

# 碱性介质中葡萄糖在铂电极上的阳极氧化\*

魏小兰<sup>a, b</sup>, 沈培康<sup>b, \*\*</sup>

(a. 华南理工大学应用化学系, 广州 510641; b. 中山大学物理科学与工程技术学院, 广州 510275)

**摘要:** 为了进一步探明葡萄糖在铂电极上的氧化机理, 用循环伏安法(CV)在 $-0.9 \sim 0.4$  V(相对于饱和甘汞参比电极)内研究了葡萄糖在铂电极上催化氧化行为, 首次详细报道了葡萄糖在电化学氧化过程中的电位振荡现象, 并用电流扫描法表征了葡萄糖的电位振荡情况. 电流扫描结果表明, 在较慢的电流扫描速度下, 电极过程出现了明显的电位振荡. 说明电极上产生了毒化中间物, 电位振荡是由于毒化中间物在电极上的吸附和在高电位下氧化除去引起的.

**关键词:** 燃料电池; 葡萄糖; 电化学; 振荡; 阳极氧化; 催化

中图分类号: O646 文献标识码: A

## Anodic Oxidation of Glucose on Platinum in Alkaline Media\*

Wei Xiaolan<sup>a, b</sup>, Shen Peikang<sup>b, \*\*</sup>

(a. Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641;

b. School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

**Abstract** Glucose as one of the small organic molecules is considered to be used as a fuel in the fuel cells since it can be directly oxidized at the low temperature. Aimed at learning the anodic oxidation behavior of glucose on platinum in alkaline media, cyclic voltammetry in the region of  $-0.9 \sim 0.4$  V vs SCE (saturated calomel electrode) was used to characterize the anodic oxidation process. The potential oscillation phenomena of glucose oxidation under constant current polarization were firstly presented. A detailed study was further performed by using the linear potential sweep technique. The appearance of three oxidation peaks in the cyclic voltametric curve means that glucose could be oxidized on the surface of platinum. The reaction products or intermediates could accumulate on the surface of platinum electrodes, resulting in the increase of the overpotential. However, these adsorbed species can be further oxidized and removed at high enough potentials. The oscillation potential ranging from  $-0.9 \sim 0.0$  V shows the potentials at which the adsorbed species inhibit the electrode activity, formation and oxidation. Glucose can be oxidized in steady state at lower current densities and the oxidation potential is at  $-0.4$  V. Since the formation and diffusion away of the products are in an equilibrium state in that case, at higher current densities, the rate of the formation of inhibitive species increases and causes higher overpotentials to reach the critical potential value of about  $0.0$  V. The oscillation frequency is also related to the current density for glucose oxidation. The higher the current density, the faster the oscillation frequency is. The results reveal that the platinum electrodes could be easily poisoned by the intermediates produced during the process of glucose oxidation in an alkaline solution. The formation of the poisoning species is proportional to the current density used. The electrochemical oxida-

\* This work was supported by Guangdong Province Key Projects (A1100401, 2002A1100403) and Ministry of Education, China (02151). \*\* Corresponding author. Tel: 020-84113369; E-mail: stdp32@zsu.edu.cn

tion of glucose involves the dissociate adsorption of glucose followed by the oxidation of hydrogen atom bound to the carbon  $C_1$  atom in the glucose molecule. The further process involves the formation of gluconolactone that can be readily hydrolyzed to gluconic acid. The gluconic acid exists as a salt in an alkaline solutions and the formation potential shifts to a more negative value than that in acidic solution due to the pH effect. It is believed that the poisoning species could be the small fragments. For example, CO was formed by the breakdown and dehydrogenation of glucose during the electrochemical oxidation. In view of practical applications, the anodic potential must be low enough to provide a reasonably large output voltage for a whole fuel cell. On the other hand, if an electrode cannot prevent the poisoning of any species in the solution, its lifetime is definitely short. The potential oscillation behavior is a precursor for a catalyst that cannot afford the long-term polarization owing to the poisoning. Once the oscillation starts, the electrode will eventually lose its activities.

