

# Фотоэлектрохимические свойства оксидных пленок, образующихся при электрохимико-термическом окислении титана в растворах электролитов

Е. П. Гришина<sup>а</sup>, Н. О. Кудрякова<sup>а</sup>, П. А. Румянцев<sup>а</sup>,  
А. В. Жиров<sup>б</sup>, Ю. П. Гладий<sup>с</sup>, П. Н. Белкин<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, e-mail: [epg@isc-ras.ru](mailto:epg@isc-ras.ru)

<sup>б</sup>Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова,  
ул. 1 Мая, 14, г. Кострома, 156961, Россия, e-mail: [belkinp@yandex.ru](mailto:belkinp@yandex.ru)

<sup>с</sup>Костромской государственной технологический университет,  
ул. Дзержинского, 17, г. Кострома, 156005, Россия, e-mail: [timber72gr@mail.ru](mailto:timber72gr@mail.ru)

Показано, что пленки диоксида титана, полученные методом анодной электрохимико-термической обработки технического титана в водном растворе хлорида аммония, являются фоточувствительными. Эффективность преобразования энергии фотона в ток (IPCE) в ближнем ультрафиолете ( $\lambda = 366$  нм) достигает 8,5%. Величина генерируемого пленками фототока, полученными в оптимальных условиях обработки, снижается при переходе от ультрафиолетового к смешанному свету не более чем на 20%.

УДК 544.527.5

## ВВЕДЕНИЕ

Среди полупроводниковых оксидных материалов диоксид титана является, пожалуй, наиболее интенсивно изучаемым объектом применительно к фотоэлектрохимическим ячейкам. В преобразователях солнечной энергии этого типа  $\text{TiO}_2$  показывает высокую каталитическую активность в отношении электрохимических реакций и высокую коррозионную стойкость в растворах электролитов.

Методы получения фоточувствительных пленочных  $\text{TiO}_2$ -электродов с *n*-типом проводимости разнообразны: напыление, гидротермальный и золь-гель методы осаждения оксида, анодное и термическое окисление титана и др. [1–5]. Наиболее простыми и легко управляемыми процессами считаются термическое окисление титана в атмосфере кислорода или воздуха при температуре выше  $400^\circ\text{C}$  и анодное окисление титана в водных и неводных растворах электролитов [1]. Одновременное воздействие на металл высоких температур и анодной поляризации нашло реализацию в методе высокотемпературного оксидирования в условиях анодного электролитного нагрева [6]. Специфика метода заключается в образовании сплошной анодной парогазовой оболочки, где выделяется вся энергия источника, если площадь анода гораздо меньше, чем площадь катода. При этом анод разогревается до температур  $400\text{--}1000^\circ\text{C}$ , а электрохимические реакции идут в системе металл–парогазовая оболочка–электролит. Строго говоря, при анодной поляризации обрабатываемого изделия система будет четырехфазной из-за образования оксидного слоя на поверхности металла, как, например, при микродуговом оксидировании [7]. В некоторых приложениях этот слой не играет существенной роли. Известны, однако, процессы, где оксидный слой существенно повышает коррозионные свойства сталей, зависящие от напряжения и температуры нагрева, состава электролита и др. [8]. Анодное насыщение азотом и кислородом позволяет снизить скорости коррозии технического титана на два порядка при непрерывных испытаниях и в 8 раз при циклических испытаниях в растворе, содержащем 6% соляной кислоты с добавкой белково-витаминного концентрата (20%) [9]. Аналогичные результаты получены при обработке других титановых сплавов [10].

Опираясь на вышеизложенное, можно предположить, что обработка, объединяющая термическое и электрохимическое воздействия, приведет к формированию на титановом электроде фоточувствительного оксидного слоя.

Цель данной работы – установление взаимосвязи условий электрохимико-термического окисления титана в водных растворах солей аммония и фотоэлектрохимических свойств сформированных поверхностных пленок.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Особенности процесса анодного электролитного нагрева титана изучали на цилиндрических образцах диаметром 8 мм и длиной 15 мм. Температуру образцов в процессе обработки измеряли при

помощи хромель-алюмелевой термопары, помещаемой в осевое отверстие электрода и подключаемой к цифровому мультиметру APPA 109N (средняя точность  $\pm 0,5\%$ ) в режиме регистратора. Спай термопары находился в 1 мм от нижней грани образца.

Фотоэлектрохимические свойства оксидированного технического азота BT1-0 изучали на образцах прямоугольной формы ( $50 \times 8 \times 1,5$  мм), которые перед оксидированием зачищали наждачной бумагой, обезжиривали этиловым спиртом, высушивали.

Электрохимико-термическую обработку титана проводили в 2М водных растворах нитрата, хлорида или сульфата аммония. Оксидирование вертикально ориентированных и положительно поляризованных образцов осуществлялось их погружением в рабочую камеру со скоростью 1,5 мм/с. Электролит циркулировал через камеру при величине расхода 5 л/мин и охлаждался в теплообменнике. Температура электролита на входе в рабочую камеру поддерживалась на уровне  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ . По истечении времени обработки оксидированные образцы извлекали из электролита под напряжением и охлаждали на воздухе (за исключением оговоренных случаев).

