

2008-08-28

Electrocatalytic Oxidation of Salicylic Acid at Novel Gold Nanoparticle-modified Glassy Carbon Electrode

Yan-ping CUI

Chang-zhu YANG

Jian HUANG

Wen-hong PU

Jing-dong ZHANG

Recommended Citation

Yan-ping CUI, Chang-zhu YANG, Jian HUANG, Wen-hong PU, Jing-dong ZHANG. Electrocatalytic Oxidation of Salicylic Acid at Novel Gold Nanoparticle-modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(3): 298-303.

DOI: 10.61558/2993-074X.1910

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss3/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

新型纳米金修饰玻碳电极对水杨酸的电催化氧化

崔艳萍^{1,2}, 杨昌柱^{2*}, 黄健³, 濮文虹², 张敬东⁴

(1. 中国地质大学环境学院, 湖北 武汉 430074; 2. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;
3. 福建师范大学闽南科技学院生化工程系, 福建 泉州 362332; 4. 华中科技大学化学与化工系, 湖北 武汉 430074)

摘要: 借助“种子媒介纳米金属生长法”制备新型的纳米金修饰玻碳电极, 应用场发射扫描电镜、紫外可见光谱分析和电化学方法等, 研究该电极的表面形貌及其电化学性能. 结果表明, 该修饰电极对水杨酸的电催化氧化有明显的电催化作用, 电极响应灵敏度是裸玻碳电极表面的 1.8 倍. 其氧化峰电流与水杨酸浓度在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 可用于水中痕量水杨酸的检测.

关键词: 纳米金; 水杨酸; 电催化氧化

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

由 Murphy 等建立的“种子媒介纳米金属生长法”是一种借助小粒径晶核, 实现纳米粒径可控的湿化学方法. 该法操作简单、易于实现, 近年来在贵金属纳米颗粒的制备方面已经得到应用^[1-3]. Oyama 和 Zhang^[4] 研究小组已经开展了将该法用于 PtO、TiO₂ 氧化物电极表面的修饰, 并且对修饰电极的电化学性能及生物小分子的电催化作用进行了系列研究. 本文借助种子媒介法直接将纳米金修饰在玻碳电极表面, 发现该修饰电极可使水杨酸的氧化电位明显负移, 峰电流显著增加, 可用于水中痕量水杨酸的定量分析 (浓度范围 $5.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$).

1 实验部分

1.1 主要仪器试剂

仪器: VMP2/Z 电化学工作站 (Princeton applied research Co.), CH1660 A 电化学工作站 (上海辰华); 场发射扫描电镜 (FE-SEM, JSM-5510LV 型, Japan); X 射线能谱仪 (GENESIS 美国伊达克斯); 紫外可见分光光度计 (UV-vis CARY50 Probe 美国); 超纯水制备仪 (Dubuque USA) 用于生产去离子水 ($>18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 配制溶液.

试剂: 溴代十六烷基三甲胺 (CTAB, 美国 Amresco 公司), 氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 上海试剂一厂), 抗坏血酸 (AA, 分析纯, 中国医药上海化学试剂公司), 其它试剂均为分析纯.

电化学实验: 采用传统三电极体系, 以裸玻碳电极 (GCE) 或修饰电极作工作电极 (电极面积均为 0.0314 cm^2), 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 文中所给电位均相对于 SCE. 磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 储备液配置. 测试前试验溶液用高纯氮气 (99.99%, 武钢集团) 除氧 15 min 以上, 室温下实验测试过程保持氮气氛围.

1.2 GNP/GCE 修饰电极制备

纳米金修饰玻碳电极 (GNP/GCE) 按文献^[3,5-6] 制备: 将 GCE 放置在组成为 $0.25 \text{ mL } 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAuCl}_4$, $0.25 \text{ mL } 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠和 $9 \text{ mL } \text{H}_2\text{O}$ 构成的种液中, 然后加入 0.25 mL 新鲜配置的冰冻 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaBH}_4$, 静置一定时间后, 取出电极. 用去离子水反复冲洗干净, 氮气吹干再置于组成为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAuCl}_4$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AA 的生长液 24 h 后, 取出, 经去离子水反复冲洗后氮气吹干, 备用.

2 结果与讨论

2.1 GNP/GCE 修饰电极的表面形貌分析及电化学性质

在纳米金溶液的制备过程中,当溶液加入还原剂硼氢化钠后,种液迅速由无色转变为酒红色,这是由于纳米金的小颗粒体积效应引起的特定辐射吸收.图 1 示出上述纳米金种液的 UV-vis 吸收光谱.

