

文章编号: 1000-5862(2015)05-0480-04

双金属纳米氢氧化物复合膜修饰电极的制备及应用

金君, 于浩*, 乔金丽

(延安大学化学与化工学院, 陕西 延安 716000)

摘要: 采用电化学沉积结合电化学衍生法制备了纳米氢氧化钴/镍修饰电极($\text{Co-Ni}(\text{OH})_n/\text{CCE}$) ,研究了该修饰电极的电化学性质及其对葡萄糖的电催化活性. 结果表明: 该修饰电极对葡萄糖具有良好的电催化氧化活性. 在优化实验条件下, 线性方程分别为 $2.0 \times 10^{-7} \sim 6.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (灵敏度为 $249 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$) 和 $6.9 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (灵敏度为 $49.6 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$) ,检出限为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,响应时间小于 5 s.

关键词: 钴/镍混合氢氧化物; 葡萄糖; 电催化

中图分类号: O 657.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2015.05.08

0 引言

葡萄糖的检测在糖尿病的早期临床诊断中具有重要的意义. 同时利用葡萄糖电氧化产生的高能量制造燃料电池^[1-2] ,用于医用植入装置的燃料电池^[3-6] 也成为目前研究的一个热点. 检测葡萄糖的方法有很多, 其中电化学分析方法因具有体积小、灵敏度高、选择性好和分析费用低等特点而受到了人们的重视.

研究发现, 某些贵金属^[7-8] 以及一些过渡金属^[9-12] 对葡萄糖的氧化具有一定的催化活性, 这方面的研究已有不少文献报道. 而利用多种金属对葡萄糖协同催化以进一步提高此类催化剂的活性的报道还较少^[13-15] . 基于此, 本文以复合膜修饰电极的制备及其对葡萄糖的电催化为题, 采用电化学方法制备了双金属钴镍氢氧化物复合膜修饰电极. 在研究修饰电极的制备方法及其电化学性质的基础上, 研究了该修饰电极对葡萄糖的电催化氧化.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验所用工作站为天津市兰力科化学电子高技术有限公司生产的 LK98B II 型电化学工作站. 实验采用 3 电极系统: 以修饰电极为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝为辅助电极.

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), 铁氰化钾(A. R., 天津市致远化学试剂有限公司), 其余试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水.

1.2 电极的制备

1.2.1 基础电极(CCE)的制备 采用复合陶瓷碳电极(CCE)为基础电极, 其制备方法参照文献[16].

1.2.2 氢氧化钴镍复合膜修饰电极($\text{Co-Ni}(\text{OH})_n/\text{CCE}$)的制备 将制备好的 CCE 电极置于含有 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Co}^{2+} + 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ni}^{2+} + 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA} + 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ 的电解液中, 控制 pH 值为 1.8, 采用循环伏安法, 控制工作电位为 $-0.20 \sim 0.90 \text{ V}$,以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描一定圈数, 即得 $\text{Co-NiHCF}/\text{CCE}$ 修饰电极.

将 $\text{Co-NiHCF}/\text{CCE}$ 电极在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 中, 采用循环伏安法, 控制工作电位为 $-0.20 \sim 0.60 \text{ V}$,以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描一定圈数, 修饰电极表面的 Co-NiHCF 电化学衍生为 $\text{Co-Ni}(\text{OH})_n$,即得 $\text{Co-Ni}(\text{OH})_n/\text{CCE}$ 修饰电极.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Co-NiHCF}/\text{CCE}$ 修饰电极的制备

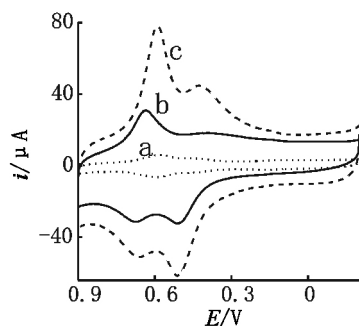
图 1 中 a、b、c 分别为 NiHCF/CCE 、 CoHCF/CCE 、 $\text{Co-NiHCF}/\text{CCE}$ 修饰电极在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

收稿日期: 2015-04-07

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.

