

2009-08-28

## Electrocatalytic Oxidation of Glucose on CNT/Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Pt Complex Film Electrode in Ionic Liquids

Dao-bao CHU

Long-wu ZHA

Shu-xi WANG

Jian WANG

Ying XIAO

Yuan-yuan HOU

Jian-guo HE

*See next page for additional authors*

---

### Recommended Citation

Dao-bao CHU, Long-wu ZHA, Shu-xi WANG, Jian WANG, Ying XIAO, Yuan-yuan HOU, Jian-guo HE, Xue-jiao ZHANG. Electrocatalytic Oxidation of Glucose on CNT/Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Pt Complex Film Electrode in Ionic Liquids[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(3): 299-303.

DOI: 10.61558/2993-074X.1999

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss3/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

---

## Electrocatalytic Oxidation of Glucose on CNT/Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Pt Complex Film Electrode in Ionic Liquids

### Authors

Dao-bao CHU, Long-wu ZHA, Shu-xi WANG, Jian WANG, Ying XIAO, Yuan-yuan HOU, Jian-guo HE, and Xue-jiao ZHANG

### Corresponding Author(s)

文章编号: 1006-3471(2009)03-0299-05

# 离子液体中 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 膜电极 电催化氧化葡萄糖

褚道葆\*, 查龙武, 王树西, 王建, 肖英,  
侯源源, 何建国, 张雪娇

(安徽省功能性分子固体重点实验室, 安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽 芜湖 241000)

**摘要:** 循环伏安法研究葡萄糖在离子液体 [EMIM]BF<sub>4</sub> 中于碳纳米管/纳米 TiO<sub>2</sub> 膜载 Pt (CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt) 复合膜电极上的电催化氧化. 结果表明, CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 电极对葡萄糖氧化具有高催化活性, 氧化电位为 -0.46 V; 在组成为离子液体与水的体积比为 3:1 的电解液中, 葡萄糖的氧化效果最好. 电极反应过程受浓差极化控制.

**关键词:** 葡萄糖; 电催化氧化; 离子液体; 碳纳米管/纳米 TiO<sub>2</sub>; 载 Pt 复合电极

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

葡萄糖的电氧化反应是一个重要反应, 不仅涉及到葡萄糖生物传感器, 而且与心脏起搏器用的植入式生物燃料电池、葡萄糖酸 (Gluconic Acid) 及其系列衍生物 (如葡萄糖酸盐、葡萄糖酸 δ-内酯) 的绿色电合成有关, 研究十分活跃<sup>[1-3]</sup>, 已在酸性、碱性和中性水溶液介质中进行过广泛研究<sup>[4-6]</sup>. 目前报道的葡萄糖电氧化所用电极多为铂电极和金电极, 其催化活性和稳定性不高, 因而应用受到限制. 具有高催化活性和稳定性的新型催化电极意义重大. 离子液体具有热稳定性好, 不挥发, 不燃烧, 电导率高, 电化学窗口宽等优点, 作为电解液的同时可以起到溶剂的作用, 适合应用于研究电化学过程<sup>[7-9]</sup>. 作者此前报道过葡萄糖在水溶液中的电催化氧化反应<sup>[10-11]</sup>. 本文采用离子液体 [EMIM]BF<sub>4</sub> 作为电解质, 通过循环伏安法研究了葡萄糖在碳纳米管/纳米 TiO<sub>2</sub> 复合膜载 Pt (CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt) 电极上的电催化氧化, 同时探讨了水的比例对氧化电流的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

无水乙醇、乙酰丙酮、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·葡萄糖、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、溴乙烷、N-甲基咪唑、丙酮和乙醚均为分析纯; 多壁碳纳米管 (厦门大学化学系), TA1 型纯钛 (纯度为 99.5%), 溶液用二次蒸馏水配制. 电化学测试使用 CHI660A 电化学工作站 (上海辰华) 和 LK 2005 电化学分析系统 (天津兰力科); <sup>1</sup>H NMR 表征由 Bruker AV-300 核磁共振仪测定.

