Българска академия на науките

Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев“

Получаване и характеризиране на нано-катализатори за електрокаталитични и фотокаталитични приложения

АВТОРЕФЕРАТ

на

Нина Николаева Димитрова

на дисертация за присъждане на образователната и научна степен „доктор“, направление 4.2 Химически науки, Електрохимия, вкл. химически източници на ток

Научен ръководител

доц. д-р Женя Георгиева

София, 2023

I. Въведение.

Едно от най-големите предизвикателства в световен мащаб е потреблението на енергия, което продължава да нараства. За съжаление, близо 88 % от настоящата енергийна икономика разчита на изкопаемите горива. Въпреки големият им дял от енергийния запас, ерата на изкопаемите горива приключва. Страничните продукти от изгарянето им (например CO_2, NO_x, SO_x и фини частици) сериозно замърсяват въздуха, почвата и водата.

В последните години активно се провеждат изследвания, имащи за цел разработване на ефективни катализатори за електрохимично производство и съхранение на енергия, приложими в горивни/фото-горивни клетки и електролизьори. Работи се основно в две направления в областта на електрокатализ и фотоелектрокатализ: разработване на нови електродни материали и изследване на каталитичната им активност по отношение на реакции, характерни за горивни и електролизни клетки на тъмно и под въздействие на ултравиолетова (UV) и/или видима (Vis) светлина.

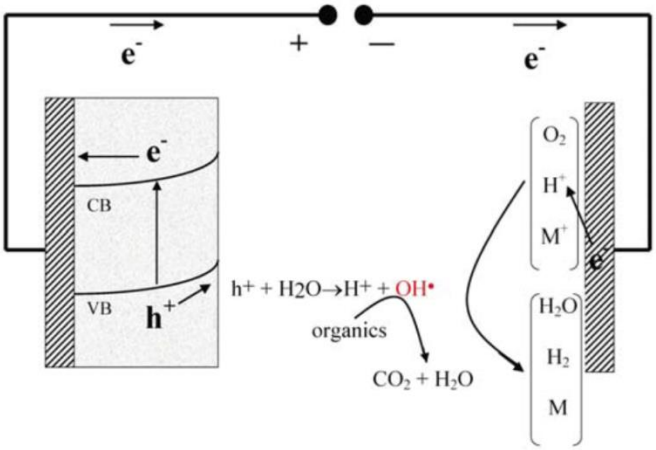
Една от целите при изготвяне на катализаторите е намаляване на количеството благороден метал, присъстващ в състава им, което е предпоставка за намаляване и на цената на електрохимичните клетки (основен фактор за тяхната комерсиализация).

Друга насока, в която усилено се работи в последните години са системите, в които се осъществява водната електролиза и производството на водород. За съжаление, този процес е силно ограничен от бавно протичащата реакция на отделяне на кислород (OER). В тази връзка усилията на изследователите са насочени към получаване и охарактеризиране на нанокаталитични материали, ефективни по отношение на OER.

II. Теоретична част.

II.1. Принцип на фотокатализ и фотоелектрокатализ.

Хетерогенният фотокатализ, при който се използват полупроводникови фотокатализатори, е един екосъобразен, не много скъп и ефективен метод за окисление на органичните замърсители в сравнително ниски концентрации. По време на фотокаталитичната обработка, органичните замърсители се окисляват на повърхността на фотокатализатора чрез облъчване с ултравиолетова или видима светлина. Това се постига посредством фотогенерираните заряди на повърхността на полупроводника, а именно електрони (e^-) в проводящата зона (CB) и дупки (h^+) във валентната зона (VB). Процесът на фотокатализ се извършва при стайна температура, в присъствие само на кислород като окислителен агент. Органичните съединения се окисляват или от h^+, или от $OH^\bullet$ радикалите (получени при взаимодействието на h^+ с H_2O), или от супероксиден анионен радикал (получен от реакцията на O_2 с фотогенерираните e^- (Фиг.2).



Фиг.2. Схематично представяне на електрохимична клетка за фотоелектрокаталитично окисление на органични замърсители

При процесът на фотоелектрокатализ, катализаторът е отложен върху проводяща подложка и е приложен положителен потенциал. В следствие на това се постига намаляване на рекомбинацията между дупките и електроните и се увеличава фотокаталитичната активност. Няма необходимост от присъствие на кислород. Посредством прилагане на положителен потенциал, фотогенерираните електрони се отвеждат през външната верига към катода, където се извършва редукция на H_2O/получаване на H_2. Наличието на фотоанод води до значително понижаване на потенциала, необходим за протичане на водната електролиза.

II.1.1. Титаново-диоксидни наноструктурни материали.

В последните години наноструктурните метални оксиди, в частност едномерните (1D) материали, като наноиглички, нанопръчки и нанотръбички предизвикаха значителен научен интерес. От разнообразните методи, електрохимичното анодиране на така наречените високотопими метали (valve metals) и техните сплави е техника за получаване на редица наноструктури от метални оксиди. Методът е използван за синтезиране на нанотръбички от TiO_2 с голяма повърхност и адсорбционен капацитет, разположени вертикално на металните подложки. Установено е, че тези наноструктурни материали притежават повишена електропроводимост, добри фотокаталитични свойства и намират приложение в различни системи за преобразуване на слънчева енергия и фотоелектрокаталитично разграждане на органични замърсители.

II.1.2. Титаново-диоксидни наноструктурни материали, дотирани с азот и бор.

Едно от ограниченията в приложенията на титановия диоксид е слабата му фоточувствителност във видимия спектър. В тази връзка се правят опити за дотиране на TiO_2 с неметали като B и N, за които има данни, че влияят на ширината на забранената зона на TiO_2 и по този начин повишават фотокаталитичната му активност във видимата област. Дотирането с азот не само променя кристалната структура на TiO_2, но също така намалява скоростта на рекомбинация между двойките електрони и дупки, което от своя страна допринася за увеличаването на фотокаталитичната активност, в сравнение с тази на чистия TiO_2. От съществено значение за фотокаталитичната активност във видимия спектър е позицията на дотиращите агенти в решетката на TiO_2. Две са възможните позиции: когато азотният атом замества кислороден в решетката на TiO_2 (substitutional), или е вмъкнат/легиран между атомите на Ti и O (interstitial). Макар и оскъдни, в литературата има данни за съвместно дотиране на TiO_2 с азот и бор. Проведените тестове за разграждане на различни багрила при облъчване с UV или видима светлина показват повишена фотокаталитична активност, в сравнение с тази на чист TiO_2 или TiO_2, дотиран само с N или B. Според авторите този ефект се дължи на синергичния ефект на двата елемента върху фоточувствителността на полупроводника, особено във видимата област. Стои въпросът и с разработване на ефективни и екологосъобразни подходи за дотиране. В тази връзка, съчетаването на електрохимично отлагане на B в TiO_2 и

последващо отгряване в азотна атмосфера би било едно подходящо решение на проблема.

II.2. Принцип на действие на горивни клетки и електролизьори.

Горивната клетка е устройство, което преобразува химичната енергия в електрическа, посредством химична реакция на горивото с кислород или друг оксидиращ агент.

Като принцип на действие и лабораторно създадени модели съществуват над 20 вида горивни клетки, но само няколко от тях в настоящия етап изглеждат перспективни за практическо използване: горивни клетки с полимер-електролитна мембрана, с твърд оксиден електролит, фосфорно-киселинни, със стопен карбонат, с директно използване на метанол.

Конструктивно горивните клетки с полимерен електролит се състоят от два електрода, разделени от специална йонообменна мембрана, притежаваща способността да пропуска протони в едната посока.

Три са съществените практически особености при горивните клетки с полимерен електролит. Първата е необходимостта от съдържащи платина анод и катод, благодарение на която химичните реакции могат да се осъществят при сравнително ниска температура. Най-благоприятната ѝ стойност е 80 °C и за подържането ѝ е необходимо охлаждане (втора особеност). На трето място, по принцип не е възможно целият впръскан водород да бъде използван - част от него излиза от горивната клетка в околното пространство.

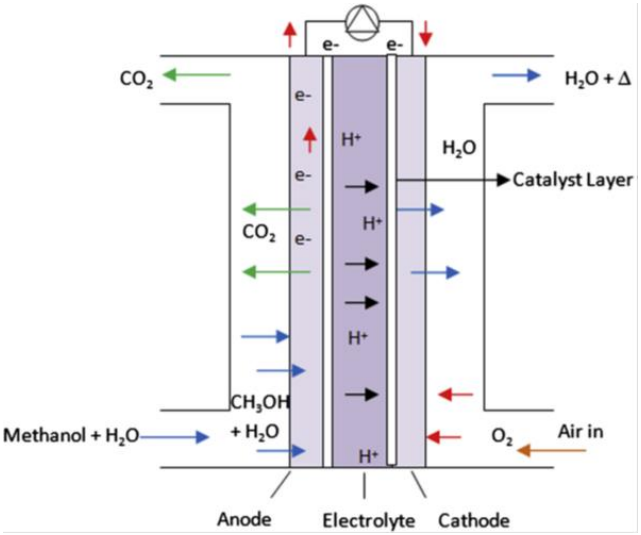
Водородът играе важна роля в енергийния сектор. Той е не само една от най-важните суровини за производството на въглеводородни горива и химикали, но се счита и за идеален носител за съхранение на енергия, поради високата си енергийна плътност и екологичност. Една от системите, в които може да се произведе водород, са т.нар. електролизьори, където се осъществява водната електролиза.

За съжаление, водната електролиза е силно ограничена от бавно протичащата реакция на отделяне на кислород, тъй като е термодинамично и кинетично неизгодно отделянето на четири електрона за образуване на двойната връзка кислород-кислород. В тази връзка, едно от направленията, в което усилено се работи е получаване на анодни материали с голяма активна повърхност и повишена ефективност по отношение на

реакцията на отделяне на кислород.

II.2.1. Нанокатализатори, приложими в горивни/фото-горивни клетки с директно използване на метанол. Методи за получаване.

Разновидност на PEMFC са горивните клетки с директно използване на метанол (DMFC) (Фиг.5).



Фиг. 5. Устройство на горивна клетка с директно използване на метанол

В литературата има многобройни изследвания, свързани с получаването на каталитични наноматериали, предназначени за нискотемпературните DMFC. Един от най-широко използваните катализатори за реакцията на окисление на метанол (MOR) е Pt. Независимо от това, високата цена и склонността ѝ да се отравя от междинните продукти на реакцията са причина за търсене на алтернативни катализатори с подобна или дори по-добра каталитична активност. Целта е те да притежават по-ниска себестойност, по-висока скорост на окисление на CH_3OH и да са устойчиви към отравяне с CO. Един от начините е сплавяването на Pt с преходни метали като Cu, Ni, Fe, Co, което води до модифициране на електронната структура на Pt и до промяна на нейните адсорбционни свойства. Установено е, че оксидите, присъстващи на повърхността на втория елемент улесняват окислението на CO до CO_2.

Сред всички известни методи за получаване, методът на галванично заместване предизвиква голям интерес в последните години. Той се основава на разлика в стандартните електродни потенциали (E^0). При потапяне на преходните метали в разтвор, съдържащ йони на благородни метали (Pt, Ir, Pd, Au) се извършва спонтанно частично галванично заместване на метала с по-нисък E^0 с по-благородния метал, имащ

по-висок E^0.

Използвани са различни методи за отлагане на Pt катализатори върху оксидни носители. Данни в литературата показват, че фотохимичното отлагане на благородни метали върху фоточувствителни полупроводникови носители е ефективен, нискотемпературен метод, водещ до много добро диспергиране на отложените каталитични наночастици. Такъв материал е прахообразният TiO_2, който е обект на нарастващ интерес като обещаващ кандидат за катализаторен носител. С оглед подобряване на проводимостта са провеждани изследвания, при които TiO_2 е смесван с Vulcan XC-72R в определено съотношение Установено е, че би-металната система Pt(Cu) е с по-висока електрокаталитична активност от Pt(Ni) по отношение на реакцията на окисление на метанол. Друго предимство е, че Cu би могла да се отложи върху TiO_2 не само чрез химично отлагане, но и чрез по-простия и екологично чист процес на фоторедукция. Комбинираният метод: фотохимично отлагане на Cu върху TiO_2, с последващо галванично заместване на отложената Cu с Pt, както и взаимодействието между полупроводника и метала би могло да играе важна роля за фотокаталитичната активност, тъй като връзката носител-катализатор може да влияе върху електронния трансфер между тях.

