

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ НА СПЛАВАХ Ag–Pd

М.Ю. Бочарникова, С.С. Ловягина, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 12.11.2024 г.

Аннотация. В данной статье рассматривается возможность применения серебра и его сплавов с палладием для создания электрохимических сенсоров глюкозы. Данная возможность базируется на электрокаталитических свойствах указанных металлических систем и их оксидов в отношении реакции окисления глюкозы в щелочном растворе. Кроме того, процессы катодного восстановления оксидов серебра и палладия значительно разнесены по областям потенциалов, что обеспечивает возможность управления условиями и эффективностью работы сенсоров, включающих оба металла – серебро и палладий.

Электрохимические исследования проведены методом циклической вольтамперометрии на серебре и его сплавах с палладием с атомной долей второго компонента от 5 до 30 ат.% в деаэрированном растворе 0,1 М КОН с различной концентрацией глюкозы. Все исследованные сплавы представлены структурой альфа-фазы твердого раствора на основе кристаллической решетки серебра. Определены области потенциалов анодного окисления и восстановления оксидов серебра (Ag_2O и AgO) и палладия (PdO), а также области потенциалов электроокисления глюкозы.

Обсуждаются возможные механизмы электроокисления глюкозы, сопровождающиеся, в зависимости от величины электродного потенциала, восстановлением оксидов серебра или палладия. Электроокисление глюкозы начинается с ее адсорбции в форме закрытого кольца (α или β модификации) на поверхности электрода. Далее возможно ее окисление по двухэлектронной реакции с получением глюконо- β -лактона с его последующим гидролизом и образованием глюконовой кислоты как основного продукт окисления.

Показано, что наиболее эффективен для обнаружения глюкозы в растворе сплав с минимальной концентрацией палладия 5 ат.%. С ростом концентрации глюкозы в щелочном растворе повышается плотность тока в соответствующих максимумах тока на вольтамперограмме. В двойных логарифмических координатах наблюдается линейная зависимость плотности тока в пиках, отвечающих процессу окисления глюкозы, от ее концентрации в растворе. Порядок реакции оказывается меньше единицы, что указывает на наличие адсорбционных стадий в процессе электроокисления.

Ключевые слова: сплавы серебра с палладием, оксид серебра, оксид палладия, глюкоза, анодное оксидообразование, анодное окисление, катодное восстановление

Серебро и сплавы на его основе известны как эффективные катализаторы и электрокатализаторы [1-4]. Формирование оксидов на металлической поверхности позволяет дополнительно расширить спектр катализируемых процессов. Одна из возможных областей применения бинарных металлических систем и оксидов сложного состава – изготовление сенсоров, основной принцип работы которых состоит в электроокислении органических веществ [5-7]. В частности, разра-

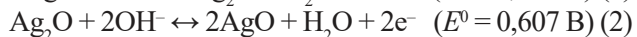
ботано множество ферментативных биосенсоров глюкозы. Однако, их химическая и термическая нестабильность, необходимость процесса иммобилизации, высокая стоимость, строгие условия хранения и функционирования ограничивают их применение [8, 9]. В связи с этим активно разрабатываются неэнзимные датчики глюкозы [1, 10-12]. В них электрокаталитическое окисление глюкозы проводится на электродах, модифицированных металлами или оксидами металлов в виде нанопленок, наночастиц или квантовых точек. В качестве электродных материалов предлагается использовать платину, золото, медь, никель и пал-

ладий, однако лидером остается серебро благодаря своей высокой электрокаталитической активности в отношении реакции окисления глюкозы [1, 13, 14]. Немало работ посвящено и электрокаталитической активности палладия в рассматриваемой реакции [15-18].

Предполагается, что применение в данной работе сплавов системы Ag-Pd с преобладанием серебра позволит объединить преимущества серебра и палладия как каталитически активных металлов. Присутствие относительно малого количества палладия в сплаве в сравнении с серебром обеспечит минимизацию негативного эффекта отравления поверхности электрода промежуточными и побочными продуктами процесса электроокисления глюкозы.

Помимо аспекта, связанного с контролем количества глюкозы, участвующей в жизнеобеспечивающих процессах, стоит рассмотреть и возможность ее применения в топливных элементах как нетоксичного, невзрывоопасного и нелетучего вещества [19-21]. Платиновые электроды, традиционно используемые для электроокисления глюкозы в топливных элементах, подвержены отравлению интермедиатами [1]. Именно поэтому постоянно ведется поиск альтернативных материалов [22], в частности, серебро и его сплавы, палладий и его сплавы.

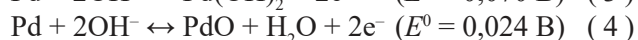
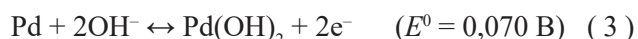
Важно отметить, что кинетика электроокисления глюкозы и сопутствующей ей реакции восстановления кислорода гораздо более выгодна в щелочной среде по сравнению с кислой и нейтральной. Анодное поведение серебра в щелочной среде детально изучается с начала прошлого столетия. Для серебра характерно большое разнообразие электродных процессов, среди которых – адсорбция компонентов раствора, оксидо- и солеобразование, пассивация, активация, выделение кислорода. Основными труднорастворимыми продуктами окисления серебра в щелочной среде являются оксиды Ag_2O и AgO :



При погружении Ag-электрода в водный щелочной раствор уже при $-1,0 \text{ В}$ наблюдается адсорбция гидроксид-ионов [23]. По мере увеличения электродного потенциала серебра возможно адсорбционное взаимодействие и с другими анионами, входящими в состав раствора электролита [24]. Дальнейший рост потенциала приводит к упрочнению связи между кислородом гидроксида и металлом, в результате становится возмож-

ным образование оксидов серебра [25] или мало-растворимых поверхностных комплексов типа $\text{Ag}(\text{O}-\text{H})$, которые и обуславливают так называемую анодную пассивность [26]. При различных потенциалах этот процесс происходит одновременно с отрывом электрона [27, 28].

