

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК γ -TiO₂

І. А. Медик ^{1*}	https://orcid.org/0009-0004-7631-2366
В. С. Воробець ¹	https://orcid.org/0000-0003-2319-3776
Г. Я. Колбасов ¹	https://orcid.org/0000-0001-9208-2135
С. В. Карпенко ²	https://orcid.org/0000-0002-3387-8392
Т. В. Крищук ¹	https://orcid.org/0000-0001-6527-2021
С. Я. Обловатна ¹	https://orcid.org/0000-0001-9620-7468

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Омеляна Пріцака, 3, Київ 03142, Україна

*e-mail: medykiryna@gmail.com

Досліджено вплив модифікування іонами ітрію на структуру, морфологію, фотоелектрохімічні, електрокаталітичні та сенсорні властивості наноструктурованих плівок TiO₂. Плівки одержано золь-гель методом та охарактеризовано за методами РФА та СЕМ. Показано, що модифікування ітрієм призводить до підвищення фоточутливості плівок в УФ-діапазоні та батохромного зсуву максимумів у спектрах фотоструму. Показано, що на модифікованих плівках покращується каталітична активність у реакції електровідновлення кисню. Встановлено, що модифіковані електроди γ -TiO₂ при визначенні іонів свинцю (Pb²⁺) методом анодної інверсійної вольтамперометрії демонструють чутливість 0,01 мг/л.

Ключові слова: діоксид титану, ітрії, фоточутливість, електровідновлення кисню.

ВСТУП. Діоксид титану (TiO₂) є перспективним матеріалом для застосування у фотокаталізі, виробництві електроенергії в сонячних і паливних елементах, газових сенсорах, оптичних і захисних покриттях, електрохімічних пристроях тощо. Серед інших напівпровідників TiO₂ вирізняється завдяки високій фоточутливості, низькій токсичності, екологічності, доступності та низькій вартості. Крім цього, він характеризується високою окиснювальною здат-

ністю фотогенерованих дірок, стабільністю в широкому діапазоні рН та стійкістю до фотокорозії.

Основними чинниками, що обмежують використання TiO₂ анатазної модифікації, є значна ширина забороненої зони (E_g = 3,20 eV) [1], що зумовлює чутливість матеріалу лише до ультрафіолетового (УФ) випромінювання, а також схильність до фазового переходу анатаз – рутил: кристалічна фаза рутилу починає утворюватися вже

за температури відпалу 500–550 °С. Схильність до фазового переходу анатаз – рутил супроводжується зменшенням ширини забороненої зони до 3,02 eV, що, попри розширення спектра поглинання, часто призводить до зниження загальної фотокаталітичної активності матеріалу через високу швидкість рекомбінації фотогенерованих зарядів (електрон-діркових пар), що суттєво знижує квантовий вихід фотоструму [1].

Як наслідок, для фотозбудження TiO₂ може бути ефективно використано лише близько 5% енергії сонячного спектра. Для зміщення краю оптичного поглинання TiO₂ у видиму область ($\lambda > 400$ nm) застосовують модифікування їхньої поверхні та об'єму, зокрема деякими іонами рідкісноземельних елементів [2–5]. Таке модифікування формує дефектні стани (активні центри), що розширюють спектральну область поглинання та знижують швидкість рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду, призводячи до помітного зростання фотокаталітичної активності у видимому діапазоні [2–4]. Нами раніше було досліджено La-модифіковані TiO₂-плівки [5] і показано аналогічні тенденції: червоний зсув краю поглинання до видимої області, збереження анатазної структури з меншим розміром кристалітів.

Враховуючи отримані результати [5], науковий інтерес становить подальше вивчення впливу РЕ-модифікаторів та механізму впливу на кристалічну структуру, електрокаталітичні та фотоелектрохімічні властивості діоксиду титану. Одним із перспективних модифікаторів у цьому ряду є ітрій (Y³⁺). Дослідження показують, що ітрій може входити до кристалічної ґратки TiO₂ [6,7,8] та деформувати її, заміщувати

іони Ti⁴⁺, утворюючи структуру Y–O–Ti, але водночас більший радіус іона ітрію порівняно з титаном ускладнює його інтеграцію в ґратку TiO₂ [9,10], що викликає неоднозначність у механізмі впливу. З огляду на це, доцільним є подальші дослідження впливу модифікування ітрієм на кристалічну ґратку TiO₂ та його властивості.

У зазначеній роботі наведено результати дослідження впливу модифікування іонами ітрію плівок TiO₂ на їхню структуру, морфологію, фотоелектрохімічні та електрокаталітичні властивості у процесі відновлення кисню, а також розглянуто можливість електрохімічного визначення іонів Pb²⁺ за допомогою цих плівок

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використано такі методи: рентгенофазовий аналіз (РФА), сканувальну електронну мікроскопію (СЕМ), рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФС), спектроскопію фотоелектрохімічного струму та вольтамперометрію.

Плівки TiO₂ синтезовано золь-гель-методом на підкладках із титанової фольги. При синтезі золю використано: етанол як розчинник, тетраізопропоксид титану як прекурсор, тритон X-100 як стабілізуючий агент, а також розчини ацетату ітрію та нітрату лантану як модифікатори у концентраціях 0,5–5 % ат. Одержані електроди відпалювали на повітрі за 500 °С. Для отримання плівок TiO₂, Y-TiO₂ прозорий золь наносили на підкладки з титанової фольги методом занурювання (dip-coating) із подальшим висушуванням і термічним обробленням. Електроди з нанесеними шарами золю піддавали термічному обробленню на повітрі в муфельній печі («СНОЛ 7,2/900») за температури 500 °С протягом 30 хв із по-

дальшим охолодженням до кімнатної температури на повітрі.

Дифрактограми порошоків TiO_2 , Y-TiO_2 отримано за допомогою дифрактометра «ДРОН-3М» (монохроматичне $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з нікелевим фільтром, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) за напруги 30 кВ та струму 20 мА в діапазоні кутів $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$. Для ідентифікації дифрактограм використовували базу даних JCPDS. Частку аморфної фази визначали з дифрактограм методом інтегральних інтенсивностей з використанням ПЗ Origin. Апроксимацію кристалічних піків аналізу проводили за функцією Лоренца, а аморфне гало моделювали за допомогою широкої функції Гаусса. Частку аморфної фази розраховували як відношення інтегральної інтенсивності аморфної фази до суми інтегральних інтенсивностей кристалічної фази та інтегральної інтенсивності аморфної фази [11].

