

六氰合铁酸铜钴-多壁碳纳米管修饰电极研究

姜 珊, 张 云*, 王晓燕, 姚晓菲

(四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064)

摘要: 采用电沉积方法制备六氰合铁酸铜钴-多壁碳纳米管复合修饰电极(CuCoHCF-MWCNTs/GCE). 研究碳纳米管用量、电解液组成对该修饰电极性能的影响. 结果表明, 与单一的六氰合铁酸铜钴薄膜修饰电极相比, 六氰合铁酸铜钴-多壁碳纳米管复合修饰电极具有更优良的电化学特性, 以其催化氧化过氧化氢, 峰电流与过氧化氢浓度在 $3.16 \times 10^{-5} \sim 2.92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 线性回归方程为 $i_p (\mu\text{A}) = 0.5529 + 1.1299C (\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 相关系数 $r = 0.9966$, 检出限为 $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

关键词: 六氰合铁酸铜钴; 多壁碳纳米管; 电沉积; 过氧化氢

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

普鲁士蓝(Prussian Blue, PB)及其类似物是一类具有沸石结构的混合价态化合物^[1], 因其具有良好的电化学可逆性和高度的稳定性而引起人们的关注, 并在生物传感器、电致变色、离子选择性电极、固体电解质电池等^[2-6]众多领域得到广泛应用. 碳纳米管优异的电性能, 诸如能够降低过电位、促进电子传递, 以及大的比表面积有利于酶固定等优点使其在电催化和电分析领域具有广阔的应用前景^[7-9].

目前有关 CuCoHCF-MWCNTs 修饰电极的研究尚处于初级阶段. 崔兴品^[10]等研究了 CuCoHCF 薄膜的结构、性能, 结果表明该薄膜属于取代型的混合六氰合铁酸盐, 与单组分的六氰合铁酸盐相比, 表现出较为特殊的性质, 在氧化态的 CuCoHCF 薄膜中铁以 Fe(III) 存在, 并在 XPS 实验过程中逐渐被还原为 Fe(II). A. Abbaspour 等^[11]研究了 CuCoHCF 修饰碳糊电极对 L-半胱氨酸的电催化氧化, 表明该修饰电极在 pH 为 1~7 范围内能够很好地电催化氧化 L-半胱氨酸, 检测限达 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 此外, 在较低的过电位下, 对联氨具有良好的电催化氧化性能^[12], 检测浓度范围为 $0.1 \sim 12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 康龙华^[13]等使用 CuCoHCF-MWCNTs 复合修饰电极检测抗坏血酸, 与 CuCoHCF/GCE 和 MWCNTs/GCE 相比, 前者具有更高的灵敏

度.

本文应用循环伏安法在玻碳电极上合成六氰合铁酸铜钴-多壁碳纳米管薄膜. 实验表明, 与单一的六氰合铁酸铜钴薄膜修饰电极相比, 该复合材料修饰电极有着更优良的电化学特性. CuCoHCF-MWCNTs 修饰电极可催化过氧化氢的氧化, 经计时安培法检测, 证实该修饰电极对过氧化氢的响应更为灵敏.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管, 直径为 30~50 nm, 纯度 $\geq 95\%$ (MWCNTs, 成都 Aifa CNTs 公司); 铁氰化钾 ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)、硝酸钾 (KNO_3)、硫酸铜 (CuSO_4)、硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 和过氧化氢 (H_2O_2) 均分析纯. 实验用水为二次蒸馏水. LK9805 电化学分析仪 (天津兰立科公司).

