

DOI: 10.13208/j.electrochem.130725

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 146-149

Artical ID:1006-3471(2014)02-0146-04

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Au/L-Met/GC 电极的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 电催化氧化

范建凤<sup>1\*</sup>, 罗雪梅<sup>1</sup>, 李 婧<sup>1</sup>, 范楼珍<sup>2</sup>

(1. 忻州师范学院化学系, 山西 忻州 034000; 2. 北京师范大学化学学院, 北京 100875)

**摘要:** 在无额外的添加剂和保护剂的情况下, 以柠檬酸钠还原氯金酸制得链状金纳米粒子, 使用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察样品. 层层自组装技术可将金纳米粒子自组装, 并分别以 L-甲硫氨酸 (L-Methionine, L-Met)、硫脲 (Thiourea, TU)、丙烯基硫脲 (Allyl thiourea, ATU) 和聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP) 交联剂自组装于玻碳基底, 即得金纳米粒子修饰电极. 以  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  氧化还原电对为探针, 考察该修饰电极的电化学性质. Au/L-Met/GC 电极有最佳电化学性能, 循环伏安曲线和计时电流曲线测试表明, Au/L-Met/GC 电极的  $\text{H}_2\text{O}_2$  电催化氧化有较高的灵敏度, 线性范围  $2 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 检出限  $6.67 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**关键词:** 金纳米粒子链; 交联剂; 电化学; 催化氧化

**中图分类号:** O657.1

**文献标识码:** A

一维链状结构的金纳米粒子比单个粒子或聚集体有更多优越性<sup>[1-3]</sup>, 纳米金修饰电极以其独特的性质在电分析化学领域广泛应用. 目前修饰电极的金纳米粒子多数为分散粒子或聚集体<sup>[4-5]</sup>, 而链状金纳米粒子制备及修饰电极鲜见报道. Mann 等曾报道了金纳米粒子链状结构的制备<sup>[6]</sup>, 并引入保护剂, 但保护剂的存在限制了金纳米粒子的应用.

纳米粒子在电极表面的固定化方式有吸附、电沉积、自组装等. 自组装 (Self-assembly) 是一种非常简单的成膜技术, 可在分子水平上构筑理想的界面. 首先在一定的固体基底上形成自组装膜, 然后以纳米粒子与膜表面相互作用使粒子固定于自组装膜上. 自组装膜可耦联组装金、银纳米粒子, 其制备简单, 重复性好, 基底几何形状不受限制<sup>[7]</sup>.

本文在无添加剂和保护剂的情况下, 以柠檬酸钠还原氯金酸制得链状金纳米粒子, 再用 L-甲硫氨酸 (L-Met) 交联剂作为组装分子, 在玻碳基底表面修饰金纳米粒子, 并比较不同交联剂修饰电极的电化学性能, 研究其  $\text{H}_2\text{O}_2$  电催化氧化<sup>[8-10]</sup>.

## 1 实 验

### 1.1 试剂与仪器

JEOL2010F 型透射电子显微镜 (TEM); Hi-

tachi S4800 型扫描电子显微镜 (SEM); LK98B II 型微机电化学分析仪; AL204 电子天平; KQ3200DB 型数控超声波清洗器; PHS-3B 型精密 pH 计.

柠檬酸钠、氯金酸 ( $\text{HAuCl}_4$ )、无水乙醇、丙酮、磷酸氢二钾、磷酸二氢钠、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、过氧化氢 (均为分析纯); 丙烯基硫脲 (ATU)、硫脲 (TU)、铁氰化钾 (均为化学纯); L-Met (层析纯); 实验用水为超纯水.

### 1.2 实验方法

#### 1) 链状金纳米粒子

在 100 mL 两颈圆底回流烧瓶中加入 10 mL 0.1% 柠檬酸钠溶液, 磁力搅拌加热沸腾, 而后将 1.0 mL  $8.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HAuCl}_4$  溶液快速加入体系, 其溶液由紫黑色逐渐变为酒红色, 搅拌煮沸 1 h, 自然冷却至室温, 即得金胶体溶液.

#### 2) 金纳米粒子在玻碳电极表面的自组装

将玻碳基底 (GC) 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  悬浊液中抛光至镜面, 依次用二次蒸馏水、无水乙醇和丙酮超声清洗, 干燥备用. 分别移取 10  $\mu\text{L}$ 、 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  L-Met (水)、TU (乙醇)、ATU (乙醇) 及饱和 PVP 溶液 (乙醇) 滴于 GC 表面, 自然晾干. 再分别移取 10  $\mu\text{L}$  金胶滴于电极表面, 即得不同交联剂的金纳米粒子修

收稿日期: 2013-07-25, 修订日期: 2013-10-25 \* 通讯作者, Tel: 18003505219, E-mail: fjf3034832@126.com

