

СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК Ni И Ni-Co И ИХ МОДИФИКАЦИЯ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Формальдегид является токсичным веществом, которое содержится как в сточных водах различных производств, так и в предметах домашнего обихода. Поэтому обнаружение формальдегида и исследование механизма его электрохимического превращения являются очень важными задачами [1].

Для определения формальдегида в воде методом вольтамперометрии используются электроды из драгоценных металлов. Для замены этих электродов на более доступные рассматриваются наноструктурированные электроды на основе Ni, которые могут быть использованы для окисления и обнаружения формальдегида в щелочных средах благодаря образованию активных оксидных слоев на поверхности [2]. Материалы на основе кобальта были признаны потенциальными электрокатализаторами [3]. Предполагается, что образование сплавов Ni/Co, а также внедрение кобальта в кристаллическую структуру никеля может улучшить их электрохимическую активность.

Целью настоящей работы являлось получение нанопроволок Ni, Ni-Co и Co в магнитном поле путем восстановления NiCl_2 и/или CoCl_2 гидразин-гидратом в среде этиленгликоля, а также последующая электрохимическая модификация полученных наноструктур для вольтамперометрического обнаружения НСОН в щелочной среде.

Типичная процедура синтеза никелевых нанопроволок была следующая: 0,1 М NaOH в этиленгликоле смешивали с 65 % гидразин-гидратом после чего в данную смесь, нагретую до 100 °С, добавляли 0,1 М раствор NiCl_2 в этиленгликоле. Синтез проводили в присутствии неодимового магнита с напряженностью магнитного поля 0,5 Тл. Формирующиеся нанопроволоки Ni сразу захватывались магнитом.

Синтез никель-кобальтовых и кобальтовых нанопроволок проводился с использованием методики, описанной выше, с отличием в используемом прекурсор. Исходный раствор представлял собой смесь 0,1 М растворов NiCl_2 и CoCl_2 в объемном соотношении 1:1 в этиленгликоле в случае образца состава Ni-Co и 0,1 М раствор CoCl_2 в этиленгликоле в случае образца состава Co.

Морфологические особенности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Снимки образцов состава Ni и Ni-Co демонстрируют хорошо различимые нанопроволоки (рис. 1 а–в). Диаметр полученных Ni-цепочек лежит в пределах 0,15–0,25 мкм, а длина превышает 20–50 мкм. Средний диаметр частиц в цепочках Ni-Co составляет 0,78 мкм, а длина — 34 мкм. Диаметр в этом случае примерно в 4 раза больше, чем у Ni-нанопроволок. Как видно на снимках, частицы Co (рис. 1 г) не формируются в виде цепочечных структур в данных условиях. Средний диаметр Co-частиц составляет 1,1 мкм. Отмечается развитая поверхность частиц кобальта.

С использованием рентгенофазового анализа (рис. 2) установлено, что образцы Ni и Ni-Co содержат фазу металлического α -Ni с характерной для него кубической гранецентрированной решеткой (пики при $52,1^\circ$; $60,9^\circ$; $91,8^\circ$ относятся к плоскостям (111), (200), (220), соответственно).

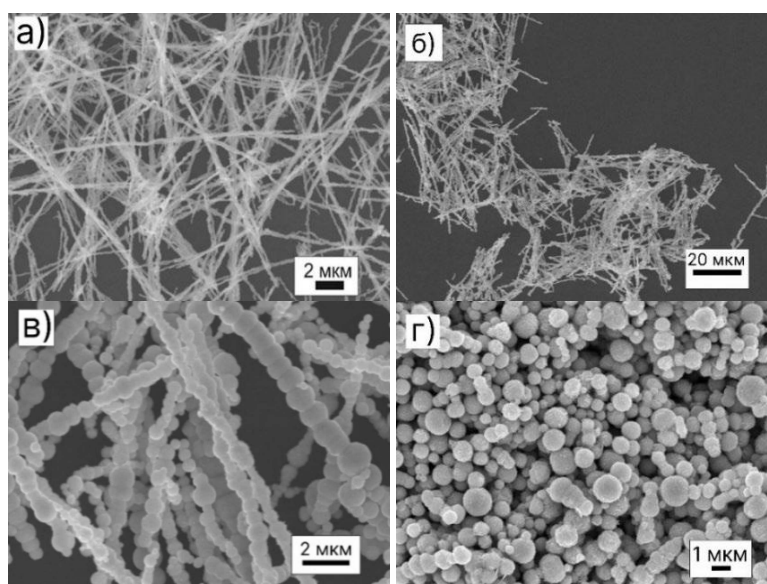


Рис 1. СЭМ-снимки полученных образцов: нанопроволоки Ni (а), Ni-Co (б, в), частицы Co (г).

Включение кобальта приводит к смещению пиков на рентгенограмме относительно пиков Ni на $0,3^\circ$ и к уширению наблюдаемых рефлексов, что может быть связано с увеличением дефектности кристаллической решетки. В случае частиц кобальта на фоне основных рефлексов в интервале углов 2θ от 45° до 65° наблюдается появление размытого гало (рис. 2), что свидетельствует о формировании двухфазной системы, состоящей из кристаллической фазы на основе ГЦК решетки никеля и аморфной фазы.

