

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК 541.13+543.272.1

ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ СЕНСОРА РОЗЧИНЕНОГО КИСНЮ НА ОСНОВІ НАНОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ ТИТАНУ І ЦИРКОНІЮ (За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

І. Г. Колбасова¹, О. В. Ліночева¹, В. П. Чвірук¹, В. С. Воробець²

¹Національний Технічний Університет “КПІ”

03056 Київ, просп. Перемоги, 37, 8(044)2417606, e-mail: kolbasova@bk.ru

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
03142 Київ, просп. Паладіна, 32/34, 8(044)4242280

Анотація

ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ СЕНСОРА РОЗЧИНЕНОГО КИСНЮ НА ОСНОВІ НАНОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ ТИТАНУ І ЦИРКОНІЮ

І. Г. Колбасова, О. В. Ліночева, В. П. Чвірук, В. С. Воробець

Знайдено, що підвищення змісту ZrO_2 у плівках на основі наодисперсних оксидів TiO_2 - ZrO_2 приводить до зрушення в катодну область потенціалу напівхвилі відновлення кисню у фізіологічному розчині NaCl. Показано, що для плівок TiO_2 , модифікованих ZrO_2 , при збільшенні в змісті ZrO_2 у плівці від 5 до 30% потенціал дна зони провідності електрода не змінюється, а потенціал верхнього краю валентної зони зміщується в анодну область; таким чином, те, що спостерігається зсув потенціалу відновлення O_2 , пов'язане зі зміною каталітичної активності плівок.

Досліджено стабільність TiO_2 - ZrO_2 — електродів у процесі відновлення кисню і встановлено, що електроди на основі нанорозмерних часток діоксида титана, що містять 5-10% ZrO_2 , відрізняються високою відновлюваністю характеристик при довгостроковому циклюванні.

Ключові слова: Сенсор розчиненого кисню, TiO_2 та ZrO_2 електроди, електровідновлення кисню.

Resume

ELECTRODES FOR SENSOR OF DISSOLVED OXIGEN ON THE BASE OF NANOCRYSTALLINE TITANIUM AND ZIRCONIUM OXIDES

I. G. Kolbasova, O. V. Linyucheva, V. P. Chviruk, V. S. Vorobets

It is found, that increase of ZrO_2 contents in films on the basis of nanodispersed TiO_2 - ZrO_2 oxides leads to shift in cathodic area of oxygen reduction potential in physiological NaCl solution. It is shown, that for the TiO_2 films, modified ZrO_2 , at increase in ZrO_2 contents from 5 up to 30 % the potential of a bottom of a conductivity band does not change, and the potential of the top edge of a valence band is displaced in anode area; thus, observable displacement of O_2 reduction potential

is connected with change of catalytic activity of the films. Stability $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ — electrodes during oxygen reduction is investigated and is established, that electrodes on the basis of nanodispersed $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ particles, containing 5% ZrO_2 , have high reproducibility of the characteristics at long-term cycling.

Keywords: Dissolved oxygen sensor; TiO_2 and ZrO_2 electrodes; oxygen electroreduction.

Аннотация

ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ СЕНСОРА РАСТВОРЁННОГО КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

И. Г. Колбасова, О. В. Линючева, В. П. Чвирук, В. С. Воробець

Найдено, что повышение содержания ZrO_2 в пленках на основе нанодисперсных оксидов $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ приводит к сдвигу в катодную область потенциала полувольны восстановления кислорода в физиологическом растворе NaCl . Показано, что для пленок TiO_2 , модифицированных ZrO_2 , при увеличении в содержания ZrO_2 в пленке от 5 до 30% потенциал дна зоны проводимости электрода не изменяется, а потенциал верхнего края валентной зоны смещается в анодную область; таким образом, наблюдаемое смещение потенциала восстановления O_2 связано с изменением каталитической активности пленок.

Исследована стабильность $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ — электродов в процессе восстановления кислорода и установлено, что электроды на основе наноразмерных частиц диоксида титана, содержащие 5-10% ZrO_2 , отличаются высокой возобновляемостью характеристик при долговременном циклировании.

Ключевые слова: сенсор растворённого кислорода; TiO_2 и ZrO_2 электроды; электровосстановление кислорода.

