

УДК 544.63+54-12;16;44 + 546.59

Е. А. ОВОДОК¹, М. И. ИВАНОВСКАЯ¹, С. К. ПОЗНЯК¹,
А. М. МАЛЫТАНОВА¹, Д. А. КОТИКОВ²,
С. В. ВОЙТЕХОВИЧ¹, Т. В. ГАЕВСКАЯ¹, Н. ШАРНАГЛ³

СОСТОЯНИЕ ЗОЛОТА В НАНОКОМПОЗИТАХ Au/TiO₂ И ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

¹НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³Центр материаловедения и исследования побережья им. Гельмгольца,
Геестхахт, Германия

Исследованы структурные особенности и электрохимические свойства тонких пленок Au/TiO₂ с введенными на стадии получения золь наночастицами (НЧ) Au. С использованием разных методик получены НЧ Au в матрице диоксида титана со средними размерами до 5 нм и неодинаковым химическим состоянием поверхности (Au⁰, Au⁺, Au⁻). Установлено модифицирующее влияние стабилизаторов золь золота на состояние поверхности TiO₂. Определено влияние размера частиц и химического состояния золота на электрокаталитические свойства пленок Au/TiO₂ в реакции восстановления кислорода (РВК). Выявлено, что частицы Au с размерами 1,9–4,5 нм в матрице диоксида титана эффективно катализируют протекание РВК в щелочном растворе, снижая перенапряжение этого процесса на 100–200 мВ. В случае образца Au/TiO₂ ($d_{Au} = 1,9 \pm 0,2$ нм) с избыточным отрицательным зарядом на частицах золота наблюдается появление дополнительной волны тока восстановления кислорода в области более положительных потенциалов.

The structural features and electrochemical properties of Au/TiO₂ films with the gold introduced in a form of nanoparticles at the stage of the sol preparation have been studied. Several methods have been applied to prepare Au nanoparticles in TiO₂ matrix. They made it possible to obtain gold particles with an average size less than 5 nm in which gold is in various chemical states such as Au⁰, Au⁺, Au⁻. A modifying effect of Au sol stabilizers on the state of TiO₂ surface has been revealed. The influence of grain size and state of gold on the electric-catalytic features of Au-doped titan dioxide films (Au/TiO₂) in the reaction of oxygen reduction was studied. It was found that gold particles 1.9–4.5 nm in size being distributed in TiO₂ matrix were effective catalysts of the oxygen reduction in alkali solution due to a decrease of the overvoltage of this process by 100–200 mV. In case of Au/TiO₂ ($d_{Au} = 1.9 \pm 0.2$ nm) sample with a negative extra charge on Au particles, an additional wave of oxygen reduction current is observed on the voltammograms measured at the potentials shifted towards positive values.

Ключевые слова: диоксид титана; наночастицы золота; электрокатализ; восстановление кислорода; РФЭС; ИК-спектроскопия.

Keywords: titanium dioxide; gold nanoparticles; electrocatalysis; oxygen reduction; XPS; IR spectroscopy.

Пленки и порошки диоксида титана с закрепленными на них НЧ благородных металлов перспективны для использования в качестве катализаторов различных типов химических реакций и электрохимических процессов. Чаще всего изучают каталитическую активность композитов Au/TiO₂ в реакциях окисления СО и электрохимического восстановления кислорода [1–3]. Как показано в многочисленных исследованиях, адсорбционно-каталитические и электрокаталитические свойства материалов на основе оксидов металлов, содержащих частицы золота, зависят от размеров этих частиц и характера их взаимодействия с оксидным носителем [4–8]. Однако, в связи с тем, что взаимодействие в системе Au/оксид зависит от условий получения материала и природы носителя, невозможно на основании имеющихся данных сделать однозначный вывод о том, какой размер частиц Au является оптимальным для достижения высокой каталитической активности в том или ином процессе [7]. Специфическое взаимодействие между золотом и носителем может как повышать, так и понижать активность частиц золота в композите Au/оксид [7, 8].

Данные о размерах частиц золота, нанесенных на TiO₂, которые проявляют наибольшую активность в электрокаталитическом процессе восстановления кислорода, довольно противоречивы. Так, в работе [9] рассмотрено влияние размера НЧ Au в диапазоне 1,4–4,5 нм, нанесенных на подложки из диоксида титана, на активность золота в РВК и обнаружено снижение активности с уменьшением размера частиц. Авторы работы [10], наоборот, отмечают, что активность НЧ золота на углеродном носителе повышается в 2,5 раза при уменьшении размеров частиц от 7 до 3 нм. В работе [11] в процессе изучения электрокаталитической активности НЧ Au диаметром 3, 6 и 8 нм на углеродной подложке в реакции восстановления кислорода в щелочной среде выявлено, что наиболее активны частицы размером 8 нм. В работе [12] показано снижение активности в РВК с увеличением размера частиц от 5 до 30 нм. В то же время авторы работы [13] не обнаружили существенной разницы в эффективности электровосстановления кислорода, катализируемого частицами золота с размерами, варьируемыми в широком диапазоне от 2,7 до 42,5 нм.

В работе [14] изучали электрокаталитическую активность в РВК композита Au – нанотрубки TiO₂, в котором размеры частиц золота составляли 5, 15 или 25 нм. Авторами показано, что с наименьшим перенапряжением электровосстановление кислорода протекает на пленках Au/TiO₂ со средним размером частиц золота 5 нм.

Противоречивость имеющихся данных о влиянии размера НЧ золота на их каталитическую активность может быть обусловлена отсутствием анализа того, что не только размер, но и химическое состояние наночастиц, зависящее от характера взаимодействия с подложкой диоксида титана, влияет на эту активность.

Из существующей информации можно заключить, что заслуживают изучения композиты Au/TiO₂ с размером частиц Au около 5 нм, так как по данным многих исследователей электронные свойства наночастиц золота существенно

отличаются от свойств массивного металла, что особенно заметно при размерах частиц в интервале 2–5 нм. В случае частиц Au до 5 нм наблюдается наиболее сильное взаимодействие между Au и TiO₂ [5–8].

