

文章编号: 1000-5862(2014)01-0001-05

氢氧化镍/过氧化聚吡咯修饰电极的制备及电催化氧化

金 君¹, 王树雄², 于 浩^{1*}, 简 选¹, 郑笑晨¹, 刘冉彤¹, 齐广才¹

(1. 延安大学化学与化工学院 陕西 延安 716000;

2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司管道运输公司 陕西 延安 716000)

摘要: 采用电化学方法制备了纳米氢氧化镍/过氧化聚吡咯复合膜修饰电极($\text{Nano-Ni(OH)}_2/\text{PPyox}$)。研究了该修饰电极的电化学性质及其电催化活性。结果表明: 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 该修饰电极对葡萄糖具有较强的电催化活性, 且具有良好的抗干扰性。在优化实验条件下, 安培法检测葡萄糖的线性范围为 $2.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($r = 0.9997$) 和 $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($r = 0.9994$), 灵敏度分别为 $1017 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $733 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 氢氧化镍; 过氧化聚吡咯; 葡萄糖

中图分类号: O 657.1

文献标志码: A

0 引言

血糖含量是一项重要的临床化验指标^[1]。目前临床上主要采用基于葡萄糖氧化酶的酶联比色法测定血糖含量^[2], 但酶的活性容易受外界条件的影响而失活, 因此建立简单、方便、快速的血糖含量的测定方法显得尤为重要^[3-4]。许多金属如镍、铜、铂、金及其氧化物等都对葡萄糖的电化学氧化具有明显的催化作用, 故利用这种催化作用构筑非酶葡萄糖电化学传感器已受到了人们的广泛重视^[5-15]。然而非酶葡萄糖电化学传感器在测定实际样品时, 易受样品中共存的抗坏血酸、尿酸^[16]等物质的干扰。

过氧化聚吡咯膜具有阳离子选择性, 对抗坏血酸等阴离子具有较强的排斥能力, 可减少非酶葡萄糖电化学传感器测定实际样品时抗坏血酸等干扰物质的干扰^[17]。文献[18]报道了用修饰电极非酶检测血液中葡萄糖的含量, 但修饰电极制备程序复杂。

本文采用电化学沉积技术直接从含有 Ni^{2+} 和吡咯的混合溶液中制备氢氧化镍/过氧化聚吡咯复合膜修饰电极。研究了其电化学性质及电催化活性。实验表明: 该电极制备方法简单、抗干扰能力强、重现性和稳定性好。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验采用3电极系统电化学池: 以 $\text{Ni(OH)}_2/\text{ppVOX}/\text{CCE}$ 或 CCE 为工作电极, 对电极为铂丝电极, 参比电极为饱和甘汞电极。LK98B II型电化工作站(天津市兰力科化学电子技术有限公司)。文中所有电位值均是相对于饱和甘汞电极的电位。

无水葡萄糖(Glu, A. R., 汕头市光华化学厂); 吡咯(Py, A. R., 国药集团化学试剂有限公司), 用前进行2次减压蒸馏; 抗坏血酸(Vc, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。其余试剂均为分析纯, 实验用水为2次蒸馏水。

1.2 修饰电极的制备

1.2.1 复合陶瓷碳电极(CCE)的制备 复合陶瓷碳电极(CCE)参照文献[19]的方法制备。

1.2.2 铁氰化镍/聚吡咯复合膜修饰电极($\text{NiHCF}/\text{PPy}/\text{CCE}$)的制备 将处理好的CCE浸入含 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ni}^{2+} + 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA} + 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe(CN)}_6 + 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Py} + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ (pH值为1.0)的混合液中, 采用循环伏安法, 控制工作电位为 $-0.2 \sim$

收稿日期: 2013-10-10

基金项目: 陕西省自然科学基金(2010JQ2005)资助项目。

通信作者: 于 浩(1971-), 男, 陕西宝鸡人, 副教授, 博士, 主要从事电分析化学研究。

1.2 V, 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$, 循环扫描一定圈数, 得到 $\text{NiHCF}/\text{PPy}/\text{CCE}$ 修饰电极.

1.2.3 氢氧化镍/过氧化聚吡咯复合膜修饰电极的制备 将制备好的 $\text{NiHCF}/\text{PPy}/\text{CCE}$ 电极置于 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中, 采用循环伏安法, 以 $50 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 的扫速在 $-0.2 \sim 0.6 \text{ V}$ 电位范围内扫描一定圈数, 即得 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPyox}/\text{CCE}$ 修饰电极.

