

Г.Т.Айткенова¹, Д.А.Афанасьев¹, Н.Х.Ибраев¹, Е.Хуанбай²¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;²Карагандинский государственный технический университет
(E-mail: niazibraev@mail.ru)

Получение и исследование структурных свойств пленок анодированного титана

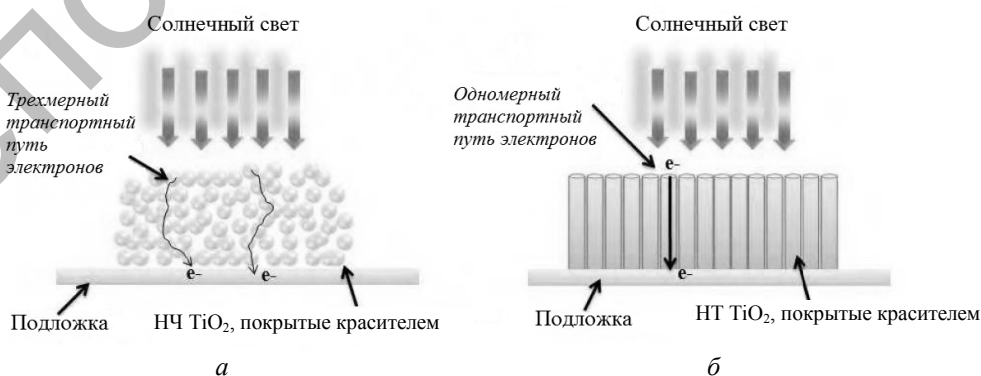
В статье рассмотрена отработанная методика получения нанопористых пленок оксида титана методом электрохимического анодирования в электролите на основе фторида аммония и этиленгликоля. Отмечено, что рассеяние рентгеновского излучения свидетельствует об образовании диоксида титана и показывает наличие как анатазной, так и рутильной фаз TiO_2 . При помощи электронно-микроскопических измерений определена микроструктура поверхности анодированной пленки. Установлены диаметр пор и межпоровое расстояние, которые зависят от напряжения анодирования. Показано, что с ростом напряжения происходит уменьшение размеров пор и межпорового расстояния. Сравнение результатов аналитических расчетов с электронно-микроскопическими измерениями показало более низкое экспериментальное значение толщины пленки, по сравнению с расчетным значением. Проведено сравнение численного расчета удельной поверхности с результатами эксперимента.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, диоксид титана, микроструктура, удельная поверхность.

Введение

В последние годы возрос интерес к тонкопленочным наноструктурным фотоанодам [1–3]. Применение тонкопленочных фотоэлектродов с нанопористой структурой перспективно для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии.

Фотофизические, фотохимические и электрические свойства этих наноматериалов сильно зависят от геометрических и структурных свойств этих материалов. Поэтому невозможно практическое применение этих наноматериалов без определения влияния условий изготовления этих материалов на их геометрические и структурные свойства. Особенно ярко это влияние проявляется в зависимости электронного транспорта от структурных свойств пористых пленок диоксида титана. Так, например, в пленках, сформированных из наночастиц TiO_2 (рис. 1а), будет наблюдаться трехмерный транспорт свободных электронов. Для пленок на основе нанотрубок будет происходить одномерный транспорт свободных электронов (рис. 1б). При прочих равных условиях для солнечных ячеек на основе трубок TiO_2 будет наблюдаться большая вероятность достижения электронов собирающего электрода, а это должно приводить к росту КПД (коэффициент полезного действия) солнечных ячеек на основе этих пленок.



а — трехмерный транспорт свободных электронов в пористой полупроводниковой пленке на основе наночастиц TiO_2 ; б — одномерный транспорт свободных электронов в пористой полупроводниковой пленке на основе нанотрубок TiO_2

Рисунок 1. Схематическое представление движения электронов в пористых пленках TiO_2 , сенсбилизированных красителем [4]

Диоксид титана используется в качестве материала для фотокаталитической стерилизации в медицинской и пищевой промышленности, а также для решения экологических проблем [5]. Сочетание обработки окисью титана с ультрафиолетовым облучением предлагается в качестве одной из лучших дезинфекционных технологий, поскольку при этом, в отличие от других дезинфекционных технологий, не образуется опасных (канцерогенных, мутагенных, плохо пахнущих) соединений.

TiO₂ обычно существует в виде трех кристаллических структур: рутил, брукит и анатаз. Наиболее стабильной фазой является брукит, к тому же его очень трудно получить. Вероятно, по этой причине брукит редко используется в фотокаталитических исследованиях. Большинство фотокаталитических исследований проведено для чистого анатаза, чистого рутила или для смеси этих двух фаз [6]. Часто наиболее фотокаталитичной фазой считают анатаз [7–11]. Однако смесь анатаза с рутилом проявляет лучшие фотокаталитические свойства для большего числа органических соединений [12, 13].

