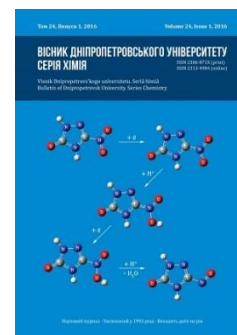




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.6.018.4+544.7

COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF SUSPENSION ELECTROLYTES FOR OBTAINING OF PbO₂-TiO₂ COMPOSITE MATERIALS

Valentina A. Knysh*, Tatiana V. Luk'yanenko, Nikolai V. Nikolenko, Alexander B. Velichenko
Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine
Received 6 April 2016; revised 24 April 2016; accepted 25 April 2016; available online 15 August 2016

Abstract

The sizes of colloid particles and aggregate stability of nitrate and methanesulfonate suspension electrolytes used for obtaining of PbO₂-TiO₂ composite materials were investigated. It is found, that TiO₂ colloid solutions at the presence of the big surpluses of plumbum ions and acids are inclined to fast aggregation. The same effect results also introduction in electrolytes of the sodium dodecylsulfate additives. It was established that the adsorption of sodium dodecylsulfate on the TiO₂ powder had a weak specific nature, as evidenced by the low value of the energy of adsorption interaction. As a result of the conducted researches it was established that aggregately stable suspension electrolytes may be derived from sols of titanium dioxide, which are formed by the hydrolysis of titanium isopropylate. Optimum conditions of obtaining of electrolytes with high aggregative stability were determined: pH ~ 1, concentration Pb(II) salt – 0,1 M, the size of particles TiO₂ sol – no more than 14 nm.

Keywords: electrolyte; size of particles; titan dioxide; aggregative stability.

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУСПЕНЗІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ PbO₂-TiO₂

Валентина О. Книш*, Тетяна В. Лук'яненко, Микола В. Ніколенко, Олександр Б. Веліченко
*Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»,
просп. Гагаріна, 8, Дніпропетровськ, 49005, Україна*

Анотація

Вивчено розміри колоїдних частинок і агрегативну стійкість нітратних і метансульфонатних суспензійних електролітів, використаних для одержання композиційних матеріалів на основі плумбум(IV) оксиду та титан(IV) оксиду. З'ясовано, що колоїдні розчини титан(IV) оксиду у присутності значних надлишків іонів свинцю і кислот схильні до швидкого агрегування. Доведено, що до такого ж ефекту приводить і введення в електроліти домішок натрій додецилсульфату. Установлено, що адсорбція натрій додецилсульфату на порошок TiO₂ має слабкий специфічний характер, про що свідчить невелике значення енергії адсорбційної взаємодії. У результаті проведених досліджень виявлено, що агрегативно стійкі суспензійні електроліти можливо отримати на основі золю титан(IV) оксиду, який утворюється під час гідролізу титан ізопропілату. Визначено оптимальні умови одержання електролітів із високою агрегативною стійкістю: pH ~ 1, концентрація солі Pb(II) – 0,1 M, розмір частинок золю TiO₂ – не більше 14 нм.

Ключові слова: суспензійні електроліти; розмір частинок; титан(IV) оксид; агрегативна стійкість.

*Corresponding author: tel.: +380667278069; e-mail address: valja-k67@yandex.ru

© 2016 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081604

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ PbO_2-TiO_2

Валентина А. Кныш*, Татьяна В. Лукьяненко, Николай В. Николенко, Александр Б. Величенко
Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет»,
просп. Гагарина, 8, Днепрпетровск, 49005, Украина

Аннотация

Изучены размеры коллоидных частиц и агрегативная устойчивость нитратных и метансульфонатных суспензионных электролитов, используемых для получения композиционных материалов на основе диоксидов свинца и титана. Показано, что коллоидные растворы диоксида титана в присутствии больших избытков ионов свинца и кислот склонны к быстрому агрегированию. Доказано, что к такому же эффекту приводит и введение в электролиты добавок додецилсульфата натрия. Установлено, что адсорбция додецилсульфата натрия на порошке TiO_2 имеет слабый специфический характер, о чем говорит невысокое значение энергии адсорбционного взаимодействия. В результате проведенных исследований установлено, что агрегативно устойчивые суспензионные электролиты возможно получить на основе золь диоксида титана, которые образуются при гидролизе изопропилата титана. Определены оптимальные условия получения электролитов с высокой агрегативной устойчивостью: $pH \sim 1$, концентрация соли $Pb(II) - 0.1 M$, размер частиц золя $TiO_2 -$ не более 14 нм.

