

И.А. Русецкий, И.А. Слободянюк, М.О. Данилов, Г.Я. Колбасов

**ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК TiO<sub>2</sub>, CdSe И ОКСИДА ГРАФЕНА***Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины  
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина, E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua*

*Изучены фотоэлектрохимические свойства электродов на основе наноструктуры, содержащей нанотрубки TiO<sub>2</sub> и пленки CdSe, модифицированные оксидом графена. Показано, что в такой структуре обеспечивается хорошее сцепление слоя CdSe с подложкой, уменьшаются катодные темновые токи утечки и увеличивается эффективность фотоэлектродов. Из исследований спектров КР, в которых наблюдались линии 2LO- и 3LO-фононов, сделан вывод о качестве модифицированных поликристаллических пленок CdSe.*

**Ключевые слова:** наноконпозиты, CdSe фотоанод, нанотрубки TiO<sub>2</sub>, оксид графена

**ВВЕДЕНИЕ**

Создание материалов с принципиально новыми характеристиками неразрывно связано с получением наноразмерных структур. Это стало возможным благодаря разработке целого ряда новых методов, которые позволяют синтезировать структуры со свойствами, которые регулируются на атомно-молекулярном уровне и недостижимы для структурно-однородных материалов. Для электрохимических преобразователей солнечной энергии в качестве фотоанодов могут быть перспективными полупроводниковые соединения типа A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>, эффективно поглощающие видимый свет в относительно тонком (несколько сотен нм) фотоактивном слое.

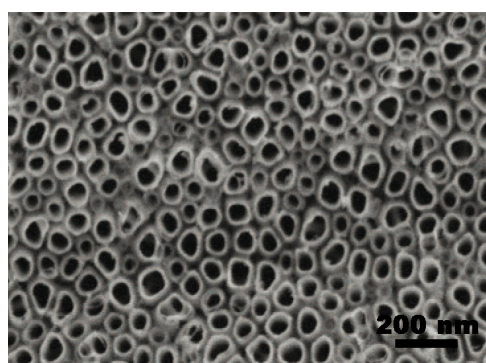
С целью повышения эффективности преобразования энергии солнечного света на этих полупроводниках можно использовать разные методы модифицирования их поверхности, например, создание полупроводниковых наногетероструктур, а также осаждение наночастиц (квантовых точек) полупроводников или металлов, проводящих полимеров и др. Поскольку частицы малых размеров каталитически более активны, чем крупные частицы, можно ожидать положительного влияния поверхностных наноразмерных частиц полупроводников на эффективность фотоэлектрохимических процессов, протекающих на таких материалах.

С появлением нового наноматериала – графена появились работы по его использованию в качестве электродного материала для литий-ионных аккумуляторов

[1], носителя катализаторов в топливных элементах [2, 3], а также базового материала анода и катода в фотоэлектрохимических ячейках на его основе [4–7]. Нами изучены фотоэлектрохимические свойства наноконпозитных пленок CdSe/оксид графена, нанесенных на Ti-подложку со сформированным на ней слоем нанотрубок TiO<sub>2</sub>.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Нанотрубки TiO<sub>2</sub> (NT-TiO<sub>2</sub>) были получены методом потенциостатической анодной поляризации титановой фольги в электролите, который содержал 70 % глицерина, 30 % воды и 1.5 масс. % NH<sub>4</sub>F. Титановая фольга предварительно обезжиривалась в ацетоне. Процесс проводился при 40 В на протяжении 1 ч, с последующим отжигом при 500 °С на протяжении 3 ч. На рис. 1 представлена микрофотография полученных TiO<sub>2</sub> нанотрубок. Согласно [8], длина нанотрубок при таком методе получения составляет 900±1000 нм.



**Рис. 1.** Микрофотография нанотрубок TiO<sub>2</sub>

Оксид графена (ОГ) синтезировали с использованием модифицированного метода Хаммерса путем окислительной деструкции многостенных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим пиролизом ацетилена на катализаторе; методика получения ОГ описана нами в [9, 10]. Внешний диаметр углеродных нанотрубок составлял 10–30 нм, удельная поверхность – 130 м<sup>2</sup>/г, насыпная плотность – 25–30 г/дм<sup>3</sup>, количество стенок – от 8 до 15. Углеродные нанотрубки очищали от остатков катализатора, обрабатывая раствором фтористоводородной кислоты. На рис. 2 приведена микрофотография оксида графена, полученного из углеродных нанотрубок.

