

МРНТИ 29.19.22, 29.19.24

[https://doi.org/10.18321/cpc23\(3\)233-242](https://doi.org/10.18321/cpc23(3)233-242)

Фотокатализаторы на основе наноллистов TiO_2 с кислородными вакансиями для повышения активности в реакции выделения водорода: синтез и DFT-вычисления

Р.Е. Бейсенов^{1,2}, А.Д. Құдайберген^{1,2,3*}, Б.П. Базарбаев^{1,2}, Е.Е. Бейсенова¹¹Казахстанско-Британский технический университет, ул. Толе би, 59, Алматы, Казахстан²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан³КазННТУ им. К.И. Сатпаева, ул. Сатпаева, 22, Алматы, Казахстан

Информация о статье

Получено
12.08.2025Получено в исправленном виде
10.09.2025Принято
25.09.2025

Ключевые слова:

фотокатализ; TiO_2 ;
плазменно-электролитическое
окисление (ПЭО);
гидротермальный синтез; DFT

АННОТАЦИЯ

В данной работе предложен эффективный метод синтеза наноллистов TiO_2 на поверхности титановой фольги посредством плазменно-электролитического окисления (ПЭО) с последующим гидротермальным ростом наноструктур. Проведенные DFT-расчеты направлены на оптимизацию электронных свойств материала для повышения его активности в фотокаталитической реакции выделения водорода при легировании Мо. Метод ПЭО обеспечивает формирование пористого затравочного слоя TiO_2 с высокой адгезией к подложке. На его основе в многостадийном процессе происходит *in situ* зародышеобразование наноллистных структур титаната натрия и их дальнейшая трансформация в наноллисты TiO_2 с развитой удельной поверхностью. Кислородные вакансии, формирующиеся в фазе анатаза, играют ключевую роль в адсорбции кислородсодержащих ионов и активации фотокаталитических процессов. Кроме того, моделирование методом теории функционала плотности (DFT) подтвердило, что легирование и модификация поверхности Мо приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (с 2,67 до 2,4 эВ), что способствует повышению фотокаталитической активности и стабильности системы. Предложенный подход представляет собой перспективную стратегию объемного синтеза монокристаллических наноструктурированных фотокатализаторов TiO_2 с прочной адгезией к титановой подложке.

1. Введение

Интерес к использованию водорода в качестве чистого источника энергии для обеспечения нужд мировой экономики является движущей силой к поиску новых подходов к разложению крупнейшего источника на земле – воды [1, 2]. Фотокаталитическое выделение водорода в результате расщепления воды с использованием полупроводниковых фотокатализаторов под солнечным светом является привлекательным вариантом для чистой и устойчивой энергетики [3, 4]. Разработка передовых путей изготовления фотокатализаторов имеет большое значение и является многообещающей для долгосрочного и стабильного катализа в процессах производства водорода. Однако традиционные методы изготовления

катализаторов, включая методы распыления и центрифугирования, не могут решить ключевые проблемы, связанные с отслоением катализатора от материала подложки, и последующим, в связи с этим, существенным снижением производительности, как, например, слабый контроль адгезии слоев анодированных нанотрубок TiO_2 (TNTA) к титановой (Ti) подложке [5-7]. В данной работе представлен метод синтеза *in situ* монокристаллических наноструктурированных фотокатализаторов TiO_2 на титановой фольге для применения в производстве водорода. Технология плазменно-электролитического окисления позволяет создать затравочный слой TiO_2 с прочным сцеплением с подложкой [8-11]. Последующие процессы гидротермальной реакции, ионного обмена и прокаливания индуцируют *in situ* зародышеобразование

*Corresponding author: A.D. Kudaibergen; E-mail address: a.kudaibergen@kbtu.kz

нанолистов титаната натрия и их последующий рост в наноллисты TiO_2 с большой удельной площадью поверхности. Помимо морфологической инженерии, широко используется модификация TiO_2 путем легирования переходными металлами для настройки электронных структур и повышения фотокаталитической эффективности [11–13]. Среди них молибден (Mo) привлекает интерес из-за его способности сужать запрещенную зону и расширять поглощение света в видимую область [14–16]. Однако высоковалентные виды оксида молибдена характеризуются низкой электропроводностью, что ограничивает динамику переноса заряда и подавляет общую фотокаталитическую активность, а низковалентные – недостаточно активны [11, 17]. Для преодоления этого ограничения эффективной стратегией является инженерия дефектов. В частности, было установлено, что создание кислородных вакансий значительно улучшает электронную проводимость, облегчает разделение зарядов и обеспечивает дополнительные активные центры для поверхностных реакций [11, 18]. Наряду с экспериментальными подходами, расчеты на основе теории функционала плотности (DFT) стали широко востребованными для рационального проектирования катализаторов [19, 20]. DFT-моделирование позволяет определять электронную структуру, энергетику дефектов и влияние примесей на свойства материалов, тем самым направляя поиск новых материалов [16, 21, 22]. Такая вычислительно-экспериментальная интеграция ускоряет разработку эффективных, стабильных и масштабируемых фотокатализаторов на основе TiO_2 .

2. Экспериментальная часть

В качестве подложки использовалась титановая фольга (200 × 200 мм, Alfa Aesar, 99,6%). Предварительная очистка проводилась в ацетоне, этаноле и деионизированной воде. Для формирования равномерного слоя TiO_2 фольгу помещали в 10%-й водный раствор Na_3PO_4 и подвергали микродуговой обработке при напряжении 200 В.

Наноллисты в объемной форме микроцветов титаната натрия были синтезированы непосредственно на поверхности слоя TiO_2 посредством гидротермальной реакции в щелочной среде [48]. Титановая фольга с нанесенным слоем TiO_2 помещалась в тефлоновый вкладыш автоклава из нержавеющей стали (100 мл), содержащий

60 мл 2–4 М раствора NaOH. Процесс проводили при 200 °C в течение 24 ч. В результате на поверхности формировались объемные микроцветы титаната натрия, которые впоследствии преобразовывались в титановую кислоту, а затем в наноллисты TiO_2 путем ионного обмена и прокаливания при 500 °C в течение 2 ч.

