

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

CHEMICAL SENSORS

УДК: 544.52 : 541.138: 546.21

ЕЛЕКТРОДИ НА ОСНОВІ НАНОТРУБОК TiO_2 ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СЕНСОРА РОЗЧИНЕНОГО КИСНЮ

Г. Я. Колбасов, В.С. Воробець, Л.В. Блінкова, С.В. Карпенко, С.Я. Обловатна

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
Київ-142, проспект академіка Палладіна, 32/34, тел.424-2280, факс 424-3070
e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua, vorobetsvs@i.ua*

ЕЛЕКТРОДИ НА ОСНОВІ НАНОТРУБОК TiO_2 ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СЕНСОРА РОЗЧИНЕНОГО КИСНЮ

Г. Я. Колбасов, В.С. Воробець, Л.В. Блінкова, С.В. Карпенко, С.Я. Обловатна

Анотація. Розроблено електроди для електрохімічного сенсора розчиненого кисню, чутливим елементом яких є нанотрубки діоксиду титану, модифіковані неодимом. Максимальна чутливість електродів до кисню досягалась при катодних потенціалах $-0,55 - -0,80$ В (відн. х.с.е.) і мала значення $(8-12) \cdot 10^{-8}$ моль/л. Точність вимірювання концентрації O_2 – 5-8%, швидкодія – 5-7 с.

Ключові слова: електрохімічний сенсор розчиненого кисню, нанотрубки діоксиду титану

ELECTRODES BASED ON TiO_2 NANOTUBES FOR ELECTROCHEMICAL SENSOR OF DISSOLVED OXYGEN

G. Ya. Kolbasov, V. S. Vorobets, L.V. Blinkova, S.V. Karpenko, S.Ya. Oblovatna

Abstract. Electrodes for electrochemical sensor of dissolved oxygen, the sensitive element of which is nanotubes of titanium dioxide modified by neodymium, have been developed. The maximum sensitivity of electrodes to oxygen was attained at cathodic potentials $-0,55-0,80$ V (vs. Ag/AgCl electrode) and it was equal $(8-12) \cdot 10^{-8}$ mole/l. Accuracy of measurement of O_2 concentration - 5-8 %. Response time of sensor is 5-7 sec.

Keywords: Electrochemical sensor of dissolved oxygen, nanotubes of titanium dioxide

ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК TiO_2 ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

Г. Я. Колбасов, В.С. Воробець, Л.В. Блінкова, С.В. Карпенко, С.Я. Обловатна

Аннотация. Разработаны электроды для электрохимического сенсора растворенного кислорода, чувствительным элементом которых являются нанотрубки диоксида титана, модифицированные неодимом. Максимальная чувствительность электродов к кислороду достигалась при катодных потенциалах $-0,55 - -0,80$ В (отн. х.с.э.) и имела значение $(8-12) \cdot 10^{-8}$ моль/л. Точность измерения концентрации O_2 – 5-8%, быстродействие – 5-7 с.

Ключевые слова: электрохимический сенсор растворенного кислорода, нанотрубки диоксида титана

Оскільки кисень відіграє важливу роль у окисно-відновних процесах, його вміст може служити індикатором стану різних біологічних об'єктів та живих організмів. Попит на сенсори кисню є особливо гострим у медицині, а також у промислово-технологічних та лабораторних дослідженнях, де вони використовуються для визначення вмісту кисню у біологічних рідинах (фізіологічному розчині, плазмі крові тощо), у водах теплових електростанцій, водах заводів по очистці та переробці біологічних відходів, у природних і штучних водоймах та інших системах. Перспективними для цих потреб є електрохімічні сенсори завдяки їх високій чутливості та селективності, в основі роботи яких лежить процес електровідновлення кисню, що може протікати за участю 2-х або 4-х електронів [1].

На даний час відомі електрохімічні сенсори розчиненого кисню, в яких активним шаром робочого електроду служать благородні метали або інертний вуглець [2]. Головні їхні недоліки – невеликий діапазон потенціалів, при яких можливе вимірювання концентрації кисню (електрохімічне „вікно” потенціалів), що призводить до перебігу побічних реакцій у біологічно активних рідинах та, в результаті цього, невірних показань сенсора, а також низька стабільність унаслідок утворення і активації поверхневих вуглецевих активних груп при довготривалому вимірюванні концентрації кисню у біологічних рідинах, що призводить до похибки вимірів. Швидкодія таких сенсорів обмежена часом дифузії кисню через мембрану.

