

# Влияние условий синтеза на фотоэлектрохимические и электрокаталитические свойства $\text{TiO}_2$ -наноструктур и $\text{TiO}_2$ -Au-нанокompозитов

Н. И. Романовская<sup>а</sup>, П. А. Манорик<sup>а</sup>, В. С. Воробец<sup>б,\*</sup>, Г. Я. Колбасов<sup>б</sup>, Н. И. Ермохина<sup>а</sup>, Я. В. Кишеня<sup>а</sup>, С. А. Сотник<sup>а</sup>, П. С. Яремов<sup>а</sup>, А. В. Полищук<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, г. Киев-28, 03028, Украина

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев-142, 03142, Украина

<sup>с</sup>Национальный университет «Киево-Могилянская академия», г. Киев, 04070, Украина,

\*e-mail: [vorobetsvs@i.ua](mailto:vorobetsvs@i.ua)

Поступила в редакцию 20.11.2020

После доработки 01.02.2021

Принята к публикации 02.02.2021

Мезопористые наноструктуры  $\text{TiO}_2$  и нанокompозиты  $\text{TiO}_2$ -Au со стабилизированными наночастицами Au синтезированы темплатным золь-гель методом. Определены условия синтеза, влияющие на размер частиц, электронную структуру, морфологию, состав и текстуру синтезированных материалов. Показано, что электроды на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ -Au светочувствительны в диапазоне длин волн 250–412 нм, обладают фотоактивностью в процессе разложения метиленового голубого (МГ) и отличаются высокой каталитической активностью в процессе электровосстановления кислорода. Установлено, что наличие в аморфной фазе ольных и карбоксилатных групп является основным фактором, влияющим на фотоувствительность наноструктур  $\text{TiO}_2$  и увеличение их фотоактивности в процессе разложения МГ. Высокая стабильность и каталитическая активность в процессе электровосстановления кислорода позволяют также рассматривать  $\text{TiO}_2$  наноструктуры и  $\text{TiO}_2$ -Au нанокompозиты как перспективные электродные материалы электрохимических сенсоров для определения содержания кислорода в водных средах.

*Ключевые слова:* мезопористые наноструктуры  $\text{TiO}_2$ , нанокompозиты, наночастицы золота, фотоэлектрохимические, фотокаталитические и электрокаталитические свойства

УДК 544.52:546.21

<https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.4.01>

## ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковая природа  $\text{TiO}_2$  и его способность продуцировать разделенные фотогенерированные заряды под воздействием света, а также высокая химическая стойкость, нерастворимость в воде, гидрофильность, нетоксичность, относительно низкая стоимость и т.д. [1–8] являются основой большинства практических применений материалов на основе  $\text{TiO}_2$ , таких как фотокатализаторы, электродные материалы для современных источников тока, материалы для датчиков, для решения экологических проблем. Для получения  $\text{TiO}_2$  чаще всего используется золь-гель процесс [1–9], когда полученный оксид является результатом реакций гидролиза и неорганической полимеризации прекурсора титана, как правило, в органическом растворителе при низкой температуре. Такая постсинтетическая обработка, как сольво-термальная, существенно улучшает фотокаталитические и каталитические свойства  $\text{TiO}_2$  [10]. Вышеупомянутые применения ограничиваются широкой запрещенной зоной  $\text{TiO}_2$  (для анатаза и

брукита  $E_g = 3,2$  эВ, для рутила  $E_g = 3,0$  эВ), что обеспечивает светочувствительность  $\text{TiO}_2$  только при  $\lambda < 400$  нм [2, 3]. Учитывая то, что солнечный свет состоит из излучения в ультрафиолетовом (5%), видимом (43%) и ближнем инфракрасном (52%) диапазонах, производительность материалов на основе  $\text{TiO}_2$  в фотокаталитических и фотоэлектрохимических процессах может быть увеличена путем повышения их чувствительности к свету в видимой [1–9, 11–14] или даже в ближней инфракрасной области [2]. Для этого было предложено и реализовано несколько стратегий модифицирования  $\text{TiO}_2$ , например, сочетание  $\text{TiO}_2$  с полупроводником с узкой шириной запрещенной зоны, поверхностная сенсбилизация органическими красителями или комплексами металлов, фторирование поверхности, допирование ионами металлов или неметаллов, осаждением благородных металлов [2, 5]. Использование таких подходов приводит к повышению квантовой эффективности и скорости реакций деградации органических загрязняющих веществ

под воздействием ультрафиолетового (УФ) и видимого солнечного света [1–9, 11–14].

Показано, что легирование  $\text{TiO}_2$  неметаллами (В, С, N и др.) уменьшает ширину запрещенной зоны и обеспечивает светочувствительность легированных материалов к видимому свету благодаря появлению дополнительных состояний между валентной зоной и зоной проводимости [2, 6, 15], что расширяет возможности их использования в фотокаталитических и фотоэлектрохимических процессах.

Был предложен ряд синтетических методов (включая золь-гель, гидротермальный метод, пропитки, фотоосаждения т.д.) для изготовления  $\text{TiO}_2$ , модифицированного благородными металлами, включая Au [16–18], среди которых модифицированные Pt и Au образцы были определены как наиболее эффективные и менее чувствительные к методам синтеза. Показано, что фотокаталитическая активность образцов  $\text{TiO}_2$ , модифицированных Au или Pt, зависит от процедуры синтеза [2]. Было найдено [19], что избыток металла выше оптимального уровня снижает фотокаталитические показатели  $\text{TiO}_2$ -М за счет уменьшения поглощения фотонов в  $\text{TiO}_2$  и рекомбинации электронов и дырок в избыточных металлических центрах.

Композиты  $\text{TiO}_2$ -М с наночастицами благородных металлов, имеющими поверхностный плазмонный резонанс, демонстрировали хорошие показатели как фотокатализаторы при облучении видимым светом [2, 20, 21]. Плазмонные наночастицы металлов в  $\text{TiO}_2$ -М обеспечивают повышение эффективности расщепления воды, разложение органических соединений, например метанола, этанола [2, 21–23].

Золото среди других благородных металлов является очень эффективной добавкой для активации чувствительности  $\text{TiO}_2$  к видимому свету и тем самым улучшает эффективность фотокатализаторов  $\text{TiO}_2$  [18]. Уровень Ферми наночастиц Au ниже, чем в  $\text{TiO}_2$ , что приводит к эффективному переносу фотогенерированных электронов из зоны проводимости  $\text{TiO}_2$  к частицам металла [24] и, как результат, к более высокой фотокаталитической активности, например при фотокаталитическом расщеплении смеси вода-этанол [25], за счет снижения скорости рекомбинации пар электрон-дырка [24, 26]. Сделан вывод о том, что светочувствительность  $\text{TiO}_2$  в данном случае обусловлена вкладом поверхностного плазмонного резонанса, опосредованного локальным электромагнитным полем наночастиц Au [2, 22, 23, 27].

Также электродные материалы на основе  $\text{TiO}_2$  проявляют высокую каталитическую активность

в процессе электровосстановления кислорода [28, 29], которая лежит в основе работы электрохимических сенсоров кислорода. В качестве активных слоев рабочих электродов электрохимических сенсоров для определения концентрации кислорода в жидких средах обычно используют благородные металлы или инертный углерод, которые, однако, имеют ряд недостатков, в частности, низкую стабильность, узкий диапазон потенциалов, при которых возможно измерение концентрации кислорода, громоздкость конструкции сенсоров вследствие наличия мембраны, через которую диффундирует кислород, а также большое перенапряжение восстановления кислорода (для углеродных электродных материалов – (0,80–1,20 В), что приводит к побочным электрохимическим реакциям и к усложнению методики измерения концентрации кислорода. Для устранения этих недостатков было предложено также применение безмембранных сенсоров с использованием различных титаноксидных электродных материалов, в том числе допированных различными металлами, среди которых лучший комплекс электрохимических характеристик имела структура  $\text{TiO}_2$ -ZnO-Au [30].

Цель работы – определить влияние условий золь-гель синтеза и сольватермальной обработки на химический и фазовый состав, морфологию, текстуру, размеры кристаллитов образцов диоксида титана, а также изучить влияние указанных факторов на светочувствительность, фотокаталитическую активность указанных образцов диоксида титана и изготовленных из них и стабилизированных наночастицами золота нанокompозитов  $\text{TiO}_2$ -Au в модельной реакции фотодеградации красителя метиленового голубого (МГ) при облучении видимым и УФ светом и их электрокаталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ)

### *Материалы*

Тетрабутоксид титана, 1-бутанол, хлорид лантана ( $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), гидроксид лития получали от Aldrich, дибензо-18-корона-6, додецилдиметиламмоний бромид получали от Fluka, тетрагидридоборат натрия, соляную кислоту, хлорид натрия, пропанол, этанол получали из Ukrorgsynthes и использовали без дополнительной очистки.

