

УДК 543.552:544.653

Electrochemical Properties of Bismuth Oxide Films on Titanium Formed by Plasma Electrolytic Oxidation

Antonina S. Lapina*, Galina I. Marinina,
Marina S. Vasilyeva, Nicolai B. Kondrikov,
Elena V. Schitovskaya, Alexander N. Fedorets,
Vladimir V. Korochentsev and Ivan S. Os'mushko
*School of Natural Sciences
Far Eastern Federal University
8 Suhanova Str., Vladivostok, 690950, Russia*

Received 21.06.2014, received in revised form 03.07.2014, accepted 29.08.2014

Bismuth oxide layers on a titanium are formed by a plasma electrolytic oxidation (PEO) method from electrolytes containing complex ions EDTA-Bi³⁺. Electrochemical characteristics – exchange currents, transport coefficients α and β , a and b coefficients in Tafel's equation are defined. For the obtained systems occurrence of an analytical signal at complexometric titration of salts of Fe (III) is established. The structural features of surface electrodes have been investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. Correlation between morphology, structure of a surface and electrochemical properties of samples is found.

Keywords: bismuth oxide, plasma electrolytic oxidation, metal oxide electrodes.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: lapina.as@dvfu.ru

Электрохимические свойства висмутосодержащих оксидных покрытий на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования

**А.С. Лапина, Г.И. Маринина,
М.С. Васильева, Н.Б. Кондриков, Е.В. Щитовская,
А.Н. Федорец, В.В. Короченцев, И.С. Осьмушко**

*Школа естественных наук
Дальневосточный федеральный университет
Россия, 690950, Владивосток, ул. Суханова, 8*

На поверхности титана методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) сформированы висмутосодержащие оксидные покрытия из электролитов, содержащих комплексные ионы ЭДТА- Bi^{3+} . Определены электрохимические характеристики – токи обмена, коэффициенты переноса α и β , коэффициенты a и b в уравнении Тафеля. Для полученных систем установлено возникновение аналитического сигнала при комплексонометрическом титровании солей железа (III). Рядом физических методов (сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсным анализом и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) изучены морфология и состав поверхности оксидных покрытий. Найдена корреляция между морфологией, составом поверхности и электрохимическими свойствами образцов.

Ключевые слова: оксид висмута, плазменно-электролитическое оксидирование, металлоксидные электроды.

Введение

Перспективными электродными материалами в теоретической и прикладной электрохимии, в том числе потенциометрии, являются металлоксидные полупроводниковые электроды. Удачное сочетание свойств полупроводников: высокая твердость, химическая устойчивость в агрессивных средах, особенности строения поверхности – все это открывает широкие возможности применения этих материалов [1, 2]. Поведение металлоксидного полупроводникового электрода определяется свойствами его оксидной пленки: химическим составом, электро- или ионной проводимостью, строением поверхности и другими факторами [3].

В связи с этим представляет интерес изучение электрохимических свойств металлоксидных электродов, полученных нанесением оксидов с заданными свойствами на различные основы. В частности, интересны пленки диоксида титана, который является полупроводником *n*-типа и характеризуется высокими величинами диэлектрической постоянной, коэффициентом преломления, химической устойчивостью в агрессивных средах. Пленки TiO_2 могут быть

получены методом магнетронного распыления [4], золь–гель процессами [5], осаждением металлорганических соединений из паровой (газовой) фазы (MOCVD) [6], химическим осаждением из паровой фазы (CVD) [7].

Другим важным полупроводниковым оксидом, который широко применяется в качестве сенсоров, оптических покрытий, фотоэлектрических элементов, электрохимических суперконденсаторов и др., является Bi_2O_3 , который характеризуется широкой запрещенной зоной, высокими диэлектрической проницаемостью и фотопроводимостью [8-10]. Известно, что оксидно-титановые пленочные электроды, легированные микроколичеством платинового металла, являются эффективными катализаторами многих электрохимических процессов [11, 12], а также электрохимическими сенсорами на различные типы реакций в потенциометрическом титровании [13].

В работе [14] показано, что гетероструктурные фотокаталитически активные материалы, содержащие оксид титана в модификации анатаз, легированные оксидом Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/\text{TiO}_2$, обладают большей фотокаталитической активностью по сравнению с оксидом титана.

