

## Chemisch gemodificeerde elektroden

**Citation for published version (APA):**

Barendrecht, E., & Schreurs, J. P. G. M. (1981). Chemisch gemodificeerde elektroden. *Chemisch Magazine*, (Maart), 145-148.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1981

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

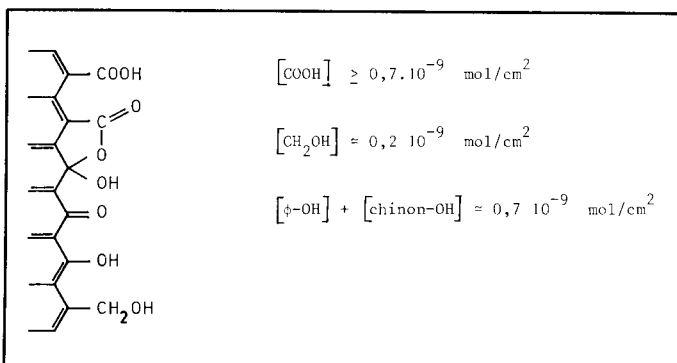
# Chemisch gemodificeerde elektroden

Voor het uitvoeren van een elektrolyse of voor het leveren van elektrische energie met een galvanische stroombron (batterij, brandstofcel) zijn onder meer elektroden nodig. Het arsenaal aan beschikbare elektrodematerialen blijkt vaak te beperkt om gewenste, ook stereospecifieke, elektrode reacties te kunnen realiseren. De mogelijkheid tot het modificeren van elektroden kan echter wel eens van verstrekkende betekenis worden.

Dat de juiste keuze van het elektrodenmateriaal vaak van doorslaggevende betekenis is zowel voor het verloop (selectiviteit) als voor de snelheid (reactiviteit) van een elektrochemische reactie werd al lang geleden onderkend, maar tot voor kort zelden benadrukt: de elektrode werd hoofdzakelijk gezien als donor (kathode) dan wel als acceptor (anode) van elektronen. Hoe de elektrolytfase, juister: het systeem oplosmiddel (solvent) – dragerelektrolyt (supporting electrolyte) – substraat (de reagerende stof, substrate) (afgekort als SES-fase) hierin medebeslissend bleek, kwam vaak nog minder uit de verf. Toch willen we het hier niet, of hooguit terloops, over de SES-fase hebben, des te meer over de elektrodefase.

Een elektrodeproces is een heterogeen katalytisch proces, waarbij het elektrokatalytische systeem bestaat uit een elektronengeleidende fase (elektrode), onmiddellijk grenzend aan de SES-fase. De ladingsdoorgang vindt dan plaats tussen beide fasen ('dubbellaag'), waarbij het elektrolytsysteem veelal vloeibaar en het elektrodesysteem vast is. Varianten hierop zijn echter ook mogelijk (vaste stof elektrolyten). De keuze aan elektrodematerialen, met name voor anodische oxydaties, is tamelijk beperkt, waardoor selectiviteit of reactiviteit niet het gewenste draagvlak geeft, waarop een elektrochemische route als alternatief kan worden aangeboden.

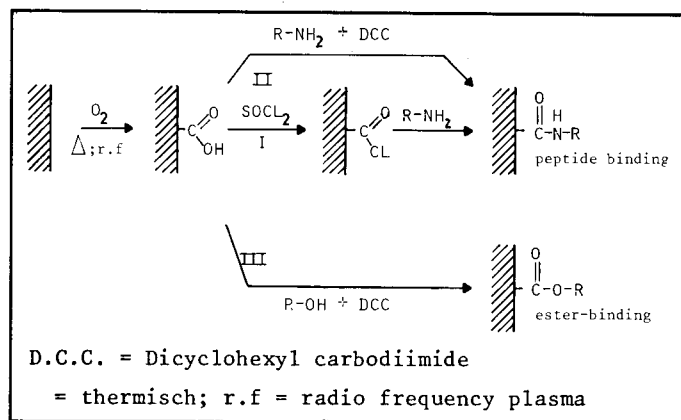
Zo vallen voor anodische oxydaties de meeste metalen af (behalve dan de dure edelmetalen als Pt en Au en, in een alkalisch milieu, Ni). Bij de heterogene, chemische katalyse bestaat een vergelijkbaar probleem. Zoals bekend, is op het terrein van de chemische katalyse het grote nadeel van de vaak uiterst selectieve, homogene katalysatoren (scheiding van produkt en opgeloste katalysator) ondervangen door deze te immobiliseren op dragermateriaal als alumina en siliciumdioxide. Dit idee kan niet zonder meer worden overgeplant in de elektrokatalyse, omdat de drager