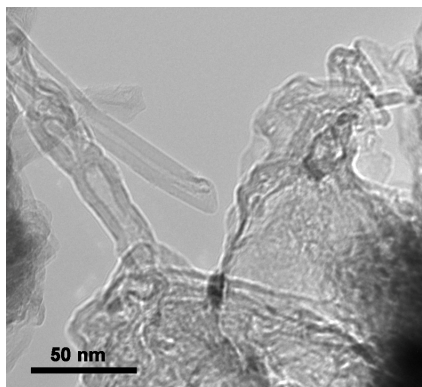


Рис. 2. Оксид графена, полученный из многостенных углеродных нанотрубок

Композитные фотоэлектроды на основе fotocувствительных плёнок CdSe получали механическим нанесением водной дисперсии порошка CdSe в растворе CdCl<sub>2</sub> с полиэтиленгликолем (2%-й раствор) и 0.19–2.42 % оксида графена (по отношению к массе CdSe) на Ti подложку с предварительно сформированным слоем нанотрубок TiO<sub>2</sub>. Фотоэлектроды отжигали в воздушной атмосфере при 530 °С в течение 1 ч, чтобы предотвратить возможную деструкцию поверхности [11, 12]. На рис. 3 представлена микрофотография полученных CdSe электродов после отжига. Согласно литературным данным, при такой температуре также возможно частичное восстановление оксида графена путем декарбоксилирования [13].

Для измерений фотоэлектрохимических характеристик использовалась кварцевая ячейка, содержащая полупроводниковый рабочий электрод, вспомогательный Pt электрод и электрод сравнения (хлорсеребряный

электрод). В качестве электролита использовался водный раствор Na<sub>2</sub>S и KOH с содержанием компонент 1 моль/л. Для исследования вольт-амперных характеристик использовали потенциостат-гальваностат PGSTAT 4-16. Поверхность электродов изучалась с помощью электронных микроскопов JSM 6700F и JEM-100 CXII.

Спектральные зависимости фотоэлектрохимического тока измеряли на установке, в состав которой входил монохроматор МДР-2, а источником света являлась ксеноновая лампа ДКСШ-500 со стабилизированным током разряда. Вольт-амперные характеристики фотоэлектродов измерялись при освещении ксеноновой лампой с мощностью падающего света  $P = (16 \div 50)$  мВт/см<sup>2</sup>. Значения  $P$  определялись с помощью фотодиодной головки PD300 – UV и дисплея NOVA II (Ophir-Spiricon).

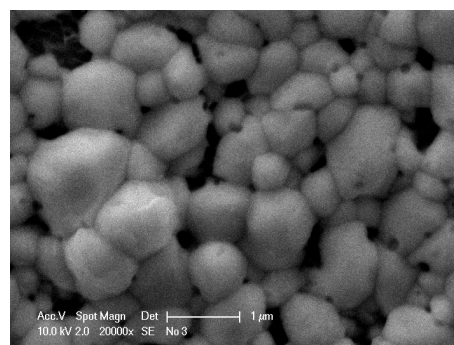


Рис. 3. Микрофотография пленки NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ОГ

Спектры комбинационного рассеяния света для пленок CdSe регистрировались рамановским микроскопом inVia (Renishaw) при возбуждении He-Ne лазером ( $\lambda = 0.6328$  Å). В качестве референтного образца использовался Si (положение реперной точки  $\lambda = 520$  см<sup>-1</sup>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании полупроводниковых электродов для преобразования солнечной энергии, в частности, для получения водорода, необходимо, чтобы величина фотопотенциала  $E$  соответствовала значениям  $E \leq -1$  В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения), при которых возможно протекание процессов получения и аккумулялирования водорода на катодах [7, 14, 15]. Это условие хорошо выполняется для TiO<sub>2</sub> электродов, при этом использование нанотрубок диоксида титана в качестве фотоанода в фотоэлектро-

химических ячейках улучшает их характеристики в результате уменьшения рекомбинационных потерь носителей заряда [16–19].

