

УДК 544.653.3+546.824-31+546.59

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА
ДИОКСИДТИТАНОВЫХ ПЛЕНКАХ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙА. М. МАЛЬТАНОВА¹⁾, Н. Ю. БРЕЖНЕВА²⁾, А. В. МАЗАНИК²⁾, С. О. МАЖЕЙКО^{1), 2)}, Т. В. ГАЕВСКАЯ¹⁾,
Е. В. СКОРБ^{2), 3)}, С. К. ПОЗНЯК¹⁾¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь³⁾Университет ИТМО, пр. Кронверкский, 49, 197101, г. Санкт-Петербург, Россия

Плотные и мезопористые пленки диоксида титана получены на титановых подложках методами термического окисления, гидролиза полибутилтитаната, нанесения золя диоксида титана, ультразвуковой обработки и анодного окисления и охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Электрохимическая активность диоксидтитановых пленок, исходных и модифицированных наночастицами золота, в реакции восстановления кислорода в щелочной среде исследована методом циклической вольтамперометрии. Показано, что эффективность протекания реакции восстановления кислорода на плотных и мезопористых диоксидтитановых пленках определяется их морфологией, структурой, а также степенью упорядоченности пор. Модифицирование пленок диоксида титана наночастицами золота приводит к снижению перенапряжения реакции электровосстановления кислорода. Установлено, что электроды, состоящие из высокоупорядоченных слоев нанотрубок диоксида титана с нанесенными наночастицами золота, демонстрируют существенно большую электрокаталитическую активность в реакции восстановления по сравнению с TiO_2/Au -системами на основе плотных пленок и мезопористых пленок с неупорядоченной структурой пор. Свойства электрохимического поведения системы TiO_2/Au (нанотрубки/наночастицы)

Образец цитирования:

Мальтанова АМ, Брежнева НЮ, Мазаник АВ, Мажейко СО, Гаевская ТВ, Скорб ЕВ, Позняк СК. Электрокатализ реакции восстановления кислорода на модифицированных наночастицами золота диоксидтитановых пленках с различной морфологией. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;2:63–75.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-63-75>

For citation:

Maltanova HM, Brezhneva NYu, Mazanik AV, Mazheika SO, Gaevskaya TV, Skorb EV, Poznyak SK. Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on gold nanoparticles modified titanium dioxide films with different morphology. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;2:63–75. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-63-75>

Авторы:

Анна Михайловна Мальтанова – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Надежда Юрьевна Брежнева – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета.

Александр Васильевич Мазаник – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий кафедрой энергетической физики физического факультета.

Семен Олегович Мажейко – студент химического факультета, стажер младшего научного сотрудника лаборатории химии тонких пленок. Научный руководитель – С. К. Позняк.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок, директор.

Екатерина Владимировна Скорб – кандидат химических наук; профессор химико-биологического кластера, директор Научно-образовательного центра инфохимии.

Сергей Кондратьевич Позняк – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Hanna M. Maltanova, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of thin films chemistry.

maltanova@bsu.by

Nadzeja Yu. Brezhneva, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

brezhny@bsu.by

Alexander V. Mazanik, PhD (physics and mathematics), docent; head of the department of energy physics, faculty of physics.

mazanikalexander@gmail.com

Semyon O. Mazheika, student at the faculty of chemistry, assistant of junior researcher at the laboratory of thin films chemistry.

mazheikosiem@gmail.com

Tatiana V. Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry and director.

gaevskayatv@bsu.by

Ekaterina V. Skorb, PhD (chemistry); professor at the chemical-biological cluster and director of the Infochemistry Scientific Center.

skorb@itmo.ru

Sergey K. Poznyak, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

poznyak@bsu.by

объясняются особенностями транспорта электронов к поверхности электродов и структурой области пространственного заряда в мезопористой пленке оксида.

Ключевые слова: диоксид титана; пленки; морфология; наночастицы золота; электрокатализ; восстановление кислорода.

ELECTROCATALYSIS OF OXYGEN REDUCTION REACTION ON GOLD NANOPARTICLES MODIFIED TITANIUM DIOXIDE FILMS WITH DIFFERENT MORPHOLOGY

*H. M. MALTANAVA^a, N. Yu. BREZHNEVA^b, A. V. MAZANIK^b, S. O. MAZHEIKA^{a, b}, T. V. GAEVSKAYA^a,
E. V. SKORB^{b, c}, S. K. POZNYAK^a*

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^cITMO University, 49 Kronverksky Avenue, Saint Petersburg 197101, Russia

Corresponding author: H. M. Maltanova (maltanova@bsu.by)

Dense and mesoporous titanium dioxide films have been obtained on titanium substrate by means of thermal oxidation, hydrolysis of polybutyltitanate, deposition of titanium dioxide sol, ultrasonic treatment and anodic oxidation and characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. Electrochemical activity of titanium dioxide films, initial and modified by gold nanoparticles, in oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium has been studied by cyclic voltammetry. It has been demonstrated that the efficiency of the dense and mesoporous titanium dioxide films in ORR is determined by their morphology, structure and pore ordering degree. Modification of titanium dioxide films by gold nanoparticles results in the decrease in overpotential of the ORR. It has been found that the electrodes consisted of highly ordered layers of titania nanotubes with deposited gold nanoparticles demonstrate sufficiently higher electrocatalytic activity toward the oxygen electroreduction in comparison with TiO₂/Au systems based on dense films and mesoporous films with disordered pore structure. Features of electrochemical behavior of TiO₂/Au (nanotubes/nanoparticles) system are explained by the peculiarities of electron transport to the electrode surface and structure of space charge layer in the mesoporous oxide film.

Keywords: titanium dioxide; films; morphology; gold nanoparticles; electrocatalysis; oxygen reduction.

Введение

В современной электрохимии повышенное внимание уделяется поиску новых катализаторов промышленно значимой реакции восстановления кислорода (РВК). Интерес к изучению РВК обусловлен ее ключевой ролью в катодном процессе в топливных элементах и кулонометрических кислородных сенсорах [1–4]. Скорость РВК и ее селективность определяются выбором электрокаталитически активного материала электрода. Лучшим электрокатализатором для этой реакции считается платина, а также металлы платиновой группы, широкое применение которых ограничено их высокой стоимостью [5]. На смену платиновым катализаторам приходят более доступные электродные материалы на основе наночастиц (НЧ) металлов, среди которых особый интерес представляют наночастицы золота.

Известно, что, в отличие от металлов платиновой группы, массивное золото является гораздо менее активным катализатором реакции восстановления кислорода, поскольку отсутствие свободных *d*-орбиталей (...5*d*¹⁰6*s*¹) в электронной конфигурации его атома обуславливает низкую энергию адсорбции молекул кислорода на поверхности золотого электрода [6]. Однако диспергирование благородного металла до наночастиц с последующим их нанесением на твердую матрицу-носитель приводит к существенному повышению электрокаталитической активности золотого катализатора и одновременно сокращению его стоимости. Имеется ряд теоретических и экспериментальных работ, где исследовано влияние размера, формы и кристаллографических граней на активность наночастиц золота в РВК [7–10]. Заметно меньшее внимание в литературе уделяется роли матрицы-носителя наночастиц в электрокаталитической активности нанокompозитных материалов. Перечень требований к материалам для матрицы-носителя, среди которых – высокая проводимость, химическая стойкость, развитая поверх-

ностью, и др., привел к широкому распространению углеродных и оксидных систем в качестве наиболее перспективных носителей для электрокаталитически активных нанодисперсных частиц [11; 12]. Несмотря на низкую стоимость и доступность углеродных материалов, а также склонность к разрушению под воздействием жесткой окислительной среды топливного элемента, их потенциальное применение в данной области существенно ограничено [13]. Оксидные носители, по сравнению с углеродными, обладают рядом преимуществ: высокой химической стойкостью в агрессивных кислых и щелочных средах, механической прочностью, а также возможностью легко регулировать их структуру и морфологию [12]. Более того, обнаружено специфическое взаимодействие металлических частиц с оксидным носителем, в результате которого может существенно увеличиться каталитическая активность нанесенных нанокатализаторов [14].

