

Electrochemical Deposition of Palladium Nanoparticles on a Boron Doped Diamond Electrode

(Elektrochemická depoziícia paladiových nanočastíc na bórom dopovanej diamantovej elektróde)

Marian Vojs^a, Oleksandr Matvieiev^b, Michal Hatala^c, Renáta Šelešovská^b, Martin Vrška^a, Pavol Michniak^a, Miroslav Behúl^a and, Marián Marton^a

^a Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of electrical engineering and information technology, Institute of Electronics and Photonics, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovak Republic, E-mail: marian.vojs@stuba.sk

^b University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Environmental and Chemical Engineering, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

^c Department of Graphic Arts Technology and Applied Photochemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

Abstract

The aim of this study is to prepare palladium nanoparticles (PdNPs) by electrochemical techniques (constant and pulse mode) on unique boron-doped diamond electrodes (BDDE) fabricated by a combination of large area microwave chemical vapor deposition (LA MWCVD) and screen-printing technique. By analyzing the maximum of dopamine as a representative of biomolecules, we evaluated the optimal coverage of BDDE by PdNPs on the surface and determined the amplification of the effective signal. As a result, by utilizing the optimized conditions, the signal of dopamine was amplified up to 7 and 5 times for the positive pulse and constant mode, respectively. The use of PdNPs modified BDDE can allow its application not only for the determination of biomolecules but also for other substances in a harsh environment.

Key words: Boron doped diamond electrode, Palladium nanoparticles, Electrochemical characterization, Electroanalysis.

Úvod

Inštrumentálne metódy analýzy sa v posledných rokoch široko používajú v analytickej chémii a ochrane životného prostredia. Voltampérometrické metódy analýzy čoraz viac vytlačujú iné metódy pre svoje výhody: cenu, rýchlosť, jednoduchosť prípravy, ale aj s nevýhodou niekedy menej presná analýza. Najdôležitejším prvkom voltampérometrických a polarografických meraní je materiál pracovnej elektródy. Bórom dopovaná diamantová elektróda (BDDE) sa stala široko používanou a preukázala sa ako dobrá náhrada toxickej ortuti. BDDE má množstvo výhod: široké elektrochemické okno, mechanicky stabilná, netoxická, chemicky odolná a odolná voči pasivácii¹⁻⁴. Tieto výhody umožnili vyvinúť nové typy senzorov, ktoré v sebe integrujú techniku prípravy BDD pomocou veľkoplošnej lineárnymi anténami mikrovlnnej podporenej chemickej depoziíci z pár (LA MWCVD) a sieťotlač, ktoré v porovnaní s komerčne dostupnými elektródovými systémami ukázali unikátne vlastnosti⁵. Potreby aplikácii senzorov pre vedecké a/alebo aplikačné uplatnenie si vyžaduje vytvorenie nových elektródových materiálov, a to aj na báze BDDE. Na zvýšenie selektivity a katalytické vlastnosti sa veľmi často využívajú úpravy povrchu elektród nanočasticami kovov, oxidov, uhlíkových materiálov, organických zlúčenín, polymérov a biomolekúl⁶. Modifikácia bórom dopovanej diamantovej elektródy nanočasticami paládia sa dobre osvedčila ako katalyzátor pre elektrooxidáciu etanolu⁷, elektroredukcii oxidu uhličitého⁸, kyslíkové senzory⁹, stanovenie hydrazínu¹⁰. Vo väčšine prípadov sa na získanie nanočastíc paládia používa elektrolytické nanášanie. V súčasnosti v literatúre nie sú žiadne informácie o vplyve potenciálu a času elektrodepozície na

morfológické charakteristiky a distribúciu nanočastíc paládia na povrchu BDDE. Neexistujú ani informácie o účinkoch elektrolytického nanášania, ako je použitie pulzov.

Táto práca sa venuje štúdiu prípravy (konštantný potenciál vs. pulzný režim) PdNPs na BDDE elektródovom systéme s cieľom možnosti využitia takto modifikovaného senzora na analýzu biologicky aktívnych látok.

