

الکترواکسایش گلوکز بر روی الکترودهای Pt/TiO₂/Ti در محلول NaOH

سیدابولفضل سید سجادی و احد لطفی

دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۰، بازنگری: مهر ۱۳۹۰، پذیرش: آبان ۱۳۹۰

چکیده: در این پژوهش اکسایش کاتالیتیکی D-گلوکز بر روی الکترودهای Pt/TiO₂/Ti، که این الکترودها به وسیله ترسیب گالوانیکی ذرات پلاتین در حمام اسیدی H₂PtCl₆ بر روی تیتانیم آنددار شده تهیه شدند، در محلول قلیایی ۱ مولار سدیم هیدروکسید مورد بررسی قرار گرفت. ریخت شناسی و ویژگی‌های سطح الکترودهای Pt/TiO₂/Ti به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد و نتیجه‌ها نشان داد که ذره‌های پلاتین به صورت یکنواخت روی سطح تیتانیم آنددار شده رسوب داده شده است. رفتار الکتروکاتالیتیکی الکترودهای Pt/TiO₂/Ti در الکترواکسایش گلوکز با استفاده از روش ولتامتری چرخه ای بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که روش آبکاری به کار رفته برای تهیه الکترودهای مذکور باعث حذف لایه اکسیدی شده و تماس خوبی میان پلاتین رسوب کرده و لایه‌ی زیرین وجود دارد. الکترودهای فوق در مقایسه با الکترودهای پلاتین خالص فعالیت الکتروکاتالیتیکی قابل ملاحظه‌ای از خود نشان می‌دهند، می‌توان گفت که به دلیل آنددار شدن و ایجاد حفره‌ها بر روی سطح تیتانیم و سپس آبکاری پلاتین در داخل این حفره‌ها، این الکترودها در مقایسه با الکترودهای پلاتین سطح کاتالیتیکی نسبتاً بزرگی دارند. سطح کاتالیتیکی زیاد باعث افزایش فعالیت کاتالیتیکی و در نهایت افزایش شدت پیک‌ها در الکترودها می‌شود. جریان پیک اکسایش کاتالیتیکی وابستگی خطی با غلظت گلوکز را نشان می‌دهد و منحنی کالیبراسیون خطی در بازه ۰/۵-۰/۱ مولار از گلوکز به دست آمده است.

واژه‌های کلیدی: آبکاری پلاتین، آنددار شدن تیتانیم، اکسایش D-گلوکز، فعالیت الکتروکاتالیتیکی، الکترودهای Pt/TiO₂/Ti

مقدمه

الکتروشیمیایی کربوهیدرات‌ها در بسیاری زمینه‌ها مهم است. از طرف دیگر ترکیب‌های آلی و به ویژه ترکیب‌های زیستی مانند قندها و الکل‌ها می‌توانند در پیل‌های سوختی زیستی به کار روند و در اصل تبدیل انرژی بسیار بالایی در مقایسه با پیل‌های سوختی بر پایه فلزات واسطه به دست می‌آید. پیشرفت فناوری

فرایندهای الکتروکاتالیتیکی شامل اکسایش قندها در بسیاری از زمینه‌ها مورد توجه هستند؛ از کاربردهای پزشکی تا تصفیه‌ی فاضلاب و از ساختمان پیل‌های سوختی زیستی تا کاربردهای تجزیه‌ای در صنعت غذایی. به عبارت دیگر آشکارسازی

آماده سازی سطح تیتانیوم و آنددار کردن آن

برای تهیه الکتروود کار، نمونه هایی از ورق تیتانیوم خالص (با خلوص ۹۹/۹ درصد) با ابعاد $10 \times 10 \times 1$ میلی متر مکعب بریده شد. ترکیب شیمیایی تیتانیوم مورد استفاده در جدول ۱ آمده است. پس از اتصال سیم رابط بر روی سطح تیتانیوم به وسیله لحیم کاری، نمونه به وسیله رزین اپوکسی مانع سرد شدند. در ادامه برای فعال سازی سطح نمونه های تیتانیوم با کاغذ سمباده های متفاوت پولیش مکانیکی شدند. سپس در آب دو بار تقطیر غوطه ور می کنیم و در مخلوط $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ با نسبت حجمی ۵:۴:۱ غوطه ور شده و در نهایت در آب یون زدایی شده غوطه ور شد.

عمل آنددار کردن، با استفاده از روش پتانسیوستات، در الکترولیت دی متیل سولفوکسید (DMSO) که حاوی ۲ فلئوریدریک اسید (HF ۴۰-۳۸) با استفاده از یک سامانه دو الکترودی که فاصله آند و کاتد ۲ سانتی متر بود در پتانسیل ثابت ۷۰ ولت به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق، انجام شد. الکترودهای تیتانیوم فعال شده با ابعاد 10×10 میلی متر مربع به عنوان آند و الکتروود پلاتین با ابعاد $1,4 \times 1,8$ سانتی متر مربع به عنوان الکتروود کاتد مورد استفاده قرار گرفت. جریان مورد نیاز به وسیله ی یک رکتیفایر آداک با خروجی حجمی متغیر صفر تا ۳۰ ولت و با جریان متغیر صفر تا ۳ آمپر تأمین شد.