Мезопористый диоксид титана, обладающий уникальными физико-химическими свойствами, привлек внимание исследователей как перспективный материал для создания на его основе новых функциональных материалов, применяемых в сенсорных, электрокаталитических, фотокаталитических и адсорбционных процессах. Известно, что активность TiO_2 в значительной степени зависит от метода получения и определяется фазовым составом, дефектностью, размером кристаллитов и морфологией [15–17].

Среди разнообразных методов получения мезопористых покрытий TiO_2 наибольший интерес представляют гидролиз титансодержащих прекурсоров, золь-гель технология и анодирование [15; 18]. Отдельного внимания заслуживает анодное окисление титана во фторидсодержащих электролитах, позволяющее получать покрытия, состоящие из вертикально упорядоченных нанотрубок TiO_2 , параметрами которых можно управлять, варьируя условия синтеза [19]. В работах [20; 21] исследована электрокаталитическая активность TiO_2 -нанотрубок, а также их композитов с наночастицами золота и установлено, что эффективность электровосстановления кислорода на наночастицах золота зависит от степени допирования полупроводниковой матрицы. Природа данного эффекта была объяснена особенностями электронного транспорта через барьер Шоттки, формирующийся на гетерогранице $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$. Однако другие параметры диоксидтитановых покрытий, в особенности их структура и морфология, также могут оказывать существенное влияние на электрокаталитические свойства данных композитных систем.

Таким образом, целью настоящей работы было исследование влияния структуры плотных (непористых), а также мезопористых пленок диоксида титана с упорядоченной и неупорядоченной структурой пор на электрокаталитическую активность гетеросистемы $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$ в реакции восстановления кислорода в щелочной среде.

Методика эксперимента

Диоксидтитановые пленки наносили на полированные титановые пластины (4×1 см; 99,7 % Ti, *Alfa Aesar* (США)). Предварительно титан полировали химически в смеси $\text{HF} : \text{HNO}_3$ (1 : 2 по объему) до зеркального блеска, а затем промывали деионизированной водой и сушили в потоке воздуха.

Плотные (непористые) пленки диоксида титана были получены путем термического окисления титановых электродов, а также путем гидролиза полибутилтитаната (ПБТ). Термическое окисление титановых подложек проводили на воздухе при 450°C в течение 3 ч. Скорость нагрева в процессе окисления составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Загрузка и выгрузка образцов производились, когда температура в печи не превышала комнатную более чем на 10°C , что исключало возможность нарушения структуры тонкой пленки из-за резкого охлаждения либо нагрева. Толщина пленок, полученных термическим окислением (далее – термическая пленка), – 50 нм.

Тонкие непористые пленки TiO_2 также получали гидролитическим методом. При этом полированные пластины титана погружали на короткое время в раствор 1 мас. % полибутилтитаната в *трет*-бутаноле, а затем сушили на воздухе (в процессе сушки протекал гидролиз ПБТ с участием влаги из воздуха) и прогревали при 200°C в течение 20 мин. Для получения пленок толщиной 50–100 нм цикл повторяли 3 раза. Образцы с полученным диоксидтитановым покрытием (далее – гидролитическая пленка) прогревали при температуре 450°C в течение 1 ч для формирования кристаллической структуры.

Мезопористые пленки TiO_2 с упорядоченной пористой структурой (далее – нанотрубки) в виде вертикально расположенных слоев нанотрубок получали методом двухстадийного анодного окисления Ti-электродов в этиленгликолевом электролите, содержащем NH_4F (0,75 мас. %) и H_2O (1,8 мас. %). Процедура анодного окисления была одинакова для обеих стадий и осуществлялась путем линейного изменения напряжения (U) между рабочим (Ti) и вспомогательным (Pt) электродами от 0 до 40 В со скоростью $0,2 \text{ В}/\text{с}$ и последующей выдержки при $U = 40 \text{ В}$ в течение 1 ч. Оксидные пленки, полученные на первой стадии, были удалены с поверхности титана с помощью ультразвуковой обработки в дистиллированной воде. Перед второй стадией анодирования электрохимическую ячейку заполняли свежей порцией электролита. После окончания второй стадии образцы промывали в этаноле для удале-

ния остатков электролита, сушили в потоке воздуха, а затем прогревали при 450 °С в течение 3 ч. После термической обработки толщина пленки составляла (10 ± 1) мкм.

Мезопористые пленки TiO_2 с неупорядоченной пористой структурой получали двумя методами: ультразвуковой обработкой титановых подложек в щелочном растворе и нанесением концентрированного золя гидратированного TiO_2 .

Для ультразвуковой обработки образцов был использован ультразвуковой генератор высокой интенсивности (UIP1000hdT (*Hielscher Ultrasound Technology* (Германия)) с частотой 20 кГц и максимальной мощностью 200 Вт/см²), оснащенный титановым соноотродом BS4d40, а также датчиком контроля температуры. Ультразвуковую обработку полированных титановых пластин осуществляли в растворе 5 моль/л гидроксида натрия на расстоянии 1–1,5 см от соноотрода в течение 15 мин при рабочей амплитуде 80 %, после чего образцы обильно промывали водой и сушили на воздухе. Толщина пленки (далее – УЗ-пленка) – 250 нм.

Золь TiO_2 получали контролируемым гидролизом раствора TiCl_4 согласно методике, ранее описанной в [22]. Концентрация диоксида титана в полученном золе составляла 80 мг/см³. Формирование диоксидтитановых пленок (далее – золь-гель пленки) осуществляли следующим образом: на вращающуюся титановую подложку наносили золь диоксид титана, а затем прогревали при 170 °С на протяжении 20 мин для закрепления пленки на поверхности подложки. Для получения равномерной диоксидтитановой пленки толщиной 150–200 нм нанесение золя и последующую термообработку повторяли 4 раза. Далее полученные образцы прогревали при 450 °С в течение 1 ч для формирования кристаллической структуры.

Золь Au со средним размером наночастиц 5 нм был получен восстановлением HAuCl_4 посредством использования NaBH_4 как восстановителя и цитрата натрия как стабилизатора. Подробная методика синтеза золя Au приведена в [21]. Синтезированные НЧ Au наносили на TiO_2 -электроды в количестве, которое позволяло получить одинаковое конечное содержание золота на всех образцах, равное 3 мкг/см² геометрической поверхности оксидной пленки. После нанесения коллоидного раствора на рабочую поверхность образцы сушили под вакуумом и прогревали при 200 °С в течение 1 ч, чтобы обеспечить более тесный контакт между НЧ Au и диоксидтитановой поверхностью.

