

ЕЛЕКТРО-ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ МЕЗОПОРИСТИХ ПЛІВОК TiO₂-ZnO-Ag

В.С. Воробець¹, Є.В. Мануйлов², Ю.І. Гнатюк², Н.П. Смірнова²,
Г.Я. Колбасов¹, Г.М. Єременко²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
Національної академії наук України
проспект Палладіна 32/34, 03680 Київ -142

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ -164, Україна

Методом золь-гель синтезу ожерджано мезопоруваті плівки TiO₂ та TiO₂/ZnO (0,1 – 10 % ZnO), модифіковані наночастинками срібла. Прямі фотоелектрохімічні дослідження TiO₂/Ag та TiO₂/ZnO/Ag електродів показали катодний зсув положення потенціалу плоских зон та підвищення квантового виходу фотоструму в порівнянні з немодифікованими TiO₂ електродами. Виявлено, що модифікування електродів наночастинками Ag зменшує перенапругу електровідновлення кисню та розширює область потенціалів, при яких можливе визначення концентрації розчиненого кисню, покращує фотокаталітичну активність у реакції фотовідновлення біхромат-аніона у відповідності до енергетичного положення зони провідності.

Вступ

Останнім часом інтерес дослідників направлений на вивчення оптичних, фотокаталітичних та електрокаталітичних властивостей плівок напівпровідників з інкорпорованими наночастинками благородних металів [1 – 5]. Так, наночастинки Ag виявляють високу нелінійно-оптичну чутливість [1], посилене поверхню Раманівське розсіювання [2], підвищують фотокаталітичну активність напівпровідникових фотокаталізаторів [3 – 5]. Розроблено нові методи синтезу порошків та плівок TiO₂ з мезопоруватою структурою та показано, що ведення в TiO₂ домішок кремнію, цирконію, цинку [6 – 8] зберігає високу питому поверхню зразків при термообробці та призводить до появи нових кислотних центрів, що збільшує фото- та електрокаталітичну активність матеріалів. Для створення напівпровідникових матеріалів, модифікованих наночастинками благородних металів, запропоновано такі методи синтезу, як іонна імплантація, іонний обмін [9, 10], фото- та термовідновлення [5].

Аналіз літературних даних показав, що більше уваги у фотокаталітичних дослідженнях приділяється окисненню, хоча відомо, що за участю діоксиду титану ефективно проходять і фотовідновлювальні процеси [11 – 12]. Зважаючи на вищесказане, нашу роботу було присвячено синтезу мезопоруватих плівок TiO₂ та TiO₂/ZnO, модифікованих наночастинками срібла, та досліджено вплив умов модифікування (фотовідновлення або послідовне УФ-опромінення та термообробка) на фотокаталітичні властивості плівок на прикладі реакції відновлення токсичних канцерогенних іонів Cr⁶⁺ до Cr³⁺ при УФ-опроміненні. Вивчено електрокаталітичну активність синтезованих матеріалів у реакції електровідновлення кисню, що лежить в основі роботи електрохімічних сенсорів O₂, які на сьогоднішній день знаходять широке застосування для визначення концентрації розчиненого кисню як у технологічних процесах, так і в медичній практиці.

Експериментальна частина

Мезопоруваті плівки TiO_2 , TiO_2/ZnO (0,1 – 10 % ZnO) були синтезовані золь-гель методом при гідролізі тетраізопропоксида титану в присутності темплату (Pluronic P123) та комплектоутворювача (ацетилацетон) [7]. До золю після прегідролізу додавався ацетат цинку у відповідних кількостях для досягнення співвідношення $\text{Zn/Ti} = 0,01 \dots 0,1$. Прозорий золь наносили на попередньо очищені скляні субстрати методом „dip-coating” зі швидкістю витягування 1,5 мм/с, гідролізували на повітрі протягом двох годин і прожарювали при 500 °С. Для отримання Ag-вмісних зразків плівки TiO_2 та TiO_2/ZnO занурювали у водний розчин аміаку срібла з концентрацією 0,05 моль/л. Після сорбції срібла плівки промивали водою, сушили та опромінювали протягом 30 с УФ світлом ртутної лампи ПРК-1000. Для збільшення концентрації срібла на плівці описану процедуру повторювали. Такі зразки отримали назву Фото. Другу серію зразків після фотовідновлення прожарювали при 400 – 550 °С, вони отримали назву Фото + Термо.