FUNCTIONELE GROEPEN aan een kooloppervlak (3). (Figuur 1)



E. Barendrecht is hoogleraar in de elektrochemie aan de TH Eindhoven. J. P. G. M. Schreurs (29) studeerde aan de TH Eindhoven. Als wetenschappelijk assistent is hij bezig met een promotieonderzoek over elektrokatalytische aspecten van oppervlaktgemodificeerde elektroden.



MODIFICATIEPROCEDURE waarbij gebruik wordt gemaakt van de carboxylgroep. (Figuur 2).

elektronengeleidend moet zijn en een geschikte homogene katalysator voor een bepaald redoxproces vaak ook niet elektronengeleidend is. In kort bestek zal hieronder worden aangegeven hoe een en ander wel kan worden gerealiseerd. Toepassing kan wel eens een belangwekkende doorbraak voor de elektrochemie betekenen.

Enkele uitstekende overzichtartikelen betreffende de chemisch gemodificeerde elektroden werden onlangs gepubliceerd door Snell c.s.(1) en Murray(2).

Bij het chemisch modificeren van elektrodeoppervlakken kunnen we globaal drie methoden onderscheiden:

- covalente modificatie;
- adsorptie modificatie;
- polymeerfilm modificatie.

Vaak worden combinaties van deze drie methoden toegepast, zoals het covalent modificeren van polymeerfilmen die vooraf op het elektrodeoppervlak zijn aangebracht, enz.

