

УДК: 544.52 : 546.21

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ КИСЛОРОДА[◊]

© 2010 Г. Я. Колбасов, В. С. Воробец, Л. В. Блинкова, С. Я. Обловатная¹

Изучена электрокаталитическая активность электродов на основе наночастиц TiO_2 , синтезированных золь-гель методом, в реакции электровосстановления кислорода. Установлена зависимость потенциала восстановления O_2 от температуры отжига и модифицирования поверхности. Установлено, что модифицирование диоксида титана La улучшает каталитическую активность электродов.

Ключевые слова: диоксид титана, наночастицы, электровосстановление кислорода, электрохимические сенсоры.

Введение

Высокая каталитическая активность диоксида титана в реакциях фотоокисления многих органических соединений обуславливает его применение в качестве катализаторов в процессах очистки воды и воздуха от токсичных органических веществ [1 – 4]. Не менее интересными являются электрокаталитические свойства TiO_2 в реакции восстановления кислорода [5] и возможность его использования в сенсорных системах, разработка которых является актуальной на сегодняшний день. В настоящей работе представлены результаты изучения электрокаталитических свойств тонкопленочных электродов на основе наночастиц оксида титана в реакции электровосстановления кислорода, лежащей в основе работы электрохимического сенсора растворенного кислорода. Такие сенсоры в настоящее время находят широкое применение для определения концентрации растворенного кислорода как в технологических процессах, так и в медицине.

Экспериментальная часть

Пленки на основе наночастиц TiO_2 синтезировали золь-гель методом при гидролизе тетрахлорида титана [6]. Для получения пленок TiO_2 -La к золю после прегидролиза добавляли нитрат лантана в соответствующих количествах для достижения соотношения La / Ti = 1:150. Прозрачный золь наносили на предварительно подготовленные Ti-подложки и отжигали при температуре 400°–500°С в течение 30 мин. Средняя толщина пленок определялась по изменению веса подложки после их осаждения и составляла 0,5 ÷ 1 мкм. Средний размер полупроводниковых частиц TiO_2 d в пленках находили, исходя из значения ширины запрещенной зоны полупроводниковой пленки, определяемой из измерений спектров фотоэлектрохимического тока по методике [7]. Спектры фотоэлектрохимического тока измеряли в интервале длин волн 250-600 нм в кварцевой электрохимической ячейке с использованием ксеноновой лампы высокого давления ДКСШ-500 и монохроматора МДР-2.

Электрокаталитическую активность исследуемых электродов в процессе электровосстановления кислорода изучали в потенциодинамическом режиме с использованием 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 по трехэлектродной схеме в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. Как вспомогательный электрод использовали платину, электродом сравнения являлся хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Измерения проводили в физиологическом (0,9%) и изотоническом (7,5%) растворах NaCl.

[◊] Материалы статьи были представлены на международной конференции "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов", Харьков - 2009.

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Палладина 32/34, 03680 Киев-142, e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

Результаты и обсуждение

Для определения среднего размера полупроводниковых наночастиц d в полученных пленках исследовалась спектральная зависимость квантового выхода фотоэлектрохимического тока η , которая перестраивалась в координатах $(h\nu \cdot \eta)^{0,5} \sim h\nu$ для непрямых разрешенных переходов в TiO_2 (рис. 1), где η – квантовый выход, $h\nu$ – энергия кванта света. Далее экстраполяцией прямолинейных участков полученных кривых к пересечению с осью абсцисс в длинноволновой части спектра определялось значение ширины запрещенной зоны E_g , а из её значений – средний диаметр d согласно [8] (таблица 1). Из рис. 1 следует, что для полученных нами пленок значение ширины запрещенной зоны практически не изменяется и равно $E_g = 3,2$ эВ, что соответствует среднему размеру наночастиц $d=9-10$ нм.

