

УДК 544.653.1:543.554:544.634

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ Ti/TiO₂,SbO_x pH-ЭЛЕКТРОДОВ

© 2020 г. М. С. Васильева^{a, b, *}, В. С. Руднев^{a, b}, Н. Е. Забудская^{a, b},
А. Ю. Устинов^{a, b}, Л. А. Засухина^a, Г. И. Маринина^a

^aДальневосточный федеральный университет
ул. Суханова, 8, Владивосток, 690950 Россия

^bИнститут химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
просп. 100 лет Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: vasileva.ms@dvfu.ru

Поступила в редакцию 23.10.2018 г.

После доработки 04.04.2019 г.

Принята к публикации 15.08.2019 г.

Электроды состава Ti/TiO₂,SbO_x получены одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования в водных электролитах с гидроксокомплексами сурьмы. Морфология поверхности и состав нанесенных на титан слоев TiO₂,SbO_x изучены методами электронной сканирующей микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Сформированные слои содержат TiO₂ в анатазной модификации и до 1 ат. % сурьмы в виде Sb₂O₃ и Sb₂O₅. Полученные электроды Ti/TiO₂,SbO_x тестированы в качестве pH-сенсоров. Они имеют близкую к нернстовской электродную функцию в интервале pH от 2 до 10 (53 ± 1 мВ/pH). При кислотно-основном титровании сильной (HCl) и слабой (CH₃COOH) кислот с Ti/TiO₂,SbO_x-электродами получены скачки потенциала, не уступающие по величине скачку потенциала для стеклянного электрода. Показана возможность применения электродов Ti/TiO₂,SbO_x для определения щелочности техногенных вод.

Ключевые слова: металлоксидные электроды, плазменно-электролитическое оксидирование, оксид титана, оксид сурьмы, pH-метрия.

DOI: 10.31857/S0044450220020188

В настоящее время наиболее точным, быстрым и распространенным методом определения pH водных сред является потенциометрический метод. В качестве потенциометрического pH-датчика широко используют стеклянный электрод. Однако его применение затруднительно при решении многих современных задач, например, при удаленном мониторинге, миниатюризации сенсора, его повышенной механической прочности, деформируемости или исполнении в определенной геометрической форме. В качестве pH-сенсоров исследуют различные по составу металлические и металлоксидные электроды, в том числе сурьмяный [1], висмутовый [2, 3], из нержавеющей стали [4], WO₃ [5–7], IrO₂ [8–12], PbO₂ [13, 14], PtO₂ [14], RuO₂ [15–17], SnO₂ [18], Ta₂O₅ [19], TiO₂ [20], смешанные системы SnO, TiO₂, SnO₂ [21], RuO₂-TiO₂ [22, 23], Ti/Co₃O₄/PbO₂/(SnO₂ + Sb₂O₃) [24], Ti/PbO₂/Sb₂O₃ [25], Ti/TiO₂/SnO₂(Sb) [26], Au-PbO₂ [27], CeO₂, Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂ и Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ [28].

Среди исследуемых материалов представляют интерес электроды на основе диоксида титана,

который является полупроводником *n*-типа, имеет невысокую стоимость и характеризуется стойкостью в агрессивных средах [14, 20, 29–36]. В частности, представляет интерес диоксид титана, нанесенный слоями на металлические токопроводящие основы [14, 30–36].

В предшествующих работах [34–36] нами показано, что pH-чувствительные электроды Ti/TiO₂ могут быть получены методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) титановых пластин. В общем случае метод ПЭО — это формирование оксидных слоев на поверхности металлов и сплавов в условиях действия в прианодной области электрических искровых и микродуговых разрядов [37, 38]. Метод позволяет получать многокомпонентные оксидные слои на металлических образцах со сложной геометрией. Он достаточно прост в технологическом исполнении, а полученные электроды имеют невысокую стоимость.

Согласно данным [21–28] в последнее время значительное внимание уделяется не индивидуальным, а смешанным оксидным системам. Одним из путей улучшения pH-чувствительности

Таблица 1. Состав электролита и обозначения электродов, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования

Обозначение электрода	Электролит для ПЭО
Ti/TiO ₂	0.1 М NaOH
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [I]	0.1 М NaOH + 0.01 М Sb ₂ O ₃
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [II]	0.1 М NaOH + 0.05 М Sb ₂ O ₃

ПЭО-электродов Ti/TiO₂ может являться введение модифицирующей добавки в состав оксидного слоя, например, учитывая данные [24–26], оксидов сурьмы. Следует отметить, что модифицирование оксидами сурьмы различных материалов используют также при получении индикаторных электродов для вольтамперометрии [39], оптических устройств [40], анодных материалов для литиевых ионных батарей [41] и т.д.

Целью настоящей работы являлось одностадийное плазменно-электролитическое формирование смешанных оксидных слоев TiO₂ + SbO_x на титане и исследование их фазового и элементного состава, строения поверхности, электроаналитических свойств в прямой рН-метрии и кислотно-основном титровании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды изготавливали из листового титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером 2.0 × 2.0 см. Для снятия поверхностного слоя металла и стандартизации поверхности образцы химически полировали в смеси конц. HF и HNO₃ (1 : 3) при 60–80°C в течение 2–3 с.