Методы исследования. Электрокаталитическая активность исходных TiO_2 -электродов и композитов НЧ Au/ TiO_2 была исследована методом циклической вольтамперометрии на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT 302N (*Eco Chemie*, Нидерланды). Измерение циклических вольтамперограмм проводили в насыщенном кислородом растворе 0,1 моль/л КОН в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с ртутно-оксидным (Hg/HgO) электродом сравнения (*Radiometer Analytical*, Франция), заполненным раствором 1 моль/л КОН (все потенциалы в работе приведены относительно данного электрода сравнения), и вспомогательным электродом, изготовленным из платиновой фольги. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с. Импедансные измерения были выполнены при ступенчатом изменении электродного потенциала в катодном направлении с 0,6 до –0,8 В. Перед каждым измерением импеданса из раствора удаляли кислород путем продувки аргоном на протяжении 1 ч. В процессе измерения импеданса на постоянный потенциал накладывали переменную составляющую с частотой 100 Гц и амплитудой 10 мВ. Электродную систему стабилизировали в течение 1 мин перед регистрацией спектра импеданса. Потенциал начала фототока определяли из зависимостей фототока от потенциала, измеренных при модулированном облучении образцов TiO_2 светодиодом с длиной волны 365 нм и интенсивностью 100 мВт/см² в насыщенном аргоном растворе, содержащем 0,1 моль/л КОН и 0,2 моль/л глицина.

Морфологические особенности образцов, толщину оксидных пленок и размеры наночастиц золота исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с применением микроскопов Hitachi S-4800 и Hitachi H-9000 (Япония) соответственно. Определение фазового состава проводили с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС записывались при комнатной температуре с помощью конфокального спектрометра Nanofinder HE (*LOTIS III*, Беларусь – Япония). Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния. Разрешение спектрометра составляло 2,5 см⁻¹, подводимая к образцу оптическая мощность – 2 мВт, а диаметр возбуждающего лазерного луча – около 1 мкм. Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности плотных и мезопористых диоксидтитановых покрытий. Плотные пленки, полученные термической обработкой титановых пластин и гидролизом ПБТ, полностью повторяют морфологию полированного титана и характеризуются гладкой поверхностью и отсутствием пор (см. рис. 1, а). В то же время золь-гель пленки и УЗ-пленки обладают мезопористой структурой (см. рис. 1, б, в). На микрофотографии золь-гель

пленки TiO_2 можно различить глобулы ксерогеля, перемежающиеся с порами, средний размер которых 5 нм. Исследования полученного из золя диоксида титана ксерогеля методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что последний состоит из нанокристаллитов TiO_2 , которые собраны в крупные агрегаты (рис. 2, *a*). Средний размер нанокристаллитов оксида, согласно ПЭМ высокого разрешения, составляет 5 нм (см. рис. 2, *б*). В результате сонохимической обработки титана формируются наноструктурированные губчатые диоксидтитановые покрытия с хаотично распределенными порами разного размера (от 40 до 120 нм) (см. рис. 2, *в*).

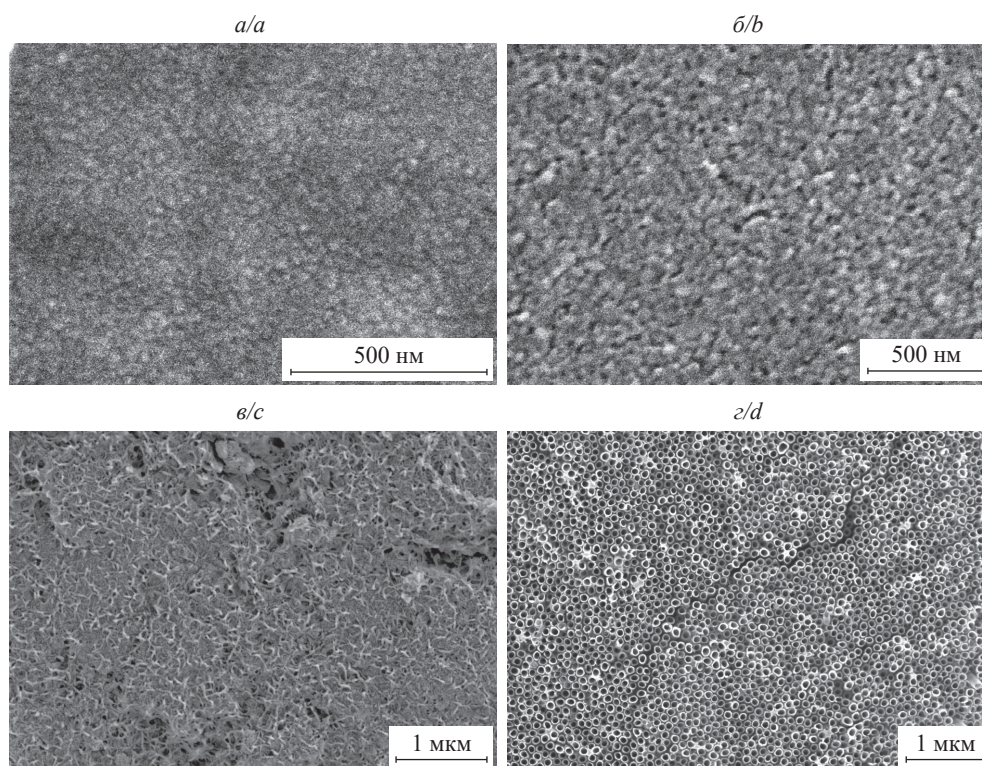


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поверхности диоксидтитановых пленок, полученных различной обработкой поверхности титана: термическим окислением (*a*), нанесением золя TiO_2 на вращающуюся подложку (*б*), сонохимической обработкой (*в*) и анодным окислением (*г*)

Fig. 1. SEM images of the surface of titanium dioxide films (top view) on titanium substrates obtained by different surface treatment methods: thermal oxidation (*a*), deposition of TiO_2 sol by spin-coating technique (*b*), sonochemical treatment (*c*) and anodic oxidation (*d*)

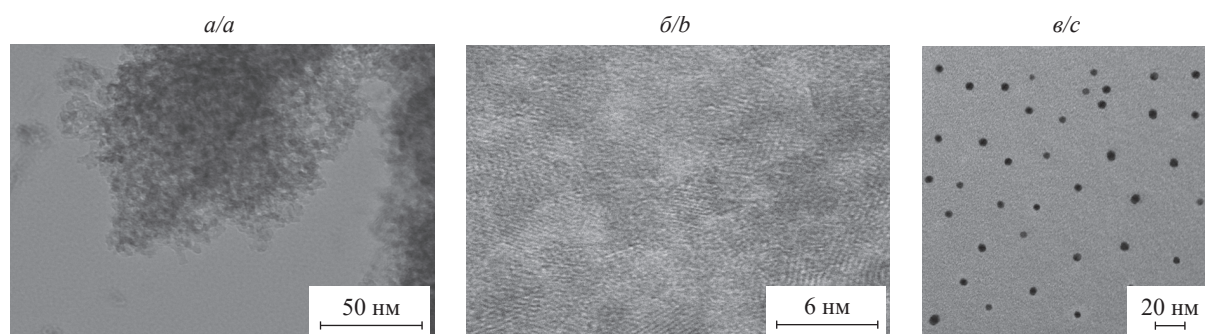


Рис. 2. ПЭМ-изображения наночастиц диоксида титана в ксерогеле, полученном из золя TiO_2 (*a*, *б*) и наночастиц золота (*в*)

Fig. 2. TEM images of titanium dioxide nanoparticles in xerogel obtained from TiO_2 sol (*a*, *b*) and gold nanoparticles (*c*)

Покрyтия, полученные анодным окислением титана во фторидсодержащем этиленгликолевом электролите, являются высокоупорядоченными и состоят из вертикально расположенных диоксидтитановых трубок. Согласно данным СЭМ (см. рис. 1, *г*), нанотрубки TiO_2 имеют достаточно узкое распределение внутреннего диаметра пор ((60 ± 5) нм) и толщины стенок ((12 ± 2) нм).

