

V. Budzinska

## SUPERABSORBENT ORGANIC-INORGANIC COMPOSITES CONTAINING NATURAL POLYSACCHARIDE

*The superabsorbent organic-inorganic composites containing natural polysaccharide have been created. Researches kinetics of water absorption and sorption steams of different solvents has shown water absorptions, that introduction polysaccharide promotes increase sorption capacity composites. Thus sorption capacity rather to organic solvents above, that is caused by presence of a considerable quantity of a polymeric matrix as a part of composites. Introduction polymers which contain rigid chains give the chance to regulate processes sorption and to predict properties of organic-inorganic composites.*

**Keywords:** superabsorbent composites, natural polysaccharide, sorption capacity, organic-inorganic composites.

Матеріал надійшов 23.01.2014

УДК 544.526.5 : 546.21

Воробець В. С.

## ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ В-С-Н ПЛІВОК ПРИ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННІ КИСНЮ

*В оптичній печі шляхом осадження VN порошків і лампової сажі на титанову підкладку одержано електроди на основі В-С-Н плівок. Плівки досліджували методами сканувальної електронної мікроскопії (SEM), просвічуальної електронної мікроскопії (ТЕМ), а також рентгенофазового аналізу (РФА). Показано, що одержані електроди є стабільними та каталітично активними при електровідновленні кисню у розчині NaCl і перспективні для використання в якості чутливого елемента в електрохімічних сенсорах розчиненого кисню.*

**Ключові слова:** В-С-Н плівки, електрокаталітична активність, електровідновлення кисню.

Розчинений у біологічних рідинах кисень бере безпосередню участь у багатьох окисно-відновних процесах і його концентрація може служити індикатором стану біологічних об'єктів та живих організмів. Тому актуальним завданням є визначення концентрації кисню у біологічно активних середовищах і розробка сенсорів кисню. Сьогодні існує велика потреба в сенсорах O<sub>2</sub> 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 електрохімічних сенсорів лежить процес електровідновлення кисню, що може протікати за участю двох або чотирьох електронів [1]. Зазвичай в якості чутливого елемента в таких сенсорах використовують платину та інші благородні метали, вартість яких є високою. Перспективними матеріалами для робочого електрода електрохімічних сенсорів є електроди на основі плівок діоксиду титану [2–3], оскільки відомо, що ці матеріали інертні у багатьох біологічних

рідинах, хімічно стабільні та відносно недорогі. Процес відновлення кисню на цих електродах протікає за участі двох електронів [4], що є свідченням високої чутливості до кисню. Однак за значенням потенціалу електровідновлення кисню  $\text{TiO}_2$  електроди поступаються Pt електродам. Тому пошук нових електродних матеріалів для електрохімічних сенсорів кисню з високою каталітичною активністю у процесі електровідновлення кисню є актуальним завданням на сьогоднішній день. Нещодавно увагу дослідників привернули матеріали на основі карбонітриду бору (BCN) завдяки їх потенційним привабливим фізико-хімічним властивостям.

Мета роботи – синтез В-С-N плівок та вивчення електрокаталітичних властивостей електродів на їх основі у реакції електровідновлення кисню.

### Експериментальна частина

Як вихідний матеріал було використано дрібнозернистий порошок нітриду бору і лампову сажу. Вихідний порошок нітриду бору являв собою гексагональний нітрид бору h-BN з домішкою  $\text{V}_2\text{O}_3$  [5].

Для сублімації і випаровування композиту h-BN–25 мас. % лампова сажа використовували кварцову камеру [6]. Нагрівання поверхні композиту здійснювалось в оптичній печі високої потужності з ксеноновими джерелами випромінювання в потоці азоту. У фокусній зоні печі концентрувалось понад 2 кВт світлової енергії.

Зразки пресували у вигляді таблеток (діаметром 20 мм і завтовшки 10 мм) і розміщали на мідному екрані кварцової камери, що охолоджувався водою. Камера була розташована в центрі випромінювання трьох ксенонових ламп. Сублімацію і випаровування композиту h-BN – лампова сажа проводили при середній густині енергії світлового потоку у фокусній зоні  $E \sim 0,7 \cdot 10^4$  кВт/м<sup>2</sup>, яка відповідає температурі  $\sim 1400$  К. Тривалість експерименту – 60 хв.