Зразки TiO_2 , модифіковані ітрієм (0,0–5,0 ат.%) для порошкової рентгенівської дифракції, отримували шляхом кальцинування золів-прекурсорів модифікованого діоксиду титану за 500°C упродовж 30 хв. Одержані зразки ретельно розтирали в агатовій ступці та промивали ацетоном із застосуванням центрифугування для видалення домішок.

Морфологію поверхні плівок досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) MIRA3 TESCAN (прискорювальна напруга 10 кВ).

Поверхня наноструктурних модифікованих плівок діоксиду титану досліджували методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) на електронному спектрометрі «ЕС-240УМ2» з рентгенівським джерелом із магнієвим анодом

($E_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6 \text{ eV}$, $P = 200 \text{ Вт}$). Точність визначення положення максимуму $\text{Ti}2p_{3/2}$ -лінії складала $\pm 0,05 \text{ eV}$, робочий вакуум у камері вимірювань спектрометра становив $1 \cdot 10^{-7} \text{ Па}$.

Спектри $\text{Ti}2p$ -рівнів було розкладено на зв'язані між собою для врахування спінорбітального розщеплення пари компонент $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ з параметрами $DE = 5,76 \text{ eV}$; $I_1/I_2 = 0,5$. Розкладання проводили методом Гаусса – Ньютона в режимі зв'язаних параметрів. Варіювали інтенсивність компонент та їхню енергію зв'язку. Ширина компонент і співвідношення внесків гаусс-лоренцевого розподілів у процесі розкладання спектрів фіксували. При розкладанні фон вираховували методом Ширлі [12,13].

Фотоелектрохімічні характеристики плівок Y-TiO_2 (спектральну залежність квантового виходу фотоструму [5]) оцінювали за значеннями фотоструму. Фотоелектрохімічні дослідження проводили в 1 н. розчині KCl у кварцовій електрохімічній комірниці з розділеними катодним і анодним просторами за допомогою монохроматора «МДР-2» та ксенонової лампи високого тиску «ДКСШ-500». Як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод, а як допоміжний – платиновий.

Електрокаталітичну активність електродів у процесі електровідновлення кисню вивчали у потенціодинамічному режимі з використанням потенціостата PGSTAT4-16. Вимірювання проводили у фізіологічному (0,9%) розчині NaCl . Електродом порівняння був хлорсрібний електрод.

Сенсорні властивості отриманих електродів вивчали на прикладі електрохімічного визначення іонів Pb^{2+} методом анодної інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ).

Метод полягав у попередньому електроконцентруванні продуктів катодної реакції на робочому електроді з їхнім наступним анодним окисненням [14]. Електроконцентрування проводили в розчинах ацетатного буфера (рН 5,0) у діапазоні потенціалів від -1,2 до -1,6 В (відносно хлор-срібного електрода порівняння) протягом 120 с зі швидкістю розгортання потенціалу 50 мВ·с⁻¹.

Згідно даних СЕМ (рис.1), плівки 1% Y-TiO₂ мали щільні однорідні поверхні із зерном розміром 10–12 нм. Морфологічних змін, пов'язаних з ефектами модифікатора, не спостерігали.

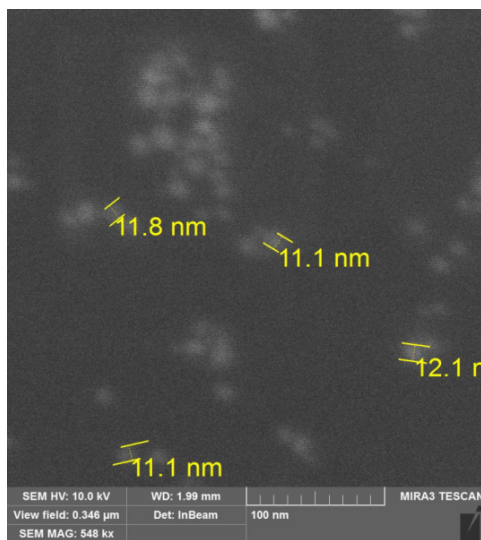


Рис.1. СЕМ-мікрофотографія тонкої плівки 1%Y-TiO₂, відпаленої за 500 °С

Fig. 1. SEM micrograph of a thin 1%Y-TiO₂ film annealed at 500 °C.

Електроди TiO₂, Y-TiO₂, кальциновані за 500 °С, склалися з єдиної фази анатазу (рис. 2). Середній розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера, для зразків Y-TiO₂ знаходився у діапазоні 10–12 нм, що узгоджується з даними СЕМ (рис. 1).

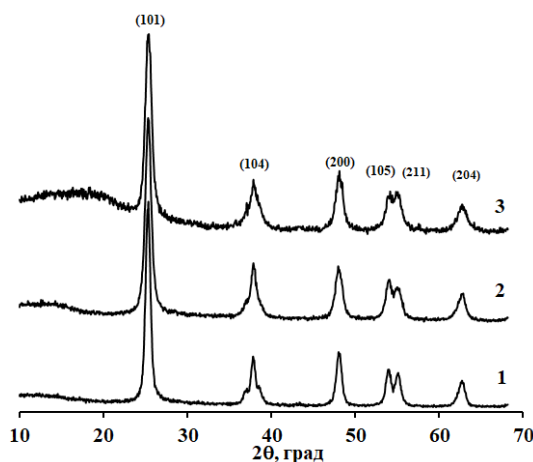


Рис. 2. Дифрактограми порошків, одержаних за 500 °С із прекурсорів плівок TiO₂ зі вмістом ітрію: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5% ат.

Fig. 2. XRD patterns of powders obtained at 500 °C from TiO₂ film precursors with yttrium content: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5 at.%.

Зі збільшенням вмісту іонів ітрію у модифікованих зразках спостерігали зменшення середнього діаметра кристалітів, що може свідчити про те, що підвищення концентрації модифікатора перешкоджало росту кристалітів [15]. Слід зазначити, що ітрій відіграє роль структурного стабілізатора, уповільнюючи фазові перетворення та сприяючи збереженню високодисперсного стану діоксиду титану. Подібну тенденцію щодо інгібування росту зерен при легуванні TiO₂ ітрієм було описано у роботі [16], де автори також відмічають кореляцію між підвищенням концентрації рідкісноземельного елемента та зменшенням розміру кристалітів, що в кінцевому підсумку позитивно впливає на питому площу поверхні.