Електрокаталітичні властивості дисперсних матеріалів на основі оксидів металів можуть підсилюватися зі зменшенням розміру частинок матеріалів, особливо в нанорозмірному діапазоні [1,2]. У даній роботі нами вивчені властивості електродів на основі наночастинок $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ у реакції відновлення розчиненого кисню з метою їхнього використання в сенсорних системах. Розробка останніх зв'язана з необхідністю визначення концентрації розчиненого кисню при керуванні біологічними процесами у ферментаторах і на заводах по очищенню і переробці біологічних відходів, у водах теплових станцій, для контролю кількості кисню у водоймах та ін. Актуальним також є використання таких сенсорів у медичній практиці, зокрема, при визначенні концентрації O_2 у фізіологічних розчинах, плазмі крові й інших біологічно активних рідинах. При розробці сенсорів O_2 як активний електрод використовується платина, яка адсорбує кисень та інші розчинені речовини, що приводить до нестабільності вимірів. Для поліпшення селективності і стабільності характеристик цих сенсорів

застосовується тефлонова мембрана, що обмежує швидкодію сенсора, ускладнює його конструкцію і перешкоджає його використанню для аналізу концентрації O_2 у малому об'ємі.

Для аналізу концентрації кисню в біологічно активних рідинах перспективними є амперометричні сенсори завдяки їх високій чутливості і, у ряді випадків, селективності процесу відновлення кисню внаслідок можливості вибору такого діапазону потенціалу, коли можна виключити протікання побічних електрохімічних процесів, що не удається виключити, наприклад, у потенціометричному методі.

В основі роботи сенсорного пристрою лежить процес електровідновлення кисню, що може протікати за участю 2-х або 4-х електронів [3-5]. Специфіка електрохімічних реакцій на напівпровідникових електродах, якими є оксиди Ti та Zr , на відміну від металів, складається насамперед у перерозподілі потенціалу між іонним подвійним шаром і областю просторового заряду біля поверхні напівпровідника, що може впливати на кінетику реакцій [6]; важливе значення для протікання процесу має

також наявність на поверхні напівпровідника оксидного шару. Так, для Si електрода фотокалітичні властивості для реакції відновлення кисню виникають при його попередній негативній поляризації, що змінює склад оксидного шару [7]. Для змішаних оксидів $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ у [8] показано, що відновлення кисню відбувається за участю двох електронів з утворенням перекису водню. У той же час для TiO_2 — електрода, отриманого анодним окислюванням титана, сумарна кількість електронів у реакції може змінюватися від $n_s=4$ до $n_s=2$ при переході від лужних розчинів до кислих [9]. У даній роботі нами досліджені електрокаталітичні властивості електродів на основі нанодисперсних оксидів Ti і Zr у реакції електровідновлення кисню у фізіологічному 0,9% розчині NaCl.

Експериментальна частина

Наночастинки TiO_2 - ZrO_2 були осаджені зольгель методом на титанову основу з розчинів, що містять хлориди титана і цирконію по методиці, описаній в [10]. Після осадження оксидів, електроди відпалювалися на повітрі при 400-600°C. Фазовий склад одержаних плівок вивчали за допомогою рентгенофазового аналізу. Розмір напівпровідникових наночастинок TiO_2 визначався, виходячи зі значення ширини забороненої зони E_g , отриманої нами з вимірів спектрів фотоелектрохімічного струму [6].

Вольт-амперні залежності електродів вимірювали з використанням електрохімічного стенда, що мав наступні характеристики: вимірювані струми від $2 \cdot 10^{-9}$ А до 10^{-1} А; швидкість розгорнення потенціалу 0,01-50 мВ/сек; діапазон зміни потенціалу робочого електрода -4÷+4 В. Електрохімічні дослідження проводили в комірі з розділеними катодним і анодним просторами. Потенціал електрода вимірювали відносно хлорсрібного електрода порівняння. Для зміни концентрації кисню в розчині використовували деаерований розчин NaCl, який одержували шляхом продування аргону протягом 2-3 годин. Цей розчин змішували у визначеній пропорції з робочим розчином NaCl, у якому знаходився розчинений кисень; змішування розчинів проводили у боксі, заповненому очищеним Ag.

Результати досліджень та їх обговорення

Поляризаційні криві процесу відновлення кисню на TiO_2 — ZrO_2 електродах показані на рис.1. На всіх поляризаційних кривих спостерігалась одна хвиля (як і у випадку платинових металів) при потенціалах -0,5 ÷ -1,3 В (відн. Х.С.Е), що може відповідати сумарному процесу відновлення кисню без утворення перекису водню. Як видно з рис.1, при потенціалах $E < -1,3$ В помітно виявлялася реакція виділення водню. Підвищення вмісту ZrO_2 від 5% (рис. 1, крива 1) до 30% (рис. 1, крива 3) привело до зсуву в катодну область потенціалу напівхвилі відновлення кисню на 300 мВ (від -0,6 В до -0,9 В відповідно), що свідчить про більш низьку електрокаталітичну активність плівок з підвищеним вмістом оксиду цирконію. Однак при дослідженні стабільності даних електродів показано, що електроди на основі нанорозмірних частинок діоксида титана, що містять 5% ZrO_2 , відрізняються високою відтворюваністю характеристик при довгостроковому циклюванні (Рис.2).

