

УДК 544.1;544.41,544.47,544.65:544.4,541.138/.138.3

*В.О. Книш, О.Б. Шмичкова, Т.В. Лук'яненко, О.Б. Веліченко***ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $\text{TiO}_x\text{--Pt}$ КОМПОЗИТІВ****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

Досліджено електрохімічні властивості $\text{TiO}_x\text{--Pt}$ електродів з різним вмістом платини від 0,3 до 2 мг/см², нетермооброблені та термооброблені за 500°C впродовж 3 год. Було здійснено вольтамперометричні дослідження зразків у 1 М розчині HClO_4 . З отриманих циклічних вольтамперограмах випливає, що катодне відновлення кисеньвмісних сполук платини на термооброблених зразках відбувається за струмів в 1,5–2 рази нижчих, ніж на нетермооброблених, що пов'язано зі зменшенням істинної (активної) поверхні зразків в процесі термооброблення. Електрокаталітичну активність матеріалів досліджено стосовно реакції виділення кисню в 1 М HClO_4 . Перенапруга виділення кисню на матеріалах, які містять платину, значно нижче, ніж на TiO_x електроді. Для нетермооброблених зразків перенапруга виділення кисню зменшується з ростом вмісту платини в покритті. У випадку термооброблених електродів спостерігається така сама тенденція; перенапруга виділення кисню для покриттів, де вміст платини 0,5 мг/см² і вище, залишається незмінною. На зразку з вмістом платини 0,3 мг/см² шар металу не є суцільним, а матеріал являє собою пористу структуру з острівцями платини на TiO_x . Матеріали з вмістом Pt 0,5 мг/см² і більше зберігають поруватість, а шар металу суцільний і рівномірний.

Ключові слова: кисеньвмісні сполуки платини, благородні метали, $\text{TiO}_x\text{--Pt}$ електроди, субоксиди титану, електрокаталіз.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-161-4-4-12

Вступ

Дослідження електрохімічних процесів, що проходять на анодах за високих потенціалів, мають ключове значення для таких галузей, як енергетика, екологія, водоочищення та біомедицина. Спільною стадією цих процесів є формування адсорбованих кисеньвмісних радикальних частинок, зокрема гідроксил-радикалів, які беруть участь у різноманітних реакціях – від виділення кисню й озону до окиснення політантів [1]. Через це їх об'єднують у одну велику групу так званих реакцій із перенесенням кисню. Залежно від властивостей електродного матеріалу та умов процесу переважає той чи інший механізм. У зв'язку з цим виникає складне завдання – забезпечити високу селективність до цільової реакції, мінімізуючи побічні процеси, які конкурують за

однакові проміжні частинки. Вплив тут матимуть потенціал, умови електролізу, природа електроліту та матеріал електрода [2,3]. Слід зазначити, що за високих анодних потенціалів всі процеси проходять на поверхні оксидів, оскільки поверхня будь-якого металу окиснюється з утворенням хемосорбованих або фазових окисно-гідроксидних шарів. Як правило, оксидні шари, що формують анод, нестехіометричні та містять певну кількість гідроксильних груп у місцях катіонних вакансій для компенсації надлишку заряду. Отже, властивості каталізатора значною мірою визначаються природою хемосорбованих кисеньвмісних шарів на його поверхні [1,4]. Як приклад, можна розглянути металічну платину, де наповнення хемосорбованим киснем досягає моношару до потен-

© В.О. Книш, О.Б. Шмичкова, Т.В. Лук'яненко, О.Б. Веліченко, 2025



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

V. Knysh, O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko

ціалів 1,4–1,5 В. Природа кисневого зв'язку з металом змінюється з потенціалом: до 1,0 В — це адсорбовані на поверхні електрода кисеньовмісні частинки типу $\text{OH}^\cdot$ або $\text{O}^\cdot$; з подальшим зростанням потенціалу (вище 1,0–1,1 В) утворюється поверхневий оксид платини за механізмом «обміну місцями» адсорбованих частинок із атомами металу, які залишають свої місця в решітці. За складом таке покриття відповідає PtO . Вище потенціалу 1,5 В починається утворення другого моношару адсорбованого кисню, щодо потенціалу 2,1–2,2 В досягає граничного заповнення і приводить до утворення фазового оксиду складу PtO_2 . Ця сполука залишається хімічно стабільною до 3 В. Стехіометрія оксидної плівки визначається умовами її одержання, зокрема концентрацією електроліту, рН, температурою, і може змінюватись від 1,6 до 3 атомів кисню на атом платини. Незважаючи на постійність умов оброблення поверхні, вона не є хімічно та енергетично рівномірною. У переважній більшості випадків на поверхні окисненої платини може одночасно існувати до п'яти форм хемосорбованого кисню та фазового оксиду, які відрізняються за їх енергетичними характеристиками та електрохімічною активністю [5]. Вміст платини в матеріалах на основі субоксидів титану суттєво впливає на кінетичні закономірності процесів, що проходять на цих матеріалах. Тому оптимізація співвідношення платини і субоксидів титану є важливим завданням для досягнення оптимальних властивостей покриттів. Оскільки на сьогодні не існує універсальної стратегії створення анодних матеріалів, кожен процес потребує індивідуального підходу. Одним із перспективних методів є комбіноване нанесення електрокаталітичного покриття на розвинену поверхню субоксидів титану. Це здійснюється шляхом гальванічного осадження тонкого, бажано поруватого, металічного покриття (наприклад, платини) на поверхню анода, а потім термічного оброблення за певної температури в атмосфері повітря. Такий підхід дозволяє розширити можливості одержання композитних матеріалів, які будуть значно відрізнятися від традиційних Ti/Pt анодів не лише складом поверхневого шару, але й електрокаталітичною активністю. В даній роботі досліджено електрохімічні властивості $\text{TiO}_x\text{—Pt}$ електродів з різним вмістом платини. Дослідження проводили у 1 М розчині HClO_4 з метою виключення небажаних ефектів, які могли б бути викликані специфічною адсорбцією компонентів електроліту.