Experimentálna časť

Pre túto štúdiu sa použili kombinované troj-elektrodové elektrochemické senzory (LM-SP/BDDE) s $\varnothing = 3$ mm ($7,07$ mm²) pracovnou a pomocnou z BDD pripravenej CVD procesom a kvázi-referenčnou elektródou Ag/AgCl použitím screen-printing technikou a chloridáciou. Rast BDD sa uskutočnil v LA MWCVD reaktore (Cube 300, Scia Ltd., Chemnitz, Nemecko) s použitím 6 kW mikrovlnného výkonu počas 30 h, pri teplote substrátu 590 °C a tlaku 30 Pa. Koncentrácia trimetylborátu (TMBT, Sigma-Aldrich, $\geq 99,0$ %) bola zavedená do komory po odparení ako 1 % zmes s koncentráciou CO₂ 0,2 % vzhľadom na vodík. Výsledný B/C pomer v plynnej zmesi TMBT/CO₂/H₂ bol 312 500 ppm.

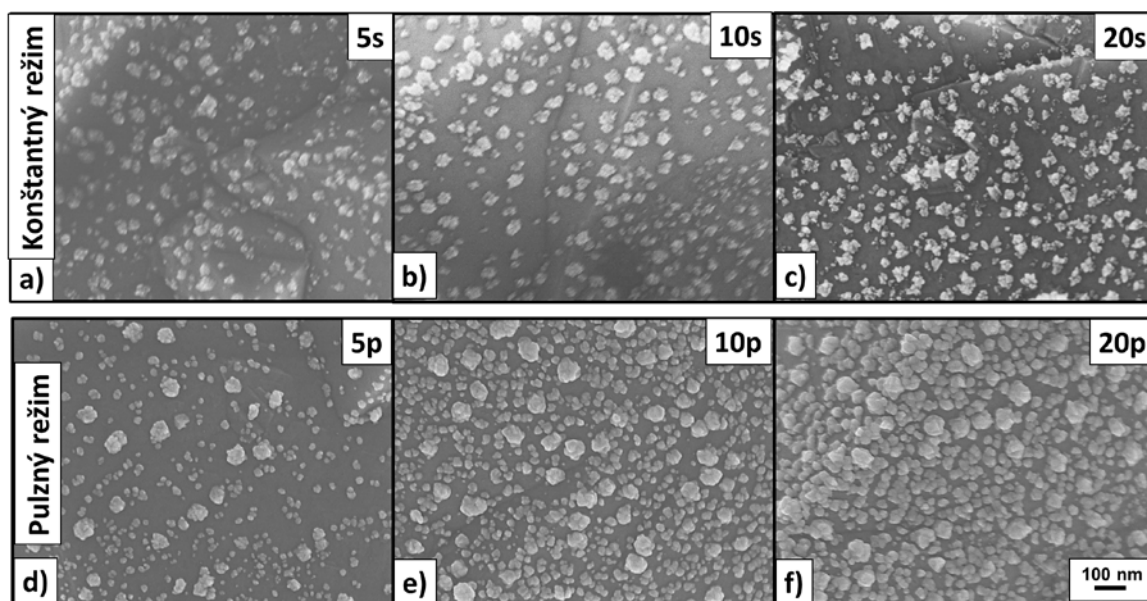
Všetky elektrochemické merania sa uskutočnili pomocou Autolab PGSTAT204. Voltampérometrické merania boli realizované pomocou tradičného trojelektrodového systému, ktorý pozostával z pracovnej elektródy BDDE, pomocnej elektródy – platiny, referenčnej elektródy - nasýtenej chloridostriebernej elektródy.

