значне зменшення струму, можливо через блокування поверхні виділеним воднем. Для інших токсичних елементів Cd та Cu ситуація аналогічна. При проведенні досліджень встановлено, що доцільний час концентрування повинен становити 120с. Вказаний час дозволяє швидко провести ІВА вимірювання, не зменшуючи точність методу.

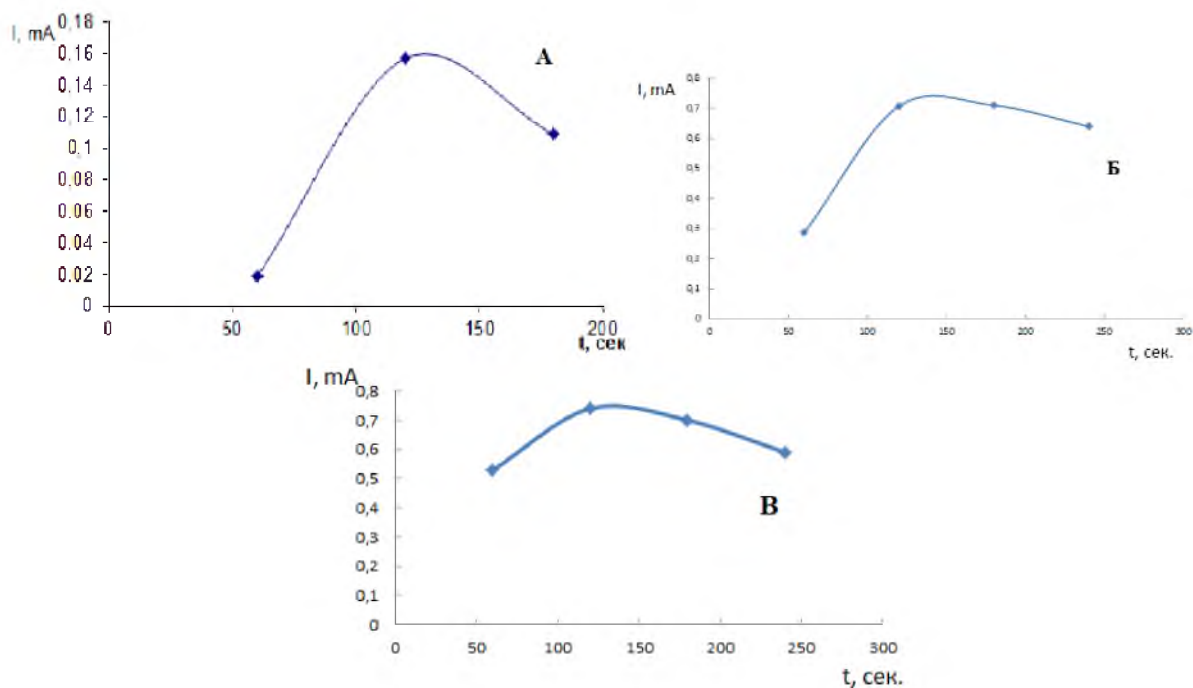


Рис.3.6. Залежність струму від часу концентрування для електрода Y-TiO_2 (Y 1%), потенціал концентрування -1.4 В, концентрація іонів металів 5мг/дм^3 :

А – Pb^{2+} ; Б – Cd^{2+} ; В – Cu^{2+} .

Наступним фактором який має вплив на точність визначень іонів токсичних елементів Pb, Cd, Cu є потенціал концентрування. На рис 3.7. А, Б, В наведено графіки залежності пікових анодних струмів від зміни потенціалу концентрування токсичних елементів Pb, Cd, Cu відповідно. Ці залежності не є прямо пропорційними. Відповідно до рис. 3.7.А, амплітуда анодного пікового струму розчинення свинцю практично однакова на інверсійних вольтамперограмах, одержаних при концентруванні токсичного елемента свинцю за потенціалів від -0,8 В до -1,3 В. При збільшенні потенціалу концентрування – 1,4 В відбувається значне зростання анодного струму. При подальшому збільшенні потенціалу концентрування понад -1,4 В відбувається зменшення струму, можливо через блокування поверхні виділенням воднем. Для інших токсичних елементів Cd та Cu ситуація аналогічна. У роботі визначено, що доцільний потенціал концентрування повинен становити 1,4В.

Вказаний потенціал дозволяє провести ІВА вимірювання з вищою точністю та більшою чутливістю порівняно з іншими потенціалами.

