

УДК 544, 544.6, 541.13:541.183:541.138

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).13](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).13)Дмитро КОВТУНОВ¹, асп.
e-mail: adv4nt4ge@gmail.comСергій ЧЕРНИХ¹, асп.
e-mail: safemail0@tutanota.comВалентина КНИШ¹, докторант, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0003-3024-3372
e-mail: valentina.a.knysh@gmail.comОлеся ШМИЧКОВА¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0001-9490-9706
e-mail: o_shmychkova@ukr.netТетяна ЛУК'ЯНЕНКО¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0001-9272-0301
e-mail: tluk@ukr.netОлександр ВЕЛІЧЕНКО¹, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України, проф.
ORCID ID: 0000-0003-1076-9991
e-mail: velichenko@ukr.net¹Український державний університет науки і технологій, Дніпро, Україна

СИНТЕЗ І ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ TiO₂-Pt/Pd-СИСТЕМ ДЛЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗУ

Вступ. Представлено результати створення та комплексної характеристики нових електрокаталітичних композитів на основі пористого TiO₂, модифікованого Pt і Pd. Мета дослідження – розробка ефективних і стабільних систем для процесів, що перебігають за високих анодних потенціалів, зокрема реакції виділення кисню.

Методи. Матрицю TiO₂ отримували двоетапним анодуванням титанової фольги в електролітах на основі етиленгліколю з NH₄F і H₃PO₄, а потім відновлювали в розчині HClO₄. Такий підхід забезпечив контроль над морфологією та питомою поверхнею оксидного шару. Модифікацію Pt і Pd здійснювали гальванічним осадженням із подальшим відпалом за 500 °C на повітрі, що сприяло окисненню поверхні та інкапсуляції металевих частинок у матрицю TiO₂. Морфологію та фазовий склад вивчали методами сканувальної мікроскопії, мікроаналізу й рентгенівської дифракції.

Результати. Встановлено наявність розвиненої пористої структури з рівномірним розподілом нанокластерів Pt і Pd. Основна фаза – анатаз; також виявлено металічні Pt, Pd і PdO. Електрохімічні дослідження (вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія) у 1 М HClO₄ показали n-тип провідності з високою концентрацією носіїв заряду (аналіз Мотта – Шотткі). Композит TiO₂-Pt продемонстрував найвищу активність у реакції виділення кисню (нахил Тафеля 122 мВ/дек). Біметалічна система мала більший нахил (172 мВ/дек), що свідчить про складніший механізм, однак відзначалася винятковою стабільністю: понад 215 год без втрати активності за 0,5 А в 1 М HClO₄. Для порівняння, електрод, модифікований лише Pd, виявився нестійким.

Висновки. Виявлено зв'язок між умовами синтезу, структурними характеристиками та електрокаталітичними властивостями матеріалів. Розроблені композити мають значний потенціал як довговічні аноди для електрохімічних процесів і можуть стати основою для створення нових (фото)електрокаталізаторів зі зниженим вмістом благородних металів.

Ключові слова: субоксид титану; інкапсуляція; благородні метали; виділення кисню; напівпровідникові властивості.

Вступ

Діоксид титану (TiO₂) завдяки унікальному поєднанню фізико-хімічних властивостей є перспективним матеріалом для фотокаталітичних застосувань, серед яких очистка води та повітря, виробництво водню, перетворення CO₂ (Suhan et al., 2023; Nematov, 2024). Ефективність систем на основі TiO₂ залежить від площі його активної поверхні (Ozkar, 2009), тому велику увагу приділяють нанорозмірним формам, зокрема впорядкованим масивам нанотрубок, синтезованим анодним окисненням. Цей метод дозволяє контролювати геометрію покриттів: довжину, діаметр, товщину стінок, шляхом зміни параметрів процесу (Manzoor et al., 2022). Часто для синтезу використовують фторовмісні розчини на основі етиленгліколю, у яких утворюються багаточарові покриття з домішками вуглецю та фтору (Quiroz et al., 2015; Wang et al., 2022). Проте механізми формування такої структури, розподіл елементів і фазові перетворення під

час термічної обробки залишаються недостатньо вивченими та суперечливими. Їхнє дослідження ключове для контролю хімічного та фазового складу окремих шарів, що дозволить керувати властивостями матеріалу для підвищення ефективності пристроїв.

Незважаючи на пошуки альтернатив, платина залишається еталонним каталізатором (Tasic et al., 2009). Близьким за активністю (згідно з експериментами та розрахунками) у реакціях виділення кисню та водню є паладій (Wang et al., 2021). Однак його використання обмежене низькою корозійною стійкістю в кисневому середовищі та меншою селективністю порівняно з Pt (Usoltsev et al., 2024).

Перспективним шляхом підвищення ефективності TiO₂ є нанесення на його поверхню кластерів платини та паладію. Це може підвищити здатність матеріалу поглинати світло та поліпшити перенесення заряду (Chen

et al., 2022). У фотокаталітичних процесах Pt і Pd, захоплюючи електрони, запобігають рекомбінації електронно-діркових пар, збільшуючи час життя активних носіїв заряду та, як наслідок, ефективність каталізу, наприклад, під час розкладання забруднювачів або води (Zielinska-Jurek et al., 2013).

Метою цієї роботи було підвищення ефективності каталітичних систем на основі діоксиду титану шляхом створення композитних покриттів субоксиду титану-платина та/або паладій. Було досліджено морфологію, фазовий і хімічний склад синтезованих зразків, оцінено їхню електрокаталітичну активність у реакціях виділення кисню та водню. Проведено також ресурсні випробування отриманих покриттів.

