

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДОПИРОВАНИЕ TiO_2 -НАНОТРУБОК ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ¹

© 2023 г. Н. А. Зосько^а, *, Т. А. Кенова^а, **, О. П. Таран^{а, б}, А. М. Жижаяев^а

^аИнститут химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

^бСибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

*e-mail: rtkm.1@mail.ru

**e-mail: kta@icct.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Методом электрохимического анодного окисления титановой фольги получены пленки TiO_2 , представляющие собой 1D нанотрубчатую структуру. Электрохимическая восстановительная активация электродов на основе TiO_2 -нанотрубок проведена с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Активированные электроды показали существенно более высокие плотность тока и квантовую эффективность процесса фотоэлектрохимического разложения воды по сравнению с нативными TiO_2 -нанотрубками. Электрохимическая обработка электродов методом ЦВА приводит к увеличению плотности фототока от 4 до 14 раз в зависимости от используемой длины волны и прикладываемого потенциала. Анализ спектров электрохимического импеданса показал, что повышение характеристик фотоэлектрохимического процесса обусловлено увеличением скорости передачи заряда на межфазной границе полупроводник/электролит, а также ростом электронной проводимости оксидного слоя, что способствует лучшему разделению носителей заряда и снижению скорости их рекомбинации.

Ключевые слова: TiO_2 -нанотрубки, анодное окисление, электрохимическое допирование, активация, фотоэлектрохимическая активность, разложение воды

DOI: 10.31857/S042485702310016X, EDN: WEZEPP

ВВЕДЕНИЕ

Фотокаталитические свойства систем, на основе TiO_2 , обуславливают их широкое использование для разработки процессов деградации органических загрязнителей, получения экологически чистых топлив, фоторазложения воды, а также в качестве анодов солнечных фотоэлементов и сенсоров [1–8].

Нанотрубки TiO_2 , получаемые методом электрохимического анодирования титановой фольги, являются эффективной структурой для фотокаталитического разложения воды. Большая площадь поверхности и одномерная ориентированная вертикально к подложке архитектура TiO_2 -нанотрубок способствует созданию развитой границы электрод/электролит и более быстрому переносу фотогенерированных носителей заряда. Тем не менее существует два основных недостатка, пре-

пятствующих их применению в качестве эффективного фотоанода для разложения воды. Низкая активность в видимой части солнечного спектра ввиду широкой запрещенной зоны (3.2 эВ для анатаза) и высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных пар [4].

Известно, что восстановленный TiO_2 (TiO_{2-x}) содержит Ti^{3+} и/или кислородные вакансии, которые создают локализованные состояния в запрещенной зоне. Введение вакантных состояний Ti^{3+} и/или кислорода приводит к улучшению абсорбционной способности и электронной проводимости и, как следствие, повышению фотокаталитической активности электродов на основе наноструктурированного TiO_2 [8].

Для создания O_2 -дефицитных наноструктур диоксида титана применяют различные методы восстановления, включая высокотемпературное гидрирование, восстановление металлами (Al, Zn, Mg) [9], сольво- и ионотермальный методы [10, 11], обработку плазмой [12], лазером [13]. Од-

¹ По материалам XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

нако эти методы требуют достаточно жестких условий и/или дорогого оборудования. В этой связи электрохимическое восстановление при потенциалах выделения водорода является альтернативным подходом для получения диоксида титана, обладающего соответствующими локализованными состояниями. Электрохимическое допирование Ti^{3+} обычно проводят в потенциостатических условиях при различных катодных потенциалах, варьируя продолжительностью процесса восстановления [5, 14].

Циклическая вольтамперометрия находит широкое применение при изучении кинетики и механизма электрохимических реакций, исследовании полупроводников, суперконденсаторов, солнечных батарей и топливных элементов [15–18].

