

УДК 544.1;544.41,544.47,544.65:544.4,541.138/.138.3

*В.О. Книш, О.Б. Шмичкова, Т.В. Лук'яненко, О.Б. Веліченко***ВПЛИВ ВМІСТУ ПЛАТИНИ НА НАПІВПРОВІДНИКОВІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СУБОКСИДІВ ТИТАНУ****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

Досліджено вплив вмісту платини на морфологію поверхні, фазовий склад та електрохімічні властивості матеріалів на основі субоксидів титану. За рахунок стадії відновлення покриття за катодної поляризації формуються субоксиди титану, що сприяє утворенню пористої розвиненої поверхні для електроосадження каталітичних шарів платини. Основною алотропною модифікацією TiO_x в досліджуваних композитних матеріалах є анатаз, в якому наявні частинки елементарного титану та платини. Досліджувані матеріали є сильно легованими напівпровідниками з високою концентрацією носіїв заряду. Зі збільшенням вмісту платини спостерігається екстремальна залежність потенціалу пласких зон, що пов'язано з утворенням композитного матеріалу. Електрокаталітичну активність досліджували в реакціях виділення кисню та водню. Перенапряга виділення кисню на матеріалах, які містять платину, значно нижче, ніж на TiO_x електроді. Нахили залежностей потенціалу від логарифму густини струму в процесі виділення кисню зменшуються для покриттів із збільшенням вмісту платини. Розраховано тафелівські нахили для досліджених матеріалів в реакції виділення водню, які становлять 160 мВ/дек для покриттів, що містять 0,25 мг/см² Pt. Для електродів з 0,5 та 2 мг/см² Pt вони становлять 42 та 43 мВ/дек, відповідно.

Ключові слова: субоксиди титану, платина, напівпровідникові властивості, реакція виділення кисню, реакція виділення водню.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-156-5-131-137**Вступ**

Ефективні та стабільні електродні матеріали є ключовими компонентами каталітично активних систем в електрохімії. Надзвичайно актуальним є створення електрокаталізаторів із високою каталітичною активністю в реакціях виділення водню, кисню, розкладення органічних речовин [1,2]. Створення таких композитів із заданими властивостями можливе за використання електрохімічного методу. Цей метод дозволяє формувати покриття певного складу та товщини [3,4].

Серед низки перспективних фото- та електрокаталізаторів можна виокремити оксиди титану (TiO_x) як типовий матеріал з великим, але ще повною мірою не використаним потенціалом для застосувань в електрохімічних процесах [5–7]. Це

пов'язано з його помітними перевагами, такими як висока стабільність, нетоксичність, доступна вартість, екологічність і стійкість до корозії та фотокорозії. Синтезовані численні оксиди титану (TiO_x), що містять низьковалентний титан, відомі як субоксиди титану (titanium suboxides, TSO). Одним із наборів TSO є субстехіометричний TiO_x із загальною хімічною формулою Ti_nO_{2n-1} з $3 < n < 10$ (типівіше $4 \leq n \leq 6$), які називають фазами Магнелі.

Найбільший інтерес представлятиме електрокаталізатор з розвиненою поверхнею на основі субоксидів титану [8]. Таку поверхню можливо отримати шляхом анодування Ti фольги в етиленгліколі за наявності амоній фториду та води за постійного потенціалу та електрохімічного відновлення поверхні [6,9]. В подальшому на відновлену поверхню можливе електрохімічне на-

© В.О. Книш, О.Б. Шмичкова, Т.В. Лук'яненко, О.Б. Веліченко, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Influence of platinum content on semiconductor and electrochemical properties of materials based on titanium suboxides

несення каталітичного покриття з металів платинової групи [10]. Зазвичай кількість металічної платини становить близько 2 мг/см² та більше. В даній роботі ми намагалися варіювати кількість платини, а саме знизити її кількість, не втрапивши при цьому бажані властивості покриттів. Це можливо досягти, якщо електрокаталізатори будуть з високорозвиненою поверхнею. Нами було досліджено вплив вмісту платини на морфологію поверхні, фазовий склад та електрохімічні властивості матеріалів на основі субоксидів титану.

