



FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA XIX.

Kolozsvár, 2014. március 20–21.

SnO₂ ALAPÚ NANOKOMPOZIT BEVONATOK ELEKTROKÉMIAI ALKALMAZÁSAI

ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS OF SnO₂ BASED NANOCOMPOSITE COATINGS

MANCIULA Dorin⁽¹⁾, KORMOS Fiammetta⁽²⁾, BITAY Enikő⁽³⁾,
HOLCZER Emil⁽²⁾, VERESS Erzsébet⁽⁴⁾

(1) Babes-Bolyai University, Faculty of Environmental Sciences and Engineering, 30 Fantanele, RO-400294 Cluj (Kolozsvár), Tel.+40 264307030, Fax +40 264307032, dimro21@gmail.com

(2) DEKRA Certification SRL, 131 Brancusi, RO-400458 Cluj (Kolozsvár), Tel/Fax +40 264443598 dekra@dekracert.ro

(3) Sapientia Hungarian University of Transylvania, Faculty of Technical and Human Sciences, Department of Mechanical Engineering, 1C Sighisoarei Tg-Mures-Corunca (Marosvásárhely-Koronka), OP 9 CP 4, RO-540485, Tg. Mures, Tel. +40 265208 170, Fax +40 265 206211, ebitay@gmail.com

(4) Transylvanian Museum Society, 2-4 Napoca, Cluj (Kolozsvár), OP 1 CP 191, RO-400750 Cluj, Tel./Fax+ 40 264 595176, veresserzsebet@gmail.com

Abstract

Sol-gel prepared, SnO₂ based mixed oxide coatings (ATO, ITO and IrTO) deposited on Ti plate and respectively soda-lime-silicate glass support were studied concerning their electrochemical behaviour and applications. As expected, doping with Sb₂O₃, In₂O₃ and Ir₂O₃ increased the electrical conductivity and the electrocatalytic activity of the SnO₂ matrix. The nanocomposite coatings were successfully applied as potentiometric pH sensors (e.g. ITO for pH determinations in different juices), potentiometric redox sensor (ATO for measuring the ascorbic acid content in vitamin products), and as DSA (Dimensionally Stable Anode), for the electrooxidation of organic pollutants (IrTO).

Key words: nanocomposites, doped SnO₂, thin layers, electrochemical sensors, DSA .

Összefoglalás

Titánlemez és Na-Ca-szilikát üveg hordozón szol-gél eljárással kialakított nanoszemcsés (d=80-120 nm) vegyesoxid bevonatrendszerek (Sb₂O₃-SnO₂ azaz ATO; In₂O₃-SnO₂ azaz ITO és IrO₂-SnO₂, IrTO filmek) elektrokémiai viselkedését és gyakorlati alkalmazásuk lehetőségeit vizsgáltuk. Az elektromosan vezető, katalitikus aktivitású komponenssel való dopping (Sb₂O₃, In₂O₃, Ir₂O₃) az elvárásoknak megfelelően növelte a SnO₂ matrix vezetőképességét és elektrokatalitikus hatását. Az egyes nanokompozit bevonatokat jó eredménnyel alkalmaztuk potenciometriás szenzorként, vitaminkészítmények aszkorbinsav tartalmának meghatározására (ATO) valamint különböző gyümölcslevek és italok pH-jának mérésére (ITO), illetve mérettartó anódként (DSA, Dimensionally Stable Anode) szerves szennyezőanyagok elektrooxidációs lebontására (IrTO).

Kulcsszavak: nanokompozitok, doped SnO₂, vékonyrétegek, elektrokémiai szenzorok, DSA.

1. Bevezetés

A nanokompozitok két vagy több komponens társítása révén létrehozott nanostrukturált anyagok, olyan hasznos tulajdonságokkal, amellyel az alkotók külön-külön nem rendelkeznek. Ennek köszönhető, hogy a félvezető vegyesoxid nanokompozit filmek, így az általunk vizsgált SnO_2 alapú vékonyrétegek is a tudomány és a gyakorlati élet számos területén alkalmazhatók, mint szerkezeti és funkcionális anyagok.