Установлено, что нанотрубки  $TiO_2$ , полученные анодированием титана, рентгено-аморфны и кристаллизуются при высокотемпературном отжиге. При исследовании рентгенограмм фазовых состояний нанотрубок  $TiO_2$  в зависимости от температуры отжига было определено, что фаза анатаза проявляется в диапазоне 250–280 °С, фаза рутила – при 460–500 °С, а полная трансформация в рутил происходит в интервале температур 620–680 °С. Трубочатая структура нанотрубок сохраняется до 580–600 °С. Такой способ подготовки титановой подложки обеспечивает хорошее сцепление со слоем полупроводника  $CdSe$  при его последующем нанесении и отжиге.

На рис. 4 показаны вольт-амперные характеристики слоя нанотрубок  $TiO_2$ , отожженного при разных температурах, при освещении ксеноновой лампой с мощностью света  $P = 50 \text{ мВт/см}^2$ . Фототок возрастает с увеличением температуры отжига до 600 °С, после чего он уменьшается, а на образцах, отожженных при 700 °С, величина фототока сильно уменьшается. Повышение фототока с увеличением температуры можно связать с увеличением размера кристаллитов в слое нанотрубок, а также спеканием их стенок, что приводит к уменьшению площади контакта границ зерен и контактного сопротивления между зернами; устраняются также аморфные области, которые являются структурными дефектами и действуют как центры рекомбинации носителей заряда [16]. При дальнейшем увеличении температуры отжига трубчатая структура пленок разрушается и возникает слабо фоточувствительная фаза рутила.

Нанотрубки  $TiO_2$  использованы для получения композитной структуры  $NT-TiO_2/CdSe/OG$ . Для оценки качества пленок  $CdSe$  в такой структуре проведены исследования спектров КР (рис. 5). В спектрах  $CdSe$  хорошо видна линия LO-фонона при  $\omega = 205 \text{ см}^{-1}$ . Общей чертой в спектрах комбинационного рассеяния света в  $CdSe$  является наличие LO обертонов [20]. В нашем случае для отожженных при 530 °С пленок в КР-спектрах наблюдались линии 2LO-фонона

при  $\omega = 410 \text{ см}^{-1}$  и 3LO-фонона при  $\omega = 616 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об удовлетворительном качестве модифицированных ОГ поликристаллических пленок  $CdSe$ . При этом зафиксировать D и G моды, которые соответствуют углеродным графеновым структурам, не удалось, поскольку на эту область накладывалась люминесценция  $CdSe$ .

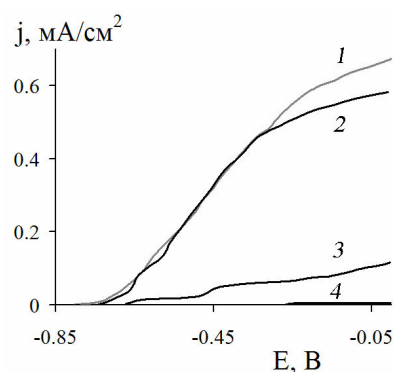


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики для фотоэлектродов на основе слоя нанотрубок  $TiO_2$ , отожженных при температурах, °С: 1 – 600; 2 – 650; 3 – 350; 4 – 700

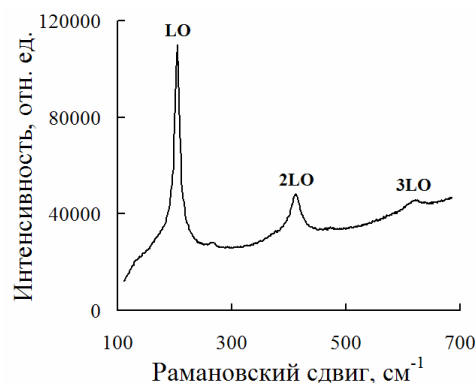
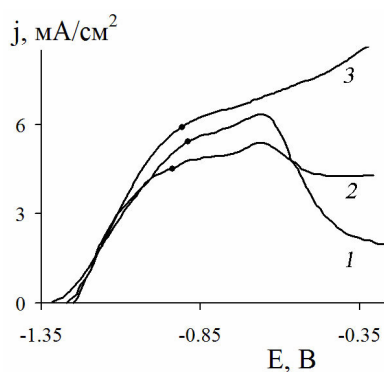