Встановлено, що на дифрактограмах зразків Y-TiO₂ з високим вмістом ітрію (> 5 %) спостерігали гало в області значень 2θ < 20° (рис. 2), зумовлене наявністю неак-

тивної аморфної фази. Частка аморфної фази у зразках становила для: немодифікованого $\text{TiO}_2 \approx 3\%$, $1\% \text{Y-TiO}_2 \approx 9\%$, $5\% \text{Y-TiO}_2 \approx 30\%$.

Табл. 1

Середній діаметр кристалітів порошків Y-TiO_2 , кальцинованих за 500°C

Table 1.

Average crystallite size of Y-TiO_2 powders calcined at 500°C .

Склад	D, нм
TiO_2	14.0
$1\% \text{Y-TiO}_2$	12.2
$5\% \text{Y-TiO}_2$	10.0

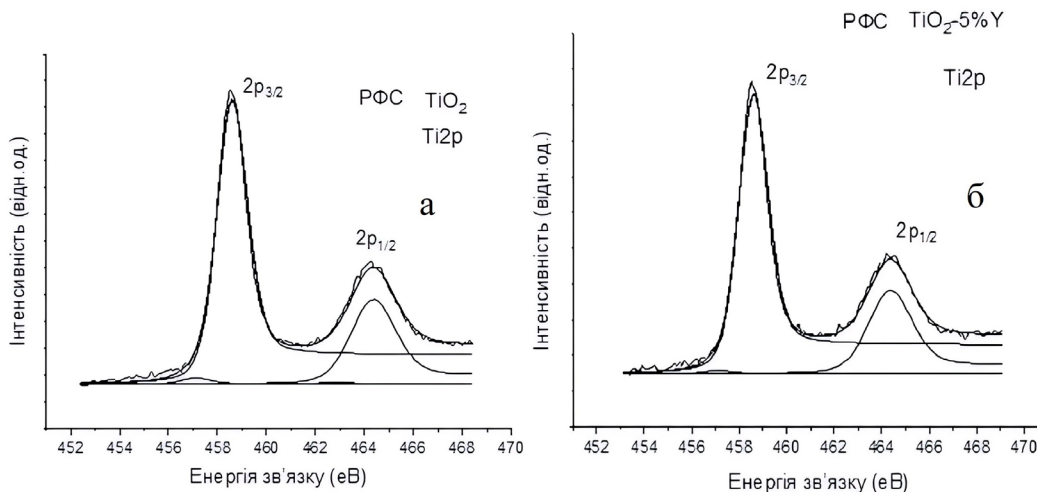


Рис. 3. Розкладені на компоненти $\text{Ti}2p$ -спектри TiO_2 (а), $5\% \text{Y-TiO}_2$ (б)

Fig. 3. $\text{Ti}2p$ -spectra of TiO_2 decomposed into components (а), $5\% \text{Y-TiO}_2$ (б).

Електрокаталітичні властивості отриманих плівок Y-TiO_2 досліджено в процесі електровідновлення кисню. Цей процес лежить в основі роботи електрохімічних сенсорів O_2 , призначених для визначення концентрації кисню в рідких середовищах [17]. На поляризаційних кривих досліджуваних електродів на основі синтезованих плівок спостерігали одну полярографічну хвилю

На рис. 3 представлено спектри рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) $\text{Ti}2p$ для немодифікованого (а) та модифікованого $5\% \text{Y}$ (б) діоксиду титану. Піки $\text{Ti}2p_{1/2}$ та $\text{Ti}2p_{3/2}$ модифікованого та немодифікованого TiO_2 розташовано при $464,5 \text{ eV}$ та $458,6 \text{ eV}$ відповідно. З рис. 3 видно, що модифікування ітрієм не змінює стехіометрію поверхні. Враховуючи дані РФА, які вказують на наявність аморфної фази, можна припустити, що введення ітрію сприяє аморфізації кристалічної структури TiO_2 .

струму за потенціалів $-(0,5 - 1,0) \text{ В}$. Визначене з рис. 4 значення граничного струму відповідало граничному дифузійному струму відновлення кисню за 2-електронною схемою у водному розчині 1н. NaCl за кімнатних умов згідно з [18].

Для модифікованих зразків спостерігали зміщення потенціалу електровідновлення кисню в анодну область потенціалів

порівняно з немодифікованими зразками, що свідчить про збільшення їхньої електрокаталітичної активності (рис. 4).

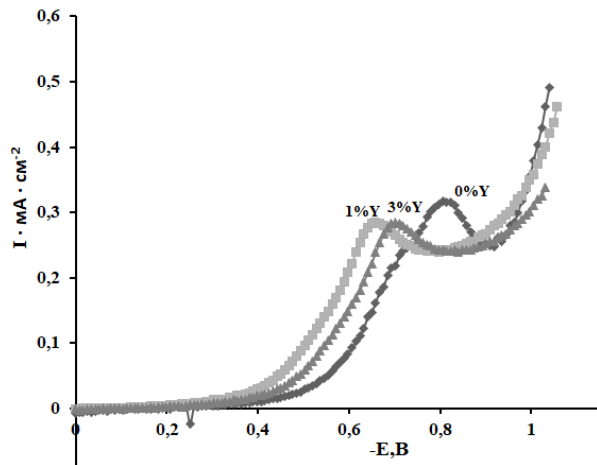


Рис. 4. Поляризаційні криві електровідновлення кисню на електродах: TiO₂; 1%Y-TiO₂; 3%Y-TiO₂. Потенціали наведено відносно хлорсрібного електроду.

Fig. 4. Polarization curves of oxygen electroreduction on electrodes: TiO₂; 1%Y-TiO₂; 3%Y-TiO₂. All potentials are referenced to the Ag/AgCl electrode.

Важливими характеристиками електродів для аналізу концентрації розчиненого кисню є потенціал півхвилі струму відновлення $E_{1/2}$, а також ширина електрохімічного вікна ΔE . При цьому величина $E_{1/2}$ має бути мінімальною, щоб виключити можливі побічні електрохімічні реакції, а величина ΔE має бути максимальною, щоб досягти високої чутливості електродів і точності вимірювань.