1.2 实验方法

1) CuCoHCF 薄膜的电沉积制备: 将玻碳电极 (GCE, $\Phi = 2.5 \text{ mm}$) 用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d50: 0.5~0.7 μm) 粉末抛光至镜面后, 用二次蒸馏水超声清洗 5 min. 系统放入含有 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$, $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 混合溶

液中,以铂片作对电极,Ag/AgCl 为参比电极,在 50 mV/s 扫速下循环扫描 15 圈,将电极取出,冲洗干净,电极表面即生成红棕色的六氰合铁酸铜钴薄膜。

2) CuCoHCF-MWCNTs/GCE 修饰电极制备:将纯化后的多壁碳纳米管倒入 DMF(二甲基甲酰胺)中,超声分散 30 min,得到均一分散液(浓度为 2 g/L)。用微量进样器取 2.5 μL 分散液滴涂到抛光处理后的玻碳电极表面,自然晾干即得 MWCNTs/GCE 修饰电极。然后再按上述 1) 方法在 MWCNTs/GCE 表面电沉积 CuCoHCF 薄膜,即可得到 CuCo-HCF-MWCNTs/GCE 修饰电极。

2 结果与讨论

2.1 CuCoHCF-MWCNTs 膜修饰电极的循环伏安曲线

图 1 为六氰合铁酸铜钴在多壁碳纳米管修饰的玻碳电极及裸玻碳电极上发生聚合的循环伏安曲线。由图可见,在多壁碳纳米管修饰的玻碳电极上六氰合铁酸铜钴的氧化还原峰电流是裸玻碳电极的两倍(如在 $E'_1 = 640$ mV 处,前者峰电流为 49.1197 μA,后者为 23.1820 μA)。此外,六氰合铁酸铜钴在裸玻碳电极的氧化还原峰电位差(ΔE_p)为 212 mV,而在多壁碳纳米管修饰电极上 ΔE_p 降为 210 mV,峰的对称性增加,可逆性变好。可见,碳纳米管可以加快电子传递速率,从而增加电极活性,促进六氰合铁酸铜钴在电极表面的合成。

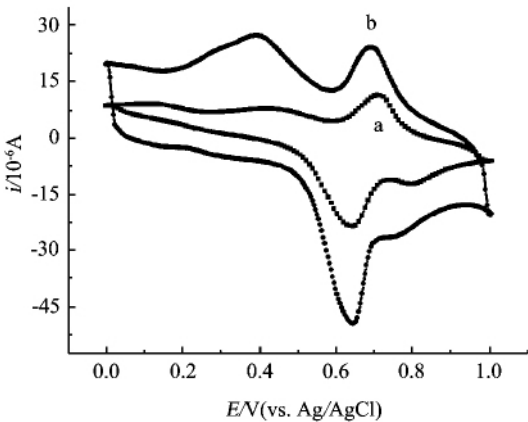
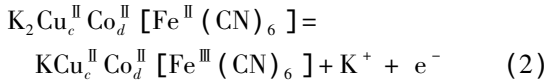
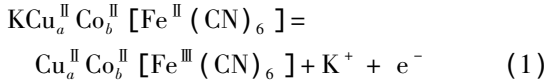


图 1 六氰合铁酸铜钴在裸玻碳电极 (a) 和多壁碳纳米管修饰玻碳电极 (b) 上发生聚合的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the electrodeposition for copper-cobalt hexacyanoferrate (CuCoHCF) films at GCE (a) and MWCNTs/GCE (b)

图 2 为六氰合铁酸铜钴-多壁碳纳米管薄膜在玻碳电极表面电沉积过程的循环伏安曲线。由图可见,氧化还原峰电流随着扫描次数的增加而增加,说明该修饰膜的导电性良好,膜的内层不阻碍体相溶液向膜表面的介质扩散。图中,两对氧化/还原峰的峰电位分别为 $E_1 = 392$ mV, $E'_1 = 640$ mV 和 $E_2 = 688$ mV, $E'_2 = 764$ mV, 式量电位 E_m 分别是 516 mV 和 726 mV。

这两对氧化还原峰的出现分别对应于下列两个电化学过程:



其中 a, b, c, d 分别表示 CuCoHCF-MWCNTs 膜中 Cu 和 Co 的原子数比^[10], 反应(1)(峰 I)为 K^+ 与 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ 的弱配合, 而反应(2)(峰 II)则为强配合。

