

УДК 541.124.128.67.135-1+546.824-31

## ВЛИЯНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК ДИОКСИДА ТИТАНА

*А. М. МАЛЬТАНОВА*<sup>1)</sup>, *С. К. ПОЗНЯК*<sup>1)</sup>, *Н. ШАРНАГЛ*<sup>2)</sup>,  
*М. И. ИВАНОВСКАЯ*<sup>1)</sup>, *Т. В. ГАЕВСКАЯ*<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2)</sup> Исследовательский центр материалов и прибрежных технологий им. Гельмгольца,  
ул. Макса Планка, 1, 21502, Гестахт, Германия

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследовано влияние фторид-ионов на микроструктуру пленок диоксида титана, полученных электрохимическим анодированием титана. Установлено, что при нагреве в условиях ограниченного массопереноса под воздействием фторид-ионов происходит разрушение трубчатой наноструктуры пленок TiO<sub>2</sub>; рассмотрен механизм протекающих процессов. Допирование диоксида титана фторид-ионами приводит к снижению перенапряжения реакции электровосстановления кислорода на TiO<sub>2</sub>-электродах.

**Ключевые слова:** диоксид титана; нанотрубки; допирование; фторид-ионы; электровосстановление кислорода.

---

### Образец цитирования:

Мальтанова А. М., Позняк С. К., Шарнагл Н., Ивановская М. И., Гаевская Т. В. Влияние фторид-ионов на микроструктуру и электрокаталитические свойства нанотрубок диоксида титана // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 3–9.

### For citation:

Maltanova H. M., Poznyak S. K., Scharnagl N., Ivanovskaya M. I., Gaevskaya T. V. Effect of fluoride ions on the structure and electrocatalytic properties of titanium dioxide nanotubes. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 3–9 (in Russ.).

---

### Авторы:

*Анна Михайловна Мальтанова* – кандидат химических наук; научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

*Сергей Кондратьевич Позняк* – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

*Нико Шарнагл* – кандидат химических наук; научный сотрудник.

*Мария Ивановна Ивановская* – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

*Татьяна Васильевна Гаевская* – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

### Authors:

*Hanna Maltanova*, PhD (chemistry); researcher at the laboratory of thin films chemistry.

*annamaltanova@gmail.com*

*Sergey Poznyak*, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

*poznyak@bsu.by*

*Nico Scharnagl*, PhD (chemistry); researcher.

*nico.scharnagl@hzg.de*

*Maria Ivanovskaya*, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

*ivanovskaya@bsu.by*

*Tatiana Gaevskaya*, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

*gaevskayatv@bsu.by*

---

## EFFECT OF FLUORIDE IONS ON THE STRUCTURE AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES

*H. M. MALTANAVA<sup>a</sup>, S. K. POZNYAK<sup>a</sup>, N. SCHARNAGL<sup>b</sup>,  
M. I. IVANOVSKAYA<sup>a</sup>, T. V. GAEVSKAYA<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>*Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,  
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>b</sup>*Helmholtz-Zentrum Geesthacht Centre for Materials and Coastal Research,  
Max-Planck street, 1, 21502, Geesthacht, Germany*

*Corresponding author: poznyak@bsu.by*

Effect of fluoride ions on the structure of titanium dioxide films prepared by anodization has been studied using X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray analysis and scanning electron microscopy. Under the action of fluoride ions, tubular nanostructure of the TiO<sub>2</sub> films was found to be destroyed at annealing in the limited mass transfer conditions. The mechanism of the processes is proposed. Fluoride doping of titanium dioxide leads to lowering the overvoltage of the oxygen electroreduction reaction on the TiO<sub>2</sub> electrodes.