Плівки Y-TiO₂ залежно від концентрації модифікатора вирізнялися каталітичною активністю в процесі електровідновлення кисню, що проявлялося у зміні потенціалу на півхвилі струму відновлення кисню та

динамічного діапазону електровідновлення O₂ (табл. 2). Підвищення електрокаталітичної активності спостерігали для зразків TiO₂, модифікованих 1 % Y; подальше підвищення вмісту модифікуючого елементу призводило до зниження активності цих зразків; подібні електрокаталітичні властивості відмічено нами у роботі [5] для зразків діоксиду титану, модифікованого La. Зниження електрокаталітичної активності при збільшенні вмісту модифікатора, ймовірно, пов'язано з екрануванням активних центрів неактивною аморфною фазою на поверхні, що підтверджується результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2), де спостерігаємо гало за кутів $2\theta < 20^\circ$, яке відповідає появі аморфної фази, кількість якої збільшується зі збільшенням концентрації модифікатора (рис. 2). Зіставлення отриманих результатів із даними для TiO₂, модифікованого лантаном [5], свідчить про те, що вміст аморфної фази також залежить, зокрема, від величини іонного радіусу модифікуючого катіона РЗЕ.

Табл. 2

Електрокаталітичні ($E_{1/2}$ та ΔE) властивості електродів Y-TiO₂ залежно від вмісту модифікатора

Table 2.

Electrocatalytic properties ($E_{1/2}$ and ΔE) of Y-TiO₂ electrodes as a function of the modifier content.

Склад	$E_{1/2}$, В	ΔE , В
0,5% Y-TiO ₂	-0,62	0,18
1% Y-TiO ₂	-0,55	0,24
3% Y-TiO ₂	-0,63	0,20
5% Y-TiO ₂	-0,65	0,16

Фотоелектрохімічні властивості $Y-TiO_2$ електродів. Аналіз фотокаталітичних властивостей матеріалів TiO_2 , модифікованих Y , показав їхню значну залежність від вмісту модифікатора. Попри наявність літературних даних щодо покращення фотокаталітичних характеристик діоксиду титану при модифікуванні ітрієм [11,16], питання його впливу на фотоелектрохімічні властивості, а саме квантовий вихід фотоструму, в літературі залишилося малодослідженим.

Зі спектральних залежностей квантового виходу фотоструму (рис. 5) встановлено, що для зразків із вмістом Y до 5 % спостерігали збільшення значень квантового виходу фотоструму та зміщення спектрів у довгохвильову область порівняно з немодифікованим TiO_2 . При збільшенні вмісту модифікатора до Y 5 % значення квантового виходу фотоструму знижується, що може бути пов'язано зі збільшенням аморфної фази (рис. 2), тоді як у роботі [5] для електродів на основі діоксиду титану, модифікованого La , спостерігали схожу тенденцію, але значення квантового виходу фотоструму зменшувалося при збільшенні вмісту лантану до 3%.

Причиною такої різниці, можливо, є те, що ітрій має менший іонний радіус ($0,90 \text{ \AA}$) і ближчий за розміром до Ti^{4+} ($0,68 \text{ \AA}$) [19], тому вбудовується у ґратку стабільніше і більше порівняно з лантаном ($1,03 \text{ \AA}$). Можливо, це викликає меншу деформацію решітки, утворює помірну кількість дефектів, які ефективно захоплюють електрони, але не створюють надмірних центрів рекомбінації. Тому ефект підвищення фоточутливості зберігається навіть до 5 % Y , тоді як для La – до 3 % порівняно з немодифікованим TiO_2 .

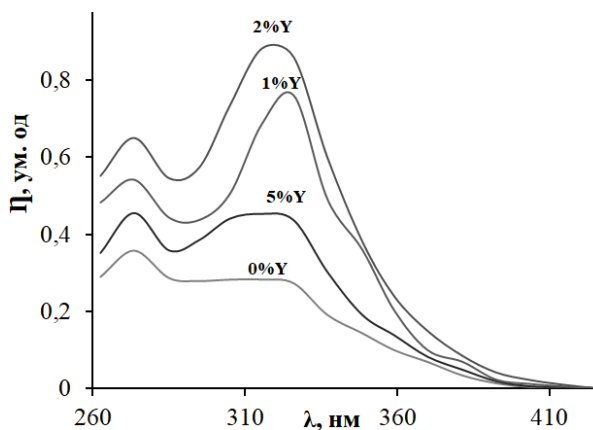


Рис. 5. Спектральні залежності квантового виходу фотоструму при потенціалі +0,4 В для плівок $Y-TiO_2$

Fig. 5. Spectral dependencies of the photocurrent quantum yield for $Y-TiO_2$ films at a potential of +0.4 V.

Слід відмітити, що при збільшенні вмісту модифікуючого елементу у зразках $Y-TiO_2$ квантовий вихід фотоструму спочатку зростає, а потім спадає і проходить через максимум (рис. 5). Зменшення квантового виходу фотоструму пов'язано з екрануванням активних центрів неактивною аморфною фазою, згідно даних РФА. Аналогічну залежність від вмісту ітрію у плівках $Y-TiO_2$ ми спостерігали при дослідженні електрокаталітичних властивостей електродів на їхній основі (мінімальне значення потенціалу півхвилі струму відновлення $E_{1/2}$ демонстрували електроди зі вмістом ітрію 1% ат. (табл. 2).

Отже, простежується певний взаємозв'язок між фотоелектрохімічними та електрокаталітичними властивостями і структурними змінами, що відбуваються у плівках діоксиду титану при модифікуванні ітрієм.

Сенсорні властивості було досліджено на модифікованих електродах Y-TiO₂ методом ІВАМ. Для досліджень було обрано зразки Y-TiO₂ зі вмістом модифікатора по 1 % ат., оскільки саме вони виявляють найвищу каталітичну активність у процесі електровідновлення кисню (табл. 2). На рис. 6 представлено анодні поляризаційні криві цих електродів у розчині ацетатного буфера з додаванням іонів Pb²⁺.

Після попереднього катодного електроконцентрування на анодних вольтамперограмах спостерігаємо хвилі струму (рис. 6), висота яких пропорційна концентрації іонів свинцю. Встановлено, що аналітичний сигнал іонів свинцю лінійно залежить від їхньої концентрації у діапазоні 0,1–3,0 мг·л⁻¹ у фоновому електроліті на основі ацетатного буфера (рН 5,0).