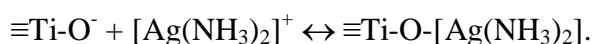
Електрокаталітичну активність досліджуваних електродів у процесі відновлення кисню вивчали за допомогою вольт-амперних залежностей, які вимірювали в потенціодинамічному режимі з використанням спеціально розробленого електрохімічного стенда на базі ПК, що мав наступні характеристики: вимірювані струми - $2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-1}$ А, швидкість розгортки потенціалу $0,01 \div 50$ мВ·с⁻¹, діапазон зміни потенціалу робочого електроду -4 ÷ +4 В. Електрохімічні виміри проводили за триелектродною схемою в комірці з розділеним катодним і анодним просторами. Як робочий електрод використовували плівки на основі TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Ag}$, нанесені на титанову підкладку. Як допоміжний електрод використовували платину, електродом порівняння служив хлорсрібний електрод (ХСЕ). Виміри проводили в 0,9 % розчині NaCl . Фотоелектрохімічні дослідження проводили в кварцовій електрохімічній комірці при освітленні зразків ксеноновою лампою високого тиску ДКСШ-500, світло якої модулювалося з частотою 20 Гц, проходило через монохроматор і фокусувалося на напівпровідниковому електроді.

Фотокаталітичну активність зразків було досліджено на прикладі реакції фотовідновлення біхромату калію. Реакцію проводили у кварцовому реакторі при рН 3 в присутності HClO_4 . Як джерело УФ світла використовували лампу ПРК-1000. Контроль за вмістом біхромату калію під час опромінення здійснювали за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio-40 за зміною інтенсивності в максимумі поглинання при 350 нм. Порядок реакції визначали за кінетичною кривою зменшення кількості вихідної речовини, константу швидкості реакції ($k_d \times 10^4$ с⁻¹) було розраховано за формулою реакції першого порядку [13].

Оптичні властивості

Ag/TiO₂ та Ag/TiO₂/ZnO – Фото

Немодифіковані плівки TiO_2 та TiO_2/ZnO прозорі, безбарвні та характеризуються відсутністю поглинання у видимому діапазоні спектра як до, так і після витримки в розчині аміаку срібла. Вибір аміаку срібла для адсорбції іонів срібла на синтезовані плівки зумовлений тим, що в лужному середовищі поверхня діоксиду титану має негативний заряд, що сприяє іонному обміну:



УФ опромінення плівок діоксиду титану та TiO_2/ZnO з адсорбованим сріблом приводить до виникнення жовто-коричневого забарвлення, а у спектрах поглинання (рис. 1, кр. 1, 3) спостерігається інтенсивна смуга поверхневого плазмонного резонансу (ППР) в області 380 – 550 нм що, згідно [2, 14], свідчить про фотовідновлення іонів Ag^+ до Ag^0 та утворення наночастинок срібла з широким розподілом за розмірами. Утворення металічного

срібла у синтезованих плівках було підтверджено ПЕМ знімками [5]. За дифракцією електронів визначено, що зразки містять анатаз та металічне срібло в кубічній модифікації.