### *Получение катализаторов*

$\text{TiO}_2$  готовили с помощью модифицированного темплатного золь-гель метода, предложенного в нашей предыдущей работе [31],

**Таблица 1.** Фазовый состав и средние размеры частиц и кристаллитов, рассчитанные по данным РФА, СЭМ, ТЭМ

№	Образец	Кристаллическая фаза, %	$d$ кристаллитов, нм		$d$ частиц, нм	$d_{\text{meso}}$ , нм	$S_{\text{ВЕТ}}$ , $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{pore}}$ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
			РФА	ТЭМ	СЭМ			
1	TiO <sub>2</sub> (100/500)	58	8	11	65	4,8	135	0,44
2	TiO <sub>2</sub> (175/500)	70	10	11	160 (2500-агломерат)	4,8	110	0,37
3	TiO <sub>2</sub> (100/500) (№ 1 + 2 мл H <sub>2</sub> O)	72	10	12	70	15,0	145	0,50
4	TiO <sub>2</sub> (175/500) (№ 2 + 2 мл H <sub>2</sub> O)	60	9	10	60	4,8	125	0,44
5	TiO <sub>2</sub> (175/500) (№ 2 + 2 мл HCl)	–	31(Р) 40(Б)	75	105	4,9	100	0,31

Условные обозначения: А – анатаз; Р – рутил (46%); Б – брукит (54%);  $S_{\text{ВЕТ}}$  – удельная площадь поверхности;  $V_{\text{pore}}$  – общий объем пор;  $d_{\text{meso}}$  – диаметр мезопор.

для получения иерархических микросфер TiO<sub>2</sub>. Образцы, полученные при различных условиях (табл. 1), были маркированы как TiO<sub>2</sub> (Т1/Т2), где Т1 – температура сольвотермальной обработки; Т2 – температура прокаливания. Все образцы прокаливали при температуре 500 °С. Согласно нашим данным, образцы TiO<sub>2</sub>, полученные при температурах (430–500) °С, содержали одну кристаллическую фазу – анатаз и обладали более высокой каталитической активностью в процессе электровосстановления кислорода по сравнению с образцами, состоящими из смеси анатазной и рутильной модификаций. Последние, как правило, образуются при более высоких температурах прокаливания (>500 °С).

Образец № 1 (табл. 1) готовили с использованием комплекса Na[DB18-С-6]Cl, полученного в процессе приготовления реакционной смеси. Навески NaCl (0,2134 г) и DB18-С-6 (1,315 г) (в мольном соотношении 1:1) растворяли в 130 мл н-бутанола. Навески LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (0,235 г) и додецилдиметилэтиламмоний бромида (0,246 г) последовательно растворяли в полученном растворе Na[DB18-С-6]Cl. В указанную реакционную смесь добавляли по каплям 12,5 мл тетрабутоксид титана и 7 мл н-бутанола при энергичном перемешивании. Затем реакционную смесь выдерживали в эксикаторе при постоянной влажности в течение двух недель (до прекращения увеличения количества осадка). Полученный осадок с маточным раствором переносили в тефлоновый автоклав и подвергали сольвотермальной обработке (СТО) при 100 °С в течение 24 часов, затем сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 7–8 ч. Высушенный осадок сначала нагревали при 100 °С (в течение 2 ч), а затем прокаливали при 500 °С в течение 4 ч.

Образец № 2 (табл. 1) был получен по той же процедуре, что и образец № 1, но температуру СТО повысили до 175 °С.

Образцы № 3 и № 4 (табл. 1) были получены по той же процедуре, что и образцы № 1 и № 2 соответственно, но перед добавлением бутанольного раствора тетрабутоксид титана в реакционную смесь добавляли 2 мл дистиллированной воды.

Образец № 5 (табл. 1) получали по той же процедуре, что и образец № 1, но перед добавлением бутанольного раствора тетрабутоксид титана в реакционную смесь добавляли 2 мл 4 N HCl и проводили СТО при 175 °С.

#### Синтез наночастиц Au

В виалу помещали 0,080 мл H[AuCl<sub>4</sub>] с концентрацией  $5,8 \times 10^{-3}$  М и при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке добавляли 0,8 мл гистидина с концентрацией 0,01 М и 1,12 мл дистиллированной воды. С помощью насыщенного раствора LiOH pH доводили до 11. К полученному раствору добавляли раствор NaBH<sub>4</sub> с концентрацией  $2,53 \times 10^{-2}$  М. Полученный раствор перемешивали в течение 15 мин.

#### Синтез композитов TiO<sub>2</sub>-0,01%Au

В колбу общим объемом 10 мл помещали 0,050 г образца TiO<sub>2</sub> и добавляли 0,125 мл свежеприготовленного раствора наночастиц Au. Полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 мин, затем упаривали воду на роторном испарителе при 70 °С. Полученный сухой осадок светло-желтого цвета промывали абсолютным изопропанолом, переносили на стеклянный фильтр, отфильтровывали и промывали этанолом до нейтральной реакции промывных вод (по универсальной

индикаторной бумаге). Полученный осадок выдерживали в сушильном шкафу при 80 °С в течение 1 ч.

#### *Нанесение образцов на титановые электроды*

Подготовка титановой подложки включала промывку щелочным раствором, раствором карбоната натрия и изопропанолом с последующим высушиванием в сушильном шкафу при 100 °С. Полученную суспензию наносили на титановые электроды и сушили в сушильном шкафу при 70 °С в течение 60 мин.

#### *Методы исследования*

Фазовый состав синтезированных образцов исследовали на дифрактометре Bruker D8 Advance, используя излучение  $K\alpha$ -линии меди с  $\lambda_{Cu} = 0,1541$  нм. Содержание кристаллической фазы анатаза оценивали по соотношению интенсивности рефлекса (101) анатаза для исследуемого образца и образца с известным содержанием кристаллической фазы [32]. Средний размер кристаллитов полученных образцов рассчитывали из ширины дифракционного пика анатаза (101) при  $2\theta = 25,4^\circ$  по уравнению Шеррера  $d = n\lambda/\beta\cos\theta$ , где  $d$  – размер кристаллитов;  $\lambda$  – длина рентгеновской волны;  $\theta$  – угол рассеяния Брэгга;  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте максимума;  $n$  – коэффициент формы (для сферических частиц равен 0,96) [32].

Ширину запрещенной зоны рассчитывали из спектров отражения по уравнению Тауца  $(\alpha h\nu)^k = h\nu$ , где  $\alpha$  – абсорбционный коэффициент, вычисляемый из функции Кубелки-Мунка;  $r$  – коэффициент, который определяется природой электронных переходов (0,5 для непрямых переходов в  $TiO_2$ ).

Морфологию и размер наноструктур определяли с использованием СЭМ и ТЭМ. СЭМ-изображения получали на микроскопе JSM-6060 LA (JEOL) при ускоряющем напряжении 30 кВ, ТЭМ-изображения – на микроскопе JEOL JEM 1230 при ускоряющем напряжении 100 кВ.

FTIR-спектры записывали в таблетках KBr с соотношением образец: KBr = 1:100 на спектрометре Perkin-Elmer Spectrum One. Спектры диффузного отражения регистрировали с помощью спектрофотометра Evolution 600 UV-Vis spectrophotometer (Thermo Scientific), в качестве стандарта использовали  $BaSO_4$ , спектры поглощения растворов записывали на спектрофотометре Specord 210 Analytic Jena.

Пористую структуру определяли из изотерм адсорбции/десорбции  $N_2$  при температуре 196 °С с использованием Sorptomatic 1990 porous

material analyzer system. Перед измерением образец дегазировали при 150 °С в течение 12 часов. Удельную поверхность вычисляли методом Брюнера-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller) (БЭТ), распределение мезопор – по методу Баррета-Джойнера-Халенды (Barrett-Joyner-Halenda) (БДХ).

Элементный анализ образцов осуществляли на CHN-анализаторе Carlo Erba 1106. Фотокаталитические свойства образцов исследовали по фоторазложению водного раствора метиленового голубого (МГ) ( $10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ) под воздействием УФ и видимого света. Изменение концентрации МГ измеряли с помощью спектрометра UV-Vis (Specord 210 Analytic Jena). Суспензию облучали светом УФ лампы (Delux 26W) и лампы видимого света (лампа Maxus 8 W) при интенсивности излучения у поверхности суспензии соответственно 0,05 и 2 мВт·см<sup>-2</sup>.

