

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TiO₂-ЭЛЕКТРОДОВ СО СТРУКТУРОЙ НАНОТРУБОК, ТЕРМООБРАБОТАННЫХ НА ВОЗДУХЕ И В ВОДОРОДЕ

А. М. Мальтанова^{1,2*}, А. О. Конаков^{1,3}, Т. В. Гаевская¹,
Н. В. Белько², М. П. Самцов², С. К. Позняк¹

УДК 620.3:546.821/.824

¹ Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь; e-mail: annamaltanova@gmail.com

² Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

³ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка Московской обл., Россия

(Поступила 15 августа 2023)

Исследованы фотоэлектрохимические, структурные и электрокаталитические свойства нанотрубок диоксида титана (TiO₂), полученных анодным окислением титана с последующей термообработкой на воздухе и в атмосфере водорода. Установлено, что прогрев нанотрубок TiO₂ в атмосфере водорода не оказывает влияния на морфологию и фазовый состав TiO₂-электродов, но приводит к высокой концентрации дефектных состояний в кристаллической решетке TiO₂ за счет восстановительного допирования, сопровождаемого превращением Ti⁴⁺ в Ti³⁺. Рост дефектности приводит к снижению перенапряжения процесса электровосстановления кислорода на отожженных в водороде нанотрубках TiO₂ по сравнению с образцами, прогретыми на воздухе, а также способствует существенному росту длинноволнового фототока при воздействии излучением видимого диапазона.

Ключевые слова: диоксид титана, нанотрубки, электрокатализ, фотоэлектрохимия.

Photoelectrochemical, structural, and electrocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂) nanotubes obtained by the anodization of titanium with subsequent thermal treatment in air or hydrogen were studied. It was shown that thermal treatment of TiO₂ nanotubes in hydrogen had no effect on the morphology and phase composition of TiO₂ electrodes. However, such treatment led to a high concentration of defect states in the crystal lattice of TiO₂ due to reductive doping accompanied by the conversion of Ti⁴⁺ to Ti³⁺. A rise of the defectiveness resulted in a lowering of the overpotential for oxygen electroreduction at titanium dioxide nanotubes annealed in hydrogen compared to those annealed in air. In addition, annealing in hydrogen led to a significant increase in the long-wavelength photocurrent generated under visible light irradiation.

Keywords: titanium dioxide, nanotubes, electrocatalysis, photoelectrochemistry.

Введение. Наноструктурированный диоксид титана (TiO₂) представляет интерес для создания на его основе новых функциональных материалов благодаря набору уникальных физико-химических свойств, таких как высокая химическая стойкость, механическая прочность, большая удельная площадь поверхности, нетоксичность и т. д. [1]. Вместе с тем ряд проблем, связанных с широкой запре-

ELECTROCATALYTIC AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANOTUBULAR TiO₂ ELECTRODES THERMALLY TREATED IN AIR AND HYDROGEN

H. M. Maltanova^{1,2*}, A. O. Konakov^{1,3}, T. V. Gaevskaya¹, N. V. Belko², M. P. Samtsov², S. K. Poznyak¹ (¹ Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: annamaltanova@gmail.com; ² A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus; ³ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia)

щенной зоной TiO_2 (3.0—3.2 эВ) и быстрой рекомбинацией фотогенерированных носителей заряда, необходимо решить для широкого практического применения наносистем на основе TiO_2 [2, 3].

В последнее десятилетие возрастает интерес к мезопористому TiO_2 со структурой упорядоченных слоев нанотрубок [4]. Для увеличения оптического поглощения и фотокаталитической активности нанотрубки TiO_2 модифицируют различными способами. В частности, эти системы допируют неметаллами и металлами [5—8], осаждают на поверхность TiO_2 наночастицы благородных металлов [9, 10], а также создают различные гетероструктуры с другими полупроводниками [11, 12].

Частично восстановленный наноструктурированный TiO_2 привлекает внимание как перспективный материал для фотокатализаторов, электрокатализаторов и фотохимических датчиков благодаря уникальным структурным, химическим, электронным и оптическим свойствам [13]. Данный материал, способный поглощать излучение видимой области спектра, имеет не характерный для TiO_2 темно-коричневый или черный цвет, в связи с чем в научной литературе за ним закрепилось название “черного” диоксида титана [14, 15]. Черный TiO_2 может быть получен химическим (термической обработкой в среде, содержащей водород или водородную плазму) и электрохимическим восстановлением, ультразвуковой обработкой, модификацией с помощью лазерного излучения и др. [13, 16, 17]. Свойства черного TiO_2 , связанные с наличием структурных несовершенств, чувствительны к методам синтеза [18]. Однако общим фактором для любых образцов черного TiO_2 независимо от метода формирования является наличие кислородных вакансий, Ti^{3+} -дефектов и структурной разупорядоченности поверхности [19, 20]. Так, сужение запрещенной зоны, которое играет ключевую роль в усилении фотокаталитической активности черного TiO_2 , объясняется этими факторами [21]. В работах [22—24] показано, что кислородные вакансии и Ti^{3+} -дефекты приводят к росту эффективности поглощения в видимом диапазоне. Формирование примесных состояний в запрещенной зоне TiO_2 вызывает увеличение фотокаталитической активности в процессах разложения молекул воды с образованием водорода и деструкцию вредных органических веществ в сточных водах [24—28]. Помимо фотокаталитических свойств образцы черного TiO_2 также демонстрируют хорошие электрокаталитические свойства, что делает их перспективным материалом для использования в топливных элементах [29, 30]. Показано [31—34], что гидрированные слои высокоупорядоченных нанотрубок TiO_2 в сочетании с наночастицами благородных металлов имеют превосходную электрокаталитическую активность при их использовании в качестве катода в водородно-кислородных топливных элементах.

Цель настоящей работы — получение высокоупорядоченных слоев нанотрубок TiO_2 (НТ- TiO_2) и сравнительное исследование электрокаталитических и фотоэлектрохимических свойств прогретых на воздухе и в водороде образцов НТ- TiO_2 .

Эксперимент. TiO_2 -электроды с упорядоченной пористой структурой в виде вертикально расположенных слоев нанотрубок получены методом двухстадийного анодного окисления пластин из титана в этиленгликолевом электролите, содержащем 0.75 мас.% NH_4F и 1.8 мас.% H_2O . Процедура анодного окисления одинаковая для обеих стадий и осуществлялась путем линейного изменения напряжения (U) между рабочим (титан) и вспомогательным (платиновая пластина) электродами от 0 до 40 В со скоростью 0.2 В/с и последующей выдержкой при $U = 40$ В в течение 1 ч. Оксидный слой, полученный на первой стадии, был удален с поверхности титана с помощью ультразвуковой обработки в дистиллированной воде. Перед второй стадией анодирования электрохимическую ячейку заполняли свежей порцией электролита. После окончания второй стадии образцы промывали в этаноле для удаления остатков электролита, сушили в потоке воздуха, затем прогревали при 500 °С в течение 1 ч для получения кристаллической структуры анатаза. Прогрев образцов НТ- TiO_2 осуществляли в трубчатой печи двумя способами: в атмосфере воздуха и в ампуле, заполненной водородом.

Морфологические особенности образцов исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов Hitachi S-4800 и Hitachi SU-70. Фазовый состав образцов определен методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы получены на приборе PANalytical Empyrean с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.1540$ нм) в диапазоне $2\theta = 10$ — 80° . Идентификация фаз проведена с помощью картотеки JCPDS.

Электрохимические свойства электродов в отсутствие фарадеевских процессов исследованы методом циклической вольтамперометрии в деаэрированном растворе, содержащем 0.1 М КОН и 0.1 М Na_2SO_3 . Электрокаталитическая активность TiO_2 -электродов изучена методом циклической вольтамперометрии в насыщенном кислороде 0.1 М растворе КОН. Измерение циклических вольтамперограмм (ЦВА) проведено на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT 302N (Eco Chemie, Нидерланды) в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с ртутно-оксидным (Hg/HgO)

электродом сравнения (Radiometer Analytical HR 400, NACH, США), заполненным 0.1 М раствором КОН, и вспомогательным электродом, изготовленным из платиновой фольги. Все потенциалы приведены относительно данного электрода сравнения. Изучение механизма реакции восстановления кислорода (РВК) проводили с использованием метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ) на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT 302N (Eco Chemie, Нидерланды), оснащенный приставкой ВДЭ (Autolab Rotator). Измерения проводили в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН с использованием трехэлектродной цилиндрической электрохимической ячейки объемом 400 см³ с ртутно-оксидным электродом сравнения и вспомогательным электродом, изготовленным из платиновой фольги. Вольтамперограммы на дисковом электроде регистрировали при линейной развертке потенциала от 0.2 до –1.3 В (скорость развертки потенциала 10 мВ/с) в диапазоне скоростей вращения 500—5000 об/мин. Для обработки вольтамперограмм восстановления кислорода, полученных на в.д.э., использовали уравнение Левича [35]:

$$|I_d| = 0.62 n S F D^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2}, \quad (1)$$

где I_d — предельный диффузионный ток; n — число электронов, участвующих в реакции; S — геометрическая площадь электрода; F — постоянная Фарадея; D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость электролита; C — концентрация кислорода в растворе; ω — угловая скорость вращения электрода.