Наночастицы Au, нанесенные из коллоида золота на подложку, показаны на рис. 2, в. Они имеют сферическую форму, средний диаметр 5 нм и характеризуются достаточно узким распределением по размеру.

На рис. 3 приведены спектры комбинационного рассеяния пленок TiO_2 и для сравнения показаны КРС-спектры чистых порошков анатаза и рутила. В соответствии с литературными данными [23; 24] в КРС-спектрах порошка анатаза наблюдаются пять пиков (при 144 (очень интенсивный); 200; 399; 518 и 639 cm^{-1}) и четыре пика (при 144 (слабый); 240; 449 и 612 cm^{-1}) в спектрах рутила. В КРС-спектре термической пленки наблюдаются только пики, характерные для кристаллической решетки рутила. Для гидrolитической пленки наряду с пиками при 244; 444 и 608 cm^{-1} , относящимися к фазе рутила, выделяется интенсивный пик при 146 cm^{-1} , свойственный для анатаза. КРС-спектры УЗ-пленки также свидетельствуют о наличии двух фаз – рутила и анатаза. Спектры комбинационного рассеяния нанотрубок TiO_2 и золь-гель пленки практически совпадают с КРС-спектрами порошка анатаза. Как видно из рис. 3, в, в спектрах наблюдаются только пики кристаллической решетки анатаза: 145; 199; 399; 517 и 640 cm^{-1} . Сдвиг максимума наиболее интенсивного пика при 144 cm^{-1} (E_g) в сторону больших частот для нанотрубок (145 cm^{-1}), а также золь-гель пленок (146 cm^{-1}) и УЗ-пленок (146 cm^{-1}) можно связать с наноразмерными эффектами [25], а также наличием деформаций сжатия. Аналогичная тенденция отмечалась и в работах других авторов [25; 26].

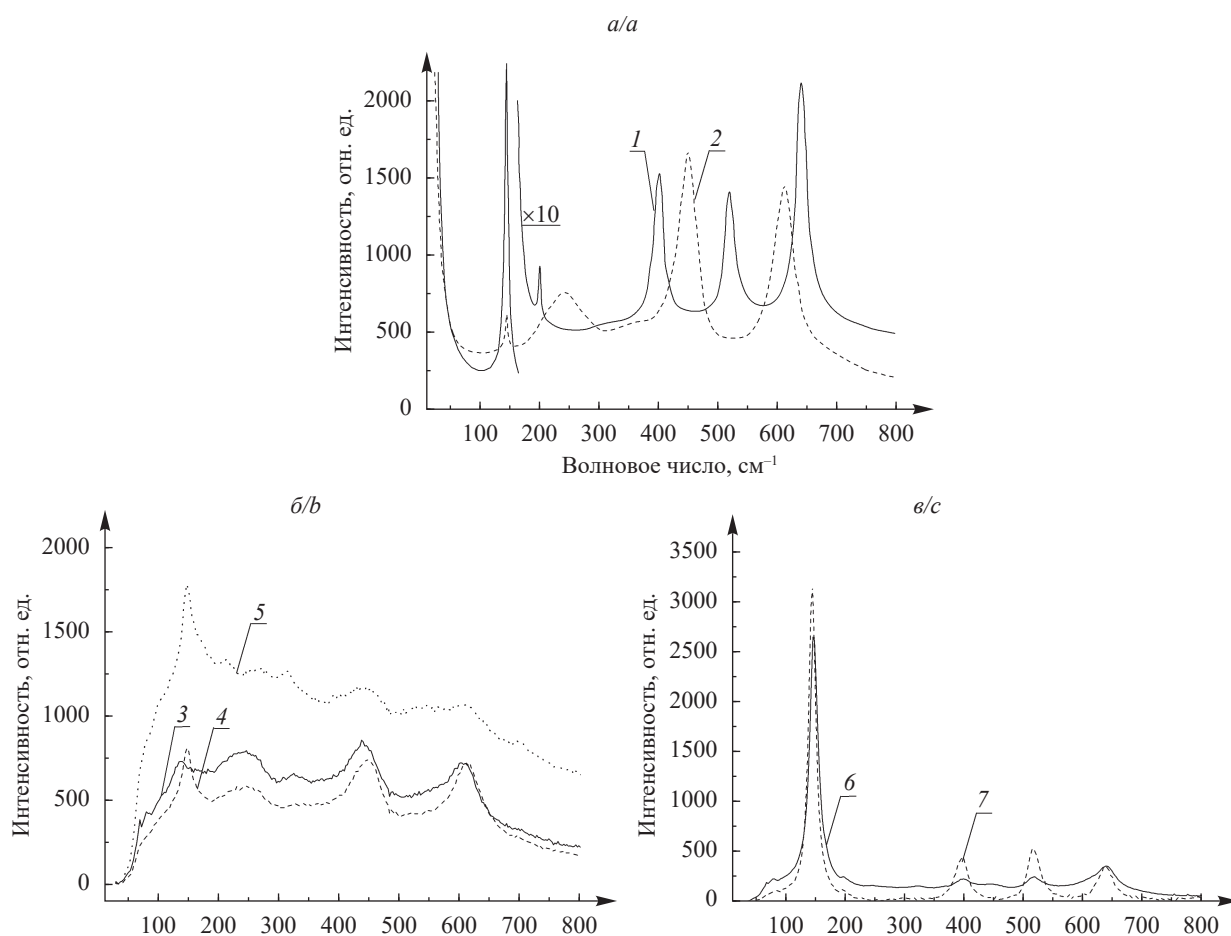


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния порошков (а) и пленок диоксида титана (б, в):

1 – порошок анатаза; 2 – порошок рутила; 3 – термическая пленка; 4 – гидrolитическая пленка; 5 – УЗ-пленка;
 б – золь-гель пленка; 7 – анодная пленка, состоящая из упорядоченных нанотрубок TiO_2

Fig. 3. Raman spectra of anatase and rutile powders (a) as well as the titania films (b, c):

1 – anatase powder; 2 – rutile powder; 3 – thermal film; 4 – hydrolytic film; 5 – US film (film obtained via ultrasonic treatment);
 б – sol-gel film; 7 – anodic film consisted of ordered TiO_2 nanotubes

Результаты исследования реакции восстановления кислорода на диоксидтитановых электродах до и после их модифицирования наночастицами золота приведены на рис. 4 и в табл. 1. Сравнение электрокаталитической активности TiO_2 -электродов проводилось посредством сопоставления потенциала начала восстановления кислорода ($E_{\text{нв}}$) и (или) потенциала полуволны ($E_{1/2}$), а также плотности тока,

регистрируемой при потенциале полуволны. Важно отметить, что диоксидтитановые электроды, не модифицированные наночастицами золота, характеризуются хорошей стабильностью при многократном циклировании электродного потенциала, о чем свидетельствует постоянство их вольт-амперных характеристик уже после второго цикла. На вольтамперограммах восстановления кислорода на плотных TiO_2 -электродах (термические и гидrolитические пленки) без наночастиц золота наблюдали лишь одну катодную волну при потенциалах ниже $-0,65$ В, относящуюся к необратимому восстановлению растворенного молекулярного кислорода (см. рис. 4, а, б). Потенциал начала восстановления кислорода в случае гидrolитической пленки смещается приблизительно на $0,05$ В в положительном направлении по сравнению с термической пленкой.