Методика експерименту

Методика одержання електродів включає

кілька етапів попередньої підготовки титанової підкладки [6]. Вихідну пористу підкладку TiO_x одержали шляхом анодування Ti фольги в етиленгліколі з додаванням 0,3 мас.% фториду амонію та 2 об.% води впродовж 4 годин, напруга 40 В. Електрохімічне відновлення проводили в 1 М HClO_4 впродовж 1 год за густини струму 5 mA/cm^2 [7,8]. Після цього на підкладку наносили шар платини з нітритного електроліту платинування [9]. Кількість платини контролювали гравіметрично, воно становило від 0,3 до 2 мг Pt на cm^2 . В залежності від цілей експерименту деякі матеріали піддавали термообробці на повітрі за 500°C впродовж 3 годин. Площа електродів була 1 cm^2 . Для виконання роботи використали реактиви марок «х.ч.» та «ч.д.а.», а також бідистильовану воду.

Морфологію поверхні вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на приладі Tescan Vega 3 LMU з використанням енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора Oxford Instruments Aztec ONE із детектором X-MaxN²⁰. Дані рентгенівської дифракції на порошках (XRPD) були зібрані в режимі про-пускання на дифрактометрі STOE STADI P з використанням випромінювання $\text{CuK}_{\alpha 1}$, криволінійного монохроматора $\text{Ge}(1\ 1\ 1)$ на первинному промені, у режимі $2\theta/\omega$ -сканування. Кутовий діапазон збору даних становив 20.000–110.225° 2θ із кроком 0.015°, застосовано лінійний позиційно-чутливий детектор з кроком реєстрації 0.480° 2θ і часом експозиції 75–300 с на крок. Напруга на трубці становила 40 кВ, струм — 35 мА, температура — 298 К. Калібрування проводилося з використанням стандартів NIST SRM 640b (Si) і SRM 676 (Al_2O_3). Попереднє оброблення даних і якісний фазовий аналіз здійснювалися за допомогою програмних пакетів STOE WinXPOW і PowderCell. Кристалічні структури фаз уточнювали методом Рітвельда з використанням програми FullProf.2k, застосовуючи функцію профілю псевдо-Войта та ізотропне наближення для параметрів теплового зміщення атомів, а також проводився кількісний фазовий аналіз.

Для дослідження електрохімічних властивостей одержаних матеріалів застосовували методи квазістаціонарної вольтамперометрії та циклічної вольтамперометрії з використанням приладу VERSASTAT 3A-500 потенціостат/гальваностат. Всі потенціали наведені відносно хлоросрібного електрода порівняння.

Результати та їх обговорення

Як відомо, на циклічних вольтамперограмах (ЦВА) для платинового електрода можна виділити кілька характерних ділянок (рис. 1): на анодній гілці спостерігається слабо виражений пік десорбції водню; площадка струму (1,0–1,3 В), що відповідає утворенню фазових оксидів платини та експоненційний ріст струму в результаті реакції виділення кисню (РВК) за $E \geq 1,3$ В [10]. Катодна гілка кривої характеризується наявністю піку відновлення кисеньовмісних сполук платини різної природи.

ЦВА, записані для досліджуваних зразків, за зовнішнім виглядом не відрізняються від кривої, описаної в літературі для платини, на них також наявні зазначені характеристичні ділянки. Збільшення діапазону потенціалів циклування в анодний бік, приводить до утворення міцніше зв'язаного хемосорбованого кисню в утворюваних фазових оксидах платини, в результаті чого спостерігається ріст струму піка відновлення, а потенціал піка зміщується до менших значень (рис. 2).

ЦВА, одержані на анодах без термооброблення та термооброблених за температури 500°C впродовж 3 годин, подібні (рис. 3). Основна відмінність спостерігається в діапазоні потенціалів +0,2...+1,6 В: на термооброблених анодах усі струми в 1,5–2 рази нижчі, ніж на нетермооброблених, що, швидше за все, пов'язано зі зменшенням істинної (активної) поверхні зразків в процесі термооброблення.

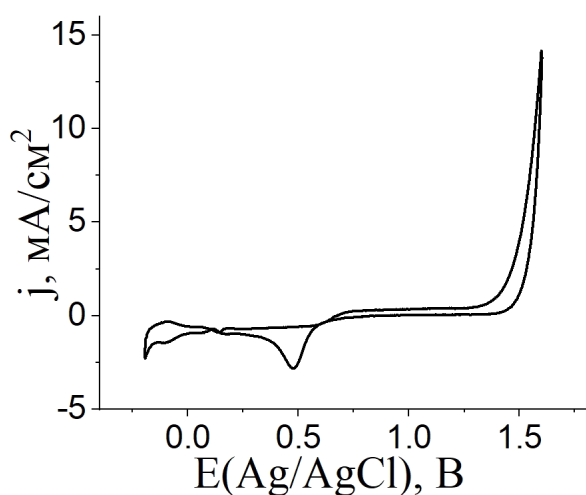


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма для платинового електрода. Розчин – 1 М HClO_4 . Швидкість розгортки потенціалу – 50 мВ/с

Для з'ясування причини такої поведінки термооброблених зразків були отримані стаціонарні вольтаперні залежності в 1 М HClO_4 , де реалізується один електрохімічний процес – реакція виділення кисню (рис. 4). Перенапряга виділення кисню на матеріалах, які містять платину значно нижче, чим на TiO_x електроді [11]. Для зразків, що не піддавалися термічній обробці, зі збільшенням вмісту платини в покритті спостерігається зниження перенапруги виділення кисню (рис. 4а). У випадку термооброблених електродів спостерігається така сама тенденція; перенапряга виділення кисню перестає змінюватись для покриттів, де вміст платини 0,5 мг/см² і більше, (рис. 4в). Як впливає з рис. 4б,г, в розчині 1 М HClO_4 в тафелевських координатах для всіх зразків спостерігаються лінійні залежності.