Изменение массы образца в процессе оксидирования определяли гравиметрическим методом с использованием аналитических весов ВЛР-200 (точность взвешивания  $10^{-4}$  г). Содержание титана, перешедшего в раствор, также определяли (в расчете на  $\text{TiO}_2$ ) гравиметрическим методом: электролит, содержащий соединения титана, кипятили до удаления ионов аммония и хлора; осадок отфильтровывали и промывали водой, прокаливали и взвешивали. Фазовый состав поверхностного слоя на обработанных образцах определяли при помощи дифрактометра ДРОН-4 при излучении  $\text{Cu-K}\alpha$ . Состояние поверхности обработанных электродов фиксировали с помощью оптического микроскопа «Микромед» и присоединенной к нему WEB-камеры «DCM-130» при увеличении  $\times 40$ .

Фотоэлектрохимические свойства оксидированных титановых электродов изучали при температуре  $18 \pm 1^\circ\text{C}$  в ячейке из оптического кварцевого стекла марки КУ-1 (светопропускание 92–95%). Исследуемый образец освещали монохроматическим ультрафиолетовым светом (длины волн составляли 254 или 366 нм) от источника Benda UV-Handlampe NU-6 W либо смешанным светом от газоразрядной лампы высокого давления HWL (MBFT) 160 W. Интенсивность света, падающего от источника Benda UV-Handlampe NU-6 W, регистрировали с помощью монохроматора спектрометра AvaSpec-3648 с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм, ширина входной щели – 10 мкм. Реальное разрешение прибора в диапазоне длин волн 250–350 нм составляло  $\sim 0,17$  нм.

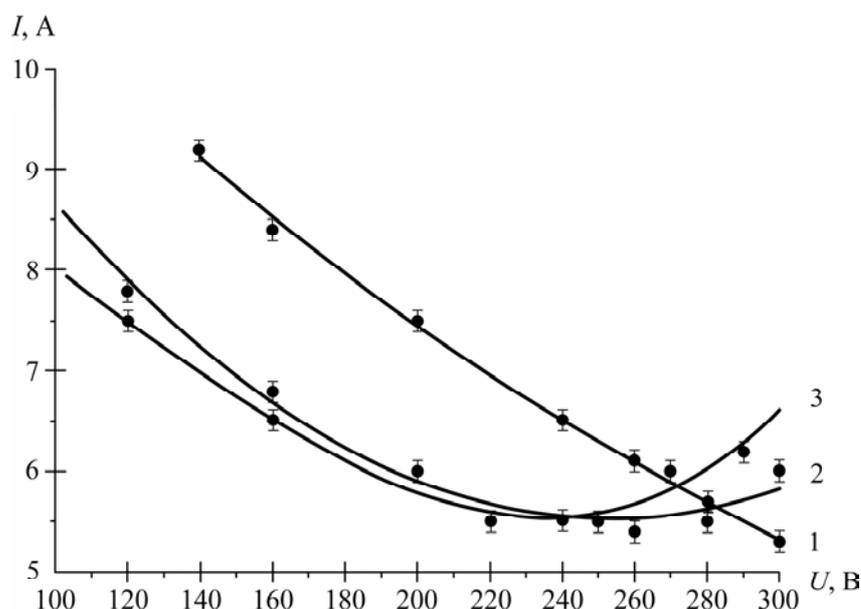
Фотопотенциал  $E_{\text{ph}}$  титанового электрода (разность потенциалов при освещении и в темноте [11]) фиксировали относительно затененного платинового электрода с помощью измерительной системы потенциостата ПИ50-1 (погрешность измерений  $\pm 5$  мВ). Фототок измеряли в условиях, имитирующих работу фотогальванической ячейки: в короткозамкнутой электрохимической цепи  $\text{Ti}$  оксид|0,5М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ |Pt, а также в цепи с последовательно включенным в измерительную цепь магазином сопротивлений P33 с применением самопишущего ампервольтметра H339 (использован диапазон измерений 10 мкА, погрешность измерений 1,5%), расстояние между электродами составляло 4 мм. Поляризационный потенциал оксидированного титана измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

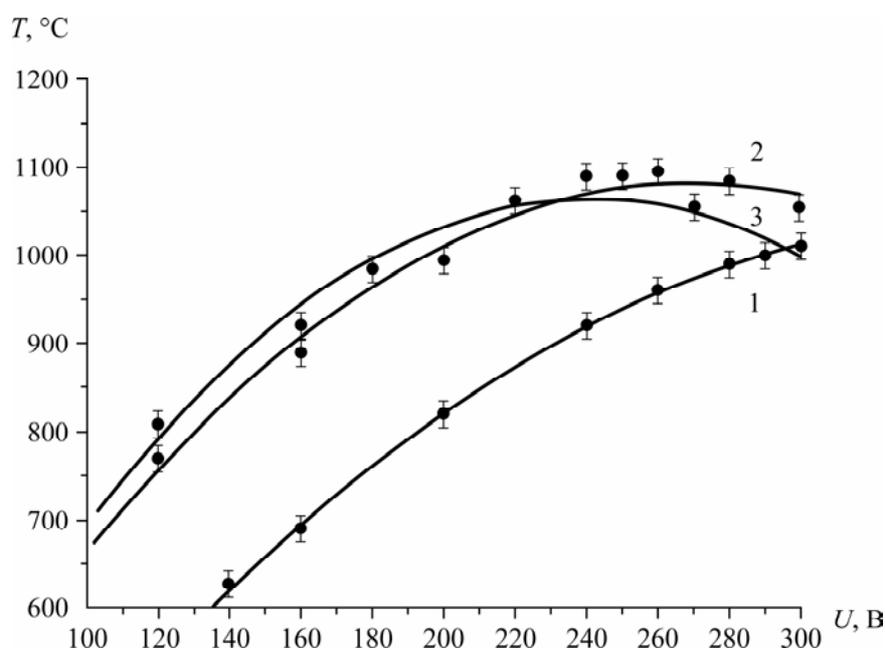
### *Особенности анодного нагрева технического титана*