Рис. 5. Спектры КР поликристаллических пленок  $CdSe$ , модифицированных оксидом графена

На рис. 6 показаны вольт-амперные характеристики полученных фотоэлектродов при освещении. Установлено, что на композитной структуре  $NT-TiO_2/CdSe/OG$  происходит сдвиг в отрицательную область потенциала  $E$  точки максимальной отдачи мощности, что свидетельствует о повышении эффективности фотоэлектродов после их модифицирования оксидом графена. Определено оптимальное количество модифицирующей добавки оксида графена – 1.16 %, позволяющей получить высокую фоточувствительность электродов (рис. 6). Модифицирование электродов ОГ привело к

увеличению квантового выхода фотоэлектрохимического тока  $\eta_i$  в области длин волн от 300 до 700 нм. Максимальное значение  $\eta_i$  для модифицированного электрода составило  $\eta_i = 0.65$  при потенциале 0.4 В. Формирование структуры NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ОГ приводило также к увеличению тока короткого замыкания в фотоэлектрохимической ячейке с Pt противоматрицей по сравнению с пленкой CdSe и структурой NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe. Значение темного катодного тока утечки, измеренного на полученных фотоэлектродах, не превышало  $4 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> при потенциалах, соответствующих точке максимальной отдачи мощности; низкие значения токов утечки позволили получить напряжение холостого хода  $V_{xx}^{\text{макс}} = 0.60$  В.



**Рис. 6.** Вольт-амперные характеристики для исходной гетероструктуры NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe (1) и модифицированной оксидом графена (2,3); содержание ОГ – 0.39 % (2) и 1.16 % (3) ● – точка максимальной отдачи мощности.  $P = 16$  мВт/см<sup>2</sup>

Одной из причин улучшения характеристик композитной структуры NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ОГ является улучшение разделения электронно-дырочных пар в области пространственного заряда (ОПЗ) модифицированного CdSe, контактирующего с электролитом, поскольку графеновые структуры являются акцепторами электронов [21, 22] и способствуют увеличению отрицательного заряда поверхности полупроводника в контакте CdSe/ОГ и, как

следствие, увеличению электрического поля ОПЗ. В результате уменьшаются потери фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию в ОПЗ [14, 23], кроме того, частицы ОГ могут взаимодействовать с поверхностными активными центрами, являющимися центрами рекомбинации, и нейтрализовать действие этих центров, аналогично действию квантовых точек металлов и полупроводников на поверхности GaAs и InP электродов [15, 24].

Полученные композитные фотоаноды NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ОГ обеспечивали выделение водорода на платине, а также на катодных материалах, перспективных для использования в фотоэлектрохимических ячейках (восстановленном оксиде графена, модифицированном наночастицами Pt, и многослойных углеродных нанотрубках [25]).

## ВЫВОДЫ

Формирование нанотрубок TiO<sub>2</sub> на титановой подложке увеличивает адгезию нанесенного слоя поликристаллического CdSe; при этом модифицирование пленок CdSe оксидом графена снижает величину темного катодного тока утечки в щелочном сульфидном электролите, в результате чего напряжение холостого хода достигало значения 0.60 В. Определено оптимальное количество модифицирующей добавки оксида графена ~1 %, обеспечивающее высокую фоточувствительность электродов. Из измерений спектров КР в структуре NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ОГ сделан вывод об удовлетворительном качестве модифицированных ОГ поликристаллических пленок CdSe после отжига структуры при 530 °С. Повышение фоточувствительности модифицированных электродов связывается с уменьшением рекомбинационных потерь носителей заряда. Полученные результаты показывают, что изученные фотоэлектроды являются перспективными для применения в электрохимических системах преобразования солнечной энергии.



