

葡萄糖在碳纳米管/纳米 TiO₂ 膜载 Pt 复合电极上的电催化氧化褚道葆^{*,a} 李晓华^a 冯德香^a 顾家山^a 沈广霞^{b,*}^(^a 安徽师范大学化学与材料科学学院 芜湖 241000)^(^b 厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 用电化学循环伏安法和计时电位法研究了葡萄糖在碳纳米管/纳米 TiO₂ 膜载 Pt (CNT/nano-TiO₂/Pt) 复合电极上的电催化氧化. 结果表明, 在碱性介质中 CNT/nano-TiO₂/Pt 复合电极对葡萄糖的电氧化具有高催化活性, 葡萄糖氧化峰电流密度高达 13 mA/cm², 比铂电极上的增大一倍; 复合电极性能稳定, 抗中毒能力强, 不易发生氧化振荡, 是葡萄糖燃料电池和葡萄糖传感器的高活性催化电极.

关键词 碳纳米管, 纳米 TiO₂, 葡萄糖, 载 Pt 复合电极, 电催化氧化, 燃料电池

Electrocatalytic Oxidation of Glucose on Carbon Nanotube/ Nanocrystalline TiO₂ Film Loaded Pt Complex ElectrodeCHU, Dao-Bao^{*,a} LI, Xiao-Hua^a FENG, De-Xiang^aGU, Jia-Shan^a SHEN, Guang-Xia^b^(^a College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)^(^b Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361000)

Abstract Electrocatalytic oxidation of glucose on carbon nanotube/nanocrystalline TiO₂ film loaded Pt (CNT/nano-TiO₂/Pt) complex electrode was investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiometry. The results indicated that CNT/nano-TiO₂/Pt complex electrode has high catalytic activity to the electrochemical oxidation of glucose in alkaline media, and the peak current density of oxidation of glucose is up to 13 mA/cm², which is one time higher than that on a platinum electrode. The complex electrode performance is stable, and it is strong resistant to poisoning and difficult to oxidize oscillatory. It is a highly catalytic electrode for using in glucose fuel cell and glucose sensor.

Key words carbon nanotube, nanocrystalline TiO₂, glucose, Pt loaded complex electrode, electrocatalytic oxidation, fuel cell

燃料电池研究在世界范围内正日益受到重视, 利用不同燃料的电池种类已被不断开发^[1,2]. 由于研制心脏起搏器用的植入式生物燃料电池和人造胰腺中传感器的需要, 葡萄糖电化学氧化的研究十分活跃^[3~8]. 用于心脏起搏器的植入式生物燃料电池可利用人体体液中溶解的葡萄糖作为燃料, 溶解氧作为氧化剂驱动燃料电池给心脏起搏器提供动力. 葡萄糖的电化学氧化过程是一个脱氢过程, 解离的氢成为阳极燃料; 同时发现, 葡萄糖在催化电极上的电化学氧化电流正比于葡萄糖的浓度^[9~11], 这一特性使其有可能研制成葡萄糖

传感器, 方便地检测糖尿病患者血液中葡萄糖的含量. 目前报道的葡萄糖电氧化所用电极为铂电极和金电极, 其催化活性和稳定性不高, 价格昂贵, 因而应用受到限制. 葡萄糖的电化学氧化研究始于上世纪 60 年代^[12], 葡萄糖在酸性和中性介质中的电化学氧化已得到广泛研究, 而在碱性介质中的研究报道很少. 最近, Lei 等^[13]报道在 0.1 mol·dm⁻³ NaOH 溶液中葡萄糖在 Pt 电极上电化学氧化. Becerik 等^[14]报道在磷酸盐缓冲溶液中使用 Pt 微粒修饰聚吡咯膜电极电催化氧化葡萄糖, 其葡萄糖氧化峰电流密度较小 (1 mA/cm² 左右). 研

* E-mail: dbchu@sina.com.cn; Fax: 0553-3869303

Received March 12, 2004; revised July 14, 2004; accepted September 16, 2004.

安徽省自然科学基金(No. 00045317)和安徽省高校科研基金(Nos. 2003kj141, 2004kj164zd)资助项目.