Условием нагрева анода служит образование вокруг него сплошной и устойчивой парогазовой оболочки. Такое состояние достигается в интервале напряжений на ячейке 80–300 В и характеризуется вольт-амперными и вольт-температурными характеристиками (рис. 1 и 2), вид которых аналогичен получаемым при анодном нагреве сталей. Специфика нагрева титана заключается в наличии участков возрастания тока при напряжениях на ячейке выше 240–250 В. Вольт-амперные характеристики нагрева сталей обычно монотонно убывающие, что принято объяснять расширением парогазовой оболочки при росте напряжения и соответствующего увеличении ее электрического сопротивления. Особенностью вольт-температурных характеристик титана является определенное смещение максимума температуры в область меньших напряжений при увеличении концентрации электролита.

Отмеченные точки максимума температуры и минимума силы тока объясняются появлением электрических разрядов в парогазовой оболочке. Наличие явлений ионизации и возбуждения атомов среды подтверждается возникновением визуально наблюдаемого голубого свечения при напряжениях выше 240–260 В. Дополнительные носители заряда способны увеличить силу тока, но образующиеся положительные ионы будут бомбардировать поверхность электролита с последующим разбрызгиванием микрокапель раствора. На испарение этих микрокапель потребуется дополнительная энергия, следовательно, потоки тепла из оболочки в анод и электролит будут снижены [6].



**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики анодного нагрева титановых образцов в водном растворе хлорида аммония. Концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (вес. %): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15.



**Рис. 2.** Вольт-температурные характеристики нагрева титановых образцов в водном растворе хлорида аммония. Концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (%): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15.

На границе раздела анод–оболочка протекают одновременные процессы окисления и растворения материала анода. В ряде случаев к ним добавляется насыщение легкими элементами, адсорбированными на поверхности анода. Это явление используется для насыщения материалов на основе железа азотом, углеродом или бором. Показана возможность насыщения технического титана азотом при использовании водного раствора, содержащего 10% хлорида аммония и 5% аммиака [12]. С помощью ядерного обратного рассеяния протонов обнаружено, что максимальная концентрация азота на поверхности образцов достигает 10 ат. % при толщине слоя свыше 30 мкм (температура насыщения 700°C, продолжительность 5 мин). Повышение температуры до 780°C приводит к росту содержания титана до 15 ат. %. Максимальная концентрация кислорода на поверхности составляет 13 ат. % при обеих температурах.

Оксидный слой может образовываться за счет электрохимических и химических процессов, в том числе и высокотемпературной коррозии в парах водного электролита. Установлено, что анодное растворение титана в растворах хлорида аммония возрастает при увеличении напряжения и темпера-

туры нагрева [13]. В случае непродолжительной обработки (до 10 мин) масса титана, обнаруженного в электролите, практически совпадает с уменьшением массы образца. Результат получен при температуре 1000°C, что говорит о незначительном влиянии высокотемпературной коррозии на изменение массы титановых образцов в отличие от низколегированных сталей. По данным рентгеноструктурного анализа, модифицированный слой на поверхности образцов содержит TiO<sub>2</sub>. Отмечено также образование TiO в первые две минуты обработки, но при более длительном насыщении кислородом эта фаза не выявляется [14].

Основным продуктом растворения титана в 10% растворе хлорида аммония являются аквакомплексы титана (IV). Длительное насыщение электролита соединениями титана, присутствующими в виде высокодисперсной суспензии (мутный раствор белесого цвета), приводит к снижению температуры анодного нагрева образцов [6].

*Влияние природы аниона электролита на процесс электрохимико-термического окисления титана*

Процесс анодного электрохимико-термического окисления титана, как показал эксперимент, существенно зависит от природы аниона соли, применяемой в качестве электролита. Так, в растворах сульфата и нитрата аммония ток в течение короткого времени (30 с, напряжение оксидирования 220 В) снижался до нуля из-за пассивации анода, масса которого в результате обработки возрастала. В присутствии хлорид-иона процесс протекает устойчиво при всех значениях приложенного напряжения. Геометрическая форма образцов не позволяла измерить их температуру по стандартной методике с помощью термопары. Приблизительную оценку температуры образцов можно выполнить по данным, представленным на рис. 2, для нагрева цилиндрических образцов в электролите близкого состава. Напряжениям на электрохимической ячейке 160, 220 и 300 В будут соответствовать температуры электрода 900, 1050 и 1050°C.

Конкуренция процессов растворения и окисления титана приводит к тому, что масса образцов после нагрева в электролитах может как увеличиваться, так и уменьшаться (табл. 1). Увеличение массы образцов после оксидирования в растворах нитрата и сульфата аммония указывает на то, что скорость коррозионно-электрохимического процесса (образования оксида) превышает скорость химико-термического разрушения поверхностной пленки даже в условиях возможного отслаивания части оксидного слоя при быстром охлаждении в электролите.

