

PACS numbers: 81.15.Lm, 81.16.Be, 81.16.Hc, 81.16.Pr, 82.45.Jn, 82.45.Yz, 82.47.-a

## Синтез и электрокаталитические свойства пленок на основе нанодисперсного ZnO

В. С. Воробец, И. Г. Колбасова\*, О. В. Линючева\*

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,  
просп. Аккад. Паладина, 32/34,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*  
*\*Национальный технический университет «КПИ»,  
просп. Победы, 37,  
03056 Киев, Украина*

Исследованы электрокаталитические свойства электродов на основе нанодисперсного оксида цинка, полученного электрохимическим методом, при электровосстановлении растворенного кислорода. Из фотоэлектрохимических исследований определен средний размер наночастиц ZnO в пленке  $d = 4-5$  нм. Показано, что совместное осаждение наночастиц ZnO и эозина H приводит к уменьшению потенциала восстановления  $O_2$ . Установлено, что электроды на основе нанодисперсного ZnO имеют стабильные характеристики в процессе электровосстановления  $O_2$  в физиологическом растворе NaCl.

Досліджено електрокаталітичні властивості електрод на основі нанодисперсного оксиду цинку, одержаного електрохімічною методою, при електровідновленні розчиненого кисню. Із фотоелектрохімічних досліджень визначено середній розмір наночастинок ZnO у плівці  $d = 4-5$  нм. Показано, що сумісне осадження наночастинок ZnO та еозину H призводить до зменшення потенціалу відновлення  $O_2$ . Встановлено, що електроди на основі нанодисперсного ZnO мають стабільні характеристики у процесі електровідновлення  $O_2$  у фізіологічній 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 investigations is  $d = 4-5$  nm. As shown, the co-deposition of ZnO nanoparticles and eosin H results in decrease of  $O_2$  reduction potential. As revealed, the electrodes based on nanodispersed ZnO have stable characteristics during  $O_2$  electroreduction in physiological NaCl solution.

**Ключевые слова:** наночастицы ZnO, электрокаталитическая активность, восстановление кислорода.

(Получено 22 ноября 2007 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

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. Такие сенсоры в настоящее время находят широкое применение для определения концентрации растворенного кислорода при управлении биологическими процессами в ферментаторах и на заводах по очистке и переработке биологических отходов, в водах тепловых станций, для контроля количества кислорода в водоемах, при определении концентрации  $O_2$  в физиологических растворах, плазме крови и других биологически активных жидкостях.

## 2. 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.),  $t = 70^\circ C$ ,  $\tau = 20$  мин. Нами проводилось также совместное электрохимическое осаждение пленок оксида цинка с красителем эозином Н и легирование их в процессе осаждения примесями из растворов, которые содержали  $Co^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ . Толщина полученных пленок составляла 0,5–1,5 мкм. Средний размер полупроводниковых наночастиц ZnO  $d$  в пленках находили, исходя из значения ширины запрещенной зоны полупроводниковой пленки [1–4], определяемой из измерений спектров фотоэлектрохимического тока [5]. Спектры фотоэлектрохимического тока измеряли в интервале длин волн 250–600 нм в кварцевой электрохимической ячейке с использованием ксеноновой лампы высокого давления ДКСШ-500 и монохроматора МДР-2 [6].

Электрокаталитическую активность исследуемых электродов в процессе электровосстановления кислорода изучали в потенциодинамическом режиме с использованием специально разработанного электрохимического стенда на базе ПК, имеющего следующие характеристики: измеряемые токи —  $2 \cdot 10^{-9}$ – $10^{-1}$  А, скорость развертки потенциала 0,01–50 мВ·с<sup>-1</sup>, диапазон изменения потенциала рабочего электрода –4–+4 В. 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.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На поляризационных кривых восстановления кислорода на электродах на основе ZnO (рис. 1, кривая 1) наблюдали одну полярографическую волну тока при потенциалах  $-0,45$ — $-0,9$  В (отн. ХСЭ). При потенциалах  $E < -1,1$  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 уже после 3-го цикла (рис. 1, кривая 2).

Для определения среднего размера полупроводниковых наночастиц ZnO  $d$  в полученных пленках исследовалась спектральная зависимость квантового выхода фотоэлектрохимического тока  $\eta$ , которая перестраивалась в координатах  $(\eta hu)^2 \sim hu$  для прямых разрешенных переходов в ZnO (рис. 2). Из этой зависимости была определена ширина запрещенной зоны  $E_g$  для наночастиц ZnO, а из её значений — средний диаметр  $d$  согласно [4] (табл. 1). Из рисунка 2 (кривая 2) также следует, что в области длин волн 350–400 нм появляется дополнительный фототок, спектр которого соответствует поглощению света эозином Н, который встраивается в наноструктуру пленки. Из этих исследований получено, что средний размер наночастиц ZnO составлял  $d = 4$ – $5$  нм.

Процесс электровосстановления кислорода может протекать по 2-х и по 4-х электронному механизму, при этом чувствительность сенсора

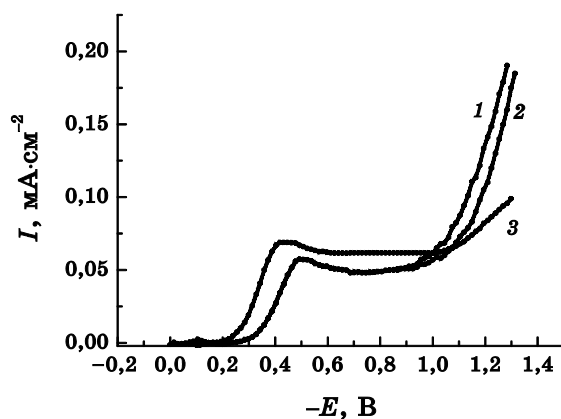


Рис. 1.