**Key words:** titanium dioxide; nanotubes; doping; fluoride; oxygen electroreduction.

### Введение

Реакция восстановления кислорода (РВК) имеет большое значение для электрохимической технологии, поскольку является основным катодным процессом в топливных элементах, а также играет важную роль в коррозии металлов, будучи в большинстве случаев лимитирующей стадией суммарного коррозионного процесса [1–3]. Низкая скорость этой реакции в обычных условиях определяет необходимость оптимального выбора электрокаталитически активного электрода. Известно, что наилучший электрокатализатор для этой реакции – платина, широкое применение которой ограничено ее высокой стоимостью [2; 4]. Для увеличения каталитической эффективности платинового катализатора и одновременного сокращения его стоимости используют сплавы на основе Pt [5] либо проводят диспергирование благородного металла с последующим нанесением наночастиц на подложки с развитой поверхностью [6; 7]. При применении второго подхода очень важен выбор материала – носителя активной фазы, который должен сочетать такие свойства, как высокая проводимость, химическая стойкость и относительно низкая стоимость. В связи с этим весьма актуальны исследования, направленные на поиск новых подложек для разработки каталитически активных систем.

Наноструктурированные пленки диоксида титана привлекают большое внимание как перспективный материал для создания металлооксидных каталитически активных систем благодаря их развитой поверхности и уникальным физико-химическим свойствам [8]. Известно, что активность TiO<sub>2</sub> зависит от метода получения и определяется фазовым составом, дефектностью, размером кристаллитов, пористой структурой пленок [8–11]. Разработаны методы электрохимического формирования пористых пленок TiO<sub>2</sub> со структурой нанотрубок (НТ) [12]. Такие пленки являются рентгеноаморфными после получения и включают в свой состав компоненты электролита и продукты их электрохимического превращения (F- и C-содержащие компоненты). При нагревании происходит кристаллизация нанотрубок TiO<sub>2</sub> и в зависимости от условий прогрева (температуры, газовой среды) структурно-фазовое состояние и свойства пленок могут существенно различаться. Имеются данные о том, что при наличии фторид-ионов трубчатая структура пленок TiO<sub>2</sub> может разрушаться [13; 14]. Такая реструктуризация слоев TiO<sub>2</sub> с нанотрубчатой структурой зачастую приводит к существенным изменениям их свойств.

Цель настоящей работы – установление влияния фторид-ионов, внедряющихся в объем пленок при их формировании, на морфологию и электрокаталитическую активность нанопористых пленок TiO<sub>2</sub> при разных условиях их термообработки.

### Материалы и методы исследования

Пленки, состоящие из слоев вертикально расположенных нанотрубок TiO<sub>2</sub>, получали методом анодного окисления химически полированных Ti-электродов в этиленгликолевом электролите, содержащем NH<sub>4</sub>F (0,75 мас. %) и H<sub>2</sub>O (1,8 мас. %). Анодное окисление осуществляли при линейном изменении напряжения от 0 до 40 В со скоростью 0,2 В/с с последующей выдержкой при  $U = 40$  В

в течение 1 ч. Окисленные образцы пластин промывали в этаноле для удаления остатков электролита и прогревали при 450 °С в течение 3 ч для получения кристаллической структуры анатаза. Прогрев осуществляли в трубчатой печи на воздухе двумя способами – в потоке воздуха (образец 1 – НТ диоксида титана) и в ампуле с одним открытым для доступа воздуха концом (образец 2 – наночастицы (НЧ) диоксида титана). Прогрев проводили таким образом, чтобы выявить эффекты, связанные с участием внедренных в пленку компонентов электролита ( $H_2O$ ,  $F^-$ -ионы, этиленгликоль), а также продуктов их термостимулируемых превращений в формировании микроструктуры пленок  $TiO_2$ . Низкая интенсивность массообмена при втором способе приводит к более длительному нахождению продуктов побочных реакций внутри трубок, что повышает вероятность их взаимодействия с  $TiO_2$ .

Морфологические особенности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi-4100 (Япония). Фазовый состав и размер кристаллитов определяли с помощью рентгенограмм, снятых на приборе PANalytical Empyrean (Германия) с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,1540$  нм) в диапазоне  $2\theta$ , равном 10–80°. Идентификацию фаз проводили с помощью картотеки JCPDS. Расчет размеров кристаллитов осуществляли по формуле Шеррера [15]. Состав и химическое состояние элементов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре Kratos DLD Ultra (Великобритания) с излучением  $AlK_\alpha$  ( $E = 1486,6$  эВ). Записывали спектры до и после бомбардировки поверхности образцов ионами  $Ag^+$  разной продолжительности. Для калибровки спектров по энергии связи ( $E_{cb}$ ) использовали линию  $C1s$  с  $E_{cb} = 284,8 \pm 0,2$  эВ.

