
Физика

УДК 621.378.826.535.8

Свойства плёнок диоксида титана с металлическими наночастицами

С. А. Алиев

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

В работе исследовались физико-химические свойства плёнок диоксида титана, содержащих наночастицы золота, изготовленных по гель-технологии. Проведено сравнение разных технологий синтеза диоксида титана. Экспериментально показано, что разработанная гель-технология позволяет получать практически 100% фазу наноструктурированного анатаза, что было подтверждено методами микроскопии высокого разрешения и результатами рентгеноструктурного анализа. Проведены исследования топографии и морфологии полученных образцов плёнок. Изучена фотоактивность синтезированных плёнок методом ЭПР-спектроскопии. Показано увеличение фотоактивности плёнок при УФ-облучении.

Проведена модификация диоксида титана наночастицами золота разной концентрации. Исследованы спектры пропускания в зависимости от соотношения компонент раствора при изготовлении гель-плёнок, а также от температуры отжига при их формировании. Показано, что спектры поглощения существенно зависят от параметров технологического режима. Исследование спектров поглощения плёнок диоксида титана с содержанием наночастиц золота показало существенные изменения спектров, а именно: возникали дополнительные пики поглощения разной интенсивности и наблюдался сдвиг края полосы пропускания. Эти изменения обусловлены, по-видимому, изменением структуры плёнок, а также агрегацией наночастиц золота. Проведённые исследования показали перспективность гель-метода для синтеза диоксида титана и его модифицирования наночастицами.

Ключевые слова: золь-гель и гель-методы, плёнки диоксида титана, модификация, наночастицы, золото, спектроскопия

1. Описание системы

Композитные диэлектрические плёнки с наночастицами металлов в последнее время привлекают внимание исследователей благодаря своим необычным свойствам, отличающимся от свойств объёмных материалов. Введение таких частиц в композитную плёнку приводит к появлению качественно новых физических свойств [1–3]. Вещество, находящееся в наноразмерной модификации, существенно отличается по многим характеристикам от объёмных материалов. Например, наночастицы золота проявляют ферромагнитные и каталитические свойства, особые оптические свойства, которые заключаются в возникновении полос поглощения в видимой области спектра, обусловленных резонансными явлениями на плазмонах. Интенсивность резонансного поглощения и его спектральное положение зависит от объёма включённой в диэлектрическую матрицу металлической частицы.

Такие диэлектрические матрицы с металлическими наночастицами могут быть использованы для повышения чувствительности спектральных методов анализа состава веществ, для создания различных сенсоров и новых метаматериалов, синтеза сверхрешёток, включая фотонные кристаллы и др. Особый интерес представляют оптические и нелинейно-оптические свойства таких структур. В качестве матрицы может быть использован диоксид титана, синтезированный различными методами.

Современные катализаторы на основе диоксида титана, получаемые в виде порошков, имеют ограниченное применение в химической технологии. Поэтому создание ФК-активных покрытий с высокоразвитой поверхностью на основе TiO_2 является актуальной задачей, а разработка новых методов их получения с использованием

наноразмерных частиц TiO_2 , а также способов модификации полученного материала с целью пространственного разделения зарядов в частицах и смещения спектра поглощения в область более низких энергий являются перспективным направлением создания высокоактивного фотокатализатора.

Нанокристаллический диоксид титана (TiO_2) в настоящее время является одним из наиболее востребованных материалов, широко используемых в науке, промышленности и быту полупроводниковых материалов (см., например, [4–6]). Столь большой интерес к данному соединению обусловлен прежде всего его физико-химическими свойствами. Так, площадь удельной поверхности нанокристаллического TiO_2 может достигать сотен квадратных метров на грамм вещества. Ширина запрещённой зоны варьируется в зависимости от способов синтеза в пределах 3,2–3,6 эВ. Энергетическое положение зоны проводимости TiO_2 перекрывается с энергией возбуждённого состояния ряда красителей. Это позволило разработать на основе нанокристаллического TiO_2 солнечные батареи нового инжекционного типа [7, 8], эффективность которых возрастает при увеличении площади удельной поверхности используемых наночастиц TiO_2 . Кроме того, данное вещество является эффективным фотокатализатором для целого ряда химических реакций [9, 10] и широко используется в качестве фильтров для очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей. В этом случае увеличение удельной поверхности за счёт наноструктурирования позволяет увеличить выход реакции фотоокисления на несколько порядков величины по сравнению с объёмной фазой вещества.

В настоящее время активно ведётся разработка новых технологий синтеза диоксида титана, позволяющих формировать образцы с широким распределением нанокристаллов по размерам [11, 12]. Указанные структуры характеризуются как большой площадью удельной поверхности, так и большим коэффициентом поглощения света, что позволяет повысить степень фотокаталитической активности данного материала.

Известно, что принцип действия TiO_2 как фотокатализатора основан на формировании на его поверхности в процессе освещения ряда радикалов, являющихся сильными окислителями, например $\cdot\text{O}_2^-$ и $\cdot\text{OH}$ [11]. Вступая в реакцию окисления с различными органическими веществами, указанные радикалы способны разложить их до простейших составляющих — H_2O и CO_2 (см. рис. 1). Однако до настоящего времени отсутствуют данные о количественной связи между концентрацией спиновых центров и степенью фотокаталитической активности образцов TiO_2 .

