

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ НАНОПОРОШКІВ TiO_2 ПІД ДІЄЮ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

О. М. Кордубан¹, В. В. Трачевський², А. Станкулеску³

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

²Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, Київ 04070, Україна;

³Національний інститут фізики матеріалів, вул. Атомістілор, 105, Бухарест 077125, Румунія

* e-mail: okorduban@hrs.net.ua

Використовуючи методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, ІЧ-спектроскопії, атомно-силової мікроскопії, досліджено електронну структуру та морфологію поверхні синтезованих електричним вибухом нанопорошків TiO_2 шляхом їхньої модифікації пероксидом водню.

Це є актуальним для розуміння механізмів самолегування оксидних матриць надлишком кисню при формуванні на їх поверхні, з метою появи фотоактивності у видимому світлі, активних центрів у вигляді пероксо-груп.

В роботі методом РФС було досліджено зміни енергій зв'язку та відносних вкладів різних типів кисневих пероксо-груп модифікованого пероксидом водню TiO_2 , в залежності від ступеню гідратації вихідної матриці. Деталізовано механізм дії пероксиду водню на металооксидну матрицю, зумовлений ступенем блокування основних O^{2-} центрів матриці наявними в ній ОН-групами, що призводить до зміни напрямку окиснювально-відновлювальних процесів.

Ключові слова: XPS, нанопорошки TiO_2 , Ti^{3+} -стани, пероксид титану, пероксид водню, пероксо-групи.

ВСТУП. Одним зі способів модифікації TiO_2 є зменшення ширини забороненої зони з метою зсуву кривої поглинання на ділянку видимого світла. Способами реалізації цього є, зокрема, легування TiO_2 іонами металів, неметалів та самолегування TiO_2 дефіцитом кисню через створення в оксидній ґратці Ti^{3+} -станів і кисневих

вакансій. Відносно новим [1–3] способом модифікації TiO_2 є самолегування поверхні оксидної матриці надлишком кисню задля створення активних центрів у вигляді пероксидних груп. Самолегування TiO_2 надлишком кисню і створення на поверхні центрів фотокаталітичної активності у вигляді пероксо-груп призводить до

формування в забороненій зоні TiO_2 донорних рівнів і до поглинання фотонів видимого світла [12].

Збагачений киснем TiO_2 можна отримати або модифікацією пероксидом водню його поверхні, або синтезом «знизу» з використанням H_2O_2 .

Незважаючи на те, що РФС є одним з основних методів при дослідженні поверхні модифікованого пероксидом водню TiO_2 , проблемою є повна відсутність у літературі інтерпретації спектрів пероксиду титану та політитанатних кислот за типами пероксо-груп і майже повна відсутність самих спектрів, за винятком [22, 9]. Також було помічено [5], що простий процес модифікації TiO_2 пероксидом водню може призводити до різного фазового складу поверхні, тобто до різних результатів. У літературі з РФС модифікованого пероксидом водню TiO_2 така можливість повністю ігнорується, відповідна інформація відсутня.

Метою роботи було отримання РФС-спектрів пероксиду титану, ортотитанової кислоти та модифікованих пероксидом водню за різних режимів зразків TiO_2 , встановлення з врахуванням нових літературних даних [4,11,14,17] типів поверхневих пероксо-груп та дослідження механізму реалізації відновлювальних або окиснювальних процесів під дією пероксиду водню на поверхні TiO_2 . Завданням було також дослідження впливу кисневих пероксо-груп на топографію поверхні TiO_2 .

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нанопорошки n- TiO_2 було синтезовано методом електричного вибуху провідників (ЕВП) в атмосфері сухого повітря [5]. Енергія вибуху дорівнювала $E=3,1 \cdot E_c$, де E_c – енергія сублімації титану. Особливістю

ЕВП нанопорошків TiO_2 є висока дефектність і, відповідно, значний вміст Ti^{3+} -станів та кисневих вакансій. Метою дослідження було встановлення впливу ступеня гідратації оксидної матриці на енергію зв'язку та відносні вклади різних типів кисневих пероксо-груп модифікованого пероксидом водню TiO_2 . Зразки досліджували методами РФС, ЯМР, АФМ-мікроскопії, ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу. Досліджували відпалені за 300 С кристалічні зразки, які були сухими або гідратованими. Зразки модифікували пероксидом водню (90 хв; $T = 80^\circ\text{C}$), гідратацію зразків проводили у вологому повітрі камери (20С, 30 хв.). Для зразків 1 та 2 серії, синтезованих у різний час, режими модифікації не змінювали. Порівняння отриманих результатів проводили відповідно до технологічних стадій формування зразків TiO_2 : синтезу вихідних зразків, їхнього проміжного відпалу, сушки чи гідратації за відсутності чи з додаванням модифікатора (1 мл 3 мМ розчину пероксиду водню на 1 грам TiO_2), декантації після витримування впродовж 10 хвилин, висушуванні за 20°C .

У табл. 1 наведено номери та серії зразків, етапи і умови їхнього оброблення. Було досліджено: зразки пероксиду титану (№ 1) та ортотитанової кислоти (№ 2); сухі кристалічні зразки TiO_2 : вихідні відпалені за 300 С (№ 3) та відпалені за 300 С і модифіковані H_2O_2 (№ 4) 1 серії та аналогічні зразки (№ 5–6) 2 серії; зразки TiO_2 : вихідні відпалені за 300 С і гідратовані (№ 7) та відпалені за 300 С, гідратовані і модифіковані H_2O_2 (№ 8) 1 серії та зразки (№ 9–10) 2 серії; зразки вихідні кристалічні сухі, відпалені в повітрі за 450 С (№ 11) і модифіковані H_2O_2 та відпалені в повітрі за 450 С (№ 12).

Таблиця 1

Table 1.

Номери і серії зразків і етапи та умови їхнього оброблення

Numbers and series of samples and stages and conditions of their processing.

№	Тип	Етапи і умови оброблення	Серія
1	TiO_8H_8	–	–
2	$\text{Ti}(\text{OH})_4$	–	–
3	TiO_2	відпал 300 С повітря	1
4	TiO_2	відпал 300 С повітря/ H_2O_2	1
5	TiO_2	відпал 300 С повітря	2
6	TiO_2	відпал 300 С повітря/ H_2O_2	2
7	TiO_2	відпал 300 С повітря/гідратація	1
8	TiO_2	відпал 30 0С повітря /гідратація/ H_2O_2	1
9	TiO_2	відпал 300 С повітря/гідратація	2
10	TiO_2	відпал 300 С повітря /гідратація/ H_2O_2	2
11	TiO_2	відпал 450 С повітря	3
12	TiO_2	H_2O_2 / відпал 450 С повітря	3

Електронну структуру поверхні нанодисперсних оксидів титану досліджували методом РФС на електронному спектрометрі «ЕС-240УМ2» з рентгенівським джерелом із магнієвим анодом ($E_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6$ еВ, $P = 200$ Вт). Точність визначення максимуму $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ -лінії складала $\pm 0,05$ еВ, робочий вакуум у камері становив $1 \cdot 10^{-7}$ Па, зразки наносили на алюмінієві підкладинки розміром 10×10 мм.

Сpektри Ti_{2p} -рівнів було розкладено на зв'язані між собою для врахування спин-орбітального розщеплення пари компонент $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ з параметрами ПШПВ = 1,2 еВ, $\Delta E = 5,76$ еВ; $I_1/I_2 = 0,3$ відповідно. Розкладання проводили методом Гауса – Ньютона в режимі зв'язаних параметрів. Сpektри O_{1s} -рівнів було розкладено на одиночні компоненти з параметрами ПШПВ = 1,25 еВ. Варіювали інтенсивність компонент та їхню енергію зв'язку. Ширина компонент і співвідношення внесків

гаусс-лоренцевого розподілів у процесі розкладання спектрів були фіксованими. Площу компонент визначали після вирахування фону методом Ширлі [6–7]. Отримані таким чином інтегральні інтенсивності компонент пропорційні вмісту в зразках нееквівалентних іонів титану та кисню.