Як було показано в роботі [11], для TiO_x нахил прямих, побудованих в напівлогарифмічних координатах, становить 221 мВ/дек. Це нетипове значення, практично вдвічі більше за теоретичне. Оскільки в розчині відсутні іони, які могли б специфічно адсорбуватися на поверхні електрода та блокувати її, такий ефект однозначно свідчить про наявність напівпровідникової складової ємності електрода. Згідно з даними, детально описаними у роботі [11], досліджувані матеріали є напівпровідниками n-типу, і при їх анодній поляризації вище потенціалу плоских зон спостерігається збіднення напівпровідника носіями заряду. Це, у свою чергу, приводить до зменшення ємності напівпровідникової складової

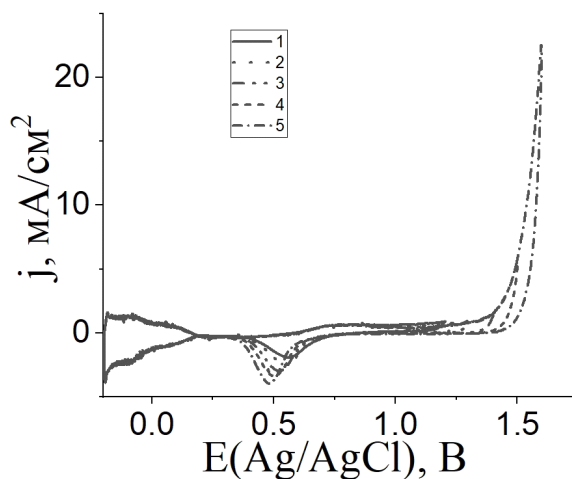


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми, одержані на аноді, що містить 0,3мг/см² платини, з різним діапазоном циклування: 1 – $-0,2 \div 1,2$ В; 2 – $-0,2 \div 1,3$ В; 3 – $-0,2 \div 1,4$ В; 4 – $-0,2 \div 1,5$ В; 5 – $-0,2 \div 1,6$ В. Розчин – 1 М HClO_4 . Швидкість розгортки потенціалу – 50 мВ/с

та, як наслідок, до зростання нахилу поляризаційної кривої, побудованої в напівлогарифмічних координатах. Для нетермооброблених електродів величини нахилу прямих складають від 130 до 180 мВ/дек. Такі незначні відхилення від теоретичного значення пояснюються неоднорідністю матеріалу, або розвиненою поверхнею покриття. Нахил для термооброблених зразків зменшується в залежності від збільшення кількості платини. За цього для термообробленого зразка, який містить 0,3 мг/см² Pt, він складає 199 мВ/дек. Це нетипове значення, яке може вказувати на наявність напівпровідникової складової ємності електрода. Для термооброблених електродів, що містять 0,5 мг/см² платини і вище, він практично однаковий і становить 162 мВ/дек.

Враховуючи вище зазначене, перспективними у використанні будуть електроди з меншим вмістом платини, ніж у традиційно застосовува-

них матеріалах, оскільки вони будуть більш селективні до процесів, у яких реакція виділення кисню конкурує з цільовим процесом.

Відмінності в електрохімічній активності електродів TiO_x-Pt, які мають різний вміст платини та оброблені за різних температур, ймовірно, зумовлені неоднаковими морфологічними характеристиками та хімічним складом поверхні, зокрема ступенем розподілу та взаємодії платини з матрицею TiO_x. На жаль, як і в більшості випадків, якщо розглядати електрокаталітичні процеси, ці дві групи факторів майже неможливо розділити, оскільки зміна умов отримання матеріалу впливатиме на його склад та фізико-хімічні властивості. Тим не менш, за зміни властивостей та складу в різній мірі можна відрізнити найважливіші фактори. У зв'язку з цим ми вивчали морфологію поверхні різних зразків анодів (рис. 5 і 6). Покриття з вмістом платини 0,3 мг/см² не є