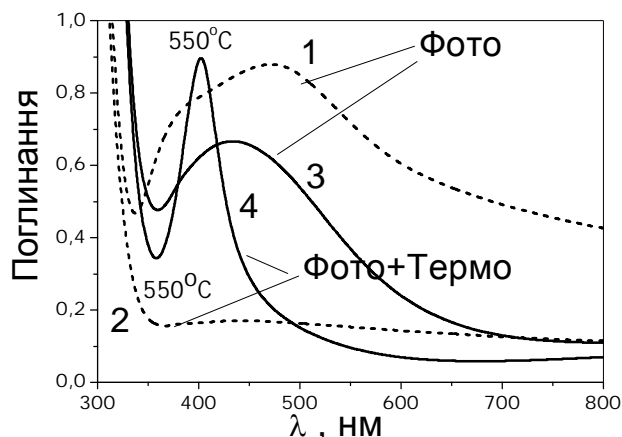


Рис. 1. Спектри поглинання плівок Ag/TiO_2 – (кр.1,2) та $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ (кр. 3,4), одержаних методом - Фото (кр. 1, 3) та Фото+Термо (кр. 2, 4).

Смуга поглинання срібловмісних зразків має два максимуми (380 та 470 нм), які можуть відповідати частинкам срібла різного розміру. Інтенсивність і положення максимуму ППР суттєво залежить від наявності легуючої домішки ZnO (рис.1, кр. 3, 4). У присутності цинку смуга вузька і має тільки один максимум при 435 нм. подібний спектр ми спостерігали для 5 % Ag/TiO_2 зразків синтезованих методом термовідновлення [3], що містили наночасточки срібла з середнім розміром 4 – 10 нм.

На відміну від [9], де для одержання $\text{Ag}-\text{TiO}_2$ наноконкомпозитів синтезували $\text{Mg}-\text{TiO}_2$ плівки, з яких іони Mg^{2+} потім вимивали на стадії гелевої (непрожареної) плівки, обробляючи її послідовно HCl та NaOH , а потім заміщували на іони срібла, в нашій роботі іонний обмін проводили в одну стадію, обробляючи TiO_2/ZnO плівку, прожарену при 500°C , розчином аміаку срібла, як показано на рис. 2, а потім опромінювали УФ-світлом для фотовідновлення Ag^+ до Ag^0 . Розподілені в плівці іони срібла здатні захоплювати електрони, генеровані під дією УФ світла в діоксиді титану, та відновлюватись до Ag^0 . Відновлення катіонів приводить до утворення кластерів металу, які поступово збільшуються внаслідок того, що середнє позитивне значення вільної енергії на один атом срібла для відновленого кластера металу знижується симбатно зі збільшенням розміру цього кластера [3,4]. Цей процес продовжується при термообробці.

Крім обміну іонів Zn^{2+} , що в невеликій кількості заміщують іони титану в матриці, як ми вважаємо, відбувається вимивання цинку з поверхні, де формуються фази ZnO та ZnTiO_3 [7, 8]. Підвищення концентрації легуючої добавки ZnO не збільшує кількості фотовідновленого срібла (інтенсивності ППР).

Ag /TiO₂ та Ag /TiO₂/ZnO - Фото+Термо

Термообробка зразків Ag /TiO_2 та $\text{Ag} /\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ з фотовідновленим сріблом при 550°C (Photo + Thermo зразки), призводить до суттєвих змін у спектрах поглинання. ППР в спектрі поглинання Ag/TiO_2 плівок при підвищенні температури повністю зникає (рис. 1, кр. 2), що може бути свідченням видалення наночасточок срібла з поверхні, або часткового "розчинення" наночасточок певного критичного розміру в кристалічній матриці, як відмічалось в [3, 4, 5, 10].

Для плівок $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}$ після термообробки при 550°C спостерігалось виникнення жовте забарвлення, якому відповідає чітка та інтенсивна смуга ППР срібла з максимумом біля 400 нм (рис. 1, кр. 4), характерна для частинок розміром 4 – 10 нм [3, 14]. Дані

оптичної спектроскопії було підтверджено АСМ знімками [5]. Встановлено, що плівки з широкою ППР при 435 нм до термообробки мають негомогенний розподіл наночастинок по поверхні, а після термообробки виникають частинки меншого розміру, орієнтовані в одному напрямку.