II.2.2. Нанокатализатори, приложими в електролизьори. Методи за получаване.

Един от основните проблеми при електролизьорите с полимерен електролит (PEM) е високият свръхпотенциал на реакцията на отделяне на кислород, съпътстваща реакцията на отделяне на водород (HER) при водната електролиза. Обикновено като катоден материал за HER се използва платина, докато за аноден най-подходящи са оксидите на иридий и рутений. Тези метални оксиди имат по-висока активност, по-добра стабилност и ефективност, поради устойчивост към корозия или отравяне.

В литературата има изследвания за използване на различни благородни метали (Ru, Ir, Pd, Pt, Au) и техни сплави като аноден материал за OER в кисели разтвори. Подобряването на ефективността на електрокатализаторите за горивни/фото-горивни клетки и електролизьори е свързано с повишаване на тяхната специфична каталитична активност (разработвайки нов тип метално-окисни или мулти-матални системи с висока каталитична активност, диспергирани върху въглеродни и/или полупроводникови (TiO_2) наночастици с голяма повърхност.

По литературни данни се използват различни техники за получаване на Ir и IrO_2, както и за отлагането им върху TiO_2: т.н. „Adams fusion“ метод, както и негови модифицирани варианти, механично смесване, колоидни методи, термично разлагане, хидротермичен метод, пиролиза, вакуумно разпрашване, електрохимично отлагане. С оглед намаляване на количеството благороден метал е използван и методът на галванично заместване. Оскъдни са данните, свързани с използване на фоторедукцията като метод за отлагане на иридиеви частици. Bledowski и съавтори отлагат фотоелектрохимично IrOx наночастици. Образците притежават значително по-висока активност към реакцията на отделяне на кислород и повишена стабилност към фотокорозия при продължителна работа, в сравнение с тези, получени с конвенционалния колоиден метод на отлагане. Тази нискотемпературна и екологосъобразна техника би могла да се приложи за изготвяне на анодни материали IrO2/TiO2, активни по отношение на OER.

II.3. Целите на дисертацията са:

1. Разработване на алтернативни, лесни за изпълнение, екологосъобразни методи за получаване на фото- и електрокаталитични наноматериали.
2. Синтез на дотирани с неметали титаново-диоксидни нанокатализатори, приложими като фотоаноди за очистване на води.
3. Получаване на ефективни композитни електрокатализатори на основата на TiO_2 с намалено съдържание на благородни метали.
4. Физикохимично охарактеризиране на катализаторите с оглед изясняване на механизма на получаване.
5. Оценяване на каталитичната активност на материалите и възможността за приложението им като аноди в горивни/фотогоривни клетки и електролизьори.

III. Методи за охарактеризиране.

Използваните апарати, с които са проведени експериментите, са указани в

Експерименталната част.

III.1. Физични методи.

III.1.1. Електронно микроскопски методи.

Това са едни от най-масово прилаганите методи за изследване на широк клас от материали, като те могат да дадат едновременно информация както за морфологията на повърхността, така и за елементния състав, а в редица случаи и за наличието на кристални и/или аморфни фази.

В нашите изследвания са използвани и двете основни разновидности на електронната микроскопия – трансмисионна и сканираща.

III.1.1.1. Трансмисионна електронна микроскопия (TEM).

Както подсказва името, тук става дума за формиране на увеличено изображение на базата на преминалите (transmitted) електрони през тънък срез от изследвания обект. Този вид микроскопия е на практика пълен аналог на оптичната микроскопия с преминала светлина. Формирането на изображението е същото, като разликата се състои в това, че при трансмисионната електронна микроскопия се използва ускорен сноп от електрони, които поради наличието на заряд могат да бъдат отклонявани и фокусирани с помощта на електромагнитни лещи. Разделителната способност на TEM е на нивото на отделни атоми, т.е. това е идеалния инструмент за визуализиране на структурата на малки по размер наноклъстери и наночастици.

III.1.1.2. Сканираща електронна микроскопия (SEM) и енергийно-дисперсивен елементен анализ (EDS).

При сканираща електронна микроскопия, формирания електронен лъч (сноп) извършва последователно сканиране (разгъвка) в две взаимно перпендикулярни направления, като по този начин обхожда точка по точка повърхността на изследвания обект. При попадането на електронния лъч върху повърхността на обекта протичат няколко различни процеса, като сигналът от всеки един от тях се използва или за получаване на изображение или за енергийно-дисперсивен елементен анализ. Образите в обратно отразени електрони позволяват да се визуализират области с различен състав, например многофазови проби или химични нееднородности.

Изображенията в режим на вторични електрони предоставят информация за морфологията и топографията на образеца.

III.1.2. Спектроскопски методи.

III.1.2.1. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS).

Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия е техника, широко използвана за повърхностен анализ на материали. XPS не само предоставя качествена и количествена информация за елементите, присъстващи на повърхността, но също така дава информация за електронната структура на материала, химичното състояние и свързването на тези елементи.

XPS лесно открива всички елементи, с изключение на водород и хелий. Границата на детекция е в диапазона на част от хилядни, но са постижими измервания до части на милион (ppm) при дълго време на сканиране и голяма концентрация на повърхността на материала.

III.1.2.2. Дифузно-отражателната спектроскопия.

Дифузно-отражателната спектроскопия, понякога известна като еластично-разсейваща спектроскопия е неинвазивна техника, която измерва характеристичния спектър на отражение, получен като светлина, преминала през среда. Основните механизми са абсорбцията и разсейването, като и двете варират в зависимост от дължината на вълната. Полученият спектър съдържа информация за оптичните свойства и структурата на измерваната среда.

За изследване на оптичните свойства на нашите образци е използван Thermo Evolution 300 UV-Vis спектрофотометър, снабден с дифузно-отражателна приставка Praying Mantis. Апаратурата дава възможност да се регистрират трансмисионни и дифузно-отражателни UV-vis спектри на твърди, прахообразни и течни вещества в областта 190 – 1100 nm.

III.1.2.3. Рентгеноструктурен анализ (XRD).

Рентгеноструктурният анализ се използва, за да се определи типа на кристалната решетка, размерите на елементарната клетка, наличието на дефекти в кристалната решетка, микродеформации, макродеформации и др. В основата на рентгеноструктурния анализ лежи използването на рентгенови лъчи. Рентгеновите лъчи са електромагнитни вълни с дължина на вълната от порядъка на междуатомните разстояния в кристалите. Това ги прави удобни при определяне параметрите на кристалната решетка. При този вид анализ се използва дифракцията и интерференцията на проникващите в кристала рентгенови лъчи. Кристалните решетки с периодично разположени атоми в тях служат като естествена дифракционна решетка за рентгеновите лъчи. След разсейването рентгеновите лъчи се разпространяват около всеки разсейващ атом и в резултат на интерференцията се получават максимуми и минимуми на интензитета на рентгеновите лъчи. Те се регистрират от специална система и се обработват чрез използване на основния закон на рентгеноструктурния анализ – законът на Брег.

III.2. Електрохимични методи.

За електрохимичните изследвания беше използван потенциостат/галваностат Autolab PGSTAT302N (EcoChemie), снабден с модул FRA32 и специализиран софтуер Nova 1.11.2, даващи възможност да се използват различни електрохимични техники. Експериментите са проведени в триелектродна електрохимична клетка. В нашите изследвания каталитичният материал изпълнява ролята на работен електрод, за противоелектрод и сравнителен електрод са използвани съответно Pt и наситен каломелов електрод (SCE).

III.2.1. Волтамперометрия.

Волтамперометрията, циклична и линейна е една от основните техники за изследване на електрохимичното поведение на каталитичните материали в областите на електрокатализ и фотоелектрокатализ. Методът дава възможност за регистриране на окислителните и редукционни процеси, протичащи на границата електрод/електролит, както и за оценяване на електроактивната площ на катализаторите. Принципът на метода се основава на циклична или линейна промяна на приложения потенциал между работния електрод и противоелектрода (при съответна скорост на сканиране), като се

измерва промяната на плътността на тока, който протича между работния и сравнителния електрод.

Цикличната волтамперометрия (фотоволтамперометрия), използвана при изследване на фотоелектрокаталитичното поведение на полупроводниковите електроди регистрира тока, получен при облъчване с UV или видима светлина като функция на бавно променящия се приложен потенциал. Чистият фототок представлява разликата между тока на тъмно и този, получен при облъчване. Триелектродната клетка е оборудвана с кварцов прозорец, разположен срещу фотоанода, изпълняващ функцията на работен електрод. Полученият фототок се свързва директно със скоростта на фотогенериране на зарядите (електрони и дупки) при дадени условия, тъй като възниква вследствие на фотогенерирания електронен поток.

Линейната волтамперометрия е един от методите, който се използва за оценяване на каталитичната активност на наноматериалите по отношение на реакциите на отделяне на водород или кислород. Методът дава възможност за отчитане на некомпенсираното съпротивление на границата електрод/електролит, като през определени интервали от време, прекъсвайки измерването на тока се измерва съпротивлението.

III.2.2. Хроноамперометрия.

Хроноамперометрията е метод, даващ информация за връзката между тока и потенциала с времето. При тази техника се прилага постоянен потенциал, достатъчно висок за извършването на желаната реакция и се следи протичащия в системата ток с времето. В нашите изследвания методът е използван за оценяване на фотоелектрокаталитичната активност на катализаторите при разграждане на даден органичен замърсител под въздействие на UV или видима светлина при продължителна работа на системата, както и за оценяване на стабилността на каталитичния материал.

III.2.3. Електрохимична импедансна спектроскопия.

Електрохимичната импедансна спектроскопия се използва при изследване на различни метални, полупроводникови, полимерни и биологични системи. Методът се основава на зависимостта на импеданса на електрохимична система (клетка) от честотата на приложеното променливо синусоидално напрежение. Едно голямо

преимущество на EIS е възможността честотата да се мени по време на измерването, като честотите могат да варират в доста широк обхват – от микрохерци (μHz) до гигахерци (GHz). По този начин могат да се изследват честотно зависимите пасивни електрични свойства (т.е. импедансът или комплексната проводимост) на различни системи. Зависимостта на импеданса от честотата в една електрохимична система може да се опише с физически адекватна на различните структури и процеси еквивалентна схема.

IV. Експериментална част, резултати и обсъждане.

IV.1. Титанови нанотръбички, дотирани с бор и азот (B,N-TNT).

IV.1.1. Получаване на B,N-TNT.

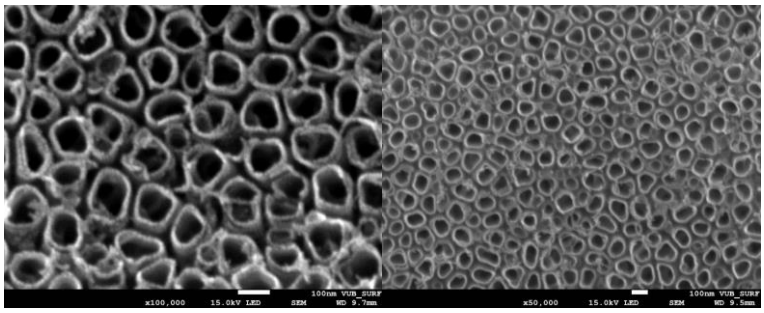
Преди електрохимичното анодиране, подложките от титаново фолио (0.25 mm дебелина, 99.7% чистота) бяха обезмаслени чрез ултразвук в етанол и ацетон за 30 минути. След това бяха измити и изсушени. Геометричната площ на титановите подложки, подложени на анодиране беше 1 cm^2. Процесът беше проведен в двуелектродна клетка, където Ti и Pt са използвани съответно като анод и катод, с разстояние между тях 2 cm, приложено работно напрежение 20 V за 2 h при стайна температура. Беше използван електролит, съдържащ 60 vol. % глицерин, 0.5 wt. % NH_4F и 40 vol. % H_2O.

