

ОПТИМІЗАЦІЯ ПЛАТИНО-ПАЛАДІЄ- TiO_2 -КОМПОЗИТАМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АНОДНО СИНТЕЗОВАНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ

В. О. КНИШ¹, О. Б. ШМИЧКОВА¹, Т. В. ЛУК'ЯНЕНКО¹, С. Я. ПУКАС²,
П. Ю. ДЕМЧЕНКО², Р. Є. ГЛАДИШЕВСЬКИЙ², О. Б. ВЕЛІЧЕНКО¹

¹ Український державний університет науки і технологій, Дніпро;

² Львівський національний університет імені Івана Франка

Проаналізовано морфологію та хімічний склад композитів TiO_2 з різним вмістом шляхетних металів, синтезованих у фторовмісному електроліті на основі етиленгліколю. Встановлено вплив умов синтезу покриття на структуру та стехіометрію отриманого оксидного покриття. Зокрема, на одержаних з допомогою сканувальної електронної мікроскопії зображеннях зберігається порувата структура покриттів після нанесення шарів металів. Мікроаналіз підтвердив наявність платини та паладію як у металічній формі, так і у вигляді оксиду. Рентгенівською дифракцією виявлено фази анатазу TiO_2 , металічного титану, платини, паладію та оксиду паладію. Встановлено, що термічна обробка при 500°C сприяє збільшенню частки кристалічної фази. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія підтвердила наявність $\text{Ti } 2p$, $\text{O } 1s$, $\text{Pt } 4f$ та $\text{Pd } 3d$ на поверхні. Результати досліджень електрохімічних властивостей методом Мотта–Шоттки свідчать, що покриття мають n -тип провідності з високою концентрацією носіїв заряду. Покриття з платини стабільне після 9 h роботи, тоді як послідовно нанесені шари платини та паладію сприяють збільшенню терміну служби електрода майже у 24 рази.

Ключові слова: діоксид титану, шляхетні метали, порувата структура, термічна обробка, корозійна тривкість.

A detailed analysis of the morphology and chemical composition of TiO_2 composites with varying noble metal content, synthesized in a fluoride-containing ethylene glycol-based electrolyte, is presented. The study demonstrates how the synthesis conditions of the coating affect the structure and stoichiometry of the resulting oxide coating. SEM images show that the porous structure of the coatings is preserved after the deposition of metal layers. EDS analysis confirmed the presence of platinum in metallic form and palladium in both metallic and oxide forms. X-ray diffraction revealed the presence of anatase TiO_2 , metallic titanium, platinum, palladium, and palladium oxide phases. Thermal treatment at 500°C was shown to increase the crystalline phase fraction. XPS spectroscopy confirmed the presence of $\text{Ti } 2p$, $\text{O } 1s$, $\text{Pt } 4f$, and $\text{Pd } 3d$ on the surface. Electrochemical properties studied using the Mott–Schottky method indicated that the coatings exhibit n -type conductivity with a high carrier concentration. The platinum coating remained stable after 9 h of operation, while sequentially deposited layers of platinum and palladium extended the electrode lifetime in almost 24 times.

Keywords: titanium dioxide, noble metals, porous structure, thermal treatment, corrosion stability.

Вступ. Володіючи унікальним поєднанням фізико-хімічних та електрофізичних властивостей, діоксид титану (TiO_2) – перспективний матеріал для створення фотокаталітичних систем очищення води та повітря від органічних забруднень,

виробництва водню, відновлення токсичних газів (наприклад, NO і CO) та перетворення CO₂ у вуглеводневе паливо [1, 2]. Підвищують ефективність таких систем, збільшуючи активну поверхню [3]. Останнім часом особливу увагу приділяють нанорозмірним дисперсіям TiO₂, які мають велику питому поверхню. Зокрема, активно досліджують нанотрубки TiO₂, які одержують анодним окисненням через можливість керувати геометричними характеристиками покриття [4]. Для цього використовують фторовмісні розчини на основі етиленгліколю [5]. Відомо, що покриття, сформовані у таких розчинах, мають багатошарову структуру і містять домішки вуглецю та фтору [6]. Однак, попри інтенсивні дослідження, інформація про механізми утворення такої структури, склад і розподіл елементів у кожному шарі обмежена та часто суперечлива. Також недостатньо вивчено фазові перетворення в багатошаровій структурі під час термічної обробки.