Методи

Для виконання роботи використовували реактиви марки "хч" і "чда", а також бідистильовану воду, отриману подвійним перегонном водопровідної води у скляному бідистильаторі типу БС. Для отримання матеріалів була використана методика, описана в (Knysh et al., 2025a), що включала кілька етапів попередньої підготовки титанової підкладки, таких як знежирювання в 5 М NaOH і травлення в 6 М HCl. Як колектор струму використовували технічний титан марки BT1-0 у вигляді фольги. Композитне покриття TiO_2 отримували з Ti з використанням двоетапного анодування та відновлення поверхні при катодній поляризації, як описано в (Knysh et al., 2025b; 2025c). Метод анодування є відомим і простим способом, що дозволяє отримати однорідну пористу поверхню та регулювати товщину оксидного шару плівки (Del Olmo et al., 2025). Покриття отримували шляхом анодування фольги Ti в етиленгліколі з додаванням 0,3 мас.% амонію фториду та 2 об.% води впродовж 3 год (1-е анодування), а потім шляхом анодування в етиленгліколі з 5 мас.% H_3PO_4 (2-е анодування). Електрохімічне відновлення проводили в 1 М HClO_4 упродовж 1 год. Відновлення приводить до перерозподілу заряду у ґратці (зменшення вмісту кисню) та підвищення нестехіометричності структури, що сприяє збільшенню електропровідності. Після цього на підкладку наносили або несучільний шар паладію із фосфатного електроліту паладування, або несучільний шар платини з нітритного електроліту платинування (Knysh et al., 2025a), або послідовно шар платини та шар паладію. Кількість осаджених металів контролювали гравіметрично, вона складала 1–2 мг металу на cm^2 , залежно від цілей експерименту. Далі зразки піддавали термообробці на повітрі у трубчастій печі за 500 °C упродовж 3 год. Саме на цьому етапі відбувалося формування поверхневих шарів композитів за рахунок доокиснення поверхневого шару матеріалу та інкапсуляції частинок металу в оксид титану.

Морфологію поверхні вивчали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (SEM) на приладі Tescan Vega 3 LMU з використанням енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора Oxford Instruments Aztec ONE із детектором X-MaxN20. Структуру покриттів аналізували методом порошкової рентгенівської дифракції (XRPD). Для збору даних XRPD використовувався дифрактометр STOE STADI P із пропусканням Cu K α 1-випромінювання, зігнутим Ge (1 1 1) монохроматором на первинному пучку. $2\theta/\omega$ -Сканування, діапазон кутів становив 20,000–110,225 °2 θ з кроком 0,015, а лінійний позиційно-чутливий детектор мав крок запису 0,480 °2 θ і час на крок 75–300 с. Додаткові параметри включали U = 40 кВ, I = 35 мА та T = 298 К. Калібрування проводили з використанням стандартів NIST SRM 640b (Si) і SRM 676 (Al_2O_3). Попередню обробку даних і якісний рентгенофазовий аналіз проводили з використанням програмних пакетів STOE WinXPOW і PowderCell. Для уточнення кристалічної структури фаз застосовувався метод Рітвельда з використанням програми FullProf.2k. Параметри мікроструктури (тобто розмір когерентно дифрагуючих областей, взятий за середній уявний розмір кристалітів D, і середню максимальну деформацію ϵ) визначали методом ізотропного розширення ліній (Knysh et al., 2025b) з використанням спрощених методів інтегральної ширини для відображення (200) гранецентрованих кубічних комірок Pt, Pd. Для вивчення електрохімічних властивостей отриманих матеріалів застосовували методи квазістаціонарної вольтамперометрії та електрохімічного імпедансу з використанням комп'ютерного програмного забезпечення та приладу VERSASTAT 3A-500 потенціостат / гальваностат. Експерименти проводили в 1 М HClO_4 за різної частоти залежно від поставлених цілей. Усі потенціали наведені відносно Ag/AgCl/KCl(нас.).

Результати

Морфологія немодифікованого покриття детально описана в попередніх наших публікаціях (Knysh et al., 2025a–d). На рис. 1 показані CEM-зображення композитів TiO_2 з різним вмістом благородних металів, отриманих у фторовмісному електроліті на основі етиленгліколю за 40 В.

Покриття мають розвинену поверхню, поруватість якої зберігається й після нанесення шарів металів.

З результатів EDS бачимо, що майже весь вуглець видалявся з TiO_2 після термічної обробки. Значна частина металів-модифікаторів міститься на поверхні покриттів (рис. 2). Карта відображення елементів свідчить про рівномірний розподіл металів на поверхні оксидного покриття.

Хімічний склад поверхні відображено в табл. 1.

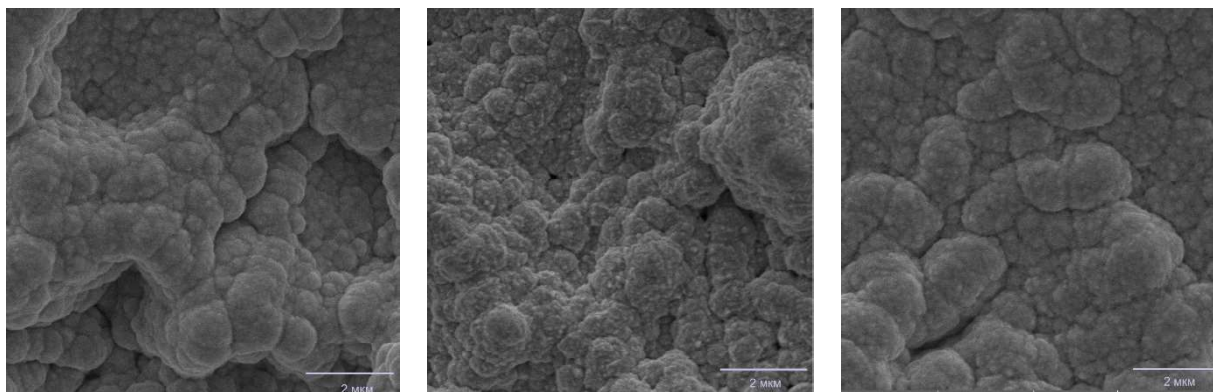


Рис. 1. CEM зображення електрохімічно синтезованих TiO_2 -покриттів, вкритих тонким шаром паладію (ліворуч); платини (в центрі); послідовно нанесених платини та паладію (праворуч). Вміст Pd – 1, Pt – 2 мг cm^{-2}

