

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МИКРО- И НАНОФАЗ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Д.О. Перевезенцева, Э.В. Горчаков

Томский политехнический университет

E-mail: dop@tpu.ru

Изучено поведение электролитического микро- и нанопаз золота на поверхности графитовых электродов, записанных в разном диапазоне изменения потенциалов: $-1,0$ до $+0,5$; $-1,0$ до $+1,0$; $-1,0$ до $+1,5$; $-1,0$ до $2,0$ В. Предложен механизм ступенчатого электрохимического окисления и восстановления фазовой структуры золота на поверхности графитового электрода в $0,1$ М NaOH. Показано смещение потенциалов катодных максимумов на $0,3$ В в область положительных потенциалов на графитовом электроде, модифицированном наночастицами золота. Смещение потенциалов катодных максимумов обусловлено изменением фазовых структур на поверхности электрода. Обнаружен максимум при обратной развертке на катодной ветви циклической вольтамперной зависимости при использовании графитового электрода, модифицированного наночастицами золота в области изменения потенциалов от $-1,0$ В до $+1,0$ В. Появление этого максимума обусловлено доокислением Au_2O до Au_2O_3 .

Ключевые слова:

Золото, микро- и нанопазовые структуры, вольтамперометрия, графитовый электрод.

Key words:

Gold, micro- and nanophase structure, voltammetry, graphite electrode.

Введение

В настоящее время углеродсодержащие электроды, модифицированные компактным золотом находят широкое применение для определения неорганических и органических веществ [1]. Эти электроды обладают следующими преимуществами. Во-первых, использование модифицированных золотом электродов позволяет проводить определение электроположительных элементов, таких как ртуть, серебро, мышьяк определение которых невозможно на графитовом электроде. Во-вторых, в присутствии золота потенциал электронакопления определяемого элемента на углеродсодержащих электродах уменьшается за счет эффекта сверхполяризации [2].

На поверхности углеродсодержащих электродов, модифицированных золотом в кислых и нейтральных растворах, образуются электроактивные интерметаллические соединения, позволяющие снизить предел обнаружения определяемых элементов до уровня предельно допустимых концентраций (ПДК), что невозможно на графитовых электродах. Например, ПДК_{As} – 10 мг/кг, на золотом электроде $C_{\min, As} = 0,1$ мг/кг [3], ПДК_{Hg} – 2 мг/кг на золотом электроде $C_{\min, Hg} = 0,01$ мг/кг [4], тогда как на графитовом электроде $C_{\min, As} = 100$ мг/кг, а $C_{\min, Hg} = 10$ мг/кг. В щелочных средах поверхность углеродсодержащих электродов, модифицированных золотом, пассивируется за счет образования оксидной пленки Au_xO_y .

В то же время в щелочных средах, на поверхности модифицированных углеродсодержащих электродов имеются нанокластеры, микрочастицы. Такие частицы окисляются при низких потенциалах. Недоокисленные атомы золота при этих потенциалах выступают в качестве переносчиков электронов (медиаторов) для восстановления определяемых веществ [5]. Использование модифициро-

ванных электродов наночастицами золота позволяет повысить чувствительность определения многих органических веществ по сравнению с углеродсодержащими электродами, модифицированных компактным золотом [6]. Механизм электровосстановления наночастиц золота на поверхности рабочего электрода в щелочной среде является сложным комплексным процессом, обусловлен изменением фазового состава осадка.

Целью данной работы было изучение особенностей электрохимического окисления и восстановления микро- и наночастиц золота на поверхности графитового электрода в щелочном растворе.

Экспериментальная часть

Все реактивы использовали марки «х.ч.» или «ос.ч.», растворы готовили на бидистиллированной воде. Растворы золота 1 г/дм³, готовили растворением точной навески металлического золота или комплексной соли $HAuCl_4 \cdot 2H_2O$.

Циклические вольтамперограммы регистрировали при помощи вольтамперометрических анализаторов ТА-2 и ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. Все измерения проводили при нормальных условиях. В качестве электролизера использовали кварцевые стаканчики объемом 20 мл. Индикаторным электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ), модифицированный компактным золотом (ГЭ-Au) и наночастицами золота (ГЭ-Au_{нано}). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (х.с.э.), заполненный насыщенным раствором KCl. Подготовку поверхности ГЭ проводили механическим и электрохимическим способами. Поверхность ГЭ модифицировали компактным золотом из раствора $HAuCl_4$ концентрацией 10 мг/дм³ (ГЭ-Au) и боргидридного золь золота (ГЭ-Au_{нано}).