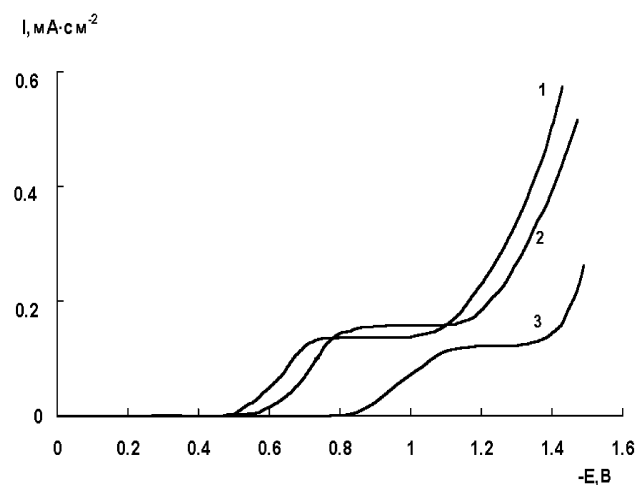


Рис. 1. Вольтамперні криві відновлення кисню на електродах: 1 — 95% TiO_2 + 5% ZrO_2 ; 2 — 90% TiO_2 + 10% ZrO_2 ; 3 — 70% TiO_2 + 30% ZrO_2 .

Для з'ясування причин, що приводять до зміщення в катодну область потенціалу відновлення кисню при збільшенні вмісту ZrO_2 , нами були визначені значення потенціалів дна зони провідності і вершини валентної зони напівпровідникових плівок TiO_2 - ZrO_2 у контакті з електролітом, використовуючи фотоелектрохімічну методику [11]. Плівки TiO_2 - ZrO_2 при вмісті ZrO_2 до 30% мали після відпалу структуру анатаза та утворювали, по даним рентгенофа-

зового аналізу, тверді розчини. Зі спектральних залежностей фотоелектрохімічного струму η для такої структури нами визначені значення ширини забороненої зони E_g [6,11] у залежності від складу плівок (таблиця 1). З таблиці 1 випливає, що значення E_g зростають при збільшенні вмісту ZrO_2 . Використовуючи значення E_g , ми розрахували згідно [11], середній діаметр часток d сполук TiO_2-ZrO_2 (табл. 1); отримано, що значення d зменшувалися зі збільшенням вмісту ZrO_2 . Для визначення значень потенціалів дна зони провідності і вершини валентної зони плівок TiO_2-ZrO_2 із залежності фотоелектрохімічного струму від потенціалу визначався потенціал плоских зон E_{nz} [6,11]. Було знайдено, що значення E_{nz} для TiO_2-ZrO_2 системи мало залежало від її складу (таблиця 1). Нами також проведені виміри електропровідності ρ отриманих плівок (табл. 1), необхідні для визначенні різниці потенціалів ΔE_{fc} між електрохімічним потенціалом електродів (потенціалом

рівня Фермі), що відповідає потенціалові плоских зон, і потенціалом дна зони провідності:

$$\Delta E_{fc} = \frac{k \cdot T}{e \cdot \ln\left(\frac{N_c}{n_0}\right)}$$

нтрація електронів і щільність електронних станів у зоні провідності. Зміна потенціалу дна зони провідності ΔE_c і вершини валентної зони плівок ΔE_v TiO_2-ZrO_2 стосовно плівки TiO_2 приведено в табл. 1. Отримано, що при збільшенні вмісту ZrO_2 у плівці потенціал зони провідності змінюється мало, у той же час знижується енергія верхньої межі валентної зони при переході від TiO_2 до TiO_2-ZrO_2 . Це означає, що зсув потенціалу відновлення кисню в катодну область на електродах з високим вмістом ZrO_2 зв'язаний зі зміною їхньої каталітичної активності, а не з енергетичним положенням зони провідності. У той же час зниження енергії валентної зони свідчить про посилення фотоокислювальних властивостей плівок.

