

Физико-химические и электрохимические свойства материалов на основе субоксидов титана

О. Б. Шмычкова*, В. А. Кныш, Т. В. Лукьяненко, А. Б. Величенко

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепро, 49005, Украина, *e-mail: oshmychkova@ukr.net

Поступила в редакцию 06.06.2023

После доработки 13.12.2023

Принята к публикации 15.12.2023

Исследовано влияние условий получения материалов на морфологию поверхности, фазовый состав и электрокаталитическую активность в реакциях выделения кислорода и водорода. Наклоны на зависимостях потенциала от логарифма плотности тока при выделении кислорода были 221 и 109 мВ/дек для TiO_2 -нанотрубок и для покрытий с тонким слоем платины, соответственно. Показано, что материалы являются полупроводниками *n*-типа. За счет стадии восстановления нанотрубок при катодной поляризации происходит образование субоксидов титана, что способствует увеличению электропроводности материала. Это также позволяет создать пористую развитую поверхность матрицы для электроосаждения каталитических слоев металла. Рассчитаны тафелевские наклоны для исследованных материалов в реакции выделения водорода.

Ключевые слова: диоксид титана, полупроводниковые свойства, реакция выделения кислорода, реакция выделения водорода, нанотрубки

УДК 544, 544.6, 541.13:541.183:541.138
<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.25>

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов электрохимического формирования каталитически активных систем является одной из важных задач современной электрохимии, поскольку существующие способы получения катализаторов трудоемки и технологически сложны [1].

Нанесение каталитического покрытия на подложку позволяет увеличить устойчивость катализатора к термическим и механическим нагрузкам. Электрохимический метод нанесения каталитически активного слоя дает возможность формировать покрытия необходимого состава и толщины, обеспечивает высокую адгезию, значительно сокращает время изготовления катализатора за счет исключения дополнительных стадий [2, 3]. При этом важное значение имеют не только природа и состояние активного слоя, но и материал подложки. Он должен характеризоваться хорошей электропроводностью, развитой поверхностью, а также высокой устойчивостью к коррозии в процессе эксплуатации.

TiO_2 -нанотрубки представляют собой материалы с уникальной структурой и свойствами, что делает их привлекательными для широкого использования [4]. Эти материалы представляют собой параллельные трубки, состоящие из оксидов титана, расположенные перпендикулярно поверхности подложки. Они

находят большое применение в электронике, электрохимии, фотокатализе и других областях [5–7].

Необходимо отметить, что основным недостатком TiO_2 является его низкая электропроводность ($\sigma = 10^{-7} - 10^{-12}$ См/см). Диоксид титана – полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,2 эВ, поэтому он эффективен как фотокатализатор только при облучении ультрафиолетовым светом. Считается, что TiO_2 фотокаталитически активен, если содержит ионы Ti^{3+} , концентрация которых обычно не превышает $10^{18} - 10^{20}$ см⁻³ [8]. В процессе фотокатализа из-за образования кислорода Ti^{3+} окисляется до Ti^{4+} , что приводит к снижению фотокаталитической активности материала. Для стабилизации и улучшения активности предложено модифицировать TiO_2 , например, катионами металлов, обладающих переменной валентностью [9]. Введение катионов (например, Ni^{2+} , Mo^{6+} , V^{3+} и др.) или металлов платиновой группы в кристаллическую решетку диоксида титана приводит к перераспределению заряда в решетке, повышению дефектности структуры, а также увеличению электропроводности [10, 11]. Однако использование такого материала в качестве электрокатализатора неэффективно из-за низкой проводимости. В то же время, учитывая дефицитность и высокую стоимость металлов платиновой группы, большое внимание

уделяется снижению содержания благородных металлов в каталитически активных системах [12]. Рациональный выбор состава катализатора позволяет обеспечить покрытие необходимую электропроводность, термостойкость, уменьшить переходное сопротивление, повысить его коррозионную стойкость.

Существует несколько методов получения TiO_2 -нанотрубок: гидротермальный, электрохимический синтез или термическое разложение гидроксида титана [13–17], каждый из которых имеет свои преимущества и ограничения. В качестве основной идеи для создания электрокатализаторов, предлагаемых авторами, в отличие от существующих аналогов, является использование при создании покрытий субоксидов титана в качестве матрицы. Такие системы достаточно легко получить при использовании 2-этапного электрохимического синтеза: на первой стадии при анодной поляризации на поверхности металлического титана будут синтезированы TiO_2 нанотрубки, которые на втором этапе путем катодной поляризации частично будут восстановлены с образованием субоксидов титана разной степени стехиометрии. Такой метод позволит создать пористую развитую поверхность матрицы для электроосаждения каталитических слоев платины, а последующая их термообработка при разном парциальном давлении кислорода даст возможность формировать композиты различного состава. При этом высокое количество катионных вакансий в матрице и дефицит ионов кислорода существенно увеличат мобильность атомов платины при термообработке, а образовавшийся композит будет иметь практически металлическую электропроводность. В настоящей работе были изучены закономерности формирования, физико-химические и полупроводниковые свойства композитов системы TiO_2 , покрытых тонким слоем платины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения работы использовали реактивы марок «хч» и «чда», а также бидистиллированную воду, полученную двукратной перегонкой водопроводной воды в стеклянном бидистилляторе типа БС. Для получения материалов была выбрана методика, описанная в [18, 19], включающая несколько этапов предварительной подготовки титановой подложки, таких как обезжиривание в NaOH и травление в 6 М HCl . В качестве коллектора тока применяли технический титан марки ВТ1-0 в виде фольги. Нанотрубки TiO_2 выращивали из Ti с использованием