国家自然科学基金项目 (No. 21073018)、山西省高等学校科技创新项目 (No. 20121023) 和忻州师范学院化学化工创新实践基地项目资助

饰电极 (Au/L-Met/GC、Au/TU/GC、Au/ATU/GC、Au/PVP/GC)。

### 3) 电化学性能测试

分别以 Au/L-Met/GC、Au/TU/GC、Au/ATU/GC、Au/PVP/GC 及 GC 为工作电极, Pt 丝为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 组成三电极体系, 在  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液中测试循环伏安扫描曲线及电化学性能。Au/L-Met/GC 电极, 在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸缓冲溶液 (PBS, pH = 7) 或与一定浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  的混合溶液中, 测试循环伏安曲线及时电流曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 链状金纳米粒子的表征

图 1 为链状金纳米粒子的 SEM (A) 及 TEM (B) 照片。由照片 (图 1A) 可见, 样品呈现纳米粒子自组装的链状结构, 并互相连接形成了网状结构, 链长度约  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ , 由  $50 \sim 500$  个粒径近乎相等的金纳米粒子组成。TEM 照片 (图 1B) 清楚地呈现相邻的纳米粒子间紧密相连, 粒子大小均匀, 粒径  $10 \text{ nm}$  左右。金纳米粒子的 HRTEM 照片 (图 2) 可分辨出晶格条纹, 其晶面间距分别为  $0.124 \text{ nm}$ 、 $0.236 \text{ nm}$ 、 $0.231 \text{ nm}$ 、 $0.204 \text{ nm}$ , 分别对应于金面心立方点阵的 (311)、(111)、(111) 和 (200) 晶面。图 3 EDX 能谱图表明, 样品只有 Au 峰。

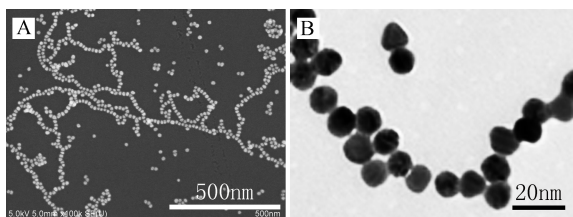


图 1 金纳米粒子链的 SEM (A) 和 TEM (B) 照片

Fig. 1 SEM (A) and TEM (B) images of Au NPs chains

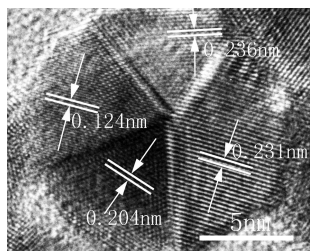


图 2 金纳米粒子链的 HRTEM 照片

Fig. 2 HRTEM image of the crystallographic orientation in Au NPs chains

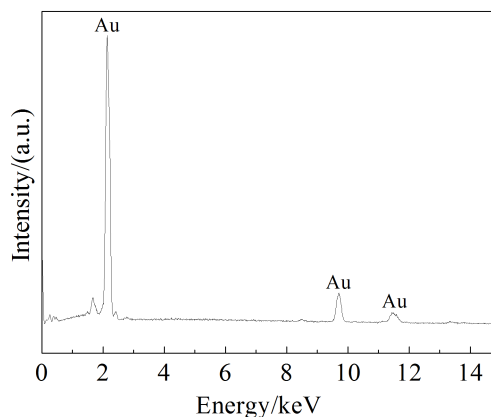


图 3 金纳米粒子链的 EDX 谱图

Fig. 3 EDX pattern of Au NPs chains

### 2.2 不同交联剂金纳米粒子修饰电极的电化学性能

图 4 示出 Au/L-Met/GC (a), Au/TU/GC (b), Au/ATU/GC (c), Au/PVP/GC (d) 及 GC (e) 电极在  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  溶液的循环伏安曲线。由图 4 可以看出, 与 GC 电极相比, 其修饰电极的  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  氧化还原峰电流均增大, 且 Au/L-Met/GC 电极氧化还原峰电流最大, 这归因于链状金纳米粒子有高电子传递速率。Au/PVP/GC 电极的  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  氧化还原峰电位差增宽, 其 PVP 交联剂阻碍氧化还原电子

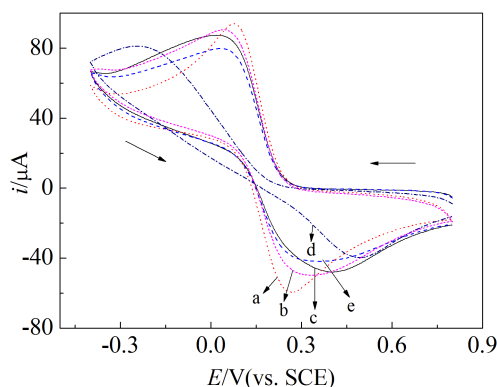


图 4 Au/L-Met/GC (a)、Au/TU/GC (b)、Au/ATU/GC (c)、Au/PVP/GC (d) 和 GC (e) 电极在  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液的循环伏安曲线, 扫描  $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 4 Cyclic voltammograms obtained with Au/L-Met/GC (a), Au/TU/GC (b), Au/ATU/GC (c), Au/PVP/GC (d) and GC (e) electrodes in  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  solutions, scan rate  $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

与电极间电子的传递, 而 Au/L-Met/GC 电极峰电位差最小(0.1 V), 可逆性最佳.