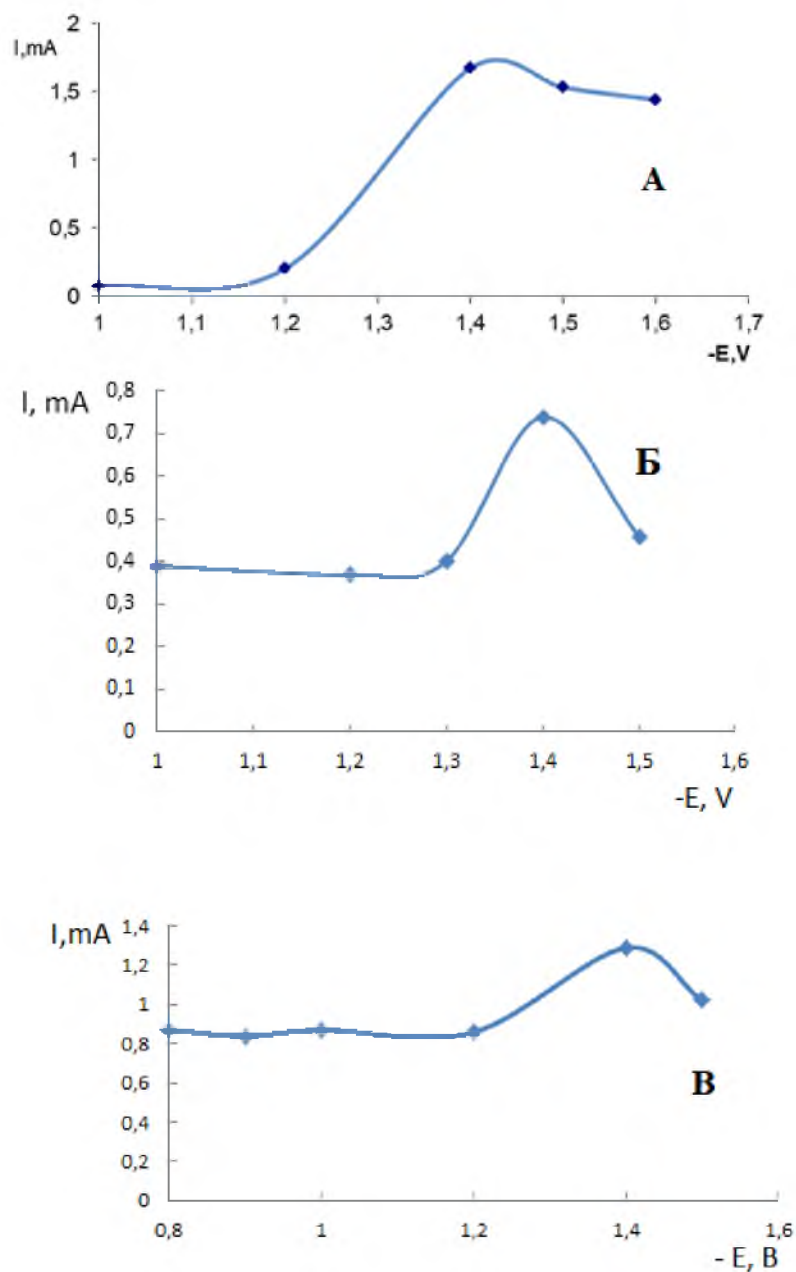


Рис.3.7. Залежність струму від потенціалу концентрування для електрода 1% Y-TiO₂, час концентрування 120 секунд, при концентрації іонів металів 5 мг/дм³:

А – Pb²⁺; Б – Cd²⁺; В – Cu²⁺.

Для визначення іонів токсичних елементів Pb, Cd, Cu за оптимальних умов методом інверсійної вольтамперометрії було отримані поляризаційні криві для стандартних розчинів (на рис. 3.8.) та на їх основі побудовані калібрувальні графіки залежності анодного струму розчинення від відомої концентрації іонів токсичних елементів Pb, Cd, Cu.