究对葡萄糖电化学具有高催化活性和稳定性的新型催化电极意义重大. 碳纳米管和纳米 TiO_2 是优良的催化剂载体, 同时也具有催化活性^[15]. 本文首次报道葡萄糖在碳纳米管/纳米 TiO_2 膜载 Pt (CNT/nano- TiO_2 -Pt) 复合电极上的电催化氧化, 用电化学循环伏安法和计时电位法研究了复合电极电催化氧化葡萄糖的性能和规律, 同时探讨了复合电极的稳定性和葡萄糖浓度对氧化电流的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电化学实验用 CHI660A 电化学工作站 (USA CH Instruments), 8511B 型恒电位/恒电流仪 (延边电化学仪器厂). 实验所用试剂葡萄糖、氢氧化钠、乙醇、 H_2PtCl_6 等均为分析纯, 溶液配置用二次蒸馏水配制. 碳纳米管为多壁碳纳米管 (厦门大学化学系), Ti 金属用 TA_1 型纯钛 (纯度为 99.5 %).

1.2 CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极的制备

前驱体 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 的电合成见文献^[16~18], 按文献^[19, 20]的方法直接水解 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 乙醇溶液制成 TiO_2 纳米溶胶, 加入经超声分散过的碳纳米管乙醇溶液, 再经超声分散 10 min 得到碳纳米管- TiO_2 纳米溶胶, 采用提拉法将纳米溶胶涂覆在清洁过的 Ti 表面, 自然干燥后红外灯下加热干燥 20 min, 马弗炉中恒温 723 K 煅烧 30 min, 冷却后取出. 上述过程重复操作 4~5 次, 即制成 CNT/nano- TiO_2 膜电极. 将上述制得的膜电极, 在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2PtCl_6 的稀硫酸溶液中控制电位在 -0.05 V 条件下电沉积 Pt 微粒分散在 CNT/nano- TiO_2 膜基体上, 制得 CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极 (电极面积 0.04 cm^2).

1.3 电化学循环伏安法、计时电位法

循环伏安和计时电位研究采用三电极系统, 分别采用 CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极和纯铂片电极 (0.04 cm^2) 为工作电极, 铂黑电极为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 电解液为溶解在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 水溶液中的不同浓度的葡萄糖溶液; 测试在室温下完成, 通过 CHI660A 电化学工作站得到的测试结果由联机计算机进行数据处理. 表观电流密度按实测电流除以表观电极面积得到.

2 结果与讨论

2.1 CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极对葡萄糖氧化的电催化活性

图 1 给出 CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极在 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 葡萄糖 + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 水溶液体系中的循环伏安曲线 (图 1a) 并与纯铂片电极的循环伏安曲线 (图 1b) 进行比较. 由图 1a 可见, CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极在碱性溶液中催化氧化葡萄糖, 在 $-0.9 \sim 0.4 \text{ V}$ 扫描区间出现 3 个明显的氧化峰 (A, B, C). 反扫时出现一个阴极峰 E 和 2 个氧化峰 (D,

F). 这与文献^[7, 8, 13]得到的结果一致. 峰 A 是电极表面吸附葡萄糖的电化学氧化, 峰 B 是 A 过程中产生的中间体的进一步氧化. 峰 C 为溶液体相中的葡萄糖扩散至电极上进行直接氧化引起的. D 峰与甲醇的电化学氧化类似, 为 C 过程产生氧化中间体的电化学氧化. E 峰为表面氧化物的还原, F 峰为电极表面活性点重新释放后吸附葡萄糖的氧化. 纯铂片电极在阳极扫描方向具有类似行为, 但氧化峰电流显著低于 CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极, 复合电极上 A 和 B 峰的峰电流高于纯铂片电极近一倍, 说明复合电极在碱性溶液中对葡萄糖的电氧化具有高催化活性. 纳米 TiO_2 膜具有三维网状结构, 膜表面存在大量纳米孔^[15, 21], 碳纳米管具有许多独特的化学和物理性能, 是良好的导电材料和催化剂载体, 由碳纳米管和纳米 TiO_2 组成的 CNT/nano- TiO_2 膜由于其纳米粒子的表面效应而具有很高的表面活性, 膜表面存在大量含氧物种^[22, 23], 从而有利于葡萄糖的氧化; 同时, 高度分散在 CNT/nano- TiO_2 膜表面的 Pt 微粒具有极高的比表面积, 催化活性点大量增加, Pt 微粒和 CNT/nano- TiO_2 膜的相互作用使 CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极获得高催化活性.

