

葡萄糖、半乳糖和乙醇恒电流氧化过程电位振荡的 EQCM 研究*

张丽军 谢青季 姚守拙

(湖南师范大学化学化工学院, 化学生物学及中药分析省部共建教育部重点实验室, 长沙 410081)

摘要 采用电化学石英晶体微天平(EQCM)研究了 0.5 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液中铂电极上葡萄糖、半乳糖和乙醇恒电流氧化过程中伴随的电位振荡行为. 两个糖体系的电位振荡过程伴随 EQCM 频率的同步振荡响应, 而乙醇体系中相应的频率响应却非常小; 三个体系振荡过程的同步动态电阻响应均很小, 表明振荡过程频率响应主要为质量效应. 虽然葡萄糖和半乳糖结构相似, 电位和频率振荡的幅度相当, 但频率波数和周期明显不同, 表明电位振荡行为对两者呈现良好的分子识别能力. 本文也讨论了相关振荡机理和 NaOH 浓度效应及碱性介质中铂电极电化学过程, 提出了所形成的铂氧化物主要是 PtO₂·3H₂O_{ad} 以及两糖体系振荡过程中糖酸根阴离子伴随着高/低电位在铂电极上吸/脱附的新观点.

关键词: 电化学振荡, 葡萄糖, 半乳糖, 乙醇, EQCM

中图分类号: O646

石英晶体微天平(QCM)可现场检测电极表面低至纳克级的质量变化, 在电化学和电分析化学中应用广泛. 对单面触液的 AT 切(沿晶体光轴成约 35° 角的方向切割而成, 其频率/温度系数在室温附近很小)压电石英晶体(PQC)的厚度剪切振荡模式, 谐振频率改变值(Δf_0)与晶体表面均匀负载的刚性薄膜的质量改变值(Δm)遵循如下 Sauerbrey 方程^[1]:

$$\Delta f_0 = -\frac{2f_{0g}^2}{(\rho_Q \mu_Q)^{1/2}} \frac{\Delta m}{A} = -2.264 \times 10^{-6} f_{0g}^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

式中 f_{0g} 为晶体基频(Hz), A 为压电活性面积(cm²), μ_Q 和 ρ_Q 分别为石英剪切模量(2.947×10¹¹ g·cm⁻¹·s⁻²)和密度(2.648 g·cm⁻³).

QCM 也能响应液体介质粘度和密度的变化, 净粘密度效应满足以下方程^[2]:

$$\Delta R_{1L} = -4\pi L_Q \Delta f_{0L} \sqrt{f \mu_Q} / \sqrt{f_{0g} \bar{c}_{66}} \approx -4\pi L_Q \Delta f_{0L} \quad (2)$$

式中 Δf_{0L} 和 ΔR_{1L} 分别为液相负载变化时晶体谐振频率(f_0)和动态电阻(R_1)的响应, f 为谐振区中心频率, \bar{c}_{66} 为压电晶体的弹性常数(2.957×10¹⁰ N·m⁻²), L_Q 为晶体在空气中的动态电感. 对 9 MHz 的石英晶体, 净粘密度效应的特征值为 $\Delta f_{0L}/\Delta R_{1L} \approx -10 \text{ Hz} \cdot \Omega^{-1}$. 对于某一实际体系, 若质量效应和粘密度效应同时存在, 判断体系质量效应大小的有效判据是, $|\Delta f_0/\Delta R_{1L}|$

越大, 则质量效应越大, 因净质量效应的动态电阻响应趋于零.

电化学体系中电位或电流振荡现象普遍存在^[3], 包括电化学反应与传质步骤(如对流、扩散)或表面步骤(如吸附、脱附)的耦合^[4]. 对铂电极上有小分子如甲醇、甲酸氧化过程所伴随的电化学振荡, 已有大量文献报道^[5-7], 振荡机理涉及到氧化中间产物 CO 的吸/脱附. 然而, 对葡萄糖等糖氧化过程中伴随的振荡现象研究不多^[8-9], 尽管还原糖用作燃料电池的燃料具有很高比能量, 且葡萄糖氧化过程研究对非酶葡萄糖电化学传感器的研制也有指导意义.