Методика експерименту

Електроди були одержані на попередньо підготовленій титановій фользі (титан марки VT1-0). Методика включає кілька етапів попередньої підготовки титанової підкладки, таких як знежирення в 2 М розчині NaOH та травлення у 6 М HCl [11]. Вихідну пористу підкладку TiO_x одержали шляхом анодування Ti фольги в етиленгліколі з додаванням 0,3 мас.% фториду амонію та 2 об.% води впродовж 3 годин (1-е анодування), а потім анодування в етиленгліколі з 5 мас.% H₃PO₄ (2-е анодування). Електрохімічне відновлення здійснювали в 1 М HClO₄ впродовж 1 год за густини струму 5 мА/см² [12,13]. Після цього на підкладку наносили тонкий шар платини з нітритного електроліту платинування. Кількість платини контролювали гравіметрично, воно становило від 0,25 до 2 мг Pt на см². Далі зразки піддавали термообробленню на повітрі за 500°C впродовж 3 годин. Для виконання роботи використали реактиви марок «х.ч.» та «ч.д.а.», а також бідистильовану воду. Морфологію поверхні вивчали з допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) на приладі Tescan Vega 3 LMU з використанням енергодисперсійного рентгеновського мікроаналізатора Oxford Instruments Aztec ONE із детектором X-MaxN20. Структуру покриттів аналізували методом порошкової рентгеновської дифракції (XRPD). Для збору даних XRPD був використаний дифрактометр STOE STADI P із CuK_{α1}-випромінюванням [14]. Для дослідження електрохімічних властивостей одержаних матеріалів застосовували методи квазістаціонарної вольтамперометрії та електродного імпедансу з використанням приладу GAMRY Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 3000. Всі потенціали наведені відносно Ag/AgCl/KCl(нас.).

Результати та їх обговорення

Умови електроосадження можуть впливати на фізико-хімічні властивості покриттів. Розглянемо насамперед вплив вмісту платини на морфологію поверхні та її фазовий склад. Нами

була досліджена морфологія поверхні одержаних матеріалів методом скануючої електронної мікроскопії. В наших попередніх публікаціях [10] було показано, що субоксиди титану, які не містять в своєму складі платину, характеризуються порушеною структурою з наногребінчастим візерунком (рис. 1,а). Як можна побачити з рис. 1,б–г, покриття які мають в своєму складі платину, демонструють розвинену поверхню з розподіленою на ній платиною. При термообробленні в результаті дифузії та спікання спостерігається підвищення ступеня кристалічності зі збільшенням кількості Pt від 0,25 мг/см² (рис. 1,а) до 2 мг/см² (рис. 1,г).

Фазовий і хімічний склад дослідних матеріалів, кристалографічні дані та параметри мікροструктури для фаз з гранецентрованою кубічною структурою (ГЦК) наведені у табл. 1. Згідно з даними рентгеновського мікроаналізу, спостерігається рівномірний розподіл елементів в структурі TiO_x. Як видно з результатів хімічного аналізу, зі збільшенням кількості платини від 0,25 до 2 мг/см² в покритті масовий відсоток вмісту платини зростає.

Як впливає з результатів фазового аналізу, основною алотропною модифікацією TiO_x в досліджуваних композиційних матеріалах є анатаз, в якому наявні частинки елементарного титану та