Таблица 1

Значения потенциала полуволны восстановления кислорода ($E_{1/2}$) и плотности тока, регистрируемого при потенциале полуволны ($j_{1/2}$) для электродов на основе пленок TiO_2 и их композитов с наночастицами золота

Table 1

The values of half-wave potential ($E_{1/2}$) in oxygen reduction and current density recorded at the half-wave potential ($j_{1/2}$) for electrodes based on TiO_2 films and their composites with gold nanoparticles

Образец	$E_{1/2}$, В	$j_{1/2}$, мкА/см ²
Термическая пленка TiO_2	$-0,78$	179
Термическая пленка $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$	$-0,75$	222
Гидrolитическая пленка TiO_2	$-0,75$	176
Гидrolитическая пленка $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$	$-0,66$	218
УЗ-пленка	$-0,77$	160
УЗ-пленка/НЧ Au	$-0,73$	185
Золь-гель пленка	$-0,7$	153
Золь-гель пленка/НЧ Au	$-0,66$	176
Нанотрубки TiO_2	$-0,64$	164
Нанотрубки $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$	$-0,64$ (волна от TiO_2)	163
	$-0,45$ (волна от НЧ Au)	82

На золь-гель пленке, а также на нанотрубках TiO_2 процесс электровосстановления кислорода протекает более эффективно по сравнению с плотными диоксидтитановыми пленками, о чем свидетельствует сдвиг $E_{\text{нв}}$ и $E_{1/2}$ в область более положительных потенциалов (см. рис. 4, з, д; табл. 1). Потенциал полуволны восстановления кислорода ($-0,77$ В) на УЗ-пленках близок к таковому для плотных пленок (см. рис. 4, в), но некоторые особенности, наблюдаемые на поляризационной кривой, указывают на сходство процесса РВК для всех исследуемых мезопористых систем. Форма поляризационных кривых, а также значения $E_{\text{нв}}$ и $E_{1/2}$, полученные для мезопористых электродов, свидетельствуют о сильном влиянии степени упорядоченности пор и их размеров на эффективность протекания процесса РВК. Так, на циклической вольтамперограмме (см. рис. 4, д), отображающей восстановление кислорода на нанотрубках TiO_2 , видны две катодные волны при потенциалах ниже $-0,65$ В. Подобно нанотрубкам, две катодные волны можно различить также на ЦВА-кривых для мезопористых пленок с неупорядоченной структурой пор. Первая волна электровосстановления кислорода на мезопористых электродах характеризуется более низким предельным током по сравнению с плотными электродами, что может быть объяснено уменьшением активной для электровосстановления молекул кислорода поверхности (за счет наличия глубоких пор) или затрудненной доставкой электронов из объема к поверхности электродов. При $E < -0,85$ на нанотрубках TiO_2 наблюдается ярко выраженная вторая катодная волна РВК. Для мезопористых пленок с неупорядоченной структурой пор (золь-гель и УЗ-пленки) вторая катодная волна проявляется в несколько меньшей степени. Механизм возникновения второй катодной волны пока однозначно не выяснен, но существуют гипотезы, объясняющие ее природу.

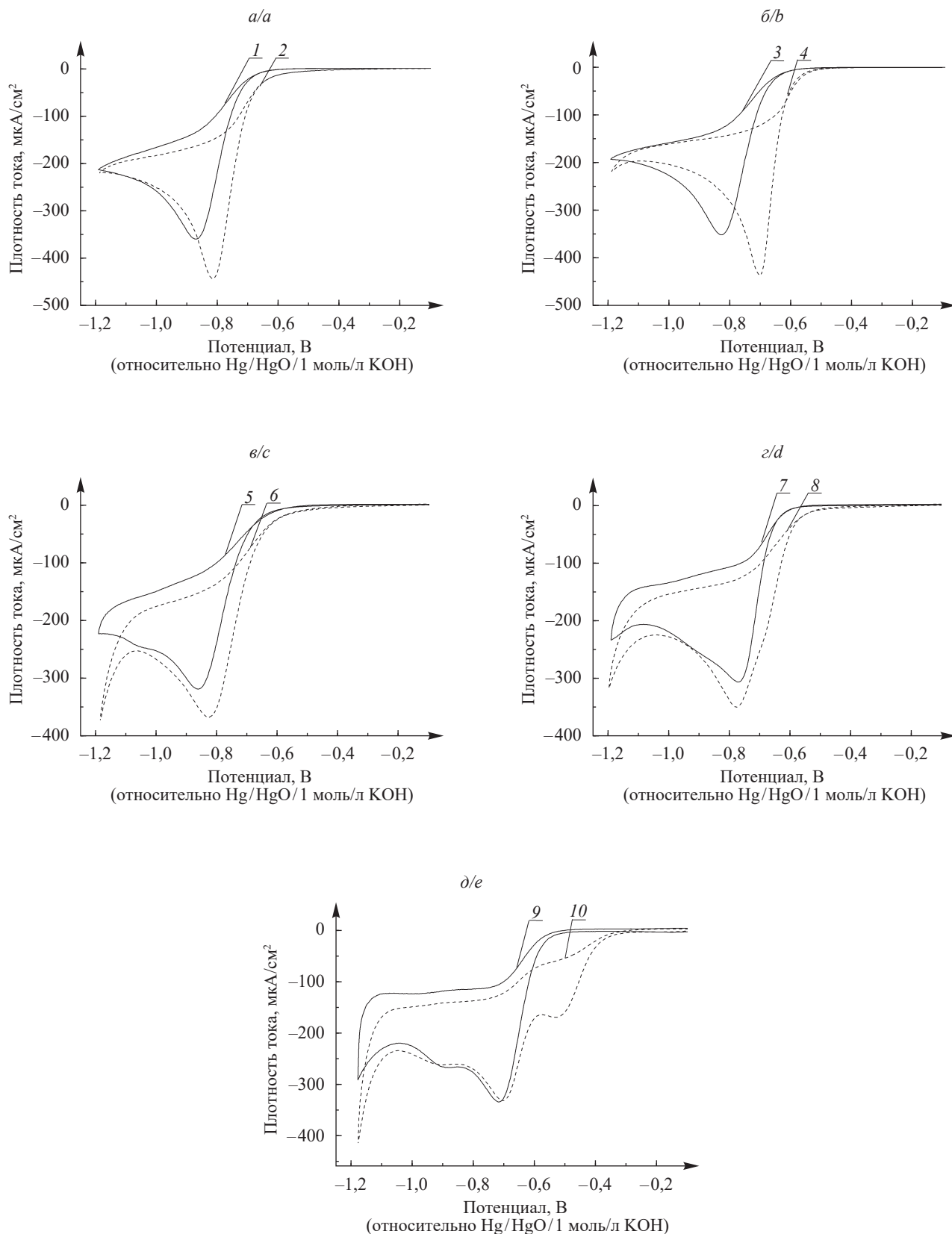
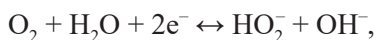