Ключевые слова: суспензионные электролиты; размер частиц; диоксид титана; агрегативная устойчивость.

Введение

Для модифицирования свойств диоксидно-свинцовых анодных материалов предложено вводить в их состав коллоидные дисперсии оксидов вентильных металлов. Доказано, что при электроосаждении диоксида свинца из суспензионных электролитов формируются новые композиционные материалы, которые существенно отличаются от PbO_2 по физико-химическим свойствам и электрокаталитической активности [1–3]. Вместе с тем вопрос направленного синтеза материалов данного типа остается открытым, поскольку недостаточно изучено влияние различных факторов на состав и свойства получаемых покрытий. До сих пор не разработаны суспензионные электролиты, обладающие высокой агрегативной устойчивостью. Дело в том, что седиментация частиц дисперсной фазы существенно затрудняет эксплуатацию суспензионных электролитов. Экспериментально показано, что если электролиз проводить в условиях принудительного перемешивания суспензий, то образуемые материалы не имеют постоянного состава. Очевидной причиной этой закономерности является то, что процесс не удается реализовать в стационарных условиях. Изменяющиеся гидродинамические показатели суспензионных сред обуславливают значительные флуктуации в содержании частиц дисперсной фазы в приэлектродной зоне электрохимических ячеек.

В качестве частиц дисперсной фазы электролитов осаждения, по нашему мнению, можно использовать золи диоксида титана.

Известно, что TiO_2 обладает высокой коррозионной стойкостью в условиях анодного окисления и является типичным стабилизирующим компонентом активного слоя малоизнашиваемых анодов. Поэтому целью написания данной статьи являлась разработка агрегативно устойчивых суспензионных электролитов для получения композиционных материалов состава PbO_2-TiO_2 . В предложенной статье описано получение суспензионных электролитов путем непосредственного синтеза дисперсии TiO_2 в растворе электролита в результате гидролиза соединений титана.

Методика эксперимента

Синтез золь диоксида титана проводили по методике [4]. Изопропилат $Ti(IV)$ растворяли в изопропиловом спирте и добавляли по каплям в нагретые до $80^\circ C$ растворы HNO_3 или метансульфонової кислоты (CH_3SO_3H) при их интенсивном перемешивании. После гидролиза раствор интенсивно перемешивали еще в течение 8 ч для достижения равновесия процессов агрегирования частиц золя. Далее суспензии разбавляли до 5 %-х растворов по концентрации TiO_2 . В полученный коллоидный раствор TiO_2 вводили соответствующее количество $Pb(NO_3)_2$ или $Pb(CH_3SO_3)_2$ для получения электролита осаждения требуемого состава.

Определение размера частиц золя диоксида титана проводили турбидиметрическим методом [5]. Адсорбцию додецилсульфата натрия на TiO_2 исследовали в статических условиях по методике,

подробно изложенной в [6]: к навеске диоксида титана массой 1.000 г добавляли 50.00 мл раствора ПАВ известной концентрации (не выше ККМ этого ПАВ – $7.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Растворы периодически перемешивали (не допуская образования пены), через 24 ч отделяли от суспензии путем центрифугирования. Величину адсорбции рассчитывали по изменению концентрации растворов, определяемой спектрофотометрически. Среднее квадратичное отклонение измерений адсорбции не превышало 0.12 мкмоль/г. В работе использовали додецилсульфат натрия (Applichem, «ч.», массовая доля основного вещества – 97.0 %) без дополнительной очистки.