Оксидные пленки на титане формировали методом ПЭО в гальваностатических условиях при эффективной плотности тока $i = 0.1 \text{ А/см}^2$ в течение 10 мин. Источник тока – тиристорный преобразователь типа ТЕР4-100/460Н с импульсной однополярной формой тока. Процесс ПЭО вели в сосуде из термостойкого стекла емк. 1 л. Катод – трубчатый змеевик из нержавеющей стали марки Х18Н9Т, охлаждаемый водопроводной водой. Начальная температура электролитов составляла 14–23°C. После ПЭО образцы промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Для приготовления электролитов использовали реактивы Sb₂O₃ · 3H₂O (ч. д. а.) и NaOH (ч. д. а.). В зависимости от состава электролита для ПЭО сформированные образцы получили обозначения, приведенные в табл. 1.

При изучении рН-чувствительности ПЭО-слоев на титане использовали буферные растворы с известными значениями рН. Поведение исследуемых электродов в потенциометрическом кис-

лотно-основном титровании изучали на примере титрования 0.1 М HCl 0.1 М раствором NaOH. В качестве электрода сравнения использовался хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1-М-1.

В качестве реальных объектов исследования использовали техногенные воды, отобранные в промышленных зонах ликвидированных угольных шахт “Углекаменская” и “Нагорная” (Партизанск, Приморский край, Россия).

Щелочность исследуемых вод (мг-экв/л) определяли методом кислотно-основного титрования в сравнении с методикой визуального титрования (ГОСТ 31957-2012). В качестве индикаторных электродов использовали стеклянный электрод (СЭ) и полученные ПЭО-электроды. Объем исследуемой воды составлял 50 мл. В качестве титранта использовали 0.1 М HCl.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuKα-излучении по стандартной методике. Соединения, входящие в состав исследуемых образцов, идентифицировали в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка данных (PDF-2).

Данные по морфологии, элементному составу поверхности получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа Hitachi S-5500 (Япония) с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Глубина анализируемого слоя составляла ~1 мкм.

Для определения элементного состава поверхности оксидных покрытий использовали рентгеновскую фотоэлектронную (РФЭ) спектроскопию. Спектры получали на сверхвысоковакуумной установке фирмы Specs (Германия) с 150-миллиметровым электростатическим полусферическим анализатором. Для ионизации применяли MgKα-излучение. Глубина анализируемого поверхностного слоя составляла около 3 нм. Для удаления верхнего слоя применяли ионное травление (энергия ионов Ag⁺ + N₂⁺ 5000 эВ, время сканирования поверхности 5 мин, скорость травления ~0.01 нм/с). Спектры калибровали по C1s-линиям углеводородов, энергию которых полагали равной 285.0 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование Sb-содержащих покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования и их характеристики. При выборе состава электролита учитывали следующие факты. Известно, что в результате реакции между оксидом сурьмы(III) и гидроксидом натрия в водных растворах образуются гидрокомплексы сурьмы Na[Sb(OH)₄] и Na₃[Sb(OH)₆] согласно уравнениям:





Отрицательно заряженные Sb-содержащие ионные частицы будут попадать в прианодное пространство и встраиваться под действием электрических разрядов при ПЭО в растущий на анодно-поляризованном титане оксидный слой TiO₂.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа (табл. 2) в водных электролитах в присутствии 0.1 М NaOH сформированы ПЭО-слои, которые содержат кислород, титан и до 2 ат. % углерода. В электролитах с анионными комплексами сурьмы получены оксидные слои, содержащих наряду с перечисленными выше элементами до ~1 ат. % сурьмы.

На рис. 1 приведены рентгенограммы покрытий, сформированных в исследуемых электролитах. На рентгенограммах всех образцов имеются достаточно интенсивные рефлексы титана и диоксида титана в анатазной и рутильной модификациях. Рефлексы, соответствующие оксидам сурьмы, отсутствуют. Между тем, в составе покрытий, сформированных в электролитах, содержащих оксид сурьмы (рис. 1, кривые 2, 3), рефлексы, отнесенные к анатазной модификации, больше по величине, чем рефлексы, отнесенные к рутильной модификации. Иными словами во всех случаях преобладает анатазная модификация оксида титана. На рентгенограммах покрытий, полученных в 0.1 М растворе NaOH (рис. 1, кривая 1), наблюдается противоположная картина – в составе покрытий преобладает рутильная модификация диоксида титана. Таким образом, наличие в электролите анионных гидроксокомплексов сурьмы и встраивание сурьмы в состав растущего слоя TiO₂ приводят к стабилизации его анатазной модификации.