В данной работе предложен новый подход в использовании ЦВА как способа повышения активности наноструктурированных анодных пленок TiO_2 в реакции фотоэлектрохимического разложения воды. Представлены сравнительные результаты исследования фотоэлектрохимических и электрических характеристик TiO_2 -анодов, активированных методом ЦВА в различных электролитах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титановую фольгу (99.9%, толщина 80 мкм) последовательно подвергали ультразвуковой очистке в ацетоне, спирте и деионизированной воде. Очищенную фольгу химически полировали смесью кислот марки “х. ч.” $HF : HNO_3 : H_2O$ (1 : 1 : 4 по объему), промывали дистиллированной водой и повторно очищали ультразвуком в деионизированной воде для полной отмывки от возможных остатков кислотной смеси. Нанотрубчатые пленки TiO_2 были получены анодированием при напряжении 50 В в течение 3 ч в электролите из этиленгликоля, содержащем 0.3 вес. % NH_4F (марка “ос. ч.”) 98 об. % этиленгликоля (марка “х. ч.”), 2 об. % деионизированной воды (сопротивление 18.2 МОм). Электрохимическое анодирование проводили при стандартных условиях. После анодирования полученные пленки высушивали на воздухе, после чего прокаливали в муфельной печи при температуре 450°C в течение 3 ч со скоростью нагрева 3°C мин⁻¹, для превращения аморфного TiO_2 в фазу анатаза.

Электрохимическое восстановительное допирование проводили при помощи метода циклической вольтамперометрии в 1 М водном растворе КОН или в 0.5 М водном растворе Na_2SO_4 . Процесс проводили в трехэлектродной ячейке с использованием ранее полученных нанотрубчатых пленок TiO_2 в качестве рабочего электрода и платиновой спирали в качестве вспомогательного. Циклирование потенциала выполняли в диапазо-

не от –1.5 до 2 В относительно Ag/AgCl (нас.) ($E^0 = 0.197$ В) хлоридсеребряного электрода сравнения (хсэ) со скоростью развертки 100 мВ с⁻¹ в количестве 30 циклов.

Структурно-морфологическая характеристика пленок диоксида титана была получена при анализе изображений сканирующего электронного микроскопа Hitachi S5500c FEG (FESEM). Дифракционные картины образцов собирали со скоростью сканирования 1 град мин⁻¹ с помощью дифрактометра ДРОН-3 (“Буревестник”, Россия) с монохроматическим излучением CuK_{α} . Для всех измерений использовался угол обзора 0.02°.

Фотоэлектрокаталитическую активность образцов и их электрические свойства оценивали при помощи потенциостата/гальваностата/FRA BIOLOGIC VSP-300 (Bio-LogicSAS, Clarix, France). Эксперименты проводили в охлаждаемом реакторе с использованием трехэлектродной схемы подключения. Катодное и анодное пространства разделяли катионообменной мембраной Nafion 212. В качестве аналита использовали раствор 1 М КОН, катализатора – раствор 0.5 М H_2SO_4 . Титановая фольга с синтезированными нанотрубками (видимая площадь поверхности 2 см²) и платиновая спираль служили анодом и катодом соответственно, в качестве электрода сравнения использовали Ag/AgCl (нас.). Для исключения влияния растворенного кислорода перед каждым экспериментом обе камеры реактора продували аргоном в течение 30 мин. Фототок измеряли при облучении ультрафиолетовым светом UV-A ($\lambda = 400$ нм, 90 мВт см⁻²) и светом видимого диапазона ($\lambda = 450$ нм, 50 мВт см⁻²). Измерения электрохимического импеданса проводились при потенциале 0.2 В (хсэ) в диапазоне частот от 100 кГц до 10 МГц с амплитудой 50 мВ.

Количество выделившегося водорода оценивали волюметрическим методом. Эксперименты проводили при потенциале 0.2 В относительно хсэ в течение 4 ч с регистрацией объема выделившегося водорода каждые 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный в процессе анодного окисления слой TiO_2 представляет собой плотноупакованный высокоупорядоченный массив вертикально ориентированных нанотрубок (рис. 1а). Определенные из микрофотографий толщина слоя составляет порядка 15 мкм, средний внутренний диаметр трубок около 100 нм с толщиной стенки трубки 10 нм. На рис. 1б приведена рентгенограмма прокаленного слоя нанотрубок после электрохимической активации, которая свидетельствует, что диоксид титана находится в форме анатаза (JCPDS, 21-1272). Главные пики рентгеновского дифракционного спектра для анатаза не показали