KCl 溶液中的循环伏安曲线. 曲线 a 上 0.44 V 和 0.55 V 处的氧化还原峰分别为 NiHCF 低电位和高电位处的氧化还原峰^[11]; 曲线 b 出现 1 个氧化峰 2 个还原峰, 为铁氰化钴的氧化还原峰^[12]; 曲线 c 由于受到 Co 和 Ni 的共同作用出现了 2 对氧化还原峰, 且具有更高的峰电流, 这是由于 Co、Ni 共沉积时发生了协同作用, 增加了金属离子在修饰电极表面的沉积量, 且其氧化还原峰相互影响造成的.

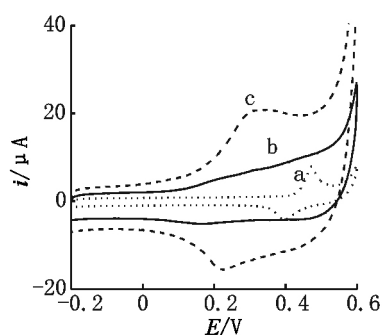


a: NiHCF/CCE; b: CoHCF/CCE; c: Co-NiHCF/CCE;
v: 50 mV · s⁻¹, 0.10 mol · L⁻¹ KCl.

图1 不同修饰电极的循环伏安图

2.2 Co-Ni(OH)_n/CCE 修饰电极的制备

图2分别为 Ni(OH)₂/CCE(a)、Co(OH)₂/CCE(b)、CoNi(OH)_n/CCE(c) 修饰电极在 0.10 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中的循环伏安曲线. 曲线 a 中 0.4 V 处的氧化还原峰来源于 Ni(OH)₂/NiOOH 电对的电极反应^[11]. 曲线 b 中 0.5 V 处的峰来源于 CoO₂/CoOOH 电对的电极反应, 0.2 V 处的峰来源于 CoOOH/Co₃O₄ 电对的电极反应^[12]. 受到钴和镍的共同作用, 曲线 c 中 0.3 V 处出现了 1 对较大氧化还原峰.



a: Ni(OH)₂/CCE; b: Co(OH)₂/CCE; c: Co-Ni(OH)_n/CCE;
v: 50 mV · s⁻¹, 0.10 mol · L⁻¹ NaOH.

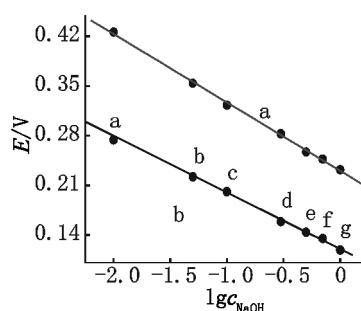
图2 不同修饰电极的循环伏安图

2.3 修饰电极的性质研究

2.3.1 扫描速率的影响 采用循环伏安法研究了 Co-Ni(OH)_n/CCE 修饰电极的电化学性质. 在 10 ~ 120 mV · s⁻¹ 的低扫速时, 氧化还原峰电流与扫描速

率成正比, 表明此时修饰电极的电极反应是表面吸附控制过程. 当扫描速率增大至 120 ~ 1 000 mV · s⁻¹ 时, 氧化还原峰电流与 $v^{1/2}$ 成正比, 且阴、阳峰电位分别负移和正移, 说明高扫速时, 电极过程由 OH⁻ 扩散所控制.

2.3.2 支持电解质浓度的影响 采用循环伏安法研究了支持电解质浓度对修饰电极的影响, 结果见图3. 曲线 a 和 b 分别为 0.3 V 处的氧化峰电位和 0.2 V 处的还原峰电位与支持电解质浓度的关系曲线. 由图3可知, 支持电解质浓度增大时, 氧化、还原峰峰电位均向负电位方向移动. 曲线 a 和 b 的斜率分别为 65.5 V 和 62.0 V, 均与理论斜率 58.5 V 接近, 说明该电极反应为单电子转移过程.



