

2016-02-29

## Electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Sensor Based on the Co-immobilization of Phosphmolybdc Acid and Graphene on PEDOT Film Electrode with Nafion

Hao-xian ZHOU

Jun-ming ZHANG

Zhi-yu QU

Pan-yu ZHANG

You-jun FAN

*Guangxi Key Laboratory of Low Carbon Energy Materials, College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China; youjunfan@mailbox.gxnu.edu.cn*

---

### Recommended Citation

Hao-xian ZHOU, Jun-ming ZHANG, Zhi-yu QU, Pan-yu ZHANG, You-jun FAN. Electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Sensor Based on the Co-immobilization of Phosphmolybdc Acid and Graphene on PEDOT Film Electrode with Nafion[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(1): 57-63.

DOI: 10.13208/j.electrochem.151008

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss1/6>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.151008

Artical ID:1006-3471(2016)01-0057-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(1): 57-63

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 基于 Nafion 固定磷钼酸和石墨烯共修饰 PEDOT 膜电极的电化学过氧化氢传感器

周浩贤, 张俊明, 屈志宇, 张潘宇, 樊友军\*

(广西师范大学化学与药学院 广西低碳能源材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 以玻碳电极(GCE)为基底电化学聚合制得聚 3,4- 乙烯二氧噻吩(PEDOT)膜修饰电极,再通过 Nafion 共固定磷钼酸和石墨烯构建了一种新型的无酶电化学  $H_2O_2$  传感器. 利用扫描电子显微镜 (SEM) 表征制得的修饰电极, 并通过循环伏安法和计时电流法研究了传感器对  $H_2O_2$  的响应性能. 结果表明, 在优化条件下, 该传感器对  $H_2O_2$  还原具有良好的电催化性能, 检测  $H_2O_2$  的线性范围为  $2.91 \times 10^{-6} \sim 1.83 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 检出限和灵敏度分别为  $9.90 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $S/N = 3$ ) 和  $112.5 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$ . 此外, 该传感器还具有良好的重现性和选择性.

**关键词:** 电化学  $H_2O_2$  传感器; 聚 3,4- 乙烯二氧噻吩; 磷钼酸; 石墨烯

中图分类号: O646; TM212.3

文献标识码: A

检测过氧化氢是生产生活中一项十分重要的工作. 目前, 对低浓度过氧化氢的检测方法主要包括化学发光法、荧光法、分光光度法、色谱法和电化学方法等<sup>[1-2]</sup>. 其中, 电化学方法因仪器简单, 具有快速、易微型化、灵敏度高、独特优势而受到广泛关注. 基于辣根过氧化物酶和血红蛋白的电化学过氧化氢传感器已有较多的文献报道, 然而酶电极的制备过程复杂, 缺乏稳定的固定酶方法且酶易受外界环境影响而失活, 因此研制性能优良的无酶过氧化氢传感器具有重要的现实意义.

导电聚合物具有优良的电子和质子传导率、较高的比表面积和良好的稳定性等特点, 在传感器构建领域吸引了人们的极大兴趣<sup>[3-6]</sup>. 在众多的导电聚合物中, 聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)以其良好的电子传递性能、热稳定性以及化学和电化学稳定性而备受关注<sup>[7]</sup>. 石墨烯是一种新型的二维碳纳米材料, 具有完美的结构和独特的理化性质, 自发现以来逐渐在电化学生物传感领域成为研究热点<sup>[8-9]</sup>. 同时, 杂多酸是一类具有明确结构的含氧桥的多核混合价态配合物, 易于在碳等固体材料表面不可逆吸附<sup>[10-12]</sup>, 同时具有较高的离子导电