Сpektри ЯМР отримано на спектрометрі AVANCE 400 BRUKER. Дослідження AFM топографії поверхні проводили на електронному мікроскопі Nanonics 4000.

У спектрі ЯМР¹H немодифікованого зразка TiO_2 спостерігали сигнал зі значенням хімічного зсуву $\delta \sim 5.1$ м. д. У випадку модифікованого пероксидом водню зразка в спектрі ЯМР ¹H виявлено суперпозицію двох сигналів з $\delta 5.1$ та 7.6 м. д. Оцінка інтегральних інтенсивностей вказує на їхнє відповідне співвідношення приблизно 3:1. Зважаючи на наявність сигналів з $\delta \sim 5.1$ м. д. у спектрах обох зразків та враховуючи переважаючу кислотну функцію пероксиду

водню порівняно з молекулами води, можна вважати, що в процесі термооброблення у складі зразків формуються фрагменти Ti-OOH та Ti-OH , які ідентифікують за значеннями з δ 5.1 та 7.6 м. д. відповідно.

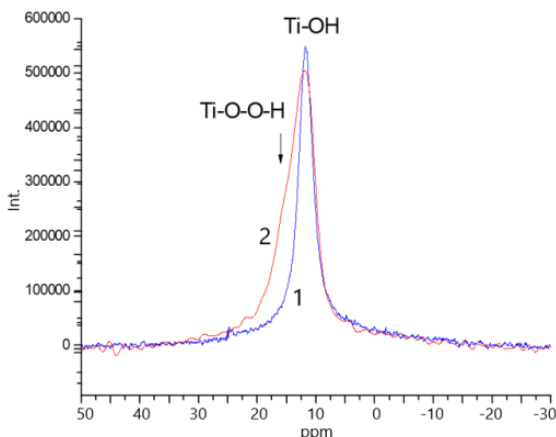


Рис. 1. Спектри ЯМР ^1H зразків TiO_2 , відпалених за 300 С немодифікованого (1) та модифікованого (2) пероксидом водню

Fig. 1 ^1H NMR spectra of TiO_2 samples annealed at 300°C unmodified (1) and modified (2) with hydrogen peroxide.

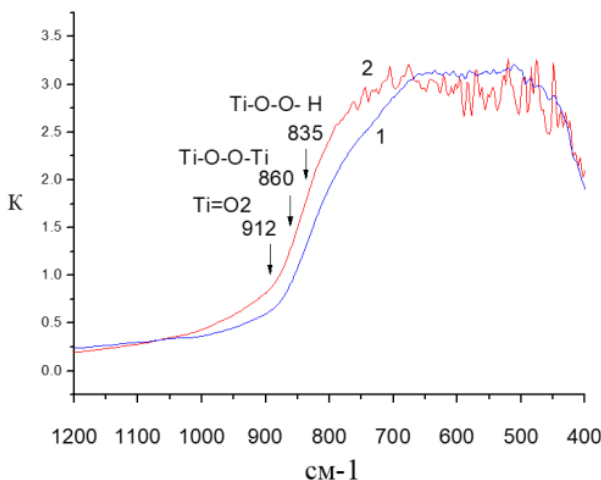


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків TiO_2 , відпалених за 300 С немодифікованого (1) та модифікованого (2) пероксидом водню

Fig. 2 IR spectra of TiO_2 samples annealed at 300°C unmodified (1) and modified (2) with hydrogen peroxide.

З ІЧ-спектрів, відпалених за 300 С вихідного (1) та модифікованого (2) зразків TiO_2 , видно зсув у ділянці 800–920 cm^{-1} . Згідно з [8, 22], у цій ділянці розташовано: кінцева пероксо-група Ti-O-O-H на 835 cm^{-1} , місткова пероксо-група $\text{Ti}_1\text{-O-O-Ti}_2$ (в якій кожен атом кисню з O-O пов'язаний з різними атомами Ti) на 860 cm^{-1} , $\text{Ti} = (\text{O}_2)$ – місткова пероксо-група з киснем на одному атомі Ti на 912 cm^{-1} [8].

На рис. 3–4 представлено $\text{Ti}2p$ - та $\text{O}1s$ -спектри зразків пероксиду титану та ортотитанової кислоти.

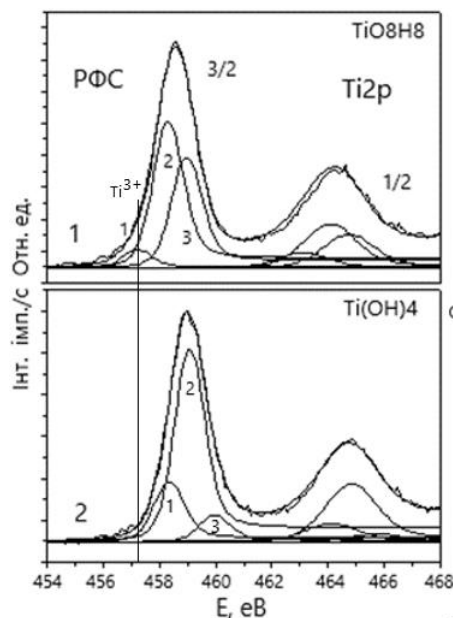


Рис. 3. $\text{Ti}2p$ -спектри пероксиду титану, зразок № 1 (1) та ортотитанової кислоти, зразок № 2 (2)

Fig. 3 $\text{Ti}2p$ -spectra of titanium peroxide (1) and orthotitanic acid (2).

У роботі проведено інтерпретацію $\text{Ti}2p$ - та $\text{O}1s$ -спектрів пероксиду титану за типами зв'язків пероксо-груп. У літературі така інтерпретація спектрів пероксиду титану відсутня.

На $Ti2p$ -спектрі пероксиду титану (рис. 3-1) присутні компоненти 1 ($E_{зв.} Ti2p_{3/2} = 457.3 \text{ eV.}$, Ti^{3+} -стани) та комп. 2 ($E_{зв.} = 458.2 \text{ eV.}$, Ti^{4+} -стани), які відповідають структурним зв'язкам $Ti-O-O-Ti$ і комп. 3 ($E_{зв.} = 459.0 \text{ eV.}$, Ti^{4+}), яка є вкладом у спектр окисленої або гідратованої фази.

У структурі H_8O_8Ti присутні два типи зв'язків: основний $Ti_1-O-O-Ti_1$ та містковий $Ti_1-O-O-Ti_2$ у співвідношенні 3:1 з іонами Ti^{4+} в координації O^- . Поява Ti^{3+} -станів може бути зумовлена деформацією місткового зв'язку ($Ti_1-O-O-Ti_2$). Судячи зі співвідношення інтенсивностей (комп.1, Ti^{3+})/(комп. 2, Ti^{4+}) $\sim 1:7$, це може бути один із двох атомів титану місткового $Ti^{3+}-O-O-Ti^{4+}$ зв'язку.

У літературі інформації з Ti^{3+} -станів у пероксиді титану майже немає. Це можна пояснити тим, що Ti^{3+} -стани присутні тільки в щойно синтезованих зразках і зникають у процесі їхнього старіння і крім цього мають невелику інтенсивність, через що цей вклад у лінію в літературі або ігнорують, або маскують розширенням основної компоненти $Ti2p$ -лінії. На спектрах TiO_2 , модифікованих пероксидом водню або воднем зразків, вклади Ti^{3+} -станів присутні в працях [21,19-20,10]. Появу Ti^{3+} -станів у TiO_8H_8 може бути зумовлено розривом $Ti-O$ зв'язку внаслідок деформації структури $Ti-O-O-Ti$ фрагментами.

На $Ti2p$ -спектрі ортотитанової кислоти комп.1 ($E_{зв.} = 458.3 \text{ eV.}$), комп. 2 ($E_{зв.} = 459.0 \text{ eV.}$) та комп. 3 ($E_{зв.} = 460.0 \text{ eV.}$) відповідають Ti^{4+} -станам зв'язку $Ti-OH$ (рис. 3-2).