آبکاری پلاتین بر روی الکتروود Ti/TiO_2

برای آبکاری پلاتین، حمامی بر پایه ۴ میلی مول $\text{H}_2\text{Pt-Cl}_6 + 0,5$ مولار H_2SO_4 تهیه شد. آبکاری پلاتین در یک پیل دو الکترودی که فاصله آند و کاتد ۲ سانتی متر بود در $\text{pH}=0,5-1,5$ و در گستره ی دمایی 70°C تا 65°C دانسیته جریان $20\text{mA}/\text{cm}^2$ جهت ایجاد پوشش به کمک رکتیفایر انجام شد. الکتروود تیتانیوم آنددار شده به ابعاد 10×10 میلی متر مربع عنوان کاتد و الکتروود پلاتین به ابعاد $1,4 \times 1,8$ سانتی متر مربع به عنوان آند در این آزمایش مورد استفاده قرار گرفت.

نتیجه ها و بحث

ترکیب حمام و شرایط عمل

بررسی حمام نشان داد که آبکاری پلاتین در $\text{pH}=0,5-1,5$ و

پیل های سوختی و توسعه روش های متفاوت تهیه الکتروشیمیایی، دستیابی به سطح بالایی از دانش در مورد تهیه الکترو کاتالیست ها و کاربردهای متفاوت آن ها را ضروری می سازد. مطالعات بر روی تولید الکتروکاتالیست هایی که سطح موثر زیادی داشته و میزان ماده کاتالیتیکی به کار رفته در آن ها کم و در نتیجه قیمت تمام شده آن ها پایین باشد، متمرکز شد [۱ و ۲]. با وجود این که مطالعات فراوانی روی مولکول های آلی کوچک انجام شده است، مولکول های آلی بزرگ همچون گلوکز کمتر مورد مطالعه قرار گرفته اند. واکنش اکسایش گلوکز، یک واکنش حساس به سطح است که شامل هیدروژن زدایی از سطح و تبدیل آن به D-گلوکونات است. هدف از این کار، بررسی الکترواکسایش گلوکز روی الکتروود $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ و الکتروود پلاتین، و مقایسه فعالیت الکترو کاتالیتیکی این الکتروودها با یکدیگر است. الکترودهای $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ از طریق آندارینگ تیتانیوم [۳] و در ادامه آبکاری پلاتین بر روی تیتانیوم آنددار شده [۴]، تهیه شد. آزمایش ها بر روی هر دو الکتروود با استفاده از ولتامتری چرخه ای انجام شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش دارای خلوص بالا بودند و از شرکت مرک تهیه شدند. در تمام آزمایش ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد.

پیل های الکتروشیمیایی و سایر تجهیزات

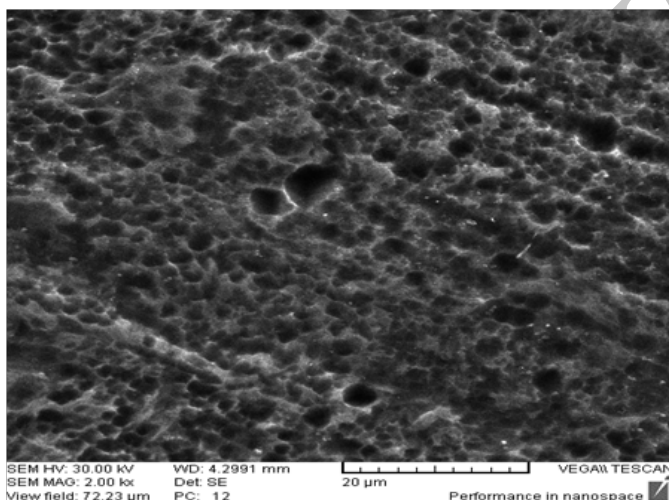
آزمایش های الکتروشیمیایی در یک پیل سه الکترودی به ترتیب، الکتروود پلاتین با ابعاد $1,4 \times 1,8$ سانتی متر مربع به عنوان الکتروود کمکی، الکترودهای تیتانیوم آنددار شده پلاتینه شده با بعدهای 10×10 میلی متر مربع به عنوان الکتروود کار، الکتروود استاندارد کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. برای مطالعه های ولتامتری از سامانه پتانسیوستات - گالوانواستات EG&G مدل M270، دانشگاه تبریز ساخت موسسه پژوهشی Princeton Applied Research (PAR) استفاده شد. ریخت شناسی نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

بوده و ساختار ایجاد شده منظم و یکنواخت است (شکل ۱). وجود این ساختار نازک و لوله مانند برای اکسید تیتانیم به وجود آمده باعث افزایش رسانایی الکتریکی این لایه می‌شود. آبکاری پلاتین بر روی سطح لایه آنددار دارای ساختار حفره مانند نشان داد که ذرات پلاتین در داخل این حفره‌های ایجاد شده قرار می‌گیرند. در نتیجه سطح ذرات پلاتین افزایش می‌یابد و این امر باعث ایجاد الکترودی با سطح موثر بالا و در نتیجه فعالیت کاتالیتیکی زیاد می‌شود [۵].