Из рис. 1 также следует, что модифицирование оксида титана лантаном приводит к смещению спектров фототока в длинноволновую часть спектра (рис. 1, кривая 2), по сравнению с немодифицированными образцами (рис. 1, кривая 1).

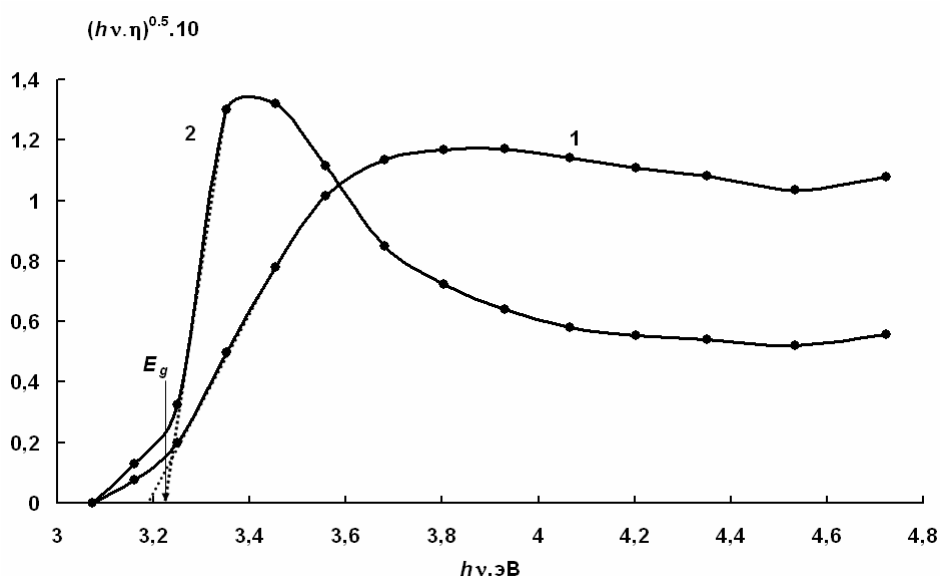


Рис. 1. Зависимость квантового выхода $(h\nu \cdot \eta)^{0,5}$ от энергии падающего света $h\nu$ в растворе 1 н. КСl для образцов: 1- TiO_2 ($t_{\text{отж}}=430^\circ\text{C}$); 2- $\text{TiO}_2\text{-La}$ ($t_{\text{отж}}=500^\circ\text{C}$). Потенциал электрода 0,4 В отн. х.с.э.

Результаты исследования электрокаталитических свойств пленок TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-La}$ представлены на рис. 2. На вольтамперных кривых наблюдается одна волна тока при потенциалах $-0,45 \div -0,9$ В (отн. ХСЭ). Важной характеристикой электродов для анализа концентрации растворенного кислорода является потенциал восстановления кислорода, либо потенциал полувольты тока восстановления $E_{1/2}$ на катодной поляризационной характеристике, значение которого должно быть минимальным для исключения протекания побочных электрохимических реакций при измерении концентрации O_2 . Модифицирование пленок оксида титана лантаном повышало электрокаталитическую активность пленок $\text{TiO}_2\text{-La}$ в процессе электровосстановления кислорода, проявляющуюся в смещении потенциала полувольты тока восстановления кислорода $E_{1/2}$ в анодную сторону на 120 мВ по сравнению с немодифицированным TiO_2 (рис.2, кривые 3 – 9; табл. 1). Установлено, что оптимальная температура отжига $t = 470^\circ\text{C}$ (при этом каталитическая активность образцов наиболее высокая). Динамический диапазон потенциалов восстановления O_2 на исследованных электродах составлял $0,25 \div 0,3$ В.

Из рис. 2 видно, что при многократном циклировании потенциала поляризационные характеристики практически не меняются после 3-го цикла (рис. 1, кривые 3–9). Это свидетельствует о высокой стабильности полученных пленок и возможности их применения в качестве чувствительных элементов в электрохимических сенсорах кислорода [9–10].