Не зважаючи на багаторічні пошуки каталізаторів, що не містять шляхетних металів, платина все ще залишається найвикористовуванішим матеріалом і часто є еталоном активності під час вивчення інших матеріалів [7]. Платинований титан, наприклад, застосовують для катодного захисту конструкцій [4]. Слід зазначити, що TiO₂ вживають як фотокаталізатор, а не як електрокаталізатор через низьку електропровідність, що призводить до втрат електроенергії. Дещо інша ситуація із масивами субоксидів титану типу Ebonex[®]. Ці керамічні матеріали з електролітично нанесеним шаром платини [8] – перспективні у різних електрохімічних процесах, проте крихкі, а активний шар каталізатора важко нанести на складнопрофільовану поверхню. Запропонований нижче метод осадження дає можливість значно зменшити вміст платини порівняно з традиційно використовуваними покриттями. Після нанесення композиту і його подальшої термічної обробки вдається створити пористу розвинену поверхню матриці для електроосадження каталітичних шарів платини і сформувати композити різного складу, які володітимуть практично металічною провідністю, високою каталітичною активністю, селективністю і тривалим терміном служби внаслідок введення металів в оксидну матрицю. Можливе багаторазове використання колектора струму. За виходу з ладу верхній шар електрокаталізатора можна видалити механічно і нанести новий активний, що суттєво зменшить вартість матеріалу.

Мета цього дослідження – вивчити властивості композитів TiO₂ зі шляхетними металами, враховуючи їх пористу структуру, стабільність та напівпровідникові характеристики.

Метод випроб. Отримували матеріали за методикою, описаною раніше [10], що охоплювала кілька етапів попередньої підготовки титанової підкладки: знежирювання в 5 М NaOH і травлення в 6 М HCl. Як колектор струму вживали технічний титан марки VT1-0 у вигляді фольги. TiO₂ одержували з титану, застосовуючи двоетапне анодування та відновлюючи поверхню під час катодної поляризації [11, 12]. Під час першого етапу титанову фольгу анодували в етиленгліколі з додаванням 0,3 wt% амонію фториду та 2 vol.% води упродовж 3 h, а під час другого – в етиленгліколі з 5 wt% H₃PO₄. Електрохімічно відновлювали в 1 М HClO₄, 1 h, що призводило до перерозподілу заряду в решітці (зменшення вмісту кисню) та підвищення нестехіометричності структури. Далі на підкладку наносили або несущільний шар паладію з фосфатного електроліту паладування, або несущільний шар платини з нітритного електроліту платинування [13], або послідовно – шари платини та паладію. Кількість осаджених металів, визначених гравіметрично, становила 1...2 mg металу на см² залежно від мети експерименту. Далі зразки термообробляли у повітрі в трубчастій печі при 500°C упродовж 3 h. Саме на цьому етапі формувались поверхневі шари композитів внаслідок доокиснення поверхневого шару матеріалу та інкапсуляції частинок металу в оксид титану.

Морфологію поверхні вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа (SEM) Tescan Vega 3 LMU, обладнаного енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором Oxford Instruments Aztec ONE із детектором X-MaxN20. Структуру покриттів аналізували методом порошкової рентгенівської дифракції (XRPD). Для збирання даних XRPD використовували дифрактометр STOE STADI P. Кристалічну структуру фаз уточнювали методом Рітвельда [14]. Параметри мікроструктури (тобто розмір когерентно дифрагуювальних ділянок, взятий за середній уявний розмір кристалітів D , та середню максимальну деформацію ϵ) визначали шляхом ізотропного розширення ліній [15] за спрощеними методами інтегральної ширини для відображення (200) гранецентрованих кубічних комірок платини і паладію. Хімічний склад поверхні електрокаталітичних покриттів аналізували методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS), застосовуючи прилад Quantero II (Physical Electronics, USA), обладнаним джерелом монохроматичного рентгенівського AlK_{α} -випромінювання (1486 eV, 15 kV, 25 W). Електрохімічні властивості отриманих матеріалів вивчали методами квазістаціонарної вольтамперометрії та електрохімічного імпедансу, використовуючи комп'ютерне програмне забезпечення та GAMRY Potentiostat /Galvanostat/ZRA Reference 3000. Випробовували в 1 М НСІО₄ за частоти змінного струму 1 МГц. Усі потенціали наведені відносно Ag/AgCl/KCl_(sat).

Корозійну тривкість матеріалів досліджували пришвидшеним методом оцінки стабільності, який передбачав електроліз у розчині 1 НСІО₄ за густини струму 500 mA·cm⁻² з фіксацією потенціалу електрода в часі. Електрод вважали таким, що вийшов із ладу за різкого стрибка потенціалу.