Преимущество электрохимического метода получения пористых пленок TiO₂ над другими методами заключается в возможности управления геометрическими размерами пористой пленки при варьировании условий анодирования. К таким параметрам относят следующие: длительность анодирования, величина напряжения анодирования, температура, шероховатость титановой фольги, состав электролита. Кроме указанных параметров, на процесс формирования пористой пленки TiO₂ влияют содержание воды в электролите, pH электролита, его вязкость и проводимость.

В данной работе показаны результаты синтеза пористого анодированного титана и исследования влияния условий анодирования на структурные свойства полученных образцов.

Подготовка образцов и методика эксперимента

В качестве материала, для которого производился процесс анодирования, были использованы титановая фольга и пластины толщиной 60 мкм, размером 3×3 см. Анализ элементного состава пластин показал отсутствие каких-либо примесей. Перед проведением процесса анодирования производилась химическая полировка поверхности титановых пластин. После проведения электрохимической полировки образцы тщательно промывались в дистиллированной воде и высушивались. Анодирование пленок пористого оксида титана проводилось при низкой температуре.

В электролитической ячейке титан служит анодом (положительно заряженный электрод), катодом (отрицательно заряженный электрод) — платиновая пластина. Электролит ванны выбирался с условием, чтобы он не растворял оксид или растворял его незначительно. В процессе анодирования напряжение поддерживалось постоянным (потенциостатический режим анодирования). В процессе анодирования производилась регистрация токовых характеристик. После анодированные пленки промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре T = 120 °C.

Рентгеноструктурный анализ пленок анодированного титана производился при помощи рентгеновского дифрактометра общего назначения ДРОН-7.

В микроструктурных исследованиях анодированных пленок использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM-5910, работающий в режиме вторичной электронной эмиссии (SEI) с разрешающей способностью в высоком вакууме 3 нм. Микроанализ количественного элементного состава пленок контролировался энергодисперсионным методом с помощью рентгеновского спектрометра с энергетической и волновой дисперсией типа JXA-8200, встроенного в СЭМ. Энергия электронов зонда составляет 20 кэВ, ток зонда равен 0,1 нА, продолжительность измерения 50 с. Рабочее расстояние 10 мм. Все пленки были подвержены контролю элементного состава. Количественный микроанализ химического элементного состава исследуемых пленок был проведен по специальной программе PHI-RHO-Z путем математической обработки энергодисперсионных спектров с помощью компьютера, входящего в комплект СЭМ.

Для измерения удельной поверхности пористых анодированных пленок использованы образцы, полученные при анодировании в течение 48 ч. После отделения оксидная пленка взвешивалась и измерялась удельная поверхность образца.

Измерительный комплекс состоит из прибора «Sorbi MS», комплекса подготовки образцов «SorbiPrep», персонального компьютера. Для работы была использована смесь газов азота и гелия со степенью чистоты не ниже 99,9 % (рис. 2). Для измерения удельной поверхности пленок анодированного титана был использован метод БЭТ (метод Брунауэра, Эммета, Тейлора).

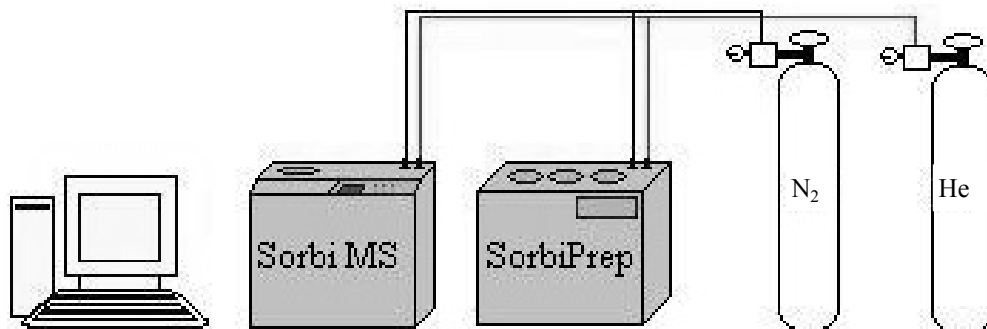


Рисунок 2. Вид измерительной установки для измерения удельной поверхности

Результаты и их обсуждение

Процесс анодирования металлов хорошо изучен в связи с широким практическим применением получаемых при анодировании покрытий. Данные покрытия используются в мало изнашиваемых частях механических систем в качестве электродов и материалов, используемых в агрессивных средах. Анодирование может проводиться как в растворах кислот, так и в растворах щелочей [14]. Однако при применении этих растворов сложно получить пористую структуру оксида титана. Для получения нанотрубок титана наиболее распространенным является использование фторсодержащих растворов. К таким относятся растворы плавиковой кислоты [15] или аммония фторида [16].