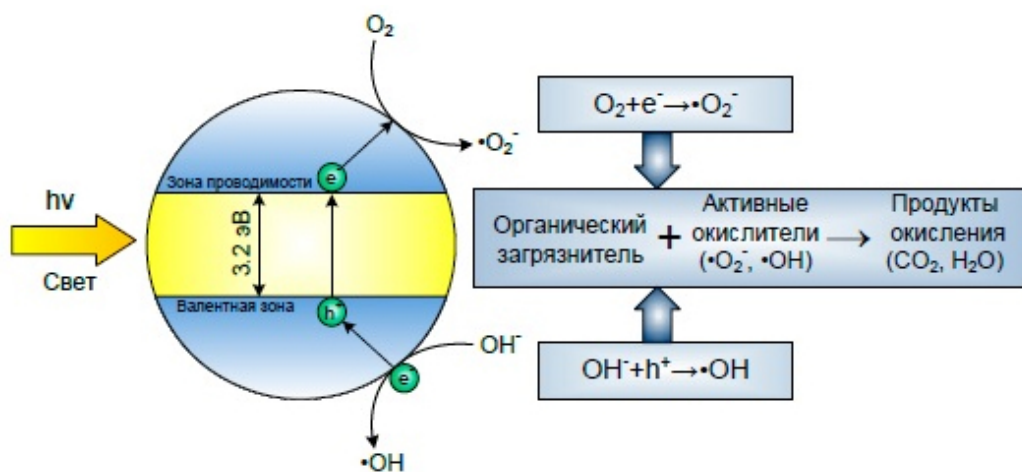


Рис. 1. Схема образования частиц $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ на поверхности TiO_2 под действием света

2. Структура TiO_2

Свойства плёнок диоксида титана определяются методом синтеза и параметрами технологического режима.

При изготовлении плёнок по методике золь-гель образуется гидроксид титана $\text{TiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, который в зависимости от условий его осаждения может содержать переменное число связанных с титаном ОН-групп.

При отжиге диоксида титана в аморфном состоянии сначала образуется анатаз (при этом частично удаляются ОН-группы), а затем — рутил. Аморфное состояние сохраняется дольше в щелочных средах, чем в кислых, так как в кислых средах уменьшение ОН происходит медленнее. Полное удаление воды происходит при температуре, большей 600°C . Относительное содержание структурных модификаций в зависимости от температуры отжига приведено в табл. 1.

Таблица 1
Фазовое состояние TiO_2 в зависимости от температуры отжига

TiO_2 , фазы	Температура отжига 400°C	Температура отжига 600°C	Температура отжига 800°C	Температура отжига 900°C
Анатаз	Аморфное состояние	84%	18%	0%
Рутил		16%	82%	100%

Аморфный TiO_2 переходит в анатаз при температуре большей 300°C . Содержание анатаза в аморфной плёнке зависит от толщины плёнки. Плёнки толщиной 100–200 нм строго аморфны, а при толщине 500 нм содержат анатаз. Чем тоньше плёнка, тем меньше начальная степень кристаллизации.

Для получения тонких плёнок TiO_2 и его модификаций используют золь-гель, мицеллярные и обращено мицеллярные, золь, гидро- и сольвотермальные, электрохимические и ряд других методов синтеза. Известно, что анатаз представляет наибольший интерес исследователей по сравнению с рутилом и брукитом. Однако на практике, как правило, получают смесь этих кристаллических модификаций. В лучших коммерческих образцах содержание рутила может достигать 20%.

Топография поверхности полученных плёнок была проведена при помощи сканирующего зондового микроскопа Интегра. Метод атомно-силовой микроскопии. Светлые упорядоченные полосы, согласно литературным источникам, могут быть отнесены к поликристаллическому диоксиду титана, а перемички в виде светлых пятен между полосами — к кислородным вакансиям.

Однако на снимке (рис. 3) этой же плёнки в режиме 3D видно, что поверхность плёнки представляет собой рельеф, состоящий из хребтовидных выпуклостей и впадин между ними. Существование упорядоченных выпуклостей является причиной проявления гидрофобных свойств поверхности. Вода не смачивает такие поверхности, а существует в виде капель. При аналогичном исследовании образца с более низкой температурой отжига шероховатость образца была мала, что свидетельствует о преобладании аморфной фазы вещества.

Методом просвечивающей электронной микроскопии были получены снимки высокого разрешения. Плёнка представляет собой структуру в виде скопления кристаллитов диоксида титана. Характерные размеры кристаллитов лежат в диапазоне от 5 до 15 нм.

Контраст на полученном электронно-микроскопическом снимке позволяют судить о том, что кристаллиты собраны в структуру по типу «чешуи». Похожие результаты были получены методом атомно-силовой микроскопии.

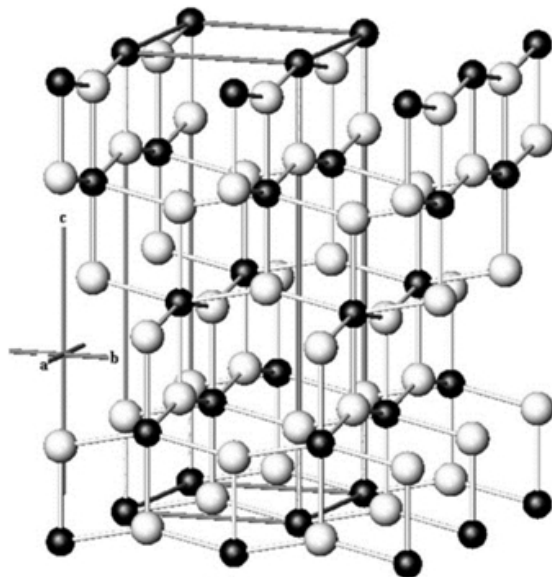
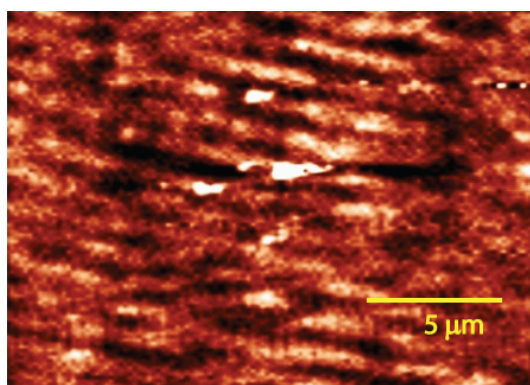
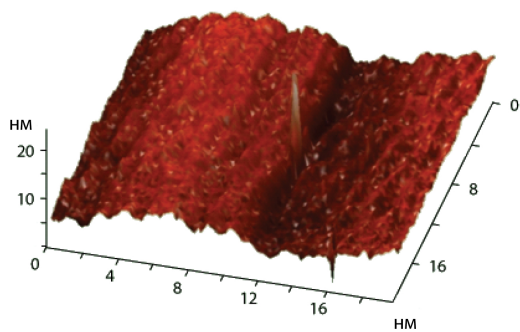