Результати та їх обговорення. Морфологія немодифікованого покриття детально описана раніше [10, 16]. На рис. 1 подано СЕМ зображення композитів ТіО₂ із різним вмістом шляхетних металів, отриманих у фторовмісному електроліті на основі етиленгліколю за напруги на електрохімічній комірці 40 V. Покриття мають розвинену поверхню, поруватість якої зберігається і після нанесення шарів металів.

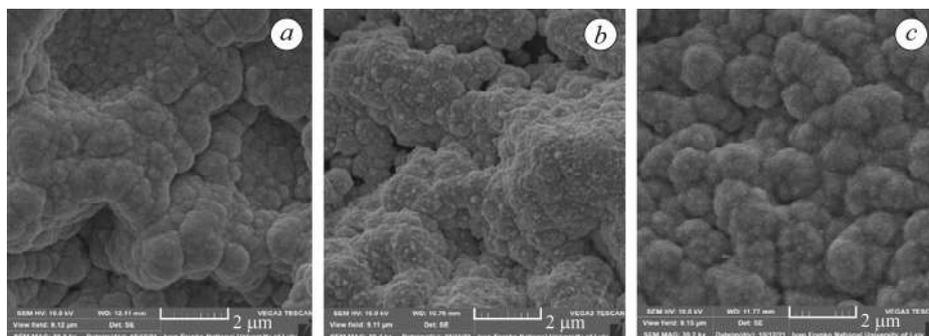


Рис. 1. СЕМ зображення електрохімічно синтезованих покриттів ТіО₂, вкритих тонким шаром паладію (а), платини (б) та з послідовно – шарами платини (2 mg/cm²) та паладію (1 mg/cm²) (с).

Fig 1. SEM images of electrochemically synthesized TiO₂ coatings coated with a thin layer of palladium (a), platinum (b) and sequentially deposited platinum (2 mg/cm²) and palladium (1 mg/cm²) (c).

Як свідчать результати енергодисперсійного мікроаналізу (EDS), майже весь вуглець видалявся з покриття ТіО₂ після термічної обробки. Значна частина металів-модифікаторів містилась на поверхні покриттів (рис. 2).

Результати визначення кількості внесених металів-модифікаторів методами EDS і рентгенівського мікроаналізу різняться (табл. 1). Проте варто зауважити,

що перший не відтворює вмісту металів в об'ємі покриття. Це можна пояснити, наприклад, різними швидкостями сублімації паладію та платини під час термообробки або міграції металів вглиб покриття під час його росту. Результати мікроаналізу непрямо свідчать про те, що платина на поверхні покриття знаходиться як метал, а паладій – як оксид. Проте такі припущення потребують підтвердження.

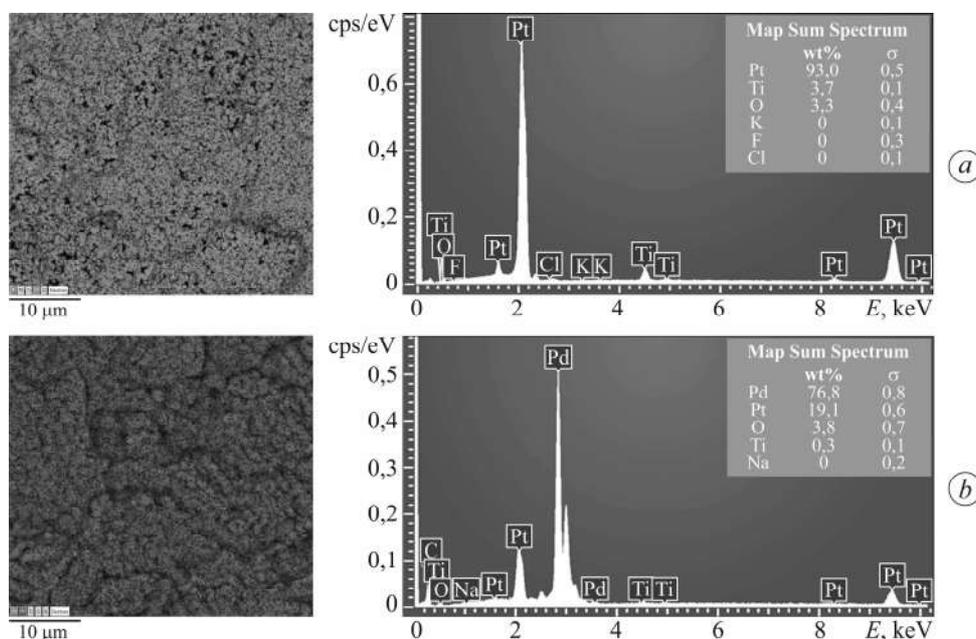


Fig. 2. Карта відображення елементів згідно з результатами EDS для покриттів Pt–TiO₂ (a); Pd–Pt–TiO₂ (b).