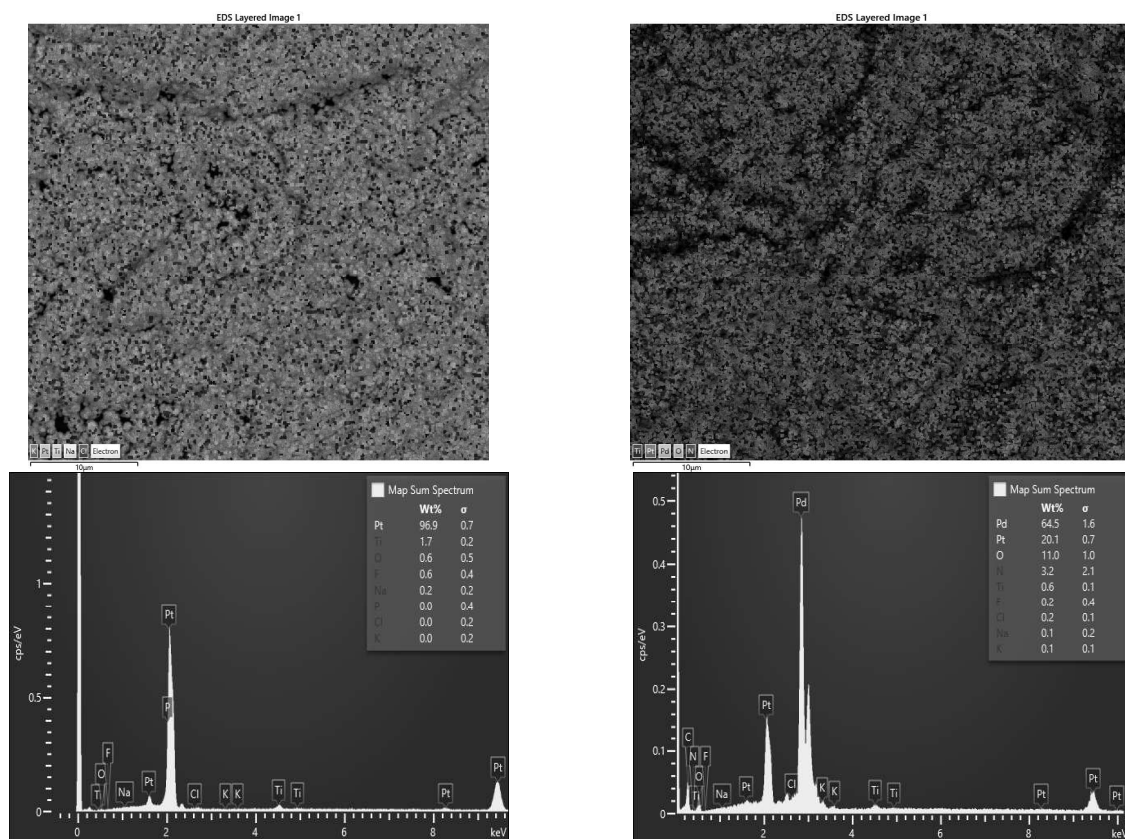


Рис. 2. Карта розподілу елементів і хімічний склад поверхні електрохімічно синтезованих TiO_2 -покриттів, вкритих тонким шаром платини (ліворуч); паладію (праворуч). Вміст Pd – 1, Pt – 2 мг см^{-2}

Таблиця 1

Відносні значення вмісту основних елементів на поверхні TiO_2 , згідно з результатами EDS					
Матеріал	Вміст елементів у покритті, ат. %				
	Ti	O	F	Pt	Pd
TiO_2	37,7	54,2	8,1	–	–
1 мг Pt	5,9	6,2	5,3	82,6	–
1 мг Pd	52,7	11,8	–	–	35,5
2 мг Pt 1 мг Pd	0,88	48,4	0,74	7,3	42,7

Оксидні покриття, синтезовані методом електрохімічного окиснення титану, часто мають аморфну структуру за рентгенівськими даними. Однак для практичного використання зазвичай потрібна кристалічна структура оксиду титану. Кристалізація покриттів зазвичай досягається шляхом термічної обробки за температур вище 300°C . Ба більше, оскільки структура аморфна, можливе контролювання кристалічної структури за умов термічної обробки. Рентгенівські дифрактограми (XPRD) зразків TiO_2 наведені на рис. 3. Піки XPRD за $2\theta=25.58$, 38.08 , 48.08 і 54.58° можна віднести до анатазу TiO_2 ; ті, що за $2\theta=34.95$, 38.25 , 40.05 та 52.90° – до Ti; ті, що за $2\theta=39.8$, 46.2 та 67.5° – до Pt; і ті, які за $2\theta=40.1$, 46.6 та 68.1° – до Pd (Zhu et al., 2017).

Фазовий склад покриттів представлений у табл. 2.

TiO_2 -покриття, що не піддавалося термічній обробці містять значну кількість матеріалу з рентген-аморфною структурою на поверхні, який, імовірно, є гідратованими оксидами титану. Подібні результати були отримані авторами (Zhu et al., 2017). Основна кристалічна фаза – діоксид титану у формі анатазу. Металічний титан наявний на поверхні у слідових кількостях. Термічна обробка цього матеріалу за температури 500°C упродовж 3 год у атмосфері повітря привела до збільшення частки кристалічної фази. У зразках, що містять Pd, паладій існує у

формі металу та у вигляді оксиду. Pt існує у формі металу у всіх зразках.

Розміри частинок металів розраховуються за допомогою рівняння Шерера. Для платини розмір частинок варіювався від 0.99 ± 0.1 до 15.5 ± 1.55 нм, тоді як для паладію він був від 0.97 ± 0.10 до 30.3 ± 3.03 нм. Оскільки електрод, вкритий лише шаром паладію, виявився нестабільним і швидко руйнувався, то далі результати представлені для композитів із платиною та платиною і паладієм.

Якщо поверхневий шар напівпровідникового електрода збіднений носіями заряду, експериментальні дані (залежність ємності електрода від потенціалу) мають описуватись рівнянням Мотта – Шотткі. Попередні дослідження вказують на те, що досліджувані матеріали є сильно легованими напівпровідниками ($N > 10^{18} \text{ см}^{-3}$). У цьому випадку необхідно враховувати ємність шару Гельмгольца C_H у рівнянні Мотта – Шотткі (Knysh et al., 2025d). Нахили прямих залишаються однаковими, але значення $E_{\text{плз}}$ враховує ємність шару Гельмгольца:

$$E_{\text{плз}} = E_{C^{-2}=0} + \frac{e\epsilon\epsilon_0 N}{2C_H^2} - \frac{kT}{e} \quad (1)$$

Концентрації носіїв заряду визначались за нахилами прямих (рис. 4), а потенціали пласкої зони були отримані з відсічуваних відрізків з використанням рівняння (1). Результати представлені в табл. 3. Нахил b у табл. 3 характеризує такі параметри, як ширина забороненої зони

й рухливість електронів. У всіх випадках прямі мають позитивний нахил, що вказує на належність досліджуваних матеріалів до напівпровідників n-типу. Анодна поляризація таких електродів вище потенціалу плоских зон призведе до збіднення носіїв усередині напівпровідника. Це також викличе зменшення ємності напівпровідникової складової і збільшення нахилу поляризаційних кривих, побудованих у напівлогарифмічних координатах. Отже,

збільшення потенціалу плоских зон і числа носіїв приводить до зменшення викривлення поляризаційної кривої напівпровідниковою складовою.