Цель работы – получение пленок Au/TiO₂ с размером частиц Au не более 5 нм и установление характера влияния размера и химического состояния золота на электрокаталитические свойства пленок диоксида титана в реакции восстановления кислорода в щелочной среде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реактивы. Для получения образцов использовали следующие реактивы: TiCl₄ (AlfaAesar, 99,6 %), HAuCl₄ (hydrate, SigmaAldrich, 99,995 %).

Методики синтеза золей. Золь TiO₂ · nH₂O с концентрацией 65 г/дм³ готовили по методике, подробно описанной в [15]. К раствору TiCl₄ в 0,65 М растворе соляной кислоты по каплям при постоянном перемешивании добавляли раствор аммиака (12 %) до достижения pH 5. Полученную суспензию гидратированного диоксида титана (TiO₂ · nH₂O) промывали дистиллированной водой до удаления хлорид-ионов методом центрифугирования. Затем к осадку добавляли небольшое количество концентрированной HNO₃ (65 %), которую использовали в качестве стабилизатора золя, и суспензию обрабатывали ультразвуком (частота 22 кГц) до получения прозрачного, опалесцирующего золя.

Использованы разные методики синтеза и введения НЧ золота, позволяющие варьировать размер частиц и обеспечивающие различный характер их взаимодействия с оксидным носителем TiO₂.

Для получения растворов коллоидного золота применяли методики получения наночастиц Au из раствора HAuCl₄ восстановлением борогидридом натрия в присутствии стабилизаторов, таких как цитрат-ионы [14] или 5-(2-меркаптоэтил)тетразол [16]. Средний диаметр частиц золота в коллоидных растворах составлял $1,9 \pm 0,1$ нм при стабилизации 5-(2-меркаптоэтил)тетразолом и $4,5 \pm 0,5$ нм при стабилизации цитрат-ионами.

Совместные золи TiO₂ · nH₂O + НЧ Au готовили смешиванием индивидуальных золей TiO₂ · nH₂O и Au (стабилизированы цитрат-ионами), золей TiO₂ · nH₂O и Au (стабилизированы 5-(2-меркаптоэтил)тетразолом), а также золя TiO₂ · nH₂O и раствора HAuCl₄ таким образом, чтобы содержание золота в конечном композите TiO₂/Au составляло 0,5, 1,0 и 2,0 масс. %.

При получении порошкообразных образцов золи TiO₂ · nH₂O, TiO₂ · nH₂O–Au сушили при 50 °С, а затем прогревали при 400 °С в течение часа.

Получение тонкопленочных образцов. Тонкопленочные образцы TiO₂ и Au/TiO₂ на стеклянных и FTO-подложках (пленка диоксида олова, легированного фтором, на стекле) получали методом нанесения золя TiO₂ · nH₂O и совместных золей TiO₂ · nH₂O–Au на вращающуюся подложку. Для получения качественных пленок процедуру нанесения золя на подложку повторяли 5 раз, после каждого этапа нанесения подложку прогревали при 100 °С. Полученные

тонкопленочные образцы прокаливали при 400 °С в течение часа. Выбранные методики позволяют получать на поверхности и в объеме пленок диоксида титана частицы золота с размерами менее 5 нм. При термической обработке образцов протекает дегидратация гидрозоля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и кристаллизация диоксида титана. Наличие в золе добавок, стабилизирующих коллоидные частицы золота, способствует сохранению исходных размеров частиц золота.

При введении HAuCl_4 в золь $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формирование частиц золота происходит при термическом разложении хлорида золота. Совместное формирование фаз TiO_2 и Au в данном случае может способствовать сильному взаимодействию между компонентами на границе Au/ TiO_2 . Этот фактор необходим для эффективного переноса заряда через границу Au/ TiO_2 , что важно для протекания электрокатализа.

Средний размер частиц золота в полученных образцах указан в табл. 1. В образце 4 частицы Au не обнаруживаются методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Размер частиц Au в этом образце оценили косвенно с использованием оптической спектроскопии.

Таблица 1

Исследованные образцы и их краткая характеристика

Номер образца	Состав образца	d_{Au} , нм	Методика введения Au	Стабилизатор частиц Au
1	TiO_2	—	—	—
2	TiO_2 , НЧ Au	$4,5 \pm 0,3$	Au коллоидное	Цитрат-ионы
3	TiO_2 , НЧ Au	$1,9 \pm 0,2$	Au коллоидное	5-(2-меркаптоэтил)тетразол
4	TiO_2 , НЧ Au	менее 2*	HAuCl_4 раствор	Золь $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

*Предполагаемый размер на основании оптической спектроскопии.

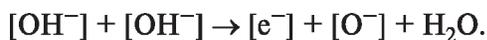
Исследование структуры и электрокаталитической активности. Химическое состояние Au, размер частиц золота и характер взаимодействия между компонентами на границе TiO_2/Au исследовали методами рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии, ПЭМ, ИК- и оптической спектроскопии. РФЭ-спектры записывали на приборе KRATOS AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical, Manchester, United Kingdom) с использованием K_α -излучения алюминиевого анода при напряжении 15 кВ (225 Вт). Морфологические особенности образцов исследовали на ПЭМ LEO-903. Исследование образцов методом ИК-спектроскопии проводили на спектрометре AVATAR-330 (Thermo Nicolet) в области 400–4000 cm^{-1} методом диффузного отражения. Оптические спектры регистрировали на UV-Vis спектрофотометре SHIMADZU UV 2550.