Результаты и их обсуждение

Способом гидролиза изопропилата Ti(IV) в водных растворах были получены образцы золей диоксида титана, которые разбавляли до концентраций 0.005 и 0.0025 г/см³. Для оценки агрегативной устойчивости полученных золей изучали их спектры поглощения в диапазоне 400–600 нм. Как известно [5], на основании турбидиметрических измерений возможно рассчитать размеры частиц белых золей. Если размеры частиц не превышают 1/10 длины волны падающего света, то расчеты проводят по уравнению Рэлея

$$\frac{I_p}{I_0} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 C_{об} \cdot V,$$

где I_p – интенсивность рассеянного света; I_0 – интенсивность падающего света; λ – длина волны света; n_1 – показатель преломления дисперсной фазы; n_2 – показатель преломления дисперсионной среды; $C_{об}$ – объемная доля дисперсной фазы; V – объем частицы.

Ниже представлен пример спектров поглощения золя оксигидроксида титана в 0.1 М растворе HNO₃ в диапазоне длин волн 400–650 нм (рис. 1, *a*). Анализ этих спектров в логарифмических координатах (рис. 1, *b*) показал, что зависимости $\lg A = f(\lg \lambda)$ линейны и характеризуются относительно высокими значениями коэффициентов корреляции ($R^2 = 0.9958, 0.9979$ и 0.9938 для прямых 1, 2 и 3) (рис. 1, *b*). Тангенсы угла наклона прямых, которые равны с обратным знаком показателю степени у длины волны в уравнении Рэлея, составили соответственно –4.07 (0.062), –4.24 (0.048) и –4.19 (0.086), где в скобках указана ошибка S_r их определения на основании расчетов по методу наименьших квадратов.

С учетом ошибки измерений можно утверждать, что наблюдаемый показатель степени при длине волны хорошо совпадает с показателем степени при длине волны в уравнении Рэлея: $n = 4$. Такое совпадение

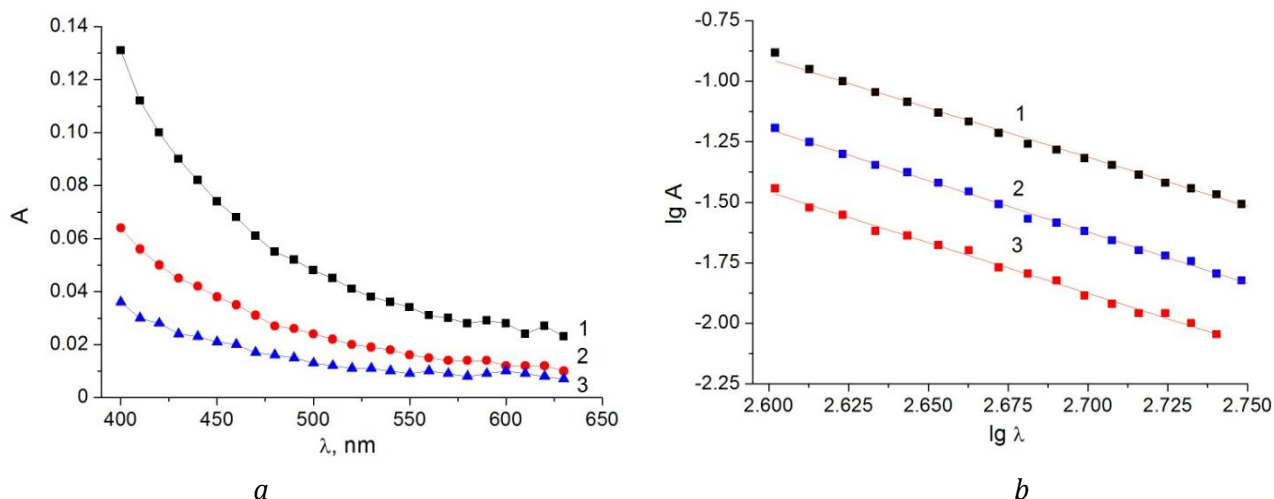


Fig. 1. Electronic absorption spectra in usual (*a*) and logarithmic (*b*) coordinates for solutions of TiO₂ sol with concentration (in g/cm³): 1 – 0.005; 2 – 0.0025 and 3 – 0.00125. (Thickness of the cuvette $\ell = 1$ cm)

Рис. 1. Электронные спектры поглощения в обычных (*a*) и логарифмических (*b*) координатах для растворов золей диоксида титана с концентрациями (в г/см³): 1 – 0.005; 2 – 0.0025 и 3 – 0.00125. (Толщина кюветы $\ell = 1$ см)

позволяет применять уравнение Рэлея для расчета эффективного диаметра частиц золя.