Поляризаційні криві виділення кисню наведені на рис. 5. Вимірювання були проведені в 1 М НСІО₄ розчині з метою виключити небажані ефекти, які могли б зумовлюватись специфічною адсорбцією компонентів електроліту.

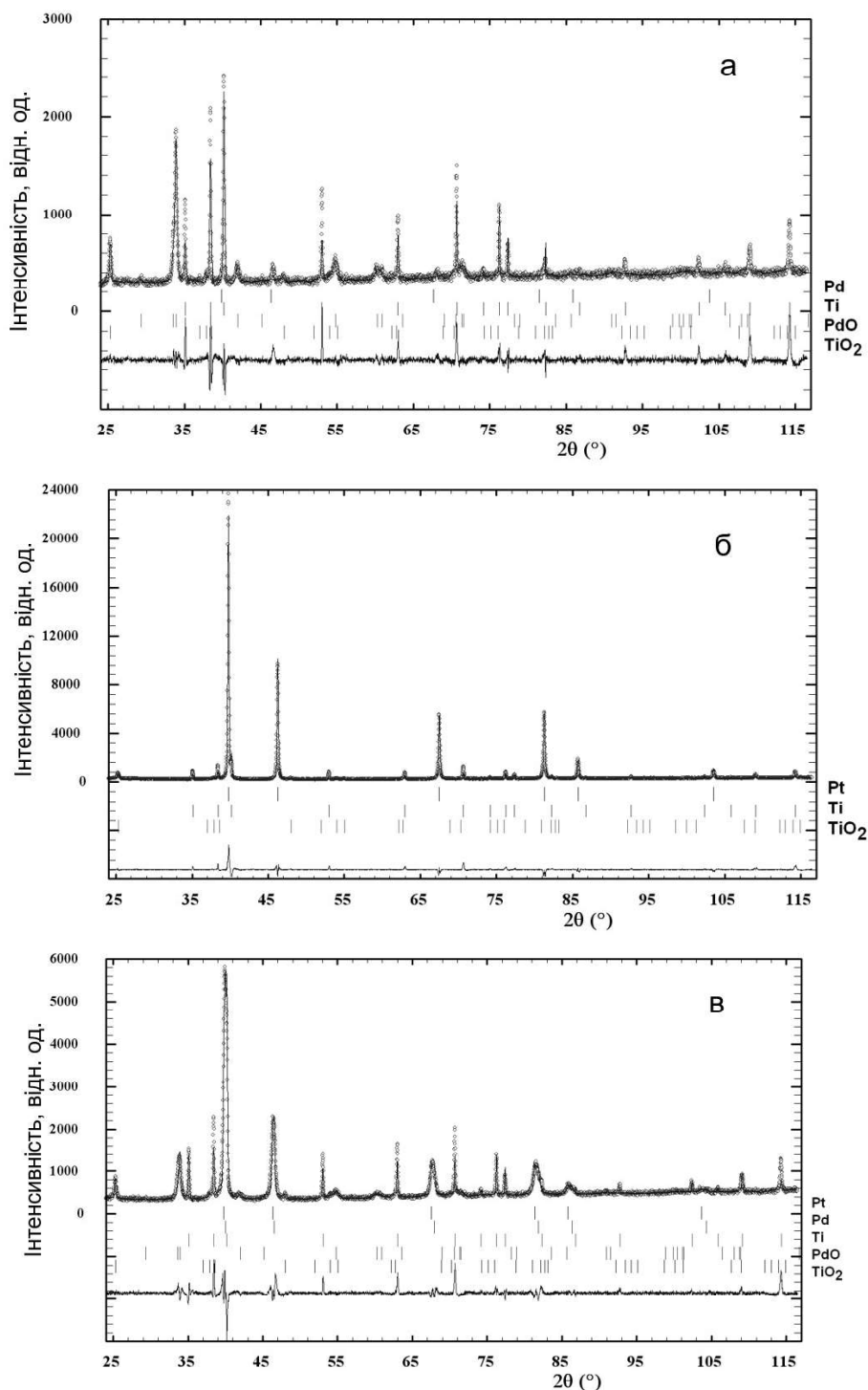


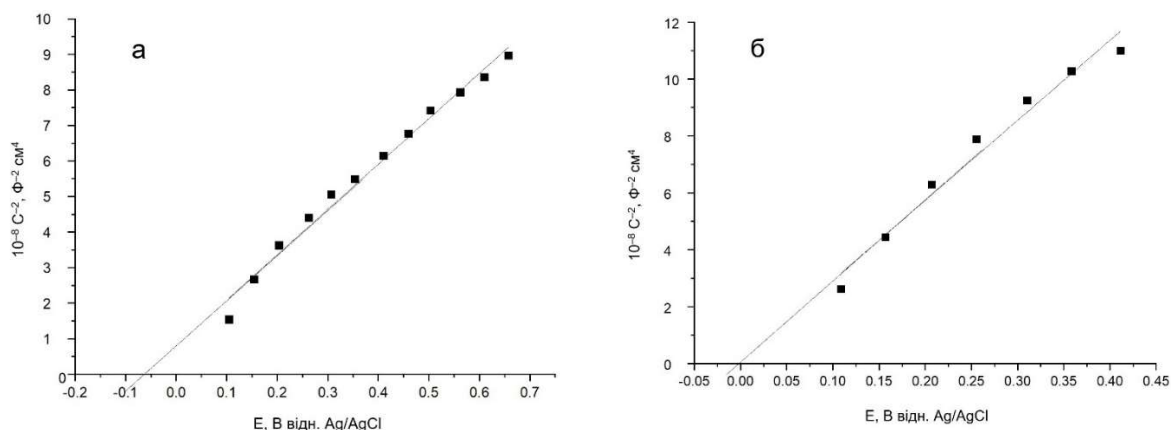
Рис. 3. Спостережувані й розраховані рентгенівські профілі порошку для зразка $\text{TiO}_2\text{-Pd}$ (а); $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (б) та $\text{TiO}_2\text{-Pt-Pd}$ (в). Вміст Pd – 1, Pt – 2 мг см⁻². Експериментальні дані (кола) і розрахований профіль (суцільна лінія, яка проходить через кола) представлені разом з розрахованими положеннями Брегга (вертикальні позначки) і референсною кривою (нижня суцільна лінія)