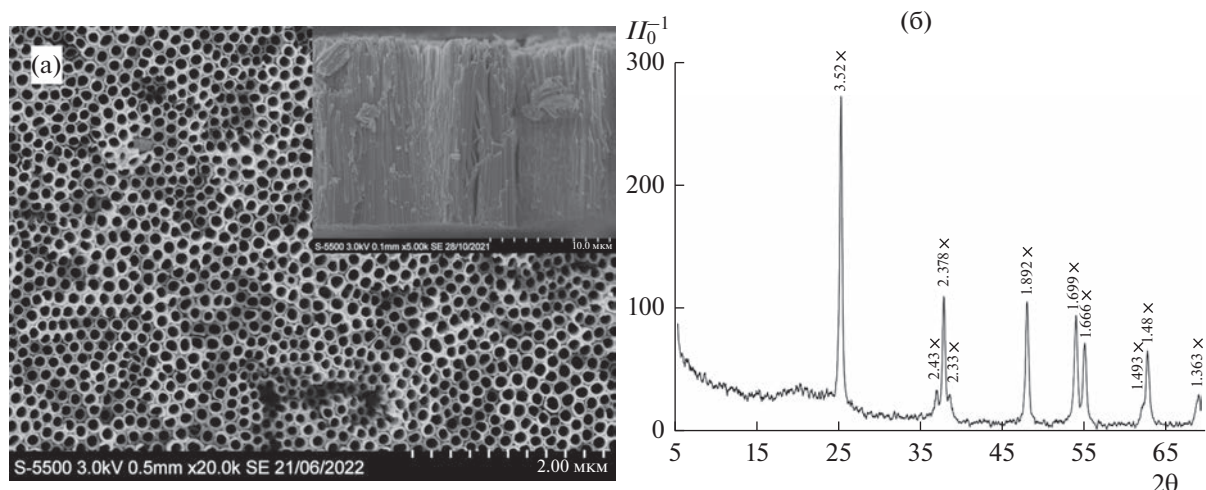


Рис. 1. FESEM-изображение полученной нанотрубчатой пленки TiO_2 (а). Спектр рентгенофазового анализа электрохимически активированной нанотрубчатой пленки TiO_2 (б).

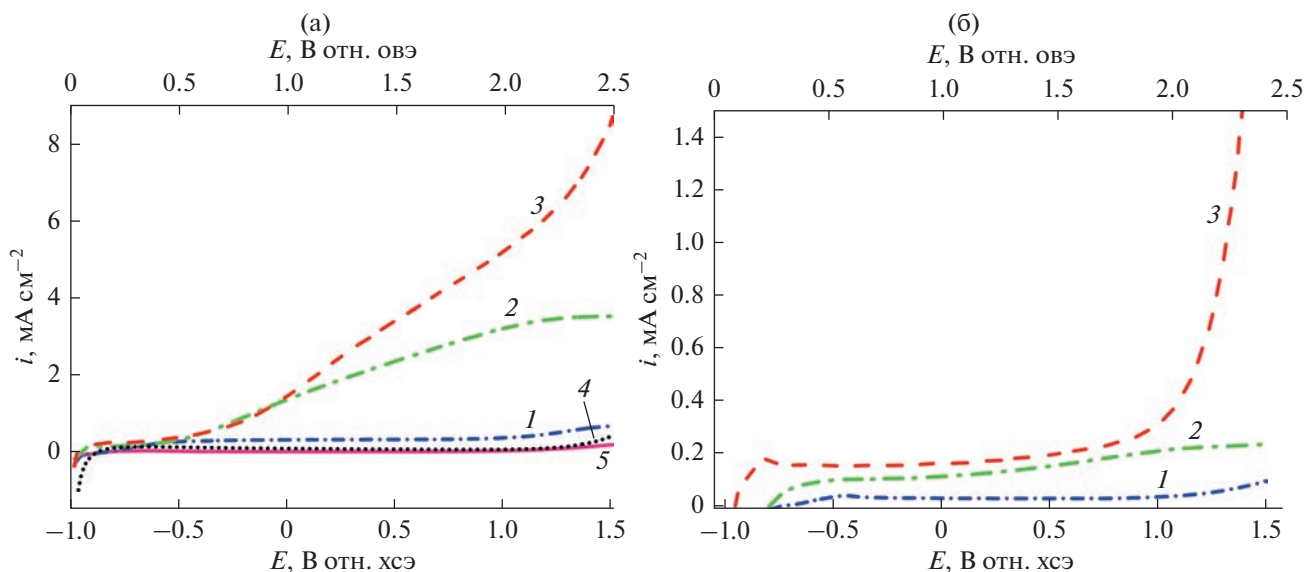


Рис. 2. Вольтамперометрия нанополенок диоксида титана неактивированных (1), активированных в 1 М КОН (2) и 0.5 М Na_2SO_4 (3) при освещении светом с длиной волны λ : 400 (а), 450 нм (б).