Для характеристики степени рассеяния света применяли величину мутности раствора золя, которую рассчитывали по величине светопоглощения

$$\tau = \frac{2,3A}{l},$$

где A – величина светопоглощения; l – толщина слоя раствора.

$$\text{Так как } \tau = \frac{I_p}{I_0}, \text{ то } \tau = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 C_{об} \cdot V.$$

$$\text{Отсюда } V = \frac{\tau}{C_{об} \cdot k},$$

$$\text{где } k = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2.$$

Принимая, что частицы имеют сферическую форму, их диаметр рассчитывали по формуле

$$d = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}.$$

Согласно вышеприведенному уравнению Рэлея для расчетов размеров частиц турбидиметрическим методом необходимо знать показатели преломления для дисперсной фазы и дисперсионной среды. Поскольку при образовании золя оксигидроксида титана изначально, как правило, формируется кристаллическая решетка его анатазной модификации [7], то в расчетах применяли значение показателя преломления анатаза 2.550 [8] и его плотность 3.95 г/см³ [9]. Показатель преломления водной среды принимали равным 1.332.

Результаты расчетов размера частиц для изученного диапазона длин волн приведены ниже (рис. 2).

Установлено, что зависимость $d(\lambda)$ имеет форму U-образной кривой, для которой в средней части можно выделить довольно широкую область линейной зависимости с постоянным размером частиц (в пределах погрешности проведенных измерений).

По-видимому, завышение размера частиц в области длин волн 400–460 нм может быть связано с частичным поглощением света частицами золя. Известно, что край полосы поглощения диоксида титана простирается за 400 нм и величина такого поглощения зависит от способа его синтеза и фазового состава.

Аналогичное завышение размера частиц при длинах волн более 530 нм можно объяснить известным эффектом увеличения относительной погрешности измерения величин светопоглощения при $A < 0.05$. Доказательством этого вывода может служить большой разброс экспериментальных точек в спектрах поглощения (рис. 1, а).

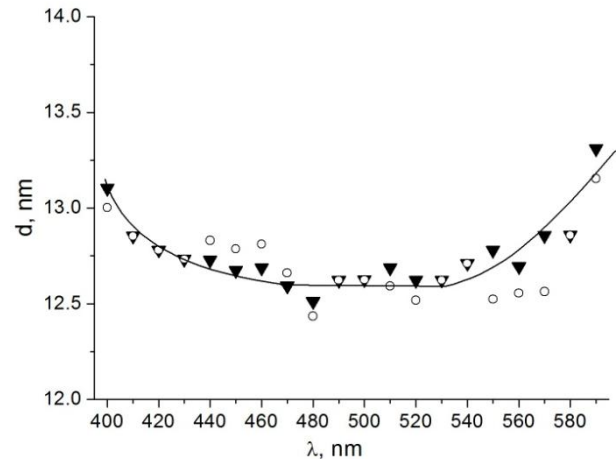


Fig. 2. Results of calculation of effective diameter of sol particles at different lengths of waves (\blacktriangledown – 0.005 g/cm³; \circ – 0.0025 g/cm³)

Рис. 2. Результаты расчета эффективного диаметра частиц золя при разных длинах волн (\blacktriangledown – 0.005 г/см³; \circ – 0.0025 г/см³)

В интервале длин волн 460–530 нм размеры частиц исследуемого золя остаются постоянными (как это и требует уравнение Рэлея) и составляют в среднем 12.6 нм. Наблюдаемый разброс точек (рис. 2) в этом интервале длин волн хорошо объясняется погрешностями измерения величин светопоглощения. Например, согласно данным (рис. 1) плавность хода кривой $A(\lambda)$ явно нарушается.

Таким образом, средний эффективный размер частиц золя оксигидроксида титана составляет 12.6 нм. Изученная дисперсная система обладает рэлеевским рассеянием: показатель степени при длинах волн равен 4 и найденный размер частиц меньше 1/10 длины волны падающего света для всего изученного диапазона спектра поглощения. Повторные измерения и расчеты размеров частиц золя показали, что они практически не изменяются, и растворы сохраняют агрегативную устойчивость на протяжении значительного времени испытаний (более 3 мес).