Процесс электровосстановления кислорода может протекать по 2-х и по 4-х электронному механизму, при этом чувствительность электродов к растворенному кислороду тем выше, чем меньше суммарное количество электронов n , участвующих в реакции. На полупроводниковых

электродах величина может изменяться от $n = 2$ до $n = 4$ [11]. Ранее нами было показано, что наблюдаемая одна волна тока восстановления кислорода на нанодисперсном TiO_2 соответствует суммарному 2-х электронному процессу восстановления кислорода без образования перекиси водорода [9].

Таблица 1. Характеристики электродов на основе пленок TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-La}$ (потенциал полуволны восстановления кислорода $E_{1/2}$, потенциал плоских зон $E_{пл}$ и ширина запрещенной зоны E_g)

Образец	$E_{1/2}$, В	$E_{пл}$, В	E_g , эВ
TiO_2	-0,55	-0,3	3,2
$\text{TiO}_2\text{-La}$	-0,43	-0,6	3,2

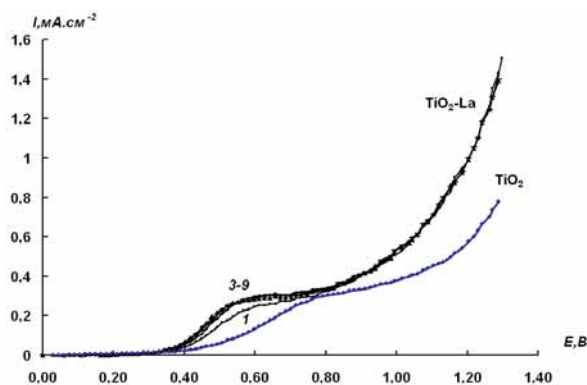


Рис. 2. Вольт-амперные кривые восстановления кислорода в растворе 0,9% NaCl на электродах TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-La}$ при многократном циклировании потенциала (1 – 9 циклы). $\nu = 10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

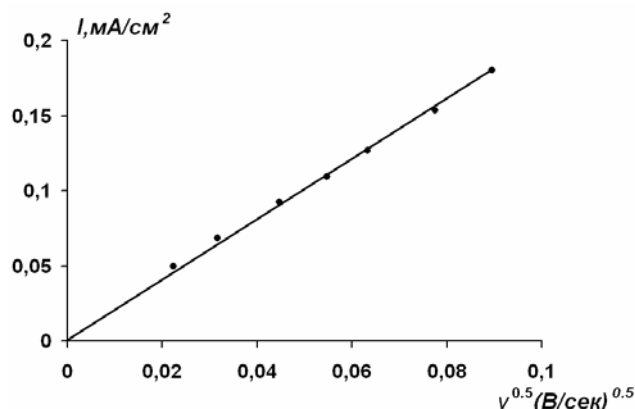


Рис. 3. Зависимость плотности тока I восстановления кислорода на электродах TiO_2 от скорости развертки потенциала $\nu^{0.5}$.

Механизм восстановления кислорода на исследуемых электродах определяется смешанной кинетикой. Нами показано, что предельный ток восстановления кислорода для исследуемых полупроводниковых электродов является предельным диффузионным током. Для доказательства этого была исследована зависимость максимума предельного тока от скорости развертки потенциала ν . Получено, что эта зависимость прямолинейна в координатах $i_d = f(\nu)^{0.5}$ (рис. 3), что подтверждает диффузионный контроль процесса восстановления кислорода в этой области [12]. При этом зависимость плотности предельного тока от концентрации растворенного кислорода в растворе NaCl была линейной [9].

Из измерений электрохимического шума нами показано, что чувствительность изученных электродов к кислороду составляла $(4-7) \cdot 10^{-6}$ г/л, что сравнимо с чувствительностью Pt-электродов, применяемых в электрохимических сенсорах кислорода, в то же время стабильность электродов на основе наночастиц TiO_2 выше, чем у Pt-электродов.