**Key words** Fuel cell, Glucose, Electrochemistry, Oscillation, Anodic oxidation, Catalysis.

## 1 引言

随着燃料电池研究在全世界范围越来越受到重视,使用不同燃料的电池种类不断得到开发<sup>[1,2]</sup>.研究葡萄糖的电化学行为也已自然地与燃料电池的研究联系在一起<sup>[3,4]</sup>,因为葡萄糖的电化学氧化过程是一个脱氢过程,解离的氢成了阳极的燃料.葡萄糖电化学氧化成二氧化碳是一个24电子过程,因此,葡萄糖作为燃料电池燃料具有很高的比能量.

葡萄糖燃料电池的最先应用研究方向是心脏起搏器<sup>[5-8]</sup>,它可利用人体液体中溶解的葡萄糖作为燃料和溶解氧作为氧化剂驱动燃料电池给心脏起搏器提供动力.研究发现,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<sup>[3,9-12]</sup>,这样的特性有可能研制成葡萄糖传感器,来方便地检测糖尿病患者血液中葡萄糖的含量.目前市售检测产品是一次性酶电极,在氧存在下,葡萄糖氧化酶将葡萄糖氧化成葡萄糖酸,同时产生由电化学方法测定<sup>[13-15]</sup>的过氧化氢.根据测试原理可知,这是一个间接的、一次性的测定方法,费用较高,大众化使用受到限制.利用固体催化电极传感器来测定葡萄糖,其电极可反复多次使用,检测时间短,费用低.可是,实际应用发现,葡萄糖在氧化过程中产生的一些中间物吸附在电极表面,使催化电极失去活性<sup>[16]</sup>.因此,研制具有高活性、抗毒化固体催化电极来满足这一应用要求,有必要研究清楚葡萄糖在所用催化电极表面氧化的机理,从而发现合适的催化电极材料制备葡萄糖检测传感器.

在上世纪60年代,Rao等人报道了关于葡萄糖氧化产生振荡后<sup>[17]</sup>,至今还未见有这方面的研究.甲酸、甲醇等小有机分子在铂电极上的振荡现象已

有较多报道<sup>[18-20]</sup>.我们报道葡萄糖在铂电极上的氧化行为,将首次详细展现葡萄糖在碱性介质中电化学氧化产生电位振荡的现象.本研究的结果对于葡萄糖电化学氧化过程的机理研究将有一定的意义.

## 2 实验

实验在VoltaLab 80电化学综合测试仪(Radiometer Analytical, France)上进行.采用阴阳极分开的三电极体系作电化学池,工作电极为 $0.5\text{ cm}^2$ 的光亮Pt电极,对电极为 $2\text{ cm}^2$ 的Pt片,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极.实验所用试剂均为分析纯,溶液配置用水为经去离子处理的双蒸高纯水.实验在室温下进行(约 $25^\circ\text{C}$ ).

实验方法:工作电极Pt片用 $0.15\text{ mm}$ 金相砂纸抛光,在 $5\text{ mol/dm}^3$ 硫酸和 $15\%$ 双氧水混合溶液中浸泡 $2\text{ min}$ ,二次蒸馏水冲洗干净,置于 $0.5\text{ mol/dm}^3$  NaOH溶液中,于 $-1.05\sim 0.6\text{ V}$ 电位区间循环伏安扫描 $15\text{ min}$ 进一步净化.每一次实验前,电极均按上述方法进行洁净处理.葡萄糖电化学氧化实验在含不同葡萄糖浓度的 $0.5\text{ mol/dm}^3$  NaOH的水溶液中进行,分别以循环伏安法、线性电流扫描法、计时电位法等电化学技术研究了葡萄糖在Pt电极上的氧化行为.

## 3 结果与讨论

### 3.1 葡萄糖/NaOH体系在铂电极上的电化学行为

图1给出了 $0.5\text{ mol/dm}^3$ 葡萄糖/ $0.5\text{ mol/dm}^3$  NaOH水溶液体系(曲线a)在Pt电极上的循环伏安曲线,以及 $0.5\text{ mol/dm}^3$  NaOH空白溶液(曲线b)在Pt电极上的循环伏安曲线.曲线是在 $-0.9\sim 0.4\text{ V}$ 得出,扫描起点为 $-0.9\text{ V}$ ,扫描速度为 $100\text{ mV/s}$ .

