

УДК 541.13+543.272.1

І.Г. Колбасова, О.В. Лінючева, В.С. Воробець

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СЕНСОР КИСНЮ ДЛЯ БІОЛОГІЧНИХ РІДИН  
НА ОСНОВІ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДУ Zn**

In this paper, we propose to use nanocrystalline ZnO electrodes, obtained through zol-gel and electrochemical methods, as a sensitive element of dissolved oxygen sensor. We elucidate that electrodes have stable characteristics at electroreduction  $O_2$  in biological solutions. The average size of the obtained particles  $d$  makes up  $\sim 10$  nm. We determine the quantity of electrons on the discharge stage and the total quantity of electrons, participating in restoration reaction of oxygen. Furthermore, we study the influence of environment on characteristics of the obtained electrodes and choose the material for additional electrode of oxygen sensor. Relying on the research results, we create the laboratory model of an electrochemical sensor for measuring the concentration level of oxygen in biological liquids. Taking into consideration the level of electrochemical noise, we estimate the sensor sensitivity to the dissolved oxygen ( $(6-15) \cdot 10^{-8}$  mol/l). The accuracy of concentration measurements  $O_2$  made 5–8 %, speed – 5–7 s.

**Вступ**

Розчинений у біологічних рідинах кисень відіграє важливу роль в окиснювально-відновних процесах, і його концентрація може служити індикатором стану біологічних об'єктів та живих організмів, тому актуальним завданням є розроблення сенсорів кисню для біологічного середовища. Для аналізу концентрації кисню в біологічних рідинах перспективними є амперометричні сенсори завдяки їх високій чутливості й, у ряді випадків, селективності процесу відновлення кисню внаслідок можливості вибору такого діапазону потенціалу, коли можна виключити протікання побічних електрохімічних процесів, чого не вдається зробити, наприклад, у потенціометричному методі. Для визначення концентрації кисню можуть бути використані оксиди металів, при цьому їх електрокаталітичні властивості найчастіше підсилюються зі зменшенням розміру частинок матеріалів, особливо в нанорозмірному діапазоні.

На сьогодні відомі електрохімічні сенсори розчиненого кисню, в яких активним шаром електрода служать благородні метали [1, 2]. Недоліками таких електродів є їх низька стабільність, невеликий діапазон потенціалів, за яких можливе вимірювання концентрації кисню, та громіздкість конструкції сенсорів унаслідок наявності мембрани, через яку дифундує кисень, і, отже, неможливість вимірювання концентрації кисню в малому об'ємі. Як активний шар такого сенсора використовується також інертний карбон, протиелектродом є платина або титан, також використовується електрод порівняння [3]. Головні його недоліки – велика перенапряга відновлення кисню – від  $-0,80$  до

$-1,20$  В (відносно х/с електрода), що призводить до побічних електрохімічних реакцій у біологічних рідинах і, в результаті цього, неправильних показань сенсора, а також до ускладнення методики вимірювання концентрації кисню за допомогою цього електрода. За використання електрохімічних сенсорів кисню, крім покращення їх швидкодії та досягнення високої чутливості сенсора до розчиненого кисню, необхідно задовольнити вимоги стабільності вимірів у процесі експлуатації та мінімізації розмірів всієї конструкції. Виникає також потреба зменшення перенапряги відновлення кисню для виключення побічних електрохімічних реакцій у біологічних рідинах, а також збільшення діапазону потенціалів (“електрохімічного вікна”) при відновленні  $O_2$ . Остання вимога слідує з того, що для мінімізації розмірів сенсора, що вимірює концентрацію  $O_2$  в малому об'ємі (наприклад, у кровоносному руслі), необхідно відмовитись від третього електрода порівняння та вимірювати потенціали за двохелектродною схемою. При цьому великий динамічний діапазон потенціалів робочого електрода сенсора дає змогу виключити похибку, пов'язану зі спадом потенціалу на допоміжному електроді. Тому для електрохімічного мікросенсора, що функціонує за двохелектродною схемою, необхідно забезпечити мінімальну перенапрягу процесу, який протікає на допоміжному електроді. Це можливо лише за умови, коли швидкості катодного (електровідновлення кисню) та анодного (на протиелектроді) процесів будуть приблизно однаковими. У зв'язку з цим виникає також потреба вибору матеріалу протиелектрода, що задовольняє ці умови.