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры анатаза. Атомы кислорода обозначены светлыми кружками, атомы титана — тёмными



(a)



(b)

Рис. 3. Топография участка плёнки, полученная методом АСМ (а), и её 3D модель (б)

2.1. Гель-технология

Диоксид титана может обладать большой площадью удельной поверхности за счёт наноструктурирования, что является одним из его важнейших физико-химических свойств. Увеличение площади удельной поверхности характерно для мелкокристаллической структуры TiO_2 в форме анатаза. Это позволяет увеличить выход реакции фотоокисления на несколько порядков по сравнению с объёмным материалом.

В данной работе для получения плёнок TiO_2 использовался метод, пока не имеющий общепризнанного названия, который позволяет получать анатаз в виде тонких

плёнок, содержание которого в объёме близко к 100%. Совместно с кафедрой общей химии мы условно назвали эту технологию «гель методом» получения тонких плёнок.

Гель технология это методика создания на стеклянных или кварцевых подложках оптически прозрачных плёнок, путём высушивания и последующего отжига нанесённого на эти подложки слоя специального раствора.

Получение по этой технологии оптически прозрачных и однородных плёнок не требует применения дорогостоящего, сложного оборудования, что и обусловило повышенный интерес к этой теме.

В отличие от процесса золь-гель здесь золеобразование не происходит, плёнки вытягиваются непосредственно из раствора, а не из суспензии, так же отсутствует прямая реакция гидролиза, то есть гидролиз происходит без добавления воды в раствор, вода конденсируется из атмосферы, плюс ОН группы для гидролиза отщепляются при удалении спирта из раствора.

раствор → гель → оксид

В качестве базового материала для получения плёнок диоксида кремния и стёкол используют тетрабутоксид титана $Ti(OCH_2C_3H_7)_4$, который смешивают в соответствующих пропорциях с триэтиленгликолем $C_6H_{14}O_4$ и домешивают бутанол $C_4H_{10}O$ до определённой отметки.

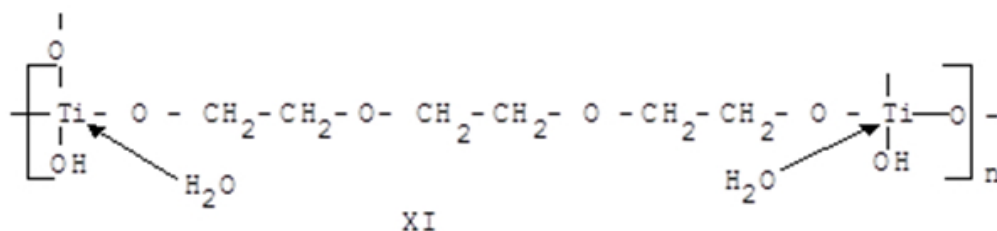


Рис. 4. Элемент-структурный каркас гель раствора

Полученный гель раствор наносится на подложку. Подложки с нанесённым диоксидом титана сушатся при температуре $\sim 100^\circ C$ в течение 10–20 мин. Вследствие испарения растворителя на подложке остаётся пористая плёнка — каркас. Последующий отжиг при температуре $\sim 300\text{--}800^\circ C$ приводит к образованию сплошной плёнки, пористость которой не превышает 10–15%.

Основным преимуществом метода гель является возможность получения плёнок с заданными свойствами. Гель технология обеспечивает возможность очень точного управления структурой получаемого вещества на молекулярном уровне и получение многокомпонентных оксидных соединений с точным соблюдением стехиометрического соотношения элементов, высокой гомогенностью и сравнительно низкой температурой образования оксидов ($\sim 400\text{--}800^\circ C$), что значительно расширяет спектр веществ (особенно органических), используемых в качестве компонентов раствора. Внесение определённых добавок может обеспечить, например, нелинейные свойства получаемых плёнок, что даёт возможность удвоения частоты, модуляции сигнала и т. п.

2.2. Модифицирование диоксида титана

В настоящее время легирование структуры диоксида титана другими элементами является наиболее перспективным подходом для модифицирования TiO_2 . Легирование позволяет расширить спектр поглощения TiO_2 , а также повысить его ФК активность [13].

2.3. Модифицирование катионами

Суть катионного модифицирования заключается во введении катионов металлов в кристаллическую структуру диоксида титана на позиции ионов Ti_4^+ . В качестве катионов могут быть использованы наночастицы редкоземельных, благородных и переходных металлов [14, 15]. Легирование катионами значительно расширяет спектр поглощения TiO_2 , увеличивает окислительно-восстановительные свойства, образующихся радикалов и повышает квантовую эффективность за счёт снижения степени рекомбинации электронов и дырок. Природа и концентрация легирующей примеси изменяет распределение заряда на поверхности TiO_2 , влияет на процесс фотокоррозии и ФК активность [16].

Увеличение поглощения видимого света не всегда приводит к увеличению активности фотокатализатора. В результате легирования катионами, в структуре TiO_2 появляется определённое количество дефектов, которые могут выступать в качестве центров рекомбинации зарядов. Однако этого можно избежать, если после легирования проводить дополнительный отжиг фотокатализатора в кислородсодержащей атмосфере [15].