DFT-расчеты. Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO. Обменно-корреляционная энергия учитывалась в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с применением функционала Пердью–Берка–Эрнцерхофа (PBE).

Методы исследования. Кристаллическую структуру микроцветков TiO_2 исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре (Rigaku MiniFlex 600) с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,154\,056$ нм). Для изучения морфологии, состава, микроструктуры фотокатализатора TiO_2 использовали полевой эмиссионный сканирующий электронный микроскоп (JEOL JSM-6490LA), ренгенофлуоресцентный анализатор (Olympus Vanta Element-S) и просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения (HRTEM, 200 кВ, FEI, TecnaiG2 F20). Состав поверхности и состояние химических связей катализатора анализировали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Thermal VG/ESCALAB250).

3. Результаты и обсуждение

Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) использован для формирования наноструктур на поверхности титановой фольги (рис. 1). Для этого титановую фольгу погружали в электролит, где под действием дугового разряда происходили мгновенный локальный нагрев и повышение давления. Данные условия способствовали окислению титановой подложки с формированием слоя TiO_2 , который далее быстро охлаждался в жидкой среде. Рост пленки происходил преимущественно за счет плавления и последующего окисления металла, вызванных разрядом. Продвижение слоя вглубь материала обеспечивало прочное сцепление с металлическим основанием. При постепенном увеличении подаваемого напряжения непрерывные циклы плавления и быстрого охлаждения способствовали утолщению пленки, что в итоге приводило к образованию равномерного керамического слоя TiO_2 на поверхности титановой фольги.

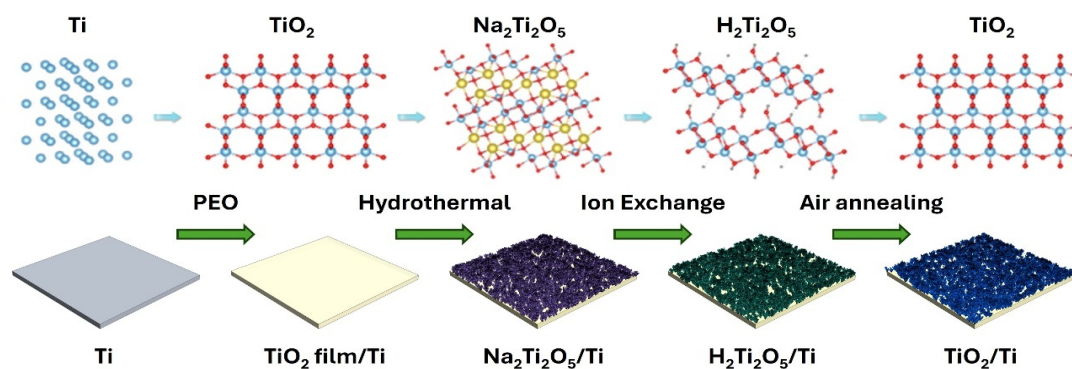


Рис. 1. Схематическое изображение процесса получения наноструктур TiO_2 .

В результате гидротермальной обработки на пленке TiO_2 *in situ* формировались наноструктуры $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Для этого образцы, полученные методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), погружали в растворы NaOH с концентрацией 2, 3 и 4 М. Щелочная среда взаимодействовала с пленкой TiO_2 , которая выполняла роль затравочного слоя, инициируя образование наноструктур $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ на ее поверхности. Регулирование концентрации NaOH позволило контролировать морфологию синтезируемых наноструктур, варьируя их форму и интенсивность роста. Оптимальная концентрация NaOH для гидротермального роста нанолистов TiO_2 составила 3 М, при которой наблюдается наиболее интенсивный рост. При применении низких концентраций рост нанолистов был менее выражен. Увеличение концентрации NaOH до 4 М вызывает снижение интенсивности роста по площади поверхности. Необходимо отметить дополнительное коррозионное воздействие NaOH , приводящее к образованию многочисленных ямок и шероховатостей на поверхности сформированных нанолистов TiO_2 . Подобные микроструктур-

ные дефекты способствуют зарождению и росту новых активных фаз, а также повышают термическую стабильность полученного катализатора.

На следующем этапе образцы подвергали обработке в растворе HCl с контролируемой концентрацией и временем выдержки, что обеспечивало преобразование наноструктур $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ в $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Данный процесс протекал по механизму ионного обмена: благодаря разности химических потенциалов протоны H^+ , обладающие существенно меньшим ионным радиусом по сравнению с Na^+ , замещали их в кристаллической решетке, что в итоге приводило к образованию наноструктур $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

Полученные структуры $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ подвергались высокотемпературному отжигу, в ходе которого происходили фазовые превращения, сопровождавшиеся образованием наноструктур TiO_2 . Полученные наноструктуры обладают высокой удельной поверхностью и повышенной концентрацией поверхностных дефектов, что способствует улучшению каталитических свойств. Морфология синтезированных образцов проиллюстрирована на СЭМ-изображениях (рис. 2).

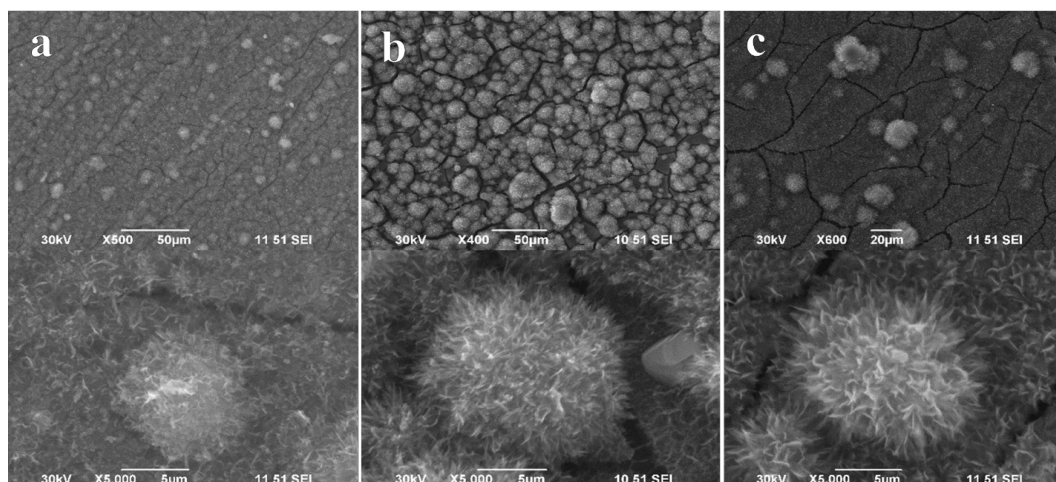


Рис. 2. СЭМ-изображения: (a) нанолисты TiO_2/Ti (2 М NaOH); (b) нанолисты TiO_2/Ti (3 М NaOH); (c) нанолисты TiO_2/Ti (4 М NaOH).