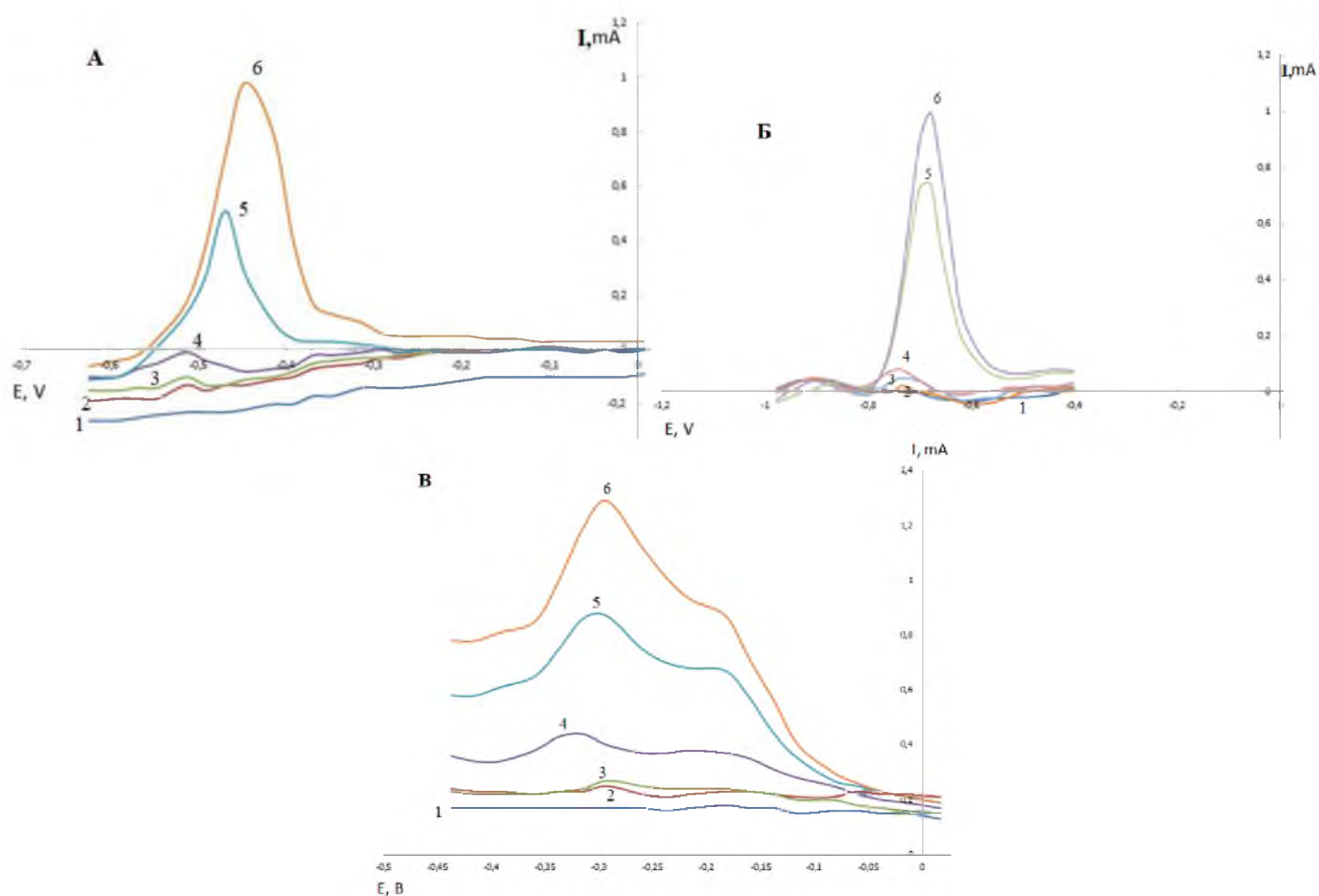


Рис. 3.8. Інверсійні вольтамперограми електроду на основі наноструваної плівки Y-TiO₂ (Y 1%), під час розчинення токсичних елементів з вмістом, мг/дм³: А – С(Pb²⁺) = 1- 0.2 – 0.1; 3 – 0.6; 4 – 1.6; 5 – 3.1; 6 – 5.1; Б – С(Cd²⁺) = 1- 0.2 – 1.0; 3 – 1.5; 4 – 2.0; 5 – 5.0; 6 – 7.0; В – С(Cu²⁺) = 1- 0.2 – 0.1; 3 – 0.6; 4 – 1.6; 5 – 3.1; 6 – 5.1.

Калібрувальні графіки залежностей анодного струму розчинення від концентрації досліджуваних іонів металів свинцю (рис. 3.9. А), кадмію (рис.

3.9. Б) та міді (рис. 3.9. В). На графіках наведені середні квадратичні відхилення, які становить не менше 0,97. у діапазоні концентрацій від 0,1 мг/дм³ до 5,1 мг/дм³. Таким чином, вміст вказаних елементів на рівні 0,1 мг/дм³ – для свинцю та міді 1,0 мг/дм³ – для кадмію можна визначити за допомогою вказаної методики з похибкою яка не перевищує 15 %.