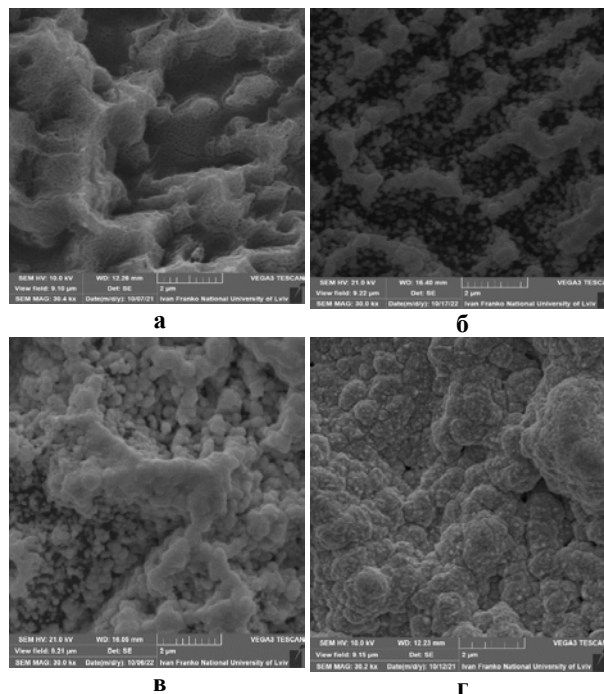


Рис. 1. SEM субоксидів титану, вкритих шаром платини: а – TiO_x; б – TiO_x з 0,25 мг/см² Pt; в – TiO_x з 0,5 мг/см² Pt; г – TiO_x з 2 мг/см² Pt

платини [10]. Дифрактограми, отримані методом порошкової рентгенівської дифракції, наведені на рис. 2. Сигнали рефлексів платини на поверхні TiO_x пригнічуються інтенсивними піками елементарного титану. Площина (111) осадженої Pt, у тому числі найвищий пік, перебивається піком елементарного титану за $2\theta=39,76^\circ$. Інші піки Pt у діапазоні рентгенівського сканування (за $2\theta=47^\circ$ і 68°) відносяться до площин (200) і (220), відповідно. Слід зазначити, що зі збільшенням кількості платини інтенсивність піків зростає. Уширений сигнал піків є ознакою рентгеноаморфної структури утвореного матеріалу. Це обумовлено як зменшенням розмірів кристалітів, так і аморфізацією поверхні за рахунок гідратування в результаті відновлення поверхні, що узгоджується з аналізом СЕМ.

Дослідні матеріали є сильно легованими напівпровідниками з високою концентрацією носіїв заряду [10]. У зв'язку з цим, були проведені дослідження напівпровідникових властивостей методом спектроскопії електрохімічного імпедансу. Експериментальні дані, отримані шляхом вимірювання ємності електрода, підпорядковуються рівнянню Мотта-Шотткі [10]. За частоти змінного струму рівного 1000 Гц залежності C^{-2}, E для досліджуваних матеріалів лінійні в широкому ді-

апазоні потенціалів (рис. 3). З нахилів прямих були знайдені концентрації носіїв, а з відсічуваних відрізків – потенціали плоских зон. Результати надані у табл. 2.

У всіх випадках прямі характеризуються позитивним нахилом, отже, досліджувані матеріали є напівпровідниками n-типу. За анодної поляризації таких електродів вище потенціалу плоских зон відбуватиметься збіднення напівпровідника носіями. Це, в свою чергу, приведе до зменшення ємності напівпровідникової складової та, як результат, до збільшення нахилу поляризаційної кривої, побудованої в напівлогарифмічних координатах. Згідно з даними, наведеними в табл. 2, ріст вмісту платини до $0,5 \text{ мг/см}^2$ приводить до зсуву потенціалу плоских зон в анодну ділянку, що є непрямим доказом формування композиту TiO_x-Pt та проходження процесів в об'ємній зоні напівпровідника. За невеликого вмісту платини її шар на поверхні покриття не суцільний, і формування поверхневих шарів композиту відбувається за рахунок окиснення основи та інкапсуляції частинок платини в нестехіометричний оксид титану. Термічне оброблення сприяє рівномірному розподілу платини поверхнею, а також її термодифузії спільно з киснем повітря в об'єм покриття. У свою чергу, збільшення числа носіїв приво-

Таблиця 1

Фазовий та хімічний склад, кристалографічні дані та параметри мікроструктури фаз з ГЦК-структурою

Вміст Pt, мг/см ²	Хімічний склад поверхні, мас.%	Фазовий склад, мас.%	Параметри решітки а, Å	Об'єм елементарної комірки V, Å ³	D, Å/ε
0,25	Ti 63.3 Pt 36.7	Pt 13.4(2) Ti 49.0(7) TiO ₂ анатаз 37.6(7)	3.9202(2)	60.246(6)	209/0.0047
0,5	Ti 32.5 Pt 67.5	Pt 46.2(4) Ti 38.5(7) TiO ₂ анатаз 15.3(5)	3.92146(9)	60.304(2)	271/0.0036
1	Ti 10.2 Pt 89.8	Pt 62,8(4) Ti 25,4(4) TiO ₂ анатаз 11,8(4)	3,92233(4)	60,343(12)	435/0,0022
2	Ti 4.5 Pt 94.3	Pt 76.9(5) Ti 23.1(5)	3.9182(13)	60.156(3)	131/0.0075