Рентгеноструктурный анализ (XRD) демонстрирует последовательные фазовые превращения, происходящие на каждом этапе синтеза (рис. 3). Для исходной титановой фольги (Ti) на дифрактограмме наблюдаются интенсивные пики при $2\theta \approx 35^\circ, 38^\circ, 40^\circ, 53^\circ, 63^\circ, 70^\circ$ и 76° , соответствующие металлическому титану. После ПЭО на поверхности фольги формируется пленка TiO_2 , что подтверждается появлением характерных пиков анатаза при $2\theta \approx 25,3^\circ, 37,8^\circ, 48,0^\circ, 54,0^\circ$ и $62,7^\circ$ наряду с пиками металлического титана подложки. Гидротермальная обработка образцов после ПЭО в растворе NaOH приводит к формированию на поверхности структур $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, что подтверждается набором дифракционных максимумов, соответствующих данной фазе. Интенсивность пиков анатаза в этом случае снижается, поскольку исходная пленка TiO_2 частично преобразуется в $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Дальнейшая ионообменная обработка в HCl показывает полную замену ионов Na^+ на H^+ в структуре, что приводит к формированию фазы $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, характерные пики которой фиксируются на дифрактограмме при сохранении слабых сигналов подложки титана. Заключительный высокотемпературный отжиг $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ приводит к фазовому переходу и перекристаллизации в TiO_2 , что подтверждается отсутствием пиков $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ и появлением интенсивных пиков фазы анатаза, сопровождаемых пиками металлического титана подложки. Полученные материалы характеризуются высокой кристалличностью, что проявляется увеличенной интенсивностью пиков TiO_2 по сравнению с исходной ПЭО-пленкой. Таким образом, дифрактограммы наглядно демонстрируют последовательную трансформацию фаз: $\text{Ti} \rightarrow \text{TiO}_2$ (анатаз) $\rightarrow \text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{TiO}_2$ (анатаз) в используемой методике.

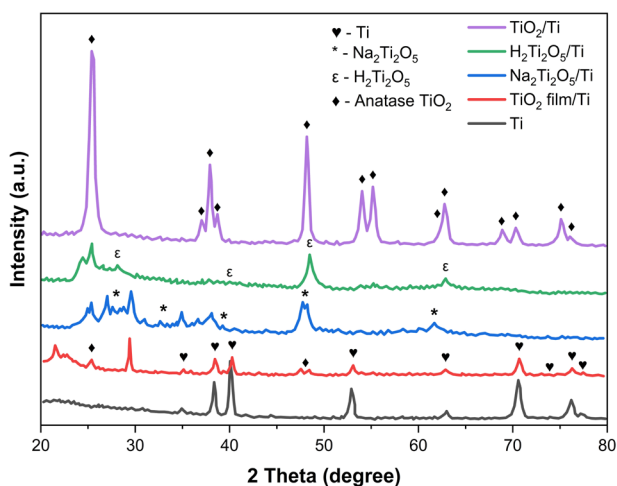


Рис. 3. XRD-спектры Ti-фольги, пленки TiO_2/Ti , $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{Ti}$, $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ и TiO_2/Ti .

На HRTEM-изображении (рис. 4а) наблюдаются четкие кристаллические решетки, соответствующие анатазной фазе TiO_2 . В увеличенном фрагменте (вставка) измеренный межплоскостный интервал составляет $\sim 0,35$ нм, что соответствует плоскостям (101) анатаза TiO_2 . Наличие хорошо различимых параллельных полос атомных плоскостей указывает на высокую кристалличность материала после высокотемпературного отжига. FFT-спектр (рис. 4б) демонстрирует четко выраженные дифракционные пятна, характерные для анатазной модификации TiO_2 . Идентифицированы отражения от плоскостей 011, 101 и 110, что дополнительно подтверждает формирование фазы анатаза. Индексация показывает, что электронный пучок ориентирован вдоль зоны 111, что согласуется с данными для анатазной структуры TiO_2 .

Таким образом, результаты HRTEM/FFT-анализа, наряду с данными XRD, однозначно подтверждают образование высококристаллической анатазной модификации TiO_2 после стадии отжига.

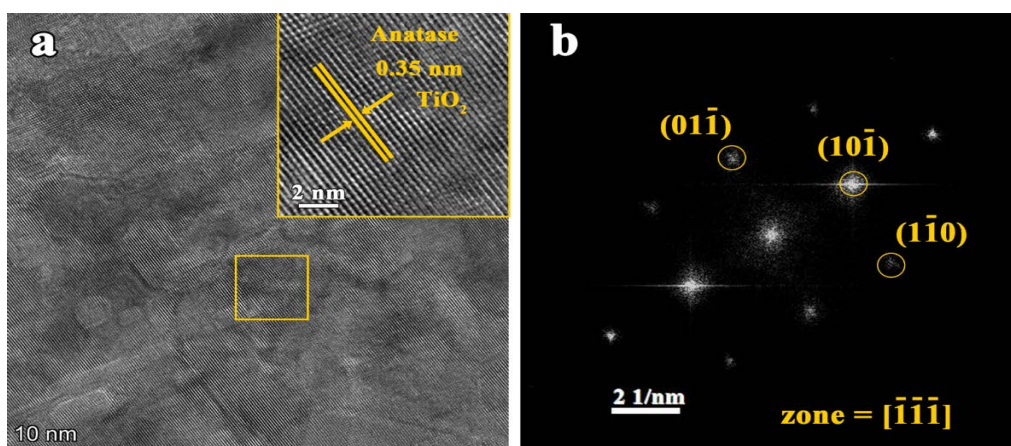


Рис. 4. (а) HRTEM и (б) FFT-изображения TiO_2/Ti .

