

# Синтез, фото- и электрокаталитические свойства наноструктурных пленок Y-TiO<sub>2</sub>

В. С. Воробец<sup>a\*</sup>, Г. Я. Колбасов<sup>a</sup>, И. А. Медик<sup>b</sup>, А. Ю. Гаращенко<sup>b</sup>,  
С. В. Карпенко<sup>a</sup>, С. Я. Обловатная<sup>a</sup>, Н. Г. Антонюк<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
г. Киев-142, 03680, Украина

<sup>b</sup>Национальный университет «Киево-Могилянская академия»,  
г. Киев, 04070, Украина, \*e-mail: [vorobetsvs@i.ua](mailto:vorobetsvs@i.ua)

Поступила в редакцию 07.08.2020

После доработки 26.10.2020

Принята к публикации 28.10.2020

Синтезированные золь-гель технологией электрокаталитически активные пленки на основе нанодисперсного диоксида титана, модифицированного иттрием, были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции (XRD) и спектроскопии фотоэлектрохимического тока. Результаты XRD показали, что TiO<sub>2</sub> и Y-TiO<sub>2</sub> порошки с содержанием Y до 5 мол.%, отожженные при 500 °С, имели кристаллическую структуру анатаза. Электроды на основе пленок Y-TiO<sub>2</sub> были фоточувствительными в диапазоне длин волн 250–400 нм. Во всех исследованных образцах с содержанием Y ≤ 5 мол.% наблюдалось повышение значений квантового выхода фототока и смещение спектральных зависимостей фототока в длинноволновую часть спектра по сравнению с немодифицированным TiO<sub>2</sub>. Пленки Y-TiO<sub>2</sub> отличались повышенной каталитической активностью в процессе электровосстановления кислорода, что проявлялось в уменьшении потенциала электровосстановления кислорода и увеличении динамического диапазона электровосстановления O<sub>2</sub> по сравнению с пленками немодифицированного диоксида титана. Повышение электрокаталитической активности наблюдали при концентрации ионов иттрия до 1 мол.%. Установлена корреляция между фото- и электрокаталитическими свойствами и структурными изменениями, происходящими в пленках диоксида титана при модифицировании иттрием.

**Ключевые слова:** диоксид титана, иттрий, фоточувствительность, электровосстановление кислорода, каталитическая активность

УДК 544.52:546.21

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.1.15>

## ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана благодаря своим физико-химическим свойствам (нетоксичность, светочувствительность, химическая устойчивость, невысокая стоимость) считается одним из самых перспективных полупроводниковых материалов для фотокаталитической очистки окружающей среды от органических загрязнителей, для выработки электроэнергии в солнечных элементах, в защитных покрытиях и т.д. [1–3].

Однако недостатком TiO<sub>2</sub> является короткий срок жизни фотоиндуцированных носителей заряда, который снижает фотокаталитическую активность и ограничивает его широкое применение [4]. Каталитическая активность диоксида титана значительно возрастает при использовании наночастиц, модифицированных редкоземельными элементами [5], в частности иттрием. Так, модифицирование редкоземельными элементами за счет создания кислородных вакансий в запрещенной зоне TiO<sub>2</sub>, а также формирования примесных уровней,

которые могут эффективно подавлять рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар и улучшать их эффективное использование в процессах переноса заряда, способствует повышению фотокаталитической активности диоксида титана [6]. Радиус Y<sup>3+</sup> (0,089 нм) больше радиуса Ti<sup>4+</sup> (0,068 нм), в результате чего Y<sup>3+</sup> при вхождении в кристаллическую решетку TiO<sub>2</sub> может приводить к деформации решетки [7] и улучшать его фотокаталитические свойства [8, 9]. Цель данной работы – изучение электрокаталитических и фотоэлектрохимических свойств наноструктурированных пленок TiO<sub>2</sub>, модифицированных иттрием.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанодисперсный диоксид титана TiO<sub>2</sub> синтезировали золь-гель методом из тетраизопротоксида титана (IV), используя тритон X-100 как порообразующий компонент [10]. Соответствующее количество тритона X-100 растворяли в этаноле (EtOH), после чего к раствору