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

图3 峰电位与支持电解质浓度的关系

2.4 Co-Ni(OH)_n/CCE 修饰电极对 Glu 的电催化氧化行为研究

图4(A)为不同修饰电极在加入 Glu 前后的循环伏安对比图. 曲线 a、b 分别为裸 CCE 在 0.10 mol · L⁻¹ NaOH 和 0.10 mol · L⁻¹ NaOH + 1.0 × 10⁻³ mol · L⁻¹ Glu 中的循环伏安图, 曲线 c、d 分别为 Co-Ni(OH)_n/CCE 在 0.10 mol · L⁻¹ NaOH 和 0.10 mol · L⁻¹ NaOH + 1.0 × 10⁻³ mol · L⁻¹ Glu 中的循环伏安图. 由图4(A)可见, 在裸 CCE 电极上并没有明显的氧化还原峰, 而在该修饰电极上, 其氧化峰电流明显增加, 表明该修饰电极对 Glu 具有较强的电催化活性.

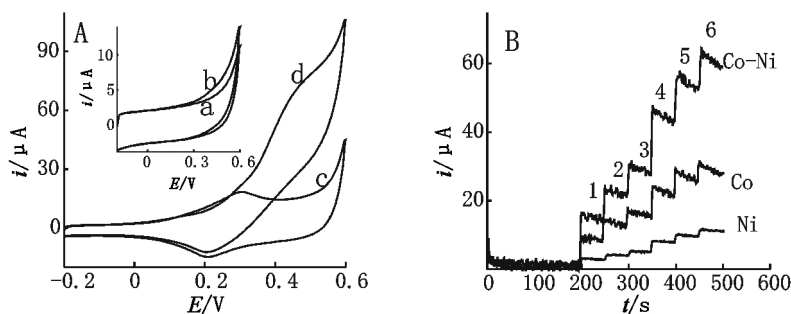
图4(B)为 Co-Ni(OH)_n/CCE、Co(OH)₂/CCE、Ni(OH)₂/CCE 修饰电极的催化对比图. 由图4(B)可见, 与单独的钴、镍修饰电极相比, Co-Ni(OH)_n/CCE 修饰电极对 Glu 具有更高的电催化活性, 这是由于二者共存时, 发生了协同作用.

2.5 实验条件优化

2.5.1 pH 值的优化 控制其他实验条件不变, 通过加入不同量的盐酸改变溶液的 pH 值, 在 1.0 ~ 3.0 之间寻找最佳沉积 pH 值. 电化学沉积过程中钴离子易出现沉淀, 且 pH 值越小沉淀出现越快. 当 pH 值为 1.8 时, 溶液不出现沉淀, 且钴、镍离子都沉

积在电极表面上,因此选择 pH 值 1.8 为制备修饰

电极的沉积条件.



a, b: CCE; c, d: CoNi(OH)₄/CCE;

B: $i \sim t(c_{\text{Glu}}: 1 \sim 6: 0.20, 0.40, 0.60, 1.1, 1.6, 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$.

图4 Glu在不同修饰电极上的催化对比图

2.5.2 沉积圈数的优化 采用循环伏安法考察了 Co-NiHCF 膜的厚度对修饰电极电催化活性的影响. 实验通过沉积圈数控制 Co-NiHCF 膜的厚度. 实验结果表明: 修饰电极的灵敏度随沉积圈数的增加先增大后减小. 这是由于沉积圈数的增加会使电极表面修饰的 Co-NiHCF 粒子尺寸增大, 减小了 Co-NiHCF 粒子的比表面积, 电化学衍生后, 得到的 Co-Ni(OH)_n 粒子的粒径较大, 比表面积较小. 因此本实验择沉积圈数为 15 圈.

2.5.3 金属比例的优化 采用循环伏安法考察了沉积液中钴镍摩尔浓度比对修饰电极电催化活性的影响. 结果表明: 当 $c_{\text{Co}^{2+}}/c_{\text{Ni}^{2+}} = 2/1$ 时, 修饰电极的催化灵敏度达到最高. 因此选择钴镍摩尔浓度比为 2/1.