Образцы TiO_2 , легированные наночастицами металлов, по сравнению с чистым TiO_2 отличаются более высоким значением электропроводности. В работе [17] исследователи добились увеличения ФК активности TiO_2 за счёт легирования гадолинием (Gd). Образцы Gd_3^+/TiO_2 , приготовленные по золь-гель методу имеют низкую ширину запрещённой зоны, маленький размер частиц, высокую внешнюю площадь поверхности и высокий объём пор.

Недостатками легирования в позиции Ti_4^+ в основном является повышенная степень рекомбинации зарядов, что приводит к снижению ФК активности даже под действием УФ-света. Современные исследования подтверждают вывод о том, что для снижения ширины запрещённой зоны TiO_2 лучше использовать анионные примеси, а не катионные [18–20].

2.4. Модифицирование анионами

За последние несколько лет (2007–2013 гг.) было показано, что образцы TiO_2 , легированные неметаллическими элементами (углерод, сера, фтор, азот и т.д.), в анионные позиции кислорода, демонстрируют высокую ФК активность в видимой и УФ-области солнечного спектра. Среди всех анионов, наибольший интерес вызвали углерод и азот [21].

Замещение атомов кислорода на углерод приводит к образованию новых уровней выше потолка валентной зоны TiO_2 , что снижает ширину запрещённой зоны и смещает спектр поглощения [22]. Включение углерода в TiO_2 также может привести к образованию углеродистых соединений на поверхности фотокатализатора, которые выступают в виде центров поглощения видимого излучения.

Легирование атомами азота является самым популярным способом улучшить ФК показатели TiO_2 [19, 23, 24]. Введение азота в структуру TiO_2 способствует значительному сдвигу спектра поглощения в видимую область солнечного спектра, изменению показателя преломления, увеличению твёрдости, увеличению электропроводности, увеличению модуля упругости и увеличению ФК активности по отношению к видимому свету. Атомы азота могут встраиваться в структуру TiO_2 либо на позиции кислорода, либо в междоузлье кристаллической решётки. При замещении кислорода образуется новый уровень над потолком валентной зоны TiO_2 , а при встраивании в междоузлье решётки уровень образуется на 0,76 эВ выше валентной зоны [25]. Как показано на рисунке 5, присутствие азота сужает ширину запрещённой зоны TiO_2 до 2,5 эВ, что способствует поглощению фотонов с меньшей энергией [26].

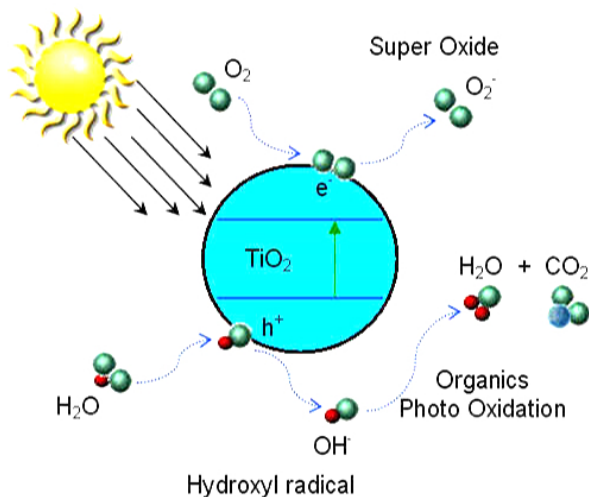


Рис. 5. Схема изменения зонной структуры TiO_2 при легировании атомами азота

2.5. Нанесение наночастиц металлов

Нанесение металлических частиц является другим альтернативным подходом к модификации фотокатализаторов. В литературе имеются данные, свидетельствующие о том, что благородные металлы, включая Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Cu и Rh, значительно увеличивают фотокаталитическую активность TiO_2 [27]. Поскольку уровни Ферми у этих металлов ниже, чем у TiO_2 , то фотовозбуждённые электроны могут перейти из зоны проводимости TiO_2 на металлические частицы, осаждённые на поверхности TiO_2 , в то время как фотогенерированные дырки остаются в валентной зоне TiO_2 . Это значительно снижает возможность рекомбинации электронов и дырок, в результате чего происходит эффективное разделение и повышается фотокаталитическая активность. Многочисленные данные в литературе свидетельствуют о том, что свойства этих фотокатализаторов зависят от дисперсности частиц металла. Когда размер частиц металла составляет менее 2,0 нм, композиты проявляют высокую каталитическую активность [28]. Было высказано предположение, что слишком высокая концентрация частиц металла блокирует поверхность TiO_2 и снижает степень поглощения фотонов, также сами частицы металла выступают в виде электронно-дырочных центров рекомбинации, что приводит к снижению эффективности фотокатализатора. В работе [29] предложен синтез наночастиц TiO_2 , допированных частицами (1 мас. %) благородных металлов (Me/ TiO_2 , Me = Ag, Au и Pt), золь-гель методом. Me/ TiO_2 -катализаторы показали высокую ФК активность, даже при облучении видимым светом. Наибольшую ФК активность проявил катализатор, модифицированный золотом. При использовании других благородных металлов ФК активность уменьшалась.

3. Экспериментальные исследования

В настоящей работе проведено исследование спектральных характеристик плёнок диоксида титана с наночастицами золота. Исследования проводились на плёнках, сформированных с помощью нового гель метода при разных параметрах технологического режима, а именно, состава исходных растворов и температуры отжига. Кроме того, варьировалась и концентрация золота в образцах (см. таблицу 2).

Таблица 2

Экспериментальные образцы

Температура отжига	ТЭГ:ТБТ				
	1:2	1:1	2:1	1:1 (Au:TiO ₂ =1:100)	1:1 (Au:TiO ₂ =1:50)
450°C	K1	K3	K2	KZ1	KZ2
700°C	K4	K6	K5	KZ3	KZ4

Исследование спектров пропускания полученных образцов было проведено с помощью спектрофотометра SPECORD.