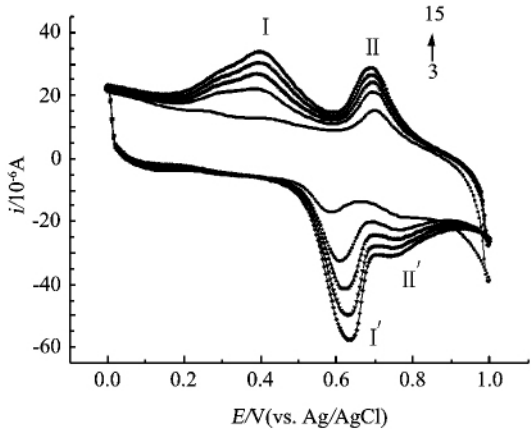


图 2 CuCoHCF-MWCNTs 薄膜在玻碳电极上电沉积的循环伏安曲线

曲线由内向外分别为第 3, 6, 9, 12, 15 圈扫描

Fig. 2 Cyclic voltammograms of electrodeposition for the CuCoHCF-MWCNTs films in a solution containing 0.25 mol · L⁻¹ KNO₃, 1.25 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ Cu-SO₄, 1.25 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ Co(NO₃)₂ and 2.5 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ at GC electrode between 0.0 V ~ +1.0 V (vs. Ag/AgCl) scan rate: 50 mV/s, curves from inner to outer correspond to the 3th, 6th, 9th, 12th, 15th cycle

2.2 氧化峰电流随扫描速率变化关系

将 CuCoHCF-MWCNTs/GCE 置于 0.1 mol · L⁻¹ 的 KNO₃ 溶液中,以 50 ~ 205 mV/s 的扫速作循

环伏安扫描. 图 3 显示 ,CuCoHCF-MWCNTs/GCE 的两对氧化还原峰的峰电流与扫速的平方根均呈现良好的线性关系 ,其线性回归方程分别为:

$$I(E_{m1})$$
$$i_{pa}(\mu A) = -36.7058 + 14.3399\nu^{1/2}((mV/s)^{1/2}) \quad r=0.99908$$
$$i_{pc}(\mu A) = -26.7205 + 8.9596\nu^{1/2}((mV/s)^{1/2}) \quad r=0.99924$$

$$II(E_{m2})$$
$$i_{pa}(\mu A) = -48.0513 + 14.7745\nu^{1/2}((mV/s)^{1/2}) \quad r=0.99852$$
$$i_{pc}(\mu A) = -49.80713 + 15.5859\nu^{1/2}((mV/s)^{1/2}) \quad r=0.99947$$

以上表明该电极反应是由扩散控制过程.

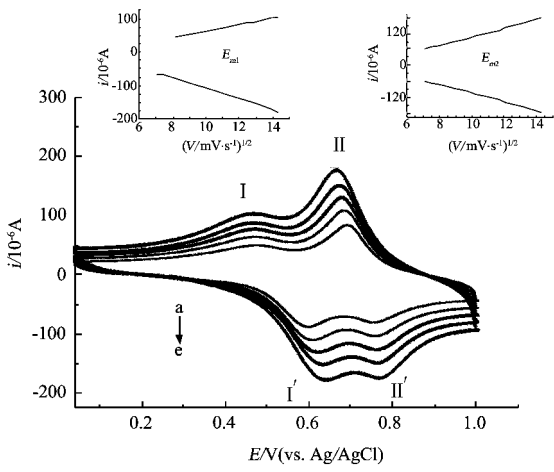


图 3 CuCoHCF-MWCNTs 修饰玻碳电极在 0.1 mol · L⁻¹ KNO₃ 溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线 扫描速率 (a ~ e) /mV · s⁻¹: 75 ,105 ,135 ,165 ,205 插图为 CuCoHCF-MWCNTs/GC 修饰电极在 0.1 mol · L⁻¹ KNO₃ 溶液中伏安扫描峰电流 *i_p* 随 $\nu^{1/2}$ 的变化关系