Число электронов, участвующих в реакции, определяли по наклону зависимости I_d от $\omega^{1/2}$ при использовании следующих параметров для насыщенного кислородом 0.1 М КОН при 25 °С: $S = 0.196$ см²; $D = 1.9 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $\nu = 0.01$ см²/с; $C = 1.1 \cdot 10^{-6}$ моль/см³.

Спектры импеданса в диапазоне 0.01—20000 Гц зарегистрированы при потенциале разомкнутой цепи с амплитудой модуляции 10 мВ. Анализ данных и расчет параметров элементов эквивалентной цепи проведены с помощью стандартного программного обеспечения Nova 2.1.5. Зависимости Мотта—Шоттки получены при ступенчатом изменении электродного потенциала в катодном направлении от 0.6 до –0.7 В. В процессе измерения импеданса на постоянный потенциал накладывали переменную составляющую с частотой 10—1000 Гц и амплитудой 10 мВ. Электродную систему стабилизировали в течение 1 мин при каждом потенциале перед регистрацией импеданса. Измерения проводили с помощью импедансного модуля потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N (Eco Chemie, Нидерланды) в стандартной трехэлектродной ячейке, заполненной 0.1 М раствором КОН с ртутно-оксидным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. Перед каждым измерением импеданса из раствора удаляли кислород путем продувки аргоном в течение 1 ч.

Фотополяризационные кривые и спектры фототока регистрировали в ячейке с кварцевым окном оптического качества в насыщенном аргоном растворе, содержащем 0.1 моль/л КОН и 0.1 моль/л глицина. Для монохроматического облучения рабочего электрода использовано прошедшее через дифракционный монохроматор МДР2 излучение ксеноновой лампы мощностью 1 кВт, которое модулировалось вращающимся прерывателем светового потока (0.3 Гц). Спектры фототока корректировали по спектральному распределению интенсивности светового потока на выходе монохроматора, измеренному калиброванным измерителем мощности.

Результаты и их обсуждение. *Морфология и фазовый состав образцов нанотрубок TiO₂.* На рис. 1 а, в, г представлены СЭМ-микрофотографии поверхности оксидного слоя, полученного анодным окислением титана во фторидсодержащем электролите, до и после термической обработки. Поверхность слоя имеет открытую пористую структуру с упорядоченными вертикально расположенными НТ-TiO₂ с порами диаметром 60±5 нм и толщиной стенок 12±2 нм. Толщина слоя 10±1 мкм. Заметных различий в морфологии TiO₂-слоев после прогрева на воздухе (в) и в атмосфере водорода (г) не наблюдается.

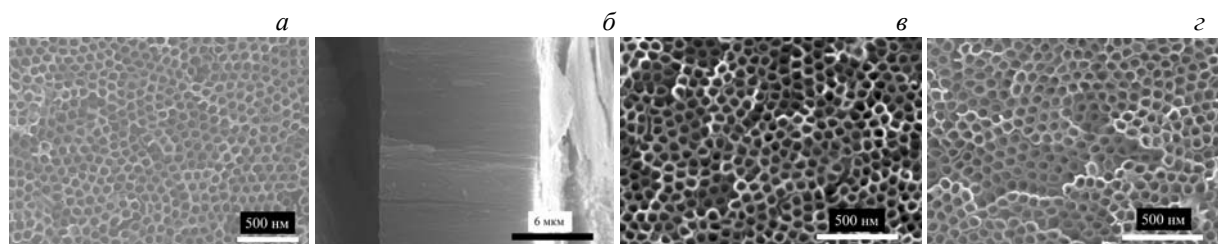


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поверхности (а, в, г) и скола (б) упорядоченных слоев нанотрубок TiO₂ до (а) и после прогрева на воздухе (в) и в атмосфере водорода (г)

Согласно данным РФА, пленки до прогрева являются рентгеноаморфными. После термической обработки они становятся поликристаллическими и имеют структуру анатаза с параметрами элементарной ячейки, соответствующими справочным данным (JCPDS 21-1272).

Темновые электрохимические процессы на образцах нанотрубок TiO_2 , прогретых на воздухе и в восстановительной атмосфере. Ранее [36, 37] было показано, что на вольтамперограммах полупроводниковых электродов в области катодных потенциалов вблизи потенциала плоских зон в индифферентных растворах можно наблюдать процессы, связанные с заполнением/опустошением поверхностных состояний. В связи с этим зарегистрированы циклические вольтамперограммы на термообработанных в различных условиях электродах из упорядоченных нанотрубок TiO_2 . Для исключения восстановительных электродных процессов с участием растворенного кислорода электрохимические измерения проводили в щелочных водных растворах (0.1 М КОН) с добавлением 0.1 моль/л Na_2SO_3 .

На рис. 2 приведены типичные ЦВА-кривые, измеренные на слоях НТ- TiO_2 , отожженных на воздухе и в атмосфере водорода. Для термообработанных на воздухе образцов характерно наличие выраженного пика катодного тока в области потенциалов от -0.40 до -0.70 В с максимумом при -0.56 В. При последующем сканировании потенциала в положительном направлении появляется более размытый пик анодного тока (рис. 2).

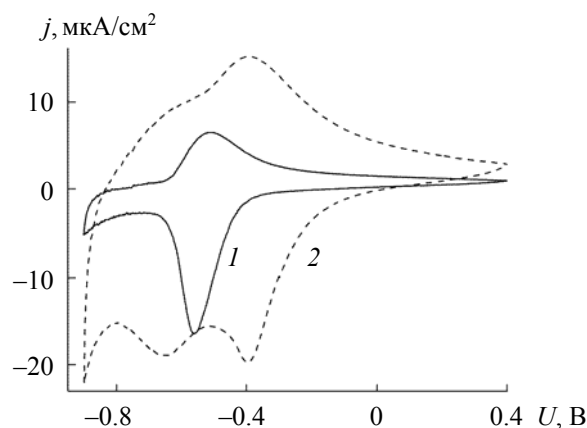


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы для электродов из нанотрубок TiO_2 , термообработанных на воздухе (1) и в атмосфере водорода (2); электролит 0.1 М Na_2SO_3 +0.1 М КОН; скорость развертки потенциала 10 мВ/с

На основании данных [37] катодный пик на вольтамперограммах можно связать с заполнением электронами поверхностных состояний, энергетически локализованных в запрещенной зоне TiO_2 . Данный процесс является обратимым, и при смещении потенциала в анодную сторону наблюдается опустошение этих заполненных поверхностных состояний, что приводит к появлению соответствующего анодного пика тока. Отметим, что процесс опустошения поверхностных состояний кинетически более медленный, что приводит к размытию пика анодного тока и уменьшению его амплитуды, хотя заряды катодного и анодного пиков близки по величине.

В отличие от электродов, прогретых на воздухе, на TiO_2 -электродах, полученных прогревом в водороде, на катодной ветви ЦВА-кривых наблюдаются два перекрывающихся пика катодного тока: при -0.40 и -0.65 В (рис. 2). При обратной развертке потенциала также появляются два размытых анодных пика тока. Полученные данные могут свидетельствовать о бимодальном энергетическом распределении поверхностных состояний в запрещенной зоне TiO_2 , прогретого в водороде.

С увеличением скорости развертки потенциала амплитуда как катодного, так и анодного пика тока возрастает, а максимум смещается в область отрицательных потенциалов (рис. 3).

Зависимость тока катодного пика является линейной функцией скорости развертки потенциала (рис. 4), что свидетельствует об отсутствии диффузионных ограничений для данного электродного процесса, т. е. данный процесс не связан с восстановлением каких-либо частиц из объема раствора. При интегрировании катодного пика после вычета фонового тока оценен заряд (Q_1), соответствующий данному пику, и установлено, что величина заряда незначительно изменяется в зависимости

от скорости развертки потенциала и близка к заряду сопряженного широкого анодного пика. Отметим, что заряд катодных пиков, отнесенных к заполнению ловушек на НТ- TiO_2 , прогретых в водороде, существенно выше ($4.1\text{—}4.2 \cdot 10^{-4}$ Кл/см²), чем для электродов TiO_2 , прогретых на воздухе ($1.9\text{—}2.0 \cdot 10^{-4}$ Кл/см²). Это свидетельствует о том, что энергетическое положение глубоких ловушек в запрещенной зоне TiO_2 заметно изменяется, а их плотность увеличивается, когда НТ подвергаются термообработке в восстановительной атмосфере.