Kutatásunk során titánlemez és Na-Ca-szilikát üvegbot hordozóra szol-gél eljárással felvitt nanoszemcsés ($d=80-120$ nm) bevonatrendszerek ($\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ azaz ATO; $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ azaz ITO és $\text{Ir}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$, IrTO filmek) elektrokémiai viselkedését és gyakorlati felhasználásuk lehetőségeit vizsgáltuk. Jelen dolgozatunkban szilárdtest elektródokba épített ATO, ITO és IrTO vékonyrétegek egy-egy alkalmazását mutatjuk be (ATO: enzimelektrod, ITO: pH elektrod, IrTO: mérettartó anód). A Sb_2O_3 , In_2O_3 , IrO_2 nanoszemcséket a szol-gél eljárás során in situ növesztettük az SnO_2 matrix struktúrájába. A három tárgyalt esetben a hordozó bevonatolására más-más (piroszol, merítéses, illetve ecseteléses) eljárást alkalmaztunk.

2 Az általunk kifejlesztett szilárdtest elektródok

2.1. Potenciometriás pH szenzor

2.1.1. Előállítás

Az ITO film készítéséhez szol prekursoroként SnCl_4 0.2M és InCl_3 0.5M izopropanolos oldatát használtuk, savas közegben (0.2M H_3BO_3). A szol felvitele a megfelelően előkészített üvegbotra piroszolos eljárással történt (ráporlasztás több rétegben, majd gélesedés és száradás után ráégetés 250°C -on). Az ITO bevonatú üvegre elektrolitikusan leválasztott fém Sb vékonyréteget vittünk fel (az elektrolitfürdő 0.1 M SbCl_3 , 2M HCl és 0.5M borostyánkősav vizes oldata). A kettős vékonyréteg bevonatos üvegbot hordozót elektródtestbe szereljük [1].

2.1.2. Szenzor paraméterek

A szenzorokat mérés előtt standard pufferekben, három pontban (pH 1.68, 6.86, 9.18) kalibráljuk, mérés után vízzel, acetonnal öblítjük, majd levegőn szárítjuk. Ötnaponta egy pontban (pH=6.88) újrakalibrálunk. Tíz egyedes elektródcsoport átlagos elektródparaméterei:

lineáris pH tartomány:	2-12 pH	válaszidő.	90 sec
érzékenység.	57 mV/pH	reproduktibilitás.	± 3 mV

2.1.3. Alkalmazás: gyümölcslevek, egyéb élvezeti italok minőségellenőrzése

A gyümölcslevek és egyéb italok minőségének ellenőrzésére (meg nem engedett hígítás, tiltott adalékhasználat, erjedés megállapítására) az utóbbi években 5-25 különféle elektrokémiai mikroszenzorból álló szenzor-együttest, úgynevezett "elektronikus nyelvet" fejlesztettek ki [2]. Az így mért minőségi jellemzők talán legfontosabbja a pH, amely önmagában is fontos, értéke pedig általában a többi vizsgált paraméter értékét is befolyásolja.

Az általunk kifejlesztett ITO-bevonatos pH szenzorok viselkedését többféle italban megvizsgálva (narancslé: pH=2.3, bor: 3.5, sör: 4.5, tej: 6.4-6.8), szenzor-együttesbe való beépítésre alkalmasnak bizonyultak. Szenzoraink minden esetben jól tisztíthatók voltak, 10 kalibrálási ciklus (mintegy 50 nap) alatt pedig az elektródparaméterek alig változtak.

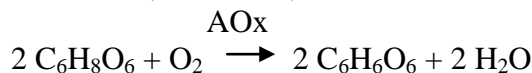
2.2. Potenciometriás redox bioszenzor

2.2.1. Előállítás

Az ATO vékonyréteg készítéséhez a szol prekursor SnCl_4 0.2M és SbCl_3 0.5M etanolos oldata, a savas közeget borkősavval biztosítottuk. A szolt a megfelelően előkészített titánlemez hordozóra merítéses eljárással vittük fel, gélesedés és száradás után 250°C -on égettük rá, majd az ATO bevonatos titánlemez hordozót az elektródtestbe illesztettük [3].