Таблиця 2

Напівпровідникові властивості покриттів TiO_x з різним вмістом платини

Вміст платини, мг/см ²	b, В	Концентрація носіїв заряду, см ⁻³	Потенціал плоских зон, В
–	$5,02 \cdot 10^9$	$7,03 \cdot 10^{20}$	–0,02
0,25	$3,49 \cdot 10^9$	$1,00 \cdot 10^{21}$	0,12
0,5	$1,187 \cdot 10^8$	$2,99 \cdot 10^{22}$	0,01
1	$1,03 \cdot 10^8$	$3,43 \cdot 10^{22}$	–0,15
2	$1,15 \cdot 10^8$	$3,27 \cdot 10^{22}$	–0,14

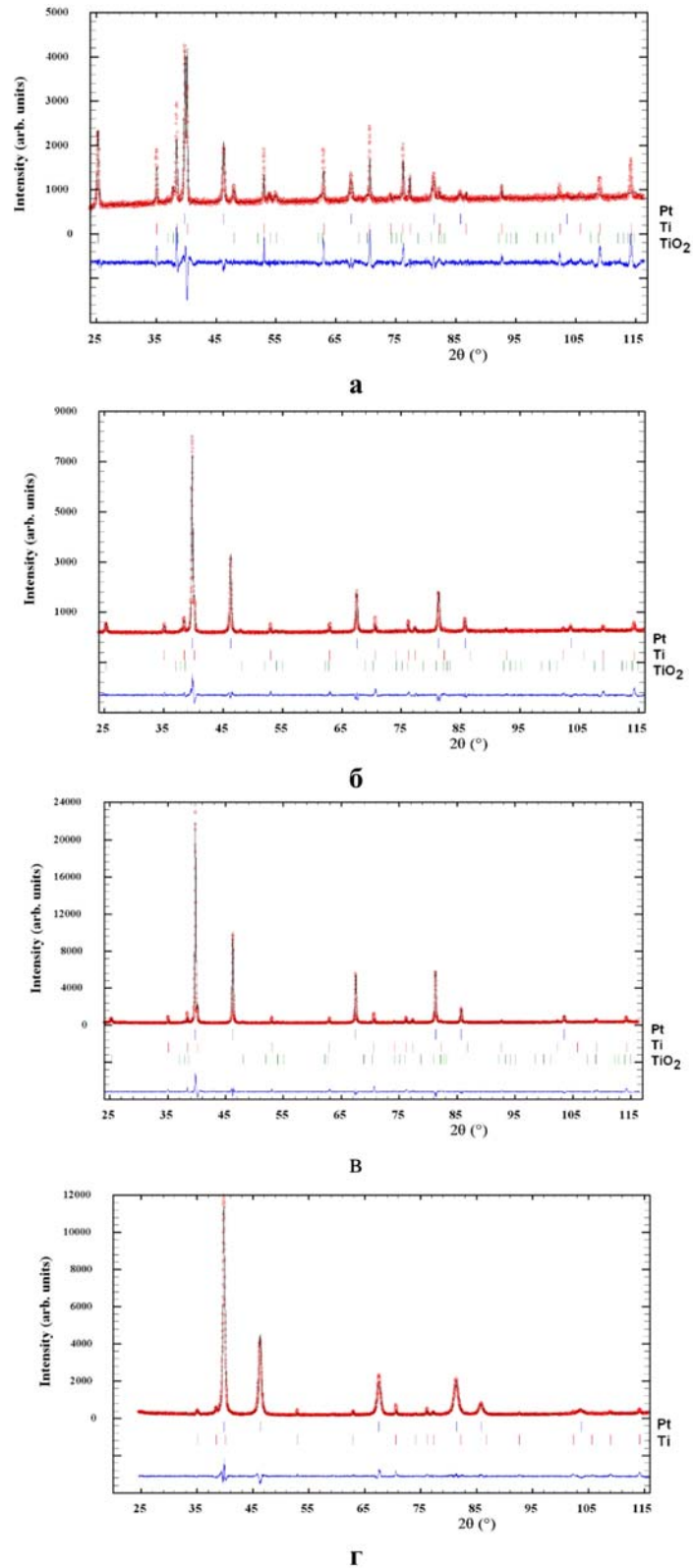


Рис. 2. Спостережувані та розраховані рентгенівські профілі порошку для зразків $\text{TiO}_x\text{-Pt}$ із вмістом металу (mg/cm^2): а – 0,25; б – 0,5; в – 1,0; г – 2,0. Експериментальні дані (круги) та розрахунковий профіль (суцільна лінія, що проходить через круги) наведені разом із розрахунковими положеннями Брегга (вертикальні галочки) та різницевою кривою (нижня суцільна лінія)

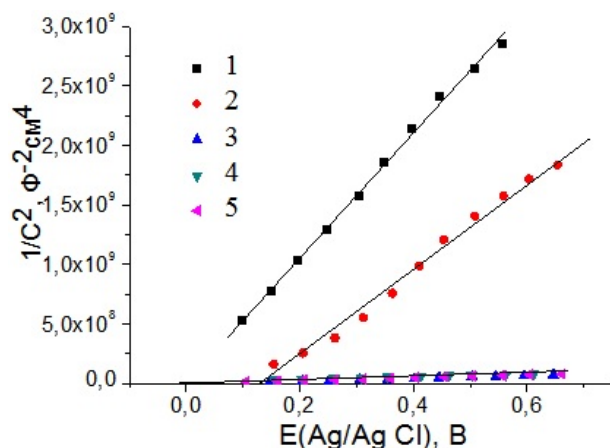


Рис. 3. Залежності Мотта-Шотткі для покриттів що містять наступну кількість платини ($\text{мг}/\text{см}^2$):