Рис. 4. ЦВА-кривые для исходных электродов TiO_2 (1, 3, 5, 7, 9) и после их модифицирования НЧ Au (2, 4, 6, 8, 10), измеренные в насыщенном кислородом растворе 0,1 моль/л KOH: а – термическая пленка; б – гидротитическая пленка; в – УЗ-пленка; г – золь-гель пленка; д – анодная пленка, состоящая из упорядоченных нанотрубок TiO_2

Fig. 4. CV curves for TiO_2 electrodes before (1, 3, 5, 7, 9) and after loading by Au nanoparticles (2, 4, 6, 8, 10) recorded in oxygen-saturated 0.1 mol/L KOH solution: а – thermal film; б – hydrolytic film; в – US-film; г – sol-gel film; д – anodic film consisted of ordered TiO_2 nanotubes

Согласно имеющимся литературным данным [27; 28], вторая волна тока может быть связана либо с ускорением РВК вследствие дополнительной генерации ионов Ti^{3+} при $E < -0,85$ В (по реакции $Ti^{IV}O_2 + e^- + H^+ \leftrightarrow Ti^{III}O(OH)$ [27]), либо со «стадийным» механизмом восстановления кислорода согласно следующим реакциям [28]:



Осаждение наночастиц золота с размером 5 нм на поверхность плотных TiO_2 -электродов приводит к заметному смещению волны РВК в анодную сторону. Так, $E_{1/2}$ в случае термической и гидролитической пленок при близком значении $j_{1/2}$ (см. табл. 1) смещается в анодную сторону на 0,03 и 0,09 В соответственно. Несколько большее снижение перенапряжения РВК при допировании наночастицами Au гидролитической пленки, по сравнению с термической, может быть связано со структурными особенностями диоксида титана либо с различиями в степени допирования оксидной матрицы. Важно отметить, что плотность тока, регистрируемого при $E_{1/2}$, для плотных TiO_2 -электродов после модифицирования наночастицами золота возрастает приблизительно в 1,2 раза.

Осаждение наночастиц золота на TiO_2 -электроды, полученные ультразвуковой обработкой, приводит к смещению $E_{1/2}$ и $E_{нв}$ в положительную сторону на 0,04 В и небольшому увеличению $j_{1/2}$. После осаждения наночастиц золота на поверхность золь-гель пленки потенциал переднего фронта волны восстановления кислорода также сдвигается в анодную сторону на 0,04 В. Однако в случае данной композитной системы на ЦВА кривой вместе с основным пиком при потенциале $-0,77$ В на переднем фронте волны можно различить широкое плечо при менее отрицательных потенциалах, вероятно относящееся к РВК на поверхности наночастиц золота.

Нанотрубки TiO_2 после осаждения наночастиц золота демонстрировали совершенно иное поведение в РВК по сравнению с другими Au/ TiO_2 -системами. На вольт-амперной кривой, характеризующей восстановления молекулярного кислорода на нанотрубках, допированных НЧ Au, помимо волн восстановления кислорода на диоксидтитановой матрице, появляется дополнительная волна тока при менее отрицательных потенциалах ($E_{1/2} = 0,45$ В), по-видимому связанная с восстановлением кислорода на поверхности частиц золота (см. рис. 4, д).

Для объяснения особенностей поведения нанотрубок диоксида титана в РВК были получены дополнительные сведения об электронных свойствах плотных и мезопористых электродов с помощью импедансных измерений. Анализ зависимостей Мотта – Шоттки, измеренных на TiO_2 -электродах, показал, что для электродов из нанотрубок TiO_2 значительно возрастает емкость вблизи потенциала $-0,4$ В, заметно отличающегося от потенциала начала фототока на этих электродах ($-0,97$ В). В то же время для плотных пленок рост емкости наблюдается вблизи потенциала плоских зон, который хорошо коррелирует с потенциалом начала фототока ($-0,62$ В для термической пленки и $-0,82$ В для гидролитической пленки) (табл. 2). Более сложное электрохимическое поведение электродов из нанотрубок TiO_2 в РВК, по сравнению с плотными электродами, можно объяснить структурными особенностями, влияющими на распределение общего скачка потенциала в нанотрубках в условиях внешней поляризации.

Таблица 2

Потенциал начала фототока (E_{on} , В) для электродов на основе плотных и мезопористых пленок TiO_2

Table 2

Photocurrent onset potential (E_{on} , V) for the electrodes based on dense and mesoporous TiO_2 films

Образец	E_{on} , В
Термическая пленка	-0,62
Гидролитическая пленка	-0,82
Золь-гель пленка	-0,985
УЗ-пленка	-0,80
Нанотрубки TiO_2	-0,97

Как отмечалось ранее [29], скорость темнового электрохимического процесса восстановления редокс-активных частиц на поверхности невырожденного полупроводникового электрода прямо пропорциональна концентрации свободных электронов на электродной поверхности, которая, в свою очередь, определяется величиной потенциала, модулирующего ширину области пространственного заряда (ОПЗ) на границе полупроводник – электролит. В нанотрубках, в отличие от плотных пленок TiO_2 , реальная электродная поверхность принципиально больше геометрической. Из-за малой толщины стенок нанотрубок (~12 нм) при анодной поляризации они оказываются полностью обедненными по основным носителям заряда (электронам), т. е. ОПЗ распространяется на всю толщину нанотрубок. В случае смещения потенциала в катодном направлении ширина ОПЗ постепенно уменьшается, и при определенном потенциале область пространственного заряда начинает модулироваться не только в плотном переходном слое оксида на границе нанотрубки – металлическая подложка, но и в стенках самих вертикальных нанотрубок [30; 31]. В этот момент открывается путь для транспорта электронов из подложки к огромной поверхности нанотрубок, а также к наночастицам золота, распределенным на этой поверхности. Значительный рост электродной емкости в этой области потенциалов связан с заполнением свободными электронами огромного числа поверхностных состояний, которыми богаты нанотрубки. Основываясь на вышесказанном, можно заключить, что высокая эффективность РВК на слоях нанотрубок TiO_2 (как немодифицированных, так и допированных наночастицами золота), по сравнению с неупорядоченными мезопористыми TiO_2 -пленками, может быть связана как с особенностями доставки свободных электронов к электродной поверхности в этих системах, так и с заметно более высокой подвижностью электронов в упорядоченных нанотрубках оксида относительно неупорядоченных мезопористых пленок, в которых транспорт электронов между наночастицами TiO_2 в объеме пленки осуществляется по прыжковому механизму [19; 32; 33].

Заключение

Получены плотные (непористые), а также мезопористые пленки диоксида титана с упорядоченной и неупорядоченной структурой пор, и исследована их электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода в щелочной среде. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено, что морфология и структура плотных и мезопористых пленок зависят от метода их получения. Выявлено, что плотные пленки, полученные методами термической обработки поверхности титана и гидролиза полибутилтитаната, характеризуются гладкой поверхностью. Пленки, сформированные в результате ультразвуковой обработки поверхности титана, а также путем нанесения золя диоксида титана на вращающуюся подложку, имеют мезопористую структуру с неупорядоченным распределением пор. С помощью электрохимического анодирования во фторидсодержащем электролите получены также пленки, состоящие из высокоупорядоченных вертикальных нанотрубок диоксида титана. Методом спектроскопии КРС установлено, что полученные пленки имеют кристаллическую структуру и состоят из фаз рутила (термическая пленка) и анатаза (золь-гель пленка и нанотрубки), а также смеси этих фаз (гидролитическая пленка и УЗ-пленка). Показано, что эффективность протекания реакции восстановления кислорода на плотных и мезопористых диоксидтитановых пленках определяется их морфологией, структурой, а также степенью упорядоченности пор. На золь-гель пленке TiO_2 , а также на нанотрубках процесс электровосстановления кислорода протекает с меньшим перенапряжением по сравнению с плотными и ультразвуковыми диоксидтитановыми пленками. Модифицирование поверхности всех изученных пленок TiO_2 наночастицами золота приводит к увеличению их электрокаталитической активности, наблюдается снижение перенапряжения восстановления кислорода. Электрохимическое поведение нанотрубок TiO_2 , модифицированных наночастицами золота, отличается от поведения других композитов $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$ появлением дополнительной волны тока при более положительных потенциалах. Наблюдаемые различия были интерпретированы особенностями доставки электронов к поверхности мезопористых TiO_2 -электродов с упорядоченной системой пор, которые заключаются в более высокой подвижности носителей заряда в нанотрубках диоксида титана и особой структуре области пространственного заряда в слое TiO_2 .