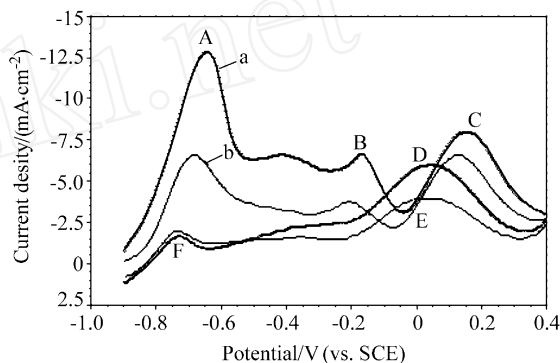


图 1 葡萄糖在不同电极上的电化学氧化循环伏安曲线; 扫描速率 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Figure 1 Cyclic voltammograms of glucose electrooxidation on different electrodes at scan rate $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

a—CNT/nano- TiO_2 -Pt complex electrode; b—Pure Pt electrode

2.2 CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极的稳定性

CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 葡萄糖 + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 水溶液体系中连续循环扫描 20 次后, 葡萄糖在 CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极上的氧化峰电流和初次扫描的氧化峰电流基本相同, 这说明复合电极在碱性介质中对葡萄糖的氧化既有高催化活性, 同时又有很好的重复性和稳定性, 电极的抗中毒能力强, 在葡萄糖燃料电池和葡萄糖传感器中具有实际应用价值.

图 2 为在不同电流密度下葡萄糖在 CNT/nano- TiO_2 -Pt 复合电极上的恒电流氧化时的典型电位响应图 (电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 葡萄糖 + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH). 从图中可以看出, 在较小的电流密度下 ($0.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$), 葡萄糖氧化能保持在较低的电位下进行 (图 2a), 经长时间反应 (400 s) 电极极化不

明显,这时葡萄糖主要是进行两电子反应生成葡萄糖酸盐.随着电流密度的增加,发生多电子反应,电极电位向更正的方向移动,并有毒化电极的中间产物生成,这些中间物能牢固地吸附在电极表面使电极失去活性.当电位极化到 -0.1 V 附近时,这些毒化物被氧化而离开,使电极恢复活性,电位回落至低电位.这些过程的持续进行使得电位振荡现象出现(图 2b, 2c).当电流密度为 1.0 mA/cm²(图 2b)时,葡萄糖在复合电极上的主要反应还是两电子反应,但有毒化电极的中间产物产生,电极电位移向更正的电位,电极被轻度毒化,产生两次电位振荡;当电流密度为 2.5 mA/cm²(图 2c)时,复合电极上的电位振荡频率与纯铂电极在电流密度为 1.0 mA/cm² 时的振荡频率相似^[24].图中曲线 2d 表示电极发生显著极化,电极上发生析氧反应.这些结果进一步说明,CNT/nano-TiO₂-Pt 复合电极较纯铂电极有更强的抗毒化作用和更高的电催化活性.CNT/nano-TiO₂-Pt 复合电极在酸、碱介质中阳极扫描后未发现可溶性产物,说明电极具有高度耐腐蚀性,从而保证复合电极具有长期使用寿命.

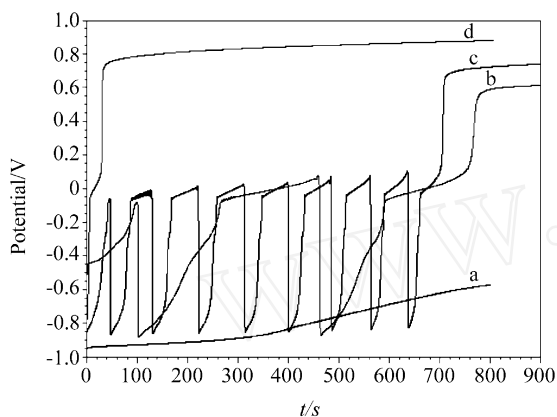


图2 葡萄糖在 CNT/nano-TiO₂-Pt 复合电极上的恒电流氧化
Figure 2 Glucose oxidation on CNT/nano-TiO₂-Pt electrode under different current densities
a—0.1 mA/cm²; b—1.0 mA/cm²; c—2.5 mA/cm²; d—5.0 mA/cm²