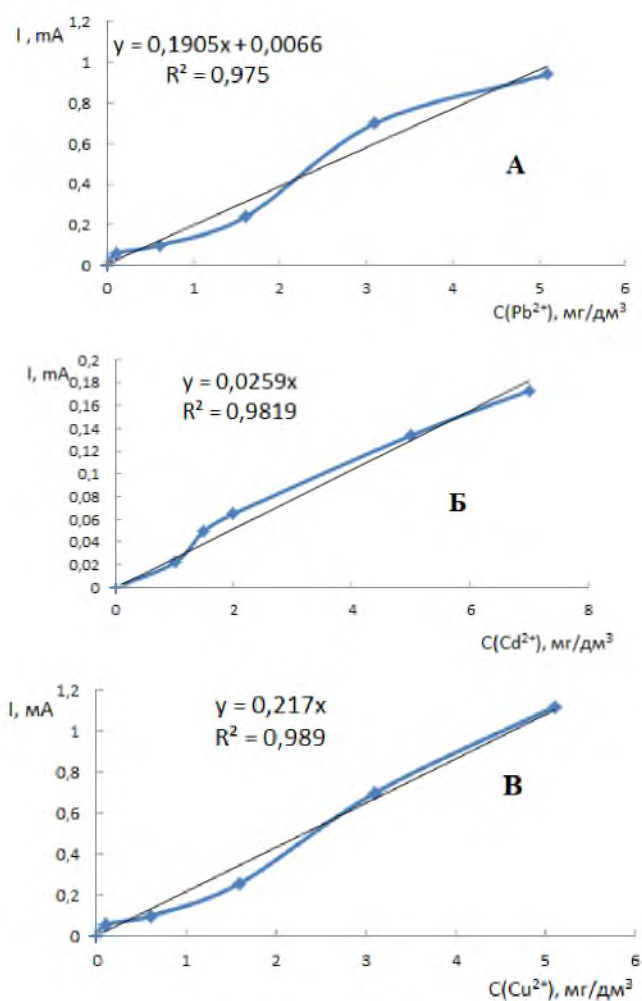


Рис. 3.9. Залежність анодного струму розчинення свинцю (А), кадмію(Б) та міді (В) від концентрацій іонів металів в ацетатному буфері (рН 5,0).

Наступним кроком було перевірити вплив іонів металів в суміші кадмію та свинцю, а також в суміші свинцю, кадмію та міді. На рис. 3.10. показано інверсійну вольтамперограму залежності анодного струму розчинення від потенціалу (2) для суміші токсичних елементів кадмію та свинцю з концентрацією 5 мг/дм³ в ацетатному буфері з рН 5. Визначено, що анодний

струм розчинення свинцю в суміші відповідає анодному струму розчинення індивідуального компонента в межах похибки, тоді як анодний струм розчинення кадмію в суміші менший порівняно з індивідуальним компонентом. Можна припустити, що у присутності іонів кадмію можливо визначити іони свинцю, тоді як навпаки іони кадмію у присутності свинцю визначити важко. На рис. 3.10. показано інверсійну вольтамперограму залежності анодного струму розчинення від потенціалу (3) для суміші токсичних елементів кадмію, свинцю та міді з концентрацією 5 мг/дм³ в ацетатному буфері з рН 5. Визначено, що іони кадмію та міді впливають один на одного, це також підтверджується у статті [31], адже елементи кадмію та міді можуть утворювати інтерметалічні сполуки. Хоча іони міді та кадмію не впливають на свинець, це видно з того, що анодні струми розчинення для свинцю майже не змінилися відповідно до залежності (2) на рис 3.10.

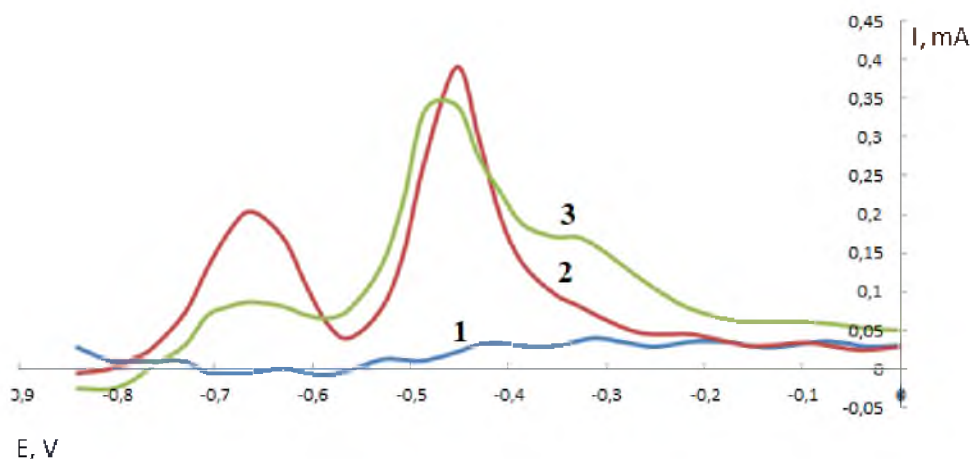


Рис. 3.10. Інверсійні вольтамперограми електроду на основі наноструктурованих плівок Y-TiO₂ (Y 1%), під час розчинення токсичних металів:

1 – Фоновий електроліт (ацетатний буфер рН 5);

2 – $C(\text{Cd}^{2+}) = 5.0 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{Pb}^{2+}) = 5 \text{ мг/дм}^3$;

3 – $C(\text{Cu}^{2+}) = 5.0 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{Cd}^{2+}) = 5.0 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{Pb}^{2+}) = 5 \text{ мг/дм}^3$.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, оптимальними умовами синтезу плівок титану (IV) оксиду модифікованого іонами ітрію(III) золь-гель методом є:

- температура відпалу 500 °С;
- час синтезу 3 години;
- концентрація ітрію в плівці 1,0%,
- кількість х-100 3 мл.

2. Підтверджено, методом РФА, зразки з вмістом іонів ітрію від 0% до 5,0% мають кристалічну структуру анатазу (JCPDS, №21-1272), зі збільшенням вмісту ітрію зменшується діаметр кристалітів від 12,4А до 10,0 А. Доведено наявність іонів ітрію у зразках EDS аналізом.

3. Підібрано оптимальні умови проведення процесу інверсійної вольтамперометрії для визначення концентрації токсичних елементів у водних об'єктах:

- час проведення процесу 5 хв.
- оптимальний час концентрування 2 хв.
- потенціал концентрування -1,4В
- електроліт ацетатний буфер рН=5

4. Розроблена та відпрацьовано методику визначення концентрації іонів токсичних елементів (Cu, Cd, Pb) електродами на основі плівок Y-TiO₂ з вмістом ітрію 1 % методом інверсійної вольтамперометрії.

5. Встановлено для електроду TiO₂-Y з вмістом Y 1% межу визначення для наступних іонів:

- Pb²⁺ становить $4,8 \cdot 10^{-7}$ М
- Cu²⁺ становить $3,7 \cdot 10^{-6}$ М
- Cd²⁺ становить $4,8 \cdot 10^{-6}$ М.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 . Heavy Metal Contamination: An Alarming Threat to Environment and Human Health / S. Mishra, R. N. Bharagava, N. More, et al. // *Environmental Biotechnology: For Sustainable Future*. — 2018. — С.103–125.
2. Liu Q. Concentration and potential health risk of heavy metals in seafoods collected from Sanmen Bay and its adjacent areas, China / Q. Liu, Y. Liao, Lu Shou // *Marine Pollution Bulletin* –2018. –Vol. 131. – P.356–364.
3. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences / K. Rehman, F. Fatima, I. Waheed et al. // *Reviews in Agricultural Science*. — 2017. –Vol. 119.— С.157–184.
4. Liu Y. Label-free and sensitive determination of cadmium ions using a Ti-modified Co₃O₄-based electrochemical / Y. Liu, D. Zhang, J. Ding Q // *Aptasensor. Biosensors*.–2020. –Vol. 10. – P.195
5. High-density and monodisperse electrochemical gold nanoparticle synthesis utilizing the properties of boron-doped diamond electrodes. / K. Takemura, W. Iwasaki, N. Morita, et al. // *Nanomaterials*. — 2022. –Vol. 12— P.1741.
6. Honeychurch K. Trace Voltammetric determination of Lead at a recycled battery carbon rod electrode. / K. Honeychurch // *Sensors*.–2019. –Vol. 19. – P.770
7. Voltammetric determination of cadmium, copper and Lead using glassy carbon electrode. IOSR / M. Khodari, M. Ekram, M. Rabie, et al. // *Journal of Applied Chemistry*.— 2014. –Vol. 7(9).— С.62–67.
8. Sensitive and selective electrochemical resolution of tyrosine with ascorbic acid through the development of electropolymerized alizarin sodium sulfonate modified carbon nanotube paste electrodes. / N. Hareesha, JG. Manjunatha, C. Raril, et al. // *ChemistrySelect*.— 2019. –Vol. 4.— С.4559–4567.
9. Electrochemical response of dopamine at phthalic acid and triton X-100 modified carbon paste electrode: A cyclic voltammetry study. / JG. Manjunatha, BE.

