

Воробець В. С., Колбасов Г. Я., Кучірка В. І., Блінкова Л. В.

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ ПЛІВОК TiO_2 ДЛЯ СЕНСОРА КИСНЮ

Методом анодного пасивування титанового електроду в електроліті, що містив фторид амонію в гліцерині, при формуючій напрузі 30 В, одержано електроди на основі плівок оксиду титану для електрохімічних сенсорів кисню. Досліджено електрокаталітичну активність одержаних електродів у реакції електровідновлення кисню. Установлено залежність потенціалу відновлення O_2 від умов синтезу та модифікування поверхні. Показано, що досліджені електроди мають високу стабільність при відновленні кисню і перспективні для використання як чутливого елемента в електрохімічних сенсорах розчиненого кисню.

Ключові слова: діоксид титану, каталітична активність, електровідновлення кисню.

Кисень, розчинений у біологічних рідинах, бере безпосередню участь у багатьох окиснювально-відновних процесах і його концентрація може слугувати індикатором стану біологічних об'єктів та живих організмів, тому актуальним завданням є розробка сенсорів кисню для біологічно активного середовища. Сьогодні існує велика потреба в сенсорах O_2 для використання як у промислово-технологічних процесах, так і в медичній практиці. Перспективними для цих потреб є електрохімічні сенсори завдяки їхній високій чутливості та селективності, в основі роботи яких лежить процес електровідновлення кисню, що може протікати за участю 2 або 4 електронів [1]. Перспективними матеріалами для робочого електроду таких сенсорів є електроди на основі плівок оксиду титану, оскільки відомо, що ці матеріали інертні у багатьох біологічних рідинах і процес відновлення кисню на них протікає за участі 2 електронів [2], що свідчить про високу чутливість до кисню. Нині для одержання плівок оксиду титану використовують різні методи: золь-гель, електрофорез, розпилення [3, 4]. Однак найбільш цікаву мікроструктуру мають плівки, одержані методом анодного окиснення металічного титану, коли залежно від параметрів окиснення можна одержати нанотрубки оксиду титану, орієнтовані перпендикулярно до поверхні металічної підкладки, діаметр яких варіюється в межах кількох десятків нанометрів [5, 6].

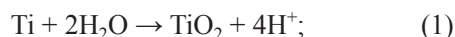
Мета роботи — електрохімічний синтез плівок оксиду титану та вивчення електрокаталітичних властивостей електродів на їх основі у реакції електровідновлення кисню.

Експериментальна частина

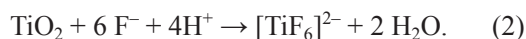
Плівки на основі TiO_2 синтезували методом анодного окиснення у двоелектродній комірці

при формуючій напрузі 30 В та умовах електролізу, близьких до описаних у роботі [5]. Як електроліт використовували 0,25 % розчин фториду амонію в гліцерині, що містив 10 % води. Тривалість електролізу змінювалась від 1 до 6 год. Як робочий електрод використовували титанову фольгу розміром 2×1 см, як протиелектрод — платину. Відстань між робочим електродом та протиелектродом була близько 2 см. З метою покращення каталітичної активності TiO_2 електроду його поверхню модифікували неодимом. Для отримання плівок $\text{TiO}_2\text{-Nd}$ використовували електроліт, який містив 1 % NdCl_3 . Після завершення електрохімічної обробки електроди промивали дистильованою водою, висушували на повітрі та випалювали за температури 400–500 °С протягом 30 хв. Середня товщина плівок становила 0,5–1 мкм.