L-Met 的 Au—S 化合键很强 (键能约  $177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 使巯基化合物在金表面吸附强于其它基团, 确保吸附的选择性. 其膜稳定性好, 不会被水和有机溶剂溶解洗脱, 有较强的抗酸、碱能力, 以及超低温、超高真空下的稳定性<sup>[11]</sup>.

### 2.3 Au/L-Met/GC 电极的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 电催化氧化

图 5 给出 Au/L-Met/GC 电极  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸 PBS 溶液 ( $\text{pH} = 7$ ) 和  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS ( $\text{pH} = 7$ ) 溶液的循环伏安曲线, 扫描速率  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

如图 5 所示, Au/L-Met/GC 电极有较大电流, 加入  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ , 其电流显著增强, 在  $0.6 \text{ V}$  处  $\text{H}_2\text{O}_2$  开始氧化,  $0.9 \text{ V}$  处呈现明显的氧化峰, 这归因于 Au/L-Met/GC 电极促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  直接电子转移.

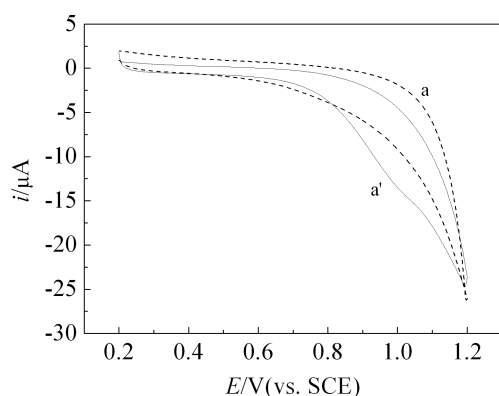


图 5 Au/L-Met/GC 电极在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS (a) 及  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$  溶液 (a') 的循环伏安曲线 (扫速:  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ )

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Au/L-Met/GC in the absence (a) or presence (a') of  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$  in  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS ( $\text{pH} = 7$ ) scan rate  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 6 给出 Au/L-Met/GC 电极在  $\text{pH} = 7$  的  $5 \text{ mL}$  PBS 溶液, 调控电位  $0.9 \text{ V}$ , 搅拌下连续依次注入  $10 \mu\text{L } 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5 \mu\text{L } 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 \mu\text{L } 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 \mu\text{L } 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20 \mu\text{L } 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $30 \mu\text{L } 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $40 \mu\text{L } 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50 \mu\text{L } 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $80 \mu\text{L } 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$  的计时电流曲线, 响应时间  $< 5 \text{ s}$ . 如图所示,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度  $2 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

间, 其响应电流 ( $i/\mu\text{A}$ ) 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度 ( $C/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ) 成线性关系 (见图 7). 线性方程:  $i/\mu\text{A} = 0.7405 + 2780.4C/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 相关系数  $R = 0.9988$ , 检出限为  $6.67 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

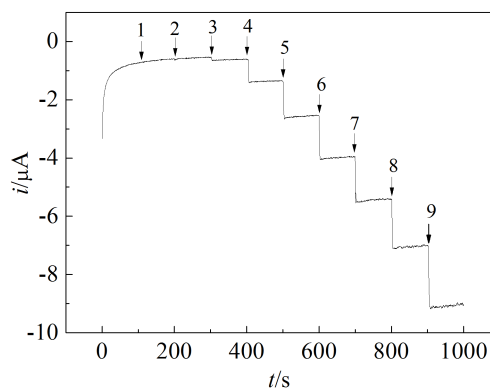


图 6 Au/L-Met/GC 电极在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS 溶液 ( $\text{pH} = 7$ ) 搅拌下连续依次注入  $\text{H}_2\text{O}_2$  的计时电流曲线 (调控电位  $0.9 \text{ V}$ )

Fig. 6 Amperometric response of Au/L-Met/GC with successive additions of  $\text{H}_2\text{O}_2$  to  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS ( $\text{pH} = 7$ ) at an applied potential of  $0.9 \text{ V}$  (vs. SCE) under stirring

