

**МИКРООТЛОЖЕНИЯ ОТ ПЛАТИНОВИ МЕТАЛИ
ВЪРХУ ВЪГЛЕРОДНИ МАТЕРИАЛИ:
ВЛИЯНИЕ НА ВЪГЛЕРОДНИЯ НОСИТЕЛ
ВЪРХУ АКТИВНОСТТА ПРИ ЕЛЕКТРОРЕДУКЦИЯ
НА ВОДОРОДЕН ПЕРОКСИД**

Е. Хорозова¹, Т. Додевска², Н. Димчева¹

¹ПУ „Паисий Хилендарски“, кат. „Физикохимия“

²УХТ, кат. Неорганична химия и физикохимия

E – mail: horozova@uni-plovdiv.bg

АБСТРАКТ

Effect of the kind of carbon materials (graphite and glassy carbon), modified with either microquantities of palladium or with a mixture of (70%Pd+30%Au) has been studied at the electroreduction of hydrogen peroxide. It has been established that modified electrodes show different electrocatalytic activity depending on the kind of carbonaceous support. Operational parameters such as the optimal working potential, the influence of temperature and the resulting electrode characteristics were examined.

Ключови думи: модифицирани електроди, графит, стъклографит, електроредукция на H₂O₂.

ВЪВЕДЕНИЕ

Количественото определяне на водородния пероксид е от изключително важно значение поради неговото широко и разнообразно приложение в промишлеността. В хранителната индустрия H₂O₂ се използва при изкуственото стареене на вина, като стерилизиращ агент при производството на мляко и млечни продукти, както и за осигуряване асептичността на опаковките в пивоварната промишленост, поради присъщите му бактерицидни свойства. Алтернатива на класическите аналитични техники (титриметрични, спектрофотометрични, флуоресцентни, хемилуминисцентни) се явяват амперометричните методи, които предлагат редица предимства при детекцията на H₂O₂: висока чувствителност, нисък откриваем минимум, широк линеен диапазон на електродния отговор като функция от концентрацията, бърз отговор, относително ниска себестойност на анализа, както и възможност за детекция в цветни проби. Разработването на прости, бързи, надеждни и евтини

техники за мониторинг на H_2O_2 е от значение не само за индустрията, но и за множество биологични, медицински и клинични проучвания, тъй като H_2O_2 е един от най-важните продукти на ензимно-катализираните окислителни реакции. В тази връзка редица научни изследвания, целящи подобряване селективността на електрохимичното определяне на H_2O_2 , са фокусирани върху създаването на ефективни електрокаталитични системи за редукция на H_2O_2 при ниски потенциали, където се намалява пречещото влияние на редица субстанции.

Актуални през последните години са изследванията за електроаналитична детекция на H_2O_2 с микро- и наноструктурирани с метални частици въглеродни материали [1–4]. Определящи фактори за практическия интерес към тези електрокатализатори са тяхната относително ниска себестойност, опростените процедури по модифициране, както и стабилността на получените отложения.

В настоящата работа са представени електроди получени на базата на два типа въглеродни матрици – графит и стъклографит, модифицирани с микроколичества от чист Pd и със смес от (Pd+Au) в съотношение 70%:30%. Целта на изследването е да бъде установено как влияе природата на подложката върху активността на електрокатализаторите в процеса на редукция на H_2O_2

МАТЕРИАЛИ И АПАРАТУРА

Като носители бяха използвани два типа инертни въглеродни подложки ($0.7 \times 0.7 \times 0.3$ cm): 1) графит от типа ГМЗ с $S_{\text{геом}} = 1.6\text{--}1.8$ cm² и със следните структурни характеристики: специфична повърхност $S = 0.8$ cm² g⁻¹; плътност $\rho = 1.56\text{--}1.7$ g cm⁻³; порьозитет 20–25%; 2) стъклографит със $S_{\text{геом}} = 1.35$ cm².

Отлагането на каталитично-активните компоненти: микроколичества от Pd или смес (70%Pd+30%Au) върху въглеродните материали беше извършено електрохимично в потенциостатичен режим ($E_{\text{г отлож}} = 0.05$ V (спрямо обратим водороден електрод)) чрез кратковременна (10 s) електролиза от следните електролити: Pd от 2% PdCl₂ + 0.1M HCl; смес (Pd + Au) от 2% PdCl₂ + 2% HAuCl₄ + 0.1M HCl (взети в съотношения Pd: Au 70:30 обемни части). Стойностите на количеството електричество Q (C) и на отложените микроколичества от каталитично-активните компоненти (само Pd или смес от 70%Pd + 30%Au) са представени в Таблица 1.