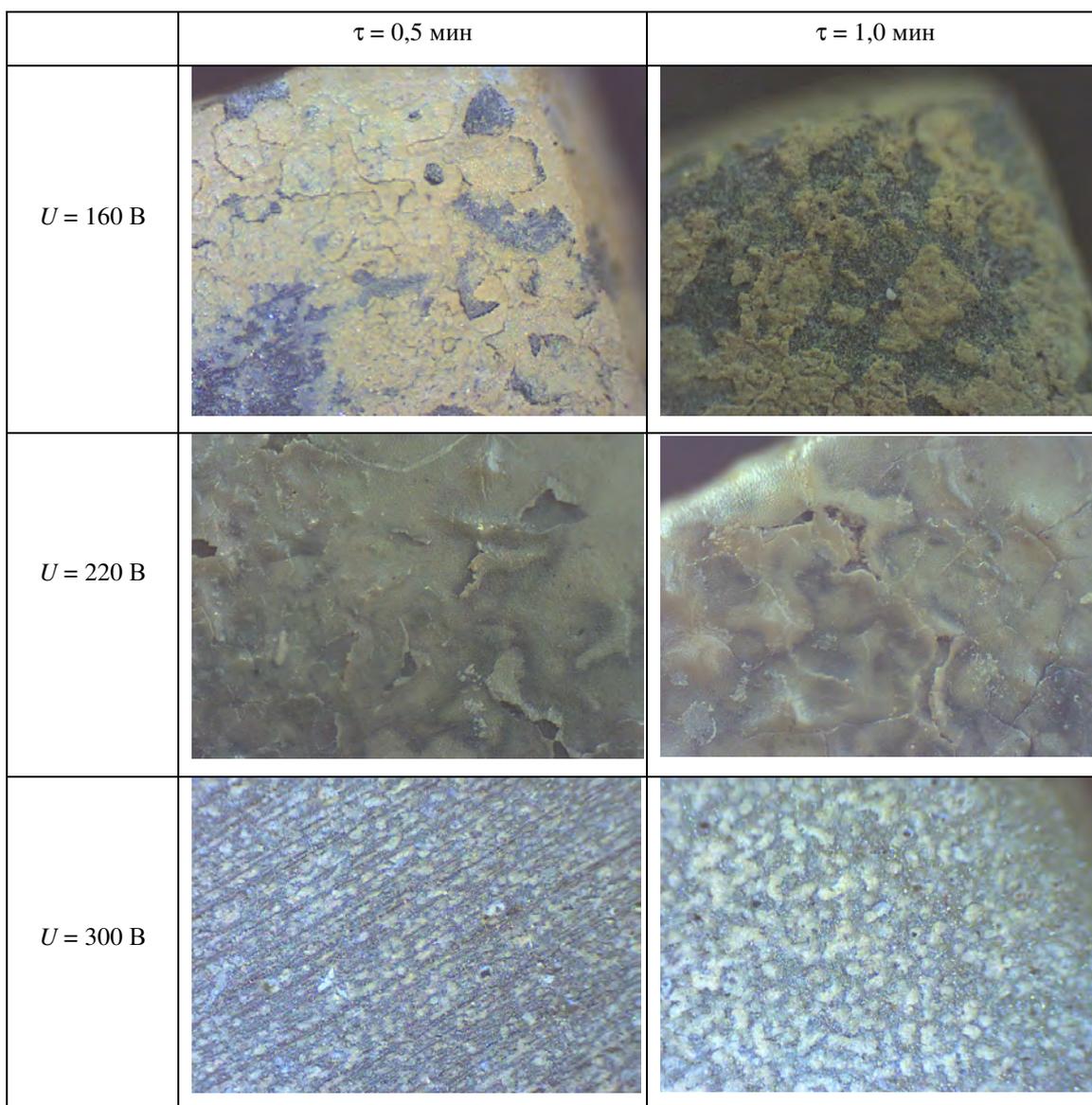
**Таблица 1.** Влияние условий обработки на изменение удельной массы обработанных титановых электродов

Электролит	Напряжение, В	Продолжительность, мин	$\Delta m$ , мг/см <sup>2</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	160	0,5	+0,12
		1,0	0
	220	0,5	+0,88
		1,0	+0,92
		3,0	+1,09
		1,0*	-5,85
	300	0,5	-0,04
		1,0	-0,31
		2,0	-0,85
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> *	220	0,5	+1,42
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	220	0,5	+1,47

\*) Образец охлаждался в электролите.

Аналогичная картина наблюдается при оксидировании титана в растворах хлорида аммония. Исключением являются нагрев образца при напряжении 220 В с последующим охлаждением в электролите (где, как отмечалось ранее, велика вероятность потери части оксидного слоя) и нагрев при напряжении 300 В. В последнем случае очевидна роль повышенного растворения формирующейся поверхностной фазы при возрастании напряжения и температуры нагрева (рис. 3).

Электрохимико-термическая обработка при напряжениях 160 и 220 В, как видно из рис. 3, приводит к образованию пленок продуктов окисления титана и к увеличению массы образцов (табл. 1). Плотность и однородность оксидной пленки, очевидно, повышаются при увеличении напряжения до 220 В. Массивный оксидный слой отсутствует на электроде, если анодный нагрев проводить при напряжении 300 В, где (согласно данным табл. 1) создаются благоприятные условия для растворения и/или «сброса» пленки продуктов окисления с обрабатываемой поверхности.



**Рис. 3.** Состояние поверхности титановых образцов после высокотемпературного электрохимического оксидирования в 2 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Увеличение  $\times 40$ .  $U$  – напряжение оксидирования;  $\tau$  – продолжительность.