Электрокаталитическую активность пленок TiO_2 и Au/ TiO_2 в реакции восстановления кислорода исследовали методом циклической вольтамперометрии

на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT 302N (Голландия). Измерения проводили в насыщенном кислородом 0,1 М растворе КОН в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке, в которой в качестве электрода сравнения использовали ртутно-оксидный (Hg/HgO) электрод, заполненный 1 М раствором КОН (все потенциалы в работе приведены относительно данного электрода сравнения), а платиновая фольга служила в качестве вспомогательного электрода. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. В РФЭ-спектре образца 1 регистрируется одиночный, достаточно узкий пик Ti 2p_{3/2} с максимумом при энергии связи (ЭС, E_{св}), равной 458,8 эВ. Этот пик достаточно узкий, его полная ширина на половине высоты (ПШПВ) составляет 1 эВ. Он относится к состоянию титана(IV) в TiO₂. Асимметричной формы пик O 1s разделен на два с E_{св} 530,2 эВ (84 %) и 531,8 эВ (16 %). Первый относится к кислороду в решетке TiO₂, второй с наибольшей вероятностью является атрибутом кислорода гидроксильных групп. Отношение O/Ti = 1,96, меньше стехиометрического состава TiO₂. Это может быть подтверждением наличия OH-групп на поверхности пленок и кислородных вакансий. Золь-гель методика синтеза оксидов многовалентных металлов, как правило, способствует стабилизации на его поверхности кислородных вакансий и центров типа O⁻, последние представляют собой низко координированный кислород на поверхности оксидов. Такие атомы кислорода с нескомпенсированными связями могут появляться при дегидратации TiO₂ · nH₂O [17]:



Пики Au 3d в спектрах образцов 2–4 имеют малую интенсивность и большую ширину: ПШПВ Au 3d_{5/2} ~ 5,6 эВ в образце 3 и ПШПВ Au 3d_{5/2} ~ 6,9 эВ в образце 4. Более информативными являются спектры Au 4f (рис. 1). Они уже, интенсивнее и разделяются на две составляющие в спектрах образцов 3 и 4.

Судя по спектру Au 4f (рис. 1, а), в образце 2 присутствует золото только в степени окисления 0. Спектры образцов 3 и 4 свидетельствуют о наличии в каждом из них золота в двух разных состояниях. При этом в образце 3 ЭС одного из состояний Au меньше, а в образце 4 – больше, чем ЭС в металле (рис. 1, б, в). Величины ЭС Au 4f и количественное соотношение золота в этих состояниях указаны в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение данных РФЭ-спектров Au 4f в образцах Au/TiO₂

Образец	d _{Au} , нм	E _{св} Au 4f _{7/2} , эВ	Ат. %	E _{св} Au 4f _{5/2} , эВ	O : Ti, в ат. %	Состояние золота
№ 2, TiO ₂ + НЧ Au-(цитрат)	4,5 ± 0,3	83,85	100	86,7	2,40	Au ⁰

Окончание табл. 2

Образец	$d_{\text{Au, ИМ}}$	$E_{\text{св Au } 4f_{7/2}}$, eV	Ат. %	$E_{\text{св Au } 4f_{5/2}}$, eV	О : Ti, в ат. %	Состояние золота
№ 3, TiO ₂ + НЧ Au-(5-(2-меркапто- этил)тетразол)	1,9 ± 0,2	82,9 83,9	54 45	86,5 87,3	2,14	Au ^{δ-} (Au←Ti) Au ⁰
№ 4, TiO ₂ + HAuCl ₄	Менее 2 нм	83,9 87,2	68 32	87,0 90,2	1,96	Au ⁰ Au ³⁺ (Au ³⁺ -O-Ti)

По данным РФЭС в образце 4 золото находится как в нулевой степени окисления, так и в окисленном состоянии (см. рис. 1, *в* и табл. 2). Золото в этот образец введено в виде ионов AuCl₄⁻, а не в коллоидном состоянии. При прогревании образца одновременно происходят дегидратация и кристаллизация фазы оксида титана, а также термическое превращение Au³⁺ → Au⁰, что способствует сильно выраженному взаимному влиянию компонентов на электронное и валентное состояние друг друга. Эти процессы могут обуславливать наличие золота в окисленном состоянии (Au³⁺). Величина положительного сдвига энергии связи Au 4f_{7/2} составляет около 3 эВ относительно Au⁰, что означает наличие, предположительно, Au³⁺ (см. табл. 2). Следует отметить, что пики Au 4f_{7/2} и Au 4f_{5/2} в образце 4 очень широкие, особенно пик окисленного состояния (ПШПВ = 4,5 эВ). Учитывая большую ширину этого пика, нельзя исключить наличие золота в степени окисления +1.

В Au 4f РФЭС-спектре образца 3 наряду с Au⁰ фиксируется состояние золота с избыточным отрицательным зарядом (см. рис. 1 и табл. 2). Отрицательный химический сдвиг ЭС Au 4f электронов, наблюдаемый в случае образца 3, как правило, свидетельствует о появлении на частицах Au избыточной электронной плотности, что может быть связано с ее переносом от оксидного носителя к поверхности частиц золота: Au^{δ-} ← Ti^{δ+}TiO_{2-x}. Однако отрицательный химический сдвиг в РФЭС-спектрах Au 4f не всегда означает перенос электронной плотности на атомы золота (Au^{δ-}) от соседних атомов оксидного носителя. Согласно [18] он может быть вызван квантоворазмерным эффектом, который характеризуется повышенной заселенностью *p*-АО по сравнению с конфигурацией $d^{10}s^1p^0$. В кластерах Au может иметь место частичный переход электронной плотности с *d*-орбитали на *p*-орбиталь: $[d^{10}s^1] \rightarrow [d^{\delta}s^1p^2]$, что вызывает изменение энергии связи электронов в кластерах относительно металлического золота. Изменение состояния *d*-орбиталей Au с понижением на них электронной плотности может способствовать росту активности кластеров Au в адсорбции молекул и катализе реакций, протекающих с их участием. В [6] отмечается, что даже небольшой перенос электронной плотности может вызвать изменение в состоянии связей Au–Au, изменение расстояний и симметрии *d*-орбиталей, что скажется на характере адсорбции кислорода.