### Результаты исследований и их обсуждение

Представленная на рис. 1, а, СЭМ-микрофотография поверхности пленки до прогрева, полученной электрохимическим окислением титана в указанных выше условиях, демонстрирует открытую пористую структуру поверхности пленки с упорядоченными, вертикально расположенными нанотрубками  $TiO_2$ , имеющими внутренний диаметр пор  $60 \pm 5$  нм и толщину стенок  $12 \pm 2$  нм. После термической обработки в потоке воздуха образец 1 имеет серый цвет и сохраняет упорядоченную трубчатую структуру (рис. 1, б), хорошо видимую на микрофотографии скола пленки (рис. 1, в). Высота нанотрубок, как следует из рис. 1, в, составляет  $10 \pm 1$  мкм. При прогреве в условиях ограниченного массопереноса получен образец 2, который имеет белесый цвет. По данным СЭМ (рис. 1, г), при этом наблюдается существенное изменение морфологии пленки: происходит разрушение регулярной пористой структуры по всей длине нанотрубок (рис. 1, д), отмечается хаотическое расположение нанокристаллитов  $TiO_2$ , которые заметно укрупняются и частично агрегируются. Диаметр мелких одиночных кристаллитов составляет около  $50 \pm 2$  нм, агломератов – 150...200 нм. Следует отметить, что средний размер кристаллитов в нанотрубках после прогрева при 450 °С, оцененный по данным рентгенофазового анализа (РФА), составляет около 5 нм. Можно предположить, что укрупнение частиц с разрушением пористой структуры происходит в результате реструктуризации  $TiO_2$  с участием компонентов электролита.

Согласно данным РФА пленки до прогрева являются рентгеноаморфными. После термической обработки они становятся поликристаллическими и имеют структуру анатаза с параметрами элементарной ячейки, соответствующими справочным данным картотеки JCPDS 21-1272. Данные РФА свидетельствуют об изменении текстуры пленок  $TiO_2$  после прогрева в разных условиях. В НТ наблюдается высокая степень упорядоченного расположения кристаллитов  $TiO_2$  с преимущественной их ориентацией в направлении [001], перпендикулярном подложке титана и совпадающему с осью роста нанотрубок. Соотношение интенсивности ( $I$ ) рефлексов от плоскостей (004) и (101) на рентгенограмме образца 1 с нанотрубчатой структурой составляет  $I_{004}/I_{101} = 3,4$ , в то время как в случае поликристаллического  $TiO_2$   $I_{004}/I_{101} = 0,2$  (согласно данным JCPDS 21-1272). На рентгенограмме образца 2 с разрушенной структурой нанотрубок величина  $I_{004}/I_{101}$  практически соответствует данным указанной картотеки для порошка анатаза.

Примесь фторид-ионов в виде отдельных кристаллических фаз ( $TiOF_2$ ,  $TiOF$ ), появление которых можно было ожидать при термообработке анодно полученных во фторидсодержащем электролите образцов  $TiO_2$ , методом РФА не выявлена.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) анализировали состояния элементов по линиям  $Ti2p$ ,  $O1s$ ,  $C1s$  и  $F1s$ . Из полученных данных следует, что содержание кислорода на поверхности превышает стехиометрическое для  $TiO_2$ . Это вполне ожидаемо с учетом наличия на поверхности оксидов адсорбированных форм кислорода и  $CO_x$  функциональных групп. После обработки поверхности ионами  $Ag^+$  соотношение  $O/Ti$  уменьшается и становится ближе к стехиометрическому ( $O/Ti = 2,05$ ). Изменение соотношения  $O/Ti$  наблюдается в течение 60 с травления поверхности  $Ag^+$ , дальнейшая бомбардировка поверхности (300 и 600 с) не вызывает