*Фотоэлектрохимические свойства поверхностных пленок на титане, образующихся в процессе анодного нагрева*

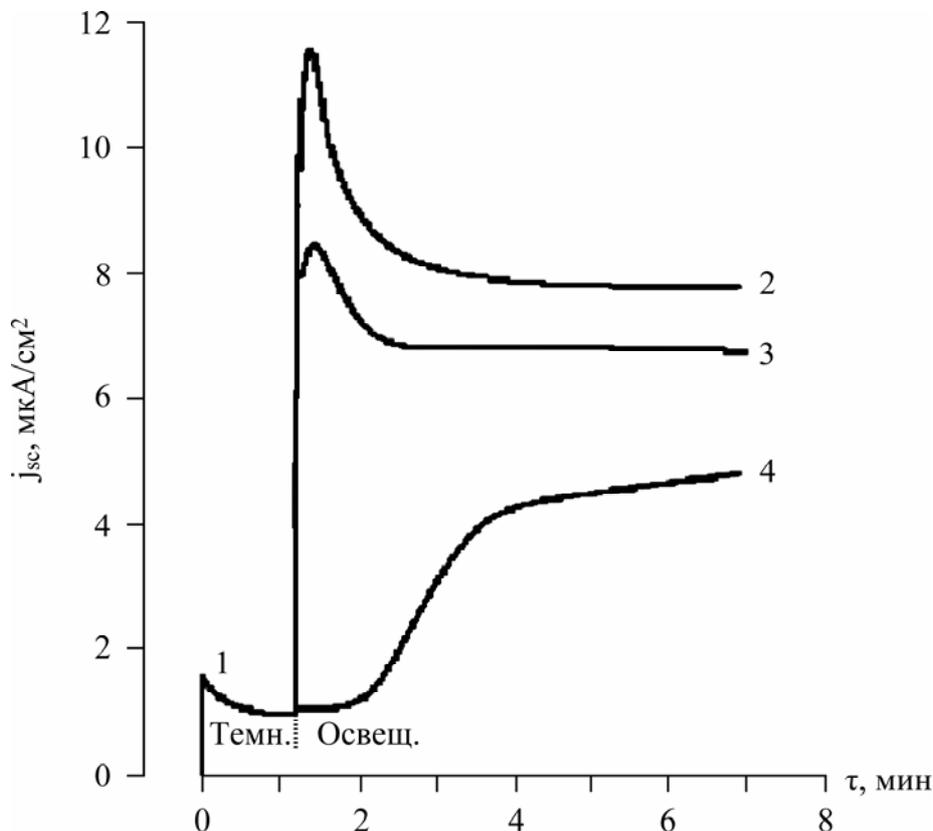
В табл. 2 приведены фотоэлектрохимические характеристики оксидированного титанового электрода при освещении монохроматическим ультрафиолетовым и смешанным светом: значения фотопотенциала  $E_{\text{ph}}$  и плотности фототока короткого замыкания  $j_{\text{sc}}$ . Измерения показали, что темновой потенциал оксидированного титана  $E$  относительно Pt-электрода в 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  становится более положительным с увеличением напряжения и длительности обработки. При этом регистрируемая плотность тока короткого замыкания  $j_{\text{sc}}$  в гальванической цепи Тiоксид|0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ |Pt, как правило, снижается.

Образцы, оксидированные в растворе хлорида аммония, условно можно разделить на две группы: I – электроды с сохранившейся массивной пленкой продуктов окисления титана (напряжение обработки 160 и 220 В); II – электроды с отслоившейся и «сброшенной» пленкой (300 В) (см. рис. 3). На образцах II типа наблюдается снижение значения фотопотенциала с увеличением длины волны света, в то время как у образцов I типа такая зависимость отсутствует, и  $E_{\text{ph}}$  имеет значения (0,2÷0,3) В при любом освещении. Плотность фототока  $j_{\text{sc}}$ , рассчитанная с учетом геометрической поверхности электрода, имеет тенденцию к снижению при освещении смешанным светом. Значения  $j_{\text{sc}}$  на порядок выше на электродах I, чем II группы.

**Таблица 2.** Влияние условий обработки ( $U$  – напряжение,  $\tau$  – продолжительность) на фотоэлектрохимические характеристики обработанных титановых электродов в 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Электролит	$U$ , В	$\tau$ , мин	Без освещения		Длина волны $\lambda = 254$ нм (в скобках $\lambda = 366$ нм)			Смешанный свет	
			$-E$ , В	$j_{sc}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$-E_{ph}$ , В	$j_{sc}$ , мкА/см <sup>2</sup>	IPCE, %	$-E_{ph}$ , В	$j_{sc}$ , мкА/см <sup>2</sup>
$\text{NH}_4\text{Cl}$	160	0,5	0,175	1,14	0,195 (0,197)	8,28 (9,14)	0,68 (8,50)	0,230	7,71
		1,0	0,154	1,88	0,312 (0,303)	6,41 (6,35)	0,52 (5,91)	0,230	5,18
	220	0,5	0,120	0,91	0,315 (0,327)	7,67 (6,71)	0,63 (6,24)	0,290	4,77
		1,0	0,088	1,38	0,229 (0,233)	8,19 (7,88)	0,67 (7,32)	0,304	7,88
		3,0	0,010	0,71	0,275 (0,262)	5,88 (5,94)	0,48 (5,53)	0,235	4,12
		1,0*	0,120	0,43	0,269 (0,221)	4,49 (4,49)	0,37 (4,18)	0,166	1,82
	300	0,5	0,060	1,05	0,332 (0,150)	3,78 (1,83)	0,31 (1,70)	0,147	1,31
		1,0	0,013	0,25	0,187 (0,144)	0,31 (0,35)	0,03 (0,33)	0,064	0,25
		2,0	0,091	0,20	0,088 (0,180)	0,20 (0,20)	0,02 (0,18)	0,089	0,20
$\text{NH}_4\text{NO}_3^*$	220	0,5	0,012	0,69	0,036 (0,107)	0,69 (0,73)	0,06 (0,68)	0,093	0,76
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^*$	220	0,5	0,041	0,29	0,034 (0,094)	0,34 (0,58)	0,03 (0,54)	0,055	0,29

\* ) Образец охлаждался в электролите.