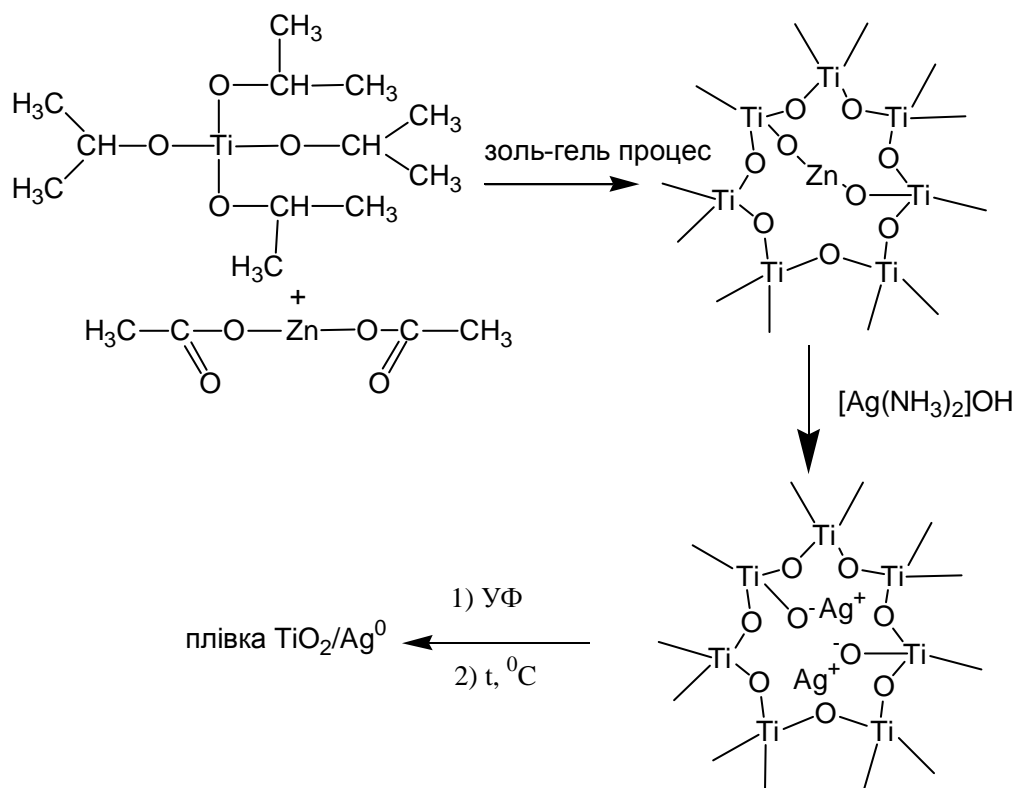
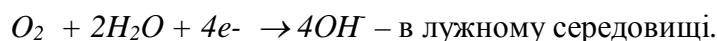
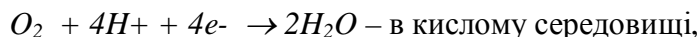


Рис. 2. Схема іонного обміну та формування наночастинок срібла в TiO₂ плівках.

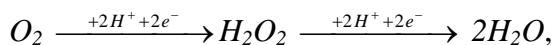
Ми припускаємо, що легуюча добавка ZnO при обробці [Ag(NH₃)₂]NO₃ частково розчиняється. При цьому частина іонів цинку заміщується іонами срібла, які рівномірно розподіляються по профілю плівки, та, відновлюючись в умовах обмеженого об'єму, формують частинки Ag⁰, меншого розміру, ніж на поверхні. В результаті термообробки частинки срібла видаляються в першу чергу з поверхні, де вони більші, і розподіл наночастинок за розмірами стає більш рівномірним, що проявляється в підвищенні інтенсивності та звуженні смуги ППР. Ці спостереження добре узгоджуються з результатами [10], де методом РФС було показано, що стан срібла в плівках TiO₂, а також його розподіл по профілю плівки залежить від температури обробки зразків.