1 – 0; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0.
Частота 1000 Гц. Розчин 1 М HClO_4

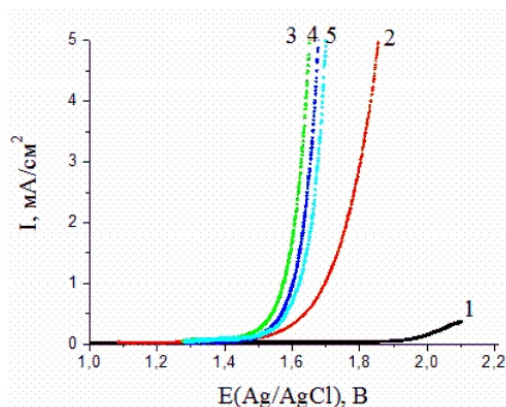
дить до зменшення нахилу поляризаційної кривої. Подальший ріст вмісту платини до $2 \text{ мг}/\text{см}^2$ веде до утворення суцільного шару металу на поверхні покриття, яке складається з двох окремих фаз: платини і TiO_x . Наявність суцільного шару металу заважає росту оксиду назовні та зменшує можливість інкапсуляції платини, що знову приводить до зсуву потенціалу пласких зон в катодний бік. Кількість носіїв заряду, отже і нахил поляризаційних кривих не змінюється за вмісту платини в покритті на рівні $1 \text{ мг}/\text{см}^2$ та вище.

Згідно з отриманими даними (рис. 4,а), перенапряга виділення кисню на матеріалах, які містять платину, значно нижче, ніж на TiO_x електроді [10]. До того ж, перенапряга виділення

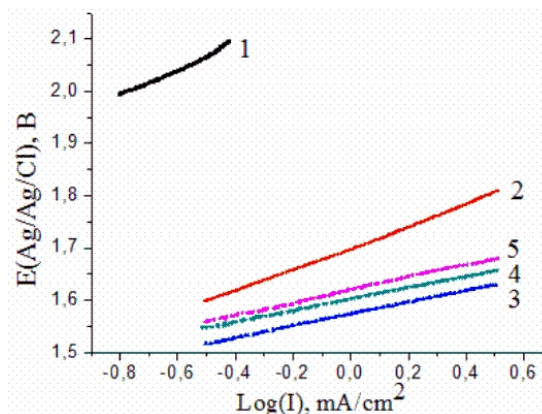
кисню тим нижча, чим більша кількість платини в покритті.