По данным РФЭ-спектроскопии (табл. 3) в составе поверхностных слоев толщиной ~3 нм об-

Таблица 2. Элементный состав (ат. %) Sb-содержащих оксидных слоев, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования, по данным энергодисперсионного анализа

Образец	O	Ti	Sb	C
Ti/TiO ₂	58.9	36.7	–	2.1
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [I]	59.1	40.1	0.5	–
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [II]	58.2	40.8	0.8	0.8

разцов Ti/TiO₂,SbO_x[I] и Ti/TiO₂,SbO_x[II] содержание сурьмы составляет 4 и 3 ат. % соответственно. Анализ спектров РФЭ (рис. 2) свидетельствует о том, что сурьма в поверхностных слоях образцов находится в окисленном состоянии, вероятно, в виде Sb₂O₃ и Sb₂O₅, для которых характерна энергия связи (E_{св}) Sb3d_{5/2} ~ 530.0 и 530.8 эВ соответственно [42]. Титан имеет энергию связи 2p_{3/2} электронов (табл. 3), характерную для диоксида титана (стандартное значение – 458.8 эВ).

Травлением поверхности образцов удаляли верхний слой (ориентировочно стравливали около 3–5 нм поверхностного слоя). В приповерхностном слое по сравнению с исходным увеличена доля окисленных форм титана, существенно меньше углерода, меньшее количество сурьмы, которая находится в двух различных состояниях – окисленном и “металлическом” (рис. 2).

Сравнение данных, полученных методами РФЭ-спектроскопии (табл. 3) и энергодисперсионного анализа (табл. 2), показало, что в верхних слоях покрытий повышено содержание сурьмы. В поверхностном слое покрытия присутствует как окисленная сурьма, по-видимому, в виде Sb₂O₃ и Sb₂O₅, так и металлическая. На поверхности обоих образцов имеется значительное количество алифатического углерода. Углерод фикси-

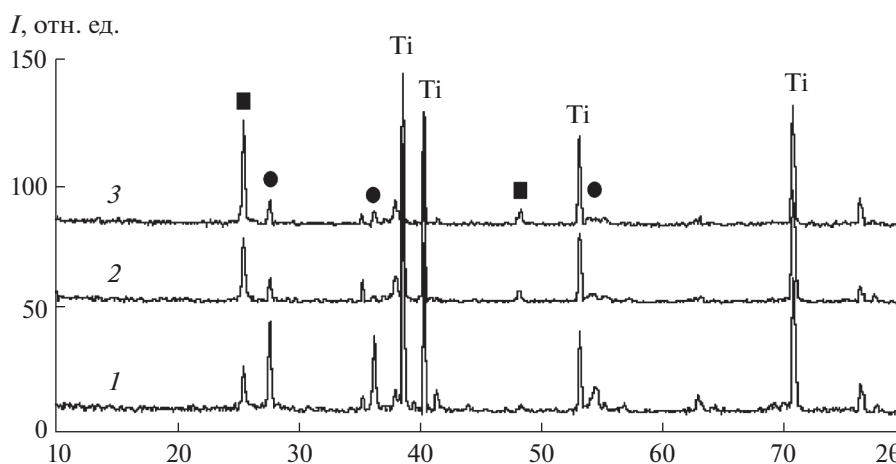


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: (1) – Ti/TiO₂; (2) – Ti/TiO₂,SbO_x[I]; (3) – Ti/TiO₂,SbO_x[II]. (●) – рутил, (■) – анатаз.

Таблица 3. Значения энергии связи в максимуме полосы и элементный состав образцов Ti/TiO₂,SbO_x[I] и Ti/TiO₂,SbO_x[II] по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Химический состав поверхности	Ti/TiO ₂ ,SbO _x [I]		Ti/TiO ₂ ,SbO _x [II]	
	$E_{св}$, эВ	c , ат. %	$E_{св}$, эВ	c , ат. %
Sb ($3d_{3/2}$)	540.1/537.5, 539.9	4.0/2.3	540.2/537.5, 539.9	3.0/1.6
O (1s)	530.5/530.3	60.5/69.7	530.5/530.5	58.5/68.3
Ti ($2p_{3/2}$)	458.7/458.7	9.1/24.2	458.8/458.7	9.7/24.6
C (1s)	285.0/285.0	26.4/3.9	285.0/285.0	28.7/5.5

Примечание: В числителе приведен состав поверхностного слоя, в знаменателе – приповерхностного слоя (после травления поверхности аргоном).

руется в составе многих ПЭО-покрытий, формируемых в щелочных электролитах. Его встраивание связывают с заметным поглощением углекислого газа из воздуха щелочными электролитами [43, 44].

На рис. 3 приведены СЭМ-изображения поверхности сформированных методом ПЭО покрытий. Покрытие, сформированное в электролите только с гидроксидом натрия, визуально имеет двухслойное строение. В каналообразных разрывах внешнего плотного стеклообразного слоя видны участки лежащие ниже пронизанного порами покрытия. Добавление в электролит оксида сурьмы приводит к более плотному заполнению поверхности внешним слоем. Причем внешний слой в этих случаях построен из хорошо

выраженных гранул. Из-за наличия большого числа небольших разрывов во внешнем слое поверхность Sb-содержащих покрытий выглядит более развитой.

