

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ НА ТИТАНОВІЙ ОСНОВІ В ПЕРХЛОРАТНІЙ КИСЛОТІ

О. В. КОСОГІН, А. І. КУШМИРУК, Ю. С. МИРОШНИЧЕНКО,
О. В. ЛІНЮЧЕВА

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

Методами вольтамперометрії досліджено електрохімічну поведінку електродів, виготовлених із порошку титану та каталітично активних матеріалів на його основі, в розчинах перхлоратної кислоти. Вивчено вплив попередньої підготовки титану на його електрохімічну поведінку для розроблення режимів обробки титану як основи газодифузійних електродів електрохімічних сенсорів. Встановлено, що в області потенціалів 0,5...1,7 V в розчині HClO₄ титан може бути струмопровідною основою для каталітично активних матеріалів. Отримані результати свідчать про діапазон робочих потенціалів електродів на титановій основі, що встановлюються на повітрі, в якому можна детектувати визначувані компоненти з високою роздільною здатністю. Залежно від природи каталітично активного матеріалу він становить від 100 mV для Ti/MnO₂-електрода до майже 400 mV для Ti/Pt-електрода і знаходиться в області значень стаціонарного безструмового потенціалу робочого електрода, що встановлюється на повітрі.

Ключові слова: електрохімічні сенсори, моніторинг повітря, матричний електроліт, перхлоратна кислота, титан, окиснення, каталітично активний електрод.

Світовий парк газоаналітичного обладнання для моніторингу екологічної безпеки повітря здебільшого базується на електрохімічних сенсорах амперометричного типу [1, 2]. На основі матричних та твердих протонних електролітів і каркасних каталітично активних газодифузійних електродів створено нове покоління електрохімічних сенсорів, які застосовують у портативних і стаціонарних газоаналізаторах та багатоканальних газоаналітичних системах для моніторингу повітря [3, 4]. Як корозійнотривку струмопровідну основу газодифузійних матриць та каталітично активних електродів цих сенсорів використовують порошок титану [5]. Проте в літературі практично відсутні відомості щодо електрохімічної поведінки порошку титану в розчинах перхлоратної кислоти, а існуюча інформація стосується лише компактного металу [6–8]. Необхідно детально вивчити механізми корозійних процесів, які перебігають на поверхні титану, щоб прогнозувати його поведінку під час використання як інертної струмопровідної основи у малогабаритних сенсорних системах, що працюють в умовах коливань рН розчину електроліту та активності води в ньому під дією атмосферних умов.

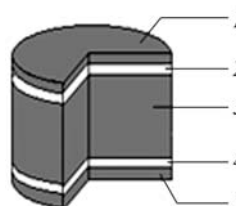
Методика експерименту. Використовували порошок титану марки ПТЕМ з розміром зерна 0,05...0,10 mm з питомою поверхнею за методом БЕТ (Брунауера–Еммета–Теллера) ~0,2 m²/g. Попередня підготовка титану полягала у травленні 30%-им розчином H₂SO₄ для видалення домішок важких металів з промиванням проточною і дистильованою водою.

Досліджувані електроди та електрохімічні комірки у вигляді таблеток діаметром 18 mm і товщиною до 7 mm виготовляли пресуванням порошкових сумі-

шей компонентів за зусилля 360 МПа, що перевищувало межу текучості титану. Електрохімічні комірки включали електрод порівняння, робочий і допоміжний електроди (рис. 1), які розділені сепараторами із полімерного матеріалу (фторопласт марки ФТ-4) з гідрофілізуючою добавкою (силікагель). Досліди проводили в комірках з матричним електролітом – 5м розчином НСЮ₄, де активність води $a_{\text{H}_2\text{O}}$ відповідає рівноважному парціальному тиску водяної пари в повітрі зі середньорічним значенням відносної вологості 65...70%. Потрібно також відзначити, що електропровідність 5м розчину НСЮ₄ близька до максимальної. Потенціали електродів наведені відносно потенціалу нормального водневого електрода.

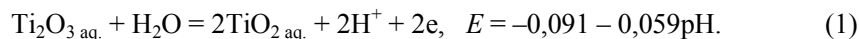
Рис. 1. Схема триелектродної комірки: 1 – робочий електрод; 2, 4 – сепаратор; 3 – електрод порівняння; 5 – допоміжний електрод.

Fig. 1. The scheme of a three-electrode cell: 1 – working electrode; 2, 4 – separator; 3 – reference electrode; 5 – auxiliary electrode.