Во время анодирования температура должна быть ниже комнатной, чтобы избежать растворения формирующегося оксида кислотным электролитом. Еще одной причиной для поддержания минимально возможной температуры является исключение локального нагревания дна пор во время процесса анодирования. Локальный нагрев приводит к возникновению неомогенного электрического поля, которое, в свою очередь, приводит к локальному пробое оксидной пленки. При слишком низкой температуре электролит может замерзнуть, в этих условиях процесс анодирования останавливается.

Важным этапом контроля процесса анодирования является измерение плотности тока. Величина тока позволяет оценивать скорость протекания реакции и толщину оксидного слоя. Характер изменения тока показывает стадию образования оксидной пленки. Как известно, процесс образования пористой пленки оксида металла можно разделить на 3 этапа (рис. 3).

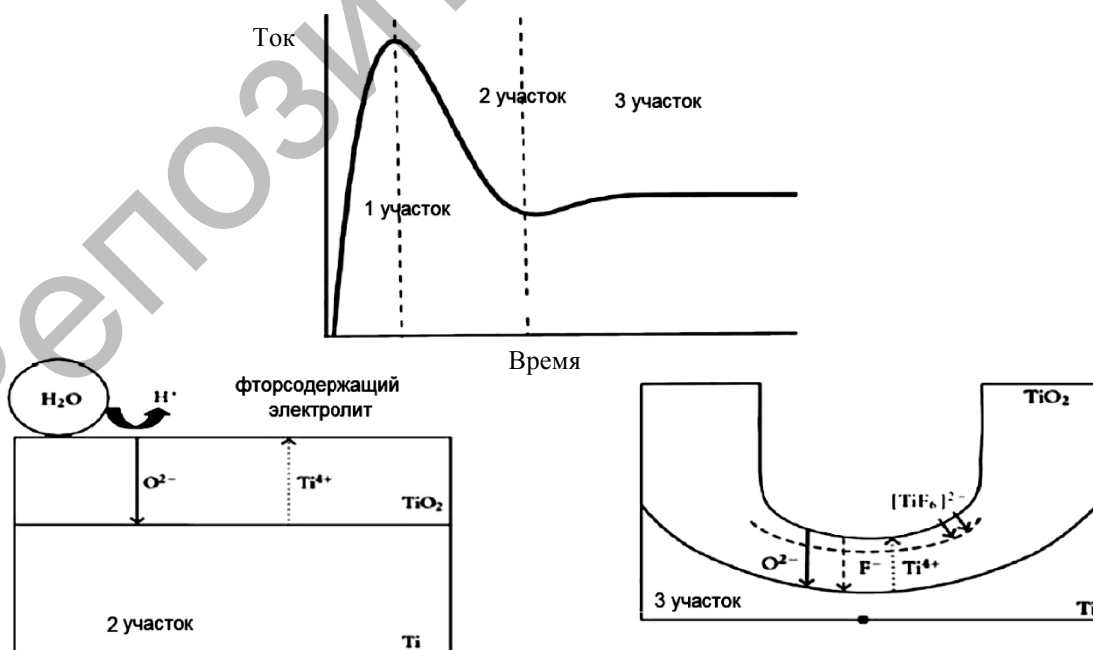


Рисунок 3. Этапы формирования пористой пленки оксида титана

Первый этап начинается после включения питания. Происходит резкое увеличение плотности протекающего тока, обусловленное наличием тонкой оксидной пленки на поверхности металла. На данном этапе происходит увеличение толщины оксидного слоя. Затем ток достигает максимума величины и начинает уменьшаться. Уменьшение величины тока происходит в связи с ростом величины оксидного слоя.

На втором этапе происходит переход величины плотности тока через минимум его значения с последующим ростом тока. Формируется пористая структура анодированного титана с последующим ростом глубины пор.

На третьем этапе идет медленный рост плотности тока. Это происходит в связи с достижением предельной толщины слоя пористого оксида титана и растравливанием верхних слоев пор.

На рисунке 4 показана зависимость плотности тока от времени анодирования. Токковые характеристики, полученные при разных напряжениях анодирования, имеют одинаковую динамику изменения плотности тока в зависимости от времени. Первоначально идет рост плотности тока. После достижения максимума происходит резкое падение величины плотности тока, а затем более плавное уменьшение плотности тока.