Kumara Swamy, GP. Mamatha, et al. // *International Journal of Electrochemical Science*.— 2009. –Vol. 4.— C.14569–14578

10. Ultra-sensitive Electrochemical Determination of Mercury Ions Based on the Dithizone Modified Electrode / W. Zhu, J. Tang¹, L. Huang , et al. // *Int. J. Electrochem. Sci.*— 2020. –Vol. 15.— P.168–176

11. Shashanka R. Simultaneous electro-generation and electro-deposition of copper oxide nanoparticles on glassy carbon electrode and its sensor application / R. Shashanka, B. Kumara Swamy // *Applied Sciences*.— 2020. –Vol. 2(5).— P.956

12. Shashanka R. Sustainable development information management of carbon nanomaterials-based sensors. In: Hussain C, Manjunatha JG, editors. *Carbon Nanomaterials-Based Sensors*. / R. Shashanka, KS. Kiran, // Amsterdam, Netherlands: Elsevier.— 2022. –Vol. 8.— P.1645

13. Electrochemical sensor applications of nanoparticle modified carbon paste electrodes to detect various neurotransmitter. / RS. Mahale, S. Vasanth, H. Krishna, et al. // *Applied Mechanics and Materials*.— 2022. –Vol. 908.— P.69–88

14. Electrochemical determination of arsenic(III) with ultra-high anti-interference performance using Au–Cu bimetallic nanoparticles. / M. Yang, Z. Guo, LN. Li et al. // *Sensors & Actuators: B. Chemical*.— 2016. –Vol. 231.— P.70–78

15. Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes. / C. Ariño, N. Serrano, J. Manuel Díaz-Cruz, et al. // *Analytica Chimica Acta*.— 2017. –Vol. 990.— P.11–53

16. Analytical Application Using Modern Electrochemical Techniques. / O.A. Farghaly, R. S. Abdel Hameed, H. Abd-Alhakeem et al. // *Int. J. Electrochem. Sci.*— 2014. –Vol. 9.— P.3287–3318

17. Bunyakul N. Combining Electrochemical Sensors with Miniaturized Sample Preparation for Rapid Detection in Clinical Samples. / N. Bunyakul, A. J. Baeumner R. // Amsterdam, Netherlands: Elsevier.— 2015. –Vol. 15(1)— P. 547 – 564

18. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection. / A. Borrill, N.E. Reily, J.V. Macpherson et al. // *Analyst*.— 2019. – Vol. 654.— P.382

19. Stripping voltammetric curves for solutions of Zn, Cd and Pb in acetate buffer, pH 5.2, on a Hg coated glassy carbon electrode (Hg-GC) and BDD. / L. A. Hutton, M. E. Newton, P. R. Unwin et al. // *Anal. Chem.*— 2011. –Vol. 83.— P.735–745

20. Експрес-визначення вмісту іонів важких металів у водних розчинах вдосконаленим методом інверсійної вольтамперометрії. / І.В. Сенік, В.Г. Хоменко, В.З. Барсуков та ін. // *Хімічні технології та екологічна безпека*.— 2012. –№1 (2)— P.1–11

21. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection /A. J. Borrill, N. E. Reily, J.V. Macpherson et al. // *Analyst*. – 2019. – Vol. 144. – P. 6834

22. Електрохімічні методи аналізу / А. І. Жебентяєв, А. К. Жерносек, І. Е. Талуть. — Вітебськ, 2015. — 106 с.

23. Клименко М. О. Електрохімічні методи аналізу. Вольтамперметрія / Клименко М. О. — Запоріжжя : Запорізький Національний Університет, 2013. — 2 с.

24. Functionalized porous Si nanowires for selective and simultaneous electrochemical detection of Cd(II) and Pb(II) ions / Z. Guo, M.L. Seol, C.Gao et al. // *Electrochim. Acta*. – 2016. – Vol. 211, P. 998–1005

25. Lead (II) carbon paste electrode based on derivatized multi-walled carbon nanotubes: application to lead content determination in environmental samples. / J. Guo, Y. Chai, R. Yuan, et al. // *Sens. Actuators*. – 2011. – Vol. 155. – P. 639

26. Anodic stripping voltammetric determination of lead in tap water at an ordered mesoporous carbon/nafion composite film Electrode. / L. Zhu, C. Tian, R. Yang et al. // *Electroanalysis*. – 2008. – Vol. 20(5). – P. 527–533

27. Riyanto. Determination of lead in waste water using cyclic voltammetry by platinum wire electrode. / N. Bunyakul, A. J. Baeumner R. // EKSAKTA.— 2018. – Vol. 14(2)— P. 22 – 33

28. Voltammetric determination of cadmium, copper and Lead using glassy carbon electrode. / M. Khodari, M. Ekram, M. Rabie, et al. // Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 7(9). – P. 62–67

29. Мінаєва В. О. Методи концентрування неорганічних речовин: Навчально-методичний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2014. – 313 с.