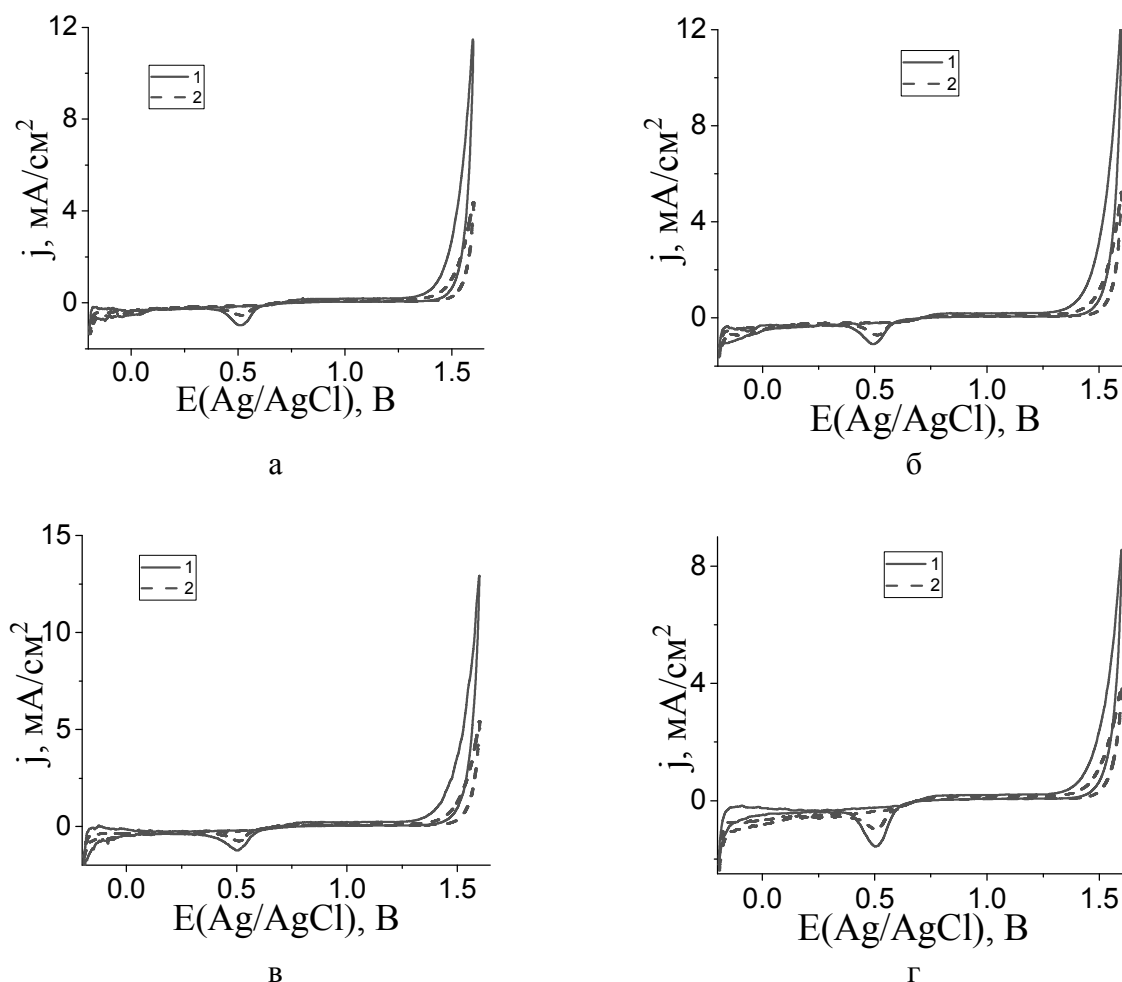


Рис. 3. ЦВА, отримані на нетермооброблених (1) та термооброблених (2) анодах, що містять: 0,3 (а); 0,5 (б); 1 (в) та 2 (г) мг/см² Pt. Розчин – 1 М HClO₄. Швидкість розгортки потенціалу – 10 мВ/с

суцільним та являє собою пористу структуру з острівцями платини на TiO_x (рис. 5а). За даними рентгенівської дифракції кількісне співвідношення фаз складає 12,1 мас.% Pt до 87,9 мас.% Ti. Матеріали з вмістом Pt 0,5 мг/см² (рис. 5б) являють собою пористе покриття з рівномірним шаром платини. Кількісне співвідношення фаз віднесене до поверхні зразку для таких матеріалів складає 27,3 мас.% Pt та 72,7 мас.% Ti. Такі матеріали характеризуються збільшеною електрохімічно активною поверхнею. Це, в свою чергу, сприяє зростанню габаритної сили струму в умовах фіксованої геометрії електрода.

Як впливає з рис. 6, термічне оброблення таких анодів за 500°C приводе до суттєвих змін морфології поверхні. По-перше, покриття стає рівномірнішим, що, імовірно, обумовлено розпо-

діленням Pt поверхнею за рахунок термічної дифузії та спікання [12]. Крім того, під час термічного оброблення зростає ступінь кристалічності платинового покриття. За цього поруваєтьс зберігається (рис. 6а). Суттєва зміна морфології покриттів із ростом вмісту платини зумовлена особливостями нуклеації та росту Pt на TiO_x . За невеликого вмісту Pt (0,3 мг/см²), осадження металу має ізольований характер і відбувається переважно у вигляді окремих острівців, що формують пористу структуру. Це типово для умов, коли щільність зародків недостатня для формування суцільного шару. Із підвищенням вмісту платини до 0,5 мг/см² та вище кількість та розміри зародків зростають, вони зливаються, утворюючи більш суцільний та рівномірний шар, зберігаючи за цього мезопористу структуру. Таким