Таким образом, электроды на основе нанодисперсного TiO_2 отличаются высокой электрокаталитической активностью и стабильностью в процессе восстановления кислорода и являются перспективными для использования в электрохимических сенсорах растворенного кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yonemochi S., Sugiyama A., Kawamura K. et al. Fabrication of TiO_2 composite materials for air purification by magnetic field effect and electrocodeposition. // Journal of Applied Electrochemistry.–2004.– V.34.– P. 1279–1285.
2. Štengl V., Bakardjieva S., Murafa N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO_2 nanoparticles. // Materials Chemistry and Physics.–2009.– V.114.– P. 217–226.
3. He Chao, Yu Yun, Hu Xingfang, Larbot Andre/ Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films.//Applied Surface Science.–2002.– V.200.– P. 239–247.

4. Shiraishi Yasuhiro, Hirai Takayuki. Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts.// Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.- 2008.- V.9.- P. 157-170.
5. Mentus S.V. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide.// Electrochimica Acta. -2004.- V.62, N2-3.- P. 29-32.
6. Воробец В.С., Колбасов Г.Я., Карпушин Н.А., Обловатная С.Я. Электрокаталитические свойства дисперсного TiO₂ – электрода // Вісник Харківського національного університету. 2005. – Хімія, Вип. 12(35), № 648. - С.137 – 140.
7. N. Smirnova, Yu. Gnatyuk, A. Eremenko et al. Photoelectrochemical characterization and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂/ZrO₂ Films// Intern. J. Photoenergy.- 2006, N 1.-Article ID 85469 , P. 224-229.
8. Hagfeldt A., Grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems//Chem. Rev.-1995.- V.95, N1.- P. 49-68.
9. Колбасов Г.Я., Воробец В.С., Кордубан А.М. и др. Электроды на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворенного кислорода // Журн. Прикладной Химии.- 2006.-Т.79, №4.- С. 605-610.
10. Manujlov E, Gnatyuk Yu., Smirnova N. et al. NATO Advanced Research Workshop (ARW) Sol-Gel Approaches to Materials for Pollution Control, Water Purification and Soil Remediation. Kiev, Pushcha-Voditsa, October 25-27– 2007.– Abstract, P.3.
11. Delahay P.A polarographic method for the indirect determination of polarization curves for oxygen reduction on various metals //J. Electrochem. Society.-1950.- V.97, N6.- P. 206-212.
12. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия,1967. – 856 с.

Поступила в редакцию 23 марта 2010 г.

Г. Я. Колбасов, В. С. Воробець, Л. В. Блінкова, С. Я. Обловатна. Електрокаталітичні властивості електродів на основі наночастинок TiO₂ при електровідновленні кисню.

Вивчено електрокаталітичну активність електродів на основі наночастинок TiO₂, синтезованих золь-гель методом, у реакції електровідновлення кисню. Встановлено залежність потенціалу відновлення TiO₂ від температури відпалу та модифікування поверхні. Встановлено, що модифікування діоксиду титану La поліпшує каталітичну активність електродів.

Ключові слова: діоксид титану, наночастинки, електровідновлення кисню, електрохімічні сенсори.

G. Ya. Kolbasov, V. S. Vorobets, L. V. Blinkova, S. Ya. Oblovatnaya. Electrocatalytic properties of electrodes on the basis of TiO₂ nanoparticles at oxygen electroreduction.

Electrocatalytic activity of electrodes on the basis of TiO₂ nanoparticles, synthesized by sol-gel method, in reaction of oxygen electroreduction is studied. Dependence of potential of O₂ reduction on annealing temperature and surface modification is shown. It is shown, that the modification of titanium dioxide by La improves the catalytic activity of electrodes.

Keywords: titanium dioxide, nanoparticles, oxygen electroreduction, electrochemical sensor controls.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).