

**IrO₂·SnO₂ NANOKOMPOZIT VÉKONYRÉTEGEK
ELEKTROKÉMIAI VISELKEDÉSÉNEK VIZSGÁLATA****INVESTIGATIONS ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR
OF IrO₂·SnO₂ NANOCOMPOSITE THIN LAYERS**Manciula Dorin¹, Kormos Fiammetta², Bitay Enikő³, Holczer Emil², Veress Erzsébet⁴¹Babes-Bolyai University, Faculty of Environmental Sciences and Engineering, Department of Environmental Analysis and Engineering, 400294 Romania, Cluj, Fantanele 30, Tel. +40-264-307030, dimro21@gmail.com²DEKRA Certification SRL, 131 Brancusi, RO-400458 Cluj (Kolozsvár), Tel/Fax +40 264443598 dekra@dekracert.ro³Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Marosvásárhelyi Műszaki és Humán Tudományok Kar, 540485 Târgu-Mureş, O.p. 9, C.p. 4., Tel. +40-751-016063, ebitay@ms.sapientia.ro⁴Erdélyi Múzeum-Egyesület, 400750 Romania, Cluj/Kolozsvár, OP 1 CP 191, Tel. +40-743-119275, veresszszsebet@gmail.com.**Abstract**

Structural characteristics and electrochemical behaviour of Ir₂O₃ doped SnO₂ coatings (IrO₂·SnO₂, IrTO) prepared by sol-gel method and deposited on Ti plate support were studied. Doping with Ir₂O₃ increase the electrocatalytic activity and the electrical conductivity of the SnO₂ matrix, assuring in the same time good structural properties and good mechanical, thermal and chemical stability. The surface modified Ti plates mounted as sensing unit in PVC body were successfully tested as potentiometric pH sensors.

Keywords: IrO₂·SnO₂, thin layers, electrochemical sensors, pH measurement

Összefoglalás

Títánlemez hordozón sol-gél eljárással kialakított nanoszemcsés (d=80-120 nm) vegyes oxid IrO₂·SnO₂ (IrTO) filmek elektrokémiai viselkedését és pH szenzorként való alkalmazásuk lehetőségeit vizsgáltuk. Az elektrokémiai szempontból aktív komponensnek tekinthető IrO₂ adalék jelenlétében az SnO₂ matrix vezetőképessége megnőtt, elektrokatalitikus hatása erősödött. A nanokompozit bevonatok jó eredménnyel alkalmazhatók érzékelő rétegeként ipari pH szenzorokba építve.

Kulcsszavak IrO₂·SnO₂, vékonyrétegek, elektrokémiai szenzorok, pH mérés.

1. Bevezetés

A nanostrukturált félvezető vegyes oxid filmek számos területen alkalmazhatók, mint szerkezeti és funkcionális anyagok. A

legkülönbözőbb hordozófelületeken (üveg, kerámia, fém, szerves polimerek) kialakítható nanokompozit vékonyréteg bevonatok alkalmazása jelentősen csökkenti a felhasználandó anyagmennyiségeket, és

számos iparágban új lehetőségeket teremt a műszaki fejlesztés számára. Különböző elektrokémiai aktív fémoxidokkal (IrO_2 , Sb_2O_3 , RuO_2 , TiO_2 , WO_3 , PtO_2 , PdO , stb.) doppolt SnO_2 bevonatos felületmódosítással előállíthatók hosszú élettartamú mérettartó anódok (DSA), elektrokémiai mikro- és nanoszenzorok, napelemek, „intelligens” és korrózióvédelmi bevonatok, stb. [1]. Vékonyréteg bevonatok alkalmazásával az általában nagyon drága doppelő aktív oxid(ok) szükséges mennyisége a binér (esetenként ternér) vegyes oxidban (és a gyártási költség ebből adódó hányada is) arra a minimális értékre csökkenthető, amely még biztosítja a rendszer megfelelő elektrokatalitikus aktivitását és stabilitását

Az $\text{IrO}_2\cdot\text{SnO}_2$ (IrTO) bevonatok nanostrukturált n típusú félvezető vékonyrétegek. Nagy mechanikai, kémiai és hőstabilitásuknak köszönhetően hosszú élettartamuk, elektrokémiai tulajdonságaik a platinához hasonlóak. Tulajdonságaik azonban nagymértékben függenek a bevonatok előállításának körülményeitől: a prekursorok természetétől és koncentrációjától, a vékonyréteg leválasztási technológia típusától és paramétereitől, a szubsztrátum (hordozó) anyagától és felületi állapotától. A választott *szol-gél eljárás* több ok miatt is alkalmas olcsó, alacsony doppelő oxid tartalmú vegyes oxidok előállítására: nem igényel vízmentes reakciókörülményeket, megfelel vékonyrétegek készítéséhez, a reakciókomponensek arányának és a kiégetés (ráégetés) hőmérsékletének és időtartamának megfelelő megválasztásával pedig szükség szerint módosítható a végtermék vegyes oxid átlagos szemcsemérete és kristályfázis összetétele [1].