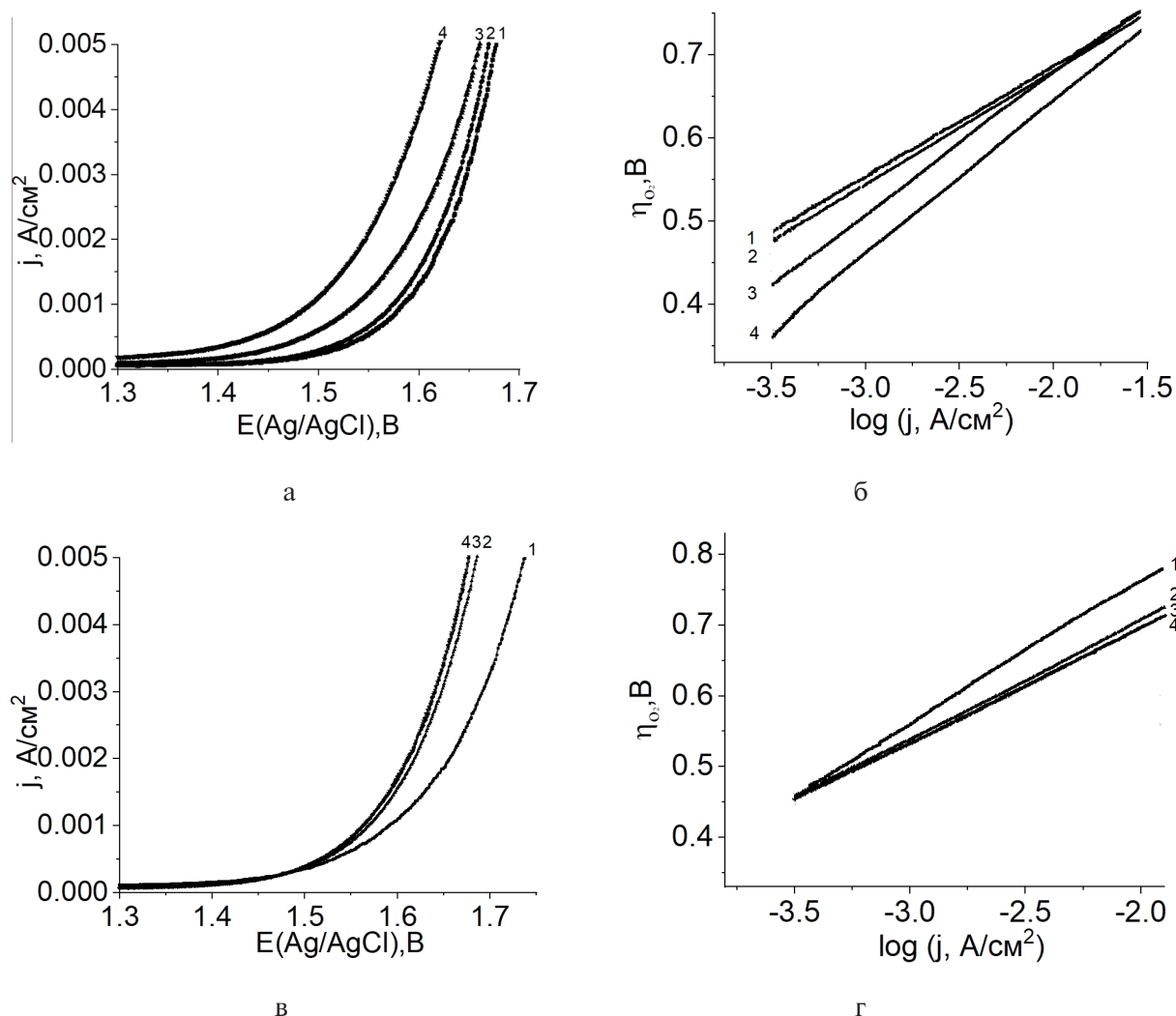


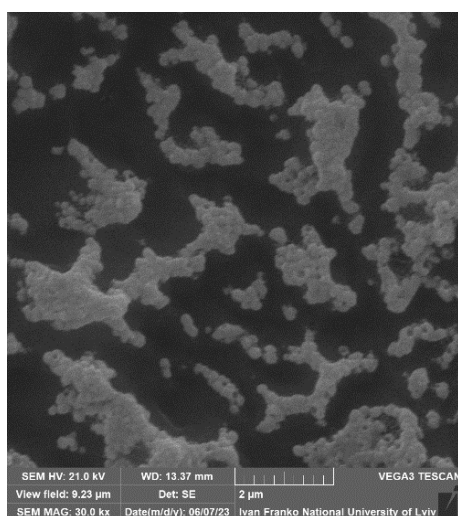
Рис. 4. Квазістаціонарні поляризаційні криві виділення кисню в 1 М HClO_4 на нетермооброблених електродах (а) та термооброблених (в). Криві, побудовані в напівлогарифмічних координатах (б, г) на покриттях, що містять наступну кількість платини (мг/см²): 0,3 (1); 0,5 (2); 1,0 (3); 2,0 (4)

чином, спостережувана морфологія поверхні зумовлена переходом від острівкового до суцільного осадження за збільшення вмісту платини.

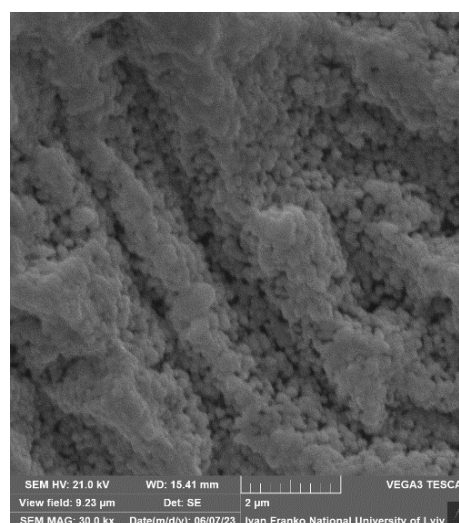
Кількісне співвідношення фаз для зразка, що містить $0,3 \text{ мг/см}^2 \text{ Pt}$, складає Pt 15,3 мас.%, Ti 75,6 мас.%, TiO_2 9,1 мас.%. Для зразка, що містить $0,5 \text{ мг/см}^2 \text{ Pt}$ – 36 мас.% Pt , 53 мас.% Ti , 11 мас.% TiO_2 у формі анатазу (рис. 6б). Як було показано в роботі [11], на поверхні покриттів, які піддавались термічній обробці, платина в основному наявна у вигляді металу, тоді як титан існує як у формі металу, так і в оксидних формах. Таким чином, термічне оброблення, що сприяє дифузії платини, як на поверхні, так і в об'єм покриття, безумовно, приведе до утворення композиту, що містить субоксиди титану та пла-

тини.