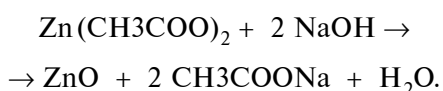
### Постановка задачі

Мета роботи – вивчити властивості електродів на основі наночастинок ZnO у реакції відновлення розчиненого кисню з метою їх використання в сенсорних системах.

Для досягнення поставленої мети необхідно здійснити синтез плівок на основі наночастинок оксиду цинку, вивчення їх електрокаталітичних властивостей при електровідновленні кисню, дослідження спектральних залежностей фотоелектрохімічного струму і визначення з цих залежностей ширини забороненої зони та потенціалу плоских зон ZnO-електродів, визначення сумарної кількості електронів для реакції відновлення кисню, дослідження впливу середовища на характеристики робочого електрода електрохімічного сенсора кисню, вибір матеріалу для протиелектрода та розроблення на їх основі електрохімічних сенсорів кисню для біологічно активного середовища, виготовлення експериментального зразка електрохімічного сенсора кисню на основі ZnO.

### Експериментальна частина

Плівки на основі наночастинок ZnO наносили хімічним та електрохімічним методами на Ti-підкладку. Хімічний метод одержання наночастинок ZnO включав їх осадження з колоїду ZnO в етанолі, який синтезували аналогічно [4] при взаємодії  $Zn(CH_3COO)_2$  і NaOH при 0–5 °C:



Для цього наважки ретельно розтертих  $Zn(CH_3COO)_2$  і NaOH розчиняли відповідно в 45 та 5 мл етанолу. Для одержання розчину з концентрацією 1·10–2 моль/л брали 0,0915 г  $Zn(CH_3COO)_2$  і 0,0320 г NaOH. Відповідні розчини лугу та ацетату охолоджували до 1,5 °C і повільно змішували при інтенсивному перемішуванні додаванням по краплинах розчину NaOH до  $Zn(CH_3COO)_2$ . Після змішування реагентів розчин витримували при 55–60 °C протягом 2 год для визрівання колоїдного розчину ZnO. Наночастинки ZnO осаджувались на підкладку під час визрівання розчину, висушувались та відпалювались на повітрі при 600 °C протягом 15–20 хв.

Електрохімічний метод включав осадження плівок ZnO на титанову підкладку в потен-

ціостатичному режимі з електроліту, що містив:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  – 0,06 моль/л;  $KNO_3$  – 0,3 моль/л; ПАВ (натрій лаурил сульфат) – 0,01 %;  $E_i = -1,0$  В (відносно х/с електрода);  $t = 70$  °C;  $\tau = 20$  хв. Нами проводилось також спільне електрохімічне осадження плівок оксиду цинку з барвником еозином Н. Вольтамперні залежності електродів вимірювали з використанням розробленого нами електрохімічного стенда на базі ПК, що мав такі характеристики: вимірювані струми від  $2 \cdot 10^{-9}$  до  $10^{-1}$  А; швидкість розгорнення потенціалу від 0,01 до –50 мВ/сек; діапазон зміни потенціалу робочого електрода від –4 до +4 В. Електрохімічні дослідження проводили в комірці з розділеними катодним і анодним просторами. Потенціал електродів вимірювали відносно хлорсрібного електрода порівняння. Розмір напівпровідникових наночастинок ZnO  $d$  визначався, виходячи зі значення ширини забороненої зони ( $E_g$ ) [5–7], отриманої нами з вимірів спектрів фотоелектрохімічного струму [8] за методикою [9, 10]. Для визначення значення  $E_g$  спектри фотострумів перебудовувались у координатах  $(\eta \cdot h\nu)^2 \sim h\nu$  для прямих дозволених переходів у ZnO. Із цих залежностей екстраполяцією прямолінійних відрізків кривої  $(\eta \cdot h\nu)^2 \sim h\nu$  до перетину з віссю абсцис у довгохвильовій частині спектра визначали ширину забороненої зони. Для визначення загальної кількості електронів  $n_s$  використовували герметичну комірку з чотирма електродами та розділеним катодним і анодним просторами. Як допоміжний електрод використовувався платиновий електрод, як катод використовувався ZnO-електрод великої площі ( $S = 7$  см<sup>2</sup>). Для визначення концентрації кисню в досліджуваному розчині використовували контрольний  $TiO_2$ -електрод ( $S = 0,66$  см<sup>2</sup>). Вимірювалася залежність струму робочого електрода від часу електролізу в потенціостатичному режимі при потенціалі в області дифузійного струму відновлення кисню. Наприкінці дослідження вимірювався граничний дифузійний струм відновлення кисню на контрольному електроді, що пропорційний концентрації кисню в досліджуваному розчині. Загальна кількість електронів визначалася за законом Фарадея. Для зміни концентрації кисню в розчині використовували деаерований розчин NaCl, який одержували продуванням аргону протягом 2–3 год. Цей розчин змішували у визначеній пропорції з робочим розчином NaCl, у