30. Tipping E. Cation Binding by Humus Substances. / E. Tipping // Cambridge University Press, Cambridge.— 2002. –Vol. 1

31. The influence of intermetallic compounds formation in copper—cadmium and copper—zinc systems on analytical signals of these elements under their stripping voltammetry determination on the mercury film glassy carbon. / A. A. Sheremet, S. S. Ermakov, L. N. Moskvina et al. // Analytical Chemistry – 2008. – Vol. 18(1). – P. 82 – 87

32. Kefala G. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. / G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos // *Talanta*.— 2003. –Vol.61. – P. 603 – 610

33. Florence T. M. Trace metal species in fresh waters. / T. M. Florence // *Water Res.*— 2005. –Vol. 11 – P. 681–687

34. Pinto L. Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by anodic stripping voltammetry at bismuth film electrode. / L. Pinto, SG. Lemos // *Electroanalysis*.— 2015. –Vol.26(2). – P. 299–305

35. Bi Z. Anodic Stripping Voltammetry with a Vibrating Bismuth Electrode/ Z. Bi, CS. Chapman, P. Salaün // *CMG van den Berg. Electroanalysis*. — 2010. – Vol. 22 (24). – P. 2897–2907

36. Novel Ce-incorporated zeolite modified-carbon paste electrode for simultaneous trace electroanalysis of lead and cadmium. / A. Kawde, A. Ismail, A. R. Al-Betar et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – Vol. 243. – P. 1 – 8

37. Кипер Р. А. Свойства веществ [Текст] : справочник по химии / Р. А. Кипер. – Хабаровск, 2013. – 1016 с. – ISBN 978-5-905463-10-5.

38. Фахрутдінова О. Д. Отримання і дослідження фізико-хімічних властивостей допованих фотокаталітичних матеріалів на основі діоксида титану : дис. ... кандидата хім. наук : 02.00.04 / Фахрутдінова О. Д. - Томск, 2014. - 106 с.

39. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов / [Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А.] ; Санкт-петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова. — Санкт-Петербург: Элмор, 2007. — 255 с. — ISBN 5-7629-0850-X.

40. Ніколаєв В. А. Золь-гель синтез наноматеріалів різного типу на основі діоксиду титану : дис. кандидата хім. наук : 02.00.01/ Ніколаєв В. О. — М., 2018. – 164 с.

41. Tian Q. Elaborately prepared hierarchical structure titanium dioxide for remarkable performance in lithium storage / Q. Tian, D. Luo, X. Li, Z. Zhang, L. Yang, S. I. Hirano // *Journal Power Sources.* — 2016. — № 313 — С.189–197.

42. Recent Characterisation of Sol-Gel Synthesised TiO₂ Nanoparticles / Yahaya, M. Z., Azam, M. A., Teridi, M. A., Singh, P. K. // *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis.* – 2017.

43. Xiaobo Chen Titanium Dioxide Nanomaterials Synthesis, Properties, Modifications, and Applications / Xiaobo C., Samuel S. Mao. // *Chem. Rev.* –2007. – Vol. 107, №. 7 –2892-2908

44. Воробець В. С. Методи синтезу та електрокаталітичні властивості електродів / В. С.Воробець, В. В.Алонцева, Г. Я.Колбасов // *НАУКОВІ ЗАПИСКИ. Хімічні науки та технології.* –2014. – Т. 157. –С. 45–55.

45. Zhao J. 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.

46. Ben Niu. Mesoporous titanium dioxide: synthesis and applications in photocatalysis, energy and biology. / Niu Ben, Wang Xin, Wu Kai, He Xianru, Zhang Rui // *Materials*. — 2018. — 23 с

47. 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.

48. Wei F. Various TiO₂ microcrystals : Controlled synthesis and enhanced photocatalytic activities / F. Wei, H. Zeng, P. Cui, S. Peng, T. Cheng // *Chemical Engineering Journal*. — 2008. – № 144 – С.119–123.

49. Хасанов Т. Н. Синтез і вивчення будови тонких мезопористих плівок діоксиду титану на кремнії, отриманих методом золь-гель синтезу. — СанктПетербург. : Інститут хімії, 2017. — 67 с.

50. Suryanarayana C. X-ray diffractions: a practical approach / C. Suryanarayana, M. Norton // *Springer Science and Business Media* – 2013.

51. Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві: навч.-метод. посіб.: [для вищ. навч. закл.] / С. І. Мудрий, Ю. О. Кулик, А.С. Якимович. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2017. – 114 с.

52. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции [Текст]: учеб. пособие / П. Чижов, Э. Левин, А. Митяев, А. Тимофеев. – М.: Можайский полиграфический комбинат оформление, 2011 г. – 152 с.

53. Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method. / F. U. Kosasih, S. Casovich, G. Divitini et al.// *Small Methods*. – 2020. – Vol. 5, №. 2.

54. Локальні методи досліджень: Методичні вказівки до практичних занять [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спец. 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: А. В. Гільчук. –

Електронні текстові дані (1 файл: 4.86 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 32 с.