Електровідновлення кисню

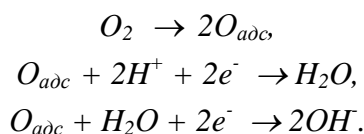
Відомо, що реакція електровідновлення кисню може протікати за участю 4-х електронів:



На багатьох металах, наприклад на ртуті, процес іде через проміжну стадію утворення перекису водню і сумарний процес можна розділити на дві двоелектронні стадії [15]:



Для таких електродів характерною є значна перенапряга процесу відновлення перекису водню. Тому на поляризаційних кривих, виміряних на цих електродах, спостерігаються дві хвилі, що відповідають відновленню O_2 до H_2O_2 та H_2O_2 до H_2O . При електровідновленні кисню на електродах з платинових металів (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) Ag, Ni та сплавів цих металів спостерігається лише одна хвиля, що обумовлено меншою перенапрягою процесу відновлення перекису водню (у порівнянні із ртуттю) та можливістю протікання іншого сумарного процесу без утворення перекису водню [16]:



При цьому максимальна чутливість електродів визначається флуктуаціями електрохімічного струму I в інтервалі частот Δf :

$$\delta \bar{i}^2 = 2neI\Delta f,$$

де \bar{i}^2 – середньоквадратичне значення струму, e – заряд електрону, n – число електронів.

Згідно з [17] кількість електронів, що беруть участь у процесі електровідновлення кисню на електродах на основі нанодисперсного TiO_2 , дорівнює 2.

Дослідження поляризаційних кривих електродів на основі TiO_2 , TiO_2/ZnO та $TiO_2/ZnO-Ag$ показали одну хвилю струму (рис. 3), яка відповідає процесу електровідновлення кисню за участю 2-х електронів [17], при цьому потенціал напівхвилі відновлення кисню $E_{1/2}$ істотно залежав від складу плівок (таблиця). На цих електродах також спостерігався добре виражений граничний дифузійний струм, що сприяє точності виміру концентрації кисню. Встановлено, що введення ZnO у плівки нанодисперсного TiO_2 покращує каталітичну активність електродів на їх основі, що проявляється у зсуві потенціалу напівхвилі відновлення кисню $E_{1/2}$ в сторону зменшення від'ємних значень від -0,62 В до -0,54 В (таблиця, зразки 1,6). Однак при високому вмісті ZnO у плівках TiO_2/ZnO (10 %) їх каталітична активність дещо погіршується ($E_{1/2} = -0,56$ В, таблиця, зразок 5), що може бути спричинено появою нової фази $ZnTiO_3$ [7, 8].

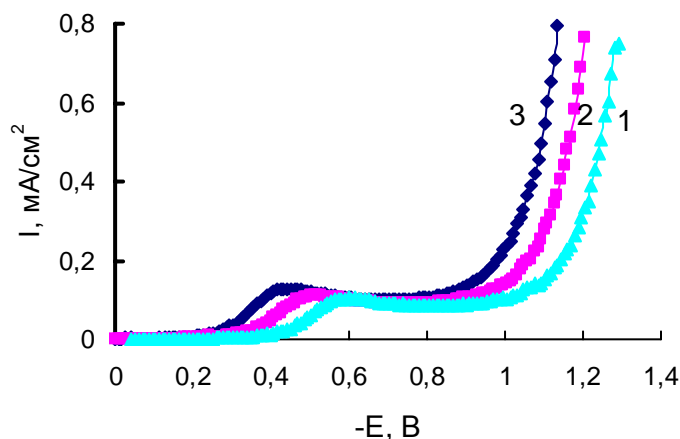


Рис. 3. Вольтамперні криві відновлення кисню на електродах: 1 – TiO_2 ; 2 – $TiO_2/1\%ZnO$; 3 – $TiO_2/1\%ZnO/Ag$.