2.5.4 电沉积速率的优化 实验中考察了沉积速率分别为 20、30、50、70、100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时制备的 Co-Ni(OH)_n/CCE 修饰电极电催化活性. 结果表明: 当沉积速率为 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 修饰电极的催化活性最高. 因扫速较低时, 更易形成粒径较小的颗粒, 从而增加了活性位点, 提高了修饰电极的催化活性.

根据以上条件优化的结果, 实验中制备 Co-Ni(OH)_n/CCE 修饰电极的最佳条件为: pH 值 1.8, $c_{\text{Co}^{2+}}/c_{\text{Ni}^{2+}} = 2/1$, 沉积圈数为 15 圈, 沉积速率为 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

3 安培法检测 Glu

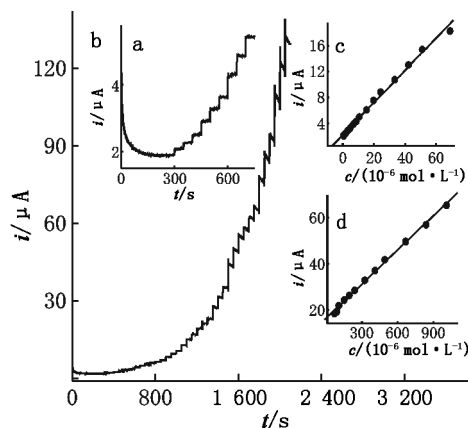
3.1 工作电位的选择

采用安培法考察了工作电位对测定灵敏度的影响. 结果表明: 当电位在 0.20 ~ 0.60 V 时, Co-Ni(OH)_n/CCE 修饰电极对 Glu 的电催化响应先增大后基本不变, 在 0.53 V 时达到最大. 因此选择 0.53 V 为工作电位.

3.2 线性范围、检出限

图 5 为控制工作电位为 0.53 V, 每隔一定时间

向连续搅拌的 0.10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 中加入不同浓度不同量的 Glu 的动力学计时安培图. 从图 5 可以看出: 随着 Glu 的加入, 电流以台阶状增加, 符合稳态电流的特征. 催化电流与 c_{Glu} 分段呈线性关系^[11], 分别是 $2.0 \times 10^{-7} \sim 6.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $6.9 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 灵敏度为 $249 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$ 和 $49.6 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$, 检出限为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 响应时间小于 5 s.



a: 0 ~ 750 s; b: 0 ~ 2 200 s; c: $2.0 \times 10^{-7} \sim 6.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; d: $6.9 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

图5 连续加入不同浓度 Glu 的电流响应

3.3 干扰实验

对于 0.10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Glu 溶液, 当测定相对误差不大于 $\pm 5\%$ 时, 100 倍的 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 Cl^- 均不产生干扰, 10 倍的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 不干扰测定, 0.10 倍的抗坏血酸不干扰测定.

3.4 修饰电极的稳定性及重复性

对 0.10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Glu 溶液连续进行 10 次平行测定, RSD 为 3.3%. 电极于室温下放置 30 d 后重新进行测试, 其对 Glu 的响应电流响应几乎不变, 表明该修饰电极具有较好的稳定性和重复性.

4 结论

采用在线电化学方法可以共沉积钴、镍,得到双金属氢氧化物修饰电极 $\text{Co-Ni}(\text{OH})_n/\text{CCE}$,与单一金属氢氧化物电极相比,该修饰电极对 Glu 具有更高的催化活性和更宽的线性范围。