Така изготвените титанови нанотръбички, служещи като анод бяха дотирани електрохимично с бор в 0.5 M разтвор на борна киселина при 1.5 V за 0.5 h. Като катод беше използвана Pt. Дотираните с бор нанотръбички (B-TNT) бяха промити с дейонизирана вода и изсушени на въздух. Впоследствие B-TNT бяха отгрети при 500 ° C в азотна атмосфера в продължение на 2 h със скорост на нагряване 3 ° C / min. За сравнение са изготвени два образеца, недотирани с B, отгрети при 500 ° C за 2 h, едната в кислородна атмосфера (TNT), а другата в N_2 атмосфера (N-TNT).

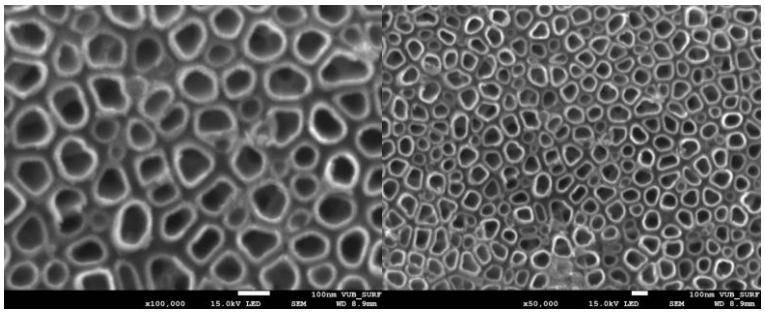
IV.1.2. Охарактеризиране на B,N TNT.

IV.1.2.1. Физикохимично охарактеризиране.

Повърхностната морфология на B,N-дотираните нанотръбички беше изследвана със SEM JEOL JSM 7100 F с висока разделителна способност. SEM изображения на B,N-TNT са представени на Фиг. 10. Наблюдава се структура, състояща се от подредени, еднообразни нанотръбички със среден вътрешен диаметър 80-100 nm и дължина не по-голяма от 1 µm (Фиг. 11). Не се забелязва разлика в морфологията между N-дотираните (Фиг. 10 a, b) и B,N-дотираните (Фиг. 10 c, d) титаново-диоксидни нанотръбички.

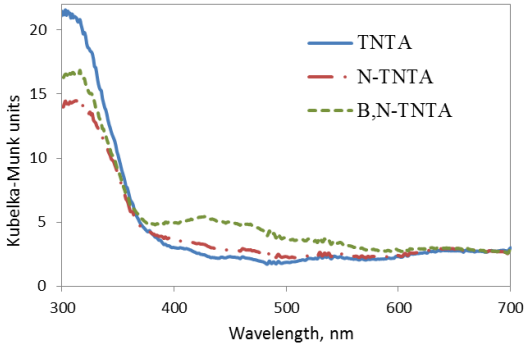


Фиг. 10 a, b. N-дотирани TNT.



Фиг. 10 c, d. B,N-дотирани TNT.

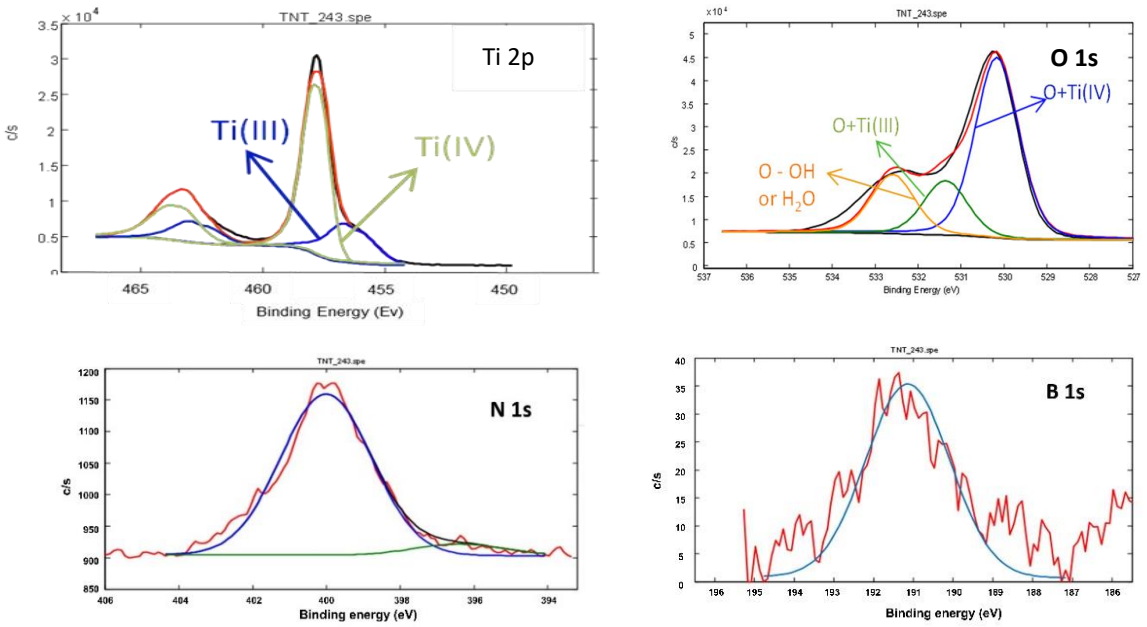
Абсорбцията на получените материали беше оценена с UV-Vis дифузно-отражателна спектроскопия. Ефектът от дотирането с бор и азот върху поглъщането на светлина е представено на Фиг. 13. Сравнявайки B, N-TNT с TNT и N-TNT е очевидно, че интензитетът на абсорбция на първия образец нараства във видимата област, особено в диапазона от 400 до 600 nm. Това означава, че B, N-TNT притежават по-висока активност при облъчване с видима светлина, дължаща се на съвместното дотиране с B и N, което ефективно намалява забранената зона на TiO_2 и съответно води до фотогенериране на носители на заряди под въздействие на видимата светлина.



Фиг. 13 Дифузно-отражателни спектри на TNT, N-дотирани и B,N-дотирани TNT.

XPS изследванията на N-дотирани, B,N-дотирани и недотирани TNT бяха проведени с Kratos AXIS Supra спектрометър с монохроматичен Al източник на рентгенови лъчи под вакуум, повече от 10^{-8} Pa. За подробен XPS анализ беше използван PHI 5600 (Physical Electronics) XPS спектрометър с монохроматична Al Kα линия 1.486.6 eV при 280.0 W и налягане 10^{-9} Pa. За интерпретация на данните беше използван софтуер PHI Multipak 9.3. Спектрите и на трите вида образци са сходни, като тези на B,N-дотираните TNT показват, че на повърхността освен елементите Ti, O и C, присъстват N и B. Присъствието на C може да се дължи както на остатъчен въглерод от разтвора за анодиране на Ti, така и на този от апаратурата за XPS анализ. Съдържанието на дотиращите агенти, определено с XPS анализа е много ниско: средното съдържание на B1s е 0.3 at.%, а това на N1s е 1.0 at.%.

Беше направена деконволюция на пика на Ti 2p с два дублета. От проведеният анализ, може да се предположи, че дотирането с азот чрез отгряване при 500 ° C в N_2 атмосфера е причина за появата на значителен дял Ti(III) на повърхността на пробата. Забелязва се и допълнителното влияние, макар и малко от дотирането с бор. Счита се, че наличието на Ti (III) на повърхността на катализатора води до подобряване на проводимостта на TiO_2. При XPS спектрите на областта O 1s се наблюдава допълнителен пик, дължащ се на OH-връзка или на H_2O (Фиг. 14). Провеждането на фотоелектрохимични тестове не влияят значително на споменатата тенденция за доминиране на състоянието Ti (IV). Това е признак за стабилност на електродите и може да се разглежда като едно от предимствата на изготвените каталитични материали.

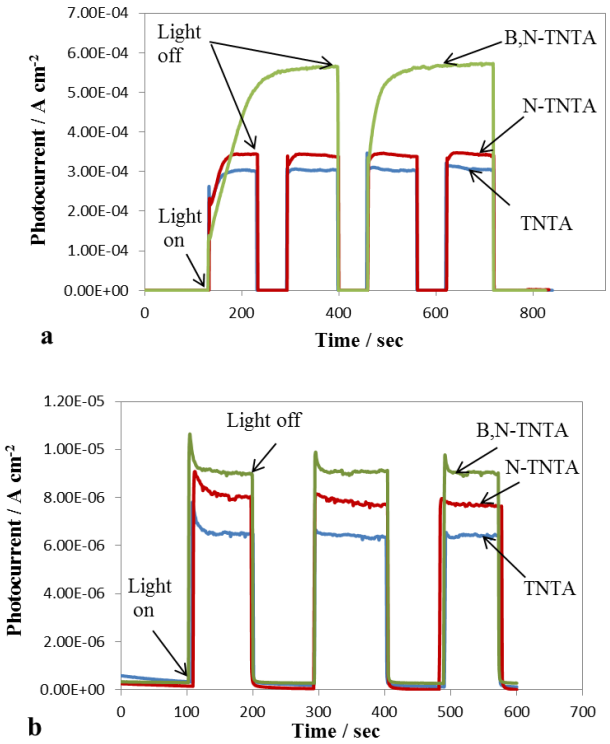


Фиг. 14. XPS - Ti 2p , O 1s, N 1s и B 1s спектри на TNT, дотирани с B и N.

IV.1.2.2 Фотоелектрохимично охарактеризиране.

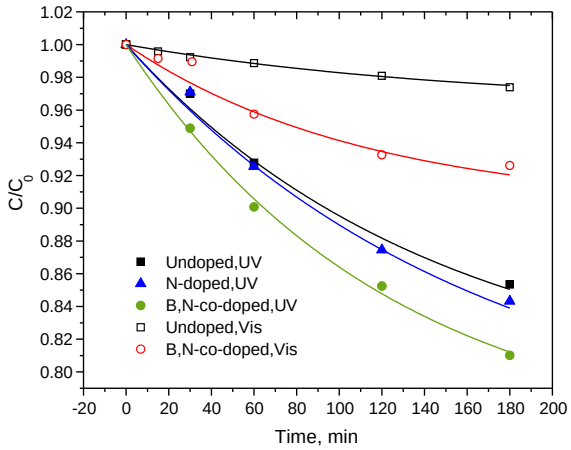
Експериментите бяха проведени в 0.1 M Na_2SO_4 в отсъствие и при наличие на моделен органичен замърсител метил-оранж (MO). Фотокаталитичната активност на образците беше оценена чрез разграждане на MO с начална концентрация 5 mg/l, при потенциал +1.0 V при облъчване в продължение на 3 h. Източниците на светлина бяха поставени на разстояние 2.5 cm от повърхността на образците.

Промяната на концентрацията на MO с течение на времето беше изследвана чрез периодично регистриране на абсорбционните спектри със спектрофотометър T60 U, използвайки подходящ софтуер за спектрален анализ. На Фиг. 18 a и 18 b са представени резултати от фотоамперометрични експерименти на електроди TNT, N-TNT и B, N-TNT, проведени при постоянен потенциал при облъчване с UV (Фиг. 18 a) и видима светлина (Фиг. 18 b). Съвместното дотиране с B и N влияе върху стойността на фототока при облъчване както с UV, така и с видима светлина. Под влияние на ултравиолетова светлина плътността на тока при B, N-TNT (570 μA / cm^{-2}) е много по-висока от тези при TNT (300 μA / cm^{-2}) и N-TNT (340 μA / cm^{-2}). Подобна тенденция се наблюдава и при облъчване с видима светлина, въпреки че стойностите на фототока са далеч по-ниски. Този резултат потвърждава ефективното стесняване на забранената зона от локализираните състояния, създадени от легиращите елементи, което е причина за по-ефективното възбуждане на носителите на заряд от UV и видимата светлина.