В усіх випадках криві $E\text{-log}(I)$ мають лінійний характер (рис. 4,б). Для TiO_x тафелівський нахил становить $221 \text{ мВ}/\text{дек}$. Це нетиповий нахил, практично вдвічі більший за теоретичне значення. Оскільки в розчині нема іонів, які могли б специфічно адсорбуватися на поверхні електрода та блокувати її, то такий ефект може вказувати на наявність напівпровідникової складової ємності електрода. Тафелівський нахил зменшується при збільшенні кількості платини. Для покриттів що містять $0,25 \text{ мг}/\text{см}^2$ Pt він становить $206 \text{ мВ}/\text{дек}$ та $113, 109, 122 \text{ мВ}/\text{дек}$ для електродів з $0,5; 1$ та $2 \text{ мг}/\text{см}^2$ Pt, відповідно. У випадку, коли вміст платини дорівнює $0,5 \text{ мг}/\text{см}^2$ та вище, незначні відхилення від теоретичного значення пояснюються неоднорідністю матеріалу, або розвиненою поверхнею покриття. Для TiO_x з $0,25 \text{ мг}/\text{см}^2$ Pt спостерігається нетиповий тафелівський нахил, що може вказувати на наявність напівпровідникової складової ємності електрода.

Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення водню в 1 М HClO_4 в напівлогарифмічних координатах зображені на рис. 5. Розраховані тафелівські нахили становлять $160 \text{ мВ}/\text{дек}$ для покриттів, що містять $0,25 \text{ мг}/\text{см}^2$ Pt. Для електродів з $0,5$ та $2 \text{ мг}/\text{см}^2$ Pt він становить 42 та $43 \text{ мВ}/\text{дек}$, відповідно. У випадку малого вмісту платини поверхня матеріалу частково заблокована наявністю гідроксидів, на ній мало активних центрів виділення водню, що приводить до інгібування реакції виділення водню та до збільшення нахилу поляризаційної кривої. У випадку збільшення вмісту платини велика кількість каті-



а



б

Рис. 4. Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення кисню в 1 М HClO_4 (а) та криві, побудовані в напівлогарифмічних координатах, (б) на покриттях, що містять наступну кількість платини ($\text{мг}/\text{см}^2$):

1 – 0; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0

онних вакансій в покритті та дефіцит іонів кисню приводить до збільшення числа активних центрів для виділення водню за рахунок мобільності атомів платини під час термооброблення та дифузії вглиб композиту, в результаті чого тафелівський нахил поляризаційної кривої виділення водню зменшується (рис. 5).

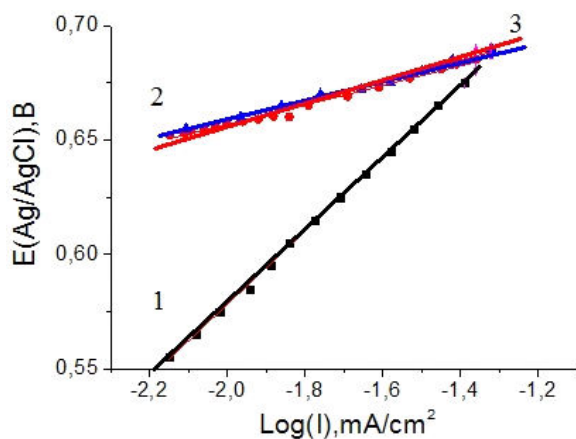


Рис. 5. Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення водню в 1 М НСІО₄ в напівлогарифмічних координатах: на покриттях, що містять наступну кількість платини (мг/см²): 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 2,0

Висновки

Встановлено, що покриття, що містять платину, мають розвинену поверхню з розподіленою в ній платиною. Збільшення кількості благородного металу приводить до підвищення ступеня кристалічності покриттів. Основною алотропною модифікацією TiO_x в досліджуваних композиційних матеріалах є анатаз, в якому наявні частинки елементарного титану та платини.

