

# 一种多壁碳纳米管/磷钼酸复合膜修饰电极的制备及其对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的电催化

罗宿星<sup>1</sup>, 伍远辉<sup>1,2</sup>, 曾启华<sup>1</sup>

(1. 遵义师范学院, 遵义 563002; 2. 重庆大学, 重庆 400045)

**[摘 要]** 制备了多壁碳纳米管/磷钼酸复合膜修饰电极, 用交流阻抗法对该电极进行了表征, 用循环伏安法研究了该修饰电极对过氧化氢的电催化特性, 并对其稳定性进行了测定。实验结果表明: 电极表面已修饰了致密的碳纳米管磷钼酸膜; 在过氧化氢浓度为 3.0~13.0 mmol/L 范围内, 催化电流与过氧化氢的浓度呈现良好的线性关系; 修饰电极具有良好的稳定性。

**[关键词]** 磷钼酸; 碳纳米管; 过氧化氢; 修饰电极

**[中图分类号]** TQ153.3; O657.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)03-0055-03

## A Modified Electrode Preparation Based on Multi-wall Carbon Nanotubes/ phosphomolybdic Acid and its Electro-catalytic Characteristics of Hydrogen Peroxide

LUO Su-xing<sup>1</sup>, WU Yuan-hui<sup>1,2</sup>, Zeng Qi-hua<sup>1</sup>

(1. Zunyi Normal College, Zunyi 563002, China; 2. Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**[Abstract]** GC/MWNTs/ $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  modified electrode was prepared and characterized by the electrochemical impedance spectroscopy measurements. It was found that the electrode was modified by carbon nanotubes/phosphomolybdic acid. The electrochemical characteristics of the modified electrode were studied by using cyclic voltammetry. There was a good linear relationship between the peak currents and the concentrations of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the range of 3.0~13.0 mmol/L. The modified electrode had good stability.

**[Key words]** phosphomolybdic acid; carbon nanotube; hydrogen peroxide; modified electrode

多金属含氧酸盐的研究至今已有一百多年的历史, 它由不同的含氧酸根离子缩合形成, 由于其独特的分子结构和电子性质, 已在催化<sup>[1-3]</sup>、分子材料<sup>[4]</sup>和医药<sup>[5]</sup>等领域得到广泛应用。近年来, 人们对多金属含氧酸盐的性质有了进一步认识, 对它的研究和应用也越来越多, 每年都会研制出具有新颖结构和新功能的多金属含氧酸盐。因此用性能各异的杂多酸改善现有电极的表面性能, 从而赋予电极新的性能已成为电化学工作者研究的新课题。文中制备并表征了多壁碳纳米管/磷钼酸复合膜(GC/MWNTs/ $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ )修饰电极, 研究了它对过氧化氢的催化性能。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

实验均在 CHI660C 型电化学工作站(上海辰华公司)上进行, 采用三电极体系, 饱和甘汞电极(SCE)为

参比电极, 铂电极为对电极, 玻碳电极或修饰电极为工作电极。化学试剂磷钼酸、过氧化氢等均为国产分析纯, 试验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 制样

#### 1.2.1 玻碳电极的预处理

玻碳电极依次用 1 800#, 2 000#, 4 000# 金相砂纸打磨抛光, 再用丙酮、乙醇、10% NaOH 溶液、1:1 的  $\text{HNO}_3$  溶液、二次蒸馏水依次清洗, 烘干备用。

#### 1.2.2 修饰电极的制备

将经浓硝酸高温回流处理后的多壁碳纳米管超声分散于磷钼酸水溶液中(多壁碳纳米管和磷钼酸质量浓度分别为 1.0, 2.0 mg/L), 磷钼酸分子通过自发而强烈的化学吸附作用被吸附到多壁碳纳米管表面<sup>[6]</sup>, 从而使其分散, 产生稳定的黑色悬浮液。将经过预处理的玻碳电极置于 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中, 以 50 mV/s 的扫描速度在 -0.2~1.2 V 之间扫描至稳定, 取出, 烘干; 之后, 置于悬浮液中, 用循环伏安法扫描至

**[收稿日期]** 2010-03-11; **[修回日期]** 2010-05-11

**[基金项目]** 贵州省教育厅自然科学研究资助项目(黔教科 2008068); 遵义市科技局基金资助项目(遵义市科合社字[2008]24 号)

**[作者简介]** 罗宿星(1984-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为电化学修饰及催化化学。

稳定,取出,用二次蒸馏水洗涤,即得 GC/MWNTs/ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  修饰电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纳米管和磷钼酸在玻碳电极上的聚合

图 1 是玻碳电极在多壁碳纳米管和磷钼酸悬浮液中的连续循环伏安图,循环次数为 10 次。由图可知,随着扫描次数的增加,峰电流增大,表明修饰膜的增大。图上的氧化还原峰表明,磷钼酸以大阴离子作为对离子的形态掺杂到碳纳米管中,这与 White A M 等人的研究结果一致<sup>[7-8]</sup>。