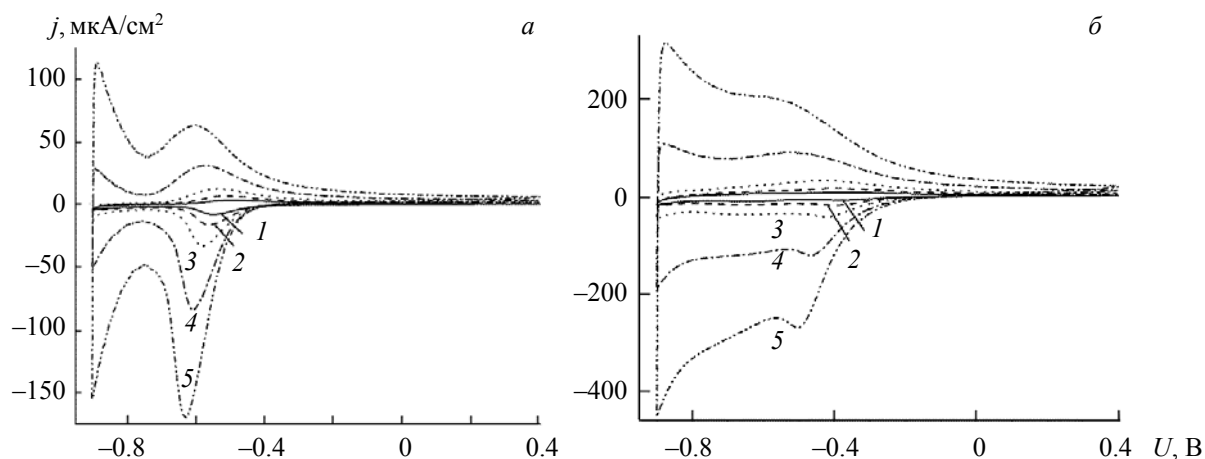


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы для электродов из нанотрубок TiO_2 , термообработанных на воздухе (а) и в атмосфере водорода (б); электролит $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3 + 0.1 \text{ M KOH}$; скорость развертки потенциала: 5 (1), 10 (2), 20 (3), 50 (4) и $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (5)

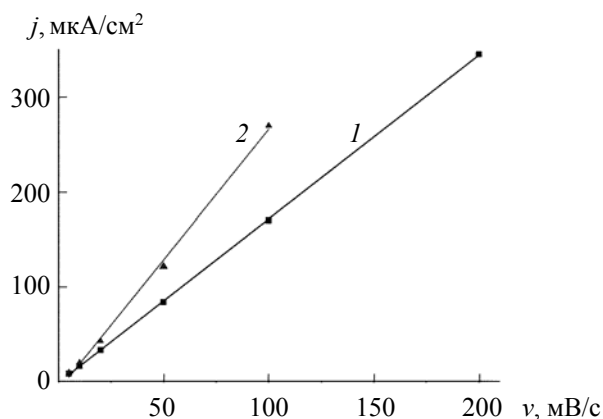


Рис. 4. Зависимость тока катодного пика от скорости развертки потенциала v для электродов из НТ- TiO_2 , термообработанных на воздухе (1) и в атмосфере водорода (2)

Реакция восстановления кислорода (РВК) имеет большое значение для электрохимической технологии, поскольку является основным катодным процессом в топливных элементах, а также играет важную роль в коррозии металлов, являясь в большинстве случаев лимитирующей стадией суммарного коррозионного процесса [38, 39]. На рис. 5 представлены ЦВА-кривые (первый, второй и девятый циклы) восстановления кислорода в щелочном растворе на слоях НТ- TiO_2 , термообработанных в различных условиях. На первом цикле плотность катодного тока, как правило, выше, чем на последующих циклах. Для прогретых на воздухе TiO_2 -электродов рост катодного тока, связанного с РВК, начинается при потенциалах отрицательнее -0.6 V (рис. 5, а). При этом на поляризационных кривых наблюдаются две перекрывающиеся волны тока с максимумами при -0.76 и -0.90 V . Следует отметить, что вторая волна при более отрицательных потенциалах наблюдается только на слоях из НТ- TiO_2 и отсутствует на монокристаллических образцах и плотных поликристаллических пленках TiO_2 . Природа второй волны пока неясна и требует дополнительных исследований. Для образцов TiO_2 ,

прогретых в атмосфере водорода, реакция восстановления кислорода начинается при существенно более положительных потенциалах ($E < -0.35$ В) (рис. 5, б). На ЦВА-кривых при этом появляется дополнительный пик катодного тока РВК при потенциалах около -0.5 В и заметно увеличивается плотность тока при потенциалах отрицательнее -0.8 В.

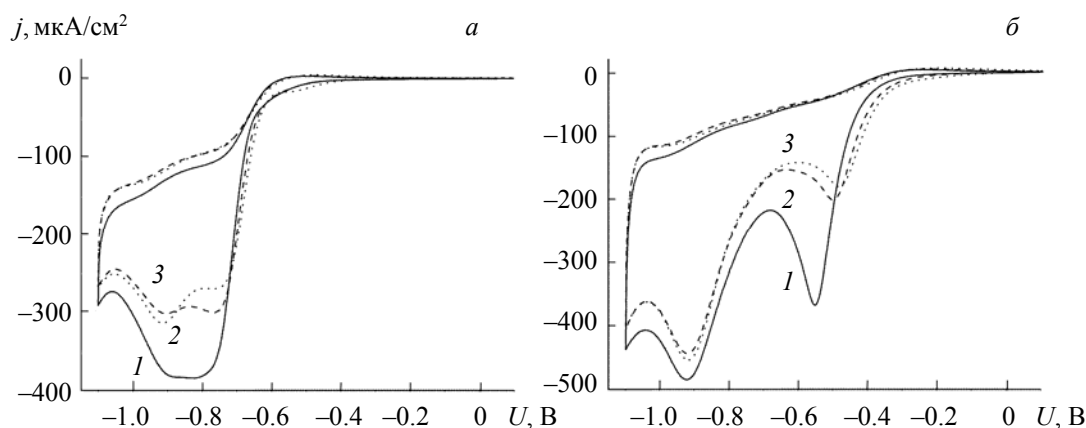


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы (1 — первый цикл, 2 — второй цикл, 3 — девятый цикл) реакции восстановления кислорода на НТ-TiO₂, термообработанных на воздухе (а) и в атмосфере водорода (б); электролит 0.1 М КОН; скорость развертки потенциала 10 мВ/с

На рис. 6 а, в представлены типичные поляризационные кривые РВК, измеренные для НТ-TiO₂, прогретых на воздухе и в атмосфере водорода, с помощью метода вращающегося дискового электрода. На поляризационных кривых наблюдается рост катодного тока восстановления кислорода при -0.6 В и при -0.3 В для TiO₂-электродов, прогретых на воздухе и в атмосфере водорода. Ток достигает предельного значения при потенциалах около -0.9 В. Величина предельного тока зависит от скорости вращения электрода (ω) и увеличивается с ростом ω вследствие уменьшения толщины диффузионного слоя как части пограничного слоя Прандтля [35]. На рис. 6, б, в показаны зависимости обратного тока восстановления кислорода (j^{-1}) при $E = -1.1$ В от величины, обратной квадратному корню из скорости вращения (анализ Коутецкого—Левича) на TiO₂-электродах. Поскольку j^{-1} линейно зависит от $\omega^{-1/2}$ и зависимость проходит через начало координат, можно заключить, что скорость данной реакции лимитируется массопереносом кислорода, т. е. протекает в диффузионном режиме. Наклон зависимости j^{-1} от $\omega^{-1/2}$ позволяет определить число электронов, участвующих в электродной реакции восстановления кислорода. Суммарное число электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода на образцах НТ-TiO₂, прогретых на воздухе и в атмосфере водорода, составляет 3.7 и 3.4. Полученные данные свидетельствуют о преобладании четырехэлектронного механизма электровосстановления кислорода на изученных образцах.

Заметное снижение перенапряжения восстановления кислорода в случае образцов НТ-TiO₂, прогретых в атмосфере водорода, может быть связано с появлением дополнительных поверхностных состояний в запрещенной зоне TiO₂. При восстановительном допировании в кристаллической решетке TiO₂ наблюдается превращение решеточного Ti⁴⁺ в Ti³⁺. Ранее показано [40], что многостадийная реакция электрохимического восстановления кислорода на TiO₂ инициируется адсорбцией молекулярного кислорода, а лимитирующей стадией суммарного процесса является перенос первого электрона:



Поверхностные состояния Ti³⁺ в TiO₂ могут выступать в качестве центров активации кислорода с переносом заряда:



что в результате приводит к снижению перенапряжения восстановления кислорода.