Таблиця 2

Фазовий склад, кристалографічні дані та параметри мікроструктури фаз із ГЦК-структурою

Зразок	Фази	Параметри ґратки a , Å	Об'єм елементарної комірки V , Å ³	D^1 , Å / ε^2
1.0 мг см ⁻² Pt	Pt ³ 62.8(4) wt.% Ti ⁴ 25.4(4) wt.% TiO ₂ ana ⁵ 11.8(4) wt.%	3.92233(4)	60.3439(12)	435±44 / 0.0022±0.0002
1 мг см ⁻² Pd	Pd 22.8(4) wt.% Ti 43.2(6) wt.% TiO ₂ ana 12.9(4) wt.% PdO ⁶ 21.1(3) wt.%	3.89124(13)	58.920(3)	252±25 / 0.0038±0.0004
2 мг см ⁻² Pt 1 мг см ⁻² Pd	Pt 22.4(4) wt.% Pd 14.6(4) wt.% Ti 45.8(6) wt.% TiO ₂ ana 9.3(3) wt.% PdO 7.9(2) wt.%	3.9185(2) 3.9009(2)	60.165(6) 59.362(5)	149±15 / 0.0065±0.0007 240±24 / 0.0040±0.0004

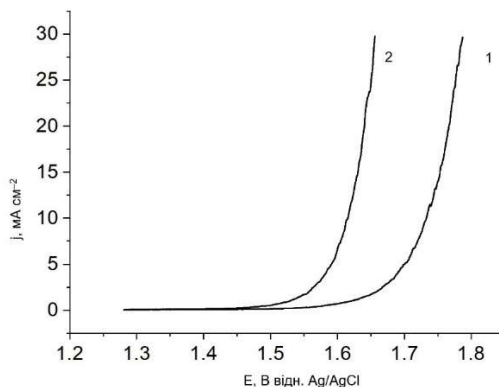
Примітки. 1. D – уявний розмір кристалітів; 2. ε – середня максимальна деформація; 3. Кількісне співвідношення фаз належить до поверхні зразка; 4. Ti (структурний тип Mg, просторова група $P6_3/mmc$); 5. TiO₂ анатаз (просторова група $I4_1/amd$); 6. PdO модифікація кімнатної температури (паладініт, структурний тип PtS, просторова група $P4_2/mmc$).

Рис. 4. Залежності Мотта – Шоттки для покриттів TiO₂, що містять Pt (а) і Pd-Pt (б). Вміст Pd – 1, Pt – 2 мг см⁻²

Таблиця 3

Напівпровідникові властивості покриттів

Матеріал	b	Кількість носіїв N , см ⁻³	Потенціал плоских зон $E_{пз}$, В
2 мг Pt	$1,15 \pm 0,0575 \times 10^8$	$3,07 \pm 0,15 \times 10^{22}$	$-0,021 \pm 0,001$
2 мг Pt 1 мг Pd	$2,8 \pm 0,14 \times 10^9$	$1,26 \pm 0,063 \times 10^{21}$	$0,0007 \pm 0,00004$

Рис. 5. Квазістаціонарні поляризаційні криві реакції виділення кисню, отримані в 1 М НСlO₄ для покриттів TiO₂, що містять Pt (1) і Pd-Pt (2). Швидкість розгортки потенціалу 5 мВ с⁻¹. Вміст Pd – 1, Pt – 2 мг см⁻²

У всіх досліджених випадках криві $E\text{-log}(j)$, побудовані з поляризаційних кривих, є лінійними та характеризуються нахилом 122 мВ/дек для покриття, що містило платину та 172 мВ/дек для покриттів, що містили обидва метали, відповідно. Для останнього композиту спостерігається нетиповий нахил Тафеля, що перевищує теоретичне значення. Оскільки в розчині немає іонів, які могли б специфічно адсорбуватися на поверхні електрода та блокувати її, цей ефект чітко вказує на наявність напівпровідникової складової в ємності електрода (Knysh et al., 2023). Відхилення від теоретичного значення можна пояснити або структурною неоднорідністю матеріалу (наявність центрів виділення кисню різної природи на покритті, що призводить до різних етапів визначення швидкості), або збільшеною поверхнею покриття.

Що стосується реакції виділення водню, то за катодної поляризації електродів у кислому розчині за малих густин струму донором протона є іон гідроксонію. Лімітуюча стадія процесу виділення водню залежить від обробки матеріалу. Оскільки потенціал електрода зміщується в бік катода і густина катодного струму збільшується, виникають дифузійні обмеження. Потім досягається граничний струм для іонів гідроксонію, і навколо активних центрів, де розряджаються іони H_3O^+ , відбувається локальне підключення електроліту, що створює умови для утворення гідрозолу гідроксиду титану, який має здатність міцно адсорбуватися на різних поверхнях (Chen et al., 2024). Збільшення частки поверхні електрода, покритої $\text{TiO}(\text{OH})_2$ і збільшення товщини плівки гідратованого гідроксиду титану із часом призводять до незнайомого зниження швидкості виділення водню, що спостерігається за реєстрації потенціодинамічних поляризаційних кривих за негативних потенціалів більше $-1,0$ В. Зменшення струму особливо помітно за вищих швидкостей сканування потенціалу. На ділянці граничного струму швидкість процесу обмежена дифузійною іонами H_3O^+ через тонку колоїдну плівку гідроксиду титану й не залежить від перемішування. Досліджувана система є нестехіометричною. Вона не лише структурно, але й хімічно неоднорідна, оскільки на поверхні є ділянки, що містять оксид або гідроксид титану. У системі відбуваються два процеси: i) виділення водню та ii) дифузія протонів, що приводить до відновлення оксиду. Хоча останній і накопичується в об'ємі, він змінює склад поверхні покриття. Це означає, що нагрівання композитів за запропонованих умов приводить до поліпшення кінетики реакції виділення водню порівняно з вихідним матеріалом. До того ж, фазовий склад осаду також впливає на реакцію виділення водню. Підвищення електрохімічної активності шарів оксиду титану може пов'язуватись із наявністю нестехіометричних оксидів Ті. Створення нових активних центрів на поверхні електрода впливає на активність більше, ніж простий ефект збільшення площі поверхні. Гідроксильований TiO_2 є матеріалом із низькою електропровідністю з кількома активними центрами. Так, тафелівський нахил для композиту із платиною становить 43 мВ/дек. Під час термічної обробки частка стехіометричного TiO_2 збільшується, а коли відновлюється матеріал, він частково відновлює оксид, утворюючи гідроксильований TiO_2 і, можливо, субоксиди титану. У кисневій підґратці кисень заміщується іонами OH^- і ширина забороненої зони зменшується. Потім поверхня додатково стабілізується, видалається непровідна гідроксильована частина, і система на поверхні стає більш кристалічною, що робить її більш провідною. Спостерігається зниження надпотенціалу виділення водню