Elektrochemická modifikáciu BDD elektródy bola vykonávaná pri rýchlosti 100 mV/s, kde počiatočný potenciál bol 1 500 mV, spínací potenciál -500 mV, koncový potenciál bol 1 500 mV v 1 mM PdCl₂ v elektrolyte 0,1 M H₂SO₄. Elektrodepozícia sa uskutočnila pomocou dvoch rôznych metód. Prvý potenciostaticky s použitím konštantného potenciálu (tzv. konštantný režim) $E_{\text{dep}} = -200$ mV, čas elektrolýzy bol 5, 10, 20 s. Druhá modifikačná technika (tzv. pulzný režim) sa použili katódové pulzy $E_{\text{depK}} = -400$ mV po dobu $t_{\text{depK}} = 1$ s a anódových pulzov $E_{\text{depA}} = 400$ mV po dobu $t_{\text{depA}} = 3$ s. Takýchto pulzov bolo 5, 10 a 20. Vyhodnotenie modifikácie sa uskutočnilo meraním diferenciálneho pulzného voltampérogramu (DPV) 100 μ M dopamínu v roztoku 0,1 M fosfátového tlmivého roztoku s pH 7,44. Parametre DPV boli počiatočný potenciál -300 mV, koncový potenciál 300 mV, amplitúda modulácie +50 mV, rýchlosť polarizácie 50 mV/s, čas modulácie 50 ms.

Na spracovanie snímok z elektrónového rastrovacieho mikroskopu SEM (JEOL, Japonsko) a následné vyhodnotenie veľkosti častíc a plochy obsadenosti PdNPs bol použitý open source program ImageJ 1.8.0.

Výsledky a diskusia

Na obrázku 1. je vidieť SEM snímky z povrchu modifikovaných BDDE PdNP pripravených dvoma režimami (konštantným a pulzným). Pri konštantnom potenciostatickom režime (obr. 1a-c) sa so zvyšujúcim časom depozície (z 5 do 20s) zväčšuje len plocha deponovaných PdNP z cca 10 % na 20 %. Priemerná veľkosť nanočastíc (20-30 nm) sa s časom depozície zásadne nemení. V prípade pulzného režimu (obr. 1d-f) dochádza k zmene veľkosti a plochy obsadenia PdNP zásadnejším spôsobom. Pri piatich pulzoch je veľkosť PdNP dvoch typov. Prvý typ ~10 nm samostatné nanočastice a 30-50 nm klastre. Zvyšovaním počtu pulzov (10 a 20p) sa zväčšuje zastúpenie klastrov so zväčšujúcou sa obsadenosťou pokrytej plochy BDDE z 15, 25 až 38 % pre 5, 10, 20 pulzov.



Obr. 1. SEM snímka elektrodepozície CdNP v dvoch režimoch: konštantný – poteciostatický ($E_{\text{depK}} = -200$ mV) pri a) 5s, b) 10s, c) 20s a pulzný režim ($E_{\text{depK}} = -400$ mV, $t_{\text{depK}} = 1$ s, $E_{\text{depA}} = 400$ mV, $t_{\text{depK}} = 3$ s).

Voltampérogram meraný v roztoku 1 mM PtCl_2 a 0,1 M H_2SO_4 (obr. 2) je konvenčne rozdelený do 6 zón. Predpokladáme možné reakcie, ktoré môžu nastať na elektróde. Zóna 1: V tejto zóne nedochádza k žiadnej reakcii, čo potvrdzuje voltamogram nameraný v podpornom elektrolyte, ktorý je takmer identický. Zóna 2: tu máme vrchol, ktorý môže zodpovedať reakcii redukcie paládiových iónov do kovovej nanočastice na povrchu BDD elektródy reakciou:



Zóna 3: Pokračuje reakcia 1 redukcie paládiových iónov s reakciou vývoja vodíka:



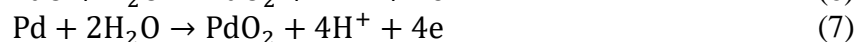
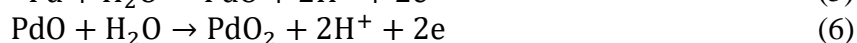
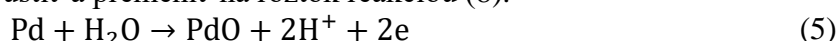
Z literatúry je známe, že paládium (ktoré je už na povrchu BDDE po zóne 2) má Tafelovu konštantu $a = 0,24$ V, čo sa týka elektrochemickej skupiny kovov s nízkym vodíkovým prepätím¹¹. To znamená, že paládium pôsobí ako katalyzátor elektrochemickej redukcie vodíka. V podpornom elektrolyte vývoja vodíka bol pozorovaný pri oveľa zápornejších potenciáloch $-0,5$ V. Vodík vznikajúci ako výsledok elektrochemickej redukcie (2) môže vstúpiť do chemickej reakcie za vzniku hydridov s paládiom. Potvrdzuje to Purbeov diagram, v kyslom prostredí pri záporných potenciáloch má hydrid paládnatý väčšiu termodynamickú stabilitu ako čisté paládium, táto reakcia je nasledovná¹²:



Zóna 4: V tejto zóne končí termodynamická stabilita hydridu paládnatého, takže reverzná reakcia k (3):



Zóna 5: Nanočastice paládia môžu oxidovať alebo sa rozpúšťať na ióny. V tomto prípade môže tento proces prebiehať v etapách, najskôr sa vytvorí PdO, ktoré sa môže neskôr oxidovať na vyšší stupeň oxidácie PdO_2 , alebo môže tento proces prebiehať v jednom kroku reakciou (5-7). Paládium sa môže tiež rozpustiť a premeniť na roztok reakciou (8).

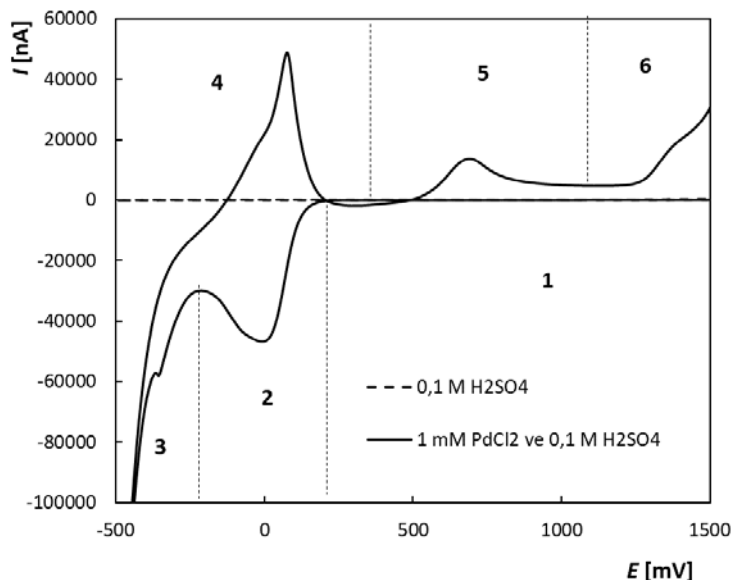
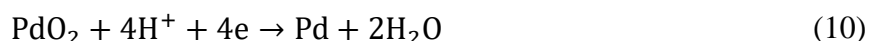


Zóna 6: V tejto zóne je už termodynamicky možný proces rozkladu vody na kyslík a zvýšenie

stechiometrie oxidov, ktoré by mohli vzniknúť reakciou (9).



Pri premeraní voltamogramov (obr. 2) existuje zóna 7, ktorá zodpovedá procesu redukcie oxidu reakciou:



Obr. 2. Cyklický voltampérogram meraný v roztoku 1 mM PdCl₂ a 0,1 M H₂SO₄ pri rýchlosti polarizácie 100 mV/s.