Оксидные слои, имеющие разнообразный химический состав и хорошее сцепление с основой, могут быть получены на поверхности вентильных металлов, в том числе на титане, простым и одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [15-17]. ПЭО сопровождается включением в покрытия компонентов электролита и образованием при определенных режимах развитой (пористой, дефектной) поверхности, которая в ряде случаев может обладать высокими сорбционными и ионообменными свойствами. Авторы [18] выявили индикаторные свойства ПЭО-титановых образцов при потенциометрическом титровании. Таким образом, методом ПЭО могут быть сформированы гетероструктурные электродные системы, перспективные в использовании в качестве суперконденсаторов и индикаторных электродов.

Целью настоящей работы являлось исследование электрохимических и электроаналитических свойств металлоксидных Bi -содержащих электродов, сформированных методом ПЭО.

Материалы и методы

Электроды изготавливали из листового титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером 2,0x2,0x0,1 см. Для снятия поверхностного слоя металла и стандартизации поверхности образцы химически полировали в смеси концентрированных кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$ при 60-80 °С в течение 2-3 с.

Оксидные пленки на титане формировали методом ПЭО в 0,05 М $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,05 М ЭДТА- Na в гальваностатическом режиме ($i=0,1$ А/см²). Время оксидирования составляло 5 и 10 мин соответственно для образцов $\text{Ti}/\text{TiO}_2\cdot\text{Bi}_x\text{O}_y(5)$ и $\text{Ti}/\text{TiO}_2\cdot\text{Bi}_x\text{O}_y(10)$ по методике, описанной в [15]. Часть образцов, прокаленных при 500 °С в течение 4 ч, обозначены «*» – $\text{Ti}/\text{TiO}_2\cdot\text{Bi}_x\text{O}_y(5)^*$ и $\text{Ti}/\text{TiO}_2\cdot\text{Bi}_x\text{O}_y(10)^*$.

Электрохимические измерения проводили с применением потенциостата-гальваностата AUTOLAB/PGSTAT128N. Программное обеспечение NOVA, версия 1,5. В работе использовали типичную трехэлектродную ячейку для электрохимических исследований. Объем рабочего пространства ячейки составлял 100 мл. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод ЭВЛ-1-М-1. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, рабочими электродами – исследуемые ПЭО-слои на титане. Вольтамперные зависимости

получали в присутствии обратимой системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в фоновом электролите 0,1 М Na_2SO_4 и отдельно в 0,1 М $NaOH$. Площадь рабочей поверхности составляла 0,5x0,5 см² (для ПЭО-электродов).

Потенциометрические измерения проводили в отсутствие внешней поляризации в условиях потенциометрического титрования с одним индикаторным электродом. Конечную точку титрования находили по скачку потенциала, отвечающему моменту завершения химической реакции.

Для определения морфологии и элементного состава поверхности пленок применяли метод растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss ULTRA Plus (СЭМ) и метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Рентгенофотоэлектронные спектры (метод РФЭС) измерены на вакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы «Omicron» (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм); в качестве источника – рентгеновская пушка с магниевым анодом (линия MgK_{α} 1253,6 эВ). Обзорный спектр, включающий все характеристические линии, записывали при энергии пропускания анализатора 50 эВ, участки спектров характеристических уровней атомов O1s, C1s, Bi4f – при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Аппаратная функция спектрометра в режиме записи линий характеристических уровней атомов, определенная по контуру линии $Ag3d_{5/2}$, имела ширину на полувысоте 1,2 эВ. Давление в камере при проведении эксперимента составляло 2×10^{-9} мБар. Обработку спектров проводили по стандартным процедурам с использованием программы CASA XPS. Травление поверхности проводилось пучком ионов Ar^+ (при напряжении 3кВ) в пяти точках в течение 3 мин в каждой точке, что гарантировало травление всей рабочей поверхности. Глубина травления составила не менее 5 нм.

Результаты и обсуждение

Полученные при скорости развертки 0,001 В/с вольтамперограммы в присутствии обратимой системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в фоновом электролите 0,1 М Na_2SO_4 обработаны и представлены в координатах уравнения Тафеля $\eta = a \pm b \lg i$ (табл. 1).

Анализ кривых в координатах уравнения Тафеля позволяет оценить величину тока обмена (табл. 1). Плотность тока обмена находили по точке пересечения ($E=0$) при $\lg i_k = \lg i_a = \lg i_o$, разделив i_o/S (S – поверхность). Величина плотности тока обмена i_o указывает на степень обратимости электрохимической реакции (чем больше i_o , тем более обратимой является данная реакция, и наоборот). Анализ полученных данных показывает, что для всех исследуемых ПЭО-электродов, в том числе после тепловой обработки, при равновесном потенциале интенсивность переноса заряда в приэлектродном пространстве практически одинакова, о чем свидетельствуют величины токов обмена (табл. 1).