Электрокаталитическую активность электродов исследовали с помощью вольт-амперных зависимостей, которые регистрировали в потенциодинамическом режиме с использованием электрохимического стенда на базе ПК, который имел следующие характеристики: измеряемые токи  $-2\times 10^{-9}$ – $10^{-1}$  А, скорость развертки потенциала 0,01–50 мВ·с<sup>-1</sup>, диапазон изменения потенциала рабочего электрода –4 – +4 В. Фотоэлектрохимические исследования проводили в диапазоне длин волн 250–600 нм по трехэлектродной схеме в кварцевой электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами в 1 N растворе KCl при облучении ксеноновой лампой высокого давления, свет которой проходил через монохроматор со спектральным разрешением 1 нм и фокусировался на полупроводниковом рабочем электроде. В качестве вспомогательного электрода использовали платину, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод (ХСЭ) [30].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Фазовый состав и размер кристаллитов*

На рис. 1а приведены дифрактограммы образцов  $TiO_2$  № 1–№ 5 (табл. 1), полученных в различных условиях. Дифрактограммы всех образцов (рис. 1а), кроме № 5, демонстрируют четко выраженное присутствие кристаллической фазы анатаза при полном отсутствии каких-либо признаков кристаллических фаз рутила и брукита. Главные дифракционные пики идентифицируются как рефлексы кристаллической фазы анатаза (JCPDS–Joint Committee on Powder Diffraction Standards). На дифрактограмме образца № 5 наблюдаются четко выраженные

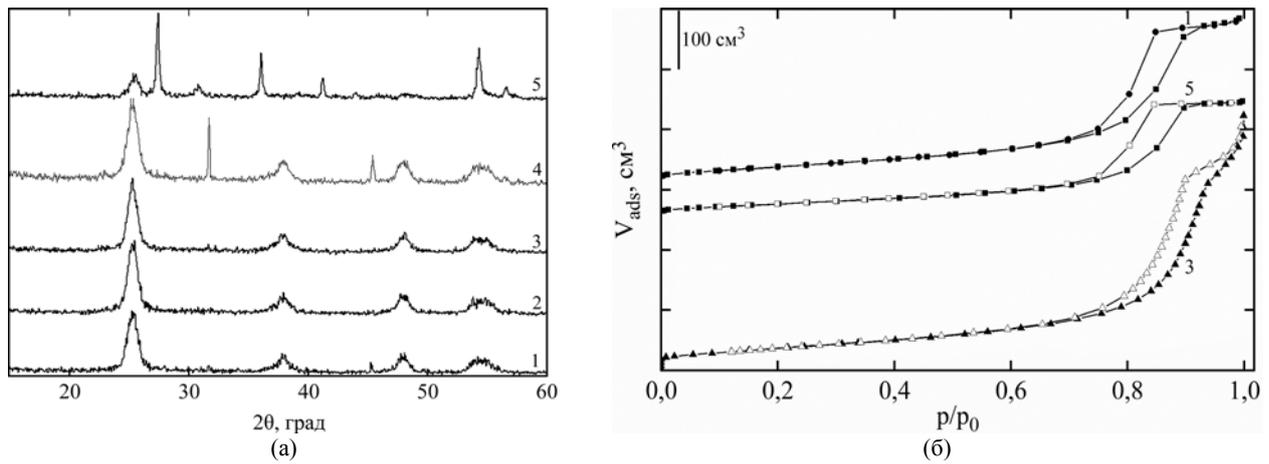


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и изотермы (б) образцов (№ 1 – № 5)  $\text{TiO}_2$ . Номера образцов приведены согласно табл. 1.

типичные рефлексы кристаллических фаз рутила и брукита. В результате варьирования условий синтеза интенсивность характеристического пика (101) анатаза менялась, что указывало на изменения содержания анатаза от 58 до 72% (табл. 1). Содержание анатаза рассчитывали согласно [34] путем сравнения интегральной интенсивности характеристического рефлекса исследуемого образца с интегральной интенсивностью характеристического (101) рефлекса P-25, в котором известно содержание кристаллической фазы анатаза. Размеры кристаллитов в образцах № 1 – № 4, рассчитанные по уравнению Дебая-Шеррера [35], мало зависели от условий синтеза и постсинтетической обработки и изменялись в пределах 8–10 нм.

Таким образом, все образцы (табл. 1) содержат только кристаллическую фазу анатаза (соответственно 58, 70, 72, 60%), а образец № 5 – смесь кристаллических фаз рутила (46%) и брукита (54%). Узкие рефлексы при  $2\theta = 32^\circ$  и  $46^\circ$  в XRD образца № 4 можно отнести к рефлексам (200) и (220) кристаллической фазы галита (JCPDS № 5-0628) [36]. Важной особенностью образцов № 1 – № 4 (табл. 1) является то, что они кроме анатаза также содержат оксид титана в виде аморфной составляющей (соответственно 42, 30, 28, 40%).

#### Текстурные характеристики образцов

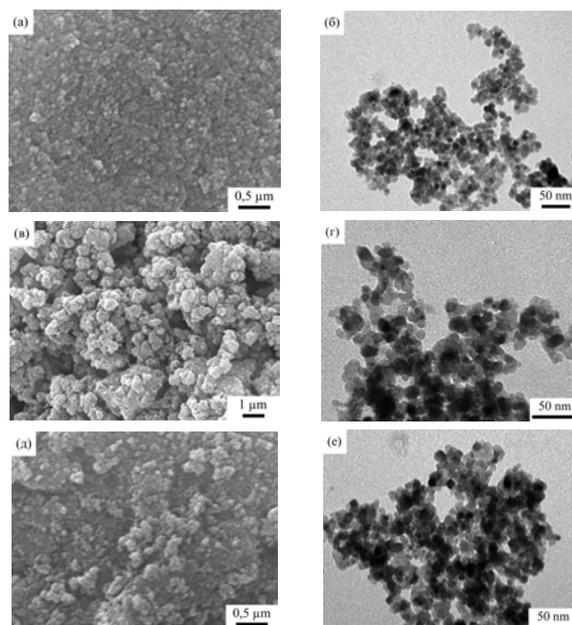
Все образцы № 1–№ 5 (табл. 1), в частности № 1, № 3, № 5, описываются изотермами адсорбции IV типа (рис. 1б), которые характерны для мезопористых материалов. Текстурные характеристики образцов  $\text{TiO}_2$  в зависимости от условий получения представлены в табл. 1.

Согласно результатам, приведенным в табл. 1, при повышении температуры СТО от 100 до 175 °С в образце № 2 по сравнению с образцом № 1 уменьшаются удельная площадь поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$  от 135 до 110  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и общий объем

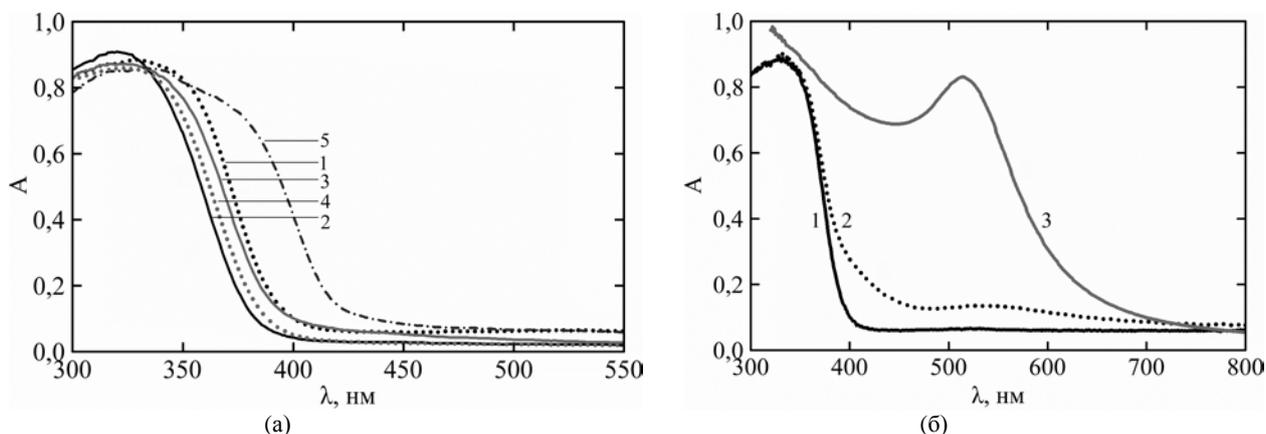
пор ( $V_{\text{pore}}$  от 0,44 до 0,37  $\text{см}^3/\text{г}$ ), а диаметр мезопор ( $d_{\text{meso}} = 4,8$  нм) практически не меняется (табл. 1). Такие изменения с учетом роста содержания анатаза (от 58 до 70%) и размеров кристаллитов (от 8 до 10 нм), а также уменьшение содержания аморфной составляющей с ее микропористой структурой можно объяснить углублением процессов гидролиза и поликонденсации при получении образца № 2 при более высокой температуре (175 °С) сольвоотермальной обработки.

