

О.В. ЛИНЮЧЕВА, канд. тех. наук,

И.Г. КОЛБАСОВА, аспирант, НТУУ “КПИ”, г. Киев,

В.С. ВОРОБЕЦ, канд. хим. наук, Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ZnO

Були досліджені електрокаталітичні властивості електродів на основі нанодисперсного оксиду цинка, отриманих електрохімічним методом, в процесі електровідновлення розчиненого кисню. Середній розмір наночастинок ZnO визначався за допомогою фотоелектрохімічних досліджень і склав $d=4-5$ нм. Показано, що сумісне електрохімічне осадження наночастинок ZnO і барвника еозина Н приводить к зменшенню перенапруги виділення кисню. Також електроди на основі нанодисперсного ZnO мають стабільні характеристики в процесі електровідновлення кисню в фізіологічному і ізотонічному розчині NaCl.

Electrocatalytic properties of electrodes based on nanodispersed zinc oxide obtained by an electrochemical method, at dissolved oxygen electroreduction are investigated. The mean size of ZnO nanoparticles in a film determined from photoelectrochemical investigation was $d=4-5$ nm. It is shown, that co-deposition of ZnO nanoparticles and eosine H results in decrease of O_2 reduction potential. It is established, that electrodes based on nanodispersed ZnO have stable characteristics during O_2 electroreduction in physiological and isotonic NaCl solution.

Оксиды металлов известны как катализаторы многих химических процессов. Их каталитическая активность может существенно увеличиваться при использовании наночастиц этих материалов [1 – 3]. В настоящей работе исследованы электрокаталитические свойства тонкопленочных электродов на основе наночастиц оксида цинка в процессе электровосстановления кислорода, лежащего в основе работы электрохимического сенсора растворенного кислорода.

Экспериментальная часть. Пленки ZnO осаждали на титановую подложку электрохимическим методом в потенциостатическом режиме из электролита, содержащего: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – 0.06 моль/л; KNO_3 – 0.3 моль/л; ПАВ (натрий лаурил сульфат) – 0.01 %; $E_i = -1.0$ В (отн. х.с.э.); $t = 70$ °С; $\tau = 20$ мин. Нами проводилось также совместное электрохимическое осаждение пленок оксида цинка с красителем эозином Н. Толщина полученных пленок составляла 0,5 – 1,5 мкм. Средний размер полупроводниковых наноча-

стиц ZnO d в пленках находили, исходя из значения ширины запрещенной зоны полупроводниковой пленки [1 – 4], определяемой из измерений спектров фотоэлектрохимического тока [5].

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.

Результаты и их обсуждение. На поляризационных кривых восстановления кислорода на электродах на основе ZnO (рисунок, кривая 1) наблюдали одну полярографическую волну тока при потенциалах - 0,45 ÷ - 0,9 В (отн. хсэ). При потенциалах $E < - 1$ В на пленках ZnO протекала реакция выделения водорода. Нами получено, что изученные электроды обладают хорошей стабильностью при многократном циклировании потенциала, о чем свидетельствует постоянство их вольтамперных характеристик после 3-го цикла (рисунок, кривая 2).