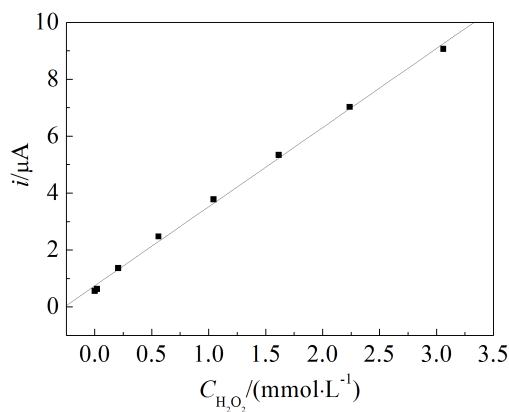


图 7 Au/L-Met/GC 电极的  $\text{H}_2\text{O}_2$  响应校正曲线

Fig. 7 Calibration plot for  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration at Au/L-Met/GCE

## 3 结 论

在无添加剂和保护剂的情况下, 以柠檬酸钠还原氯金酸制得链状金纳米粒子, 再用 L-Met 交联剂自组装纳米金修饰电极, 该 Au/L-Met/GC 电极的  $\text{H}_2\text{O}_2$  电催化氧化有较高活性. 线性方程:  $i/\mu\text{A} =$

$0.7405 + 2780.4C/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 相关系数  $R = 0.9988$ , 检出限为  $6.67 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 参考文献(References):

- [1] Tang Z Y, Kotov N A. One-dimensional assemblies of nanoparticles: Preparation, properties, and promise[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(8): 951-962.
- [2] Zhang H, Wang D Y. Controlling the growth of charged-nanoparticle chains through interparticle electrostatic repulsion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(21): 3984-3987.
- [3] Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(1): 293-346.
- [4] Sun C Y(孙春燕), Zhang M W(张民伟), Li H K(李宏坤), et al. Gold nanoparticles-based colorimetric sensing of melamine in milk and eggs[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2012, 40(3): 386-390.
- [5] Xu Y(徐颖), Zhang X Y(张小燕), Yang J(杨静), et al. Electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin with  $\text{SiO}_2$  gel film layer-by-layer assembled on carbon nanotubes-Au nanoparticles modified electrode[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2011, 32(10): 2293-2300.
- [6] Lin S, Li M, Dujardin E, et al. One-dimensional plasmon coupling by facile self-assembly of gold nanoparticles into branched chain networks[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(21): 2553-2559.
- [7] Dong S A(董守安), Liu F(刘锋), Hou S Q(侯树谦), et al. Self-assembly of gold nanoparticles with controllable sizes on functionalized multiwalled carbon nanotubes[J]. *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2010, 68(15): 1519-1524.
- [8] Sun D M(孙登明), Hu W N(胡文娜), Ma W(马伟), et al. Preparation of poly (L-Methionine) modified electrode and its application to the determination of uric acid[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2007, 35(12): 1787-1790.
- [9] Cui Y P(崔艳萍), Yang C Z(杨昌柱), Huang J(黄健), et al. Electrocatalytic oxidation of salicylic acid at novel gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2008, 14(3): 298-303.
- [10] Fan J F(范建凤), Li L Q(李丽青), Huang Y F(黄玉峰), et al. Synthesis and catalytic property of flaked spindle-like  $\text{CuO}$  nanocrystals[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2011, 17(2): 186-189.
- [11] Wang C Y(王春燕), Li Y H(李云辉), Tian J(田坚). Preparation and applications of amino acids chemical modified electrode[J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, (长春理工大学学报(自然科学版)), 2011, 34(1): 150-153.

## Electro-Catalytic Oxidation of Hydrogen Peroxide on Au/L-Methionine/GC Electrode

FAN Jian-feng<sup>1\*</sup>, LUO Xue-mei<sup>1</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, FAN Lou-zhen<sup>2</sup>

(1. *Department of Chemistry, Xinzhou Teachers' University, Xinzhou 034000, Shanxi, China*; 2. *College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

**Abstract:** The modified electrodes have been fabricated by generation of Au nanoparticle chains, which was produced by reaction between  $\text{HAuCl}_4$  and sodium citrate without any additional capping agents or surfactants. The self-assembled Au nanoparticles were attached to the surface of glassy carbon electrode (GCE) layer by layer, using L-methionine (L-Met), thiourea (TU), allyl thiourea (ATU) and polyvinylpyrrolidone (PVP) as a crosslinking agent, respectively. The experimental results showed that the electrochemical performance of the different modified electrodes varied in  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  solution. The Au/L-Met/GCE exhibited an excellent electrochemical property, which is superior to other modified electrodes. In addition, the catalysis of Au/L-Met/GCE to hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) also performed a good sensitivity to electrochemical oxidation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  during cyclic voltammetry and chronoamperometry analyses. And the linear range and detection limit for  $\text{H}_2\text{O}_2$  were  $2 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $6.67 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively.

**Key words:** Au nanoparticles chains; crosslinking agent; electrochemistry; catalytic oxidation