Анодное оксидообразование на палладии исследовано в меньшей степени, чем на серебре. Однако, основные процессы образования оксида или гидроксида палладия однозначно определены:



Таким образом, процессы катодного восстановления оксидов серебра и палладия значительно разнесены по областям потенциалов. Это обеспечивает возможность управления условиями и эффективностью работы сенсоров, включающих оба металла – серебро и палладий.

Цель данной работы – определение возможности реализации процесса электроокисления глюкозы в щелочной среде на сплавах серебра с палладием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проведены на электродах из серебра и сплавов серебра с палладием с расчетной атомной долей палладия 5; 10; 15; 20 и 30 ат.%. Далее электроды обозначены следующим образом в порядке увеличения концентрации палладия: Ag5Pd, Ag10Pd, Ag15Pd, Ag20Pd и Ag30Pd. Экспериментально определенная концентрация палладия согласуется с расчетной для всех сплавов кроме Ag30Pd [29]. Все сплавы представлены структурой альфа-фазы твердого раствора на основе кристаллической решетки серебра [30]. Исключение составляет сплав Ag30Pd, в структуре которого помимо альфа-фазы обнаруживается индивидуальная фаза палладия [29]. Возможно, именно это обстоятельство и привело к отклонению экспериментально определенной атомной доли палладия (23 ат.%) от расчетной (30 ат.%).

Перед началом каждого эксперимента рабочая поверхность электрода подвергалась подготовке, включающей несколько стадий:

- зачистка электрода на наждачной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм,
- полировка на натуральной замше,
- обезжиривание изопропиловым спиртом.

Для приготовления рабочих растворов 0,1 М КОН с различным содержанием глюкозы x ($x = 1; 2; 5; 10$ и 20 мМ) использовалась бидистилли-

рованная вода и реактивы квалификации "х.ч.". Приготовленный раствор освобождался от кислорода путем барботирования химически чистым аргоном в течение двух часов.

Электрохимические исследования проведены при помощи потенциостата IPC-Contrast, изготовленного в Институте физической химии и электрохимии РАН (Москва). Использована ячейка из оргстекла с совмещенными анодным и катодным пространствами. Вспомогательный электрод – платиновая проволока. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, с равновесным потенциалом 0,203 В (ст.в.э.), расположенный в отдельном пространстве, соединенном с ячейкой капилляром. Здесь и далее все потенциалы представлены в шкале стандартного водородного электрода (ст.в.э.). Измеренные токи пересчитаны на геометрическую площадь поверхности, составляющей 0,4 см² для Ag-электрода и 0,6 см² для сплавных электродов.

Перед каждым измерением проводилась катодная подготовка электрода в рабочем растворе в течении 300 с при потенциале $E_k = -0,3$ В для восстановления воздушно-окисных пленок и стандартизации состояния поверхности. После окончания катодной подготовки осуществлялось

сканирование потенциала со скоростью 5 мВ/с от катодного E_k до анодного значения $E_a = 1,0$ В, с последующим изменением направления сканирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Первый этап исследований проведен на серебре и его сплавах с палладием в фоновом растворе 0,1 М КОН без добавления глюкозы. Форма циклических вольтамперограмм довольно сложная, поэтому анодные и катодные участки представлены отдельно на рис. 1 а, б.

Два анодных максимума, обозначенные на рис. 1а как А1 и А2, характеризуют образование оксидов серебра Ag_2O и AgO . Это согласуется со значениями равновесных потенциалов соответствующих процессов (1), (2) и подтверждается литературными данными [1, 9, 23-25, 27, 31].

На катодной вольтамперограмме серебра и сплавов в фоновом растворе регистрируются два максимума, обозначенные как К1 и К2 (рис. 1б). Они отвечают восстановлению оксидов Ag_2O и AgO соответственно. На катодных вольтамперограммах сплавов имеется дополнительный максимум К3 при потенциалах ниже, чем равновесный