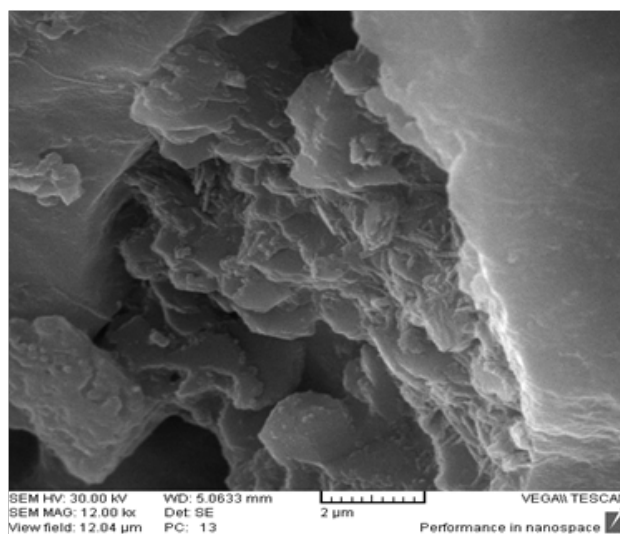
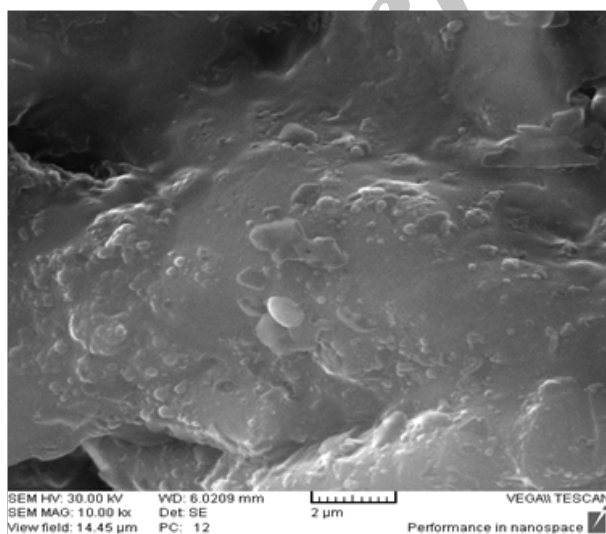
در گستره‌ی دمایی $65-70^{\circ}\text{C}$ با دانسیته جریان 20 mA/cm^2 بهترین پوشش‌ها را ایجاد کرد.

ریخت شناسی سطح و ساختار پوشش‌ها

ریخت شناسی سطح به دست آمده از آنددار کردن تیتانیم و سطح به دست آمده از آبکاری پلاتین، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ساختار لایه آنددار شده دارای خلل و فرج بوده و لایه آنددار دارای ساختار خیلی نازک و لوله مانند



شکل ۱ تصویر SEM تیتانیم آنددار شده در DMSO شامل ۲ درصد HF در پتانسیل ثابت ۷۰ ولت



شکل ۲ تصویر SEM از پوشش پلاتین بر روی تیتانیم آنددار شده (a) پس از ۳۰ دقیقه آبکاری، (b) پس از ۴۰ دقیقه آبکاری