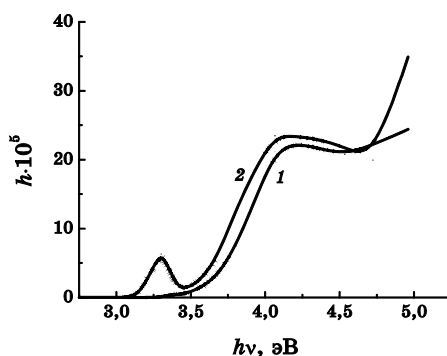


Рис. 2.

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

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

кислорода тем выше, чем меньше суммарное количество электронов  $n$ , участвующих в реакции. На полупроводниковых электродах величина может изменяться от  $n = 2$  до  $n = 4$  [6]. Наблюдаемая нами одна полярографическая волна тока восстановления кислорода на нанодисперсном ZnO может соответствовать суммарному 2-х электронному процессу восстановления кислорода без образования перекиси водорода [7].

Важной характеристикой электродов для анализа концентрации растворенного кислорода является потенциал восстановления кислорода, либо потенциал полуволны 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 (табл. 1) на  $\sim 300$  мВ меньше, чем, например, для пленок на основе наночастиц оксидов Ti и W [8], 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 полуволны тока восстановления  $E_{1/2}$  в анодную сторону на  $\sim 70$  мВ (рис. 1, кривая 2; табл. 1). При этом дополнительное легирование ZnO Co и Fe в процессе электроосаждения пленок приводило к изменению  $E_{1/2}$  в анодную область на 5–10 мВ.

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. В области потенциалов до предельного тока поляризационная кривая восстановления кислорода описывалась уравнением Тафеля, из которого найдено, что для стадии разряда количество электронов в реакции восстановления кислорода  $n = 1$ . Установлено, что электрохимические свойства исследуемых полупроводниковых пленок на основе нанодисперсного ZnO в реакции восстановления кислорода аналогичны металлическим электродам, у которых прикладываемый потенциал падает в ионном двойном слое. Такое поведение этих пленок связано с тем, что восстановление кислорода происходит при катодных потенциалах в области сильного обогащения поверхности электронами, где они существенно экранируют заряд в приповерхностной области полупроводника (ПОЗ). При этом электроды на основе наночастиц ZnO имеют существенные преимущества как перед металлическими (Au, Pt, Ag), так и перед рядом поликристаллических полупроводниковых электродов [8–10] вследствие высокой стабильности и относительно малых значений  $E_{1/2}$ .

Нами также было обнаружено влияние освещения на электрокаталитические свойства исследуемых электродов (эффект памяти). Получено, что освещение видимым светом большой мощности ( $P = 200\text{--}300$  мВт/см<sup>2</sup>) электродов на основе ZnO, модифицированного эозином H, приводило к смещению потенциала полуволны восстановления кислорода в анодную сторону на 50–70 мВ в течение длительного времени (около 500–600 часов), что свидетельствует о повышении каталитической активности этих электродов и может быть связано с перезаряданием под действием света глубоких поверхностных электронных состояний с большим временем релаксации захваченного заряда, вызывающих эффект памяти [11]. 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. Так, если «электрохимическое окно» электровосстановления кислорода до освещения видимым светом составляло 450 мВ и потенциал полуволны  $E_{1/2} = -0,39$  В, то после освещения видимым светом «электрохимическое окно» увеличивалось до 610 мВ, а потенциал полуволны имел значение  $E_{1/2} = -0,30$  В.

Из измерений электрохимического шума нами показано, что чувствительность изученных электродов к кислороду составляла  $(2\text{--}3)\cdot 10^{-6}$  г/л, что сравнимо с чувствительностью Pt-электродов,

применяемых в электрохимических сенсорах кислорода, в то же время стабильность электродов на основе наночастиц ZnO выше, чем у Pt-электродов.

Таким образом, электроды на основе нанодисперсного ZnO отличаются высокой электрокаталитической активностью и стабильностью в процессе восстановления кислорода и являются перспективными для создания электрохимических сенсоров растворенного кислорода.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hagfeld and M. Grotzel, *Chem. Rev.*, **95**, No. 1: 49 (1995).
2. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, and W. Choi, *Chem. Rev.*, **95**, No. 1: 69 (1995).
3. Р. Ф. Хайрутдинов, *Успехи химии*, **67**, № 2: 125 (1998).
4. E. M. Wong, P. G. Liang, B. M. Shi, G. I. Meyer, and P. S. Searson, *Langmuir*, **17**, No. 26: 8362 (2001).
5. N. Smirnova, Yu. Gnatyuk, A. Eremenko et al., *International J. Photoenergy*, **1**: 224 (2006).
6. V. S. Kublanovsky, G. Ya. Kolbasov, and K. I. Litovchenko, *Polish J. Chem.*, **270**: 1453 (1996).
7. S. V. Mentus, *Electrochimica Acta*, **62**: 27 (2004).
8. Г. Я. Колбасов, В. С. Воробец, А. М. Кордубан и др. *Журн. прикл. химии*, **79**, № 4: 605 (2006).
9. M. S. P. Francisco, W. S. Cardoso, and Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, **574**: 291 (2005).
10. P. Delahay, *J. Electrochem. Society*, **97**, No. 6: 198 (1950).
11. Г. Я. Колбасов, А. В. Городыский, *Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник-электролит* (Киев: Наукова думка: 1993).