Потенциметрическое исследование поведения ПЭО-электродов прямой рН-метрией проводили в интервале рН 2–10. Электродные функции E –рН всех исследуемых ПЭО-электродов линейны во всем указанном диапазоне рН. Параметры соответствующих уравнений вида $E = a - b(\text{pH})$ приведены в табл. 4. Коэффициенты аппроксимации для всех ПЭО-электродов приближаются к единице, что также свидетельствует о линейности функции E –рН. Значения коэффициентов b для электродов, сформированных в электролите, содержащем 0.1 М NaOH, составляют 45 ± 5 мВ/рН,

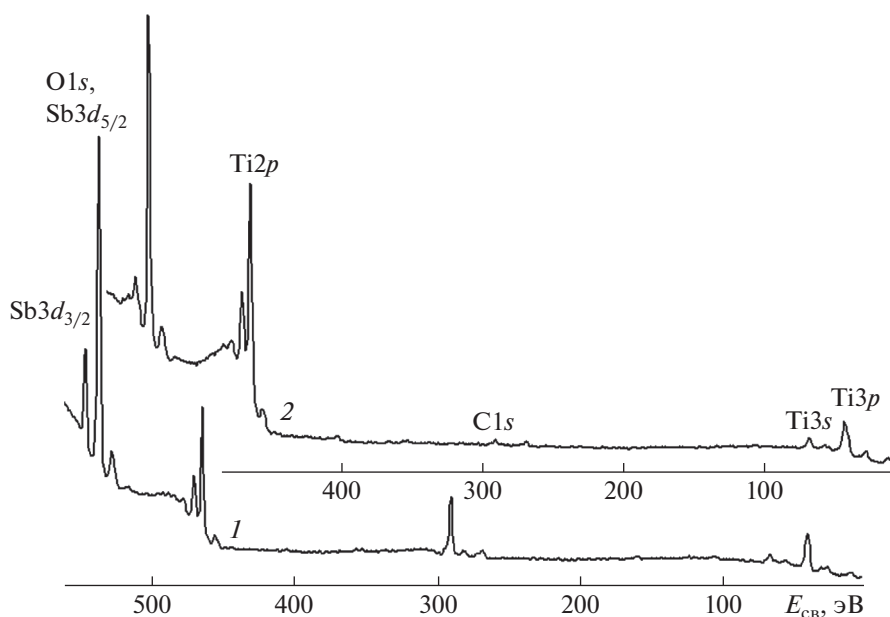


Рис. 2. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры Ti/TiO₂,SbO_x[I] до травления (1) и после травления поверхности (2).

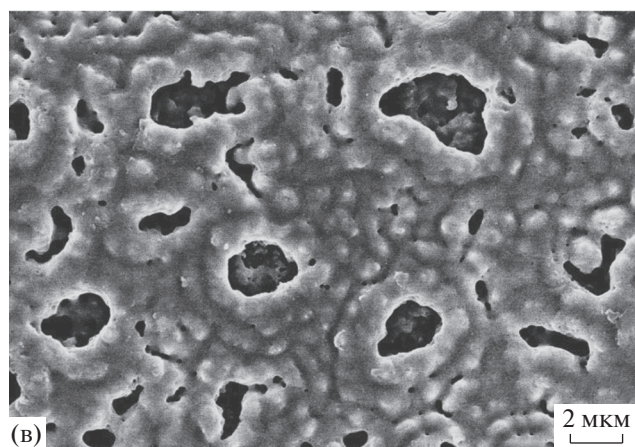
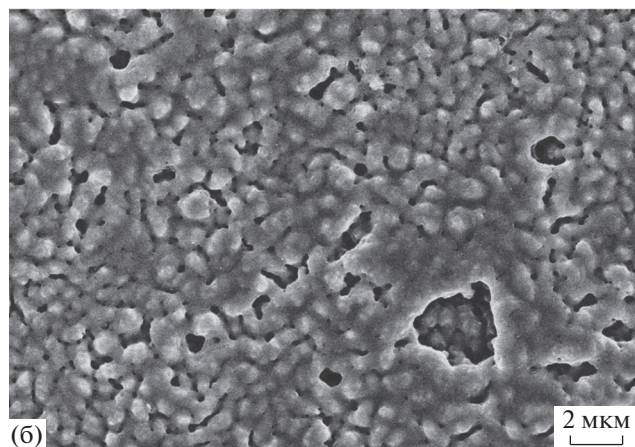
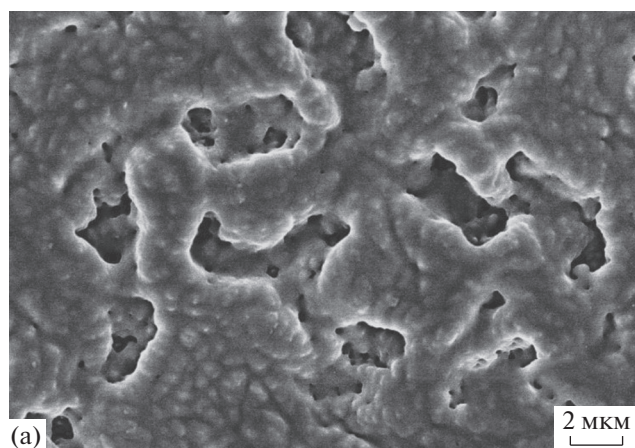


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности электродов: (а) – Ti/TiO₂; (б) – Ti/TiO₂,SbO_x[I]; (в) – Ti/TiO₂,SbO_x[II].