На втором этапе исследований золи

диоксида титана вводили в растворы азотной или метансульфоновой кислот, в которые также добавляли соли свинца и ПАВ – додецилсульфата натрия. Результаты определения размеров частиц диоксида титана в таких растворах представлены ниже (табл. 1).

Установлено, что добавление в раствор нитрата или метансульфоната свинца в концентрации 0.1 М не влияет заметным образом на размер частиц дисперсной фазы (табл. 1). Однако при увеличении концентрации ионов Pb^{2+} до 0.5 М устойчивость суспензий резко уменьшается: размеры частиц увеличиваются более чем на порядок, и растворы становятся агрегативно неустойчивыми. Такой же эффект наблюдали и при увеличении концентрации кислот (как азотной, так и метансульфоновой) до 1 М. В таких случаях частицы золя быстро осаждались. Очевидно, что растворы с такими свойствами не представляют интерес для создания на его основе электролита осаждения композиционных материалов.

С целью возможного повышения агрегативной устойчивости золь диоксида титана в присутствии больших количеств солей свинца и кислот были использованы добавки ПАВ – додецилсульфата натрия. Его выбор был основан на полученных нами данных о его относительно высокой адсорбируемости на поверхности диоксида титана [6].

Исследования спектров поглощения растворов золь с добавками ПАВ показали, что они не подчиняются уравнению Рэлея – показатель степени при длине волны становится меньше 4. Поэтому для оценки размеров частиц применяли эмпирическое

уравнение Геллера для белых золь [5]. Измерения проводили в интервале длин волн 400–450 нм. Найдено, что эквивалентные размеры частиц в присутствии ПАВ для свежеприготовленных золь увеличились на порядок (табл. 1). Для объяснения такой закономерности были изучены изотермы адсорбции ПАВ на двух образцах порошков диоксида титана в анатазной модификации, отличающихся размерами частиц: $35 \cdot 10^{-9}$ М; $1.7 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 3). Установлено, что изотермы адсорбции додецилсульфата натрия в обоих случаях имеют S-образную форму [10] и достаточно хорошо описываются уравнением изотермы адсорбции Фрумкина (рис. 3, б). По полученным данным были рассчитаны адсорбционные параметры (G_m и B) и энергия адсорбционного взаимодействия ($\Delta G = RT \ln 55,6 \cdot B$) (табл. 2).

Установлено, что адсорбция додецилсульфата натрия на обоих образцах порошков TiO_2 характеризуется близкими значениями энергии адсорбционного взаимодействия. Поэтому можно предположить, что адсорбция ПАВ на коллоидных частицах исследуемого золя также может описываться такой же величиной энергии адсорбционного взаимодействия.

С учетом того, что изотермы адсорбции были получены на фоне 0.1 М раствора HCl, то электростатическим притяжением ионов ПАВ к положительно заряженной поверхности диоксида титана можно пренебречь [11]. Поэтому следует сделать вывод, что адсорбция анионов додецилсульфата носит слабый специфический характер, например, за счет многоточечного взаимодействия между атомами кислорода в SO_4 -группе ПАВ и гидроксильным покровом диоксида титана.

Table 1

Composition of the colloidal solutions and dimensions of the dispersed phase particles

Таблица 1

Состав коллоидных растворов и размеры частиц дисперсной фазы

The composition of the colloidal solution	The average equivalent particles diameter, nm
0.1 М HNO_3 + 5 g/L TiO_2	12.6 ± 0.2
0.1 М CH_3SO_3H + 5 g/L TiO_2	12.1 ± 0.3
0.1 М $Pb(NO_3)_2$ + 0.1 М HNO_3 + 5 g/L TiO_2	13.7 ± 0.3
0.1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 0.1 М CH_3SO_3H + 5 g/L TiO_2	14.1 ± 0.3
0.1 М $Pb(NO_3)_2$ + 0.1 М HNO_3 + 5 g/L TiO_2 + $7 \cdot 10^{-5}$ М $C_{12}H_{25}SO_4Na$	154 ± 9
0.1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 0.1 М CH_3SO_3H + 5 g/L TiO_2 + $7 \cdot 10^{-5}$ М $C_{12}H_{25}SO_4Na$	154 ± 10