2.2.2. Enzimelektrod aszkorbinsav meghatározásra.

Az aszkorbát bioszenzor érzékelő membránja a félvezető ATO felületre felvitt polipirrol (PPy) film, amely immobilizált L-aszkorbát oxidáz enzimet (AOx) tartalmaz. Az AOx nyolc Cu^{2+} iont tartalmazó oxidoreduktáz, amely egy oxigén molekula 4 elektronos redukciójával az L-aszkorbinsavat (C vitamint) dehidro-aszkorbinsavvá alakítja:



A PPy-AOx filmet pirrolt és AOx enzimet tartalmazó KCl oldatból választottuk le oxidatív elektropolimerizációval (elektrolit: 10 ml pH=6.86-ra pufferolt oldatban 260 mM pirrol, 100 mM KCl és 2ml Aox (18U/ml illetve 25 U/ml); 3 elektródos cella: ATO munkaelektrod, Pt segédelektrod, SCE referencia elektrod; ciklizálás 20 percig 700 mV feszültségen). Az elektródparaméterek 18U/ml enzimaktivitásnál jobbák, 25 U/ml aktivitás esetében a lineáris függvénytartomány csökken (1.táblázat). Tíz szenzor (18U/ml) átlagos elektródparaméterei:

lineáris pH tartomány:	2-5 pC	válaszidő.	60 sec
érzékenység.	53 mV/pC	reproduktibilitás.	± 3 mV
stabilitás	15 nap (18U/ml AOx aktivitás mellett)		

1. táblázat. A PPy-AOx aszkorbát-elektrod válasza a filmbezárt enzim aktivitásának függvényében.

Enzimaktivitás U/ml	Egyensúlyi elektródpotenciál (mV)				
	pC=2	pC=3	pC=4	pC=5	pC=6
18	620	563	510	460	410
25	400	380	310	280	270

Az aszkorbát szenzort 15 nap után regenerálni kell (alapos tisztítás után az ATO felületet új PPy-AOx filmmel kell bevonni), ám a regenerálás nem befolyásolja az elektródok működését.

Aszkorbát-elektroddal mértük néhány C vitamin készítménynek (és egy citrom levének) az aszkorbinsav tartalmát. A meghatározáshoz a minták egy-egy tablettáját 50 ml 6.86-os pH pufferoldatban és 10 ml 1 % oxálsavban oldottuk). Mint a 2. táblázat adatai mutatják, a tabletták esetében (feltehetően a citromlében is) a mérési pontosság kielégítő volt.

2. táblázat. C vitamin meghatározások aszkorbát-elektroddal.

Minta	Aszkorbinsav mennyiség (mg)	
	várt	meghatározott
Vit C Cetebe	500	495
Ascovit	100	103
Ascovit plus	180	184
Egy citrom leve		45

2.3. Mérettartó anódok (DSA)

Az irídium-oxid ipari katalitikus anódok gyakran használt anyaga. Az alkáli-klorid elektrolízisnél például a korrodáló grafit anód helyett ma oxidkerámia (katalizátor) réteggel bevont mérettartó anódokat (DSA) alkalmaznak, melyek nem korrodálnak, és az oxigénfejlődés is gátolt rajtuk [4]. A kutatás az O_2 gázt fejlesztő kerámia anódokkal, és az oxid elektródok környezetvédelmi felhasználásaival is foglalkozik (a természetes vizek, szennyvizek szerves szennyeződéseinek elektrokémiai oxidációval való lebontása, a CO_2 és a NO fotoelektrokémiai redukálása). Az oxigén fejlesztésre használt elektródok agresszív

közegben (korrozív elektrolit, magas hőmérséklet), nagy áramsűrűség mellett dolgoznak. Az $\text{IrO}_2\cdot\text{SnO}_2$ (IrTO) bevonat hőálló, savakkal, klórral, oxigénnel szemben korrozióálló, jól használható tehát mérettartó anódként. ilyen körülmények között.