двухстадийного анодирования и восстановления поверхности при катодной поляризации, как описано в [20, 21]. Метод анодирования является известным и простым способом, который позволяет формировать однородные нанотрубки и регулировать толщину оксидного слоя пленки [13]. Исходные нанотрубки получали путем анодирования фольги Ti в этиленгликоле с добавлением 0,3 мас.% фторида аммония и 2 об.% воды в течение 3 часов (1-е анодирование), а затем анодирования в этиленгликоле с 5 мас.% H_3PO_4 (2-е анодирование). Электрохимическое восстановление проводили в 1 М HClO_4 в течение 1 часа. Восстановление приводит к перераспределению заряда в решетке (уменьшению содержания кислорода) и повышению нестехиометричности структуры, что способствует увеличению электропроводности. После этого на подложку наносили тонкий несплошной слой платины из нитритного электролита платинирования [22]. Количество осажденной платины контролировали гравиметрически, оно составляло порядка 1 мг Pt на cm^2 . Далее образцы также подвергали термообработке на воздухе в трубчатой печи при 500 °С в течение 3 часов. Именно на этой стадии происходило формирование поверхностных слоев композитов за счет доокисления поверхностного слоя материала и инкапсуляции частиц платины в оксид титана.

Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Tescan Vega 3 LMU с использованием энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора Oxford Instruments Aztec ONE с детектором X-Max^N20. Структуру покрытий анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD). Для сбора данных XRPD был использован дифрактометр STOE STADI P с пропусканием $\text{Cu K}\alpha_1$ -излучения, изогнутым Ge (111) монохроматором на первичном пучке. $2\theta/\omega$ -Сканирование, диапазон углов составлял $20,000\text{--}110,225^\circ 2\theta$ с шагом 0,015, а линейный позиционно-чувствительный детектор имел шаг записи $0,480^\circ 2\theta$ и время на шаг 75–300 с. Дополнительные параметры включали $U = 40$ кВ, $I = 35$ мА и $T = 298$ К. Калибровку проводили с использованием стандартов NIST SRM 640b (Si) и SRM 676 (Al_2O_3). Предварительную обработку данных и качественный рентгенофазовый анализ производили с использованием программных пакетов STOE WinXPOW и PowderCell. Для уточнения кристаллической структуры фаз был применен метод Ритвельда [23] с использованием программы FullProf.2k.

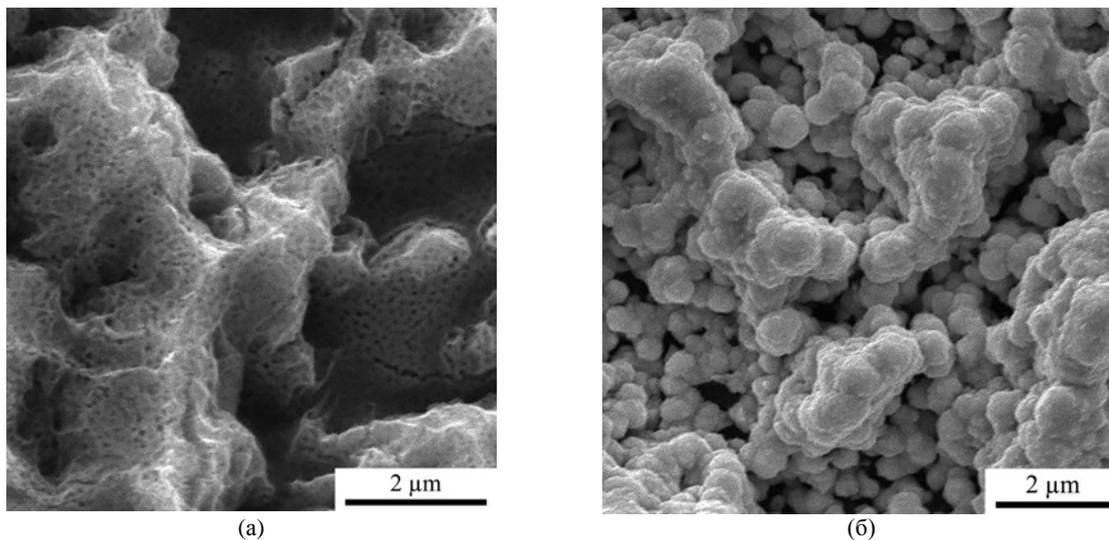


Рис. 1. СЭМ изображения: (а) – электрохимически синтезированных TiO_2 -нанотрубок; (б) – TiO_2 -нанотрубок, покрытых тонким слоем платины (содержание Pt 1 мг см^{-2}).