性、较好的亲氧性及良好的氧化还原电催化活性和热力学稳定性<sup>[13-14]</sup>. 本文首先电聚合制得 PEDOT 膜电极(PEDOT/GCE), 然后通过 Nafion 共固定磷钼酸和石墨烯构建了一种新型的无酶电化学  $H_2O_2$  传感器, 优化了传感器的制备条件, 并通过循环伏安法、计时电流法系统研究了传感器对  $H_2O_2$  的响应性能. 研究表明, 在优化条件下该传感器对  $H_2O_2$  还原具有良好的电催化性能, 表现出较宽的线性范围、较低的检出限以及良好的重现性和选择性.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

石墨烯(GR, > 99.9%)由北京大学化学与分子工程学院施祖进教授提供; 3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)、Nafion (5%, by mass)、尿酸(UA)和多巴胺盐酸盐(DA)购自 Sigma-Aldrich 公司; 磷钼酸( $\text{PMo}_{12}$ )、高氯酸锂( $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、30%过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、葡萄糖和抗坏血酸(AA)购于国药集团化学试剂有限公司. *L*-半胱氨酸(*L*-Cys)购于上海生物化学试剂公司; *L*-酪氨酸(*L*-Tyr)购于中国医药上海化学试剂公司. 实验用水均为三

次蒸馏水,所用试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化.

PAR 273A 型恒电位仪/恒电流仪(美国 EG&G 公司),KQ5200B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),Quanta 200 型场发射环境扫描电子显微镜(SEM, 荷兰 Philips-FEI 公司).

## 1.2 Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 修饰电极的制备

修饰电极基底是玻碳电极(GCE,  $\phi = 5.0$  mm),使用前分别用 5.0、1.0、0.3  $\mu\text{m}$  的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉研磨抛光,并以三次蒸馏水和无水乙醇超声清洗后,自然环境下晾干备用.将预处理好的 GCE 置于 0.01 mol·L<sup>-1</sup> EDOT + 0.01 mol·L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> 的乙腈溶液中,1.5 V 下电聚合一定时间得到 PEDOT 膜修饰电极(PEDOT/GCE).

分别称取一定量 PMo<sub>12</sub> 和 1 mg GR 置于 500  $\mu\text{L}$  Nafion 溶液(5%)中超声分散,得均匀悬液,移取 10  $\mu\text{L}$  该悬液滴涂到 PEDOT/GCE 电极表面,室温下干燥即制得 Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 电极.为进行比较,还采用上述方法分别制备了 Nafion/GR/PEDOT/GCE 和 Nafion/PMo<sub>12</sub>/PEDOT/GCE 电极.

## 1.3 电化学实验

电化学实验采用三电极体系,工作电极为所制备的修饰电极,对电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),以 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液为支持电解质.进行循环伏安测量时,电位扫描速率为 50 mV·s<sup>-1</sup>.计时电流法测量在 -0.07 V 下进行.所有测试于室温 20 °C 进行,文中所述电位均相对于 SCE.

## 2 结果与讨论

### 2.1 修饰电极的 SEM 表征

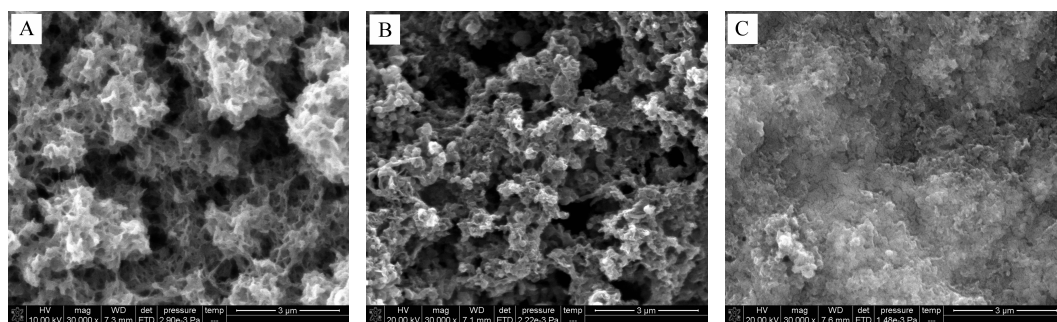


图 1 PEDOT/GCE(A)、Nafion/GR/PEDOT/GCE(B)和 Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE(C)电极的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of PEDOT/GCE (A), Nafion/GR/PEDOT/GCE (B) and Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE (C) electrodes