Fig. 3 Cyclic voltammogram curves of the CuCoHCF-MWCNTs modified GCE in 0.1 mol · L⁻¹ KNO₃ solution scan rates (a ~ e) /mV · s⁻¹: 75 ,105 , 135 ,165 and 205 inset: dependence of peak currents *i_p* on the square root ($\nu^{1/2}$) of CV scan rate for the CuCo-HCF-MWCNTs/GC electrode in 0.1 mol · L⁻¹ KNO₃ solution

2.3 MWCNTs 含量对电极性能的影响

图4示出MWCNTs/GC电极于含有0.25mol ·

L⁻¹ KNO₃ ,1.25 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ CuSO₄ ,1.25 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ Co(NO₃)₂ 和 2.5 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ 混合溶液中氧化峰电流 (*E*'₁ = 640 mV) 随该修饰电极碳纳米管用量 (分散液滴涂量) 的变化曲线. 可以看出 ,当碳纳米管用量为 5 μg 时氧化峰电流达到最大 ,说明适量的碳纳米管能明显地增强电子传递 ,提高电极活性 ;但如继续增加碳纳米管用量 ,氧化峰电流却反而下降 ,这是由于电极表面修饰的碳纳米管达到一定厚度时 ,会阻碍电极和溶液界面的电子传递 ,导致电极活性降低 .据此 ,本文选择的碳纳米管分散液的修饰用量为 5 μg.

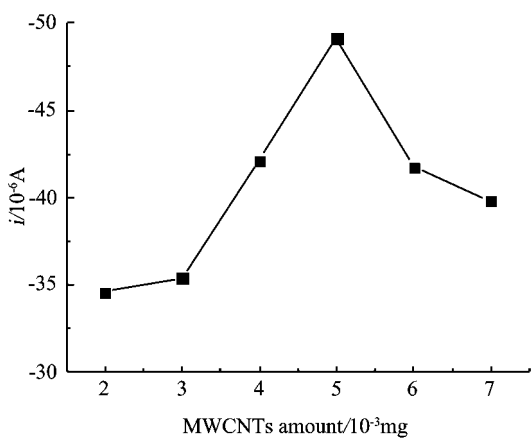


图 4 氧化峰电流随 MWCNTs 修饰量的变化
Fig. 4 Variation of the oxidation peak currents with amount of MWCNTs

2.4 电解质阳离子的选择透过性

过渡金属六氰合铁酸盐具有独特的沸石型分子筛结构 ,对支持电解质溶液的阳离子透过表现出一定选择性. 文献 [14] 认为只有那些水合半径小于金属铁氰化物孔道的阳离子 ,才能通过孔道进入晶格 ,并且水合半径越小 ,越易通过. 图 5 给出 CuCoHCF-MWCNTs/GCE 在不同支持电解质中的循环伏安曲线 ,根据氧化-还原峰电流的大小和峰的可逆性即可得出该修饰电极对阳离子的选择性顺序为: K⁺ > Na⁺ > Li⁺ > NH₄⁺. 此处 ,K⁺ ,Na⁺ ,Li⁺ 的选择顺序符合水合离子半径理论 ,而 NH₄⁺ 却表现出异常 ,其选择透过性差. 主要原因可能是由于 NH₃ 与 Fe²⁺ ,Co²⁺ 和 Cu²⁺ 之间有较强的配位作用 [15] ,导致使 CuCoHCF-MWCNTs 发生溶解.