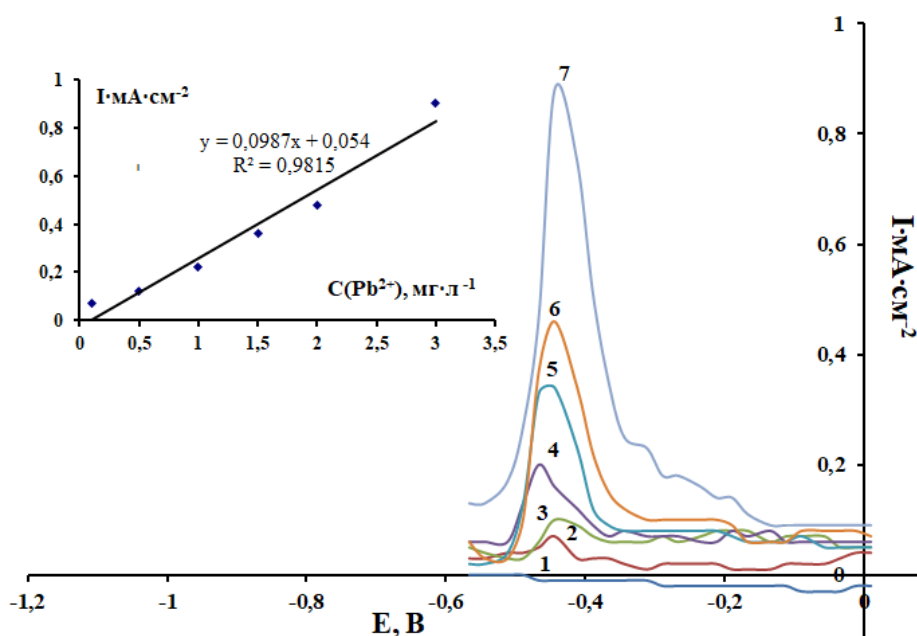


Рис. 6. Вольтамперограми на електроді 1% Y-TiO₂ в ацетатному буфері (рН 5,0) для йонів Pb²⁺ із концентраціями мг·л⁻¹: 1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 3,0. Потенціал електроконцентрування – 1,4 В; час електроконцентрування – 120 с

Fig. 6. Voltammetric curves of Pb²⁺ ions on a 1% Y-TiO₂ electrode in acetate buffer (pH 5.0) at concentrations (mg·L⁻¹): 1 – 0.0; 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 1.5; 6 – 2.0; 7 – 3.0. Preconcentration potential: -1.4 V; preconcentration time: 120 s.

Застосування модифікованих електродів Y-TiO₂ як сенсорів за методом ІВАМ дозволяє селективно визначати концентрацію свинцю без попереднього видалення кисню (на відміну від ртутних, амальгамних, вуглецевих та інших електродів, які

завичай використовують за цим методом і де розчинений кисень впливав на результати досліджень [20–23]. Присутність кисню є небажаною, оскільки його електровідновлення може спричинити локальне підвищення рН внаслідок виснаження протонів

[18] або утворення гідроксидів [24]. Згідно з діаграмами Пурбе, для наших зразків за робочих значень потенціалу та рН іони свинцю відновлюються до металевого стану [24] та окиснюються у анодній області потенціалів, тому розчинений кисень не заважає при визначенні іонів свинцю.

Чутливість електродів $Y-TiO_2$ до іонів свинцю становила $0,01 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Встановлено, що електроди $Y-TiO_2$ характеризуються вищою аналітичною точністю ($R^2 = 0,9815$) порівняно з електродами $La-TiO_2$ [5]. Така різниця, можливо, зумовлена специфікою розподілу модифікатора в структурі діоксиду титану, що залежить від іонного радіусу РЗЕ. Завдяки меншому радіусу іони Y здатні частково займати міжвузлові порожнини решітки TiO_2 та деформувати її [25], забезпечуючи гомогенність активних центрів, тоді як іони La з більшим радіусом можуть переважно сегрегувати на межах зерен кристалітів. Подібну закономірність спостерігали раніше у роботах [26, 27], де було показано, що зі збільшенням радіусу РЗЕ їхня здатність до вбудовування в міжвузля зменшується, що призводило до структурної неоднорідності. Високе значення R^2 для Y -модифікованих плівок підтверджує їхню кращу придатність для кількісного аналізу концентрації свинцю в реальних об'єктах.

За значеннями межі кількісного визначення електроди близькі до сучасних матеріалів (наприклад, електроди на основі ZnO , відновленого оксиду графену, фторованого графену з наночастинками золота), які застосовують для визначення іонів важких металів методом ІВАМ [28–31]. Такі матеріали часто мають обмеження, пов'язані зі складністю синтезу, високою вартістю

або токсичністю. Важливими перевагами електродів $Y-TiO_2$ є їхня нетоксичність, хімічна стійкість у різних середовищах, низька вартість та простота синтезу, що робить їх перспективними для використання в електрохімічних сенсорних системах моніторингу іонів важких металів.

ВИСНОВКИ. Золь-гель-методом синтезовано порошки та плівки TiO_2 , модифіковані Y , зі структурою анатазу. Встановлено підвищену електрокаталітичну активність модифікованих плівок TiO_2 у процесі електровідновлення кисню зі вмістом модифікатора 1 ат. %. Це підтверджується зниженням потенціалу напівхвилі та розширенням динамічного діапазону електровідновлення O_2 .

Модифікування зразків (зі вмістом $Y < 5\%$) сприяє зростанню квантового виходу фотоструму та батохромному зміщенню його спектральних залежностей відносно чистого діоксиду титану. Визначено оптимальний склад плівок для досягнення максимального квантового виходу фотоструму 2 % для Y .

Встановлено, що аналітичний сигнал іонів свинцю, отриманий методом ІВАМ для $Y-TiO_2$ електродів, лінійно залежав від їхньої концентрації у діапазоні $0,1-3,0 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ у фоновому електроліті на основі ацетатного буфера (рН 5,0); чутливість до іонів свинцю становила $0,01 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, що вказує на перспективність отриманих електродів для використання у електрохімічному сенсорі свинцю.

ДЕТАЛІЗАЦІЯ ВКЛАДУ АВТОРІВ У ПІДГОТОВКУ РУКОПІСУ:

І. А. Медик: синтез зразків, дослідження їхніх сенсорних властивостей, написання рукопису;

В. С. Воробець: фотоелектрохімічні і електрокаталітичні дослідження, інтерпретація та обговорення результатів, редагування рукопису;

Г. Я. Колбасов: обговорення результатів, редагування рукопису;

С. В. Карпенко: дослідження зразків методом РФА (рентгенофазовий аналіз).

