



(51) МПК
G01N 27/30 (2006.01)
C25D 3/02 (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 27/30 (2019.05); *C25D 3/02* (2019.05); *C25D 7/00* (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018126881, 20.07.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 20.07.2018

Дата регистрации:
 17.06.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.07.2018

(45) Опубликовано: 17.06.2019 Бюл. № 17

Адрес для переписки:
 690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия
 Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН,
 Ляховской О.Л.

(72) Автор(ы):

Васильева Марина Сергеевна (RU),
 Руднев Владимир Сергеевич (RU),
 Забудская Наталья Евгеньевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт химии
 Дальневосточного отделения Российской
 академии наук (ИХ ДВО РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2487198 C1, 10.07.2013. CN
 201247218 Y, 27.05.2009. GB 2373053 A,
 11.09.2002.

(54) **Металлооксидный электрод для потенциометрических измерений и способ его изготовления**

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлооксидному электроду для потенциометрических измерений, содержащему титановую основу с покрытием из оксидов титана, сформированным методом плазменно-электролитического оксидирования. Электрод характеризуется тем, что внешний слой покрытия толщиной 1 мкм дополнительно

содержит до 1 ат.% сурьмы в виде оксидов Sb_2O_3 и Sb_2O_5 . Также изобретение относится к способу изготовления электрода. Технический результат - увеличение рН чувствительности электрода при одновременном повышении технологичности и упрощении способа его получения. 2 н.п. ф-лы, 7 ил., 3 табл., 4 пр.

RU 2 691 661 C1

RU 2 691 661 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G01N 27/30 (2006.01)
C25D 3/02 (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01N 27/30 (2019.05); C25D 3/02 (2019.05); C25D 7/00 (2019.05)

(21)(22) Application: **2018126881, 20.07.2018**

(24) Effective date for property rights:
20.07.2018

Registration date:
17.06.2019

Priority:

(22) Date of filing: **20.07.2018**

(45) Date of publication: **17.06.2019** Bull. № 17

Mail address:

**690022, g. Vladivostok, pr-t 100-letiya
Vladivostoka, 159, Institut khimii DVO RAN,
Lyakhovskoj O.L.**

(72) Inventor(s):

**Vasileva Marina Sergeevna (RU),
Rudnev Vladimir Sergeevich (RU),
Zabudskaya Natalya Evgenevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut khimii
Dalnevostochnogo otdeleniya Rossijskoj
akademii nauk (IKH DVO RAN) (RU)**

(54) **METAL OXIDE ELECTRODE FOR POTENTIOMETRIC MEASUREMENTS AND METHOD OF ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: measuring equipment.

SUBSTANCE: invention relates to a metal oxide electrode for potentiometric measurements, comprising a titanium base coated with titanium oxides formed by plasma-electrolytic oxidation. Electrode is characterized by that outer layer of coating with thickness of 1 μm additionally contains up to 1 at% of stibium in form of

oxides of Sb₂O₃ and Sb₂O₅. Invention also relates to a method of making an electrode.

EFFECT: high pH sensitivity of the electrode while increasing manufacturability and simplifying the method for production thereof.

2 cl, 7 dwg, 3 tbl, 4 ex

RU 2 691 661 C1

RU 2 691 661 C1

Изобретение относится к техническим средствам электрохимических производств, а именно, к электродам для электрохимических процессов и технологии их получения, и может найти применение при изготовлении электродов, необходимых при проведении различных промышленных процессов, в медицине и сельском хозяйстве, а также в научно-исследовательской работе для мониторинга рН природных и техногенных вод, для определения содержания в растворах сильных и слабых кислот и оснований.

В частности, от значения рН зависят скорость и механизм многих химических реакций, протекающих в водной среде, а наиболее точным, быстрым и распространенным методом его определения в настоящее время является потенциометрический метод.

Известен стеклянный электрод для потенциометрических измерений (а.с. СССР №759943, опубл. 1980.08.30), содержащий стеклянный изолирующий корпус, индикаторную мембрану из ионопроводящего стекла, металлический токоотвод и переходный материал между стеклом мембраны и токоотводом, при этом в качестве переходного материала использовано стекло преимущественно с электронным характером проводимости, содержащее в своем составе тот же оксид щелочного металла, что и оксид ион-чувствительной мембраны, причем токоотвод непосредственно контактирует со стеклом, обладающим электронной проводимостью, либо приведен с ним в контакт с помощью другого материала с электронной проводимостью.

