

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДЫ ТИТАНА И КОБАЛЬТА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ КИСЛОРОДА

О.А. Стадник, В.С.Воробец, Г.Я. Колбасов

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского
Национальной академии наук Украины,
пр. Палладина 32/34, 03680, Київ-142, kolbasov@ionc.kiev.ua*

Исследованы электрокаталитические свойства электродов на основе наноразмерных нестехиометрических оксидов кобальта и диоксида титана, модифицированного платиной, при электровосстановлении кислорода, растворенного в плазме крови. Найдена корреляция между электрокаталитической и каталитической активностью оксидных соединений кобальта. Показано, что оксидные соединения титана и кобальта могут быть использованы в качестве электродных материалов в сенсорах на кислород.

The electrocatalytic properties of electrodes based on the nanosized nonstoichiometric cobalt oxides and titanium oxide, modified by platinum at electrodeposition of oxygen, dissolved in blood plasma have been investigated. The correlation between electrocatalytic and catalytic activity of cobalt oxide compounds has been found. It is shown, that titanium and cobalt oxides compounds can be used as electrode materials in oxygen sensors.

Введение

Оксиды кобальта и титана – перспективные материалы для использования их в качестве катализаторов восстановления кислорода и сенсоров кислорода. Оксидные соединения переходных металлов, в том числе и оксидные соединения кобальта также широко применяются в качестве электрохимически активных материалов в газовых и жидких средах (в сенсорах, химических источниках тока, топливных элементах и т.п.) [1]. При этом каталитическая активность оксидов может существенно возрасти при использовании наночастиц этих материалов. В работе приведены результаты изучения характеристик электродов на основе нанодисперсных оксидов кобальта и титана в процессах электровосстановления кислорода и разложения пероксида водорода. Электровосстановление кислорода лежит в основе работы электрохимических сенсоров кислорода, разработка которых актуальна в связи с необходимостью определения концентрации кислорода, как в технологических процессах, так и в медицинской практике. В существующих сенсорах растворенного кислорода с использованием платинового катода кислород из анализируемого раствора поступает в электрохимическую ячейку сквозь тефлоновую мембрану для исключения влияния других компонентов на показания сенсора. Использование таких сенсоров в медицине для измерения уровня кислорода в малом объеме, например в кровеносном русле, невозможно вследствие громоздкости их конструкции. Для этого необходимы более стабильные микроэлектроды, которые можно вводить непосредственно в анализируемую жидкость.

Исследованы электрокаталитические свойства электродов на основе наноразмерных оксидов кобальта и диоксида титана, модифицированного платиной, при

электровосстановлении кислорода, а также каталитическая активность оксидных соединений кобальта в модельной реакции разложения пероксида водорода.

Экспериментальная часть

Частицы TiO_2 наносили на титановую подложку золь-гель методом из раствора тетраоксида титана с дальнейшим отжигом на воздухе при 673 К [2]. Модифицирование пленок наночастицами платины проводили электрохимическим методом из раствора платинохлористоводородной кислоты при освещении полупроводника в области фундаментального поглощения света [2]. Соединения нестехиометрического оксида кобальта получали анодным окислением ионов Co^{2+} из электролита, содержащего CoSO_4 и NH_4F . Подложкой служила никелевая пластина. Соединения оксидов кобальта имели состав $\text{Co}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, где $x = 0,65 \dots 0,71$, $y = 1,34 \dots 1,79$, $z = 1,3 \dots 1,52$. Средний размер частиц TiO_2 и платины, определенный из измерений спектров фототоков и квантово-механических расчетов [2], составлял 3 – 7 нм, суммарная толщина нанесенных слоев 300 – 500 нм, размер частиц $\text{Co}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, определенный по данным электронной микроскопии, составлял 80 – 120 нм, толщина покрытия 2 – 30 мкм.

Каталитическую активность оксидных соединений кобальта оценивали по реакции разложения пероксида водорода газометрическим методом [3] с использованием термостатируемой ячейки. Объем выделившегося кислорода определяли по количеству вытесненной им жидкости (объем газа приводился к нормальным условиям). Количество исследуемого осадка составляло 10 мг, концентрацию пероксида водорода определяли титрованием 0,1 н раствором марганцевокислого калия.

Каталитическую активность образца определяли при температурах 298, 303, 308 и 313 К и оценивали по величине константы скорости реакции, определяемой графически по уравнению [4]:

$$W = kc^n,$$

где W – скорость реакции, k – ее константа, n – порядок реакции.

Константу скорости реакции определяли по тангенсу угла наклона в координатах $\lg C_{\text{H}_2\text{O}_2} - \tau$. Убыль концентрации пероксида водорода вследствие ее разложения вычисляли по уравнению:

$$\Delta C = C_0 \frac{PV_0}{V_s},$$

где C_0 – начальная концентрация пероксида водорода, P – нормальное давление, V_0 – объем газа (кислорода), приведенный к нормальным условиям в данный момент времени, V_s – общий объем газа, выделившегося за время эксперимента.