Т. В. Кришчук: дослідження зразків методом РФС;

С. Я. Обловатна: приготування зразків для аналізу РФА.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.



ПОДЯКА. Роботу профінансовано Національною академією наук України в рамках конкурсного проекту № 0125U000651.

PHYSICOCHEMICAL AND SENSORY PROPERTIES OF Y-TiO₂ FILMS.

**I.A.Medyk^{1*}, V.S.Vorobets¹,
G.Ya. Kolbasov¹, S.V. Karpenko²,
T.V. Kryshchuk¹, S.Y. Oblovatna¹**

¹*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academica Palladina Ave. 03142 Kyiv, Ukraine;*

²*Frantzevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine,
3 Omelyana Pritsaka St., 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: medykiryna@gmail.com

The study focuses on the investigation of the effect of yttrium ion modification on the structural, morphological, photoelectrochemical, electrocatalytic, and sensing properties of nanostructured titanium dioxide (TiO₂) films. The Y-TiO₂ films, with yttrium concentrations ranging from 0.5 to 5.0 at.%, were synthesized using a sol-gel method by annealing at 500 °C. Characterization was performed

using XRD, photocurrent spectroscopy, and voltammetry.

XRD analysis revealed that all synthesized samples maintained a single-phase anatase structure. It was established that yttrium acts as a structural stabilizer, effectively inhibiting crystallite growth; the average crystallite size decreased from 14.0–10.0 nm. However, increasing yttrium content led to partial amorphization of the TiO₂.

The photoelectrochemical results demonstrated a substantial increase in the photocurrent quantum yield and a bathochromic shift of the spectral maxima for modified films compared to pristine TiO₂. The optimal yttrium concentration for maximizing photosensitivity was found to be 2.0 at.%. This enhancement is attributed to the creation of defect states and active centers that facilitate charge separation and extend the absorption range into the visible spectrum.

Electrocatalytic investigations into the oxygen reduction reaction (ORR) in 0.9% NaCl solution showed that 1% Y-TiO₂ electrodes exhibit the highest activity, characterized by a shift in the half-wave potential of oxygen reduction toward the anodic region and an expanded dynamic range. Higher yttrium con-

centrations led to a decrease in ORR activity, likely due to the screening of active sites by the inactive amorphous phase.

The sensory properties were evaluated using anodic stripping voltammetry for the detection of lead ions (Pb^{2+}) in liquids. The 1% Y-TiO₂ electrodes demonstrated a linear response in the concentration range of 0.1–3.0 mg/L with a sensitivity of 0.01 mg·L⁻¹.

Keywords: titanium dioxide, yttrium, photosensitivity, oxygen reduction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Žerjav G., Žižek K., Zavašnik J., Pintar A. Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. **10**. P. 107722.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107722>
2. Saqib N., Adnan R., Shah I. A mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. **23**. P. 15941–15951.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6984-7>
3. Radha E., Komaraiah D., Sayanna R., Sivakumar J. Photoluminescence and photocatalytic activity of rare earth ions doped anatase TiO₂ thin films. *Journal of Luminescence*. 2022. **244**. P. 118727.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118727>
4. Prakash J., Kumar A., Dai H., Janegitz B., Krishnan V., Swart H., Sun, S. Novel rare earth metal doped one dimensional TiO₂ nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications. *Materials Today Sustainability*. 2021. **13**. P. 100066.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100066>
5. Vorobets V.S., Kolbasov G.Y., Medyk I.A. Electrochemical, Photoelectrochemical, and Sensor Properties of Nanostructured TiO₂ Films Modified with Lanthanum Ions. *Theor Exp Chem*. 2025. **61**. P. 50–60.
<https://doi.org/10.1007/s11237-025-09852-w>
6. Prabakaran S., Nisha K.D., Harish S., Archana J., Navaneethan M. Yttrium incorporated TiO₂/rGO nanocomposites as an efficient charge transfer layer with enhanced mobility and electrical conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. **885**. P. 160936.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160936>
7. Deng X., Wang Y., Chen Y., Cui Z., Shi C. Yttrium-doped TiO₂ compact layers for efficient perovskite solar cells. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. **275**. P. 206–209.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.022>
8. Said N., Sahdan M., Nayan N., Saim H., Adriyanto F., Bakri A., Morsin M. Difference in structural and chemical properties of sol-gel spin coated Al doped TiO₂, Y doped TiO₂ and Gd doped TiO₂ based on trivalent dopants. *RSC Advances*. 2018. **8**: P. 29686–29697.
<https://doi.org/10.1039/C8RA03950J>
9. Kubiak A., Cegłowski M. Unraveling the impact of microwave-assisted techniques in the fabrication of yttrium-doped TiO₂ photocatalyst. *Scientific Reports*. 2024. **14**. P. 262.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-51078-0>
10. Kumar K. S., Song C.-G., Bak G. M., Heo G., Seong M.-J., Yoon J.-W. Phase control of yttrium (Y)-doped TiO₂ nanofibers and intensive visible photoluminescence. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. **617**. P. 683–687.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.067>
11. Jensen H., Joensen K.D., Jørgensen J.-E., Pedersen J.S., Søgaard E.G. Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. *J. Nanopart. Res.* 2004 **6**. P. 519–526.
<https://doi.org/10.1007/s11051-004-1714-3>
12. Biesinger M.C., LauGerson L.W.M., A., Smart R.St.C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*. 2010. **257**. P. 887–898.
13. Crist B.V. Handbook of Monochromatic XPS