Дослідні матеріали є сильно легованими напівпровідниками n-типу з високою концентрацією носіїв заряду. Зі збільшенням вмісту платини спостерігається екстремальна залежність потенціалу пласких зон, що пов'язано з формуванням композиційного матеріалу. Зі збільшенням числа носіїв, зменшується нахил поляризаційних кривих. Ріст вмісту платини від 0,5 до 2 мг/см² не впливає суттєво на кількість носіїв заряду.

Електрокаталітична активність електродів не змінюється в покриттях, де вміст платини більше 0,5 мг/см². Одержані композиційні матеріали зі знизеним вмістом платини, можуть бути рекомендовані для електролізу води, а саме в реакціях виділення кисню та водню. Слід зазначити, що на відміну від інших оксидних матеріалів, запропоновані електроди можуть бути використані в реверсивному режимі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Electro- and photo-electrooxidation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) in aqueous media with PbO₂, Sb-doped SnO₂, BDD and TiO₂-NTs anodes: a comparative study* / Santos J.E.L., de Moura D.C., Cerro-Lopez M., Quiroz M.A., Martinez-Huitle C.A. // *J. Electroanal. Chem.* – 2020. – Vol.873. – Art. No. 114438.
2. *Effect of lead dioxide high dispersion on titania nanotubes electrodes on the enhanced electrooxidation of aqueous p-nitrophenol and methyl red: an electrode comparative study* / Quiroz M.A., Martinez-Huitle C.A., Meas-Vong Y., Bustos E., Cerro-Lopez M. // *J. Electroanal. Chem.* – 2017. – Vol.807. – P.261-267.
3. *Development of electrodeposited multilayer coatings: A review of fabrication, microstructure, properties and applications* / Aliofkhaezrai M., Walsh F.C., Zangari G., Kockar H., Alper M., Rizal C., et al. // *Appl. Surf. Sci. Adv.* – 2021. – Vol.6. – Art. No. 100141.
4. *Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 mm in length* / Paulose M., Shankar K., Yoriya S., Prakasam H.E., Varghese O.K., Mor G.K., et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol.110. – No. 33. – P.16179-16184.
5. *Imamura K., Kominami H. Synthetic applications of titanium(IV) oxide-based photocatalysts* // *Heterogeneous photocatalysis. Green chemistry and sustainable technology.* – 2016. – P.283-320.
6. *Chang X., Thind S.S., Chen A. Electrochemical enhancement of salicylic acid oxidation at electrochemically reduced TiO₂ nanotubes* // *ACS Catal.* – 2014. – Vol.4. – No. 8. – P.2616-2622.
7. *Electrochemical degradation of refractory pollutant using a novel microstructured TiO₂ nanotubes/Sb-doped SnO₂ electrode* / Zhao G., Cui X., Liu M., Li P., Zhang Y., Cao T., et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol.43. – P.1480-1486.
8. *Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO₂ nanotube formation and properties* / Riboni F., Nguyen N.T., So S. and Schmuki P. // *Nanoscale Horiz.* – 2016. – Vol.1. – P.445-466.
9. *Current density transient response to variations in synthesis parameters during anodic growth of TiO₂ nanotubes* / Suliali N.J., Mbulanga C.M., Goosen W.E., Botha J.R. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2020. – Vol.109. – Art. No. 104931.
10. *Physicochemical and electrochemical properties of materials based on titanium suboxides* / Shmychkova O.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Velichenko A.B. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2024. – Vol.60. – No. 2. – P.232-240.
11. *Template synthesis for the reaction of photo- and electrocatalysts* / Knysh V., Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2023. – No. 3. – P.86-93.

Надійшла до редакції 09.07.2024

INFLUENCE OF PLATINUM CONTENT ON SEMICONDUCTOR AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON TITANIUM SUBOXIDES

V. Knysh*, O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko
Ukrainian State University of Science and Technologies,
Dnipro, Ukraine