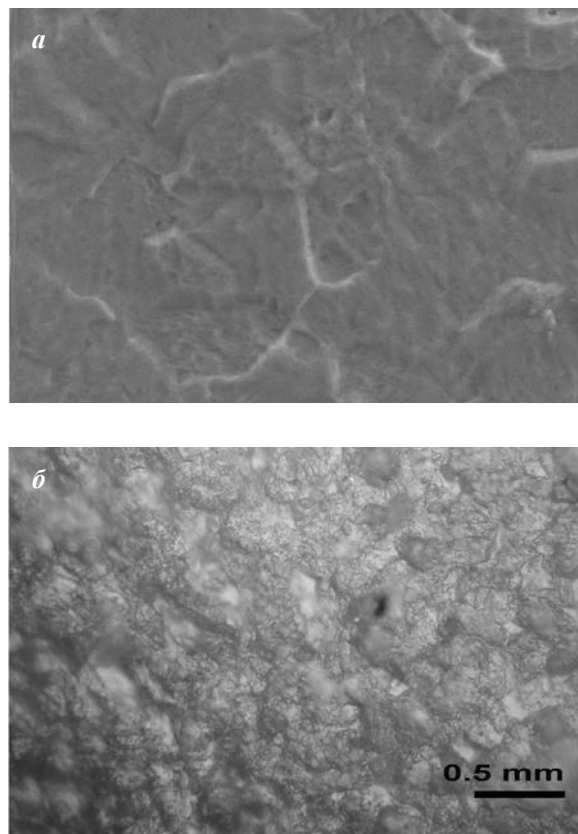
У камеру подавали очищений і висушений азот. Мідна стружка, нагріта до 500°C, очищала азот від кисню та інших забруднень. Гранули КОН поглинали пари води. Як підкладку використовували титанову фольгу. Фольга окиснюється до  $\text{TiO}_2$  при звичайних умовах і проявляє каталітичну активність у процесі електровідновлення кисню, однак її активність недостатня для використання у сенсорних системах. Тому титанову фольгу очищали від  $\text{TiO}_2$  у суміші кислот HF і  $\text{HNO}_3$  (її поверхня представлена на рис. 1 а) і поміщали в камеру для осадження композитного покриття.

Плівки, що утворились на поверхні титанової підкладки, досліджували методами сканувальної електронної мікроскопії (SEM), просвічуальної електронної мікроскопії (ТЕМ), а також рентгенофазового аналізу (РФА).

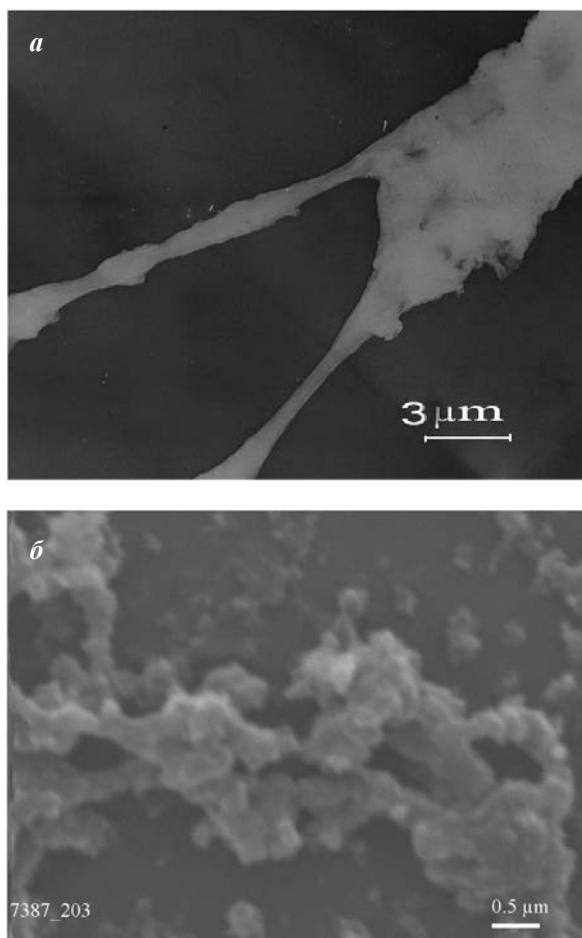
Електрокаталітичну активність одержаних електродів у процесі електровідновлення кисню вивчали у потенціодинамічному режимі з використанням електрохімічного стенду на базі ПК, що має такі характеристики: діапазон струмів –  $2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-1}$  А, швидкість розгортки потенціалу  $0,01 \div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

### Результати та обговорення

У результаті сублімації та випаровування композита h-BN–лампова сажа в оптичній печі на поверхні титанової підкладки були осаджені неоднорідні тонкі плівки (рис. 1).