مطالعات ولتامتری

بررسی منحنی‌های ولتامتری چرخه ای الکترودهای $Pt/TiO_2/Ti$

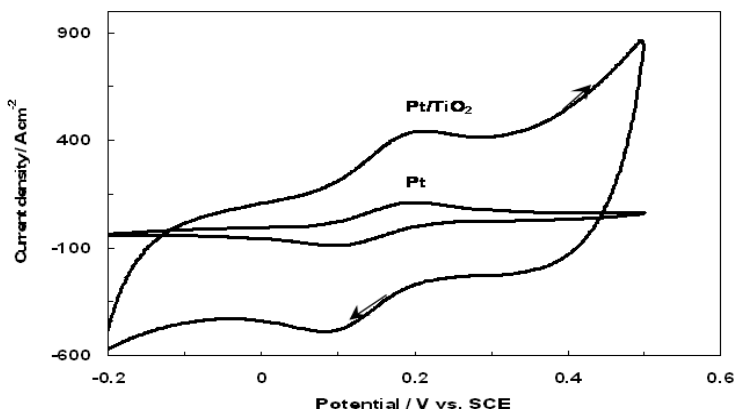
و پلاتین خالص در کاهش پتاسیم فری سیانید

پس از تهیه الکترودهای $Pt/TiO_2/Ti$ پس از تهیه با استفاده از یک زوج اکسایش کاهش الکترونی مورد بررسی قرار گرفتند. و منحنی‌های ولتامتری چرخه ای برای کاهش پتاسیم فری سیانید بر روی الکترودهای $Pt/TiO_2/Ti$ و الکترو پلاتین، با استفاده از یک پیل شیشه ای سه الکترودی، الکترو کالومل اشباع به عنوان الکترو مرجع، صفحه پلاتین مستطیلی شکل با $1/8 \times 1/4$ سانتیمتر مربع به عنوان الکترو کمکی و الکترودهای $Pt/TiO_2/Ti$ و پلاتین به عنوان الکترو کار، انجام شد. منحنی‌های ولتامتری چرخه ای برای کاهش پتاسیم فری سیانید بر روی الکترودهای $Pt/TiO_2/Ti$ رفتار برگشت پذیر مشابه با الکترو پلاتین خالص را از خود نشان دادند. نتیجه‌های به دست آمده، تاییدکننده این واقعیت است که روش آبکاری به کار رفته برای تهیه الکترودهای $Pt/TiO_2/Ti$ باعث حذف لایه اکسیدی شده و تماس الکترونی خوبی میان پلاتین رسوب کرده و لایه زیرین وجود دارد.

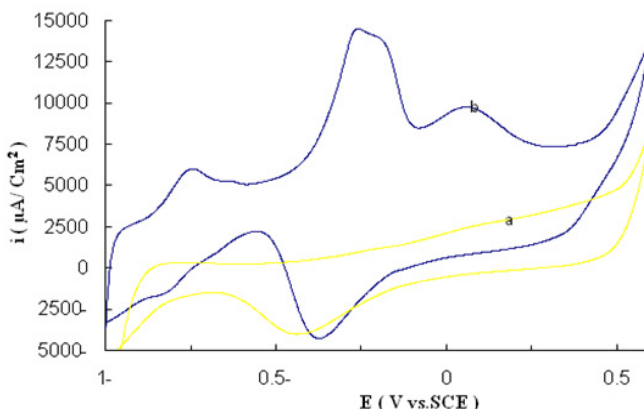
بررسی الکترواکسایش گلوکز

همان طوری که در شکل ۴ مشاهده می‌شود ولتاموگرام به دست آمده از الکترو $Pt/TiO_2/Ti$ در محلول ۱ مولار سود در حضور ۰/۱ مولار گلوکز، با ولتاموگرام به دست آمده از پلاتین فرق

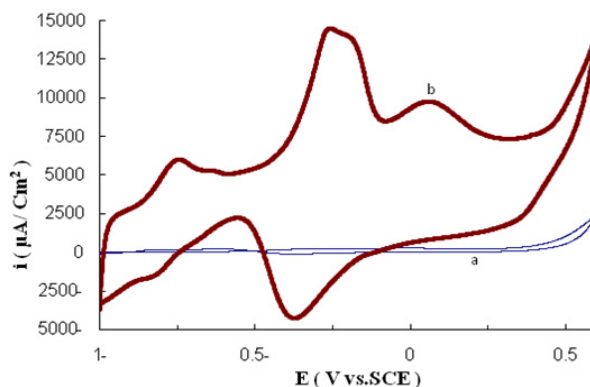
دارد. شدت پیک‌های مربوط به جذب و آزاد شدن گاز اکسیژن بر روی الکترو $Pt/TiO_2/Ti$ بسیار بزرگتر از الکترو پلاتین است. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که در اثر آنددار شدن تیتانیم، یک لایه تیتانیم اکسید خلل و فرج دار بر روی سطح تیتانیم به وجود می‌آید. آبکاری پلاتین در داخل چنین سطحی منجر به ایجاد کاتالیتیکی با سطح موثر بالا می‌گردد. سطح کاتالیتیکی زیاد باعث افزایش فعالیت کاتالیتیکی و در نهایت افزایش شدت پیک‌ها در الکترو می‌شود. در منحنی ولتامتری چرخه ای شکل ۴ علاوه بر پیک‌های اکسیژن و اکسید شدن سطح الکترو، دو پیک نیز مشاهده می‌شود که مربوط به گلوکز است. همان طوری که ولتاموگرام‌ها نشان می‌دهد در ولتاموگرام‌های به دست آمده از الکترو فوق در مقایسه با الکترو خالص پلاتین شدت پیک‌ها افزایش یافته طوری که در مقایسه با الکترو پلاتین خالص که به تقریب خطی است، پیک‌ها به وضوح مشخص است. شدت پیک‌ها گواه بر سطح موثر کاتالیتیکی زیاد در الکترو $Pt/TiO_2/Ti$ در مقایسه با پلاتین خالص است [۶]. با توجه به کارهای آقای پارپد و همکارانشان، الکترواکسایش گلوکز در محیط‌های اسیدی و بافری و قلبایی انجام شد و مشخص شد که مشابه کار انجام شده با افزایش pH شدت پیک‌های اکسیدی افزایش می‌یابد به عبارت دیگر در محیط‌های اسیدی و بافری به صورت ضعیف اکسید می‌شود. در محیط قلبایی با افزایش غلظت pH، NaOH محلول افزایش می‌یابد و بیشترین شدت اکسایش گلوکز در غلظت یک مولار NaOH اتفاق می‌افتد [۷].