55. Рисев А. П. Електрохімічні методи аналізу (вольтамперометрія) / Рисев А. П. — М. : Московський технологічний університет, 2016. — 44 с

56. Клименко Д. О. Електрохімічні методи аналізу. Метод вольтамперметрія / Клименко Д. О. — Запоріжжя : Запорізький Національний Університет, 2013. — 2 с

57. Vorobets V. S. Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y–TiO₂ Films / V. S. Vorobets, G. Ya. Kolbasova, I. A. Medyk et al. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry.— 2021. — Vol.57, № 5. — P.535—541.

58. Simultaneous determination of Cd (II) and Pb (II) based on bismuth film/carboxylic acid functionalized multi-walled carbon nanotubes-beta-cyclodextrin-nafion nanocomposite modified electrode. / G. Zhao, H. Wang, G. Liu et al.// Int. J. Electrochem. Sci. – 2016. – Vol. 11. – P. 8109–8122

59. Zhang L. Rapid determination of uranium in water samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry using a tin-bismuth alloy electrode, / L. Zhang // Electrochim. Acta. — 2015. – № 174 – P. 925–932

60. Zhao G. "Direct quantification of Cd⁽²⁺⁾ in the presence of Cu⁽²⁺⁾ by a combination of anodic stripping voltammetry using a bi-film-modified glassy carbon electrode and an artificial neural network / G. Zhao, H. Wang, G. Liu // Sensors. — 2017. – Vol. 17 – P. 1558–1573

61. Gao C. Voltammetric determination of mercury(II) / C. Gao, X.-J. Huang // Trends Anal. Chem. — 2013. – Vol. 51 – P. 1–12

62. Liu Z. Well-arranged porous Co₃O₄ microsheets for electrochemistry of Pb(II) revealed by stripping voltammetry / Z. Liu, X. Chen, J. Liu// Electrochem. Commun. — 2013. – Vol. 30 – P. 59–62

63. Gao C. Electrochemical detection of arsenic(III) completely free from noble metal: Fe₃O₄ microspheres-room temperature ionic liquid composite showing

better performance than gold / C. Gao, X.Y. Yu, S.Q. Xiong et al. // *Anal. Chem.*— 2013. – Vol.85(5) – P. 2673–2680.

64. Zhao D. Electrospun carbon nanofiber modified electrodes for stripping voltammetry / D. Zhao, T. Wang, D. Han et al. // *Anal. Chem.*— 2015. – Vol. 87 (18) – P. 9315–9321.

65. Robinson J.E. Carbon nanofiber electrode array for the detection of lead / J.E. Robinson, W.R. Heineman, L.B. Sagle et al. // *Electrochem. Commun.*— 2016. – Vol.73 – P. 89–93.

66. Rao J. Synthesis of yttrium doped TiO₂ nanotubes by a microwave refluxing method and their photoluminescence properties and photocatalytic properties / J.Rao, H. Xue, W.Zhan et al.// *Int. J.Electrochem. Sci.*— 2016. – Vol.11 – P.240.

67. Zhang W. Yttriumdoped TiO₂ films prepared by means of DC reactive magnetron sputtering / W. Zhang, K.Wang, S.Zhu, Y. Li et al. // *Int. J. Chem. Eng.* — 2009. – Vol.155 – P.83.

68. Kallel, W. Y-Dy doped and codoped TiO₂: Enhancement of photocatalytic activity under visible light irradiation / W. Kalleland, S. Bouattour, // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* — 2017. – Vol.53 – P.427.

69. Zhang Q. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis / Q.Zhang, L. Gao, J. Guo // *Appl. Catal. B.* — 2000. – Vol.26 – P.207.

70. Stengl V. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles / V. Stengl, S.Bakardjieva, N. Murafa // *Mater. Chem. Phys.*— 2009. – Vol.114 – P.217

71. Khan M. Preparation of Y-doped TiO₂ by hydrothermal method and investigation of its visible light photocatalytic activity by the degradation of methylene blue / M. Khan, W. Cao, // *J. Mol. Catal. A.*— 2013. – Vol.376 – P.71.

72. López T. Porosity, structural and fractal study of sol-gel $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ mixed oxides / T. López, F.Rojas, R.Alexander-Katz et al. // J. Solid State Chem.— 2014. – Vol.177 – P.1873.

73. Kolbasov G.Ya. Sensor for the measurement of oxygen concentration in small volumes of biological liquids / G.Ya. Kolbasov, V.S. Vorobets, L.V. Blinkova // Sens. Elektron. Mikrosist. Tekhnol.— 2011. – Vol.8– № 2 – P.52.