якому містився розчинений кисень. Змішування розчинів проводили в боксі, заповненому очищеним Ag. Чутливість сенсора до розчиненого кисню визначали з вимірів електрохімічного шуму. Для цих цілей використали методику вимірів і установку, описані в [11]. Мінімальний шумовий струм в електрохімічній системі визначали в області потенціалів, де  $I \rightarrow 0$  ( $I$  – електрохімічний струм, пов'язаний із відновленням кисню). При цьому середньоквадратичне значення спектральної густини шумового струму  $\bar{i}^2(f)$  на низькій частоті ( $f = 20$  Гц) визначали з вимірів напруги електрохімічного шуму

$$\bar{u}^2(f) : \bar{i}^2(f) = \bar{u}^2(f)/R^2,$$

де  $R$  – імпеданс системи при  $f = 20$  Гц. Зі значення  $\bar{i}^2(f)$  за формулою для дробового шуму

$$\bar{i}^2(f) = 2ne,$$

де  $n = 2$  – це кількість електронів, що беруть участь у реакції, визначали мінімальне значення струму відновлення кисню  $I$ , що може бути зареєстрований у системі. Використовуючи лінійну залежність  $I \sim C$ , визначали мінімальне значення концентрації кисню  $C_{\min}$ .

### Результати досліджень і їх обговорення

Поляризаційні криві процесу відновлення кисню на ZnO електродах показані на рис. 1. На всіх поляризаційних кривих спостерігалась одна хвиля (як і у випадку платинових металів) при потенціалах від  $-0,2$  до  $-1$  В, що може відповідати сумарному процесу відновлення кис-

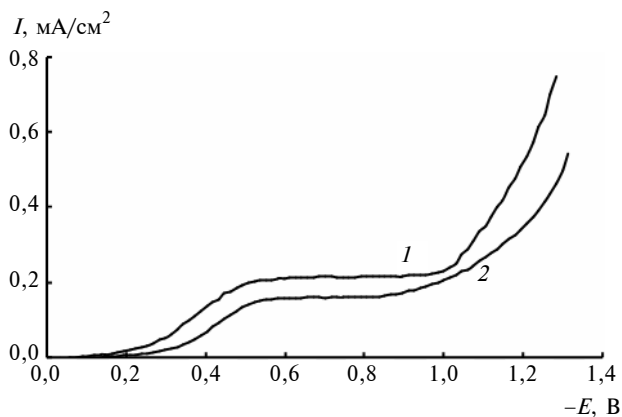


Рис. 1. Поляризаційні криві відновлення кисню у фізіологічному розчині NaCl: 1 – на ZnO-електродах, одержаних електрохімічним методом; 2 – на ZnO-електродах, одержаних хімічним методом

ню без утворення перекису водню. Як видно з рис. 1, при потенціалах  $E < -1,3$  В помітно проявлялася реакція виділення водню. При потенціалах  $E > -1$  В на плівках ZnO протікала реакція відновлення кисню. Електроди на основі наночастинок ZnO, отриманих електрохімічним методом, вирізняються більш високою каталітичною активністю (потенціал напівхвилі відновлення кисню менше на 50 мВ, ніж у електродів, отриманих хімічним методом), мають дещо більшу ширину “електрохімічного вікна” та краще зчеплення з основою. Нами одержано, що досліджені електроди мають добру стабільність при багаторазовому циклюванні потенціалу, про що свідчить незмінність їх вольт-амперних характеристик вже після 3-го циклу (рис. 2, крива 2).