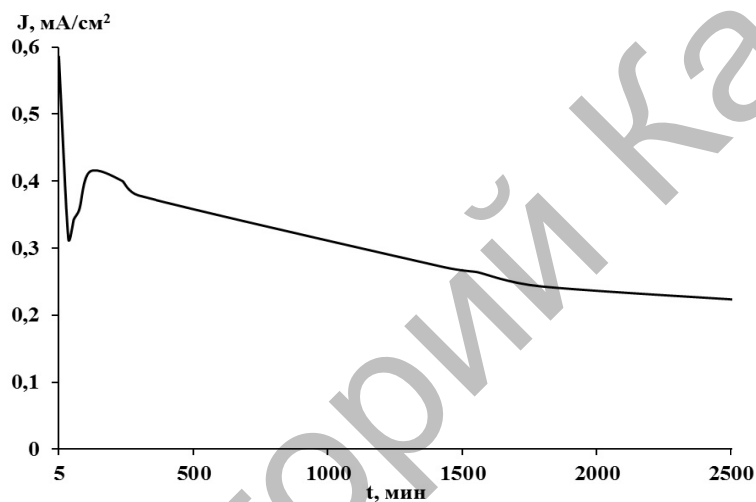


Рисунок 4. Зависимость плотности тока от времени анодирования (длительность анодирования 48 ч)

Рентгенограмма пленки анодированного титана представлена на рисунке 5. Угловая зависимость рассеяния рентгеновского излучения свидетельствует об образовании диоксида титана и показывает наличие как анатазной, так и рутильной фаз TiO_2 .

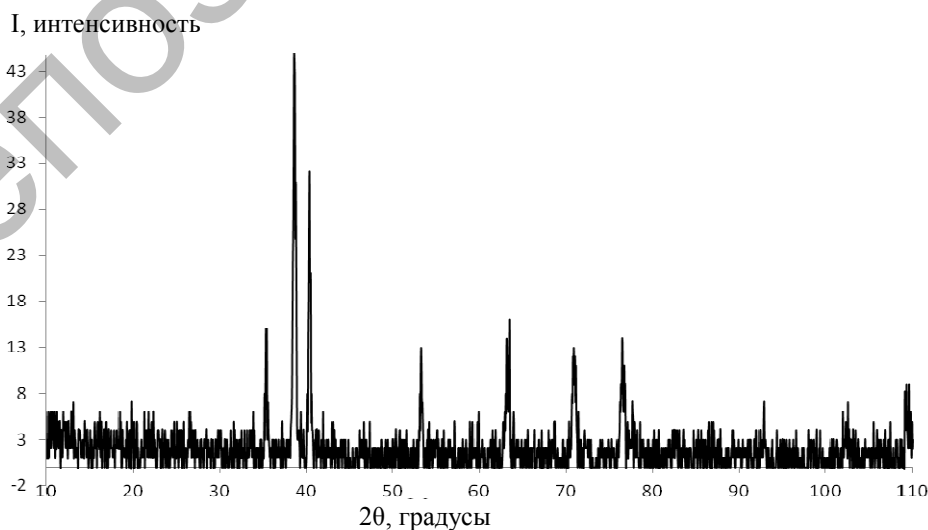


Рисунок 5. Данные рентгенофазного анализа пленок анодированного титана

Микроструктура пленок оксида титана, полученных при анодировании в этиленгликоле с 0,25 % аммонием фторида, приведена на рисунке 6. Изучение элементного состава пленки показало присутствие атомов титана и кислорода, что свидетельствует об образовании на поверхности пленки диоксида титана (рис. 6). Незначительное присутствие углерода на снимке свидетельствует о наличии органических соединений на поверхности титана. Из рисунка 6 видно, что при разных напряжениях анодирования пленки происходит формирование пористой пленки диоксида титана с разным размером пор и расстоянием между ними. При напряжении 40 В диаметр пор составляет $d = 180$ нм. Расстояние между порами $l = 380$ нм. На микроструктуре пленки, анодированной при напряжении 80 В, диаметр пор составляет $d = 110$ нм. Расстояние между порами $l = 250$ нм. С ростом напряжения происходит уменьшение размеров пор и межпорового расстояния.