1.3 实验方法

动力学计时安培实验: 以 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPyox}/\text{CCE}$ 为工作电极, 选择合适的工作电位, 隔一定的时间将 Glu 加入一连续搅拌的溶液中, 记录 $i-t$ 曲线, 得出数据.

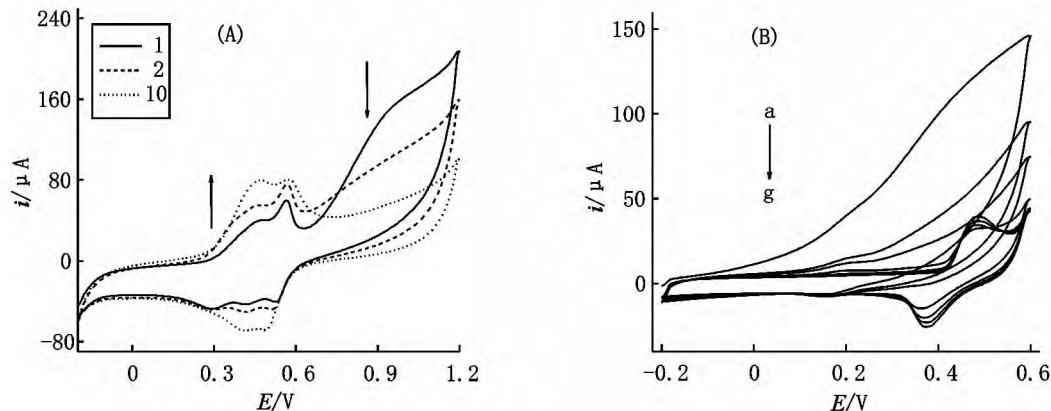
2 结果与讨论

2.1 氢氧化镍/过氧化聚吡咯复合膜修饰电极的制备

图 1(A) 为制备 $\text{NiHCF}/\text{PPy}/\text{CCE}$ 修饰电极时的循环伏安图. 图 1(A) 中 $0.4 \sim 0.6 \text{ V}$ 处的氧化还原峰分别为 NiHCF 的 2 对氧化还原峰. 随着扫描圈数的增加, 其氧化还原峰的峰电流逐渐增加, 说明在电位的循环过程中铁氰化镍不断沉积于电极表面. 在

循环扫描的第 1 圈, 在 1.0 V 处出现一较大的氧化峰电流, 说明吡咯在电极表面发生了聚合, 且该处的峰电流随扫描圈数的增加而逐渐减小, 说明在电位的循环过程中聚吡咯也不断沉积于电极表面. 以上现象表明, 在电化学沉积过程中铁氰化镍与吡咯共沉积于电极表面.

图 1(B) 为 $\text{NiHCF}/\text{PPy}/\text{CCE}$ 修饰电极在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中循环伏安图. 由图 1(B) 可见: 随扫描的进行, 在 0.20 V 处的氧化还原峰的峰电流逐渐减小至完全消失, 该对氧化还原峰来源于 NiHCF 的分解后生成的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对的电极反应, 表明修饰电极表面的 NiHCF 已完全分解. 在随后的扫描活化中, 循环伏安图上 0.4 V 电位处出现 1 对新峰, 且随着扫描圈数的增加, 该对氧化还原峰的峰电流逐渐增大至一稳定值. 根据文献[15]报道的结果, 该对氧化还原峰来源于 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电对的电极反应. 图 1(B) 中 0.6 V 处的峰电流随扫描的进行逐渐减小至恒定不变, 表明此时聚吡咯过氧化完全. 以上结果说明, 在循环扫描的过程中, $\text{NiHCF}/\text{PPy}/\text{CCE}$ 修饰电极衍生生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPyox}/\text{CCE}$ 修饰电极.



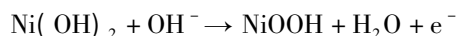
(A) 电沉积制备修饰电极时的第 1、2、10 圈; (B) 电化学衍生过程的第 1、2、3、10、20、30、40 圈.