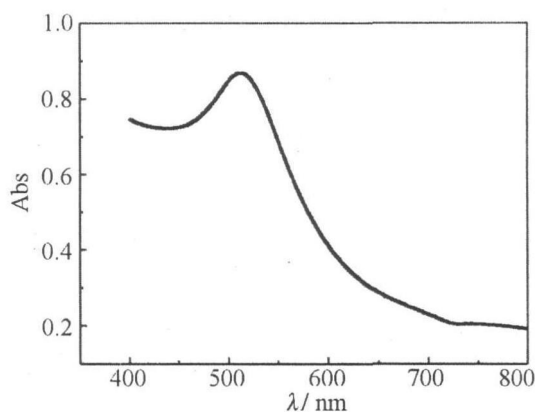


图 1 纳米金种液的 UV-vis 吸收光谱图

Fig 1 UV-vis spectrum of the nano-gold seed solution

如图可见,谱线在 516.0 nm 处出现了一个明显的吸收峰,且半峰宽较窄.根据纳米金粒子 (< 100 nm) 的光学性质 (在 512 和 580 nm 间有一个吸收峰,且随粒径的增大吸收峰的波长红移),可以推断该种液中已有粒径较小的纳米金粒子生成,且粒径尺寸分布较窄.

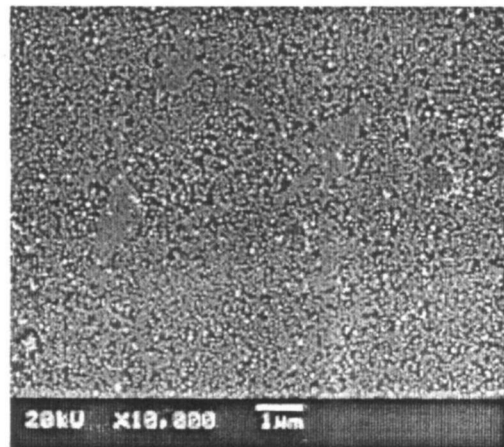
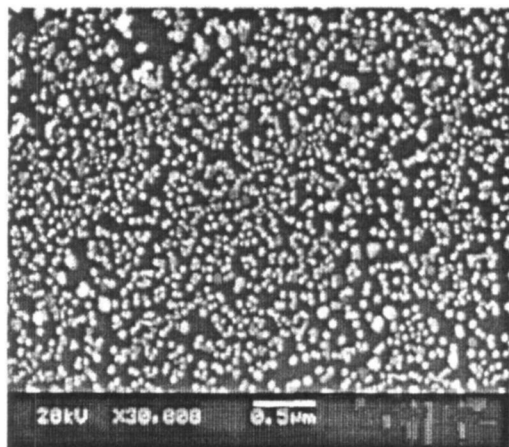


图 2 GNP/GCE 电极表面不同放大倍数的 FE-SEM 图像

Fig 2 SEM images of the GNP/GCE at low magnification (left) and high (right) magnification

将种液处理的电极置于生长液中继续生长一定时间后,取出,用去离子水反复冲洗后,电极表面呈黄绿色.其不同放大倍数的 FE-SEM 图像如图 2 所示.由图可见,经过生长液生长后,玻碳电极表面的纳米金粒子的粒径增长到 60~100 nm,均呈圆球状,分布较均匀,且大部分粒子的粒径相近.由于修饰电极在观察前是经去离子水反复冲洗的,可以认为纳米金粒子与玻碳电极之间有较强的结合.图 3 给出该电极表面粒子的 X 射线能量色散谱分析结果,显示出该修饰电极表面的主要元素为 Au 和 C.可见这一修饰电极表面确为金纳米粒子.

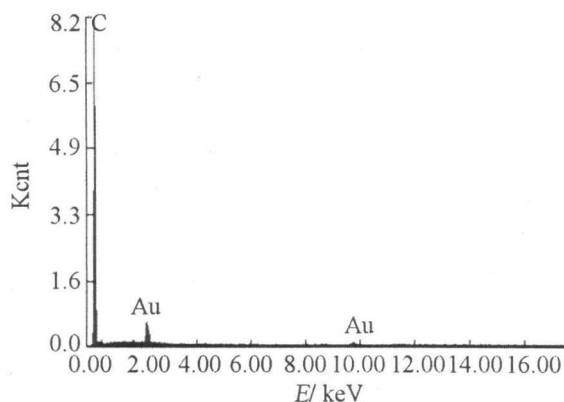


图 3 GNP/GCE 电极表面的 EDS 分析

Fig 3 EDS analysis of the GNP/GCE surface

图 4 分别给出裸玻碳电极、平面金电极和 GNP/GCE 电极在 PBS 缓冲溶液中循环伏安曲线,扫速 100 mV/s.如图可见,裸玻碳电极在 0~1.5 V

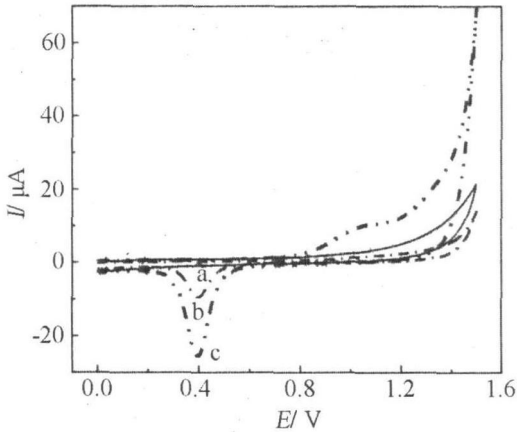


图 4 裸 GCE (a)、平面金电极 (b)和 GNP/GCE (c)在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS ($\text{pH}=7.0$)中的循环伏安图
扫速: 100 mV/s