В результате добавления в золь-гель систему для получения образца № 1 дополнительно 2 мл воды (при прочих равных условиях) синтезирован образец № 3, у которого, по сравнению с образцом № 1, существенно увеличивается диаметр мезопор ( $d_{\text{meso}}$ ) (от 4,8 до 15,0 нм), растет удельная площадь поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) (от 135 до 145  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), а также общий объем пор ( $V_{\text{pore}}$ ) (от 0,44 до 0,50  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ) (табл. 1). Такие изменения с учетом роста содержания анатаза (от 58 до 72%) можно объяснить углублением процессов гидролиза и поликонденсации при получении образца № 3 в присутствии большего количества воды, которая участвует в этих процессах и является источником кислорода при образовании  $\text{TiO}_2$ .

При повышении температуры СТО до 175 °С из золь-гель системы, в которую дополнительно добавляли 2 мл воды, синтезирован образец № 4, для которого большинство текстурных характеристик мало чем отличаются от характеристик образца № 1, за исключением уменьшения удельной площади поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$  от 135 до 125  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ). При добавлении в золь-гель систему для получения образца № 1 дополнительно 2 мл 4н HCl и повышении температуры СТО до 175 °С получен образец № 5, у которого по сравнению с образцом № 1 уменьшаются удельная площадь поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$  от 135 до 100  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), объем пор ( $V_{\text{pore}}$  от 0,44 до 0,31  $\text{см}^3/\text{г}$ ), а диаметр мезопор практически не



**Рис. 2.** СЭМ-изображения образцов  $\text{TiO}_2$ : (а) – № 1; (в) – № 2; (д) – № 3 и ТЭМ-изображения образцов: (б) – № 1; (г) – № 2; (е) – № 3. Номера образцов приведены согласно табл. 1.



**Рис. 3.** Электронные спектры диффузного отражения образцов (№ 1 – № 5)  $\text{TiO}_2$  (а); электронные спектры диффузного отражения образцов: 1 – № 3  $\text{TiO}_2$ ; 2 – наноконплата  $\text{TiO}_2\text{-}0,01\%\text{Au}$ , синтезированного на основе образца № 3; 3 – спектр поглощения раствора наночастиц Au (б). Номера образцов приведены согласно табл. 1.

меняется (табл. 1). Такая пористая структура образца № 5, в отличие от образцов № 1, № 2, № 3, № 4, сформирована микс-фазой, состоящей из рутила и брукита (табл. 1).

#### Результаты СЭМ и ТЭМ исследований

Образец 1, как видно из рис. 2а, представляет собой пористый материал, состоящий из однородных сферических вторичных наночастиц размером  $\sim 65$  нм, образованных агрегацией первичных однородных сферических частиц анатаза размером  $\sim 8$  нм (рис. 2б, табл. 1).

Образец № 2 (рис. 2в) представляет собой агломераты сфероидальной формы средним размером 2500 нм, которые состоят из вторичных однородных сферических наночастиц размером около 160 нм, образованных из агрегатов первичных однородных сферических

частиц анатаза размером  $\sim 10$  нм (XRD) (рис. 2г, табл. 1).

Образец № 3 (рис. 2д, табл. 1) состоит из более крупных вторичных однородных сферических наночастиц средним размером  $\sim 70$  нм (рис. 2д), образованных агрегацией более крупных первичных однородных сферических частиц – кристаллитов анатаза размером  $\sim 10$  нм (XRD) (рис. 2е, табл. 1). Размеры частиц других исследованных образцов (№ 4, № 5), полученные по данным СЭМ и ТЭМ, представлены в табл. 1.

#### Электронные и FTIR-спектры

В электронных спектрах образцов № 1 и № 3 (рис. 3а, кривые 1, 3) наблюдаются дополнительное поглощение в видимой области и незначительный батохромный сдвиг края полосы поглощения вследствие меньшей полноты

Таблица 2. Результаты элементного анализа наноструктур TiO<sub>2</sub>

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
C, %	0,58	0,35	0,48	0,21	0,03
H, %	0,15	0,27	0,21	0,17	0,01

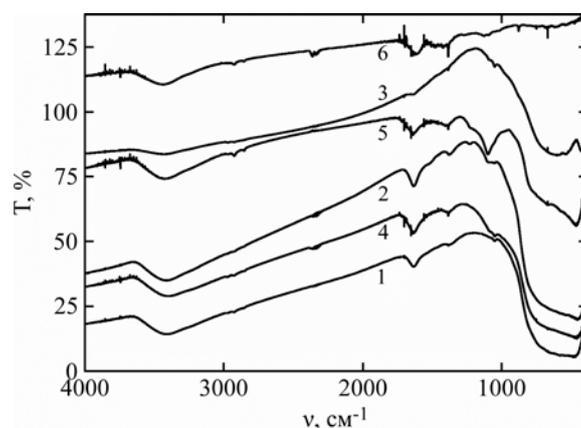


Рис. 4. FTIR-спектры наноструктур TiO<sub>2</sub> (1–3), композитов TiO<sub>2</sub>-0,01%Au (4, 5) и наночастиц Au, стабилизированных гистидином (6): 1 – № 1 TiO<sub>2</sub>; 2 – № 4 TiO<sub>2</sub>; 3 – № 5 TiO<sub>2</sub>; 4 – нанокompозита TiO<sub>2</sub>-0,01%Au на основе образца № 1; 5 – нанокompозита TiO<sub>2</sub>-0,01%Au на основе образца № 3. Номера образцов TiO<sub>2</sub> приведены согласно табл. 1.

гидролиза и конденсации по сравнению с образцами № 2 и № 4, что происходит из-за использования более низкой температуры СТО (100 °С); в результате чего в образцах присутствуют остатки органических соединений (по результатам элементного анализа, приведенного в табл. 2). Повышение температуры СТО до 175 °С приводит к увеличению содержания кристаллической фазы анатаза вследствие более глубокого протекания реакций гидролиза и конденсации, что вызывает голубой сдвиг края полосы поглощения образцов № 2 и № 4 (рис. 3а, кривые 2, 4). Смещение края полосы поглощения в видимую область в образце № 5 (рис. 3а, кривая 5) можно объяснить наличием кристаллических фаз рутила и брукита, ширина запрещенной зоны [37] которых составляет соответственно 3,00 и 3,13 эВ.

Из рис. 3б видно, что в спектре отражения нанокompозита TiO<sub>2</sub>-0,01%Au, полученного на основе образца № 3 (рис. 3б, кривая 2), появляется дополнительное поглощение в видимой области, обусловленное полосой поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц золота. Спектр ППР наночастиц золота в растворе представлен на рис. 3б (кривая 3). Согласно результатам ТЭМ, средний размер наночастиц золота, которые использовали для изготовления композита TiO<sub>2</sub>-0,01%Au, составляет 6 нм с достаточно узким распределением по размерам.

В FTIR-спектрах всех образцов, из которых на рис. 4 для примера приведены только спектры образцов № 1, № 4 и № 5, поскольку спектры образцов № 1 и № 3, № 2 и № 4 очень близки, имеются полосы около 3430, 3240 и 1635 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены соответственно к

валентным ( $\nu_{as}(\text{OH})$ ,  $\nu_s(\text{OH})$ ) и деформационным ( $\delta(\text{OH})$ ) колебаниям О-Н связей воды и Ti-ОН групп [38].

Уширение полос валентных колебаний является следствием сильных водородных связей. В области 3000–2700 см<sup>-1</sup> и 1800–1240 см<sup>-1</sup> в FTIR-спектрах образцов № 1, № 2, № 3, № 4 имеются также группы полос, которые могут быть отнесены к валентным и деформационным колебаниям метильных и метиленовой групп [39]. Так, в спектре образца № 1 (рис. 4, кривая 1) наблюдаются группы полос при 2965, 2873 см<sup>-1</sup> и 2926, 2854 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям  $\nu_{as}(\text{CH})$  и  $\nu_s(\text{CH})$  метильных и метиленовых групп соответственно, а также группы полос при 1467, 1460, 1385 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены соответственно к деформационным ножничным колебаниям метиленовой группы и деформационным ( $\delta_{as}$  и  $\delta_s$ ) колебаниям метильной группы органических загрязнителей. В спектре также имеются полосы при 1050 и 1090 см<sup>-1</sup> и плечи при 1120 и 1165 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к колебаниям связей Ti-O-C [40] титана с молекулами спирта и которые могут вызывать дополнительное поглощение света вблизи длинноволнового края поглощения. Наличие полос при 1530 и 1415 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям соответственно  $\nu_{as}(\text{C-O})$  и  $\nu_s(\text{C-O})$  карбоксильной группы [40, 41], может свидетельствовать о наличии среди продуктов термолитиза веществ, содержащих также карбоксильные группы, связанные с атомами титана.