图 1 分别为 PEDOT/GCE、Nafion/GR/PEDOT/GCE 和 Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 电极的 SEM 照片.从图 1 可以看出,多孔网状结构的 PEDOT 膜均匀地分布于 GCE 基底表面(图 1A).当 PEDOT 膜电极上修饰 GR 后(图 1B),表面仍呈现粗糙的多孔网状结构,但形态变化较大.共修饰 PMo<sub>12</sub> 和 GR 后(图 1C),电极表面显得较为平整光滑,这可能是由于 PMo<sub>12</sub> 在 GR 表面的不可逆吸附增强了其分散性的缘故.显然,多孔网状结构的 PEDOT 膜增大了电极的比表面,有利于 PMo<sub>12</sub> 和 GR 的共固定.此外,其优良的电子传递性能也有利于增强修饰电极的电化学响应.

### 2.2 修饰电极的电化学行为

图 2 分别给出 Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液以及 PEDOT/GCE、Nafion/PMo<sub>12</sub>/PEDOT/GCE 和 Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 在含 20 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线.从图 2 可以看出,曲线 a 分别在 -0.04 V、0.19 V 和 0.36 V 附近出现 3 对明显的氧化还原电流峰,归属于电极上固定的 PMo<sub>12</sub> 不同价态 Mo 之间的氧化还原<sup>[15-16]</sup>.当向 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后,曲线 b 不产生任何氧化还原电流响应,指示 PEDOT/GCE 电极对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还原没有电催化活性.而 Nafion/PMo<sub>12</sub>/PEDOT/GCE 和 Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 电极催化还原 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的电流显著增大,且 GR 修饰电极(曲线 d)于 -0.07 V 附近的响应峰电流是无 GR 时(曲线 c)的 1.2 倍,这是由于 GR 所具有的独特物理化学性质能有效促进电活性物质与电极之间的电子传递,从而提高了传感电极的响应性能.

图 3A 是 Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 电极在不同扫描速率下于 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的

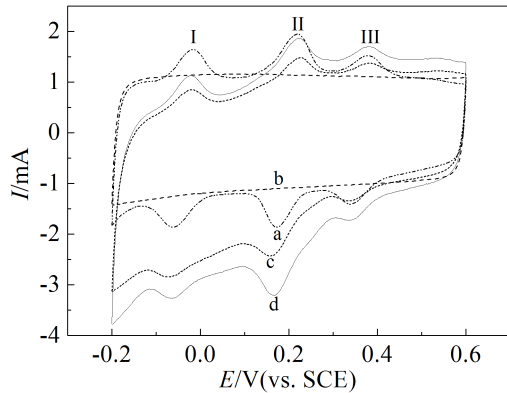


图 2 a. Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 电极在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线; b-d. PEDOT/GCE, Nafion/PMo<sub>12</sub>/PEDOT/GCE 和 Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 电极在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 20 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 a. Cyclic voltammogram of Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE electrode in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution; b-d. Cyclic voltammograms of PEDOT/GCE, Nafion/PMo<sub>12</sub>/PEDOT/GCE and Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE electrodes in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 20 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions at a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>

循环伏安曲线. 从图中可以看出, 修饰电极上的氧化还原峰电流均随扫描速率的增加明显增大, 且还原峰电位向负方向移动, 氧化峰电位向正方向移动. 以第 I 对氧化还原峰为例, 其氧化还原峰电流均随扫描速率增加而线性增大(图 3B), 线性方程分别为:  $I_a = -4.85 \times 10^{-4} + 0.0265v$ , 相关系数  $r =$

$0.9881$ ;  $I_c = -4.8 \times 10^{-4} - 0.0308v$ , 相关系数  $r = 0.9962$ . 上述结果表明, 在  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} \sim 300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  范围内电极反应为准吸附控制过程<sup>[17]</sup>.