Результати та обговорення. Досліджували поведінку високодисперсного титану на тонкошарових електродах, які виготовляли на пресуванням на фторопластовий диск 0,2 г порошку титану. У шар титану впресовували струмопідвід з титанового дроту.

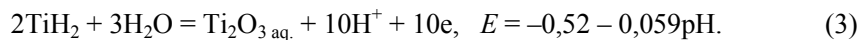
На щойно виготовлених електродах в 5м НСЮ₄ при рН –0,77 впродовж 2...3 дб спостерігали дрейф безструмового потенціалу від 0,4 до 0,7 V, що може бути обумовлено іонізацією розчиненого в електроліті кисню на поверхні титану і зростанням товщини оксидної плівки з одночасною зміною фазового складу оксидних шарів [9]



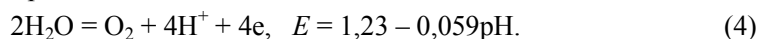
Пасивація титану в кислих розчинах перебігає згідно з електродною реакцією



Швидкість реакції (2) при цьому лімітується дифузією компонентів через шар оксидної плівки і тому практично не залежить від потенціалу [7]. Безструмові потенціали титанового електрода, що встановилися, відповідають стійкому стану оксидної плівки з гідратованого TiO_2 [10]. Гідридний шар на поверхні титану, який з'являється під час травлення в сульфатній кислоті, спричиняє триваліше встановлення безструмового потенціалу на титановому електроді



На рис. 2 наведені циклічні вольтамперограми на титановому електроді, одержані у діапазоні потенціалів 0,2...1,7 V. При $E > 0,8$ V збільшується товщина оксидної плівки на титані та змінюється стехіометрія оксидних шарів, згідно з реакціями (1) та (2), а при $E > 1,5$ V – виділяється кисень:



На зворотному ході вольтамперної кривої в області потенціалів 1,5...0,95 V перебігає незначний катодний струм, який, скоріш за все, пов'язаний із перезарядженням подвійного електричного шару. При $E < 0,95$ V спостерігається зростання струму, який при $E = 0,7$ V досягає граничного значення, що вказує, найімовірніше, на відновлення на граничному струмі розчиненого в розчині кисню повітря.

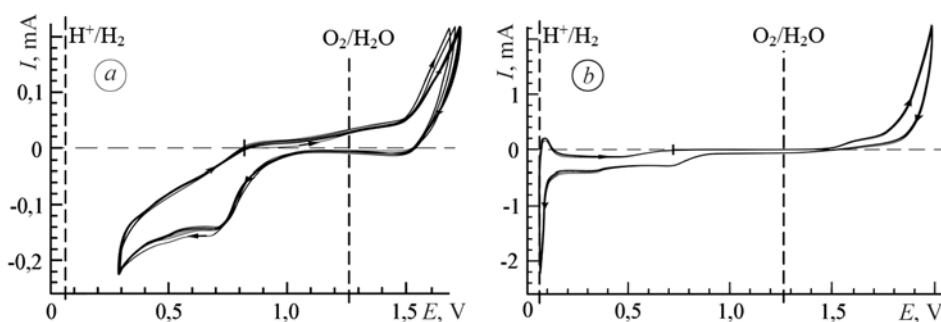
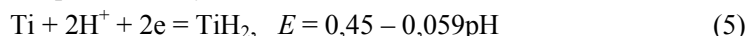


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми на тонкошаровому титановому електроді в діапазоні потенціалів 0,3...1,7 V (a) та 0,0...2,0 V (b) в розчині 5m HClO₄, рН -0,77. Швидкість розгортки потенціалу 5·10⁻³ V/s.

Fig. 2. Cyclic voltammetry curves on thin-layer titanium electrode in the range of potentials 0.3...1.7 V (a) and 0.0...2.0 V (b) in 5m HClO₄, pH -0.77. The scanning rate of potential 5·10⁻³ V/s.

Подальше зростання катодного струму в області потенціалів 0,5...0,3 V пов'язане з утворенням гідридів титану



та зменшенням стехіометрії пасивувальних оксидних шарів за реакцією (1).