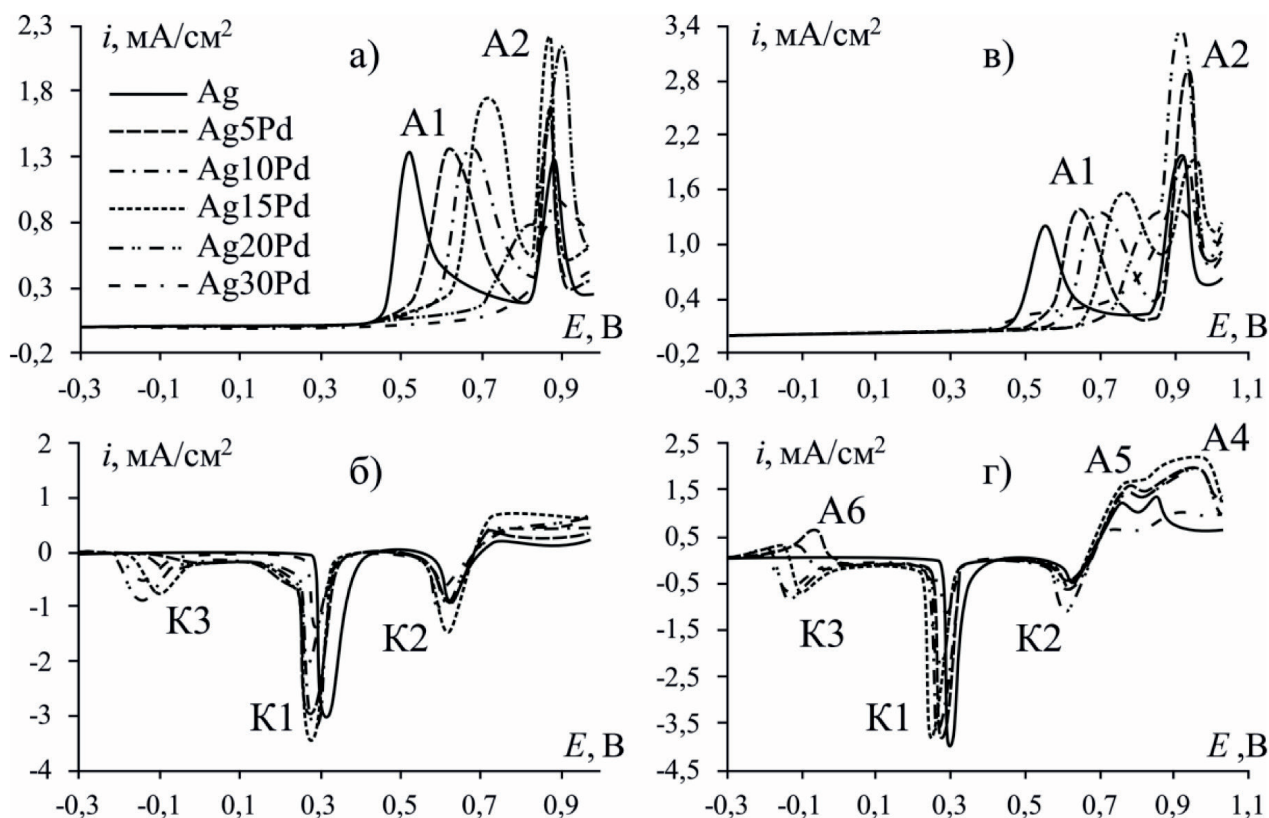


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы серебра и его сплавов с палладием в 0,1 М КОН (а, б) и в 0,1 М КОН + 0,5 мМ $C_6H_{12}O_6$ (в, г); анодные (а, в) и катодные участки (б, г)

потенциал реакций (3) и (4). Скорее всего, он отвечает восстановлению оксида (или гидроксида) палладия, образование которого не выявляется в виде максимума тока на анодном участке [29, 30]. Как сам пик на анодной вольтамперограмме, так и соответствующее ему обозначение А3 в системе обозначений анодных пиков отсутствует.

С ростом концентрации палладия в сплаве потенциал пика А1 растет, а ток снижается, отражая уменьшение серебра в сплаве и нарастание связанных с этим кинетических ограничений. Потенциал и ток пика А2 практически не зависят от концентрации сплава. При потенциалах максимума А2 протекает процесс дальнейшего окисления уже сформированного на поверхности оксида серебра. Потенциал и ток катодных пиков К1 и К2 слабо и несистематично меняются в зависимости от состава сплава. Потенциал пика К3 снижается, а ток повышается с ростом концентрации палладия. Это служит дополнительным подтверждением его природы, связанной с восстановлением оксида или гидроксида палладия.

Следующий этап измерений проведен в щелочном растворе с добавлением глюкозы в количестве 5 мМ (рис. 1 в, г). Это приводит к незначительному смещению потенциала пика А1 в область положительных значений как для серебра, так и для всех сплавов. На сплавах с концентрацией палладия 5 и 20 ат.% наблюдается повышение тока в пиках А2 в присутствии глюкозы по сравнению с фоновым раствором. Ток в пике К2, отвечающем за восстановление оксида AgO на серебре и сплавах, ниже в растворе с глюкозой, чем в фоновом. Токи в пиках К1, отвечающих за восстановление оксида Ag₂O, наоборот, немного выше.

При катодном направлении сканирования потенциала на вольтамперограммах серебра и его сплавов появляются дополнительные анодные максимумы А4 и А5, которых не было в фоновом растворе. Именно они, согласно [1, 9], характеризуют процессы электроокисления глюкозы на чистом серебре. Если на серебре пики А4 и А5 регистрируются довольно отчетливо, то на сплавах они становятся размытыми. Вместе с тем, на сплавах появляется еще один дополнительный максимум А6, который на чистом серебре отсутствует, а значит, характеризует процессы с участием палладия. Он конкурирует с катодным пиком восстановления палладия. Чем выше концентрация палладия, тем больше по амплитуде катодный максимум К3, но меньше анодный максимум А6. Наиболее четко пик А6 выявляется для сплава с

минимальной концентрацией палладия – 5 ат.%.

Именно на этом сплаве проведены дальнейшие исследования, связанные с вариацией концентрации глюкозы в щелочном растворе. На рис. 2а показаны только катодные участки вольтамперограмм, полученных на сплаве Ag₅Pd в растворах с концентрацией глюкозы от 1 до 20 мМ. С ростом количества глюкозы в растворе повышается амплитуда пиков А4, А5 и А6. Наиболее четко данная закономерность прослеживается для пика А6 (рис. 2б). Пики А4 и А5 не выявляются при максимальном значении концентрации глюкозы в растворе, однако наблюдается повышение тока по сравнению с более низкими ее значениями.

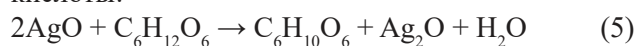
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

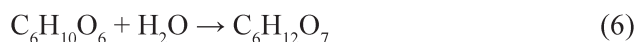
Сложная форма вольтамперограмм как в фоновом растворе, так и в растворе с добавлением глюкозы, подтверждает сложную природу электрохимических процессов на сплавах системы Ag–Pd. Определенный вклад в понимание природы процессов вносит анализ основных параметров вольтамперометрии, а именно – значений потенциала и плотности тока в анодных и катодных максимумах.

В растворе 0,1 М КОН повышение потенциала анодного максимума А1 (рис. 1а) с понижением содержания серебра в сплавах говорит о нарастании кинетических затруднений формирования оксида Ag(I). Независимость потенциала пика А2 от концентрации серебра в сплаве указывает на то, что оксид серебра AgO формируется на имеющемся слое Ag₂O. Аналогичная ситуация для пиков А1 и А2 наблюдается в растворе с добавлением глюкозы в количестве 5 мМ к фоновому щелочному раствору (рис. 1в).