на матеріалах, які проходять лише дві стадії анодної обробки, і процеси відновлення на такому матеріалі, включаючи осадження металу, гальмуються, тоді як на матеріалах, які проходять усі стадії обробки, фаза є достатньо стабільною. Ці матеріали працюють більше за принципом субоксидів титану, як Ebonex® (Kasian et al., 2013). Якщо цільовим процесом під час використання покриття є не виділення водню, а, наприклад, катодне дегідрогалогенування органічних речовин, то необхідно, щоб перенапряга виділення водню була високою. Якщо процес відбувається з дифузійною кінетикою, то водень виділятиметься пізніше, і цільовий процес (дегідрогалогенування) протікатиме з більшою ефективністю за струмом, а падіння цієї ефективності за струмом відбудеться пізніше. З огляду на вищезазначене, задіяна система становить інтерес як шаблон для подальшого створення фото- та електрокаталізаторів шляхом електрохімічного осадження металів, які діятимуть як донори електронів; ii) матеріал катоду в реакціях дегідрогалогенування та iii) матеріал анода в гальваніці, оскільки під час використання цього типу покриття компоненти електроліту не окиснюються, як було показано в роботі (Kasian et al., 2013).

Стабільність оксидів в умовах проходження на них електрокаталітичних процесів передбачає незмінність як стану поверхні, так і фазового складу матеріалу. Причинами нестабільності можуть бути гідроліз, утворення на поверхні фазових шарів продуктів деградації (карбонатів, сульфатів, фосфатів тощо), катодне відновлення, анодне окиснення або окиснення реагентів (Akbashiev, 2022). Нами проводились комплексні дослідження корозійної стійкості досліджуваних матеріалів. Варто зауважити, що електрод, який покритий лише шаром паладію нестабільний, швидко руйнується. Встановлено, що властивості покриття, що містить платину, залишаються незмінними навіть після 9 год роботи в 1 М HClO_4 за 0,5 А, тоді як покриття, що містить послідовно нанесені шари платини та паладію, зберігає свої властивості й після 215 год роботи за вказаних умов.

Дискусія і висновки

Запропоновано комплексний підхід до синтезу композитних електрокаталітичних матеріалів, який поєднує анодне оксидування титану для формування пористої основи з TiO_2 та послідовне гальванічне нанесення наночастинок платини і паладію з подальшою термічною обробкою.

Встановлено, що отримані покриття мають розвинену пористу структуру, а кластери Pt і Pd рівномірно розподілені поверхнею. Після термічної обробки основним кристалічним поліморфом TiO_2 є анатаз, а метали-модифікатори наявні у вигляді металевих фаз і їхніх оксидів у випадку паладію.

Електрохімічні дослідження підтвердили напівпровідникову природу отриманих матеріалів (n-тип) і високі значення концентрації носіїв заряду, що зумовлене їхньою нестехіометрією.

Композит із платиною демонструє найвищу активність у реакції виділення кисню (нахил Тафеля 122 мВ/дек), що пов'язано з оптимальним співвідношенням металічних і напівпровідникових властивостей.

Біматеріальний композит виявився найбільш корозійно-стійким, зберігаючи свою структуру й каталітичну активність під час тривалих випробувань (понад 215 год), на відміну від нестабільного покриття, модифікованого лише паладієм. Розроблені композитні покриття є перспективними для застосування в ролі стабільних анодних матеріалів у електрохімічних процесах, що перебігають

за високих потенціалів, таких як виділення кисню, а також можуть використовуватися як матриці для подальшого створення фотоелектрокаталізаторів.

Внесок авторів: Дмитро Ковтунов; Валентина Книш – концептуалізація, методологія, дослідження; Сергій Черних; Тетяна Лук'яненко – програмне забезпечення, формальний аналіз; Олена Шмичкова – валідація даних, написання (оригінальна чернетка); Олександр Веліченко – управління ресурсами, написання (перегляд і редагування).

Джерела фінансування. Ця робота виконувалась за підтримки Міністерства освіти і науки України (номер гранту 0123U101809).