5 参考文献

- [1] Zhang Xin, Chan K Y, Tseung A C C. Electrochemical oxidation of glucose by electrode [J]. J Electroanal Chem, 1995, 386: 241-243.
- [2] Zhang Xin, Chan K Y, You J K, et al. Partial oxidation of glucose by a PVWO_3 electrode [J]. J Electroanal Chem, 1997, 430: 147-153.
- [3] Warner H, Robinson B W. Digest of the seventh international conference on medical and biological engineering [M]. Stockholm, Publisher: Royal Academy of Engineering Sciences, 1967.
- [4] Wolfson S K, Gofberg S L, Prusiner P, et al. The bioautofuel cell: a device for pacemaker power from direct energy conversion consuming autogenous fuel [J]. Transactions-American Society for Artificial Internal Organs, 1968, 14(1): 198-203.
- [5] 魏小兰, 沈培康. 碱性介质中葡萄糖在铂电极上的阳极氧化 [J]. 化学物理学报, 2003, 16(5): 395-400.
- [6] Wan B Y, Tseung A C. Some studies related to electricity generation from biological fuel cells and galvanic cells in vivo and in vitro [J]. Med Biol Eng, 1974, 12(1): 14-18.
- [7] Ma Yutin, Di Junwei, Yan Xue, et al. Direct electrodeposition of gold nanoparticles on indiumtin oxide surface and its application [J]. Biosens Bioelectro, 2009, 24: 1480-1483.
- [8] Bai Hongyan, Han Min, Du Yuezhi, et al. Facile synthesis of porous tubular palladium nanostructures and their application in a nonenzymatic glucose sensor [J]. Chem Commun, 2010, 46: 1739-1741.
- [9] El Khatiba K M, Abdel Hameed R M. Development of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Carbon Vulcan XC-72}$ as non-enzymatic sensor for glucose determination [J]. Biosens Bioelectro, 2011, 26: 3542-3548.
- [10] Muhammad H Asif, Syed M Usman Ali, Omer Nur, et al. Functionalised ZnO-nanorod-based selective electrochemical sensor for intracellular glucose [J]. Biosens Bioelectro, 2010, 25: 2205-2211.
- [11] 金君, 王树雄, 于浩, 等. 氢氧化镍/过氧化聚吡咯修饰电极的制备及电催化氧化 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2014, 38(1): 1-5.
- [12] Yu Hao, Jin Jun, Jian Xian, et al. Preparation of cobalt oxide nanoclusters/overoxidized polypyrrole composite modified electrode and its application in nonenzymatic glucose sensing [J]. Electroanalysis, 2013, 25: 1665-1674.
- [13] Kumar S A, Cheng H W, Chen S M, et al. Preparation and characterization of coppernanoparticles/zinc oxide composite modified electrode and its application to glucose sensing [J]. Mater Sci Eng C, 2010, 30(1): 86-91.
- [14] Qiu Ri, Zhang Xiaoli, Qiao Ru, et al. CuNi dendritic material: synthesis, mechanism discussion, and application as glucose sensor [J]. Chem Mater, 2007, 19(17): 4171-4180.
- [15] 于浩, 金君, 王飞, 等. 碳纳米管负载钴/铁混合氧化物修饰电极碱性条件下测定葡萄糖 [J]. 分析测试学报, 2014, 33(5): 572-577.
- [16] Tsionsky M, Gun J, Glezer V, et al. Sol-gel-derived ceramic-carbon composite electrodes: introduction and scope of applications [J]. Anal Chem, 1994, 566(10): 1747-1753.

The Preparation of $\text{Co-Ni}(\text{OH})_n/\text{CCE}$ Chemical Modified Electrode and the Electrocatalysis for Glucose

JIN Jun, YU Hao*, QIAO Jinli

(College of Chemistry and Engineering, Yan'an University, Yan'an Shanxi 716000, China)

Abstract: A cobalt-nickel mixed oxide modified electrode ($\text{Co-Ni}(\text{OH})_n/\text{CCE}$) was fabricated by using electrochemical deposition technique and electrochemical derivatization. The behavior and electrocatalytic activity for the oxidation of glucose was investigated by cyclic voltammetry and amperometric method. Under the optimum conditions, the oxidation peak current had linear relationship with concentrations of glucose over the ranges of $2.0 \times 10^{-7} \sim 6.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $6.9 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively, with the sensitivities of $249 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$ and $49.6 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$. The detection limit (3_{sb}) was $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: cobalt-nickel mixed oxide; glucose; electrocatalytic oxidation

(责任编辑: 刘显亮)