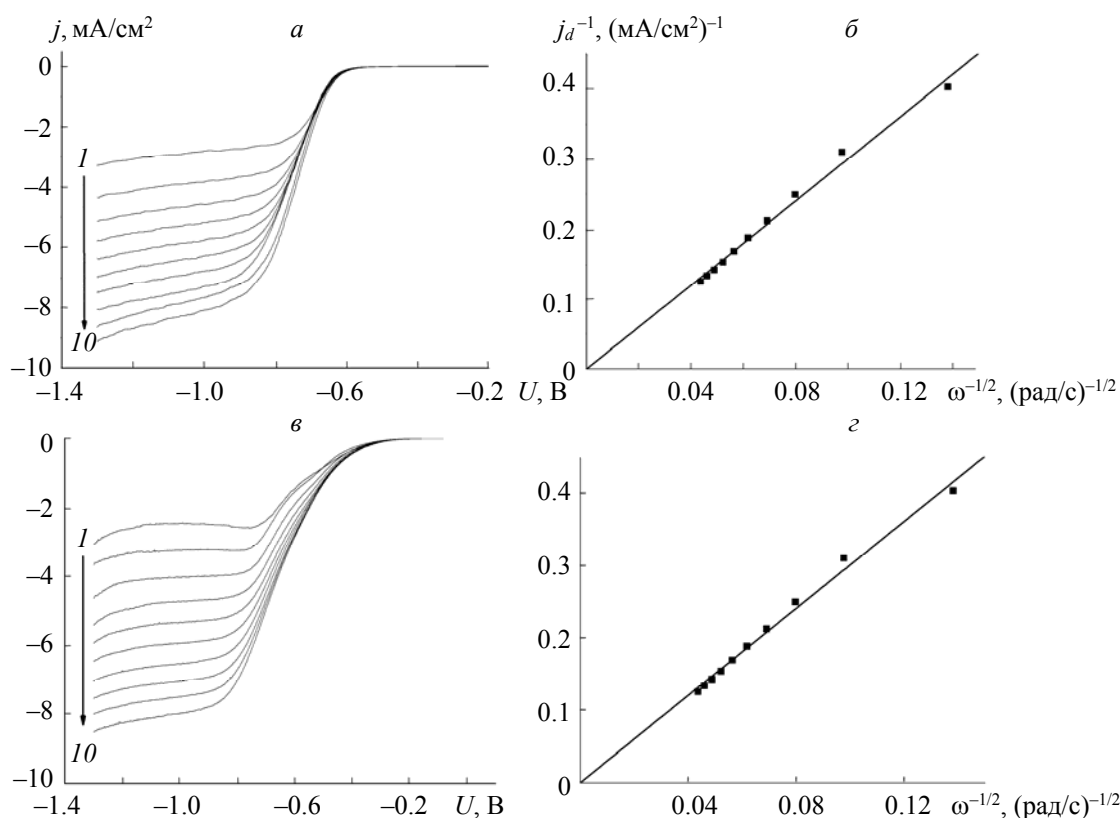


Рис. 6. Поляризационные кривые восстановления кислорода при скоростях вращения 500 (1), 1000 (2), 1500 (3), 2000 (4), 2500 (5), 3000 (6), 3500 (7), 4000 (8), 4500 (9) и 5000 об/мин (10) и зависимости обратного тока (j^{-1}) восстановления кислорода при -1.1 В от величины, обратной квадратному корню из угловой скорости вращения, полученные на нанотрубках TiO_2 , прогретых на воздухе (а, б) и в атмосфере водорода (в, г) в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН

Импедансометрическое исследование полупроводниковых свойств НТ- TiO_2 , прогретых в различных условиях. Импедансометрический метод позволяет получать ценную информацию о дефектности, полупроводниковых и диэлектрических свойствах различных материалов, а также об изменении этих свойств в условиях внешней поляризации [41]. В настоящей работе получены спектры импеданса электродной системы слоя НТ- TiO_2 —индифферентный электролит (0.1 М КОН) в диапазоне частот от 0.01 Гц до 20 кГц. На рис. 7 а, б показаны импедансные спектры в виде диаграмм Найквиста, представляющих собой зависимости мнимой составляющей комплексного импеданса от действительной. Поскольку важные высокочастотные характеристики полного импеданса обычно трудно различить на диаграммах Найквиста, показаны также диаграммы Боде, которые представляют собой логарифм модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ в зависимости от логарифма частоты f . Видно, что изучаемая система характеризуется не менее чем двумя временными постоянными в выбранном диапазоне частот. В связи с этим для описания импеданса НТ- TiO_2/Ti -электродов выбрана эквивалентная электрическая схема типа усложненной схемы Фойгта, которая приведена на рис. 8. Подобная схема используется для анализа импедансных спектров различных полупроводниковых электродов и состоит из сопротивления раствора индифферентного электролита R_{el} , которое последовательно соединено с двумя параллельными RC-цепочками. Первая, более высокочастотная цепочка включает в себя сопротивление R_{dl} и емкость Q_{dl} двойного электрического слоя на границе оксидный слой—электролит. Вторая, более низкочастотная цепочка содержит сопротивление R_{sc} и емкость Q_{sc} области пространственного заряда, формирующейся в приповерхностном слое TiO_2 , граничащем с электролитом. Параллельно с этими элементами в эквивалентную схему включены также емкость C_{ss} и сопротивление R_{ss} поверхностных состояний.

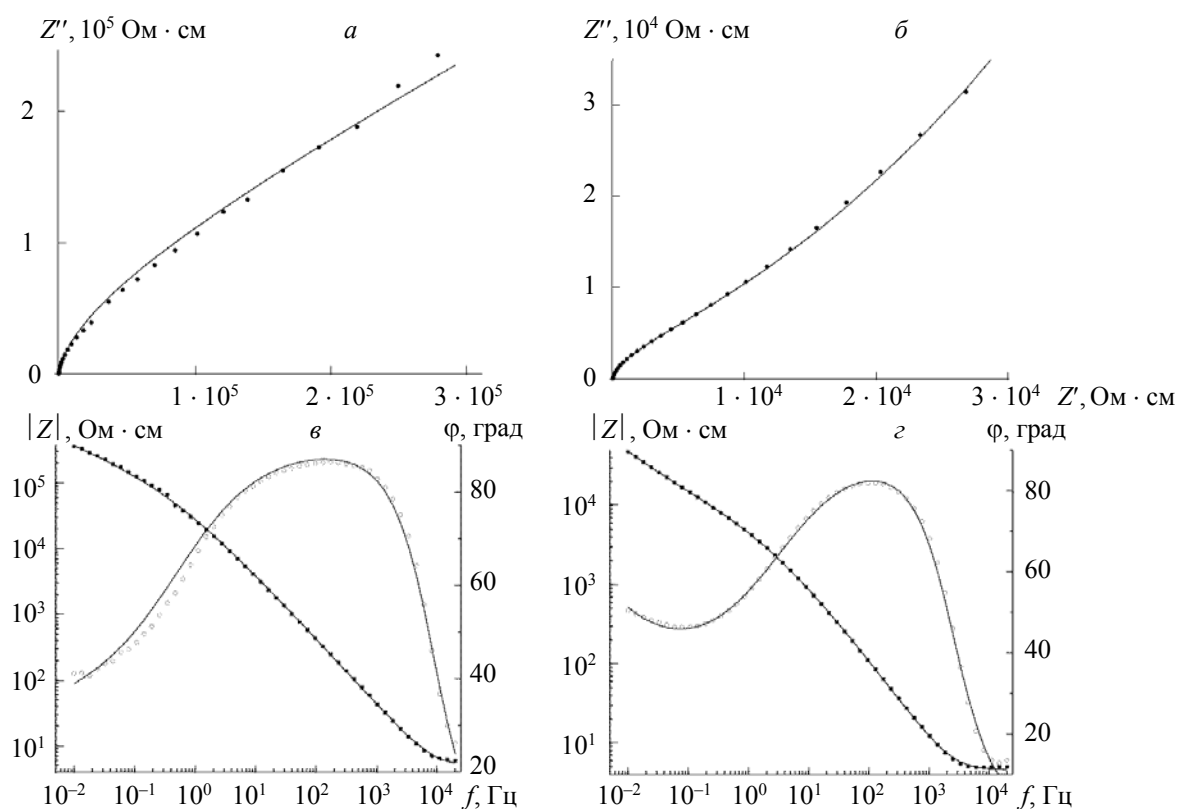


Рис. 7. Диаграммы Найквиста (*а, б*) и Боде (*в, з*) для электродной системы НТ-TiO₂/Ti—индифферентный электролит, записанные при потенциале, равном потенциалу разомкнутой цепи; слои нанотрубок TiO₂ термообработаны при температуре 500 °С на воздухе (*а, в*) и в атмосфере водорода (*б, з*); точки — эксперимент, линии — спектры импеданса, полученные при моделировании спектров эквивалентной схемой, представленной на рис. 8

Для более точного описания экспериментальных спектров импеданса вместо емкостей двойного электрического слоя и области пространственного заряда в эквивалентной схеме использован элемент постоянной фазы CPE (constant phase element), обозначенный Q , импеданс которого равен

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (5)$$

где Y_0 — обратная величина импеданса CPE при частоте $\omega = 1$ рад/с; j — мнимая единица; $\omega = 2\pi f$ — круговая частота; n — коэффициент, характеризующий фазовый угол CPE и близкий к единице для элементов постоянной фазы емкостного типа. Использование элемента постоянной фазы оправдано в случае неидеального конденсатора, т. е. когда примесные и дефектные центры распределены неоднородно по толщине оксида или когда состав и поверхность электрода негомогенны.