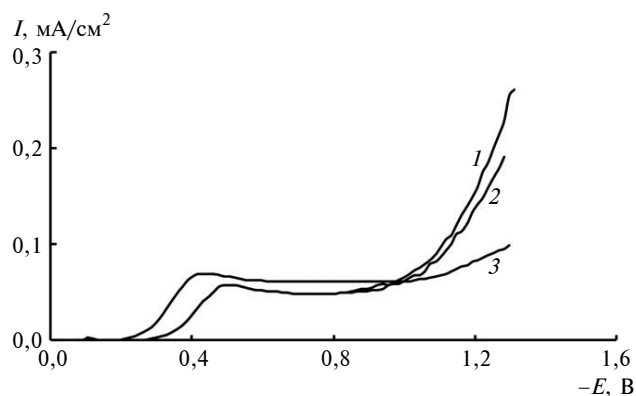


Рис. 2. Вольт-амперні криві електровідновлення кисню у фізіологічному розчині NaCl на електродах на основі наночастинок ZnO: 1 – 1-й цикл, 2 – 3–10-й цикли, 3 – електроди, модифіковані еозином Н

Важливою характеристикою електродів для аналізу концентрації розчиненого кисню є потенціал відновлення кисню або потенціал напівхвилі відновлення кисню ( $E_{1/2}$ ) на катодній поляризаційній характеристиці, значення якого має бути мінімальним для виключення протікання побічних електрохімічних реакцій при вимірі концентрації  $O_2$ . Отримані нами значення  $E_{1/2}$  для плівок на основі наночастинок Zn на  $\sim 300$  мВ менші, ніж, наприклад, для плівок на основі наночастинок оксидів Ti і W [12], що є важливою особливістю плівок ZnO при їх використанні в електрохімічному сенсорі кисню. Модифікування нанодисперсних плівок оксиду цинку барвником еозином Н спільним електрохімічним осадженням і подальшим освітленням видимим світлом великої потужності ( $P = 200\text{--}300$  мВт/см<sup>2</sup>) підвищувало електрокаталітичну активність плівок ZnO у процесі електровідновлення кисню протягом трива-

лого часу (близько 500–600 год), що проявлялось у зсуві потенціалу напівхвилі струму відновлення  $E_{1/2}$  в анодну сторону на  $\sim 70$  мВ (рис. 2, крива 3). Це свідчить про підвищення каталітичної активності цих електродів і може бути пов'язане з перезарядкою під дією світла глибоких поверхневих електронних станів із великим часом релаксації захопленого заряду, що викликають ефект пам'яті [11]. Крім цього, для таких електродів відбувалось зміщення в катодну сторону потенціалу виділення водню, що приводило до розширення області потенціалів, за яких можна аналізувати вміст кисню в розчині. Для визначення середнього розміру напівпровідникових наночастинок ZnO  $d$  в одержаних плівках визначали значення ширини забороненої зони  $E_g$ , отриманої нами з вимірів спектрів фотоелектрохімічного струму (рис. 3, 4). Значення  $E_g$  для плівок ZnO<sub>хім</sub> і ZnO<sub>ел-хім</sub> наведені у табл. 1. З використанням значення  $E_g$  було розраховано на основі квантово-механічної теорії [12] середній діаметр частинок  $d$  одержаних сполук. Ці дані теж наведені в табл. 1. Видно, що одержані нами плівки – нанорозмірні з середнім розміром частинок  $d \approx 10$  нм, що узгоджується з даними, одержаними за допомогою СЕМ. Можна очікувати на підвищення електрокаталітичної активності досліджуваних електродів порівняно з тими, в яких середній розмір частинок більший.

Реакція відновлення кисню на досліджуваних електродах визначається змішаною кіне-

Таблиця 1. Значення  $E_g$  і розміру частинок у плівках на основі оксидів Zn

Зразок	$E_g, \text{eV}$	$d, \text{нм}$
ZnO <sub>хім</sub>	3,4	4,8
ZnO <sub>ел-хім</sub>	3,3	6,0

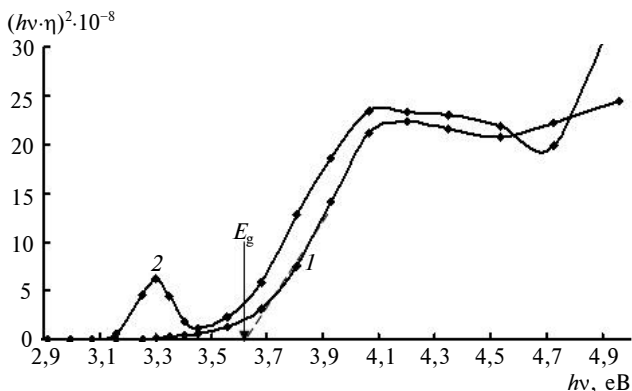


Рис. 3. Залежність  $(\eta_1 \cdot hv)^2$  від  $hv$  для ZnO-електрода, отриманого хімічним методом