2.3 葡萄糖浓度对氧化电流的影响

作为液体燃料电池,液体燃料的浓度越高,电池的体积比能量就越大.在葡萄糖燃料电池中,葡萄糖溶液浓度的增高有可能降低电极活性,适宜的葡萄糖浓度可使燃料电池获得最佳性能.本工作进一步考察了不同浓度葡萄糖溶液在 CNT/nano-TiO₂-Pt 复合电极上的电催化氧化行为.图 3 为复合电极在不同浓度葡萄糖的 0.5 mol·dm⁻³ NaOH 水溶液中的循环伏安曲线,从图中可以看出,当葡萄糖浓度从 0.1 ~ 0.5 mol·dm⁻³ 时(图 3a, b),葡萄糖电催化氧化的峰电流密度随葡萄糖浓度的增加而增大,在 0.5 mol·dm⁻³ 浓度(图 3b),氧化峰电流密度达到最大(峰 A 达到 13 mA/cm²);当葡萄糖浓度大于 0.5 mol·dm⁻³ 后(如 0.6 mol·dm⁻³),所对应的氧化峰电流密度产生负偏差(图 3c),说明电极活性相对降低.这是因为高浓度葡萄糖在电极表面的吸附占据了大量活性点,

从而降低了电极表面的含氧物种的浓度和电极对活性氢的吸附^[25],最终反而降低了电极活性.研究表明,0.5 mol·dm⁻³ 葡萄糖浓度是最适宜的浓度,在此浓度电极活性最高.

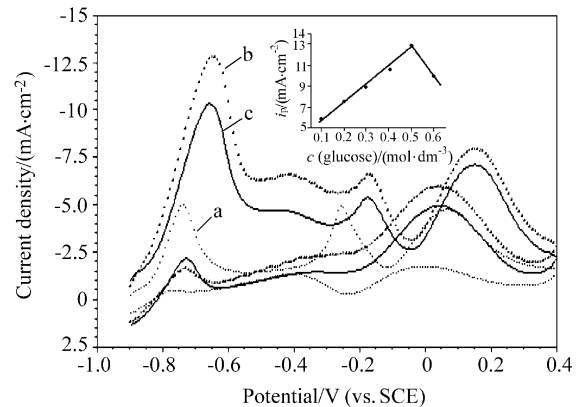


图3 CNT/nano-TiO₂-Pt 复合电极在不同浓度葡萄糖中的循环伏安曲线,扫描速率 100 mV·s⁻¹
Figure 3 Cyclic voltammograms of the CNT/nano-TiO₂-Pt complex electrode in different concentration glucose solution at scan rate 100 mV·s⁻¹
concentration of glucose (mol·dm⁻³): a—0.1; b—0.5; c—0.6. Inset: i_p(peak A) ~ c(glucose) plot

3 结论

1. 在碱性介质中 CNT/nano-TiO₂/Pt 复合电极对葡萄糖的电催化具有高催化活性,在葡萄糖浓度为 0.5 mol·dm⁻³ 时电极活性最高,葡萄糖氧化峰电流密度高达 13 mA/cm²,比铂电极上的增大一倍.
2. CNT/nano-TiO₂/Pt 复合电极性能稳定,重复性好,抗中毒能力强,不易发生氧化振荡,是葡萄糖燃料电池和葡萄糖传感器的高活性催化电极.

References

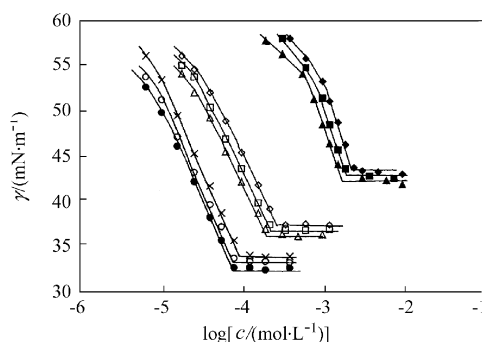
- 1 Shen, P.-K.; Tseung, A. C. C. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 3082.
- 2 Shen, P.-K.; Chen, K.-Y.; Tseung, A. C. C. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *389*, 219.
- 3 Skou, E. *Electrochim. Acta* **1977**, *22*, 313.
- 4 (a) Ernst, S.; Heitbaum, J.; Hamann, C. H. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *100*, 173.
(b) Ernst, S.; Heitbaum, J.; Hamann, C. H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 50.
- 5 (a) De Mele, M. F. L.; Videla, H. A.; Arvia, A. J. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1982**, *9*, 469.
(b) De Mele, M. F. L.; Videla, H. A.; Arvia, A. J. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1983**, *10*, 239.