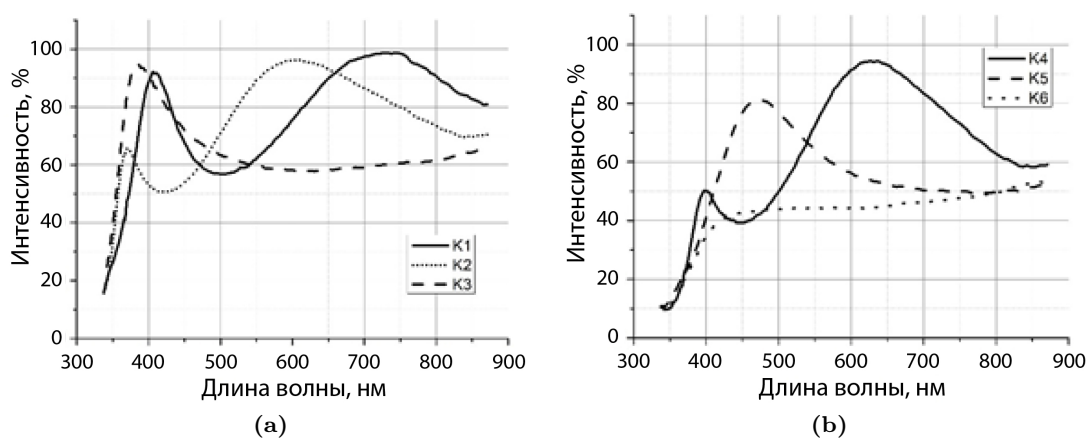


Рис. 6. Спектры пропускания образцов без золота при температуре отжига 450°C (а) и 700°C (б)

Анализ спектров пропускания образцов без добавления золота (K1, K2, K3) при температуре отжига 450°C показал, что край полосы поглощения соответствовал $\lambda = 330$ нм. Для образца K1 максимум поглощения наблюдался при $\lambda = 500$ нм с амплитудой $\sim 40\%$ и шириной ~ 150 нм. Для образца K2 пик поглощения (50%) сдвигался на 50 нм в коротковолновую область до $\lambda = 450$ нм с шириной 80 нм. На длине волны 600 нм пропускание составляло 97% и на $\lambda = 850$ нм возникал второй пик поглощения с шириной ~ 200 нм и амплитудой $\sim 30\%$. Длинноволновый пик был аналогичен пику K1. Образец K3 обладал примерно одинаковым поглощением $\sim 40\%$ в диапазоне длин волн от 500 до 870 нм. При увеличении температуры отжига (700°C) край полосы поглощения сдвигался до 350 нм для всех образцов. У образца K4 максимум поглощения соответствовал $\lambda = 450$ нм (амплитуда 60%, ширина 80 нм). Для образца K5 наблюдался медленный рост интенсивности поглощения в диапазоне от 470 до 870 нм и максимум поглощения составил 50%. Образец K6 обладал примерно одинаковым поглощением в диапазоне от 450 нм и выше.

Анализ полученных результатов позволяет сделать выводы об изменении спектров пропускания при введении в плёнки наночастиц золота. Изменялась интенсивность полос поглощения и их спектральное положение. Наглядное представление об изменении спектров даёт рисунок 7b, который представляет собой разностный спектр, полученный вычитанием спектров образцов без золота и с золотом.

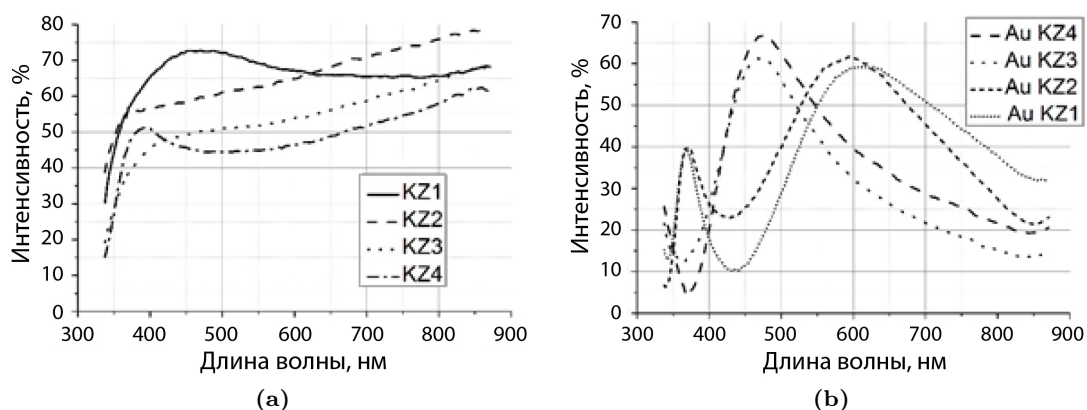


Рис. 7. Спектр пропускания образцов с золотом (а) и разностные спектры поглощения Au в плёнках (б)

При введении золота происходит увеличение поглощения во всём спектральном диапазоне. Как видно из рисунка 7б при температуре отжига 450°C наблюдался характерный пик на длине волны 600 нм. Увеличение температуры отжига изменяет спектральное положение пика, сдвигая его в коротковолновую область на 130 нм. Сдвиг пика и изменение его ширины по-видимому, связано с образованием агломератов, изменением размера и формы частиц.

Полученные образцы исследовались методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), комбинационного рассеяния (КР) и оптической спектрофотометрии. ЭПР спектры были получены на установке SENS ESR 70-03 XD/2. Как видно из рис. 8, УФ-облучение привело к изменению в спектре ЭПР, а именно — амплитуда сигнала существенно возросла.