Наличие в FTIR-спектрах валентных и деформационных колебаний метильных и

метиленовой групп, а также спиртовых и ацетатных групп свидетельствует о присутствии в полученных образцах (даже после кальцинирования при 500 °С) остатков органических соединений. Эти соединения могут быть как продуктами термолитического разложения, так и исходными реагентами, которые остаются связанными с атомами титана в аморфной составляющей образца.

Наличие органической составляющей в полученных образцах подтверждается результатами элементного анализа, приведенными в табл. 2, согласно которым содержание углерода в этих образцах составляет 0,6–0,2%. Следует отметить, что в FTIR-спектрах образцов после СТО при 175 °С полосы колебаний СН, карбоксилата и Ti-O-C (например, рис. 4, кривая 2) становятся едва заметными, что свидетельствует об уменьшении количества этих групп по сравнению с образцами, полученными после СТО при 100 °С. При этом также уменьшается содержание углерода в этих образцах (табл. 2). Широкую полосу в области 950–400 см<sup>-1</sup> (рис. 3, кривые 1, 2) можно отнести к Ti-O-Ti-колебаниям каркаса как в кристаллической фазе анатаза, так и в аморфной составляющей, в которых углы Ti-O-Ti и длины связей Ti-O разные [42]. В FTIR-спектре образца № 5 (рис. 3, кривая 3) наблюдаются широкая полоса при 620 см<sup>-1</sup>, полоса при 532 см<sup>-1</sup> и узкая полоса при 420 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к Ti-O-Ti-колебаниям [43] в кристаллических фазах рутила и брукита.

#### *Фоточувствительность TiO<sub>2</sub>-наноструктур и композитов TiO<sub>2</sub>-0,01%Au*

Из спектральных зависимостей квантового выхода фотоэлектрохимического тока ( $\eta$ ) электродов (рис. 5) на основе полученных пленок TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>-Au (табл. 3, образцы № 1 – № 5) определены их фотоэлектрохимические характеристики: потенциал плоских зон ( $E_{пз}$ ) и ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) для непрямых фотопереходов в запрещенной зоне TiO<sub>2</sub>. Значение потенциала плоских зон  $E_{пз}$  определяли из зависимостей фототока ( $I_{ф}$ ) от потенциала  $E$ . Значение  $E_{пз}$  позволяет оценить изменение положения дна зоны проводимости и энергию электронов, при участии которых протекают процессы восстановления, в том числе процесс электровосстановления кислорода [44]. Для определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  спектральные зависимости квантового выхода фотоэлектрохимического тока перестраивались в координатах  $(h\nu \times \eta)^{0,5} \sim h\nu$  для непрямых разрешенных переходов в TiO<sub>2</sub>,

где  $\eta$  – квантовый выход;  $h\nu$  – энергия кванта света.

Показано, что исследованные электроды на основе наноструктур TiO<sub>2</sub> и нанокомпозитов TiO<sub>2</sub>-0,01%Au (табл. 3) были фоточувствительными в диапазоне длин волн 250–400 нм (рис. 5), а величина квантового выхода для них составляла  $\eta = 0,08–0,20$  (табл. 3). Следует отметить, что для нанокомпозитов TiO<sub>2</sub>-Au (образцы № 1а и № 3а, табл. 3) по сравнению с исходными наноструктурами TiO<sub>2</sub> (образцы № 1 и № 3, табл. 3) наблюдается повышение фоточувствительности в длинноволновой части спектра (рис. 5), что, вероятно, связано с особенностями как химического состава, электронной структуры и текстуры, обусловленными процедурой получения исходных образцов, так и наличием наночастиц золота. Более высокая фоточувствительность образца № 3 (табл. 3) по сравнению с образцом № 1 (табл. 3) может быть обусловлена большим содержанием в нем анатаза и большей удельной площадью поверхности.

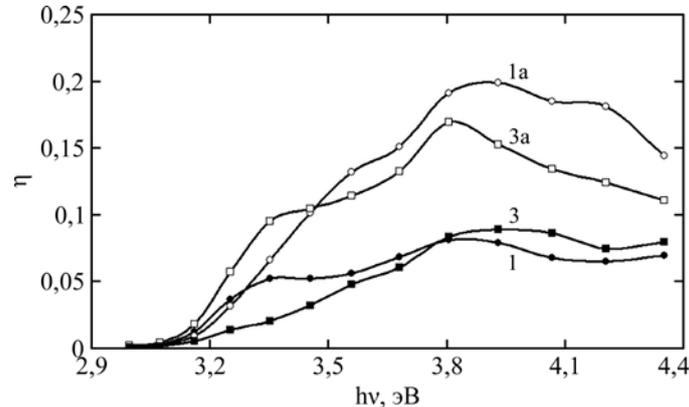
Модифицирование пленок TiO<sub>2</sub> наночастицами золота (0,01%Au) приводило к повышению их фоточувствительности, что проявлялось в увеличении значения квантового выхода фотоэлектрохимического тока  $\eta$  (рис. 5, табл. 3). При этом ширина запрещенной зоны  $E_g$  исследованных электродов существенно не менялась (табл. 3) за исключением образца № 3а, для которого значение  $E_g = 3,0$  эВ близко к  $E_g = 3,00$  эВ для рутила [37], обладающего, как известно, низкой фоточувствительностью. Следует отметить, что наряду с некоторым повышением фоточувствительности нанокомпозитов в длинноволновой части спектра (рис. 5) в электронных спектрах диффузного отражения, приведенных на рис. 3, также происходят заметные изменения в видимой области. Как следует из рис. 3б, дополнительное поглощение света в видимой области, наблюдаемое для нанокомпозитов TiO<sub>2</sub>-Au, обусловлено полосой плазмонного резонанса используемых для получения нанокомпозитов наночастиц золота ( $\lambda_{max} = 514$  нм), которые сохраняют в нанокомпозите свои размеры (6 нм) и не агрегируют.

Согласно полученным нами результатам, группы Ti-O-C interstitial, которые, как известно, могут формировать дополнительные энергетические состояния выше и ниже валентной зоны титаноксида [2, 6], присутствуют во всех полученных нами образцах. Наночастицы золота за счет контакта внутри пор с группами Ti-O-C interstitial, а также благодаря наличию полосы ППП (514 нм) могут поглощать кванты света,

**Таблица 3.** Значения  $\eta$ ,  $E_{\text{пз}}$ ,  $E_g$ ,  $E_{1/2}$  и  $\Delta E$  для электродов на основе наноструктур  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-}0,01\%\text{Au}$ 

№	Образец	$E_{1/2}$ , В	$\Delta E$ , В	$\eta$	$E_{\text{пз}}$ , В	$E_g$ , эВ
1	$\text{TiO}_2(100/500)$	-0,45	0,16	0,08	-0,24	3,04
1a	$\text{TiO}_2(100/500)\text{-}0,01\%\text{Au}$	-0,41	0,20	0,20	-0,25	3,05
2	$\text{TiO}_2(175/500)$	-0,65	0,16	0,09	-0,32	3,05
3	$\text{TiO}_2(100/500)$ (№ 1 + 2 мл $\text{H}_2\text{O}$ )	-0,35	0,15	0,10	-0,30	3,00
3a	$\text{TiO}_2(100/500)\text{-}0,01\%\text{Au}$ (№ 1 + 2 мл $\text{HCl}$ )	-0,32	0,20	0,17	-0,27	3,04

Условные обозначения:  $\eta$  – квантовый выход фотоэлектрохимического тока;  $E_{\text{пз}}$  – потенциал плоских зон;  $E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $E_{1/2}$  – потенциал полуволны электровосстановления кислорода и  $\Delta E$  – динамический диапазон потенциалов восстановления кислорода.

**Рис. 5.** Спектральные зависимости квантового выхода фототока для пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-}0,01\%\text{Au}$ . Номера образцов приведены согласно табл. 3.