в то время как для электродов Ti/TiO₂,SbO_x[I] 51 ± 3 мВ/рН и Ti/TiO₂,SbO_x[II] 53 ± 1 мВ/рН (табл. 4). Очевидно, наличие в составе слоя TiO₂ до 1 ат. % сурьмы увеличивает чувствительность к рН формируемых электродов. Это может быть связано с

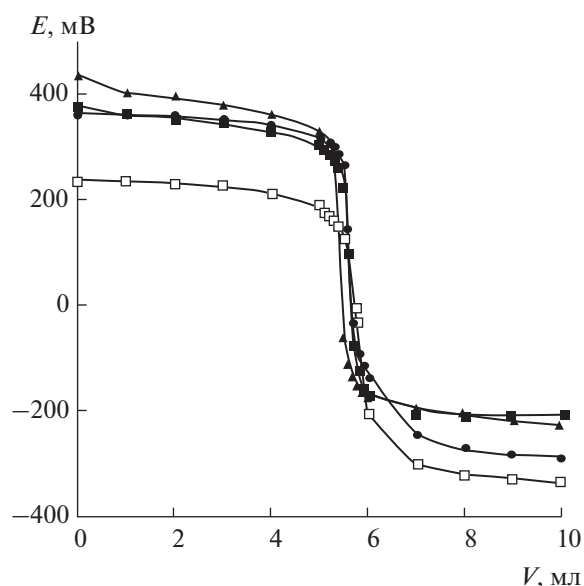


Рис. 4. Интегральные кривые кислотно-основного титрования 0.1 М HCl 0.1 М раствором NaOH с различными электродами: (■) – Ti/TiO₂,SbO_x[II], (▲) – Ti/TiO₂,SbO_x[I], (□) – Ti/TiO₂, (◆) – стеклянный электрод.

тем, что электродная реакция протекает с участием оксидов и сурьмы и титана. Кроме того, это может быть связано с наличием в модифицированных слоях преимущественно анатазной модификации оксида титана, а также более развитой поверхности их внешнего слоя.

Величина коэффициента a в уравнении $E = a - b(\text{pH})$ зависит от состояния поверхности электрода, природы оксидов и др. Введение сурьмы в состав оксидных слоев приводит к повышению коэффициента a на ~ 120 мВ (табл. 4), что свидетельствует о повышении термодинамической устойчивости ПЭО-электродов.

На рис. 4 представлены интегральные кривые кислотно-основного титрования 0.1 М HCl 0.1 М раствором NaOH с исследуемыми электродами. На всех кривых наблюдаются выраженные скачки потенциала. Следует отметить, что скачки потенциала на электродах со Sb-содержащими оксидными слоями сопоставимы или превышают по величине скачок потенциала для стеклянного электрода, тогда как для Ti/TiO₂-электрода значение скачка потенциала несколько ниже (рис. 4, табл. 4). В целом можно отметить, что наблюдается корреляция между поведением ПЭО-электродов в прямой потенциометрии и кислотно-основном титровании.

Результаты количественного определения сильной кислоты (HCl) с использованием исследуемых ПЭО-электродов приведены в табл. 5. Видно, что относительная погрешность опреде-

Таблица 4. Параметры уравнения $E = a - b \text{pH}$ и значения скачков потенциала ($\Delta E/\Delta V$) при потенциометрическом кислотно-основном титровании 0.1 М HCl 0.1 М раствором NaOH ($n = 5, P = 0.95$)

Электрод	a , мВ	b , мВ/рН	R^2	$\Delta E/\Delta V$, мВ/мл
Стеклоанный электрод	394 ± 21	57 ± 1	0.99	1856
Ti/TiO ₂	311 ± 56	45 ± 5	0.99	1263
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [I]	433 ± 33	51 ± 3	0.99	1785
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [II]	432 ± 31	53 ± 1	0.98	2100

Таблица 5. Результаты потенциометрического титрования 0.1 М HCl с использованием различных электродов (введено 18.23 мг HCl, $n = 5, P = 0.95$)

Электрод	Найдено HCl, мг	$\frac{\Delta m}{m}$, %	s_r
Ti/TiO ₂	19.3 ± 0.2	5.9	7×10^{-3}
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [I]	17.9 ± 0.3	1.6	1.6×10^{-2}
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [II]	18.7 ± 0.2	2.0	8×10^{-3}

ления HCl с использованием Ti/TiO₂ ПЭО-электрода достигает ~6%, тогда как использование Sb-содержащих электродов позволяет снизить ее до ~2%.

В табл. 6 приведены результаты потенциометрического титрования водных растворов 0.025, 0.05 и 0.075 М слабой кислоты (CH₃COOH) с применением Ti/TiO₂,SbO_x[II]-электрода в качестве индикаторного. Анализ результатов свидетельствует о том, что сформированные Sb-содержащие электроды можно применять и для определения слабой кислоты с относительной погрешностью не более 2%.

Щелочность техногенных вод ликвидированных шахт Углекаменская и Нагорная определяли

методом потенциометрического кислотно-основного титрования. В качестве индикаторных электродов использовали СЭ и Sb-содержащие ПЭО-электроды. Мониторинг таких техногенных вод крайне важен ввиду опасности разлива шахтных вод и загрязнения близлежащих земель и водоемов. Одним из важнейших гидрохимических показателей качества техногенных и природных водных объектов является щелочность, которая обусловлена присутствием в воде веществ, содержащих гидроксид-ион, а также веществ, реагирующих с сильными кислотами (соляной, серной).