Как показала математическая обработка с использованием нелинейного метода наименьших квадратов (программа Nova 2.1.5), эквивалентная схема, представленная на рис. 8, удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса НТ-TiO₂/Ti-электродов в рассматриваемом диапазоне частот (рис. 7). Рассчитанные параметры эквивалентной схемы представлены в табл. 1.

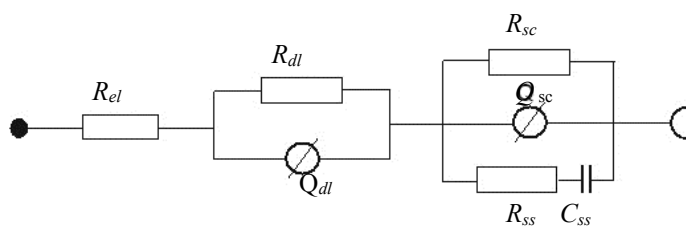


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема для описания импедансных спектров электродной системы НТ-TiO₂—индифферентный электролит

Из данных табл. 1 интерес представляет почти четырехкратный рост емкости поверхностных состояний при переходе от НТ-TiO₂, прогретых на воздухе, к НТ-TiO₂, термообработанным в водороде. Данный факт хорошо согласуется с результатами, полученными из темновых поляризационных кривых, связанных с заполнением/опустошением поверхностных состояний. Таким образом, импедансные измерения также свидетельствуют о том, что для НТ-TiO₂, прогретых в водороде, характерен существенный рост плотности дефектных состояний по сравнению с образцами, прогретыми на воздухе.

Т а б л и ц а 1. Параметры эквивалентной схемы, полученные моделированием спектров импеданса электродов из слоев нанотрубок TiO₂, прогретых на воздухе (НТ-TiO₂/Ti серо-голубой) и в атмосфере водорода (НТ-TiO₂/Ti черный)

Образец	R_{el} , Ом · см ²	R_{dl} , Ом · см ²	Q_{dl} , См · с ⁿ · см ⁻²	n_{dl}	R_{sc} , Ом · см ²	Q_{sc} , См · с ⁿ · см ⁻²	n_{sc}	R_{ss} , Ом · см ²	C_{ss} , Ф · см ⁻²
НТ-TiO ₂ /Ti серо-голубой	4.2	$5.5 \cdot 10^6$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	0.83	$2.7 \cdot 10^6$	$8.3 \cdot 10^{-6}$	0.42	0.58	$4.08 \cdot 10^{-6}$
НТ-TiO ₂ /Ti черный	4.3	$6.0 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.98	$2.9 \cdot 10^5$	$8.7 \cdot 10^{-5}$	0.40	0.18	$1.52 \cdot 10^{-5}$

Дальнейшая количественная информация о концентрации дефектных состояний в запрещенной зоне TiO₂ может быть получена из анализа зависимостей емкости области пространственного заряда от электродного потенциала. Для классических полупроводников связь между емкостью области пространственного заряда и потенциалом описывается известным уравнением Мотта—Шоттки [42]:

$$1/C_{sc}^2 = \left(\frac{2}{e N_d \epsilon \epsilon_0} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right), \quad (6)$$

где N_d — концентрация ионизованных дефектов в полупроводнике; ϵ — относительная диэлектрическая постоянная полупроводника; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; E — электродный потенциал; E_{fb} — потенциал плоских зон полупроводника; k — постоянная Больцмана; T — температура; e — заряд электрона.

На рис. 9 представлены зависимости Мотта—Шоттки, полученные для НТ-TiO₂-электродов. Емкость, используемая для построения этих кривых, рассчитана по уравнению:

$$C = -\frac{1}{2\pi f Z''}, \quad (7)$$

где f — частота; Z'' — мнимая компонента полного импеданса.

Полученные диаграммы Мотта—Шоттки демонстрируют достаточно выраженную зависимость от частоты, на которой зарегистрирован импеданс системы. При этом наклон линейного участка ($C^{-2} - E$) кривых в области отрицательных потенциалов, который определяет концентрацию ионизованных дефектных состояний N_d , лишь незначительно изменяется с частотой, в то время как потенциал плоских зон E_{fb} , соответствующий точке пересечения экстраполяции линейного участка ($C^{-2} - E$) кривой на ось абсцисс, заметно сдвигается в положительную сторону с уменьшением частоты модуляции. Отметим, что потенциал плоских зон, оцененный из кривых Мотта—Шоттки для НТ-TiO₂-электродов, имеет существенно более положительные значения (от -0.65 до -0.35 В в зависимости от частоты) по сравнению с величиной E_{fb} , определенной из потенциала начала фототока (около -1 В, как показано ниже). Такое различие может быть связано с заметно более сложной структурой области пространственного заряда в слоях НТ-TiO₂ по сравнению с плотными пленками TiO₂ [43].

Из наклона линейного участка кривых Мотта—Шоттки в области отрицательных потенциалов рассчитана концентрация ионизованных дефектных состояний в слоях НТ-TiO₂: $6.05 \cdot 10^{18}$ см⁻³ для слоев, прогретых на воздухе, и $1.43 \cdot 10^{20}$ см⁻³ для слоев, прогретых в водороде. При расчетах N_d использована относительная диэлектрическая постоянная $\epsilon = 57$ (среднее значение ϵ , приводимое в различных публикациях для пленок TiO₂ со структурой анатаза). Полученные данные подтверждают, что слои НТ-TiO₂ после термообработки в водороде имеют заметно более высокую концентрацию дефектов по сравнению с НТ-TiO₂, прогретыми на воздухе.

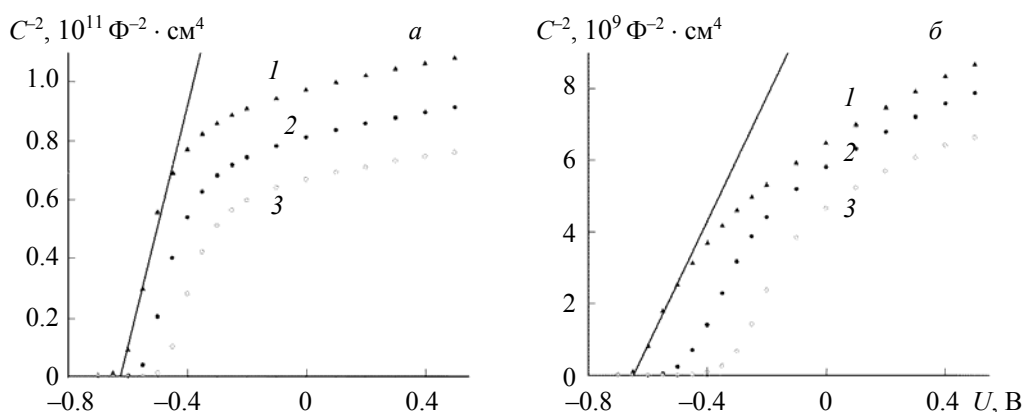


Рис. 9. Зависимости обратного квадрата емкости от электродного потенциала для НТ- TiO_2/Ti -электродов в 0.1 М растворе КОН после продувки аргоном в течение 1 ч; импеданс измерен на частотах 1000 (1), 100 (2) и 10 Гц (3); слои нанотрубок TiO_2 термообработаны при 500 °С на воздухе (а) и в атмосфере водорода (б)

Фотоэлектрохимическое исследование НТ- TiO_2 , прогретых в различных условиях. При облучении НТ- TiO_2/Ti -электродов светом из области собственного поглощения TiO_2 регистрируется существенный фототок, зависимость которого от электродного потенциала приведена на рис. 10. Как видно, для обоих образцов НТ- TiO_2 заметный фототок появляется при потенциалах вблизи –1 В и затем резко нарастает с увеличением потенциала вплоть до –0.4 В. При более положительных потенциалах фототок насыщается и слабо зависит от потенциала. Насыщение анодного фототока при $E > -0.4$ В, по-видимому, связано с достижением максимальной эффективности разделения фотогенерированных носителей заряда. Исследуемые образцы имеют структуру упорядоченных вертикальных НТ с толщиной стенок ~12 нм. При $E > -0.4$ В область пространственного заряда, обедненная по основным носителям заряда (электронам), вероятно, распространяется на всю толщину НТ, что обеспечивает максимальную эффективность разделения фотогенерированных носителей заряда.