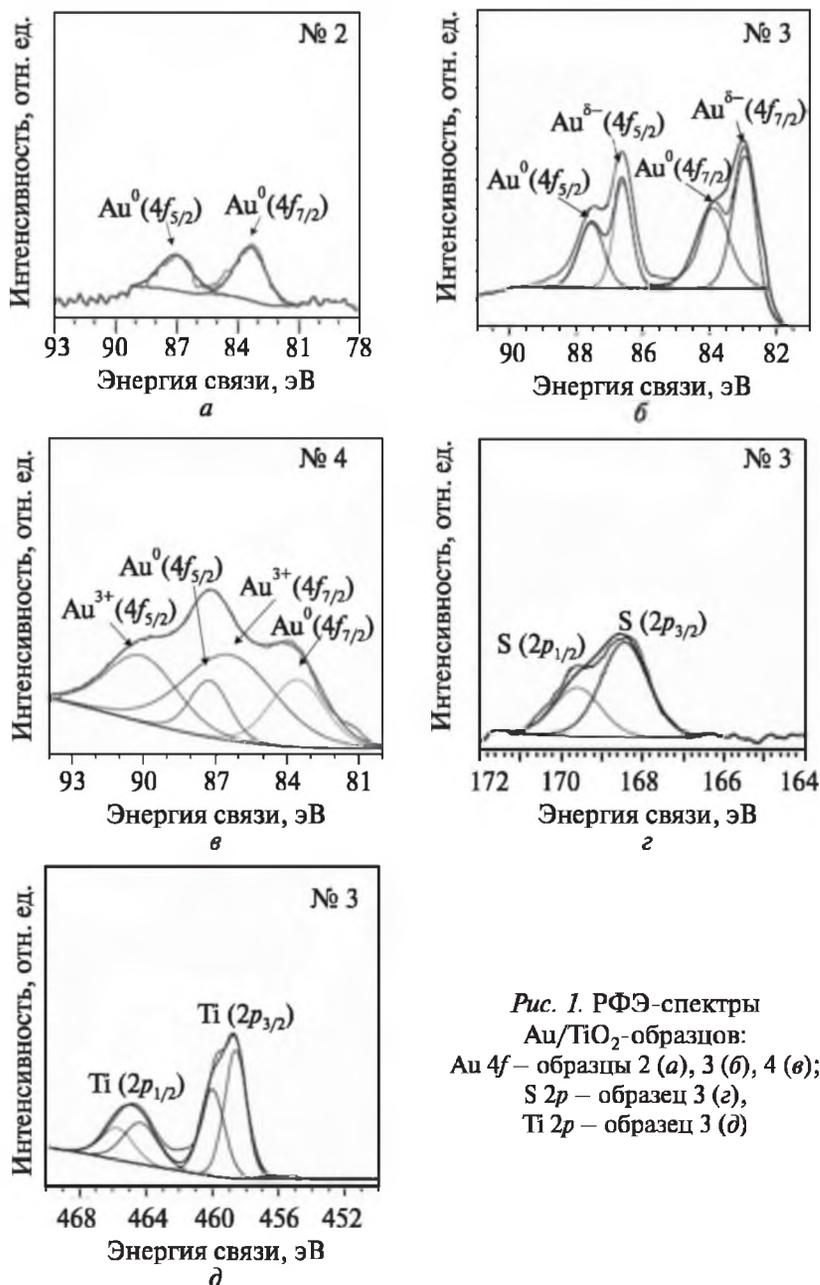


Рис. 1. РФЭ-спектры Au/TiO₂-образцов:
Au 4f – образцы 2 (а), 3 (б), 4 (в);
S 2p – образец 3 (г),
Ti 2p – образец 3 (д)

В образце 3 содержание Au^{δ-} составляет чуть более половины поверхностных атомов золота. Этот факт независимо от механизма возникновения избыточной электронной плотности на частицах золота в образце 3 свидетельствует о существенном изменении энергетического состояния орбиталей атомов золота.

Следует отметить, что в образцах Au/TiO₂ 2–4 фаза золота рентгенографически не обнаруживается. Вероятно, это обусловлено малым количеством Au относительно TiO₂ (0,5 масс. %). В оптическом спектре образца 2 максимум пика поверхностного плазмонного резонанса (ППР) золота наблюдается при 514 нм. В оптических спектрах пленок образцов 3 и 4 имеется малоинтенсивный и широкий пик ППР в интервале 500–600 нм. Такая форма пика ППР подтверждает высокую дисперсность частиц золота, их размер может быть менее 2 нм. В случае наночастиц золота установлена зависимость интенсивности ППР от размера частиц [5, 19].

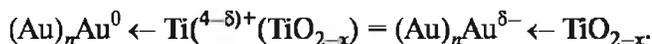
В РФЭ-спектре образца 3 пик Ti 2p_{3/2} имеет асимметричную форму, в нем наряду с состоянием Ti(IV) в TiO₂ (458,8 эВ) можно выделить состояние с большей энергией связи Ti 2p_{3/2} = 459,8 эВ (около 30 %) (см. рис. 1, д). Такая величина ЭС Ti 2p_{3/2}-уровня может соответствовать более высокой степени окисления атомов титана, чем в диоксиде титана. Поскольку для стабилизации частиц золота в этом образце использовали S-содержащее вещество (5-(2-меркаптоэтил)тетразол), то можно ожидать наличие Ti–O–SO_x групп на поверхности диоксида титана.

О присутствии серы в образце 3 свидетельствует РФЭ-спектр (см. рис. 1, з). Предположение о наличии Ti–O–SO_x групп в этом образце подтверждается фактом существенно большего содержания в нем кислорода с повышенной энергией связи O 1s 531,9 эВ (до 80 %) по сравнению с ЭС 530,0 эВ (20 %). В то же время в образце 1 (TiO₂) содержание кислорода с ЭС O 1s 531,9 эВ составляет лишь 16 %. В образце 3 также увеличена общая доля кислорода: соотношение O : Ti = 2,14.

Анализ формы спектра S 2p образца 3 также позволяет сделать вывод о присутствии Ti–O–SO_x групп. В спектре имеется пик неразрешенных линий S 2p_{3/2} и S 2p_{1/2} с максимумом ЭС 168,4 эВ (см. рис. 1, з). Существует хорошая корреляция между энергией связи и зарядом в случае многочисленных соединений серы [20]. Согласно справочным данным [20, 21] ЭС 168,4 эВ электронов S 2p-уровня может быть атрибутом ионов SO₃²⁻, а также –SO₂CH₃ и других более сложных образований, например (H₂C)₂SO⁻. В таких структурах энергия связи уровня O 1s имеет значение 532–533 эВ, а эффективный заряд на атомах серы, согласно расчетам, составляет +(1,0–1,10) [20]. Подобные структуры возникают в образце 3 при деструкции и окислении стабилизатора – 5-(2-меркаптоэтил)тетразола в процессе прогрева. Образующиеся при этом фрагменты способны адсорбироваться на поверхности диоксида титана и участвовать в закреплении частиц золота на TiO₂.