Збільшення діапазону зміни потенціалів призводить до значного зростання струмів (рис. 2b). В катодній області потенціалів це пов'язано з виділенням водню

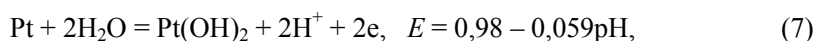


про що свідчить інтенсивне газовиділення на електроді. При цьому додаткове зміщення потенціалу електрода в катодну сторону на 0,1 V призводило до зростання швидкості виділення водню на порядок (від 2 до 20 mA), а для аналогічного збільшення швидкості виділення кисню необхідно додатково змістити потенціал електрода на 0,4 V. Така різниця у перенапругах виділення водню та кисню обумовлена, перш за все, значним гальмівним ефектом оксидних шарів на поверхні титану.

Збільшення маси титану в електроді до 4 g (а отже, і збільшення товщини електрода) призвело, по-перше, до встановлення більш негативного безструмового потенціалу, а по-друге, до значного зростання анодного струму порівняно з тонкошаровим електродом в діапазоні потенціалів 0,5...1,0 V. При цьому ці струми під час циклування знижувалися (рис. 3a), що пов'язано з труднощами транспортування розчиненого кисню вглиб електрода та формуванням захисних оксидних шарів за реакціями (1)–(3).

Як відомо, електрохімічне окиснення компонентів перебігає через стадію хімічного окиснення сорбованої частинки адсорбованим киснем, який електрогенерується на стадії електрохімічного окиснення води. Тому досліджували електродні матеріали з низькою перенапругою виділення кисню чи матеріали, поверхня яких заповнена хемосорбованим киснем, зокрема порошки титану, на які термохімічним розкладанням відповідних сполук наносили каталітично активні покриття платини (50 mg Pt/g Ti), оксидів рутенію (IV) (15 mg Ru/g Ti) та мангану (IV) (200 mg MnO₂/g Ti).

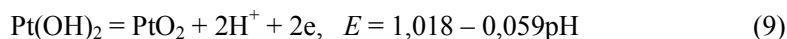
Сталий безструмовий потенціал електрода з платинованого титану в 5 m HClO₄ становив ~0,98 V. Найімовірніше, він компромісний для реакції окиснення платини



рівноважне значення якого при рН $-0,77$ становить $1,02$ V, та відновлення розчиненого кисню за реакцією



Поява струму під час зміщення електродного потенціалу від безструмового в анодну сторону (рис. 3b), скоріше за все, зумовлена збільшенням заповнення поверхні платини киснем за реакцією (7), а при $E > 1,1$ V – утворенням оксидів платини за реакцією [11]



з подальшим виділенням молекулярного кисню (4). У катодній області потенціалів перебіг струму обумовлений відновленням оксидів платини і розчиненого кисню, а при $E < 0,2$ V – виділенням водню. Як бачимо зі співставлення рис. 2 та 3b, виділення кисню та водню на платинованому титановому електроді протікає з меншою перенапрягою порівняно з титановим електродом.

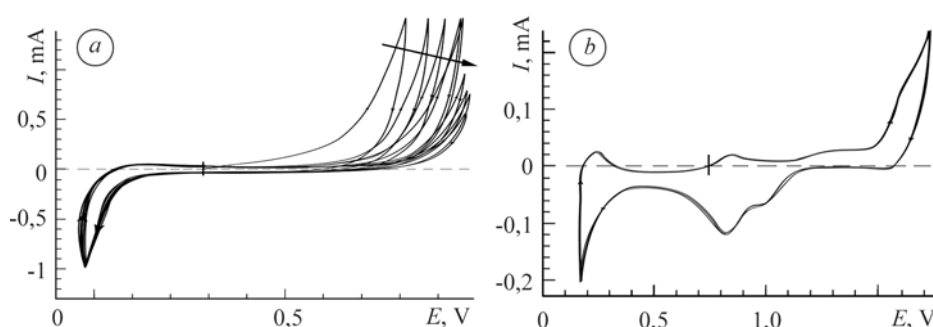
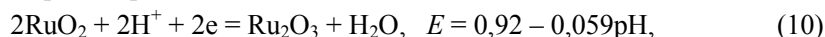


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми на товстощаровому (a) та платинованому (50 mg Pt/g Ti) (b) титановому електроді в розчині 5m HClO₄, рН $-0,77$. Швидкість розгортки потенціалу $5 \cdot 10^{-3}$ V/s. Напрямок зсуву кривих під час циклування показано стрілкою.

Fig. 3. Cyclic voltammety curves on thick-layer (a) and platinized (50 mg Pt/g Ti) (b) titanium electrode in 5m HClO₄, рН $-0,77$. The scanning rate of potential $5 \cdot 10^{-3}$ V/s. The direction of curves shift under cycling is shown by arrow.