Kutatásunk során 1 cm^2 alapterületű, korong alakú, teljesen sima, síkfelületű, 0.3 mm vastagságú síkpárhuzamos Ti lemezen állítottunk elő vékonyréteg $\text{IrO}_2\cdot\text{SnO}_2$ (IrTO) bevonatokat, majd a nanoszemcsés

($d=80\text{-}120\text{ nm}$) IrTO bevonatok potenciometriás pH elektródként való viselkedését vizsgáltuk, a gyakorlati felhasználás lehetőségeinek szempontjából.

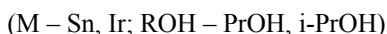
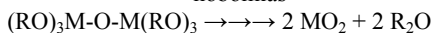
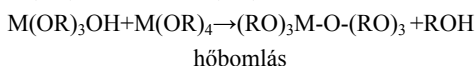
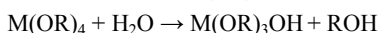
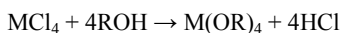
2. Kísérleti rész

2.1. A vékonyrétegek előállítása

Az IrTO bevonatok készítésére alkalmazott szol-gél eljárás során a szol, majd gél alkoxidok savas közegben végbemenő hidrolízisével, majd kondenzációjával keletkezett. Az erre használt szol prekursor H_2IrCl_6 0.1 M és SnCl_4 0.9 M propanolos-izopropanolos-vizes oldata volt. A homogén szolt egy vagy több rétegben a megfelelően előkezelt Ti lemezre ecseteltük, majd 60°C -on történő szárítás után a bevonatot $350\text{--}400^\circ\text{C}$ -on a lemezre égettük

A prekursorból savas (HCl) közegben keletkező alkoxidok alkoholízisével kondenzációs-polimerizációs folyamatban nanostrukturált, mikro-, illetve nanokristályos szerkezetű $\text{IrO}_2\cdot\text{SnO}_2$ keletkezett.

A részfolyamatok [1]:

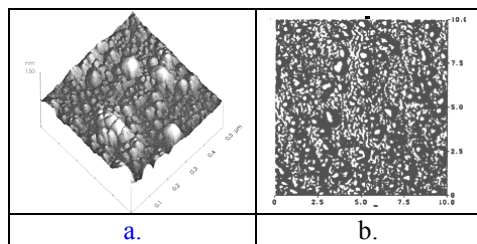


2.2. A vékonyrétegek vizsgálata

Az $\text{IrO}_2\cdot\text{SnO}_2$ filmek *elemösszetételének* ZEISS EVO 40 XVP SEM mikroszkóphoz csatolt energiadiszperzív elemanalizátorral történő meghatározása igazolta az Ir doppelőnek a prekursor oldat koncentrációja szerinti jelenlétét.

A vékonyrétegek *felületi topográfiáját* Nanoscope Dimension 3100 AFM mikroszkóppal (**1.a. ábra**), *morfológiáját* ZEISS EVO 40 XVP SEM mikroszkóppal, (**1.b. ábra**) illetve Philips PW 3710

röntgendiffraktométerrel vizsgáltuk (Cu K α 1.5405 Å, 2 θ = 10–70°).



1. ábra. Az IrTO filmek topográfiája (a) és morfológiája (b).

A mikroszkópos felvételek szerint a 400°C hőmérsékleten kiégetett bevonatok kielégítően egyenletesek, közelítőleg gömb alakú nano- és mikroméretű, átlagosan 105 nm átmérőjű szemcsékből állnak.

XRD adatok szerint a 300°C-on égetett minták esetében a kassziterit (SnO₂) mellett nagyobbrészt hidratált IrO₂ jelentkezik, a 400°C-on égetett filmekben azonban már csupán tetragonális, rutil-szerkezetű IrO₂ van jelen [2].

A korrózióállóságot (kémiai ellenállást) a felületi ellenállás és az elektrokémiai potenciál időbeni változásával jellemeztük. Az elektromos és az elektrokémiai jellemzők mérését 25°C-on végeztük.

Az *R felületi ellenállást* négytűs (van der Pauw) módszerrel határoztuk meg (Keithley 192 DMM). Az *E_{korr} potenciál* meghatározása VoltaLab 40 (Radiometer) elektrokémiai mérőrendszerrel, standard három elektródos elektrolizáló cellában történt (IrTO bevonatos munkaelektrod, telített kalomel (SCE) referens elektrod, Pt lap segédelektrod).

Az egyes korrózió környezetekkel szembeni viselkedést két-két, eltérő számú (1, 2, 3) ecseteléssel készült, és eltérő hőmérsékleten (300, 350 és 400°C) égetett IrTO/Ti elektródra vizsgáltuk meg. Mind közül a legstabilabb viselkedést a háromszoros rétegvastagságú, 400 °C-on kalcinált elektródok esetében tapasztaltuk,

jellemzőiket az **1. táblázatban** foglaltuk össze.