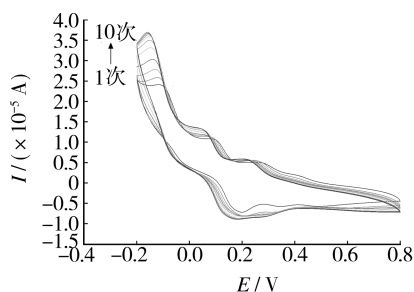


图 1 玻碳电极在多壁碳纳米管和磷钼酸溶液中的连续循环伏安曲线

Fig. 1 Repetitive cyclic voltammograms in solution of MWNTs and phosphomolybdic acid

### 2.2 修饰电极的交流阻抗谱研究

图 2 为裸玻碳电极和修饰电极在  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的交流阻抗谱,电化学阻抗测试频率范围为 10 kHz~5 mHz,激励信号为 10 mV 的正弦波。

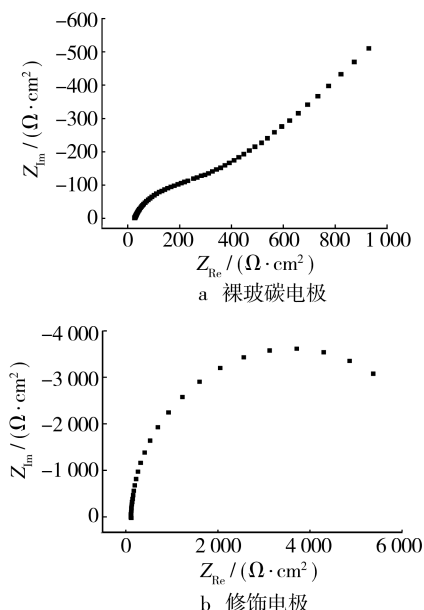


图 2 交流阻抗谱

Fig. 2 EIS and fitted results

由图 2a 可知,裸玻碳电极阻抗谱的高频端为一容抗弧,低频端出现了一条接近  $45^\circ$  的直线,表现为扩散特征的 Warburg 阻抗,可根据图 3a 的等效电路,对阻抗数据进行拟合,电荷转移电阻  $R_t$  为  $369 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

图 2b 中未出现 Warburg 阻抗,表明  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  在修饰电极表面的反应为电子传递动力学控制过程,等效电路见图 3b,电荷转移电阻  $R_t$  为  $7435 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。与裸玻碳电极相比,修饰电极容抗弧半径增大,表明电极表面已经修饰了一层碳纳米管磷钼酸膜。图 2b 中的阻抗谱为一个偏心半圆的容抗弧,表明体系出现了弥散效应,这可能是因为修饰电极表面的修饰膜与溶液界面的不均匀性造成的。电荷转移电阻的增加与电极表面相对覆盖度直接相关<sup>[9]</sup>,说明修饰电极表面修饰了致密的碳纳米管磷钼酸膜。

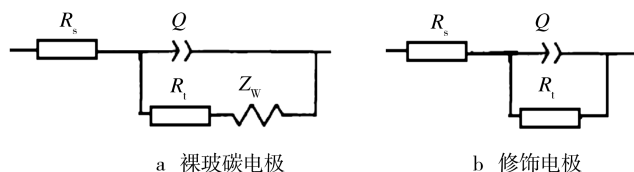


图 3 交流阻抗谱的等效电路

Fig. 3 Equivalent circuit for the EIS

### 2.3 修饰电极对过氧化氢的电催化

制备的修饰电极以 50 mV/s 的扫描速度对过氧化氢进行循环伏安扫描。图 4 为 3 种电极在  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中的响应曲线,可见裸玻碳电极和多壁碳纳米管修饰电极在  $-0.34 \text{ V}$  左右对  $\text{H}_2\text{O}_2$  均无氧化还原峰。图 5 为不同浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  在修饰电极上的响应曲线。由图 5 可见,GC/MWNTs/ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  修饰电极对  $\text{H}_2\text{O}_2$  有明显的电催化作用,出现了明显的氧化还原峰,且在  $-0.34 \text{ V}$  左右出现的氧化峰峰电流与过氧化氢浓度呈良好的线性关系(见图 6),线性相关系数  $R = 0.9834$ 。

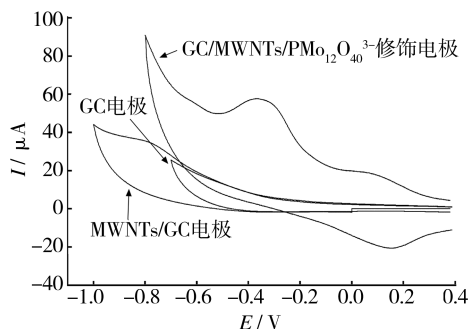


图 4 不同电极在  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中的响应

Fig. 4 Response of different electrodes in  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution

### 2.4 修饰电极的稳定性

测量新制备的 GC/MWNTs/ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  修饰电

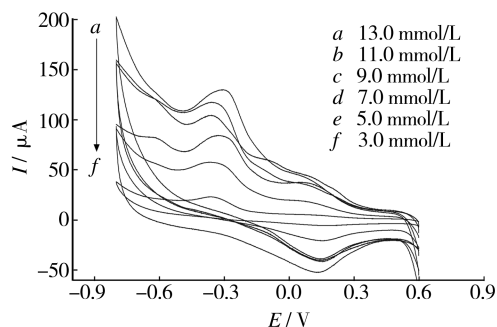


图 5 不同浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  在修饰电极上的响应

Fig. 5 Response of  $\text{H}_2\text{O}_2$  with different concentrations on the modified electrode

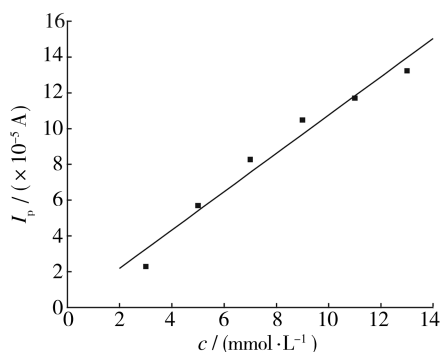


图 6 氧化峰电流与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的关系

Fig. 6 Relationship between oxidation peak current and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration

极对过氧化氢的响应电流  $I_0$ ，之后将修饰电极存放于空气中，每隔 4 d 测量响应电流  $I$ ，并计算  $I/I_0$ ，从而得到修饰电极的稳定性曲线，见图 7。由图可见，存放 20 d 后，修饰电极对过氧化氢的响应电流值保留了原始值的 70%，表明制备的修饰电极具有良好的稳定性和重现性。

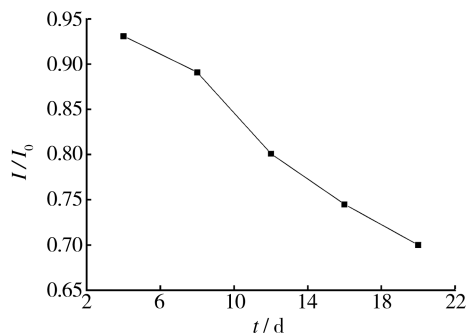


图 7 修饰电极的稳定性测试

Fig. 7 Stability of the GC/MWNTs/ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  electrode

### 3 结论

采用循环伏安法制得 GC/MWNTs/ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  修饰电极，交流阻抗测试结果表明，电极表面已经修饰

了一层碳纳米管磷钼酸膜，表面出现弥散效应。该修饰电极对过氧化氢有明显的电催化作用，峰电流与过氧化氢浓度呈良好的线性关系，且在空气中存放时具有良好的稳定性。

### 【参 考 文 献】

- [1] Yang L, Naruke H. A novel Organic/Inorganic Hybrid Nanoporous Material Incorporating Keggin-type Polyoxometalates [J]. Inorg Chem Commun, 2003, 6(8): 1 020—1 024.
- [2] Witvrouw M, Weigold H, Pannecouque C, et al. Potent Anti-HIV (type 1 and type 2) Activity of Polyoxometalates: Structure-activity Relationship and Mechanism of Action [J]. J Med Chem, 2004, 43(5): 778—783.
- [3] 罗宿星, 伍远辉, 勾华. 用稀土(钨)杂多酸盐/多壁碳纳米管修饰的玻碳电极测定亚硝酸根 [J]. 理化检验 (化学分册), 2010, 46(3): 254—256.
- [4] Misono M. Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten [J]. Catal Rev-Sci Eng, 1987, 29: 269—321.
- [5] 单永奎, 戴立益. 多元多金属含氮簇合物在催化化学中的应用 [J]. 化学进展, 2003, 15(2): 151—158.
- [6] Kuhn A, Mano N, Vidal C. Polyoxometalate Modified Electrodes: from a Monolayer to Multilayer Structures [J]. J Electroanal Chem, 1999, 462(2): 187—194.
- [7] White A M, Slade R C T. Investigation of Vapour-grown Conductive Polymer/Heteropoly Acid Electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 2 583—2 588.
- [8] 张海丽, 柳华春, 闫红云, 等. 钛钨氧化物负载硅钨酸盐聚苯胺膜修饰电极的制备及对抗坏血酸的电催化 [J]. 分析化学, 2007, 35(2): 211—215.
- [9] 黄燕生. L-赖氨酸、L-酪氨酸单分子层玻碳修饰电极在抗坏血酸共存下对多巴胺的检测 [D]. 北京: 首都师范大学, 2006.