Фиг.18 Фотоамперометрия (фототок в зависимост от времето) при TNT, N-TNT и B,N-дотирани TNT фотоаноди; +1.0 V спрямо SCE в 0.1M Na_2SO_4 при облъчване с (a) UV и (b) видима светлина.

За оценяване на фотоелектрокаталитичната активност на електродите (0,785cm^2) беше проведена фотоелектролиза на МО при постоянен потенциал при облъчване с UV и видима светлина. Фиг. 19 показва намаляването на концентрацията на МО, чрез измерване на неговата характерна абсорбция при 464 nm. Експериментът беше проведен с фотоаноди TNT, N-TNT и BN-TNT при постоянен потенциал +1.0 V спрямо SCE. Очевидно е, че B, N-TNT проявяват по-висока каталитична активност от TNT и N-TNT, което е в съгласие с резултатите от фотоамперометричните експерименти. Вероятността за рекомбинация на фотогенерираните заряди намалява, което води до увеличаване на скоростта на фотокаталитичните реакции на повърхността (редукция и окисление) по време на разграждането на багрилото метил-оранж (МО).



Фиг. 19 Промяна в концентрацията на МО с времето при постоянен потенциал (+1.0 V спрямо SCE) при облъчване с UV и видима светлина.

IV.1.3. Изводи.

Използван е щадящ околната среда метод за получаване на B, N-TNT. Върху традиционно анодираната титанова подложка се формират TNT. Впоследствие TNT бяха обработени електрохимично в електролит, съдържащ борна киселина. След това беше проведена кристализация на титановия диоксид в N_2 атмосфера, където беше осъществено и дотирането с азот. XPS изследванията доказват успешното включване на N и B предимно в позиция на „вмъкване“ в кристалната решетка на TiO_2.

Установено е, че наличието на N и B допълнително подпомагат редукцията на Ti (IV) до Ti (III) по време на отгрева. Получените B, N-TNT проявяват по-добри фотоелектрохимични показатели в сравнение с недотирани и N-дотирани TNT, както при облъчване с UV, така и с видима светлина. Тестовете, свързани с фотоелектрокаталитично разграждане на МО дават допълнителна информация за синергичния ефект на B и N в дотираните TiO_2 нанотръбички.

IV.2. Нанокатализатори Pt(Cu)/TiO_2.

IV.2.1. Получаване на Pt(Cu)/TiO_2.

Cu наночастици бяха фотоотложени в 300 ml 5×10^{-3} M разтвор на $CuSO_4{\cdot}5H_2O$. След първоначално 10 min разбъркване, към разтвора бяха добавени 0.2 g прахообразен TiO_2 и жертвен агент HCOOH. Експериментът беше проведен в продължение на 3 часа при облъчване с UV светлина и разбъркване с магнитна бъркалка. Разтворът беше продухван с N_2, за да се отстрани разтворения кислород, който може да се конкурира с

купри йоните за реакцията на редукция с фотогенерираните електрони. Като реактор е използван цилиндричен съд с подвижен капак и обем 500 cm^3. Източникът на UV светлина (Radium Ralutec 9 W / 78 UV-A лампа, λ = 350–400 nm, λmax = 369 nm) беше поставен в кварцова тръба в центъра на реакторната клетка. След приключване на процеса, електролитът е филтруван, утайката е изплакната неколкократно с H_2O и оставена да изсъхне на въздух.

0.1 g от получения Cu/TiO_2 прекурсор беше поставен в 25 ml 0.1M HCl + 5×10^{-3}M K_2PtCl_6 в продължение на 45 min, при ултразвуково разбъркване и деаериране с N_2.

IV.2.2. Охарактеризиране на $Pt(Cu)/TiO_2$.

IV.2.2.1. Физикохимично характеризиране.

Съставът на прекурсора Cu/ TiO_2 и катализатора $Pt(Cu)/ TiO_2$ беше определен чрез EDS анализ. Беше използван сканиращ електронен микроскоп JSM 6390, оборудван със система INCA Oxford Energy 350.

Въз основа на началните концентрации на изходните соли и обема на разтвора, количеството на обработения материал и резултатите от количествения анализ на получения катализтор беше изчислено, че 16 % от разтворената Cu е нанесена фотохимично върху TiO_2 и 48 % от разтворената Pt е отложена върху прекурсора Cu/TiO_2.

Важно е да се отбележи, че след галваничното заместване, съдържанието на Cu в катализатора $Pt(Cu)/TiO_2$ драстично намалява (от 6.9 wt % до 0.8 wt %). Това се дължи както на процеса на галванично заместване на Cu, така и на формирането на Cu_2O (доказано от XPS анализ), който в използвания кисел разтвор се разтваря. Използваната концентрация на Pt комплекс е ниска (5×10^{-3} M). При изчерпването му, реакцията на заместване започва да бъде дифузионно контролирана и разтварянето на Cu_2O може да стане конкурентно на галваничното заместване. При излишък в разтвора на Cl^- йони (0.1 M HCl), Cu ще формира $CuCl^{2-}$ комплекси по-вероятно чрез заместване на Pt, отколкото на Cu^{++}, тъй като стандартният потенциал на CuCl/Cu двойката (+0.121 V спрямо NHE) е по-нисък от този на Cu^{++}/Cu (+0.340 V спрямо NHE).

Следователно, отлагането на Pt по следната реакция:

$$PtCl_6^{--} + 4e^- \leftrightarrow Pt + 6Cl^- \ (E_0 = +0.744 \text{ V vs NHE}) \qquad (18)$$

може да бъде свързано с обратната реакция

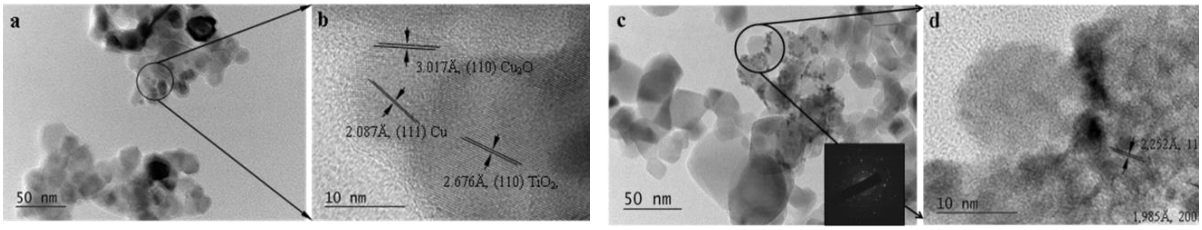
$$CuCl^{2-} + e^- \leftrightarrow Cu + 2Cl^- \qquad (19)$$

или (за количеството Cu_2O, което не се разтваря в киселата среда) до обратната реакция:

$$2Cu^{++} + H_2O + 2e^- \leftrightarrow Cu_2O + 2H^+ \ (E_e = -0.607 \text{ V vs NHE, pH} = 1) \qquad (20)$$

И в двата случая, свързването на реакция (18) с обратната страна на двете еквивалентни реакции (19) или (20) води до до стехиометрично заместване, при което всеки Pt атом замества 4 Cu атома. Като се има предвид, че атомната концентрация на Cu в прекурсора Cu/TiO2 е 2.5 %, изчисленията относно концентрация на Pt в катализатора Pt/TiO2 предвиждат 0.6 at % (дори при допускане за пълно заместване на Cu). Това съдържание е много по-ниско от експериментално намерената стойност 1.5 at. %, което показва, че отлагането на Pt би трябвало да протича и по допълнителен механизъм.

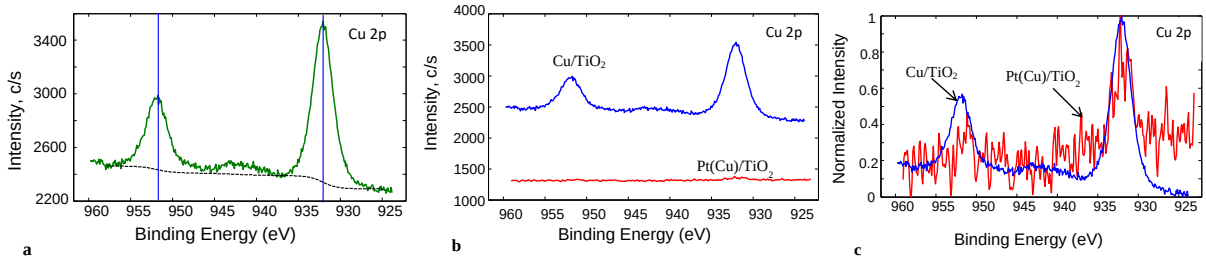
Структурата и морфологията на двата материала бяха изследвани със трансмисионен електронен микроскоп с висока резолюция (HR STEM) JEM 2100, оборудван с CCD камера GATAN Orius 832 SC1000 и софтуер за микроскопия GATAN. На Фиг. 20 a, b и c, d са представени TEM изображения съответно на прекурсора Cu/TiO_2 и на катализатора $Pt(Cu)/TiO_2$. Фотоотложените Cu наночастици, с размери по-малки от 5 nm са разпръснати равномерно върху носителя от TiO_2, образувайки агрегати с различна големина. Както е показано на Фиг. 20 b, при по-голямо увеличение някои Cu наночастици са в окислено състояние (Cu_2O). След отлагането на Pt, по-голямата част от Pt или кристалите Pt(Cu), които се виждат на Фиг. 20 c и d са малко по-големи, добре диспергирани и декориращи частиците от TiO_2. На Фиг. 20 c е представена и електронната дифракция (SAED), която е типична за поликристален материал, състоящ се от частици с размери, по-малки от микрон, както и наночастици.



Фиг. 20. TEM изображения на прекурсор Cu/TiO_2 (a, b) и катализатор $Pt(Cu)/TiO_2$ (c, d) със SAED изображение.

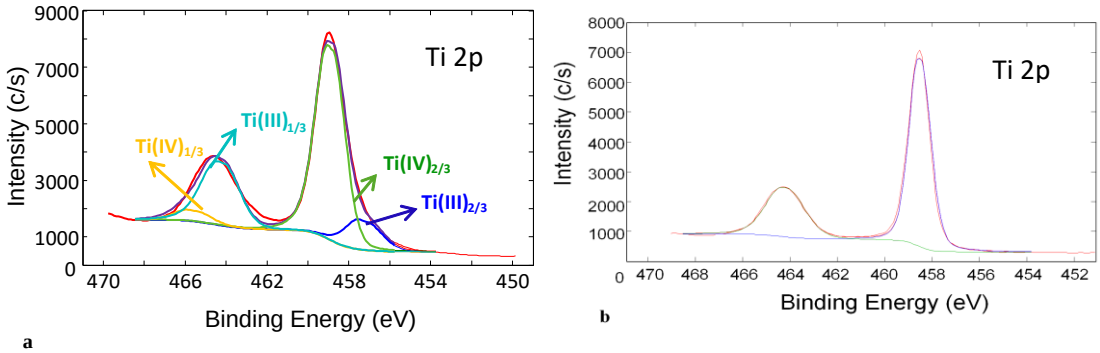
XPS анализът дава информация за химичното състояние на елементите на повърхността на прекурсора Cu/TiO_2 и катализатора $Pt(Cu)/TiO_2$. Използван е спектрометър PHI 5600 (Physical Electronics) със софтуер PHI Multipak 9.3.

На Фиг. 21 а са представени Cu 2p фотоелектронните спектри на прекурсора Cu/TiO_2. Основните и сателитни пикове, могат да бъдат свързани с присъствието на Cu_2O на повърхността на медта, което е в съгласие с TEM анализа. След галваничното заместване на Cu с Pt се наблюдава значително понижаване на съдържанието на Cu, както се вижда от Фиг. 21 b, потвърждаващо и резултатите от EDS анализа.