Результаты XPS-анализа химического состояния соединений в образцах наноллистов TiO_2 представлены на рис. 5. Детальный анализ спектра Ti-2p (рис. 5а) фиксирует два характерных пика со связующими энергиями около 458,6 эВ ($\text{Ti-2p}_{3/2}$) и 464,3 эВ ($\text{Ti-2p}_{1/2}$), что соответствует состоянию Ti^{4+} в анатазной модификации TiO_2 . Наличие слабого спутникового пика (satellite) в области более высоких энергий указывает на присутствие небольшого количества дефектных состояний или поверхностных гидроксильных групп. В спектре O 1s (рис. 5б)

наблюдаются два типа связи: 1) основной пик при 530,1 эВ (O_{lat}), соответствующий кислороду в кристаллической решетке TiO_2 ; 2) дополнительный пик при ~531,7 эВ (O_{ads}), связанный с адсорбированными молекулами воды, гидроксильными группами или поверхностными дефектами кислорода. Результаты XPS подтверждают, что полученное покрытие состоит преимущественно из TiO_2 с тетракоординированным Ti^{4+} и наличием поверхностных кислородных вакансий и адсорбированных кислородсодержащих ионов.

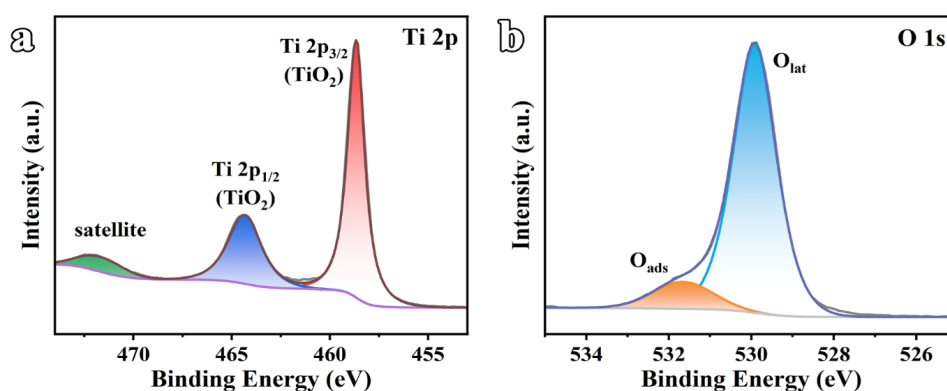


Рис. 5. XPS-спектры TiO_2/Ti : (а) Ti 2p; (б) O1s.

4. DFT-вычисления

Для описания электрон-ионного взаимодействия для атомов Ti, O и Mo использовались PAW-псевдопотенциалы (projector augmented-wave). Для волновых функций использовалась энергия отсечки плоских волн 60 Ry, а для плотности заряда – 600 Ry, что обеспечивало хорошую сходимость при расчетах. Структура анатаза TiO_2 моделировалась путем построения суперячейки $2 \times 2 \times 1$ (48 атомов). Легирование Mo осуществлялось путем замены одного атома Ti на атом Mo. Проведена геометрическая оптимизация и определены параметры решетки для чистого и легированного TiO_2 (рис. 6).

Для лучшего учета локализованных 3d-электронов Ti в формализме DFT+U была применена U-поправка Хаббарда. Для интегрирования в зоне Бриллюэна использованы сетки k-точек Монкхорста-Пака размером $8 \times 8 \times 8$ и $12 \times 12 \times 12$ для самосогласованного (SCF) и несамосогласованного (NSCF) расчетов соответственно. Были рассчитаны электронные зонные структуры и проектируемая плотность состояний (PDOS), при этом электронная структура определена вдоль точек симметрии Γ -X-M- Γ -Z-R-A-Z в тетрагональной зоне Бриллюэна.

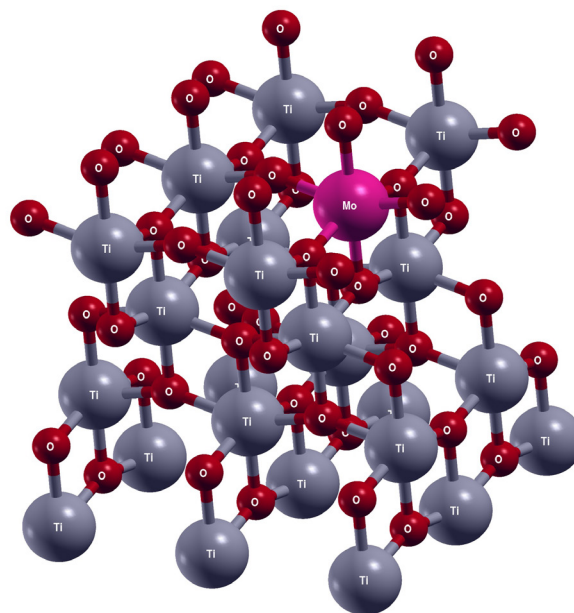


Рис. 6. Кристаллическая структура TiO_2 , легированного Mo.

На рис. 7а показана зонная структура анатаза TiO_2 , рассчитанная вдоль точек симметрии Γ -X-M- Γ -Z-R-A-Z. Расчет дает непрямую запрещенную зону шириной ~2,67 эВ: максимум валентной зоны (VBM) находится на участке M→ Γ , а минимум зоны проводимости (CBM) – на участке Γ →Z. Зоны

проводимости заметно более дисперсионные, чем верхние валентные зоны, что согласуется с подвижными носителями Ti-3d и сравнительно более плоскими валентными состояниями O-2p.