## 2.3 传感器制备条件的优化

### 1) PMo<sub>12</sub> 用量的影响

制备 Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 传感器时, 在其它条件不变的情况下, 控制 PMo<sub>12</sub> 的用量分别为 2、4、6、8、10 mg, 测定传感器对 5 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还原的催化电流, 如图 4A 所示. 从图中可以看出, 当 PMo<sub>12</sub> 的用量为 4 mg 时, 传感器对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还原的催化电流最大. 这是由于增加电活性物质 PMo<sub>12</sub> 的用量有利于提高传感器的催化性能, 但 PMo<sub>12</sub> 用量过大会降低修饰电极的电子传递性能, 因此制备传感器时选择 PMo<sub>12</sub> 用量为 4 mg.

### 2) PEDOT 聚合时间的影响

图 4B 绘出 PEDOT 的聚合时间分别为 10、20、30、35、40 min 时所制得传感器对 5 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还原的催化电流. 由图可知, 随着 PEDOT 聚合时间的增加, 催化电流逐渐增大, 当 PEDOT 聚合时间为 35 min 时催化电流最大. 若 PEDOT 聚合时间继续延长, 其催化电流反而下降. 催化电流的上述变化趋势显然与电极上 PEDOT 膜的厚度相关, 当聚合时间较短时, PEDOT 膜的生长不完整, 不利于 PMo<sub>12</sub> 和 GR 在电极上的固定<sup>[18]</sup>. 但过长的聚合时间将导致 PEDOT 膜的厚度过大, 从而使修饰电极的电子传递性能降低. 因此, 本实验制备传感器时选择 PEDOT 的聚合时间为 35 min.

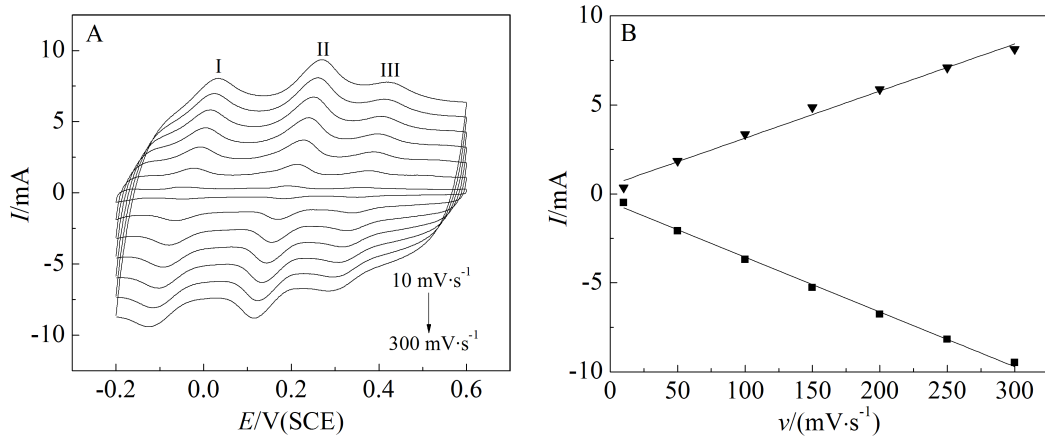


图 3 A. Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 电极在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中于不同扫描速率下的循环伏安曲线; B. 峰 I 的氧化还原电流对扫描速率的校正曲线

Fig. 3 A. Cyclic voltammograms of Nafion/PMo<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE electrode in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at different scan rates; B. The calibration plots of redox currents for peak I vs. scan rates