На рис. 5 представлены дифференциальные кривые кислотно-основного титрования техногенной воды Углекаменская и Нагорная 0.1 М HCl. Видно, что при титровании данных типов вод на СЭ и Ti/TiO₂,SbO_x[I]-электроде наблюдаются сопоставимые по величине скачки потенциала вблизи точки эквивалентности.

Согласно данным табл. 7, данные по щелочности, полученные потенциометрическим титрованием с использованием как СЭ, так и Ti/TiO₂,SbO_x[II]-электрода, совпадают, но ниже найденных методом визуального титрования в соответствии с требованиями ГОСТ 31957-2012. Поскольку визуальные методы анализа связаны со значительными субъективными погрешностями, результаты потенциометрического определения щелочности можно считать более точными.

Таким образом, электроды на основе ПЭО-слоев на титане можно применять в качестве индикаторных электродов при потенциометрическом определении щелочности техногенных вод. Следует отметить, что существенными недостатками стеклянного электрода являются высокое сопротивление и хрупкость, необходимость предварительной обработки и вымачивания в растворе определяемого иона, которых лишены твердофазные ПЭО-электроды.

Таблица 6. Результаты потенциометрического титрования уксусной кислоты различной концентрации с использованием Ti/TiO₂,SbO_x[II]-электрода ($n = 5, P = 0.95$)

$c(\text{CH}_3\text{COOH})$, М	Введено CH ₃ COOH, мг	Найдено CH ₃ COOH, мг	$\frac{\Delta m}{m}$, %	s_r
0.025	7.51	7.56 ± 0.01	0.7	8×10^{-5}
0.05	15.01	14.9 ± 0.8	0.5	2.0×10^{-2}
0.075	22.52	22.14 ± 0.01	1.7	3×10^{-5}

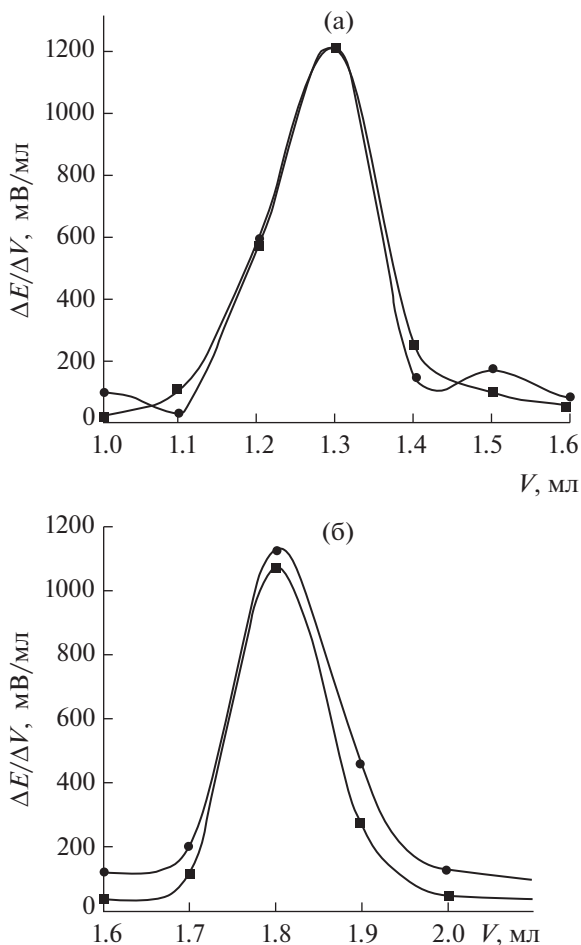


Рис. 5. Дифференциальные кривые кислотно-основного титрования техногенных вод Углекаменская (а) и Нагорная (б) с использованием электродов Ti/TiO₂,SbO_x[I] (■) и СЭ (●).

Таким образом, полученные оксидные ПЭО-слои на титане, модифицированные сурьмой, проявляют высокую pH-чувствительность, позволяют определять концентрации сильных и слабых кислот в водных растворах, могут быть легко

Таблица 7. Результаты (мг-экв/л) определения щелочности техногенных вод промышленных зон ликвидированных угольных шахт (n = 10, P = 0.95)

Электрод	Шахта Углекаменская	Шахта Нагорная
СЭ	26.8 ± 0.1	37.1 ± 0.2
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [I]	26.8 ± 0.1	37.1 ± 0.2
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [II]	26.8 ± 0.1	37.1 ± 0.2
Визуальное титрование	27.8 ± 0.3	39.8 ± 0.2