По данным термического анализа, представленным в [16], из золя «Au_n + 5-(2-меркаптоэтил)тетразол» при прогреве до 400 °C выделяются фрагменты –CN₄ и –CH₃. Удаление фрагментов –C₂H₅ и –S начинается выше 500 °C и завершается при 600 °C. Эти литературные данные подтверждают наше предположение о наличии C-, S-содержащих продуктов в образце 3 и о формировании нестехиометрической структуры TiO_{2-x}. Между таким диокси-

дом титана и высокодисперсными частицами золота, освобождающимися от тиозольной оболочки, может наблюдаться сильное взаимодействие с переносом электронной плотности на наночастицы золота:



Инфракрасная спектроскопия. По данным рентгено-фазового анализа диоксид титана (образец 1), полученный прокаливанием при 400 °С, имеет кристаллическую структуру анатаза [22]. Диоксид титана, синтезированный золь-гель методом из водных растворов, как правило, содержит в своем составе большое количество воды. Особенно это характерно для TiO₂, прокаленного при сравнительно невысокой температуре (400 °С) [22]. В ИК-спектре такого образца регистрируются интенсивные полосы поглощения, относящиеся к валентным $\nu(O-H, H_2O)$ при 3425 см⁻¹ и деформационным $\delta(H-O-H)$ 1630 см⁻¹ колебаниям (рис. 2, а). Слабые поглощения при 1125 и 1295 см⁻¹ могут быть отнесены к колебаниям $\delta(Ti-O-H)$.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают выводы, сделанные из РФЭ-спектров. ИК-спектры Au/TiO₂-образцов 2–4 подобны спектру TiO₂ в области колебаний OH-групп и широкой полосы поглощения характеристических колебаний Ti–O (400–800 см⁻¹). Однако наблюдается существенное различие в спектрах исследованных образцов в области 990–1530 см⁻¹, в которой находятся колебания разнообразных адсорбированных или поверхностных функциональных групп. Фрагменты ИК-спектров образцов 1–4 в этой области спектра сопоставлены на рис. 2, б.

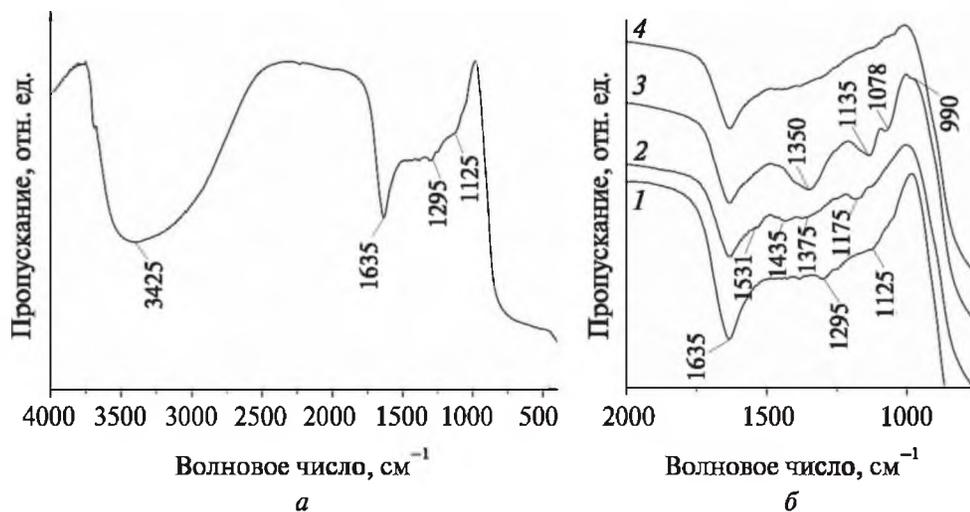


Рис. 2. ИК-спектр образца TiO₂ – образец 1 (а);
фрагменты ИК-спектров образцов (б):
TiO₂ – образец 1 (1), Au/TiO₂ – образцы 2 (2), 3 (3), 4 (4)

В спектре образца 2 проявляются полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей в карбонатно-карбоксилатных группировках. Как правило, для карбоксильных групп, связанных с металлами, характерными являются две серии поглощений, относящихся к валентным асимметричным $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и симметричным $\nu_s(\text{COO}^-)$ колебаниям С–О-связей.

Появление таких колебаний в спектре образца 2 вполне ожидаемо с учетом того, что для стабилизации частиц золота использованы цитрат-ионы, продукты термического превращения которых содержат группировки COO^- . В спектре образца 2 мы наблюдаем колебания: $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1531 \text{ см}^{-1}$; $\nu_s(\text{COO}^-) = 1375 \text{ см}^{-1}$; $\nu(\text{COO}^-) = 1435 \text{ см}^{-1}$ (монодентатный карбонат CO_3^{2-}).

Спектр образца 3 в рассматриваемой области существенно отличается. В нем регистрируются слабая полоса поглощения при 990 см^{-1} и достаточно интенсивные полосы при 1078 , 1135 и 1350 см^{-1} . Согласно литературным данным колебания связей $\text{S}=\text{O}$ находятся в области $990\text{--}1420 \text{ см}^{-1}$ [23]. Эти результаты подтверждают данные РФЭС о сохранении в образце серы в виде соединения с кислородом, возникающего в результате термической деструкции и окисления стабилизатора – 5-(2-меркаптоэтил)тетразола. Это могут быть как отдельные сульфитные группы, так и сульфоксидные группы $> \text{S}=\text{O}$ в комбинации с С-, N-содержащими группами. Как следует из данных РФЭС, наиболее вероятно образование и сохранение на поверхности Ti-O-SO_x групп [20]. Такое предположение согласуется и с данными термического анализа, согласно которым разложение стабилизатора в коллоидном растворе $\text{Au}_n + 5\text{-(2-меркаптоэтил)тетразола}$ происходит ступенчато, при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет место интенсивный процесс разложения, но удаление продуктов завершается при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ [17].