Кинетику восстановления кислорода на исследуемых электродах изучали с помощью вольтамперных зависимостей, которые измеряли в потенциодинамическом режиме с использованием специально разработанного электрохимического стенда на базе ПК, имеющего следующие характеристики: измеряемые токи $2 \cdot 10^{-9} - 10^{-1}$ А, скорость развертки потенциала $0,01 - 50$ мВ·с⁻¹, диапазон изменения потенциала рабочего электрода $-4 - 4$ В. Электрохимические измерения проводили в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством в растворах сорбилакта и плазме крови. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (ХСЭ).

Обсуждение результатов

На поляризационных кривых восстановления кислорода в плазме крови на электродах на основе TiO_2 , и TiO_2 , модифицированного платиной (рис. 1) наблюдали одну волну тока при потенциалах $-0,5 \dots -1,1$ В (относительно ХСЭ). При потенциалах, меньше величины $-1,3$ В проявлялась реакция выделения водорода.

Для уменьшения потенциала восстановления кислорода пленки TiO_2 модифицировали наночастицами платины. Для электродов из диоксида титана высокая воспроизводимость характеристик наблюдалась уже после третьего цикла (рис. 1, кривые 1 – 4). Потенциал восстановления кислорода на модифицированных платиной микроэлектродах был более положительным на $0,15$ В, чем на немодифицированных, что является важным фактором при анализе концентрации кислорода в плазме крови и кровеносном русле. Однако при значительном покрытии поверхности диоксида титана частицами платины воспроизводимость их вольтамперных характеристик в процессе циклирования была немного ниже.

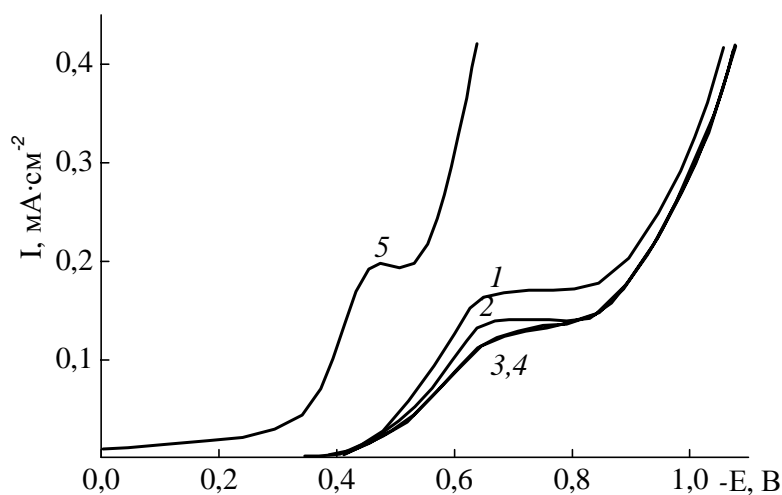


Рис. 1. Вольтамперные кривые восстановления кислорода в зависимости от номера цикла в плазме крови: 1 – 4 – на электродах TiO_2/Ti ; 5 – на электродах TiO_2/Ti , модифицированных наночастицами платины. Скорость развертки потенциала $v = 10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

На поляризационных кривых восстановления кислорода на электродах на основе нестехиометрического оксида кобальта на никелевой подложке (рис. 2) наблюдалась одна волна тока, как и в случае диоксида титана.

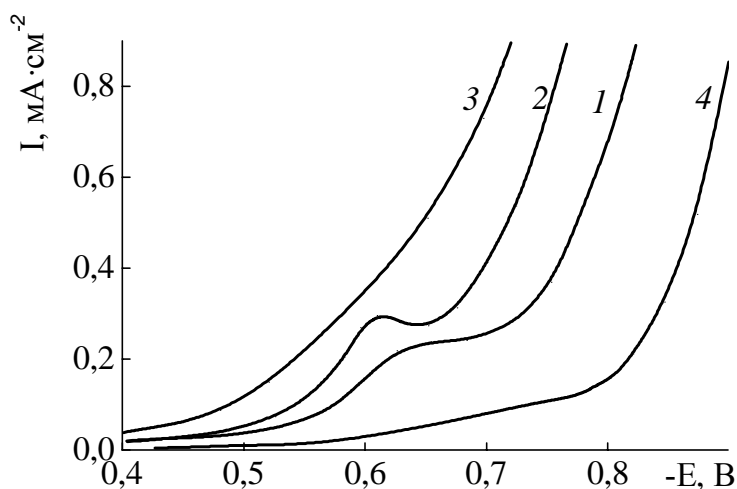


Рис. 2. Вольтамперные кривые восстановления кислорода в растворе сорбилакта: 1 – 3 – на электродах $\text{Co}_x\text{O}_y(\text{OH})_z/\text{Ni}$ в зависимости от концентрации NH_4F (1 – $20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, 2 – $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, 3 – $40 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$); 4 – на Ni-подложке.