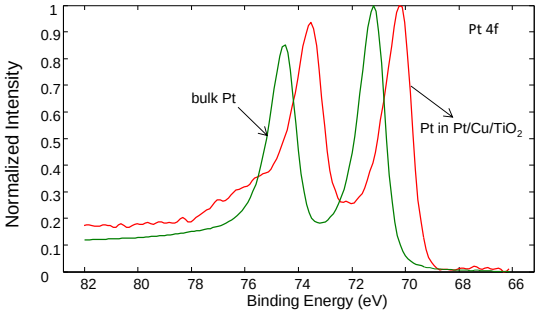
Фиг.21. XPS спектри на Cu 2p: (a) на прекурсора Cu/TiO_2; (b) сравнение на Cu 2p спектъра от (a) и $Pt(Cu)/TiO_2$; (c) сравнение след нормиране до единица на двата спектъра.

XPS спектърът Ti 2p на прекурсора Cu/TiO_2 е представен на Фиг. 22 а. След направената деконволюция е установено съдържание на Ti(IV) 64 % и Ti(III) 36%, което показва значителна редукция на TiO_2. XPS спектърът Ti 2p на катализатора $Pt(Cu)/TiO_2$ е представен на Фиг. 22 b, от който се вижда, че има присъствие само на Ti(IV). Това е индикация, че по време на галваничното заместване Ti(III) се реоксидира. Предполагаме, че преходът Ti(III)/Ti(IV) протича успоредно с галваничното заместване, като редукцията на Pt йони може да бъде извършена на местата, заемани от Ti(III), които се окисляват обратно до Ti(IV). Този алтернативен път за отлагането на Pt би могъл да обясни защо количеството на Pt в катализатора $Pt(Cu)/TiO_2$ е много повече от изчисленото при заместването на Cu от прекурсора Cu/TiO_2.



Фиг. 22 XPS спектри на Ti 2p: (a) на прекурсора Cu/TiO_2; (b) на катализатора $Pt(Cu)/TiO_2$.

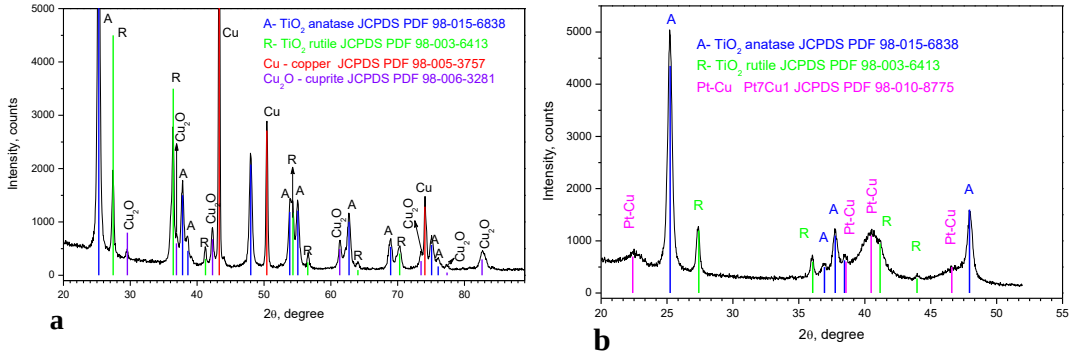
Спектърът Pt 4f от XPS анализа на катализатор Pt(Cu)/TiO_2 е представен на Фиг. 23. Сравнение между стандарт от чиста Pt 4f BE и образеца, показва ясно отместване в отрицателна посока с около 1 eV. Това най-вероятно се дължи на взаимодействие на Pt с TiO_2.



Фиг. 23 XPS спектри на Pt 4f при катализатор Pt (Cu)/TiO_2.

Беше направена рентгенова дифракция на кристалната структура на прекурсора и катализатора с помощта на специален инструмент за изследване на тънки филми и наноструктурни материали Empyrean Difractometer.

На Фиг. 24 са представени XRD диаграми на прекурсора Cu/TiO_2 (a) и Pt(Cu)/TiO_2 (b). С изключение на фазите анатаз и рутил (типични за търговския TiO_2, Degussa P-25), могат да се видят ясни пикове на Cu и малки пикове на Cu_2O. Дифракционната диаграма на Pt(Cu)TiO_2 (Фиг. 24 b) показва наличие на сплавена Pt с Cu (състав Pt7Cu1), което е близо до атомното съотношение 5:1, установено от EDS анализа. Това е и индикация, че малко количество от Cu остава несплавено, вероятно като Cu_2O. Не се наблюдават специфични пикове на Pt и Cu, най-вероятно поради малките наночастици и малкото количество Cu, останало в катализатора (0.3 at.%) след галваничното заместване. Слабият XPS сигнал на Cu при Pt(Cu)/TiO_2 (Фиг. 21 b, c) е в контраст с ясното наличие на сплавена Cu в XRD дифрактограмата (Фиг. 24 b), което е индикация за биметални частици PtCu, имащи обогатена с Pt обвивка и обогатено с Cu ядро.



Фиг. 24. XRD диаграми: (a) на прекурсора Cu/TiO_2 и (b) на катализатора $Pt(Cu)/TiO_2$.

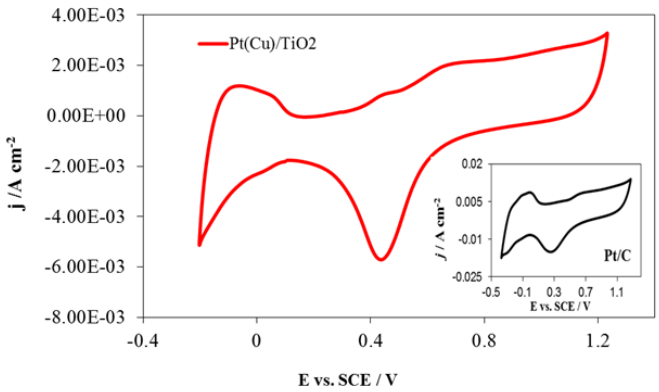
IV.2.2.2. Електрохимично и фотоелектрохимично охарактеризиране.

За да се осигури необходимата електронна проводимост за електрохимичното характеризиране, преди приготвянето на електродите катализаторът $Pt(Cu)/TiO_2$ се смесваше с прахообразен въглерод (Vulcan XC72R) в атомно съотношение C ÷ Ti 1.5.

Електрохимичното поведение на катализатора беше изследвано и сравнено с това на комерсиален катализатор Pt/C, 10 wt % Pt, ETEK. Електродите бяха приготвени като суспензия, съдържаща 1.0–1.2 mg катализатор и 6% Nafion в етанол беше добре хомогенизирана в ултразвукова вана и нанесена върху плосък графитен (Gr) електрод с геометрична площ 0.283 cm^2.

Електрохимичните и фотоелектрохимичните експерименти бяха проведени в триелектродна клетка, снабдена с кварцов прозорец. Системата Autolab беше използвана за провеждане на циклична волтамперометрия и хроноамперометрия. Експериментите с циклична волтамперометрия бяха извършени в 0.1 M $HClO_4$ след деаериране на електролита с азот при скорост на сканиране 50 mV s^{-1}. Те се използват за оценка на специфичната електроактивна площ на Pt (EASA- electroactive surface area). На Фиг. 25 е представена CV крива на катализатор $Pt(Cu)/TiO_2$, нанесен върху графитен електрод. Кривата е получена след многократно сканиране между потенциалите на отделяне на водород и кислород до стабилизиране на системата. За сравнение е представена CV крива на електрод, с нанесен търговски катализатор ETEK Pt/C. Получената волтамперометрична крива на електрода с $Pt(Cu)/TiO_2$ показва характерните за чиста Pt пикове на адсорбция и десорбция на водород, както и пикове на формиране и разтваряне на Pt оксид. Това е макроскопско доказателство, че по време на многократното сканиране, частиците от Cu или Cu_2O, които не са покрити

(защитени) с Pt се разтварят анодно. В резултат на това, единствените електроактивни частици на повърхността са Pt. Изчислена е EASA на Pt посредством анодния заряд, съответстващ на десорбцията на H_{ads}, като се има предвид, че за поликристална Pt, плътността на заряда, съответстващ на насищането с H_{ads} е 210 μC cm^{-2}.



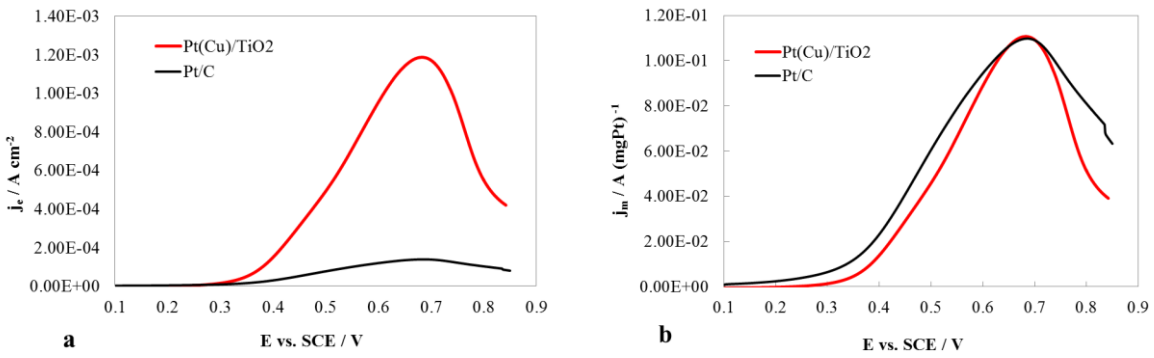
Фиг. 25. Циклични волтамперометрични криви на графитен електрод, покрит с катализатор Pt(Cu)/TiO_2 при 50 mV s^{-1} в разтвор на 0.1M $HClO_4$. Вмъкнато изображение: електрод, покрит с търговски катализатор Pt/C.

CV и CA бяха използвани като методи за изследване на реакцията на окисление на метанол в деаериран разтвор от 0.1 M $HClO_4$ + 0.5 M CH_3OH. Цикличната волтамперометрия беше извършена със скорост на сканиране 5 mV s^{-1}.

На Фиг. 27 a са показани анодните участъци на CV кривите. Собствената каталитична активност на катализаторите е представена чрез нормиране на плътността на тока на окисление на метанола по отношение на EASA на Pt (j_e). Може да се отбележи, че електродът с Pt(Cu)/TiO_2 има 6 пъти по-висока собствена каталитична активност по отношение на реакцията на окисление на метанол от тази на катализатора Pt/C. Повишената каталитична активност на катализатор Pt(Cu), нанесен върху носител от TiO_2, се дължи най-вероятно на взаимодействия както между Pt с Cu, така и между Pt и носителя TiO_2.

Масовата каталитична активност, за изчисляването на която плътностите на тока са нормирани за количеството Pt (j_m) са представени на Фиг. 27 b. Специфичната масова активност на Pt(Cu)/TiO_2 е 110 mA $mgPt^{-1}$, съпоставима с тази на търговския катализатор. Това би могло да се обясни освен с по-ефективния електронен обмен и образуването на сплав между Pt и Cu, така и с по-добрата използваемост на Pt. Установено е, че частиците Pt са много по-добре диспергирани, когато се използва метода на фотоотлагане,

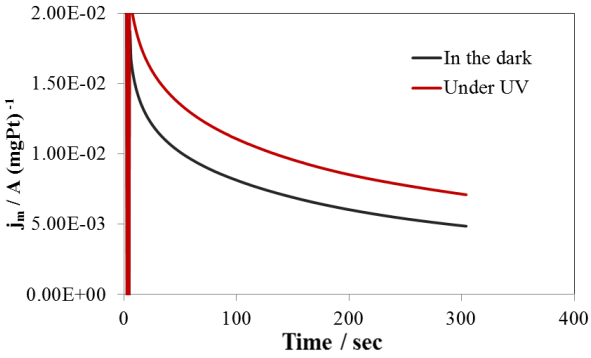
последван от галванично заместване, в сравнение с комбинацията химично отлагане-галванично заместване.