Кинетическими параметрами стадии переноса заряда являются коэффициенты переноса α и β , показывающие интенсивность катодного и анодного процессов соответственно (табл. 1). Коэффициент α определен по тангенсу угла наклона катодной кривой:

$$\alpha = 2,3 R T / z F \operatorname{tg} Q_{\text{кат}}$$

Коэффициент β определен по тангенсу угла наклона анодной кривой и показывает интенсивность анодного процесса:

Таблица 1. Величины токов обмена и коэффициентов α и β исследуемых электродов при скорости развертки потенциала 0,001 В/с

| Электрод | Ток обмена i_0 , А/см ² | α | β |
|--|--------------------------------------|----------|---------|
| Ti/TiO ₂ | 8,75·10 ⁻⁸ | 1,05 | 0,18 |
| Ti/TiO ₂ Bi _x O _y (5) | 2,00·10 ⁻⁸ | 2,74 | 0,09 |
| Ti/TiO ₂ Bi _x O _y (5)* | 1,42·10 ⁻⁸ | 1,01 | 0,27 |
| Ti/TiO ₂ Bi _x O _y (10) | 2,25·10 ⁻⁸ | 1,59 | 0,18 |
| Ti/TiO ₂ Bi _x O _y (10)* | 2,00·10 ⁻⁸ | 1,00 | 0,26 |

*Для расчетов использовалась величина видимой поверхности.

Таблица 2. Величины коэффициентов a и b в уравнении Тафеля для исследуемых электродов

| Электрод | « a », мВ | « b », мВ |
|--|-------------|-------------|
| Ti/TiO ₂ | 555 | 50 |
| Ti/TiO ₂ Bi _x O _y (5) | 154 | 21 |
| Ti/TiO ₂ Bi _x O _y (5)* | 534 | 58 |
| Ti/TiO ₂ Bi _x O _y (10) | 80 | 36 |
| Ti/TiO ₂ Bi _x O _y (10)* | 527 | 58 |

$$\beta = 2,3 R T / z F \operatorname{tg} Q_{\text{анод}}$$

В расчетах коэффициентов α и β , z (число электронов) принималось равным 1.

Теоретически при $\alpha = \beta = 0,5$ процесс считается идеально обратимым. Для оксидно-титанового электрода, не содержащего в своей структуре соединения висмута, α заметно выше β , и можно сделать вывод о преобладании катодного процесса над анодным. Подобная зависимость наблюдается у всех изученных ПЭО-электродов. Возможно, что основной вклад в процесс потенциалообразования при поляризации в присутствии обратимой системы вносит оксид титана, входящий в состав ПЭО-покрытий. После прокаливания коэффициент α у ПЭО-образцов уменьшается, а β , в свою очередь, возрастает. Можно предположить, что после термообработки при определенных режимах появляются активные участки, способствующие протеканию анодного процесса. Следует отметить, что сумма коэффициентов больше 1, что, вероятно, обусловлено полупроводниковыми свойствами изученных ПЭО-покрытий.

Были рассчитаны и коэффициенты a и b в уравнении Тафеля для катодной поляризации исследуемых электродов (табл. 2). Согласно литературным данным [19], величина a существенно зависит от материала электрода. Помимо материала электрода на величину a влияет состояние его поверхности. Константа a уменьшается при развитии поверхности и при освобождении ее от поверхностных оксидов. Величина b является характеристикой самого электрохимического процесса.

Для модифицированных висмутом ПЭО-образцов коэффициенты a и b ниже (табл. 2) по сравнению с немодифицированным, что говорит о снижении перенапряжения реакции выделения водорода за счет появления проводящих частиц в толще оксидной пленки. При

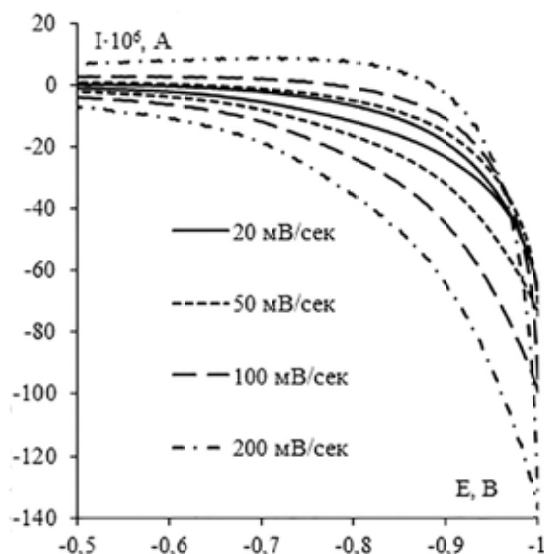


Рис. 1. Циклические вольтамперные зависимости $\text{Ti}/\text{TiO}_2, \text{VixO}_y(5)$ при различных скоростях развертки