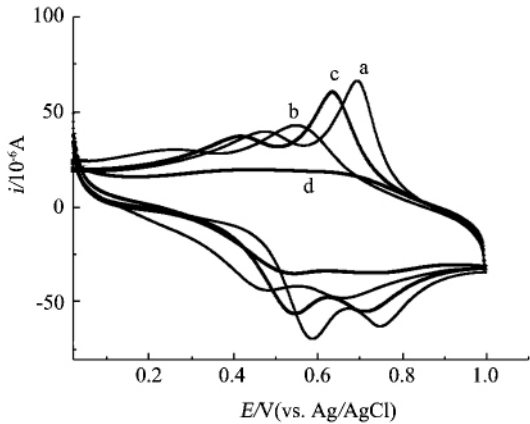


图 5 CuCoHCF-MWCNTs 修饰电极的循环伏安响应

Fig. 5 Voltammetric responses of CuCoHCF-MWCNTs modified electrode in electrolytes ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) a. KNO_3 , b. LiNO_3 , c. NaNO_3 and d. NH_4NO_3

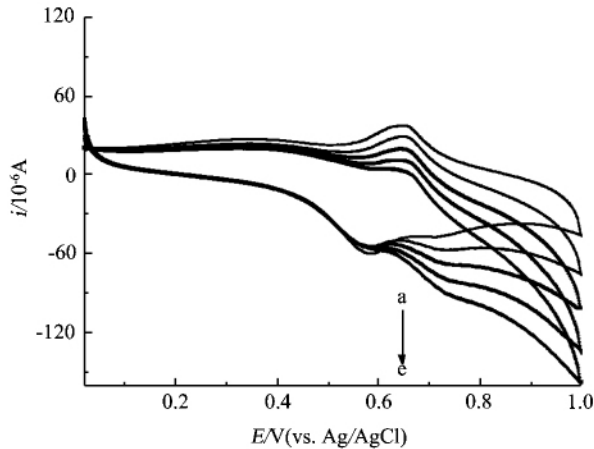


图 6 CuCoHCF-MWCNTs 修饰电极在不同浓度 H_2O_2 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 6 Cycle voltammograms of the CuCoHCF-MWCNTs modified electrode in H_2O_2 solution with different concentration $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (a ~ e) / $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0.0, 0.6, 1.2, 1.8 and 2.4

2.5 电催化 H_2O_2 的氧化

在 $\text{pH} = 7$, 浓度为 $1/15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲液 (PBS) 中, 不同浓度的 H_2O_2 在 CuCoHCF-MWCNTs/GCE 修饰电极上的循环伏安曲线如图 6 所示 (扫速: 50 mV/s , 扫描范围: $0.0 \text{ V} \sim +1.0 \text{ V}$). 由图可见: 第 1 对氧化还原峰电位和电流大体不因 H_2O_2 之加入而起变化; 第 2 对氧化还原峰电位虽然也基本不变, 但随着 H_2O_2 浓度的增加, 氧化峰电流不断增大, 还原峰电流不断减小, 说明 CuCoHCF-MWCNTs 修饰电极确可催化氧化 H_2O_2 .

2.6 H_2O_2 的计时电流响应

图 7 为 CuCoHCF-MWCNTs/GCE, CuCoHCF/GCE, MWCNTs/GCE 以及裸玻碳电极分别在 $\text{pH} = 7$, 浓度 $1/15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 中, 连续加入等量浓度 H_2O_2 的时间 ~ 电流响应曲线, 恒定电位为 $+0.72 \text{ V}$. 可以看到, 裸玻碳电极对 H_2O_2 只有微弱的响应信号 (d), 说明电极本身的活性很低. 而 CuCoHCF/GCE 和 MWCNTs/GCE 电流响应则明显增大, 不仅响应十分迅速, 而且可以产生尖锐的阶梯状曲线, 在 5 s 内即可达到稳定状态, 说明在电极表面修饰 CuCoHCF 和 MWCNTs 确能提高电极对 H_2O_2 的感应能力. 图中 CuCoHCF-MWCNTs/GCE 的响应电流明显大于 CuCoHCF/GCE 和 MWCNTs/GCE, 说明前者对 H_2O_2 的感应能力强于后两者. 这是因为 CuCoHCF 和 MWCNTs 的协同作用, 促使 CuCoHCF 的活性增强, 从而较大地提高了该修饰电极的电