Стеклянный электрод обладает высокой селективностью и чувствительностью, однако он является хрупким, не способным к деформации без разрушения, требует особых условий хранения и специальной подготовки перед измерениями. Его устройство не предполагает возможности миниатюризации и выполнения в плоской форме, что затрудняет его использование при анализе малых объемов жидкости или вязких и твердых веществ, необходимого в медицине, пищевой промышленности, при анализе биохимических и биологических процессов.

Альтернативой стеклянным электродам в качестве рН-сенсоров являются различные металлические и металлооксидные электроды, в том числе сурьмяные, висмутовые, из нержавеющей стали, а также смешанные системы типа $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2/(\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3)$, $\text{Ti/PbO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{Ti/TiO}_2/\text{SnO}_2(\text{Sb})$ и целый ряд других.

Известен металлооксидный электрод (RU 2487198, опубл. 2013.07.10), представляющий собой основу из титана или его сплава с покрытием из оксидов титана, на которое нанесены наночастицы платины в количестве, не превышающем 0.01 г/м^2 . Способ его получения включает формирование на основе из титана или его сплава покрытия из оксидов титана методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) с последующим нанесением на сформированную пористую поверхность наночастиц платины и их агломератов посредством пропитки упомянутой поверхности платинохлористоводородной кислотой с ее последующим термическим разложением.

Известный электрод не обеспечивает достаточно высоких показателей по аналитическим характеристикам, в том числе по величине аналитического сигнала при кислотном-основном титровании и крутизне электродной функции зависимости $E\text{-pH}$.

Задачей изобретения является создание электрода металлооксидного типа сложного оксидного состава с высокой рН чувствительностью, получаемого простым и технологичным способом.

Технический результат изобретения заключается в увеличении рН чувствительности получаемого электрода, повышении технологичности и упрощении способа его получения.

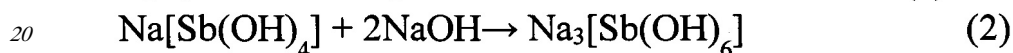
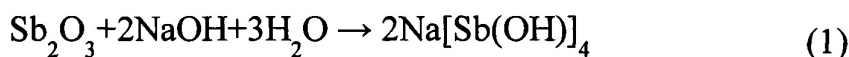
Указанный технический результат достигают металлооксидным электродом для

потенциометрических измерений, содержащим титановую основу с покрытием из оксидов титана, сформированным методом плазменно-электролитического оксидирования, который, в отличие от известного, во внешнем слое покрытия дополнительно содержит до 1 ат. % сурьмы в виде оксидов Sb_2O_3 и Sb_2O_5 .

5 Указанный технический результат достигают также способом изготовления металлооксидного электрода для потенциометрических измерений методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) титана в гальваностатическом режиме, в котором, в отличие от известного, ПЭО осуществляют при эффективной плотности
10 тока $i=0.10-0.20$ А/см² в течение 10-20 минут из электролита, содержащего $Sb_2O_3 \cdot 3H_2O$ и NaOH при следующем содержании компонентов, М:

$Sb_2O_3 \cdot 3H_2O$	0.01-0.05
NaOH	0.05-0.10.

15 В результате протекающей в водных растворах реакции между оксидом сурьмы (III) и гидроксидом натрия образуются гидрооксокомплексы сурьмы $Na[Sb(OH)_4]$ и $Na_3[Sb(OH)_6]$ согласно уравнениям реакций:



Отрицательно заряженные Sb-содержащие ионные частицы, попадая в прианодное пространство, под действием электрических разрядов в ходе ПЭО встраиваются в растущий на анодно поляризованном титане оксидный слой TiO_2 .