Зіставлення вольтамперограм, записаних для електродів із найменшим вмістом платини ($0,3 \text{ мг/см}^2$), без термооброблення та з нею (рис. 7а), показало, що площа під піком відновлення оксидів платини для нетермооброблених $\text{TiO}_x\text{--Pt}$ (рис. 7а, крива 1), значно більша ніж для металічної платини (рис. 7а, крива 3), що, скоріше за все, обумовлено розвиненішою поверхнею. Термооброблення за 500°C (рис. 8а, крива 2), скоріш за все, приводить до термічної дифузії платини та рівномірнішого її розподілу по поверхні електрода, що підтверджується зменшенням площі під піком порівняно з такою для металічної платини.

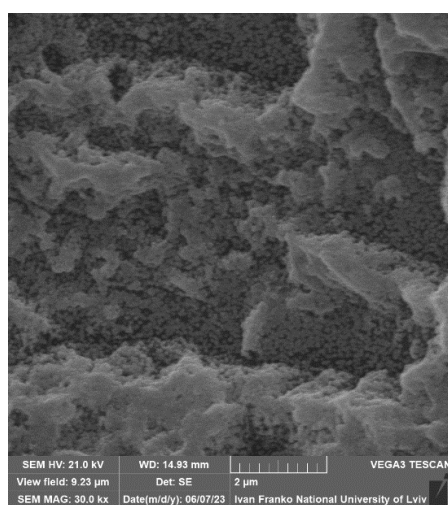


а

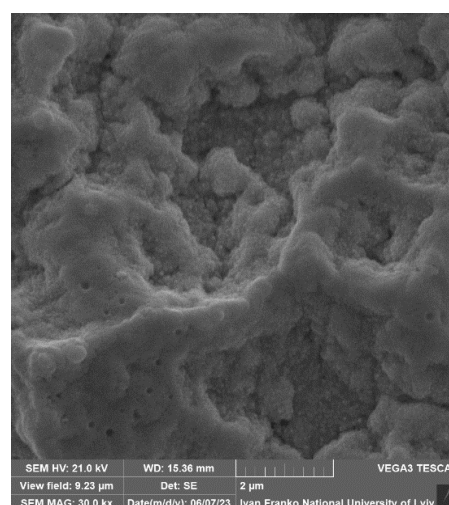


б

Рис. 5. Мікрофотографії СЕМ для електродів, що містять: 0,3 (а) та 0,5 (б) $\text{мг/см}^2 \text{ Pt}$



а



б

Рис. 6. Мікрофотографії СЕМ для термооброблених електродів, що містять: 0,3 (а); 0,5 (б) $\text{мг/см}^2 \text{ Pt}$

У результаті цього потенціал піка відновлення кисеньвмісних форм платини на вольтамперограмі зміщується до більших значень, а площа під піком зменшується. Зменшення площі під катодним піком свідчить про зниження загального заряду, що переноситься під час процесу відновлення, а зменшення пікової густини струму — про зниження швидкості електродного процесу. Така поведінка, скоріше за все, обумовлена зменшенням кількості платини на поверхні за рахунок її дифузії вглиб підкладки. Спостережуваний ефект зумовлений утворенням за високих температур змішаних композитів оксиди титану—платина, що супроводжується фазовим перерозподілом із частковим диспергуванням електрохімічно активних сполук платини на поверхні електрода [13].

Електроди з вмістом платини 2 мг/см^2 характеризуються меншими значеннями потенціалу піка катодного відновлення оксидів платини (рис. 7б, крива 1). Зсув потенціалу катодного піка в сторону негативних значень та його асиметрична форма можуть свідчити про наявність декількох типів кисеньвмісних частинок на поверхні електрода з різною енергією відновлення. Така поведінка часто пов'язана із спільним існуванням хемосорбованого кисню та фазових форм кисню різної природи, що відновлюються за різних потенціалів. Додатково, наявність частинок діоксиду титану, що характеризується більшою енергією зв'язку з кисеньвмісними частинками [14], може модифікувати стан кисню на поверхні. Проте для повного підтвердження цієї гіпотези необхідні додаткові дослідження методами оптичної емісійної спектроскопії або ІЧ-спектроскопії.

Потенціали піків для термообробленого електрода (рис. 7б, крива 2) та платини (рис. 7б,

крива 3) збігаються, оскільки товщина активного шару таких матеріалів значно більша, і як було показано на рис. 6, такі покриття рівномірніші. Як було показано в роботі [10], за вмісту платини в покритті в кількості 2 мг/см^2 товщина активного шару складає 2 мкм . Напевно, процеси взаємного проникнення матеріалу активного покриття та підкладки за рахунок термічної дифузії для товстіших платинових покриттів виражені в меншому ступені. Струм піка для термообробленого електрода трохи нижчий, що обумовлено термічною дифузією платини вглиб титану, та її окисненням. За цього збільшення потенціалу піка свідчить про утворення змішаних композитів оксиди титану—платина. Непрямими доказами цього є зміна морфології поверхні електрода.

Висновки

Встановлено, що ЦВА, отримані для $\text{TiO}_x\text{—Pt}$ електродів з різним вмістом платини, за зовнішнім виглядом нагадують криву, характерну для чистої платини, та характеризуються наявністю таких самих основних ділянок. Зі зменшенням кількості платини спостерігаються нижчі струми в області катодного відновлення кисеньвмісних сполук платини, що обумовлено меншою кількістю активних центрів утворення фазових оксидів платини. Для $\text{TiO}_x\text{—Pt}$ електродів збільшення діапазону потенціалів циклування в анодний бік, приводить до утворення міцніше зв'язаного хемосорбованого кисню під час формування фазових оксидів платини, в результаті чого спостерігається зростання струму піка відновлення, а потенціал піка зміщується до менших значень.