На рис. 4 наведено $O1s$ -спектри кисню для пероксиду титану (1) та ортотитанової кислоти (2).

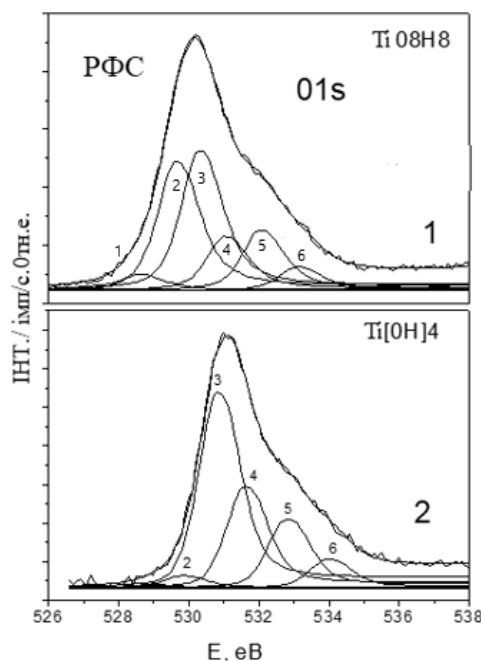


Рис. 4. $O1s$ -спектри пероксиду титану (1), зразок № 1 та ортотитанової кислоти (2), зразок № 2

Fig. 4 $O1s$ -spectra of titaniumperoxide (1) and orthotitanicacid (2).

Із літературних даних [8, 22] відомо про наявність 3-х типів поверхневих пероксо-груп: місткової $Ti = (O_2)$ на одному атомі, місткової $Ti_1-O_2-Ti_2$ на різних атомах та кінцевої $Ti-O-O-H$.

На $O1s$ -спектрі пероксиду титану (рис. 4-1) комп. 1 ($E_{зв.} = 528.7 \text{ eV.}$) відповідає кисневим вакансіям, пов'язаним із Ti^{3+} -станами місткового структурного зв'язку $Ti_1-O-O-Ti_2$. Компоненту 2 ($E_{зв.} = 529.8 \text{ eV.}$) [22] відносять до O^- кисню основного $Ti_1-O-O-Ti_2$ зв'язку. На ділянці більших енергій зв'язку розташовано поверхневі групи. Згідно [17, 14] комп. 4 ($E_{зв.} = 531.1 \text{ eV.}$) відповідає містковій $Ti-O(2)-Ti$ пероксо-групі, комп. 5 ($E_{зв.} = 532.2 \text{ eV.}$) – кінцевій $Ti-O-O-H$ пероксо-групі. Енергії

зв'язку цих пероксо-груп підтверджено в працях [4, 10–13] при дослідженні двома незалежними методами – електролюмінесценцією та XPS.

Але враховуючи дані ІК-спектроскопії [8, 22], повинна бути також місткова перексо- група $\text{Ti}=(\text{O}_2)$ на одному атомі. Внаслідок хелатного ефекту електронна густина на атомі кисню в $\text{T}=(\text{O}_2)$ повинна бути більшою, ніж у містковій $\text{Ti}-\text{O}(2)-\text{Ti}$ і, відповідно, вклад на спектрі буде мати енергію E зв. меншу, ніж у $\text{Ti}-\text{O}(2)-\text{Ti}$. Тому комп. 3 (E зв. = 530.3 еВ.) може бути віднесено до місткової пероксо-групи $\text{Ti}=(\text{O}_2)$. Комп. 5 із E зв. = 533.2 еВ. є вкладом у спектр молекул води (рис. 4–1).

На $\text{O}1s$ -спектрі ортотитанової кислоти (рис. 4–2) присутні: комп. 2 (E зв. = 530.0 еВ.), енергія зв'язку якої згідно [18] відповідає кисню O^{2-} основного структурного зв'язку $\text{Ti}-\text{OH}$ (3:1). Компоненту 2 важко визначити через слабку інтенсивність внаслідок поглинання її сигналу шаром пероксо-груп на поверхні. Компонента 3 (E зв. = 530.8 еВ.), це місткова пероксо- група $\text{Ti}=(\text{O}_2)$ комп. 4 (E зв. = 531.6 еВ.) – місткова пероксо-група $\text{Ti}-\text{O}(2)-\text{Ti}$, комп. 5 (E зв. = 532.8 еВ.) – кінцева $\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ пероксо-група [18] та комп. 6 (E зв. = 534.0 еВ.), яка згідно [14] є сигналом від H_2O_2 . Компоненти 3–5, порівняно зі спектром пероксиду титану, зміщені на 0.5–0.6 еВ. у сторону більших енергій E зв.

Інтерпретація модифікованих пероксидом водню зразків TiO_2 в літературі також є обмеженою. За даними електролюмінесценції та XPS [4, 11, 13] відомо, що пероксо-групи локалізовано на кисневих вакансіях, і за даними XPS присутні на $\text{O}1s$ -спектрах з E зв. = 531.2 еВ. [11, 17], 532.1 еВ. [4, 12, 17]. Також у [10] за модифікації TiO_2 в плазмі

водню з'являються піки за 531,1 еВ і 532,3 еВ та виникає фотокаталітична активність у видимому світлі, що можна пов'язати з появою на поверхні TiO_2 пероксо-комплексів титану. В роботі [17], встановлено, що в оброблених розчином ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$) зразках TiO_2 кислі місткові пероксо- групи розташовано в ділянках. 531,0 еВ, а основні кінцеві пероксо-групи – в ділянках 532,3 еВ. В роботі [14] у TiO_2 містковий гідроксил (OH_{br}) та кінцевий гідроксил (OH_{t}) ідентифіковані відповідно при 1,1–1,3 еВ та 2,1–2,3 еВ, пероксид $\text{O}-\text{O}-\text{H}$ при 1,7–1,8 еВ., а H_2O_2 при 4,0–4,2 еВ. відносно E зв. кисню O^{2-} ґратки. Вклади пероксо-груп на $\text{O}1s$ -спектрах у напрямку зменшення електронної густини на атомі кисню (збільшення E зв.) повинні розташовуватися в порядку: місткова $\text{Ti}=(\text{O}_2)$, місткова $\text{Ti}-\text{O}(2)-\text{T}$, кінцева $\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ та H_2O_2 .

На рис. 5 наведено $\text{O}1s$ -спектри кристалічного сухого TiO_2 першої серії: вихідного (1) та модифікованого пероксидом водню (2).

На $\text{O}1s$ -спектрі немодифікованого зразка (рис. 5–1) присутні вклади: O_v кисню вакансій (529.3), кисню O^{2-} ґратки (530.2), кисню місткових OH -груп (530.9–532.6) та молекул H_2O (533.3).

На $\text{O}1s$ -спектрі модифікованого TiO_2 (рис. 5–2) присутні комп. 1 (E зв. = 529 еВ) та комп. 2 (E зв. = 529.9 еВ) у співвідношенні 1:3, які належать до структурних фрагментів $(\text{Ti}_1-\text{O}-\text{O}-\text{Ti}_2)$ та $(\text{Ti}_1-\text{O}-\text{O}-\text{Ti}_1)$ пероксиду титану. Компоненти 3–6 належать до поверхневих пероксо-груп: комп. 3 (E зв. = 530.3 еВ) може бути містковою $\text{Ti}=(\text{O}_2)$, комп. 4 (E зв. = 531.1 еВ) містковою $\text{Ti}-\text{O}(2)-\text{Ti}$ [17] та комп. 5 (E зв. = 532.1 еВ) – кінцевою $\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ [17] пероксо-групами,

компл. 6 ($E_{зв.} = 533.2$ eV) є вкладом від H_2O [14] (рис. 5–2). Енергії $E_{зв.}$ цих компонент визначено у працях [4,11,14,17].