высокоразвитой поверхности коэффициент a должен значительно уменьшаться, но влияние на перенапряжение оксидной пленки столь высоко, что она полностью нивелирует влияние развитости поверхности. Дополнительная термообработка, как правило, приводит к изменению в составе поверхностных слоев, что в случае висмутосодержащих ПЭО-образцов скажется на возрастании коэффициентов a и b в уравнении Тафеля и, следовательно, перенапряжения.

Влияние скорости развертки потенциала на электрохимическое поведение висмутосодержащих оксидных слоев на титане изучалось в 0,1 М NaOH в диапазоне напряжений от 0 до 1000 мВ при скоростях развертки потенциала от 20 до 200 мВ/с. Условия эксперимента были подобраны на основании литературных данных [9]. На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы для электрода $\text{Ti}/\text{TiO}_2, \text{VixO}_y(5)$.

Как видно из рис. 1, значение тока медленно возрастает с увеличением скорости развертки потенциала. При максимальном значении тока с увеличением скорости развертки величина тока возрастает прямо пропорционально скорости развертки потенциала и приближается к линейной, и это свидетельствует, что основная лимитирующая стадия потенциалообразования – перенос зарядов в области ДЭС.

Исследуемые ПЭО-образцы также изучали при отсутствии поляризации в условиях потенциометрического титрования Fe(III) комплексоном III в качестве индикаторных электродов (рис. 2).

Согласно данным рис. 2, при комплексонометрическом титровании железа (III) все изучаемые электроды генерируют аналитический сигнал в конечной точке титрования (к.т.). Можно отметить, что образец, сформированный в течение 10 мин и подвергнутый термообработке (кривая 5), дает наибольший скачок потенциала по сравнению с другими исследуемыми ПЭО-электродами. Следует подчеркнуть, что после прокаливании величина скачка потенциала возрастает у образцов, сформированных как в течение 5 мин, так и в течение 10 мин.

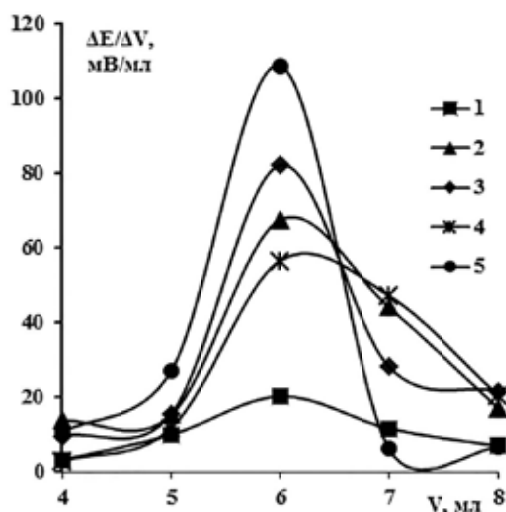


Рис. 2. Дифференциальные кривые титрования Fe(III) ЭДТА-Na с Ti/TiO₂ – 1, Ti/TiO₂Bi_xO_y(5) – 2, Ti/TiO₂Bi_xO_y(5)* – 3, Ti/TiO₂Bi_xO_y(10) – 4, Ti/TiO₂Bi_xO_y(10)* – 5

На основании анализа полученных данных можно предположить, что для ПЭО-электродов способ приготовления значительно влияет на скачок потенциала в к.т.т.. Согласно литературным данным [18], механизм потенциалообразования, очевидно, смешанный и обусловлен как адсорбцией, так и электронным обменом.

Известно, что состояние поверхности твердых электродов является одним из факторов, влияющих на характеристики электродных процессов и, соответственно, на параметры аналитических сигналов. Методом растровой электронной микроскопии была изучена морфология поверхности (рис. 3).

