

*І.Г. КОЛБАСОВА*, НТУУ „КПІ”, м. Київ,

*В.С. ВОРОБЕЦЬ*, канд. хім. наук, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ,

*О.В. ЛІНЮЧЕВА*, канд. техн. наук, НТУУ „КПІ”, м. Київ

## **ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК ZnO**

Хімічним та електрохімічними методами одержані плівкові електроди на основі наночастинок ZnO. Вивчено електрокаталітичну активність одержаних електродів в реакції електровідновлення кисню. Встановлено залежність потенціалу відновлення O<sub>2</sub> від матеріалу основи, методу одержання та методу обробки поверхні. Показано, що відпал плівок на повітрі при t = 600 °C призводить до зсуву границі їх фото чутливості в довгохвильовій частині спектру.

Film electrodes based on ZnO nanoparticles are received by chemical and electrochemical methods. Electrocatalytic activity of the received electrodes in reaction of oxygen electroreduction is studied. Dependence of reduction potential of O<sub>2</sub> on a substrate material, preparation method and surface treatment method is determined. It is shown, that annealing of films on air at t = 600 °C results in to shift of their photosensitivity edge in a long-wavelength part of spectrum.

**Вступ.** Оксиди металів, зокрема оксид цинку, відомі як каталізатори багатьох хімічних процесів. Їх каталітична активність може суттєво збільшуватись при використанні наночастинок цих матеріалів [1, 2]. В даній роботі представлені результати вивчення фотоелектрохімічних та електрокаталітичних властивостей плівкових електродів на основі наночастинок оксиду цинку.

**Експериментальна частина.** Плівки ZnO наносили хімічним та електрохімічним методами на титанову підкладку та на підкладку Ti-TiO<sub>2</sub>. Хімічний метод одержання наночастинок ZnO включав їх осадження із колоїду ZnO в етанолі, який синтезували при взаємодії Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> і NaOH при 0 °C. Наночастинки ZnO осаджувались на підкладку під час визрівання колоїдного розчину, висушувались та відпалювались на повітрі при 600 °C протягом 15 – 20 хв. Електрохімічний метод включав осадження плівок ZnO на титанову підкладку в потенціостатичному режимі з електроліту, що містив Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та KNO<sub>3</sub> (E<sub>i</sub> = – 1.0 В (відн. х.с.е.); t – 70 °C; τ – 20 хв.). Було прове-

дено також легування оксиду цинку домішками з розчинів, що містили  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{2+}$ .

Електрокаталітичну активність досліджуваних електродів у процесі відновлення кисню вивчали з використанням спеціально розробленого електрохімічного стенда на базі ПК, що мав наступні характеристики: вимірювані струми –  $2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-1}$  А, швидкість розгортки потенціалу  $0,01 \div 50$  мВ·с<sup>-1</sup>, діапазон зміни потенціалу робочого електроду  $-4 \div +4$  В. Виміри проводили в 0,9 % розчині NaCl. Потенціал електродів вимірювали відносно хлорсрібного електроду порівняння. Фотоелектрохімічні дослідження проводили в кварцовій електрохімічній комірці при освітленні зразків ксеноновою лампою ДКСШ-500, світло якої модулювалось з частотою 20 Гц, та проходило через монохроматор МДР-2. Ширину забороненої зони електродів визначали із спектральних залежностей фотоелектрохімічного струму в інтервалі довжин хвиль 250 – 600 нм [3]. Потенціал плоских зон електродів  $E_{\text{пз}}$  визначали із залежності фотоструму від потенціалу. Значення величини  $E_{\text{пз}}$  необхідно для оцінки ефективності електроду в процесі електролізу води та одержання водню. Екстраполяцією прямолінійної ділянки залежності  $i_{\text{ф}} = f(E)$  до перетину з віссю абсцис знаходили величину  $E_{\text{пз}}$ .

**Обговорення результатів.** Фотоелектрохімічні характеристики електродів на основі ZnO залежать від умов їх одержання (таблиця).

Таблиця

Фотоелектрохімічні властивості електродів на основі наночастинок ZnO

Плівка	$E_g$ , eV	$E_{\text{пз}}$ , В	$E_{1/2}$ , В	Ширина „електрохімічного вікна”, В
TiO <sub>2</sub>	3,20	-0,30	-0,54	0,45
ZnO (хім.+відпал)	3,45	-0,60	-0,45	0,38
ZnO (ел.хім. без відп.)	3,25	-0,45	-0,36	0,30
ZnO (ел.хім. + відпал)	3,60	-0,40	-0,40	0,35
TiO <sub>2</sub> -ZnO	3,4	-0,8 ÷ -1,0	-0,37	0,45

Значення ширини забороненої зони електродів залежали від відпалу, змінюючись від 3,25 eV для невідпалених зразків до 3,45 – 3,60 eV для відпалених. Потенціал плоских зон був більш від’ємним для ZnO-електродів, одержаних хімічним способом і дорівнював -0,60 В (у порівнянні з -0,40 ÷ -0,45 В для електрохімічних зразків).

Фоточутливість електродів на основі частинок ZnO досліджували в області довжин хвиль 250 – 700 нм у водних розчинах з рН = 5 – 7. Встановлено, що відпал плівок на повітрі при  $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводить до зсуву краю їх фоточутливості у довгохвильову частину спектру (рисунок, криві 2, 3), на відміну від плівок, одержаних без відпалу (рисунок, крива 1), що, очевидно, пов'язано з дефектністю їх структури та появою внаслідок цього фотопереходів між електронними станами та зонами дозволених енергій.