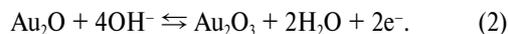
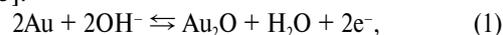
Для изучения фазового состава, образующихся на поверхности электролитических осадков, регистрировали циклические вольтамперные кривые ионов и наночастиц золота на поверхности ГЭ в растворе фонового электролита 0,1 М NaOH по следующей методике. ГЭ помещали в электрохимическую ячейку, заполненную 10 мл 0,1 М раствора HCl и добавкой 0,1 мл раствора HAuCl₄ с концентрацией 10 мг/дм³ или 10 мл золя золота, полученного по методике, описанной в [7]. При потенциале электролиза минус 1,0 В в течение 300 с проводили осаждение наночастиц золота на поверхности рабочего электрода. После модифицирования поверхности ГЭ вынимали из раствора, ополаскивали бидистиллированной водой и помещали в электрохимическую ячейку, заполненную 0,1 М NaOH. Циклические вольтамперные кривые осадка золота регистрировали при линейном изменении потенциала 80 мВ/с в диапазонах: от -1,0 до +0,5 В; от -1,0 до +1,0 В; от -1,0 до +1,5 В; от -1,0 до +2,0 В.

Результаты и их обсуждение

Было обнаружено, что в зависимости от диапазона развертки потенциалов изменяется фазовый состав осадков золота, состоящего из его оксидов в щелочной среде на поверхности ГЭ-Au и ГЭ-Au_{нано}. Характерные циклические вольтамперные кривые электролитического микроосадка золота, полученного на ГЭ-Au в растворе фонового электролита 0,1 М NaOH представлены на рис. 1.

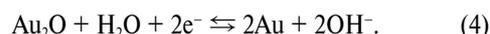
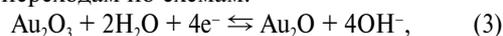
При наложении на ГЭ-Au потенциала в диапазоне изменения потенциала от -1,0 до +0,5 В на анодной ветви циклической кривой наблюдаются два максимума при потенциалах равных 0,0 В и

0,45 В (рис. 1, кривая 1а). Эти максимумы можно отнести к переходам золота в оксид одновалентного золота Au₂O по схеме (1) и далее окислению Au₂O до трехвалентного оксида Au₂O₃ согласно схеме (2) [5]:



Потенциалы анодных максимумов, соответствующие фазовым переходам (1) и (2) в щелочной среде смещены в область отрицательных потенциалов по сравнению с потенциалами, соответствующими фазовым переходам в кислой среде, что согласуется с литературными данными [8]. Этот факт связан с окислением золота на поверхности ГЭ в 0,1 М KOH с образованием соединения состава AuO(OH) [9].

На катодной ветви циклической кривой (рис. 1, кривая 1б) при наложении потенциала от +0,5 В до -1,0 В наблюдаются катодные максимумы при потенциалах 0,05 В и -0,25 В, которые соответствуют переходам по схемам:



При расширении диапазона изменения потенциала от -1,0 до +1,0 В на анодной ветви циклической кривой 2а (рис. 1) наблюдаются две анодные волны при потенциалах -0,05 В и 0,4 В, которые соответствуют схемам (1) и (2). При сканировании потенциала от 0,5 до 1,0 В происходит выделение кислорода, который доокисляет золото Au (I) до Au (III).

На катодной ветви циклической кривой 2б (рис. 1) наблюдаются два катодных максимума при потенциалах равных 0,1 и -0,25 В, соответствующим