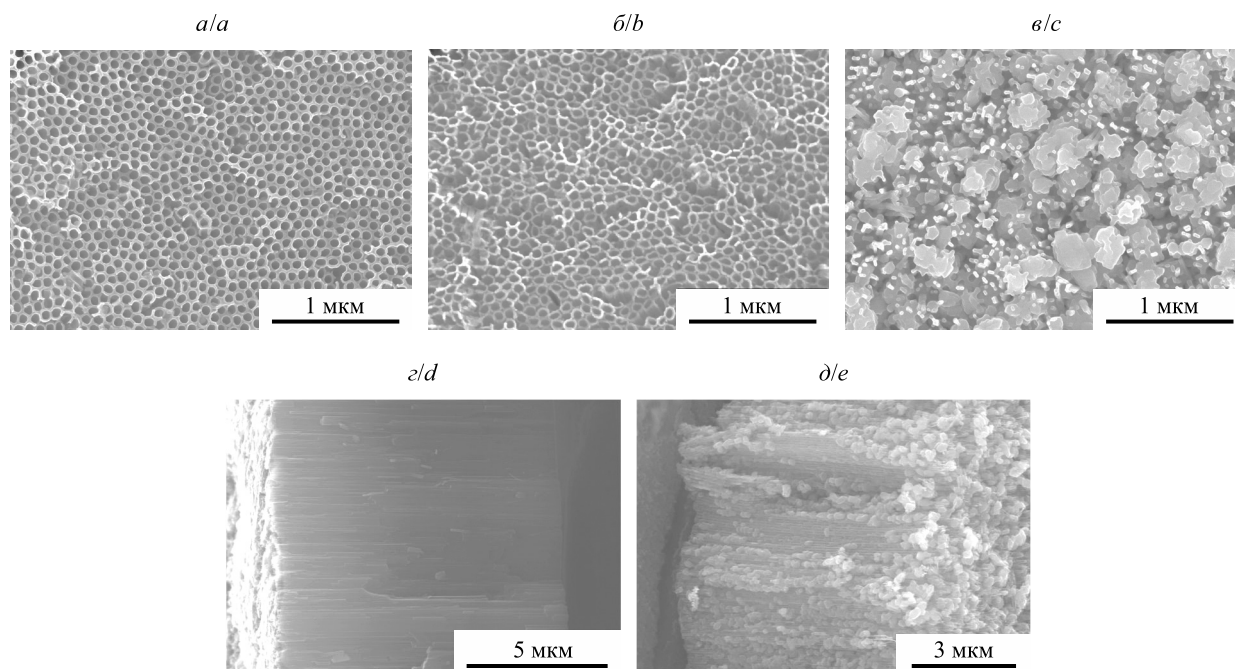


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поверхности (а–в) и скола (з, д) упорядоченных слоев нанотрубок  $\text{TiO}_2$  до (а) и после (б, з) прогрева в потоке воздуха и в условиях ограниченного массопереноса (в, д)

Fig. 1. SEM images: the surface (a–c) and cross-section views (d, e) of  $\text{TiO}_2$  nanotubular layers before (a) and after (b, d) annealing in air stream and under limited air access (c, e)

заметных изменений в содержании O и Ti. Спектры  $\text{Ti}2p$  и  $\text{O}1s$  в образцах 1 и 2 практически одинаковы. Положение максимумов пиков соответствует справочным данным для состояний  $\text{Ti}^{4+}$  (458,8; 464,5 эВ) и  $\text{O}^{2-}$  (530,1 эВ) в  $\text{TiO}_2$ . Линии достаточно узкие, ширина пиков на половине высоты составляет:  $\text{Ti}2p_{3/2}$  – 1,0...1,1 эВ;  $\text{O}1s$  – 1,1...1,2 эВ. Пик  $\text{O}1s$  содержит «плечо» с положением максимума при  $E_{\text{св}} = 531,7 \pm 0,2$  эВ, которое может быть обусловлено наличием адсорбированного кислорода, OH- и  $\text{CO}_x$ -групп.

В отличие от состояний основных элементов (Ti и O) в спектрах  $\text{C}1s$  и  $\text{F}1s$  исследованных образцов как до обработки  $\text{Ar}^+$ , так и после нее имеются существенные различия. Содержание углерода выше на поверхности образца 2 по сравнению с образцом 1. После обработки ионами аргона содержание углерода в обоих образцах уменьшается, но в образце 2 оно остается выше примерно в два раза (около 5 ат. %). Из сказанного следует, что при разрушении нанотрубчатой структуры имеет место более интенсивное выделение углерода на поверхность, но окисление его на поверхности и в объеме затруднено при прогреве в условиях ограниченного воздухообмена. Прогрев в потоке воздуха обеспечивает эффективное сгорание углеродсодержащих продуктов и их удаление из зоны образца.