Список використаних джерел

- Akbashev, A. R. (2022). Electrocatalysis on oxide surfaces: Fundamental challenges and opportunities. *Current Opinion in Electrochemistry*, 35, 101095. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101095>
- Chen, Y., Soler, L., Armengol-Profitos, M., Xie, C., Crespo, D., & Llorca, J. (2022). Enhanced photoproduction of hydrogen on Pd/TiO₂ prepared by mechanochemistry. *Applied Catalysis B: Environmental*, 309, 121275. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121275>
- Chen, C., Tang, Y., Wu, C., Yin, C., Zhang, L., Wang, K., & Zhu, J. (2024). Adsorption of titanium-aluminum layered hydroxides for removal of fluorine at low concentrations in water. *Desalination and Water Treatment*, 320, 100664. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100664>
- Del Olmo, R., Tynkevych, O., Lazinska, M., Syrek, K., Durejko, T., Czerwinski, M., Zaraska, L., Tiwari, R., & Michalska-Domanska, M. (2025). Anodizing of iron-based alloys: fundamentals, recent progress, and applications. *Reports on Progress in Physics*, 88, 026501. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ad959b>
- Kasian, O. I., Luk'yanenko, T. V., Demchenko, P., Gladyshevskii, R. E., Amadelli, R., & Velichenko, A. B. (2013). Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex® with low content of Pt. *Electrochimica Acta*, 109, 630–637. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.162>
- Knysh, V., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025a). Influence of platinum content and thermal treatment on electrochemical properties of anodically synthesized titanium suboxides. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 60(6), 420–426. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09844-w>
- Knysh, V., Zhemela, H., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025b). Design, fabrication and functional properties of titanium suboxide-based composites with low noble metal content for electrocatalytic applications. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2708. <http://dx.doi.org/10.5599/jese.2708>
- Knysh, V., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025c). Electrochemical properties of TiOx–Pt composites. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 4–12. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-161-4-4-12>
- Knysh, V. O., Shmychkova, O. B., Luk'yanenko, T. V., Pukas, S. Ya., Demchenko, P. Yu., & Gladyshevskii, R. E. (2025d). Optimization of the functional properties of anodically synthesized titanium dioxide with platinum-palladium-TiO₂ composites. *Materials Science*, 60, 482–490. <https://doi.org/10.1007/s11003-025-00908-8>
- Knysh, V., Shmychkova, O., & Luk'yanenko, T. (2023). Structure, morphology and phase composition of anodized titanium dioxide nanotubes loaded with Pt and Pd. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 5, 43–49. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-150-5-43-49>
- Manzoor, S., Ashraf, M. W., Tayyaba, S., Tariq, M. I., & Hossain, M. K. (2022). Recent progress of fabrication, characterization, and applications of anodic aluminum oxide (AAO) Membrane: A Review. *CMES – Computer Modeling in Engineering & Sciences*, 135, 1007–1052. <https://doi.org/10.32604/cmescs.2022.022093>
- Nematov, D. (2024). Titanium dioxide and photocatalysis: a detailed overview of the synthesis, applications, challenges, advances and prospects for sustainable development. *Journal of Modern Green Energy*, 3, 6. <https://doi.org/10.53964/jmge.2024006>
- Ozkar, S. (2009). Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis. *Applied Surface Science*, 256, 1272–1277. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.036>
- Quiroz, H. P., Quintero, F., Arias, P. J., Dussan, A., & Zea, H. R. (2015). Effect of fluoride and water content on the growth of TiO₂ nanotubes synthesized via ethylene glycol with voltage changes during anodizing process. *Journal of Physics: Conference Series*, 614, 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/614/1/012001>
- Suhan, M. B. K., Al-Mamun, M. R., Farzana, N., Aishee, S. M., Islam, M. S., Marwani, H. M., Hasan, M. M., Asiri, A. M., Rahman, M. M., Islam, A., & Awual, M. R. (2023). Sustainable pollutant removal and wastewater remediation using TiO₂-based nanocomposites: A critical review. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 36, 101050. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2023.101050>
- Tasic, G. S., Miljanic, S. S., Kaninski, M. P. M., Saponjic, D. P., & Nikolic, V. M. (2009). Non-noble metal catalyst for a future Pt free PEMFC. *Electrochemistry Communications*, 11, 2097–2100. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.003>
- Usoltsev, O., Stoian, D., Skorynina, A., Kozyr, E., Njoroge, P. N., Pellegrini, R., Groppo, E., van Bokhoven, J. A., & Bugaev, A. (2024). Restructuring of

Palladium nanoparticles during oxidation by molecular oxygen. *Nano Micro Small*, 20, 2401184. <https://doi.org/10.1002/sml.202401184>

Wang, Y., Zhang, Y., Zhu, X., Liu, Y., & Wu, Z. (2022). Fluorine-induced oxygen vacancies on TiO₂ nanosheets for photocatalytic indoor VOCs degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 316, 121610. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121610>

Wang, T., Chutia, A., Brett, D. J. L., Shearing, P. R., He, G., Chai, G., & Parkin, I. P. (2021). Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*, 14, 2639–2669. <https://doi.org/10.1039/D0EE03915B>

Zhu, L., Lu, Q., Lv, L., Wang, Y., Hu, Y., Deng, Z., Lou, Z., Hou, Y., & Teng, F. (2017). Ligand-free rutile and anatase TiO₂ nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells. *RSC Advances*, 7, 20084–20092. <https://doi.org/10.1039/C7RA00134G>

Zielinska-Jurek, A., & Hupka, J. (2013). Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation. *Catalysis Today*, 230, 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.045>

References

- Akbashev, A. R. (2022). Electrocatalysis on oxide surfaces: Fundamental challenges and opportunities. *Current Opinion in Electrochemistry*, 35, 101095. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101095>
- Chen, Y., Soler, L., Armengol-Profitos, M., Xie, C., Crespo, D., & Llorca, J. (2022). Enhanced photoproduction of hydrogen on Pd/TiO₂ prepared by mechanochemistry. *Applied Catalysis B: Environmental*, 309, 121275. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121275>
- Chen, C., Tang, Y., Wu, C., Yin, C., Zhang, L., Wang, K., & Zhu, J. (2024). Adsorption of titanium-aluminum layered hydroxides for removal of fluorine at low concentrations in water. *Desalination and Water Treatment*, 320, 100664. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100664>
- Del Olmo, R., Tynkevych, O., Lazinska, M., Syrek, K., Durejko, T., Czerwinski, M., Zaraska, L., Tiwari, R., & Michalska-Domanska, M. (2025). Anodizing of iron-based alloys: fundamentals, recent progress, and applications. *Reports on Progress in Physics*, 88, 026501. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ad959b>
- Kasian, O. I., Luk'yanenko, T. V., Demchenko, P., Gladyshevskii, R. E., Amadelli, R., & Velichenko, A. B. (2013). Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex® with low content of Pt. *Electrochimica Acta*, 109, 630–637. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.162>
- Knysh, V., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025a). Influence of platinum content and thermal treatment on electrochemical properties of anodically synthesized titanium suboxides. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 60(6), 420–426. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09844-w>
- Knysh, V., Zhemela, H., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025b). Design, fabrication and functional properties of titanium suboxide-based composites with low noble metal content for electrocatalytic applications. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2708. <http://dx.doi.org/10.5599/jese.2708>
- Knysh, V., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025c). Electrochemical properties of TiOx–Pt composites. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 4–12. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-161-4-4-12>
- Knysh, V. O., Shmychkova, O. B., Luk'yanenko, T. V., Pukas, S. Ya., Demchenko, P. Yu., & Gladyshevskii, R. E. (2025d). Optimization of the functional properties of anodically synthesized titanium dioxide with platinum-palladium-TiO₂ composites. *Materials Science*, 60, 482–490. <https://doi.org/10.1007/s11003-025-00908-8>
- Knysh, V., Shmychkova, O., & Luk'yanenko, T. (2023). Structure, morphology and phase composition of anodized titanium dioxide nanotubes loaded with Pt and Pd. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 5, 43–49. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-150-5-43-49>
- Manzoor, S., Ashraf, M. W., Tayyaba, S., Tariq, M. I., & Hossain, M. K. (2022). Recent progress of fabrication, characterization, and applications of anodic aluminum oxide (AAO) Membrane: A Review. *CMES – Computer Modeling in Engineering & Sciences*, 135, 1007–1052. <https://doi.org/10.32604/cmescs.2022.022093>
- Nematov, D. (2024). Titanium dioxide and photocatalysis: a detailed overview of the synthesis, applications, challenges, advances and prospects for sustainable development. *Journal of Modern Green Energy*, 3, 6. <https://doi.org/10.53964/jmge.2024006>
- Ozkar, S. (2009). Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis. *Applied Surface Science*, 256, 1272–1277. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.036>
- Quiroz, H. P., Quintero, F., Arias, P. J., Dussan, A., & Zea, H. R. (2015). Effect of fluoride and water content on the growth of TiO₂ nanotubes synthesized via ethylene glycol with voltage changes during anodizing process. *Journal of Physics: Conference Series*, 614, 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/614/1/012001>
- Suhan, M. B. K., Al-Mamun, M. R., Farzana, N., Aishee, S. M., Islam, M. S., Marwani, H. M., Hasan, M. M., Asiri, A. M., Rahman, M. M., Islam, A., & Awual, M. R. (2023). Sustainable pollutant removal and wastewater remediation using TiO₂-based nanocomposites: A critical review. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 36, 101050. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2023.101050>