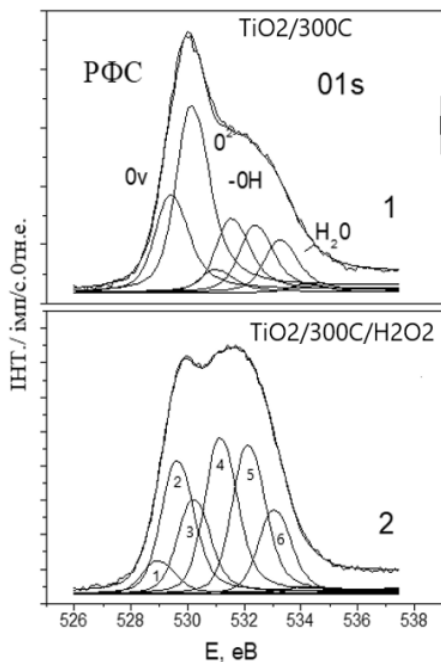


Рис. 5. O1s-спектри вихідного відпаленого TiO_2 , зразок № 3 (1) та модифікованого після відпалу TiO_2 , зразок № 4 (2) першої серії

Fig. 5. O1s-spectra of the initial crystalline dry TiO_2 (1) and modified crystalline dry TiO_2 (2) of the first series.

На рис. 6 наведено O1s-спектри кристалічного сухого зразка TiO_2 другої серії синтезу з таким самим режимом модифікації: вихідний зразок (1) та модифікований після відпалу зразок (2). O1s-спектр модифікованого зразка є ідентичним $E_{зв.}$ спектру зразка 1 серії (табл. 2) і відрізняється тільки появою незначного вкладу в ділянці $E_{зв.} = 534.3$ eV [14] від залишків H_2O_2 на поверхні (рис. 6–2).

Енергії зв'язку $E_{зв.}$ компонент O1s-спектрів модифікованих сухих зразків обох серій повністю збігаються зі значеннями $E_{зв.}$

для пероксиду титану TiO_8H_8 (табл. 2). Також у модифікованих зразках № 4 та № 6 з'являється слабке забарвлення світло-жовтого відтінку, що вказує на появу в них пероксидного зв'язку.

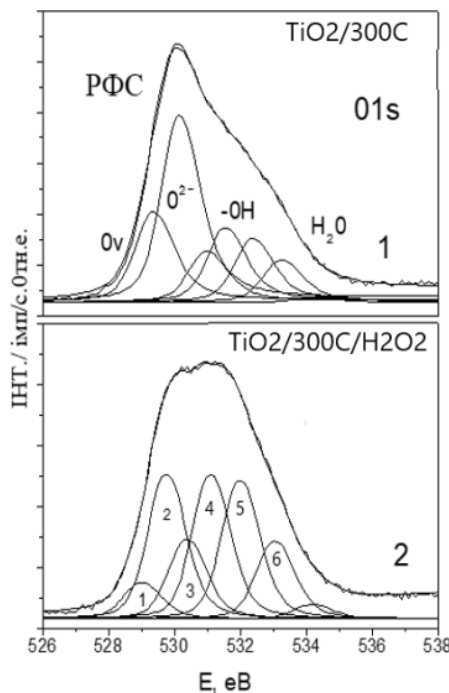


Рис. 6. O1s-спектри вихідного відпаленого TiO_2 , зразок № 5 (1) та модифікованого після відпалу кристалічного сухого TiO_2 , зразок № 6 (2) другої серії

Fig. 6. O1s-spectra of the initial crystalline dry TiO_2 (1) and modified crystalline dry TiO_2 (2) of the second series.

Для вихідного і модифікованого зразків першої серії співвідношення адсорбованого кисню та кисню поверхні $O_{адс}/O_{пов.}$ складає 0,6 та 2,5 адсорбованих атомів на один атом кисню поверхні відповідно; для вихідного і модифікованого зразків другої серії відповідно 0,69 та 2,0 (табл. 2).

Збіг $E_{зв.}$ компонент на O1s-спектрах сухих модифікованих зразків обох серій

зі значеннями $E_{\text{зв.}}$ для пероксиду титану TiO_8H_8 (табл. 2) вказує на формування на поверхні наночастинок TiO_2 оболонки з пероксиду титану.

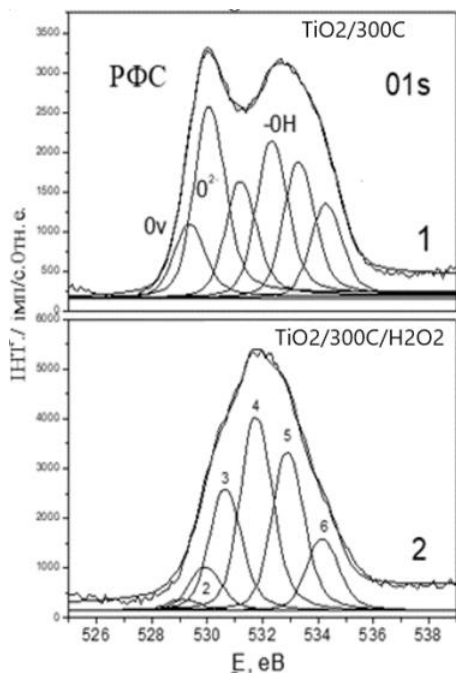


Рис. 7. $\text{O}1s$ -спектри вихідного відпаленого і гідратованого TiO_2 , зразок № 7 (1) та модифікованого після гідратації TiO_2 , зразок № 8 (2) першої серії

Fig. 7. $\text{O}1s$ -spectra of the initial crystalline hydrated TiO_2 (1) and modified crystalline hydrated TiO_2 , (2) of the first series.

На рис. 7–8 показано $\text{O}1s$ -спектри кристалічного гідратованого TiO_2 першої та другої серій синтезу з однаковим режимом модифікації: вихідні зразки (1) та зразки, модифіковані перексидом водню (2). Вихідні гідратовані зразки мають на $\text{O}1s$ -спектрах очікувано більші вклади адсорбованих OH -груп та води відносно O^{2-} -станів ґратки (рис. 7–1, 8–1; табл. 2).

На $\text{O}1s$ -спектрах модифікованих зразків (рис. 7–2; 8–2) в ділянці комп. 2 ($E_{\text{зв.}}$ =

530.0 eV) присутній вклад від кисню O^{2-} зв'язку Ti-OH у $\text{Ti}(\text{OH})_4$ [18], ослаблений шаром поверхневих груп [9]. Компоненти 3 ($E_{\text{зв.}}$ = 530.7/531.0 eV.) та комп. 4 ($E_{\text{зв.}}$ = 531.8/532.0 eV.) є двома типами місткових $\text{Ti} = (\text{O})$ та $\text{Ti}-(\text{O})-\text{Ti}$ пероксо-груп відповідно, комп. 5 ($E_{\text{зв.}}$ = 532.9/533.1 eV.) – кінцева пероксо-група Ti-O-O-H [13] та комп. 6 ($E_{\text{зв.}}$ = 534.4/534.1 eV.) є залишками на поверхні H_2O_2 .

Енергії зв'язку $E_{\text{зв.}}$ компонент $\text{O}1s$ -спектрів модифікованих гідратованих зразків збігаються зі значеннями $E_{\text{зв.}}$ для ортотитанової кислоти $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (табл. 2), що вказує на формування на поверхні наночастинок TiO_2 оболонки переважно з ортотитанової кислоти.

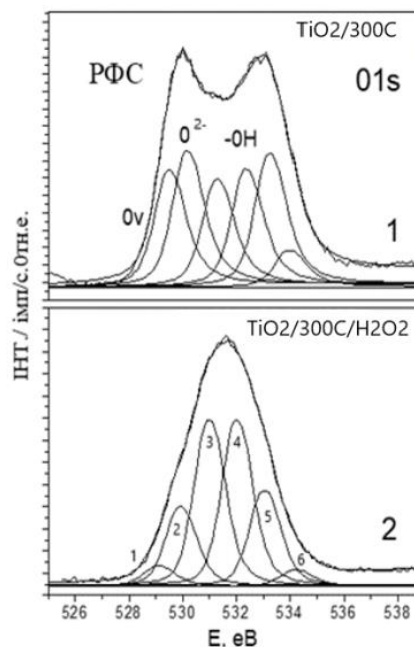


Рис. 8. $\text{O}1s$ -спектри вихідного відпаленого і гідратованого TiO_2 , зразок № 9 (1) та модифікованого після гідратації TiO_2 , зразок № 10 (2) другої серії

Fig. 8 $\text{O}1s$ -spectra of the initial crystalline hydrated TiO_2 (1) and modified crystalline hydrated TiO_2 , (2) of the second series.