При замещении Mo нарушается край зоны CB (рис. 7b) с сохранением непрямого характера запрещенной зоны (VBM на M→Г, CBM вблизи Г→Z). Несколько зон проводимости находятся ниже уровня Ферми, то есть EF проникает на дно зоны CB, что указывает на n-тип (вырожденное) поведение материала.

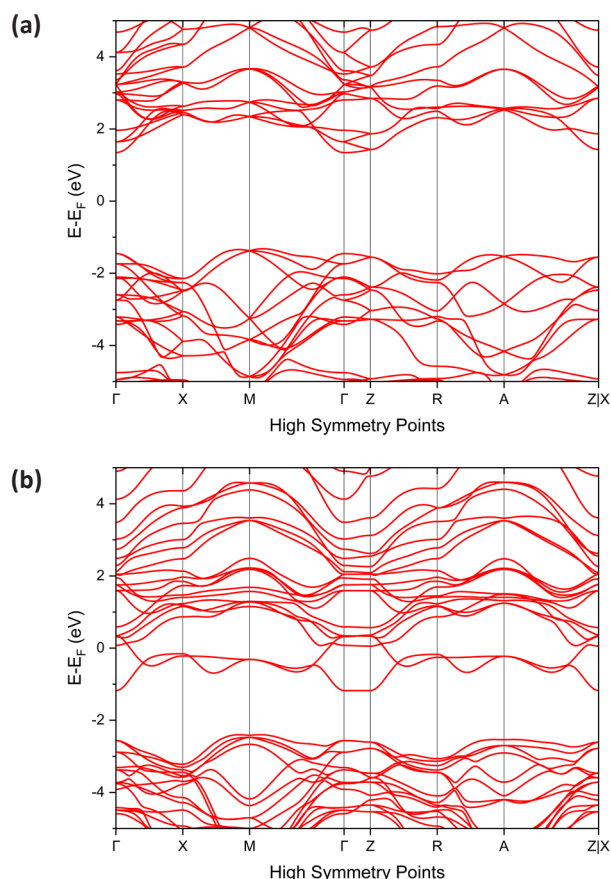


Рис. 7. Зонная структура (a) нелегированного TiO_2 и (b) легированного Mo.

На рис. 8а представлена прогнозируемая плотность состояний (PDOS), отнесенная к уровню Ферми, расположенному в области VBM. Валентная зона заполнена состояниями O-2p, в то время как край зоны проводимости практически полностью характеризуется состояниями Ti-3d. Слабый вклад O-2p чуть выше CBM отражает p-d гибридизацию на краю.

Отсутствие состояний в середине запрещенной зоны как в плотности состояний, так и в дисперсии зон подтверждает, что чистый TiO_2 является непрямым полупроводником с валентной зоной, образованной 2p-орбиталями O, и зоной проводимости – 3d-орбиталями Ti. Это разделение орбиталей является ключевой причиной его фотокаталитической активности в УФ-свете, поскольку возбуждение включает переходы O-2p→Ti-3d. Величина щели несколько меньше экспериментальной оптической щели (~3,2 эВ) как и ожидалось для полужокальных функционалов даже с умеренным U Ti-3d; гибридные функционалы обычно увеличивают щель, сохраняя тот же орбитальный характер.

Легирование анатаза TiO_2 ионами Mo приводит к появлению донорных состояний Mo-4d (рис. 8b), расположенных непосредственно под краем проводимости Ti-3d и перекрывающих его, смещая уровень Ферми к границе раздела (CB) и переводя систему в n-тип. Валентная зона определяется главным образом орбиталями O-2p, тогда как край проводимости сохраняет преимущественно Ti-3d-характер с заметной примесью Mo-4d. Ширина запрещенной зоны уменьшается до 2,4 эВ, а наличие состояний, связанных с Mo, обеспечивает подщелевые оптические переходы (O-2p→Mo-4d; Mo-4d→Ti-3d). Эти особенности указывают на повышенную электронную проводимость и сдвиг поглощения в красную область.

Легирование анатаза TiO_2 ионами Mo приводит к появлению донорных состояний Mo-4d (рис. 8b), расположенных непосредственно под краем проводимости Ti-3d и перекрывающих его, смещая уровень Ферми к границе раздела (CB) и переводя систему в n-тип. Валентная зона определяется главным образом орбиталями O-2p, тогда как край проводимости сохраняет преимущественно Ti-3d-характер с заметной примесью Mo-4d. Ширина запрещенной зоны уменьшается до 2,4 эВ, а наличие состояний, связанных с Mo, обеспечивает подщелевые оптические переходы (O-2p→Mo-4d; Mo-4d→Ti-3d). Эти особенности указывают на повышенную электронную проводимость и сдвиг поглощения в красную область.

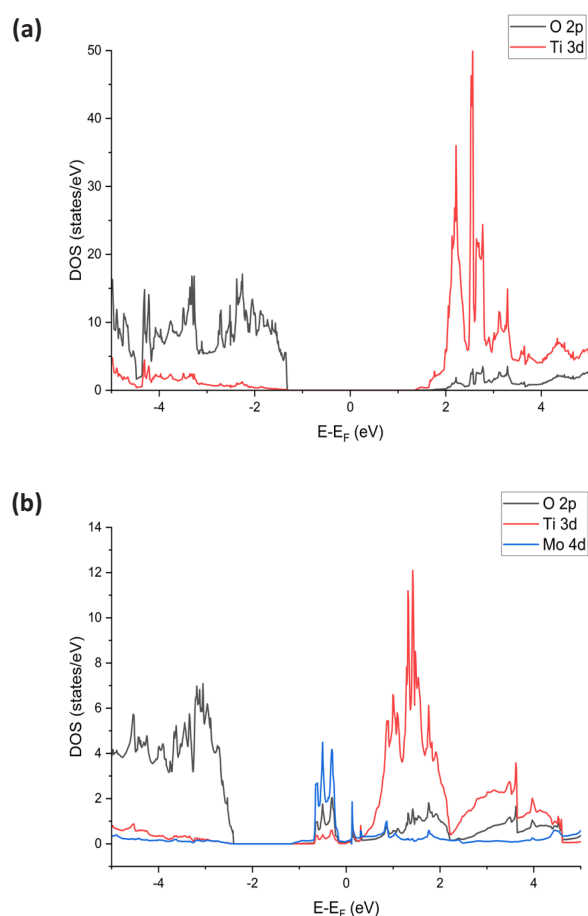


Рис. 8. Прогнозируемая плотность состояний (PDOS) (a) нелегированного TiO_2 и (b) легированного Mo.