Tasic, G. S., Miljanic, S. S., Kaninski, M. P. M., Saponjic, D. P., & Nikolic, V. M. (2009). Non-noble metal catalyst for a future Pt free PEMFC. *Electrochemistry Communications*, 11, 2097–2100. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.003>

Usoltsev, O., Stoian, D., Skorynina, A., Kozyr, E., Njoroge, P. N., Pellegrini, R., Groppo, E., van Bokhoven, J. A., & Bugaev, A. (2024). Restructuring of Palladium nanoparticles during oxidation by molecular oxygen. *Nano Micro Small*, 20, 2401184. <https://doi.org/10.1002/sml.202401184>

Wang, Y., Zhang, Y., Zhu, X., Liu, Y., & Wu, Z. (2022). Fluorine-induced oxygen vacancies on TiO₂ nanosheets for photocatalytic indoor VOCs degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 316, 121610. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121610>

Wang, T., Chutia, A., Brett, D. J. L., Shearing, P. R., He, G., Chai, G., & Parkin, I. P. (2021). Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen

reduction reaction. *Energy & Environmental Science*, 14, 2639–2669. <https://doi.org/10.1039/D0EE03915B>

Zhu, L., Lu, Q., Lv, L., Wang, Y., Hu, Y., Deng, Z., Lou, Z., Hou, Y., & Teng, F. (2017). Ligand-free rutile and anatase TiO₂ nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells. *RSC Advances*, 7, 20084–20092. <https://doi.org/10.1039/C7RA00134G>

Zielinska-Jurek, A., & Hupka, J. (2013). Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation. *Catalysis Today*, 230, 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.045>

Отримано редакцією журналу / Received: 19.09.25

Прорецензовано / Revised: 06.10.25

Схвалено до друку / Accepted: 13.10.25

Dmytro KOVTUNOV¹, PhD Student
e-mail: adv4nt4ge@gmail.com

Serhii CHERNYKH¹, PhD Student
e-mail: safemail0@tutanota.com

Valentina KNYSH¹, Doctoral Student, PhD, Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0003-3024-3372
e-mail: valentina.a.knysh@gmail.com

Olesia SHMYCHKOVA¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0001-9490-9706
e-mail: o_shmychkova@ukr.net

Tatiana LUK'YANENKO¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0001-9272-0301
e-mail: tluk@ukr.net

Alexander VELICHENKO¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0003-1076-9991
e-mail: velichenko@ukr.net

¹Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

SYNTHESIS AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF TiO₂-Pt/Pd ELECTROCATALYSTS

Background. This study is focused on the development and comprehensive characterization of novel composite electrocatalytic materials based on porous titanium dioxide modified with Pt and Pd. The primary objective was to create highly efficient and stable systems for electrocatalytic applications, particularly for reactions involving high anodic potentials, such as the oxygen evolution reaction.

Methods. The porous TiO₂ matrix was synthesized using a two-step anodization process of titanium foil in ethylene glycol-based electrolytes containing ammonium fluoride / phosphoric acid, followed by electrochemical reduction in a perchloric acid solution. This method allowed for precise control over the morphology and specific surface area of the resulting oxide layer. Modification with noble metals was achieved through galvanic deposition of Pt and/or Pd from appropriate plating baths, with subsequent thermal treatment at 500 °C in an air atmosphere. This crucial annealing step facilitated the formation of the final composite structure by promoting surface layer oxidation and the encapsulation of metal particles within the titanium oxide matrix. The morphology, elemental composition, and phase structure of the synthesized composites were investigated using scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and powder X-ray diffraction.

Results. The analyses confirmed the formation of a developed porous microstructure with a uniform distribution of Pt and Pd nanoclusters. The phase composition was predominantly anatase, with the presence of metallic Pt and Pd, as well as palladium oxide. The electrochemical properties were evaluated through quasi-stationary voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy in a 1 M HClO₄ solution. The materials exhibited semiconductor behavior of the n-type with a high charge carrier concentration, as determined by Mott-Schottky analysis. The TiO₂-Pt composite demonstrated the highest activity in the OER, characterized by a Tafel slope of 122 mV/dec. The bimetallic system, while showing a higher Tafel slope (172 mV/dec) indicative of a more complex reaction mechanism influenced by the semiconductor properties of the substrate, displayed exceptional operational stability. It retained its catalytic activity and structural integrity for over 215 hours under severe testing conditions (0.5 A, 1 M HClO₄), significantly outperforming the unstable Pd-only modified electrode.

Conclusions. The research establishes a correlation between the synthesis conditions, the structural characteristics of the composites, and their functional electrocatalytic properties. The developed composites show significant promise for use as durable anode materials in various electrochemical processes, including oxygen evolution, and serve as a foundational template for further development of advanced (photo)electrocatalysts. The proposed synthesis strategy offers a viable route for creating efficient electrocatalysts with reduced noble metal content.

Keywords: titanium suboxide, encapsulation, noble metals, oxygen evolution reaction, semiconductor properties.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.