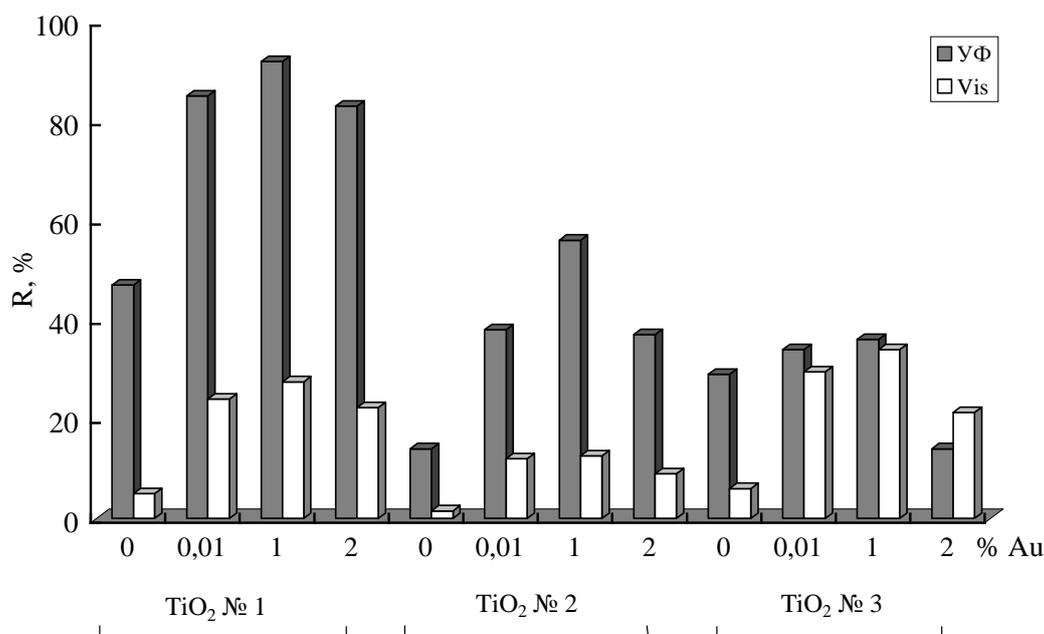
выступая в роли антенны, и возбуждать указанные выше дополнительные состояния и, таким образом, способны обеспечивать рост фоточувствительности и даже небольшое уменьшение ширины запрещенной зоны. При этом одной из причин роста фоточувствительности образцов может быть уменьшение влияния процессов рекомбинации. То есть можно предположить, что рост фоточувствительности наноконпозитов  $\text{TiO}_2\text{-}0,01\%\text{Au}$  (образцы № 1a и № 3a, табл. 3) по сравнению с остальными исследованными образцами (табл. 3, рис. 5) обусловлен синергией действия наночастиц золота и interstitial групп  $\text{Ti-O-C}$ , чему способствует развитая текстура этих образцов, которая улучшает диффузию и адсорбцию субстрата. В случае образца № 3a этот эффект больше проявляется за счет более тесного контакта групп  $\text{Ti-O-C}$  с наночастицами золота вследствие их вхождения внутрь мезопор.

Указанное предположение согласуется с рядом других полученных результатов. Так, наноконпозит № 1a, содержащий то же количество наночастиц золота, что и образец № 3a, но имеющий менее развитую текстуру (диаметр пор 4,8 нм, в которые наночастицы размером 6 нм физически не могут попасть), а содержание  $\text{Ti-O-C}$  групп в нем больше (табл. 2), характеризуется более низкой фоточувствительностью по сравнению с образцом № 3a.

Таким образом, более высокая фоточувствительность наноконпозитов титаноксида с золотом (образцы № 3a и № 1a) по сравнению с соответствующими исходными титаноксидами

(образцы № 3 и № 1) может быть обусловлена синергическим эффектом наночастиц золота и interstitial групп  $\text{Ti-O-C}$ . Это предположение согласуется с ранее полученными результатами, которые показали, что прямой контакт наночастиц  $\text{TiO}_2$  и плазмонных наночастиц Au обеспечивает прямой перенос электронов из металла в зону проводимости полупроводника [45–47], возможность реализации которого критически зависит от взаимного расположения зон полупроводника и уровня Ферми в наночастицах Au [2].

Было также показано, что улучшение фотокаталитической активности в  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  не меняется даже после добавления промежуточного слоя между  $\text{TiO}_2$  и плазмонными наночастицами Au [45]. Отсюда следует, если энергии электронных уровней совпадают, перенос электронов из наночастиц Au на  $\text{TiO}_2$  может происходить даже при энергиях ниже ширины запрещенной зоны [2]. В работе [48] был подтвержден опосредованный плазмонным перенос электронов из наночастиц Au в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ , а в результате исследования динамики разделения/рекомбинации зарядов в  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  было показано [49], что происходит именно индуцированный плазмонным переносом электрона на  $\text{TiO}_2$ . Согласно [2] «поверхностный плазмонный резонанс улучшает фотокаталитическую активность тремя различными путями: 1 – расширяя светопоглощение полупроводником в длинноволновую область; 2 – увеличивая рассеивание видимого света; 3 – фотостимулированным переходом



**Рис. 6.** Фотокаталитическая активность образцов диоксида титана и композитов  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  при облучении УФ и видимым светом при разложении метиленового голубого.

электронов от наночастиц металла в зону проводимости полупроводника». Как видно из полученных нами результатов для образцов № 1а и № 3а, по крайней мере, для последнего, реализуются все три указанных выше пути. Незначительные величины эффектов можно объяснить небольшим содержанием наночастиц золота (0,01% Au), поскольку мы пытались использовать минимальное количество наночастиц золота, так как известно [19], что избыточные наночастицы Au являются центрами рекомбинации пар электрон-дырка и приводят к экранированию поглощения света полупроводником [44].

Повышение фоточувствительности образцов  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  может быть также связано с наличием на поверхности наночастиц Au большого количества молекул стабилизирующего лиганда (гистидина), которые могут уменьшать рекомбинацию носителей заряда подобно тому, как это установлено в работе [50] для покрытых тонким слоем  $\text{SiO}_2$  наночастиц Au. Поскольку потенциал плоских зон исследованных образцов меняется не сильно, в противовес значительным изменениям величины квантового выхода фототока (табл. 3), это свидетельствует о влиянии наночастиц золота в основном на рекомбинационные процессы.

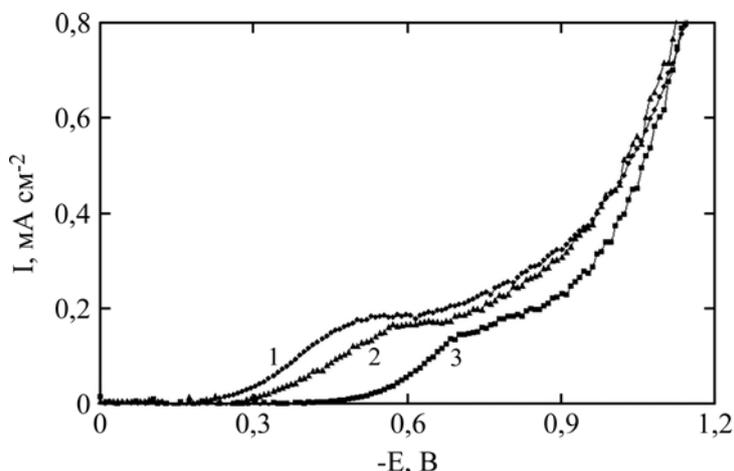
#### Фотокаталитическая активность

Как следует из рис. 6, фотокаталитическая активность исследованных образцов существенно отличалась при облучении как УФ, так и видимым светом. При облучении УФ светом образца № 1 ( $T_{\text{ст0}} = 100$  °C) конверсия за 60

минут ( $R_{60}$ , %) составляла 47% и значительно превышала конверсию (14%) для образца № 2 ( $T_{\text{ст0}} = 175$  °C), который согласно данным элементного анализа (табл. 2) и инфракрасных спектров (рис. 4) содержал существенно меньше углерода. Эта же тенденция сохраняется и для нанокompозитов  $\text{TiO}_2\text{-Au}$ , изготовленных на основе этих образцов. Зависимость фотокаталитической активности нанокompозитов  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  с ростом содержания в них золота сначала возрастала, а затем убывала, имея максимальное значение для образцов с содержанием золота 1%. При этом фотокаталитическая активность при облучении УФ светом образца № 1 и нанокompозитов на его основе существенно выше фотокаталитической активности образца № 3 и нанокompозитов на его основе. В то же время фотокаталитическая активность при облучении видимым светом, наоборот, выше для образца № 3 и соответствующих нанокompозитов на его основе (рис. 6). При этом одной из причин уменьшения фотокаталитической активности нанокompозитов  $\text{TiO}_2\text{-2% Au}$  (рис. 6) по сравнению с образцами с меньшим содержанием золота может быть также тот факт, что с ростом содержания наночастиц золота до 2% они становятся центрами рекомбинации фотогенерированных зарядов [2] и могут экранировать поверхность от воздействия света, что приводит к уменьшению фотокаталитической активности.