شکل ۳ منحنی ولتامتری چرخه ای الکترو $Pt/TiO_2/Ti$ در محلولی حاوی ۱ مول پتاسیم کلرید و ۱۰ میلی مول پتاسیم فری سیانید با سرعت روبش 50 mV/s



شکل ۴ منحنی ولتامتری اکسایش (a) در غیاب گلوکز، (b) در حضور گلوکز ۰/۱ مولار بر روی الکتروود Pt/TiO₂/Ti در محلول ۱ مولار NaOH



شکل ۵ منحنی ولتامتری اکسایش گلوکز به غلظت ۰/۱ مولار (a) بر روی الکتروود پلاتین خالص، (b) بر روی الکتروود Pt/TiO₂/Ti

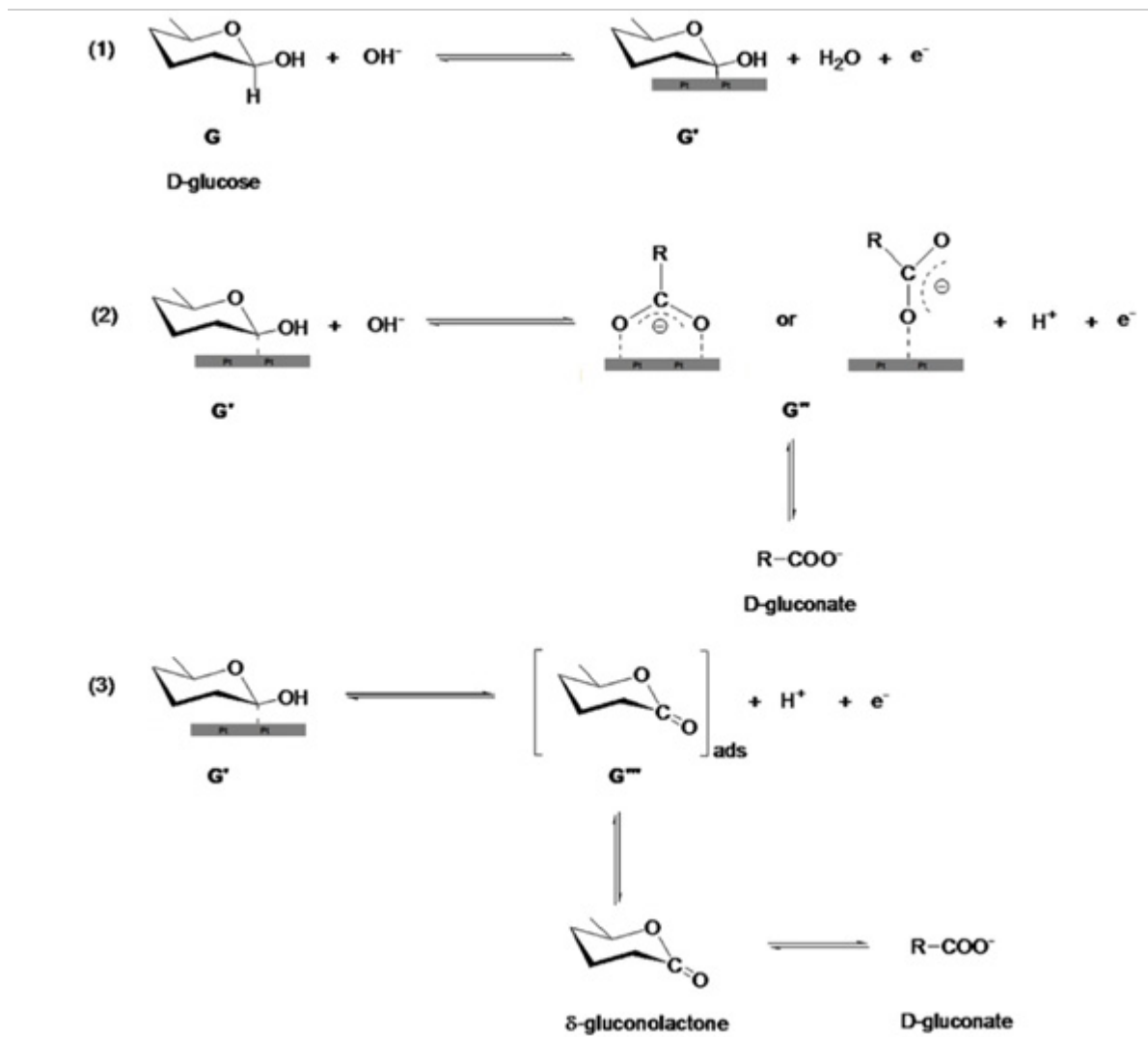
تبدیل به گلوکولاکتون می‌شود که این D- گلوکولاکتون به دست آمده به دو حالت رزونانسی می‌تواند وجود داشته باشد. در مرحله بعد D- گلوکولاکتون به D- گلوکونات تبدیل می‌شود. با توجه به این که انرژی به دست آمده از آب پوشی D- گلوکونات بیشتر از تشکیل D- گلوکولاکتون (G^{II}) است باعث پیشرفت واکنش به سمت تشکیل D- گلوکونات می‌شود.