25 Таким образом, предлагаемый способ обеспечивает получение модифицированного оксидами сурьмы металлооксидного электрода в одну стадию, в то время как известный электрод получают в три последовательные стадии: 1) плазменно-электролитическое оксидирование титана, 2) пропитка в растворе платинохлористоводородной кислоты и 3) отжиг, которые требуют затрат времени, энергозатрат и применения своего
30 оборудования для каждой стадии.

Сформированное покрытие имеет двухслойное строение. В каналах, присутствующих во внешнем слое покрытия из оксида титана, видны участки нижележащего пронизанного порами покрытия. Наличие в электролите оксида сурьмы обеспечивает более плотное заполнение внешнего слоя, образованного четко выраженными
35 гранулами, при этом площадь каналов уменьшается, количество их увеличивается (на фиг. 1 показаны СЭМ изображения поверхности электродов: а - Ti/TiO_2 ; б - Ti/TiO_2 , SbO_x).

Рентгенограммы сформированных покрытий свидетельствуют о том, что наличие в электролите анионных гидрооксокомплексов сурьмы и встраивание сурьмы в состав
40 растущего слоя TiO_2 приводят к стабилизации его анатазной модификации (фиг. 2: а - Ti/TiO_2 ; б - Ti/TiO_2 , SbO_x). Определение элементного состава поверхности оксидных покрытий с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показывает, что в составе внешних слоев (толщиной около 3 нм) содержание сурьмы составляет от 3 до 4 ат. % при среднем значении ее содержания в покрытии примерно
45 1 ат. %. Анализ РФЭ спектров (фиг. 3) свидетельствует о том, что сурьма во внешних слоях образцов находится в окисленном состоянии, в виде Sb_2O_3 и Sb_2O_5 . Кроме того, РФЭС анализ позволяет установить наличие во внешнем слое покрытия кислорода, который присутствует в составе диоксида титана и в виде кислорода гидроксильного/

карбонильного ряда, а также значительное количество углерода, основная часть (4/5) которого - алифатические формы (C-C, C-H), около 1/5 - окисленные.

После стравливания поверхностного слоя толщиной 3-5 нм у обнажившегося слоя, в сравнении с исходным, наблюдается увеличение доли окисленных форм титана, уменьшение количества сурьмы, которая при этом находится в двух различных состояниях: окисленном и «металлическом», а также существенно меньшее количество углерода.

Потенциометрическое исследование поведения предлагаемого электрода в сравнении с известным проводили в интервале pH 2÷10.

Электродные функции $E=f(\text{pH})$ электродов на основе титана со смешанным оксидным покрытием, описываются уравнением $E=a-b\text{pH}$ и являются линейными во всем исследуемом диапазоне pH (фиг. 4).

В таблице 1 приведены параметры уравнения $E=a-b\text{pH}$ и значения скачков потенциала $\Delta E/\Delta V$ (мВ/мл) при потенциометрическом кислотно-основном титровании 0.1М раствора HCl 0.1М раствором NaOH ($n=5$; $P=0.95$).

Таблица 1

Электрод	a , мВ	b , мВ/pH	R^2	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$, мВ/мл
стеклянный электрод	394	57	0.99	1856
предлагаемый электрод	433	53	0.99	1785
известный электрод	157	32	0.99	493

Значение коэффициента b в уравнении $E=a-b(\text{pH})$ для электродов, полученных предлагаемым способом, в большей степени приближается к Нернстовскому: 53 мВ/pH (в сравнении с 32 для известного и 45 мВ/pH для электрода Ti/TiO₂).

Таким образом, наличие сурьмы в заявленном количестве в составе покрытия из TiO₂ приводит к увеличению pH чувствительности формируемых электродов, что объясняется тем, что электродная реакция протекает не только с участием оксида титана, но и оксида сурьмы. Кроме того, увеличение pH чувствительности может происходить в связи с преобладанием в модифицированном оксидом сурьмы покрытии анатазной модификации титана, а также за счет более развитой поверхности тонкого наружного слоя.

Величина коэффициента a в уравнении $E=a-b(\text{pH})$, которая в основном зависит от состояния поверхности электрода и природы оксидов, в результате введения сурьмы в состав оксидных слоев увеличивается, что свидетельствует о повышении термодинамической устойчивости формируемых электродов.