V Tab. 1 je porovnanie maxima dopamínu ako modelovej biologickej molekuly vzhľadom na modifikáciu povrchu BDDE s PdNP k nemodifikovanej BDDE. Pozitívny vplyv pulznej modifikácie je vidieť už pri použití 10 pulzov, kedy dochádza k 5x väčšiemu signálu voči 1,7x pre konštantný režim. Ďalším zvyšovaním času a počtu pulzov, dochádza ku kulminácii výšky maxima (výsledky nie sú uvedené v tejto práci) na 6x (konštantný režim) resp. až 7x (pulzný režim) voči nemodifikovanej elektróde. Porovnaním týchto výsledkov a SEM snímok, dochádzame k záveru, že zásadný vplyv na zisk majú klastre nanočastíc o veľkosti 30-50 nm a ich distribúcia na povrchu.

Tabuľka I.

Výšky maxima pre 100 μM dopamín v 0,1 M fosfátovom tlmivom roztoku s pH 7,44.

	Konštantný režim (s)			Pulzný režim (pulz)			
	BDDE	5	10	20	5	10	20
I _p (nA)	341,14	308,18	594,99	2 115,30	206,69	1 781,00	2 385,40

Záver

V tejto práci sme sa venovali modifikácii BDDE pomocou nanočastíc paládia konštantným a pulzným režimom. Predbežné štúdie chemických reakcií nám umožňujú vybrať potenciál pre elektrodepozíciu nanočastíc paládia v oboch režimoch. Použitím celkovo 20 pulzov dosiahneme optimálne zväčšenie signálu dopamínu až 7x pomocou DPV. Výhodou použitia PdNPs je možnosťou stanovovania dopamínu v katodickej oblasti, kde by nemuselo dochádzať k interakcii s interferujúcimi látkami z anodickej časti. Proces elektrodepozície PdNPs na povrchu BDD elektródy je zložitý a vyžaduje si ďalšie elektrochemické kinetické štúdie s cieľom využiť PdNPs modifikované BDD senzory pre analýzu nielen biologických aktívnych látok v environmentálnom prostredí.

Acknowledgements

Predmetná práca vznikla za finančnej podpory VEGA grantov 1/0554/20, 1/0631/22 a v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: „Strategický výskum v oblasti SMART monitoringu, liečby a preventívnej ochrany pred koronavírusom (SARS-CoV-2), Kód ITMS2014+: 313011ASS8, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja, Grantové agentury ČR (projekt č. 20-01589S) a Univerzity Pardubice (projekt č. SGSFChT_2022_001).

References

1. Fujishima A., Einaga Y., Rao T.N., Tryk D.A.: *Diamond Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam 2005.
2. Kraft A.: *Int. J. Electrochem. Sci.* ???, 355 (2007).
3. Luong J.H.T., Male K.B., Glennon J.D.: *Analyst* 134, 1965 (2009).
4. Xu J., Granger M.C., Chen Q., Strojek J.W., Lister T.E., Swain G.M.: *Anal. Chem.* 69, 591A (1997).
5. Matvieiev O., Šelešovská R., Vojs M., Marton M., Michniak P., Hrdlička V., Hatala M., Janíková L., Chýlková J., Skopalová J., Cankař P., Navrátil T.: *Biosensors* 12, 241 (2022).
6. Matvieiev O., Šelešovská R., Janíková L.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 27, 73 (2021).
7. Mavrokefalos, C.K., Hasan, M., Khunsin, W., Schmidt, M., Maier, S. A., Rohan, J. F., Foord, J. S.: *Electrochim. Acta* 243, ??? (2017).
8. Jiwanti P.K., Einaga Y.: *Phys. Chem. Chem.Phys.* 21, 15297 (2019).
9. Szunerits S., Boukherroub R.: *C. R. Chim.* 11, 1004 (2008).
10. Batchelor-McAuley C.E., Banks A.O., Simm T.G.J., Jones R.G. Compton.: *Analyst* 131, 106 (2006).
11. Antropov L.I. *Teoretická elektrochémiá*. Intl Law & Taxation Pub (1972).
12. Takeno, N., *Atlas of Eh-pH diagrams*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments (2005).