Перспективними вважаються електрохімічні сенсори кисню з підвищеною швидкодією (5–7 сек.), в яких чутливим шаром робочого електроду є плівки оксиду титану, оскільки відомо, що вони є інертними у багатьох біологічних рідинах і процес відновлення кисню на них протікає за участі 2 електронів [3], що є свідченням високої чутливості до кисню. Також ці плівки мають низьку перенапругу процесу електровідновлення O_2 , достатньо широкий динамічний діапазон потенціалів відновлення кисню, а також високу стабільність вимірювань при багаторазовому циклюванні потенціалу. Відмінною рисою розроблених сенсорів є відсутність газопроникної мембрани.

У даній роботі як робочий електрод електрохімічного сенсора запропоновано використовувати електродні матеріали на основі нанотрубок діоксиду титану, модифікованого неодимом, які одержували методом електрохімічного анодування при формуючій напрузі 30 В та умовах електролізу, близьких до описаних у роботі [4]. Як електроліт використовували 0,25 % розчин фториду амонію в гліцерині, що містив 10 % води. Тривалість електролізу змінювалась від 1 до 6 годин. Як робочий електрод використовували титанову фольгу, як протиелектрод – платину. З метою покращення каталітичної активності TiO_2 електроду, його поверхню модифікували неодимом. Для отримання плівок TiO_2-Nd використовували електроліт, який містив 1 % $NdCl_3$. Після завершення електрохімічної обробки електроди промивали дистильованою водою, висушували на повітрі і відпалювали при

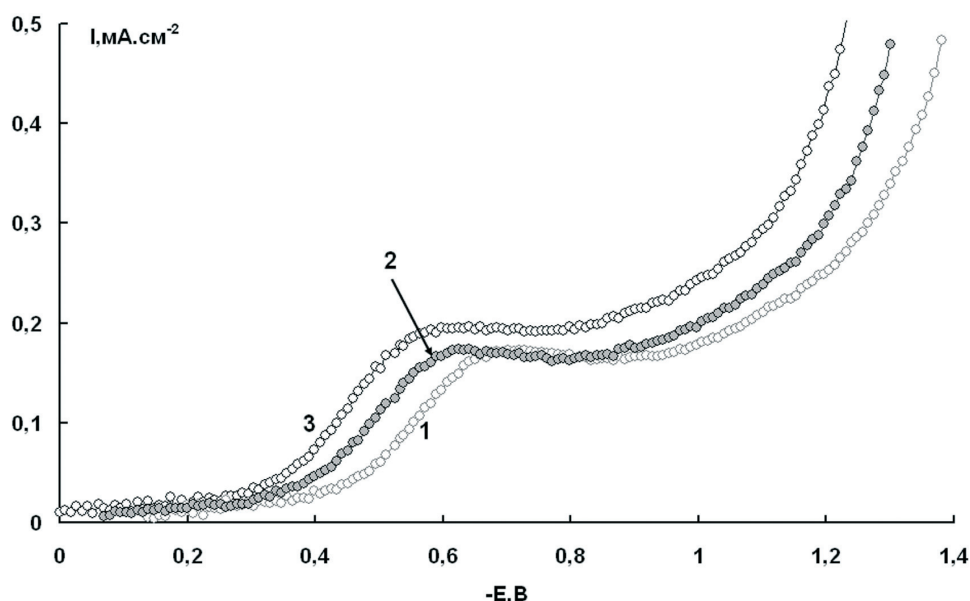


Рис. 1. Поляризаційні криві відновлення кисню у 0,9 % розчині $NaCl$ на електродах: 1 – НЧ TiO_2 , синтезованих золь-гель методом; 2 – НТ TiO_2 та 3 – НТ TiO_2-Nd , синтезованих методом електрохімічного анодування.

температурі 400-500 °С протягом 30 хв. Середня товщина плівок становила 0,5-1 мкм.