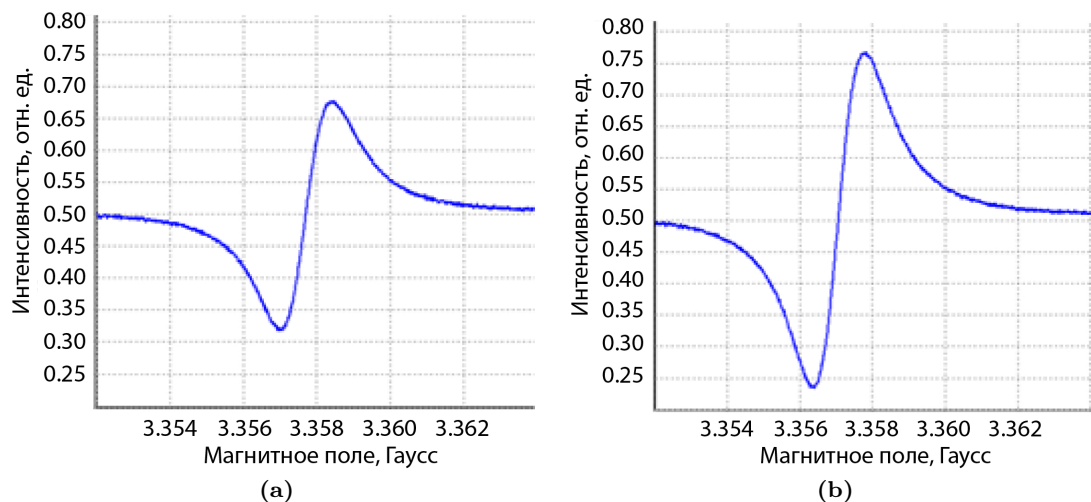


Рис. 8. Спектры ЭПР плёнки диоксида титана до и после воздействия УФ-облучения

Спектры комбинационного рассеяния были получены на установке NTegra Spectra. На КР-спектре образца, отожжённого при температуре 450°C , наблюдались 4 пика, положение которых соответствуют анатазу [30], а при температуре 700°C появляются пики, характерные для рутила. Установлено, что с повышением доли ТЭГ в исходном растворе, а также при введении золота в раствор, температура фазового перехода анатаз-рутил возрастает.

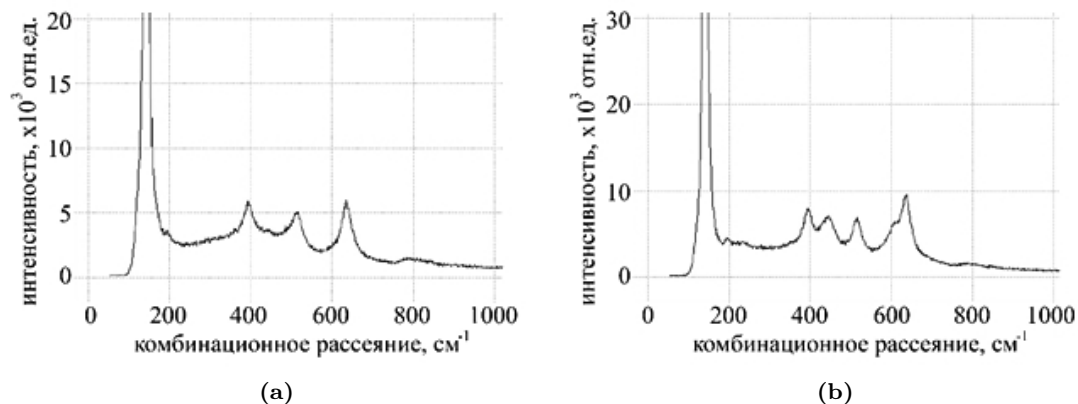


Рис. 9. Спектры комбинационного рассеяния плёнок при температуре отжига 450°C (а) и 700°C (б)

4. Заключение

По разработанной технологии, названной гель технологией, были изготовлены образцы плёнок TiO_2 в форме анатаза, массовая доля которого близка к 100%, что было подтверждено методами микроскопии высокого разрешения и результатами рентгеноструктурного анализа. Проведено исследование физико-химических свойств плёнок диоксида титана. Представленные результаты исследования топографии и морфологии полученных образцов плёнок также подтвердили существование анатазной фазы материала плёнок.

Изучение фотоактивности синтезированных плёнок методом ЭПР спектроскопии показало увеличение фотоактивности плёнок при УФ облучении, источником которого служила ртутная лампа. Выявлено, что плёнки диоксида титана в форме анатаза проявляют большую фотоактивность, чем рутильная и смешанные модификации, в то время как на поверхности диоксида титана в аморфной фазе не генерируется свободных радикалов в процессе облучения и фоточувствительность в УФ-диапазоне не проявляется.

Проведена модификация диоксида титана наночастицами золота разной концентрации. Исследование спектров пропускания показало их зависимость от соотношения компонент раствора при изготовлении гель плёнок, а также от температуры отжига при их формировании.

Спектры комбинационного рассеяния показали, что для образца, отожжённого при температуре 450°C , наблюдались 4 пика, положение которых соответствуют анатазу [30], а при температуре 700°C появляются пики, характерные для рутила. Отсюда можно сделать вывод, что с повышением доли ТЭГ в исходном растворе, а также при введении золота в раствор, температура фазового перехода анатаз-рутил возрастает.

Кроме того, спектры поглощения существенно зависели от параметров технологического режима. Исследование спектров поглощения плёнок диоксида титана

с содержанием наночастиц золота показало существенные изменения спектров, а именно, возникали дополнительные пики поглощения разной интенсивности и наблюдался сдвиг края полосы поглощения. Эти особенности спектров обусловлены, по-видимому, изменением структуры плёнок, а именно изменением размера и формы частиц, при изменении параметров технологического режима. Существенную роль при этом играет агрегация наночастиц золота, т. е. возникновение агломератов, в результате чего произошло увеличение поглощения во всём спектральном диапазоне.