Библиографические ссылки

1. Li D, Lv H, Kang Y, Markovic NM, Stamenkovic VR. Progress in the Development of Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Low-Temperature Fuel Cells. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. 2016;7(1):509–532. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-080615-034526.
2. Lipkowski J, Ross PN. *Electrocatalysis*. New York: Wiley-VCH; 1998.
3. Колбасов ГЯ, Воробец ВС, Кордубан АМ, Шпак АП, Медведский ММ, Колбасова ИГ и др. Электроды на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворенного кислорода. *Журнал прикладной химии*. 2006;79(4):605–610. DOI: 10.1134/S1070427206040173.

4. Вахнин ДД, Придорогина ВЕ, Полянский ЛН, Кравченко ТА, Горшков ВС. Редокс-сорбция растворенного в воде кислорода на наночастицах меди в ионообменной матрице. *Журнал физической химии*. 2018;92(1):155–160. DOI: 10.7868/S0044453718010302.
5. Shao M, Chang Q, Dodelet JP, Chenitz R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews*. 2016;116(6):3594–3657. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00462.
6. Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(46):17886–17892. DOI: 10.1021/jp047349j.
7. Трипачев ОВ, Тарасевич МР. Размерный эффект в электровосстановлении кислорода на золоте в широком диапазоне pH. *Журнал физической химии*. 2013;87(5):835–841. DOI: 10.7868/S0044453713050294.
8. Štrbac S, Adžić RR. The influence of pH on reaction pathways for O₂ reduction on the Au(100) face. *Electrochimica Acta*. 1996;41(18):2903–2908. DOI: 10.1016/0013-4686(96)00120-X.
9. Solla-Gullón J, Vidal-Iglesias FJ, Feliu JM. Shape dependent electrocatalysis. *Annual Reports on the Progress of Chemistry – Section C*. 2011;107:263–297. DOI: 10.1039/c1pc90010b.
10. Tang W, Lin H, Kleiman-Shwarsstein A, Stucky GD, McFarland EW. Size-dependent activity of gold nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(28):10515–10519. DOI: 10.1021/jp710929n.
11. Sui S, Wang X, Zhou X, Su Y, Riffat S, Liu C-J. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5:1808–1825. DOI: 10.1039/C6TA08580F.
12. Trasatti S. Interfacial electrochemistry of conductive oxides for electrocatalysis. In: Wieckowski A, editor. *Interfacial electrochemistry, theory, experiment and applications*. New York: Marcel Dekker Inc.; 1999. p. 769–793.
13. Curmic OJ, Mendes PM, Pollet BG. Enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion-stabilised colloidal platinum nanoparticles. *Electrochemistry Communication*. 2010;12(8):1017–1020. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.05.013.
14. Tang H, Su Y, Zhang B, Lee AF, Isaacs MA, Wilson K, et al. Classical strong metal-support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide. *Science Advances*. 2017;3(5):e170023-1–e170023-8. DOI: 10.1126/sciadv.1700231.
15. Bagheri S, Mohd Hir ZA, Termeh Yousefi A, Bee Abdul Hamid S. Progress on mesoporous titanium dioxide: synthesis, modification and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015;218:206–222. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.05.028.
16. Ong W-J, Tan L-L, Chai S-P, Yong S-T, Mohamed AR. Highly reactive {001} facets of TiO₂-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization. *Nanoscale*. 2014;6(4):1946–2008. DOI: 10.1039/c3nr04655a.
17. Pei DN, Gong L, Zhang AY, Zhang X, Chen JJ, Mu Y, et al. Defective titanium dioxide single crystals exposed by high-energy {001} facets for efficient oxygen reduction. *Nature Communications*. 2015;6:68696. DOI: 10.1038/ncomms9696.
18. Марьева ЕА, Попова ОВ. *Электрохимическое модифицирование титана в водно-органических электролитах*. Таганрог: Южный федеральный университет; 2016.
19. Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie – International Edition*. 2011;50(13):2904–2939. DOI: 10.1002/anie.201001374.
20. Maltanova H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Scharnagl N, Strykevich M, Salak AN, et al. Effect of fluoride-mediated transformations on electrocatalytic performance of thermally treated TiO₂ nanotubular layers. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019;221:34–41. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.02.006.
21. 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. *Electrochimica Acta*. 2016;222:1013–1020. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.11.070.
22. Ovodok E, Maltanova H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Kudlash A, Scharnagl N, et al. Synthesis and characterization of efficient TiO₂ mesoporous photocatalysts. *Materials Today: proceedings*. 2017;5(9):11526–11533. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.09.062.
23. Poznyak SK, Sviridov VV, Kulak AI, Samtsov MP. Photoluminescence and electroluminescence at the TiO₂-electrolyte interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;340(1–2):73–97. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80290-K.
24. Felske A, Plieth WJ. Raman spectroscopy of titanium dioxide layers. *Electrochimica Acta*. 1989;34(1):75–77. DOI: 10.1016/0013-4686(89)80012-X.
25. Шульга ЮМ, Матюшенко ДВ, Кабачков ЕН, Колесникова АМ, Куркин ЕН, Домашнев ИА и др. Корреляция частоты колебания Eg(1) и полуширины пика (101) на рентгенограмме наноразмерных частиц анатаза TiO₂. *Журнал технической физики*. 2010;80(1):142–144. DOI: 10.13140/RG.2.1.5017.1049.
26. Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky LS, Caruso RA, Shchukin DG, Muddle BC. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2005;71(2–3):184302. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.184302.
27. Mentus SV. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide. *Electrochimica Acta*. 2004;50:27–32. DOI:10.1016/j.electacta.2004.07.009.
28. Bonnefont A, Ryabova AS, Schott T, Kéranguéven G, Istomin SY, Antipov EV, et al. Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2019;14:23–31. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.09.010.
29. Freund T, Morrison SR. Mechanism of cathodic processes on the semiconductor zinc oxide. *Surface Science*. 1968;9(1):119–132. DOI: 10.1016/0039-6028(68)90167-2.
30. Lynch RP, Ghicov A, Schmuki P. A photo-electrochemical investigation of self-organized TiO₂ nanotubes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010;157(3):G76–G84. DOI: 10.1149/1.3276455.
31. Zhu H, Zhao M, Zhou J, Li W, Wang H, Xu Z, et al. Surface states as electron transfer pathway enhanced charge separation in TiO₂ nanotube water splitting photoanodes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;234:100–108. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.04.040.
32. Riboni F, Nguyen NT, So S, Schmuki P. Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO₂ nanotube formation and properties. *Nanoscale Horizons*. 2016;1:445–466. DOI: 10.1039/c6nh00054a.
33. Regonini D, Chen G, Leach C, Clemens FJ. Comparison of photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes and sol-gel. *Electrochimica Acta*. 2016;213:31–36. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.07.097.