Fig. 2. Elemental mapping using EDS analysis for Pt–TiO₂ (a); Pd–Pt–TiO₂ (b).

Структура оксидних покриттів, синтезованих електрохімічним окисненням титану, здебільшого аморфна. Однак для практичного використання потрібна кристалічна, чого досягають термічною обробкою за температур вище 300°C. Рентгенівські дифрактограми зразків TiO₂ наведені на рис. 3. Дифракційні піки за кутів $2\theta = 25,58; 38,08; 48,08$ та $54,58^\circ$ можна віднести до анатазу TiO₂; за $2\theta = 34,95; 38,25; 40,05$ та $52,90^\circ$ – до Ti; за $2\theta = 39,8; 46,2$ та $67,5^\circ$ – до Pt; і за $2\theta = 40,1; 46,6$ та $68,1^\circ$ – до Pd, а за $2\theta = 33,56; 33,89$ та $41,95^\circ$ – до PdO.

Таблиця 1. Відносний вміст елементів (wt%) на поверхні TiO₂ згідно з результатами EDS

Кількість металу в покритті	Ti	O	F	Pt	Pd
Немодифіковане	63,5	30,5	5,4	–	–
2 mg Pt	3,7	3,3	–	93,0	–
1 mg Pd	38,9	2,9	–	–	58,2
2 mg Pt 1 mg Pd	0,3	3,8	–	19,1	76,8