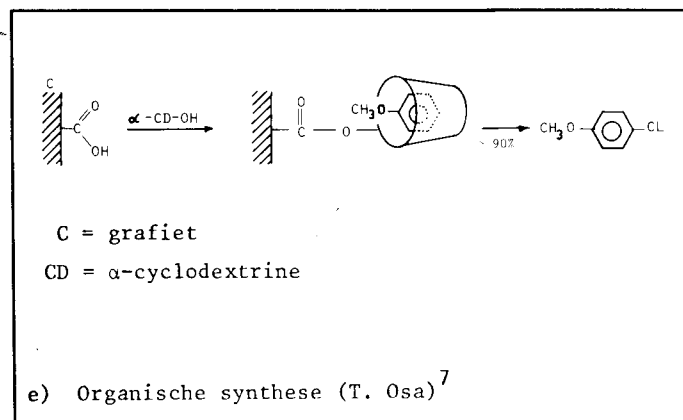
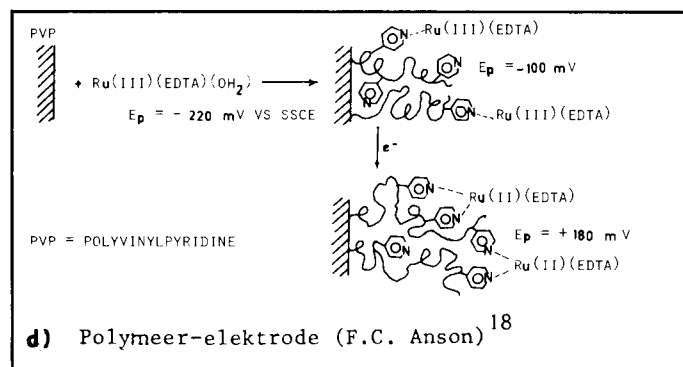
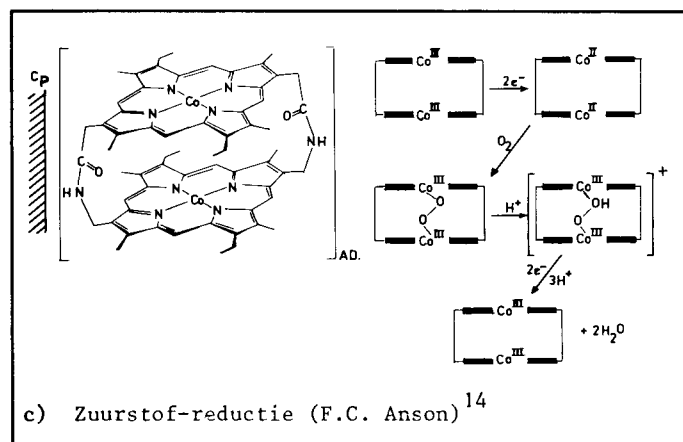
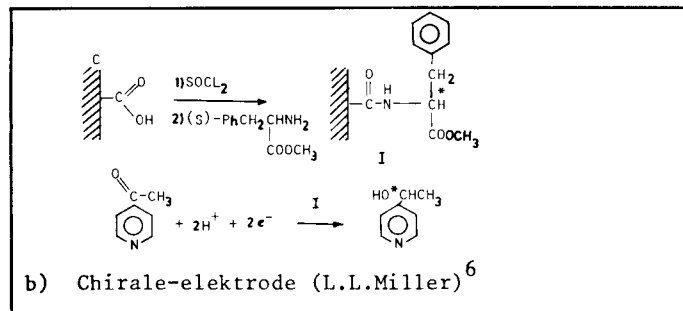
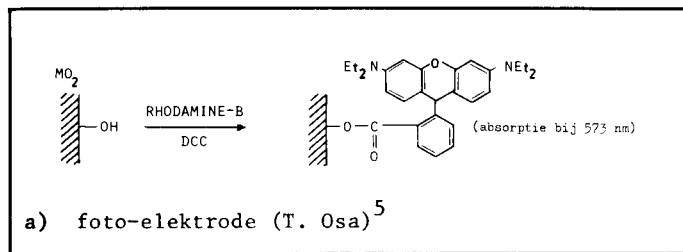
## Covalente modificatie

Bij covalente modificatie wordt de te immobiliseren component via een covalente binding aan het elektrodeoppervlak gebonden. Drie typen covalente modificaties kan men onderscheiden:

- covalente modificatie via de functionele groepen van het elektrodeoppervlak;
- covalente modificatie via een brugmolecule;
- covalente modificatie via een oxydevrij oppervlak.

*Covalente modificatie via de functionele groepen van het elektrodeoppervlak.* Deze methode maakt gebruik van de functionele groepen die reeds aanwezig zijn aan het elektrodeoppervlak of die via speciale prepareertechnieken aan het oppervlak worden gecreëerd. De te immobiliseren component wordt dus direct aan het elektrodeoppervlak gebonden. Kooloppervlakken zijn uitermate geschikt voor deze directe covalente modificatietechniek, gezien de grote verscheidenheid van de aanwezige functionele groepen (fig. 1).

Door middel van chemische, thermische of plasmabehandelingen kunnen functionele groepen zoals: carboxyl, hydroxy, chinon, amine, nitro, bromide, enz. aan het oppervlak worden gecreëerd. Er kunnen dan covalente bindingen zoals: amide, ester, ether, azo, enz. worden gevormd