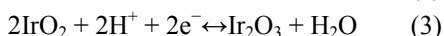
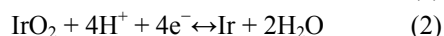
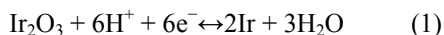
1. táblázat. Az IrTO/Ti rendszerek savas és lúgos közeggel szembeni, valamint tömény sós oldatban való kémiai ellenállása.

Napok	Korrózió közeg					
	HClO ₄ 1M		NaOH 1M		NaCl 1M	
	R Ω	E _{korr} mV	R Ω	E _{korr} mV	R Ω	E _{korr} mV
1	38	-86	47	-380	42	-230
3	38	-86	48	-380	42	-230
7	39	-85	50	-377	42	-227
10	39	-84	50	-378	42	-228
15	40	-83	51	-377	44	-226
20	47	-74	52	-377	44	-227
30	56	-69	54	-375	45	-227
40	70	-58	58	-362	54	-210
50	82	-32	60	-350	67	-193
60	120	-18	76	-320	80	-176

Mint az **1. táblázat** adatai alapján megállapítható, az IrTO elektródok stabilitása legjobb (30 nap) az 1M NaCl oldatban, bár gyakorlati szempontból kielégítő (15 nap) a vele szemben legagresszívebbnek bizonyuló 1M HClO₄ oldatban is. A pH-elektrodként való alkalmazás szempontjából legfontosabb, hogy az üvegelektrodtól eltérően az IrTO film elektród kémiai és elektrokémiai stabilitása csaknem olyan erősen lúgos közegben (25 nap), mint a sóoldatban.

2.3. Az IrTO/Ti pH-elektrod

Az IrO₂ pH érzékelő mechanizmusa az iridium-oxid két oxidációs állapota közötti alábbi három lehetséges redox interkalációs egyensúlyon alapul [3]; :

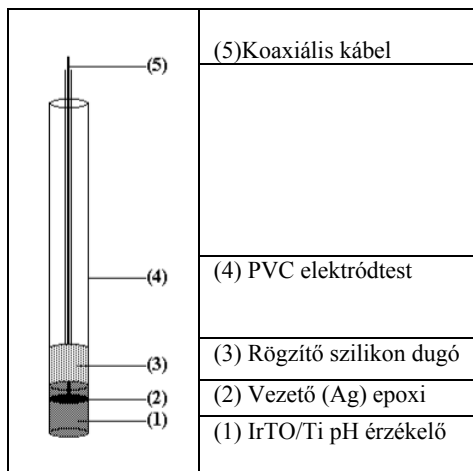


A pH-tól függő redox potenciál (1-3):

$$E = E^{\circ} - 2.303 (RT/F)pH = E^{\circ} - 0.05916 \text{ pH}$$

$E^{\circ} = 926 \text{ mV}$ a standard hidrogén elektród (SHE) esetében.

A pH szenzorként tesztelt vékonyréteg bevonatos titán lemezeket PVC elektródtestbe rögzítettük (2. ábra).



2. ábra. Az IrTO/Ti pH-elektrod konstrukciója.

Az IrTO/Ti pH szenzorok elektródparamétereit a 2. ábrának megfelelően egy 10 elektródból álló csoporton határoztuk meg, az üvegelektrodok esetében használatos kalibrációs módszerrel, 25°C-on, a következő standard puffer oldatokban: pH=1.68; 4.01; 6.86; 9.18; 12.45. Az így meghatározott átlagos elektródparamétereket a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat. Ipari pH-üvegelektrodok (GE) és IrTO/Ti pH szenzorok (IrTO E) átlagos elektródparamétereit (25°C).

Elektródparaméterek	GE	IrTO E
Linearitás (pH)	1 ÷ 14	2 ÷ 12
$\Delta E/\Delta \text{pH}$ (mV/pH)	58	60
Válaszidő (s)	30	35
Pontosság (pH)	$\pm 0,05$	$\pm 0,15$
Reproduktibilitás (mV)	± 1	± 3
Rekalibrációs idő	30 nap	30 nap

3. Következtetések

A dolgozatban bemutatott adatok alapján a vizsgált IrTO pH szenzorok a mérési pontosság, a reprodukibilitás és az elektródtípus jellegéből természetesen adódó enyhén szuper-Nernsti választ leszámítva állják a versenyt a mindmáig legáltalánosabban elterjedt üvegelektroddal, előállításuk pedig sokkal egyszerűbb és olcsóbb, sokkal robusztusabbak, és a vékonyréteg technológiából adódóan sokkal alkalmasabbak mikro- és nanoszenzorok kifejlesztésére, akár sejten belüli mérésekhez is [3].

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] da Silva, G.M. és mások: *Development of low-cost metal oxide pH electrodes based on the polymeric precursor method*, Analytica Chimica Acta 616 (1), 2008, 36–41.
- [2] Felix, C. és mások: *Synthesis, characterisation and evaluation of IrO2 based binary metal oxide electrocatalysts for oxygen evolution reaction*, International Journal of Electrochemical Science, 7, 2012, 12064–12077.
- [3] Wen-Ding Huang és mások: *A flexible pH sensor based on the iridium oxide sensing film*, Sensors and Actuators A: Physical, 169 (1), 2011, 1–11.