در تفسیر پیک برگشت پذیر یا همان پیک کاتدی (رویش به سمت پتانسیل‌های منفی) می‌توان گفت که مقداری از D- گلوکولاکتون جذب سطحی روی الکتروود طی یک واکنش تعادلی به D- گلوکولاکتون آزاد در محلول تبدیل می‌شود که D- گلوکولاکتون آزاد در محلول در یک واکنش تعادلی به

در تفسیر پیک‌های مربوط به گلوکز می‌توان گفت که: ابتدا گلوکز با از دست دادن یک پروتون در محیط قلیایی و با آزاد کردن یک الکترون بر روی پلاتین جذب سطحی می‌شود و تبدیل به گلوکز هیدروژن زدایی می‌شود (G^I)، یون پروتون آزاد شده با یون هیدروکسید تبدیل به مولکول آب می‌شود. مولکول هیدروژن زدایی شده با اکسایش مستقیم به D- گلوکونات تبدیل می‌شود (مسیر شماره ۳). D- گلوکونات می‌تواند به دو صورت جذب سطحی بر روی الکتروود باقی مانده و یا تبدیل به D- گلوکولاکتون شود که وجود یون هیدروکسید جهت انجام چنین تبدیلی لازم است. گلوکز هیدروژن زدایی شده در حضور یون هیدروکسید اکسید شده و حلقه گلوکز باز شده و با آزاد کردن یک الکترون و یون پروتون

واکنش کاتدی نیز افزایش یافته و از نظر سینتیکی با تشکیل D-گلوکونات رقابت می‌کند، که با افزایش سرعت روبش فرصت کمتری به تولید D-گلوکونات می‌دهد [۸]

D-گلوکولات تبدیل می‌شود. در نتیجه مقدار D-گلوکولاکتون جذب سطحی روی الکتروود کم می‌شود و پیک کاهش در چرخه برگشت مشاهده می‌شود. با افزایش سرعت روبش، سرعت



شکل ۶ مکانیسم واکنش اکسایش گلوکز در سطح الکتروود

فرایندهای انتقال الکترون، بررسی پایداری، ویژگی‌های الکتروکاتالیتیکی و اثر واکنش‌های شیمیایی بر روی واکنش‌های الکترودی است. برای بررسی اثر سرعت روبش، الکتروده Pt/TiO₂/Ti در محلول حاوی ۱ مول هیدروکسید سدیم و ۰٫۲ مول گلوکز قرار گرفت و سپس ولتامتری چرخه ای با سرعت‌های روبش متفاوت از ۲۰ میلی ولت تا ۱۲۰ میلی ولت بر ثانیه رسم شد. شکل ۹ ولتاموگرام‌های چرخه ای به دست آمده را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش سرعت روبش، جریان‌های دماغه آندی و کاتدی افزایش یافته و پتانسیل دماغه آندی به سمت پتانسیل‌های مثبت تر جا به جا می‌شود. شکل ۱۰ تغییرات جریان دماغه آندی گلوکز را بر حسب جذر سرعت روبش نشان می‌دهد که از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v \quad (1)$$

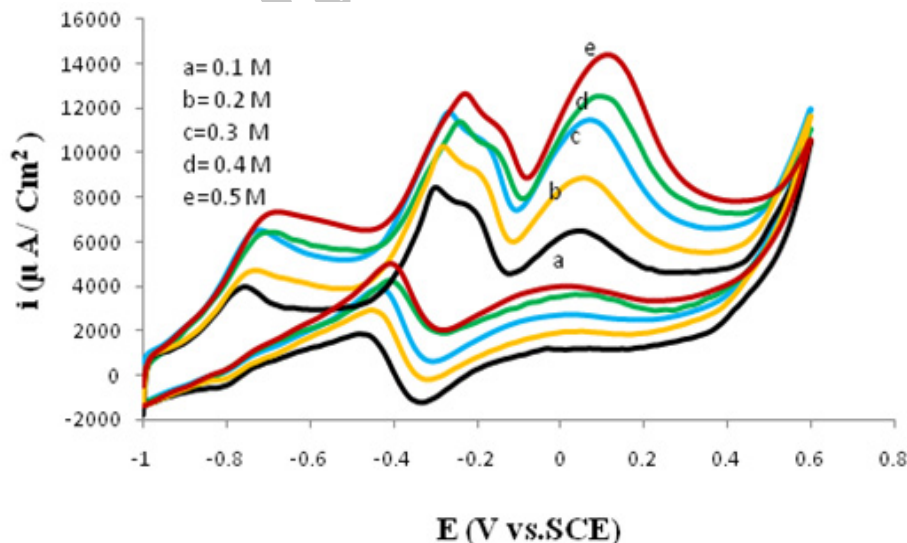
که در رابطه فوق؛ C₀ غلظت گلوکز در محلول و برابر با ۰٫۲ مول، v سرعت روبش پتانسیل، i_p جریان پیک، α ضریب انتقال الکترون، D₀ ضریب نفوذ و A مساحت سطح الکتروده و برابر با یک سانتی متر مربع است.