Модифицираните електроди ще бъдат назовавани в текста както следва: графит модифициран само с микроколичества от Pd (електрод тип А); графит модифициран с микроколичества на смес от Pd+Au в съотношение 70%:30% (електрод тип В); стъклографит модифициран само с микроколичества от Pd (електрод тип С); стъклографит модифициран с микроколичества на смес от Pd+Au в съотношение 70%:30% (електрод тип D).

Стандартна триелектродна стъклена клетка с разделени електродни пространства и работен обем 11–15 cm³, сравнителен електрод – Ag/AgCl (1M KCl) и противоелектрод -платинов проводник, беше използвана при електрохимичните изследвания.

Електрохимична система, включваща следните апаратни модули: бипотенциостат Bi-PAD (*TACUSSEL, France*); генератор EG 20 (*Elpan, Lubawa*); регистриращо устройство тип XY (*VEB, Messapparatewerk; Scholtheim*), беше използвана за изследвания в потенциодинамичен режим на работа; термостат от типа UH (*VEB MLW Prüfgerate*).

Таблица 1. Стойности на количеството електричество Q (C) и на отложените микроколичества от каталитично-активните компоненти (само Pd или смес от 70%Pd+30%Au) след кратковременна (10 s) електролиза

тип електрод	Q , C	$m_{Pd} \cdot 10^5$, g	$m_{Au} \cdot 10^5$, g	$m_{(Pd+Au)} \cdot 10^5$, g	$m_{(Pd+Au)} \cdot 10^5 / S_{геом.}$, g cm ⁻²
тип А	0.315	17.36	-----	-----	10.21
тип В	0.250	9.67	5.10	14.77	8.68
тип С	0.375	20.68	-----	-----	15.32
тип D	0.300	11.58	6.12	17.70	13.11

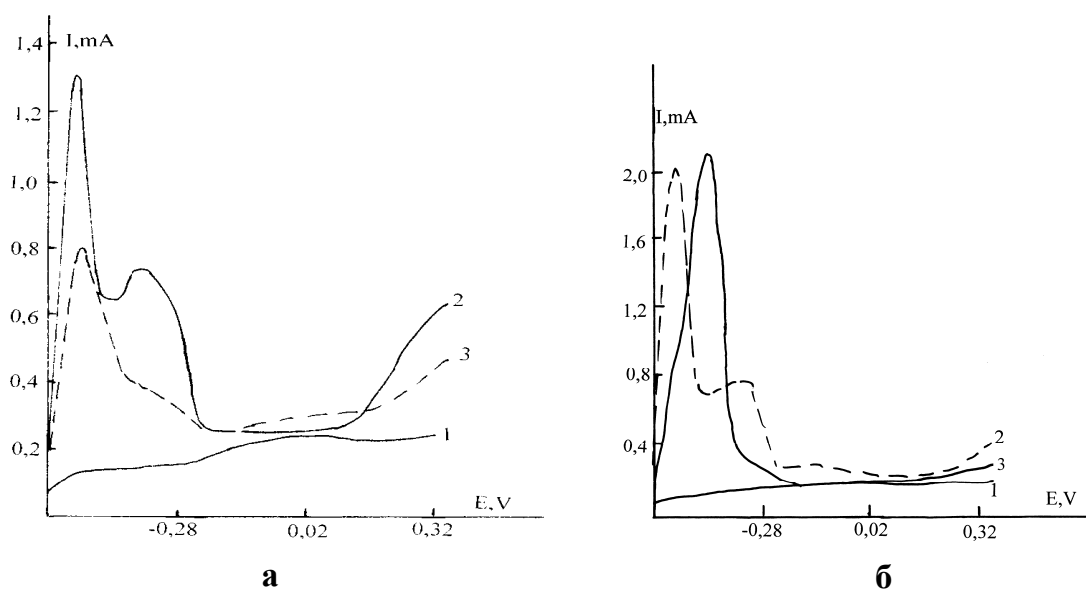
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Адсорбционна способност и характеристика на енергетичното състояние на водород, хемосорбиран на повърхността на модифицираните въглеродни електроди.