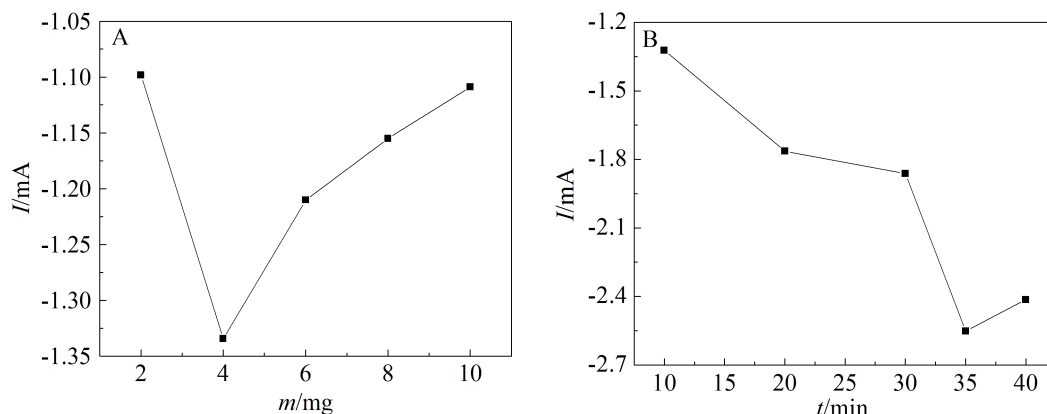


图 4 A. PMO<sub>12</sub> 用量对传感器 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还原峰电流的影响; B. PEDOT 聚合时间对传感器 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还原峰电流的影响

Fig. 4 A. Effect of the PMO<sub>12</sub> amount on peak current of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction at the sensor; B. Effect of the polymerization time of PEDOT on peak current of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction at the sensor with a scan rate of 50 mV · s<sup>-1</sup>

### 2.4 传感器的线性范围和检出限

图 5A 为在优化条件下于 -0.07 V 连续加入不同浓度 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液后 Nafion/PMO<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 电极安培响应的计时电流曲线, 相应的校正曲线如图 5B 所示. 从图中可以看出, 传感器对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的安培响应与其浓度在 2.91 × 10<sup>-6</sup> ~ 1.83 × 10<sup>-2</sup> mol · L<sup>-1</sup> 范围内呈现良好的线性关系, 线性方程为:  $I = 0.1125c + 0.04575$ , 相关系数为 0.9990. 此外, 还测得该传感器的检出限和灵敏度分别为 9.90 × 10<sup>-7</sup> mol · L<sup>-1</sup> (S/N = 3) 和 112.5 μA · (mmol · L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>. 与文献报道的电化学 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 传感器性能进行比较, 作者构建的 Nafion/PMO<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 传感器对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的检测具有线性范围宽、检出限低和灵敏度高特点 (如表 1 所示).

### 2.5 传感器的重现性和抗干扰性能

平行做 5 支 Nafion/PMO<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 电极, 在含 20 mmol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的 0.5 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中测试循环伏安曲线, 其还原峰电流的相对标准偏差 (RSD) 为 6.6%, 表明该传感器具有良好的重现性. 图 6 为在 -0.07 V 下, 于 0.5 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中在连续加入 5 mmol · L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、葡萄糖、L-半胱氨酸、L-酪氨酸、多巴胺、抗坏血酸和尿酸时 Nafion/PMO<sub>12</sub>/GR/PEDOT/GCE 传感器安培响应的计时电流曲线. 由图 6 可知, 只有在加入 5 mmol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时才出现明显的响应电流, 而连续加入相同浓度的葡萄糖、L-半胱氨酸、L-酪氨酸、多巴胺、抗坏血酸和尿酸时不产生安培响应, 表明该传感器具有良好的抗干扰性能.

