

*УДК 541.13+543.272.1:544.653.3*

**В.С. ВОРОБЕЦЬ**

**ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ  
МЕЗОПОРУВАТИХ ПЛІВОК  $TiO_2-ZnO-Au$  ПРИ ВІДНОВЛЕННІ КИСНЮ**

**Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ**

Досліджено електрокаталітичні властивості електродів на основі мезопоруватих плівок оксиду титану, модифікованого оксидом цинку та наночастинками золота, у реакції електровідновлення кисню. Встановлено залежність електрокаталітичної активності електродів від енергетичного положення зони провідності, яке визначається потенціалом плоских зон  $E_{\text{пл.}}$ .

## Вступ

Висока каталітична активність діоксиду титану в реакціях фотоокиснення багатьох органічних сполук обумовлює його застосування як каталізатора у процесах очищення води і повітря від токсичних органічних речовин. Крім цього, діоксид титану, завдяки високій каталітичній активності у процесі електровідновлення  $O_2$ , є перспективним матеріалом для використання як чутливий шар робочого електроду в електрохімічних сенсорах кисню [1], розробка яких є актуальною на сьогоднішній день. Важливим завданням при розробці таких сенсорів є підвищення каталітичної активності електродних матеріалів, що можливо за рахунок модифікування їх поверхні наночастинками благородних металів. У даній роботі наведено результати вивчення електрокаталітичної активності електродів на основі мезопоруватих плівок  $TiO_2$ , модифікованого оксидом цинку та наночастинками золота.

## Методика експерименту

Електроди на основі мезопоруватих плівок діоксиду титану, модифікованого оксидом цинку та наночастинками золота, розподіленими на поверхні та в об'ємі плівок, одержували за допомогою золь-гель методу [2]. Електрокаталітичну активність досліджуваних електродів у процесі відновлення кисню вивчали за допомогою потенціодинамічних вольт-амперних залежностей, які вимірювали з використанням електрохімічного стенда на базі ПК. Електрохімічні виміри проводили за триелектродною схемою в комірниці з розділеним катодним і анодним просторами. Як робочий електрод використовували плівки на основі  $TiO_2$ , модифікованого  $ZnO$  та наночастинками  $Au$ , нанесені на титанову підкладку. Як допоміжний електрод використовували платину, електродом порівняння служив хлоридсрібний електрод (ХСЕ). Виміри виконували у фізіологічній розчині  $NaCl$  (0,9%).

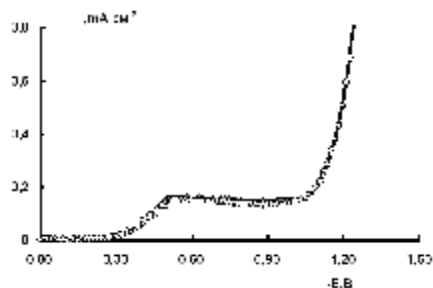
Товщина плівок складала 0,5–1,0 мкм. Середній розмір частинок у плівках, визначений методами АСМ і ПЕМ, дорівнював  $d=4-20$  нм. Потенціал плоских зон  $E_{ns}$  та ширину забороненої зони  $E_g$  одержаних нами напівпровідникових електродів визначали із фотоелектрохімічних досліджень [3], які виконували в кварцовій електрохімічній комірниці при освітленні зразків ксеноновою лампою високого тиску ДКСШ-500, світло якої модулювалось з частотою 20 Гц, проходило через монохроматор і фокусувалось на напівпровідниковому електроді.

Результати досліджень та їх обговорення

Процес електровідновлення кисню може протікати за 2-х та за 4-х електронним механізмом, при цьому чутливість електродів до кисню тим вища, чим меншою є загальна кількість електронів  $n$ , що беруть участь у реакції. На  $TiO_2$ -електродах у розчинах  $NaCl$  та сорбілакті загальна кількість

електронів у реакції відновлення кисню  $n \approx 2$  [1], що відповідає процесу, при якому відсутня стадія електрохімічного відновлення перекису водню.