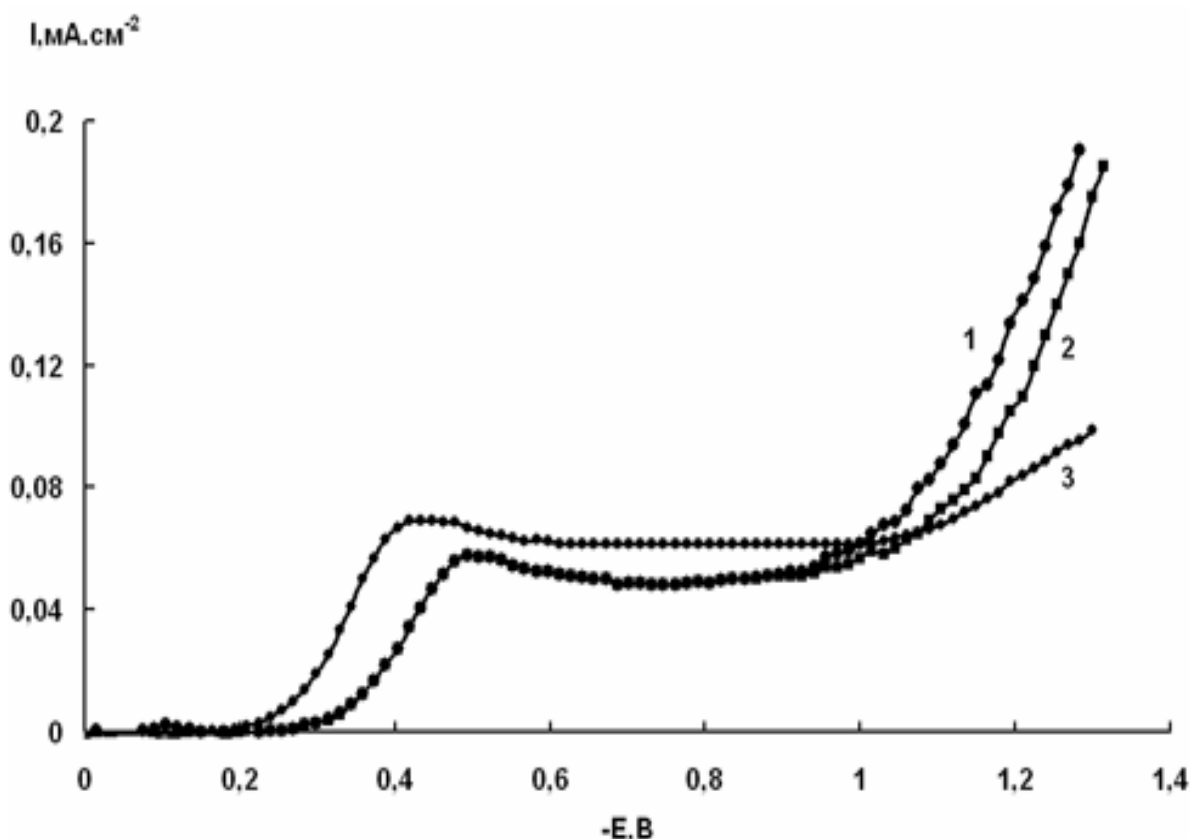


Рисунок – Вольтамперные кривые электровосстановления кислорода в физиологическом растворе NaCl на электроде на основе наночастиц ZnO:

1 – первый цикл, 2 – 3 ÷ 10-ый циклы, и на электродах, модифицированных эозином Н-3.

Для определения среднего размера полупроводниковых наночастиц ZnO d в полученных пленках исследовалась спектральная зависимость квантового выхода фотоэлектрохимического тока η [5]. Из этой зависимости была определена ширина запрещенной зоны E_g для наночастиц ZnO, а из её значений – средний диаметр d (таблица).

Таблица

Значения E_g , d и $E_{1/2}$ для пленок на основе наночастиц ZnO

| Образец | E_g , эВ | d , нм | Перенапряжение выделения кислорода, В | $E_{1/2}$, В |
|---------------|------------|----------|---------------------------------------|---------------|
| ZnO | 3,67 | 4 | - 0.16 | - 0,39 |
| ZnO + эозин Н | 3,55 | 5 | - 0.10 | - 0,32 |

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 . Полученные нами значения $E_{1/2}$ для пленок на основе наночастиц ZnO (таблица) на ~ 300 мВ меньше, чем, например, для пленок на основе наночастиц оксидов Ti и W [6], что является важной особенностью пленок ZnO при их использовании в электрохимическом сенсоре кислорода. Модифицирование нанодисперсных пленок оксида цинка красителем эозином Н путем совместного электрохимического осаждения повышало электрокаталитическую активность пленок ZnO в процессе электровосстановления кислорода, проявляющуюся в смещении потенциала полувольты тока восстановления O_2 $E_{1/2}$ в анодную сторону на ~ 70 мВ (рисунок, кривая 2; таблица). Кроме того, для таких электродов происходило смещение в катодную сторону потенциала выделения водорода, что приводило к расширению области потенциалов, при которых можно анализировать содержание кислорода в растворе.

Механизм восстановления кислорода на исследуемых электродах определяется смешанной кинетикой. Нами показано, что предельный ток восстановления кислорода для полученных пленок является предельным диффузионным током, при этом его зависимость от концентрации растворенного кислорода в растворе NaCl была линейной.

Из измерений электрохимического шума установлено, что чувствительность изученных электродов к кислороду составляла $(2 - 3) \cdot 10^{-6}$ г/л, что срав-