## Фоточутливі наноконпозити на основі нанотрубок TiO<sub>2</sub>, CdSe і оксиду графена

І.А. Русецький, І.О. Слободянюк, М.О. Данилов, Г.Я. Колбасов

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України  
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна, kolbasov@ionc.kiev.ua

Вивчено фотоелектрохімічні властивості електродів на основі наноструктури, що містить нанотрубки TiO<sub>2</sub> і плівки CdSe, модифіковані оксидом графену. Показано, що в такій структурі забезпечується хороше зчеплення шару CdSe з підкладкою, зменшується катодний темновий струм витоку й збільшується ефективність фотоелектродів. З дослідження спектрів КРС, у яких спостерігалися лінії 2LO- і 3LO-фононів, зроблено висновок про якість модифікованих полікристалічних плівок CdSe.

**Ключові слова:** наноконпозити, CdSe фотоанод, нанотрубки TiO<sub>2</sub>, оксид графену

## Photosensitive nanocomposites based on nanotubes TiO<sub>2</sub>, CdSe and graphene oxide

I.A. Rusetskii, I.A. Slobodyanyuk, M.O. Danilov, G.Ya. Kolbasov

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
32/34 Academician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine, kolbasov@ionc.kiev.ua

Photoelectrochemical properties have been studied of the electrodes based on the nanostructure containing TiO<sub>2</sub> nanotubes (NT-TiO<sub>2</sub>) and CdSe films modified with graphene oxide (GO). Formation of TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium substrate increases the adhesion of deposited layer of polycrystalline CdSe. Such a modification of film by GO reduces the value of the cathode dark leakage current in an alkaline sulfide electrolyte, and the value of the open circuit voltage reaches 0.60 V. It has been determined the optimal amount of modifying agent GO ~1 %, which provides high photosensitivity electrodes. From the studies on the Raman spectra of polycrystalline CdSe films after annealing at 530 °C where lines 2LO - and 3LO-phonons were observed, a conclusion is drawn on the quality of films. The reason for increasing the sensitivity of electrodes modified CdSe is an improved separation of electron-hole pairs in the space charge region (SCR) in contact with the electrolyte. Since the graphene structures are electron acceptors, so increasing the negative charge of the semiconductor surface in contact CdSe/GO, this leads to an increase in the surface electric field of the SCR. As a result of reduced recombination losses in the SCR, moreover, the GO particles can interact with the surface active sites which are recombination centers, so neutralizing the action of these centers. Composite photoanodes of NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/GO provide the evolution of hydrogen on platinum cathode as well as the cathode materials based on the reduced graphene oxide modified with nanoparticles of Pt, and multi-walled carbon nanotubes. The results obtained show that the investigated photoelectrodes are promising for use in the electrochemical systems for solar energy conversion.

**Keywords:** nanocomposites, CdSe photoanode, TiO<sub>2</sub> nanotubes, graphene oxide

### ЛИТЕРАТУРА

1. Wang G., Shen X., Yao J., Park J. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries // Carbon. – 2009. – V. 47, N 6. – P. 2049–2053.
2. Xin Y., Liu J., Jie X. et al. Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts // Electrochim. Acta. – 2012. – V. 60. – P. 354–358
3. Shao Y., Zhang S., Wang C. et al. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction // J. Power Sources. – 2010. – V. 195. – P. 4600–4605.
4. Ng Yu.H., Iwase A., Bell N.J. et al. Semiconductor / reduced graphene oxide nanocomposites derived from photocatalytic reactions // Catal. Today. – 2011. – V. 164, N 1. – P. 353–357.
5. Lim P.S., Pandikumar A., Huang N.M., Lim H.N. Reduced graphene oxide–titania nanocomposite-modified photoanode for efficient dye-sensitized solar cells // Int. J. Energy Res. – 2015. – V. 39, N 6. – P. 812–824.