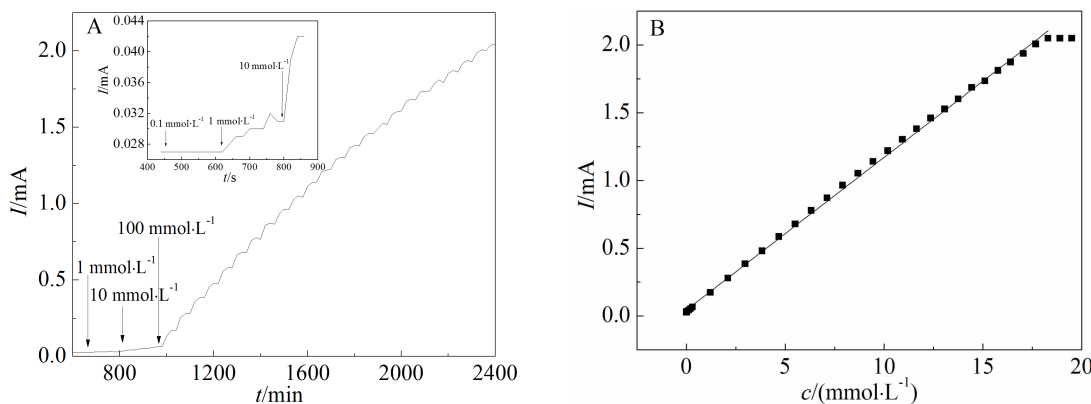


图 5 A. -0.07 V 下连续加入不同浓度 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液传感器的安培响应曲线; B. 相应的校正曲线

Fig. 5 A. Amperometric response of the sensor after successive additions of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions with different concentrations at -0.07 V; B. The corresponding calibration curve

表 1 各种过氧化氢传感器的性能比较

Tab. 1 Performance comparison of various  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

Electrode	Linear range/ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Detection limit/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Sensitivity/ ( $\mu\text{A}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$ )	Reference
HRP-AuNPs-SF/GCE	0.01 ~ 1.8	5	/	[19]
{IOMN/Th} <sub>3</sub> /MWCNT/PTTh/GCE	0.099 ~ 6.54	53.6	2.74	[20]
GA/SBA-15(HRP)/PANI/Pt	0.02 ~ 18.5	10	25.05	[21]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS-Hb-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS-GCE}$	0.05 ~ 1.8 and 1.8 ~ 6.8	4	0.3150 and 0.1340	[22]
Graphene-CdS/GCE	$5\times 10^{-3}$ ~ 1	1.7	/	[23]
Pt/TiO <sub>2</sub> nanocomposite	$4\times 10^{-3}$ ~ 1.25	4	0.85	[24]
MWCNTs-nanoNiO/GCE	0.2 ~ 2.53	19	23.85	[25]
HRP/AgNPs/PANI/G/GCE	0.25 ~ 2.25	30	7.46	[26]
Nafion/PMO <sub>12</sub> /GR/PEDOT/GCE	$2.91\times 10^{-3}$ ~ 18.3	0.99	112.5	This work

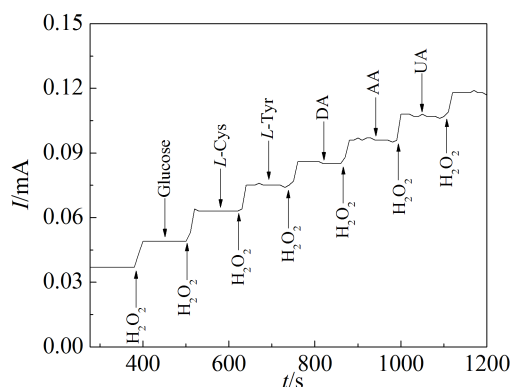


图 6 -0.07 V 下于  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中连续加入  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、葡萄糖、L-半胱氨酸、L-酪氨酸、多巴胺、抗坏血酸和尿酸时传感器的安培响应

Fig. 6 Amperometric response of the sensor for successive additions of  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ , glucose, L-cysteine, L-tyrosine, DA, AA and UA in  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution at -0.07 V

### 3 结论

本文首先以 GCE 电极为基底经电化学聚合制得 PEDOT 膜修饰电极 (PEDOT/GCE), 再通过 Nafion 共固定磷钼酸和石墨烯构建了一种新型的无酶电化学  $\text{H}_2\text{O}_2$  传感器. 研究表明, 该新型传感器对  $\text{H}_2\text{O}_2$  还原有良好的电催化性能, 且具有较宽的线性范围、较低的检出限、较高的灵敏度以及良好的重现性和抗干扰性能. 本研究对构建高性能的石墨烯基无酶电化学  $\text{H}_2\text{O}_2$  传感器具有一定的指导意义.