Большая часть поверхности образца Ti/TiO₂Bi_xO_y(5) имеет однородную структуру, также на образце имеются неоднородные образования (рис. 3а). Микроанализ показал наличие в среднем около (1,32±0,03) ат.% висмута (рис. 3б), в некоторых точках содержание висмута достигает (8,53±0,08) ат.% (рис. 3в). Подобную структуру имеет Ti/TiO₂Bi_xO_y(10). Микроанализ показал наличие в нем около (1,26±0,02) ат.% висмута. Также на образце имеются неоднородные образования с высоким содержанием висмута (15,87±0,10) ат.%. Из этого следует, что в среднем по поверхности с увеличением времени формирования ПЭО-слоев концентрация висмута не изменяется, за исключением отдельных областей, где возрастает содержание Bi в покрытии с увеличением времени его формирования.

Методом РФЭС (табл. 3) было установлено, что вблизи поверхности висмут в основном находится в окисленной форме (ox), после снятия поверхностного слоя превалирует металлический висмут, при этом после тепловой обработки его содержание увеличивается. В образце Ti/TiO₂Bi_xO_y(5) (рис. 4) на поверхности (до травления) отношение основного состояния к окисленному составляет 1:5,5. После снятия поверхностного слоя (рис. 4б) основное состояние (157,19 эВ) превалирует над окисленным (159,19 эВ) состоянием (отношение 1,3:1). В Ti/TiO₂Bi_xO_y(5)* окисленное состояние в объеме соединения увеличивается в сравнении с образцом Ti/TiO₂Bi_xO_y(5). На поверхности образца после термической обработки (нетрав-

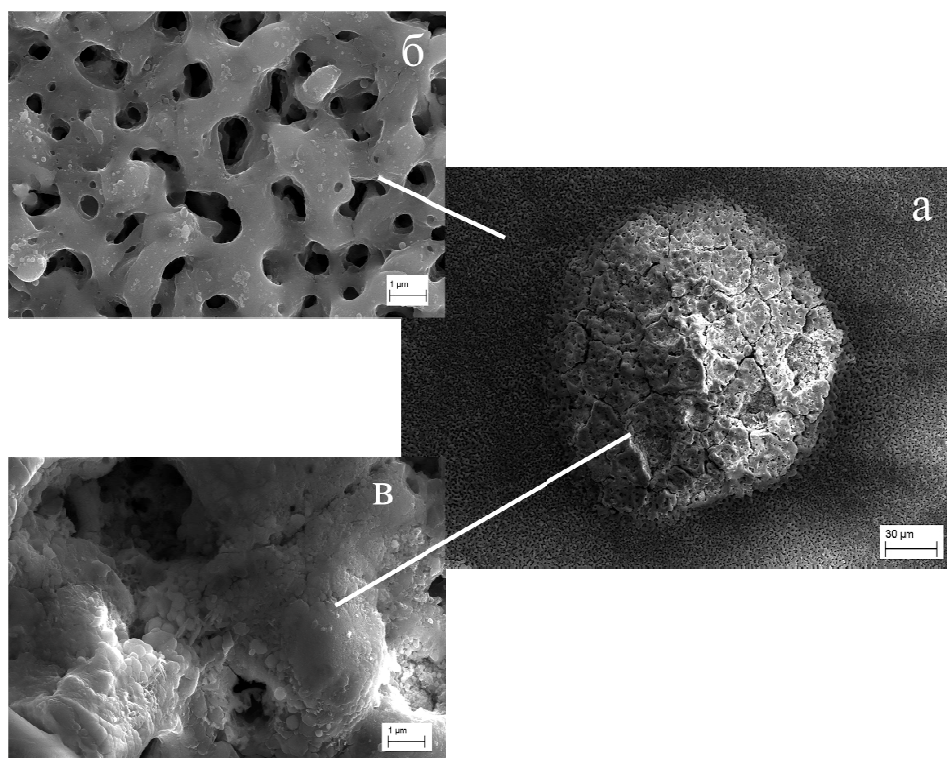
Рис. 3. СЭМ-изображения различных участков поверхности Ti/TiO₂,Bi_xO_y(5)