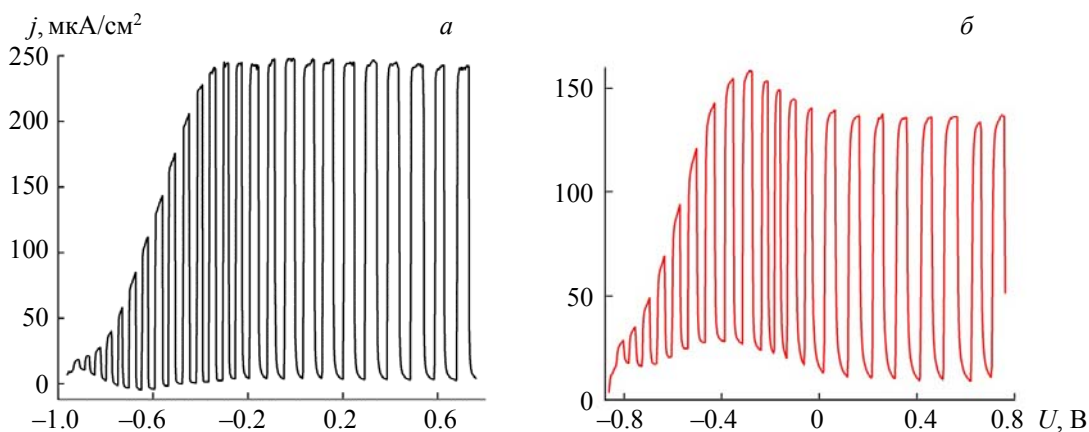


Рис. 10. Зависимости фототока от электродного потенциала для НТ- TiO_2/Ti -электродов в 0.1 М растворе КОН+0.1 М глицина (деаэрирование аргоном в течение 1 ч) при прерывистом облучении светом с $\lambda = 360$ (а) и 340 нм (б); слои нанотрубок TiO_2 термообработаны при 500 °С на воздухе (а) и в атмосфере водорода (б)

Наряду с фотополяризационными кривыми исследованы зависимости фототока от длины волны возбуждающего излучения. Следует отметить, что при включении и выключении облучения наблюдается сравнительно медленная релаксация фототока во времени. В связи с этим регистрация спектров фототока при модуляции светового потока (даже при очень низкой частоте прерывания 0.3 Гц) приводит к искажению спектральных зависимостей: фототок не успевает релаксировать до стационарных значений за время цикла включения/выключения света (рис. 11).

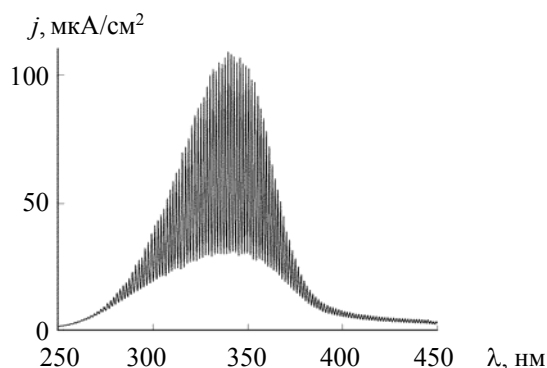


Рис. 11. Спектральная зависимость анодного тока для прогретых в водороде НТ- TiO_2/Ti -электродов, записанная при модуляции светового потока с частотой 0.3 Гц; электролит 0.1 М $\text{KOH}+0.1$ М глицина (деаэрирование аргоном в течение 1 ч); электродный потенциал 0.56 В

Во избежание подобных искажений регистрацию спектров фототока осуществляли без модуляции светового потока при очень медленном сканировании длины волны (13 нм/мин) после полной стабилизации темнового тока. Полученные спектральные зависимости фототока (после вычитания темнового тока) приведены на рис. 12. При анализе спектров фототока НТ- TiO_2/Ti -электродов можно выделить несколько характерных областей. При $\lambda < 320$ нм фототок для НТ- TiO_2 , термообработанных на воздухе и в атмосфере водорода, имеет близкие значения. На НТ- TiO_2/Ti -образцах, прогретых в водороде, в области 320—415 нм фототок ниже, однако в длинноволновой области ($\lambda > 420$ нм) за пределами собственного поглощения фототок в несколько раз выше фототока на НТ- TiO_2 , прогретых на воздухе (рис. 12, б). Некоторое снижение фототока в области 320—415 нм после термообработки электродов в водороде можно связать с фильтровым эффектом, вызванным наночастицами углерода в таких образцах, либо с рекомбинационными потерями, обусловленными высокой концентрацией ловушечных состояний.

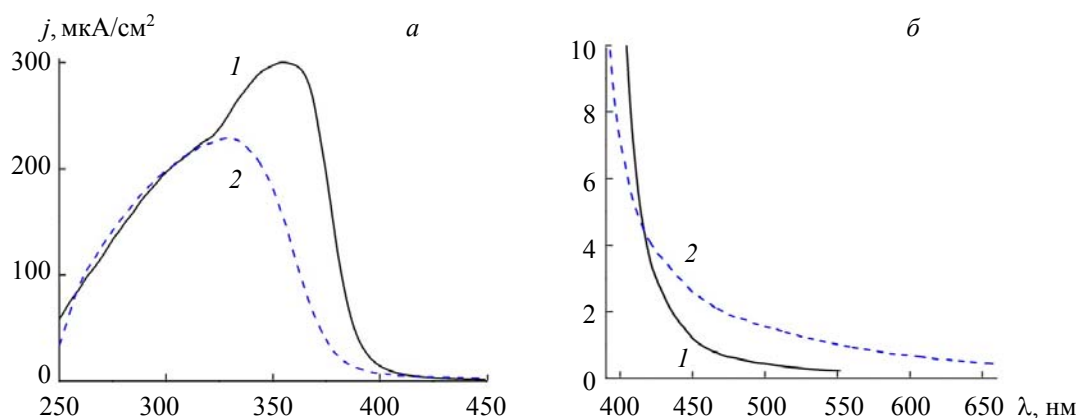


Рис. 12. Спектральные зависимости фототока в УФ- (а) и видимой (б) областях для НТ- TiO_2/Ti -электродов в 0.1 М растворе $\text{KOH}+0.1$ М глицина (деаэрирование аргоном в течение 1 ч), записанные при потенциале 0.56 В; слои нанотрубок TiO_2 термообработаны при температуре 500 °С на воздухе (1) и в атмосфере водорода (2)

В фотоэлектрохимии полупроводников широко используется метод определения ширины запрещенной зоны E_g путем экстраполяции на ось энергий спектров фототока, линеаризованных в координатах

$$[Y(\hbar\omega)]^{1/n} - B(\hbar\omega - E_g), \quad (8)$$

где Y — квантовый выход фототока; $\hbar\omega$ — энергия фотонов; B — параметр, не зависящий от энергии фотонов, $n = 1/2$ для прямых и $n = 2$ для непрямых разрешенных оптических переходов для энергий $\hbar\omega$ вблизи энергии запрещенной зоны. Данный метод базируется на прямой пропорциональности квантового выхода фототока и коэффициента оптического поглощения полупроводника.

Поскольку для TiO₂ характерны не прямые оптические переходы вблизи энергии запрещенной зоны, на основе экспериментальных спектров фототока для НТ-TiO₂/Ti-электродов, термообработанных на воздухе и в водороде, построены зависимости $[Y(\hbar\omega)]^{1/2}$ от $\hbar\omega$ (рис. 13, а). Экстраполяция линейных участков этих кривых на ось абсцисс дает энергию не прямой запрещенной зоны TiO₂, которая составляет 3.14 эВ для НТ-TiO₂-слоев, прогретых на воздухе, и 3.09 эВ для НТ-TiO₂-слоев, термообработанных в водороде. Полученные значения E_g слоев хорошо согласуются с данными [44], согласно которым ширина запрещенной зоны TiO₂ со структурой анатаза составляет ~3.2 эВ. Некоторое уменьшение E_g для прогретых в водороде слоев может быть связано с формированием в запрещенной зоне широкого хвоста локализованных состояний, связанных с существованием Ti³⁺-дефектов и кислородных вакансий в структуре TiO₂. Эти локализованные состояния приводят к размытию краев зон, создавая хвост поглощения, простирающийся глубоко в запрещенную зону и известный как хвост Урбаха [45]. Энергия, связанная с этим хвостом, называется энергией Урбаха и определяется выражением:

$$A = A_0 e^{(E/E_U)}, \quad (9)$$

где A — коэффициент поглощения; E — энергия фотона; E_U — энергия Урбаха; A_0 — константа, не зависящая от энергии фотонов. Поскольку коэффициент поглощения A пропорционален квантовому выходу фототока Y , можно построить зависимость $\ln Y$ от энергии фотона $E = \hbar\omega$. Зависимости $\ln Y$ от $\hbar\omega$ для НТ-TiO₂-слоев, термообработанных в водороде и на воздухе, приведены на рис. 13, б.