بررسی تأثیر غلظت گلوکز بر رفتار ولتامتری چرخه ای الکتروده Pt/TiO₂/Ti

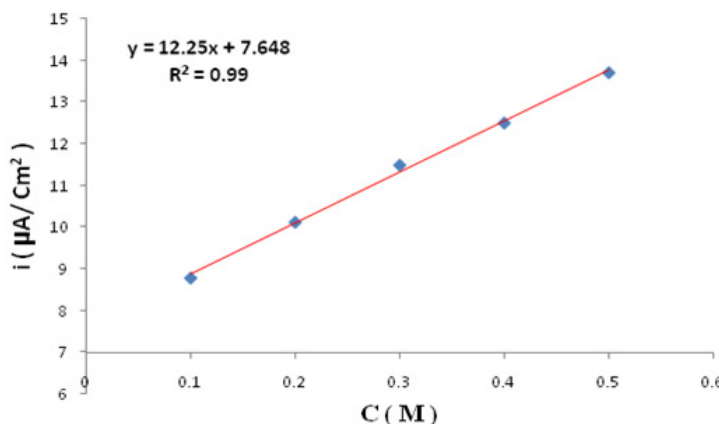
از ویژگی‌های یک الکتروده مناسب برای اندازه گیری، پاسخ خطی آن در ازای مقادیر مشخصی از آنالیت است. هرچه این گستره خطی افزایش یابد، کارایی الکتروده در اندازه گیری کمی افزایش می‌یابد. شکل ۷ ولتاموگرام‌های چرخه ای الکتروده Pt/TiO₂/Ti شناور در الکترولیت حامل ۱ مول سدیم هیدروکسید واجد مقادیر فزاینده گلوکز را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که به ازای هر بار افزایش گلوکز به الکترولیت حامل سدیم هیدروکسید، بر ارتفاع دماغه آندی افزوده می‌شود و مقدار این تغییر با مقدار گلوکز افزوده شده به پیل الکتروشیمیایی متناسب است. شکل ۸ نمودار به دست آمده از رسم جریان دماغه آندی ولتاموگرام چرخه ای بر حسب غلظت گلوکز را نشان می‌دهد که در ناحیه وسیعی از غلظت گلوکز با ضریب بستگی (R₂ = ۰٫۹۹) خطی است. از چنین نمودارهایی می‌توان در اندازه گیری‌های کمی استفاده کرد.

بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل

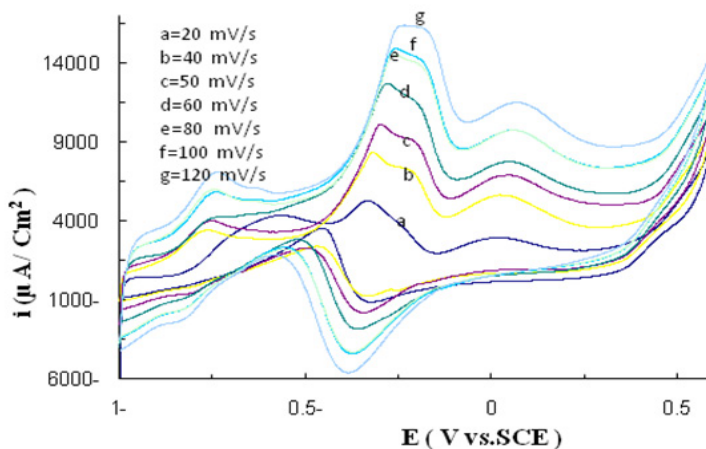
ولتامتری چرخه ای یکی از روش‌های کارآمد برای مطالعه



شکل ۷ منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکتروده Pt/TiO₂/Ti در غلظت‌های متفاوت از گلوکز