#### Электрокаталитические свойства $\text{TiO}_2$ наноструктур и $\text{TiO}_2\text{-0,01% Au}$ композитов

Электрокаталитические свойства  $\text{TiO}_2$  наноструктур и  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  композитов изучали в



**Рис. 7.** Вольт-амперные характеристики электровосстановления кислорода на электродах  $\text{TiO}_2$ : 1 – № 3; 2 – № 1; 3 – № 2. Номера образцов приведены согласно табл. 3.

процессе электровосстановления кислорода, лежащем в основе работы электрохимических сенсоров кислорода. Для использования в электрохимических сенсорах  $\text{O}_2$  важными характеристиками электродов являются потенциал электровосстановления кислорода (или потенциал полувольты тока восстановления ( $E_{1/2}$ ) на катодной поляризационной характеристике), а также ширина «электрохимического окна» ( $\Delta E$ ) (область потенциалов, при которых можно анализировать содержание кислорода в растворе). Значение  $E_{1/2}$  должно быть минимальным для исключения возможных побочных электрохимических реакций при измерении концентрации кислорода, а значение  $\Delta E$  – максимальным для достижения высокой чувствительности индикаторного электрода датчика и точности измерений. На поляризационных кривых процесса восстановления кислорода в физиологическом растворе  $\text{NaCl}$  при потенциалах  $-(0,35-1,2)$  В электродов с нанесенными пленками на основе наноструктур  $\text{TiO}_2$  и композитов  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  наблюдается одна волна тока (например, рис. 7) с четко выраженным предельным током, характерным для электродов на основе  $\text{TiO}_2$ , которая соответствует процессу электровосстановления кислорода [51]. При потенциалах  $E < -1,2$  В проявлялась реакция выделения водорода. Исследованные электроды отличались хорошей стабильностью при многократном циклировании потенциала, о чем свидетельствует постоянство их поляризационных характеристик уже после третьего цикла.

В физиологическом растворе  $\text{NaCl}$  реакция восстановления кислорода на исследованных электродах протекала при катодных потенциалах  $-(0,35-0,85)$  В отн. Х.С.Е.), динамический диапазон потенциалов восстановления кислорода составлял  $0,15-0,20$  В (табл. 3, рис. 7).

Электроды, изготовленные из образцов  $\text{TiO}_2$ , для которых использовали температуру сольво-

термальной обработки  $T = 100$  °С (табл. 3, образцы № 1 и № 3), проявляли более высокую каталитическую активность. Для этих образцов потенциал электровосстановления кислорода имел значения  $E_{1/2} = -0,35$  и  $E_{1/2} = -0,45$  В соответственно. Образцы, подвергшиеся СТО при  $T = 175$  °С (№ 2, (табл. 1, 3), а также  $\text{TiO}_2$  № 4 (табл. 1)), значение  $E_{1/2}$  которых не приведено в табл. 3, демонстрировали существенно более низкую электрокаталитическую активность ( $E_{1/2} = -0,65$  и  $-0,71$  В соответственно). Таким образом, электрокаталитическая активность образцов существенно зависела от условий золь-гель синтеза  $\text{TiO}_2$  и его сольвотермальной обработки, а также наличия монодисперсных наночастиц  $\text{Au}$ .

Электроды, изготовленные из нанокомпозитов с наночастицами золота, полученные на основе образцов № 1 и № 3, соответственно № 1а и № 3а (табл. 3), демонстрировали более высокую электрокаталитическую активность в процессе восстановления кислорода по сравнению с такими же базовыми образцами титаноксида. Потенциал полувольты  $E_{1/2}$  восстановления  $\text{O}_2$  сдвигался в анодную область от  $-0,45$  до  $-0,41$  В для образца № 1а по сравнению с образцом № 1 и от  $-0,35$  до  $-0,31$  В для образца № 3а по сравнению с образцом № 3 при одновременном росте ширины «электрохимического окна»  $\Delta E$  для этих пар образцов – соответственно от  $0,16$  до  $0,20$  В и от  $0,15$  до  $0,20$  В. Итак, модифицирование электродов на основе пленок  $\text{TiO}_2$  наночастицами  $\text{Au}$  не только уменьшает перенапряжение электровосстановления кислорода, но и расширяет область потенциалов, при которых возможно определение концентрации растворенного кислорода.

Исследованные электроды отличались хорошей стабильностью при многократном циклировании потенциала.

## ВЫВОДЫ

Варьированием условий золь-гель синтеза и температуры постсинтетической сольво-термальной обработки получены TiO<sub>2</sub> наноструктуры, в состав которых входят углерод, а также нанокompозиты TiO<sub>2</sub>-0,01% Au на их основе с наночастицами золота. Пленки на титановых электродах были фоточувствительными в диапазоне длин волн 250–412 нм, а величина квантового выхода для них составляла  $\eta = 0,08-0,20$  при практически неизменной ширине запрещенной зоны  $E_g$  (3,04–3,05) эВ, которая была ниже, чем обычно для анатаза (3,20 эВ). Величина потенциала восстановления кислорода ( $E_{1/2} = -(0,32-0,45)$  В), достаточно широкий динамический диапазон потенциалов ( $\Delta E = 0,15-0,20$  В) и наличие четко выраженного предельного тока, хорошая стабильность при многократном циклировании потенциала позволяют рассматривать их как перспективные электродные материалы электрохимических сенсоров для определения содержания кислорода в водных средах.

Наличие в аморфной фазе групп ольной и карбоксилатной природы, которые способны выступать как мостики между ней и поверхностью кристаллов анатаза, является основным фактором, влияющим на фоточувствительность TiO<sub>2</sub> наноструктур к видимому свету, и отвечает за уменьшение ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым анатазом и увеличение их фотоактивности в процессе разложения метиленового голубого. Более высокая фоточувствительность композитов TiO<sub>2</sub>-0,01%Au по сравнению с соответствующими исходными титаноксидами может быть обусловлена синергическим эффектом наночастиц золота и interstitial Ti-O-C групп.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Chen, X., Mao, S.S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, p. 2891.
- Etacheri, V., Valentin, C.D., Schneider, J., Bahnemann, D., et al., Visible-Light Activation of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments, *J. Photochem. Photobiol. C.*, 2015, vol. 25, p. 1.
- Nicholas, M.P., Nolan, T., Pillai, S.C., Seery, M.K., et al., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl Catal B.* 2012, vol. 125, p. 331.
- Nakata, K., Fujishima, A., TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C.*, 2012, vol. 13, p. 169.
- Kumar, S.G., Devi, L.G., Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics, *J. Phys. Chem. A.*, 2011, vol. 115, p. 13211.
- Islam, S.Z., Nagpure, S., Kim, D.Y., Rankin, S.E., Synthesis and Catalytic Applications of Non-Metal Doped Mesoporous Titania, *Inorganics*, 2017, vol. 5, p. 1.
- Fröschl, T., Hörmann, U., Kubiak, P., Kucéřová, G., et al., High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, p. 5313.
- Akpan, G., Hameed, B.H., The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Appl. Catal. A.*, 2010, vol. 375, p. 1.
- Kumar, A., Pandey, G., Different Methods Used for the Synthesis of TiO<sub>2</sub> Based Nanomaterials: A Review, *Am. J. of Nano Research and Applications.* 2018, vol. 6, p. 1.
- Tian, H., Ma, J., Li, K., Li, J., Hydrothermal synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange, *Ceram. Int.*, 2009, vol. 35, p. 1289.
- Tseng, T.K., Lin, Y.S., Chen, Y.J., and Chu, H., A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal, *Int. J. Mol. Sci.*, 2010, vol. 11, no. 6, p. 2336.
- Zhang, W., Zou, L., Lewis, R., Dionysio, D., A Review of Visible-Light Sensitive TiO<sub>2</sub> Synthesis via Sol-Gel N-Doping for the Degradation of Dissolved Organic Compounds in Wastewater Treatment, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, 2014, vol. 2, p. 28.
- Mital, G.S., Manoj, T., A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chinese Sci. Bull.*, 2011, vol. 56, p. 1639.
- Huang, F., Yan, A., and Zhao, H., Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, *In book: Semiconductor Photocatalysis – Materials, Mechanisms and Applications*, 2016, 2, p. 31.
- Valentin, C.D., Pacchioni, G., Trends in non-metal doping of anatase TiO<sub>2</sub>: B, C, N and F., *Catal. Today*, 2013, vol. 206, p. 12.
- Seery, M.K., George, R., Floris, P., Pillai, S.C., Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2007, vol. 189, p. 258.
- Rahulan, K.M., Ganesan, S., Aruna, P., Synthesis and optical limiting studies of Au-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011, vol. 2, p. 25012.
- Taing, J., Cheng, M.H., Hemminger, J.C., Photodeposition of Ag or Pt onto TiO<sub>2</sub> nanoparticles