Примеры конкретного осуществления изобретения

Электроды изготавливали из листового титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером 2.0×2.0 см. Для снятия поверхностного слоя металла и стандартизации поверхности образцы химически полировали в смеси концентрированных кислот HF: HNO₃=1:3 при 60-80°C в течение 2-3 с.

Оксидные покрытия на титане формировали методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в гальваностатическом режиме при эффективной плотности тока $i=0.05-0.20\text{A}/\text{cm}^2$ в течение 10-20 минут. Источник тока - тиристорный преобразователь

типа ТЕР4-100/46ОН с импульсной однополярной формой тока. В качестве катода использовали трубчатый змеевик из нержавеющей стали марки X18H9T, охлаждаемый водопроводной водой. Оксидированные образцы промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

5 При изучении рН чувствительности электродов использовали буферные растворы с известными значениями рН. Поведение электродов в потенциометрическом кислотно-основном титровании изучали на примере титрования 0.1М раствора HCl с использованием 0.1М раствора NaOH. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1-М-1.

10 Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α -излучении по стандартной методике.

Данные по морфологии, элементному составу поверхности получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-5500 (Япония) с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Глубина анализируемого слоя составляла ~1 мкм.

15 Для определения элементного состава поверхности оксидных покрытий использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Измерение спектров осуществляли на сверхвысоковакуумной установке фирмы Specs (Германия) с 150-мм электростатическим полусферическим анализатором. Глубина анализируемого
20 поверхностного слоя составляла около 3 нм. Для удаления верхнего слоя применяли ионное травление.

Пример 1

С помощью электрода, сформированного в электролите, содержащем 0.01М
25 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0.05М NaOH, при эффективной плотности тока 0.10 A/cm^2 в течение 20 мин, осуществляли кислотно-основное титрование 0,1 М раствора HCl с применением 0.1М раствора NaOH. Интегральные кривые вышеупомянутого титрования приведены на фиг. 5 с электродами: 1 - Ti/TiO₂,SbO_x; 2 - прототип.

30 Приведенные на графике кривые характеризуются ярко выраженными скачками потенциала в точке эквивалентности.

Пример 2

Титрование осуществляли с помощью электрода, сформированного в электролите, содержащем 0,01М $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,05М NaOH, при эффективной плотности тока 0.20
35 A/cm^2 в течение 10 мин.

На фиг. 6 представлены дифференциальные кривые кислотно-основного титрования 0.1 М раствора HCl 0.1 М раствором NaOH с электродами: 1 - Ti/TiO₂,SbO_x; 2 - прототип.

Пример 3

40 Электрод, содержащий только TiO₂, электроды, изготовленные по примеру 1 [I], по примеру 2 [II], и электрод по прототипу использовали для количественного определения сильной соляной кислоты. Сравнительные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты потенциометрического титрования 0.1 М раствора HCl

Электрод	Введено m (HCl), мг	Найдено m (HCl), мг	$\frac{\Delta m}{m}$, %
Ti/TiO ₂	18.23	19.32±0.18	5.9
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [I]		17.94±0.33	1.6
Ti/TiO ₂ ,SbO _x [II]		18.56±0.18	2.0
прототип		19.22±0.48	5.5

Относительная ошибка $\frac{\Delta m}{m}$ определения сильной кислоты с использованием оксидного (Ti/TiO₂) электрода достигает 5.9%, известного - 5.5%, тогда как использование предлагаемого электрода позволяет повысить точность анализа и снизить ошибку до значения ~2%.

Пример 4

Электрод, изготовленный по примеру 2, использовали в качестве индикаторного для потенциометрического титрования водных растворов 0.025 М, 0.05 М и 0.075 М слабой уксусной кислоты.

Дифференциальные кривые титрования, приведенные на фиг. 7, имеют типичный для потенциометрического титрования вид с максимумом в точке эквивалентности.

Значения массы титруемой уксусной кислоты, определенные по результатам титрования, приведены в таблице 3.

Относительная погрешность при определении содержания слабой кислоты предлагаемым электродом также не превышает 2%, что дает возможность успешно применять его и для титрования слабых кислот.