由图1可见,在正向扫描的过程中出现三个明显的氧化峰,从左向右出现的第一个峰是吸附在铂电极

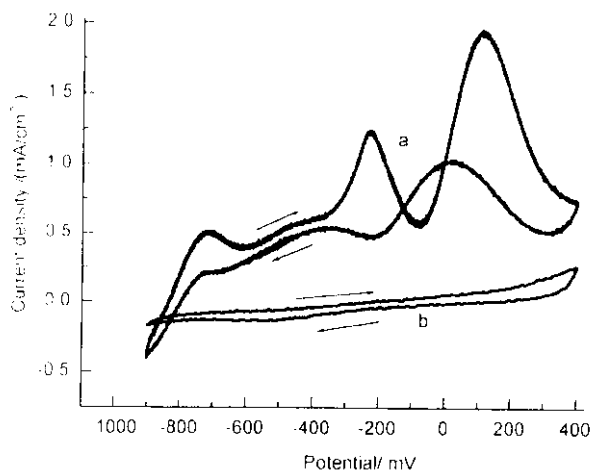


图1 水溶液体系在Pt电极上的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms (CVs) of the glucose oxidation on Pt electrodes in an aqueous solution

- a.  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  Glucose/ $0.5 \text{ mol/dm}^3$  NaOH ,  
b.  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  NaOH.

表面的葡萄糖的氧化<sup>[3,4]</sup>,峰电流与扫描速度成正比关系.实验结果表明,当起始扫描电位往负方向移动时,第一个峰的电流值增加,说明葡萄糖能在很负的电位下吸附在电极表面.第二和第三个峰标志本体葡萄糖的氧化,这是葡萄糖经葡萄糖酸酯的过程逐渐氧化成最终产物二氧化碳<sup>[4]</sup>.将第三个峰的峰电流密度与扫描速度的平方根作图,呈现直线关系(见图2),进一步说明本体葡萄糖的电化学氧化受浓差极化的控制.

为了考察在较负的电位下氢吸附对葡萄糖氧化曲线的影响,本工作对 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  NaOH的水溶液进行了线性电位扫描实验(结果没有显示).当起始电位在 $-0.9 \sim -1.1 \text{ mV}$ 进行线性电位扫描时,曲线上没有出现任何氧化峰,尽管在这样负的电位下已产生析氢反应.对于含 $0.5 \text{ mol/dm}^3$ 葡萄糖的 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  NaOH水溶液进行相同的电位线性扫描,实验结果显示起始电位比 $-0.9 \text{ mV}$ 更正时,第一个峰不出现,这是因为在这样的电位下,吸附的葡萄糖已受到氧化.当起始电位负于 $-0.9 \text{ mV}$ 直至 $-1.1 \text{ mV}$ 时,出现了类似图1的第一个峰,而且随着起始电位变负,此峰有增大的趋势,峰电流的增大并不是因为氢的吸附氧化,而是葡萄糖的吸附量在较负的电位下增加,导致氧化电流的增大.此结果还显示了葡萄糖比氢有更强的吸附竞争力.

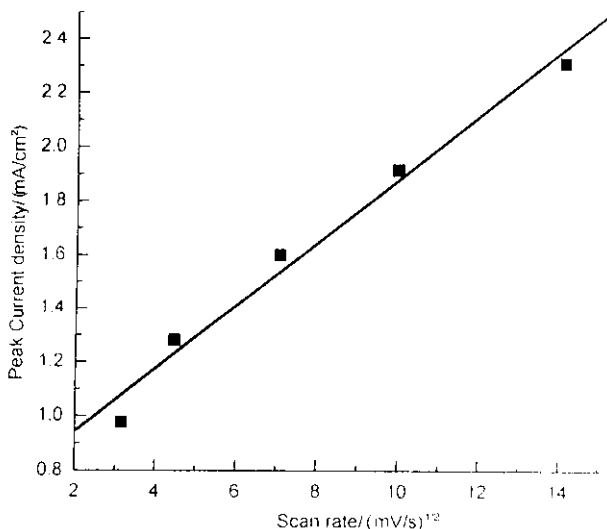


图2 峰电流密度与扫描速度平方根的线性关系

Fig.2 The linear relationship between peak current densities and the square root of scan rate