никаких изменений, указывая на то, что нанотрубчатые пленки TiO_2 сохраняют исходную фазу и кристаллическую структуру после электровосстановления.

Электрохимическое поведение фотокатализаторов в реакции разложения воды до и после процесса активации было изучено с помощью метода линейной развертки потенциала от -1.0 до 1.5 В со скоростью развертки 10 мВ с^{-1} . На рис. 2а приведены вольт-амперные зависимости, полученные в темноте (кривые 4 и 5) и при облучении UV-A (кривые 1–3) до и после электрохимического допирования. Для активированных электродов фо-

новые токи возрастают примерно в 8 раз по сравнению с исходным образцом (8 и 1 мкА см^{-2} соответственно при $E = 0.2 \text{ В (хсэ)}$), тем не менее имеют ничтожно малую величину, которая возрастает только при потенциале выше 1.0 В (хсэ) .

При сдвиге потенциала в анодном направлении электроны, захваченные поверхностными состояниями (Ti-OH), будут извлекаться через доступные состояния зоны проводимости во внешнюю цепь, а дырки перемещаться к поверхности и вступать в реакцию с раствором электролита, что сопровождается ростом фототока. Максимальное значение плотности тока (тока насы-

Таблица 1. Значения плотности тока при потенциале $E = 0.2$ В для электродов до и после процесса активации при облучении

Электрод	i , мА см^{-2} при 400 нм	i , мА см^{-2} при 450 нм
Неакт.	0.313	0.032
ЦВА 1 М КОН	1.770	0.130
ЦВА 0.5 М Na_2SO_4	2.250	0.170

шения) будет достигнуто при потенциале, когда все поверхностные состояния будут истощены. Дальнейшее смещение потенциала в положительном направлении практически не влияет на скорость рекомбинации электронно-дырочных пар в области истощения фотоанода [19]. При облучении UV-A электрохимически активированных электродов фототоки окисления значительно возрастают, при этом требуется более высокий анодный потенциал для достижения токов насыщения, т.е. полного истощения поверхностных состояний. Так для электрода, активированного в Na_2SO_4 , ток насыщения не наблюдали даже при потенциалах выше 2 В (ОВЭ), что свидетельствует о высокой концентрации поверхностных состояний. Величина плотности фототока увеличивается в 6–7 раз по сравнению с исходным образцом при длине волны светодиода 400 нм и в 4–5 раз при $\lambda = 450$ нм. Для удобства анализа фотоактивности исследуемых электродов величины плотностей фототока сведены в табл. 1.

Из линейных кривых по уравнению (1) [20] нами была рассчитана квантовая эффективность (η)

процесса фотоэлектрохимического разложения воды.

$$\eta = \frac{I_p (V_{\text{rev}}^0 - |V_{\text{meas}} - V_{\text{ocp}}|)}{P_t} \times 100\%, \quad (1)$$

где I_p – плотность фототока, мА см^{-2} ; V_{rev}^0 – это обратимый потенциал стандартного состояния для реакции расщепления воды, $E = 1.25$ В; V_{meas} – приложенный потенциал, В; V_{ocp} – потенциал разомкнутой цепи, В; P_t – удельная мощность светового потока, мВт см^{-2} .

Полученные значения η как функция прикладываемого потенциала представлены на рис. 3а, 3б.

Максимальная квантовая эффективность (η_{max}) активированных электродов более чем в 2–4 раза выше по сравнению с эффективностью исходных TiO_2 -нанотрубок, однако при UV-A-облучении потенциал η_{max} сдвинут в сторону более положительных значений. При использовании LED с $\lambda = 450$ нм для электрода, активированного в Na_2SO_4 , η_{max} была достигнута при -0.63 В, что на 200 мВ отрицательнее по сравнению с исходным и активированным в КОН. Увеличенная квантовая эффективность активированных электродов может быть связана с ростом числа поверхностных состояний и кислородных вакансий, участвующих в процессе захвата и передачи электронов во внешнюю цепь. С другой стороны, избыточные кислородные вакансии могут служить центрами рекомбинации фотогенерированных носителей заряда [21].