Таблица 3

Результаты потенциометрического титрования уксусной кислоты различной концентрации

C (CH ₃ COOH), М	Введено m(CH ₃ COOH), мг	Найдено m(CH ₃ COOH), мг	$\frac{\Delta m}{m}$, %
0.025	7.51	7.56±0.01	0.7
0.05	15.01	14.94±0.77	0.5
0.075	22.52	22.14±01	1.7

(57) Формула изобретения

1. Металлооксидный электрод для потенциометрических измерений, содержащий

титановую основу с покрытием из оксидов титана, сформированным методом плазменно-электролитического оксидирования, отличающийся тем, что внешний слой покрытия толщиной 1 мкм дополнительно содержит до 1 ат.% сурьмы в виде оксидов Sb_2O_3 и Sb_2O_5 .

5 2. Способ изготовления металлооксидного электрода для потенциометрических измерений по п. 1 методом плазменно-электролитического оксидирования титановой основы в гальваностатическом режиме, отличающийся тем, что ПЭО осуществляют при эффективной плотности тока $i=0,10-0,20 \text{ A/cm}^2$ в течение 10-20 минут из электролита, содержащего $Sb_2O_3 \cdot 3H_2O$ и NaOH при следующем содержании компонентов, М:

$Sb_2O_3 \cdot 3H_2O$	0,01-0,05
NaOH	0,05-0,10

15

20

25

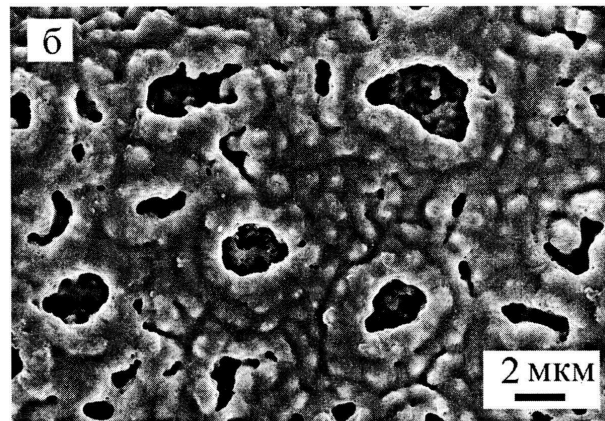
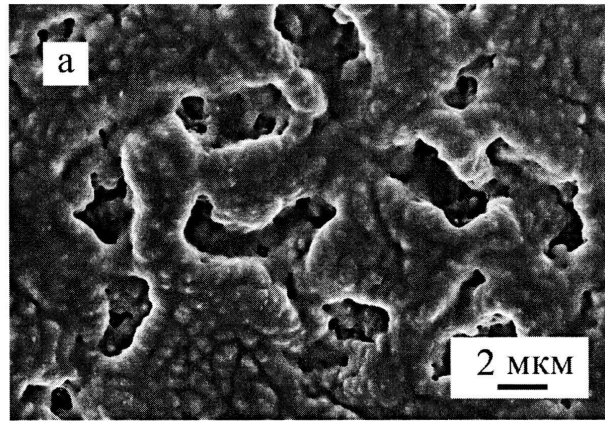
30