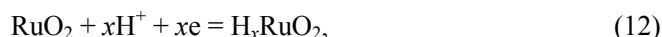
На електродах з порошку титану, активованого оксидом рутенію (IV), встановлюється сталий безструмовий потенціал $1,08$ V, близький до рівноважного потенціалу електродної реакції



тобто його значення обумовлене нестехіометричністю оксиду рутенію і домішкою в ньому Ru^{3+} . На катодних кривих циклічних вольтамперограм на Ti/RuO₂-електроді при $E < 0,6$ V (рис. 4a) спостерігають струм відновлення розчиненого кисню, а при $E > 1,5$ V – виділення кисню під час розкладу води (4). В області потенціалів $0,6 \dots 1,5$ V на оксиднорутенієвому електроді струмотвірними процесами є відновлення адсорбованого кисню OH_{ads} [12]



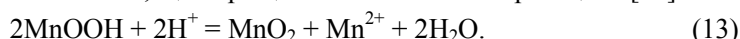
або RuO₂



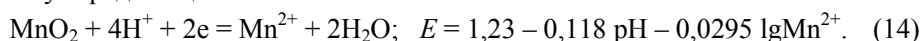
де $0 < x < 1$, а RuO₂ і H_xRuO₂ – електроди в повністю зарядженому стані.

На електродах із піролітичного MnO₂ початковий безструмовий потенціал у перхлоратній кислоті становить $E = 1,15 \dots 1,25$ V, а далі дрейфує в анодний бік до потенціалу $1,34 \dots 1,35$ V. Це свідчить про те, що в кислому середовищі оксид

мангану (IV) нестехіометричного складу MnO_{2-x} , де $x \leq 0,2$, диспропорціонує зі збільшенням ступеня окиснення, що спрощено можна описати реакцією [13]

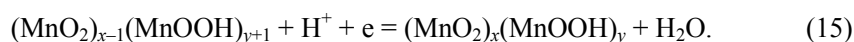


У кислій області стехіометричний склад MnO_2 близький до теоретичного і, відповідно, потенціал електрода визначатиметься тільки рН і $a_{\text{Mn}^{2+}}$ [14]. Таким чином, потенціалвизначальна реакція титанового електрода, активованого MnO_2 , в кислому середовищі така:



Деяка відмінність безструмових потенціалів електродів із піролітичного MnO_2 від рівноважного потенціалу реакції (14) пов'язана із взаємодією оксиду мангану (IV) з титановим струмопідводом.

За анодної поляризації Ti/MnO_2 -електрода ($E > 1,7 \text{ V}$) спостерігають значне зростання струму (рис. 4b), що пов'язано з виділенням кисню за реакцією (4), а за катодної поляризації ($E < 1,35 \text{ V}$) – інтенсивне відновлення оксиду мангану (IV) за реакцією (14). В діапазоні потенціалів 1,35...1,7 V відбувається заряджання–розрядження оксидноманганового електрода зі зміною стехіометричного складу за загальною схемою



Цей процес оборотний, про що свідчать симетричні піки на циклічних поляризаційних кривих за потенціалу 1,5 V під час прямої та зворотної поляризації.

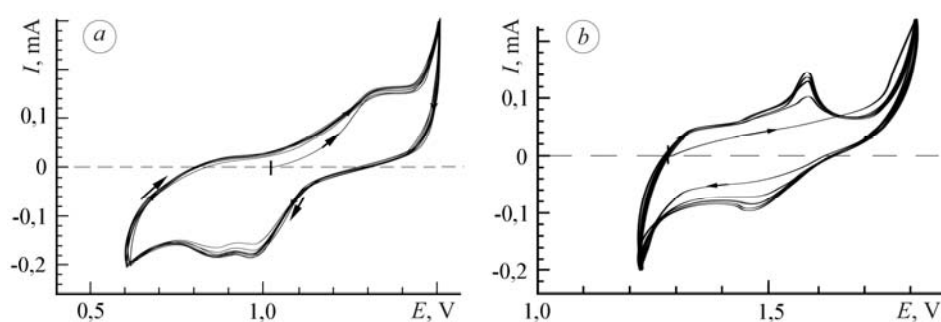


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми на Ti/RuO_2 -електроді (15 mg Ru/g Ti) (a) та Ti/MnO_2 -електроді (200 mg MnO_2 /g Ti) (b) в розчині 5m HClO_4 , рН $-0,77$. Швидкість розгортки потенціалу $5 \cdot 10^{-3} \text{ V/s}$.