Inzelt 等^[10-11]用电化学石英晶体微天平(EQCM)技术研究了异丙醇和甲酸等一些有机小分子在酸性溶液中铂电极上的电化学振荡, 但其 EQCM 装置只记录频率响应, 不能区分质量效应与粘密度效应. 据我们所知, EQCM 技术尚未用于碱性介质中还原糖氧化过程的电化学振荡研究. 本文用同时监测谐振频率和动态电阻的 EQCM 技术研究了铂电极上强碱性水溶液中葡萄糖、半乳糖和乙醇恒电流氧化过程伴随的电位振荡行为, 观察到三个振荡体系的明显区别, 并对振荡过程和机理及碱性介质中铂电极电化学过程进行了讨论.

1 实验

1.1 仪器与试剂

EQCM 实验装置由电化学工作站(CHI660A, 上海辰华)和研究型石英晶体微天平(RQCM, Maxtek Inc., USA)组成^[12]. RQCM 仪采用高性能锁相振荡器, 可同时准确记录压电石英晶体的谐振频率和动态电阻响应. 对单面触液 QCM 的蔗糖浓度调制实验, 该仪器所得结果与 HP4395A 阻抗分析仪测试结果一致^[12].

实验采用 AT 切 9 MHz 压电石英晶体, 其铂电极由离子溅射仪(IB-3, 日本 Eiko)溅射高纯铂靶(99.99%)制备. 实验中晶体单面触液, 另一面置于空气中. 参比电极为带支持电解质盐桥的饱和甘汞电极(SCE), 本文所有电位都相对于该参比电极. 辅助电极为铂片. 所有实验均采用二次蒸馏水和新配溶液,

D-(+)-葡萄糖、D-(+)-半乳糖和其他所有试剂均为分析纯. 实验前溶液通氮气约 15 min, 所有实验均在室温下进行.

1.2 实验步骤

在 QCM 铂电极上滴 1~2 滴双氧水和浓硫酸(V/V=3/1)的混合液, 静置约 10 s, 用二次蒸馏水洗净后, 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸水溶液中于 0~1.5 V 电位区间扫描($50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)若干次直到循环伏安图重现^[13]. 电极经以上预处理后, 置于相应溶液中, 同时记录 QCM 谐振频率、动态电阻和电化学响应信号.

2 结果与讨论

2.1 电位环扫研究

图 1 为铂电极上 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH(A)、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 半乳糖+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH

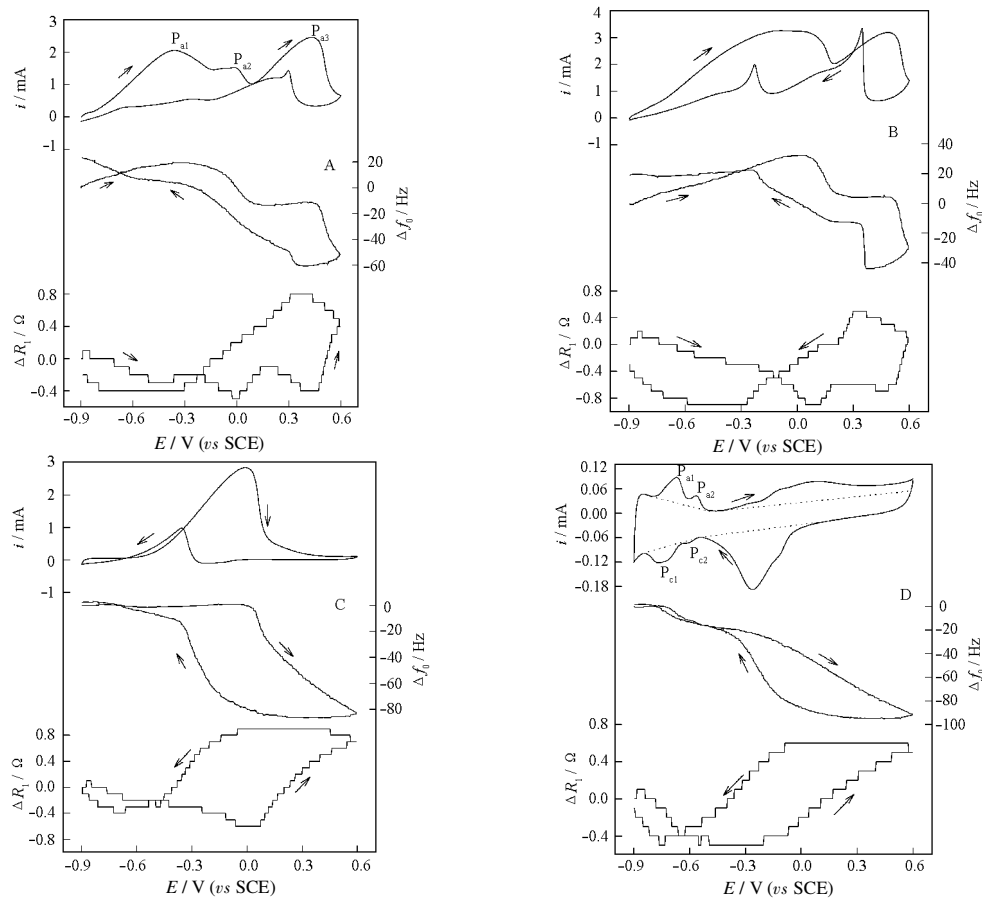


图 1 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (A), $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 半乳糖+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH(B), $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH(C)水溶液中及 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 背景溶液(D)中铂电极上电位环扫过程的电流(i)、谐振频率(Δf_0)和动态电阻(ΔR_1)响应

Fig.1 Responses of current (i), resonant frequency (Δf_0) and motional resistance (ΔR_1) to potential cycling at platinum electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aqueous NaOH(D) or $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aqueous NaOH containing $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose (A), $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ galactose (B), or $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ethanol (C)

scan rate: $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(B)、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇 + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (C)、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (D) 水溶液中电位环扫时的谐振频率 (Δf_0)、动态电阻 (ΔR_1) 和电流 (i) 响应。所有实验中动态电阻的变化均在 $\pm 1 \Omega$ 以内, 且 $|\Delta f_0/\Delta R_1| \gg 10 \text{ Hz} \cdot \Omega^{-1}$, 说明糖和乙醇氧化过程中电极附近溶液的粘密度改变很小, 频率响应主要来自于电极质量的改变(质量效应)。

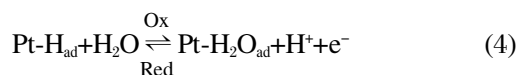
对于背景溶液(D), $-0.8 \sim -0.5 \text{ V}$ 区间为氢吸/脱附电位区间, 对应于图 1(D) 的 P_{a1}/P_{c1} ($-0.67 \text{ V}/-0.76 \text{ V}$) 和 P_{a2}/P_{c2} ($-0.56 \text{ V}/-0.61 \text{ V}$), 该区间中氧化/还原过程伴随约 17 Hz 的频率下降/上升; 而 $-0.50 \sim 0.60 \text{ V}$ 区间为铂氧化物的生成和还原电位区间, 该区间中氧化/还原过程伴随约 75 Hz 的频率下降/上升。按图示扣除背景电流计算两区间的电量, 结合 Sauerbrey 方程, 可依下式求算单位电子数转移所对应的摩尔质量 (M/n):

$$M/n = -\frac{FA\Delta f_0}{2.264 \times 10^{-6} f_{0g}^2 Q} \quad (3)$$

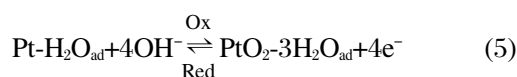
式中 Q 为电量(C), F 为法拉第常数, n 为转移电子数, M 为导致频率响应的表面物种摩尔质量的增量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 其他参数意义同式(1)。