Чистите подложки от графит и стъклографит, които не съдържат метална фаза нямат водородни максимуми на потенциодинамичните волтамперни криви (Фиг.1а и б, криви 1). В същото време на анодните потенциодинамични криви на електродите, съдържащи микроколичества от Pd и смес от (Pd+Au) в съотношение 70%:30% (електроди тип А, В, С и D) се фиксират пикове на десорбция на водорода. Чрез интегриране площта под съответните пикове в областта от -490 до -240 mV (vs. Ag/AgCl), като се изключва токът за чистите въглеродни подложки (фоновия ток), беше изчислено количеството електричество Q_H^0 , необходимо за снемане на адсорбирания водород. От стойността на Q_H^0 при предположение, че монослой от $H_{адс.}$ се образува при $E = -640$ mV (vs. Ag/AgCl), на който съответствува заряд $210 \mu C \text{ cm}^{-2}$ беше изчислена истинската повърхност на електродите (Таблица 2). Адсорбционната способност на изследваните електроди зависи съществено както от вида на модификационния компонент (само микроколичества от Pd или микроколичества на смес от 70%Pd+30%Au), така и от вида на въглеродната подложка (графит или стъклографит) (Таблица 2). Модифицираният само с микроколичества от Pd графит (електрод тип А) има 2.5 пъти по-висока стойност на Q_H^0 , респективно истинска повърхност ($S_{ист.}$), от модифицирания със същите микроколичества от Pd стъклографит (електрод тип С). Обратно, при модифициране със смес на микроколичества от 70%Pd+30%Au, стъклографитовия електрод (електрод тип D) има 2.5 пъти по-висока адсорбционна способност в сравнение с електрода върху носител графит

(електрод тип В). При графитова подложка с добавката на Au към микроколичества от Pd Q_H^0 , респективно $S_{ист}$, при електрод тип В намалява два пъти в сравнение с електрод тип А. Върху матрица стъклографит същата микродобавка от 30%Au към микроколичествата от Pd води до увеличаване 3 пъти на Q_H^0 (респективно $S_{ист}$) при електрод тип D, в сравнение със стъклографит, модифициран само с микроколичества от Pd (електрод тип С).

Енергетичният спектър на адсорбцията на водород на изследваните електроди е също в зависимост от това дали са модифицирани само с микроколичества от Pd или със смес от 70%Pd + 30%Au и от вида на подложката. На анодната потенциодинамична крива (Фиг. 1а, крива 2) на графита модифициран само с паладиеви микроколичества (електрод тип А) се наблюдават два пика, които съответстват на две форми на адсорбиран водород – слабосвързан при потенциал -0.52 V и здравосвързан при потенциал -0.37 V. С изменение състава на модифициращия каталитично-активен компонент от микроколичества на чист Pd със смес от 70%Pd+30%Au, втората форма на адсорбиран водород изчезва. На потенциодинамичната крива на електрод тип В (Фиг.1а, крива 3) се наблюдава само един водороден максимум при потенциал -0.43 V.



Фигура 1а. Анодни потенциодинамични криви на графитов електрод (крива 1), на същия електрод модифициран с микроколичества от Pd (крива 2) и със смес от 70%Pd+30%Au (крива 3). **1б.** Анодни потенциодинамични криви на стъклографитов електрод (крива 1), на същия електрод модифициран с микроколичества от Pd (крива 2) и със смес от 70%Pd+30%Au (крива 3). Фонов електролит – фосфатно-цитратен буфер рН 7.0; сравнителен електрод Ag/AgCl (1M KCl); $V=10$ mV s⁻¹

На анодната потенциодинамична крива на стъклографита (Фиг. 1б, крива 2) модифициран само с микроколичества от Pd също се наблюдават две форми на адсорбиран водород – слабосвързан при потенциал -0.52 V и здравосвързан при потенциал -0.33 V. При тази подложка, както и при графита, модифицирането със смес от микроколичества на 70%Pd + 30%Au, също води

до изчезване на втората форма на адсорбиран водород. На потенциодинамичната крива на електрод тип D (Фиг. 1б, крива 3) се наблюдава само един водороден максимум при потенциал -0.43 V.