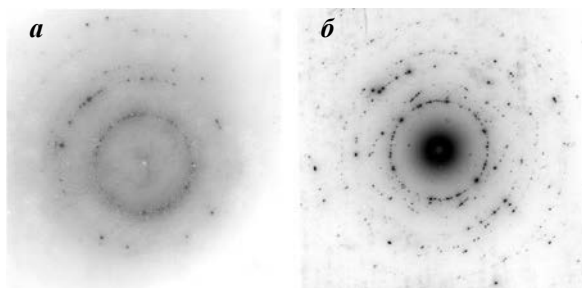
**Рис. 1.** Морфологія титанової підкладки: а – без покриття; б – з В-С-N покриттям, осадженим на поверхні титанової підкладки



**Рис. 2.** Мікрофотографії структур, утворених на поверхні підкладки: *a* – просвічувальної електронної мікроскопії; *b* – сканувальної електронної мікроскопії

За даними рентгеноструктурного аналізу плівки мали ускладнену фазову структуру [4]. Крім фази h-BN, плівки також містили фази карбиду бору і карбонітриду бору.

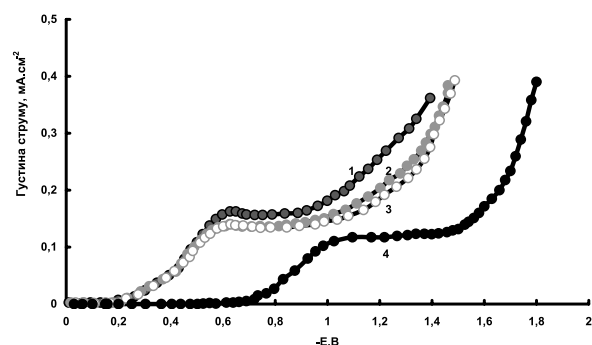
Дослідження поверхні плівки методами ТЕМ і SEM показали, що в умовах високих температурних градієнтів імовірно утворення ниткоподібних структур (рис. 2*a*) і частинок різних розмірів (рис. 2*b*). Дослідження окремих частинок показа-



**Рис. 3.** Електронні дифрактограми структур, що утворюються у В-С-N композиційних плівках в умовах високих температурних градієнтів: *a* – гексагональна  $(\text{BN})_{0,26}\text{C}_{0,74}$ ; *b* – ромбоєдрична  $\text{B}_4\text{C}$  and  $\text{B}_{10}\text{C}$

ли, що вони мали гексагональну  $(\text{BN})_{0,26}\text{C}_{0,74}$  (рис. 3*a*) та ромбоєдричну  $\text{B}_4\text{C}$  і  $\text{B}_{10}\text{C}$  структури (рис. 3*b*). Ці результати ще раз підтверджують ускладнену структуру одержаних плівок.

Результати досліджень електрокаталітичних властивостей В-С-N плівок представлені на рис. 4. На поляризаційних кривих на електродах на основі В-С-N плівок (рис. 4) спостерігали одну полярографічну хвилюю струму при потенціалах  $-0,5 \div -0,95$  В (відн. ХСЕ) з чітко вираженим граничним струмом, що відповідає струму відновлення кисню. При потенціалах  $E < -1,4$  В на електродах протікала реакція виділення водню.



**Рис. 4.** Поляризаційні криві електровідновлення кисню на: 1–3 – В-С-N електродах залежно від номера циклу (1 – 2-й цикл; 2, 3 – 3-й та 4-й цикли); 4 – на титановій підкладці, вкритій тонким шаром  $\text{TiO}_2$ . Швидкість розгортки потенціалу  $10 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$

Важливими характеристиками електродів для аналізу концентрації розчиненого кисню є потенціал відновлення кисню, або потенціал напівхвилі струму відновлення,  $E_{1/2}$ , на катодній поляризаційні характеристики, а також ширина «електрохімічного вікна»,  $\Delta E$ , (динамічна область потенціалів, при яких можна аналізувати вміст кисню у розчині). Значення  $E_{1/2}$  повинно бути мінімальним для виключення можливих побічних електрохімічних реакцій, а значення  $\Delta E$  – максимальним для досягнення високої чутливості електрода та точності вимірів. З рис. 4 випливає, що у фізіологічному розчині NaCl значення  $E_{1/2}$  на одержаних електродах дорівнює  $-0,45 \div -0,46$  В (відн. Ag/AgCl електрода порівняння), ще на 100 мВ менше, ніж на  $\text{TiO}_2$  електродах, одержаних золь-гель методом [2], та на 400 мВ менше, ніж на титановій підкладці, вкритій тонким шаром  $\text{TiO}_2$ , що утворився в результаті окиснення підкладки (рис.4, крива 4). Динамічний діапазон потенціалів відновлення  $\text{O}_2$  на В-С-N електродах становив 0,35-0,4 В. З рис. 4 видно, що при багаторазовому циклюванні потенціалу поляризаційні характеристики практично не змінюються вже після 3-го циклу (рис. 4, криві 2,3). Це свідчить про високу ста-