Термооброблення суттєво впливає на кінетичні закономірності процесів, що проходять на електродах. Так, на термооброблених анодах усі

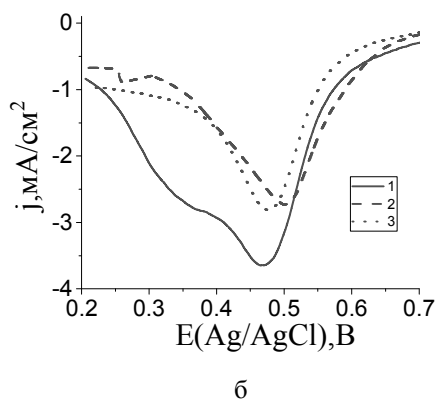
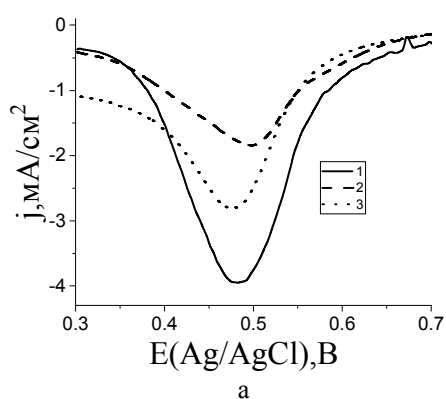


Рис. 7. Зіставлення піків відновлення оксидів платини на кривих, отриманих вольтамперометрією з лінійною розгорткою потенціалу, для нетермооброблених (1), термооброблених (2) зразків із різним вмістом дорогоцінного металу: $0,3 \text{ (а)}$, $2 \text{ мг/см}^2 \text{ Pt (б)}$ та металічної Pt (3). Швидкість розгортки потенціалу — 50 мВ/с , розчин — 1 М HClO_4

струми в 1,5–2 рази нижчі, ніж на нетермооброблених, що, швидше за все, пов'язано зі зменшенням істинної (активної) поверхні зразків в процесі термооброблення.

Перенапряга виділення кисню для нетермооброблених електродів тим нижча, чим більша кількість платини в покритті; величини коефіцієнта b в рівнянні Тафеля складають від 130 до 180 мВ/дек. Для термооброблених електродів електрокаталітична активність не змінюється для покриттів, де вміст платини більше 0,5 мг/см². Для них величина коефіцієнта практично однакова і становить 162 мВ/дек. Однак для зразка, який містить 0,3 мг/см² Pt, він складає 199 мВ/дек. Це нетипове значення, що вказує на наявність напівпровідникової складової ємності електрода.

Покриття із вмістом платини 0,3 мг/см² не є суцільним та являє собою пористу структуру з острівцями платини на TiO_x. Матеріали зі вмістом Pt більше 0,5 мг/см² являють собою пористе покриття з рівномірним шаром платини. За термічної обробки відбувається розподілення Pt поверхню за рахунок термічної дифузії та спікання. За цього зростає ступінь кристалічності платинового покриття, але пористість зберігається. Діоксид титану наявний у формі анатазу.

За вмісту платини 0,3 мг/см² під час термооброблення дифузія платини в анодне покриття більш виражена, а для товстіших платинових покриттів процеси взаємного проникнення матеріалу покриття та підкладки за рахунок термічної дифузії виражені в меншому ступені.

Одержані матеріали перспективні для синтезу гіпохлоритної кислоти з низькоконцентрованих хлоридних розчинів.

Подяка

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (грант № 0123U101809).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Trasatti S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine // *Electrochim. Acta.* – 1984. – Vol.29. – No. 11. – P.1503-1512.
2. Vracar L., Conway B.E. Electroactive intermediate states in anodic O₂ evolution at Ni Mo-containing glassy metals // *Electrochim. Acta.* – 1990. – Vol.35. – No. 11-12. – P.1919-1931.
3. Schultze J.W., Lohrengel M.M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol.45. – No. 25-26. – P.2499-2513.
4. Alkali containing layered metal oxides as catalysts for the oxygen evolution reaction / Falsaperla M., Arrigo R., Marken F., Freakley S.J. // *ChemElectroChem.* – 2024. – Vol.11. – Art. No. e202300761.
5. Han B.C., Miranda C.R., Ceder G. Effect of particle size and surface structure on adsorption of O and OH on platinum nanoparticles: a first-principles study // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol.77. – Art. No. 075410.
6. Template synthesis for the creation of photo- and electrocatalysts / Knysh V., Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2023. – Vol.3. – P.86-93.
7. Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrates using enhanced TiO₂-NTA/SnO₂-Sb anodes with/without PbO₂ layer / Chen M., Pan S., Zhang C., Wang C., Zhang W., Chen Z., et al. // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol.399. – Art. No. 125756.
8. Blue TiO₂ nanotube array as an oxidant generating novel anode material fabricated by simple cathodic polarization / Kim C., Kim S., Choi J., Lee J., Kang J.S., Sung Y.E., et al. // *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol.141. – P.113-119.
9. PbO₂ anodes modified by cerium ions / Shmychkova O.B., Luk'yanenko T.V., Amadelli R., Velichenko A.B. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2014. – Vol.50. – No. 4. – P.493-498.
10. Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Velichenko A.B. Electrochemical properties of heat treated platinized titanium // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2013. – Vol.49. – No. 5. – P.559-566.
11. Physicochemical and electrochemical properties of materials based on titanium suboxides / Shmychkova O.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Velichenko A.B. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2024. – Vol.60. – No. 2. – P.232-240.
12. Lai L.-B., Chen D.-H., Huang T.-C. Preparation and electrocatalytic activity of Pt/Ti nanostructured electrodes // *J. Mater. Chem.* – 2001. – Vol.11. – P.1491-1494.
13. Fundamental studies of titanium oxide-Pt(100) interfaces II. Influence of oxidation and reduction reactions on the surface structure of TiO_x films on Pt(100) / Matsumoto T., Batzill M., Hsieh S., Koel B.E. // *Surf. Sci.* – 2004. – Vol.572. – P.146-161.
14. Becerik I., Kadirgan F. Electrooxidation of methanol and formic acid on platinum dispersed polypyrrole electrodes // *Turk. J. Chem.* – 2001. – Vol.25. – No. 3. – P.373-380.