- (c) De Mele, M. F. L.; Videla, H. A.; Arvia, A. J. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1986**, *13*, 213.
- 6 Vassilyev, Y. B.; Khazova, O. A.; Nikolaeva, N. N. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *196*, 105.
- 7 Essis Yei, L. H.; Beden, B.; Lamy, C. J. *Electroanal. Chem.* **1988**, *246*, 349.
- 8 Larew, L. A.; Johnson, D. C. J. *Electroanal. Chem.* **1989**, *262*, 167.
- 9 Zhang, X.; Chan, K.-Y.; Tseung, A. C. C. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *386*, 241.
- 10 Gebhardt, U.; Luft, G.; Richter, G. J.; Sturm, F. von. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1978**, *5*, 607.
- 11 Gner, J.; Holleck, G.; Malachesky, P. A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 782.
- 12 Bagotzky, V. S.; Vassilyev, Y. B. *Electrochem. Acta* **1964**, *9*, 1329.
- 13 Lei, H.-W.; Wu, B.-L.; Cha, C.-S.; Hideaki, K. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *382*, 103.
- 14 Becerik, I.; Kadirgan, F. J. *Electroanal. Chem.* **1997**, *436*, 189.
- 15 Gu, J.-S.; Chu, D.-B.; Zhou, X.-F.; Shen, G.-X. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1405 (in Chinese).
(顾家山, 褚道葆, 周幸福, 沈广霞, 化学学报, **2003**, *61*, 1405).
- 16 Chu, D.-B.; Zhou, X.-F.; Lin, C.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*, 133 (in Chinese).
(褚道葆, 周幸福, 林昌健, 高等学校化学学报, **2000**, *21*, 133.)
- 17 Zhou, X.-F.; Chu, D.-B.; Lin, C.-J. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 1327 (in Chinese).
(周幸福, 褚道葆, 林昌健, 化学学报, **2000**, *58*, 1327.)
- 18 Zhou, X.-F.; Chu, D.-B.; Lin, C.-J. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2769.
- 19 Chu, D.-B.; Shen, G.-X.; Zhou, X.-F.; Lin, C.-J. *Electrochemistry* **2001**, *7*, 249 (in Chinese).
(褚道葆, 沈广霞, 周幸福, 林昌健, 电化学, **2001**, *7*, 249.)
- 20 Chu, D.-B.; Shen, G.-X.; Zhou, X.-F.; Lin, C.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*, 678 (in Chinese).
(褚道葆, 沈广霞, 周幸福, 林昌健, 高等学校化学学报, **2002**, *23*, 678.)
- 21 Regan, B. O.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- 22 Guang, C.; Brinda, B. L.; Ellen, R. F.; Charles, R. M. *Nature* **1998**, *393*, 346.
- 23 Dahu, J. R.; Zhenag, T.; Liu, Y.; Xue, J.-S. *Science* **1995**, *270*, 590.
- 24 Wei, X.-L.; Shen, P.-K. *Chin. J. Chem. Phys.* **2003**, *16*, 395 (in Chinese).
(魏小兰, 沈培康, 化学物理学报, **2003**, *16*, 395.)
- 25 Paulina, S.; Shun, S.-G.; Wu, H.-H. *Chin. J. Sci. Bull.* **1991**, *36*, 1707 (in Chinese).
(Paulina Suarez, 孙世刚, 吴辉煌, 科学通报, **1991**, *36*, 1707.)

(A0403128 SHEN, H.; LING, J.)