شکل ۸ نمودار جریان پیک اکسایش گلوکز بر روی الکترود Pt/TiO₂/Ti برحسب غلظت گلوکز



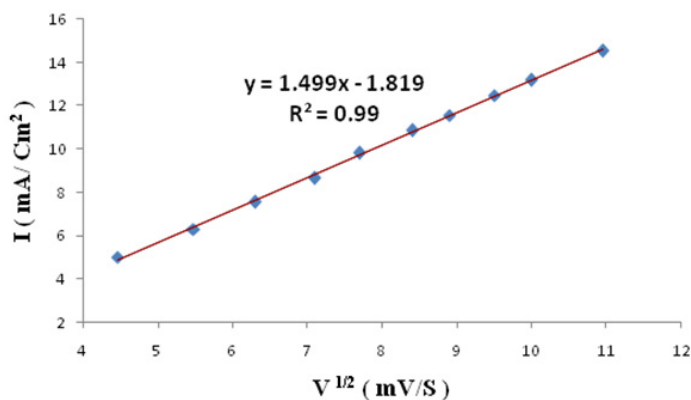
شکل ۹ منحنی ولتامتری چرخه ای الکترود Pt/TiO₂/Ti با سرعت‌های روبش متفاوت در محلول ۰٫۲ مولار گلوکز + محلول ۱ مولار NaOH

پلاتین در داخل این حفره‌ها منجر به ایجاد کاتالیست هایی با سطح موثر زیاد می‌شود که همین عامل اکسایش گلوکز را بر روی الکترود Pt/TiO₂/Ti تسهیل می‌کند. ریخت شناسی و فعالیت الکتروکاتالیتیکی الکترودهای Pt/TiO₂/Ti به وسیله SEM و ولتامتری چرخه ای بررسی شد. نتیجه‌ها نشان دادند که ذرات پلاتین به صورت یکنواخت بر روی سطح رسوب داده شده است. نتیجه‌های به دست آمده، تاییدکننده این واقعیت است که روش آبرکاری به کار رفته برای تهیه الکترودهای Pt/TiO₂/Ti باعث حذف لایه اکسیدی شده و تماس الکتریکی خوبی میان پلاتین رسوب کرده و لایه زیرین وجود دارد.

همان طور که از شکل ۱۰ دیده می‌شود جریان دماغه آندی برحسب جذر سرعت روبش، به صورت خطی ($R^2 = 0.99$) تغییر می‌کند که این مطلب نشان دهنده ماهیت انتشاری جریان است. از اینجا می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند الکترودی کنترل شده با انتقال گلوکز از محلول به سطح الکترود، در چهارچوب پدیده انتشار است.

نتیجه گیری

در اکسایش الکتروشیمیایی گلوکز، الکترودهای Pt/TiO₂/Ti در مقایسه با پلاتین فعالیت الکتروکاتالیتیکی بیشتری دارند. به دلیل آندار کردن، حفره‌های بر روی سطح تیتانیوم ایجاد شده، آبرکاری



شکل ۱۰ نمودار جریان پیک اکسایش گلوکز بر روی الکتروُد Pt/TiO₂/Ti برحسب جذر سرعت روبش پتانسیل

فعالیت کاتالیتیکی و در نهایت افزایش شدت پیکها در الکتروُد شده است.

این الکتروُدها در مقایسه با الکتروُد پلاتین سطح کاتالیتیکی به نسبت بزرگی دارند. سطح کاتالیتیکی زیاد باعث افزایش

مراجع

- [1] Gonzales, M.J; Peters, C.H; Wrighton, M.S; J. Phys.Chem;B 105,5470; 2001.
- [2] Luna, A.M.C; J. Appl. Electrochem; 30, 1137; 2000.
- [3] Hosseini, Mirghasem; Momeni, Mohamad Mohsen; Faraji; Masoud, An innovative approach to electro-oxidation of dopamine titanium dioxide nanotubes electrode modified by gold particles, J Appl Electrochem; 40,1421-1427; 2010.
- [4] Hongmei; Zhang, Weiqiang; Zhou, Yukou; Du, Ping Yang; a, Chuanyi; Wang, One-step electrodeposition of platinum nanoflowers and their high efficient catalytic activity for methanol electro-oxidation, Electrochemistry Communications, 12, 882-885; 2010.
- [5] Li Xing, Jianbo Jia, Yizhe Wang, Bailin Zhang, Shaojun Dong, Pt modified TiO₂ nanotubes electrode: Preparation and electrocatalytic application for methanol oxidation, International journal of Hydrogen energy; 35,12169-12173; 2010.
- [6] Qingfeng; Yi , Fengjuan; Niu and Wenqiang; Yu, Pd-modified TiO₂ electrode for electrochemical oxidation of hydrazine, formaldehyde and glucose, Thin Solid Films, Volume 519, Issue 10, Pages 3155-3161; 1 March 2011.
- [7] P. Parpot, P.R.B. Santos, A.P. Bettencourt, Electro-oxidation of D-mannose on platinum, gold and nickel electrodes in aqueous medium, Journal of Electroanalytical Chemistry; 610, 154-162, 2007
- [8] Pasta, Mauro; La Mantia, Fabio; Yi Cui, Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface, Electrochimica Acta; 55, 5561-5568; 2010.