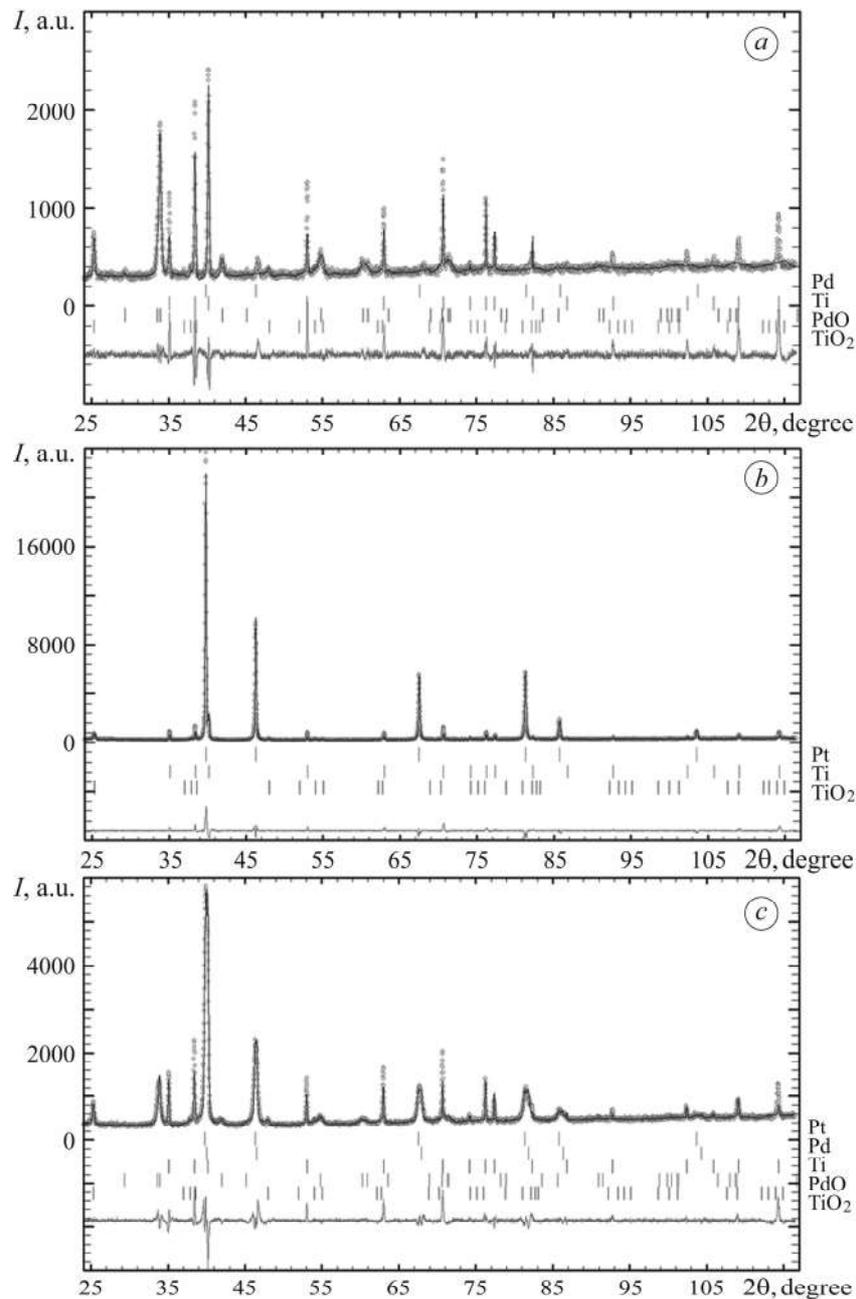


Рис. 3. Спостережувані та розраховані рентгенівські профілі порошку для зразків $\text{TiO}_2\text{-Pd}$ (a); $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (b) та $\text{TiO}_2\text{-Pt-Pd}$ (c). Результати вимірювання (●) та розрахований профіль (суцільна лінія) зіставлені з теоретичними положеннями Брегга (вертикальні позначки) та референсною кривою (нижня суцільна лінія).

Fig. 3. Observed and calculated X-ray powder profiles for $\text{TiO}_2\text{-Pd}$ (a); $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (b) and $\text{TiO}_2\text{-Pt-Pd}$ (c) specimens. Experimental data (●) and calculated profile (solid line) are presented together with the calculated Bragg positions (vertical marks) and difference curve (bottom solid line).

Фазовий склад покриттів наведено у табл. 2. На поверхні нетермообробленого покриття TiO_2 виявили значну кількість матеріалу з рентгенаморфною структурою, який, ймовірно, є гідратованими оксидами титану. Подібні результати от-

римали раніше [17]. Основна кристалічна фаза – діоксид титану у вигляді анатазу. На поверхні < 1 wt% металічного титану. Термічна обробка при 500°C упродовж 3 h у повітрі призвела до збільшення частки кристалічної фази. У зразках паладій присутній у металічній формі та у вигляді оксиду, платина – у металічній формі у всіх зразках.

Таблиця 2. Фазовий склад, кристалографічні результати та параметри мікроструктури фаз із ГЦК структурою

Зразок	Фази, wt%	Параметри ґратки a , Å	Об'єм елементарної комірки V , Å ³	Уявний розмір кристалітів D , Å / ϵ
1 mg/cm ² Pt	Pt ¹ 62,8(4) Ti ² 5,4(4) TiO ₂ ana ³ 11,8(4)	3,92233(4)	60,3439(12)	435 / 0,0022
1 mg/cm ² Pd	Pd 22,8(4) Ti 43,2(6) TiO ₂ ana 12,9(4) PdO ⁴ 21,1(3)	3,89124(13)	58,920(3)	252 / 0,0038
2 mg/cm ² Pt 1 mg/cm ² Pd	Pt 22,4(4) Pd 14,6(4) Ti 45,8(6) TiO ₂ ana 9,3(3) PdO 7,9(2)	3,9185(2) 3,9009(2)	60,165(6) 59,362(5)	149 / 0,0065 240 / 0,0040

Примітки. Кількісне співвідношення фаз на поверхні зразка; Ti (структурний тип Mg, просторова група $P6_3/mmc$); TiO₂ анатаз (просторова група $I4_1/amd$); PdO модифікація при кімнатній температурі (паладініт, структурний тип PtS, просторова група $P4_2/mmc$).

Для визначення хімічного складу каталізаторів використовували метод XPS (рис. 4a).

На XPS спектрах поверхні TiO₂, вкритого шаром металів, є сигнали Ti 2p і O 1s, Pt 4f та Pd 3d. Сигнал Ti 2p з енергією зв'язку Ti 2p 3/2 (458,8 eV) і Ti 2p 1/2 (464,4 eV) і розділення піків на ~5 eV свідчить про наявність сполук Ti(IV) [18], що узгоджується з літературними результатами [19, 20]. Пік O 1s (531 eV) містить два максимуми за 529,9 та 531,4 eV (рис. 4e). Енергія його зв'язку занадто висока для оксид-гідроксидних сполук металів і, натомість, характерна для атома кисню в адсорбованих молекулах води [18, 21]. Найімовірніше, перший пік відповідає кисню в сполуці TiO₂, а другий – OH⁻ йонам, які компенсували надлишковий заряд катіонних вакансій, і зовнішнім шаром води [22]. Пік кисню за 529,9 eV вказує на переважання міцно зв'язаного з поверхнею кисню в кристалічній ґратці TiO₂. Проте інтенсивність піка інертних часток, що містять кисень, проти слабо зв'язаних суттєво нижча для зразків, вкритих металом. Максимум енергії зв'язку