QSPR cmc Calculations for AE_3SO_3 and the Contribution of EO in Micellization

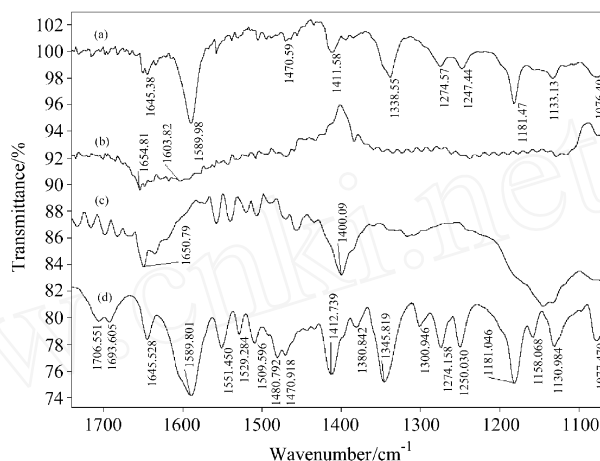
WANG, Zhong-Ni; WANG, Zheng-Wu; GAO, Yan-An; ZHENG, Li-Qiang; LIU, Jie; LI, Can-Zuo; ZHANG, Gao-Yong
Acta Chimica Sinica 2004, 62(24), 2391



Three homologous trioxyethylenated fatty alcohol sulfonates AE_3SO_3 [$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OE})_3\text{SO}_3\text{Na}$ ($n = 12, 14, 16$)] anionic surfactants were synthesized and purified. Firstly, their critical micelle concentration (cmc) predictions were done on an optimum Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) model, and the cmc values were experimentally measured by use of surface tension method at the same time. Secondly, both hydrophilicity and hydrophobicity of the EO segment within AE_3SO_3 moiety have been analyzed upon the QSPR calculation, Kleven equation, organic concept diagram, and the calculation of the thermodynamic parameters in micellization.

Degradation of RhB Catalyzed by TiO_2 Bulk Porous Nanosolids

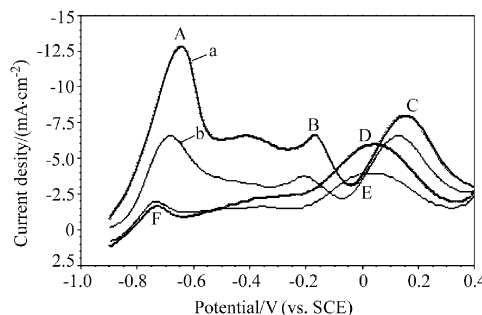
LIU, Xiu-Lin; YU, Li-Li; XU, Hong-Yan; LI, Mei; WANG, Cheng-Jian; JIANG, Min-Hua; CUI, De-Liang
Acta Chimica Sinica 2004, 62(24), 2398



TiO_2 /RhB composite was synthesized by assembling RhB into the channels of TiO_2 porous nanosolids. Its catalytic efficiency was affected by both temperature and time of exchange process.

Electrocatalytic Oxidation of Glucose on Carbon Nanotube/Nanocrystalline TiO_2 Film Loaded Pt Complex Electrode

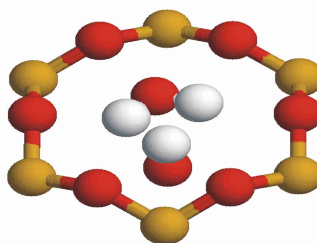
CHU, Dao-Bao; LI, Xiao-Hua; FENG, De-Xiang; GU, Jia-Shan; SHEN, Guang-Xia
Acta Chimica Sinica 2004, 62(24), 2403



CNT/nano- TiO_2 /Pt complex electrode has high catalytic activity to the electrochemical oxidation of glucose in alkaline media, and the peak current density of glucose oxidation is up to 13 mA/cm^2 (curve a), which is one time higher than that on a platinum electrode (curve b).

Molecular Dynamics Simulation of Magnesium Montmorillonite Hydrates

FANG, Qin-Hua; HUANG, Shi-Ping; LIU, Zhi-Ping; WANG, Wen-Chuan
Acta Chimica Sinica 2004, 62(24), 2407



A water molecule is adsorbed on the siloxane surface. The water molecule is located in the upper of the ring and the hydroxyl is below the ring. The structural and dynamical properties of Mg-montmorillonite have been investigated by molecular dynamics simulation. The simulation results indicate that a few water molecules are adsorbed on the siloxane surface and hydrogen bonds are formed.