На катодной ветви вольтамперограммы в фоновом растворе (рис. 1б) потенциалы максимумов К1 и К2 не зависят от концентрации серебра в сплаве, поскольку восстановление анодно сформированных оксидных слоев протекает не на поверхности электрода, а в объеме и/или на поверхности оксидной фазы. Снижение амплитуды катодного пика К2 для всех образцов при переходе от фоновому раствору (рис. 1б) к раствору с добавлением глюкозы (рис. 1г) указывает на участие оксида AgO в процессах окисления глюкозы.

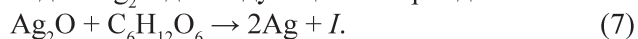
Согласно [32], глюкоза в форме закрытого кольца (α или β модификации) подвергается окислению с получением глюконо-β-лактона, который затем гидролизуетсся с образованием глюконовой кислоты:





Кроме глюконовой кислоты возможно образование глутаровой, винной, глиоксалевой, щавелевой и муравьиной кислот [1, 33]. Участие оксида AgO в процессе окисления глюкозы реализуется в области потенциалов максимумов A4 и A5. Окисляя глюкозу, он восстанавливается до Ag₂O, который по термодинамическим соображениям вновь окисляется до AgO по уравнению (2). По достижении потенциала пика K2 часть оксида AgO уже потрачена на окисление глюкозы, поэтому ток в этом пике в растворе с добавлением глюкозы (рис. 1г) оказывается ниже, чем в фоновом растворе (рис. 1б).

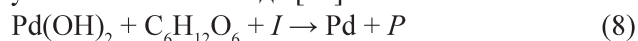
При дальнейшем снижении потенциала оставшееся количество глюкозы или промежуточные продукты ее окисления поэтапно окисляются оксидом Ag₂O до следующих интермедиатов I:



Металлическое серебро, полученное в этом процессе, повторно окисляется до оксида по уравнению (1).

В области пика A6 оставшееся количество глюкозы или промежуточные продукты ее окисления I окисляются гидроксидом палладия [8].

Конечными продуктами окисления P могут быть углекислый газ и вода [34].



Восстановившись, палладий повторно окисляется до Pd(OH)₂ с образованием двух электронов. Они поступают на вспомогательный электрод, что приводит к увеличению тока в цепи поляризации и формированию максимума на вольтамперограмме.

Для сплава Ag₅Pd (рис. 2) удалось проследить влияние концентрации глюкозы в щелочном растворе на значения потенциалов и плотности тока в пиках. Потенциал пика A1 практически не меняется, а ток в этом пике меняется несистематично в зависимости от концентрации глюкозы. Потенциал и плотность тока в пике A2 повышаются с ростом концентрации глюкозы, лишь при концентрации, равной 20 мМ, плотность тока немного снижается (табл. 1). Потенциалы максимумов A4, A5 и A6 практически не меняются по мере увеличения концентрации глюкозы. Амплитуда пиков A4 и A5 возрастает с увеличением концентрации глюкозы до 10 мМ, при 20 мМ эти пики не выявляются. Амплитуда пика A6 возрастает с увеличением концентрации глюкозы до 20 мМ. Данное

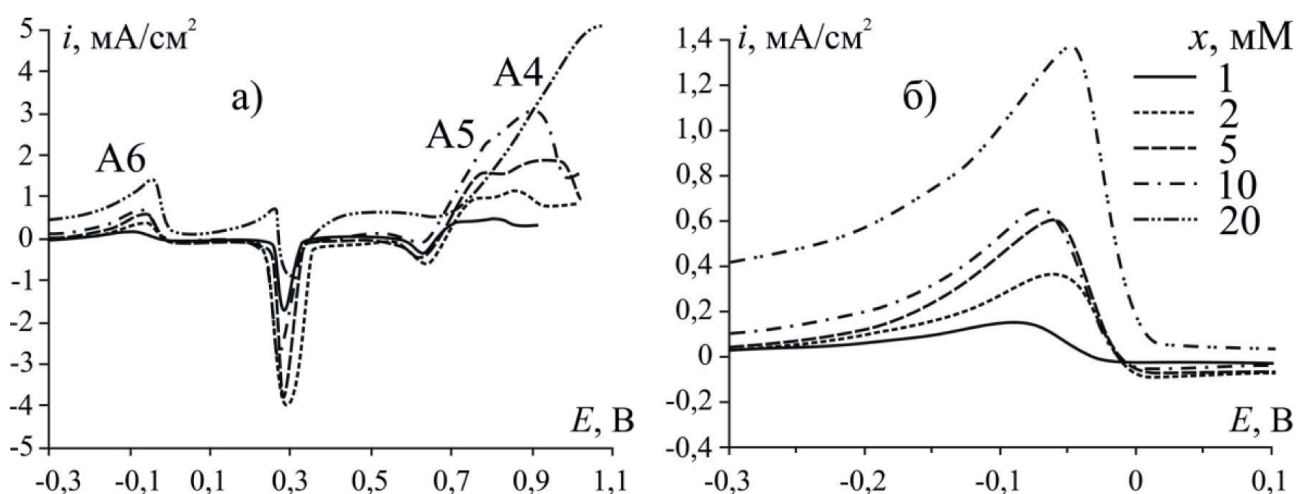


Рис. 2. Катодные участки циклических вольтамперограмм на сплаве Ag₅Pd в 0,1 М КОН + x мМ C₆H₁₂O₆: весь диапазон потенциалов (а) и область потенциалов пика A6 (б)

Таблица 1

Параметры вольтамперометрии сплава Ag₅Pd в растворах 0,1 М КОН + x мМ C₆H₁₂O₆

x, мМ	Параметр	A1	A2	A4	A5	A6
1	E, В	0,67	0,87	0,80	0,72	-0,09
	i, мА/см ²	0,60	1,30	0,45	0,40	0,15
2	E, В	0,64	0,92	0,87	0,76	-0,06
	i, мА/см ²	0,95	2,00	1,15	0,95	0,35
5	E, В	0,65	0,93	0,96	0,78	-0,06
	i, мА/см ²	1,35	2,90	1,90	1,55	0,60
10	E, В	0,67	0,94	0,91	0,80	-0,07
	i, мА/см ²	0,78	4,00	3,10	2,35	0,68
20	E, В	0,66	1,00	—	—	-0,05
	i, мА/см ²	1,15	3,42	—	—	1,30

обстоятельство можно рассматривать как основу для создания электрохимического сенсора глюкозы в щелочном растворе.