От представените данни в Таблица 2 се вижда, че вида на модификацията компонент не влияе върху потенциалите на десорбция на водорода $E_{H}^{дес}$. $E_{H}^{дес}$ зависи само от вида на подложката. При модифицирания само с микроколичества от Pd стъклографит (електрод тип C) $E_{H}^{дес}$ за втория пик е изместен в анодна посока в сравнение с графитовия електрод (тип A), т. е. при електрода от стъклографит се увеличава енергията на връзката Pd – H.

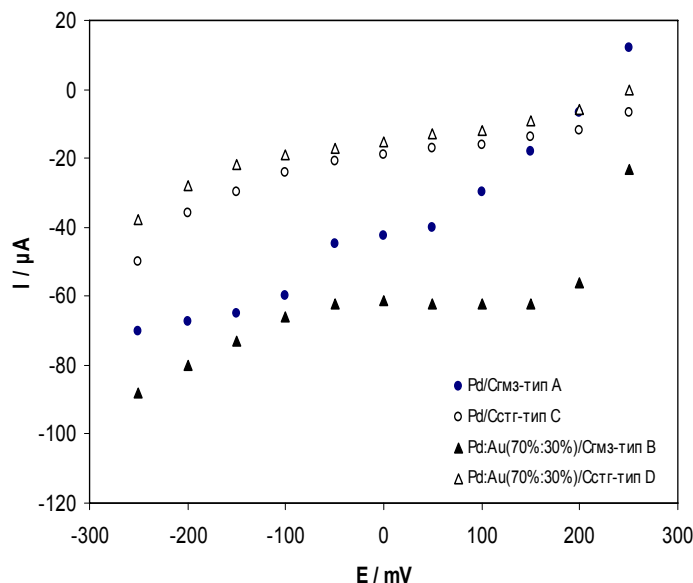
Таблица 2. Адсорбционни характеристики – истинска повърхност $S_{ист.}$ и стойности на потенциалите на десорбция на водород за модифицираните електроди във фосфатно-цитратен буфер, pH 7.0; работна температура $25^{\circ}C$

тип електрод	$Q_H^{\circ} \cdot 10^3, C$	$S_{ист.}, cm^2$	$E_{H}^{дес}, V(Ag/AgCl)$	
			I пик	II пик
тип А	9.66	46	-0.52	-0.37
тип В	4.95	23.57	-0.43	-----
тип С	3.92	18.67	-0.52	-0.33
тип D	13.27	63.19	-0.43	-----

Електрокаталитична активност на модифицирани въглеродни електроди.

Стационарните поляризационни криви за модифицираните електроди в присъствие на водороден пероксид в потенциалната област от -250 до $+250$ mV (Ag/AgCl) при $25^{\circ}C$ са представени на Фиг. 2. В изследваната област от потенциали за всички модифицирани електроди са регистрирани катодни токове на електроредукция на водороден пероксид. На всички поляризационни криви се очертават области с почти пределни стойности на тока (плато), потенциалният диапазон на които зависи както от природата на отложения каталитично-активен компонент, така и от вида на подложката. Графитът модифициран само с микроколичества Pd (електрод тип А) се отличава със стръмен ход на кривата и значително скъсено плато – от -50 до $+50$ mV. За електроди тип В, С и D областта на платото е в един и същ потенциален диапазон – от -150 до $+150$ mV. От фигурата е видно, че с по-висока каталитична активност при електроредукция на H_2O_2 са електродите получени върху носител графит (електроди тип А и В). Модифицираните стъклографитови електроди (тип С и D) се отличават със значително по-ниски катодни токове в потенциалната област на платото. Ходът и позицията на поляризационните криви на двата модифицирани стъклографита (тип С и D) са идентични, докато при графитовите електроди се наблюдават съществени различия. Графитът модифициран с микроколичества на смес от 70%Pd+30%Au

(тип В), обаче, се отличава с повече от четири пъти по-високи катодни токове в тази област.



Фигура 2. Поляризационни криви на електроредукция на водороден пероксид върху модифицирани електроди; фонов електролит: фосфатно-цитратен буфер, рН 7.0; концентрация на H_2O_2 : 100 μM ; температура 25 $^{\circ}C$; сравнителен електрод: $Ag/AgCl$ (1M KCl).