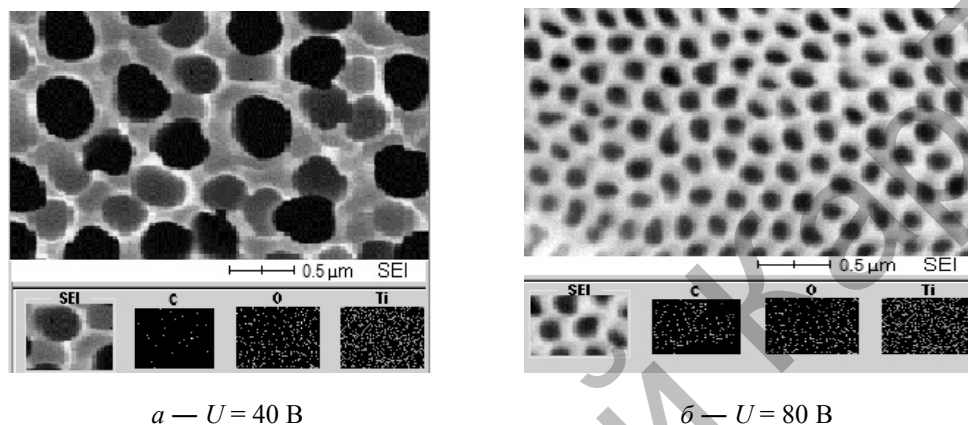


Рисунок 6. Микроструктура пленки анодированного титана в растворе этиленгликоль-аммоний фторид при разных напряжениях анодирования

Протекание электрического тока в электролитической ячейке приводит к формированию и росту оксидной пленки на поверхности титана. Знание величины заряда, использованного в процессе анодирования, позволяет рассчитать количество образующегося диоксида титана. Заряд определялся из токовой характеристики (рис. 3) путем интегрирования токовой кривой по времени.

Для расчета толщины оксидной пленки был использован закон Фарадея в виде

$$h = \eta \frac{3M_{\text{TiO}_2} Q}{4C_{\text{TiO}_2} F}, \quad (1)$$

где η — выход по току; M_{TiO_2} и C_{TiO_2} — молекулярная масса и плотность диоксида TiO_2 ; $F = 96500$ Кл/моль.

Коэффициент $z = 4$ в знаменателе выражения (1) отвечает реакции анодного окисления титана:



Используя формулу Фарадея (1), был рассчитан заряд, который протекал в электролитической ячейке. Он составил 8,4 Кл при 7 ч анодирования и 50 Кл при 48 ч анодирования.

При значениях выхода по току $\eta = 0,47$ [17], молекулярной массе диоксида $M_{\text{TiO}_2} = 80$ г/моль и его плотности $\rho = 4,1$ г/см³ расчет по формуле (1) дает толщину оксидной пленки $h = 3,5$ мкм (7 ч анодирования) и $h = 8$ мкм (48 ч).

На рисунке 7 показан электронно-микроскопический снимок среза пленки, анодированной в течение 7 ч. Толщина пленки составляет ~300 нм. По данному снимку была определена скорость роста пленки. Она составила ~43 нм/ч. Сравнение результатов расчета толщины по токовым характеристикам дает толщину оксидной пленки 3,5 мкм, а электронно-микроскопические измерения — 300 нм. Меньшая величина толщины пористой пленки, полученной экспериментальным способом, может быть связана с процессом травления образующегося оксидного слоя.

Также было проведено сравнение результатов численного расчета величины удельной поверхности пленок анодированного титана и этой же величины, измеренной экспериментально.

Для определения зависимости величины удельной поверхности пористых образцов TiO_2 от толщины пленки использовалась простейшая геометрическая модель (рис. 8).

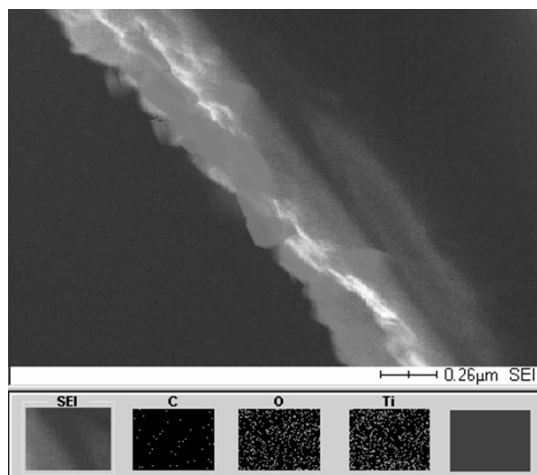


Рисунок 7. Поперечный срез пленки, анодированной в этиленгликоле в течение 7 часов