### 参考文献(References):

- [1] Wang L, Zhang Y Y, Cheng C S, et al. Highly sensitive electrochemical biosensor for evaluation of oxidative stress based on the nanointerface of graphene nanocomposites blended with gold,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and platinum nanoparticles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(33): 18441-18449.
- [2] Fan L L(范丽丽), Wu L N(武丽娜), Qu Z Y(屈志宇), et al. Preparation of Pt/DNA-MWCNTs/GC electrode and its electrocatalytic activity for  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduction[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2014, 20(5): 459-464.
- [3] Emre F B, Ekiz F, Balan A, et al. Conducting polymers with benzothiadiazole and benzoselenadiazole- units for biosensor applications[J]. Sensors and Actuators B, 2011, 158(1): 117-123.
- [4] Ates M, Sarac S A. Conducting polymer coated carbon surfaces and biosensor applications[J]. Progress in Organic Coating, 2009, 66(4): 337-358.
- [5] Lin K C, Tsai T H, Chen S M. Performing enzyme-free  $\text{H}_2\text{O}_2$  biosensor and simultaneous determination for AA, DA, and UA by MWCNT-PEDOT film[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 26(2): 608-614.
- [6] Xu J J, Peng R, Ran Q, et al. A highly soluble poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic-acid)/Au nanocomposite for horseradish peroxidase immobilization and biosensing[J]. Talanta, 2010, 82(4): 1511-1515.
- [7] Rozlosnik N. New directions in medical biosensors employing poly(3,4-ethylenedioxythiophene) derivative-based electrodes[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(3): 637-645.
- [8] Liu M M, Liu R, Chen W. Graphene wrapped  $\text{Cu}_2\text{O}$