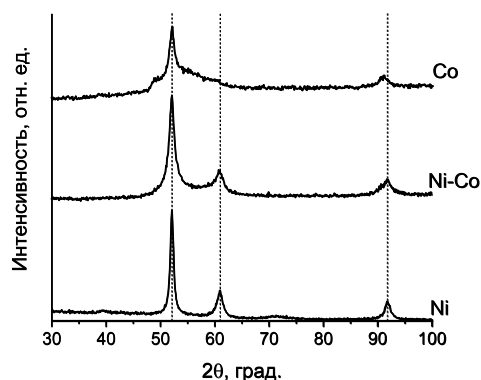


Рис 2. Рентгенограммы образцов Ni, Ni-Co и Co.

Вольтамперограммы и хроноамперограммы получали в трехэлектродной электрохимической ячейке с Ag/AgCl-электродом сравнения и платиновой пластиной, используемой в качестве вспомогательного электрода. Рабочий электрод готовили следующим образом. Суспензии полученных образцов (концентрация 10 мг/мл) наносили на поверхность стеклогуглеродного электрода (СУЭ) и сушили, после чего прикапывали 0,5 мкл раствора Nafion DE 1020 в изопропанолe для фиксации порошка на поверхности электрода.

Электрохимическую модификацию полученных образцов проводили в 0,1 М растворе NaOH методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Электрохимическое детектирование формальдегида осуществляли в потенциостатическом режиме в щелочных растворах формальдегида. Предел обнаружения формальдегида рассчитывали, как отношение трехкратного стандартного отклонения фонового тока к коэффициенту чувствительности. Для этого записывали хроноамперограммы в фоновом электролите (0,1 М NaOH) с различной концентрацией формальдегида при потенциале анодного пика образца.

На рисунке 3 а представлены результаты ЦВА электродов на основе нанопроволок Ni и Ni-Co в 0,1 М NaOH при скорости развертки 100 мВ/с. Анодный пик нанопроволок Ni при 0,55 В можно отнести к окислению Ni нанопроволок с образованием активного слоя $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$. $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ является стабильной фазой и не может быть удален электрохимически с поверхности никеля. Анодный пик нанопроволок Ni-Co, соответствующий формированию активных оксидных слоев, был зарегистрирован при менее положительном значении потенциала: 0,5 В.

Верхний предел обнаружения формальдегида на Ni-нанопроволоках составляет примерно 45 мМ, нижний предел

обнаружения — 26,6 мкМ, в то время как на нанопроволоках Ni-Co верхний предел обнаружения составляет 20 мМ, нижний предел обнаружения — 2,32 мкМ (рис. 3 б). Появление электрокаталитической активности электродов на основе нанопроволок Ni и Ni-Co может быть связано с образованием редокс-активных слоев $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ [2, 3]. Индивидуальные частицы Co не проявили активности в отношении формальдегида.

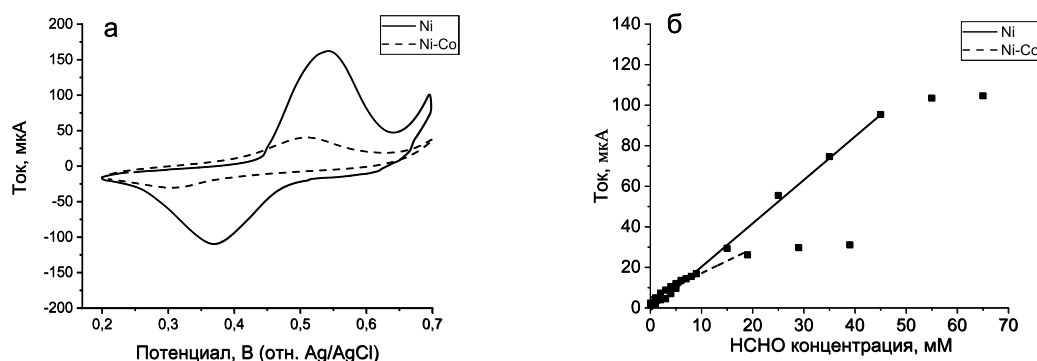


Рис 3. Циклические вольтамперограммы нанопроволок Ni и Ni-Co (а), стационарные токи нанопроволок Ni и Ni-Co при различных концентрациях НСНО (б).

Таким образом, электрохимическое окисление НСНО на модифицированном электроде на основе нанопроволок Ni и Ni-Co осуществляется посредством гетерогенного окислительно-восстановительного катализа.

Работа выполнена в рамках НИР 2.1.04.02 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Silva A. M. T. et al. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry / A.M.T. Silva, I.M. Castelo-Branco, R.M. Quinta-Ferreira, J. Levec // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – Т. 58, 3-6. – С. 963-970.
2. Trafela Š. et al. Formation of a $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ active redox couple on nickel nanowires for formaldehyde detection in alkaline media / Š. Trafela, J. Zavašnik, S. Šturm, K.Ž. Rožman // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Т. 309. – С. 346-353.
3. Jasper I. et al. Electrocatalytic and photoelectrocatalytic sensors based on organic, inorganic, and hybrid materials: a review / I. Jasper, T.L. Valério, V. Klobukoski, C.M. Pesqueira, J. Massaneiro, L.P. Camargo, L. H. Dall'Antonia, M. Vidotti // *Chemosensors*. – 2023. – Т. 11, 5. – С. 261.