Фиг. 27. Анодната част на волтамперограми (при 5mV s^{-1}) на графитени електроди, покрити с Pt(Cu)/TiO_2 и Pt/C в разтвор на 0.1M $HClO_4$ + 0.5 CH_3OH: (a) Плътностите на тока са нормирани по отношение на електроактивната площ на Pt (j_e); (b) Плътностите на тока са нормирани за количеството Pt в катализатора (j_m).

На Фиг. 28 са представени получените CA криви. Може да се отбележи, че при облъчване със светлина в присъствие на метанол, Pt(Cu)/TiO_2 показва приблизително 50 % по-висока масова каталитична активност, в сравнение с тази на тъмно. Този допълнителен ефект може да се дължи на синергичното действие на Pt с полупроводниковия оксид при осветяване и/или на фотокаталитичното действие на TiO_2.

Фактът, че получения общ ток намалява със същата скорост дори при осветяване, показва, че разликата в тока, получен на тъмно и при осветяване най-вероятно се дължи на фотоокислението на метанол от TiO_2. Токът, дължащ се на електрохимичното окисление на метанол върху Pt дава индикация, че катализатора все още е предразположен към замърсяване. Фототокът остава почти постоянен през целия експеримент (около 2.5 mA $mgPt^{-1}$) и е много по-висок от този, наблюдаван при липсата на метанол (тъй като метанолът е с много по-добра склонност да се окислява от фотогенерираните дупки (hole-scavenger) от водата).



Фиг. 28 Хроноамперометрични криви на тъмно и под UV светлина при постоянен потенциал +0.40 V спрямо SCE. Плътностите на тока са нормирани за количеството Pt в катализатора (j_m).

IV.2.3. Изводи.

Катализатор Pt(Cu) беше успешно отложен върху прахообразен носител от TiO_2 чрез алтернативен, нискотемпературен метод на фоторедукция на Cu върху TiO_2 с последващо галванично заместване на Cu с Pt.

Cu е фотоотложена върху TiO_2 от неутрален разтвор на Cu(II) като Cu(0) и Cu_2O. Трансферът на електрони от полупроводника по време на облъчването води до частична редукция на Ti(IV) до Ti(III).

Механизмът на отлагане на Pt предполага преход на Ti(III)/Ti(IV) (успоредно с галваничното заместване на Cu и Cu_2O с Pt), където редукцията на Pt йони може да се извърши на местата от Ti(III), като по този начин Ti(III) се реоксидира до Ti(IV).

Катализаторът Pt(Cu)/TiO_2 показва 6 пъти по-висока собствена каталитична активност и приблизително еднаква специфична масова каталитична активност, в сравнение с комерсиален катализатор Pt/C за реакцията на окисление на метанол.

IV.3. Нанокатализатори IrO_2/TiO_2.

IV.3.1. Получаване на IrO_2/TiO_2.

Разработен е метод за фотоотлагане на IrO_2 върху носител TiO_2 (Degussa® P-25), даващ възможност за директно формиране на IrO_2. Варирайки експерименталните условия на получаване (време на отлагане и състав на разтвора) бяха изготвени катализатори IrO_2/TiO_2, съдържащи различно количество Ir. Условията на получаване на

четири различни каталитични материала, както и химичният им състав, изследван с EDS са представени в Табл. 3.

Таблица 3. Условия на получаване и EDS резултати за състава на катализатори IrO_2/TiO_2.

Образец IrO_2/TiO_2	Състав на разтвора		Време на облъчване с UV	O		Ti		Ir	
	TiO_2 g/l	K_3IrCl_6 x 10^{-3}		wt %	at %	wt %	at %	wt %	at %
1	1.33	1.5	6 h	42.5	71.1	49.8	27.8	7.7	1.1
2	1.33	1.5	8 h	45.1	73.9	45.3	24.8	9.6	1.3
3	1.33	2	6 h	42.5	74	41.8	23.8	15.7	2.2
4	0.66	2	8 h	42.7	76.6	32.3	19.6	25	3.8

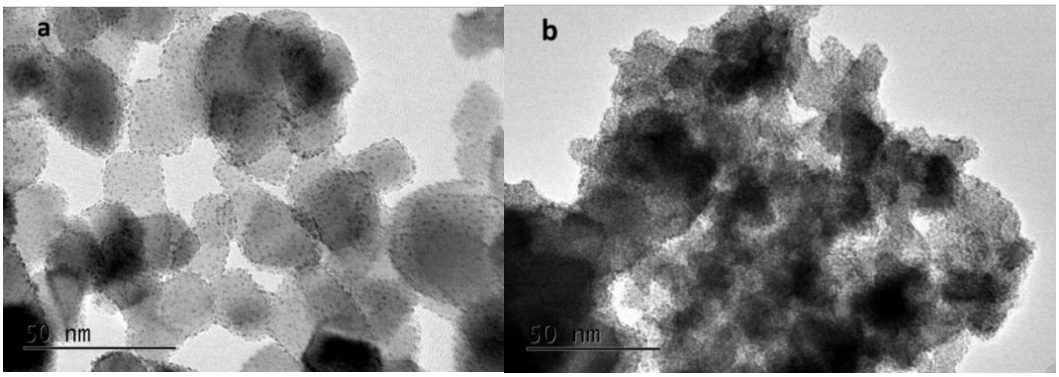
Към 120 ml разтвор, съдържащ съответното количество K_3IrCl_6 (Sigma-Aldrich) след 10 минутно разбъркване се добавят TiO_2 (1.33 g/l или 0.66 g/l) и 180 µl CH_3OH (жертвен агент). Експериментите бяха проведени при pH 11 (коригирано с KOH), продухване с N_2 и разбъркване с магнитна бъркалка. Разтворът беше облъчван с UV светлина в продължение на 6 h или 8 h. Като реактор беше използвана цилиндрична клетка с подвижен капак и обем 250 cm^3. Източникът на UV светлина (Radium Ralutec 9 W / 78 UV-A лампа, λ = 350–400 nm, λmax = 369 nm) беше поставен в кварцова тръба в центъра на реакторната клетка. След приключване на процеса, електролитът е филтруван, утайката е изплакната неколкократно с H_2O и оставена да изсъхне на въздух.

IV.3.2. Охарактеризиране на IrO_2/TiO_2.

IV.3.2.1. Физикохимично охарактеризиране.

Морфологията на материалите беше изследвана с трансмисионен електронен микроскоп JEOL JEM 2100 с висока разделителна способност и сканиращ електронен микроскоп Camscan MX2600. TEM изображение на прахообразния материал е представено на Фиг. 29 a. Ясно се виждат като малки черни точки добре диспергирани наночастици IrO_2 с размер около 1-2 nm, фотоотложени на повърхността на по-големите (25-30 nm) частици TiO_2. За сравнение, на Фиг. 29 b е представен комерсиален катализатор IrO_2, който е без носител.

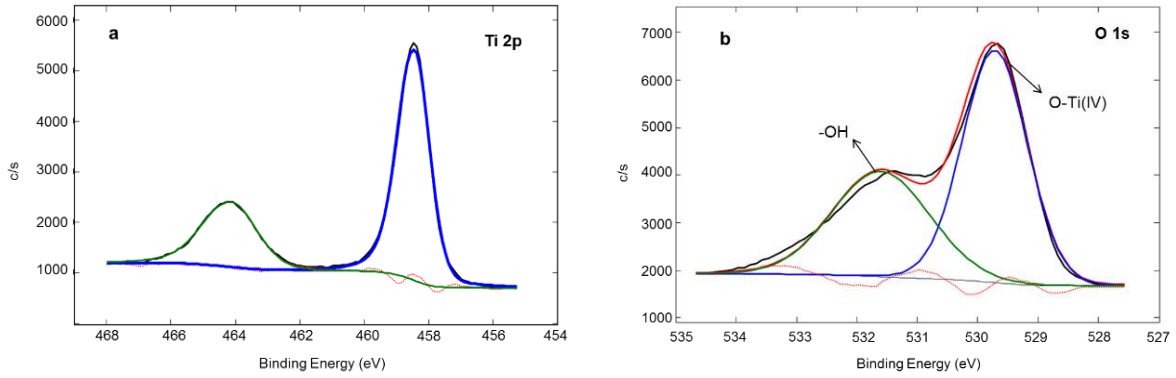
Наблюдава се, че частиците на търговския продукт са с различни размери и имат склоност да образуват агломерати. Това би довело до понижаване на използваемостта на катализатора. Тези резултати потвърждават благоприятния ефект, както от използването на носител с голяма повърхност, така и от избрания метод за получаване на катализатора.



Фиг. 29. TEM изображения на катализатори IrO_2/TiO_2 (a) и IrO_2 (b).

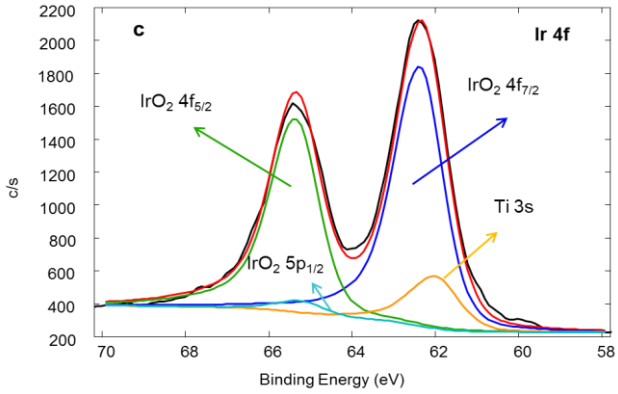
Беше направена рентгенова дифракция на кристалната структура на катализатора с помощта на Empyrean Difractometer (инструмент за изследване на тънки филми и наноструктурни материали). В нашия случай, XRD анализът не показва добре дефинирани пикове на кристален IrO_2. Това може да се дължи или на много добре диспергираните малки наночастици, или на ниската кристалност и дори аморфно състояние на IrO_2.

Химичното състояние на Ir, Ti и O в катализаторите беше изследвано с XPS анализ (Фиг. 31). Използван е спектрометър PHI 5600 със система PHI VersaProbe II. За анализ и интерпретация на данните беше използван софтуерът PHI Multipak 9.6. Калибрирането на енергиите на свързване се извърши чрез изместване на спектрите към линията C 1s при 284.8 eV. Спектрите на Ti 2p са представени на Фиг. 31 a. Пиковете при 458.4 eV и 464.2 eV показват за наличие само на Ti (IV). XPS резултатите показват два основни пика на O 1s при 529.7 и 531.6 eV, които се свързват съотвено с кислорода от връзката O-Ti (IV) и с адсорбираните на повърхността OH групи (Фиг. 31 b).



Фиг. 31. XPS спектри на Ti 2p (a) и O 1s (b).

За идентификация на иридий е използван пикът Ir 4f, въпреки че се припокрива със слабия пик на Ti 3s (Фиг. 32). Според получените стойности изглежда, че иридият се окислява до аморфен IrO_x, най-вероятно IrO_2, което е в съответствие и с XRD резултатите.



Фиг. 32 XPS спектри на Ir 4f ~~(c).~~

Възможна хипотеза за образуване на IrO_2 по време на фотоотлагането е следната: в алкален разтвор йоните $[IrCl_6]^{3-}$ първо хидролизират до $[Ir(OH)_6]^{3-}$. При достатъчно висока концентрация мономерите $[Ir(OH)_6]^{3-}$ частично полимеризират до Ir_2O_3 и част от тях могат да бъдат допълнително окислени до IrO_2 от фотогенерираните в TiO_2 дупки. Протоните, необходими за киселинна кондензация - полимеризация, могат да бъдат получени чрез конкурентна реакция на фотоокисление на водата във валентната зона.