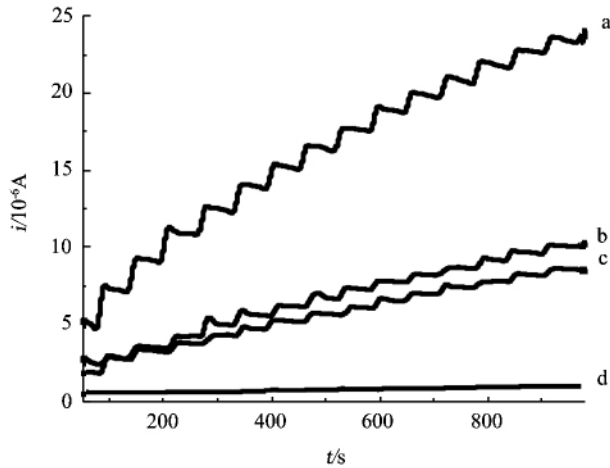


图 7 磷酸缓冲液 ($1/15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} 7$) 中 3 种修饰电极对过氧化氢的计时安培响应曲线
工作电位: $+0.72 \text{ V}$

Fig. 7 Chronoamperometric responding curves of three modified electrodes upon the hydrogen peroxide in PBS ($1/15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} 7$) at $+0.72 \text{ V}$
a. CuCoHCF-MWCNTs/GCE, b. CuCoHCF/GCE, c. MWCNTs/GCE, d. bare GCE

催化性能.

图 8 给出 CuCoHCF-MWCNTs/GCE 电催化过氧化氢的电流响应随过氧化氢浓度的变化曲线. 如图, 过氧化氢在 $3.16 \times 10^{-5} \sim 2.92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 线性回归方程为: $i_p (\mu\text{A}) = 0.5529 + 1.1299C (\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $r =$

0.9966, 电极的检出限为 $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

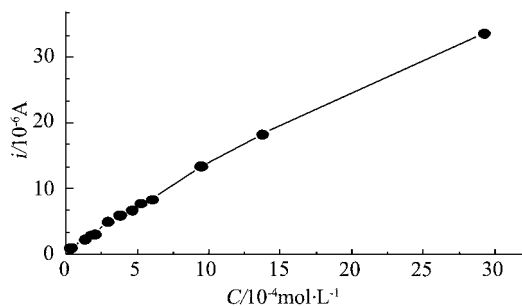


图 8 CuCoHCF-MWCNTs 修饰玻碳电极的电流响应与过氧化氢浓度的变化关系

Fig. 8 The relationship between current response of CuCo-HCF-MWCNTs/GCE and hydrogen peroxide concentrations

3 结 论

以电化学方法制备的 CuCoHCF/GCE 及 Cu-CoHCF-MWCNTs/GCE 方法简单、快速。由于 MWCNTs 能显著地加快电子传递速率, 并与 CuCo-HCF 产生协同作用, 从而提高 CuCoHCF 的电催化能力, CuCoHCF-MWCNTs/GCE 的性能明显优于 CuCoHCF/GCE。前者对过氧化氢检测的灵敏度为 $1.1299 \mu\text{A}/10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限可达 $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结果令人满意。

参考文献(References):

- [1] Ricci F, Palleschi G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 21 (3): 389-407.
- [2] Arkady A Karyakin, Elena E Karyakina, Lo Gorton. On the mechanism of H_2O_2 reduction at Prussian Blue modified electrodes [J]. Electrochemistry Communications, 1999, 1 (2): 78-82.
- [3] WU Xia-Qin (吴霞琴), GUO Xiao-Ming (郭晓明), WANG Rong (王荣), et al. Cholesterol biosensor based on platinum electrode modified by Prussian Blue [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2001, 29(11): 1273-1275.
- [4] Ogura K, Nakayama M, Nakaoka K. Electrochemical quartz crystal microbalance and in situ infrared spectroscopic studies on the redox reaction of Prussian Blue [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 474 (2): 101-106.
- [5] LI Feng-Bin (李凤斌), DONG Shao-Jun (董绍俊). The

electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on Prussian Blue film modified electrode [J]. Electrochim Acta, 1987, 32(10): 1511-1513.