Для дальнейшего исследования активности TiO_2 наноструктурированных электродов при фо-

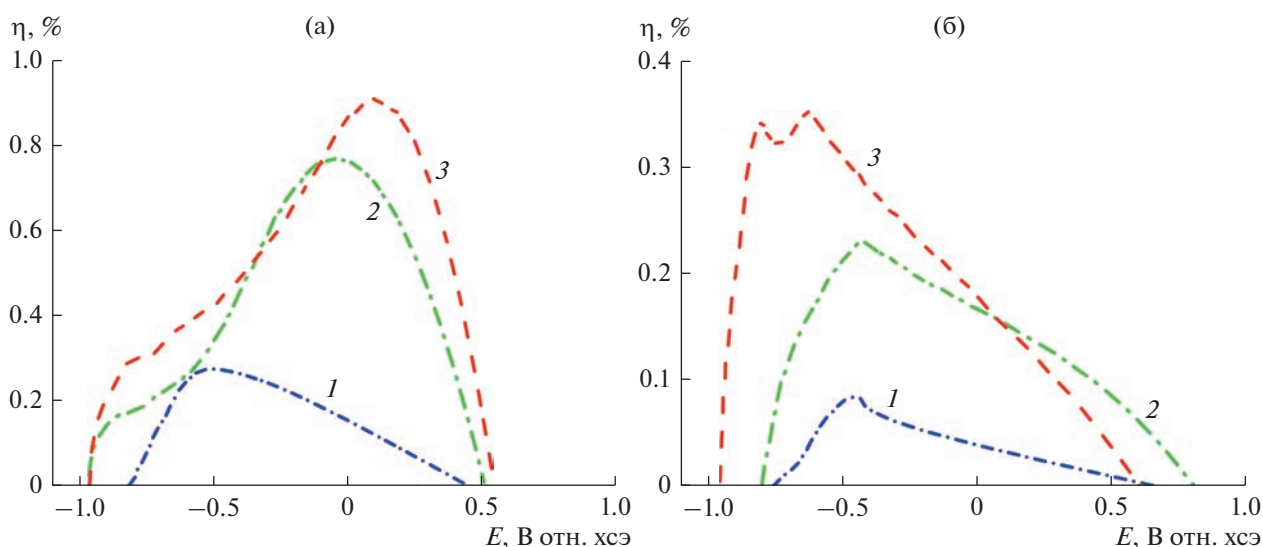


Рис. 3. Квантовая эффективность для электродов: неактивированного (1), активированного в 1 М КОН (2) и 0.5 М Na_2SO_4 (3), при освещении светом с длиной волны λ : 400 нм (а), 450 нм (б).

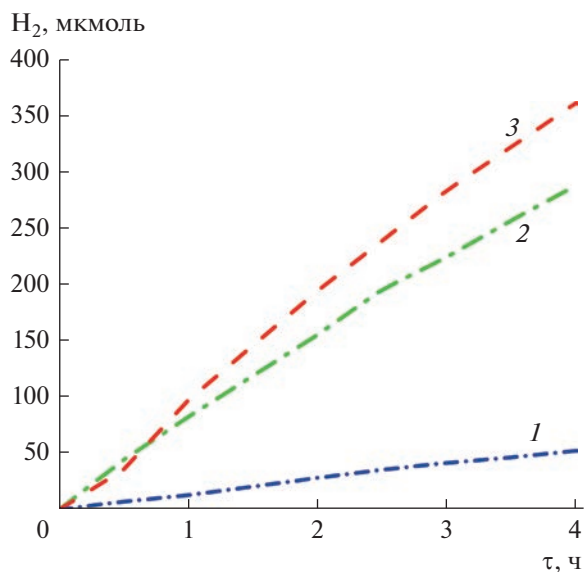


Рис. 4. Кинетика выделения водорода при разложении воды для электродов: неактивированного (1), активированного в 1 М КОН (2) и 0.5 М Na_2SO_4 (3) при освещении LED с длиной волны 400 нм.

то электрохимическом разложении воды были проведены измерения количества водорода, выделившегося в ходе реакции. Для обеспечения надежности и достоверности полученных результатов измерения повторяли 3 раза для каждого электрода. Следует отметить, что измерения количества выделяющегося H_2 проводили только при использовании светодиода с длиной волны 400 нм, так как данные по количеству выделяемого водорода при $\lambda = 450$ нм не могли быть пра-

вильно интерпретированы из-за большой погрешности в измерении при данной конфигурации фотореактора. На рис. 4 представлена кинетика выделения водорода в реакции фотоэлектрохимического разложения воды на TiO_2 -анодах.