- nanocubes: Non-enzymatic electrochemical sensors for the detection of glucose and hydrogen peroxide with enhanced stability[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 45: 206-212.
- [9] Pumera M, Ambrosi A, Bonanni A, et al. Graphene for electrochemical sensing and biosensing [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29(9): 954-965.
- [10] Ma J H(马静华), Wang R X(王睿翔), Tan Y L(谭一良), et al. Preparation and methanol electrooxidation of Pt/PMo<sub>12</sub>/PEDOT/GC electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2013, 19(2): 164-168.
- [11] He X, Chen L, Zhang X, et al. Enhanced electrocatalysis for methanol oxidation on ordered {[PdPW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup>/Pt/PAMAM}<sub>n</sub> multilayer composites[J]. *Fuel Cells*, 2015, 15(1): 221-229.
- [12] Genovese M, Foong Y W, Lian K. Designing polyoxometalate based layer-by-layer thin films on carbon nanomaterials for pseudocapacitive electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(5): 5041-5046.
- [13] Guo Z P, Han D M, Wexler D, et al. Polyoxometalate-stabilized platinum catalysts on multi-walled carbon nanotubes for fuel cell applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(22): 6410-6416.
- [14] Zhu L L(朱莉莉), Qu J Y(屈建莹), Wang J(王珏), et al. Electrochemical properties of tungstogermanate and electrocatalysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on GeW<sub>11</sub>Co/P-OPD/GC electrode [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2011, 17(4): 410-415.
- [15] Skunik M, Kulesza P J. Phosphomolybdate-modified multi-walled carbon nanotubes as effective mediating systems for electrocatalytic reduction of bromate[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 631(2): 153-160.
- [16] Wlodarczyk R, Chojak M, Miecznikowski K, et al. Electroreduction of oxygen at polyoxometalate-modified glassy carbon-supported Pt nanoparticles[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(2): 802-809.
- [17] Fan L L(范丽丽), Fan Y J(樊友军), Wang S S(王珊珊), et al. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> biosensor based on Pt/PEDOT/PSS-graphene composite[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators (传感技术学报)*, 2013, 26(4): 446-451.
- [18] Nagashree K L, Raviraj N H, Ahmed M F. Carbon paste electrodes modified by Pt and Pt-Ni microparticles dispersed in polyindole film for electrocatalytic oxidation of methanol[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 2629-2635.
- [19] Yin H S, Ai S Y, Shi W J, et al. A novel hydrogen peroxide biosensor based on horseradish peroxidase immobilized on gold nanoparticles-silk fibroin modified glassy carbon electrode and direct electrochemistry of horseradish peroxidase[J]. *Sensors and Actuators B*, 2009, 137(2): 747-753.
- [20] Miao Y Q, Wang H, Shao Y Y, et al. Layer-by-layer assembled hybrid film of carbon nanotubes/iron oxide nanocrystals for reagentless electrochemical detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Sensors and Actuators B*, 2009, 138(1): 182-188.
- [21] Chen C C, Do J S, Gu Y S. Immobilization of HRP in mesoporous silica and its application for the construction of polyaniline modified hydrogen peroxide[J]. *Sensors*, 2009, 9(6): 4635-4648.
- [22] Tan X C, Zhang J L, Tan S W, et al. Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on immobilization of hemoglobin on a glassy carbon electrode modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan core-shell microspheres[J]. *Sensors*, 2009, 9(8): 6185-6199.
- [23] Wang K, Liu Q, Wu X Y, et al. Graphene enhanced electrochemiluminescence of CdS nanocrystal for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensing[J]. *Talanta*, 2010, 82(1): 372-376.
- [24] Cui X L, Li Z Z, Yang Y C, et al. Low-potential sensitive hydrogen peroxide detection based on nanotubular TiO<sub>2</sub> and platinum composite electrode[J]. *Electroanalysis*, 2008, 20(9): 970-975.
- [25] Shamsipur M, Asgari M, Mousavi M F, et al. A novel hydrogen peroxide sensor based on the direct electron transfer of catalase immobilized on nano-sized NiO/MWCNTs composite film[J]. *Electroanalysis*, 2012, 24(2): 357-367.
- [26] Li S, Xiong J X, Shen J S, et al. A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles decorated polyaniline/graphene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(37): 42409/1-6.

## Electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Sensor Based on the Co-immobilization of Phosphomolybdic Acid and Graphene on PEDOT Film Electrode with Nafion

ZHOU Hao-xian, ZHANG Jun-ming, QU Zhi-yu, ZHANG Pan-yu, FAN You-jun\*

(*Guangxi Key Laboratory of Low Carbon Energy Materials, College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi, China*)

**Abstract:** With a glassy carbon electrode (GCE) as the substrate, the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) film electrode was prepared through the electrochemical polymerization method, then a novel non-enzymatic electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor was fabricated by co-immobilizing phosphomolybdic acid and graphene with Nafion on the PEDOT/GCE electrode. The modified electrodes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), while the responsive properties of the sensor to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results demonstrated that, under the optimized conditions, the sensor exhibited good electrocatalytic performance for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction. The current response of the sensor was linear to the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in the range of  $2.91 \times 10^{-6} \sim 1.83 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  with the detection limit and sensitivity being  $9.90 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $S/N = 3$ ) and  $112.5 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$ , respectively. Moreover, the sensor also exhibited excellent reproducibility and selectivity.

**Key words:** electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor; poly(3,4-ethylenedioxythiophene); phosphomolybdic acid; graphene