Потенціал напівхвилі відновлення кисню на плівках $TiO_2/1\%ZnO$, модифікованих наночастинками Ag, зменшується на 140 мВ у порівнянні з плівками TiO_2 і становить – 0,48 В (таблиця, зразки 1, 9). При цьому потенціал виділення водню дещо зсувається у

катодну сторону, що приводить до розширення “електрохімічного вікна” ΔE від 390 мВ до 480 мВ. Отже, модифікування електродів на основі плівок TiO_2 та TiO_2/ZnO наночастинками Ag не лише зменшує перенапругу електровідновлення кисню, але й розширює область потенціалів, при яких можливе визначення концентрації розчиненого кисню. Встановлена залежність електрокаталітичної активності досліджених електродів від енергетичного положення зони провідності, яке визначається потенціалом плоских зон $E_{пз}$. Як видно з таблиці, потенціал напівхвилі відновлення кисню $E_{1/2}$ істотно залежить від значень $E_{пз}$, тобто має місце кореляція між енергетичним положенням зони провідності та потенціалом відновлення кисню.

Таблиця. Фотоелектрохімічні характеристики та активність мезопоруватих плівок на основі діоксиду титану в процесах електрохімічного відновлення кисню та фотокаталітичного відновлення Cr (IV) до Cr (III)

№ п/п	Склад плівки	$E_{1/2}$, В	ΔE , В	$E_{пз}$, В	$k_d \times 10^4 \text{ c}^{-1}$
1	TiO_2	-0,62	0,39	-0,3	0,22
2	$TiO_2/10\% \text{ ZnO} / \text{Ag}$ Фото+Термо	-0,58	0,42	-0,4	0,21
3	$TiO_2 / 10\% \text{ ZnO} / \text{Ag}$ Фото	-0,58	0,4	-0,47	0,18
4	TiO_2 / Ag Фото	-0,57	0,42	-0,6	0,28
5	$TiO_2 / 10\% \text{ ZnO}$	-0,56	0,38	-0,8	0,25
6	$TiO_2 / 1\% \text{ ZnO}$	-0,54	0,39	-1	0,3
7	TiO_2 / Ag Фото+Термо	-0,53	0,45	-1,1	0,32
8	$TiO_2 / 1\% \text{ ZnO} / \text{Ag}$ Фото	-0,52	0,44	-1,2	0,32
9	$TiO_2 / 1\% \text{ ZnO} / \text{Ag}$ Фото+Термо	-0,48	0,48	-1,4	0,32

* константа швидкості фотовідновлення біхромат-іонів за відсутності плівок фотокаталізатора $k_d = 0,1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

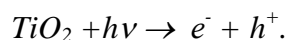
Модифікування електродів наночастинками Ag приводить до зміщення значень $E_{зп}$ у катодну область і збільшення енергії електронів зони провідності, за участі яких протікає процес електровідновлення кисню, а також до зміни морфології поверхні плівок [5].

Фотокаталітична активність

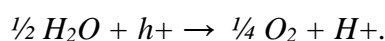
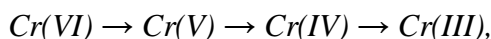
Фотокаталітичну активність отриманих плівок було досліджено у процесі фотовідновлення біхромату калію при рН 3. При УФ-опроміненні фотокаталітичної системи спостерігається поступове зменшення концентрації біхромату калію у розчині. У спектрах поглинання відбувається зниження інтенсивності піку поглинання при 350 нм, що відповідає Cr (IV), та виникнення нової смуги при 600 нм з поступовим збільшенням її інтенсивності, що свідчить про появу у розчині Cr(III) [18]. Процес фотовідновлення відбувається навіть за відсутності ефективного донору електрону, хоча і з невисокими константами швидкості (таблиця). Введення відповідного електронодонору дозволить

оптимізувати окислювальну гілку окисно-відновного процесу та значно збільшити його швидкість.