(E_{binding}) за 70,1 eV для Pt 4f (рис. 4b) свідчить, що платина на поверхні TiO_2 знаходиться у металічній формі [23, 24]. Спектр паладію вказує на два максимуми за 341,8 і 336,6 eV (рис. 3d), які віднесені до спин-орбітального розщеплення Pd 3d 5/2 і Pd 3d 3/2 Pd^{2+} [25]. Ці значення енергії зв'язку відрізняються від значень (340,1 і 334,9 eV) для металічного Pd [21], що також непрямо свідчить, що паладій у зразках знаходиться у вигляді PdO і узгоджується з результатами рентгенівської дифракції та мікроаналізу.

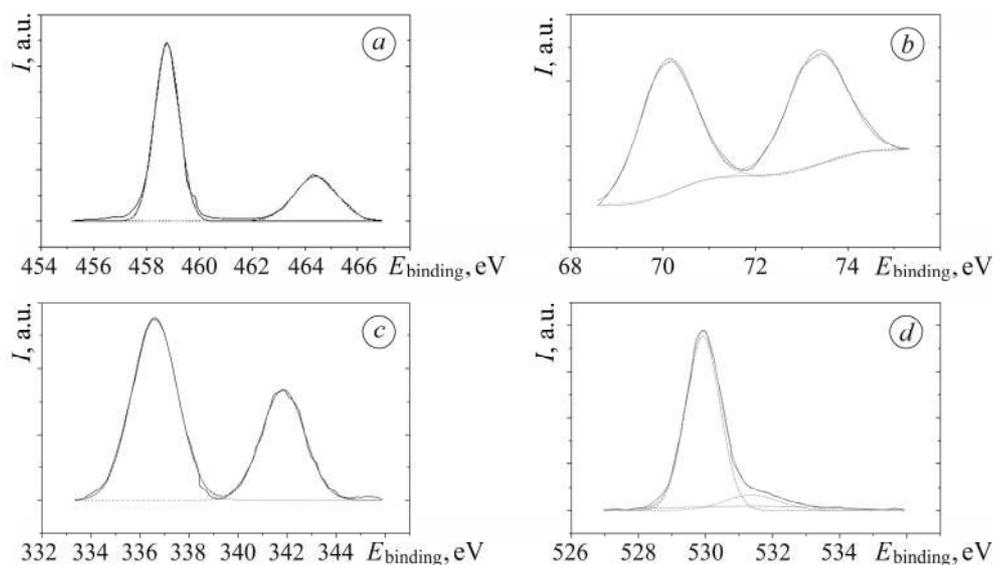


Рис. 4. Змодельовані рентгенівські фотоелектронні спектри Ti 2p (a), Pt 4f (b), Pd 3d (c) і O 1s (d) структурних рівнів ядра в Pd–Pt– TiO_2 композитах.

Fig. 4. Simulated XPS spectra of Ti 2p (a), Pt 4f (b), Pd 3d (c) and O 1s (d) core level structures in Pd–Pt– TiO_2 composites.

Концентрації носіїв заряду визначали за нахилом лінійної частини залежності квадрата оберненої ємності від потенціалу, побудованої в координатах Мотта–Шоттки (рис. 5), а потенціали плоскої зони отримали її лінійною екстраполяцією на вісь потенціалу (табл. 3). Нахил (b) залежностей $1/C^2 - E$ у табл. 3 характеризує ширину забороненої зони та рухливість електронів. Значення коефіцієнта b у всіх випадках позитивні, що вказує про належність досліджуваних матеріалів до напівпровідників n -типу. Анодна поляризація таких електродів вище потенціалу плоских зон призведе до зменшення кількості електронів всередині напівпровідника, а отже, зменшення ємності напівпровідникового складника і збільшення нахилу поляризаційних кривих, побудованих у напівлогарифмічних координатах. Таким чином, зі збільшенням потенціалу плоских зон і кількості носіїв зменшиться викривлення поляризаційної кривої напівпровідниковим складником.