миниатюризованы, просты в изготовлении, имеют невысокую стоимость, вследствие чего являются перспективными pH-сенсорами для различного применения. Одностадийность метода ПЭО, стабильность и возможность многократного применения Sb-содержащих электролитов, позволяет говорить о технологичности метода и относительной безопасности его для окружающей среды.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00418.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Edwall G.* Influence of crystallographic properties on antimony electrode potential-I. Polycrystalline material // *Electrochim. Acta.* 1979. V. 24. № 6. P. 595.
2. *Маринина Г.И., Тырин В.И.* Поведение висмутового металлоксидного электрода при потенциометрической индикации реакции комплексообразования // *Журн. аналит. химии.* 1982. Т. 38. № 11. С. 1948.
3. *Metelka R., Žeravík M., Vytřas K.* Carbon paste electrode containing dispersed bismuth powder for pH measurements / *Sensing in Electroanalysis.* Pardubice, Czech Republic: University Press Centre, 2010. V. 5. P. 257.
4. *Nomura K., Ujihira Y.* Response of oxide films on stainless steel as a pH sensor // *J. Anal. Chem.* 1988. V. 60. № 23. P. 2564.
5. *Campos R. de C., Cestaroli D.T., Mulato M., Guerra E.M.* Comparative sensibility study of WO₃ pH sensor using EGFET and cyclic voltammetry // *Mat. Res.* 2015. V. 18. № 1. P. 15.
6. *Zhang W.-De, Xu B.* A solid-state pH sensor based on WO₃-modified vertically aligned multiwalled carbon nanotubes // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. № 5. P. 1038.
7. *Santos L., Neto J.P., Crespo A., Nunes D., Costa N., Fonseca I.M., Barquinha P., Pereira L., Silva J., Martins R., Fortunato E.* WO₃ nanoparticle-based conformable pH sensor // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 12226.
8. *Huang W.-D., Cao H., Deb S., Chiao Mu, Chiao J.C.* A flexible pH sensor based on the iridium oxide sensing film // *Sens. Actuators A.* 2011. V. 169. № 1. P. 1.
9. *Kim T.Y., Yang S.* Fabrication method and characterization of electrodeposited and heat-treated iridium oxide films for pH sensing // *Sens. Actuators B.* 2014. V. 196. P. 31.
10. *Nguyen C.M., Rao S., Seo Y., Schadt K., Hao Y., Chiao J.C.* Micro pH sensors based on iridium oxide nanotubes // *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2014. V. 13. № 5. P. 945.
11. *Prats-Alfonso E., Abad L. Casañ-Pastor N., Gonzalo-Ruiz J., Baldrich E.* Iridium oxide pH sensor for biomedical applications. Case urea-urease in real urine samples // *Biosens. Bioelectron.* 2013. V. 39. № 1. P. 163.
12. *Yao S. Wang M., Madou M.* pH electrode based on melt-oxidation iridium oxide // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. № 4. P. H29.