Спектры  $\text{C}1s$  достаточно широкие и имеют сложный профиль. Их можно аппроксимировать тремя пиками с энергиями связи, характерными для состояний углерода C—C, C—O, COO. При этом доля окисленных состояний в образце 1 (НТ) выше, чем в образце 2 с разрушенной нанотрубчатой структурой, что подтверждает сказанное выше. Детальный анализ всех состояний углерода и титана в объеме образцов (после бомбардировки ионами аргона) требует отдельного рассмотрения и не входит в задачу данного исследования.

От поверхности образцов регистрируются спектры  $\text{F}1s$  с полушириной линий 2 эВ в образце 1 и 2,3 эВ – в образце 2 и положением максимума  $E_{\text{св}} = 685,3 \pm 0,2$  эВ (рис. 2). После обработки поверхности ионами  $\text{Ar}^+$  наблюдается неодинаковое изменение в спектрах  $\text{F}1s$ : в спектре образца 1 интенсивность линии уменьшается примерно в 4,5 раза (см. рис. 2, а), а в спектре образца 2 – возрастает в 2,5 раза, при этом наблюдается уширение пика со стороны больших значений  $E_{\text{св}}$  (см. рис. 2, б). Это позволяет предположить наличие в образце 2 дополнительного состояния F-ионов с энергией связи  $\text{F}1s$ , равной 687,1 эВ. Это состояние составляет около 20 % относительно общего содержания фтора в образце 2. Повышенная концентрация  $\text{F}^-$ -ионов в глубине пленки относительно поверхности и наличие нового состояния фтора с большей энергией связи  $\text{F}1s$ -уровня в образце 2 свидетельствуют о более глубоком взаимодействии  $\text{F}^-$ -ионов с  $\text{TiO}_2$  и их участии в разрушении трубчатой структуры при нагревании.



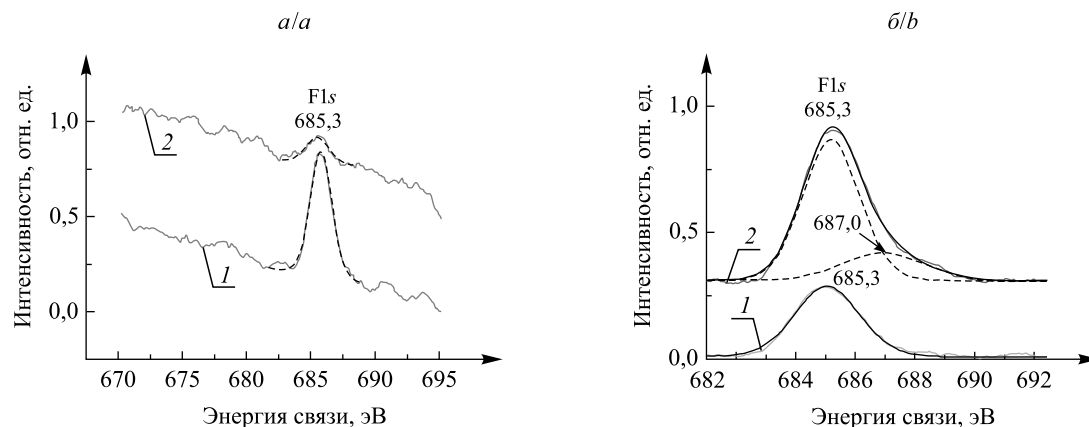


Рис. 2. Рентгенофотоэлектронные спектры уровня F1s слоев нанотрубок TiO<sub>2</sub> после прогрева в потоке воздуха (а) и в условиях ограниченного массопереноса (б): 1 – до травления Ar<sup>+</sup>; 2 – после травления Ar<sup>+</sup>