### 3.2 葡萄糖溶液在铂电极上的电位振荡行为

$0.5 \text{ mol/dm}^3$  葡萄糖/ $0.5 \text{ mol/dm}^3$  NaOH水溶液在铂电极上的电化学反应进一步以电流扫描的方法进行了研究,图3仅给出部分典型的在不同电流扫描速度下的电位响应结果.从图3可以看出,在较慢的电流扫描速度下,电极过程出现了明显的电位振荡.扫描速度的提高,开始电位振荡所对应的电流密度有所增加,但是,开始振荡的电位基本上固定在 $-0.1 \text{ V}$ 左右.比较图1可知,振荡开始的电位相当于第三个氧化峰升起的电位,说明在此电位前有毒化电极的产物生成,这些毒化物在电极表面的积累引起电位的升高,当达到 $-0.1 \text{ V}$ 以上时,这些毒化物开始进一步氧化而离开电极表面,得到清洁的电极.电极的活性重新增强,使氧化电位降到较低的位置,这个过程的重复出现形成有规律的振荡.随着电流扫描时间的增加,相当于扫描电流幅度的增加,最终导致电极的完全失活,电极电位极化到析氧的电位(差不多在 $0.7 \text{ V}$ 以上).

对电流扫描曲线进行数据整理发现,以慢电流扫描速度进行葡萄糖氧化实验时,不仅达到电位振荡所需的时间较长,而且所需的电量也较大.图3d显示的是电流扫描速度与达到电位振荡所需电量的关系图.扫描速度较慢时,电极极化较小,反应物与产物的交换时间比较充裕,毒化产物在电极表面积累的速度较慢,使得电极有较长的耐毒化时间.扫描速度增加时,毒化产物不易扩散,电极比较快受到毒