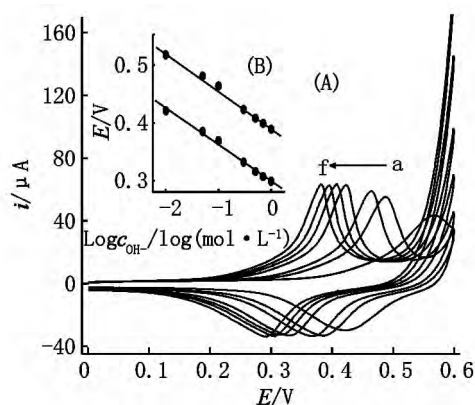
图 1 修饰电极的循环伏安图

2.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPyox}/\text{CCE}$ 修饰电极的电化学性质

2.2.1 扫描速率的影响 采用循环伏安法考察了扫描速率对峰电位和峰电流的影响. 结果表明: 在低扫描范围 ($10 \sim 60 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 内, 峰电流 (i) 与扫描速率 (v) 呈线性关系, 且氧化还原峰的峰电位几乎不变, 表明该电极反应是受表面吸附控制的过程. 当扫描速率较高时, i 与 $v^{1/2}$ 呈线性关系, 且氧化还原峰的峰电位随着扫描速率的增加, 随之向正、负的方向移动, 表明该电极过程受 OH^- 扩散控制.

2.2.2 支持电解质浓度的影响 研究了不同浓度的 NaOH 作为支持电解质对修饰电极的影响 (见图 2). 由图 2 可见: 随着 NaOH 浓度的增加, 氧化还原峰的式量电位向负电位方向移动, 且式量电位与 NaOH 的浓度间符合能斯特方程, 斜率为 62.6 mV , 与一电子转移反应的理论斜率 58.5 mV 接近, 说明该电极反应为单电子转移过程, 电极反应为:





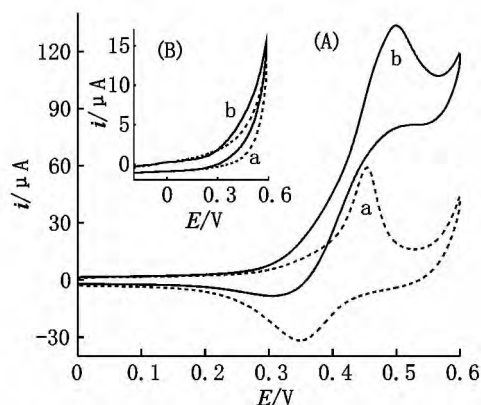
c_{NaOH} a ~ f: 0.01 0.05 0.10 0.30 0.50 0.70 1.00 mol · L⁻¹.

图 2 Ni(OH)₂/PPyox/CCE 在不同浓度的

NaOH 溶液中的循环伏安图

2.3 Ni(OH)₂/PPyox/CCE 修饰电极对葡萄糖的电催化行为研究

采用循环伏安法研究了 Ni(OH)₂/PPyox/CCE 电极对葡萄糖的电催化氧化行为(见图 3). 图 3(B) 为裸 CCE 电极在加入葡萄糖前(a)后(b)的循环伏安图, 图 3(A) 为 Ni(OH)₂/PPyox/CCE 电极在加入葡萄糖前(a)后(b)的循环伏安图. 由图 3 可见: 加入葡萄糖后, 在裸 CCE 电极上没有明显的氧化还原峰, 而在 Ni(OH)₂/PPyox/CCE 修饰电极上, 氧化峰电流明显增加, 还原峰电流减小, 表明 Ni(OH)₂/PPyox/CCE 修饰电极对葡萄糖具有强的电催化活性.



(A) Ni(OH)₂/PPyox/CCE (B) bare CCE.

a: 1.0 mol · L⁻¹ NaOH b: 1.0 mol · L⁻¹ NaOH +

3.0 mmol · L⁻¹ Glu.

图 3 Glu 在裸 CCE 电极与 Ni(OH)₂/PPyox/CCE 电极上的循环伏安图

3 安培法检测 Glu

3.1 工作电位的选择

采用动态安培法研究了工作电位对 Glu 在该修饰电极上的催化灵敏度的影响. 从 0.20 ~ 0.55 V 依次增大工作电位发现, Glu 在该修饰电极上的催化灵敏度先增大后逐渐稳定直至减小, 由安培动力学伏安图可以得出. 电位为 0.50 V 时灵敏度最大, 故选择 0.50 V 作为安培法检测 Glu 的工作电位.