добавляли уксусную кислоту (AcOH). Далее при интенсивном перемешивании к раствору добавляли прекурсор диоксида титана, тетраизо-пропоксид титана (ТТИР). Мольное соотношение компонентов было  $X_{100}:EtOH:AcOH:ТТИР = 0,5:69:6:1$ . Для получения  $TiO_2$ , модифицированного ионами иттрия  $Y^{3+}$  (содержание  $Y = 0,5; 1; 2; 3$  и  $5$  мол.%), в прекурсор вводили ацетат иттрия. Для получения пленок  $TiO_2$  и  $Y-TiO_2$  прозрачный золь наносили на предварительно подготовленные  $Ti$ -подложки и отжигали при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Нанесение золя на токопроводящую подложку проводили методом окунания. Для этого на подготовленную подложку наносили первый слой золя, после чего электрод высушивали на воздухе в сушильном шкафу при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 минут. Описанную процедуру повторяли 10 раз. Электроды с нанесенными слоями на основе золя  $Y-TiO_2$  отжигали на воздухе в муфельной печи (СНОЛ 7,2/900) при  $t = 500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 минут и охлаждали при комнатной температуре.

Рентгенограммы пленок  $Y-TiO_2$  получали с помощью дифрактометра ДРОН-3М (монохроматическое  $CuK\alpha$ -излучение с никелевым фильтром,  $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$ ) при 30 кВ, 20 мА в диапазоне углов  $2\theta = 10-80^\circ$ . Для идентификации дифрактограмм использовали базу данных JCPDS. Обработку дифрактограмм проводили с использованием компьютерных программ X-Ray и Match. Размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния) полученных образцов рассчитывали по формуле Шеррера, используя наиболее интенсивный дифракционный пик (101) анатаза.

Фоточувствительность полученных электродов и их фотоэлектрохимические характеристики (спектральную зависимость квантового выхода фототока и потенциал плоских зон) оценивали из значений фототока в диапазоне длин волн 250–600 нм. Фотоэлектрохимические исследования проводились в растворе 1 н КСl в кварцевой электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами с помощью монохроматора МДР-2 и ксеноновой лампы высокого давления ДКСШ-500. В качестве электрода сравнения использовали электрод  $Ag/AgCl$ , в качестве вспомогательного электрода – платиновый.

Электрокаталитическую активность электродов на основе пленок  $TiO_2$  и  $Y-TiO_2$  в процессе электровосстановления кислорода изучали по вольтамперограммам, которые записывали в потенциодинамическом режиме с использованием стенда на базе ПК. Стенд имел следующие характеристики: измеряемые токи

$2 \times 10^{-9} - 10^{-1}$  А, скорость развертки потенциала  $0,01-50\text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , диапазон изменения потенциала рабочего электрода  $-4 - +4$  В. Измерения проводили в 0,9% растворе NaCl.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура порошков

Рентгенограммы порошков, полученных из прекурсоров пленок  $TiO_2$  и  $Y-TiO_2$  с содержанием иттрия от 0,5 до 5 мол.% после прокаливания при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 1. Тщательный анализ показал, что все рефлексы на рентгенограммах образцов как исходного  $TiO_2$ , так и  $TiO_2$ , модифицированного иттрием, характерны для кристаллической фазы  $TiO_2$  анатаза (JCPDS, №21-1272). Никаких пиков, связанных с рутилом или другой фазой диоксида титана, на рентгенограммах образцов не обнаружено. Дифракционные пики при  $25,3^\circ$ ,  $37,8^\circ$ ,  $48,0^\circ$ ,  $53,9^\circ$ ,  $55,0^\circ$  и  $62,7^\circ$  идентифицируются как (101), (104), (200), (105), (211) и (204) рефлексы кристаллической фазы анатаза.

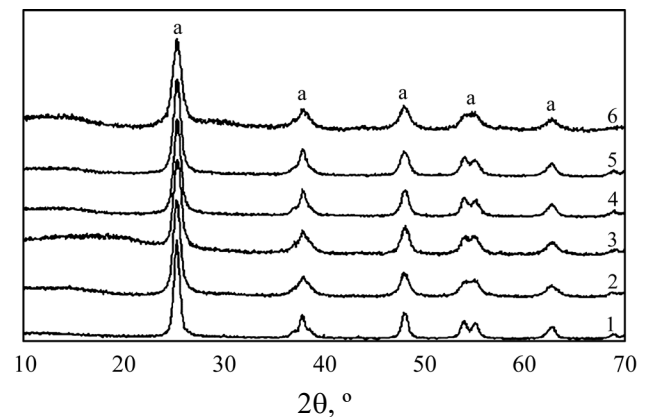


Рис. 1. Рентгенограммы порошков, полученных при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  из прекурсоров пленок с содержанием иттрия, мол.%. 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 3; 6 – 5.