Для уточнения механизма процесса определен кажущийся порядок реакции электроокисления глюкозы. Для этого зависимости плотности тока в максимуме от концентрации глюкозы перестроены в двойных логарифмических координатах (рис. 3). Получены линейные зависимости с коэффициентом корреляции не менее 0,96. Кажущийся порядок реакции по глюкозе оказался меньше единицы, что укладывается в теоретические представления о процессах, включающих стадию адсорбции. Значения порядка реакции снижаются с уменьшением потенциала, при котором она реализуется.

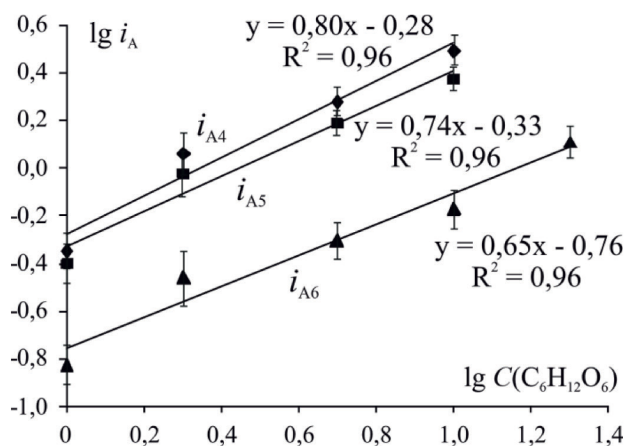


Рис. 3. Зависимость плотности тока в максимумах А4, А5 и А6 от концентрации глюкозы в двойных логарифмических координатах

ВЫВОДЫ

На серебре и сплавах системы Ag-Pd с концентрацией палладия от 5 до 30 ат.% в деаэрированном растворе 0,1 М КОН реализуется электрохимическое окисление глюкозы. В зависимости от электродного потенциала в этом процессе участвуют оксиды серебра и палладия.

С ростом концентрации глюкозы в щелочном растворе повышается плотность тока в соответствующих максимумах тока на вольтамперограмме. Порядок реакции по глюкозе меньше единицы, что отражает определенную роль адсорбционных стадий в данном процессе.

Наличие корреляции между концентрацией глюкозы и регистрируемой плотностью тока позволяет рассматривать сплавы системы Ag-Pd как электродные материалы для создания неэнзимных датчиков. Наиболее перспективным материалом с этой точки зрения представляется сплав с

концентрацией палладия 5 ат.%, для которого наблюдается минимальный потенциал реализации электроокисления глюкозы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект № FZGU-2023-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Quan H. Electrochemical oxidation of glucose on silver nanoparticle-modified composite electrodes / H. Quan, S.-U. Park, J. Park // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 2232-2237.
2. Sharma K. Silver nanoparticles decorated on graphene oxide modified polyester fabric: Catalytic reduction of 4-nitrophenol, organic dyes and SERS application / K. Sharma, M. Ali, R. Singh, S. Majhi, S. Sharma, C.S.P. Tripathi, D. Guin // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2022. – V. 165. – 110640.
3. Zhao H. Catalytic mechanism of silver in the oxidative dissolution process of chalcopyrite: Experiment and DFT calculation / H. Zhao, Zhang, M. Sun, P. Ou, Y. Zhang, R. Liao, G. Qiu // *Hydrometallurgy* – 2019. – V. 189. – P. 18-29.
4. Zhang J. Effect of Support on the Activity of Ag-based Catalysts for Formaldehyde Oxidation / J. Zhang, Y. Li, Y. Zhang, M. Chen, L. Wang, C. Zhang, H. He // *Scientific Reports.* – 2015. – V. 5. – 12950.
5. Николайчук П.А. Электроосаждение наночастиц серебра для создания электрохимических сенсоров // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2022. – № 14. – С. 688-698.
6. Luo X. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors / X. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M.R. Smyth // *Electroanalysis.* – 2006. – Vol. 18. – № 4. – P. 319-326.
7. Qingshan Y. Electrochemical Sensor Based on Glassy Carbon Electrode Modified by Palladium Doped ZnO Nanostructures for Glucose Detection / Y. Qingshan, Z. Zunju, L. Lei // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2020. – Vol. 15. – P. 5245-5254.
8. Ben Ali Hassine C. A Double-Needle Gold-Silver Electrodes Continuous Glucose Monitoring Device / C. Ben Ali Hassine, A. Tekin // *IRBM.* – 2023. – Vol. 44. – 100752.
9. Shahriary L. Electrochemical deposition of silver/silver oxide on reduced graphene oxide for glucose sensing / L. Shahriary, A. A. Athawale // *Solid State Electrochem.* – 2015. – Vol. 19. – P. 2255-2263.
10. Ma S. A silver nanowire aerogel for non-enzymatic glucose detection / S. Ma, X. Yuan, X. Yin,

Y. Yang, L. Ren // *Microchem. J.* – 2023. – Vol. 195. – 109324.

11. Caduff A. Non-invasive glucose monitoring in patients with diabetes: a novel system based on impedance spectroscopy / A. Caduff, F. Dewarrat, M. Talary, G. Stalder // *Biosens. Bioelectron.* – 2007. – Vol. 22. – № 5. – P. 598-604.

12. Shinc D.H. Highly selective FET-type glucose sensor based on shape-controlled palladium nano-flower-decorated graphene / D.H. Shinc, W. Kima, J. Juna, J.S. Lee, J.H. Kimc, J. Janga // *Sensors and Actuators B.* – 2018. – Vol. 264. – № 1. – P. 216-223.

13. Sieg A. Noninvasive and minimally invasive methods for transdermal glucose monitoring / A. Sieg, R.H. Guy, M.B. Delgado-Charro // *Diabetes Technol. Ther.* – 2005. – Vol. 7. – № 1. – P. 174-197.