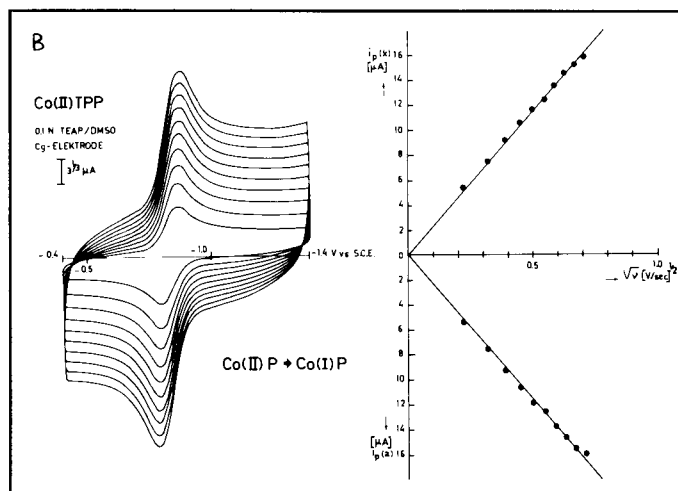
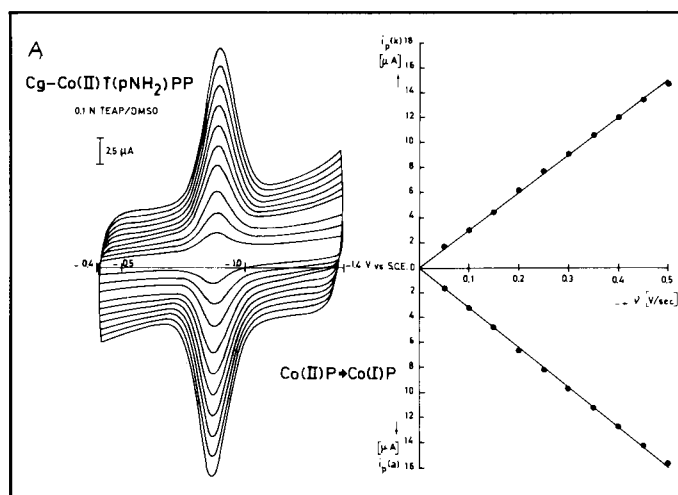
tussen het elektrodeoppervlak en de katalysator. In figuur 2 is de modificatieprocedure weergegeven waarbij gebruik wordt gemaakt van de carboxylgroep.

Zo kan via procedure II tetra (p-aminofenyl) porfyriene aan een glaskool (glassy carbon) elektrodeoppervlak worden gebonden, waarna kobalt in het porfyriene werd gebouwd (figuur 3).

De omzetting van de carboxylgroep naar het carboxchloride kan worden vermeden door gebruik te maken van een dehydrateringsreagens, zoals bijvoorbeeld N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC). In tegenstelling tot arylaminen reageren alkylaminen spontaan met de carboxylgroepen aan het kooloppervlak, zodat het gebruik van thionylchloride of DCC hierbij eveneens overbodig is (4). Behalve kool elektroden, meestal glaskool, kunnen ook metaal, metaaloxiden en halfgeleidermaterialen covalent worden gemodificeerd. Zo werd bijvoorbeeld door Osa (5) Rhodamine-B via een esterbinding aan tinoxyde en titaanoxoxyde oppervlakken gebonden (figuur 4a).

Een van de vele toepassingen van deze direct covalent gemodificeerde elektroden is bijvoorbeeld de synthese van optisch actieve alcoholen aan een met optisch actieve aminozuren gemodificeerde grafitelektrode (chirale elektrode (figuur 4b) (6)).

Ook bij de organische elektrolyse wordt reeds gebruik gemaakt van covalent gemodificeerde elektroden. Osa (7)



**CYCLOVOLTAMMOGRAM** van een gemodificeerde kobalt-porfyrienelektrode vertonen de elektrochemische eigenschappen van aan elektrodeoppervlakken geïmmobiliseerde systemen (a), namelijk: symmetrische anodische en kathodische pieken,  $\Delta E_p = 0$  en de lineaire afhankelijkheid van de piekstroming  $i_p$  met de potentiaal scansnelheid ( $v$ ). Figuur (b) laat ter vergelijking de elektrochemische eigenschappen zien van het kobalt-porfyriene in oplossing,  $i_p$  is nu evenredig met  $\sqrt{v}$  en  $\Delta E_p \neq 0$ , terwijl de pieken niet langer symmetrisch zijn. (Figuur 3).