В спектре образца 4, полученного введением HAuCl_4 в золь $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, наблюдается уменьшенное относительно образца 1 содержание гидроксильных групп на поверхности. Колебания $\delta(\text{Ti-O-H})$ при 1125 и 1295 см^{-1} не выявляются, а колебания $\nu(\text{O-H}, \text{H}_2\text{O})$ при 3425 см^{-1} и $\delta(\text{H-O-H})$ 1630 см^{-1} уменьшаются по интенсивности. Введение кислоты, по-видимому, способствует дегидроксилированию поверхности диоксида титана. Можно предположить, что ионы AuCl_4^- в золе координируются вокруг положительно заряженных зародышей частиц гидратированного диоксида титана. При последующем высушивании и прогревании совместного золя $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{HAuCl}_4$ процессы разложения HAuCl_4 и кристаллизации частиц Au замедляются в результате сильного разбавления в образуемом ксерогеле TiO_2 .

Таким образом, с использованием разных методик синтеза получены образцы Au/TiO_2 , различающиеся размером частиц золота, характером их взаимодействия с диоксидом титана, модификацией его поверхности разными функциональными группами и ионами. Поэтому можно ожидать, что не только размеры частиц золота будут влиять на свойства образцов как катализаторов, но и состояние наночастиц Au и поверхности TiO_2 , модифицированной добавками.

Электрокаталитические измерения. Электрокаталитическая активность TiO₂- и Au/TiO₂-электродов (0,5, 1,0 и 2,0 масс. % Au) в реакции восстановления кислорода была исследована методом циклической вольтамперометрии. Регистрировали циклические вольтамперограммы (ЦВА), иллюстрирующие поведение электродов в насыщенном кислородом щелочном электролите для восьми последовательных циклов потенциала в диапазоне от -1,13 до +0,10 В. Сравнение электрокаталитической активности исследованных электродов в РВК проводили путем анализа потенциала максимума волны (E_m), потенциала полуволны ($E_{1/2}$), а также плотности тока, регистрируемой в максимуме (j_m) и при потенциале полуволны ($j_{1/2}$). Следует отметить, что в процессе циклирования электродного потенциала происходит изменение ЦВА-кривых. Наиболее сильное различие наблюдается при переходе от первого к последующим циклам: снижается ток в максимуме волны на 25–30 %, но при этом положение максимума тока заметно не изменяется. Для корректного сопоставления ЦВА для различных электродов при дальнейшем рассмотрении были выбраны вольтамперограммы для восьмого цикла (далее обозначены как квазистационарные ЦВА), поскольку после восьмого цикла ЦВА-кривые изменяются незначительно.

На рис. 3 представлены квазистационарные вольтамперограммы тонкопленочных TiO₂ и Au/TiO₂-электродов, полученных указанным выше зольгель методом.

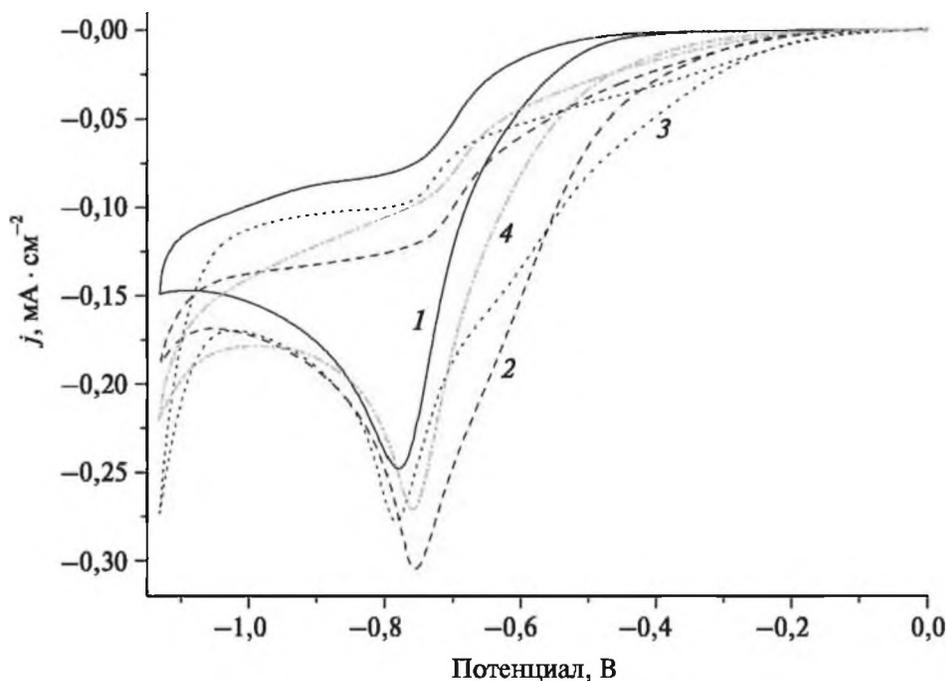


Рис. 3. ЦВА-кривые для тонкопленочных TiO₂-электродов – образец 1 (1) и Au/TiO₂-электродов – образцы 2 (2), 3 (3), 4 (4)

Основные параметры электрокаталитического процесса приведены в табл. 3.

На вольтамперограммах TiO_2 -электродов (I) наблюдается волна катодного тока восстановления кислорода с максимумом при $-0,78$ В и потенциалом полуволны при $-0,70$ В. После введения золота максимум волны либо не изменяется, как в случае образца 3, либо смещается незначительно (на 20 мВ) в анодную сторону в случае образцов 2 и 4. Максимальный ток при этом несколько увеличивается, в наибольшей степени для образца 2 (см. рис. 3 и табл. 3). Важно отметить, что после введения золота на переднем фронте волны катодного тока появляется плечо, которое, вероятно, связано с электровосстановлением кислорода непосредственно на НЧ золота, находящихся на электродной поверхности. В результате перенапряжения восстановления кислорода при токе, соответствующем потенциалу полуволны $E_{1/2}$, ощутимо (на 92–100 мВ) снижается в случае образцов 2 и 3 (см. рис. 3 и табл. 3). В случае образца 4 это снижение заметно меньше (на 36 мВ). Характерно, что для образца 3 в области потенциалов $E > -0,45$ В на ЦВА-кривых можно различить появление дополнительной волны тока. В результате на этих электродах наибольшее снижение перенапряжения РВК наблюдается именно при небольших плотностях тока ($\Delta E = 220$ мВ при $0,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) (см. табл. 3).