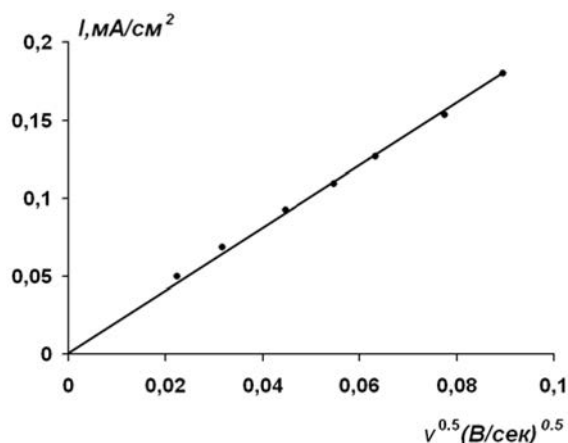


Рис. 5. Залежність густини струму  $I$  відновлення кисню на В-С-Н електродах від швидкості розгортки потенціалу  $v^{0.5}$

більність одержаних електродів і можливість використання їх для визначення концентрації розчиненого кисню.

Механізм відновлення кисню на одержаних електродах визначається змішаною кінетикою. Показано, що граничний струм відновлення кисню на В-С-Н електродах є граничним дифузій-

ним струмом. Для доказу цього було досліджено залежність максимуму граничного струму від швидкості розгортки потенціалу  $v$ . Виявилось, що ця залежність прямолінійна у координатах  $I=f(v)^{0.5}$  та проходить через початок координат (рис. 5), що підтверджує дифузійний контроль процесу відновлення кисню у цій області [1]. Залежність густини граничного струму від концентрації розчиненого кисню у розчині NaCl теж була лінійною.

Після вимірювань електрохімічного шуму встановлено, що чутливість вивчених електродів до кисню дорівнювала  $(4-6) \cdot 10^{-6}$  г/л, що приблизно відповідає чутливості Pt-електродів, які застосовуються в електрохімічних сенсорах кисню, але, в той же час, стабільність електродів на основі В-С-Н плівок вища, ніж у Pt-електродів.

Отже, електроди на основі В-С-Н плівок, отриманих в оптичній печі шляхом осадження h-BN порошку і лампової сажі на титанову підкладку, вирізняються високою електрокаталітичною активністю та стабільністю у процесі відновлення кисню і є перспективними для використання в електрохімічних сенсорах кисню.

#### Список літератури

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер ; [пер. нем. Я. М. Колотыркина ; под ред. В. М. Щеголевой]. – М. : Химия, 1967. – 856 с. 2. Колбасов Г. Я. Сенсор для измерения концентрации кислорода в малых объемах биологических жидкостей / Г. Я. Колбасов, В. С. Воробец, Л. В. Блинкова // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. – 2011. – Т. 2 (8), № 2. – С. 52–55.
3. Сенсор кисню для біологічно активних рідин / Г. Я. Колбасов, В. С. Воробець, І. Г. Колбасова, О. В. Ліночева // Сенсорна електроніка і микросистемні технології. – 2008. – № 3. – С. 59–63.
4. Электроды на основе нанодispersных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворенного кислорода / Г. Я. Колбасов, В. С. Воробец, А. М. Кордубан и др. // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 4. – С. 605–610.
5. Laser Induced Modification of Surface / L. L. Sartinska, S. Barcikowski, N. Wardenga et al. // Structures. Appl. Surface Science. – 2007. – Vol. 253, Is. 9. – P. 4295–4299.
6. Сартинская Л. Л. Формирование и рост нанотрубок и вискерсов при нагреве в оптической печи без катализаторов / Л. Л. Сартинская // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2011. – Т. 9, № 3. – С. 675–689.

V. Vorobets

## ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF ELECTRODES BASED ON B-C-N FILMS AT OXYGEN ELECTROREDUCTION

*Electrodes based on B-C-N film were produced in an optical furnace by deposition of BN powders and lamp black on titanium substrate. Films were investigated by methods of scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD) analysis. It has been shown that obtained electrodes are stable and catalytically active at oxygen electroreduction in NaCl solution and are perspective for the use as a sensitive element in electrochemical sensors of the dissolved oxygen.*

**Keywords:** B-C-N films, electrocatalytic activity, oxygen electroreduction.

Матеріал надійшов 23.01.2014