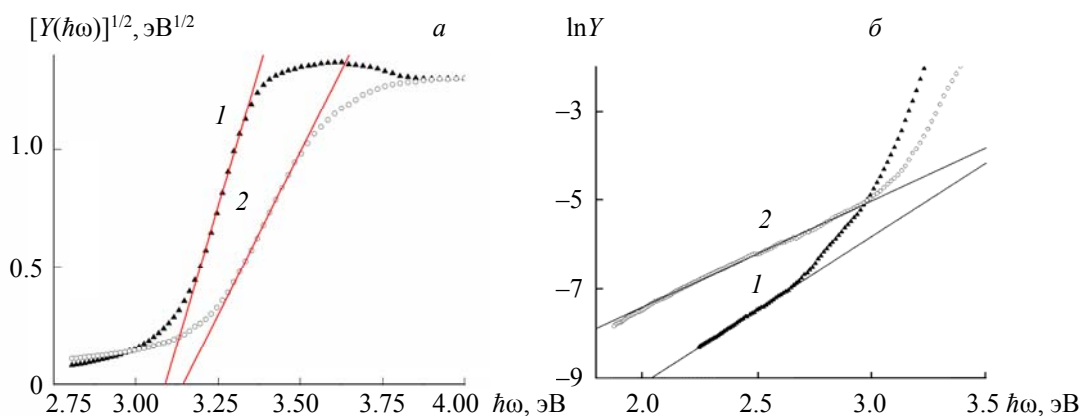


Рис. 13. Зависимости $[Y(\hbar\omega)]^{1/2}$ (а) и $\ln Y$ (б) от $\hbar\omega$, построенные на основе спектров квантового выхода фототока для НТ-TiO₂/Ti-электродов; слои нанотрубок TiO₂ термообработаны при температуре 500 °С на воздухе (1) и в атмосфере водорода (2)

Обратная величина наклона линейной части $(\ln Y - \hbar\omega)$ -кривых при фотонных энергиях ниже оптической запрещенной зоны дает $E_U = 302$ мэВ для НТ-TiO₂, прогретых на воздухе, и $E_U = 418$ мэВ для прогретых в водороде. Повышенные значения E_U , а также более протяженный участок $(\ln Y - \hbar\omega)$ -кривых для НТ-TiO₂, прогретых в водороде, свидетельствуют о более широком хвосте Урбаха для данных образцов. Хвост Урбаха уширяется с увеличением структурных нарушений, таких как легирующие примеси, дефекты кристаллической решетки, различные дефекты границ зерен и тепловой беспорядок, вызванный решеточным фонон-электронным взаимодействием. В объеме TiO₂ хвост Урбаха связан с автозахватом экситона, что выгодно в анатазе, так как он имеет более низкую координацию среди октаэдров TiO₆ [46].

При рассмотрении спектров фототока отмечалось, что для НТ-TiO₂ характерна медленная релаксация фототока во времени при включении и выключении облучения. На рис. 14 представлены характерные релаксационные кривые, зарегистрированные при различных длинах волн возбуждающего излучения и потенциалах, для прогретых в водороде НТ-TiO₂/Ti-электродов. При включении света с длиной волны из области собственного поглощения TiO₂ (250—400 нм) анодный ток вначале быстро, затем медленнее нарастает во времени до некоторого квазистационарного значения, а при выключении света спадает вначале быстро, а затем медленнее. Такое поведение можно объяснить заряджением и последующей разрядкой поверхностных состояний фотогенерированными носителями заряда. В темновых условиях при положительных потенциалах поверхностные состояния НТ-TiO₂ опусто-

шены. При облучении фотогенерированные электроны могут захватываться на опустошенные поверхностные состояния, заполняя их, а при выключении облучения поверхностные состояния вновь опустошаются, что приводит к медленному спаду тока во времени. Для подтверждения данной гипотезы рассчитан заряд, соответствующий кривой спада тока после выключения облучения (рис. 14, б). Для НТ- TiO_2 , прогретых в водороде, рассчитанный заряд $3.84 \cdot 10^{-4}$ Кл \cdot см $^{-2}$ при потенциале 0.56 В. Для НТ- TiO_2 -образцов, прогретых на воздухе, данный заряд в ~ 2 раза меньше: $1.98 \cdot 10^{-4}$ Кл \cdot см $^{-2}$. Значения очень близки к полученным при интегрировании катодных пиков на вольтамперограммах при заполнении ловушек в темновых электрохимических процессах. Это подтверждает предположение, что медленная релаксация фототока связана с заполнением/опустошением ловушечных состояний, которые характерны для образцов НТ- TiO_2 в связи с их высокоразвитой поверхностью. Отметим, что скорость релаксации фототока заметно возрастает в области отрицательных электродных потенциалов ($E < -0.4 \div -0.5$ В) (рис. 10 и рис. 14 а, б), где поверхностные состояния постепенно заполняются темновыми электронами зоны проводимости.

В отличие от фототока, генерированного светом из области собственного поглощения TiO_2 , длинноволновый фототок при облучении $\lambda > 420$ нм нестабилен: после достижения максимума он начинает спадать и снижается в несколько раз за 10—15 мин (рис. 14, в). При отрицательных потенциалах длинноволновый фототок имеет импульсную природу: при включении/выключении света наблюдаются лишь кратковременные всплески анодного и катодного токов в отсутствие стационарного фототока (рис. 14, з). Такое поведение можно объяснить тем, что энергии фотонов в данном случае недостаточно для заброса возбужденного электрона из валентной зоны в зону проводимости TiO_2 . Фотовозбужденные электроны попадают на опустошенные локализованные состояния в запрещенной зоне оксида вблизи края зоны проводимости, перенос заряда по которым затруднен либо невозможен, и фототок постепенно снижается по мере заполнения этих локализованных состояний. После спада длинноволнового фототока его величина может быть восстановлена до исходного значения, если предварительно НТ- TiO_2/Ti -электрод облучить УФ-светом из области собственного поглощения TiO_2 (рис. 14, в). По-видимому, высокоэнергетические фотоны способны освобождать заполненные состояния, локализованные в запрещенной зоне оксида, что способствует регенерации длинноволнового фототока.

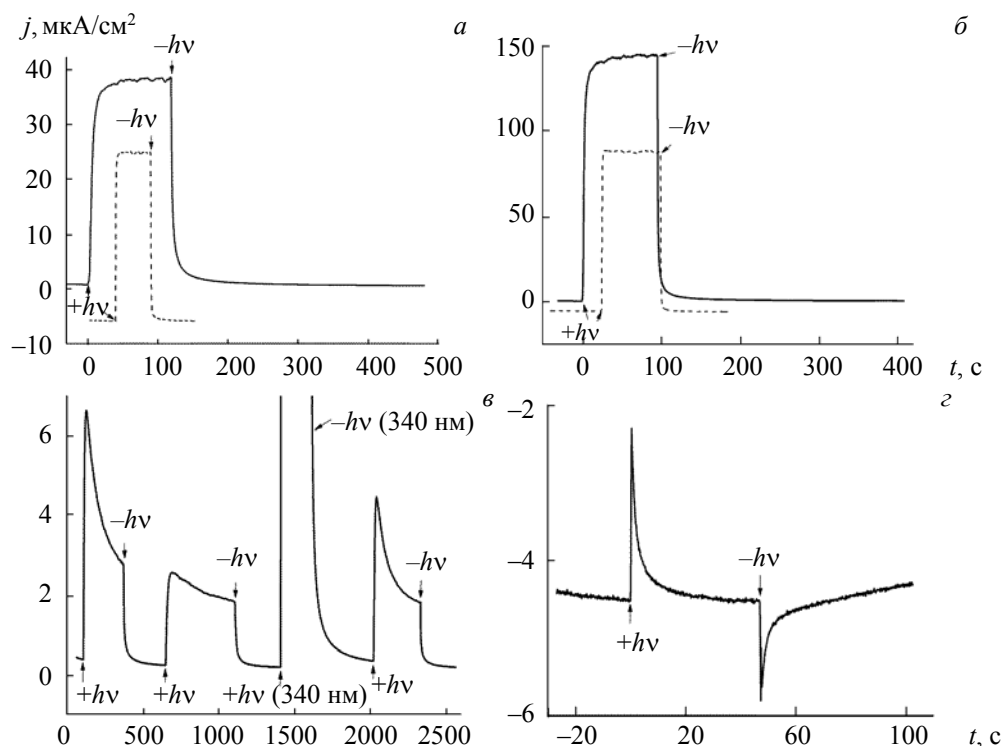


Рис. 14. Кривые релаксации фототока во времени при включении ($+h\nu$) и выключении ($-h\nu$) облучения, полученные для НТ- TiO_2/Ti -электродов, прогретых в водороде; $\lambda = 280$ (а), 340 (б) и 500 нм (в, з); а, б, в — потенциал электрода 0.56 В (сплошная), -0.54 В (пунктир)

Заключение. Методом двухстадийного анодирования титана получены TiO₂-слои, имеющие структуру высокоупорядоченных нанотрубок с диаметром пор 60 нм. Установлено, что прогрев нанотрубок диоксида титана на воздухе и в атмосфере водорода не оказывает влияния на морфологию и фазовый состав TiO₂-электродов, однако существенно влияет на их полупроводниковые свойства. Исследование электрохимических и фотоэлектрохимических процессов на образцах нанотрубок TiO₂ с применением методов циклической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии и спектроскопии фототока демонстрирует наличие в них высокой концентрации дефектных состояний, энергетически локализованных в запрещенной зоне TiO₂. Прогрев нанотрубок TiO₂ в атмосфере водорода приводит к росту концентрации таких локализованных дефектов, причем изменяется их энергетическое распределение. Обнаружено существенное снижение перенапряжения процесса электровосстановления кислорода на нанотрубках TiO₂, термообработанных в водороде, по сравнению с прогретыми на воздухе, что может быть связано с электрокаталитическим эффектом поверхностных состояний Ti³⁺. Рост дефектности прогретых в водороде слоев нанотрубок TiO₂ способствует размытию краев зон оксида и формированию широкого хвоста Урбаха в запрещенной зоне, что приводит к существенному росту длинноволнового фототока, генерированного светом видимого диапазона.