VOORBEELDEN van gemodificeerde elektroden. ( Figuur 4).

modificeerde grafietelektroden met  $\alpha$ -dextrine, hetgeen selectieve anodische chlorering van anisool mogelijk maakte (figuur 4e).

**Covalente modificatie via een brugmolecule.** In tegenstelling tot de directe covalente modificatie wordt nu de gewenste component via een brugmolecule aan het elektrodeoppervlak gebonden. Murray (8) introduceerde de silaanreagentia als brugmolecule. Er is dus sprake van vooraf silaniseren van een elektrodeoppervlak (figuur 5).

Bij het gebruik van silaanreagentia wordt echter wel een isolerende keten ingebouwd, bovendien bevindt het katalytisch werkzame deel zich op relatief grote afstand van het elektrodeoppervlak, hetgeen voor het ladingtransport nadelig kan zijn. Een ander veel gebruikt brugmolecule is cyaanurchloride (9). Met name metaaloxiden, zoals tinoxyde en titaanoxyde, worden via een brugmolecule gemodificeerd. Diverse katalytisch actieve organische systemen zoals ferrocenen, maar ook andere metaalcomplexen en zelfs polymeren [poly-(methacrylchloride)] (10) kunnen via zo'n brugmolecule aan het elektrodeoppervlak worden geïmmobiliseerd.

De meest voorkomende functionele groepen aan zo'n brugmolecule zijn: amine, chloride, cyanide, sulfide en pyridine, waarvan de laatstgenoemde uitstekend geschikt is om weer katalytisch actieve metaalcomplexen te binden.

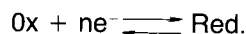
**Covalente modificatie via oxydevrije oppervlakken.** Door functionele groepen voortkomend uit het substraatmateriaal (figuur 1) van het (bijvoorbeeld kool en platina) oppervlak te verwijderen, wordt dit zeer reactief. Deze oppervlakken kan men creëren door bijvoorbeeld vacuümpyrolyse, polijsten in een inerte atmosfeer of door argon-plasma behandeling. Diverse systemen die ethyleen- of aminegroepen bezitten, kunnen nu met dit oxydevrije oppervlak reageren (11) (fig. 6). Bij de modificatie van deze oxydevrije oppervlakken kan ook gebruik worden gemaakt van een brugmolecule; de R-groepen in figuur 6 zijn dan functionele groepen via welke het gewenste katalytisch actieve systeem covalent kan worden gebonden. Veelal worden systemen gebruikt die reeds de vinyl- of aminegroep bezitten, zoals bijvoorbeeld vinyl ferrocen. Platina- en kooloppervlakken werden op deze wijze reeds gemodificeerd.

### Adsorptie modificatie

Ondanks het feit dat adsorptie modificatie minder stabiele systemen oplevert dan de covalente modificatie, vindt deze techniek veelvuldig toepassing vanwege de eenvoudige modificatieprocedure. Verschillende procedures zoals opdampen, adsorptie vanuit een verdunde oplossing en elektroadsorptie worden toegepast. Aromatische systemen adsorberen sterk aan de basale vlakken van kooloppervlakken. Andere, zoals haliden, adsorberen sterk aan platinaelektroden (12); jodide aan platina heeft in dit opzicht zelfs een zekere faam. Evenals bij de covalente modificatie, blijven de geadsorbeerde systemen chemisch en elektrochemisch actief. De irreversibele adsorptie van aromatische systemen aan kooloppervlakken is sterker naarmate het aromatische systeem meer ringen bevat. Diverse systemen zoals 9,10-fenanthreenchinon en Fe(II)tetrafenylporfyrienen werden via adsorptie aan een kooloppervlak geïmmobiliseerd. Bij gebruikmaking van een brugmolecule, bleek het mogelijk diverse niet-adsorberende systemen te immobiliseren, zoals bijvoorbeeld het metaalcomplex  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , dat door middel van ligandvorming aan het geadsorbeerde 1-(9-fenanthreen)-2-(4-pyridine)ethen (PPE) werd gebonden. De gemodificeerde elektrode bleek echter minder stabiel dan de covalent gebonden pyridine ligand. Behalve kool- en metaalelektroden wordt ook gepolymeriseerd zwavelnitride (SN), als elektrodemateriaal gebruikt, dat, evenals pyrolytisch grafiet, twee typen structuren kan vertonen, namelijk het parallelle (geconjugeerd  $\pi$ -systeem) en het loodrechte oppervlak (13). Een zeer interessant resultaat verkreeg Anson (14) door een pyrolytisch grafiet elektrode te modificeren met porfyriene dimeren (figuur 4c). De zuurstofreductie aan deze