Співвідношення адсорбованих форм та кисню поверхні $O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$ для гідратованих вихідного і модифікованого зразків першої серії складає 1,56 та 8,2 адсорбованих атомів на один атом кисню поверхні відповідно, для вихідного і модифікованого

зразків другої серії відповідно 1,43 та 4,7 (табл. 2).

У табл. 2 наведено енергії зв'язку компонент і значення співвідношення $O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$ для TiO_8H_8 , $Ti(OH)_4$ та модифікованих пероксидом водню зразків TiO_2 .

Таблиця 2

Енергії зв'язку ($E_{\text{зв.}}$, еВ) компонент, відносні вклади компонент (I,%), значення співвідношення $O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$

Table 2.

Bondenergies ($E_{\text{б.}}$, eV) of components, relative contributions of components (I,%), values of theratio $O_{\text{ads.}}/O_{\text{lat.}}$

№ комп.	№1 TiO_8H_8	№2 $Ti(OH)_4$	№4 сух. крист H_2O_2	№6 сух. крист H_2O_2	№8 гідр. крист. H_2O_2	№10 гідр. крист. H_2O_2	№12 $H_2O_2/$ 450C/ O_2
1	528.7 3.9%	-	528.9 5%	528.9 5.8%	529.1 2.4%	529.2 1.8%	529.1 2.7%
2	529.8 30.8%	530.0 3.3%	529.8 20.1%	529.8 23.2%	530.0 7.2%	530.0 15.3%	529.8 9.0%
3	530.3 33.0%	530.8 47.5%	530.3 14.7%	530.3 13%	530.7 20.1%	531.0 30.9%	530.2 13.2%
4	531.1 12.7%	531.6 24.6%	531.1 24.3%	531.1 23.2%	531.8 32.1%	532.0 30.9%	531.1 18.6%
5	532.2 13.7%	532.8 16.9%	532.1 22.9%	532.0 22.2%	532.9 26.3%	533.1 17.8%	532.2 38.8%
6	533.2 5.9%	534.0 7.7%	533.2 13%	533.0 12.6%	534.4 11.9%	534.1 3.3%	533.0 17.7%
($O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$) вихідний/ модиф-й	-	-	0,6/2,5	0,69/2,0	1,56/8,2	1,43/4,7	0.56 /3.0

Враховуючи те, що глибина виходу для малоенергетичних фотоелектронів за даними [23] складає не більше 2–3.6 нм, то саме така товщина шару на поверхні наночастинок є активною в фотокаталізі. Тому отримані в роботі методом РФС дані з

глибини 3–4 нм (враховуючи поглинання фотоелектронів шаром пероксо-груп) означають, що в фотокаталізі модифіковані наночастинок TiO_2 формально є наночастинками пероксиду титану або ортотитанової кислоти.

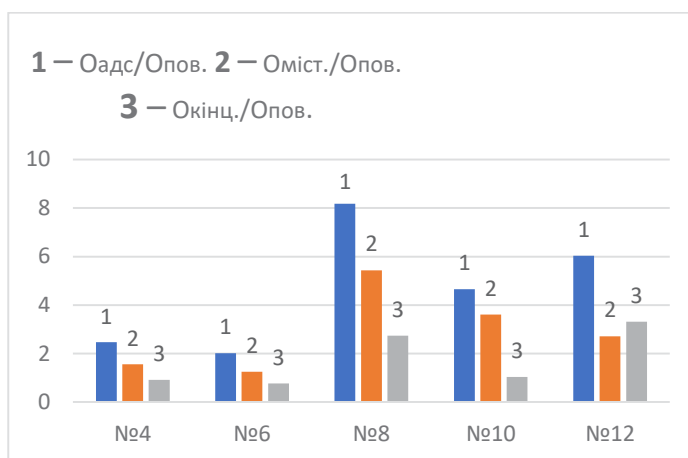


Рис. 9. Гістограми відношення $O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$ різних типів адсорбованих функціональних груп на один атом кисню поверхні O1s-спектрів зразків №4, №6, №8, №10, №12: 1 – місткові та кінцеві кисневі функціональні групи /кисень поверхні ($O_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}}$); 2 – місткові кисневі функціональні групи /кисень поверхні ($O_{\text{міст.}}/O_{\text{пов.}}$); 3 – кінцеві кисневі функціональні групи /кисень поверхні ($O_{\text{кінц.}}/O_{\text{пов.}}$)

Fig. 9 Histograms of the ratio $O_{\text{ads.}}/O_{\text{lat.}}$ different types of surface functional group superlattice oxygen atom from the O1s-spectra of the samples No. 4, No. 6, No. 8, No. 10, No. 12 of the first series: 1 – bridging and terminal groups / oxygen lattices ($O_{\text{ads.}}/O_{\text{lat.}}$); 2 – bridging groups/oxygen lattices ($O_{\text{br.}}/O_{\text{lat.}}$); 3 – terminal groups/ lattice oxygen ($O_{\text{term.}}/O_{\text{lat.}}$).

На рис. 9 для O1s-спектрів модифікованих зразків № 4, № 6, № 8, № 10, № 12 представлено гістограми вкладів різних типів адсорбованих OH- або пероксо-груп кисню на один атом кисню поверхні. Видно, що у всіх зразках, модифікованих після відпалу за 300 С, зберігається співвідношення між містковими і кінцевими пероксо-групами (рис. 9). Цю кореляцію пероксо-груп між собою можна пояснити їхнім взаємозалежним розміщенням на поверхні TiO_2 , що повинно призводити до збереження співвідношення вкладів на O1s-спектрах. У роботі [8] відзначено, що площі піків місткових Ti-O-O-Ti і кінцевих T-iO-O-H в експерименті зростали та зменшувалися симбатно, і що ці два види пероксо-груп не утворилися незалежно, а є тісно пов'язаними між собою. В роботі [4] пероксо-групи на

O1s-спектрах також змінюються симбатно, але цей факт у роботі залишився непоміченим.

За даними РФС, при модифікації пероксидом водню вихідних зразків TiO_2 зі значенням співвідношення $\text{OH}_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}} = 0.6-0.69$, що відповідає вмісту OH-груп менше одиниці на один атом кисню поверхні, формується фаза пероксиду титану (табл. 2, № 4, № 6), а при $\text{OH}_{\text{адс.}}/O_{\text{пов.}} = 1.56-1.43$ при вмісті OH-груп більше одиниці на атом кисню поверхні, формується фаза ортотитанової кислоти (табл. 2, № 8, № 10). Це може бути частиною механізму різнонаправленої дії пероксиду водню на TiO_2 через зміну ступеня блокування O^{2-} -центрів OH-групами. В обох випадках вміст кисню на поверхні модифікованого TiO_2 зростає, але вмісти пероксо-груп при формуванні

ортотитанової кислоти значно вищі, ніж при формуванні пероксиду титану (рис. 9, табл. 2).

На рис. 10 представлено РФА-спектри відпалених у повітрі за 450 С вихідного (1) та модифікованого перексидом водню (2) зразків TiO_2 . За даними рентгенофазового аналізу (рис.10), після відпалу в об'ємі модифікованого H_2O_2 зразка (2) зменшується відношення анатаз/рутил з 3.7 до 3.4 та зростає розмір нанокристалітів наночастинок за формулою Шерера.