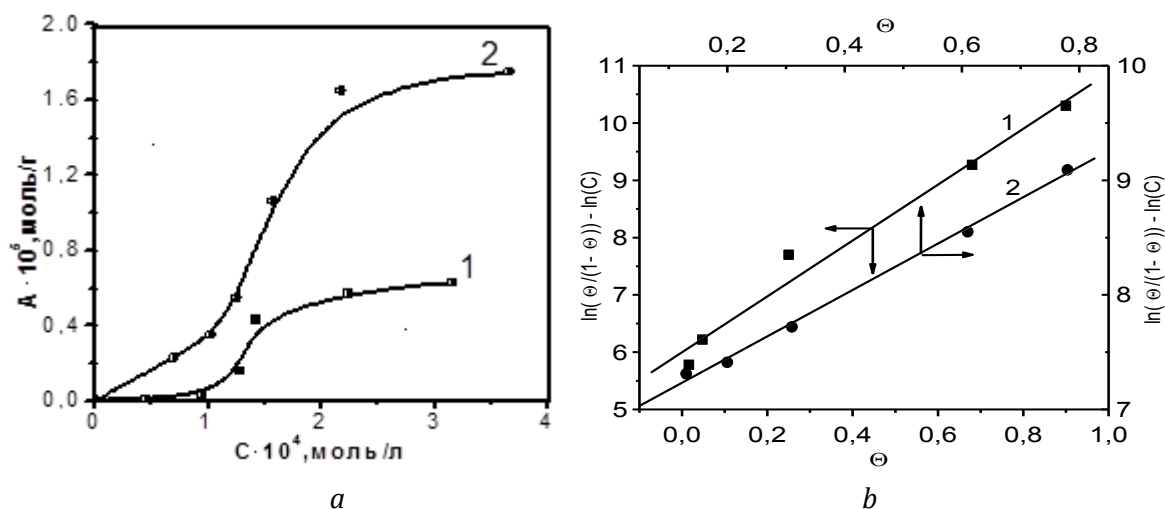


Fig. 3. *a* – adsorption of the sodium dodecylsulfate in 0.1 M HCl on particles of a disperse phase:

1 – large-dispersed TiO_2 ; 2 – small-dispersed TiO_2 ;

b – Frumkin adsorption isotherm for sodium dodecylsulfate onto titan dioxide in linear coordinates

Рис. 3. *a* – адсорбция додецилсульфата натрия в 0.1 M HCl на частицах дисперсной фазы:

1 – крупнодисперсный TiO_2 ; 2 – мелкодисперсный TiO_2 ;

b – изотерма адсорбции Фрумкина в линейных координатах додецилсульфата натрия на диоксиде титана

Table 2
Characteristics of adsorption $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$

Таблица 2
Характеристики адсорбции $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$

Dispersed phase	Limiting monolayer adsorption, mol/g	The adsorption constant, dm^3/mol	Adsorption interaction energy, kJ/mol
$\text{TiO}_2(\text{dispers})$	$6.3 \cdot 10^{-6}$	288	-23.6
$\text{TiO}_2(\text{microfine})$	$1.75 \cdot 10^{-5}$	674	-25.6

Несмотря на возможность адсорбции анионного ПАВ на поверхности частиц диоксида титана, его добавки к золю диоксида титана не формируют на поверхности частиц защитные слои, а, наоборот, способствуют их коагуляции. Исследования спектров поглощения таких растворов в течение нескольких суток показали, что эквивалентные размеры частиц золь превышают 150 нм, а растворы лишь частично сохраняют агрегативную устойчивость на протяжении нескольких суток. По-видимому, в результате адсорбции анионного ПАВ снижается общий положительный заряд поверхности коллоидных частичек дисперсной фазы, что позволяет им объединяться в более крупные агрегаты. Последние, в свою очередь, агрегативно менее устойчивы по причине увеличения их массы.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что агрегативно устойчивые

суспензионные электролиты возможно получить на основе золь диоксида титана, получаемых при гидролизе изопропилата титана.