测算结果列于表 1。从 EQCM 测算出的氢吸/脱附电位区间的 M/n 值接近 17, 支持了在氢吸/脱附电位区间也可能同时涉及到 H_2O 吸附的观点^[14-15], 即随电位正扫, 表面活性铂吸附位点逐渐由 Pt-H_{ad} 变成 $\text{Pt-H}_2\text{O}_{ad}$, 如式(4)所示。然而, 碱性介质中铂氧化还原过程的 EQCM 讨论鲜见文献报导。考虑本文中铂氧化物的生成和还原电位区间电量约为氢吸/脱附电位区间的 4 倍, 可合理推测这里主要是四价铂氧化物; 由相应的 M/n 值可近似得到 1 个铂氧化物分子与 3 个水分子形成氢键(此时 $M/n=17$), 如式(5)所示。当然, 这些定量结果仍有待采用多种方法进行更严格的定量实验验证。

氢吸/脱附电位区间



铂氧化物生成和还原区间



对葡萄糖碱性溶液(A), 电位正扫过程中观察到三个明显的氧化峰。变扫速 ($15 \sim 80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 实验表明, 图 1(A) 中第一个峰的峰电流与扫描速率 (v) 呈线性关系 ($i_{pa1} = 34.5 v + 0.911$, $r = 0.9907$), 说明这个过程

表 1 EQCM 测算 M/n 值

Potential range (V)	Background-corrected charge (mC)	Frequency shift (Hz)	M/n
$-0.80 \sim -0.50$	0.259	-16.7	13.4
$-0.55 \sim -0.85$	-0.180	16.8	19.4
$-0.40 \sim 0.60$	0.861	-72.5	17.5
$0.20 \sim -0.55$	-1.19	77.7	13.4

M : the increment in the molecular mass of the surface species involved, n : the number of electrons transferred

是葡萄糖的吸附氧化; 第三个峰的峰电流与扫速的平方根呈线性关系 ($i_{pa3} = 11.0 v^{1/2} + 0.533$, $r = 0.9977$), 说明这个氧化过程受扩散控制; 而第二个峰比较复杂, 与扫速无明确定量关系^[16]。电位起扫阶段频率缓升约 10 Hz , 可能是因为葡萄糖氧化后吸附量降低; 现场红外光谱实验表明在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液中, 葡萄糖氧化在 -0.57 V 时, 中间产物 CO 即开始吸附在电极表面^[17]。在 -0.30 V 时, 频率开始明显下降, 到 0.20 V 时, 下降约 30 Hz , 接着出现一个平台。在约 0.40 V 时(第三个氧化峰之后), 因铂电极本身氧化导致频率的第二次下降, 同时氧化电流迅速下降, 说明葡萄糖很难在铂氧化物表面氧化。与背景溶液相比, 铂电极本身氧化和还原电位正移, 且相应的频率响应小于背景溶液体系, 这可能是糖吸附和电生葡萄糖酸导致的电极表面附近区域的 pH 下降, 从而在一定程度上抑制了铂的氧化。随后的电位负扫过程中, 0.30 V 附近频率迅速上升, 同时出现一氧化峰, 可解释为铂氧化物已被还原, 恢复的新鲜铂表面又能氧化葡萄糖所致。