3.2 线性范围、检出限

在优化实验条件下, 动力学计时安培法电流响应与 Glu 的浓度在 $2.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ mol · L⁻¹ 和 $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol · L⁻¹ 范围内分段成线性关系. 检出限为 1.0×10^{-7} mol · L⁻¹, 响应时间小于 5 s.

3.3 修饰电极的抗干扰性

在人体血液中 Glu 的测定过程中, 非酶葡萄糖电化学传感器特制容易受到血液中的一些还原性物质的干扰, 如 Vc、UA 等. 这些干扰表现在 2 个方面: (i) 在检测电位下, Vc 等本身也可在电极表面被氧化而产生干扰; (ii) 干扰物质的氧化产物可以吸附在电极表面, 从而引起干扰. 本研究通过向电极表面引入 PPyox 膜来减小干扰. 人体血液中 Glu 的含量约是 Vc 含量的 30 倍, 因此实验中考察了当 Vc 的含量为 Glu 含量的 0.33 倍时, Ni(OH)₂/PPyox/CCE 修饰电极能否消除 Vc 的干扰.

图 4 为修饰电极上每隔一定的时间先后加入 3 次 Glu(a)、3 次 Vc(b)的动力学计时安培曲线. 图 4(A) 为 Ni(OH)₂/CCE 修饰电极的动力学计时安培图. 由图 4(A) 可见: 加入 Vc 后, 再对 Glu 进行检测时, 其电流值下降了 25%, 且响应电流的噪音明显增大. 图 4(B) 为 Ni(OH)₂/PPyox/CCE 修饰电极的动力学计时安培图. 由图 4(B) 可见: 加入 Vc 后, 产生的电流响应小于 Glu 电流响应的 1%, 且 Ni(OH)₂/PPyox/CCE 修饰电极在检测完 Vc 后再检测 Glu, 电流响应几乎不受影响. 以上结果表明: 向修饰电极表面引入 PPyox 膜能有效地减小 Vc 对测定的干扰.

3.4 修饰电极的重现性和稳定性

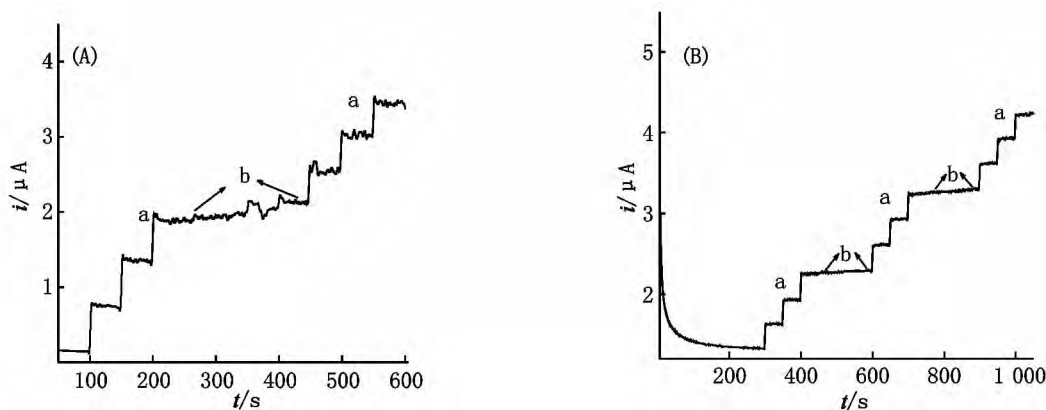
采用循环伏安法研究了 Ni(OH)₂/PPyox/CCE 修饰电极的重现性和稳定性.