6. Xiang Z., Zhou X., Wan G. et al. Improving energy conversion efficiency of dye-sensitized solar cells by modifying TiO<sub>2</sub> photoanodes with nitrogen-reduced graphene oxide // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2014. – V. 2, N 5. – P. 1234–1240.
7. Щербакова Л.Г., Колбасов Г.Я., Солонин Ю.М. и др. Фотоэлектрохимическая ячейка для аккумуляции водорода // Les problèmes contemporains de la technosphère et de la formation des cadres d'ingénieurs. VI Conférence Internationale scientifique et méthodique du 11-18 octobre 2012 sur l'île Djerba (Tunisie). Recueil des exposés des participants. P. 230–233.
8. Macak J.M., Hildebrand H., Marten-Jahns U., Schmuki P. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes // J. Electroanal. Chem. – 2008. – V. 621, N 2. – P. 254–266.
9. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. et al. Reduced graphene oxide: a promising electrode material for oxygen electrodes // J. Nanostruct. Chem. – 2013. – V. 3. – P. 49–53.
10. Колбасов Г.Я., Данилов М.О., Слободянюк И.А. и др. Синтез восстановленного оксида графена из многослойных углеродных нанотрубок и его электрокаталитические свойства // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 7–8. – С. 3–22.
11. Чернокожа Т.С. Фотоэлектрохимические процессы в системе модифицированный CdSe – полисульфидный электролит: автореф. дис. канд. хим. наук: спец. 02.00.05 «Электрохимия» / ИОНХ НАНУ. – Киев, 1994. – 20 с.
12. Tripathy A.K., Tien H.T. Dual electrolyte-semiconductor contact CdSe electrochemical photocell // J. Appl. Electrochem. – 1987. – V. 17. – P. 1100–1103.
13. Mikhailov S. Physics and Applications of Graphene – Experiments. – Croatia: InTech, 2011. – 540 p.
14. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. – Москва: Наука, 1983. – 312 с.
15. Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. Photoelectrochemical processes on nanostructured gallium arsenide in contact with electrolyte // Photoelectronics. Inter-universities scientific articles / Odessa I.I. Mechnikov National University Ministry of education and science of Ukraine. – Odessa: «Astroprint», 2008. – N 17. – P. 132–135.
16. Dare-Edwards M.P., Goodenough J.B., Hamnett A. et al. Sensitisation of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1980. – V. 70. – P. 285–298.
17. Grimes C.A., Mor G.K. TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications. – Springer US, 2009. – 358 p.
18. Kopidakis N., Benkstein K., J. van de Lagemaat, Frank A.J. Transport-limited recombination of photocarriers in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107, N 41. – P. 11307–11315.
19. Benkstein K.D., Kopidakis N., J. van de Lagemaat, Frank A.J. Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107, N 31. – P. 7759–7767.
20. Calzadilla O., Zapata-Torres M., Narvaez L. et al. Effect of annealing temperature on the crystalline quality of chemically deposited CdSe films // Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío. – 2002. – V. 14. – P. 35–37.
21. Williams G., Seger B., Kamat P.V. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide // ACS Nano. – 2008. – V. 2, N 7. – P. 1487–1491.
22. Lightcap I.V., Kosel T.H., Kamat P.V. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst materials. Storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide // Nano Letters. – 2010. – V. 10, N 2. – P. 577–583.
23. Kuzminskii E. V., Kolbasov G.Ya. Electrochemical systems for converting solar energy // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 1999. – V. 56, N 1. – P. 93–115.
24. Колбасов Г.Я., Щербакова Л.Г. Фотоэлектрохимические системы для получения и аккумуляции водорода // Фундаментальные проблемы водневой энергетики. – Київ: Видавництво «КІМ», 2010. – С. 77–91.
25. Волков С.В., Белоус А.Г., Колбасов Г.Я. и др. Новые ионпроводящие наноматериалы на основе оксидов переходных металлов для сенсорных и энергопреобразующих систем // Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине. – Киев: Академперіодика, 2014. – С. 651–656.

#### REFERENCES

1. Wang G., Shen X., Yao J., Park J. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon*. 2009. 47(8): 2049.
2. Xin Y., Liu J., Jie X., Liu W., Liu F., Yin Y., Gua J., Zou Z. Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts. *Electrochim. Acta*. 2012. 60: 354.