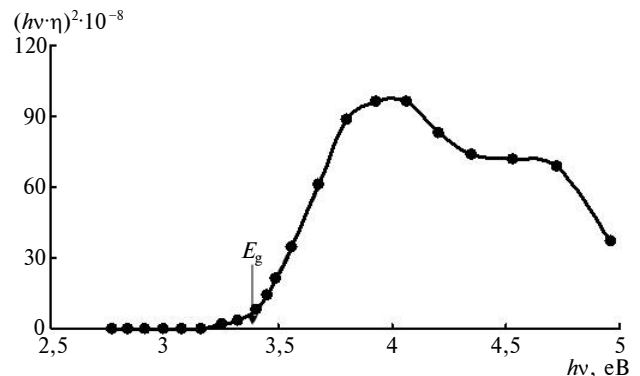


Рис. 4. Залежність  $(\eta_1 \cdot hv)^2$  від  $hv$  для ZnO-електрода, отриманого електрохімічним методом

тикою. Нами показано, що граничний струм відновлення кисню для досліджуваних напівпровідникових електродів є граничним дифузійним струмом. Для доказу цього було досліджено залежність максимуму граничного струму  $I$  при потенціалах, що відповідає області граничного струму, від швидкості розгорнення потенціалу  $V$  (рис. 5). Отримано, що ця залежність прямолінійна в координатах  $I = f(\sqrt{V})$  та виходить із початку координат, що підтверджує дифузійний контроль процесу відновлення кисню в цій області. В області потенціалів до граничного струму поляризаційна крива відновлення кисню описувалася рівнянням Тафеля

$$\eta_k = a_k + b_k \lg i,$$

де  $\eta_k$  – перенапряга катодної реакції,  $a_k$  –

стала Тафеля,  $b_k = \frac{0,059}{\alpha \cdot n}$ , де  $b_k$  – кут нахилу

прямої,  $\alpha$  – коефіцієнт переносу ( $\alpha = 0,5$  [13]). Отримано, що, для стадії розряду кількість електронів у реакції відновлення кисню  $n = 1$ .

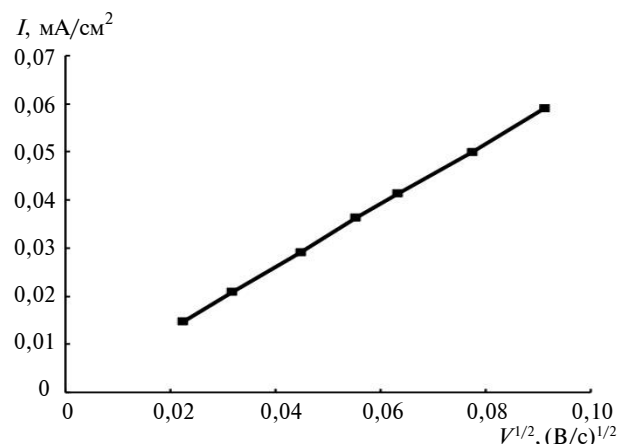


Рис. 5. Залежність густини струму відновлення кисню від швидкості розгортки потенціалу

Відзначимо, що в [14] були знайдені значення  $n = 1$  для платини і срібла в кислих середовищах і  $n = 2$  для лужних розчинів, крім того,  $n = 1$  для ряду інших металів. У даному випадку електрохімічне поведіння досліджуваних напівпровідникових електродів аналогічне металевим електродам, у яких прикладений потенціал спадає в іонному подвійному шарі. Таке поведіння напівпровідникових електродів пов'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 основний спад потенціалу відбувається, також як і для металів, в іонному подвійному шарі [7].

Нами визначено залежність граничного струму від концентрації розчиненого кисню в розчині NaCl в області потенціалів від  $-0,5$  до  $-0,95$  В, де спостерігався добре виражений граничний дифузійний струм (рис. 6). Отримано, що ця залежність лінійна при досліджених концентраціях кисню, при цьому стабільні значення струму зберігалися протягом кількох годин. Повторні виміри  $I-C(O_2)$ -залежності відтворювалися з точністю  $\pm 5\%$ . З використанням результатів, приведених на рис. 3, було визначено сумарну кількість електронів  $n_s$ , що беруть участь у реакції відновлення кисню. Загальна кількість електронів визначалася виходячи із закону Фарадея за описаною вище методикою. Отримано, що у фізіологічному розчині NaCl  $n_s \approx 2$ , що відповідає процесу відновлення кисню без утворення перекису водню. З вимірів електрохімічного шуму була визначена чутливість сенсора до кисню. Отримано, що чутливість вивчених електродів до кисню становила  $(6-15) \cdot 10^{-8}$  моль/л, що сумірно з чутливістю Pt-електродів.