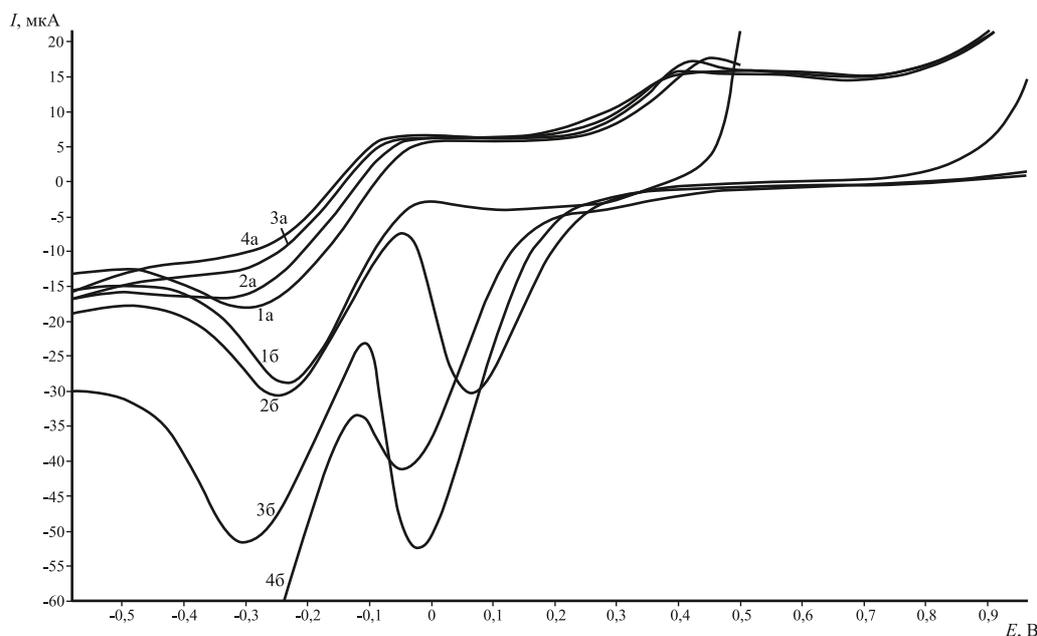
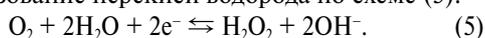


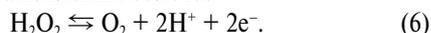
Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые золота на поверхности ГЭ-Au, записанные при разном диапазоне изменения потенциалов. Диапазон изменения потенциала: 1 – от -1,0 до +0,5 В; 2 – от -1,0 до +1,0 В; 3 – от -1,0 до +1,5 В; 4 – от -1,0 до +2,0 В

шие последовательному восстановлению оксида трехвалентного золота Au_2O_3 до одновалентного золота Au_2O согласно схеме (3) и одновалентного золота Au_2O до металлического золота Au по схеме (4). Следует заметить, что максимум при потенциале $+0,1$ В на кривой 2б увеличивается в несколько раз по сравнению с максимумом на кривой 1б (рис. 1). Этот факт обусловлен доокислением Au_2O в Au_2O_3 при расширении диапазона развертки потенциалов до $+1,0$ В.

При дальнейшем расширении диапазона изменения потенциала до $+1,5$ В положение максимумов по шкале потенциалов двух анодных волн на циклической кривой 3а (рис. 1) не изменяется. Эти волны соответствуют переходам (1), (2). Далее при сканировании потенциала до $+1,5$ В происходит образование перекиси водорода по схеме (5):



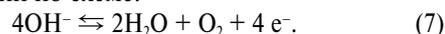
При катодной развертке потенциала перекись водорода разлагается по схеме (6), катализируя процесс восстановления золота:



На катодной ветви циклической кривой положение двух катодных максимумов по шкале потенциалов изменяется незначительно и наблюдаются при потенциалах $0,0$ и $-0,3$ В (рис. 1, кривая 3, б). Высота максимума, соответствующая переходу (3), увеличивается в 1,5 раза по сравнению с высотой максимума на кривой 2, б (рис. 1). Причиной увеличения первого катодного максимума является образование большего количества кислорода, образующегося по схеме (6). Полученный кислород катализирует процесс восстановления трехвалент-

ного оксида Au_2O_3 в оксид одновалентного золота по схеме (3). Увеличение второго максимума вызвано одновременным протеканием двух процессов: перехода по схеме (4) и разложения перекиси водорода с выделением водорода по схеме (6).

При увеличении диапазона изменения потенциала от $-1,0$ до $+2,0$ В на анодной ветви циклической кривой потенциалы анодных максимумов не изменяются и равны $0,05$ и $0,4$ В (рис. 1, кривая 4, а). На катодной ветви циклической кривой наблюдается катодный максимум при $-0,05$ В, соответствующий схеме (3). Его высота уменьшается, по сравнению с высотой максимума на кривой 3, б (рис. 1). Это связано с большим количеством образующихся электронов в ходе разложения гидроксильных групп по схеме:



Процесс восстановления по схеме (4) осложнен выделением водорода, образующимся при окислении пероксид иона (HO_2^-) на поверхности ГЭ модифицированного золотом по схеме (6), поэтому второго катодного максимума не наблюдается.