5. Заключение

В данной работе продемонстрирован метод создания монокристаллических фотокатализаторов на основе нанокристаллов TiO_2 с кислородными вакансиями, синтезированных на титановой подложке. Применение ПЭО позволило сформировать керамический затравочный слой TiO_2 с высокой прочностью сцепления с Ti-подложкой. Последующая последовательность гидротермального синтеза, ионного обмена и прокаливания обеспечила *in situ* зародышеобразование титаната натрия и его трансформацию в нанокристаллы TiO_2 . Наличие кислородных вакансий в полученной структуре способствовало разделению зарядов и обеспечило дополнительные поверхностно-активные центры. Исследование легирования Mo с помощью DFT-моделирования подтвердило донорные состояния, полученные из Mo-4d, вблизи зоны проводимости, сдвиг уровня Ферми вверх и сужение запрещенной зоны в соответствии с улучшенным переносом заряда. Полученная монокристаллическая архитектура механически стабильна, масштабируема и легко интегрируется в фотоэлектрохимические устройства.

Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан AP22785393 «Изготовление фотокатализаторов УФ-видимого света на основе 1D,2D,3D функциональных оксидных материалов для чистой энергии».

Список литературы (ГОСТ)

- [1]. Anand C., Chandrara B., Nithiya P., Akshaya M., Tamizhdurai P., Shoba G., Subramani A., Kumaran R., Yadav K.K., Gacem A., Bhutto J.K., Alreshidi M.A., Alam M.W. Green hydrogen for a sustainable future: A review of production methods, innovations, and applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2025. – Vol. 111. – P. 319–341.
- [2]. Hossain Bhuiyan M.M., Siddique Z. Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2025. – Vol. 102. – P. 1026–1044.
- [3]. Abhishek B., Arasali J., Rao A.S., Nagarkar S.S., Dutta A., Duttagupta S.P., Prabhu S.S., Pinto R. Challenges in photocatalytic hydrogen evolution: Importance of photocatalysts and photocatalytic reactors // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 81. – P. 1442–1466.
- [4]. Zhou J., Tian Y., Gu H., Jiang B. Photocatalytic hydrogen evolution: Recent advances in materials, modifications, and photothermal synergy // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2025. – Vol. 115. – P. 113–130.
- [5]. Cao S., Huang W., Zhang S., Wu L., Song Y. A simple strategy to increase the interfacial adhesion between TiO_2 nanotube layer and Ti substrate // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 772. – P. 173–177.
- [6]. Zhao M., Li J., Li Y., Wang J., Zuo Y., Jiang J., Wang H. Gradient control of the adhesive force between Ti/ TiO_2 nanotubular arrays fabricated by anodization // *Sci. Rep.* – 2014. – Vol. 4. – P. 7178.
- [7]. Torres-Avila I.P., Souza R.M., Chino-Ulloa A., Ruiz-Trabolsi P.A., Tadeo-Rosas R., Carrera-Espinoza R., Hernández-Sánchez E. Effect of anodization time on the adhesion strength of titanium nanotubes obtained on the surface of the Ti-6Al-4V alloy by anodic oxidation // *Crystals*. – 2023. – Vol. 13. – P. 1059.
- [8]. Cardoso G.C., Grandini C.R., Rau J.V. Comprehensive review of PEO coatings on titanium alloys for biomedical implants // *J. Mater. Res. Technol.* – 2024. – Vol. 31. – P. 311–328.
- [9]. McCarroll A.G., Menezes P.L. Modern innovations and applications in plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum, magnesium, and titanium // *Coatings*. – 2025. – Vol. 15. – P. 592.
- [10]. Lucas R.R., Sales-Contini R.C.M., Silva F.J.G., Botelho E.C., Mota R.P. Plasma electrolytic oxidation (PEO): An alternative to conventional anodization process // *AIMS Mater. Sci.* – 2024. – Vol. 11. – P. 684–711.
- [11]. Lu W., Yang W., Zhang H., Jia H., Beissenov R., Ma D., Lang A., Li J., Liu B. Oxygen-vacancy-engineered MoTiO electrode boosting the exceptional catalytic activity for hydrogen evolution // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2025. – Vol. 138. – P. 423–433.
- [12]. Karuppasamy P., Ramzan Nilofar Nisha N., Pugazhendhi A., Kandasamy S., Pitchaimuthu S. An investigation of transition metal doped TiO_2 photocatalysts for the enhanced photocatalytic decoloration of methylene blue dye under visible light irradiation // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2021. – Vol. 9. – P. 105254.
- [13]. Sultana M., Mondal A., Islam S., Khatun M.A., Rahaman Md.H., Chakraborty A.K., Rahman Md.S., Rahman M.M., Nur A.S.M. Strategic development of metal doped TiO_2 photocatalysts for enhanced dye degradation activity under UV-Vis irradiation: A review // *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* – 2023. – Vol. 7. – P. 100383.
- [14]. Huang J., Guo X., Wang B., Li L., Zhao M., Dong