**Рис. 4.** Изменение плотности тока короткого замыкания  $j_{sc}$  от времени освещения титанового образца, обработанного в 2 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при напряжении 220 В (0,5 мин), в 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . 1 – без освещения; 2 – освещение монохроматическим ультрафиолетовым светом при  $\lambda = 254$  нм; 3 – то же, но при  $\lambda = 366$  нм; 4 – освещение смешанным светом.

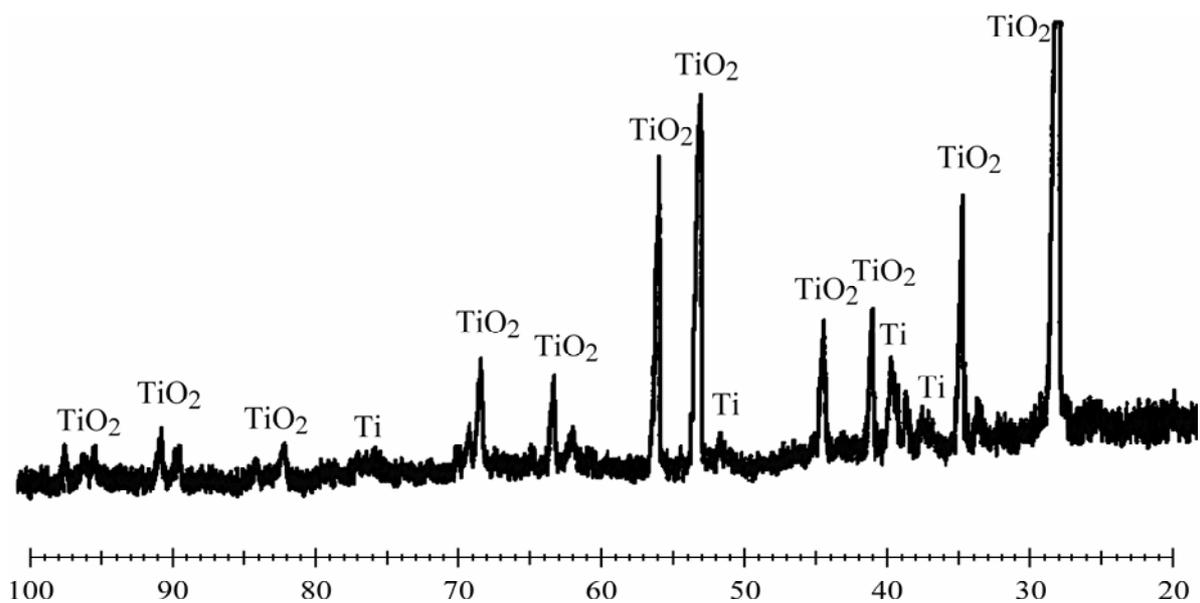


Рис. 5. Дифрактограмма образца технического титана, оксидированного в течение 1 мин при напряжении 220 В в 2 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