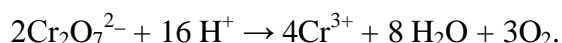
Фотовідновлення біхромат-іону описується відомою схемою [12, 18]. При пороміненні діоксиду титану УФ світлом відбувається збудження електронів валентної зони у зону провідності:



Реакція фотовідновлення Cr(VI) до Cr(III) є триелектронною. Ступені відновлення, запропоновані в [18] для порошоків діоксиду титану та цирконію, дають стабільний кінцевий продукт:



Сумарна реакція в кислому середовищі:



Частинки срібла на поверхні діоксиду титану можуть виступати як центри розподілу та акумуляції зарядів [5, 19, 20]. Процес перенесення електрону із зони провідності TiO_2 до часточок металічного срібла через міжфазну поверхню є термодинамічно можливим, тому що рівень Фермі діоксиду титану є значно вищим, ніж для металічного срібла [20]. Таким чином, відбувається формування бар'єру Шоттки в місцях контакту метал-напівпровідник, який покращує процес розділення зарядів і, відповідно, фотокаталітичну активність TiO_2 . Чим більш негативний потенціал пласких зон, тим краща здатність напівпровідникової плівки до розділення зарядів. З таблиці видно, що найбільшим зсувом $E_{\text{зп}}$ характеризуються $\text{TiO}_2/1\% \text{ZnO}/\text{Ag}$ (Фото + Термо). Фотокаталітична активність таких зразків вища, ніж немодифікованих TiO_2 , $\text{TiO}_2/1\% \text{ZnO}$ та зразків TiO_2 Фото. Саме ці зразки, згідно оптичним спектрам та АСМ знімкам [5], мають найбільш однорідний розподіл Ag^0 наночастинок за розмірами. Введення ZnO у плівки діоксиду титану (зразки 1, б) підвищує їх фотокаталітичну активність у реакції фотовідновлення біхромату калію, але підвищення його вмісту (зразок 5) веде до зниження активності, можливо за рахунок утворення менш активної фази ZnTiO_3 [7, 8].

Таким чином, електроди на основі оксидів TiO_2 та TiO_2/ZnO , модифіковані наночастинками Ag , відрізняються високою електрокаталітичною активністю та стабільністю у процесі відновлення кисню і можуть бути використані в сенсорах розчиненого кисню, крім того, вони виявили високу фотокаталітичну активність у реакції відновлення біхромату калію. Найбільш активними в обох відновлювальних процесах виявилися плівки, отримані методом послідовного фотовідновлення/термообробки TiO_2 та TiO_2/ZnO плівок з нанесеними на поверхню іонами срібла, які характеризувалися рівномірним розподілом наночастинок срібла за розмірами та, відповідно, високою інтенсивністю смуг поверхневого плазмонного резонансу в спектрах поглинання.

Н.П. Смірнова висловлює подяку УНТЦ (проект 4918) за підтримку цього дослідження.

Література

1. Structural and optical properties of silver-doped zirconia and mixed zirconia-silica matrices obtained by sol-gel processing / F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin, A. Quaranta, G. De, M. Montecchi // Chem. Mater. – 1999. – V. 11. – P. 814 – 821.