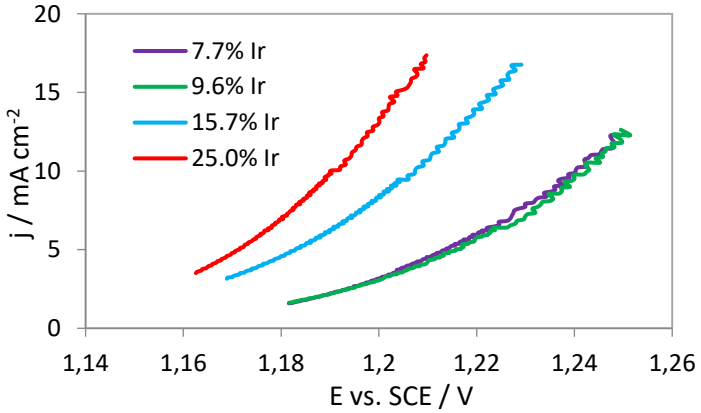
IV.3.2.2. Електрохимично охарактеризиране.

Електрохимичните експерименти бяха проведени в стандартна триелектродна клетка. Платинено фолио и SCE бяха използвани съответно като противоелектрод и сравнителен електрод. Катализаторът беше получен чрез ултразвуково хомогенизиране на 6 mg от каталитичната смес и 6 wt % Nafion® (5 % разтвор, Aldrich) в етанол. Полученият

материал се нанася/накапва върху въртящ се GC дисков електрод (RDE, Eco Chemie, Utrecht, The Netherlands) с геометрична площ 0.07 cm^2. Количеството смес от катализатор + смес от Nafion® и етанол се контролира чрез претегляне на еднакъв брой капки върху електрода и върху алуминиево фолио. По този начин е получено съдържание на Ir върху RDE около 0.6 mg cm^{-2}.

Електрохимичното поведение на катализаторите беше изследвано със система Autolab PGSTAT302N. Беше извършена циклична волтамперометрия в 0.1 M $HClO_4$ със скорост на сканиране 50 mV s^{-1}, след деаериране на електролита с азот. Експериментите бяха проведени в интервала от потенциалите на отделяне на водород и кислород (между – 0.30 V и + 1.20 V спрямо SCE). Сканирането беше извършвано многократно до стабилизиране на системата. Тази електрохимична обработка служи като стандартен протокол за активиране на катализатора преди реакцията на отделяне на кислород.

Катализаторите са изследвани с линейна волтамперометрия (LSV), за да се оцени активността им по отношение на OER. Експериментите бяха проведени при потенциали от +1.15 V до +1.30 V (диапазона на OER) при 1 mV s^{-1} и скорост на ротиране на електрода 600 rpm. На Фиг. 34 е представена зависимостта на плътността на тока от приложения потенциал на четирите катализатора, като е направена iR - корекция.

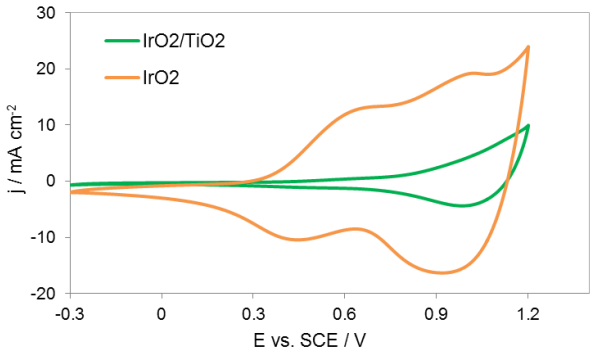


Фиг. 34 LSV криви на GC електроди (1 mV s^{-1}), покрити с IrO_2/TiO_2 в разтвор на 0.1M $HClO_4$.

Получените резултати показват, че катализаторът, съдържащ 25.0 wt % Ir притежава най-висока каталитична активност по отношение на реакцията на отделяне на кислород (Фиг.34). Този факт се свързва с по-голямата му електрохимично активна повърхност, дължаща се на по-голямото количество фотоотложен метал и съответно по-

добрата проводимост. В тази връзка, каталитичната активност на IrO_2/TiO_2, съдържащ 25.0 wt % Ir беше сравнена с тази на комерсиалния катализатор от чист IrO_2.

На Фиг. 35 са представени цикличните криви на двата каталитични материала. Наличието на носител TiO_2 в композитния материал не може да осигури достатъчна електронна проводимост между частиците IrO_2. На CV кривата на IrO_2 без носител могат да се видят два пика на окисление при +0.60 V и +1.00 V и тяхната редукция при +0.90 V и +0.40 V, свързана с трансформирането на Ir оксиди и хидроксиди при +0.90 V и +0.40 V. Тези характеристики, типични за повърхността на IrO_2 не са ясно дефинирани във волтамперограмата на IrO_2/TiO_2, най-вероятно поради малкото количество електроактивни/електронно свързани частици IrO_2. Допълнително потвърждение за наличието само на Ir в окислено състояние на повърхността на IrO_2/TiO_2 е липсата на адсорбция/десорбция на H между –0.30 и +0.30 V, характерна за метален Ir.



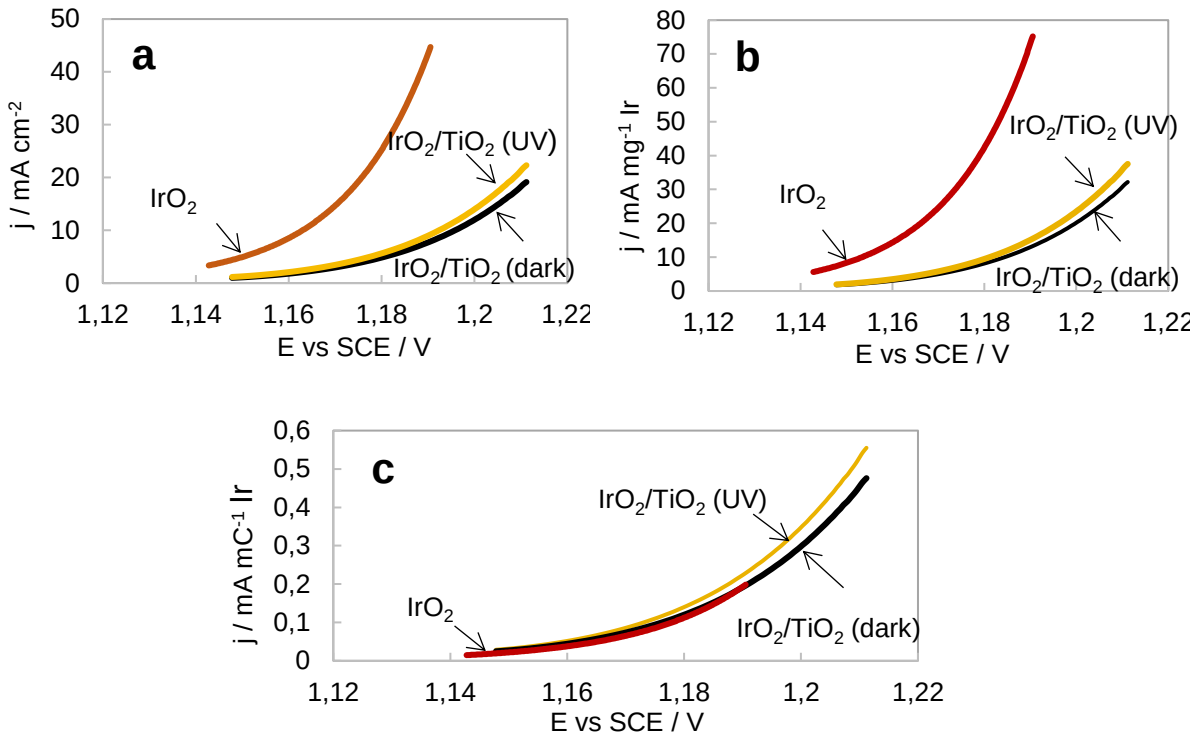
Фиг. 35 Циклични волтамперометрични криви на GC електроди (50 mV s^{-1}), покрити с IrO_2/TiO_2 и IrO_2 в разтвор на 0.1M $HClO_4$.

На Фиг. 36 са представени LSV кривите на IrO_2/TiO_2 и IrO_2, след корекция на некомпенсираното съпротивление. Експериментите бяха проведени на тъмно и при облъчване с UV светлина при скорост на въртене на ротиращия електрод 600 rpm. Стойността на тока беше нормирана за геометричната площ (Фиг. 36 a), за mg Ir, нанесен на електрода (Фиг. 36 b) и за заряда, свързан с редукционните трансформации на IrO_2 (фиг. 36 c).

От получените LSV криви се вижда, че комерсиалният катализатор IrO_2 има около два пъти по-голяма обща каталитична активност от тази на IrO_2/TiO_2. Когато, обаче, токът се нормира за количество електричество (т.е. за количеството електрохимично активни

частици), поведението на двата катализатора на тъмно е съпоставимо (Фиг. 36 c). Това е индикация за сходна собствена електрокаталитична активност на IrO_2/TiO_2 и чистия IrO_2.

На всички LSV криви се вижда положителният ефект при облъчване с UV, като собствената електрокаталитична активност на IrO_2/TiO_2 става дори по-висока от тази на комерсиалния IrO_2 (Фиг. 36 c). Този ефект може да бъде свързан или с фототока, дължащ се на TiO_2 или с регенерирането на по-високата степен на окисление на Ir по време на OER чрез фотогенерираните OH радикали на повърхността на TiO_2.

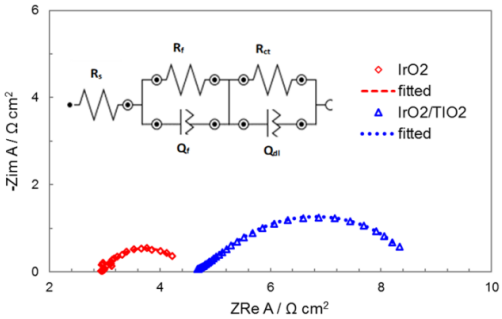


Фиг. 36. LSV криви на GC електроди (1 mV s^{-1}), покрити с IrO_2/TiO_2 и IrO_2 в разтвор на 0.1M $HClO_4$. Стойността на тока е нормирана за геометричната площ (a), за mg Ir, нанесен на електрода (b) и за заряда, свързан с редукционните трансформации на IrO_2 (c).

Трябва да се отбележи, че нормирането на плътността на тока спрямо заряда, свързан с формиране на оксид е относително, тъй като IrO_x има различно електрохимично поведение в зависимост от метода на получаване. По-точна оценка на собствената каталитична активност може да бъде направена на базата на резултати от EIS експерименти, проведени в областта от потенциали, характерни за OER.

EIS измерванията бяха извършени при + 1.20 V спрямо SCE (потенциал в диапазона на OER) в честотния интервал между 100 kHz и 100 mHz с амплитуда 10 mV при скорост на въртене на електрода 600 rpm.

Експерименталните данни бяха анализирани с помощта на софтуер NOVA 2.1. На Фиг. 38 са представени графиките от проведените EIS експерименти за IrO_2/TiO_2 и IrO_2 в Nyquist координати. Беше проведено импедансно моделиране (фит) на спектрите ($\chi 2<0.002$) с криви, съответстващи на R_s [R_fQ_f] [$R_{ct}Q_{dl}$] еквивалентна електрическа схема, представена като вмъкната фигура във Фиг. 38.



Фиг.38. Nyquist криви на електроди IrO_2/TiO_2 и IrO_2 в 0.1 M $HClO_4$, при потенциал +1.20 V спрямо SCE. Вмъкната фигура: еквивалентна електрическа схема, моделираща EIS резултатите.