Таблица 3. РФЭС элементный анализ

| Отнесение/ К (σ,λ) % | Ti/TiO ₂ ,Bi _x O _y (5) | | Ti/TiO ₂ ,Bi _x O _y (5)* | | Ti/TiO ₂ ,Bi _x O _y (10) | | Ti/TiO ₂ ,Bi _x O _y (10)* | |
|----------------------|---|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|---|-----------------|
| | До травления | После травления | До травления | После травления | До травления | После травления | До травления | После травления |
| Ti2p3/2(ox) | 6,38 | 8,10 | 6,25 | 8,83 | 5,64 | 10,96 | 8,24 | 12,91 |
| Ti2p3/2 | 0,00 | 2,84 | 0,00 | 1,99 | 0,00 | 4,76 | 0,00 | 3,18 |
| Bi4f7/2(ox) | 0,33 | 0,36 | 0,51 | 0,51 | 1,73 | 1,49 | 1,81 | 1,23 |
| Bi4f7/2 | 0,00 | 0,27 | 0,00 | 0,66 | 0,00 | 0,87 | 0,00 | 1,31 |
| O1s(M) | 12,16 | 22,08 | 11,88 | 22,01 | 25,14 | 37,60 | 19,31 | 36,67 |
| C1s | 45,85 | 50,80 | 35,44 | 43,56 | 29,62 | 30,28 | 33,30 | 26,41 |

ленная поверхность) наблюдается только одно состояние – окисленное (рис. 5). Отношение основного состояния (157,02 эВ) к окисленному (159,06 эВ) составляет 1:1,44. Подобная зависимость наблюдается и для образцов, сформированных в течение 10 мин. В то же время из табл. 3 видно, что в глубине образцов (после травления) Ti/TiO₂,Bi_xO_y(5)* и Ti/TiO₂,Bi_xO_y(10)* происходит возрастание окисленной формы титана и уменьшение основной, тем самым, возможно, приближая некоторые электрохимические свойства модифицированных образцов к немодифицированному Ti/TiO₂ (табл. 2).

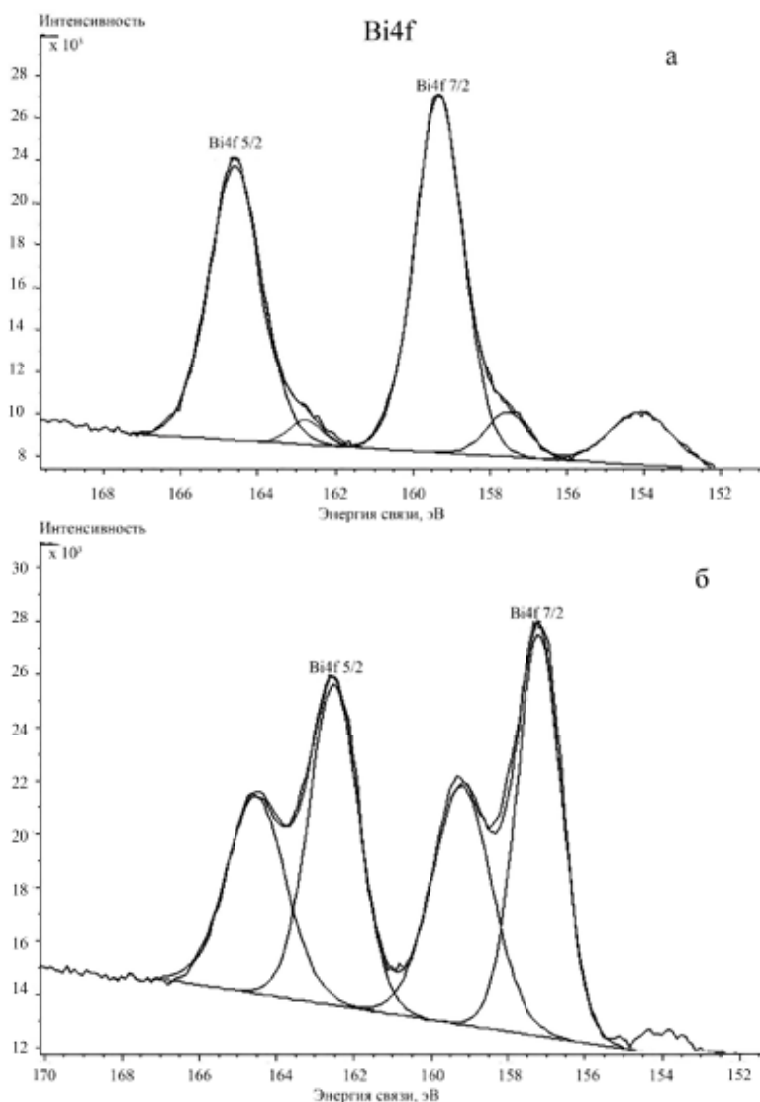


Рис. 4. РФЭС спектр Bi4f поверхности Ti/TiO₂,Bi₂O₃(5): а – поверхностный слой; б – после травления

Таким образом, на основании данных РФЭС и СЭМ можно сделать заключение о том, что поверхность модифицированных электродов после тепловой обработки претерпевает изменения, а это, в свою очередь, приводит к увеличению перенапряжения, в частности, выраженного возрастанием коэффициентов a и b . Повышение концентрации неокисленного висмута в ПЭО-образцах в ряде случаев может привести к улучшению их электроаналитических свойств в виде увеличения скачка потенциала при потенциометрическом титровании.