Fig. 2. XPS spectra of F1s for TiO<sub>2</sub> nanotubular layers after annealing in air flow (a) and for TiO<sub>2</sub> nanoparticles (b) formed at limited air access condition: 1 – before Ar<sup>+</sup> etching; 2 – after Ar<sup>+</sup> etching

Состояние с энергией связи 685,3 эВ может относиться к ионам F<sup>-</sup>, легирующим диоксид титана. Это состояние некоторые авторы [16; 17] характеризуют как терминальные связи Ti—F на поверхности TiO<sub>2</sub>. Наличие в объеме образца состояния с более высокой энергией связи (687 эВ) F1s-уровня может отражать состояние фторид-ионов с некоторой долей ковалентности связи относительно чисто ионных соединений фтора. Продуктом взаимодействия TiO<sub>2</sub> с ионами F<sup>-</sup> может быть соединение TiOF<sub>2</sub>, имеющее кубическую структуру (группа *Pm3m*), в котором возможна более низкая ионность связи Ti—F по сравнению с TiO<sub>2</sub>, легированным фтором. В основе структуры TiOF<sub>2</sub> находятся октаэдры [TiO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>], в которых связь Ti—F длиннее (0,204 нм), чем в октаэдрах [TiO<sub>5</sub>F] легированного фтором диоксида титана. При замещении кислорода в аксиальных позициях анатаза длина связи Ti—F составляет 0,19 нм [18]. Следует отметить, что содержание TiOF<sub>2</sub> в образце 2, согласно данным РФЭС, недостаточно (около 0,19 мол. %) для его обнаружения методом РФА.

Включение фторид-ионов в состав анодно полученной пленки оксида титана происходит в процессе формирования трубчатой структуры и составляет  $0,7 \pm 0,1$  ат. %. Наличие градиента содержания фторид-ионов по глубине и более высокая их концентрация после прогрева в объеме образца 2, по сравнению с образцом 1, объясняются тем, что из образца 2 затруднено удаление фторсодержащих продуктов (TiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, HF, NH<sub>4</sub>F). Их длительное нахождение в контакте с диоксидом титана и высокая химическая активность способствуют при термообработке более глубокому химическому взаимодействию с рентгеноаморфным TiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O, что приводит к разрушению регулярной упорядоченной трубчатой структуры пленки и способствует укрупнению частиц оксида, легированию TiO<sub>2</sub> фторид-ионами и формированию фазы TiOF<sub>2</sub>.

Проведенное нами электрохимическое исследование показало, что включение фторид-ионов в структуру TiO<sub>2</sub> приводит к изменениям его электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода (РВК).

На рис. 3 показаны циклические вольтамперограммы восстановления кислорода в щелочном растворе на слоях высокоупорядоченных НТ (образец 1) и на НЧ TiO<sub>2</sub> (образец 2). На вольт-амперной кривой, характеризующей восстановление молекулярного кислорода на НТ, наблюдаются две хорошо выраженные катодные волны при отрицательных значениях потенциала ниже -0,7 В. Следует отметить, что вторая волна при более отрицательных потенциалах наблюдается только на пленках из нанотрубок TiO<sub>2</sub> и отсутствует на монокристаллических образцах и плотных поликристаллических пленках оксида. Природа второй волны пока неясна и требует дополнительных исследований. Вольт-амперная кривая восстановления кислорода на образце 2 характеризуется наличием лишь одной волны при потенциале ~0,68 В, тогда как вторая катодная волна практически отсутствует. Следует отметить, что потенциал переднего фронта волны восстановления кислорода в случае НЧ смещается приблизительно на 0,05 В в положительном направлении. Снижение перенапряжения восстановления кислорода в образце 2 может быть связано с включением F<sup>-</sup>-ионов в структуру TiO<sub>2</sub>. Допирование фторид-ионами приводит к формированию дополнительных поверхностных состояний, вызванных необходимостью компенсации отрицательного заряда [19]. При замещении решеточных O<sup>2-</sup>-ионов на ионы F<sup>-</sup> компенсация заряда в кристаллической решетке диоксида титана достигается за счет превращения Ti<sup>4+</sup>