Для дослідження характеристик сенсора нами були використані, крім фізіологічного розчи-

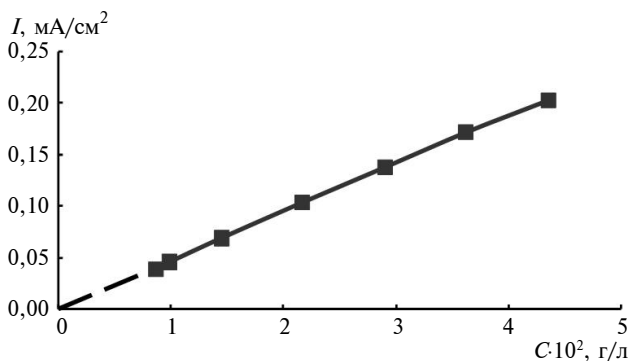


Рис. 6. Залежність граничного струму від концентрації розчиненого кисню в 0,9 %-ному розчині NaCl

ну NaCl (0,9 %), також такі біологічні рідини: глюкоза та розчин рефортану. На поляризаційних кривих у розчині рефортану немає чітко вираженого граничного струму, характерного для ZnO електродів у фізіологічному розчині NaCl (рис. 7), також зменшилася ширина "електрохімічного вікна". Для визначення характеристик робочих електродів у розчині глюкози останній змішувався з розчином NaCl для підвищення його електропровідності. Поляризаційні криві процесу електровідновлення кисню на ZnO-електродах у розчині глюкози подані на рис. 8. На поляризаційних кривих у розчині глюкози, як і у фізіологічному розчині NaCl (див. рис. 1), на ZnO-електродах спостерігається одна хвиля струму з чітко вираженим граничним струмом, що має дифузійну природу. Значення потенціалу напівхвилі відновлення кисню та динамічна область потенціалів на цих електродах в обох випадках не змінювались.

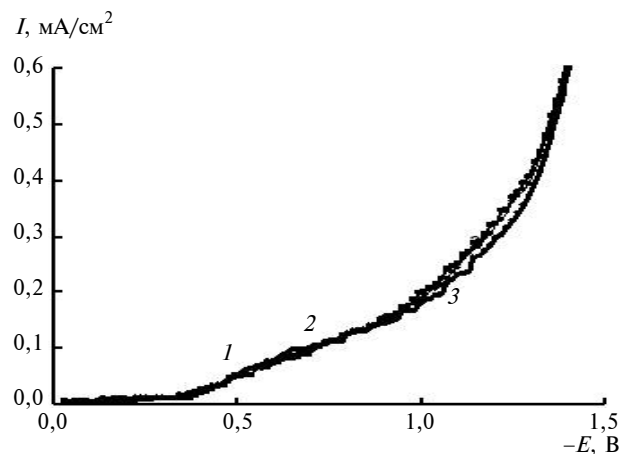


Рис. 7. Вольт-амперні криві відновлення кисню в розчині рефортану на ZnO-електродах залежно від номера циклу: 1 – 3-й цикл, 2 – 5-й цикл, 3 – 9-й цикл

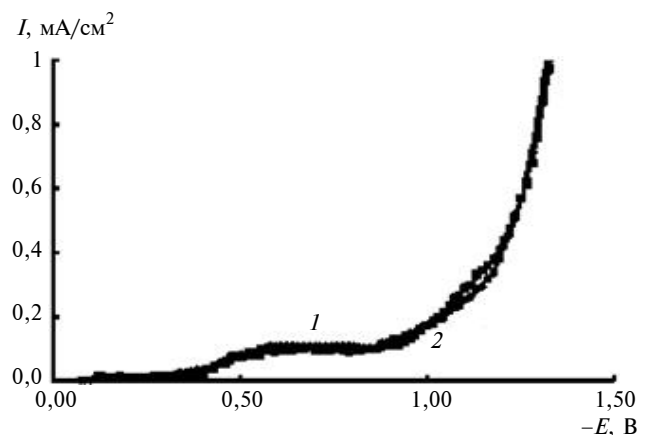


Рис. 8. Вольт-амперні криві відновлення кисню в розчині глюкози на ZnO-електродах залежно від номера циклу: 1 – 3-й цикл, 2 – 9-й цикл

Таблиця 2. Характеристики протиелектрода сенсора залежно від складу електродного матеріалу