### 1.2 复合膜电极的制备

直接水解 Ti(OEt)<sub>4</sub> 乙醇溶液制成 TiO<sub>2</sub> 纳米溶胶<sup>[12]</sup>, 加入经超声分散过的碳纳米管乙醇溶液, 再超声分散 10 min 得到碳纳米管-TiO<sub>2</sub> 纳米溶胶; 钛条截成所需大小, 经金刚砂纸打磨后, 依次用丙酮、无水乙醇洗涤除油, 放入 HF 和乙二醇 (体积比为 1:4) 的混合溶液中腐蚀 3 min, 用二次蒸馏水、丙酮、无水乙醇各超声洗涤 10 min; 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 30 min, 马弗炉中 723 K 焙烧 30 min, 冷却后取出. 上述过程重复操作 4~5 次, 制成 CNT/nanoTiO<sub>2</sub> 膜电极.

将 CNT/nanoTiO<sub>2</sub> 膜电极, 置于 5 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>PCl<sub>4</sub> 的稀硫酸溶液中, 循环伏安法电沉积 Pt 在 -0.2 ~ 0.6 V 电位下扫描 60 圈, 再于 0.0 ~ 0.6 V 电位下扫描 30 圈, 使 Pt 微粒分散在 CNT/nanoTiO<sub>2</sub> 膜基体上, 制得 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 复合电极 (电极面积 0.04 cm<sup>2</sup>).

### 1.3 [EM I]BF<sub>4</sub> 的制备

在一个配有冷凝管, 恒压滴液漏斗的 50 mL 三颈瓶中, 抽真空, 通氩气保护下加入等物质量比的 N 甲基咪唑和溴乙烷, 搅拌, 体系逐渐浑浊且粘度逐渐变大, 反应瓶内开始有白色晶体 [EM I]Br 出现, 最后全部变为纯白色固体. 加热使 [EM I]Br 融化, 恒温搅拌, 氩气保护状态下向 [EM I]Br 中加入研细的 NaBF<sub>4</sub>, 反应 24 h 后抽滤除去生成的白色沉淀 NaBr 即可得到无色的离子液体.

### 1.4 循环伏安测试

CHI660A 电化学工作站, 三电极系统, 研究电极为 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 复合膜电极 (电极面积 0.04 cm<sup>2</sup>), Pt 黑电极作辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 电解液分别为葡萄糖、[EM I]BF<sub>4</sub> 和水以不同比例混合的溶液. 室温下测试, 由联机计算机作数据处理.

## 2 结果讨论

### 2.1 离子液体的表征

用 DRX300 超导核磁共振仪测定 [EM I]Br 和 [EM I]BF<sub>4</sub> 的结构, 结果如下: (1) [EM I]Br: <sup>1</sup>H (300 MHz CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 1.13 (3-CH<sub>3</sub>, t, J<sub>1</sub> = 6.88, J<sub>2</sub> = 6.86), 3.65 (1-CH<sub>3</sub>, s), 3.92~4.00 (3-CH<sub>2</sub>, m), 7.29 (4-H, s), 7.30 (5-H, s), 9.56 (2-H, s); (2) [EM I]BF<sub>4</sub>: <sup>1</sup>H (300 MHz CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 1.60 (3-CH<sub>3</sub>, t, J<sub>1</sub> = 6.98, J<sub>2</sub> = 6.98), 4.13 (1-CH<sub>3</sub>, s), 4.31~4.38 (3-CH<sub>2</sub>, m), 7.27 (4-H, s), 7.29 (5-H, s), 9.70 (2-H, s).