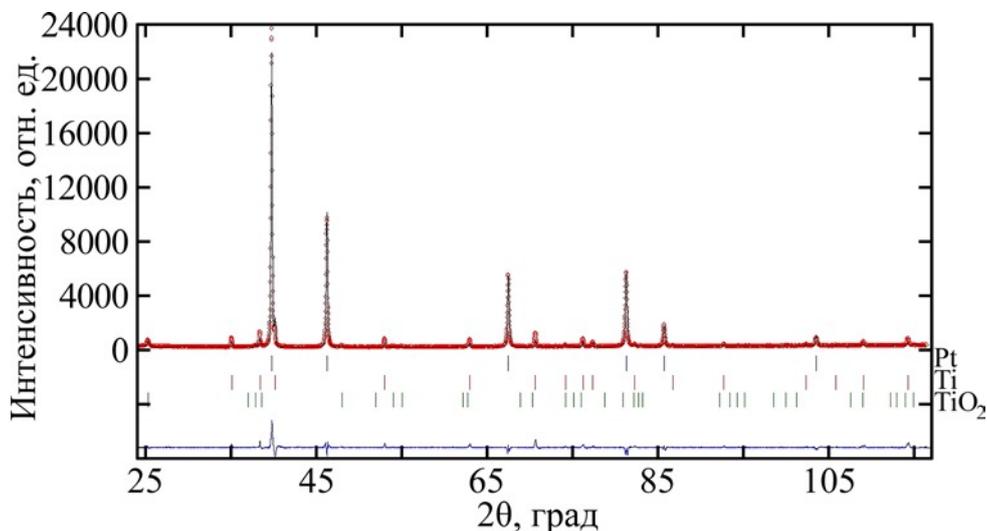


Рис. 2. Наблюдаемые и рассчитанные рентгеновские профили порошка для образца TiO_2 -Pt. Экспериментальные данные (кружки) и расчетный профиль (сплошная линия, проходящая через кружки) представлены вместе с расчетными положениями Брэгга (вертикальные палочки) и разностной кривой (нижняя сплошная линия).

Таблица 1. Фазовый состав, кристаллографические данные и параметры микроструктуры фаз с ГЦК-структурой для TiO_2 -Pt

Фазы	Параметры решетки a , Å	Объем элементарной ячейки V , Å ³	D , Å/ ϵ
Pt 62,8(4) мас.% Ti 25,4(4) мас.% TiO_2 анатаз 11,8(4) мас.%	3,92233(4)	60,3439(12)	435 / 0,0022

Параметры микроструктуры (то есть размер когерентно дифрагирующих областей, принятый за средний кажущийся размер кристаллитов D , и среднюю максимальную деформацию ϵ) определяли методом изотропного уширения линий [24] с использованием упрощенных методов интегральной ширины для отражения (200) гранцентрированных кубических ячеек Pt.

Химический состав объема и поверхности электрокаталитических покрытий анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на электронном спектрометре Quantera II (Physical Electronics, USA), оснащенный AlK α источником монохроматического рентгеновского излучения (1486 эВ, 15 кВ, 25 Вт).

Для исследования электрохимических свойств полученных материалов применяли методы квазистационарной вольтамперометрии и электродного импеданса с использованием компьютерного софта GAMRY Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 3000. Эксперименты проводили в различных электролитах в зависимости от поставленных целей. Все потенциалы приведены относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{нас.})}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку электрокаталитическая активность анодных материалов в электрокатализе определяется структурными и химическими факторами, в первую очередь рассмотрим влияние условий их получения на морфологию поверхности и фазовый состав.

Как следует из рис. 1, исходные TiO_2 -нанотрубки имеют типичную морфологию, характерную для материалов данного типа. На рис. 1а можно увидеть наногребенчатый узор из трубок с внутренним диаметром около 70 нм. Как следует из рис. 1б, покрытые тонким слоем платины TiO_2 -нанотрубки характеризуются развитой поверхностью, платина вследствие диффузии и спекания распределяется по поверхности образца. В результате термической обработки повышается степень кристалличности покрытия. Согласно данным рентгеновского микроанализа, наблюдается равномерное распределение элементов в структуре TiO_2 (35,3% O, 51,5% Ti для нанотрубок и 33,2% O, 62,0% Ti и 4,9% Pt для нанотрубок, покрытых слоем платины, соответственно).

Рентгенодифракционный спектр синтезированного материала показан на рис. 2. Очевидно наличие анатаза TiO_2 , элементарного титана. Сигналы рефлексов платины на поверхности TiO_2 -нанотрубок подавляются интенсивными пиками элементарного титана. Плоскость (111) осажденной Pt, в том числе самый высокий пик, перекрывается пиком элементарного титана при $2\theta = 39,76^\circ$. Другие пики Pt в диапазоне рентгеновского сканирования (при $2\theta = 47^\circ$ и 68°) относят к плоскостям (200) и (220) соответственно. Уширенный сигнал пиков является признаком рентгеноаморфной структуры образующегося материала, что согласуется с анализом СЭМ. Это обусловлено как уменьшением размеров кристаллитов, так и аморфизацией поверхности за счет гидратообразования в результате восстановления.

Фазовый состав исследованных образцов, кристаллографические данные и параметры микроструктуры для фаз с гранецентрированной

кубической (ГЦК) структурой (структурный тип Cu, пространственная группа Fm-3m) представлены в табл. 1.

Согласно данным РФС, на поверхности электрода, не подвергавшегося термообработке, платина существует в металлическом состоянии, тогда как титан находится как в виде металла, так и в виде интерметаллида Ti_xPt_y с небольшим содержанием платины, а также в оксидных соединениях Ti(IV). Из данных рентгеновского фотоэлектронного анализа следует, что распределение платины в объеме образца не является равномерным, а содержание платины существенно уменьшается от поверхности до подложки (от 92 до 67 вес.%), что подтверждает локальный характер покрытия платиной и согласуется с данными СЭМ. Поскольку термообработка способствует более равномерному распределению платины на поверхности, а также ее диффузии совместно с кислородом воздуха в объем покрытия, она приводит к образованию композита оксиды титана-платина.