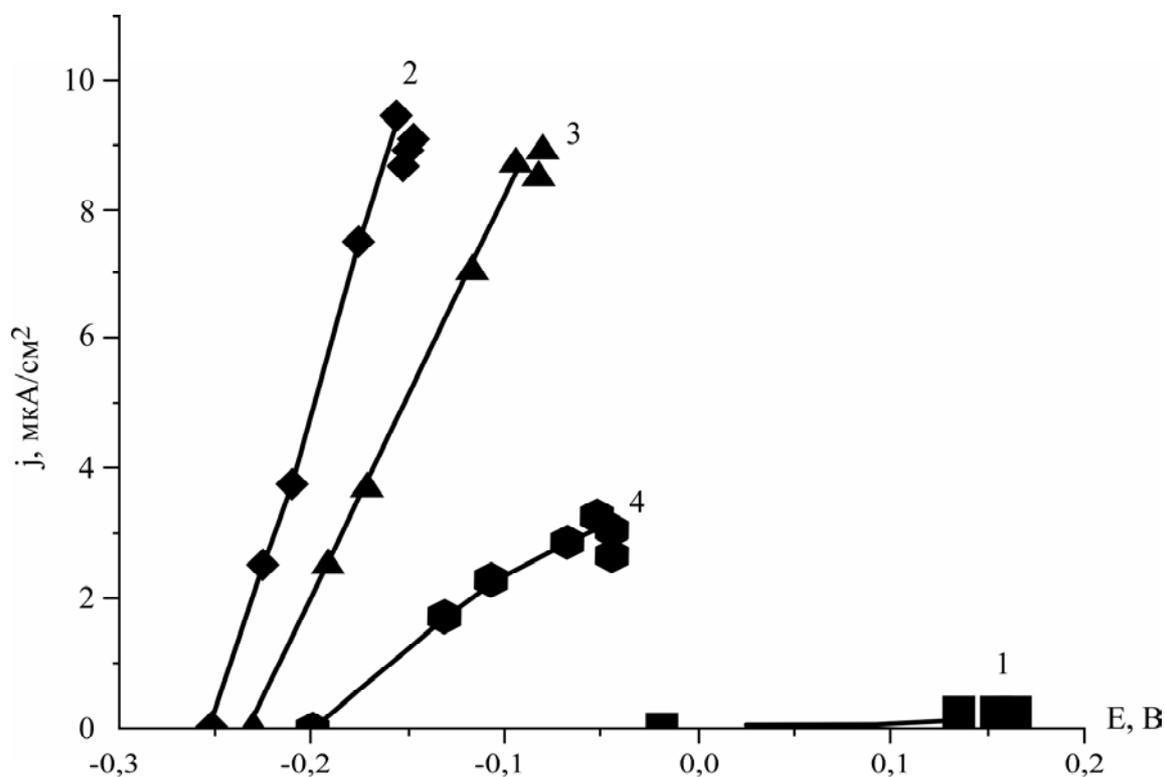


Рис. 6. Поляризационные кривые оксидированного титанового электрода, полученные в условиях, имитирующих работу фотогальванического элемента: 1 – без освещения; 2 – освещение монохроматическим ультрафиолетовым светом при  $\lambda = 254$  нм; 3 – то же, но при  $\lambda = 366$  нм; 4 – освещение смешанным светом. Электролит 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Температура 18°C.

Для исследуемых образцов определен показатель эффективности преобразования энергии падающего фотона в ток (Incident photon to current efficiency, IPCE), которая является «монохроматической версией» внешнего квантового выхода и может быть рассчитана по уравнению:

$$\text{IPCE} = 1240 (j_{\text{sc}} / \lambda P_{\text{in}}),$$

где  $j_{\text{sc}}$  – плотность тока короткого замыкания,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $\lambda$  – длина волны монохроматического света, нм;  $P_{\text{in}}$  – удельная мощность падающего света,  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . На рис. 4 показаны типичные хроноамперограммы, полученные при коротком замыкании в гальванической цепи  $\text{Ti}$  | оксид | 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  | Pt как без освещения, так и при освещении монохроматическим ультрафиолетовым или смешанным светом. Из работы [15], где представлены спектральные характеристики фоточувствительности  $\text{IPCE}(\lambda)$  неко-

торых тонкопленочных  $\text{TiO}_2$ -электродов, следует, что диапазон ультрафиолетового излучения, позволяющий получить достаточно высокие значения ИРСЕ, узок ( $\sim 250\div 380$  нм). При этом эффективность преобразования энергии падающего фотона в ток может достигать 25% при  $\lambda = 300\text{--}330$  нм. Для титановых электродов, подвергавшихся анодному электрохимико-термическому окислению, величина ИРСЕ при  $\lambda = 254$  нм составляет доли процента (табл. 2) и хорошо согласуется с литературными данными [15]. При  $\lambda = 366$  нм ИРСЕ образцов, обработанных в  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при 160 и 220 В, находится в диапазоне 4–8,5%, что существенно превышает значения, приведенные в работе [15] для  $\text{TiO}_2$ . Согласно данным рентгенофазового анализа образцов I группы (рис. 5), их поверхностный слой содержит диоксид титана  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила. Обработка титана при 300 В (II группа) не приводит к формированию поверхностного слоя с высокой фоточувствительностью. Из табл. 2 также следует, что при освещении смешанным светом образцы, относящиеся к I типу, способны генерировать сравнительно высокие значения  $j_{sc}$ . На рис. 6 приведены типичные поляризационные кривые  $\text{Ti/TiO}_2$ -электрода, полученные путем измерения его потенциала (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) и тока в цепи фотогальванической ячейки с последовательно включенным магазином сопротивлений (нагрузкой). Максимальная плотность тока на поляризационной кривой соответствует плотности тока короткого замыкания  $j_{sc}$ . Очевидно, что поляризация  $\text{Ti/TiO}_2$ -электрода ( $\Delta E_{ph}\Delta j_{ph}$ ) возрастает с увеличением  $\lambda$  и имеет максимальное значение для неосвещенного электрода.

Для установления вклада каждого из основных действующих при электрохимико-термической обработке титана факторов – температуры и анодной поляризации – проведены дополнительные исследования фоточувствительности тонких пленок оксида титана, полученных тремя различными способами:

1 – термическим окислением титана на воздухе (нагрев в течение 1 часа до  $500^\circ\text{C}$ , выдержка при данной температуре 1 ч, охлаждение с печью);

2 – электрохимическим окислением титана в водном растворе (0,01 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , напряжение 10 В, продолжительность 10 мин);

3 – путем последовательного проведения анодного и термического окисления титана в указанных ранее режимах.