Матеріал електрода	Поляризація $E$ , В	Густина струму $i$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$
ВІСКУМ	0,15	0,167
$\text{MoO}_x$	0,15	0,148
Ni	0,15	0,138
Активованій графіт для первинних лужних елементів	0,15	0,117
Pt	0,15	0,11
Пресований активований у $\text{H}_2\text{SO}_4$ вуглець	0,15	0,012
Платинований Ti	0,15	0,003
Скловуглець	0,15	0,0006

Для електрохімічного мікросенсора, в якому використання третього електрода (електрода порівняння) істотно ускладнює його конструкцію, необхідно забезпечити мінімальний спад потенціалу на протиелектроді за густин струмів  $\sim 0,16\text{--}0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , що відповідають максимальним густинам струмів електровідновлення кисню. Це можливо лише за умови, коли на протиелектроді (аноді) сенсора будуть спостерігатися анодні струми, сумірні з катодними (струмами відновлення кисню). Тому при виборі матеріалів для допоміжного електрода ми керувалися такими вимогами:

- густина струму  $i_s$  при однаковому значенні потенціалу на електроді повинна бути максимальною; природа струму (ємнісного чи фарадеївського) при вимірюванні концентрації кисню з динамічної вольт-амперної характеристики особливого значення не має;
- висока стабільність показань вимірів при багаторазовому циклюванні.

З цієї метою нами були досліджені анодні поляризаційні криві у фізіологічному розчині NaCl ряду матеріалів: на основі нестехіометричного оксиду молібдену  $\text{MoO}_x$ , платини, нікелю, платинованого титану, скловуглецю, а також вуглецевих електродних матеріалів. Отримані результати подані в табл. 2. З усіх досліджених нами матеріалів можна виділити групу матеріалів, які, незважаючи на високу стабільність у процесі вимірювання, не задовольняють першу з поставлених нами умов, а саме: перенапряга  $\sim 0,15 \text{ В}$ , густина струмів на них  $< 0,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . До цієї групи віднесено електроди на основі пресованого та активованого у сірчаній кислоті вуглецю, платинованого титану та

скловуглецю (див. табл. 2). На платиновому та нікелевому електродах спостерігалися великі значення густини струму при перенапрязі  $0,15 \text{ В}$  (див. табл. 2), однак стабільність вимірювань на цих електродах при багаторазовому циклюванні невисока. Найбільш перспективними для використання у сенсорах кисню як допоміжний електрод є вуглецеві електродні матеріали на основі активованого графіту та тканинного матеріалу ВІСКУМ, оскільки вони задовольняють основні вимоги до такого типу матеріалів, а саме: перенапряга  $\sim 0,15 \text{ В}$  та густини струмів на них відповідно  $0,117$  і  $0,167 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , що відповідають максимальним густинам струмів електровідновлення кисню на робочому електроді ( $\sim 0,16\text{--}0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Крім того, для них характерна висока стабільність характеристик при багаторазовому циклюванні потенціалу, які практично не змінювались після 2-го циклу.

На основі проведених досліджень нами розроблено електрохімічний сенсор, призначений для вимірювання концентрації кисню, розчиненого у біологічно активних рідинах (рис. 9). Конструкція сенсора для визначення концентрації кисню в малому об'ємі, наприклад у кровоносному руслі краплі крові або в іншій біологічній рідині, виконана по двохелектродній схемі й включає два електроди: робочий мікроелектрод і протиелектрод-манжет, які підключаються до поляризуючого пристрою.

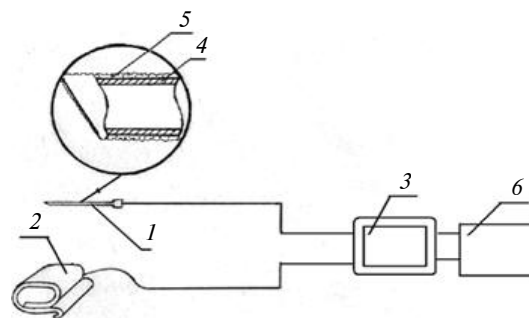


Рис. 9. Схема електрохімічного сенсора  $\text{O}_2$  для біологічних рідин: 1 – мікроелектрод; 2 – протиелектрод-манжет; 3 – поляризуючий пристрій; 4 – голка; 5 – чутливий шар на основі модифікованого  $\text{TiO}_2$ ; 6 – ноутбук

Мікроелектрод (робочий електрод) виконаний у вигляді тонкої голки з нержавіючої сталі діаметром  $0,5\text{--}0,8 \text{ мм}$ , на кінчик якої нанесений чутливий шар на основі дисперсного оксиду цинку  $\text{ZnO}$  (див. рис. 9). Площа чутли-

вого шару мікроелектрода становила 1,5–30 мм<sup>2</sup>. Площа протиелектрода була значно більшою, що дає можливість мінімізувати спад потенціалу на протиелектроді і його вплив на реакцію електровідновлення кисню, що протікає на катоді.

