

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Э.И. Радченко

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Д.О. Перевезенцева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: radchenkoa98@gmail.com

В век высоких технологий возрос интерес к исследованиям, посвященным использованию наночастиц (НЧ) металлов для изготовления сенсоров, используемых в различных сферах деятельности человека благодаря их особым каталитическим и адсорбционным свойствам, отличным от свойств консолидированных материалов. Использование НЧ серебра, золота платины для получения электрохимических сенсоров позволяет проводить вольтамперометрическое определение биологически активных веществ с низкими пределами определения, что делает вольтамперометрию конкурентно способным методом для определения биологически активных веществ наряду со спектрофотометрией и хроматографией [1, 2]. Поэтому данная работа посвящена изучению электрохимического поведения пероксида водорода на графитовых электродах (ГЭ), модифицированных НЧ серебра (Ag), в зависимости от условий их получения.

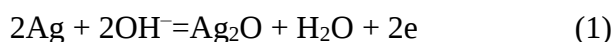
НЧ Ag получали методом химического восстановления с использованием цитрата натрия и борогидрида натрия в отсутствие высокомолекулярных стабилизаторов по методике, описанной в [3]/ Определение характеристик НЧ Ag проводили при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2100F), спектрофотометрии (Cary 80), циклической вольтамперометрии (анализатор ТА-2, Томск). Электроосаждение НЧ Ag на поверхность ГЭ проводили при потенциале - 0,8 В в течение 300 с. Затем вольтамперограммы НЧ Ag и пероксида водорода регистрировали в трехэлектродной ячейке в режиме циклической вольтамперометрии в растворе фонового электролита 0,1М NaOH на ГЭ в диапазоне развертки потенциалов от -1,0 В до +1,5 В при скорости развертки потенциалов 40 мВ/с.

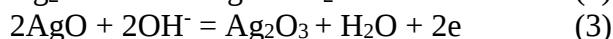
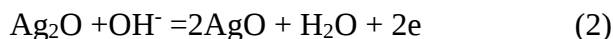
НЧ-Ag представляют собой сложные коллоидные системы, состоящие из частиц различной формы и размера и окисленной формы металла, зависящей от природы восстановителя. НЧ Ag, полученные с использованием смеси борогидрида и цитрата натрия (БГЦ-НЧAg) в качестве восстановителя имеют сферическую форму размером от 0,5 нм до 35 нм. НЧ Ag, полученные с использованием борогидрида натрия (БГ-НЧAg) состоят из частиц различной формы (призмы, палочки) с размером от 5 нм до 75 нм. БГ-НЧAg агломерированы, что согласуется с литературными данными [3].

В оптическом спектре НЧ Ag, полученных по борогидридной методике, наблюдается максимум при длине волны $\lambda = 417$ нм, а НЧ Ag, полученных по борогидридцитратной методике, при $\lambda = 415$ нм, что согласуется с данными, полученными электронной микроскопией.

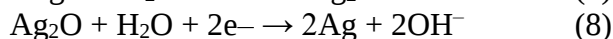
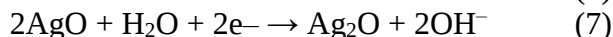
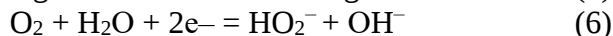
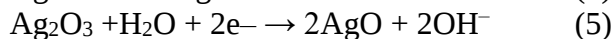
На анодной ветви циклической кривой БГ-НЧAg наблюдаются плечо при потенциале $E = 0,4$ В, максимум при потенциале $E = 0,6$ В и волна при потенциале $E = 1$ В, что обусловлено фазовыми переходами серебра в разных степенях окисления. На катодной ветви циклической кривой наблюдаются волна при потенциале $E = 0,3$ В, максимумы при потенциалах $E = 0,05$ В и $E = -0,3$ В, обусловленные фазовыми переходами серебра. На анодной ветви циклической кривой (БГЦ-НЧAg) наблюдаются плечо при $E = 0,3$ В, максимумы при $E = 0,45$ В и волна при $E = 0,9$ В. На катодной ветви циклической кривой наблюдаются волна при $E = 0,4$ В, максимум при $E = -0,15$ В. На анодной ветви циклической кривой НЧ Ag, полученной по цитратной методике, наблюдаются плечо при $E = 0,4$ В, максимумы при $E = 0,6$ В и волна при $E = 1,1$ В. На катодной ветви циклической кривой наблюдаются волны при $E = 0,45$ В и $E = 0,07$ В, максимум при $E = 0,3$ В. Показано, что БГЦ-НЧAg имеют наименьшую электрохимическую активность, наблюдается смещение потенциала первого анодного максимума на 150 мВ в область более отрицательных потенциалов, первого катодного максимума на 150 мВ в область более положительных потенциалов в избытке восстановителя, что указывает на облегчение процессов окисления и восстановления фаз таких НЧ Ag и согласуется с литературными данными [3,4]. Предложен механизм окисления и восстановления НЧ Ag на поверхности ГЭ:

Фазовые переходы серебра в анодных процессах:

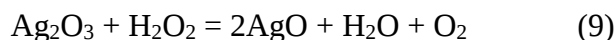




Фазовые переходы серебра в катодных процессах:



Установлено, что при добавлении пероксида водорода в систему БГ-НЧAg потенциалы максимумов на анодной ветви циклической кривой смещаются в область более отрицательных потенциалов на 50 мВ, потенциалы максимумов на катодной ветви циклической кривой смещаются в область более положительных потенциалов на 50 мВ. При добавлении пероксида водорода в систему БГЦ-НЧAg потенциалы максимумов на анодной ветви циклической кривой смещаются в область более отрицательных потенциалов на 100 мВ, потенциалы максимумов на катодной ветви циклической кривой смещаются в область более положительных потенциалов на 100 мВ. Предложен электрокаталитический механизм окисления и восстановления пероксида водорода на модифицированном НЧ Ag на ГЭ:



Таким образом, показано, что электрохимическая активность НЧ Ag и пероксида водорода а также положение их максимумов по шкале потенциалов на анодной и катодной ветвях циклической кривой зависит от их размера и формы, а следовательно, от природы восстановителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 9. – С. 903 – 915.
2. Перевезенцева Д.О., Миронец Е.В., Горчаков Э.В. Способ определения цистеина в водных растворах методом циклической вольтамперометрии на графитовом электроде, модифицированном коллоидными частицами золота. Заявка на патент РФ № 2011120884, 24.05.2011.
3. Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Коновчук Т.В., Миронец Е.В. Влияние дисперсного состава золей серебра и золота на их электрохимическую активность // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 6-13.
4. Золото: химия, минералогия, металлургия / Под ред М.А.Меретуков. –М.: Руда и металлы, 2008. 528 с.
5. Perevezentseva, D.O., Gorchakov, E.V., Oskina, Yu.A. Electrolytic behavior silver microphases and nanophases on the graphite electrode surface 2016 Key Engineering Materials 712, pp. 117-122.