14. Tura A. Non-invasive glucose monitoring: assessment of technologies and devices according to quantitative criteria / A. Tura, A. Maran, G. Pacini // *Diabetes Res. Clin. Pract.* – 2007. – Vol. 77. – № 1. – P. 16-40.

15. Mijowska E. Palladium nanoparticles deposited on graphene and its electrochemical performance for glucose sensing / E. Mijowska, M. Onyszkowa, K. Urbas, M. Aleksandrzyk, X. Shi, D. Moszynski, K. Penkala, J. Podolski, M. El Fray // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 355. – P. 587-592.

16. Liang Y. Zwitterionic daptomycin stabilized palladium nanoparticles with enhanced peroxidase-like properties for glucose detection / Y. Liang, H. Li, L. Fan, R. Li, Y. Cui, X. Ji, H. Xiao, J. Hu, L. Wang // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2022. – Vol. 633. – 127797.

17. Taoa B. Preparation and characterization of a novel nickel-palladium electrode supported by silicon nanowires for direct glucose fuel cell / B. Taoa, F. Miaoa, P. K. Chu // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol. 65. – P. 149-152.

18. Karimi-Maleh H. Palladium-Nickel nanoparticles decorated on Functionalized-MWCNT for high precision non-enzymatic glucose sensing / H. Karimi-Maleh, K. Cellat, K. Arkan, A. Savk, F. Karimi // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 250. – 123042.

19. Лебедева М.В. Топливные элементы – характеристика, физико-химические параметры, применение. Учебное пособие / М.В. Лебедева, Н.А. Яштулов – Москва : Мир науки. – 2020. – 63 с.

20. Kerzenmacher S. Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells / S. Kerzenmacher, J. Ducre, R. Zengerle, F. Stetten // *J. Power Sources.* – 2008. – Vol. 182. – № 1. – P. 1-17.

21. Maity D. Blood-glucose-powered metabolic fuel cell for self-sufficient bioelectronics / D. Maity, P. Guha Ray, P. Buchmann, M. Mansouri, M. Fussenegger // *Advanced Materials.* – 2023. – Vol. 35. – № 21. – P. 1-14.

22. Гусейнов М. А., Акимова, Ж. Н., Алиев, З. М. Электрохимическое окисление глюкозы на оксидно-рутениево-титановом аноде // *Вестник Дагестанского государственного университета.* Т. 4. – 2007. – С. 70-71.

23. Alonso C. The mechanism of silver (I) formation on polycrystalline silver in alkaline solution. Determination of nucleation and growth rates / C. Alonso, R.C. Salvarezza, J.M. Vara, A.J. Arvia // *Electrochim. Acta.* – 1990. – Vol. 35. – № 2 – P. 489-496.

24. Маршаков И. К., Лесных Н. Н., Тутукина Н. М. Влияние анионов-активаторов на анодное окисление серебра в щелочных средах. I. Чисто-щелочные растворы // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2007. – Т. 9. – № 3 – С. 228-233.

25. Cheng Y. Electrochemical Behavior and Reduction Mechanism of High Valence Silver Oxide in Alkaline Solution / Y. Cheng, M. Yan, Z. Jiang // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2007. – Vol. 10. – № 3 – P. 1-16.

26. Baltrunas G. The electroreduction kinetics of silver sulfite complexes / G. Baltrunas, A. Valiuniene, Z. Margaritan, G. Viselgiene, G. Popkrov // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 53. – № 22. – P. 6513-6520.

27. Dirkse T.P. A potentiostatic study of the electrolytic formation of AgO / T.P. Dirkse // *Electrochim. Acta.* – 1990. – Vol. 35. – № 9. – P. 1445-1449.

28. Лесных Н.Н., Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. Анодное окисление и коррозия серебра в хлоридных средах // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2006. – Т. 8. – № 2 – С. 125-130.

29. Белянская И.А., Бочарникова М.Ю., Муртазин М.М., Грушевская С.Н., Козадеров О.А., Введенский А.В. Фотоэлектрохимическая активность оксидных пленок на серебряно-палладиевых сплавах в щелочном растворе // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2024. – Т. 26. – № 2. – С. 213-224.

30. Белянская И.А., Бочарникова М.Ю., Грушевская С.Н., Козадеров О.А., Введенский А.В., Канькин С.В. Анодное формирование и фотоэлектрохимические характеристики оксида Ag(I) на сплавах системы Ag-Pd // *Электрохимия.* – 2024. – Т. 60. – №6. – С. 452-463.

31. Zamora-Garcia I.R. Thermodynamic and electrochemical study on the mechanism of formation of

Ag(OH)₄⁻ in alkaline media / I.R. Zamora-Garcia, A. Alatorre-Ordaz, J.G. Ibanez, M.G. Garcia-Jimenez, Y. Nosaka, T. Kobayashi, S. Sugita // *Electrochim. Acta*. – 2013. – Vol. 111. – P. 268–274.

32. Лялин Б.В., Петросян В.А. Электросинтез глутаровой кислоты и закономерности электрокаталитического окисления циклоалканов на NiOOH-аноде в водном NaOH // *Известия Академии наук. Серия Химическая*. – 2009. – Т. 57. – № 11. – С. 2348–2353.

Воронежский государственный университет
Бочарникова Мария Юрьевна, инженер кафедры физической химии
E-mail: nesterovamarija18@gmail.com

Ловягина Светлана Сергеевна, студент химического факультета
E-mail: svetlana.lov-231100@yandex.ru

*Грушевская Светлана Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии
E-mail: sg@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии
E-mail: alvved@chem.vsu.ru

33. Авруцкая И.А., Фиошин М.Я. Исследование процесса электрохимического окисления глюкозы // *Журнал прикладной химии*. – 1969. – Т. 42. – №11. – С. 2294–2301.