### Висновки

З використанням золь-гель та електрохімічного методів одержані електрокаталітично активні електроди на основі нанодисперсних оксидів Zn. Встановлено, що максимальна чутливість електродів до розчиненого кисню у фізіологічному розчині NaCl досягається при катодних потенціалах від –0,5 до –0,95 В (відносно х/с), де спостерігається граничний дифузійний струм відновлення кисню.

Показано, що кількість електронів у реакції відновлення кисню на стадії розряду дорівнює 1. Визначено загальну кількість електронів у реакції відновлення кисню  $n_s \approx 2$ , що відповідає процесу відновлення кисню без утворення перекису водню.

Показано, що досліджені електроди вирізняються високою відновлюваністю характерис-

тик при довготривалому циклюванні та придатні для застосування як електродні матеріали багаторазового використання при створенні електрохімічних сенсорів для визначення кисню в біологічно активних розчинах.

На основі розроблених електродів виготовлено лабораторний макет електрохімічного сенсора кисню, призначеного для контролю рівня кисню в медико-біологічних дослідженнях у різних біологічно активних рідинах. Чутливість сенсорів до розчиненого кисню становить (6–15)·10<sup>–8</sup> моль/л. Точність вимірювання концентрації O<sub>2</sub> – 5–8 %, швидкодія – 5–7 с.

Показано, що отриманні електроди мають високі чутливість і стабільність у процесі електровідновлення кисню. Завдяки високим характеристикам вони перспективні у використанні в електрохімічних сенсорах для визначення концентрації кисню, розчиненого у біологічних рідинах.

Подальші дослідження таких електродів будуть спрямовані на розроблення сенсорів для визначення концентрації інших розчинених газів, а також на розроблення електрохімічних перетворювачів енергії світла.

1. G.L. Bukamier, S.L. Rupert, "Selective sensor construction", US Patent 4620918, April 11, 1986.
2. Chang-Dong Feng, "Amperometric sensor for low level dissolved oxygen with self-depleting sensor design", US Patent 6602401 B1, August 05, 2003.
3. Воробець В.С., Мануйлов Є.В. Фотоелектрохімічні властивості електродів на основі мезопоруватих плівок TiO<sub>2</sub> // Тези доповідей Всеукр. конф. "Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні", 20–22 травня 2009, Київ. – К., 2009. – С. 133.
4. Фотоелектрохімічні властивості електродів на основі мезопоруватих плівок TiO<sub>2</sub>-ZnO-Au / В.С. Воробець, Є.В. Мануйлов, Н.П. Смірнова та ін. // Там же. – С. 121.
5. A. Hagfeld and M. Grätzel, "Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems", Chem. Rev., vol. 95, no. 1, pp. 49–68, 1995.
6. M.R. Hoffmann et al., "Environmental applications of semiconductor photo-catalysis", Ibid, vol. 70, no. 1, pp. 69–96, 1995.
7. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. – 1998. – 67, № 2. – С. 125–139.
8. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников: Монография. – М.: Наука, 1983. – 312 с.
9. V.S. Kublanovsky et al., "Electrochemical and Photochemical Processes on a Gold Electrode with cathodic Polarization", Polish J. Chem., vol. 70, no. 11, pp. 1453–1456, 1996.
10. N. Smirnova et al., "Photoelectrochemical characterization and photocatalytic properties of mesoporous TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub> films", Int. J. Photoenergy, vol. 1, p. 224, 2006.
11. Колбасов Г.Я., Гордынский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник–электролит. – К.: Наук. думка, 1993. – С. 120–122.
12. Електроди на основі нанодисперсних оксидів титана і фольфрама для менсора розчиненого кисню / Г.Я. Колбасов, В.С. Воробець, А.М. Кордубан та ін. // Журн. прикл. химии. – 2006. – 79. – С. 605–610.
13. Современные проблемы электрохимии: Учебн. пособие / Под ред. Д.М. Бокриса. – М.: Мир, 1958. – С. 451–470.
14. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учебн. пособие. – М.: Высш. школа, 1984. – 520 с.