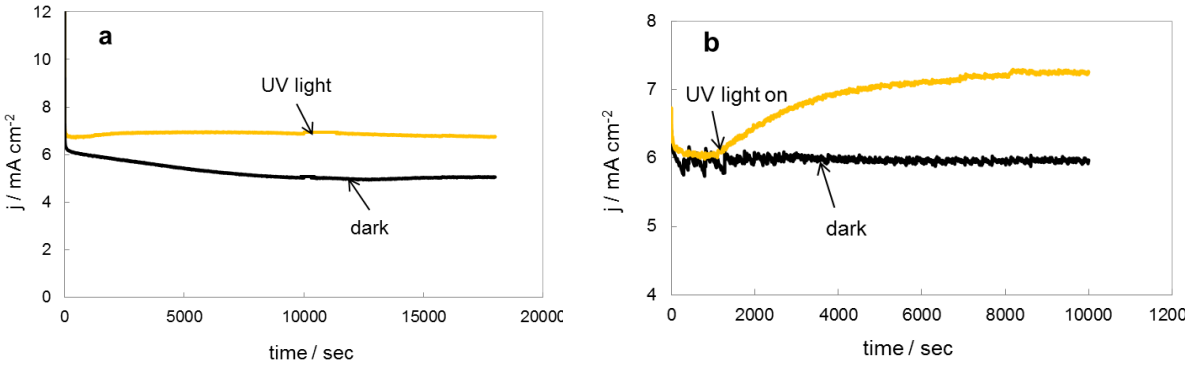
Електродът IrO_2/TiO_2 има по-висока стойност на омово съпротивление R_s, което е очаквано, имайки предвид непроводящия TiO_2 и електронна проводимост, вследствие само на директния контакт на наночастиците IrO_2. Стойността на капацитета на двойния електричен слой, Cdl, е много по-малка за IrO_2/TiO_2, което е в съответствие с по-ниския заряд за образуване на повърхностен оксид IrO_x (Фиг. 35). Това отново се дължи на факта, че някои от частиците IrO_2 са електронно изолирани в композитния IrO_2/TiO_2 материал и следователно неактивни.

Според литературни данни, стойността $R_{ct}C_{dl}$ е индикатор за присъщата каталитична активност. Той нормира съпротивлението за пренос на заряд за активната повърхност чрез пропорционалността му към капацитета на двойния електричен слой. В нашия случай стойността на $R_{ct}C_{dl}$ е по-ниска за електрода IrO_2/TiO_2. Следователно, присъщата каталитична активност на IrO_2/TiO_2 по отношение на OER е по-висока от тази на електрода с чист IrO_2. Несъответствието между размера на частиците Ir и Ti може да дестабилизира връзките Ir-OH и по този начин да ускори OER.

За да се оцени активността и стабилността на композитния материал при продължителна работа в областта на OER, бяха проведени CA експерименти на тъмно и при облъчване с UV светлина при + 1.30 V в продължение на 18000 s. Използвана беше триелектродна клетка, оборудвана с кварцов прозорец, разположен срещу работния

електрод. За изготвяне на фотоанода, суспензия от катализатора IrO_2/TiO_2 и 6 wt % Nafion®, беше нанесена върху проводящо стъкло с размери 0.5 cm^2 (ITO, Sanyo, Japan, r_s = 10-15 ohm cm^{-2}), 0.6 mg cm^{-2} съдържание на Ir. Облъчването с UV светлина беше извършено с лампа Radium Ralutec 9W/78 UVA (3 mW cm^{-2}).

Получените хроноамперометрични криви са представени на Фиг. 39 a и b. Вижда се, че IrO_2/TiO_2 притежава по-висока стабилност по отношение на OER при облъчване с UV светлина в сравнение с тази на тъмно. Едновременно с това, облъчването с UV води до повишаване на тока, посредством фотоелектрохимичното окисление на водата на повърхността на полупроводниковия носител. Може да се предположи синергичен ефект между фотогенерираните дупки и/или OH радикали от TiO_2 и отложените частици IrO_2, което от своя страна поддържа активността на катализатора.



Фиг. 39 Хроноамперометрични криви на тъмно и при облъчване с UV светлина при постоянен потенциал +1.3 V спрямо SCE. Плътностите на тока са нормирани за геометрична площ на електрода.

IV.3.3. Изводи.

Катализатор IrO_2 беше успешно отложен върху носител от TiO_2 чрез използване на нов, алтернативен и екологосъобразен метод на фотоотлагане. Използваната техника води до директно получаване на IrO_2, с хомогенно разпределение и висока дисперсност на наночастиците.

Композитният каталитичен материал IrO_2/TiO_2 притежава сходна собствена каталитична активност с тази на комерсиалния катализатор IrO_2 по отношение на OER, като при облъчване с UV става дори по-висока. В допълнение, UV светлина има положителен ефект върху стабилността на IrO_2/TiO_2 при продължителна работа по време на реакцията на отделяне на кислород, което го прави и ефективен фотоелектрод. Този

фотокаталитичен ефект може да се дължи на преминаването на фотогенерирани дупки от носителя TiO_2 към IrO_2 и допълнителното активиране на последния по време на рекацията на отделяне на кислород.

V. Приноси.

1. Разработен е лесен за изпълнение, екологосъобразен метод за получаване на дотирани с B и N TNT. Получените B, N-TNT проявяват по-добри фотоелектрохимични показатели в сравнение с недотирани и N-дотирани TNT, както при облъчване с UV, така и с видима светлина.

2. Синтезиран е катализатор Pt(Cu) върху прахообразен носител от TiO_2 чрез алтернативен метод на фоторедукция на Cu върху TiO_2 с последващо галванично заместване на Cu с Pt. Катализаторът Pt(Cu)/TiO_2 показва 6 пъти по-висока собствена каталитична активност в сравнение с комерсиален катализатор Pt/C. Масовата каталитична активност на катализатор Pt(Cu)/TiO_2 е съпоставима с тази на катализатор Pt/C за реакцията на окисление на метанол, за което досега няма данни в литературата. Резултатите потвърждават ефективността на използвания от нас метод.

3. Използван е нов, алтернативен метод на фотоотлагане за директно получаване на IrO_2, с хомогенно разпределение и висока дисперсност на наночастиците. IrO_2/TiO_2 притежава сходна собствена каталитична активност с тази на комерсиалния катализатор IrO_2 по отношение на реакцията на отделяне на кислород, като при облъчване с UV става дори по-висока. В допълнение, UV светлината има положителен ефект върху стабилността на IrO_2/TiO_2.

Списък на публикации с научни резултати по темата на дисертацията:

1. Georgieva, J, Valova, E, Armyanov, S, Tatchev, D, Sotiropoulos, S, Avramova, I, Dimitrova, N, Hubin, A, Steenhaut, O., *„A simple preparation method and characterization of B and N co-doped TiO_2 nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical performance“,* Applied Surface Science, 413 (2017) 284-291, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.055. Q1
   Брой цитати: 47

2. Dimitrova, N, Georgieva, J, Sotiropoulos, S, Boiadjieva-Scherzer, Tz, Valova, E, Armyanov, S, Steenhaut, O, Hubin, A, Karashanova, D., *“Pt(Cu) catalyst on TiO_2 powder support prepared by photodeposition-galvanic replacement method”,* Journal of Electroanalytical Chemistry, 823 (2018) 624-632. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.07.010, Q1
   Брой цитати: 7

3. Athanasios Papaderakis, Olga Spyridou, Nikolaos Karanasios, Aikaterini Touni, Angeliki Banti, Nina Dimitrova, Stephan Armyanov, Eugenia Valova, Jenia Georgieva, Sotiris Sotiropoulos, *“The Effect of Carbon Content on Methanol Oxidation and Photo-Oxidation at Pt-TiO_2-C Electrodes”,* Catalysts, 10(2) (2020) 248-262. https://doi.org/10.3390/catal10020248. Q2
   Брой цитати: 10

4. N.Dimitrova, A.Banti, O.N.Spyridou, A.Papaderakis, J.Georgieva, S.Sotiropoulos, E.Valova, S.Armyanov, D.Tatchev, A.Hubin, K.Baert, *“Photodeposited IrO_2 on TiO_2 support as a catalyst for oxygen evolution reaction”*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 900 (2021) 115720. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115720 Q1
   Брой цитати: 1

Забелязани са 65 цитирания на работите, включени в дисертационния труд.

Резултати от дисертацията, докладвани на научни форуми

1. 12th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures (EDNANO-12), Sofia, Bulgaria, March 16-18, 2017; *"Preparation and characterization of B and N co-doped TiO2 nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical performance",* Jenia Georgieva, Nina Dimitrova, Stephan Armyanov, Eugenia Valova, Dragomir Tatchev, Sotiris Sotiropoulos, постерен доклад

2. 6 th scientific seminar on physical chemistry for young scientists and PhD students, 9-11 July 2017; Borovets, Bulgaria; *"Pt(Cu) Catalyst for Methanol Oxidation Prepared by Galvanic Replacement on TiO2 Powder Support"*, N. Dimitrova, J. Georgieva, Tz. Boiadjieva-Scherzer, S. Sotiropoulos, постерен доклад

3. 6 th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, Balatonkenese, Hungary, June 11-15, 2017; *"Pt(Cu) Catalyst for Methanol Oxidation Prepared by Galvanic Replacement on TiO2 Powder Support"*, N.Dimitrova, J.Georgieva, S.Sotiropoulos, Tz. Boiadjieva-Scherzer, E.Valova, S.Armyanov, устен доклад

4. 2 nd International Conference on Catalysis and Chemical Engineering, Paris, France, February 19-21, 2018; *"An alternative method for preparation of Ir/TiO2 and Ir/TiO2/graphene composites"*, Nina Dimitrova, J. Georgieva, S. Sotiropoulos, E. Valova, S. Armyanov, постерен доклад

5. 13th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures (EDNANO-13); 30 August - 1 September 2018; Bristol, UK; *"Ir/TiO2 nano-catalysts applicable as anode materials in electrolyzers"*, Nina Dimitrova, J. Georgieva, S. Sotiropoulos, Tz. Boiadjieva-Scherzer, постерен доклад

6. RSE-SEE 7, Split, Croatia, May 27-30, 2019, *"Preparation of Pt-IrO2/TiO2 bi-functional catalysts"*; Nina Dimitrova, J. Georgieva, S. Sotiropoulos, Tz. Boiadjieva-Scherzer, постерен доклад

7. 7-ми научен семинар за млади учени и докторанти, 25-27 април 2018, Пловдив, България, *„Изготвяне и характеризиране на нанокатализатор IrO2/TiO2“*, Нина Димитрова, Ж.Георгиева, С.Сотиропулос, Ц.Бояджиева-Шерцер, устен доклад

Списък на използвани съкращения

TEM (Transmission electron microscopy) - Трансмисионна електронна микроскопия

SEM (Scanning electron microscopy) - Сканираща електронна микроскопия

EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) - Енергийно-дисперсионна спектроскопия

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) - Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия

XRD (X-Ray Diffraction Analysis) - Рентгеноструктурен анализ

UV (Ultraviolet light) - Ултравиолетова светлина

Vis (Visible light) - Видима светлина

CV (Cyclic voltammetry) -Циклична волтамперометрия

CA (Chronoamperometry) - Хроноамперометрия

OER (Oxygen evolution reaction) - Реакция на отделяне на кислород

CB (Conduction band) – Проводяща зона

VB (Valence band) – Валентна зона

LSV (Linear sweep voltammetry) – Линейна волтамперометрия

EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) - Електрохимична импедансна спектроскопия

PEMFC (Proton-exchange membrane fuel cells) - Горивни клетки с полимер-електролитна мембрана

DMFC (Direct methanol fuel cells) - Горивни клетки с директно използване на метанол

HER (Hydrogen evolution reaction) - Реакция на отделяне на водород

MOR (Methanol oxidation reaction) - Реакция на окисление на метанол

PEM (Polymer electrolyte membrane) - Полимерна електролитна мембрана

SCE (Saturated calomel electrode) - Наситен каломелов електрод

TNT (Titanium dioxide nanotubes) – Титаново диоксидни нанотръбички

MO (Methyl orange) - Метил-оранж

NHE (Standard hydrogen electrode) - Стандартен водороден електрод

Gr (Graphite) - Графит

EASA (Electroactive surface area) – Електрохимично активна повърхност

GC (Glassy carbon) – Стъкловиден въглерод

RDE (Rotating disk electrode) – Ротиращ дисков електрод

C_{dl} (capacitance of the electric double layer) - Капацитет на двойния електричен слой

R_s (ohmic resistance) - Омово съпротивление