- L., Liu X., Huang Y. Synthesis and photocatalytic activity of Mo-doped TiO₂ nanoparticles // *J. Spectrosc.* – 2015. – 681850.
- [15]. Meftahi M., Jafari S.H., Habibi-Rezaei M. Fabrication of Mo-doped TiO₂ nanotube arrays photocatalysts: The effect of Mo dopant addition time to an aqueous electrolyte on the structure and photocatalytic activity // *Ceram. Int.* – 2023. – Vol. 49. – P. 11411–11422.
- [16]. Khan H., Khan M., Iqbal Y., Zeng Y. Molybdenum-doped TiO₂ nanoparticles for enhanced photocatalytic activity: A combined experimental and theoretical study // *Results Optics.* – 2025. – Vol. 21. – 100850.
- [17]. Xiang D., Han C., Zhang J., Chen W. Gap states assisted MoO₃ nanobelt photodetector with wide spectrum response // *Sci. Rep.* – 2014. – Vol. 4. – 4891.
- [18]. Cheng C., Wang A., Humayun M., Wang C. Recent advances of oxygen vacancies in MoO₃: preparation and roles // *Chem. Eng. J.* – 2024. – Vol. 498. – 155246.
- [19]. Du S., Zhang F. General applications of density functional theory in photocatalysis // *Chin. J. Catal.* – 2024. – Vol. 61. – P. 1–36.
- [20]. Lin C.-H., Rohilla J., Kuo H.-H., Chen C.-Y., Mark Chang T.-F., Sone M., Ingole P.P., Lo Y.-C., Hsu Y.-J. Density-functional theory studies on photocatalysis and photoelectrocatalysis: Challenges and opportunities // *Solar RRL.* – 2024. – Vol. 8. – 2300948.
- [21]. Kudaibergen A.D., Kuspanov Z.B., Issadykov A.N., Beisenov R.E., Mansurov Z.A., Yeleuov M.A., Daulbayev C.B. Synthesis, structure, and energetic characteristics of perovskite photocatalyst SrTiO₃: an experimental and DFT study // *Eurasian Chem. Technol. J.* – 2023. – Vol. 25. – P. 139–146.
- [22]. Kumaravel V., Rhatigan S., Mathew S., Michel M.C., Bartlett J., Nolan M., Hinder S.J., Gascó A., Ruiz-Palomar C., Hermosilla D., Pillai S.C. Mo doped TiO₂: impact on oxygen vacancies, anatase phase stability and photocatalytic activity // *J. Phys. Mater.* – 2020. – Vol. 3. – 025008.
- of challenges and opportunities in production, storage, and transportation, *Int. J. Hydrogen Energy* 102 (2025) 1026–1044. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.033>.
- [3]. B. Abhishek, J. Arasali, A.S. Rao, et al. Challenges in photocatalytic hydrogen evolution: Importance of photocatalysts and photocatalytic reactors, *Int. J. Hydrogen Energy* 81 (2024) 1442–1466. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.262>.
- [4]. J. Zhou, Y. Tian, H. Gu, et al. Photocatalytic hydrogen evolution: Recent advances in materials, modifications, and photothermal synergy, *Int. J. Hydrogen Energy* 115 (2025) 113–130. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.03.088>.
- [5]. S. Cao, W. Huang, S. Zhang, et al. A simple strategy to increase the interfacial adhesion between TiO₂ nanotube layer and Ti substrate, *J. Alloys Compd.* 772 (2019) 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.028>.
- [6]. M. Zhao, J. Li, Y. Li, et al. Gradient control of the adhesive force between Ti/TiO₂ nanotubular arrays fabricated by anodization, *Sci. Rep.* 4 (2014) 7178. <https://doi.org/10.1038/srep07178>.
- [7]. I.P. Torres-Avila, R.M. Souza, A. Chino-Ulloa, et al. Effect of anodization time on the adhesion strength of titanium nanotubes obtained on the surface of the Ti-6Al-4V alloy by anodic oxidation, *Crystals* 13 (2023) 1059. <https://doi.org/10.3390/cryst13071059>.
- [8]. G.C. Cardoso, C.R. Grandini, J.V. Rau. Comprehensive review of PEO coatings on titanium alloys for biomedical implants, *J. Mater. Res. Technol.* 31 (2024) 311–328. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.06.068>.
- [9]. A.G. McCarroll, P.L. Menezes. Modern innovations and applications in plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum magnesium, and titanium, *Coatings* 15 (2025) 592. <https://doi.org/10.3390/coatings15050592>.
- [10]. R.R. Lucas, R.C.M. Sales-Contini, F.J.G. da Silva, et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO): An alternative to conventional anodization process, *AIMS Mater. Sci.* 11 (2024) 684–711. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2024035>.
- [11]. W. Lu, W. Yang, H. Zhang, et al. Oxygen-vacancy-engineered MoTiO electrode boosting the exceptional catalytic activity for hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy* 138 (2025) 423–433. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.05.104>.
- [12]. P. Karuppasamy, N. Ramzan Nilofar Nisha, A. Pugazhendhi, et al. An investigation of transition metal doped TiO₂ photocatalysts for the enhanced photocatalytic decoloration of methylene blue dye

References

- [1]. C. Anand, B. Chandraja, P. Nithiya, et al. Green hydrogen for a sustainable future: A review of production methods, innovations, and applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 111 (2025) 319–341. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.257>.
- [2]. M.M. Hossain Bhuiyan, Z. Siddique. Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review

- under visible light irradiation, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105254. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105254>.
- [13]. M. Sultana, A. Mondal, S. Islam, et al. Strategic development of metal doped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation activity under UV-Vis irradiation: A review, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 7 (2023) 100383. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2023.100383>.
- [14]. J. Huang, X. Guo, B. Wang, et al. Synthesis and photocatalytic activity of Mo-doped TiO₂ nanoparticles, *J. Spectrosc.* (2015) 681850. <https://doi.org/10.1155/2015/681850>.
- [15]. M. Meftahi, S.H. Jafari, M. Habibi-Rezaei. Fabrication of Mo-doped TiO₂ nanotube arrays photocatalysts: The effect of Mo dopant addition time to an aqueous electrolyte on the structure and photocatalytic activity, *Ceram. Int.* 49 (2023) 11411–11422. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.340>.
- [16]. H.Khan, M.Khan, Y.Iqbal, et al. Molybdenum-doped TiO₂ nanoparticles for enhanced photocatalytic activity: A combined experimental and theoretical study, *Results Opt.* 21 (2025) 100850. <https://doi.org/10.1016/j.rso.2025.100850>.
- [17]. D. Xiang, C. Han, J. Zhang, et al. Gap states assisted MoO₃ nanobelt photodetector with wide spectrum response, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4891. <https://doi.org/10.1038/srep04891>.
- [18]. C. Cheng, A. Wang, M. Humayun, et al. Recent advances of oxygen vacancies in MoO₃: Preparation and roles, *Chem. Eng. J.* 498 (2024) 155246. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155246>.
- [19]. S. Du, F. Zhang. General applications of density functional theory in photocatalysis, *Chin. J. Catal.* 61 (2024) 1–36. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(24\)60006-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(24)60006-9).
- [20]. C.H. Lin, J. Rohilla, H.H. Kuo, et al. Density-functional theory studies on photocatalysis and photoelectrocatalysis: Challenges and opportunities, *Solar RRL* 8 (2024) 2300948. <https://doi.org/10.1002/solr.202300948>.
- [21]. A.D. Kudaibergen, Z.B. Kuspanov, A.N. Issadykov, et al. Synthesis, structure, and energetic characteristics of perovskite photocatalyst SrTiO₃: An experimental and DFT study, *Eurasian Chem. Technol. J.* 25 (2023) 139–146. <https://doi.org/10.18321/ectj1516>.
- [22]. V. Kumaravel, S. Rhatigan, S. Mathew, et al. Mo doped TiO₂: Impact on oxygen vacancies, anatase phase stability and photocatalytic activity, *J. Phys. Mater.* 3 (2020) 025008. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab749c>.