Процесс электрохимического допирования TiO_2 -нанотрубок приводит к значительному увеличению скорости выделения водорода по сравнению с исходным образцом. Так, при электролизе воды с использованием неактивированного TiO_2 скорость составила $0.22 \text{ мкМ мин}^{-1} \text{ H}_2$, тогда как после активации CV-методом скорость выделения H_2 возросла в 5.4–6.8 раз и составила 1.2 и 1.5 мкМ мин^{-1} для электродов, обработанных 1 М КОН и 0.5 М Na_2SO_4 соответственно.

Спектроскопия электрохимического импеданса (ЭИС) широко используется для исследования электрических свойств полупроводников, механизма и кинетики процессов, протекающих на межфазной границе электрод/электролит. На рис. 5 представлены экспериментальные данные ЭИС для электродов до и после электрохимического допирования в виде диаграммы Найквиста, представляющей собой зависимость импеданса от частоты в координатах мнимой и реальной частей импеданса. Для анализа полученных спектров импеданса использовали модель эквивалентной цепи, схематически изображенной на вставке рис. 5.

Полученные спектры импеданса были проанализированы в соответствии с используемой моделью эквивалентной цепи. Полукруги в области средних частот диаграммы Найквиста передают

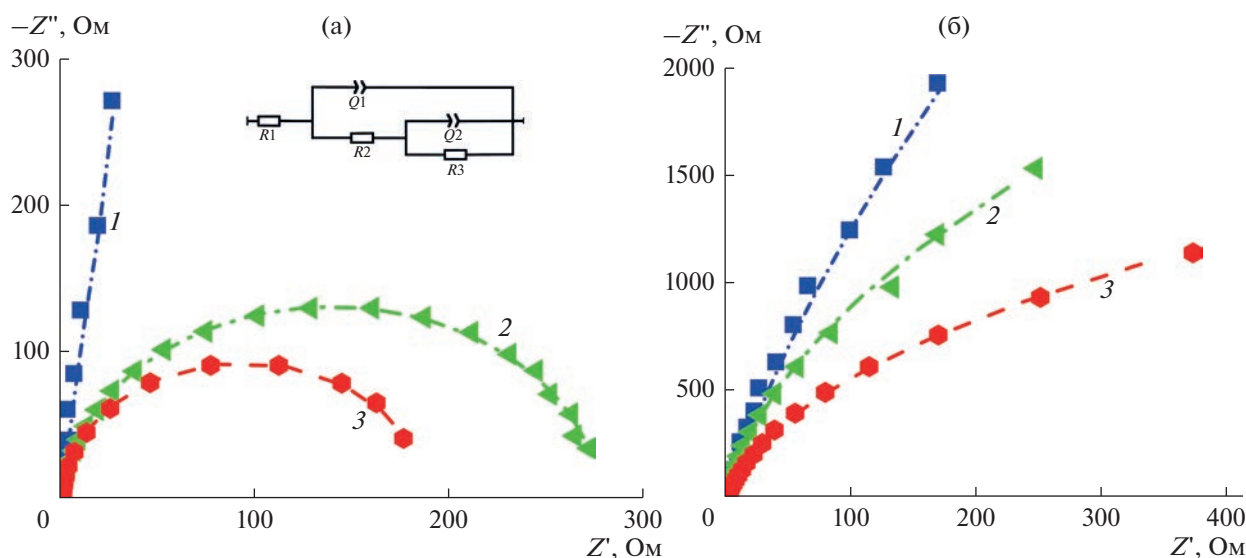


Рис. 5. Диаграмма Найквиста, полученная для неактивированных (1), активированных в 1 М КОН (2) и 0.5 М Na_2SO_4 (3) электродов при освещении светом с длиной волны λ : 400 нм (а), 450 нм (б).

Таблица 2. Параметры эквивалентной цепи для диаграммы Найквиста

Электрод	R_1 , Ом	R_2 , Ом	R_3 , Ом
UV-A ($\lambda = 400$ нм)			
Неакт.	1.39	7112	6496
ЦВА 1 М КОН	1.74	1.3	274.6
ЦВА 0.5 М Na ₂ SO ₄	1.36	19.8	165.9
видимый ($\lambda = 450$ нм)			
Неакт.	1.51	70224	119288
ЦВА 1 М КОН	1.84	1.9	12636
ЦВА 0.5 М Na ₂ SO ₄	2.02	105.9	4913

информацию о процессе переноса заряда на границе электрод/электролит, при этом диаметры полукругов, проектируемые на ось реальной части импеданса, соответствуют сопротивлению переносу заряда [22]. Процесс активации методом ЦВА приводит к значительному снижению сопротивления переносу заряда, что выражается в уменьшении диаметра полукруга.