### 2.2 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 复合膜电极的

#### 电化学性质

图 1 为 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 复合膜电极在 1.0 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线. 可以看出, 复合膜电极也具有 Pt 电极的电化学行为, 0.0 V (vs SCE) 附近出现氢的吸、脱附电流峰, 回扫时峰电流密度达到 44.8 mA/cm<sup>2</sup>, 对应于 Pt 微粒表面吸附氧化物种的还原, 反映了修饰在碳纳米管/nanoTiO<sub>2</sub> 表面的 Pt 微粒具有很高的催化活性; 经

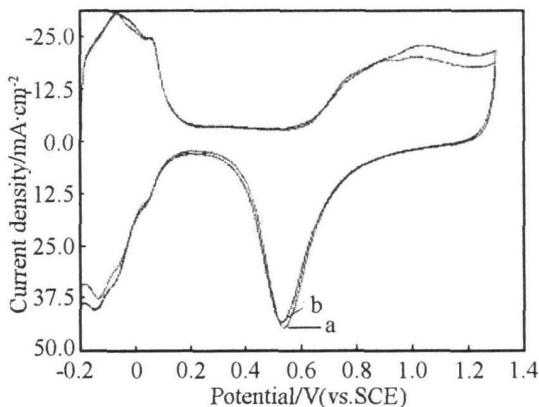


图 1 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 电极在 1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of the CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt electrode in 1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution scan rate: 100 mV·s<sup>-1</sup>, a first scan b twenty scan

反复扫描 20 次后循环伏安曲线变化很小, 说明该复合膜电极的稳定性很好.

### 2.3 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 复合膜电极对葡萄糖氧化的电催化活性

图 2 示出 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 复合膜电极在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 葡萄糖 + 离子液体中的循环伏安曲线. 可以看出, 未加入葡萄糖的空白溶液 (b), 伏安曲线未出现明显的氧化还原峰, 而在葡萄糖 + 离子液体 (a) 中, 则于在 -0.46 V 处显示一个明显的氧化峰, 回扫时约在 -0.75 V 出现一个明显的还原峰. 表明在离子液体中 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 复合膜电极对葡萄糖氧化具有高催化活性.

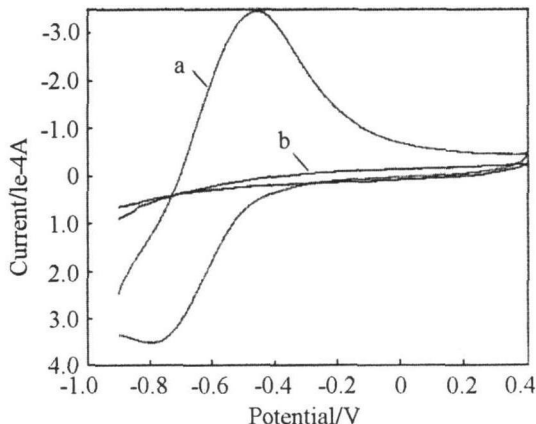


图 2 葡萄糖在离子液体 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 复合膜电极的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms of the glucose at CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt electrode a 0.5 mol·L<sup>-1</sup> glucose + ionic liquids b ionic liquids scan rate: 100 mV·s<sup>-1</sup>

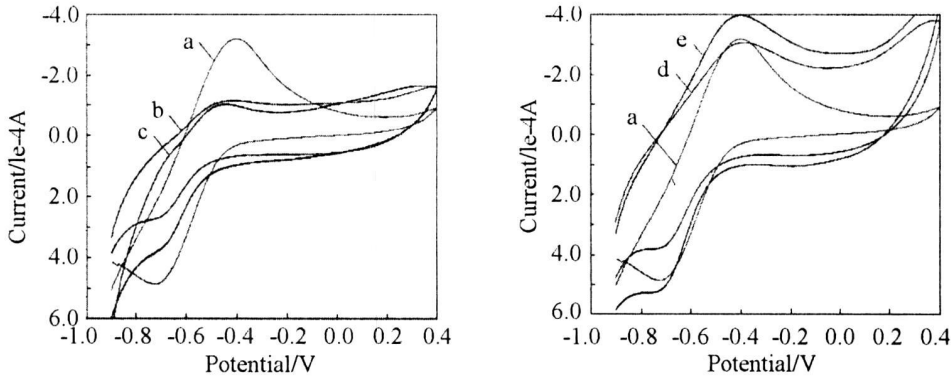


图 3 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 电极在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 葡萄糖离子液体溶液的循环伏安曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms of the CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt electrode in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> glucose solution

a ionic liquids b ionic liquids/H<sub>2</sub>O (1:1), c ionic liquids/H<sub>2</sub>O (1:2), d ionic liquids/H<sub>2</sub>O (2:1), e ionic liquids/H<sub>2</sub>O (3:1), scan rate, 100 mV·s<sup>-1</sup>