Електрокаталітичну активність одержаних електродів у процесі електровідновлення кисню вивчали у потенціодинамічному режимі з використанням електрохімічного стенду на базі ПК. На поляризаційних залежностях катодного процесу на досліджених електродах спостерігається добре виражений граничний дифузійний струм, що відповідає струму відновлення кисню (рис. 1). Підтвердженням цьому служить той факт, що залежність цього струму від швидкості розгортки потенціалу v була близька до прямолінійної в координатах $I \sim \sqrt{v}$, відповідно до теорії дифузійної кінетики на електродах [5]. Крім цього, величина струму також була прямо пропорційна концентрації кисню в розчинах $I \sim C_{O_2}$.

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 електродів TiO_2-Nd (таблиця 1) на ~ 330 мВ менше, ніж, наприклад, для плівок на основі наночастинок оксиду вольфраму [3], що є важливою особливістю плівок TiO_2-Nd при їх використанні в електрохімічному сенсори кисню.

Модифікування електродів на основі нанотрубок (НТ) діоксиду титану неодимом підвищувало

Таблиця 1.

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

Зразок	$E_{1/2}, B$	$T, \text{ год}$	$t, ^\circ C$
НЧ TiO_2 (золь-гель)	-0,58	-	430
НТ TiO_2-Nd	-0,43	3	430
НТ TiO_2	-0,61	1	450
НТ TiO_2	-0,55	2	450
НТ TiO_2	-0,51	3	450
НТ TiO_2	-0,48	4	450
НТ TiO_2	-0,51	5	450
НТ TiO_2	-0,53	6	450

їх електрокаталітичну активність у процесі електровідновлення кисню, що проявлялося у зміщенні потенціалу напівхвилі струму відновлення кисню $E_{1/2}$ в анодну сторону на 70-100 мВ порівняно з немодифікованими нанотрубками TiO_2 (табл. 1) і на 150 мВ порівняно з наночастинками (НЧ) TiO_2 , які отримували золь-гель методом (рис. 1, табл. 1).

Також було досліджено вплив умов синтезу (тривалості електролізу T та температури відпалу t) на каталітичні властивості одержаних електродів. Найкращу електрокаталітичну активність при відновленні кисню проявляють електроди, які були синтезовані протягом $T=3-4$ год. Для цих електродів потенціал напівхвилі відновлення кисню $E_{1/2}$ максимально зміщений в анодну сторону.

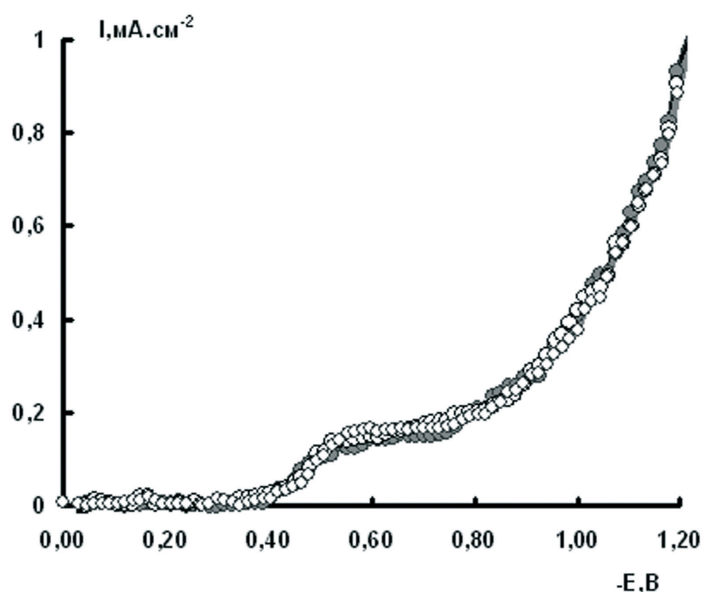


Рис.2 Поляризаційні криві відновлення кисню в розчині сорбілакту на електроді на основі НТ TiO_2 при багаторазовому циклюванні потенціалу (1-9 цикли). $V=10$ мВ/с.