Авторы выражают благодарность Д. В. Коневу за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена в рамках ГПНИ “Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия” (задание 2.1.04.02), ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии” (задание 2.78), а также государственного задания (№ AAAA-A19-119061890019-5).

- [1] X. Chen, S. S. Mao. *Chem. Rev.*, **107**, N 7 (2007) 2891—2959
- [2] C. Dette, M. A. Pérez-Osorio, C. S. Kley, P. Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S. J. Jung, K. Kern. *Nano Lett.*, **14** (2014) 6533—6538
- [3] X. Chen, A. Selloni. *Chem. Rev.*, **114** (2014) 9281—9282
- [4] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (2011) 2904—2939
- [5] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, N 2 (2005) 252101
- [6] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. *Science*, **293** (2001) 269—271
- [7] J. Matos, J. Ocares-Riquelme, P. S. Poon, R. Montaña, X. García, K. Campos, J.C. Hernández-Garrido, M. M. Titirici. *J. Colloid Interface Sci.*, **547** (2019) 14—29
- [8] S. Cravanzola, F. Cesano, F. Gaziano, D. Scarano. *Catalyst*, **7**, N 7 (2017) 214—224
- [9] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan. *Water Res.*, **38**, N 13 (2004) 3001—3008
- [10] M. A. Barakat, R. I. Al-Hutailah, E. Qayyum, J. Rashid, J. N. Kuhn. *Environ. Technol.*, **35** (2014) 137—144
- [11] D. Robert. *Catal. Today*, **122** (2007) 20—26
- [12] Y. Lin, P. Ren, C. Wei. *Cryst. Eng. Comm.*, **21** (2019) 3439—3450
- [13] Y. Liu, L. Tian, X. Tan, X. Li, X. Chen. *Sci. Bull.*, **62** (2017) 431—441
- [14] T. S. Rajaraman, S. P. Parikh, V. G. Gandhi. *Chem. Eng. J.*, **389** (2020) 123918
- [15] Н. Е. Борорико, Д. В. Свиридов. *Журн. Бел. гос. ун-та. Химия*, **2** (2020) 89—97
- [16] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S. S. Mao. *Science*, **331** (2011) 746—750
- [17] W. Zhou, W. Li, J. Q. Wang, Y. Qu, Y. Yang, Y. Xie, K. Zhang, L. Wang, H. Fu, D. Zhao. *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014) 9280—9283
- [18] X. B. Chen, L. Liu, F. Q. Huang. *Chem. Soc. Rev.*, **44** (2015) 1861—1885
- [19] M. Tian, M. Mahjouri-Samani, G. Eres, R. Sachan, M. Yoon, M. F. Chisholm, K. Wang, A. A. Puzetzy, C. M. Rouleau, D. B. Geohegan, G. Duscher. *ACS Nano*, **9** (2015) 10482—10488
- [20] X. D. Jiang, Y. P. Zhang, J. Jiang, Y. S. Rong, Y. C. Wang, Y. C. Wu, C. X. Pan. *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 22619—22624
- [21] A. Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C. L. Bianchi, R. Psaro, V. Dal Santo. *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 7600—7603
- [22] B. Qiu, Y. Zhou, Y. Ma, X. Yang, W. Sheng, M. Xing, J. Zhang. *Sci. Rep.*, **5** (2015) 8591
- [23] Y. Liu, K. Mu, Y. Zhang, L. Wang, G. Yang, F. Shen, S. Deng, X. Zhang, S. Zhang. *Int. J. Hydrogen Energy*, **41** (2016) 10327—10334
- [24] C. Mao, F. Zuo, Y. Hou, X. Bu, P. Feng. *Angew. Chem.*, **53** (2014) 10485—10489

- [25] J. Wang, P. Yang, B. Huang. *Appl. Surface Sci.*, **356** (2015) 391—398
- [26] F. Zuo, K. Bozhilov, R. J. Dillon, L. Wang, P. Smith, X. Zhao, C. Bardeen, P. Feng. *Angew. Chem.*, **124** (2012) 6327—6330
- [27] F. Zuo, L. Wang, T. Wu, Z. Zhang, D. Borchardt, P. Feng. *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 11856—11857
- [28] K. Alamelu, V. Raja, L. Shiamala, A. Jaffar. *Appl. Surf. Sci.*, **430** (2018) 145—154
- [29] C. Kim, S. Kim, J. Choi, J. Lee, J. S. Kang, Y. E. Sung, J. Lee, W. Choi, J. Yoon. *Electrochim. Acta*, **141** (2014) 113—119
- [30] L. Zhu, H. Ma, H. Han, Y. Fu, C. Ma, Z. Yu, X. Dong. *RSC Adv.*, **8** (2018) 18992—19000
- [31] H. Maltanova, S. Mazheika, M. Starykevich, T. Gaevskaya, A. Konakov, M. Ferro, J. Tedim, S. Poznyak. *J. Electroanal. Chem.*, **904** (2022) 115844
- [32] H. Tang, Y. Su, B. Zhang, A. F. Lee, M. A. Isaacs, K. Wilson, L. Li, Y. Ren, J. Huang, M. Haruta, B. Qiao, X. Liu, C. Jin, D. Su, J. Wang, T. Zhang. *Sci. Adv.*, **3**, N 5 (2017) e170023(1—8)
- [33] C. Zhang, H. Yu, Y. Li, L. Fu, Y. Gao, W. Song, Z. Shao, B. Yi. *Nanoscale*, **5** (2013) 6834—6841
- [34] C. Zhang, H. Yu, Y. Li, Y. Gao, Y. Zhao, W. Song, Z. Shao, B. Yi. *Chem. Sus. Chem.*, **6** (2013) 659—666
- [35] М. Р. Тарасевич, Е. И. Хрущева, В. Ю. Филиновский. Вращающийся дисковый электрод с кольцом, Москва, Наука (1987) 17—25
- [36] G. Boschloo, D. Fitzmaurice. *J. Phys. Chem. B*, **103**, N 12 (1999) 2228—2231
- [37] H. Maltanova, S. Poznyak, M. Ivanovskaya, N. Scharnagl, M. Starykevich, A. N. Salak, M. Soares, A. Mazanik. *J. Fluorine Chem.*, **221** (2019) 34—41
- [38] А. М. Трунов. *Электрохимия*, **51**, № 4 (2015) 385—392
- [39] А. М. Мальтанова, Н. Ю. Брежнева, А. В. Мазаник, С. О. Мажейко, Т. В. Гаевская, Е. В. Скорб, С. К. Позняк. *Журн. Бел. гос. ун-та. Химия*, **2** (2020) 63—75
- [40] М. Р. Тарасевич, Е. И. Хрущева, Н. А. Шумилова. *Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия*, **13** (1978) 47—93
- [41] A. Lasia. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*, Boston, Springer (2002) 143—248
- [42] K. Gelderman, L. Lee, S. W. Donne. *J. Chem. Educ.*, **84**, N 4 (2007) 685
- [43] H. Zhu, M. Zhao, J. Zhou, W. Li, H. Wang, Z. Xu, L. Li, L. Pei, Z. Shi, S. Yan, Z. Li, Z. Zou. *Appl. Catal. B: Environ.*, **234** (2018) 100—108
- [44] N. Serpone. *J. Phys. Chem. B*, **110**, N 48 (2006) 24287—24293
- [45] K. Boubaker. *Eur. Phys. J. Plus*, **126**, N 1 (2011) 1—4
- [46] L. Chiodo, J. M. García-Lastra, A. Iacomino, S. Ossicini, J. Zhao, H. Petek, A. Rubio. *Phys. Rev. B*, **82**, N 4 (2010) 045207