Fig. 4. Cyclic voltammety curves on Ti/RuO_2 -electrode (15 mg Ru/g Ti) (a) and Ti/MnO_2 -electrode (200 mg MnO_2 /g Ti) (b) in 5m HClO_4 , рН $-0,77$. The scanning rate of potential $5 \cdot 10^{-3} \text{ V/s}$.

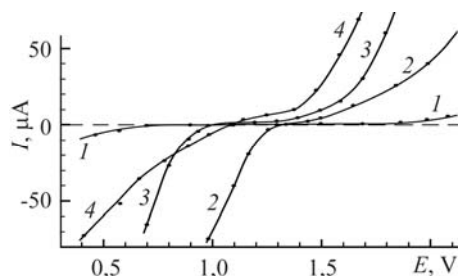
В умовах повного занурення досліджуваних електродів в розчин постачання компонентів повітря до поверхні електрода загальмоване. Однак робочі електроди вольтамперометричних сенсорів функціонують у газодифузійному режимі, коли доставка електрохімічно активних компонентів із повітря відбувається через тонку плівку розчину. Для цього виготовили триелектродні електрохімічні комірки (див. рис. 1), в яких робочі електроди включали 0,2 g порошку титану або 0,2 g порошку титану, активованого платиною, оксидом рутенію (IV) або мангану (IV), напресованого на титановий струмопідвід (0,2 g). Просочивши в 5m розчині HClO_4 , чутливі елементи монтували в корпуси уніфікованої серії електрохімічних газових сенсорів, що розроблені на кафедрі ТЕХВ НТУУ “КПІ”.

Під час зміщення потенціалу титанового електрода у перхлоратній кислоті від стаціонарного спостерігали перебіг затухаючих з часом струмів. Зниження струмів може вказувати на збільшення товщини пасивувального шару TiO_2 під час окиснення гідридного шару титану. За встановленими струмами I за заданими

значеннями E побудовані поляризаційні криві (рис. 5). В області $E = 0,5 \dots 1,7$ V струм на титані не перевищує $1 \mu\text{A}$. При $E > 1,7$ V зростають струми відповідно до окиснення титану (2) та виділення кисню (4), а катодним струмам в області $E < 0,5$ V – реакції утворення гідриду титану (5) і зміни стехіометрії пасивувальних оксидних шарів (1).

Рис. 5. Стационарні поляризаційні криві на електродах: 1 – Ti; 2 – Ti/MnO₂; 3 – Ti/Pt; 4 – Ti/RuO₂.

Fig. 5. Stationary polarization curves on electrodes: 1 – Ti; 2 – Ti/MnO₂; 3 – Ti/Pt; 4 – Ti/RuO₂.



Характер стаціонарних поляризаційних кривих для каталітично активних електродів на титановій основі (Ti/Kat) виявився схожим. Відхилення потенціалу Ti/Kat-електрода від сталого безструмового значення в анодний бік призводить до зростання струму, пов'язаного зі зміною стехіометричного складу оксидних сполук, утворенням адсорбованого кисню, а також виділенням кисню за реакцією (4). Зміщення потенціалу Ti/MnO₂-електрода від безструмового значення в катодний бік на 150 mV спричиняє появу стабільного катодного струму в декілька десятків мікроампер, пов'язаного з відновленням оксиду мангану (IV) за реакцією (14). На Ti/Pt- та Ti/RuO₂-електродах за катодної поляризації зі значною перенапругою перебігає процес відновлення розчиненого кисню. При цьому, як видно із характеру поляризаційних кривих (рис. 5, криві 3, 4), лімітувальною є стадія перенесення електрона, а не доставка кисню з повітря до електрода, як за повністю зануреного в електроліт електрода. Окрім того, на Ti/RuO₂-електроді за катодної поляризації відновлюється оксид рутенію (IV) зі зміною стехіометричного складу оксидної покриву.

ВИСНОВКИ

Таким чином, в області потенціалів $0,5 \dots 1,7$ V в розчині HClO₄ титан може бути струмопровідною основою для каталітично активних матеріалів. Отримані результати свідчать про діапазон робочих потенціалів Ti/Kat-електродів, що встановлюються на повітрі, в якому можна детектувати визначувані компоненти з високою роздільною здатністю. Залежно від природи каталітично активного матеріалу він становить від 100 mV для Ti/MnO₂-електрода до майже 400 mV для Ti/Pt-електрода і знаходиться в області значень стаціонарного безструмового потенціалу Ti/Kat-електрода, що встановлюється на повітрі.