Заключение

Методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) сформированы висмутосодержащие оксидные покрытия на титане. Определены электрохимические характеристики:

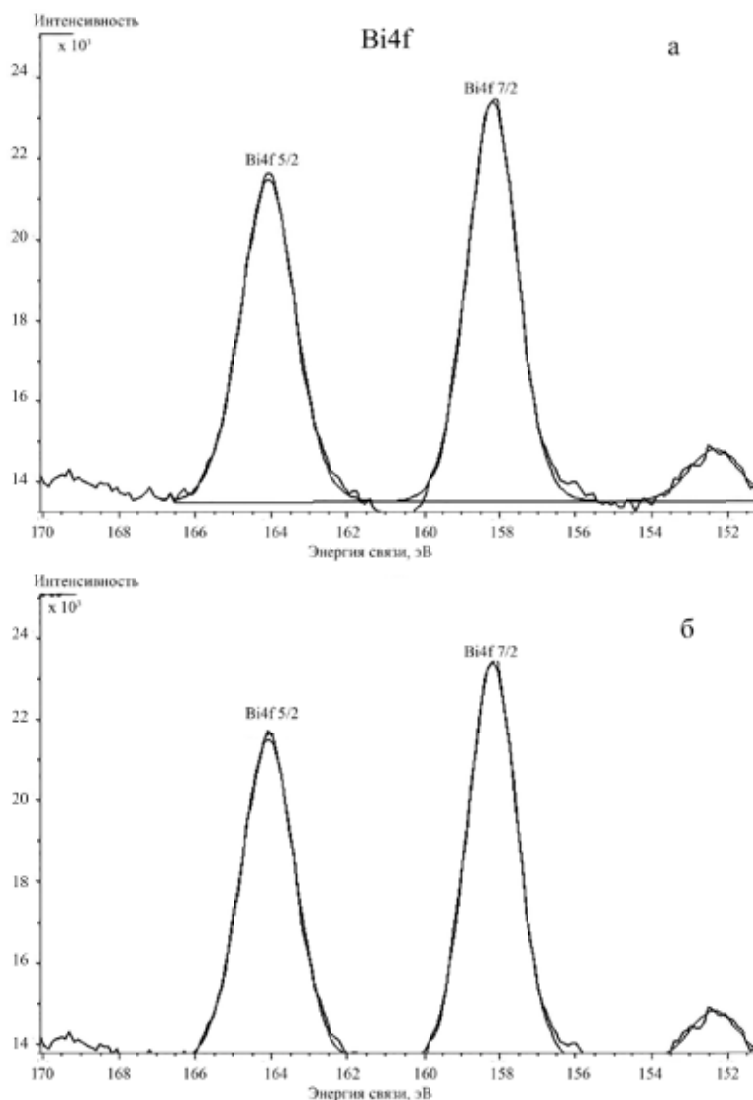


Рис. 5. РФЭС-спектр Bi4f поверхности Ti/TiO₂,VixOy(5)*: а – поверхностный слой; б – после травления

токи обмена, коэффициенты переноса α и β для обратимой электрохимической системы, коэффициенты a и b в уравнении Тафеля. Изучено влияние скорости развертки потенциала при снятии циклических вольтамперограмм, позволяющее судить об основной лимитирующей стадии процесса потенциалообразования на оксидных покрытиях. На примере потенциометрической комплексонометрии показано возникновение аналитического сигнала на исследуемых электродах при титровании солей Fe (III). Методами СЭМ и РФЭС изучена морфология и состав поверхности оксидных покрытий.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Научный фонд ДВФУ». Грант 12-03-13003-13 и ГЗ Министерства образования и науки РФ № 179.