При таком методе получения возможно образование двух аллотропных форм TiO_2 , отличающихся шириной запрещенной зоны. Это 3,2 эВ для анатаза и около 3,0 эВ для рутила [25]. Электронная структура диоксида титана была тщательно изучена с помощью различных методов [25–27]. Валентная зона TiO_2 в основном состоит из внешних *p*-электронов кислорода, а зона проводимости образована возбужденными ионами титана [28]. Особую роль для электронных свойств диоксида титана играет наличие частично окисленного титана (Ti^{3+}), выступающего донором, поскольку его энергетический уровень находится примерно на 0,2–0,8 эВ ниже зоны проводимости [25]. Наличие Ti^{3+} часто определяет проводимость TiO_2 . Если поверхностный слой полупроводникового электрода обеднен носителями заряда, экспериментальные данные (зависимость емкости электрода от потенциала) должны описываться уравнением Мотта–Шоттки. Предварительные исследования указывают на то, что изучаемые материалы являются сильно легированными полупроводниками ($N > 10^{18} \text{ см}^{-3}$). В этом случае необходимо учитывать емкость слоя Гельмгольца C_H в уравнении Мотта–Шоттки [29]. Наклоны прямых остаются одинаковыми, но значение $E_{\text{пз}}$ учитывает емкость слоя Гельмгольца:

$$E_{\text{пз}} = E_{C^{-2}=0} + \frac{ezz_0 N}{2C_H^2} - \frac{kT}{e}. \quad (1)$$

Концентрации носителей заряда были определены по наклонам прямых (рис. 3), а

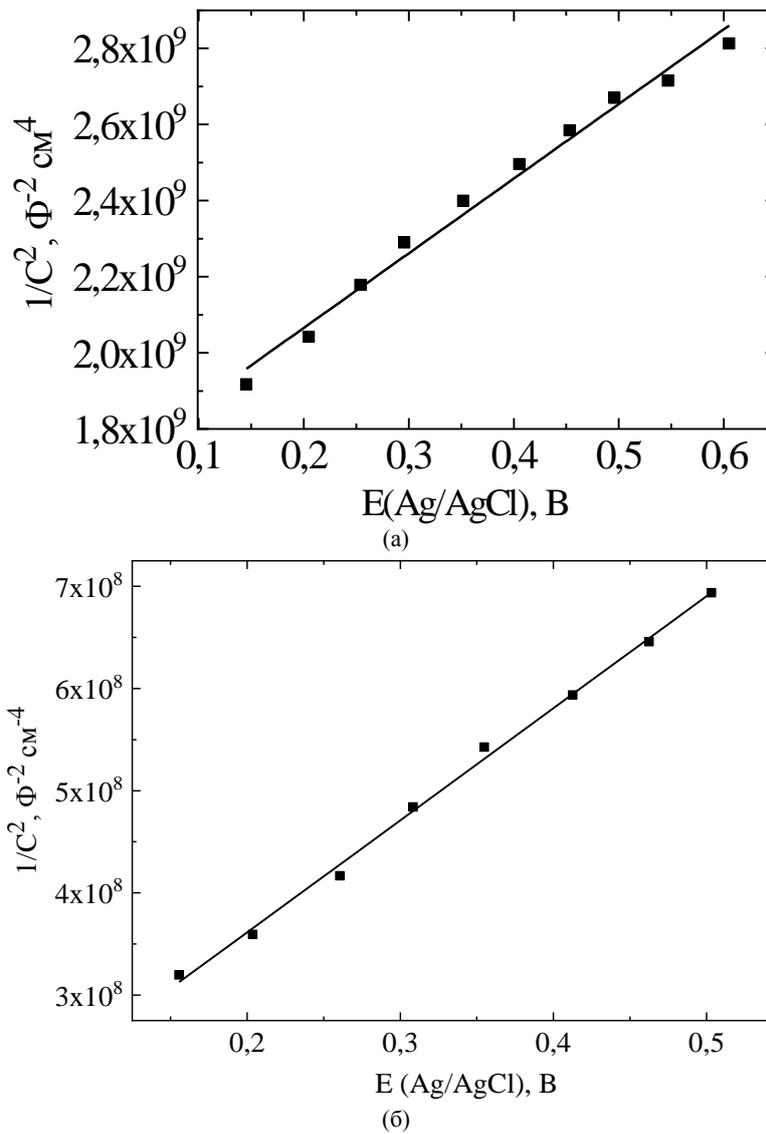


Рис. 3. Зависимости Мотта-Шоттки: (а) – для TiO_2 -нанотрубок и (б) – покрытых тонким слоем платины. Частота – 1000 Гц.

Таблица 2. Полупроводниковые свойства нанотрубок

Образец	b , В	Число носителей заряда, см^{-3}	Потенциал плоских зон, В
TiO_2	$5,02 \times 10^9$	$7,03 \times 10^{20}$	-0,02
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$	$1,03 \times 10^8$	$3,43 \times 10^{22}$	-0,15

потенциалы плоской зоны получены из отсекаемых отрезков с использованием уравнения (1). Результаты представлены в табл. 2.