Из литературных данных известно, что иттрий может находиться в аморфном состоянии в виде кристаллов фазы  $Y_2O_3$ , а также возможно внедрение ионов иттрия в кристаллическую решетку анатаза [7]. Дифракционные пики, соответствующие кристаллической фазе  $Y_2O_3$  (карта  $Y_2O_3$ : JCPDS № 86-1326), в образцах  $Y-TiO_2$  не наблюдаются (рис. 1). Это можно объяснить тем, что некоторые ионы  $Ti^{4+}$  были замещены ионами  $Y^{3+}$  в решетке анатаза или содержание  $Y_2O_3$  было слишком маленьким для его обнаружения с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD).

Видно, что при увеличении содержания  $Y$  характерные пики анатаза становятся шире, а интенсивность их уменьшается (рис. 1). Авторы [9] показали, что  $Y^{3+}$  может проникать в

**Таблица 1.** Структурные свойства исследованных материалов, определенные с помощью XRD

Состав	$2\theta, ^\circ$	$D, \text{нм}$	Параметры решетки		
			$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
TiO <sub>2</sub>	25,35	14,4	3,7911	9,4869	136,3499
0,5%Y-TiO <sub>2</sub>	25,34	12,4	3,7893	9,4981	136,3813
1%Y-TiO <sub>2</sub>	25,33	12,1	3,7886	9,5176	136,6108
2%Y-TiO <sub>2</sub>	25,31	11,9	3,7898	9,5285	136,8539
3%Y-TiO <sub>2</sub>	25,33	11,2	3,7873	9,5089	136,3923
5%Y-TiO <sub>2</sub>	25,30	10,0	3,7871	9,5086	136,3735

кристаллическую решетку TiO<sub>2</sub> и замещать часть Ti<sup>4+</sup>, вызывая деформацию решетки, при этом возникающее микронапряжение приводит к снижению кристалличности и интенсивности дифракции. Кроме этого, расширение дифракционных пиков может быть связано с уменьшением размера зерна [11].

Проведен расчет размеров кристаллитов в пленках Y-TiO<sub>2</sub> с различным содержанием Y. Средний размер кристаллитов определяли по расширению наиболее интенсивного пика (101) по уравнению Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где  $d$  – средний размер кристаллитов;  $k$  – константа ( $k = 0,9$ );  $\beta$  – полуширина пика;  $\lambda$  и  $\theta$  – длина волны и угол отражения рентгеновского излучения соответственно. Полуширину дифракционного пика (101)  $\beta$  определяли как полуширину подгоночной функции Гаусса, которая хорошо описывала профиль пика. Рассчитанные по указанной методике размеры частиц для образцов TiO<sub>2</sub> и Y-TiO<sub>2</sub> с содержанием Y = 0,5; 1; 2; 3; 5 мол.% приведены в табл. 1. Влияние содержания Y на размер кристаллитов ( $D$ ) анатаза TiO<sub>2</sub> дано в табл. 1.

Как следует из табл. 1, средний размер кристаллитов TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, модифицированного Y (с содержанием иттрия 0,5; 1; 2; 3; 5 мол.%), отожженного при 500 °С, уменьшается при повышении содержания иттрия, что свидетельствует о том, что модифицирование TiO<sub>2</sub> иттрием ингибирует рост частиц TiO<sub>2</sub> (табл. 1) и может быть связано с наличием связей Y-O-Ti, препятствующих росту кристаллических зерен. Эти данные подтверждаются результатами, полученными в работе [5] для систем RE-TiO<sub>2</sub> (RE = La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>), в которой уменьшение размера частиц TiO<sub>2</sub> объясняется присутствием связей RE-O-Ti в легированных образцах, тормозящих рост кристаллических зерен.

В образцах Y-TiO<sub>2</sub> с содержанием Y 2 мол.%, отожженных при температуре 500 °С, кроме расширения характерных пиков анатаза, наблюдалось их смещение в сторону меньших углов  $2\theta$

(табл. 1). Это указывает на то, что ионы иттрия внедряются в кристаллическую решетку анатаза [7, 9], несмотря на разницу в значениях ионных радиусов титана и иттрия. Рассчитанные с помощью программы X-Ray значения параметров решетки  $a$  и  $c$ , а также ее объем  $V$  возрастают с увеличением содержания иттрия в образцах до 2% (табл. 1), что также указывает на возможность внедрения иона Y<sup>3+</sup> в решетку анатаза [5]. Хотя в некоторых случаях вопрос внедрения Y<sup>3+</sup> в решетку TiO<sub>2</sub> является дискуссионным [11]. При этом объем наночастиц TiO<sub>2</sub> может быть насыщен относительно небольшим количеством Y вследствие разницы в радиусах ионов Ti<sup>4+</sup> и Y<sup>3+</sup>, другая часть находится на поверхности в аморфном состоянии.