Библиографические ссылки

- [1] $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ Composites: Electrosynthesis and Physicochemical Properties / A. B. Velichenko [et al.] // Russ. J. of Applied Chemistry. – 2008. – Vol. 81, N 6. – P. 994–999.
- [2] $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ Composite Electrodes / A. B. Velichenko [et al.] // Prot. of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. – Vol. 45, N 3. – P. 327–332.
- [3] Electrodeposition $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$ and its physicochemical properties / A. B. Velichenko [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 131, N 3. – P. 686–693.
- [4] Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications / C. J. Barbe' [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. – 1997. – Vol. 80. – P. 3157–3171.
- [5] Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию / Л. А. Грибов. – М.: Наука, 1976. – 400 с.
- [6] Композиционные электрокатализаторы, содержащие оксиды вентильных металлов: получение, физико-химические свойства и электрокаталитическая активность / А. Б. Величенко, О. И. Касьян, В. А. Кныш, Т. В. Лукьяненко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – N. 2. – С. 7–24.
- [7] Preparation and characterization of anatase powders / A. Tsevis [et al.] // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – Vol. 94, N 2. – P. 295–300.

- [8] Никольский Б. П. Справочник химика: в 7 т. / Б. П. Никольский. – Л.: Химия, Ленинград. отделение, 1965. – Т. 2: Основные свойства неорганических и органических соединений. – 1168 с.
- [9] Physical Principles / V. A. Golovnin [et al.] // Investigation Methods and Practical Application of Piezomaterials. – М., 2013. – 272 с.
- [10] Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфит; под ред.: Г. Парфит, К. Рочестер. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
- [11] Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах / Е. А. Нечаев. – Х.: Вища шк., 1989. – 144 с.
- [1] Velichenko, A. B., Knysh, V. A., Luk'yanenko, T. V., Devilly, D., & Danilov, F. I. (2008). PbO₂-TiO₂ Composites: Electrosynthesis and Physicochemical Properties. *Russ. J. of Applied Chemistry*, 81(6), 994–999.
- [2] Velichenko, A. B., Knysh, V. A., Luk'yanenko, T. V., Danilov, F. I., & Devilliers, D. (2009). PbO₂-TiO₂ Composite Electrodes. *Prot. of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45(3), 327–332.
- [3] Velichenko, A. B., Knysh, V. A., Luk'yanenko, T. V., Velichenko, Yu. A., & Devilliers, D. (2012). Electrodeposition PbO₂-TiO₂ and PbO₂-ZrO₂ and its physicochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 131(3), 686–693.
- [4] Barbe', C. J., Arendse', F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzmann, F., Shklover, V., & Graetzel, M. (1997). Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. *J. Amer. Geram. Soc.*, 80, 3157-3171.
- [5] Gribov, L. A. (1976). [Introduction to molecular spectroscopy]. Moscow, USSR: Nauka (in Russian).
- [6] Velichenko, A. B., Kasyan, O. I., Knish, V. A., & Lukyanenko, T. V. (2015). [Composite electrocatalysts containing valve metals oxides: preparation, physico-chemical properties and electrocatalytic activity]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (2), 7–24 (in Ukrainian).
- [7] Tsevis, A., Spanos, N., Koutsoukos, P. G., Linde, A. J., & Lyklema, J. (1998). Preparation and characterization of anatase powders. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 94(2), 295–300.
- [8] Nikolsky, B. P. (1965). [Reference Book in Chemistry. Vol. 2: Basic Properties of Inorganic and Organic Compounds]. Leningrad, USSR: Chemistry (in Russian).
- [9] Golovnin, V. A., Kaplunov, I. A., Malyshkina, O. V., Ped'ko, B. B., & Movchikova, A. A. (2013). Physical Principles. In *Investigation Methods and Practical Application of Piezomaterials* (272 p.). Moscow, USSR: Tekhnosfera Publishing House.
- [10] Parfit, G. (1986). [Adsorption from solutions on surfaces of solids] Moscow, USSR: Mir (in Russian).
- [11] Nechaev, E. A. (1989). [Chemisorption of organic compounds on oxides and metals]. Kharkov, USSR: Vischa shkola (in Ukrainian).

References