Пориста структура таких плівок утворюється за рахунок протікання двох конкуруючих процесів: електрохімічного окиснення металу, під час якого утворюється оксид титану, що містить у своїй структурі воду і є рентгеноаморфним



з іншого боку, відбувається розчинення оксиду в електроліті, чому сприяє процес комплексоутворення іонів титану з фторид-аніонами, в результаті якого в розчин переходять частинки $[\text{TiF}_6]^{2-}$



Якщо швидкість розчинення TiO_2 менша від швидкості утворення оксиду, то відбуватиметься ріст оксидної плівки, який обмежуватиметься швидкостями дифузії іонів у порах. Для того, щоб проходження цих процесів було можливим і підтримувалось на одному рівні, було використано високов'язкий нейтральний електроліт — гліцерин. З рівняння Стокса-Ейнштейна відомо,

що константа дифузії D пропорційна $1/\eta$, де η – це в'язкість розчину. Отже, в розчинах із високою в'язкістю дифузія іонів нижча, що дає можливість збільшити на дні пор кількість H^+ , які утворюються в результаті реакції (1), що сприяє хімічному «сверлінню» за рахунок реакції (2) [5]. З іншого боку, нейтральні електроліти використовуються для синтезу нанотрубчастих шарів TiO_2 , тому що вони як м'які анодні окиснювальні реагенти повільніше руйнують стінки нанотрубок TiO_2 , ніж розчини кислот. Як результат, стає можливим отримання самоорганізованих нанотрубчастих шарів TiO_2 на поверхні титанової фольги з використанням простого кроку анодування та наступного відпалу.

Електрокаталітичну активність одержаних електродів у процесі електровідновлення кисню вивчали у потенціодинамічному режимі з використанням електрохімічного стенду на базі ПК, що має такі характеристики: діапазон струмів – $2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-1}$ А, швидкість розгортки потенціалу $0,01 \div 50$ мВ·с⁻¹, діапазон зміни потенціалу робочого електроду – $4 \div +4$ В. Електрохімічні вимірювання проводили за триелектродною схемою у комірці з розділеними катодним і анодними просторами. Як допоміжний використовували платиновий електрод, електродом порівняння був хлорсрібний електрод (ХСЕ). Вимірювання проводили у фізіологічному (0,9 %) розчині NaCl.

Результати та їх обговорення

Результати досліджень електрокаталітичних властивостей плівок TiO_2 та TiO_2-Nd представлені на рис. 1. На поляризаційних кривих відновлення кисню на електродах на основі TiO_2 та TiO_2-Nd (рис. 1) спостерігали одну поліграфічну хвилю струму при потенціалах $-0,45 \div -0,95$ В (відн. ХСЕ). При потенціалах $E < -1,3$ В на електродах протікала реакція виділення водню. Нами встановлено, що вивчені електроди мають високу стабільність при багаторазовому циклюванні потенціалу, про що свідчить стабільність їх вольтамперних характеристик вже після 3-го циклу (рис. 1, криві 2, 3).

Важливою характеристикою електродів для аналізу концентрації розчиненого кисню є потенціал відновлення кисню або потенціал напівхвилі струму відновлення $E_{1/2}$ на катодній поляризаційній характеристиці, значення якого має бути мінімальним для унеможливлення протікання побічних електрохімічних реакцій при вимірюванні концентрації O_2 . Значення $E_{1/2}$ для плівок на основі TiO_2-Nd (табл. 1) на ~ 330 мВ менше, ніж, наприклад, для плівок на основі наночастинок оксиду вольфраму [2], що є важливою особливістю плівок TiO_2-Nd при їх використанні в електрохімічному сенсори кисню.

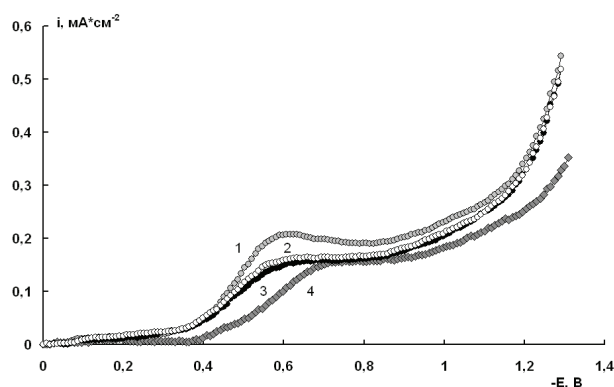


Рис. 1. Поляризаційні криві відновлення кисню у 0,9 % розчині NaCl на електродах: 1–3 – TiO_2-Nd ; 4 – TiO_2 , синтезованих золь-гель методом, при багаторазовому циклюванні потенціалу (1 – 1-й цикл, 2 – 3-й цикл, 3 – 21-й цикл)

Модифікування плівок оксиду титану неодимом підвищувало їхню електрокаталітичну активність у процесі електровідновлення кисню, що проявляється у зміщенні потенціалу напівхвилі струму відновлення кисню $E_{1/2}$ в анодну сторону на 90 мВ порівняно з немодифікованим TiO_2 (табл. 1) і на 150 мВ порівняно з TiO_2 , який отримували золь-гель методом (рис. 1, табл. 1).