При потенціалах $E < -1,1$ В на всіх електродах протікала реакція виділення водню. Цей процес значно посилювався при високих катодних потенціалах.

Встановлено, що оптимальною температурою відпалу є 430°C . При цій температурі на електродах на основі нанотрубок діоксиду титану спостерігався найменший потенціал напівхвилі відновлення кисню $E_{1/2} = -0,43$ В та найбільший динамічний діапазон потенціалів електровідновлення кисню $\Delta E = 500$ мВ. Отримані електроди мали низьке значення потенціалу електровідновлення кисню, що виключало протікання побічних електрохімічних реакцій у біологічних рідинах. Добре виражений граничний дифузійний струм на таких електродах сприяє точності виміру концентрації кисню.

Характеристики електродів вивчалися у фізіологічному (0,9%) та ізотонічному (7,5%) розчинах NaCl, глюкозі, плазмі крові і її заміниках: розчинах рефортану і сорбілакту. На поляризаційних кривих процесу відновлення кисню (рис.2) для цих рідин спостерігалася одна хвиля струму, що відповідає сумарному двоелектронному процесу відновлення кисню. Для порівняння, потенціал напівхвилі відновлення кисню на електроді на основі нанотрубок НТ TiO_2 в усіх досліджених біологічних розчинах мав значення $-0,42 \div -0,45$ В (відн. х.с.е.), в області потенціалів $-0,5 - -0,8$ В спостерігався добре виражений граничний дифузійний струм, що відповідає струму відновлення кисню. Динамічна область потенціалів, при якій можливе визначення концентрації розчиненого кисню, була меншою ($\Delta E = 0,25-0,30$ В). Однак у розчині сорбілакту незначно змінилася форма поляризаційної хвилі струму (рис.2): на ній не спостерігається чітко вираженого граничного струму, характерного для НТ TiO_2 -електродів у фізіологічному розчині NaCl (рис.1), що можна пояснити дифузійними обмеженнями, пов'язаними з різними значеннями густини досліджених розчинів. Аналогічні результати отримані нами для НТ TiO_2 -електроду в плазмі крові і глюкозі. У плазмі крові, у порівнянні з розчином NaCl, зменшилася також динамічна область потенціалів ΔE .

Електроди на основі НТ TiO_2 -Nd в усіх досліджених нами біологічних рідинах відрізнялися високою стабільністю в процесі вимірювання, про що свідчить незмінність їх характеристик при багаторазовому циклюванні. Максимальна чутливість електродів до розчиненого кисню спостерігалась в діапазоні потенціалів $-0,55 - -0,80$ В (відн. х.с.е.), і мала значення $(8-12) \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Точність вимірювання концентрації O_2 – 5-8%, швидкодія – 5-7 с. Установлено, що при довгострокових дослідженнях у фізіологічному та ізотонічному розчинах NaCl, а також у розчинах глюкози, рефортану, сорбілакту і плазмі крові технічні характеристики електродів практично не змінювалися.

Таким чином, основні технічні характеристики електродів на основі нанотрубок діоксиду титану, а саме: перенапряга процесу відновлення кисню, чутливість і висока стабільність, практично не залежать від складу біологічних рідин. Незважаючи на зменшення в деяких випадках ширини „електрохімічного вікна”, в усіх досліджених нами біологічних середовищах спостерігається область потенціалів (>200 мВ), де можливе визначення концентрації кисню. Отримані електроди задовольняють вимогам до електродів для електрохімічних сенсорів кисню і можуть бути використані в лабораторній практиці.

Список літератури

1. К. Феттер. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
2. Bukamier Gary L., Rupert Steven L. Selective sensor construction //US Patent 4620918, 1986. **US Class:** 204/403.02.
3. Г.Я. Колбасов, В.С. Воробец, А.М.Кордубан и др. Электроды на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворенного кислорода // Журн. Прикладной Химии. – 2006. –Т.79, №4. –С. 605-610.
4. J.C. Cardoso, T.M.Lizier, M.V.Boldrin Zanoni. Highly ordered TiO_2 nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine// Applied Catalysis B: Environmental. –2010. –V.99. –P. 96-102.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М: Высшая школа, 1984. – 519 с.