Сведения об авторах

Р.Е. Бейсенов – PhD, декан Школы химической инженерии, КБТУ, Алматы, Казахстан
E-mail: r.beissenov@kbtu.kz
ORCID: 0000-0001-6880-7693

А.Д. Құдайберген – магистр, КБТУ, Алматы, Казахстан
E-mail: a.kudaibergen@kbtu.kz
ORCID: 0000-0003-1559-6348

Б.П. Базарбаев – докторант 2 курса, Школа материаловедения и зеленых технологий, КБТУ, Алматы, Казахстан
E-mail: bp.bazarbayev@gmail.com
ORCID: 0009-0006-5230-8957

Е.Е. Бейсенова – PhD, КБТУ, Алматы, Казахстан
E-mail: mamyrbayeva.e@gmail.com
ORCID: 0000-0002-0392-6015

TiO₂ Nanosheet Based Photocatalysts with Oxygen Vacancies for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Activity: Synthesis and DFT Calculations

R.E. Beissenov^{1,2}, A.D. Kudaibergen^{1,2,3*}, B.P. Bazarbayev^{1,2}, E.E. Beissenova¹

¹Kazakh-British Technical University, Tole bi st., 59, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Bogenbay Batyr st., 172, Almaty, Kazakhstan

³KazNRTU named after K.I. Satbayev, Satpayev st., 22, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

This work, we propose an efficient method for synthesizing TiO₂ nanosheets on titanium foil via plasma electrolytic oxidation (PEO) followed by hydrothermal growth of nanostructures. Density functional theory (DFT) calculations were conducted to optimize the material's electronic properties and enhance its activity in the photocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) through Mo doping. The PEO method forms a porous TiO₂ seed layer with strong adhesion to the substrate. On this basis, in a multi-stage process *in situ* nucleation of sodium titanate nanosheets occurs, followed by their transformation into TiO₂ nanosheets with a high specific surface area. Oxygen vacancies formed in the anatase phase play a key role in the adsorption of oxygen-containing ions and the activation of photocatalytic processes. Furthermore, DFT modeling confirmed that Mo doping and surface modification resulted in a decrease in the band gap (from 2.67 to 2.4 eV), which contributed to the improvement of the photocatalytic activity and stability of the system. The proposed approach represents a promising strategy for scalable synthesis of monolithic, nanostructured TiO₂ photocatalysts with robust adhesion to titanium substrates.

Keywords: photocatalysis, TiO₂, PEO, hydrothermal synthesis, DFT.

Сутегі бөліну реакциясындағы белсенділікті арттыру үшін оттегі вакансиялары бар TiO₂ нанопарақтар негізіндегі фотокатализаторлар: синтез және DFT-есептеулері

Р.Е. Бейсенов^{1,2}, А.Д. Құдайберген^{1,2,3*}, Б.П. Базарбаев^{1,2}, Е.Е. Бейсенова¹

¹Қазақстан-Британ техникалық университеті, Төле би к., 59, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Бөгенбай Батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

³Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, Сәтбаев к., 22, Алматы, Қазақстан

АҢДАТПА

Осы жұмыста титан фольгасының бетінде плазмалық-электролиттік тотығу (ПЭТ) әдісі арқылы наноқұрылымдардың гидротермалды өсуімен TiO₂ нанопарақтарын синтездеудің тиімді тәсілі ұсынылды. Материалдың электрондық қасиеттерін оңтайландыруға және оны Мо-допингтеу кезінде сутегі бөлінуінің фотокаталитикалық реакциясындағы белсенділігін арттыруға бағытталған DFT-есептеулер жүргізілді. ПЭТ әдісі жоғары адгезияға ие кеуекті TiO₂ тұқымдық қабатын қалыптастыруға мүмкіндік береді. Оның негізінде көп сатылы процесс барысында *in situ* режимінде натрий титанатының нанопарақ құрылымдары түзіледі және олардың әрі қарай кеңейтілген меншікті беткейге ие TiO₂ нанопарақтарына түрленуі жүзеге асады. Анатаз фазасында түзілетін оттегі вакансиялары оттегі иондарының адсорбциясында және фотокаталитикалық процестерді белсендіруде маңызды рөл атқарады. Сонымен қатар, тығыздық функционал теориясы (DFT) әдісімен жүргізілген модельдеу жүйенің фотокаталитикалық белсенділігін де, тұрақтылығын да арттыратынын Мо-мен допингтеу және бетті модификациялау тыйым салынған аймақтың енінің төмендеуіне (2,67-ден 2,4 эВ-қа дейін) әкелетінін растады. Ұсынылған тәсіл титан негізіндегі берік адгезияға ие монолитті наноқұрылымды фотокатализаторларды көлемді синтездеудің перспективті стратегиясын ұсынады.

Түйін сөздер: фотокатализ, TiO₂, ПЭТ, гидротермалды синтез, DFT.