对半乳糖碱性溶液(B), 观察到类似于葡萄糖体系的电流和频率响应, 但半乳糖的氧化电位正移, 且氧化电流更大。对乙醇碱性溶液体系(C), EQCM 响应显然简单些。电位正扫过程中, 只在 0 V 处观察到一个乙醇的氧化峰, 而频率却滞后到约 0.10 V 才开始下降, 说明铂电极本身开始氧化, 此时乙醇氧化电流的迅速下降也说明铂氧化物对乙醇氧化无催化活性; 电位负扫过程中, 频率在 0.10 V 附近开始上升, 说明铂氧化物开始还原, 乙醇可部分取代吸附水分子而在铂电极表面吸附并被氧化^[18], 从而在 -0.40 V 附近出现氧化电流峰。这里的频率响应与背景溶液相似, 说明铂的氧化和还原是乙醇体系频率变化的主要原因。然而, $-0.80 \sim -0.50 \text{ V}$ 区间较小的频率响应表明此时乙醇已经占据铂电极表面的活性吸附位点, 难以发生如式(4)所示的 $\text{Pt-H}_{ad}/\text{Pt-H}_2\text{O}_{ad}$ 交换, 也

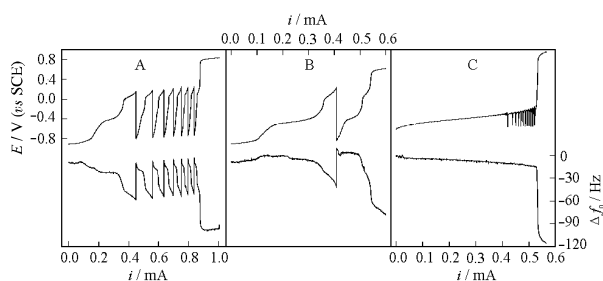


图2 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖+ $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH(A), $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 半乳糖+ $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH(B), $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇+ $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液(C)体系在电流线性扫描下的电位(E)和频率的响应(Δf_0)

Fig.2 Responses of potential(E) and resonant frequency (Δf_0) to linear current sweeps at platinum electrodes in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ aqueous NaOH containing $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ glucose (A), $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ galactose (B), or $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol (C)

scan rate: $0.5 \mu\text{A}\cdot\text{s}^{-1}$

表明这里乙醇吸附对其氧化起了关键性作用, 类似于酸性介质 HClO_4 中单晶铂电极上乙醇氧化的情形^[18].

2.2 控制电流氧化过程伴随的电化学振荡行为

线性电流扫描氧化葡萄糖(A)、半乳糖(B)和乙醇(C)过程伴随的电位振荡和频率响应如图2所示. 三体系的动态电阻在电位振荡区间基本不变, 可认为EQCM频率响应主要来自于质量效应. 对于葡萄糖体系(A), 随电流增加, 葡萄糖氧化电位正移, 在低电位区, 频率先上升约2 Hz, 然后缓慢下降, 在约-0.35 V(对应循环伏安图上第一次频率下降的电位)时, 频率迅速下降. 电流扫描到约0.45 mA时, 电位在约-0.75~0.20 V间振荡, 电位最高点对应频率最低值; 当电位回到低电位时, 频率基本上升到初始值. 电流继续增加到约0.85 mA时, 电位迅速上升到约0.80 V, 铂电极表面氧化, 频率下降, 电位振荡终止. 电流线性扫描过程中半乳糖的氧化行为(B)和葡萄糖相似, 但前者仅一个电位振荡波. 对半乳糖, 在低电位区频率先上升约10 Hz, 随电流增加, 电位正移, 在-0.40 V附近频率开始迅速下降; 在0.40 mA附近出现电位振荡, 振荡区间约为-0.85~0.24 V, 在电位最高点对应频率的最低值, 电位回到低电位时, 频率上升. 当电位上升到铂氧化物的形成电位时, 铂电极表面被氧化, 频率下降, 振荡终止. 对乙醇体系, 当电流增加到约0.45 mA时, 出现约-0.56~-0.25 V区间

的电位振荡, 但频率基本不变; 当电位上升到约0.90 V, 因铂电极表面氧化而频率下降, 振荡终止, 如图2C所示.