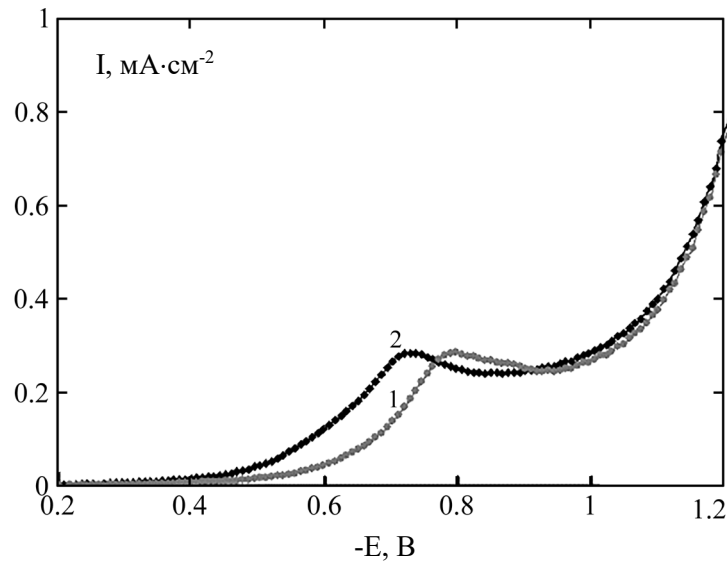
В нашем случае увеличение содержания иттрия (от 0,5 до 2 мол.%) в TiO<sub>2</sub> также приводило к расширению объема  $V$  кристаллической решетки анатаза (табл. 1). Увеличение объема решетки анатаза для образцов с содержанием Y до 2 мол.% также соответствует тому, что происходит внедрение ионов Y<sup>3+</sup> в решетку анатаза.

Таким образом, порошки, полученные из прекурсоров пленок Y-TiO<sub>2</sub> с содержанием ионов Y ≤ 2 мол.% и отожженные при 500 °С, имеют кристаллическую структуру анатаза, в которой часть ионов Ti<sup>4+</sup> замещена ионами Y<sup>3+</sup>. При содержании ионов Y > 2 мол.% увеличивается содержание аморфной фазы.

#### *Электрокаталитические свойства пленок*

Электрокаталитические свойства полученных пленок диоксида титана, модифицированного иттрием, изучали в процессе электровосстановления кислорода. Этот процесс лежит в основе работы электрохимических сенсоров кислорода, предназначенных для определения концентрации O<sub>2</sub> в жидких средах [12].

На поляризационных кривых электродов на основе пленок Y-TiO<sub>2</sub> наблюдали одну полярографическую волну тока при потенциалах 0,5 – -1,0 В (относительно хлор-серебряного электрода сравнения) с предельным током, соответствующим току восстановления кислорода (рис. 2). При потенциалах  $E < -1,0$  В на



**Рис. 2.** Поляризационные кривые электровосстановления кислорода на Y-TiO<sub>2</sub>-электродах: 1 – 5% Y; 2 – 1% Y. Скорость развертки потенциала 10 мВ·с<sup>-1</sup>; *I* – плотность тока (мА·см<sup>-2</sup>); *E* – потенциал (В) относительно Ag/AgCl электрода, электролит – 0,9% NaCl.

**Таблица 2.** Значение потенциала полувольты тока восстановления кислорода  $E_{1/2}$ , ширины «электрохимического окна»  $\Delta E$  и ширины запрещенной зоны  $E_g$  электродов Y-TiO<sub>2</sub> в зависимости от содержания иттрия

№	Состав	$E_{1/2}$ , В	$\Delta E$ , В	$E_g$ , эВ
1.	TiO <sub>2</sub>	-0,70	0,10	3,00
2.	0,5% Y-TiO <sub>2</sub>	-0,62	0,18	3,05
3.	1% Y-TiO <sub>2</sub>	-0,55	0,24	3,00
4.	2% Y-TiO <sub>2</sub>	-0,60	0,20	2,95
5.	3% Y-TiO <sub>2</sub>	-0,63	0,20	2,95
6.	5% Y-TiO <sub>2</sub>	-0,65	0,16	3,00

электродах протекала реакция выделения водорода [13].