Таблиця 3. Напівпровідникові властивості покриттів

Матеріал	b	Концентрація носіїв N , cm^{-3}	Потенціал плоских зон E_{fb} , V
Pt– TiO_2	$1,15 \times 10^8$	$3,07 \times 10^{22}$	–0,021
Pt–Pd– TiO_2	$2,8 \times 10^9$	$1,26 \times 10^{21}$	0,0007

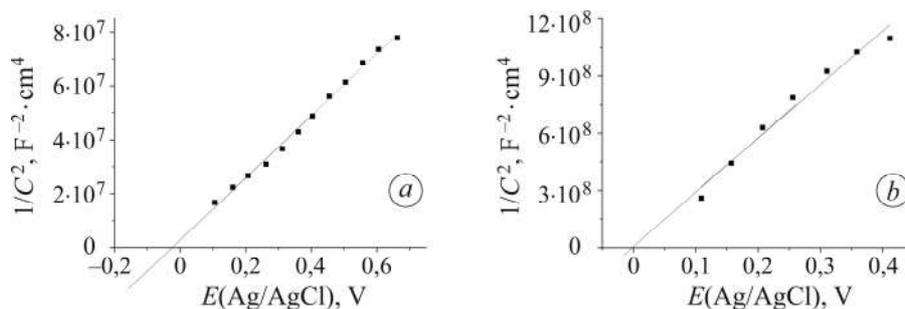


Рис. 5. Залежності Мотта–Шоттки для покриттів TiO_2 , що містять Pt (a) та Pd–Pt (b).

Fig. 5. Mott–Schottky dependences for TiO_2 containing Pt (a) and Pd–Pt (b).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що досліджувані покриття мають розвинену порувату поверхню, яка зберігається і після нанесення шарів металів. Рентгенівською дифракцією на ній виявлено фази анатазу TiO_2 , металічного титану, платини, паладію та оксиду паладію. Платина знаходиться у вигляді металу, тоді як паладій – у вигляді металу та оксиду, що узгоджується із результатами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та рентгенівської дифракції. Оксидні плівки TiO_2 мають *n*-тип провідності з високою концентрацією носіїв заряду ($N > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Електрод, вкритий тільки шаром паладію, виявився нестабільним і швидко руйнувався. Термін служби покриття з послідовно нанесеними шарами платини та паладію практично в 24 рази перевищує термін служби покриття, що містило тільки платину. Таким чином, композити TiO_2 зі шляхетними металами перспективні для практичного використання через розвинену порувату структуру, стабільність та функціональні властивості.

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (номер гранту 0123U102758).

1. *Recent progress on titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic applications* / M. Nasr, C. Eid, R. Habchi, P. Miele, and M. Bechelany // *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*. – 2018. – **11**, № 18. – P. 3023–3047. DOI: 10.1002/cssc.201800874
2. *A critical review on TiO_2 based photocatalytic CO_2 reduction system: Strategies to improve efficiency* / N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, and M. Hussain // *J. CO_2 Utilization*. – 2018. – **26**. – P. 98–122. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.04.026
3. *A review of one-dimensional TiO_2 nanostructured materials for environmental and energy applications* / M. Ge, C. Cao, J. Huang, S. Li, Z. Chen, Ke-Qin Zhang, S. S. Al-Deyab, and Y. Lai // *J. Mater. Chem.* – 2016. – **4**, № 18. – P. 6772–6801. DOI: 10.1039/C5TA09323F
4. *Yang Y. and Hoffmann M. R. Synthesis and stabilization of blue-black TiO_2 nanotube arrays for electrochemical oxidant generation and wastewater treatment* // *Environ. Sci. Technol.* – 2016. – **50**, № 21. – P. 11888–11984. DOI: 10.1021/acs.est.6b03540
5. *250 μm long anodic TiO_2 nanotubes with hexagonal self-ordering* / S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, and P. Schmuki // *Phys. Status Solidi*. – 2007. – **1**, № 2. – P. R65–R67. DOI: 10.1002/pssr.200600069
6. *The double-walled nature of TiO_2 nanotubes and formation of tube-in-tube structures – a characterization of different tube morphologies* / S. So, F. Riboni, I. Hwang, D. Paul, J. Hammond, O. Tomanec, R. Zboril, D. R. Sadoway, and P. Schmuki // *Electrochim. Acta*. – 2017. – **231**. – P. 721–731. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.02.094
7. *Sealy C. The problem with platinum* // *Mater. Today*. – 2008. – **11**, № 12. – P. 65–68. DOI: 10.1016/S1369-7021(08)70254-2
8. *Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex[®] with low content of Pt* / O. I. Kasian, T. V. Luk'yanenko, P. Demchenko, R. E. Gladyshevskii, R. Amadelli, and A. B. Velichenko // *Electrochim. Acta*. – 2013. – **109**. – P. 630–637. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.162