### Elektrochemische karakterisering van oppervlakte-geïmmobiliseerde redox-systemen

Beschouwen we een reversibel redoxkoppel:



dan is volgens Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Gamma_{\text{ox}}}{\Gamma_{\text{red}}}$$

waarin  $\Gamma_i$  = oppervlakteconcentratie van  $i$  (mol/cm<sup>2</sup>)

Nemen we aan dat  $\Gamma_{\text{ox}}^0 = \Gamma_{\text{ox}} + \Gamma_{\text{red}}$ , dit wil zeggen dat alleen de geoxydeerde vorm aan het oppervlak is aangebracht, dan is:

$$\Gamma_{\text{ox}} = \Gamma_{\text{ox}}^0 \frac{1}{1 + \exp \frac{nF}{RT} (E^0 - E)}$$

Voor de kathodische stroom geldt nu

$$i = -nFA \frac{d\Gamma_{\text{ox}}}{dt}$$

zodat

$$i = - \frac{n^2 F^2 \cdot A \cdot \Gamma_{\text{ox}}^0 \cdot v}{RT} \cdot \frac{\xi}{(1 + \xi)^2}$$

(symmetrische curve rond  $E = E^0$ )

waarin  $v = \frac{dE}{dt}$  = potentiaalscansnelheid

$$\text{en } \xi = \exp + \frac{nF}{RT} (E - E^0)$$

Zowel de kathodische als de anodische piekstromen treden op bij  $E^0$  en zijn precies even groot.

Bij  $E = E^0$ :

$$i_p = - \frac{n^2 F^2 A \Gamma_{\text{ox}}^0 v}{4 RT}$$

Met andere woorden  $i_p \propto v$  en niet  $\propto \sqrt{v}$  zoals voor een redoxkoppel in oplossing.

De kenmerken van een geïmmobiliseerd reversibel redoxsysteem zijn dus:

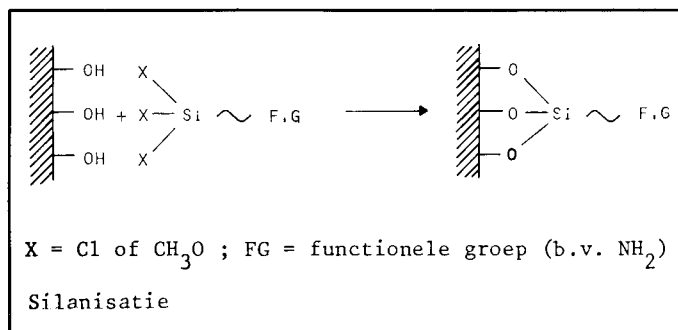
symmetrische pieken om  $E = E^0$  met  $\Delta E_p = 0$  en

$$i_p \propto v$$

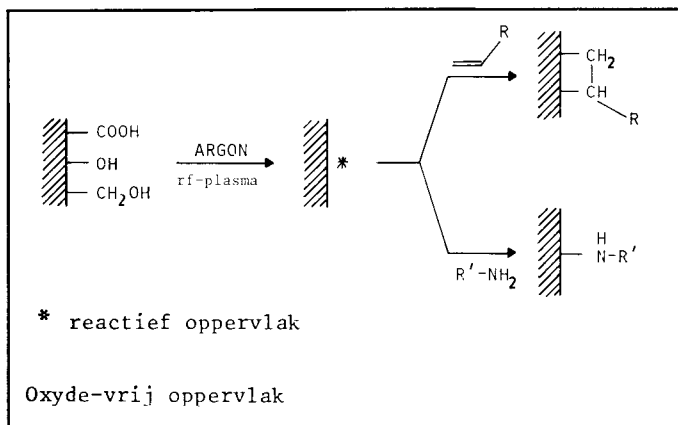
adsorptie gemodificeerde elektrode verliep namelijk rechtstreeks naar water, waarbij géén peroxide werd gevormd.