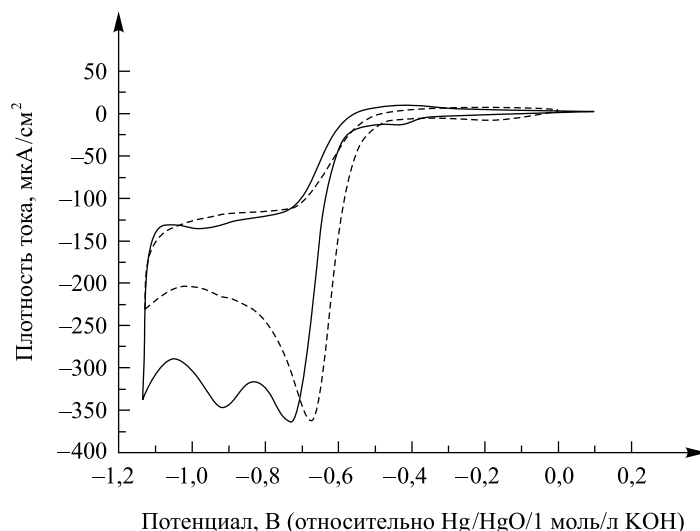
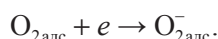
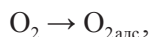


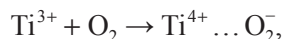
Рис. 3. Циклические вольтамперограммы РВК на НТ диоксида титана после прогрева в потоке воздуха (НТ) и в условиях ограниченного массопереноса (НЧ) в растворе КОН концентрацией 0,1 моль/л: — НТ; - - - - - НЧ

Fig. 3. CV curves of ORR on nanotubular TiO<sub>2</sub> layers after heating in air flow (nanotubes) and with limited air access (nanoparticles) in 0,1 mol/l KOH solution: — nanotubes; - - - - - nanoparticles

в Ti<sup>3+</sup>. Как известно [20], реакцию многостадийного процесса электрохимического восстановления кислорода на диоксиде титана инициирует адсорбция молекулярного кислорода, а лимитирующей стадией является перенос первого электрона:



Генерируемые фторид-ионами центры Ti<sup>3+</sup> в диоксиде титана могут выступать в качестве центров активации кислорода с переносом заряда [21]:



что в результате и приводит к снижению перенапряжения восстановления кислорода.

### Заключение

Таким образом, методом электрохимического анодирования получены высокоупорядоченные слои НТ диоксида титана, которые в зависимости от условий прогрева могут сохранять свою структуру либо трансформироваться в НЧ. Показано, что прогрев в условиях ограниченного массопереноса под воздействием фторид-ионов приводит к разрушению трубчатой структуры пленок диоксида титана. Методами РФА, РФЭС, СЭМ исследованы различия в морфологии и химическом составе пленок из НТ и НЧ, и на основании полученных данных предложен механизм процессов, приводящих к разрушению упорядоченной структуры НТ и их последующей реструктуризации в НЧ. Показано, что включение фторид-ионов в структуру TiO<sub>2</sub> приводит к увеличению его электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода за счет формирования Ti<sup>3+</sup>-состояний, выступающих в качестве центров активации молекулы O<sub>2</sub>.

### Библиографические ссылки

1. Baez V. B., Graves J. E., Pletcher D. The reduction of oxygen on titanium oxide electrodes // J. Electroanal. Chem. 1992. Vol. 340. P. 273–286.
2. Lipkowski J., Ross P. N. Electrocatalysis. N. Y., 1998.
3. Pletcher D., Walsh F. C. Industrial Electrochemistry. Lond., 1990.
4. Tarasevich M. R., Sadkowsky A., Yeager E. Comprehensive Treatise in Electrochemistry. N. Y., 1983.
5. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt–Ni and Pt–Co Alloy Catalyst / U. A. Paulus [et al.] // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 4181–4191.
6. Curnic O. J., Mendes P. M., Pollet B. G. Enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion-stabilised colloidal platinum nanoparticles // Electrochem. Commun. 2010. Vol. 12. P. 1017–1020.