Таблиця 1. Значення потенціалу напівхвилі відновлення кисню $E_{1/2}$ електродів на основі плівок TiO_2 та TiO_2-Nd та умови їх одержання

Зразок	$E_{1/2}$, В	τ , год	t , °С
TiO_2 (золь-гель)	-0,58	–	430
TiO_2-Nd	-0,43	3	430
TiO_2 (ел. хім.)	-0,61	1	450
TiO_2 (ел. хім.)	-0,55	2	450
TiO_2 (ел. хім.)	-0,51	3	450
TiO_2 (ел. хім.)	-0,48	4	450
TiO_2 (ел. хім.)	-0,51	5	450
TiO_2 (ел. хім.)	-0,53	6	450

Також було досліджено вплив умов синтезу (тривалості електролізу τ та температури відпалу t) на каталітичні властивості одержаних електродів. Для дослідження впливу тривалості електрохімічного анодування на потенціал напівхвилі відновлення кисню $E_{1/2}$ електродів на основі плівок TiO_2 синтезували серію електродів, змінюючи час анодування від $\tau = 1$ до $\tau = 6$ год, які потім відпалювали при $t = 430$ °С протягом 30 хв. Результати досліджень характеристик синтезованих електродів подано на рис. 2. Як бачимо з рис. 2, найкращу електрокаталітичну активність при відновленні кисню проявляють електроди, які були синтезовані протягом $\tau = 4$ год. Для цих електродів потенціал напівхвилі відновлення

кисню $E_{1/2}$ становить $\sim 0,46$ В, що на 70–90 мВ менше, ніж для плівок, синтезованих протягом $\tau = 1$ год та $\tau = 6,5$ год.

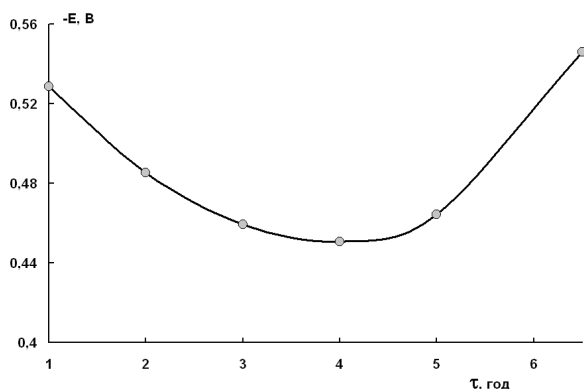


Рис. 2. Залежність потенціалу напівхвилі відновлення кисню $E_{1/2}$ електродів на основі плівок TiO_2 від часу проведення електрохімічного анодування ($t_{\text{відпалу}} = 430$ °С)

Досліджено вплив температури відпалу на каталітичні властивості одержаних електродів, а саме – на потенціал напівхвилі відновлення кисню $E_{1/2}$ та динамічний діапазон потенціалів відновлення кисню ΔE . Для відпалу були обрані температури 400 °С, 430 °С та 450 °С. Найменший потенціал напівхвилі відновлення кисню $E_{1/2} = -0,46$ В та найбільший динамічний діапазон потенціалів електровідновлення кисню $\Delta E = 500$ мВ спостерігали на електроді, який відпалювали при температурі 430 °С (рис. 3). Отже, оптимальними умовами синтезу є температура відпалу 430 °С та тривалість проведення електролізу $\tau = 3$ –4 год.