### 2.4 离子液体水含量对葡萄糖电氧化的影响

图 3 为 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 复合膜电极在含有 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 葡萄糖的离子液体溶液中的循环伏安曲线, 电解液分别为不同比例的 [EMI]BF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 二元混合体系. 由图可见, 当 [EMI]BF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 的比例为 1:1 和 1:2 时 (b, c), 葡萄糖氧化的峰电流均低于纯离子液体的 (a). 然而倘若 [EMI]BF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 的比例提高至 2:1 和 3:1 时 (d, e), 则其葡萄糖氧化的峰电流均高于纯离子液体的. 实验表明, 加入少量水分对葡萄糖的氧化更为有利, 并以离子液体与水的体积比为 3:1 时, 葡萄糖的氧化效果最佳 (见图 4). 这是由于对纯或高浓离子液体的粘度都较大时, 在一定程度上会影响反应电荷传递的速

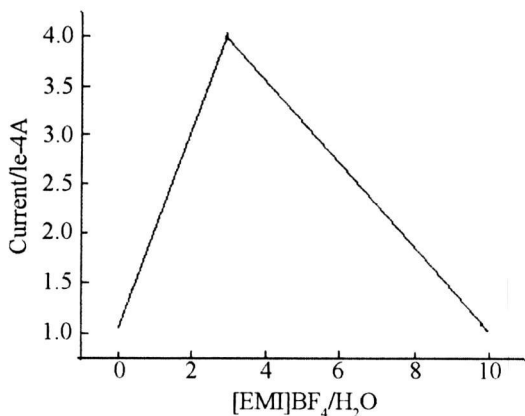


图 4 水含量对葡萄糖电氧化的影响

Fig 4 Effect of the water contents on electrooxidation of glucose

率. 但如含有适量的水分, 则因其电离程度增加, 电荷传递速率加快, 从而提高了反应的活性.

### 2.5 扫速对葡萄糖电氧化反应的影响

图 5 为葡萄糖在 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 复合膜电极在体积比为 3:1 的 [EMI]BF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 二元混合体系于不同扫速下的循环伏安曲线. 由图可见, 阳极氧化峰电流随扫速的增加而增加,  $i_p \sim v^{1/2}$  呈线性增长关系, 说明该反应是一个快速电子转移反应, 反应过程受浓差极化控制<sup>[11-12]</sup>.

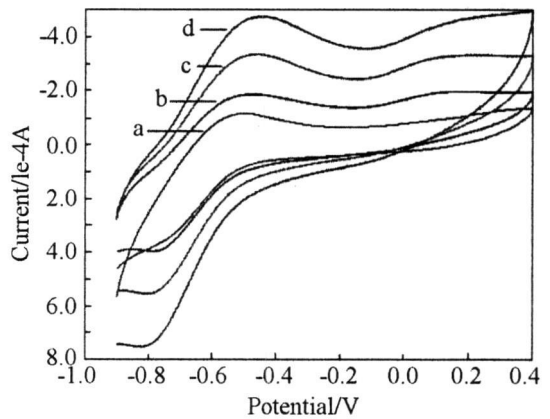


图 5 葡萄糖在 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 电极电氧化的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammograms of glucose electrooxidation at CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt electrode scan rate/mV·s<sup>-1</sup>: a 50; b 100; c 200; d 400

## 3 结论

CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt 复合膜电极呈现 Pt 电极的

典型电化学行为, Pt在 CNT/nanoTiO<sub>2</sub>膜表面上得到高度分散, 电极比表面积和表面活性有了明显提高, 具有良好的稳定性. 该复合膜电极在 [EM I] BF<sub>4</sub> 中对葡萄糖的电氧化具有高催化活性, 葡萄糖氧化的效率显著增强. 且当离子液体与水的体积比为 3:1时葡萄糖的氧化效果最好, 其氧化峰电流随扫速的增加而增加, 为快速电子转移反应, 过程受浓差极化规律的控制.