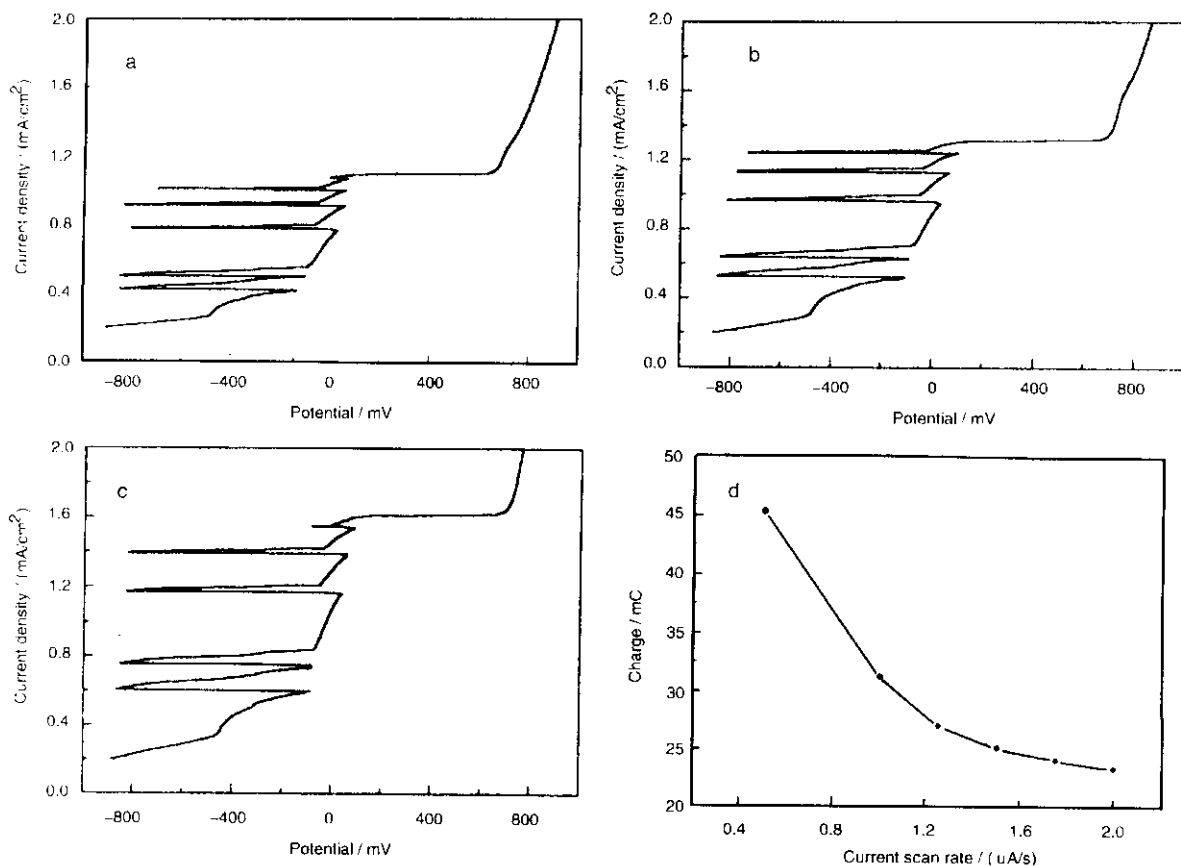


图3 电流扫描速度对电位振荡的影响

a.  $0.5\mu\text{A/s}$ ; b.  $1.0\mu\text{A/s}$ ; c.  $2\mu\text{A/s}$ ; d. 电流扫描速度对电位振荡开始所需电量作图.

Fig. 3 Effect of the current scan rates on the potential oscillation

a.  $0.5\mu\text{A/s}$ , b.  $1.0\mu\text{A/s}$ , c.  $2\mu\text{A/s}$ ; d. shows the curve of the current scan rates against the charge used for the starting of the potential oscillation.

化. 当扫描速度非常快时, 电极电位很快极化到析氧电位, 甚至不出现振荡现象.

针对电流扫描研究的结果, 对上述体系进一步进行了计时电位法研究. 图4给出了在不同恒电流密度下极化时的典型电位响应图. 在较小的电流密度下, 葡萄糖氧化能保持在较低的电位下进行(图4a), 这时葡萄糖主要进行两电子反应生产葡萄糖酸盐. 随着当电流密度增大, 多电子氧化反应发生, 电极电位移向更正的方向, 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而使电极失去活性. 当电位极化到  $-0.1\text{V}$  以上时, 这些毒化物被氧化而离开, 使得电极活性恢复, 电位回落到低电位. 这些过程可持续进行致使图4b的振荡现象出现. 恒电流增大, 振荡的频率加快. 当施加较大的恒电流时, 反应物的扩散跟不上, 产生严重的浓差极化, 导致电位很快极化到析氧电位(见图4c).

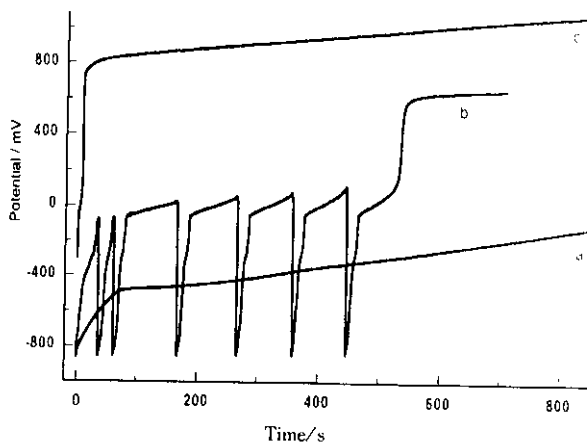


图4  $0.5\text{ mol/dm}^3$  葡萄糖/ $0.5\text{ mol/dm}^3$  NaOH 水溶液在铂电极上的恒电流氧化

Fig. 4 Glucose oxidation under different current densities in the  $0.5\text{ mol/dm}^3$  Glucose/ $0.5\text{ mol/dm}^3$  NaOH solution  
a.  $0.1\text{ mA/cm}^2$ ; b.  $1.0\text{ mA/cm}^2$ ; c.  $5.0\text{ mA/cm}^2$ .

### 3.3 高浓度葡萄糖水溶液体系在铂电极上的电化 学行为

考虑到作为液体燃料电池的应用,燃料的浓度越高,电池的体积能量比就越大.因此,本工作考察了高浓度葡萄糖溶液的电化学氧化行为.在实验中发现,室温下  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  的葡萄糖已接近葡萄糖在  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  NaOH 水溶液中的饱和状态.以下实验均在  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  葡萄糖/ $0.5 \text{ mol/dm}^3$  NaOH 水溶液中进行.