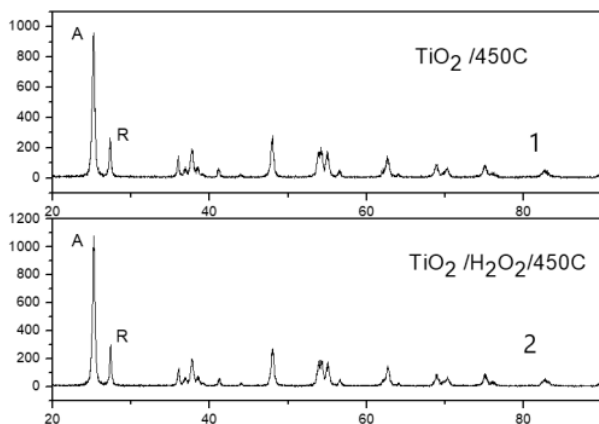


Рис. 10. РФА-спектри зразків TiO_2 : 1 – відпалений в повітрі за 450 С; 2 – модифікований перексидом водню і відпалений в повітрі за 450 С

Fig. 10 XRD-spectra of TiO_2 samples: 1– annealed in air at 450 C; 2 – modified with hydrogen-peroxide and fired in air at 450 C.

На рис. 11 та в табл. 3 наведено результати дослідження топології поверхні методом АФМ-мікроскопії вихідних (11, 13) та модифікованих (12, 14) зразків.

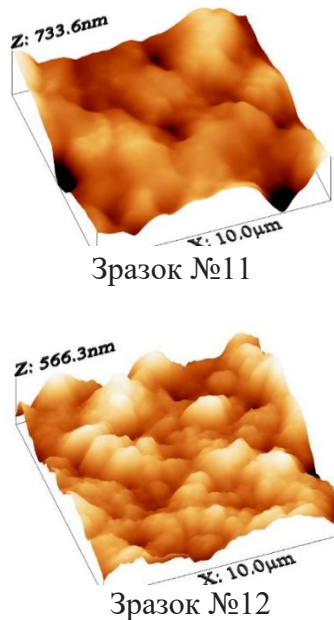


Рис. 11. АФМ-зображення поверхні зразків TiO_2 : № 11 – відпаленого в повітрі за 450 С; № 12 – модифікованого перексидом водню і відпаленого в повітрі за 450 С

Fig. 10 AFM-images of the surface of TiO_2 samples: No. 11 – annealed in air at 450C; No. 12 – modified with hydrogen peroxide and fired in air at 450 C.

Максимальна товщина Z (nm), розмір агломератів RMS (nm) та шорсткість Ra (nm) зразків TiO_2 за даними АФМ

Таблиця 3

Maximum thickness Z (nm), agglomeratesize RMS (nm) and roughness Ra (nm) of TiO_2 samples.

Table3.

Зразок	Умови відпалу	Макс. товщина Z (nm)	Розмір агломератів RMS (nm)	Шорсткість, Ra (nm)
№ 11	450 С, повітря	733.6	89.7	70.11
№ 12	H_2O_2 -450 С, повітря	566.33	80	64.33

За даними AFM, розмір агломератів (RMS) на поверхні наночастинок в модифікованому перексидом водню зразку зменшуються, на відміну від об'єму.

На рис. 12 представлено O1s-спектри відпалених за 450 С у повітрі немодифікованого (№11) та модифікованого (№12) зразків та на рис. 13 – відпалених за 450 С в аргоні немодифікованого (№ 13) та модифікованого (№ 14) зразків TiO_2 .

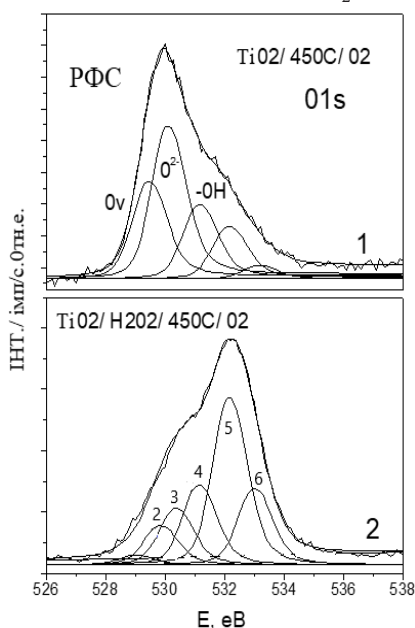


Рис. 12. O1s-спектри відпалених за 450 С у повітрі немодифікованого зразка № 11

(1) та модифікованого зразка № 12 (2) TiO_2

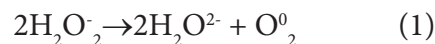
Fig. 12 O1s-spectra of unmodified (1) and modified (2) TiO_2 samples annealed at 450 C in air.

На O1s-спектрі модифікованого зразка № 12, відпаленого за 450 С у повітрі (рис. 12–2), присутні вклади: комп. 1 (Е зв. = 529.1 eВ), комп. 2 (Е зв. = 529.8 eВ), комп. 3 (Е зв. = 530.2 eВ), комп. 4 (Е зв. = 531.1 eВ.), комп. 5 (Е зв. = 532.2 eВ.) та комп. 6 (Е зв. = 533.0 eВ.). Видно, що після відпалу 450 С на спектрі зберігаються ослаблений вклад О комп. 1

(Е зв. = 529.1 eВ) та більший за пропорцію 1 : 3 структурного мотиву перексиду титану вклад комп. 2 (Е зв. = 529.8 eВ.). Це означає, що комп. 2, яка за енергією Е зв. збігається з O^{2-} -станами TiO_2 та O^- -станами, може мати обидва ці вклади. Тоді вклади в комп. 4–6 в можуть відповідати пероксо-групам та ОН-групам поверхні TiO_2 . Збереження після відпалу 450 С частини фази перексиду титану підтверджується даними роботи [9].

Згідно [18], кінцеві групи -ОН є гідрофільними, і їхнє збільшення на поверхні TiO_2 сповільнює агрегацію наночастинок. Це підтверджується зменшенням розміру агломератів на поверхні наночастинок та даними AFM внаслідок домінування на O1s-спектрі модифікованого зразка № 12 вкладу кінцевих ОН-груп (рис. 12–2, комп. 5; рис. 9, $\text{O}_{\text{кінц.}}/\text{O}_{\text{пов.}}$ №12). Враховуючи, що модифікується тільки поверхня наночастинок, за даними рентгенофазового аналізу розмір нанокристалітів після відпалу в об'ємі модифікованого H_2O_2 зразка №12 внаслідок агрегації зростає (рис. 10–2).

ВИСНОВКИ. Враховуючи, що ступінь окиснення кисню в складі перексиду водню має проміжні значення між 0 до -2, для молекул H_2O_2 можливим є виявлення як відновлювальних, так і окиснювальних функцій, що видно з реакції диспропорціонування:



Тому, залежно від показників кислотно-основних функцій центрів оксидних матриць, визначальними можуть виявитися окиснювальні або відновлювальні процеси за участю перексиду водню. В кислому се-

редовищі пероксид водню є більш сильним відновлювачем, в лужному – окиснювачем. Наявність основних O^{2-} -центрів зумовлює багатоцентровий водневий зв'язок за участю протонів ОН-груп, зумовлюючи їхню більшу рухливість та зростання кислотної функції. Коли при кристалізації зразків відпадом видаляється протон кінцевої ОН-групи і атом кисню з'єднується з сусідньою кінцевою ОН-групою, відбувається конденсація і утворення місткової ОН-групи. Враховуючи, що на поверхні кислими є місткові ОН-групи, а лужними кінцеві ОН-групи, у підсумку виникає кисле середовище. У випадку збільшення кількості кінцевих ОН-груп у гідратованій оксидній матриці доступність O^{2-} -центрів для реактної атаки протонів зменшується, і тим самим обмежується їхня міграційна здатність і, як наслідок, зменшується показник кислотної функції відповідних фрагментів оксидної матриці. При цьому створюються сприятливі умови для виявлення киснем пероксиду окиснювальної функції, на що вказує збільшення відношення $(\Sigma OH_OOH/\Sigma O^{2-})$. Таким чином, основою частиною механізму різнонаправленої дії пероксиду водню на металооксидну матрицю є зміна ступеня блокування основних O^{2-} -центрів оксидної матриці наявними в ній ОН-групами, що призводить до зміни напрямку окиснювально-відновлювального перетворення.