Таблиця 1

Значення E_g та E_{nz} для плівок TiO_2-ZrO_2 в 0,9% розчині NaCl. Потенціал приведений відносно Ag/AgCl — електрода порівняння

Зразок	E_g , eВ	d, нм	E_{nz} , В	ρ , Ом.см	ΔE_c , В	ΔE_v , В
TiO_2	3,25	4,0	-0,30	$5,7 \cdot 10^7$	0	0
95% TiO_2 + 5% ZrO_2	3,26	3,9	-0,30	$8,1 \cdot 10^7$	0,01	0,09
90% TiO_2 + 10% ZrO_2	3,29	3,2	-0,32	$4,0 \cdot 10^7$	0,01	0,13
70% TiO_2 + 30% ZrO_2	3,33	2,7	-0,33	$2,2 \cdot 10^7$	-0,02	0,15

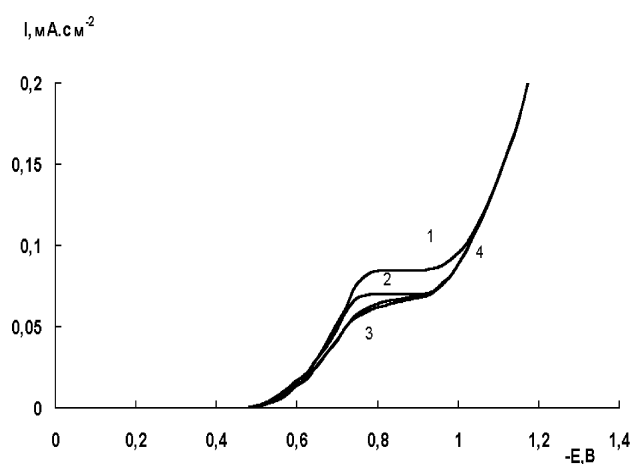


Рис. 2. Вольтамперні криві відновлення кисню при концентрації ZrO_2 5% в залежності від номера циклу: 1 — 1 цикл, 2 — 3 цикл, 3 — 10 цикл, 4 — 20.

Реакція відновлення кисню на досліджуваних електродах визначається змішаною кіне-

тикою. Нами показано, що граничний струм відновлення кисню для досліджуваних напівпровідникових електродів є граничним дифузійним струмом, при цьому залежність граничного струму від концентрації розчиненого кисню у розчині NaCl була прямолінійною. Виміри залежності граничного струму від концентрації розчиненого кисню відтворювалися з точністю $\pm 7\%$.

В області потенціалів до граничного струму поляризаційна крива відновлення кисню описувалася рівнянням Тафеля, з якого знайдено, що для стадії розряду кількість електронів у реакції відновлення кисню $n=1$. У даному випадку електрохімічне поведіння досліджуваних напівпровідникових електродів аналогічно металевим електродам, у яких потенціал, що прикладається, падає в іонному подвійному шарі. Таке поведін-

ня напівпровідникових електродів зв'язане з тим, що відновлення кисню відбувається при катодних потенціалах в області сильного збагачення поверхні електронами і екранування поверхневого заряду цими електронами істотно. У цьому випадку основне падіння потенціалу відбувається, так як і для металів, в іонному подвійному шарі [6]. Виходячи з рівня електрохімічного шуму системи, ми оцінили чутливість вивчених електродів до кисню, яка складала $(2-4) \cdot 10^{-6}$ г/л і була близька до чутливості Pt-електродів.

Література

- Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. Environmental applications of semiconductor photo-catalysis // *Chemical Reviews*. — 1995. — V. 70, No 1. — P. 69–96.
- Хайрутдинов З.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // *Успехи химии*. — 1998. — Т. 67, №2. — С. 125-139.
- Delahay P. J. A polarographic method for the indirect determination of polarization curves for oxygen reduction on various metals // *J. Electrochem. Society*. — 1950. — V. 97, No 6. — P. 198-212.
- Современные проблемы электрохимии // Под ред. Д.М. Бокриси. — М.: Мир, 1971. 450 с.
- Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. — М.: Высшая школа, 1983. — 400 с.
- Pleskov Yu.V., Gurevich Yu.Ya. *Semiconductor Photoelectrochemistry*. — Plenum Press, New York, 1986. — 297 p.
- H.S. Abdel-Samad, M.A. Amin, J. — N. Chazalviel at al. Semiconducting photoanodes for the reduction of dioxygen // *Electrochim Acta*. — 2004. — V. 49, No 26. — P. 4577-4582.
- M.S.P. Francisco, W.S. Cardoso, Y. Gushikem. Carbon paste electrodes of the mixed oxide $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ // *J. Electroanal. Chem.* — 2005. — V 574, No 2. — P. 291-297.
- S.V. Mentus. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide // *Electrochimica Acta*. — 2004. — V. 50. — No 1. — P. 27-32.
- Kolbasov G.Ya., Vorobetz V.S., Linyucheva at al. Photoelectrocatalytic Properties of electrodes on the basis of ZnO and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ nanoparticles // 8th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry, 20 — 25 February 2005, Luxor, Egypt. Book of Abstracts, P. 82.
- Колбасов Г.Я., Городыский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник — электролит. — К.: Наук. думка, 1993. — 192 с.