References

1. Li D, Lv H, Kang Y, Markovic NM, Stamenkovic VR. Progress in the Development of Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Low-Temperature Fuel Cells. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. 2016;7(1):509–532. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-080615-034526.
2. Lipkowski J, Ross PN. *Electrocatalysis*. New York: Wiley-VCH; 1998.
3. Kolbasov GY, Vorobets VS, Korduban AM, Shpak AP, Medvedskii MM, Kolbasova IG, et al. Electrodes based on nanodispersed titanium and tungsten oxides for a sensor of dissolved oxygen. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2006;79(4):605–610. Russian. DOI: 10.1134/S1070427206040173.
4. Vakhnin DD, Pridorogina VE, Polyanskii LN, Kravchenko TA, Gorshkov VS. Redox sorption of oxygen dissolved in water on copper nanoparticles in an ion exchange matrix. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2018;92(1):155–160. Russian. DOI: 10.7868/S0044453718010302.
5. Shao M, Chang Q, Dodelet JP, Chenitz R. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Reviews*. 2016;116(6):3594–3657. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00462.
6. Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(46):17886–17892. DOI: 10.1021/jp047349j.
7. Tripachev OV, Tarasevich MR. Effect of size in oxygen electroreduction on gold over a wide range of pH. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2013;87(5):835–841. Russian. DOI: 10.7868/S0044453713050294.
8. Štrbac S, Adžić RR. The influence of pH on reaction pathways for O₂ reduction on the Au(100) face. *Electrochimica Acta*. 1996;41(18):2903–2908. DOI: 10.1016/0013-4686(96)00120-X.
9. Solla-Gullón J, Vidal-Iglesias FJ, Feliu JM. Shape dependent electrocatalysis. *Annual Reports on the Progress of Chemistry – Section C*. 2011;107:263–297. DOI: 10.1039/c1pc90010b.
10. Tang W, Lin H, Kleiman-Shwarscstein A, Stucky GD, McFarland EW. Size-dependent activity of gold nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(28):10515–10519. DOI: 10.1021/jp710929n.
11. Sui S, Wang X, Zhou X, Su Y, Riffat S, Liu C-J. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5:1808–1825. DOI: 10.1039/C6TA08580F.
12. Trasatti S. Interfacial electrochemistry of conductive oxides for electrocatalysis. In: Wieckowski A, editor. *Interfacial electrochemistry, theory, experiment and applications*. New York: Marcel Dekker Inc.; 1999. p. 769–793.
13. Curnic OJ, Mendes PM, Pollet BG. Enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion-stabilised colloidal platinum nanoparticles. *Electrochemistry Communication*. 2010;12(8):1017–1020. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.05.013.
14. Tang H, Su Y, Zhang B, Lee AF, Isaacs MA, Wilson K, et al. Classical strong metal-support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide. *Science Advances*. 2017;3(5):e170023-1–e170023-8. DOI: 10.1126/sciadv.1700231.
15. Bagheri S, Mohd Hir ZA, Termeh Yousefi A, Bee Abdul Hamid S. Progress on mesoporous titanium dioxide: synthesis, modification and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015;218:206–222. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.05.028.
16. Ong W-J, Tan L-L, Chai S-P, Yong S-T, Mohamed AR. Highly reactive {001} facets of TiO₂-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization. *Nanoscale*. 2014;6(4):1946–2008. DOI: 10.1039/c3nr04655a.
17. Pei DN, Gong L, Zhang AY, Zhang X, Chen JJ, Mu Y, et al. Defective titanium dioxide single crystals exposed by high-energy {001} facets for efficient oxygen reduction. *Nature Communications*. 2015;6:68696. DOI: 10.1038/ncomms9696.
18. Mareva EA, Popova OV. *Electrochemical modification of titanium in aqueous-organic electrolytes*. Taganrog: Southern Federal University; 2016. Russian.
19. Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie – International Edition*. 2011;50(13):2904–2939. DOI: 10.1002/anie.201001374.
20. Maltanova H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Scharnagl N, Sarykevich M, Salak AN, et al. Effect of fluoride-mediated transformations on electrocatalytic performance of thermally treated TiO₂ nanotubular layers. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019;221:34–41. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.02.006.
21. Maltanova H, Poznyak S, Sarykevich M, Ivanovskaya M. Electrocatalytic activity of Au nanoparticles onto TiO₂ nanotubular layers in oxygen electroreduction reaction: size and support effects. *Electrochimica Acta*. 2016;222:1013–1020. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.11.070.
22. Ovodok E, Maltanova H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Kudlash A, Scharnagl N, et al. Synthesis and characterization of efficient TiO₂ mesoporous photocatalysts. *Materials Today: proceedings*. 2017;5(9):11526–11533. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.09.062.
23. Poznyak SK, Sviridov VV, Kulak AI, Samtsov MP. Photoluminescence and electroluminescence at the TiO₂-electrolyte interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;340(1–2):73–97. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80290-K.
24. Felske A, Plieth WJ. Raman spectroscopy of titanium dioxide layers. *Electrochimica Acta*. 1989;34(1):75–77. DOI: 10.1016/0013-4686(89)80012-X.
25. Shul'ga YM, Matyushenko DV, Kabachkov EN, Kolesnikova AM, Kurkin EN, Domashnev IA, et al. Correlation between the Eg(1) oscillation frequency and half-width of the (101) peak in the X-ray diffraction pattern of TiO₂ anatase nanoparticles. *Technical Physics*. 2010;80(1):142–144. Russian. DOI: 10.13140/RG.2.1.5017.1049.
26. Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky LS, Caruso RA, Shchukin DG, Muddle BC, Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2005;71(2–3):184302. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.184302.
27. Mentus SV. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide. *Electrochimica Acta*. 2004;50(1):27–32. DOI:10.1016/j.electacta.2004.07.009.
28. Bonnefont A, Ryabova AS, Schott T, Kéranguéven G, Istomin SY, Antipov EV, et al. Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2019;14:23–31. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.09.010.
29. Freund T, Morrison SR. Mechanism of cathodic processes on the semiconductor zinc oxide. *Surface Science*. 1968;9(1):119–132. DOI: 10.1016/0039-6028(68)90167-2.

30. Lynch RP, Ghicov A, Schmuki P. A photo-electrochemical investigation of self-organized TiO₂ nanotubes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010;157(3):G76–G84. DOI: 10.1149/1.3276455.
31. Zhu H, Zhao M, Zhou J, Li W, Wang H, Xu Z, et al. Surface states as electron transfer pathway enhanced charge separation in TiO₂ nanotube water splitting photoanodes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;234:100–108. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.04.040.
32. Riboni F, Nguyen NT, So S, Schmuki P. Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO₂ nanotube formation and properties. *Nanoscale Horizons*. 2016;1:445–466. DOI: 10.1039/c6nh00054a.
33. Regonini D, Chen G, Leach C, Clemens FJ. Comparison of photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes and sol-gel. *Electrochimica Acta*. 2016;213:31–36. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.07.097.

Статья поступила в редколлегию 27.05.2020.
Received by editorial board 27.05.2020.