Во всех случаях прямые имеют положительный наклон, что указывает на принадлежность исследуемых материалов к полупроводникам n -типа. Анодная поляризация таких электродов выше потенциала плоских зон приведет к истощению носителей внутри полупроводника. Это, в свою очередь, вызовет уменьшение емкости полупроводниковой составляющей и увеличение наклона поляризационных кривых, построенных в полулогарифмических координатах. Следовательно, увеличение потенциала плоских

зон и числа носителей приводит к уменьшению искажения поляризационной кривой полупроводниковой составляющей.

Поляризационные кривые, представленные в полулогарифмических координатах, приведены на рис. 4. Измерения были проведены в 1 М HClO_4 с целью исключить нежелательные эффекты, которые могли бы быть обусловлены специфической адсорбцией компонентов электролита.

Сложность четырехэлектронной реакции выделения кислорода вызвана ее многостадийностью, а также участием в ней кислорода, адсорбированного на электроде. Существует мнение, впервые высказанное Ферстером [29], что кислород выделяется в

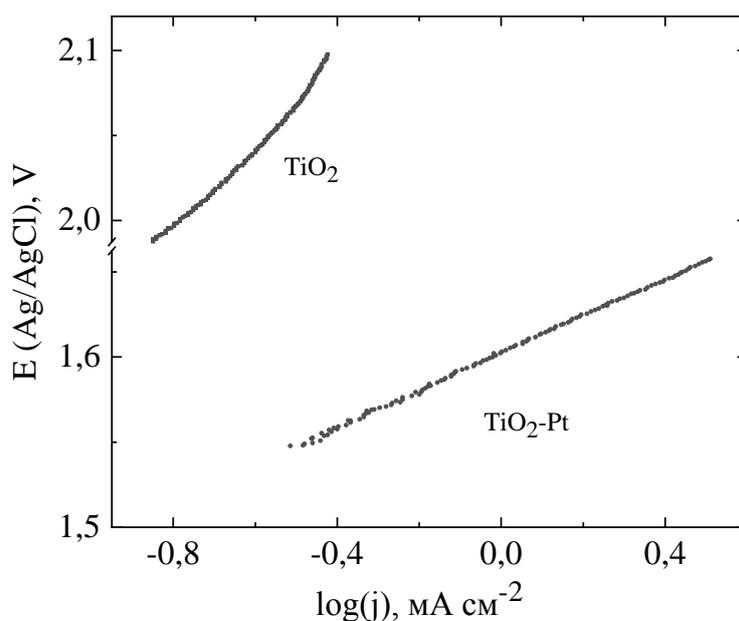
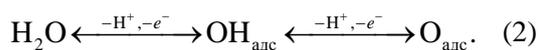


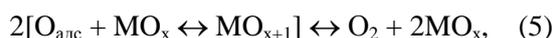
Рис. 4. Квазистационарные поляризационные кривые выделения кислорода, приведенные в полулогарифмических координатах. Раствор – 1 М HClO_4 . Скорость развертки потенциала 5 мВ с^{-1} .

результате распада промежуточно образующихся неустойчивых высших оксидов. Переход последних в устойчивые оксиды (или в состояние исходного металла с одновременной потерей кислорода, выделяющегося в газообразном виде) определяет кинетику всей электродной реакции.

В дальнейшем было предложено большое число кинетических схем этой реакции [30]. Почти во всех из них принимается, что первой стадией является образование на поверхности электрода в результате разряда молекул воды или ионов OH^- адсорбированных кислородсодержащих частиц типа $\text{OH}_{\text{адс}}$ или $\text{O}_{\text{адс}}$:



В дальнейшем возможны разнообразные стадии их превращения, как чисто химические, так и протекающие по типу электрохимической десорбции:



(где М – материал электрода) и многие другие, в том числе аналогичные реакции с участием $\text{OH}_{\text{адс}}$.

Появление кислородного перенапряжения обычно связывают с замедленным протеканием одной из следующих стадий: разряда гидроксид–ионов или молекул воды (2), рекомбинации атомов кислорода (3), электрохимической десорбции радикалов $\text{O}_{\text{адс}}$ (4), образованием и распадом неустойчивых промежуточных оксидов (5). Весьма вероятно,

что при средних плотностях тока скорость реакции определяется кинетическими особенностями стадии образования кислородсодержащих частиц. При этом легко объяснить наблюдаемые на опыте значения коэффициента $b \approx 0,12 \text{ В}$. В других условиях лимитирующей может оказаться одна из стадий дальнейшего превращения этих частиц или же несколько последовательных стадий могут протекать с близкими кинетическими параметрами [31].

Иногда тафелевские зависимости имеют излом [32] при переходе от низких к высоким перенапряжениям. Это может быть объяснено тремя различными причинами, при которых изменяется: 1) механизм реакции; 2) скорость определяющая стадия при неизменном механизме; 3) степень заполнения поверхности [30].

Во всех исследуемых случаях кривые $E-\lg(j)$ линейны и характеризуются наклоном 221 мВ/дек для TiO_2 -нанотрубок и 109 мВ/дек для покрытий с тонким слоем платины соответственно. Во втором случае незначительные отклонения от теоретического значения могут объясняться либо структурной неоднородностью материала (в покрытии есть центры выделения кислорода разной природы, на которых может быть различная скорость определяющая стадия), либо развитой поверхностью покрытия.