以上述方法进行电流扫描和恒电流极化,发现在高葡萄糖浓度下,铂电极在低电位氧化葡萄糖的能力提高,而在较高氧化电流密度下产生的电位振荡的频率明显比在低葡萄糖浓度溶液中的数据高.图5给出了实验结果.实验数据表明,在低葡萄糖浓度下,葡萄糖电化学氧化的电流密度正比于其浓度.当葡萄糖浓度大于  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  后,所对应的电流密度产生负偏差,说明电极活性相对降低.这是因为葡萄糖的氧化需要同时在电极上存在含氧物,过高的葡萄糖浓度有利于其在电极表面吸附,减少浓差极化.但是,与此同时限制了含氧粒子在电极表面的吸附,最终反而降低了电极活性.以上结果说明在燃料电池的实际应用中需要在葡萄糖浓度和电极

活性两个方面找到一个合适的结合点.

下面根据葡萄糖的电化学氧化机理,分析造成电极毒化的中间产物.葡萄糖的电化学氧化包含葡萄糖的离解吸附、紧跟着葡萄糖分子中  $C_1$  上氢氧化,接下来的过程是形成葡萄糖酸酯,这一产物很快水解成葡萄糖酸<sup>[20 21]</sup>,在碱性溶液中则形成盐.不同的分析技术和现场 FTIR 检测表明<sup>[22]</sup>,葡萄糖在氧化过程中产生 CO 和  $CO_2$ .CO 是在葡萄糖酸酯形成后进一步氧化时产生的,所以形成电位很低,在碱性溶液中约在 0 V 就可被氧化成  $CO_2$ <sup>[22]</sup>.许多实验已经证明 CO 是小有机分子氧化过程中对铂电极毒化最厉害的中间物.CO 的形成会在电极表面吸附并积累,引起电极极化而升到较高的电位.当达到一定的电位值时,CO 开始氧化而重新清洁电极,使电位回到较低的电位值来氧化葡萄糖.从而形成电位振荡现象.根据本实验的结果,可以得到类似的结论,即在铂电极上吸附并毒化电极活性的中间物主要是 CO.本实验进一步证明,葡萄糖在电化学氧化过程中产生 CO,并且在铂电极上强烈吸附造成电极毒化.CO 能在电极上稳定存在,直到足够高的电位将其氧化.

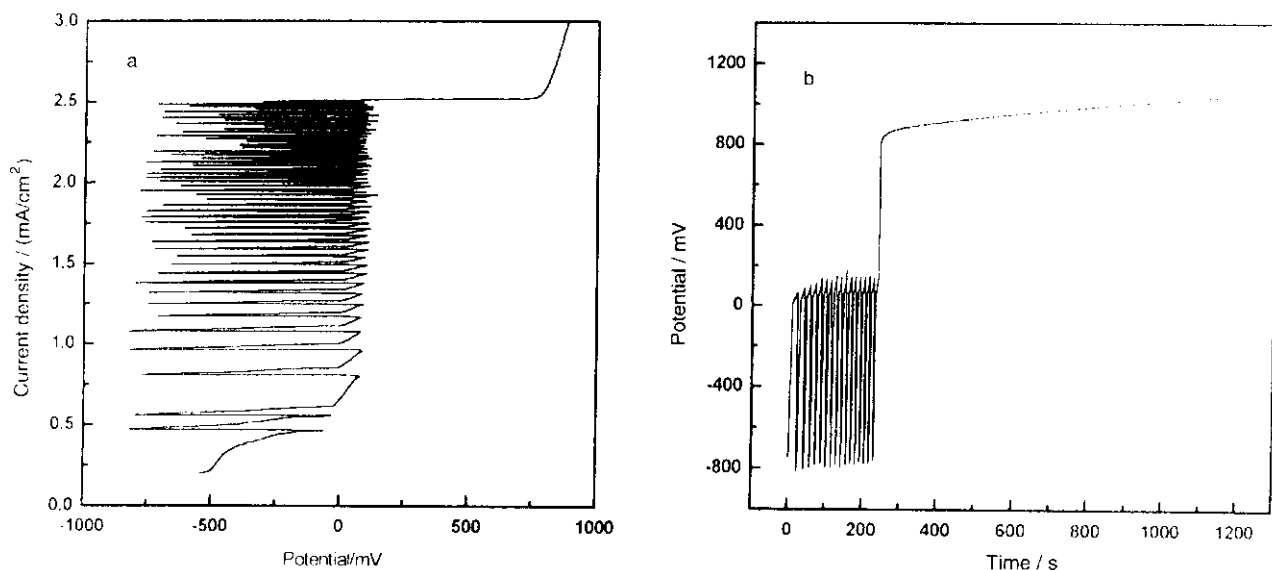


图5  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  葡萄糖/ $0.5 \text{ mol/dm}^3$  NaOH 水溶液在铂电极上的响应曲线