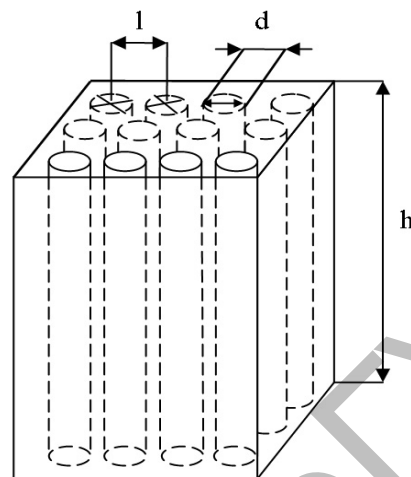


Рисунок 8. Геометрическая модель, использованная для расчета величины поверхности образцов пористых пленок TiO_2

Расчет поверхности пористой пленки TiO_2 проводился при использовании формулы для расчета площади поверхности пленки. Было подсчитано количество нанопор, приходящихся на 1 см поверхности пленок TiO_2 . Для пористых пленок TiO_2 использовались следующие параметры: диаметр поры $d = 110$ нм, расстояние между порами — $l = 250$ нм.

Исходя из результатов определения толщины оксидной пленки, из токовых характеристик процесса анодирования и из электронно-микроскопических измерений поверхности анодированной пленки была проведена оценка удельной поверхности пористой пленки диоксида титана. Для этого проводилась оценка площади цилиндрической поры: $S_{\text{пор}} = 2,8 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$. Затем оценивалось количество пор, приходящихся на единицу площади фольги (1 см^2). Оно составило $N_{\text{пор}} = 16 \cdot 10^8$. Величина пористой поверхности составила $S_N = S_{\text{пор}} \cdot N_{\text{пор}} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, в расчете на 1 см^2 площади фольги.

Объем цилиндрической поры составил: $V_{\text{пор}} = 7,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3$. Объем пленки толщиной h и площадью 1 см^2 составляет $V_{\text{пленка}} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3$. Объем свободного пространства, сформированного порами, составляет $V_{\text{пуст}} = V_{\text{пор}} \cdot N_{\text{пор}} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3$. Тогда объем, занятый диоксидом титана, составляет $V_{\text{TiO}_2} = V_{\text{пленка}} - V_{\text{пуст}} = 6,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3$. Исходя из этого соотношения можно определить массу получаемой пленки $m_{\text{TiO}_2} = V_{\text{TiO}_2} \cdot C_{\text{TiO}_2} = 2,8 \text{ мг}$ ($C_{\text{TiO}_2} = 4,1 \text{ г/см}^3$) для образца площадью 1 см^2 . Удельная поверхность пленки составляет: $S_{\text{уд}} = S_N / m_{\text{TiO}_2} = 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для измерения удельной поверхности пористых анодированных пленок производилось механическое отделение оксидной пленки от титановой фольги. Масса полученной пленки сначала измеряли на весах Adventurer Pro AV264C, масса образца до удаления из нее влаги составила $m = 0,0294 \text{ г}$. Удаление влаги производилось путем выпаривания. После удаления влаги масса составила $m = 0,0281 \text{ г}$.

Измерение образца происходит в автоматическом режиме. Величина удельной поверхности образца составила $31,0 \pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Объем пор с радиусом меньше, чем $32,0 \text{ нм}$ равен $0,086 \text{ см}^3/\text{г}$.

Сравнение результатов по определению удельной поверхности, полученных расчетным методом ($1,2 \text{ м}^2/\text{г}$), и экспериментальных ($31,0 \pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$) показывает их значительное различие. Данное различие может быть связано с более сложной поверхностью реальной пленки TiO_2 по сравнению с модельными представлениями, использованными для расчетов (рис. 8).

Заключение

В результате электрохимического анодирования пленок титана в электролите на основе фторида аммония и этиленгликоля были получены пористые пленки диоксида титана. Рентгеноструктурный анализ показал образование диоксида титана с анатазной и рутильной структурами. Электронно-микроскопические измерения показали, что размер пор зависит от напряжения анодирования. С ростом напряжения происходит уменьшение размеров пор и межпорового расстояния.

При использовании токовых характеристик был проведен расчет толщины полученной оксидной пленки. Результаты сравнения толщины пленки, полученной расчетным методом и экспериментальным способом, значительно отличаются друг от друга.

При использовании геометрических размеров пористых анодированных пленок диоксида титана был проведен расчет удельной поверхности. Измерена удельная поверхность пленок оксида титана. Сравнение результатов численного расчета и экспериментального определения удельной поверхности показало, что численный расчет дает заниженное значение удельной поверхности пленки.