在同样的条件下制备 10 支修饰电极, 分别对 Glu 进行测定, 相对标准偏差为 3.2%; 然后将其中 1 支修饰电极活化好后, 再向溶液中加入一定量的

Glu, 记录循环伏安图, 取出电极用 2 次蒸馏水冲洗后再次放入溶液中, 再记录循环伏安图, 如此重复 5 次, 计算其标准偏差为 0.89%, 表明该电极具有良好的重现性。

将 1 支修饰电极活化好后, 采用动态安培法, 向

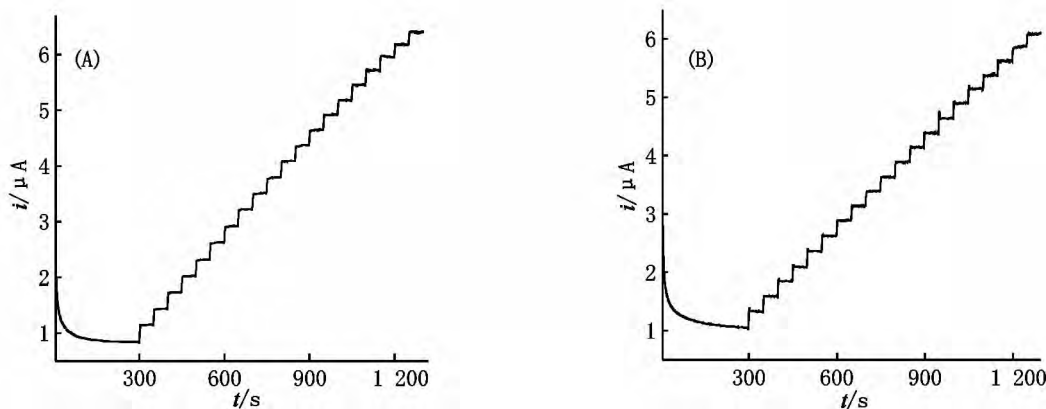
$0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中连续加入 20 次 $9.09 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Glu (见图 5(A)). 将此电极放置 4 周后再重复上述操作, 记录 $i \sim t$ 图 (见图 5(B)). 对比电流的变化值, 电流值下降不超过 5%, 表明该电极具有良好的稳定性。



(A): $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CCE}$; (B): $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPyox}/\text{CCE}$;

a: $c_{\text{Glu}} 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b: $c_{\text{Vc}} 3.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

图 4 先后加入 Glu 和 Vc 后修饰电极的计时安培曲线



(B) 放置 4 周后的计时安培图; $c_{\text{Glu}} 9.09 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

图 5 Glu 在 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPyox}/\text{CCE}$ 修饰电极上的动力学计时安培图

4 结论

采用电化学共沉积及将电化衍生过程和过氧化过程相结合的方法, 制备了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPyox}/\text{CCE}$ 修饰电极. 结果表明: 该修饰电极制备方法简单, 且修饰电极表面的 PPyox 膜能有效地提高该修饰电极对 Vc 的抗干扰性, 提高修饰电极的重现性和稳定性。

5 参考文献

[1] Fang Aiping, Hou Tee Ng, Sam Fong Yan Li. A high-per-

formance glucose biosensor based on monomolecular layer of glucose oxidase covalently immobilised on indium-tin oxide surface [J]. Biosens Bioelectron, 2003, 19(1): 43-49.

[2] Leland C, Clark Jr, Champ Lyons. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery [J]. Ann NY Acad Sci, 1962, 102(2): 29-45.

[3] Jia Jianbo, Wang Bingquan, Wu Aiguo, et al. A method to construct a third-generation horseradish peroxidase biosensor: self-assembling gold nanoparticles to three-dimensional sol-gel network [J]. Anal Chem, 2002, 74(9): 2217-2223.

[4] Adam Heller, Ben Feldman. Electrochemical glucose sensors and their applications in diabetes management [J].