Таблица 3

Параметры электрокаталитического восстановления кислорода на тонкопленочных TiO_2 -электродах и Au/TiO_2 -электродах

Образец	E_m , В	j_m , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$E_{1/2}$, В	$j_{1/2}$, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	E при $j = 0,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, В
№ 1, TiO_2	$-0,780$	$-0,248$	$-0,700$	$-0,124$	$-0,590$
№ 2, $\text{TiO}_2 + \text{НЧ Au}$ (цитрат)	$-0,757$	$-0,305$	$-0,600$	$-0,152$	$-0,444$
№ 3, $\text{TiO}_2 + \text{НЧ Au}$ (5-(2-меркапто-этил)тетразол)	$-0,785$	$-0,278$	$-0,608$	$-0,139$	$-0,370$
№ 4, $\text{TiO}_2 + \text{HAuCl}_4$	$-0,759$	$-0,271$	$-0,664$	$-0,135$	$-0,519$

Для оценки влияния концентрации НЧ Au, вводимых в матрицу TiO_2 , на эффективность РВК были использованы наночастицы золота, стабилизированные 5-(2-меркаптоэтил)тетразолом. На рис. 4 приведены квазистационарные вольтамперограммы для TiO_2 - и Au/TiO_2 -электродов с различной концентрацией введенных НЧ золота в диапазоне от 0,5 до 2 масс. %.

На всех ЦВА-кривых для Au/TiO_2 -электродов хорошо различимы три волны восстановления кислорода, причем ток в области первых двух волн, находящихся положительнее волны от TiO_2 -матрицы, заметно растет с увеличением концентрации НЧ Au. Также существенно снижается перенапряжение РВК на полувысоте этих волн. Так, для Au/TiO_2 -электрода с 2 масс. % Au снижение перенапряжения составляет 220 мВ при плотности тока $0,11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ и 350 мВ при плотности тока $0,035 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (см. рис. 4).

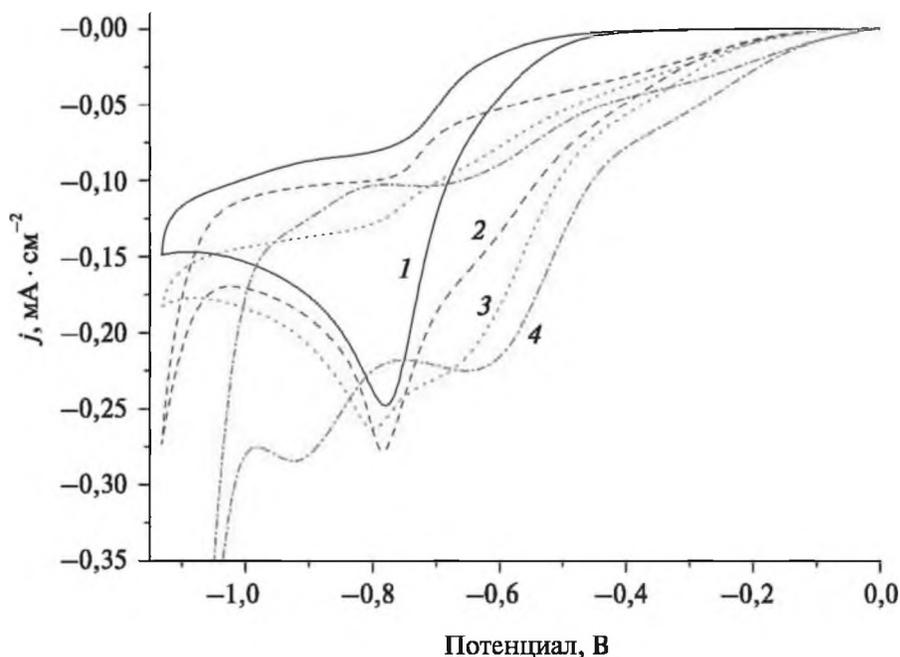


Рис. 4. ЦВА-кривые для тонкопленочных TiO₂-электродов – образец 1 (1) и Au/TiO₂-электродов с различной концентрацией НЧ Au, стабилизированных 5-(2-меркаптоэтил)тетразолом: 0,5 масс. % (2), 1 масс. % (3), 2 масс. % (4)

Из представленных экспериментальных данных следует, что с наибольшей эффективностью реакция восстановления кислорода протекает на образцах 2 и 3 Au/TiO₂. Частицы золота в этих образцах не содержат золота в окисленном состоянии. Кроме того, на поверхности образца 2 содержатся адсорбированные карбонатно-карбоксилатные группы, обладающие донорными свойствами. Это может повышать эффективность адсорбции кислорода, облегчать перенос заряда на адсорбированные молекулы кислорода и тем самым благоприятным образом влиять на активацию кислорода [24].

Образец 4 с частицами золота меньших размеров, а также содержащий золото в окисленном состоянии оказывает меньшее влияние на РВК. Вероятно, в золь-гель матрице TiO₂, легированной H₂AuCl₄, при термообработке при 400 °С происходит неполное восстановление Au(III) до Au(0) и размер частиц золота при этом меньше, чем в образцах 2 и 3.

Важно отметить, что по сравнению с образцами 2 и 4 для образца 3 наблюдается появление дополнительных волн тока восстановления кислорода в области более положительных потенциалов (см. рис. 3 и рис. 4). Появление этой волны может быть связано с изменением распределения стабилизиро-

ванных НЧ золота по размерам при термообработке электродов. Возможно, некоторая доля частиц с размером 1,9 нм коалесцирует с образованием более крупных частиц. В этом случае частицы Au с наименьшим размером могут быть ответственны за появление самой положительной волны тока. Кроме того, наблюдающийся эффект можно объяснить также повышенной активностью частиц золота с избыточной электронной плотностью, которая наблюдается, по данным РФЭС, на частицах Au в образце 3 (см. рис. 1, *в*). Известно, что существенное изменение электронных свойств частиц золота имеет место именно при размере частиц 2 нм и менее [5, 8]. Частицы золота таких размеров имеют икосаэдрическую структуру и 2D-строение, образуют когерентную границу с поверхностью оксида. Свойства таких частиц существенно отличаются от свойств объемного золота. Обычно они представляют собой икосаэдры, оформленные гранями (111) [8]. Наблюдаемый в образце 3 перенос электронной плотности, вызывающий изменение электронных свойств Au, прежде всего состояние *d*-орбиталей, может быть ответственен за эффективность адсорбции кислорода и перенос заряда. Как известно, лимитирующими стадиями процесса электрокаталитического восстановления кислорода в электролите являются стадия адсорбции и активации кислорода и первая стадия переноса заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием золь-гель метода получены электрокаталитические материалы Au/TiO₂, различающиеся размером частиц золота, характером взаимодействия наночастиц золота с оксидом, модификацией поверхности диоксида титана разными функциональными группами и ионами.