Значения параметров элементов эквивалентной цепи, полученные при наибольшей сходимости с используемой моделью, представлены в табл. 2.

Общее сопротивление переносу заряда $R_{\text{общ}}$ при облучении светом с длиной волны 400 нм для электрохимически активированных электродов составило 185.7 до 275.9 Ом, тогда как эта величина превышала 13 кОм для исходного образца. В случае, когда $\lambda = 450$ нм, $R_{\text{общ}}$ составляло 189.5, 5 и 12.6 кОм для неактивированного и электрохимически восстановленных в 1 М КОН и 0.5 М Na₂SO₄ электродов соответственно. Снижение сопротивления при электрохимическом допировании достигается за счет роста объемной емкости оксидного слоя. Это приводит к более высокой плотности заряда на границе раздела оксид/раствор и соответственно к увеличению емкости двойного слоя и снижению сопротивления переносу заряда [16, 19, 23]. Кроме того, для электрохимически восстановленных образцов возможно увеличение плотности поверхностных состояний, которые являются важным путем переноса электронов, способствующим разделению зарядов и увеличению фотоактивности образцов [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодные наноструктурированные пленки TiO₂ были активированы методом циклической вольтамперометрии. Электрохимическое восстановительное допирование приводит к существенному росту фотоэлектрокаталитической активности электродов при UV-A ($\lambda = 400$ нм) и в види-

мом ($\lambda = 450$ нм) диапазоне спектра. Для электродов, активированных методом ЦВА, плотность фототока увеличивается от 4 до 7 раз при облучении видимым светом и в 5–14 раз в UV-A в зависимости от приложенного потенциала, по сравнению с необработанным образцом. Показано, что электрохимическая активация существенно увеличивает скорость выделения водорода при использовании UV-A-облучения.

Методом электрохимической импеданс-спектроскопии установлено, что процесс электрохимического гидрирования нанотрубок TiO₂ приводит к значительному снижению сопротивления процессу переноса заряда на границе электрод/электролит и повышению электрической проводимости оксидного слоя, что способствует лучшему разделению носителей заряда, снижению скорости рекомбинации электронно-дырочных пар и, как следствие, увеличению фотоактивности анода. Показано, что циклическая вольтамперометрия может быть использована в качестве эффективного способа для увеличения фотоэлектрохимических характеристик процесса разложения воды.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КНЦ СО РАН (проект № 0287-2021-0023) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen, X., Liu, L., Yu, P.Y., and Mao, S.S., Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals, *Science*, 2011, vol. 331, p. 746.
- Ying, D., Cao, R., Li, C., Tang, T., Li, K., Wang, H., Wang, Y., and Jia, J., Study of the photocurrent in a photocatalytic fuel cell for wastewater treatment and the effects of TiO₂ surface morphology to the apportionment of the photocurrent., *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 192, p. 319.
- Li, H., Chen, Z., Tsang, C. K., Li, Z., Ran, X., Lee, C., Nie, B., Zheng, L., Hung, T.F., Lu, J., Pan, B., and Li, Y., Electrochemical doping of anatase TiO₂ in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts, *J. Mater. Chem.*, 2014, vol. 2, p. 229.
- Palmas, S., Polcaro, A.M., Ruiz, J.R., Pozzo, A.D., Mascia, M., and Vacca, A., TiO₂ photoanodes for electrically enhanced water splitting, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, p. 6561.