* e-mail: valentina.a.knysh@gmail.com

The effect of platinum content on the surface morphology, phase composition and electrochemical properties of materials based on titanium suboxides was investigated. Titanium suboxides are formed at the stage of coating reduction under cathodic polarization, which allows the formation of a porous developed surface for electrodeposition of catalytic platinum layers. The main allotropic modification of TiO_x in the studied composite materials is anatase, which contains particles of elemental titanium and platinum. The investigated materials are highly doped semiconductors with a high concentration of charge carriers. With an increase in the platinum content, an extreme dependence of the potential of flat zones is observed, which is associated with the formation of a composite material. The electrocatalytic activity was studied in the reactions of oxygen and hydrogen evolution. The overvoltage of oxygen production on platinum-containing materials is much lower than on the TiO_x electrode. The slope of the linear dependence of the potential on the current density decreases with an increase in platinum content. The Tafel slope for the studied materials in the hydrogen evolution reaction was $160 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ for coatings containing $0.25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Pt; whereas it was equal to 42 and $43 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ for electrodes with 0.5 and $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Pt, respectively.

Keywords: titanium suboxides; platinum; semiconductor properties; oxygen evolution reaction; hydrogen evolution reaction.

REFERENCES

1. Santos JEL, de Moura DC, Cerro-Lopez M, Quiroz MA, Martinez-Huitle CA. Electro- and photo-electrooxidation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) in aqueous media with PbO_2 , Sb-doped SnO_2 , BDD and TiO_2 -NTs anodes: a comparative study. *J Electroanal Chem.* 2020; 873: 114438. doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114438.
2. Quiroz MA, Martinez-Huitle CA, Meas-Vong Y, Bustos E, Cerro-Lopez M. Effect of lead dioxide high dispersion on titania nanotubes electrodes on the enhanced electrooxidation of aqueous p-nitrophenol and methyl red: an electrode comparative study. *J Electroanal Chem.* 2017; 807: 261-267. doi: 10.1016/j.jelechem.2017.11.004.
3. Aliofkhaezrai M, Walsh FC, Zangari G, Kockar H, Alper M, Rizal C, et al. Development of electrodeposited multilayer coatings: a review of fabrication, microstructure, properties and applications. *Appl Surf Sci Adv.* 2021; 6: 100141. doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100141.
4. Paulose M, Shankar K, Yoriya S, Prakasam HE, Varghese OK, Mor GK, et al. Anodic growth of highly ordered TiO_2 nanotube arrays to 134 mm in length. *J Phys Chem B.* 2006; 110(33): 16179-16184. doi: 10.1021/jp064020k.
5. Imamura K, Kominami H. Synthetic applications of titanium(IV) oxide-based photocatalysts. In: Colmenares J, Xu YJ (editors). *Heterogeneous photocatalysis. Green chemistry and sustainable technology.* Berlin, Heidelberg: Springer; 2016. p. 283-320. doi: 10.1007/978-3-662-48719-8_9.
6. Chang X, Thind SS, Chen A. Electrocatalytic enhancement of salicylic acid oxidation at electrochemically reduced TiO_2 nanotubes. *ACS Catal.* 2014; 4(8): 2616-2622. doi: 10.1021/cs500487a.
7. Zhao G, Cui X, Liu M, Li P, Zhang Y, Cao T, et al. Electrochemical degradation of refractory pollutant using a novel microstructured TiO_2 nanotubes/Sb-doped SnO_2 electrode. *Environ Sci Technol.* 2009; 43: 1480-1486. doi: 10.1021/es802155p.
8. Riboni F, Nguyen NT, So S, Schmuki P. Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO_2 nanotube formation and properties. *Nanoscale Horiz.* 2016; 1(6): 445-466. doi: 10.1039/C6NH00054A.
9. Suliali NJ, Mbulanga CM, Goosen WE, Botha JR. Current density transient response to variations in synthesis parameters during anodic growth of TiO_2 nanotubes. *Mater Sci Semicond Process.* 2020; 109: 104931. doi: 10.1016/j.mssp.2020.104931.
10. Shmychkova OB, Knysh VA, Luk'yanenko TV, Velichenko AB. Physicochemical and electrochemical properties of materials based on titanium suboxides. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2024; 60: 232-240. doi: 10.3103/S106837552402011X.
11. Knysh V, Shmychkova O, Luk'yanenko T, Velichenko A. Template synthesis for the creation of photo- and electrocatalysts *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* 2023; (3): 86-93. doi: 10.32434/0321-4095-2023-148-3-86-93.