Показано, що при модифікації пероксидом водню вихідних зразків TiO_2 зі значенням співвідношення $OH_{адс.}/O_{пов.} = 0.6-0.69$, що відповідає вмісту ОН-груп, менше одиниці на один атом кисню поверхні, формується фаза пероксиду титану, а при $OH_{адс.}/O_{пов.} = 1.56-1.43$, тобто при вмісті ОН-груп

понад одиницю на атом кисню поверхні формується фаза ортотитанової кислоти. Це може бути обумовлено тим, що при взаємодії пероксиду водню з частково відкритою поверхнею TiO_2 формується фаза пероксиду титану, а при блокуванні доступу до TiO_2 шаром ОН-груп – ортотитанова кислота.

Результатом модифікації поверхні TiO_2 перекисом водню є формування на поверхні наночастинок оболонки 3–4 нм із пероксиду титану або ортотитанової кислоти, товщина якої відповідає товщині активного шару в фотокатализі.

В місткових $Ti^{3+}-O-O-Ti^{4+}$ зв'язках пероксиду титану, за даними РФС, встановлено присутність Ti^{3+} -станів.

Встановлено факт зберігання співвідношення між відносними вкладами пероксо-груп на О1s-спектрах для різних режимів модифікації зразків, що вказує на їх взаємозалежність при формуванні.

Зафіксовано збільшення в 4–5 разів вмісту адсорбованих атомів кисню на поверхні модифікованих зразків порівняно з вихідними зразками, причому абсолютні значення вмісту кисню пропорційні початковим вмістам ОН-груп.

Зміна морфології поверхні модифікованих зразків TiO_2 при відпалі 450 С у повітрі (№ 12) супроводжується зростанням в О1s-спектрі кінцевих пероксо-/ОН груп, які частково блокують процеси агрегації.



Роботу виконано в межах наукової роботи №: 327 Е. Державний реєстраційний номер роботи 0123U100603

STUDY OF PROCESSES OF MODIFICATION OF THE SURFACE OF TiO_2 NANOPOWDER UNDER THE ACTION OF HYDROGEN PEROXIDE.

**O. M. Korduban¹, V. V. Trachevskyi²,
A. Stankulescu³**

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,*

32/34 Academic Palladin ave., 03142 Kyiv, Ukraine;

²*Technical Center of the NAS of Ukraine,
13 Pokrovska str., 04070 Kyiv, Ukraine;*

³*National Institute of Materials Physics,
105 bis Atomistilor Str., Bucharest, 077125, Romania*

* e-mail: okorduban@hrs.net.ua

Using the methods of X-ray photoelectron spectroscopy, nuclear magnetic resonance, IR-spectroscopy and atomic force microscopy, the electronic structure and surface morphology of TiO_2 nanopowders synthesized by the EEW method were investigated. The samples were examined before and after their modification with hydrogenperoxide. This information is relevant for the development of methods of self-doping of oxide matrices with an excess of oxygen in order to create active centers on the surface in the form of peroxide groups, which leads to the appearance of TiO_2 photo activities in the visible light region. Taking into account the possibility of detection of both reducing and oxidizing functions by hydrogenperoxide, the effect of hydrogen peroxide on the TiO_2 surface under different modes of modification was investigated.

The influence of the degree of hydration ($\text{O}_{\text{lat}}/\text{O}_{\text{ads}}$) of the original oxide matrix on the

binding energy and the relative changes in the contributions of different types of oxygen peroxogroups of hydrogenperoxide-modified TiO_2 were determined using XPS. In the paper, the corresponding O1s spectra were obtained and the E energies and integral intensities of the corresponding components were determined, the value of the $\text{O}_{\text{lat}}/\text{O}_{\text{ads}}$ ratio for unmodified and modified samples was given. It was established that for a series of TiO_2 samples, the ratio of integral intensities of peroxo groups in the O1s spectra is preserved. For the first time, the O1s spectrum of titanium peroxide was interpreted in terms of the O-O form of oxygen. The mechanism of action of hydrogen peroxide on the metal oxide matrix is proposed, which is determined by the degree of blocking of the main O_2 centers of the oxide matrix by the OH groups present in it, which leads to a change in the direction of redox transformations.

Key words: XPS, TiO_2 nanopowders, Ti^{3+} , titanium peroxide, hydrogen peroxide, peroxo groups.

ЛІТЕРАТУРА

1. Etacheri V. et al. Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst// *Advanced Functional Materials*, 2011. P. 3744–3752 <https://onlinelibrary.wiley.com/toc/16163028/2011/21/193744-3752>. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100301>
2. Tan L., Ong W. J. Band gap engineered, oxygen-rich TiO_2 for visible light induced photocatalytic reduction of CO_2 . *Chemical Communications*, 2014. 50. 52. P. 6923–6926.
3. Ullattil S. G., Abdel-Wahab A. Self-oxygenated anatase–rutile phase junction: ensuring the availability of sufficient surface charges for photocatalysis. *New Journal of Chemistry*, 2020. 4.

4. Yu W., Chen F., Wang Y., Zhao L. Rapid evaluation of oxygen vacancies-enhanced photogeneration of the superoxide radical in nano-TiO₂ suspensions, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9055918/> 2020, 10 (49). P. 29082–29089, doi: 10.1039/d0ra06299e
5. Korduban O. M., Kryshchuk T. V., Kandyba V. O., Trachevskii V. V. XPS studies of the surface of TiO₂: Ag nanopowders. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2020. 11. № 4. P. 547–555.
6. Briggs D., Seach M. P. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*: Chichester – New York, John Wiley & Sons Ltd, 1983.
7. Wagner C. D., Moulder J. F., Davis L. E., Riggs W. M. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*: New York, Perkin-Elmer Corporation, 1979.
8. Tsuji E., Fukui K., Imanishi A. In-situ MIR-IR Observation of Peroxo Species on Anatase TiO₂ Particles during Oxygen Photoevolution Reaction // *Electrochemistry*, 2011. 79. N.10. P. 787–789.
9. Миронюк І. Ф., Челядин В. Л., Ільницький Р. В., Коцюбинський В. О., Джура У. Я. Синтез, будова та електрохімічні властивості рентгеноаморфного H₂TiO₃. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2008. № 1. С. 36–50.
10. Sasinska A., Singh T., Wang S. et al. Enhanced photocatalytic performance in atomic layer deposition grown TiO₂ thin films via hydrogen plasma treatment. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 2015. A 33. 01A152, <https://doi.org/10.1116/1.4904503>
11. Liang J., Xu Q., Teng X. et al. Superoxide-Triggered Luminol Electrochemiluminescence for Detection of Oxygen Vacancy in Oxides.// *Anal. Chem.*, 2020. 92, 1. P. 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05156>
12. Kong X. et al. Ti-O-O coordination bond caused visible light photocatalytic property of layered titanium oxide. *Sci Rep.*, 2016. 29049. doi: 10.1038/srep29049.
13. Zhang L., Wang S., Lu C. Detection of Oxygen Vacancies in Oxides by Defect-Dependent Cataluminescence. *Anal Chem.*, 2015. Jul 21. 87 (14). P. 731–320. doi: 10.1021/acs.analchem.5b02267
14. Krishnan P., Liu M., Itty P.A., Liu Z., Rheinheimer V., Zhang M.H., Monteiro P.J., Yu L.E. Characterization of photocatalytic TiO₂ powder under varied environments using near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Sci Rep.*, 2017. Feb. 27. 7. P. 43298. doi: 10.1038/srep43298.
15. Liao J. Solvothermal Synthesis of TiO₂ Nanocrystal Colloids from Peroxotitanate Complex Solution and Their Photocatalytic Activities// *J. Phys. Chem. C*, 2009. 113. 43. P. 18778–18783. <https://doi.org/10.1021/jp905720g>
16. Park H., Goto T., Cho S., Nishida H., Sekino T. Enhancing Visible Light Absorption of Yellow-Colored Peroxo-Titanate Nanotubes Prepared Using Peroxo Titanium Complex Ions. *ACS Omega*, 2020. Aug 20. 5 (34). P. 21753–21761. doi: 10.1021/acsomega.0c02734. PMID: 32905404
17. C.-Y. Wu., K.-J. Tu, J.-P. Deng et al. Markedly Enhanced Surface Hydroxyl Groups of TiO₂ Nanoparticles with Superior Water-Dispersibility for Photocatalysis. *Materials*, 2017. 10 (5). 566; <https://doi.org/10.3390/ma10050566>
18. Nogueira A. E., Ribeiro L. S., Gorup L. F., et al. New Approach of the Oxidant Peroxo Method (OPM) Route to Obtain Ti(OH)₄ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity under Visible Radiation. *International Journal of Photoenergy*, 2018. Article ID 6098302. <https://doi.org/10.1155/2018/6098302>
19. Yang L., Peng Y., Yang Y. et al. Green and Sensitive Flexible Semiconductor SERS Substrates: Hydrogenated Black TiO₂ Nanowires// *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1. 9. P. 4516–4527.