При этом увеличение содержания NH_4F в исходном растворе для получения оксидных соединений кобальта от 20 до 40 г·л⁻¹ усиливает электрокаталитические свойства $\text{Co}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ -электродов, что приводит к уменьшению приблизительно на 200 мВ перенапряжения восстановления кислорода. Область потенциалов, при которых возможно определение кислорода на этих электродах в биологически активных жидкостях, определена как -0,6...-0,8 В (относительно ХСЭ).

Температурные зависимости констант скорости разложения пероксида водорода на электродах на основе оксидов кобальта, полученных из электролитов разного состава, а также их энергии активации приведены в таблице. Увеличение содержания NH_4F в исходном растворе от 20 до 40 г·л⁻¹ повышает каталитическую активность $\text{Co}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ -электродов в реакции разложения пероксида водорода. При этом энергия активации процесса разложения пероксида водорода, как и потенциал полуволны электровосстановления кислорода, уменьшается с увеличением содержания NH_4F в исходном растворе, то есть существует корреляция между каталитической и электрокаталитической активностью нестехиометрических оксидных соединений кобальта.

Таблица. Значения констант скорости для процесса разложения пероксида водорода в присутствии оксидного соединения кобальта при различных температурах и их энергии активации.

Образец	Состав электролита, г·л ⁻¹		Константа скорости разложения пероксида водорода при различных температурах, моль·с ⁻¹ ·10 ⁴				E _a , кДж·моль ⁻¹
	CoSO ₄ ·7H ₂ O	NH ₄ F	293 К	303 К	308 К	313 К	
1	10	20	1,02	1,09	1,65	2,10	51,7
2	10	25	1,27	1,53	2,01	3,65	29,6
3	10	30	2,19	2,70	2,88	5,10	21,3
4	10	40	3,30	5,10	5,40	5,80	11,7

Как видно из рис. 3. существует линейная зависимость энергии активации процесса разложения пероксида водорода в присутствии оксидных соединений кобальта от потенциала полуволны при восстановлении кислорода.

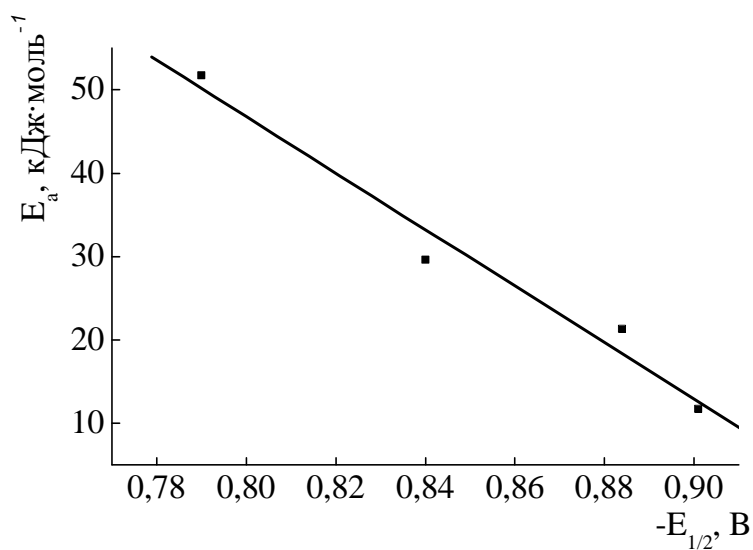


Рис. 3. Зависимость энергии активации процесса разложения пероксида водорода на оксидных соединениях кобальта от потенциала полуволны при восстановлении кислорода.

Выводы

Показано, что электроды на основе наночастиц диоксида титана, модифицированного платиной, и нестехиометрических оксидных соединений кобальта проявляют высокую электрокаталитическую активность при восстановлении кислорода, растворенного в биологически активных жидкостях.

Найдена корреляция между электрокаталитической и каталитической активностью наноразмерных нестехиометрических оксидных соединений кобальта.

Установлено, что изученные электроды перспективны для использования в электрохимических сенсорах кислорода.

Литература

1. Квасников Л.А., Тазетдинов Р.Г. Регенеративные топливные элементы / М.: Атомиздат. 1978. – 168 с. – Библиогр.: с. 160 – 166.
2. Электроды на основе нанодисперсионных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворенного кислорода / Г.Я. Колбасов, В.С. Воробец, А.М. Кордубан, А.П. Шпак // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 4. – С. 605 – 610.
3. Studies on MnO₂—III. The kinetics and the mechanism for the catalytic decomposition of H₂O₂ over different crystalline modifications of MnO₂ / S.V. Kanungo, K.M. Parida, B.R. Sant // Electrochim. Acta. – 1981. – V. 26, № 8. – P. 1157 – 1167.
4. Rongzhong J., Shaojun D. Measurement of catalytic activity variation for H₂O₂ oxidation at a cobalt porphyrin coated electrode // J. Electrochem. Soc. – 1992. – V. 139, № 10. – P. 2751 – 2755.