Характерные циклические вольтамперные кривые электролитического осадка наночастиц золота на ГЭ в растворе фонового электролита $0,1$ М NaOH представлены на рис. 2.

При наложении на ГЭ- Au_{nano} потенциала в диапазоне от $-1,0$ до $+0,5$ В на анодной ветви циклической кривой 1, а (рис. 2) наблюдается один анодный максимум при потенциале $-0,05$ В. Этот максимум может быть отнесен к золоту в степени окисления $+1$ с образованием оксида металла Au_2O отвечающий переходу по схеме (1).

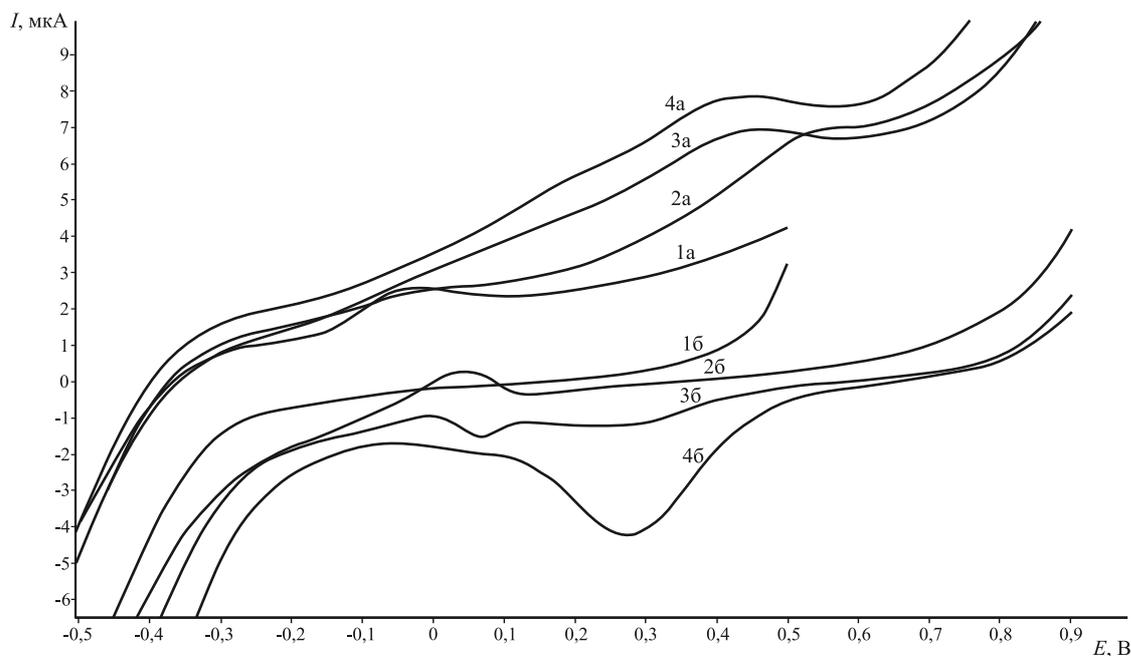


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые наночастиц золота на поверхности ГЭ в растворе $0,1$ М NaOH, записанные при разной развертке потенциалов. Диапазон изменения потенциала: 1 – от $-1,0$ до $+0,5$ В; 2 – от $-1,0$ до $+1$ В; 3 – от -1 до $+1,5$ В; 4 – от $-1,0$ до $+2,0$ В

Потенциал анодного максимума на анодной ветви циклической кривой 1а (рис. 2) для наночастиц золота на поверхности ГЭ- $\text{Au}_{\text{нано}}$ совпадает с потенциалом анодного максимума кривой 1, а, полученного на ГЭ- Au (рис. 1). Второй максимум, в положительной области потенциалов, не наблюдается, что может быть связано с присутствием восстановителя боргидрида натрия в системе [10]. При обратном ходе циклической кривой в диапазоне изменения потенциалов от +0,5 до -1,0 В на катодной ветви кривой 1, б (рис. 2) максимум не наблюдается, так как происходит восстановление монооксида золота борогидридом натрия.

При расширении диапазона изменения потенциала от -1,0 до +1,0 В на анодной ветви циклической кривой 2, а (рис. 2) наблюдаются два анодных максимума, первый при потенциале -0,05 В, который соответствует переходу по схеме (1), а второй смещен в область положительных потенциалов на 0,1 В за счет присутствия восстановителя в системе, кривая 1, а (рис. 2), что согласуется с [10]. Максимум при потенциале -0,05 В на анодной ветви циклической кривой 2, а (рис. 2) резко уменьшается и одновременно появляется второй максимум при потенциале +0,55 В, соответствующий окислению Au_2O до Au_2O_3 по схеме (2).