- decorated on step edges of HOPG, *ACS Nano.*, 2011, vol. 5, p. 6325.
19. Sakthivel, S., Shankar, M.V., Palanichamy, M., Arabindoo, B., et al., Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst, *Water Res.*, 2004, vol. 38, p. 3001.
  20. Muruganandham, M., Swaminathan, M., Solar Photocatalytic Degradation of a Reactive Azo Dye in TiO<sub>2</sub>-Suspension, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 2004, vol. 81, p. 439.
  21. Awazu, K., Fujimaki, M., Rockstuhl, C., Tominaga, J., et al., A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, p. 1676.
  22. Atwater, H.A., Polman, A., Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nat. Mater.*, 2010, vol. 9, p. 205.
  23. Standridge, S.D., Schatz, G.C., Hupp, J.T., Distance dependence of plasmon-enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, p. 8407.
  24. Takai, A., Kamat, P.V., Capture Store and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons across TiO<sub>2</sub>-Silver Interface, *ACS Nano.*, 2011, vol. 5, p. 7369.
  25. Bamwenda, G.R., Tsubota, S., Nakamura, T., Haruta, M., Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au/TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1995, vol. 89, p. 177.
  26. Phan, T.L., Zhang, P., Tran, H.D., Yu, S.C., Electron Spin Resonance Study of Mn-doped Metal Oxides Annealed at Different Temperatures, *J. Korean Phys. Soc.*, 2010, vol. 57, p. 1270.
  27. Wang, L., Clavero, C., Huba, Z., Carroll, K.J., et al., Plasmonics and Enhanced Magneto-Optics in Core-Shell Co-Ag Nanoparticles, *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, p. 1237.
  28. Chang-Dong Feng, *Amperometric sensor for low level dissolved oxygen with self-depleting sensor design*, USA Patent 6602401 B1, 2003.
  29. Vorobets, V.S., Korduban, A.M., Kolbasov, G.Ya., Blinkova, L.V., et al., Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> films obtained by electrical explosion, *Theor. Exp. Chem.*, 2012, vol. 48, p. 38.
  30. Smirnova, N., Vorobets, V., Linnik, O., Manuilov, E., et al., Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO<sub>2</sub> films modified with silver and gold nanoparticles, *Surf. Interface Anal.*, 2010, vol. 6–7, p. 1205.
  31. Ermokhina, N.I., Nevinskiy, V.A., Manorik, P.A., Ilyin, V.G., et al., Synthesis and characterization of thermally stable large-pore mesoporous nanocrystalline anatase, *J. Solid State Chem.*, 2013, vol. 200, p. 90.
  32. Periyat, P., Pillai, S.C., McCormack, D.E., Colreavy, J., et al., Improved High-Temperature Stability and Sun-Light-Driven Photocatalytic Activity of Sulfur-Doped Anatase TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C.*, 2008, vol. 112, p. 7644.
  33. Tauc, J., Grigorovi, R., Vancu, A., Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Stat. Sol.*, 1966, vol. 15, p. 627.
  34. Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C., Sol-gel synthesis and characterization of titanium oxo-acetate polymers, *Mat. Res. Bull.*, 1990, vol. 25, p. 1519.
  35. Larbot, A., Laaziz, I., Marignan, J., Quinson, J.F., Porous texture of a titanium oxide gel: evolution as a function of medium used, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, vol. 147–148, p. 157.
  36. Hu, G., Ma, D., Cheng, M., Liu, L., et al., Direct synthesis of uniform hollow carbon spheres by a self-assembly template approach, *Chem. Commun.*, 2002, vol. 8, no. 17, p. 1948.
  37. Reyes-Coronado, D., Rodriguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M.E., Cab, C., et al., Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, 145605 (10 p).
  38. Doeuff, S., Dromzee, Y., Taulelle, F., Sanchez, C., Synthesis and Solid- and Liquid-State Characterization of a Hexameric Cluster of Titanium (IV): Ti<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>6</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, *Inorg. Chem.*, 1989, vol. 28, p. 4439.
  39. Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4<sup>th</sup> ed., New York: Wiley, 1986.
  40. Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C., Livage, J., Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid, *J Non-Cryst Solids.*, 1987, vol. 89, p. 206.
  41. Thiele, K.H., Panse, M., Beiträge zur Chemie der Alkylverbindungen von Übergangsmetallen. XXVII. Darstellung von Titanacetaten aus Tetramethyl- und Tetrabenzyltitan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1978, vol. 441, p. 23.
  42. Bagheri, S., Shameli, K., Abd Hamid, Sh.B., Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method, *J. Chem.*, 2013, vol. 2013, article ID 848205. [doi.org/10.1155/2013/848205](https://doi.org/10.1155/2013/848205)
  43. Nakamura, R., Imanishi, A., Murakoshi, K., Nakato, Y., In Situ FTIR Studies of Primary Intermediates of Photocatalytic Reactions on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films in Contact with Aqueous Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 7443.
  44. Smirnova, N., Petrik, I., Vorobets, V., Kolbasov, G., et al., Sol-gel Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Modified with Transition Metal Ions, *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, vol. 12, p. 239.
  45. Cushing, S.K., Li, J., Meng, F., Senty, T.R., et al., Photocatalytic activity enhanced by plasmonic resonant energy transfer from metal to semiconductor, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 15033.

46. Hu, C., Peng, T., Hu, X., Nie, Y., et al., Plasmon-Induced Photodegradation of Toxic Pollutants with Ag–AgI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under Visible-Light Irradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, p. 857.
47. Christopher, P., Ingram, D.B., Linic, S., Enhancing Photochemical Activity of Semiconductor Nanoparticles with Optically Active Ag Nanostructures: Photochemistry Mediated by Ag Surface Plasmons, *J. Phys. Chem. C.*, 2010, vol. 114, p. 9173.
48. Shi, X., Ueno, K., Takabayashi, N., Misawa, H., Plasmon-Enhanced Photocurrent Generation and Water Oxidation with a Gold Nanoisland-Loaded Titanium Dioxide Photoelectrode, *J. Phys. Chem. C.*, 2013, vol. 117, p. 2494.
49. Furube, A., Du, L., Hara, K., Katoh, R., et al., Ultrafast Plasmon-Induced Electron Transfer from Gold Nanodots into TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, vol. 129, p. 14852.
50. Brown, M.D., Suteewong, T., Kumar, R.S.S., D’Innocenzo V., et al., Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator nanoparticles, *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, p. 438.
51. Delahay, P., A Polarographic Method for the Indirect Determination of Polarization Curves for Oxygen Reduction on Various Metals: II. Application to Nine Common Metals, *J. Electrochem. Soc.*, 1950, vol. 97, p. 205.

## Summary

Carbon-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> nanostructures and TiO<sub>2</sub>-Au nanocomposites with stabilized Au nanoparticles have been synthesized by the sol-gel template method and characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopies, Fourier-transform infrared spectroscopy, N<sub>2</sub> adsorption/desorption, ultraviolet-visible spectroscopy, and photoelectrochemical current spectroscopy. The synthesis hydrothermal treatment conditions affected the particle size, electronic structure, morphology, phase, and chemical compositions, as well as the texture of the synthesized materials. The TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Au based electrodes were light-sensitive in a wavelength range of 250–412 nm and were distinguished by a high catalytic activity during oxygen electroreduction. The presence of -ol and carboxylate groups in the amorphous phase is the main factor affecting the photosensitivity of TiO<sub>2</sub> nanostructures to visible light and an increase in their photoactivity during the decomposition of methylene blue upon irradiation with ultraviolet and visible light relative to pure anatase. The higher photosensitivity and photoactivity of TiO<sub>2</sub>-Au nanocomposites compared with those of the corresponding starting TiO<sub>2</sub> is due to the synergistic effect of Au nanoparticles and interstitial Ti-O-C groups, which depends on the Au nanoparticle content of the composite and on the mesopore size.

*Keywords:* mesoporous TiO<sub>2</sub> nanostructures, nanocomposites, gold nanoparticles, photoelectrochemical, photocatalytic properties