图3示出类似的情况, 葡萄糖(A)和半乳糖(B)的恒电流氧化过程也出现电位和频率振荡, 而乙醇(C)体系电位振荡过程依然没有观察到频率振荡.

综合图1~3的EQCM响应, 电位振荡现象可解释如下. 对糖体系, 吸附态葡萄糖和半乳糖的氧化在较负电位即开始, 氧化中间产物中包括CO等能使电极表面中毒的物种, 使葡萄糖和半乳糖吸附量逐渐减少. 当氧化电位升高至约-0.40 V时, 葡萄糖(半乳糖)氧化产物葡萄糖酸根(半乳糖酸根)阴离子可在电极上吸附, 导致频率明显下降. 当电位继续上升到约0.20 V时, 吸附的CO进一步氧化成 CO_2 , 从电极表面解离脱附后, 电极活性明显增大, 而此时电极|溶液界面附近的还原糖反应物的氧化电流足以抗衡所施加的电流, 因此电位迅速负移到约-0.80 V, 同时糖酸根阴离子脱附. 这种周期性的CO在低/高电位的吸/脱附(铂表面活性位点的毒化/复活)与糖酸根阴离子在高/低电位的吸/脱附, 分别导致了周期性的电位和频率振荡, 直到电极附近还原糖氧化电流不足以抗衡所加电流时, 电极电位迅速正移至高电位, 导致铂表面氧化物生成. 虽然半乳糖和葡萄糖均为己醛糖, 氧化过程易生成糖酸, 且EQCM频率振荡幅度均为约50 Hz, 但振荡周期和振荡波数表现出明显区别, 这里半乳糖的振荡周期约880 s,

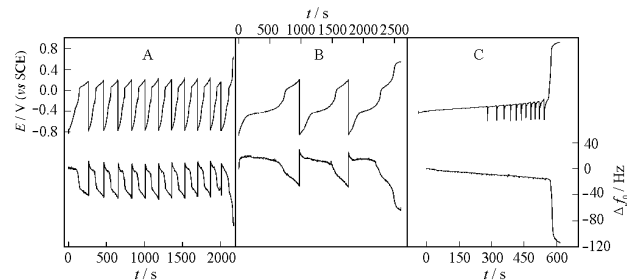


图3 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖+ $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH(A), $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 半乳糖+ $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH(B), $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇+ $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH(C)水溶液体系在恒电流控制下的电位(E)和频率的响应(Δf_0)

Fig.3 Responses of potential(E) and resonant frequency (Δf_0) to galvanostatic polarization at platinum electrodes in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ aqueous NaOH containing $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ glucose (A), $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ galactose (B), or $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol (C)

Currents passed were 0.5 mA.

明显大于葡萄糖的振荡周期(约 180 s), 表明电位振荡现象对这两种结构类似的己醛糖有良好的分子识别能力. 对乙醇体系, 电位振荡的主要原因也可归结为氧化中间产物 CO 在高/低电位的脱/吸附所致^[5-6]. 然而, 在乙醇的电位振荡区间, 没有观察到频率的同步振荡, 说明乙醇体系电位振荡时, 阴离子的吸/脱附不明显, 虽然有文献指出酸性介质 HClO_4 中乙醇氧化过程须考虑阴离子在铂电极上的电吸附现象^[8]. 我们也测定了铂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中界面电容随电位的变化, 发现铂电极在该溶液中的零电荷电位在 -0.50 V 附近(如图 4 所示), 表明葡萄糖和半乳糖氧化产物糖酸根阴离子在比该电位更正电位的电吸附是可能的.

以葡萄糖($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)体系电位振荡为例, 我们考察了 NaOH 浓度对振荡的影响. 电流扫描实验中, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液中只观察到 1 个同步的电位和频率振荡波, 而 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液中无振荡. 这种现象可解释为随 NaOH 浓度降低, 葡萄糖氧化更难(循环伏安实验表明其氧化电位正移, 且电流明显下降), 低电位下 CO 生成量减少而不利于振荡.