### 参考文献 (References):

- [1] De Mele M F L Videla H A Arvia A. The influence of glucose and electrolyte composition on the voltammetric response and open-circuit potential decay of bright polycrystalline gold electrodes [J]. *J Bioelectrochem Bioenerg* 1986, 13, 213-233.
- [2] Vassilyev Y B Khazova O A Nikolaeva N N. Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode-catalysts; Part I Adsorption and oxidation on platinum [J]. *J Electroanal Chem*, 1985, 196: 105-125.
- [3] Essis Yei L H Beden B Lamy C. Electrocatalytic oxidation of glucose at platinum in alkaline medium; on the role of temperature [J]. *J Electroanal Chem*, 1988, 246: 349-362.
- [4] Larew L A Johnson D C. Concentration dependence of the mechanism of glucose oxidation at gold electrodes in alkaline media [J]. *J Electroanal Chem*, 1989, 262: 167-182.
- [5] Zhang X Chan K Y, Tseung A C C. Electrochemical oxidation of glucose by Pt/WO<sub>3</sub> electrode [J]. *J Electroanal Chem*, 1995, 386: 241-243.
- [6] Shen P K, Chen K Y, Tseung A C C. In situ monitoring of electrode polarisation during the operation of an electrochromic device based on WO<sub>3</sub> [J]. *J Electroanal Chem*, 1995, 389: 219-222.
- [7] Wei Fengyun, Xue Hong, Wu Qinghai. Applications of ionic liquids in electrochemical synthesis [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2007, 36 (1): 32-35.
- [8] Jan Langmaier, Zdeněk Samec. Cyclic voltammetry of ion transfer across a room temperature ionic liquid membrane supported by a microporous filter [J]. *Electrochemistry Communications* 2007, 9: 2633-2638.
- [9] Huang Bing-Qiang, Wang Li, Shi Kang, et al. A new strategy for the fabrication of the phosphor polyoxomolybdate modified electrode from ionic liquid solutions and its electrocatalytic activities [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 615: 19-24.
- [10] Chu Daobao(褚道葆), Wu Hezhen(吴何珍), Chen Zhongping(陈忠平), et al. Electrocatalytic oxidation of glucose on carbon nanotube/nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-polyaniline film loaded Pt complex electrode [J]. *Chinese J Anal Chem*, 2006, 34(9): 1269-1272.
- [11] Chu Daobao, Li Xiaohua, Feng Dexiang, et al. Electrocatalytic oxidation of glucose on carbon nanotube/nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-polyaniline film loaded Pt complex electrode [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62 (24): 2403-2406.
- [12] Chu Daobao, Xu Mai, Lu Jia, et al. Electrocatalytic reduction of diethyl oximonomalonate at a Ti/nanoporous TiO<sub>2</sub> electrode [J]. *Electrochemistry Communications* 2008, 10: 350-353.

# Electrocatalytic Oxidation of Glucose on CNT/Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Pt Complex Film Electrode in Ionic Liquids

CHU Dao-bao<sup>\*</sup>, ZHA Long-wu, WANG Shu-xi, WANG Jian, XIAO Ying

HOU Yuan-yuan, HE Jian-guo, ZHANG Xue-jiao

(Anhui Key Laboratory of Functional Molecular Solids, College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, Anhui, China)

**Abstract:** Using ionic liquid [EMI]BF<sub>4</sub> as the electrolyte, the electrocatalytic oxidation of glucose on carbon nanotubes/nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film loaded on Pt (CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt) complex film electrode was investigated by cyclic voltammetry. The results found that the CNT/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt complex electrode had high catalytic activity to the electrochemical oxidation of glucose in ionic liquids and the oxidation potential was -0.46 V. The best effect of glucose oxidation was obtained with the volume ratio of ionic liquid to water being 3:1. The process of electrochemical reaction process was concentration polarization controlled.

**Key words:** glucose; electrocatalytic oxidation; ionic liquids; carbon nanotubes/nanoporous TiO<sub>2</sub>; complex electrode loaded Pt