При потенциали от областта на платото за четирите типа модифицирани електроди беше изследвана зависимостта на електродния сигнал (катоден ток) от концентрацията на H_2O_2 във фосфатно-цитратен буфер, рН 7.0 при 25 $^{\circ}C$. Електродният сигнал, който нараства линейно със субстратната концентрация (калибрационна графика $n=3$) и чувствителността (dI/dC), определена от линейния участък, зависят от приложния потенциал, природата на каталитично-активния компонент и от вида на въглеродния носител. Данните за електродната чувствителност и областта на линейност на сигнала са представени в Таблица 3. За всички типове модифицирани електроди чувствителността нараства с изместване на работния потенциал в катодна посока. Видно е, че в процеса на редукция на H_2O_2 чувствителността на електродите, получени върху носител графит (тип А и В), е в пъти по-висока. С най-висока чувствителност ($dI/dC=0.86 \mu A \mu M^{-1}$) и най-дълга област на линейна концентрационна зависимост (до 1270 μM) се отличава електрод тип В при работен потенциал -50 mV. Сравняването на операционните параметри на графитовия и стъклографитовия електрод, модифицирани с един и същ каталитично-активен компонент – микроколичества на смес от 70%Pd+30%Au, показва, че електродите са с идентична линейна област. По отношение на електродната чувствителност обаче, при използване на графитова матрица като носител, се получава електрод-катализатор с 5 пъти по-висока чувствителност.

При потенциал -100 mV аналитичното определяне на H_2O_2 беше извършено само върху модифицираните стъклографитови електроди (тип С и D). При същия работен потенциал, поради регистрирани високи фонове токове, върху модифицираните графити (електроди тип А и В) не беше проведено определяне на H_2O_2 .

Таблица 3. Основни операционни характеристики при електроредукция на водороден пероксид върху модифицирани електроди; температура 25 °C; фосфатно-цитратен буфер, рН 7.0

E, mV (Ag/AgCl)	електродна чувствителност, $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$				линейност на сигнала, μM			
	електрод - тип				електрод - тип			
	A	B	C	D	A	B	C	D
-100	-----	-----	0.27	0.28	-----	-----	до 900	до 870
-50	0.56	0.86	0.26	0.19	до 500	до 1270	до 800	до 1020
0	0.38	0.71	0.25	0.14	до 500	до 830	до 680	до 830

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвани са електроди получени на базата на два типа въглеродни матрици – графит и стъклографит, модифицирани с микроколичества от чист Pd и смес (Pd+Au) в съотношение 70%:30%. Адсорбционната способност спрямо водород и електрокаталитичната активност на изследваните електроди зависят съществено както от вида на модифициращия компонент, така и от вида на въглеродната подложка: 1) при модифициране само с микроколичества от Pd графитовият носител проявява по-висока адсорбционна способност от стъклографитовия, а при модифициране с микроколичества на смес от 70%Pd+30%Au – стъклографитовият; 2) потенциодинамичните криви на модифицираните само с паладиеви микроколичества графит и стъклографит се характеризират с две форми на адсорбиран водород, а на модифицираните с микроколичества от 70%Pd + 30%Au графит и стъклографит се характеризират с един водороден максимум; 3) потенциалите на десорбция на водород ($E_{\text{H}}^{\text{дес}}$) зависят само от вида на подложката, но не и от вида на модифициращия компонент; 4) графитът модифициран само с микроколичества Pd се отличава със значително скъсено плато – от -50 до +50 mV, докато за останалите електроди областта на платото е в по-широк диапазон – от -150 до + 150 mV; 5) за всички типове модифицирани електроди чувствителността нараства с изместване на работния потенциал в катодна посока, като най-висока такава проявява графитът модифициран с микроколичества от 70%Pd+30%Au при потенциал -50 mV ($dI/dC=0.86 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$).

БЛАГОДАРНОСТИ

Изказваме благодарност на Поделение НПД при ПУ „Паисий Хилендарски“ и УХТ-Пловдив (договор 18/08-Н) за оказаната финансова подкрепа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Niwa O., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **78**, 555 (2005).
2. Yang P., Wei W., Tao C., Xie B., Chen X., *Microchim Acta*, **162**, 51 (2008).
3. Yang M., Yang Y., Liu Y., Shen G., Yu R., *Biosens. Bioelectron.*, **21**, 1125 (2006).
4. Dodevska T., Horozova E., Dimcheva N., *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 1413 (2006).