35

40

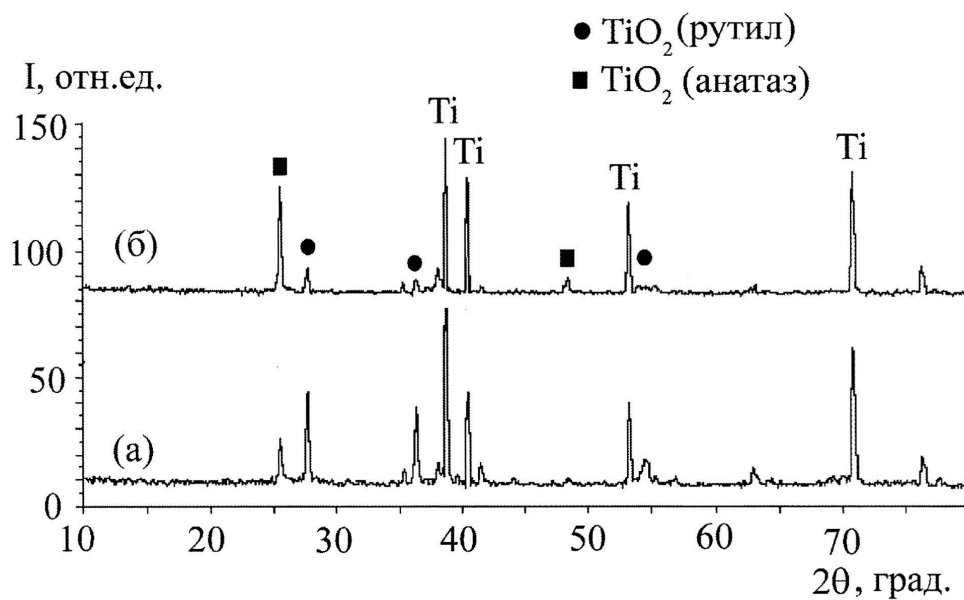
45

Металлооксидный электрод
для потенциометрических
измерений и способ его
изготовления

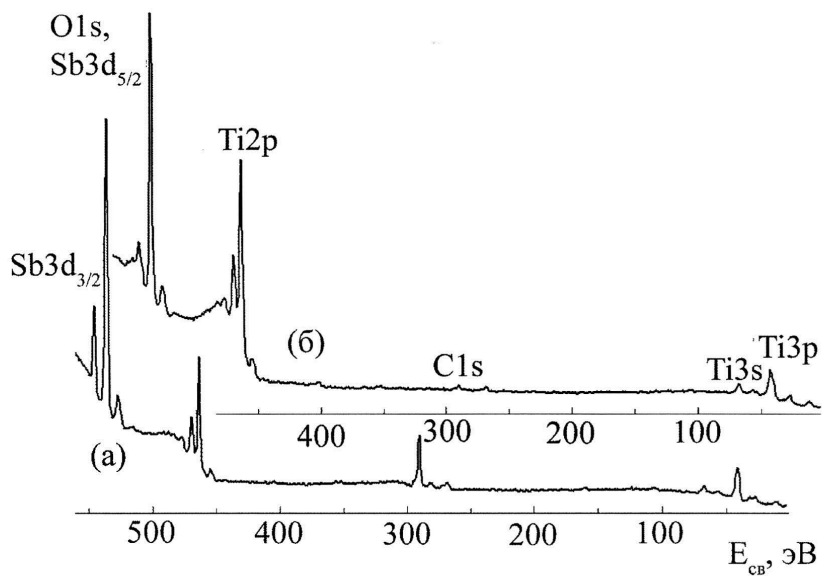


Фиг. 1

Металлооксидный электрод
для потенциометрических
измерений и способ его
изготовления