Полученные значения ИРСЕ при  $\lambda = 254$  нм оказались равными 0,60, 0,02 и 1,08% для каждого способа при  $\lambda = 366$  нм – 3,35, 0,19 и 2,98% соответственно. Такие результаты эксперимента показывают определяющее влияние температуры, воздействию которой подвергается обрабатываемый образец, и обусловлены, по-видимому, существенно различающейся структурой пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных при электрохимическом и термическом окислении титана. Анодные оксидные пленки, как правило, аморфны [16]. В процессе термообработки оксид кристаллизуется, а при температуре свыше  $400^\circ\text{C}$  происходит фазовый переход анатаз – рутил [17]. Смесь анатаза с рутилом, согласно [18], проявляет лучшие фотокаталитические свойства в отношении большинства органических соединений. Условия, при которых происходит анодное электрохимико-термическое окисление титана, а именно анодная поляризация при плотностях тока ( $0,7\pm 0,1$ )  $\text{A}/\text{cm}^2$  и воздействие температуры до  $1000^\circ\text{C}$ , способствуют разрушению образующихся в процессе обработки пленочных титанооксохлоридных структур [19] и инициируют фазовый переход анатаз – рутил [17].

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что при электрохимико-термическом окислении в водных растворах хлорида аммония на поверхности титана формируется слой диоксида титана со структурой рутила, обладающий достаточно высокими, устойчивыми во времени показателями эффективности преобразования энергии падающего фотона в ток в условиях эксперимента. Установлено, что основным фактором воздействия, обеспечивающим высокие значения ИРСЕ и фототока, является температура, при которой осуществляется обработка электрода. В отличие от типичных пленочных  $\text{TiO}_2$ -электродов полученные методом анодного нагрева пленки сохраняют высокую фоточувствительность при освещении смешанным светом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Grimes C.A., Varghese O.K., Ranjan S. *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis. Chapter 4: Oxide Semiconductor Materials as Photoanodes*. N.Y.: Springer. 2008. P. 191–256.
2. Gratzel M. Sol-Gel Processed  $\text{TiO}_2$  Films for Photovoltaic Applications. *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 2001, **22**, 7–13.
3. Аракелян В.М., Шахназярян Г.Э., Хачатурян Э.А. Фотозлектрохимическое преобразование солнечной энергии на тонких пленках  $\text{TiO}_2$ . *Альтернативная энергетика и экология*. 2005, **31**(11), 38–41.

4. Bak T., Nowotny J., Nowotny M.K., Sheppard L.R. Dynamics of TiO<sub>2</sub>-based Photoelectrochemical Cell. *Ionics*. 2009, **15**, 671–679.
5. Wang Y., Hao Y., Cheng H., Ma J., Xu B. The Photoelectrochemistry of Transition Metal-ion-doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Electrodes and Higher Solar Cell Conversion Efficiency Based on Zn<sup>2+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> Electrode. *J. Mater. Sci.* 1999, **34**, 2773–2779.
6. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов*. Том I. М.: Техносфера, 2011. 464 с.
7. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. Plasma Electrolysis for Surface Engineering. *Surface and Coatings Technology*. 1999, **122**, 73–93.
8. Grishina E.P., Zhirov A.V., Belkin P.N., Dikumar A.I. Influence of Anodic Electrothermochemical Oxidation on the Corrosion Stability of Steel 45. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(5), 57–62.
9. Блащук В.Е., Карета Н.М., Оноприенко Л.М., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Влияние электролитного азотирования на коррозионную стойкость технического титана ВТ1-0. *Электронная обработка материалов*. 1986, (3), 20–22.
10. Блащук В.Е., Лавровская И.Б., Оноприенко Л.М., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Повышение коррозионной стойкости низколегированных титановых сплавов азотированием в электролите. *Электронная обработка материалов*. 1989, (5), 18–20.
11. Плесков Ю.В. *Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии*. М.: Химия, 1990. 178 с.
12. Белкин П.Н., Борисов А.М., Востриков В.Г., Дьяков И.Г., Романовский Е.А., Серков М.В. Применение спектрометрии ЯОР протонов для исследования анодной химико-термической обработки титана. *Физика и химия обработки материалов*. 2006, (1), 59–61.
13. Белкин П.Н. Анодная электрохимико-термическая модификация металлов и сплавов. *Электронная обработка материалов*. 2010, **46**(6), 29–41.
14. Дураджи В.Н., Морарь Н.Н., Полотебнова Н.А., Кисеева Л.В. О фазовом составе поверхности металлов, обработанных в электролитной плазме. *Электронная обработка материалов*. 1986, (1), 49–52.
15. Hanjalic K., R. van de Krol, Lekic A. *Sustainable Energy Technologies: Options and Prospects*. Springer. 2008. P. 136.
16. Юнг Л. *Анодные оксидные пленки*. Л.: Энергия, 1967. 232 с.
17. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. Влияние температуры на полиморфные превращения в системе кремнеземная матрица-титаноксидное покрытие. *Неорганические материалы*. 2011, **47**(5), 563–569.
18. Хороших В.М., Белоус В.А. Пленки диоксида титана для фотокатализа и медицины. *Физическая инженерия поверхности*. 2009, **7**(3), 223–238.
19. Саушкин Б.П., Нистрян А.З., Гроза И.А., Бурчаков Ш.А. *Электрохимическое растворение титановых сплавов в хлоридных электролитах*. В кн.: *Современные проблемы электрохимического формообразования*. Кишинев: Штиинца, 1978. С. 40–48.

Поступила 27.06.12  
После доработки 04.09.12

### Summary

It is shown that films of titanium dioxide obtained by anodic electrochemical and thermal processing of technical titanium in an aqueous solution of ammonium chloride are photosensitive. The conversion efficiency of photon energy to current (IPCE) in the near ultraviolet ( $\lambda = 366$  nm) reached 8.5%. The value of the photocurrent generated by the films obtained under optimum processing conditions, decreases in the transition from the ultraviolet to the mixed light and is not more than 20%.