РЕЗЮМЕ. Методами вольтамперометрії досліджено електрохімічне поведіння електродів, изготовлених из порошка титана и каталитически активных материалов на его основе, в растворах хлорной кислоты. Исследовано влияние предварительной подготовки титана на его электрохимическое поведение для разработки режимов обработки титана как основы газодиффузионных электродов электрохимических сенсоров. Установлено, что в области потенциалов $0,5 \dots 1,7$ V в растворе HClO₄ титан может выполнять роль токопроводящей основы для каталитически активных материалов. Полученные результаты свидетельствуют о наличии диапазона рабочих потенциалов электродов на титановой основе, устанавливаемых в воздухе, в котором можно детектировать определяемые компоненты с высокой разрешающей способностью. В зависимости от природы каталитически активного материала он составляет от 100 mV для Ti/MnO₂-электрода до почти 400 mV для Ti/Pt-электрода и находится в области значений стационарного бестокового потенциала рабочего электрода, устанавливающегося в воздухе.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of titanium powder electrodes and catalytically active materials on its basis in solutions of perchloric acid are carried out by methods of voltammetry. Effect of prior preparation of titanium on its electrochemical behaviour that allows to develop processing conditions of titanium as bases of gass-diffusion electrodes for electrochemical sensors is investigated. It is established, that in the range of potentials 0.5...1.7 V in HClO₄ solution titanium can operate as a conducting basis for catalytically active materials. The obtained results testify the presence of a range of working potentials for electrodes on the titanium basis, transient in the air in which the detection of determined high-resolution components is possible. Depending on the nature of catalytically active material it constitutes from 100 mV for Ti/MnO₂-electrode up to almost 400 mV for a Ti/Pt-electrode and is in the range of stationary no-current potential values of a working electrode which are formed in the air.

1. *Sensors. A Comprehensive Survey* / Eds: W. Göpel, J. Hesse, J. W. Zemel // VZ. Chemical and biochemical Sensors. – Weinheim, New York, Basel, Cambridge, VCH, 1991. – 564 p.
2. *Каттраал Р. В.* Химические сенсоры. – М.: Научный мир, 2000. – 144 с.
3. *Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища* / В. П. Чвірук, О. В. Лінючева та ін. // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – № 1. – С. 359–361.
4. *Наукові основи і технічні засоби електрохімічних методів моніторингу екологічної безпеки та корозійної активності техногенних середовищ* / Ю. Герасименко, В. Новицький, С. Поляков та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – Спец. вип. № 3, Т. 2. – С. 839–847.
5. *Евдокимов С. В.* Электрохимическое и коррозионное поведение электродных материалов на основе композиций из диоксида рутения и оксидов неблагородных материалов // Электрохимия. – 2002. – **38**, № 6. – С. 657–662.
6. *Якименко Л. М.* Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
7. *Фокин М. Н., Рускол Ю. С., Мосолов А. В.* Титан и его сплавы в химической промышленности. – Л.: Химия, 1978. – 200 с.
8. *Томашов Н. Д., Альтовский Р. М.* Коррозия и защита металлов. – М.: Машгиз, 1963. – 190 с.
9. *Pourbaix.* Atlas d'équilibres electrochimique. – Paris, 1963. – 440 p.
10. *Электрохимические и фотоэлектрохимические процессы на окислах титана* / А. А. Ремнев, Д. М. Шуб, Ю. Е. Рогинская и др. // Электрохимия. – 1974. – **10**, № 11. – С. 1546.
11. *Закарина Н. А., Гуделева Н. Н.* Адсорбция и окисление газообразного водорода на Pt/Ti-электроде // Журн. физ. хим. – 1996. – **70**, № 6. – С. 1022–1026.
12. *Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М.* Электрохимические конденсаторы // Электрохимия. – 2002. – **38**, № 9. – С. 1043–1068.
13. *Луковцев П. Д.* О роли протонов в электрохимических превращениях окислов // Там же. – 1968. – **4**, № 4. – С. 379–382.
14. *Феттер К., Егер Н.* Механизм возникновения потенциала электрода из двуокиси марганца // Основные вопросы современной электрохимии. – М.: Мир, 1965. – 568 с.

Одержано 17.03.2012