a. 以  $0.5 \mu\text{A/s}$  电流扫描;b. 以  $3 \text{ mA/cm}^2$  恒电流极化.

Fig.5 Lenear voltammogram of glucose oxidation under the current scan rate of  $0.5 \mu\text{A/s}$  (a) and potential response under the constant current density of  $3 \text{ mA/cm}^2$  (b) in the  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  Glucose/ $0.5 \text{ mol/dm}^3$  NaOH solution.

## 4 结 论

葡萄糖能在铂电极上催化氧化,象其它小有机分子一样,在其氧化过程中,产生对电极具有毒化作用的中间物.这些中间物在电极上的吸附和在高电位下的氧化引起在电流极化时的电位振荡.根据实验现象和葡萄糖的电化学氧化机理,毒化铂电极的主要中间物为一氧化碳.

## 参 考 文 献

- [ 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 ] Zhang X , Chan K Y , Tseung A C C. *J. Electroanal. Chem.* , 1995 , **386** : 241
- [ 4 ] Zhang X , Chan K Y , You J K , Lin Z G , Tseung A C C. *J. Electroanal. Chem.* , 1997 , **430** : 147
- [ 5 ] Warner H , Robinson B W , Digest of the 7th International Conference on Medical and Biological Engineering , Stockholm , 1967. 520
- [ 6 ] Wolfson S K , Gofberg S L Jr , Prusiner P , Namis J. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.* , 1968 , **14** : 198
- [ 7 ] Drake R F. Second Annual Summary Report Implantable Fuel Cell for an Artificial Heart , Contract No. PH43-66-967. Monsanto Research Corp. , Everett , Mass. , USA
- [ 8 ] Wan B Y C , Tseung A C C. *Med. Biol. Engng.* , 1974 , **12** : 14
- [ 9 ] Drake R F , Kusserow B K , Messinger S , Matsuda S. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.* , 1970 , **16** : 199
- [ 10 ] Wolfson S K Jr , Yao S J , Geisel A , Cash H R Jr. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.* , 1970 , **16** : 1993
- [ 11 ] Gebhardt U , Luft G , Richter G J , Sturm F von. *Bioelectrochem. Bioenerg.* , 1978 , **5** : 607
- [ 12 ] Giner J , Holleck G , Malachesky P A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* , 1973 , **77** : 782
- [ 13 ] Clark L C , Lyons C. *Ann. NY Aca. Sci.* , 1962 , **102** : 29
- [ 14 ] Bessman S P , Schter R D. *Horm. Metab. Res.* , 1972 , **4** : 413
- [ 15 ] Layne E C , Schultz R D , Thomas L J Jr , Slama G , Saylor D F , Bessman S P. *Diabetes* , 1976 , **25** : 81
- [ 16 ] Vassilyev Yu B , Khazova O A , Nikolaeva N N. *J. Electroanal. Chem.* , 1985 , **196** : 105
- [ 17 ] Rao M L B , Drake R F. *J. Electrochem. Soc.* , 1969 , **116** : 334
- [ 18 ] Lee J , Christoph J , Strasser P , Eiswirth M , Ertl G. *J. Chem. Phys.* , 2001 , **115** : 1485
- [ 19 ] Krausa M , Vielstich W. *J. Electroanal. Chem.* , 1995 , **399** : 7
- [ 20 ] Lee J , Eickes C , Eiswirth M , Ertl G. *Electrochimica Acta* , 2002 , **47** : 2297
- [ 21 ] Ernst S , Heitbaum J , Hamann C H. *J. Electroanal. Chem.* , 1979 , **100** : 173
- [ 22 ] Bae I T , Yeager E , Xing X , Liu C C. *J. Electroanal. Chem.* , 1991 , **309** : 131