5. Sahoo, S. S., Mansingh, S., Babu, P., and Parida, K., Black titania an emerging photocatalyst: review highlighting the synthesis techniques and photocatalytic activity for hydrogen generation, *Nanoscale Advances*, 2021, vol. 3, p. 5487.
6. Samioloa, L., Valigi, M., Gazzoli, D., and Amadelli, R., Photo-electro catalytic oxidation of aromatic alcohols on visible light-absorbing nitrogen-doped TiO₂, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 26, p. 7788.
7. Xing, M.-Y., Li, W.-K., Wu, Y.-M., Zhang, J.-L., and Gong, X.-Q., Formation of New Structures and Their Synergistic Effects in Boron and Nitrogen Codoped TiO₂ for Enhancement of Photocatalytic Performance, *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, no. 16, p. 7858.
8. Naldoni, A., Altomare, M., Zoppellaro, G., Liu, N., Kment, Š., Zbořil, R., and Schmuki, P., Photocatalysis with Reduced TiO₂: From Black TiO₂ to Cocatalyst-Free Hydrogen Production, *ACS Catalysis*, 2019, vol. 9, p. 345.
9. Wang, Z., Wang, Z., Yang, C., Yang, C., Lin, T., Lin, T., Yin, H., Chen, P., Wan, D., Xu, F., Huang, F., Huang, F., Lin, J., Xie, X., and Jiang, M., Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania, *Energy and Environmental Sci.*, 2013, vol. 6, p. 3007.
10. Shah, M., Zhu, Y., Fan, X., Zhao, J., Li, Y., Asim, S., and Wang, C., Facile Synthesis of Defective TiO_{2-x} Nanocrystals with High Surface Area and Tailoring Bandgap for Visible-light Photocatalysis, *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, p. 15804.
11. Li, G., Lian, Z., Li, X., Xu, Y., Wang, W., Zhang, D., Tian, F., and Li, H., Ionothermal synthesis of black Ti³⁺-doped single-crystal TiO₂ as an active photocatalyst for pollutant degradation and H₂ generation, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 3748.
12. Panomsuwan, G., Watthanaphanit, A., Ishizaki, T., and Saito, N., Water-plasma-assisted synthesis of black titania spheres with efficient visible-light photocatalytic activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, p. 13794.
13. Nakajima, T., Nakamura, T., Shinoda, K., and Tsuchiya, T., Rapid formation of black titania photoanodes: pulsed laser-induced oxygen release and enhanced solar water splitting efficiency, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, no. 19, p. 6762.
14. Yang, Y., Liao, J., Li, Y., Cao, X., Li, N., Wang, C., and Lin, S., Electrochemically self-doped hierarchical TiO₂ nanotube arrays for enhanced visible-light photoelectrochemical performance: an experimental and computational study, *RSC Advances*, 2016, vol. 6, no. 52, p. 46871.
15. Wu, H., Li, D., Zhu, X., Yang, C., Liu, D., Chen, X., Song, Y., and Lu, L., High-performance and renewable supercapacitors based on TiO₂ nanotube array electrodes treated by an electrochemical doping approach, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 116, p. 129.
16. Fabregat-Santiago, F., Barea, E.M., Bisquert, J., Mor, G.K., Shankar, K., and Grimes, C.A., High carrier density and capacitance in TiO₂ nanotube arrays induced by electrochemical doping, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130 34, p. 11312.
17. Berger, T., Lana-Villarreal, T., Monllor-Satoca, D., and Gómez, R., Charge transfer reductive doping of nanostructured TiO₂ thin films as a way to improve their photoelectrocatalytic performance, *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, no. 11, p. 1713.
18. Jankulovska - Petkovska, M., Berger, T., Wong, S., Gómez, R., and Lana-Villarreal, T., Trap States in TiO₂ Films Made of Nanowires, Nanotubes or Nanoparticles: An Electrochemical Study, *Chemphyschem : a Europ. j. chem. phys. and phys. chem.*, 2012, vol. 13, p. 3008.
19. Zhu, H., Zhao, M., Zhou, J., Li, W., Wang, H., Xu, Z., Lu, L., Pei, L., Shi, Z., Yan, S., Li, Z., and Zou, Z., Surface states as electron transfer pathway enhanced charge separation in TiO₂ nanotube water splitting photoanodes, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2018, vol. 234, p. 100.
20. Varghese, O.K. and Grimes, C.A., Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: A review with examples using titania nanotube array photoanodes, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92, no. 4, p. 374.
21. Yu, D., Zhang, Y., Wang, F., and Dai, J., Preparation of ZnO/two-layer self-doped black TiO₂ nanotube arrays and their enhanced photochemical properties, *RSC Advances*, 2021, vol. 11, no. 4, p. 2307.
22. Bredar, A., Chown, A., Burton, A., and Farnum, B., Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, p. 66.
23. Leshuk, T., Parviz, R., Everett, P., Krishnakumar, H., Varin, R.A., and Gu, F.X., Photocatalytic activity of hydrogenated TiO₂, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2013, vol. 56, p. 1892.