值得说明的是, 在溶液搅拌条件下, 葡萄糖电位振荡振幅和周期基本不变, EQCM 频率振荡的振幅略有增加, 如图 5 所示, 说明葡萄糖电位振荡不受扩散和对流的控制, 而是一个吸/脱附过程, 因为在搅拌条件下, 受扩散和对流控制的振荡会停止^[19-20].

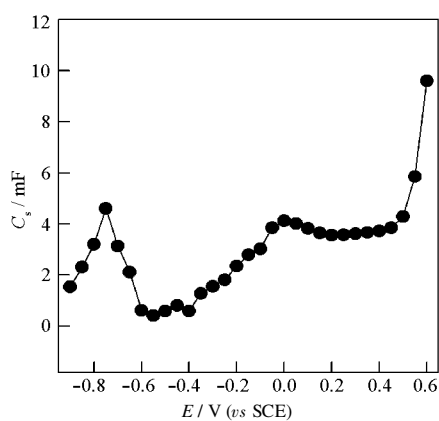


图 4 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液中不同电位下铂电极/溶液界面电容响应

Fig.4 The Pt/solution interfacial capacitance as a function of potential in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aqueous NaOH

Measurement frequency was 0.3 Hz.

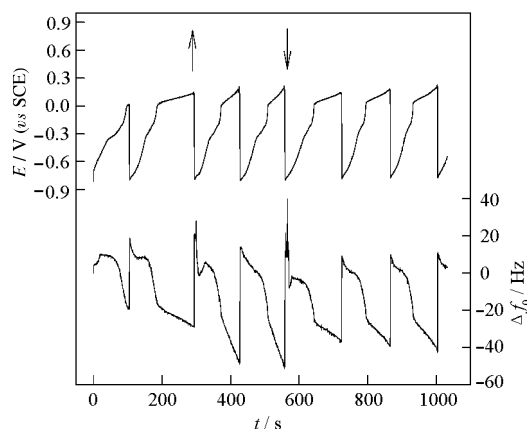


图 5 溶液搅拌对 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液体系电位振荡和频率振荡的影响

Fig.5 The effect of solution stirring on the potential and frequency oscillations for $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aqueous NaOH system

0.4 mA galvanostatic polarization, and the upward and downward arrows indicate the beginning and stop of solution stirring, respectively.

3 结论

本文利用 EQCM 比较研究了碱性介质中葡萄糖、半乳糖和乙醇在铂电极上恒电流氧化所伴随的电位振荡, 也对碱性介质中铂电极本身的电化学过程进行了探讨, 表明氧化中间产物 CO 在铂电极上低/高电位下的吸/脱附导致电位振荡. 对两个糖体系, 也观察到了频率的同步振荡与高/低电位下糖酸根阴离子在铂电极上的吸/脱附有关, 而乙醇体系没有频率振荡现象. 因为结构非常类似的葡萄糖和半乳糖(差向异构体)电位和频率振荡的周期和波数明显不同, 因此, 电化学振荡良好的分子识别能力可能有望应用于区分结构类似的还原糖. 另外, 本文采用同时监测动态电阻和谐振频率的 EQCM 分析技术, 有利于评估糖电化学过程伴随的溶液粘密度效应.