Список литературы

1. Burakhta V. A., Khasainova L. I. Semiconductor Electrodes for Potentiometric Titration // *J. Anal. Chem.* 2001. Vol. 56. № 6. P. 560-563.
2. Кимстач В.А. Металлические электроды с модифицированной поверхностью в осадительном и комплексонометрическом титровании: автореф. ... д-ра хим. наук. Ростов-на-Дону, 1986. 428 с. [Kimstach V.A., Metal electrods with modified surface in precipitating and chelatometricaltitration: Abstract of dissertation on the competition doctors degree of chemistry. Rostov-on-Don. 1986, 428. (In Russ.)]
3. Ghalwa N.A., Hamada M., Abu-shawish H. Metal. Using of $Ti/Co_3O_4/PbO_2/(SnO_2 + Sb_2O_3)$ modified electrode as indicator electrode in potentiometric and conductometric titration in aqueous solution // *J. Electroanal. Chem.* 2012. Vol. 664. P. 7-13.
4. Acosta D.R., Martнnez A., MagañaC.R. et al. Electron and Atomic Force Microscopy studies of photocatalytic titanium dioxide thin films deposited by DC magnetron sputtering // *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 490. P. 112–117.
5. Kaliwoh N., Zhang J.Y., Boyd I.W. Titanium dioxide films prepared by photo-induced sol-gel processing using 172 nm excimer lamps // *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 125. № 1-3. P. 424–427.
6. Leistner T., Lehmbacherb K., HärterbP. et al. MOCVD of titanium dioxide on the basis of new precursors // *J. Non-Cryst. Solids.* 2002. Vol. 303. № 1. P. 64–68.
7. Bessergenev V.G., Pereira R.J.F., Mateus M.C. et al. Study of physical and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films prepared from complex precursors by chemical vapour deposition // *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 503. № 1-2. P. 29.
8. Gujar T.P., Shinde V.R., Lokhande C.D. et al. Bismuth oxide thin films prepared by chemical bath deposition (CBD) method: annealing effect // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 250. № 1-4. P. 161–167.
9. Gujar T.P., Shinde V.R., Lokhande C.D. et al. Electrosynthesis of Bi_2O_3 thin films and their use in electrochemical supercapacitors // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 161. P. 1479–1485.
10. Hu C.C., Tsou T.W. Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition // *Electrochem. Commun.* 2002. Vol. 4. № 2. P. 105–109.
11. Коровин Н.В., Касаткин Э.В. Электрокатализаторы электрохимических устройств // *Электрохимия.* 1993. Т.29. №4. С.448-460. [Korovin N.V., Kasatkin E.V., electro catalysts of Electro chemical devices // *Electrochem.* 1993. 29(4), 448-460. (In Russ.)].
12. Влияние способа получения катализатора $Pt_{мет}/Ti$ на некоторые свойства активной фазы / Д.В. Малевич [др.] // *Журн. прикл. химии.* 1997. Т.70, №8. С. 1330 – 1333. [Malevich and other. Influence of preparation method of $Pt_{мет}/Ti$ catalyst on some properties of active phase // *J. Appl. Chem.* 1997. 70(8), 1330-1333. (In Russ.)]
13. Marinina G.I., Vasilyeva M.S., Lapina A.S. Electroanalytical properties of metal–oxide electrodes formed by plasma electrolytic oxidation // *J. Electroanal. Chem.* 2013. V. 689 P. 262–268.
14. Hou J., Yang C., Wang Z. et al. Bi_2O_3 quantum dots decorated anatase TiO_2 nanocrystals with exposed {0 0 1} facets on graphene sheets for enhanced visible-light photocatalytic performance // *Appl. Catal., B: Environmental.* 2013. Vol. 129. P. 333–341.
15. Фазовый состав микродуговых покрытий на титане в боратном электролите / М.С. Васильева и [др.] // *Журн. прикл. химии.* 2002. Т. 75. № 4. С. 583-586. [Vasil'eva M.S. and other.

- The phase composition of micro arc covering on titanium in borate electrolyte // J. Appl. Chem. 2002. 75(4), 583-586. (In Russ.)]
16. McAller J.F., Peter L.M. Instability of Anodic Oxide Films on Titanium // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 6. P. 1252 – 1260.
 17. Yahalom J., Zahavi J. Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti // Electrochim. Acta. 1970. V. 15. № 9. P. 1429 – 1435.
 18. Электроаналитические свойства некоторых пленочных оксидных электродов / Г.И. Маринина и [др.] // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, № 9. С. 975-979. [Marinina G.I. et al. Electroanalytical properties of some film oxide electrodes // J. Anal. Chem. 1996. 51(9), 975-979. (In Russ.)]
 19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия // Учебник для вузов. М.: Химия, КолосС, 2006. 672 с. [Electrochemistry Handbook. / Damaskin B.B., Petrii O.A., Cirlina G.A. 2006. Chemistry. KoloS. 672. (In Russ.)]