2.3.1. Előállítás, korrozióállóság

Az IrTO bevonat készítéséhez a szol prekursor H_2IrCl_6 0.1 M és SnCl_4 0.9 M propanolos-izopropanolos-vizes oldata. A homogén szolt több rétegben, ecsettel vittük a megfelelően előkezelt Ti lemezre, szárítás után (60°C -on) a bevonatot 400°C -on a lemezre égettük. A vékonyréteg bevonatos titánlemezt PVC elektródtestbe rögzítjük [6]. Az elektródok korrozióállóságát a ρ felületi ellenállás és az E elektrokémiai potenciál időbeni változásával jellemeztük (3. táblázat). A hat, eltérő számú (1,2,3) IrTO réteggel készült elektród közül a legstabilabb viselkedésűek a háromszoros rétegvastagságú mérettartó anódok voltak.

3. táblázat. IrTO kerámiával készült DSA korrozióállósága vizes közegekben (6. minta).

Napok	ρ (felületi ellenállás, Ωcm)			E (elektrokémiai potenciál, mV)		
	1M H_2SO_4	1M NaOH	1M H_2O_2	1M H_2SO_4	1M NaOH	1M H_2O_2
1	35	37	36	126	350	295
3	35	37	36	125	350	295
7	35	37	37	125	352	294
14	36	35	35	126	350	285
30	37	33	36	128	353	280

2.3.2. Alkalmazások

A két optimális IrTO-DSA használatával eddig végzett laboratóriumi kísérletek alapján a kifejlesztett elektródok sikeresen alkalmazhatók vizes oldatok szerves szennyeződéseinek (olajok, fenol származékok, festékanyagok) anódos oxidációval való bontására.

3. Összefoglaló

Titánlemez és Na-Ca-szilikát üveg hordozón szol-gél eljárással kialakított nanoszemcsés vegyesoxid bevonatrendszerek (ATO, ITO és IrTO filmek) elektrokémiai viselkedését és gyakorlati alkalmazásuk lehetőségeit vizsgáltuk. A Sb_2O_3 , In_2O_3 , Ir_2O_3 komponenssel való doppelás növelte a SnO_2 matrix vezetőképességét és elektrokatalitikus hatását. A nanokompozit bevonatokat jó eredménnyel alkalmaztuk potenciometriás pH és (vagy) redox szenzorként (ATO, ITO), illetve mérettartó anódként (IrTO).

Irodalom

- [1] Manciola D., és mások: *Characterization of pH nanoscale layers applied to the environment protection*, Studia UBB Chemia LV (Sp.Iss.) 2010, 165-172.
- [2] Rudnitskaya A., és mások: *Quality monitoring of fruit juices using an electronic tongue*. Analytical Sciences 17 (Supplement), 2001, 309-312.
- [3] Kormos F., és mások: *Környezetbarát vékonyrétegű nanokristályos $\text{SnO}_2\cdot\text{Sb}$ bevonatok alkalmazása elektrokémiai szenzorokban*. Acta Sci. Transylvanica, Chimica, 17-18 (3), 2013, 5-20.
- [4] Hu J.M., Zhang J.Q., Cao Ch.N.: *Oxygen evolution reaction on IrO_2 -based DSA[®] type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS*. Int. J. of Hydrogen Energy, 29 (8), 2004, 791-797.
- [5] C.P. De Pauli C.P., Trasatti S.: *Composite materials for electrocatalysis of O_2 evolution: $\text{IrO}_2\cdot\text{SnO}_2$ in acid solution*. J. Electroanal. Chem., 538-539, 2002, 145-151.
- [6] [6] Trasatti S.: *Physical electrochemistry of ceramic oxides*. Electrochimica Acta 36 (2), 1991, 225-241.