Для TiO_2 -нанотрубок наблюдается нетипичный тафелевский наклон, практически вдвое превышающий теоретическое значение. Так как в растворе отсутствуют ионы, которые могли бы специфически адсорбироваться на

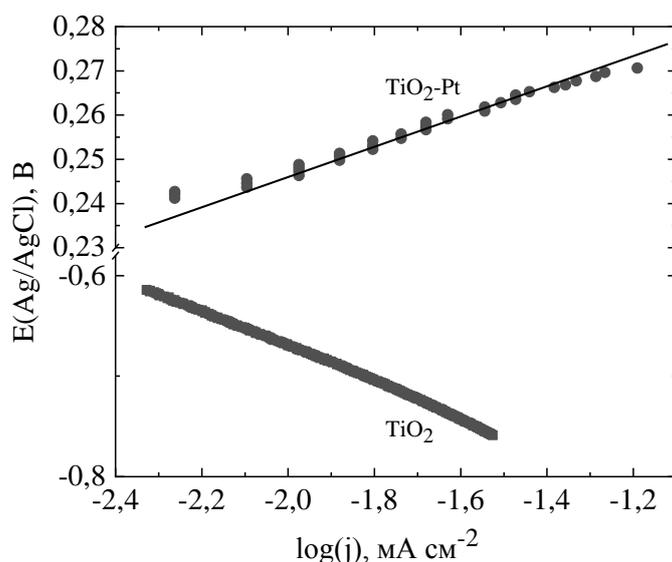


Рис. 5. Квазистационарные поляризационные кривые выделения водорода в 1 М HClO_4 , приведенные в полулогарифмических координатах. Скорость развертки потенциала 5 мВ с^{-1} .

поверхности электрода и блокировать ее, то такой эффект однозначно указывает на наличие полупроводниковой составляющей емкости электрода. Согласно полученным данным (см. табл. 2), изучаемые материалы являются полупроводниками *n*-типа и при их анодной поляризации выше потенциала плоских зон будет наблюдаться обеднение полупроводника носителями. Это, в свою очередь, приведет к уменьшению емкости полупроводниковой составляющей и, как результат, возрастанию наклона поляризационной кривой, построенной в полулогарифмических координатах.

Любое покрытие, синтезированное из водного раствора, будет гидратированным, но в этом и его преимущество, поскольку такой материал нестехиометричен. За счет восстановления происходит образование субоксидов титана, характеризующихся наличием большого числа носителей заряда [33], что приводит к повышению электропроводности материала. Это позволит создать пористую развитую поверхность матрицы для электроосаждения каталитических слоев металла, как было показано в [33].

В кислой среде реакция выделения водорода (РВВ) протекает в две стадии с двумя возможными механизмами [34, 35]. H^+ или H_3O^+ адсорбируются на активном центре после процесса массопереноса, как показано в уравнении (6), где один электрон переносится с образованием промежуточного адсорбированного атома водорода (H^* – центр адсорбции):



Далее возможны две стадии: электрохимической десорбции (7) или

химической десорбции, как показано в уравнении (8):



Для исследуемого материала механизм РВВ может быть проанализирован по значениям тафельского наклона [34, 35]: а) когда стадии (7) и (8) протекают намного быстрее, чем стадия (6), теоретические расчеты предсказывают наклон Тафеля 0,12 В дек^{-1} при 25 °С; б) когда предполагается, что механизм состоит только из стадий (6) и (7), причем стадия (7) является скоростью определяющей стадией, теоретический наклон Тафеля дает 0,39 В дек^{-1} ; в) наконец, когда механизм состоит из стадий (6) и (8) и стадия (8) лимитирующая, то теоретический наклон дает 0,29 В дек^{-1} .

Поляризационные кривые выделения водорода в кислой среде представлены на рис. 5. Рассчитанные тафельские наклоны составляют 175 мВ/дек для TiO_2 -нанотрубок и 30 мВ/дек для TiO_2 -нанотрубок, покрытых слоем платины, соответственно.

В случае TiO_2 -нанотрубок поверхность материала частично заблокирована наличием гидроксидов, на ней очень мало активных центров выделения водорода, что обуславливает ингибирование РВВ и приводит к большому наклону поляризационной кривой. В случае TiO_2 -нанотрубок, покрытых слоем платины, высокое количество катионных вакансий в матрице и дефицит ионов кислорода способствуют мобильности атомов платины при термообработке, ее диффузии в глубь композита и появлению большого числа активных центров для выделения водорода; в результате чего тафельский наклон поляризационной кривой выделения водорода на таком материале и составляет 30 мВ дек^{-1} .

ВЫВОДЫ

Установлено, что морфология поверхности электродов и их фазовый состав оказывают влияние на электрокаталитическую активность анодных материалов в электрохимических реакциях. Основной аллотропной модификацией TiO₂-нанотрубок в исследуемом композиционном материале является анатаз, в который включены частицы элементарного титана и платины. Термообработка повышает степень кристалличности материала за счет дегидратации и добора кислорода.