На катодной ветви циклической кривой 2, б (рис. 2), при потенциале равном +0,05 В, наблюдается обратный катодный максимум. Причина, появления этого обратного максимума на ГЭ- $\text{Au}_{\text{нано}}$, связана с окислением оксида золота из Au_2O до Au_2O_3 . Аналогичный процесс окисления был обнаружен для серебра: $\text{Ag} \rightarrow \text{AgO}$ в щелочном растворе [11], и золота, осажденного на поверхности ртутного электрода, катализирующего восстановление кислорода [12]. Данный механизм может быть описан схемой (2).

При расширении диапазона изменения потенциала от -1,0 до +1,5 В на анодной ветви циклической кривой 3, а (рис. 2) первый максимум при потенциале -0,05 В практически не наблюдается. Второй максимум, соответствующий переходу по схеме (2) смещается на 0,1 В (кривая 2, а, рис. 2) и наблюдается при потенциале +0,45 В, что соответствует максимуму для ГЭ- Au (кривая 3, а, рис. 1). На катодной ветви циклической кривой два катодных максимума наблюдаются при потенциалах +0,3 и +0,05 В (рис. 2, кривая 3, б). При развертке потенциалов от плюс 1,5 до -1,0 В катодные максимумы на ГЭ- $\text{Au}_{\text{нано}}$ (рис. 2, кривая 3, б) смещены в область положительных потенциалов на 0,3 В относительно ГЭ- Au (рис. 1, кривая 3, б). Данный эффект может быть связан с облегчением процессов восстановления золота в присутствии борогидрида натрия.

При дальнейшем увеличении диапазона изменения потенциалов от -1,0 до +2,0 В на анодной ветви циклической кривой 4, а (рис. 2) значимых изменений не наблюдается. Потенциал катодного максимума, соответствующий переходу (3) смещается в область более положительных потенциалов

на +0,25 В, его высота увеличивается в несколько раз, тогда как максимум при +0,05 В не проявляется. Система становится обратимой, $\Delta E = +0,2$ В ($E_{1/2} = +0,4$ В). Смещение потенциалов максимумов при развертке потенциалов от -1,0 до +2,0 В может быть связано с постепенным изменением структуры оксидной пленки золота Au_xO_y . При такой развертке потенциалов происходит удаление монооксида золота, поэтому поверхностные атомы становятся более активными, окисляются при меньших значениях потенциалов, что согласуется с [10].

При развертке потенциалов от +2,0 до -1,0 В катодные максимумы на ГЭ- $\text{Au}_{\text{нано}}$ (рис. 2, кривая 4, б) смещены в область положительных потенциалов на 0,3 В относительно ГЭ- Au (рис. 1, кривая 4, б). Данный эффект связан с разрушением монооксида оксидной пленки.

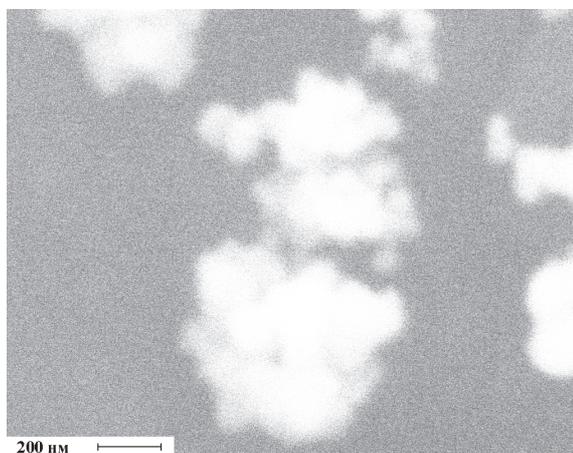


Рис. 3. Микрофотография поверхности графитового электрода с микроосадком электрохимически осажденного золота