### Polymerfilmmodificatie

Reeds eerder in dit artikel werd de mogelijkheid van covalente modificatie van elektrodeoppervlakken met polymeren aangegeven. Een methode die momenteel veel belangstelling trekt, is de polymerfilmmodificatie. De polymerfilm wordt meestal aangebracht door de elektrode eenvoudig te dippen in een verdunde oplossing van het polymeer; maar ook



**SILANISERING** van een elektrodeoppervlak, waardoor een brugmolecule wordt geïntroduceerd. (Figuur 5).



**COVALENTE MODIFICATIE** via een oxydevrij oppervlak. De ethyleen-groep wordt via cycloadditie aan het oppervlak gebonden. (Figuur 6).

elektrochemische anodische depositie, zoals bij elektroverven, en plasmapolymersatie worden toegepast. Vanuit een verdunde oplossing werd door Miller (15) poly(p-nitrostyreen) op een platinaelektrode aangebracht en via anodische depositie hechtte Bard poly(methacrylchloride) (10) en polyvinylferroceen (16) aan platina en tinoxyde oppervlakken. Door plasmapolymersatie (17) van vinylferroceen ontstond een polymeerfilm aan een platina en glaskoolektrode. Diverse aldus aangebrachte polymeren bezitten functionele groepen, waardoor het mogelijk is hieraan diverse systemen, zoals bijvoorbeeld katalytisch actieve metaalcomplexen (18), te binden (figuur 4d). Het door middel van 'glowdischarge' polymerisatie op diverse materialen aangebrachte polyacrylonitril (black Orlon) blijkt in tegenstelling tot de meeste polymeerfilms een uitstekende elektronengeleider te zijn (19). Elektroden gemodificeerd met een polymeerfilm zijn meestal mechanisch en chemisch zeer stabiel en het aanbrengen ervan is op vrijwel elk elektrodemateriaal mogelijk. Een belangrijke toepassing is bijvoorbeeld de met porfyriene gemodificeerde poly(methacrylchloride) elektrode waaraan zuurstof selectief kan worden gereduceerd tot water of waterstofperoxide (20). Als referentie-elektrode in aprotische oplosmiddelen kan bijvoorbeeld een met poly-(vinylferroceen) bedekte platinaelektrode dienen (21).

**Toepassingen**

Het elektrodeoppervlak kan dus in grote mate 'op maat' worden gemodificeerd, hetgeen de toepassingsmogelijkheden sterk vergroot. Verschillende typen elektrochemische reacties kunnen daardoor sterk gericht of worden versneld, bijvoorbeeld in de organische elektrolyse en bij de zuurstofreductie. Stereospecifieke reactie en chirale inductie worden nu in principe mogelijk. Chinon-gemodificeerde elektroden katalyseren de oxydatie van dihydronicotinamide adenosine difosfaat (NADH) (22). Zo is een selectieve en versnelde zuurstofreductie van belang voor het goed functioneren van de brandstofcel: een met poly(acrylonitril) gemodificeerde