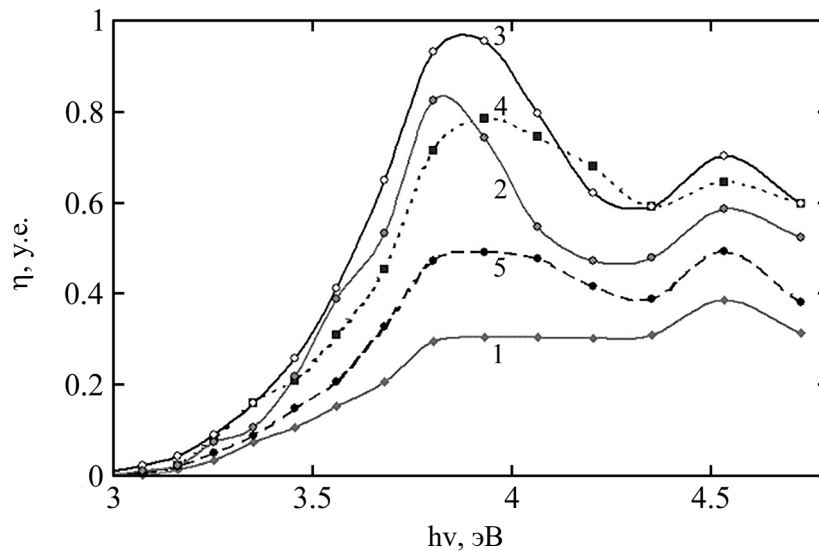
Важными характеристиками электродов для анализа концентрации растворенного кислорода является потенциал восстановления кислорода, или потенциал полувольты тока восстановления  $E_{1/2}$ , а также ширина «электрохимического окна»  $\Delta E$  (динамическая область потенциалов, в которой можно анализировать содержание кислорода в растворе). Значение  $E_{1/2}$  должно быть минимальным для исключения возможных побочных электрохимических реакций, а значение  $\Delta E$  – максимальным для достижения высокой чувствительности электрода и точности измерений. Из рис. 2 следует, что в физиологическом растворе NaCl значение  $E_{1/2}$  на электродах с содержанием иттрия 1% равно – 0,58 В (относительно Ag/AgCl электрода сравнения) и является минимальным для электродов Y-TiO<sub>2</sub>. Динамический диапазон потенциалов восстановления O<sub>2</sub> на этих электродах составил 0,30 В. Значения  $E_{1/2}$  и  $\Delta E$  для других электродов представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что модифицирование пленок TiO<sub>2</sub> иттрием повышает каталитическую активность электродов на их основе в реакции электровосстановления кислорода по сравнению с немодифицированным TiO<sub>2</sub>, что проявляется в

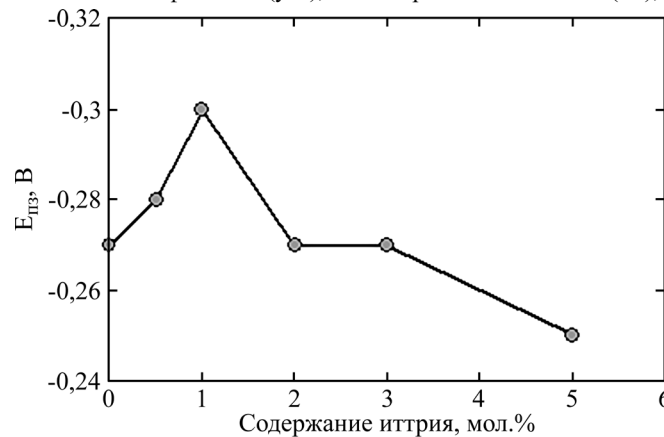
уменьшении потенциала полувольты восстановления кислорода и увеличении динамического диапазона электровосстановления O<sub>2</sub>. Максимальную электрокаталитическую активность проявляли электроды с содержанием иттрия, равным 1% ( $E_{1/2} = -0,58$ В,  $\Delta E = 0,30$  В). При более высоком содержании иттрия в пленках (> 1%) электрокаталитическая активность электродов уменьшалась (табл. 2). Это может быть связано с влиянием неактивной аморфной фазы, благодаря которой уменьшается концентрация каталитически активных центров на поверхности Y-TiO<sub>2</sub>-электродов.