2. Sol-Gel synthesis and characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO₂, TiO₂ and ZrO₂ thin films / M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – V. 88. – P. 2385 – 2393.
3. Ag nanoparticles deposited onto silica, nitania and zirconia mesoporous films synthesized by sol-gel template method / G.V.Krylova, Yu.I.Gnatyuk, N.P.Smirnova, A.M. Eremenko, V.M.Gunko // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – in press.
4. Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films / C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – V. 200. – P. 239 – 247.
5. Mesoporous TiO₂ and TiO₂/ZnO/Ag films: sol-gel synthesis, photoelectrochemical and photocatalytic properties / E. Manujlov, Yu. Gnatyuk, N. Smirnova, A. Eremenko., V. Vorobets, G. Kolbasov, A. Guobiene, S. Tamulevicius // *NATO Science for Peace and Security Series – C: Environmental Security. “Sol-Gel Methods for Materials Processing. Focusing on Materials for Pollution Control, Water Purification, and Soil Remediation”*. Innocenzi P., Zub Yu. and Kessler V. (Eds.) – 2008. – P. 427 – 434.
6. Photoelectrochemical characterization and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂/ZrO₂ films / N. Smirnova, Yu. Gnatyuk, A. Eremenko, G. Kolbasov, V. Vorobets, I. Kolbasova, O. Linyucheva // *Intern. J. Photoenergy.* – 2006. – № 1. – Article ID 85469, P. 224 – 229.
7. Synthesis and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂/ZnO films with improved hydrophilicity / T. Ptashko, N. Smirnova, A. Eremenko, E. Oranska, W. Huang // *Adsorption science and technology.* – 2007. – V. 25, № 1/2. – P. 35 – 43.
8. Preparation and characterisation of ZnO/TiO₂, SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ photocatalyst and their photocatalysis / S. Liao, H. Donggen, D Yu, Y. Su, G. Yuan // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2004. – V. 168. – P. 7 – 13.
9. In situ synthesis of noble metal nanoparticles in ultrathin TiO₂-gel films by combination of ion-exchange and reduction processes / J. He, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao // *Langmuir.* – 2003. – V. 18. – P. 10005 – 10010.
10. Photoelectrochemical properties of sol-gel processed Ag-TiO₂ nanocomposite thin films / E. Traversa, M.L. Vona, P. Nunziante, S. Licoccia // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2001. – V. 22. – P. 115 – 123.
11. Sensor of Oxygen for biologically active liquids / G.Ya. Kolbasov, V.S. Vorobets, I.G. Kolbasova, O.V. Linyucheva // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies.* – 2008. – № 3. – P. 59 – 63.
12. Lin W.-Yu, Wei Ch., Rajeshwar K. Photocatalytic reduction and immobilisation of hexavalent chromium at titanium dioxide in aqueous basic media // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – V. 140, № 9. – P. 2477 – 2482.
13. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высш. школа, 1978. – 367 с.
14. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape and dielectric environment / K. Lance Kelly, E. Coronado, L. Zhao, G.C. Schatz // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 668 – 677.
15. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
16. Современные проблемы электрохимии / Под ред. Д.М. Бокриса. – М.: Мир, 1971. – 450 с.
17. Электроды на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворенного кислорода / Г.Я. Колбасов, В.С. Воробец, А.М. Кордубан, М.М. Медведский, И.Г. Колбасова, О.В. Линючева // *Журн. прикл. химии.* – 2006. – Т. 79, № 4. – С. 605 – 610.

18. Photocatalytic properties of ZrO_2 and Fe/ZrO_2 semiconductors prepared by sol-gel technique / S. Botta, J. Navio, M. Hidalgo, G. Respreto, M. Litter // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1999. – V. 129. – P. 89 – 95.
19. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO_2 under visible and UV light irradiation / H. Sung-Suh, J. Choi, H. Hah, S. Koo, Y. Bae // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2004. – V. 163. – P. 37 – 44.
20. Subramanian V., Wolf E., Kamat P.-V. Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extend Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO_2 films? // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 11439 – 11448.

ELECTRO- AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF ELECTRODES BASED ON MESOPOROUS TiO_2 -ZnO-Ag FILMS

**V. Vorobets¹, E. Manujlov², N. Smirnova², Yu. Gnatyuk²,
G. Kolbasov¹, A. Eremenko²**

¹*Institute of General & Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
Acad. Palladin Str. 32/34, 03680 Kyiv-680*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164, Kyiv-164*

TiO_2 and $TiO_2/ZnO(0.1-10\% ZnO)$ mesoporous films have been obtained by sol-gel method modified with silver nanoparticles. Direct photoelectrochemical investigations of the TiO_2/Ag and $TiO_2/ZnO/Ag$ heterojunctions showed cathode shift of the flat-band potential position and increase in photocurrent quantum yield in comparison with unmodified TiO_2 electrodes. Experimental results indicate that TiO_2 modification with Ag nanoparticles leads to the decrease on overvoltage in the process of oxygen electrochemical reduction and extends the potential range for the concentrations of soluted oxygen determination, improves photocatalytic activity in reaction of dichromate anion photoreduction according to energy position of conductivity zone.