- Spectra: The Elements and Native Oxides. Chichester : Wiley. 2000. P. 560.
14. Zhao T., Wenqin W., Chuanqi F., Huimin W., Zhaowei Z. Simultaneous determination of heavy metals by an electrochemical method based on a nanocomposite consisting of fluorinated graphene and gold nanocage. *Microchimica Acta*. 2020. **187**(7). P. 414. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04393-6>
 15. Vorobets V.S., Kolbasov G.Ya., Medyk I.A., Harashchenko A.Y., Karpenko S.V., Oblovatna S.Ya., Antoniuk N.G Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y-TiO₂ Films. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021. **57**(5). P. 535–541. <https://doi.org/10.3103/S1068375521050136>
 16. Wang Y., Lu K., Feng C. Photocatalytic degradation of methyl orange by polyoxometalates supported on yttrium-doped TiO₂. *Journal of Rare Earths*. 2011. **29**(9): P. 866. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60557-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60557-1)
 17. Siddika M., Hasan M., Oyshi T., Hasnat M. Electrocatalytic Reduction of O₂ by ITO-IrOx: Implication for Dissolved Oxygen Sensor in the Alkaline Medium. *Electrochem*. 2023. **4** (2). P. 145–155. <https://doi.org/10.3390/electrochem4020012>
 18. Колбасов Г. Я., Воробець В. С. Електроди для сенсора розчиненого кисню на основі оксидів Ti, Zr та W/ Збірник праць з комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України. Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій. Київ: Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, за ред. Єльської Г. В., Походенка В. Д. 2006. 408 с.
 19. Burdett J. K., Hughbanks T., Miller G. J., Richardson J. W., Smith J. V. Structural-electronic relationships in the polymorphs of titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1987. **109**(12). P. 3639–3646.
 20. Xu K., Pérez-Ràfols C., Marchoud A., Cuartero M., Crespo, G. Anodic Stripping Voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode for Trace Metal Detection in Soil Samples. *Chemosensors*. 2021. **9**. P. 107. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9050107>
 21. Coelho M. K. L., De Oliveira H. L., De Almeida F. G., Borges K. B., Tarley C. R. T., Pereira A. C. Development of carbon paste electrode modified with cadmium ion-imprinted polymer for selective voltammetric determination of Cd²⁺. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2017. **97**(14–15). P. 1378–1392. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1424330>
 22. Zhao D., Guo X., Wang T., Alvarez N., Shanov V.N. Heineman W.R. Simultaneous Detection of Heavy Metals by Anodic Stripping Voltammetry Using Carbon Nanotube Thread. *Electroanalysis*. 2014. **26**. P. 488–496. <https://doi.org/10.1002/elan.201300511>
 23. Borrill A. J., Reily N. E., Macpherson J. V. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: a tutorial review. *Analyst*. 2019. **144**. P. 6834–6849. <https://doi.org/10.1039/C9AN01437C>
 24. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston : National Association of Corrosion Engineers. 1974. 644 p.
 25. Said N., Sahdan M., Nayan N., Saim H., Adriyanto F., Bakri A., Morsin M. Difference in structural and chemical properties of sol-gel spin coated Al doped TiO₂, Y doped TiO₂ and Gd doped TiO₂ based on trivalent dopants. *RSC Advances*. 2018. **8**. P. 29686–29697. <https://doi.org/10.1039/c8ra03950j>
 26. Nadolna J., Grzyb T., Sobczak J., Lisowski W., Gazda M. Ohtani B., Zaleska-Medynska A. Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. *Applied Catalysis B Environmental*. 2015. **163**. P. 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.010>
 27. Yurtsever H., Çiftçioğlu M. The effect of rare earth element doping on the microstructural evolution of sol-gel titania powders. *Journal*

- of Alloys and Compounds*. 2017. **695**. P. 1336–1353.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.275>
28. Beitollahi H., Tajik S., Garkani Nejad F. Sa-faei M. Recent advances in ZnO nanostructure-based electrochemical sensors and biosensors *Mater. Chem. B*. 2020. **8**: 5826.
<https://doi.org/10.1039/D0TB00569J>
 29. Rehman A. U., Fayaz M., Lv H., Liu Y., Zhang J., Wang Y., Du L., Wang R., Shi K. Controllable Synthesis of a Porous PEI-Functionalized $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ Nanocomposite as an Electrochemical Sensor for Simultaneous as Well as Individual Detection of Heavy Metal Ions. *ACS Omega*. 2022. **7** (7). P. 5870–5882.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05989>
 30. Tan Z., Wu W., Feng, C., Wu H., Zhang Z. Simultaneous determination of heavy metals by an electrochemical method based on a nanocomposite consisting of fluorinated graphene and gold nanocage. *Microchim Acta*. 2020. **187**. P. 414.
<https://doi.org/10.1007/s00604-020-04393-6>
 31. Shirsat M.D., Hianik T. Electrochemical Detection of Heavy Metal Ions Based on Nanocomposite Materials. *Journal of Composites Science*. 2023. **7**(11). P. 473.
<https://doi.org/10.3390/jcs7110473>
- ### REFERENCES
1. Žerjav G., Žižek K., Zavašnik J., Pintar A. Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. **10**: 107722.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107722>.
 2. Saqib N., Adnan R., Shah I. A mini-review on rare earth metal-doped TiO_2 for photocatalytic remediation of wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. **23**: 15941–15951.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6984-7>.
 3. Radha E., Komaraiah D., Sayanna R., Sivakumar J. Photoluminescence and photocatalytic activity of rare earth ions doped anatase TiO_2 thin films. *Journal of Luminescence*. 2022. **244**: 118727.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118727>.
 4. Prakash J., Kumar A., Dai H., Janegitz B., Krishnan V., Swart H., Sun, S. Novel rare earth metal doped one dimensional TiO_2 nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications. *Materials Today Sustainability*. 2021. **13**:100066.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100066>.
 5. Vorobets V.S., Kolbasov G.Y., Medyk I.A. Electrocatalytic, Photoelectrochemical, and Sensor Properties of Nanostructured TiO_2 Films Modified with Lanthanum Ions. *Theor Exp Chem*. 2025. **61**: 50–60.
<https://doi.org/10.1007/s11237-025-09852-w>.
 6. Prabakaran S., Nisha K.D., Harish S., Archana J., Navaneethan M. Yttrium incorporated TiO_2/rGO nanocomposites as an efficient charge transfer layer with enhanced mobility and electrical conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. **885**: 160936.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160936>
 7. Deng X., Wang Y., Chen Y., Cui Z., Shi C. Yttrium-doped TiO_2 compact layers for efficient perovskite solar cells. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. **275**: 206–209.
[doi: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.022](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.022).
 8. Said N., Sahdan M., Nayan N., Saim H., Adriyanto F., Bakri A., Morsin M. Difference in structural and chemical properties of sol-gel spin coated Al doped TiO_2 , Y doped TiO_2 and Gd doped TiO_2 based on trivalent dopants. *RSC Advances*. 2018. **8**: 29686–29697.
 9. Kubiak A., Cegłowski M. Unraveling the impact of microwave-assisted techniques in the fabrication of yttrium-doped TiO_2 photocatalyst. *Scientific Reports*. 2024. **14**: 262.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-51078-0>
 10. Kumar K. S., Song C.-G., Bak G. M., Heo G., Seong M.-J., Yoon J.-W. Phase control of yttrium (Y)-doped TiO_2 nanofibers and intensive visible photoluminescence. *Journal of Alloys*