Исследуемые материалы являются сильно легированными полупроводниками с высокой концентрацией носителей заряда. Покрытие, полученное в результате двухстадийного анодирования, состоит в основном из нестабильного гидратированного оксида с большой долей дефектов, за счет восстановления при катодной поляризации образуются субоксиды титана, характеризующиеся большим числом носителей заряда. Наклон Тафеля в реакции выделения кислорода составляет 221 мВ/дек для TiO₂-нанотрубок и 109 мВ/дек для TiO₂-нанотрубок, покрытых слоем платины, соответственно. Для композиционного материала, содержащего платину, незначительные отклонения от теоретического значения могут объясняться либо структурной неоднородностью материала, либо развитой поверхностью покрытия. Для TiO₂-нанотрубок нетипичный тафелевский наклон, практически вдвое превышающий теоретическое значение, обусловлен полупроводниковой составляющей емкости электрода.

Расчитанные тафелевские наклоны в реакции выделения водорода составляют 175 мВ/дек для TiO₂-нанотрубок и 30 мВ/дек для TiO₂-нанотрубок, покрытых платиной, соответственно, что объясняется появлением большого числа активных центров для выделения водорода при нанесении каталитического слоя платины на композиционный материал и ингибированием РВВ на TiO₂-нанотрубках.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Национального фонда исследований Украины (номер гранта 0123U102758).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Walsh, F.C., Arenas, L.F. and Ponce de Leon, C., Developments in electrode design: structure, decoration and applications of electrodes for electrochemical technology, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2018, vol. 93, no. 11, p. 3073. <https://doi.org/10.1002/jctb.5706>
- Gurrappa, I. and Binder, L., Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization – A review, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008, vol. 9, no. 4, art. ID 042001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/4/043001>
- Aliofkhaezaei, M., Walsh, F.C., Zangari, G., Kockar, H., et al., Development of electrodeposited multilayer coatings: A review of fabrication, microstructure, properties and applications, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2021, vol. 6, no. 1, art. ID 100141. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100141>
- Riboni, F., Nguyen, N.T., So, S. and Schmuki, P., Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO₂ nanotube formation and properties, *Nanoscale Horiz.*, 2016, vol. 1, p. 445. <https://doi.org/10.1039/C6NH00054A>
- Gautam, J., Yang, J.-M. and Yang, B.L., Transition metal co-doped TiO₂ nanotubes decorated with Pt nanoparticles on optical fibers as an efficient photocatalyst for the decomposition of hazardous gaseous pollutants, *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2022, vol. 643, art. ID 128786. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128786>
- Palomares-Reyna, D., Carrera-Crespo, J.E., Sosa-Rodriguez, F.S., Garcia-Perez, U.M., et al., Photoelectrochemical and ozonation process to degrade ciprofloxacin in synthetic municipal wastewater, using C, N-codoped TiO₂ with high visible-light absorption, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, vol. 10, art. ID 107380. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107380>
- Nie, M., Sun, H., Liao, J., Li, Q., et al., Study on the catalytic performance of Pd/TiO₂ electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrog. Energy.*, 2021, vol. 46, no. 9, p. 6441. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.135>
- Gurevich, Yu.Ya. and Pleskov, Yu.V., *Semicond. Semimet.*, 1983, vol. 19, p. 255. [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(08\)60277-X](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)60277-X)
- Butler, M.A., Aging effects in defect-doped semiconducting electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, p. 338. <https://doi.org/10.1149/1.2129033>
- Jeong, J., Jung, D., Shin, E.W. and Oh, E.-S., Boron-doped TiO₂ anode materials for high-rate lithium ion batteries, *J. Alloys Comp.*, 2014, vol. 604, p. 226. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.069>
- Zhang, W., Gong, Y., Mellott, N.P., Liu, D., et al., Synthesis of nickel doped anatase titanate as high performance anode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 276, p. 39. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.098>