Представляет интерес исследование спектров поглощения плёнок диоксида титана, модифицированными другими элементами, такими как кобальт и углерод.

Литература

1. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. — Berlin: Springer-Verlag, 1995.
2. *Карпов С. В., Слабко В. В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. — Новосибирск: Издательство СО РАН, 2003.
3. Critical Coupling at Oblique Incidence / S. Deb, S. D. Gupta, J. Banerji, S. Dutta Gupta // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics.* — 2007. — Vol. 9. — Pp. 555–559.
4. Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors / Ed. by M. Schiavello. — Dordrecht: Reidel Publ. Co., 1985.
5. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / под ред. К. И. Замаева. — Новосибирск: Наука, 1985. — Т. Т. 1,2.
6. *Ollis D. F., Al-Ekabi H.* Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. — Amsterdam: Elsevier, 1993.
7. *Grätzel M. J., Howe R. F.* // *Nature.* — 1991. — Vol. 91. — P. 3906.
8. Influence of Oxygen and Water Related Surface Defects on the Dye Sensitized TiO₂ Solar Cell / J. Weidmann, T. Dettrich, E. Konstantinova, I. Lauermaun, I. Uhendorf, F. Koch // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* — 1999. — Vol. 56. — P. 153.
9. *Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T.* TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications. — Tokyo: BKC Inc., 1999.
10. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis / M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann // *Chem. Rev.* — 1995. — Vol. 95, No 1. — Pp. 69–96.
11. *Chen X., Mao S. S.* Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chem. Rev.* — 2007. — Vol. 107, No 7. — Pp. 2891–2959.
12. Sol–Gel Processed Functional Nanosized TiO₂ and SiO₂-Based Films for Photocatalysts and Other Applications / N. Smirnova, A. Eremenko, V. Gayvoronskij, I. Petrik, Y. Gnatyuk, G. Krylova, A. Korchev, A. Chujko // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* — 2004. — Vol. 32, No 1-3. — Pp. 357–362.
13. *Морозов А. Н.* Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана.: Кандидатская диссертация. — М., 2014. — С. 23, дисс... канд. хим. наук. дисс... канд. хим. наук.
14. *Teh C. M., Mohamed A. R.* Role of Titanium Dioxide and Ion Doped Titanium Dioxide on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants (Phenol Compounds and Dyes) in Aqueous Solutions: A Review // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2011. — Vol. 509. — Pp. 1648–1660.
15. *Yalcin Y., Kilic M., Cina Z.* Fe₃⁺-doped TiO₂: A Combined Experimental and Computational Approach to the Evaluation of Visible Light Activity // *Applied Catalysis.* — 2010. — Vol. 99. — Pp. 469–477.

16. *Carp O., Huisman C. L., Reller A.* Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide // *Progress in Solid State Chemistry*. — 2004. — Vol. 32. — Pp. 33–177.
17. *El-Bahy Z. M., Ismail A. A., Mohamed R. M.* Enhancement of Titania by Doping Rare Earth for Photodegradation of Organic Dye (Direct Blue) // *Journal of Hazardous Materials*. — 2009. — Vol. 166. — Pp. 138–143.
18. *Choi W., Termin A., Hoffmann M. R.* The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics // *Journal of Physical Chemistry*. — 1994. — Vol. 98. — Pp. 13669–13679.
19. Visible Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides / R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga // *Science*. — 2001. — Vol. 293. — Pp. 269–271.
20. Effects of F Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders / J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang // *Chemistry of Materials*. — 2002. — Vol. 14. — Pp. 3808–3816.
21. Carbon and Nitrogen Co-Doped TiO₂ with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity / D. Chen, Z. Jiang, J. Geng, Q. Wang, D. Yang // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — 2007. — Vol. 46. — Pp. 2741–2746.
22. Carbon-Doped Anatase TiO₂ Obtained from TiC for Photocatalysis under Visible Light Irradiation / M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang // *Materials Letters*. — 2007. — Vol. 60. — Pp. 693–697.
23. *Asahi R., Morikawa T.* Nitrogen Complex Species and Its Chemical Nature in TiO₂ for Visible Light Sensitized Photocatalysis // *Chemical Physics*. — 2007. — Vol. 339. — Pp. 57–63.
24. *Колесник И. В.* Мезопористые материалы на основе диоксида титана: Кандидатская диссертация. — М., 2010. — С. 155, дисс... канд. хим. наук. дисс... канд. хим. наук.
25. Preparation of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide with Visible-Light Photocatalytic Activity Using a Facile Hydrothermal Method / F. Peng, L. Cai, L. Huang, H. Yu, H. Wang // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2008. — Vol. 69. — Pp. 1657–1664.
26. A Simple Method to Prepare N Doped Titania Hollow Spheres with High Photocatalytic Activity under Visible Light / Y. Ao, J. Xu, D. Fu, C. Yuan // *Journal of Hazardous Materials*. — 2009. — Vol. 167. — Pp. 413–417.
27. *Rupa A. V., Divakar D., Sivakumar T.* Titania and Noble Metals Deposited Titania Catalysts in the Photodegradation of Tartrazine // *Catalysis Letters*. — 2009. — Vol. 132. — Pp. 259–267.
28. Selective Oxidation with Dioxygen by Gold Nanoparticle Catalysts Derived from 55-atom Clusters / M. Turner, V. B. Golovko, O. P. H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M. S. Tikhov, B. F. G. Johnson, R. M. Lambert // *Nature*. — 2008. — Vol. 454. — Pp. 981–983.
29. Enhancement of Photocatalytic Activity by Metal Deposition: Characterization and Photonic Efficiency of Pt, Au and Pd Deposited on TiO₂ Catalyst / S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan // *Water Research*. — 2004. — Vol. 38, No 13. — Pp. 3001–3008.
30. *Шульга Ю. М., Кабачков Е. Н. и др.* Термостимулированные превращения в брукитсодержащих нанопорошках TiO₂, полученных гидролизом TiCl₄ // *Журнал технической физики*. — 2011. — Т. 81, № 1. — С. 101–105.