Дослідження поляризаційних залежностей електродів на основі плівок  $TiO_2$  та  $TiO_2-ZnO$ , модифікованих наночастинками  $Au$ , показали одну хвилю струму (рисунок), яка відповідає електровідновленню кисню за участю 2-х електронів [1]. На цих електродах також спостерігався добре виражений граничний струм, який відповідає струму відновлення кисню (рисунок). Залежність граничного струму від швидкості накладання потенціалу  $x$  близька до лінійної в координатах  $I \sim f(x)^{0,5}$ , що свідчить про його дифузійний характер згідно з теорією дифузійної кінетики [4]. Крім цього, струм був пропорційний концентрації кисню в розчинах  $I \sim C_{O_2}$ , а при потенціалах, від'ємніших за  $E < -1,3$  В, проявлялась реакція виділення водню. Досліджені електроди відрізнялись хорошою стабільністю, про що свідчить постійність їх поляризаційних характеристик при багаторазовому циклуванні потенціалу (рисунок).



Вольт-амперні залежності відновлення кисню у 0,9%  $NaCl$  на електродах  $TiO_2-3\%Au$  при багаторазовому циклуванні потенціалу (1–9 цикли).  $\alpha=10$  мВс<sup>-1</sup>.

Для використання в електрохімічних сенсорах  $O_2$  важливою характеристикою електродів є перенапряга відновлення кисню  $E_n$ , значення якої повинно бути мінімальним для виключення можливих побічних електрохімічних реакцій, а також ширина "електрохімічного вікна"  $\Delta E$  (динамічна область потенціалів, при яких можна аналізувати вміст кисню у розчині), значення якої повинно бути максимальним для досягнення високої чутливості сенсора та точності вимірів. Значення  $E_n$  зв'язано з потенціалом напівхвилі відновлення  $E_{1/2}$  на катодній поляризаційній залежності рівнянням  $E_n = E_{1/2} - E_{cm}$ , де  $E_{cm}$  – стаціонарний потенціал. Значення перенапряги відновлення кисню на  $TiO_2$  та  $TiO_2-ZnO$  електродах, модифікованих наночастинками  $Au$ , суттєво залежали від складу плівок (таблиця).

Як видно з таблиці, модифікування плівок  $TiO_2$  та  $TiO_2-ZnO$  наночастинками золота призводить до покращення каталітичної активності електродів на їх основі у реакції електровідновлення кисню, що проявляється у зменшенні перенапряги

відновлення кисню  $E_n$  (таблиця, зразки 1–3; 4–6) у порівнянні з немодифікованими плівками (таблиця, зразок 7). Найбільш суттєве покращення каталітичної активності спостерігалось на плівках складу  $\text{TiO}_2\text{-3\%Au}$  (I) ( $E_n = -0,22$  В). При цьому виділення водню на цих електродах відбувалось при потенціалах  $E < -1,3$  В. Це приводить до розширення “електрохімічного вікна” від 390 мВ (для  $\text{TiO}_2$  плівок) до 600 мВ для плівок  $\text{TiO}_2\text{-3\% Au}$ (I). Отже, модифікування електродів на основі плівок  $\text{TiO}_2$  наночастинками Au не лише зменшує перенапругу електровідновлення кисню, але й розширює область потенціалів, при яких можливе визначення концентрації розчиненого кисню.

Значення перенапруги відновлення кисню  $E_n$ , потенціалу плоских зон ( $E_{ns}$  відн. х.с.е.) та ширини забороненої зони  $E_g$  для електродів  $\text{TiO}_2$  та  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ , модифікованих наночастинками Au, в залежності від складу та способу модифікування