12. Moradi, M., Vasseghian, Y., Khataee, A., Kobya, M., et al., Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020, vol. 87, p. 18. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.038>
13. Yang, Y. and Hoffmann, M.R., Synthesis and stabilization of blue-black TiO₂ nanotube arrays for electrochemical oxidant generation and wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, vol. 50, no. 21, p. 11888. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03540>
14. Paulose, M., Shankar, K., Yoriya, S., Prakasam, H.E., et al., Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 microm in length, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, p. 16179. <https://doi.org/10.1021/jp064020k>
15. Dong, J., Ouyang, X., Han, J., Qiu, W., et al., Superhydrophobic surface of TiO₂ hierarchical nanostructures fabricated by Ti anodization, *Scr. Mater.*, 2013, vol. 69, p. 374. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.01.014>
16. Albu, S.P., Roy, P., Virtanen, S. and Schmuki P., Self-organized TiO₂ nanotube arrays: critical effects on morphology and growth, *Isr. J. Chem.*, 2010, vol. 50, p. 453. <https://doi.org/10.1002/ijch.201000059>
17. Absalan, Y., Ryabov, M.A. and Kovalchukova, O.V., Thermal decomposition of bimetallic titanium complexes: A new method for synthesizing doped titanium nano-sized catalysts and photocatalytic application, *Mater. Sci. Eng. C.*, 2019, vol. 97, p. 813. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.077>
18. Velichenko, A., Kordan, V., Shmychkova, O., Knysh, V., et al., The effect of Ti/TiO₂ treatment on morphology, phase composition and semiconductor properties, *Voprosy khim. khim. tekhnol.*, 2022, vol. 4, p. 18. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-143-4-18-23>
19. Knysh, V., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T. and Velichenko, A., Template synthesis for the creation of photo- and electrocatalysts, *Voprosy khim. khim. tekhnol.*, 2023, vol. 3, p. 86. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-148-3-86-93>
20. Chen, M., Pan, Sh., Zhang, C., Wang, C., et al., Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrates using enhanced TiO₂-NTA/SnO₂-Sb anodes with/without PbO₂ layer, *Chem. Eng. J.*, 2020, vol. 399, art. ID 125756. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125756>
21. Kim, Ch., Kim, S., Choi, J., Lee, J., et al., Blue TiO₂ nanotube array as an oxidant generating novel anode material fabricated by simple cathodic polarization, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 14, p. 113. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.062>
22. Shmychkova, O.B., Luk'yanenko, T.V., Amadelli, R. and Velichenko A.B., PbO₂ anodes modified by cerium ions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2014, vol. 50, no. 4, p. 493. <https://doi.org/10.1134/S2070205114040169>
23. *The Rietveld Method*, Young R.A. (Ed.), IUCr Monographs of Crystallography. New York: Oxford University Press, 1993. 298 p.
24. Rodriguez-Carvajal, J. and Roisnel, T., Line broadening analysis using FullProf*: Determination of microstructural properties, *Mater. Sci. Forum.*, 2004, vols. 443–444, p. 123.
25. Asahi, R., Taga, Y., Mannstadt, W. and Freeman, A.J., Electronic and optical properties of anatase TiO₂, *Phys. Rev.*, 2000, vol. 61, p. 7459. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.7459>
26. Luca, V., Djajanti, S. and Howe, R.F., Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev.*, 1998, vol. 102, p. 10650. <https://doi.org/10.1021/jp981644k>
27. Sanjines, R., Tang, H., Berger, H., Gozzo, F., et al., Electronic structure of anatase TiO₂ oxide, *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 75, p. 2945. <https://doi.org/10.1063/1.356190>
28. Landmann, M., Rauls, E. and Schmidt, W.G., The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂, *J. Condens. Matter Phys.*, 2012, vol. 24, p. 1. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
29. Wu, X., Ling, Yu., Liu, L. and Huang, Zh., Enhanced photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on smooth TiO₂ nanotube array and its impedance analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, no. 5, p. K65. <https://doi.org/10.1149/1.3089312>
30. Trasatti, S. and Lodi, G., Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxides, *In: Electrodes of conductive metallic oxides*, Trasatti, S. (Ed.), Part B. Amsterdam: Elsevier, 1981, p. 521.
31. Trasatti, S., Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine, *Electrochim. Acta*, 1984, vol. 29, no. 11, p. 1503. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)85004-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)85004-5)
32. Amadelli, R., Maldotti, A., Molinari, A., Danilov, F.I., et al., Influence of the electrode history and effects of the electrolyte composition and temperature on O₂ evolution at β-PbO₂ anodes in acid media, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 534, no. 1, p. 1. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01152-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01152-X)
33. Kasian, O.I., Luk'yanenko, T.V., Demchenko, P., Gladyshevskii, R.E., et al., Electrochemical properties of thermally treated platinumized Ebonex[®] with low content of Pt, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 109, p. 630 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.162>
34. Ometto, F.B., Paganin, V.A., Hammer, P. and Ticianelli, E.A., Effects of metal-support interaction in the electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction of the metal-decorated titanium dioxide supported carbon, *Catalysts*, 2023, vol. 13, art. ID 22. <https://doi.org/10.3390/catal13010022>
35. Niu, H., Wang, Q., Huang, C., Zhang, M., et al., Noble metal-based heterogeneous catalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction, *Appl. Sci.*, 2023, vol. 13, no. 4, art. ID 2177. <https://doi.org/10.3390/app13042177>

Summary

The influence of the synthesis conditions on the surface morphology, phase composition, and electrocatalytic activity of materials in oxygen and hydrogen evolution reactions was investigated. For instance, the slopes in the potential vs the logarithm of the current density dependencies during oxygen evolution were 221 and 109 mV/dec for TiO₂ nanotubes and platinum-coated layers, respectively. In the latter case, small deviations may be attributed to the structural heterogeneity of the material or the developed surface of the coating. As for pristine TiO₂ nanotubes, an atypical Tafel slope was observed, almost twice the theoretical value, indicating the presence of a semiconductor component in the electrode capacitance. Studies showed that the materials are n-type semiconductors. The cathodic polarization stage leads to the formation of titanium suboxides in the nanotube recovery phase, contributing to an increase in the material electrical conductivity.

This also allows for the creation of a porous developed surface matrix for the electrodeposition of catalytic metal layers. Tafel slopes were calculated for the investigated materials in the hydrogen evolution reaction. For TiO₂ nanotubes, a slope of 175 mV/dec was observed. The material surface was partially blocked by hydroxides, resulting in a low number of active centers for the hydrogen evolution, and the polarization curve had a steep slope. In the case of TiO₂ nanotubes coated with a platinum layer, a high number of cationic vacancies in the matrix and a deficit of oxygen ions facilitated the mobility of platinum atoms, leading to the emergence of a large number of active centers for the hydrogen evolution. As a result, the Tafel slope of the polarization curve was found to be 30 mV/dec.

Keywords: titanium suboxides, semiconductor properties, oxygen evolution reaction, hydrogen evolution reaction, nanotubes