3. Shao Y., Zhang S., Wang C., Nie Z., Liu J., Wang Y., Lin Y. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. *J. Power Sources*. 2010. **195**(15): 4600.
4. Ng Yu.H., Iwase A., Bell N.J., Kudo A., Amal R. Semiconductor / reduced graphene oxide nanocomposites derived from photocatalytic reactions. *Catal. Today*. 2011. **164**(1): 353.
5. Lim P.S., Pandikumar A., Huang N.M., Lim H.N. Reduced graphene oxide–titania nanocomposite-modified photoanode for efficient dye-sensitized solar cells. *Int. J. Energy Res.* 2015. **39**(6): 812.
6. Xiang Z., Zhou X., Wan G., Zhang G., Cao D. Improving energy conversion efficiency of dye-sensitized solar cells by modifying TiO<sub>2</sub> photoanodes with nitrogen-reduced graphene oxide. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014. **2**(5): 1234.
7. Shcherbakova L.G., Kolbasov G.Ya. Solonin Yu.M., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. *Proc. VIth Int. Conf. scientifique et methodique* (October 11-18, 2012, Djerba, Tunisia). P. 230. [In Russian].
8. Macak J.M., Hildebrand H., Marten-Jahns U., Schmuki P. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Electroanal. Chem.* 2008. **621**(2): 254.
9. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. Kolbasov G.Ya. Reduced graphene oxide: a promising electrode material for oxygen electrodes. *J. Nanostruct. Chem.* 2013. **3**:49: 1.
10. Kolbasov G.Ya., Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. Synthesis of reduced graphene oxide from multiwalled carbon nanotubes and its electrocatalytic properties. *Ukr. Khim. Zhurnal.* 2014. **80**(7–8): 3. [In Russian].
11. Chernokoja T.S. Ph.D. (Chem.) Thesis. (Kyiv, 1994). [In Russian].
12. Tripathy A.K., Tien H.T. Dual electrolyte-semiconductor contact CdSe electrochemical photocell. *J. Appl. Electrochem.* 1987. **17**(5): 1100.
13. Mikhailov S. *Physics and Applications of Graphene – Experiments*. (Croatia: InTech, 2011).
14. Gurevich Yu.Ya., Pleskov Yu.V. *Semiconductors photoelectrochemistry*. (Moscow: Nauka, 1983). [In Russian].
15. Smyntyna V.A., Kotalova M.I., Mak V.T. (Eds.). *Photoelectronics. Inter-universities scientific articles*. N 17. (Odessa: Astroprint, 2008).
16. Dare-Edwards M.P., Goodenough J.B., Hamnett A., Seddon K.R., Wright R.D. Sensitisation of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1980. **70**: 285.
17. Grimes C.A., Mor G.K. *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*. (US: Springer, 2009).
18. Kopidakis N., Benkstein K., J. van de Lagemaat, Frank A.J. Transport-limited recombination of photocarriers in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells. *J. Phys. Chem. B.* 2003. **107**(41): 11307.
19. Benkstein K.D., Kopidakis N., J. van de Lagemaat, Frank A.J. Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells. *J. Phys. Chem. B.* 2003. **107**(31): 7759.
20. Calzadilla O., Zapata-Torres M., Narvaez L., Jiménez S., Rábago F. Effect of annealing temperature on the crystalline quality of chemically deposited CdSe films. *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío*. 2002. **14**: 35.
21. Williams G., Seger B., Kamat P.V. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano*. 2008. **2**(7): 1487.
22. Lightcap I.V., Kosel T.H., Kamat P.V. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide. *Nano Lett.* 2010. **10**(2): 577.
23. Kuzminskii E.V., Kolbasov G.Ya. Electrochemical systems for converting solar energy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 1999. **56**(2): 93.
24. Pokhodenko V.D., Skorokhod V.V., Solonin Yu.M. (Eds.). *Fundamental problems of hydrogen energy*. (Kyiv: KIM, 2010). [in Ukrainian].
25. Naumovets A.G. *Nanoscale systems and nanomaterials: research in Ukraine*. (Kyiv: Academperiodika, 2014). [In Russian].

Поступила 25.05.2015, принята 31.03.2016