Надійшла до редакції 10.04.2025

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF TiO_x -Pt COMPOSITES

V. Knysh *, O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko
 Ukrainian State University of Science and Technologies,
 Dnipro, Ukraine

* e-mail: valentina.a.knysh@gmail.com

The electrochemical properties of TiO_x -Pt electrodes with platinum loadings ranging from 0.3 to 2.0 mg/cm², both as deposited (non heat treated) and after annealing at 500°C for 3 h, were investigated. Voltammetric measurements were performed in 1 M HClO_4 . The cyclic voltammograms reveal that the cathodic reduction currents of oxygen containing platinum species on annealed electrodes are 1.5–2 times lower than those on as deposited ones, indicating a reduction in the true (active) surface area during heat treatment. The electrocatalytic activity of the prepared materials was evaluated toward the oxygen evolution reaction in 1 M HClO_4 . Pt containing electrodes exhibit significantly lower oxygen evolution overpotentials compared to the TiO_x electrodes. For as deposited samples, the oxygen evolution overpotential decreases with increasing a platinum content in the coating. For annealed electrodes, a similar trend is observed. The overpotential for coatings with platinum content of 0.5 mg/cm² and above remains unchanged. At a Pt loading of 0.3 mg/cm², the metal layer is not continuous, and the material exhibits a porous structure with platinum islands on TiO_x . In contrast, materials with Pt content of 0.5 mg/cm² and higher maintain porosity, but the metal layer is continuous and uniform.

Keywords: oxygen-containing platinum compounds; precious metals; TiO_x -Pt electrodes; titanium suboxides; electrocatalysis.

REFERENCES

1. Trasatti S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochim Acta*. 1984; 29: 1503-1512. doi: 10.1016/0013-4686(84)85004-5.
2. Vracar L, Conway BE. Electroactive intermediate states in anodic O_2 evolution at Ni Mo-containing glassy metals. *Electrochim Acta*. 1990; 35: 1919-1931. doi: 10.1016/0013-4686(90)87101-7.
3. Schultze JW, Lohrengel MM. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochim Acta*. 2000; 45: 2499-2513. doi: 10.1016/S0013-4686(00)00347-9.
4. Falsaperna M, Arrigo R, Marken F, Freakley SJ. Alkali containing layered metal oxides as catalysts for the oxygen evolution reaction. *ChemElectroChem*. 2024; 11: e202300761. doi: 10.1002/celec.202300761.
5. Han BC, Miranda CR, Ceder G. Effect of particle size and surface structure on adsorption of O and OH on platinum nanoparticles: a first-principles study. *Phys Rev B*. 2008; 77: 075410. doi: 10.1103/PhysRevB.77.075410.
6. Knysh V, Shmychkova O, Luk'yanenko T, Velichenko A. Template synthesis for the creation of photo- and electrocatalysts. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023; (3): 86-93. doi: 10.32434/0321-4095-2023-148-3-86-93.
7. Chen M, Pan S, Zhang C, Wang C, Zhang W, Chen Z, et al. Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrates using enhanced TiO_2 -NTA/ SnO_2 -Sb anodes with/without PbO_2 layer. *Chem Eng J*. 2020; 399: 125756. doi: 10.1016/j.cej.2020.125756.
8. Kim C, Kim S, Choi J, Lee J, Kang JS, Sung YE, et al. Blue TiO_2 nanotube array as an oxidant generating novel anode material fabricated by simple cathodic polarization. *Electrochim Acta*. 2014; 141: 113-119. doi: 10.1016/j.electacta.2014.07.062.
9. Shmychkova OB, Luk'yanenko TV, Amadelli R, Velichenko AB. PbO_2 anodes modified by cerium ions. *Prot Met Phys Chem Surf*. 2014; 50: 493-498. doi: 10.1134/S2070205114040169.
10. Kasian OI, Luk'yanenko TV, Velichenko AB. Electrochemical properties of heat-treated platinized titanium. *Prot Met Phys Chem Surf*. 2013; 49: 559-566. doi: 10.1134/S2070205113050043.
11. Shmychkova OB, Knysh VA, Luk'yanenko TV, Velichenko AB. Physicochemical and electrochemical properties of materials based on titanium suboxides. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2024; 60: 232-240. doi: 10.3103/S106837552402011X.
12. Lai LB, Chen DH, Huang TC. Preparation and electrocatalytic activity of Pt/Ti nanostructured electrodes. *J Mater Chem*. 2001; 11: 1491-1494. doi: 10.1039/B008221J.
13. Matsumoto T, Batzill M, Hsieh S, Koel BE. Fundamental studies of titanium oxide-Pt(100) interfaces II. Influence of oxidation and reduction reactions on the surface structure of TiO_x films on Pt(100). *Surf Sci*. 2004; 572: 146-161. doi: 10.1016/j.susc.2004.08.005.
14. Becerik I, Kadirgan F. Electrooxidation of methanol and formic acid on platinum dispersed polypyrrole electrodes. *Turk J Chem*. 2001; 25(3): 373-380.