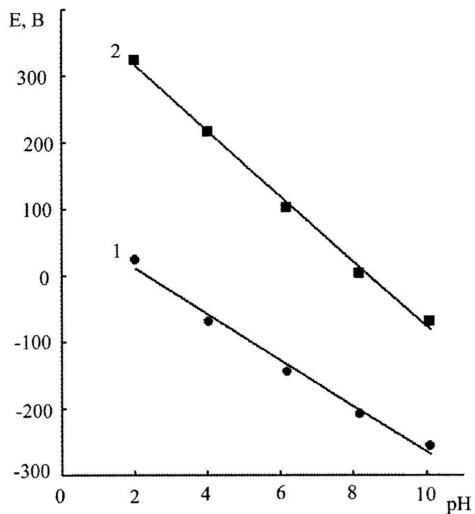


Фиг. 2

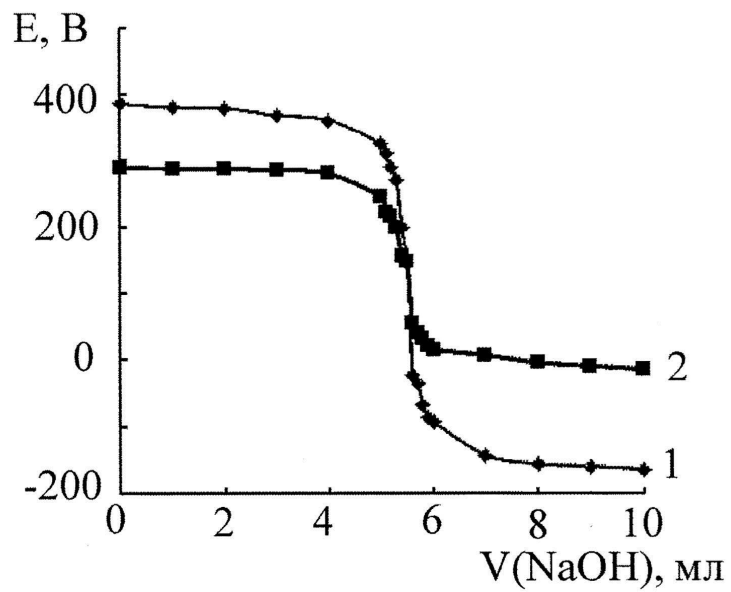


Фиг. 3

Металлооксидный электрод
для потенциометрических
измерений и способ его
изготовления

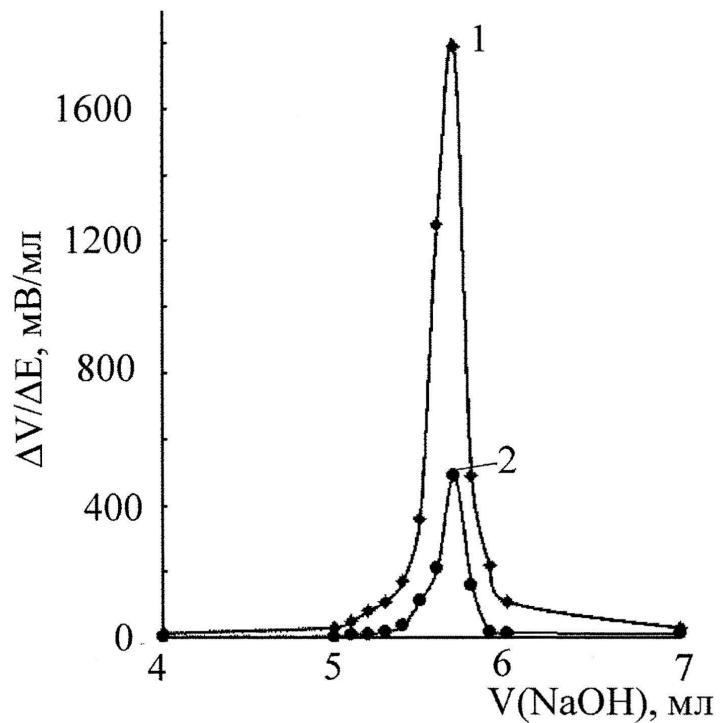


Фиг. 4

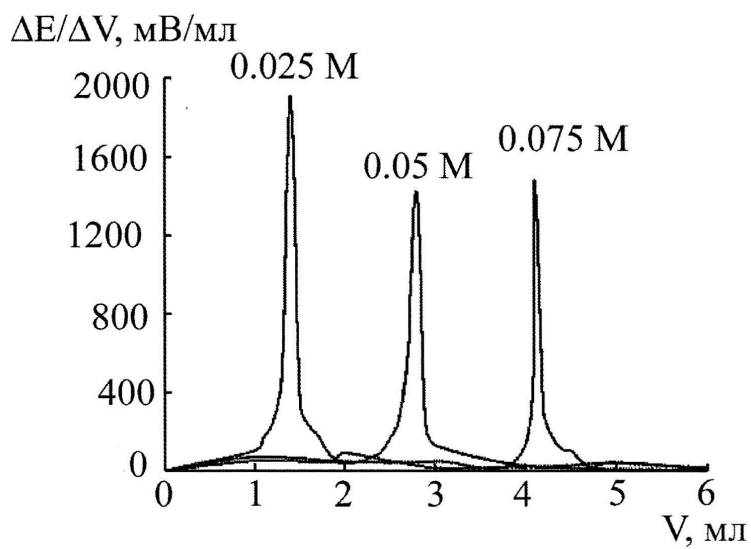


Фиг. 5

Металлооксидный электрод
для потенциометрических
измерений и способ его
изготовления



Фиг. 6



Фиг. 7