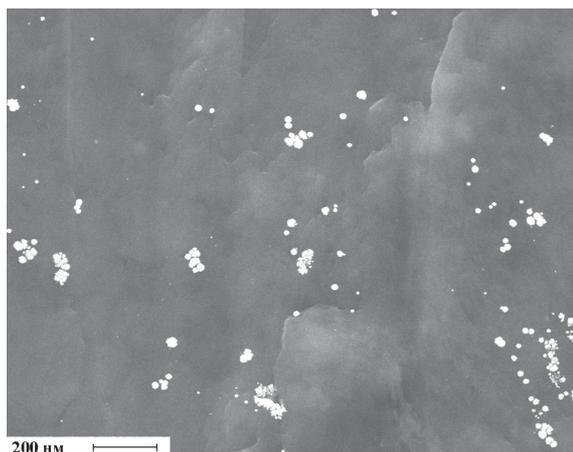


Рис. 4. Микрофотография поверхности графитового электрода с наносадком электрохимически осажденного золота

На рис. 3 представлена поверхность ГЭ- Au , заполненная электрохимически осажденным золотом размером от 200 до 600 нм неправильной формы (рис. 3). Поверхность ГЭ- $\text{Au}_{\text{нано}}$, представленная на рис. 4, заполнена отдельными частицами сфе-

рической формы размером от 20 до 60 нм. Степень заполнения ГЭ электрохимически осажденного золота больше, чем наночастицами золота, следовательно, оксидный монослой на ГЭ-Au_{нано} меньше, что подтверждает смещение катодного потенциала на 0,3 В в область положительных значений при развертке от 2,0 до -1,0 В.

Полученные нами данные показывают, что, на поверхности ГЭ формируется электролитический наносамок золота изменяющий свою фазовую структуру при наложении развертки потенциала в ходе регистрации циклических вольтамперных зависимостей. На вольтамперной кривой наблюдается ступенчатый процесс электроокисления и электровосстановления золота на поверхности графитового электрода. В диапазоне изменения потенциала от -1,0 до +1,0 В на вольтамперной кривой, полученной на ГЭ-Au_{нано} наблюдаются обратный максимум при потенциале +0,05 В соответствующий доокислению золота из Au⁺ до Au³⁺. Таким образом, электролитический наносамок золота представляет собой смесь фазовых структур состоящих из окисных соединений золота и компактного золота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63. – № 10. – С. 1014–1036.
2. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
3. Власкина Л.Д., Колпакова Н.А. Электрохимическое поведение мышьяка (III) на золото-углеродсодержащем электроде // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 177–180.
4. Ларина Л.Н. ИВА определение ртути в объектах окружающей среды на модифицированных металлами углеродных электродах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2004. – 22 с.
5. Burke L.D., Nugent P.F. The electrochemistry of gold: Part II. The electrocatalytic behavior of the metal in aqueous media // Gold Bull. – 1998. – V. 31. – № 1. – P. 39–50.
6. Perevezentseva D.O., Gorchakov E.V. Voltammetric determination of cysteine at a graphite electrode modified with gold nanoparticles // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – V. 16. – № 7. – P. 2405–2410.

Выводы

1. Показано изменение состава микро- и наночастиц золота на поверхности графитового электрода при изменении диапазона потенциалов с использованием метода циклической вольтамперометрии. Подтверждена ступенчатость механизма электроокисления и восстановления микрофазовых структур золота на поверхности графитовых электродов. Установлены особенности изменения состава электролитического наносамака золота на графитовом электроде.
2. Установлен максимум на катодной ветви вольтамперной зависимости, полученной на модифицированном наночастицами золота графитовом электроде, обусловленный доокислением Au₂O до Au₂O₃.
3. На графитовом электроде, модифицированном наночастицами золота, показано смещение катодных максимумов в область положительных потенциалов на 0,3 В, обусловленное уменьшением степени заполнения графитового электрода частицами золота и уменьшением толщины оксидного слоя золота по сравнению с компактным золотом.
7. Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Коновчук Т.В., Миронец Е.В. Влияние дисперсного состава зольей серебра и золота на их электрохимическую активность // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 6–13.
8. Nicol M.J. The anodic behaviour of gold. Part II. Oxidation in alkaline solutions // Gold Bull. – 1980. – V. 13. – № 3. – P. 105–111.
9. Паддефет Р. Химия золота. – М.: Мир, 1982. – 264 с.
10. Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2008. – 528 с.
11. Брайнаина Х.З., Ашпур В.В., Соколов М.А. Аномальные электрохимические явления на поверхности серебра и его оксидов // Электрохимия. – 1981. – Т. 17. – № 3. – С. 400–405.
12. Korshunov A.V., Yosypchuk B., Heyrovsky M. Voltammetry of aqueous chloroauric acid with hanging mercury drop electrode // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2011. – V. 76. – P. 929–936.

Поступила 06.06.2012 г.