Легування плівок, одержаних електрохімічним методом, домішками заліза та кобальту приводило до підвищення фоточутливості у видимій області спектру у 5 і 7 разів відповідно. Потенціал плоских зон досліджених ZnO електродів мав значення  $E_{\text{пз}} = -0,4 \div -0,6\text{ В}$ .

Досліджено фоточутливість електродів на основі оксиду  $\text{TiO}_2$ , одержаного золь-гель методом та модифікованого наночастинками ZnO. Встановлено, що введення ZnO у плівки  $\text{TiO}_2$  призводить до зсуву краю їх фоточутливості у довгохвильову частину спектру, підвищуючи діапазон фоточутливості електродів у видимій області від 380 – 480 нм до 380 – 525 нм. Потенціал плоских зон електродів на основі плівок  $\text{TiO}_2$ , що містили 1% ZnO, мав значення  $E_{\text{пз}} = -1,0\text{ В}$ , а для плівок з 10 % ZnO  $E_{\text{пз}} = -0,8\text{ В}$  (на відміну від  $E_{\text{пз}} = -0,3\text{ В}$  для немодифікованих плівок  $\text{TiO}_2$ ), що свідчить про перспективність їх використання у фотоелектрохімічних системах для електролізу води.

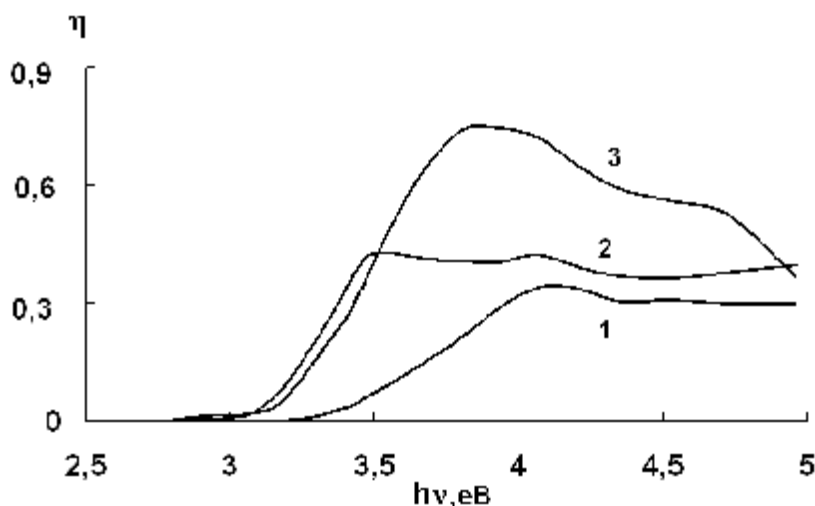


Рисунок – Залежність квантового виходу фотоструму від довжини хвилі падаючого світла для ZnO електродів, одержаних:

1, 2 – електрохімічним; 3 – хімічним методами з наступним відпалом при температурі  $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (криві 2, 3) та без відпалу (1)

Вивчено електрокаталітичну активність одержаних електродів у реакції електровідновлення кисню, що лежить в основі роботи електрохімічних сенсорів  $O_2$ . Встановлено залежність потенціалу відновлення  $O_2$  від методу одержання плівки (таблиця). Знайдено, що у фізіологічному та ізотонічному розчинах NaCl реакція відновлення кисню на досліджених електродах протікала при невеликих катодних потенціалах  $-0,3 \div -0,45$  В (відн. Х.С.Е.), що є важливою особливістю цих плівок при їх використанні в електрохімічних сенсорах  $O_2$ . Чутливість вивчених електродів до кисню складала  $(2 - 3) \cdot 10^{-6}$  г/л, що можна порівняти з чутливістю Pt-електродів, що застосовуються в електрохімічних сенсорах кисню, у той же час стабільність електродів на основі наночастинок ZnO та  $TiO_2$ -ZnO вища, ніж у Pt-електродів. На цих електродах спостерігався добре виражений граничний дифузійний струм відновлення кисню, що сприяло точності виміру його концентрації. Динамічний діапазон потенціалів відновлення  $O_2$  складав  $0,30 - 0,45$  В (таблиця).

**Висновки.** Електроди на основі нанодисперсного ZnO, завдяки високій електрокаталітичній активності та стабільності у процесі відновлення кисню, а також фоточутливості у видимому діапазоні спектру, є перспективними для використання в електрохімічних сенсорах розчиненого кисню та фотоелектрохімічних системах для одержання водню.

**Список літератури:** 1. Хайрутдинов З. Ф. Химия полупроводниковых наночастиц / З. Ф. Хайрутдинов // Успехи химии. – М. : Изд. Российской академии наук. – 1998. – Т. 67, № 2. – С 125 – 139. 2. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / [Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. et al.] // Chemical Reviews. – Published by the Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 95, № 1. – P. 69 – 96. 3. Photoelectrochemical characterization and photocatalytic properties of mesoporous  $TiO_2/ZrO_2$  Films / [ Smirnova N. P., Gnatyuk Y. I., Eremenko A. M. et al.] // Intern. J. Photoenergy. – Cairo: Hindawi Publishing Corporation, 2006. – № 1. – Article ID 85469. – P. 224 – 229.

Надійшла до редколегії 05.06.09