Список литературы

- 1 *Aroutiounian V.M., Arakelyan V.M., Shahnazaryan G.E.* Investigations of metal-oxide semiconductors promising for photoelectrochemical conversion of solar energy // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2005. — Vol. 89. — P. 153–163.
- 2 *Gong D., Grimes C. A., Varghese O.K. et al.* Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // *J. Mater. Res.* — 2001. — Vol. 12. — P. 3331–3334.
- 3 *Li Y., Lee N.H., Lee E.G., Song J.S., Kim S.J.* The characterization and photocatalytic properties of mesoporous rutile TiO₂ powder synthesized through self-assembly of nano crystals // *Chem. Phys. Letter*. — 2004. — Vol. 389. — P. 124–128.
- 4 *Mukul D., Hongshan H.* Morphological and Photovoltaic Studies of TiO₂ NTs for High Efficiency Solar Cells // *Scanning Electron Microscopy*. — 2012. — P. 537–556.
- 5 *Kim B., Kim D., Cho D., Cho S.* Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected foodborne pathogenic bacteria // *Chemosphere*. — 2003. — Vol. 52. — P. 277–281.
- 6 *Kominami H., Kato J.-I., Murakami S., Ishii Y., Kohno M., Yabutani K., Yamamoto T., Kera Y., Inoue M., Inui T., Ohtani B.* Solvothermal Syntheses of Semiconductor Photocatalysts of Ultra-high Activities // *Catalysis Today*. — 2003. — Vol. 84. — P. 181–189.
- 7 *Ohno T., Sarukawa K., Matsumura M.* Direct observation of suppressed recombination of electron-hole pairs in the TiO₂ nanopowders with anatase-rutile interface: in-situ NEXAFS study under UV irradiation // *J. Phys. Chem.* — 2001. — Vol. 105. — P. 2417–2425.
- 8 *Tanaka K., Capule M.F.V., Hisanaga T.* Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action // *Chem. Phys. Lett.* — 1991. — Vol. 29. — P. 73–78.
- 9 *Sclafani A., Herrmann J.M.* Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions // *J. Phys. Chem.* — 1996. — Vol. 100. — P. 13655–13661.
- 10 *Rao M.V., Rajeshwar K., Verneker V.R.* Photosynthetic production of H₂ and H₂O₂ on semiconducting oxide grains in aqueous solutions // *J. Phys. Chem.* — 1980. — Vol. 84. — P. 1987–1991.
- 11 *Nishimoto S., Ohtani B., Kaijiwara H., Kagiya T.* Correlation of the Crystal Structure of Titanium Dioxide Prepared from Titanium Tetra-2-propoxide with the Photocatalytic Activity for Redox Reactions in Aqueous Propan-2-ol and Silver Salt Solutions // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*. — 1985. — Vol. 81. — P. 61–68.
- 12 *Guillard C., Disdier J., Herrmann J.-M., Lechaut C., Chopin T., Malato S., Blanco J.* Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol // *Catalysis Today*. — 1999. — Vol. 54. — P. 217–228.
- 13 *Heintz O., Robert D., Weber J.V.* Comparison of the degradation of benzamide and acetic acid on different TiO₂ photocatalysts // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* — 2000. — Vol. 135. — P. 77–80.
- 14 *Якименко Л.М.* Электродные материалы в прикладной электрохимии. — М.: Химия, 1977. — С. 133.
- 15 *Petukhov D.I., Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Napolskii K.S.* Mechanically stable flat anodic titania membranes for gas transport applications // *J. Porous Mater.* — 2011. — Vol. 19, № 1. — С. 71–77.
- 16 *Ito S., Murakami T.N., Comte P., Liska P., Grätzel M.K., Nazeeruddin M.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10 % // *Thin Solid Films*. — 2008. — Vol. 516. — P. 4613–4619.
- 17 *Родионов И.В.* О механизме и кинетике анодирования титановых имплантатов в сернокислых электролитах // *Materialy IV mezinárodní vědecko-praktická konference, 2008*. — Praha, 2008. — Díl 10. Chemie a chemická technologie. Ekologie. Zemepis a geologie. — С. 33–45.

Г.Т.Айткенова, Д.А.Афанасьев, Н.Х.Ыбыраев, Е.Хуанбай

Анодталған титан қабыршақтарының құрылыстық қасиеттерін алу және зерттеу

Мақалада электрохимиялық анодтау әдісі арқылы аммоний фториды мен этиленгликоль негізіндегі электролитте титан оксидының нанокеукті қабыршағын алу әдісі өңделді. Рентген сәулесінің шашырауы диоксид титанның пайда болуын және TiO₂ анатазбен қоса, рутил фазаларының болуын растайды. Электронды-микроскопиялық өлшеулер көмегімен кернеуден тәуелді анодталған қабыршақ бетінің микроқұрылысының кеуек диаметрі мен кеуекаралық қашықтығы анықталды. Кернеудің

өсуімен байланысты кеуек өлшемі және кеуекаралық қашықтық азаяды. Аналитикалық есептеулер нәтижелерін электрондық-микроскопиялық өлшеулермен, қабыршақтардың қалыңдықтарының эксперименттер бойынша мәндерін есептеулер мәндері бойынша салыстырғанда төмен көрсеткіштерге ие байқалды. Анодталған титан қабыршақтарының меншікті беті есептеліп, олардың сандық есептеулерінің нәтижелері тәжірибеден алынған меншікті бет нәтижелерімен салыстырылды.