- Chem Rev 2008 ,108(7) : 2482-2505.
- [5] Cao Xia ,Wang Ning. A novel non-enzymatic electrochemical glucose sensor modified with FeOOH nanowire [J]. Electrochem Commun 2010 ,12(11) : 1581-1584.
- [6] Ma Yuting ,Di Junwei ,Yan Xue ,et al. Direct electrodeposition of gold nanoparticles on indium tin oxide surface and its application [J]. Biosens Bioelectron 2009 ,24(5) : 1480-1483.
- [7] 方文彦 ,王凤武 ,徐迈 ,等. Ti/nanoTiO₂-ZrO₂ 修饰电极电催化氧化葡萄糖 [J]. 化工学报 ,2011 ,61(S1) : 29-32.
- [8] Zhuang Zhenjing ,Su Xiaodong ,Yuan Hongyan ,et al. An improved sensitivity non-enzymatic glucose sensor based on CuO nanowire modified Cu electrode [J]. Analyst , 2008 ,133(1) : 126-132.
- [9] Liu Yang ,Teng Hong ,Hou Haoqing ,et al. Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode [J]. Biosens Bioelectron 2009 ,24(11) : 3329-3334.
- [10] Yu Xiaojing ,Zhuang Lina ,Yang Shengchun ,et al. Sintering improved porous palladium nanoparticle membrane self-assembled at water/pentanol interface for nonenzymatic glucose sensor [J]. Colloids Surf: A 2010 ,372(2) : 22-27.
- [11] 陈翠莲 ,魏小兰 ,沈培康. 葡萄糖在纳米 Pt/C 电极上的电催化氧化 [J]. 电化学 2006 ,12(1) : 20-24.
- [12] Qiu Huajin ,Huang Xirong. Effects of Pt decoration on the electrocatalytic activity of nanoporous gold electrode toward glucose and its potential application for constructing a nonenzymatic glucose sensor [J]. Electroanal Chem , 2010 ,643(1) : 39-45.
- [13] Masato T ,Toshihiro S ,Makoto N. Electrocatalytic oxidation of glucose at gold-silver alloy ,silver and gold nanoparticles in an alkaline solution [J]. Electroanal Chem 2006 ,590(1) : 37-46.
- [14] Mu Ying ,Jia Dongling ,He Yanyun ,et al. Nano nickel oxide modified non-enzymatic glucose sensors with enhanced sensitivity through an electrochemical process strategy at high potential [J]. Biosens Bioelectron 2001 ,26(6) : 2948-2952.
- [15] Wang Xiaoyan ,Zhang Yun ,Craig E ,et al. Non-enzymatic amperometric glucose biosensor based on nickel hexacyanoferrate nanoparticle film modified electrodes [J]. Colloids Surf: B 2010 ,78(2) : 363-366.
- [16] 简选 ,于浩 ,金君 ,等. 聚 L-组氨酸/石墨烯复合膜修饰电极对多巴胺和尿酸的同时测定 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2013 ,37(3) : 32-37.
- [17] Pihel K ,Walker Q D ,Wightman R M. Overoxidized polypyrrole-coated fiber microelectrodes for dopamine measurements with fast-scan cyclic voltammetry [J]. Anal Chem 1996 ,68(13) : 2084-2089.
- [18] 金君 ,于浩 ,王飞 ,等. 氢氧化铜/过氧化聚吡咯修饰电极的应用 [J]. 延安大学学报: 自然科学版 ,2011 ,30(4) : 39-42.
- [19] Tsionsky M ,Gun G ,Glezer V ,et al. Sol-Gel derived ceramic carbon composite electrodes: introduction and scope of application [J]. Anal Chem ,1994 ,66(10) : 1747-1753.

The Preparation of Ni(OH)₂/PPyox/CCE Chemical Modified Electrode and the Electrocatalysis for Glucose

JIN Jun¹ ,WANG Shu-xiong² ,YU Hao^{1*} ,JIAN Xuan¹ ,ZHENG Xiao-chen¹ ,LIU Ran-tong¹ ,QI Guang-cai¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering ,Yan'an University ,Yan'an Shanxi 716000 ,China;

2. Yanchang Petroleum Group Pipeline Company ,Yan'an Shanxi 716000 ,China)

Abstract: A Ni(OH)₂/peroxide polypyrrole composite film modified ceramic carbon electrode(Ni(OH)₂/PPyox/CCE) was fabricated by using electrochemical deposition technique. The electrochemical behavior and electrocatalytic activity for the oxidation of glucose were investigated by cyclic voltammetric and amperometric techniques in 0.10 mol · L⁻¹ NaOH solution. The results showed that the resulting modified electrode had high electrocatalytic activity for the oxidation of glucose and anti-interference performance to Vc. Under the optimum conditions ,the calibration curve was over the range of 2.0 × 10⁻⁷ to 5.0 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹ (r = 0.999 7) and 5.0 × 10⁻⁵ to 1.0 × 10⁻³ mol · L⁻¹ (r = 0.999 4) respectively ,with sensitivities of 1 017 μA · mM⁻¹ · cm⁻² and 733 μA · mM⁻¹ · cm⁻².

Key words: nickel hydroxide; peroxide polypyrrole; glucose

(责任编辑: 刘显亮)