№ п/п	Склад плівки	$E_n$ , В	$E_{ns}$ , В	$E_g$ , eВ
1	$\text{TiO}_2\text{-Au(II)}$	-0,50	-0,30	3,30
2	$\text{TiO}_2\text{-1\%ZnO-Au(II)}$	-0,44	-0,50	3,25
3	$\text{TiO}_2\text{-4\%ZnO-Au(II)}$	-0,39	-0,60	3,30
4	$\text{TiO}_2\text{-1\%ZnO-3\%Au(I)}$	-0,43	-0,50	3,65
5	$\text{TiO}_2\text{-4\%ZnO-3\%Au(I)}$	-0,43	-0,50	3,65
6	$\text{TiO}_2\text{-3\%Au(I)}$	-0,22	-0,65	3,60
7	$\text{TiO}_2$	-0,52	-0,30	3,30

Примітка: (II) – наночастинки Au розподілені на поверхні; (I) – наночастинки Au розподілені в об'ємі.

Встановлено залежність електрокаталітичної активності досліджених електродів від енергетичного положення зони провідності, яке визначається потенціалом плоских зон  $E_{ns}$  (таблиця). Як видно з таблиці, модифікування  $\text{TiO}_2$  та  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  електродів наночастинками Au, приводить до зсуву енергетичного положення зони провідності  $E_c$ , яке визначається потенціалом плоских зон  $E_{ns}$ , у бік більш від'ємних значень (таблиця, зразки 1–3; 4–6). При цьому ширина забороненої зони  $E_g$  для цих електродів практично не змінюється ( $E_g = 3,3$  eВ для зразків 1–3,  $E_g = 3,65$  eВ для зразків 4–6), що може свідчити про покращення каталітичної активності цих матеріалів у процесах відновлення за участі електронів зони провідності,

що і спостерігається на прикладі процесу електровідновлення кисню. Перенапруга відновлення кисню  $E_n$  на плівках  $\text{TiO}_2$  та  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ , модифікованих наночастинками Au, суттєво залежить від значень потенціалу плоских зон  $E_{ns}$  (таблиця). Модифікування електродів наночастинками Au приводить до зсуву  $E_c$  у катодну область і збільшення енергії електронів зони провідності, за участі яких протікає процес електровідновлення кисню, а також до зміни наноструктури плівок [2].

Таким чином, модифікування  $\text{TiO}_2$  та  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  електродів наночастинками Au підвищує їх каталітичну активність у реакції відновлення кисню, що може бути наслідком зсуву енергетичного положення зони провідності (значень  $E_{ns}$ ) у катодну область, а також зміни наноструктури плівок.

Із вимірів електрохімічного шуму нами показано, що чутливість вивчених електродів до кисню складала  $(6\text{--}9) \cdot 10^{-8}$  моль  $\text{л}^{-1}$ , що можна порівняти з чутливістю Pt-електродів, які застосовуються в електрохімічних сенсорах кисню, у той же час стабільність одержаних нами електродів вища, ніж у Pt-електродів. За основними технічними характеристиками, а саме: перенапругою електровідновлення кисню, чутливістю, високою стабільністю та відтворюваністю характеристик при довгостроковому циклюванні потенціалу, електроди  $\text{TiO}_2$  та  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ , модифіковані наночастинками Au, перевищують платинові електроди та електроди на основі немодифікованого нанодисперсного оксиду титану і перспективні для використання в електрохімічних сенсорах розчиненого кисню.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Колбасов Г.Я., Воробець В.С., Кордубан А.М. Електроди на основі нанодисперсних оксидів титану і вольфраму для сенсора розчиненого кисню // Журн. приклад. хімії. – 2006. – Т.79. – № 4. – С.605-610.
2. Воробець В.С., Мануйлов Є.В., Гнатюк Ю.І. Фотоелектрохімічні властивості електродів на основі мезопоруватих плівок  $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Au}$  // Хімія фізика та технологія поверхні наноматеріалів: Тези всеукр. конф. з міжн. участю. – Київ. – 2009. – С.121.
3. Photoelectrochemical characterization and photocatalytic properties of mesoporous  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  Films / N. Smirnova, Yu. Gnatyuk, A. Eremenko, V. Vorobets // Intern. J. Photoenergy. – 2006. – № 1. – P.224-229.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк. – 1984. – 519 с.

Надійшла до редакції 14.04.2011