9. *Effect of surface deposited Pt on the photoactivity of TiO₂* / Ch. L. Muhich, Yu. Zhou, A. M. Holder, A. Weimer, and C. B. Musgrave // *J. Phys. Chem.* – 2012. – **116**, № 18. – P. 10138–10149. DOI: 10.1021/jp301862m
10. *The effect of Ti/TiO₂ treatment on morphology, phase composition and semiconductor properties* / A. Velichenko, V. Kordan, O. Shmychkova, V. Knysh, and P. Demchenko // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2022. – **4**. – P. 18–23. DOI:10.32434/0321-4095-2022-143-4-18-23
11. *Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrates using enhanced TiO₂-NTA/SnO₂-Sb anodes with/without PbO₂ layer* / M. Chen, Sh. Pan, C. Wang, W. Zhang, Z. Chen, X. Zhao, and Y. Zhao // *Chem. Eng. J.* – 2020. – **399**. – Article number 125756. DOI: 10.1016/j.ccej.2020.125756
12. *Blue TiO₂ nanotube array as an oxidant generating novel anode material fabricated by simple cathodic polarization* / Ch. Kim, S. Kim, J. Choi, J. Lee, J.-S. Kang, Y.-E. Sung, Jihwa Lee, W. Choi, and J. Yoon // *Electrochim. Acta.* – 2014. – **14**. – P. 113–119. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.07.062
13. *PbO₂ anodes modified by cerium ions* / O. B. Shmychkova, T. V. Luk'yanenko, R. Amadelli, and A. B. Velichenko // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2014. – **50**, № 4. – P. 493–498. DOI: 10.1134/S2070205114040169
14. *Young R. A. The Rietveld Method*, IUCr Monographs of Crystallography. – New York: Oxford University Press, 1993. – 298 p.
15. *Rodriguez-Carvajal J. and Roinsel T. Line broadening analysis using FullProf: determination of microstructural properties* // *Mater. Sci. Forum.* – 2004. – **443–444**. – P. 123–126.
16. *Physicochemical and electrochemical properties of materials based on titanium suboxides* / O. Shmychkova, V. Knysh, T. Luk'yanenko, and A. Velichenko // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2024. – **60**. – P. 232–240. DOI: 10.3103/S106837552402011X
17. *Improved photoanode structure based on anodic titania nanotube array covered by TiO₂-NPs/nanographite composite layer for ETA-cells* / I. M. Gavrilin, A. A. Dronov, Yu. I. Shilyaeva, E. A. Lebedev, M. S. Kuzmicheva, T. P. Savchuk, and S. A. Gavrilov // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2016. – **741**. – Article number 012100. DOI: 10.1088/1742-6596/741/1/012100
18. *Briggs D. and Seah M. P. Practical Surface Analysis in Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy.* – Chichester: John Wiley & Sons, 1990. – **1**. – 674 p.
19. *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni* / M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Roger, and R. St. C. Smart // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – **257**, № 7. – P. 2717–2730. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051
20. *Ligand-free rutile and anatase TiO₂ nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells* / L. Zhu, Q. Lu, L. Lv, Y. Wang, Y. Hu, Z. Deng, Z. Lou, Y. Hou, and F. Teng // *RSC Adv.* – 2017. – **7**, № 33. – P. 20084–20092. DOI: 10.1039/C7RA00134G
21. *A SIMS and XPS study about ions influence on electrodeposited PbO₂ films* / R. Amadelli, L. Armelao, E. Tondello, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Pagura, and A. Velichenko // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. – **142**, № 1–4. – P. 200–203. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00707-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00707-7)
22. *Kim K. S., O'Leary T. J., and Winograd N. X-ray photoelectron spectra of lead oxides* // *Anal. Chem.* – 1973. – **45**. – P. 2214–2218. DOI: 10.1021/ac60335a009
23. *Moulder J. F.* / Ed. by J. Chastain // *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data.* – USA: Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
24. *Modification of N-doped TiO₂ photocatalysts using noble metals (Pt, Pd) – a combined XPS and DFT study* / K. Batalovic, N. Bundaleski, J. Radakovic, N. Abazovic, M. Mitric, R. A. Silva, M. Savic, J. Belosevic-Cavor, Z. Rakocevic, and C. M. Rangel // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2017. – **19**, № 10. – P. 7062–7071. DOI: 10.1039/C7CP00188F

Одержано 19.06.2024