G.T.Aitkenova, D.A.Afanasyev, N.Kh.Ibrayev, E.Khuanbay

Preparation and study of the structural properties of the anodized titanium films

The technique of preparation of nanoporous titanium oxide films processed by electrochemical anodization in an electrolyte based on ammonium fluoride and ethylene glycol. X-ray scattering indicates the formation of titanium dioxide and shows the presence as anatase, as rutile phase of TiO₂. Diameter pore and interporous distance defined by electron microscopy measurements microstructure surface of anodized film. Diameter pore and interporous distance depends on the anodization voltage. Pore size and interporous distance decreases with increasing voltage. Comparison of the results with analytical calculations of electron microscopy measurements showed that the lower experimental values of film thickness, as compared with the calculated data. The specific surface area of the anodized titanium films determined numerically. The results of numerical calculation of the specific surface area of the films were compared with the results of the experimental measurement of the specific surface.

References

- 1 Aroutiounian V.M., Arakelyan V.M., Shahnazaryan G.E. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, 89, p. 153–163.
- 2 Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K. et al. *J. Mater. Res.*, 2001, 12, p. 3331–3334.
- 3 Li Y., Lee N.H., Lee E.G., Song J.S., Kim S.J. *Chem. Phys. Letter*, 2004, 389, p. 124–128.
- 4 Mukul Dubey, Hongshan He. *Scanning Electron Microscopy*, 2012, p. 537–556.
- 5 Kim B., Kim D., Cho D., Cho S. *Chemosphere*, 2003, 52, p. 277–281.
- 6 Kominami H., Kato J.-I., Murakami S., Ishii Y., Kohno M., Yabutani K., Yamamoto T., Kera Y., Inoue M., Inui T., Ohtani B. *Catalysis Today*, 2003, 84, p. 181–189.
- 7 Ohno T., Sarukawa K., Matsumura M. *J. Phys. Chem.*, 2001, 105, p. 2417–2425.
- 8 Tanaka K., Capule M.F.V., Hisanaga T. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 29, p. 73–78.
- 9 Scalfani A., Herrmann J.M. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, p. 13655–13661.
- 10 Rao M.V., Rajeshwar K., Verneker V.R. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, p. 1987–1991.
- 11 Nishimoto S., Ohtani B., Kaijiwara H., Kagiya T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1985, 81, p. 61–68.
- 12 Guillard C., Disdier J., Herrmann J.-M., Lechaut C., Chopin T., Malato S., Blanco J. *Catalysis Today*, 1999, 54, p. 217–228.
- 13 Heintz O., Robert D., Weber J.V. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2000, 135, p. 77–80.
- 14 Yakymenko L.M. *Electrode materials in applied electrochemistry*, Moscow: Khimiya, 1977, p. 133.
- 15 Petukhov D.I., Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Napolskii K.S. *J. Porous Mater.*, 2011, 19(1), p. 71–77.
- 16 Ito S., Murakami T.N., Comte P., Liska P., Grätzel M.K., Nazeeruddin M. *Thin Solid Films*, 2008, 516, p. 4613–4619.
- 17 Rodionov I.V. *Chemie a chemicka technologie. Ekologie. Zemepis a geologie: IV Int. Conf. Proc.*, Praha, 2008, p. 33–45.

Сведения об авторах

Айткенова Г.Т. — магистрант, Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова.

Афанасьев Д.А. — докторант PhD, старший преподаватель, Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова.

Ибраев Н.Х. — доктор физико-математических наук, профессор, Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова.

Хуанбай Е. — старший преподаватель кандидат физико-математических наук, Карагандинский государственный технический университет.

Information about authors

Aitkenova G.T. — Master student, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Afanasyev D.A. — PhD doctorate, Lecturer, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Ibrayev N.Kh. — Doctor of physical and mathematical sciences, Professor, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Khuanbay E. — Candidate of physical and mathematical sciences, Lecturer, Karaganda State Technical University.

Репозиторий КарГУ