UDC 621.378.826.535.8

Properties of Titanium Dioxide Films with Metallic Nanoparticles

S. A. Aliev

Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

The physicochemical properties of titanium dioxide thin films prepared by the gel technology, doped with gold nanoparticles, were investigated. The differences between technologies for the synthesis of titanium dioxide were compared. It is experimentally shown that the developed gel technology allows to get almost 100% phase of nanostructured anatase that was confirmed by high-resolution microscopy and X-ray results. The topography and morphology of the films samples were investigated. The photoactivity of the synthesized films was studied by EPR spectroscopy. It is shown that the photoactivity of the films is increased by the UV irradiation.

Titanium dioxide was modified by nanoparticles of gold with various concentrations. Has been investigated the depending of the ratio of the solution components in the manufacture of gel films, as well as of the annealing temperature of their formation on transmission spectra. It is shown that the absorption spectra depend significantly on the parameters of the technology. A study of the absorption spectra of titanium dioxide films containing gold nanoparticles showed significant changes in the spectra, exactly, there is an additional absorption peaks of varying intensity and the observed shift in the passband region. These changes are caused, presumably, by changes of the film structure, and the aggregation of gold nanoparticles. Studies have shown the prospects of the gel method for the synthesis of titanium dioxide and its modification of nanoparticles.

Key words and phrases: sol-gel and gel methods, dioxide titanium film, modification, nanoparticles, gold, spectroscopy

References

1. U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
2. S. V. Karpov, V. V. Slabko, *Optical and Photophysical Properties of Fractal-Structured Metal Sols*, SB RAS Publishing House, Novosibirsk, 2003.
3. S. Deb, S. D. Gupta, J. Banerji, S. Dutta Gupta, Critical coupling at oblique incidence, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 9 (2007) 555–559.
4. M. Schiavello (Ed.), *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors*, Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1985.
5. K. I. Zamaraev, *Photocatalytic Conversion of Solar Energy*, Vol. 1,2, Nauka, Novosibirsk, 1985.
6. D. F. Ollis, H. Al-Ekabi, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
7. M. J. Grätzel, R. F. Howe, *Nature* 91 (1991) 3906.
8. J. Weidmann, T. Dettrich, E. Konstantinova, I. Lauermann, I. Uhlendorf, F. Koch, Influence of oxygen and water related surface defects on the dye sensitized TiO_2 solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 56 (1999) 153.
9. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, BKC Inc., Tokyo, 1999.
10. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1) (1995) 69–96.
11. X. Chen, S. S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.* 107 (7) (2007) 2891–2959.
12. N. Smirnova, A. Eremenko, V. Gayvoronskij, I. Petrik, Y. Gnatyuk, G. Krylova, A. Korchev, A. Chujko, Sol-gel processed functional nanosized TiO_2 and SiO_2 -based films for photocatalysts and other applications, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 32 (1-3) (2004) 357–362.

13. A. N. Morozov, Synthesis and catalytic properties of the nanostructured titania coatings, Ph.D. thesis, Moscow, PhD Thesis (2014).
14. C. M. Teh, A. R. Mohamed, Role of titanium dioxide and ion doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenol compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1648–1660.
15. Y. Yalcin, M. Kilic, Z. Cina, Fe_3^+ -doped TiO_2 : A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity, *Applied Catalysis* 99 (2010) 469–477.
16. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177.
17. Z. M. El-Bahy, A. A. Ismail, R. M. Mohamed, Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (direct blue), *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 138–143.
18. W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 13669–13679.
19. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (2001) 269–271.
20. J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, Effects of f doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 3808–3816.
21. D. Chen, Z. Jiang, J. Geng, Q. Wang, D. Yang, Carbon and nitrogen co-doped TiO_2 with enhanced visible light photocatalytic activity, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 2741–2746.
22. M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang, Carbon-doped anatase TiO_2 obtained from tic for photocatalysis under visible light irradiation, *Materials Letters* 60 (2007) 693–697.
23. R. Asahi, T. Morikawa, Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO_2 for visible light sensitized photocatalysis, *Chemical Physics* 339 (2007) 57–63.
24. I. V. Kolesnik, Mesoporous materials based on titanium dioxide, Ph.D. thesis, Moscow, PhD Thesis (2010).
25. F. Peng, L. Cai, L. Huang, H. Yu, H. Wang, Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 1657–1664.
26. Y. Ao, J. Xu, D. Fu, C. Yuan, A simple method to prepare n doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 413–417.
27. A. V. Rupa, D. Divakar, T. Sivakumar, Titania and noble metals deposited titania catalysts in the photodegradation of tartrazine, *Catalysis Letters* 132 (2009) 259–267.
28. M. Turner, V. B. Golovko, O. P. H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M. S. Tikhov, B. F. G. Johnson, R. M. Lambert, Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters, *Nature* 454 (2008) 981–983.
29. S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan, Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterization and photonic efficiency of pt, au and pd deposited on TiO_2 catalyst, *Water Research* 38 (13) (2004) 3001–3008.
30. Y. M. Shul'ga, E. N. Kabachkov, D. V. Matyushenko, E. N. Kurkin, I. A. Domashnev, Thermally stimulated transformations in brookite-containing TiO_2 nanopowders produced by the hydrolysis of TiCl_4 , *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics* 56 (1) (2011) 97–101.