Механізм відновлення кисню на досліджуваних електродах визначається змішаною кінетикою. Нами показано, що граничний струм відновлення кисню для отриманих напівпровідникових електродів є граничним дифузійним

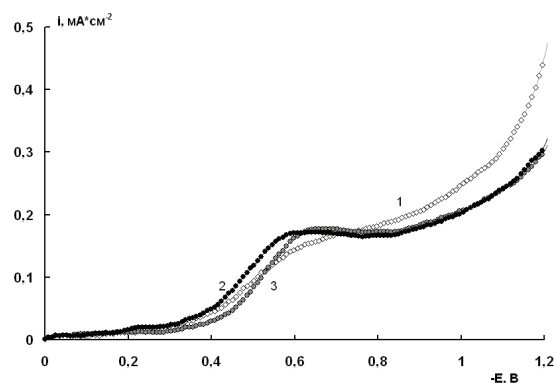


Рис. 3. Поляризаційні криві відновлення кисню в 0,9% розчині NaCl на TiO_2 електродах, які синтезували електрохімічним анодуванням протягом 3 год та відпалювали при температурах: 1 – 400 °С; 2 – 430 °С, 3 – 450 °С

струмом. Для доказу цього була досліджена залежність максимуму граничного струму від швидкості розгортки потенціалу v . Встановлено, що ця залежність прямує лінійно у координатах $I = f^{0,5}(v)$ та проходить через початок координат, що підтверджує дифузійний контроль процесу відновлення кисню у цій ділянці [7]. Залежність щільності граничного струму від концентрації розчиненого кисню у розчині NaCl теж лінійна.

Чутливість вивчених електродів до кисню становила $(4\text{--}6) \cdot 10^{-6}$ г/л, що приблизно відповідає чутливості Pt-електродів, які застосовуються в електрохімічних сенсорах кисню, але водночас стабільність електродів на основі плівок $\text{TiO}_2\text{--Nd}$ вища, ніж у Pt-електродів.

Отже, електроди на основі плівок модифікованого неодимом TiO_2 , отриманих електрохімічним методом, вирізняються високою електрокаталітичною активністю та стабільністю у процесі відновлення кисню і є перспективними для використання в електрохімічних сенсорах кисню.

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М. : Химия, 1967. – 856 с.
2. Колбасов Г. Я. Электроды на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворенного кислорода / Г. Я. Колбасов, В. С. Воробец, А. М. Кордубан и др. // Журн. прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 4. – С. 605–610.
3. Пат. 6440383 США. Processing aqueous titanium chloride solutions to ultrafine titanium dioxide / Duyvesteyn P. C. Willem, T. M. Spittler, V. J. Sabacky. Заявл. 14.02.00. Опубл. 27.08.02.
4. Пат. 6429169 США. Photocatalytic body and method for mak-

- ing same / Saga-Ken, Ichinose Hiromichi. Заявл. 03.02.00. Опубл. 06.08.02.
5. Cardoso J. C. Highly ordered TiO_2 nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine / J. C. Cardoso, T. M. Lizier, M. V. Boldrin Zanoni // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – V. 99. – P. 96–102.
6. Palmas S. TiO_2 photoanodes for electrically enhanced water splitting / S. Palmas, A. M. Polcaro, J. R. Ruiz et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – P. 6561–6570.
7. Галос З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галос. – М. : Мир, 1974. – 552 с.

V. Vorobets, G. Kolbasov, V. Kuchirka, L. Blinkova

SYNTHESIS AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF ELECTRODES BASED ON TiO₂ FILMS FOR OXYGEN SENSOR

Electrodes based on TiO₂ films for electrochemical oxygen sensors were obtained by anodic passivation of titanium foil in electrolyte, which consisted of ammonium fluoride and water in glycerol, with an anodization voltage at 30 V. Electrocatalytic activity of obtained electrodes in reaction of oxygen electroreduction is studied. Dependence of oxygen electroreduction potential on synthesis conditions and surface modifying is determined. It is shown that the investigated electrodes have high stability at the oxygen reduction and are perspective for the use as a sensitive element in electrochemical sensors of the dissolved oxygen.

Keywords: titanium dioxide, catalytic activity, oxygen electroreduction.