- and Compounds*. 2014. **617**: 683–687.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.067>
11. Jensen H., Joensen K.D., Jørgensen J.-E., Pedersen J.S., Søgaard E.G. Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. *J. Nanopart. Res.* 2004 **6**:519–526.
<https://doi.org/10.1007/s11051-004-1714-3>
 12. Biesinger M.C., LauGerson L.W.M., A., Smart R.St.C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*. 2010. **257**: 887–898.
 13. Crist B.V. Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements and Native Oxides. Chichester : Wiley. 2000. P. 560.
 14. Zhao T., Wenqin W., Chuanqi F., Huimin W., Zhaowei Z. Simultaneous determination of heavy metals by an electrochemical method based on a nanocomposite consisting of fluorinated graphene and gold nanocage. *Microchimica Acta*. 2020. **187**(7): 414.
<https://doi.org/10.1007/s00604-020-04393-6>.
 15. Vorobets V.S., Kolbasov G.Ya., Medyk I.A., Harashchenko A.Y., Karpenko S.V., Oblovatna S.Ya., Antoniuk N.G Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y-TiO₂ Films. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021. **57**(5): 535–541.
<https://doi.org/10.3103/S1068375521050136>.
 16. Wang Y., Lu K., Feng C. Photocatalytic degradation of methyl orange by polyoxometalates supported on yttrium-doped TiO₂. *Journal of Rare Earths*. 2011. **29**(9): 866.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60557-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60557-1)
 17. Siddika M., Hasan M., Oyshi T., Hasnat M. Electrocatalytic Reduction of O₂ by ITO-IrOx: Implication for Dissolved Oxygen Sensor in the Alkaline Medium. *Electrochem*. 2023. **4** (2): 145–155.
<https://doi.org/10.3390/electrochem4020012>.
 18. Kolbasov G.Ya., Vorobets V.S. Elektrody dlia sensora rozchynenoho kysniu na osnovi oksydiv Ti, Zr ta W/ Zbirnyk prats z kompleksnoi prohramy fundamentalnykh doslidzhen NAN Ukrainy. Doslidzhennia u haluzi sensorykh system ta tekhnolohii. Kyiv: Instytut molekuliarnoi biolohii i henetyky NAN Ukrainy, za red. Yelskoi H.V., Pokhodenka V.D. 2006. 408 s.
 19. Burdett J. K., Hughbanks T., Miller G. J., Richardson J. W., Smith J. V. Structural-electronic relationships in the polymorphs of titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1987. **109**(12): 3639–3646.
 20. Xu K., Pérez-Ràfols C., Marchoud A., Cuartero M., Crespo, G. Anodic Stripping Voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode for Trace Metal Detection in Soil Samples. *Chemosensors*. 2021. **9**: 107.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors9050107>.
 21. Coelho M. K. L., De Oliveira H. L., De Almeida F. G., Borges K. B., Tarley C. R. T., Pereira A. C. Development of carbon paste electrode modified with cadmium ion-imprinted polymer for selective voltammetric determination of Cd²⁺. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2017. **97**(14–15): 1378–1392.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1424330>
 22. Zhao D., Guo X., Wang T., Alvarez N., Shanov V.N. Heineman W.R. Simultaneous Detection of Heavy Metals by Anodic Stripping Voltammetry Using Carbon Nanotube Thread. *Electroanalysis*. 2014. **26**: 488–496. <https://doi.org/10.1002/elan.201300511>
 23. Borrill A. J., Reily N. E., Macpherson J. V. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: a tutorial review. *Analyst*. 2019. **144**: 6834–6849. <https://doi.org/10.1039/C9AN01437C>
 24. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston : National Association of Corrosion Engineers. 1974. 644 p.
 25. Said N., Sahdan M., Nayan N., Saim H., Adriyanto F., Bakri A., Morsin M. Difference in structural and chemical properties of sol-gel

- spin coated Al doped TiO_2 , Y doped TiO_2 and Gd doped TiO_2 based on trivalent dopants. *RSC Advances*. 2018. **8**: 29686–29697. <https://doi.org/10.1039/c8ra03950j>.
26. Nadolna J., Grzyb T., Sobczak J., Lisowski W., Gazda M. Ohtani B., Zaleska-Medynska A. Visible light activity of rare earth metal doped (Er^{3+} , Yb^{3+} or $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) titania photocatalysts. *Applied Catalysis B Environmental*. 2015. **163**: 40–49. [doi:10.1016/j.apcatb.2014.07.010](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.010).
27. Yurtsever H., Çiftçioğlu M. The effect of rare earth element doping on the microstructural evolution of sol-gel titania powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. **695**: 1336–1353. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.275>
28. Beitollahi H., Tajik S., Garkani Nejad F. Sa-faei M. Recent advances in ZnO nanostructure-based electrochemical sensors and biosensors *Mater. Chem. B*. 2020. **8**: 5826. <https://doi.org/10.1039/D0TB00569J>.
29. Rehman A. U., Fayaz M., Lv H., Liu Y., Zhang J., Wang Y., Du L., Wang R., Shi K. Controllable Synthesis of a Porous PEI-Functionalized $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ Nanocomposite as an Electrochemical Sensor for Simultaneous as Well as Individual Detection of Heavy Metal Ions. *ACS Omega*. 2022. **7** (7): 5870–5882. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05989>
30. Tan Z., Wu W., Feng, C., Wu H., Zhangr Z. Simultaneous determination of heavy metals by an electrochemical method based on a nanocomposite consisting of fluorinated graphene and gold nanocage. *Microchim Acta*. 2020. **187**: 414. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04393-6>
31. Shirsat M.D., Hianik T. Electrochemical Detection of Heavy Metal Ions Based on Nanocomposite Materials. *Journal of Composites Science*. 2023. **7**(11): 473. <https://doi.org/10.3390/jcs7110473>

Стаття надійшла: 28.03.2026.

Статтю прийнято до друку: 10.04.2026.

Статтю опубліковано: 30.04.2026.