Установлено, что реакция восстановления кислорода с наибольшей эффективностью протекает на тонкопленочных образцах Au/TiO₂ ($d_{Au} = 1,9 \pm 0,2$ нм) и Au/TiO₂ ($d_{Au} = 4,5 \pm 0,2$ нм), которые не содержат золота в окисленном состоянии. Для образца Au/TiO₂ ($d_{Au} = 1,9 \pm 0,2$ нм), характеризующегося избыточным отрицательным зарядом на частицах золота и модифицированной SO_x-группами поверхностью TiO₂, наблюдается появление дополнительной волны тока восстановления кислорода в области более положительных потенциалов. Снижение перенапряжения в электрокаталитической реакции восстановления кислорода представляется актуальным при разработке амперометрических сенсоров для определения кислорода в биологических объектах.

Работа выполнена в рамках задания 1.38 ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограммы «Новые химические технологии и продукты».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J.* Handbook of Heterogeneous Catalysis; Wiley : VCH. 1997.
2. *Haruta M.* Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism, and applications // *Gold Bull.* 2004. Vol. 37. P. 27–36.
3. *Adžić R. R., Marković N. M., Vešović V. B.* Structural effect in electrocatalysis: oxygen reduction on the Au(100) single crystal electrode // *J. Electroanal. Chem.* 1984. Vol. 165. P. 105–120.
4. *Zhu H., Ke X., Yang X.* [et al.]. Using visible and ultraviolet light to drive the reduction of nitroaromatics to azo compounds on supported gold nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 9657–9718.
5. *Daniel M-C., Astruc D.* Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Site-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, № 1. P. 293–345.
6. *Cosandey F., Madey T. E.* Growth, morphology, interfacial effects and catalytic properties of Au on TiO₂ // *Surf. Rev. Lett.* 2001. Vol. 08, № 01n02. P. 73–93.
7. *Haruta M.* Size- and support-dependency in the catalysis of gold // *Catal. Today.* 1997. Vol. 36. P. 153–166.
8. *Haruta M., Tsubota S., Kobayashi T.* [et al.]. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, and Co₃O₄ // *J. Catal.* 1993. Vol. 144, № 1. P. 175–192.
9. *Guerin S., Hayden B. E., Pletcher D.* [et al.]. A combinatorial approach to the study of particle size effects on supported electrocatalysts: oxygen reduction on gold // *J. Comb. Chem.* 2006. Vol. 8. P. 679–686.
10. *Tang W., Lin H., Kleiman-Shwarscstein A.* [et al.]. Size-dependent activity of gold nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline electrolyte // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P. 10515–10519.
11. *Lee Y., Loew A., Sun S.* Surface- and structure-dependent catalytic activity of Au nanoparticles for oxygen reduction reaction // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 22. P. 755–761.
12. *Brülle T., Ju W., Niedermayr P.* [et al.]. Size-dependent electrocatalytic activity of gold nanoparticles on HOPG and highly boron-doped diamond surfaces // *Molecules.* 2011. Vol. 16. P. 10059–10077.
13. *Bron M.* Carbon black supported gold nanoparticles for oxygen electroreduction in acidic electrolyte solution // *J. Electroanal. Chem.* 2008. Vol. 624. P. 64–68.
14. *Maltanova H., Poznyak S., Strykevich M., Ivanovskaya M.* Electrocatalytic activity of Au nanoparticles onto TiO₂ nanotubular layers in oxygen electroreduction reaction: size and support effects // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 222. P. 1013–1020.
15. *Poznyak S. K., Kokorin A. I., Kulak A. I.* Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microporous TiO₂ electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 1998. Vol. 442, № 1/2. P. 99–105.
16. *Guhrenz C., Wolf A., Adam M.* [et al.]. Tetrazole-stabilized gold nanoparticles for catalytic applications // *Z. Phys. Chem.* 2017. Vol. 231, № 1. P. 51–62.
17. *Okumura M., Coronado J. M., Soria J.* [et al.]. EPR study of CO and O₂ interaction with supported Au catalysts // *J. Catal.* 2001. Vol. 203, № 1. P. 168–174.
18. *Ермолов Л. В., Слинкин А. А.* Сильное взаимодействие металл-носитель и его роль в катализе // *Успехи химии.* 1991. Т. 60, № 4. P. 689–713.

19. Jain P. K., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A. Au nanoparticles target cancer // *Nanotechnology* 2007. Vol. 2, № 1. P. 19–28.

20. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. [и др.]. Электронная спектроскопия / пер. с англ. И. Б. Боровского. М. : Мир, 1971.

21. Seah M. P., Briggs D. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Wiley & Sons : Chichester, UK. 1983.

22. Ovodok E., Malanova H., Poznyak S. [et al.]. Sol-gel template synthesis of mesoporous carbon-doped TiO₂ with photocatalytic activity under visible light // *Mater. Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5, № 9. P. 17422–17430.

23. Berger F., Beche E., Berjoan R. [et al.]. An XPS and FTIR study of SO₂ adsorption on SnO₂ surfaces // *Appl. Surf. Sci.* 1996. Vol. 93. P. 9–16.

24. Carabineiro S. A. Supported gold nanoparticles as catalysts for the oxidation of alcohols and alkanes // *Front. Chem.* 2019. Vol. 7. P. 702–707.

Поступила в редакцию 28.07.2020