elektrode, maar ook diverse andere typen gemodificeerde elektroden, reduceren zuurstof zonder vorming van het ongewenste peroxyde als tussen- of zelfs eindproduct. Ook in de analytische chemie vinden de gemodificeerde elektroden toepassing. Met jodide gemodificeerde platinaelektroden worden gebruikt voor de zeer gevoelige en selectieve in-vivo-bepalingen van hersencatecholaminen (23). Een concentratieafhankelijke potentiaalverschuiving werd gemeten voor een met antige gemodificeerde titaanelektrode indien een voor dit antige specifiek antilichaam aanwezig is in de oplossing (24). Deze techniek maakt zeer gevoelige detectie van biologisch actieve systemen mogelijk. Vooral in de foto-elektrochemie wordt intensief onderzoek verricht aan gemodificeerde elektroden. Kleurstoffen aangebracht op tinoxyde of titaanoxxyde verschuiven de lichtgevoeligheid van deze elektroden naar het zichtbare deel van het spectrum. De snelle passivering van n-type silicium en germaan halfgeleidende elektroden wordt vertraagd door bijvoorbeeld modificatie met ferrocensilaan (25). De elektrode die voorheen slechts gold als medium voor aan- of afvoer van elektronen wordt dus door de chemische modificatie in katalytische zin bij de beoogde reactie betrokken. Ongetwijfeld zullen een aantal typen van deze elektroden nieuwe wegen ontsluiten voor de elektrolyse, nieuw inzicht op het fotosynthetische gebeuren geven, c.q. tot nieuwe toepassingen voor fotochemische processen leiden, terwijl voor de selectieve analyse zich belangrijke perspectieven openen.

1. K. D. Snell, A. G. Keenan: Chem. Soc. Rev. **8**, 259 (1979).
2. R. W. Murray: Acc. Chem. Res. **13**, 135 (1980).
3. M. Fujihira, T. Osa: Progress in Batteries & Solar Cells. Vol. 2 (1979).
4. N. Oyama, K. B. Yap, F. C. Anson: J. Electroanal. Chem. **100**, 233 (1979).
5. M. Fujihira, N. Ohishi, T. Osa: Nature **268**, 226 (1977).
6. B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller: J. Amer. Chem. Soc. **97**, 3549 (1975).
7. T. Matsue, M. Fujihira, T. Osa: J. Electrochem. Soc. **120**, 500 (1979).
8. P. R. Moses, L. Wier, R. W. Murray: Anal. Chem. **47**, 1882 (1975).
9. A. W. C. Lin, P. Yeh, A. M. Yacynych, T. Kuwana: J. Electroanal. Chem. **84**, 411 (1977).
10. K. Itaya, A. J. Bard: Anal. Chem. **50**, 1487 (1978).
11. R. Nowak, E. A. Schultz, M. Umana, H. Abruna, R. W. Murray: J. Electroanal. Chem. **94**, 219 (1978).
12. R. F. Lane, A. T. Hubbard: J. Phys. Chem. **79**, 808 (1975).
13. R. J. Nowak, W. Kutner, H. B. Mark, A. G. MacDiarmid: J. Electrochem. Soc. **125**, 232 (1978).
14. J. P. Collman, M. Marrocco, P. Denisevich, C. Koval, F. C. Anson: J. Electroanal. Chem. **101**, 117 (1979).
15. L. L. Miller, M. R. van der Mark: J. Electroanal. Chem. **88**, 437 (1978).
16. A. Merz, A. J. Bard: J. Amer. Chem. Soc. **100**, 3222 (1978).
17. R. J. Nowak, F. A. Schultz, M. Umana, R. Lam, R. W. Murray: Anal. Chem. **52**, 315 (1980).
18. N. Oyama, F. C. Anson: J. Amer. Chem. Soc. **101**, 3450 (1979).
19. K. Doblhofer, D. Nölte, J. Ulstrup: Ber. Bunseng. Phys. Chemie **82**, 403 (1978).
20. A. Bettelheim, R. J. H. Chan, T. Kuwana: J. Electroanal. Chem. **110**, 93 (1980).
21. P. J. Pearce, A. J. Bard: J. Electroanal. Chem. **108**, 121 (1980).
22. D. C. Tse, T. Kuwana: Anal. Chem. **50**, 1315 (1978).
23. R. F. Lane, A. T. Hubbard, K. Fukunaga, R. J. Blanchard: Brain. Research. **114**, 346 (1976).
24. W. Yamamoto, Y. Nagasawa, S. Shuto, M. Sawai, T. Sudo, H. Tsubomura: Chem. Lett. 245 (1978).
25. J. M. Bolts, M. S. Wrighton: J. Amer. Chem. Soc. **100**, 5257 (1978).