Из измерений электрохимического шума видно, что чувствительность изученных Y-TiO<sub>2</sub>-электродов к кислороду составляла  $(4-6) \times 10^{-6}$  г·л<sup>-1</sup>, что близко к чувствительности Pt-электродов, применяемых в электрохимических сенсорах кислорода, но в то же время стабильность электродов на основе Y-TiO<sub>2</sub>-пленок выше, чем Pt-электродов. При многократном циклировании потенциала поляризационные характеристики Y-TiO<sub>2</sub>-электродов практически не изменялись уже после третьего цикла, что свидетельствует о высокой стабильности полученных электродов и возможности их





**Рис. 3.** Спектральные зависимости квантового выхода фототока пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Y-TiO}_2$  с содержанием иттрия, мол. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 5;  $\eta$  – квантовый выход фототока (у.е.);  $h\nu$  – энергия квантов света (эВ); электролит – 1М KCl.



**Рис. 4.** Зависимость потенциала плоских зон для пленок модифицированного иттрием диоксида титана от содержания иттрия.  $E_{\text{плз}}$  – потенциал плоских зон (В).

использования для определения концентрации растворенного кислорода.

Таким образом, электроды на основе  $\text{Y-TiO}_2$  пленок отличаются высокой электрокаталитической активностью и стабильностью в процессе электровосстановления кислорода и перспективны для использования в электрохимических сенсорах кислорода.

#### Фотоэлектрохимические свойства пленок $\text{Y-TiO}_2$

Установлено, что исследованные электроды на основе пленок  $\text{Y-TiO}_2$  (рис. 3) были фоточувствительными в диапазоне длин волн 250–400 нм, а величина квантового выхода фототока  $\eta$  существенно зависела от содержания  $\text{Y}$  (рис. 3).

Из спектральных зависимостей квантового выхода фотоэлектрохимического тока ( $\eta$ ) электродов на основе полученных пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Y-TiO}_2$  (рис. 3) определены потенциал плоских зон  $E_{\text{плз}}$  и ширина запрещенной зоны  $E_g$  для непрямых фотопереходов в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$ . Значение потенциала плоских зон  $E_{\text{плз}}$  опре-

деляли из зависимостей фототока  $I$  от потенциала  $E$  экстраполяцией прямолинейных участков этих зависимостей до пересечения с осью абсцисс [13].

Значение  $E_{\text{плз}}$  позволяет оценить изменение положения дна зоны проводимости полученных электродов и энергию электронов, при участии которых протекают процессы восстановления, в том числе процесс электровосстановления кислорода [13]. Для определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  спектральные зависимости квантового выхода фотоэлектрохимического тока перестраивались в координатах  $(h\nu \times \eta)^{0.5} \sim h\nu$  для непрямых разрешенных переходов в  $\text{TiO}_2$ , где  $\eta$  – квантовый выход,  $h\nu$  – энергия квантов света. Далее экстраполяцией прямолинейных участков полученных кривых до пересечения с осью абсцисс в длинноволновой части спектра определяли значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  [13], которые представлены в табл. 2. Величина квантового выхода для образцов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Y-TiO}_2$  составляла ( $\eta$ ) = 0,35–0,98 у.е. (рис. 5).

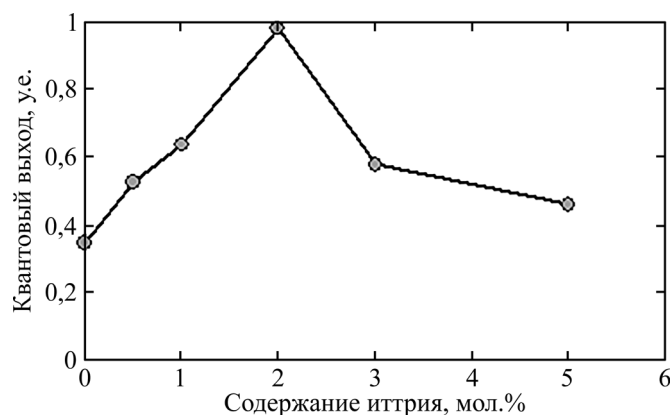


Рис. 5. Зависимость квантового выхода фототока (у.е.) для пленок диоксида титана от содержания иттрия (мол.%).