34. Колесников В.Н. Термолиз оксалата и формата серебра: формы кристаллизации металлов в режимах горения и детонации // *Вестник Харьковского университета. Серия Химическая*. – 2005. – Т. 13. – С. 145–147.

Voronezh State University
Bocharnikova Maria Yu., engineer, Department of Physical Chemistry
E-mail: nesterovamarija18@gmail.com

Lovyagina Svetlana S., student of the Faculty of Chemistry
E-mail: svetlana.lov-231100@yandex.ru

*Grushevskaya Svetlana N., PhD., Associate Professor, Department of Physical Chemistry
E-mail: sg@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V., PhD., DSci, Professor, Department of Physical Chemistry
E-mail: alvved@chem.vsu.ru

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF GLUCOSE IN ALKALINE SOLUTION ON AG–PD ALLOYS

M.Yu. Bocharnikova, S.S. Lovyagina, S.N. Grushevskaya, A.V. Vvedenskii

Voronezh State University

Abstract. The article discusses the possibility of using silver and its alloys with palladium to create electrochemical glucose sensors. This possibility is based on the electrocatalytic properties of these metal systems and their oxides with respect to the oxidation reaction of glucose in an alkaline solution. In addition, the processes of cathodic reduction of silver and palladium oxides are significantly distributed across the potential regions, which makes it possible to control the conditions and efficiency of the operation of sensors that include both metals – silver and palladium.

Electrochemical studies were carried out by cyclic voltammetry on silver and its alloys with palladium with an atomic fraction of the second component from 5 to 30 at.% in a deaerated solution of 0.1 M KOH with different concentrations of glucose. All studied alloys were represented by the alpha-phase structure of a solid solution based on the silver crystal lattice. The potential ranges of anodic oxidation and reduction of silver (Ag₂O and AgO) and palladium (PdO) oxides, as well as potential ranges of glucose electrooxidation, were determined.

Possible mechanisms of glucose electrooxidation, accompanied by the reduction of silver or palladium oxides, depending on the electrode potential, are discussed. Electrooxidation of glucose begins with its

adsorption in the form of a closed ring (α or β modification) on the electrode surface. Then it can be oxidized by a two-electron reaction to obtain glucono- β -lactone with its subsequent hydrolysis and the formation of gluconic acid as the main oxidation product.

It is shown that the alloy with a palladium concentration of 5 at.% is most effective for detecting glucose in solution. With an increase in the concentration of glucose in an alkaline solution, the current density in the corresponding current maxima on the voltammogram increases. In double logarithmic coordinates, a linear dependence of the current density in the peaks corresponding to the glucose oxidation process on its concentration in the solution is observed. The apparent reaction order is less than one, indicating the presence of adsorption stages in the electrooxidation process.

Keywords: silver-palladium alloys, silver oxide, palladium oxide, glucose, anodic oxide formation, anodic oxidation, cathodic reduction

REFERENCES

1. Quan H. Electrochemical oxidation of glucose on silver nanoparticle-modified composite electrodes / H. Quan, S.-U. Park, J. Park // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 2232-2237.
2. Sharma K. Silver nanoparticles decorated on graphene oxide modified polyester fabric: Catalytic reduction of 4-nitrophenol, organic dyes and SERS application / K. Sharma, M. Ali, R. Singh, S. Majhi, S. Sharma, C.S.P. Tripathi, D. Guin // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2022. – V. 165. – 110640.
3. Zhao H. Catalytic mechanism of silver in the oxidative dissolution process of chalcopyrite: Experiment and DFT calculation / H. Zhao, Zhang, M. Sun, P. Ou, Y. Zhang, R. Liao, G. Qiu // *Hydrometallurgy* – 2019. – V. 189. – P. 18-29.
4. Zhang J. Effect of Support on the Activity of Ag-based Catalysts for Formaldehyde Oxidation / J. Zhang, Y. Li, Y. Zhang, M. Chen, L. Wang, C. Zhang, H. He // *Scientific Reports.* – 2015. – V. 5. – 12950.
5. Nikolaychuk P.A. Electrodeposition of silver nanoparticles for the creation of electrochemical sensors. creation of electrochemical sensors // *Physico-chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials.* – 2022. – No. 14. – P. 688-698.
6. Luo X. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors / X. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M.R. Smyth // *Electroanalysis.* – 2006. – Vol. 18. – № 4. – P. 319-326.
7. Qingshan Y. Electrochemical Sensor Based on Glassy Carbon Electrode Modified by Palladium Doped ZnO Nanostructures for Glucose Detection / Y. Qingshan, Z. Zunju, L. Lei // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2020. – Vol. 15. – P. 5245-5254.
8. Ben Ali Hassine C. A Double-Needle Gold-Silver Electrodes Continuous Glucose Monitoring Device / C. Ben Ali Hassine, A. Tekin // *IRBM.* – 2023. – Vol. 44. – 100752.
9. Shahriary L. Electrochemical deposition of silver/silver oxide on reduced graphene oxide for glucose sensing / L. Shahriary, A. A. Athawale // *Solid State Electrochem.* – 2015. – Vol. 19. – P. 2255-2263.
10. Ma S. A silver nanowire aerogel for non-enzymatic glucose detection / S. Ma, X. Yuan, X. Yin, Y. Yang, L. Ren // *Microchem. J.* – 2023. – Vol. 195. – 109324.
11. Caduff A. Non-invasive glucose monitoring in patients with diabetes: a novel system based on impedance spectroscopy / A. Caduff, F. Dewarrat, M. Talary, G. Stalder // *Biosens. Bioelectron.* – 2007. – Vol. 22. – № 5. – P. 598-604.
12. Shinc D.H. Highly selective FET-type glucose sensor based on shape-controlled palladium nanoflower-decorated graphene / D.H. Shinc, W. Kima, J. Juna, J.S. Lee, J.H. Kimc, J. Janga // *Sensors and Actuators B.* – 2018. – Vol. 264. – № 1. – P. 216-223.
13. Sieg A. Noninvasive and minimally invasive methods for transdermal glucose monitoring / A. Sieg, R.H. Guy, M.B. Delgado-Charro // *Diabetes Technol. Ther.* – 2005. – Vol. 7. – № 1. – P. 174-197.
14. Tura A. Non-invasive glucose monitoring: assessment of technologies and devices according to quantitative criteria / A. Tura, A. Maran, G. Pacini // *Diabetes Res. Clin. Pract.* – 2007. – Vol. 77. – № 1. – P. 16-40.
15. Mijowska E. Palladium nanoparticles deposited on graphene and its electrochemical performance for glucose sensing / E. Mijowska, M. Onyszkowa, K. Urbas, M. Aleksandrak, X. Shi, D. Moszynski, K. Penkala, J. Podolski, M. El Fray // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 355. – P. 587-592.
16. Liang Y. Zwitterionic daptomycin stabilized palladium nanoparticles with enhanced peroxidase-like properties for glucose detection / Y. Liang, H. Li, L. Fan, R. Li, Y. Cui, X. Ji, H. Xiao, J. Hu, L. Wang // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2022. – Vol. 633. – 127797.
17. Taoa B. Preparation and characterization of a novel nickel-palladium electrode supported by sili-