References

- 1 Sauerbrey, G. *Z. Phys.*, **1959**, **155**: 206
- 2 Xie, Q. J.; Wang, J.; Zhou, A. H.; Zhang, Y. Y.; Liu, H. W.; Xu, Z. N.; Yuan, Y.; Deng, M. Y.; Yao, S. Z. *Anal. Chem.*, **1999**, **71**: 4649
- 3 Krischer, K. *Nonlinear dynamics in electrochemical systems*. Vol. 8. in: *Advances in electrochemical science and engineering*. Alkire, R. C. Eds. New York: Wiley-VCH Inc., 2002: 89

- 4 Li, Z. L.; Ren, B.; Niu, Z. J.; Xiao, X. M.; Zeng, Y.; Tian, Z. Q. *Chin. J. Chem.*, **2002**, **20**: 657
- 5 Krausa, M.; Vielstich, W. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, **399**: 7
- 6 Lee, J.; Eiches, C.; Eiswirth, M.; Ertl, G. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**: 2297
- 7 Kertész, V.; Inzelt, G.; Barbero, C.; Kötz, R.; Haas, O. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, **392**: 91
- 8 Rao, M. L. B.; Drake, R. F. *J. Electrochem. Soc.*, **1969**, **116**: 334
- 9 Wei, X. L.; Shen, P. K. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2003**, **16**(5): 395
[魏小兰, 沈培康. 化学物理学报(*Huaxue Wuli Xuebao*), **2003**, **16**(5): 395]
- 10 Inzelt, G.; Kertész, V.; Láng, G. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 6104
- 11 Inzelt, G.; Kertész, V. *Electrochim. Acta*, **1997**, **42**: 229
- 12 Jiang, L.; Xie, Q. J.; Yang, L.; Yang, X. Y.; Yao, S. Z. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **274**: 150
- 13 Xie, Q. J.; Xiang, C. H.; Yuan, Y.; Zhang, Y. Y.; Nie, L. H.; Yao, S. Z. *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, **262**: 107
- 14 Gloaguen, F.; Léger, J. -M.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, **467**: 186
- 15 Iwasita, T.; Xia, X. H. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, **411**: 95
- 16 Lei, H. W.; Wu, B. L.; Cha, C. S.; Kita, H. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, **382**: 103
- 17 Bae, I. T.; Yeager, E.; Xing, X.; Liu, C. C. *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, **309**: 131
- 18 Xia, X. H.; Liess, H. -D.; Iwasita, T. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, **437**: 233
- 19 Li, Z. L.; Cai, J. L.; Zhou, S. M. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, **436**: 195
- 20 Li, Z. L.; Cai, J. L.; Zhou, S. M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, **93**: 3519

EQCM Study on the Potential Oscillations during Galvanostatic Oxidation of Glucose, Galactose and Ethanol*

ZHANG, Li-Jun XIE, Qing-Ji YAO, Shou-Zhuo

(Key Laboratory of Chemical Biology and Traditional Chinese Medical Research, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract Galvanostatic oxidation of glucose, galactose and ethanol at platinum electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aqueous NaOH and accompanying potential oscillation behaviors were comparatively studied by the electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) method. The EQCM-frequency oscillation was synchronously observed for the two saccharide systems during their potential oscillations, but it was negligibly small for the ethanol system, and the responses of the motional resistance were minor for all systems, suggesting that the mass effect governed the EQCM frequency responses. Although glucose and galactose are very similar in chemical structure and the amplitude for potential or frequency oscillation was roughly equivalent for both systems, the wave numbers and periods were obviously different from each other, implying that the electrochemical oscillation possesses high molecular recognition between the two systems. Related oscillation mechanism, the effect of NaOH concentration on oscillation, and the electrochemical process of platinum electrode in aqueous NaOH were also discussed. It was concluded that the platinum oxide formed here was mainly $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$, and the potential oscillations for the two saccharide systems were accompanied with the adsorption/desorption of anions of saccharic acids at high/low potentials on platinum.

Keywords: Electrochemical oscillation, Glucose, Galactose, Ethanol, EQCM

Received: January 12, 2005; Revised: March 3, 2005. Correspondent: XIE, Qing-Ji (E-mail: xieqj@hunnu.edu.cn; Tel: 0731-8865515).

* The Project Supported by NSFC (20275010, 20335020) and the Foundation of MOE of China (jiaorensi [2000]26, jiaojisi [2000]65)