Следует отметить, что для всех образцов  $\text{TiO}_2$ , модифицированных иттрием, по сравнению с немодифицированным  $\text{TiO}_2$ , наблюдается существенное повышение их фоточувствительности, что проявляется в увеличении значений квантового выхода фотоэлектрохимического тока  $\eta$  (рис. 3, 5) и смещении спектральных зависимостей в длинноволновую часть спектра (рис. 3). Видно, что величина квантового выхода для образцов  $\text{Y-TiO}_2$  сначала росла, а затем уменьшалась с увеличением содержания  $\text{Y}$  и была максимальной для пленок 2%  $\text{Y-TiO}_2$  в результате уменьшения скорости рекомбинации электронно-дырочных пар. В то же время модифицирование иттрием может приводить к образованию электронных примесных уровней в  $\text{TiO}_2$ , в результате чего сужение ширины запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  и смещение полос поглощения в длинноволновую часть спектра способно вызвать стимулирование электронных переходов, то есть улучшить таким образом спектральную фотокаталитическую активность. Но в нашем случае величина квантового выхода фототока электродов  $\text{Y-TiO}_2$  уменьшилась при дальнейшем росте содержания иттрия. При этом ширина запрещенной зоны  $E_g$  исследованных электродов существенно не менялась (табл. 2). Учитывая это обстоятельство, можно считать, что модифицирование  $\text{TiO}_2$  ионами  $\text{Y}$  более 2% приводит к образованию рекомбинационных центров в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$ , активность которых может увеличиваться при образовании аморфной фазы. Объяснение того, почему значение ширины запрещенной зоны  $E_g$  не изменяется при различном содержании  $\text{Y}$ , заключается в ее обычно значительно меньшей чувствительности по отношению к прогрессирующим структурным изменениям [10].

Таким образом, наблюдается определенная взаимосвязь между фото- и фотокаталитическими свойствами и структурными изменениями, происходящими в пленках диоксида титана при модифицировании иттрием, то есть изменение фотоэлектрохимических харак-

теристик (увеличение квантового выхода фототока) и фотокаталитических свойств (уменьшение потенциала электровосстановления кислорода) при увеличении содержания иттрия в основном похоже.

## ВЫВОДЫ

Золь-гель методом синтезированы порошки и пленки  $\text{TiO}_2$ , модифицированного ионами  $\text{Y}^{3+}$ . Порошки  $\text{Y-TiO}_2$  с содержанием иттрия 0,5–5 мол.% ( $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$ ) имели кристаллическую структуру анатаза с размером кристаллитов 10–12 нм.

Пленки  $\text{Y-TiO}_2$  отличались повышенной каталитической активностью в процессе электровосстановления кислорода, что проявлялось в уменьшении потенциала электровосстановления кислорода и увеличении динамического диапазона электровосстановления  $\text{O}_2$  по сравнению с пленками немодифицированного диоксида титана. Повышение фотокаталитической активности наблюдали для концентраций ионов иттрия до 1%; дальнейшее повышение содержания модифицирующих ионов приводило к снижению активности образцов, вероятно, вследствие образования аморфной фазы.  $\text{Y-TiO}_2$ -электроды проявляли стабильность и воспроизводимость характеристик в процессе электровосстановления  $\text{O}_2$  и перспективны при использовании в электрохимических сенсорах для определения  $\text{O}_2$  в жидкостях.

Электроды на основе пленок  $\text{Y-TiO}_2$  были фоточувствительными в диапазоне длин волн 250–400 нм. Для всех исследованных образцов с содержанием  $\text{Y} \leq 5$  мол.% наблюдалось повышение значений квантового выхода фототока и смещение спектральных зависимостей фототока в длинноволновую часть спектра по сравнению с немодифицированным  $\text{TiO}_2$ . Величина квантового выхода фототока для образцов  $\text{Y-TiO}_2$  сначала росла, а затем уменьшалась с увеличением содержания  $\text{Y}$ , что связано со структурными изменениями, и была