con nanowires for direct glucose fuel cell / B. Taao, F. Miaoa, P. K. Chu // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol. 65. – P. 149-152.

18. Karimi-Maleh H. Palladium-Nickel nanoparticles decorated on Functionalized-MWCNT for high precision non-enzymatic glucose sensing / H. Karimi-Maleh, K. Cellat, K. Arıkan, A. Savk, F. Karimi // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 250. – 123042.

19. Lebedeva M.V. Fuel elements – characterization, physical and chemical parameters, application. Study guide / M.V. Lebedeva, N.A. Yashtulov – Moscow : Mir nauki. – 2020. – P. 63.

20. Kerzenmacher S. Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells / S. Kerzenmacher, J. Ducree, R. Zengerle, F. Stetten // *J. Power Sources.* – 2008. – Vol. 182. – № 1. – P. 1-17.

21. Maity D. Blood-glucose-powered metabolic fuel cell for self-sufficient bioelectronics / D. Maity, P. Guha Ray, P. Buchmann, M. Mansouri, M. Fussenegger // *Advanced Materials.* – 2023. – Vol. 35. – № 21. – P. 1-14.

22. Huseynov M.A., Akimova J.N., Aliev Z.M. Electrochemical oxidation of glucose on oxide-ruthenium-titanium anode // *Bulletin of Dagestan State University.* – 2007. – Vol. 4. – P. 70-71.

23. Alonso C. The mechanism of silver (I) formation on polycrystalline silver in alkaline solution. Determination of nucleation and growth rates / C. Alonso, R.C. Salvarezza, J.M. Vara, A.J. Arvia // *Electrochim. Acta.* – 1990. – Vol. 35. – № 2 – P. 489-496.

24. Marshakov I.K., Lesnykh N.N., Tutukina N.M. Influence of anion-activators on anodic oxidation of silver in alkaline media of anion-activators on anodic oxidation of silver in alkaline media. I. Pure-alkaline solutions // *Condensed Matter and Interphases.* – 2007. – Vol. 9. – No. 3. – P. 228-233.

25. Cheng Y. Electrochemical Behavior and Reduction Mechanism of High Valence Silver Oxide in Alkaline Solution / Y. Cheng, M. Yan, Z. Jiang // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2007. – Vol. 10. – № 3 – P. 1-16.

26. Baltrunas G. The electroreduction kinetics of silver sulfite complexes / G. Baltrunas, A. Valiuniene, Z. Margarían, G. Viselgiene, G. Popkistrov // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 53. – № 22. – P. 6513-6520.

27. Dirkse T.P. A potentiostatic study of the electrolytic formation of AgO / T.P. Dirkse // *Electrochim. Acta.* – 1990. – Vol. 35. – № 9. – P. 1445-1449.

28. Lesnykh N.N., Marshakov I.K., Volkova L.E., Tutukina N.M. Anodic oxidation and corrosion of silver in chloride media // *Condensed Matter and Interphases.* – 2006. – Vol. 8. – No. 2. – P. 125-130.

29. Belyanskaya I.A., Bocharnikova M.Yu., Murtazin M.M., Grushevskaya S.N., Kozaderov O.A., Vvedensky A.V. Photoelectrochemical activity of oxide films on silver-palladium alloys in alkaline solution // *Condensed Matter and Interphases.* – 2024. – Vol. 26. – No. 2. – P. 213-224.

30. Belyanskaya I.A., Bocharnikova M.Y., Grushevskaya S.N., Kozaderov O.A., Vvedensky A.V., Kannykin S.V. Anodic formation and photoelectrochemical characteristics of Ag(I) oxide on the Ag-Pd-system alloys // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2024. – Vol. 60. – № 6. – P. 468-477.

31. Zamora-Garcia I.R. Thermodynamic and electrochemical study on the mechanism of formation of $\text{Ag}(\text{OH})_4^-$ in alkaline media / I.R. Zamora-Garcia, A. Alatorre-Ordaz, J.G. Ibanez, M.G. Garcia-Jimenez, Y. Nosaka, T. Kobayashi, S. Sugita // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 111. – P. 268-274.

32. Lyalin B.V., Petrosyan V.A. Electrosynthesis of glutaric acid and patterns of electrocatalytic oxidation of cycloalkanes on NiOOH anode in aqueous NaOH // *Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical Series.* – 2009. – Vol. 57. – No. 11. – P. 2348-2353.

34. Avrutskaya I.A., Fioshin M.Ya. Investigation of the process of electrochemical oxidation of glucose // *Journal of Applied Chemistry.* – 1969. – Vol. 42. – No. 11. – P. 2294-2301.

35. Kolesnikov V.N. Thermolysis of oxalate and silver formate: forms of metal crystallization in gorenje and detonation modes // *Bulletin of Kharkiv University. Chemical Series.* – 2005. – Vol. 13. – P. 145-147.