7. Beard B. C., Ross P. N. Characterization of a Titanium-Promoted Supported Platinum Electrocatalyst // *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. P. 1839–1845.
8. Khataee A., Mansoori G. A. Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications. Singap., 2012.
9. Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 2891–2959.
10. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 735–758.
11. Park N.-G., van de Lagemaat J., Frank A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 8989–8994.
12. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy / V. Zwillling [et al.] // *Surf. Interf. Anal.* 1999. Vol. 27. P. 629–637.
13. Alivov Y., Fan Z. Y. A Method for Fabrication of Pyramid-Shaped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with a High {001} Facet Percentage // *J. Phys. Chem. C Lett.* 2009. Vol. 113. P. 12954–12957.
14. Alivov Y., Fan Z. Y. A TiO<sub>2</sub> nanostructure transformation: from ordered nanotubes to nanoparticles // *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20. P. 1–6.
15. Patterson A. L. The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination // *Phys. Rev.* 1939. Vol. 56. P. 978–982.
16. The Nature of Defects in Fluorine-Doped TiO<sub>2</sub> / A. M. Czoska [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P. 8951–8956.
17. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N–F-codoped TiO<sub>2</sub> powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations / D. Li [et al.] // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 3293–3302.
18. Лучинский Г. П. Химия титана. М., 1971.
19. Effects of F<sup>-</sup> Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders / J. C. Yu [et al.] // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 3808–3816.
20. Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И., Шумилова Н. А. Электрокатализ реакции восстановления кислорода на окисных катализаторах // *Итоги науки и техники. Сер.: Электрохимия.* 1978. Т. 13. С. 47–93.
21. Mentus S. V. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 50. P. 27–32.

## References

1. Baez V. B., Graves J. E., Pletcher D. The reduction of oxygen on titanium oxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 1992. Vol. 340. P. 273–286.
2. Lipkowski J., Ross P. N. *Electrocatalysis.* N. Y., 1998.
3. Pletcher D., Walsh F. C. *Industrial Electrochemistry.* Lond., 1990.
4. Tarasevich M. R., Sadkowski A., Yeager E. *Comprehensive Treatise in Electrochemistry.* N. Y., 1983.
5. Paulus U. A., Wokaun A., Scherer G. G., et al. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt–Ni and Pt–Co Alloy Catalyst. *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. P. 4181–4191.
6. Curnic O. J., Mendes P. M., Pollet B. G. Enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion-stabilised colloidal platinum nanoparticles. *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. P. 1017–1020.
7. Beard B. C., Ross P. N. Characterization of a Titanium-Promoted Supported Platinum Electrocatalyst. *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. P. 1839–1845.
8. Khataee A., Mansoori G. A. Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications. Singap., 2012.
9. Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 2891–2959.
10. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 735–758.
11. Park N.-G., van de Lagemaat J., Frank A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 8989–8994.
12. Zwillling V., Darque-Ceretti E., Boutry-Forveille A., et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf. Interf. Anal.* 1999. Vol. 27. P. 629–637.
13. Alivov Y., Fan Z. Y. A Method for Fabrication of Pyramid-Shaped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with a High {001} Facet Percentage. *J. Phys. Chem. C Lett.* 2009. Vol. 113. P. 12954–12957.
14. Alivov Y., Fan Z. Y. A TiO<sub>2</sub> nanostructure transformation: from ordered nanotubes to nanoparticles. *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20. P. 1–6.
15. Patterson A. L. The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939. Vol. 56. P. 978–982.
16. Czoska A. M., Livraghi S., Chiesa M., et al. The Nature of Defects in Fluorine-Doped TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P. 8951–8956.
17. Li D., Ohashi N., Hishita S., et al. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N–F-codoped TiO<sub>2</sub> powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations. *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 3293–3302.
18. Luchinskii G. P. *Химия титана [Titanium Chemistry].* Mosc., 1971 (in Russ.).
19. Yu J. C., Yu J., Ho W., et al. Effects of F<sup>-</sup> Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders. *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 3808–3816.
20. Tarasevich M. R., Khrushcheva E. I., Shumilova N. A. Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on oxide catalysts. *Итоги науки и техники. Сер.: Электрохимия.* 1978. Vol. 13. P. 47–93 (in Russ.).
21. Mentus S. V. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide. *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 50. P. 27–32.

Статья поступила в редколлегию 04.10.2016.  
Received by editorial board 04.10.2016.