- [6] XU Jing-Juan (徐静娟), WANG Chen (王晨), CHEN Hong-Yuan (陈洪渊). Electrochemical characteristics of nickel hexacyanoferrate monolayer anchoring to Bi-(2-aminoethyl)-aminodithiocarboxyl acid self-assembled film modified electrode [J]. Analytical Sciences, 2000, 16 (2): 231-233.
- [7] Wang S G, Zhang Qing, Wang Ruili, et al. A novel multi-walled carbon nanotube-based biosensor for glucose detection [J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2003, 311(3): 572-576.
- [8] CHENG Gui-Fang (程圭芳), ZHAO Jie (赵洁), TU Yong-Hua (徒永华), et al. A sensitive DNA electrochemical biosensor based on magnetite with a glassy carbon electrode modified by multi-walled carbon nanotubes in polypyrrole [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 533 (1): 11-16.
- [9] Yu-Chen Tsai, Chian-Cheng Chiu. Amperometric biosensors based on multiwalled carbon nanotube-Nafion-tyrosinase nanobiocomposites for the determination of phenolic compounds [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 125(1): 10-16.
- [10] CUI Xing-Pin (崔兴品), WANG Xia-Yan (汪夏燕), ZHANG Lei (张雷), et al. Electrochemistry, XRD and XPS of a platinum electrode modified with hybrid hexacyanoferrate films of copper and cobalt [J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2002, 60(4): 704-710.
- [11] Abbaspour A, Ghaffarinejad A. Electrocatalytic oxidation of L-cysteine with a stable copper-cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode [J]. Electrochimica Acta, 2008, 52(22): 6643-6650.
- [12] Abdolkarim Abbaspour, Mohammad Ali Kamyabi. Electrocatalytic oxidation of hydrazine on a carbon paste electrode modified by hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt films [J]. Electroanalytical Chemistry, 2005, 576(1): 73-83.
- [13] KANG Long-Hua. Applications of multi-walled carbon nanotube/polymer composites in electrochemical sensors [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2006.
- [14] ZHANG Sheng-Tao (张胜涛), HAN Xiao-Yan (韩晓燕), XUE Ming-Yue (薛茗月). Preparation of manganese/chromium hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode and its electrochemical behavior [J]. Electrochemistry (电化学), 2007, 13(3): 334-338.

[15] SUN Tian-You (宋天佑), XU Jia-Ning (徐家宁),
CHENG Gong-Zhen (程功臻). Inorganic Chemistry

[M]. Beijing: High Education Press 2004. 294-299.

Study of Electrodes Modified with Hybrid Copper Cobalt Hexacyanoferrate-MWCNTs Composites

JIANG Shan, ZHANG Yun^{*}, WANG Xiao-yan, YAO Xiao-fei

(College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610064, China)

Abstract: The hybrid modified electrodes were obtained by electrochemical deposition of copper-cobalt hexacyanoferrate (CuCoHCF) /multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on the surface of glassy carbon electrode. The effects of the amount of MWCNTs and composition of electrolyte on the properties of modified electrode had been researched. The copper cobalt hexacyanoferrate-MWCNTs modified electrodes show excellent electrochemical properties compared with that modified only copper-cobalt hexacyanoferrate. The CuCoHCF-MWCNTs/GCE exhibits obvious electrocatalytic activity towards oxidation of hydrogen peroxide. The oxidation peak current increased linearly with the concentration of hydrogen peroxide in the range of $3.16 \times 10^{-5} \sim 2.92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The linear equation is given up $i_p (\mu\text{A}) = 0.5529 + 1.1299C (\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ with the correlation coefficient of 0.9966 and the detection limit of $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: copper-cobalt hexacyanoferrate; multi-walled carbon nanotubes; electrodeposition; hydrogen peroxide