13. *Razmi H., Heidari H., Habibi Es.* pH-sensing properties of PbO₂ thin film electrodeposited on carbon ceramic electrode // *J. Solid State Electrochem.* 2008. V. 12. № 12. P. 1579.
14. *Fog A., Buck R.P.* Electronic semiconducting oxides as pH sensors // *Sens. Actuators.* 1984. V. 5. № 2. P. 137.
15. *Maurya D.K., Sardarinejad A., Alameh K.* High-sensitivity pH sensor employing a sub-micron ruthenium oxide thin-film in conjunction with a thick reference electrode // *Sens. Actuators A.* 2013. V. 203. P. 300.
16. *Sardarinejad A., Maurya D.K., Alameh K.* The effects of sensing electrode thickness on ruthenium oxide thin-film pH sensor // *Sens. Actuators A.* 2014. V. 214. P. 15.
17. *Liao Y.-H., Chou J.-C.* Preparation and characteristics of ruthenium dioxide for pH array sensors with real-time measurement system // *Sens. Actuators B.* 2008. V. 128. № 2. P. 603.
18. *Pan C.-W., Chou J.-C., Sun T.-P., Hsiung S.-K.* Development of the real-time pH sensing system for array sensors // *Sens. Actuators B.* 2005. V. 108. № 1–2. P. 870.
19. *Chen M., Jin Y., Qu X., Jin Q., Zhao J.* Electrochemical impedance spectroscopy study of Ta₂O₅-based EIOS pH sensors in acid environment // *Sens. Actuators B.* 2014. V. 192. P. 399.
20. *Chou J.C., Liu C.H., Chen C.C.* Electrochromic property of sol-gel derived TiO₂ thin film for pH sensor // *IFMBE Proc.* 2011. V. 35. P. 69.
21. *Gill E., Arshak K., Arshak A., Korostynska O.* Mixed metal oxide films as pH sensing materials // *Microsyst. Technol.* 2008. V. 14. № 10. P. 499.
22. *Маринина Г.И., Васильева М.С., Лапина А.С.* Поведение пленочного оксидного рутениево-титанового электрода в потенциометрии // *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67. № 6. С. 608. (*Marinina G.I., Vasilyeva M.S., Lapina A.S.* Behavior of a ruthenium-titanium oxide film electrode (RTOE) in potentiometry // *J. Analyt. Chem.* 2012. V. 67. № 6. P. 550).
23. *Pocrifka L.A., Gonçalves C., Grossi P., Colpa P.C., Pereira E. C.* Development of RuO₂-TiO₂ (70–30) mol % for pH measurements // *Sens. Actuators B.* 2006. V. 113. № 2. P. 1012.
24. *Ghalwa N.A., Hamada M., Abu-Shawish H.M., Swareh A.A., Askalany M.A., Siam T.* Using of Ti/Co₃O₄/PbO₂/(SnO₂ + Sb₂O₃) modified electrode as indicator electrode in potentiometric and conductometric titration in aqueous solution // *J. Electroanal. Chem.* 2012. V. 664. P. 7.
25. *Hamada M.* Development of Ti/PbO₂/Sb₂O₃ electrode as indicator electrode for pH measurements and conductometric titrations in aqueous solutions // *Int. J. Pharm. Bio. Sci.* 2014. V. 5. № 1. P. 50.
26. *Маринина Г.И., Шуб Д.М., Проханкин С.Ю.* Исследование электроаналитических свойств композиционных металлоксидных электродов // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология.* 1984. Т. 27. № 8. С. 900.
27. *Arida H.* Novel pH microsensor based on a thin film gold electrode modified with lead dioxide nanoparticles // *Microchim. Acta.* 2015. V. 182. № 1–2. P. 149.
28. *Betelu S., Polychronopoulou K., Rebholz C., Ignatiadis I.* Novel CeO₂-based screen-printed potentiometric electrodes for pH monitoring // *Talanta.* 2011. V. 87. P. 126.
29. *Shin P.K.* The pH-sensing and light-induced drift properties of titanium dioxide thin films deposited by MOCVD // *Appl. Surf. Sci.* 2003. V. 214. № 1–4. P. 214.
30. *Zhao R., Xu M., Wang J., Chen G.* A pH sensor based on the TiO₂ nanotube array modified Ti electrode // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. № 20. P. 5647.
31. *Simić M., Manjakkal L., Zaraska K., Stojanović G.M., Dahiya R.* TiO₂ based thick film pH sensor // *IEEE Sens. J.* 2016. V. 17. №. 2. P. 248.
32. *Гордиенко П.С.* Образование покрытий на анодно-поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1996. 216 с.
33. *Маринина Г.И., Резник М.Ф., Тырин В.И., Гордиенко П.С.* Электроаналитические свойства некоторых пленочных оксидных электродов // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 9. С. 975. (*Marinina G.I., Reznik M.F., Tyrin V.I., Gordienko P.S.* Electroanalytical properties of some oxide film electrodes // *J. Analyt. Chem.* 1996. V. 51. № 9. P. 896.)
34. *Marinina G.I., Vasilyeva M.S., Lapina A.S., Ustinov A.Yu., Rudnev V.S.* Electroanalytical properties of metal-oxide electrodes formed by plasma electrolytic oxidation // *J. Electroan. Chem.* 2013. V. 689. P. 262.
35. *Маринина Г.И., Лапина А.С., Васильева М.С., Арефьева О.Д., Кондриков Н.Б.* Металлоксидные электроды, полученные плазменно-электролитическим окислением, для потенциометрического определения щелочности и хлоридов в техногенных водах // *Аналитика и контроль.* 2013. Т. 17. № 3. С. 281.
36. *Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Arefieva O.D., Lapina A.S., Plyusnina V.I., Marinina G.I.* Ti/TiO₂ indicator electrodes formed by plasma electrolytic oxidation for potentiometric analysis // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2016. V. 96. № 12. P. 1128.
37. *Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Doney S.J.* Plasma electrolysis for surface engineering // *Surf. Coat. Technol.* 1999. V. 122. № 2–3. P. 73.
38. *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. В 2-х тт. Т. 2 / Под ред. Суминова И.В. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
39. *Serrano N., Díaz-Cruz J.M., Ariño C., Esteban M.* Antimony-based electrodes for analytical determinations // *Trends Anal. Chem.* 2016. V. 77. P. 203.
40. *Lakhdar M.H., Smida Y.B., Amlouk M.* Synthesis, optical characterization and DFT calculations of electronic structure of Sb₂O₃ films obtained by thermal oxidation of Sb₂S₃ // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 681. P. 197.
41. *Tan Y., Chen L., Chen H., Hou Q., Chen X.* Synthesis of a symmetric bundle-shaped Sb₂O₃ and its application for anode materials in lithium ion batteries // *Mater. Lett.* 2018. V. 212. P. 103.
42. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie, MN, USA: Physical Electronics Inc., 1995. 261 с.

43. *Вовна В.И., Гнеденков С.В., Гордиенко П.С., Кузнецов М.В., Синебрюхов С.Л., Чередниченко А.И., Хрисанфова О.А.* Рентгеноэлектронное исследование поверхностных слоев на титане, полученных методом микродугового оксидирования // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 10. С. 1208. (*Vovna V.I., Gnedenkov S.V., Gordienko P.S., Kuznetsov M.V., Sinebryukhov S.L., Cherednichenko A.I., Khrisanfova O.A.* Surface layers produced on titanium by microarc oxidation: An X-ray diffractometry study // Russ. J. Electrochem. 1998. V. 34. № 10. P. 1090).
44. *Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Устинов А.Ю., Недозоров П.М.* Углерод в оксидных слоях, формируемых действием электрических разрядов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 277. (*Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Ustinov A.Y., Nedozorov P.M.* Carbon in oxide layers formed under electric discharge conditions // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2011. V. 47. № 3. P. 330).