- <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00796>
20. Yang Q., Xie C., Xu Z et al. Synthesis of Highly Active Sulfate-Promoted Rutile Titania Nanoparticles with a Response to Visible Light. *J. Phys. Chem. B*, 2005. 109. 12. 5554–5560. <https://doi.org/10.1021/jp045676l>
 21. Zhihe L., Teng W., Xin Y. et al. In situ alternative switching between Ti^{4+} and Ti^{3+} driven by H_2O_2 in TiO_2 nanostructures: Mechanism of pseudo-Fenton reaction. *Mater. Chem. Front.*, 2017. DOI: 10.1039/C7QM00163K
 22. Ohno T., Masaki Y., Hirayama S., Matsumura M. TiO_2 -Photocatalyzed Epoxidation of 1-Decene by H_2O_2 under Visible Light // *Journal of Catalysis* 2001, 204, 163–168 [doi:10.1006/jcat.2001.3384](https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3384)
 23. Ozawa Y., Nakayama Y., Machida S.I., Kinjo H., Ishii H. Maximum probing depth of low-energy photoelectrons in an amorphous organic semiconductor film. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2014. 197. P. 17–21.
- ### REFERENCES
1. Etacheri V. et al. Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst. *Advanced Functional Materials*. 2011. 21. 3744–3752. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100301>
 2. Tan L., Ong W.J. Band gap engineered, oxygen-rich TiO_2 for visible light induced photocatalytic reduction of CO_2 . *Chemical Communications*. 2014. 50 (52): 6923–6926.
 3. Ullattil S.G., Abdel-Wahab A. Self-oxygenated anatase-rutile phase junction: ensuring the availability of sufficient surface charges for photocatalysis. *New Journal of Chemistry*. 2020. 44 (14): 5513–5518.
 4. Yu W., Chen F., Wang Y., Zhao L. Rapid evaluation of oxygen vacancies-enhanced photogeneration of the superoxide radical in nano- TiO_2 suspensions. *RSC advances*. 2020. 10(49): 29082–29089. [doi: 10.1039/d0ra06299e](https://doi.org/10.1039/d0ra06299e)
 5. Korduban O. M., et al. XPS Studies of the Surface of TiO_2 : Ag Nanopowders. *Chemistry*. 2020. 11(4): 547–555.
 6. Briggs D., Seach M.P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy: Chichester – New York, John Wiley & Sons Ltd. 1983.
 7. Wagner C.D., Moulder J.F., Davis L.E., Riggs W.M. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: New York, Perkin-Elmer Corporation. 1979.
 8. Tsuji E., Fukui K., Imanishi A. In-situ MIR-IR Observation of Peroxo Species on Anatase TiO_2 Particle during Oxygen Photoevolution Reaction. *Electrochemistry*. 2011. 79 (10): 787–789.
 9. Mironyuk I.F., Chelyadyn V.L., Ilnytskyi R.V., Kotsyubynskyi V.O., Jura Synthesis U.Ya. Structure and electrochemical properties of X-ray amorphous H_2TiO_3 . *Physics and solid-state chemistry*. 2008. 1: 36–50.
 10. Sasinska T., Singh S., Wang et al. Enhanced photocatalytic performance in atomic layer deposition grown TiO_2 thin films via hydrogen plasma treatment. *J. Vacuum Sci. Technol.* 2015. 33 (01): A152. <https://doi.org/10.1116/1.4904503>
 11. Liang J., Xu Q., Teng X. et al. Superoxide-Trigged Luminol Electrochemiluminescence for Detection of Oxygen Vacancy in Oxides. *Anal. Chem.* 2020. 92(1): 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05156>
 12. Kong X. et al. Ti-O-O coordination bond caused visible light photocatalytic property of layered titanium oxide. *Sci Rep.* 2016. 29049. [doi: 10.1038/srep29049](https://doi.org/10.1038/srep29049).
 13. Zhang L., Wang S., Lu C. Detection of Oxygen Vacancies in Oxides by Defect-Dependent Cataluminescence. *Anal Chem.* 2015. 87 (14): 7313–20. [doi: 10.1021/acs.analchem.5b02267](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02267)

14. Krishnan P., Liu M., Itty P.A., Liu Z., Rheinheimer V., Zhang M.H., Monteiro P.J., Yu L.E. Characterization of photocatalytic TiO_2 powder under varied environments using near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Sci Rep.* 2017. 7: 43298. doi: 10.1038/srep43298.
15. Liao J. Solvothermal Synthesis of TiO_2 Nanocrystal Colloids from Peroxotitanate Complex Solution and Their Photocatalytic Activities. *J. Phys. Chem. C.*, 2009. **113** (43): 18778–18783. <https://doi.org/10.1021/jp905720g>
16. Park H., Goto T., Cho S., Nishida H., Sekino T. Enhancing Visible Light Absorption of Yellow-Colored Peroxo-Titanate Nanotubes Prepared Using Peroxo Titanium Complex Ions. *ACS Omega*, 2020. **5** (34): 21753–21761. doi: 10.1021/acsomega.0c02734. PMID: 32905404
17. Wu C.Y., Tu K.J., Deng J.P. et al. Markedly Enhanced Surface Hydroxyl Groups of TiO_2 Nanoparticles with Superior Water-Dispersibility for Photocatalysis. *Materials*, 2017. **10** (5): 566. <https://doi.org/10.3390/ma10050566>
18. Nogueira A.E., Ribeiro L.S., Gorup L.F. et al. New Approach of the Oxidant Peroxo Method (OPM) Route to Obtain $\text{Ti}(\text{OH})_4$ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity under Visible Radiation. *International Journal of Photoenergy*, 2018. **2018**. <https://doi.org/10.1155/2018/6098302>
19. Yang L., Peng Y., Yang Y. et al. Green and Sensitive Flexible Semiconductor SERS Substrates: Hydrogenated Black TiO_2 Nanowires. *ACS Applied Nano Materials*. 2018. **1**(9): 4516–4527. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00796>
20. Yang Q., Xie C., Xu Z. et al. Synthesis of Highly Active Sulfate-Promoted Rutile Titania Nanoparticles with a Response to Visible Light. *J. Phys. Chem. B.* 2005. **109** (12): 5554–5560. <https://doi.org/10.1021/jp045676l>
21. Zhihe L., Teng W., Xin Y. In situ alternative switching between Ti^{4+} and Ti^{3+} driven by H_2O_2 in TiO_2 nanostructures: Mechanism of pseudo-Fenton reaction. *Mater. Chem. Front.* 2017. **1**. 1989. DOI:10.1039/C7QM00163K
22. Ohno T., Masaki Y., Hirayama S., Matsumura M. TiO_2 -Photocatalyzed Epoxidation of 1-Decene by H_2O_2 under Visible Light. *Journal of Catalysis*. 2001. **204**. 163–168. doi:10.1006/jcat.2001.3384
23. Ozawa Y., Nakayama Y., Machida S.I., Kinjo H., Ishii H. Maximum probing depth of low-energy photoelectrons in an amorphous organic semiconductor film. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2014. **197**. 17–21.

Стаття надійшла 11. 09. 2023.