максимальной для пленок 2% Y-TiO<sub>2</sub>. Установлена корреляция между фото- и электрокаталитическими свойствами и структурными изменениями, происходящими в пленках диоксида титана при модифицировании иттрием.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Le Boulbar, E., Millon, E., Boulmer-Leborgne, C., Cachoncinlle, C., et al., Optical properties of rare earth-doped TiO<sub>2</sub> anatase and rutile thin films grown by pulsed-laser deposition, *Thin Solid Films*, 2014, vol. 553, no. 2, p. 13.
2. Šćepanović, M., Abramović, B., Golubović, A., Kler S., et al., Photocatalytic degradation of metoprolol in water suspension of TiO<sub>2</sub> nanopowders prepared using sol-gel route, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2011, vol. 61, no. 2, p. 390.
3. Fox, M.A. and Duly, M.T., Acceleration of secondary dark reactions of intermediates derived from adsorbed dyes on irradiated TiO<sub>2</sub> powders, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 1996, vol. 98, p. 91.
4. Hamden, Z., Ferreira, D.P., Vieira Ferreira L.F. and Bouattour, S., Li-Y doped and codoped TiO<sub>2</sub> thin films: enhancement of photocatalytic activity under visible light irradiation, *Ceram. Int.*, 2014, vol. 40, no. 2, p. 3227.
5. Stengl, V., Bakardjieva, S. and Murafa, N., Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, vol. 114, p. 217.
6. Ma, Y.-T. and Li, S.-D., Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanofibers with doped La prepared by electrospinning method, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2015, vol. 62, no. 4, p. 380.
7. Rao, J., Xue, H., Zhang, W., Li, X., et al., Synthesis of yttrium doped TiO<sub>2</sub> nanotubes by a microwave refluxing method and their photoluminescence properties and photocatalytic properties, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, p. 2408.
8. Khan, M. and Cao, W., Preparation of Y-doped TiO<sub>2</sub> by hydrothermal method and investigation of its visible light photocatalytic activity by the degradation of methylene blue, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2013, vol. 376, p. 71.
9. Zhang, W., Wang, K., Zhu, S., Li, Y., et al., Yttrium-doped TiO<sub>2</sub> films prepared by means of DC reactive magnetron sputtering, *Int. J. Chem. Eng.*, 2009, vol. 155, no. 1–2, p. 83.
10. Stathatos, E., Lianos, P. and Tsakiroglou, C., Highly efficient nanocrystalline titania films made from organic/inorganic nanocomposite gels, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, vol. 75, p. 255.
11. Kallel, W. and Bouattour, S., Y-Dy doped and co-doped TiO<sub>2</sub>. Enhancement of photocatalytic activity under visible light irradiation, *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 2017, vol. 53, no. 1, p. 427.
12. Колбасов, Г.Я., Воробец, В.С., Блинкова, Л.В., Сенсор для измерения концентрации кислорода в малых объемах биологических жидкостей, *Сенсорная электроника и микросистемные технологии*, 2011, т. 8, № 2, с. 52.
13. Kolbasov, G.Ya., Vorobets, V.S., Korduban, A.M., Shpak, A.P., et al., Electrodes based on nanodispersed titanium and tungsten oxides for a sensor of dissolved oxygen, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2006, vol. 79, no. 4, p. 596.

#### Summary

The electrocatalytically active films based on nano-dispersed titanium dioxide modified by Y<sup>3+</sup> ions and synthesized by the sol-gel method were characterized by the X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet-visible photocurrent spectra. Electrocatalytic properties of the TiO<sub>2</sub> and Y-TiO<sub>2</sub> electrodes were investigated during the process of oxygen electro-reduction. The XRD results indicated that the TiO<sub>2</sub> and Y-TiO<sub>2</sub> powders with the yttrium content of 0.5–5 mol% calcined at 500 °C had an anatase crystal structure, with the crystallite size of 10–12 nm. The electrodes based on the Y-TiO<sub>2</sub> films were photosensitive in a wavelength range of 250–400 nm. For all investigated samples with the Y (III) content of ≤ 5 mol%, both an increase in the photocurrent quantum yield and a shift of spectra towards longer wavelengths vs. those of the undoped TiO<sub>2</sub> were observed. The photocurrent quantum yield for the Y-TiO<sub>2</sub> samples first increased and then decreased with increasing the Y (III) content, and reached its maximum with 2% Y-TiO<sub>2</sub> films. It was found that doping of the TiO<sub>2</sub> films by Y (III) improves the catalytic activity of the Y-TiO<sub>2</sub> electrodes in the reaction of oxygen electroreduction. A correlation between photo- and electrocatalytic properties and structural changes occurring in the TiO<sub>2</sub> films upon yttrium doping has been revealed.

**Keywords:** titanium dioxide, yttrium, photosensitivity, electroreduction of oxygen, catalytic