Fig 4 Cyclic voltammograms of the GCE (a), planar gold electrode (b) and GNP/GCE in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS ($\text{pH}=7.0$) scanning rate: 100 mV/s

的电位区间内没有出现响应电流. 但对 GNP/GCE 修饰电极却分别在 1.1 V 和 0.4 V 处出现了与大面积平面金电极一致的氧化还原峰. 从图中还可看出, 修饰电极表面的氧化还原峰均比平面金电极表面的突出. 其还原峰电流由平面金表面的 $8.6 \mu\text{A}$ 增加到 $23.4 \mu\text{A}$, 说明前者表面的 Au 更容易发生反应.

图 5 是玻碳电极经过纳米金种液修饰后, 在生长液中放置不同的时间后, 其表面形貌的 SEM 照片. 显然随着放置时间的延长, 电极表面纳米金粒子的粒径逐渐增大. 并且在生长前期, 粒径增大速率较快, 比如从最初 15 min 内的 20 nm 左右迅速增大到 2 h 后的 40 nm . 随后增大速率较为缓慢, 当生长时间延长至 24 h 后, 纳米金粒子的粒径可达到 $60 \sim 70 \text{ nm}$. 此说明该电极表面的纳米金粒子粒径可由改变它的生长时间而控制.

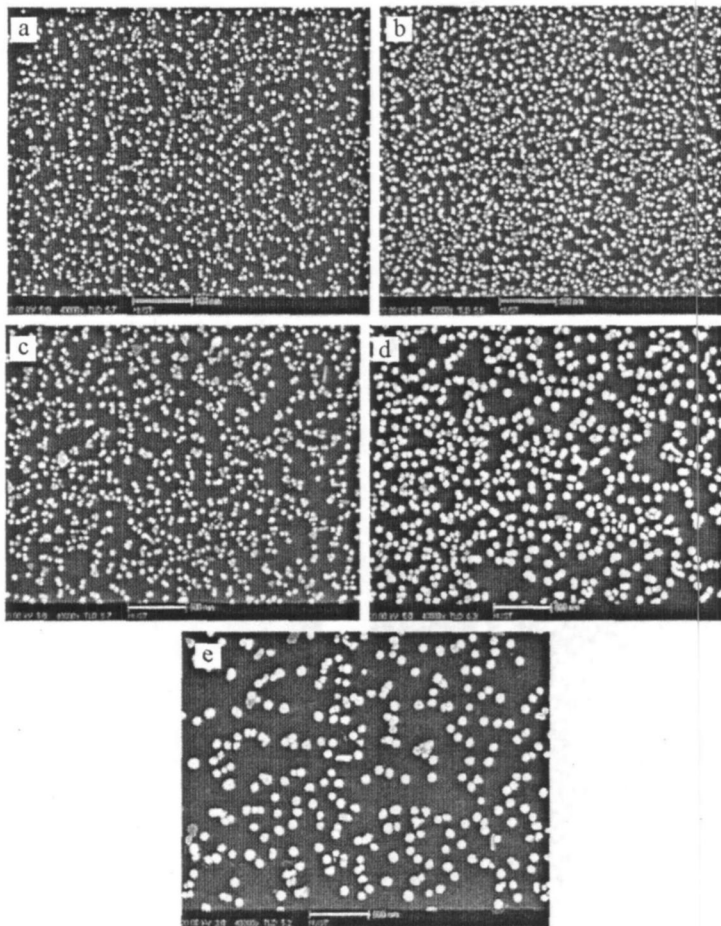


图 5 修饰电极在纳米金生长液中放置不同时间后的 SEM 照片

标尺: $500 \text{ nm} \times 40000$ a) 15 min , b) 45 min , c) 2 h , d) 5 h , e) 24 h

Fig 5 SEM-images ($40000 \times$) of the modified electrodes setting in nano-gold growth solution after different time
a) 15 min , b) 45 min , c) 2 h , d) 5 h , e) 24 h scale: $500 \text{ nm} \times 40000$

实验表明上述修饰电极表面纳米金粒子的尺寸大小对该电极在空白 PBS 中的响应电流有明显影响. 即如图 6 所见, 不同生长时间制备的修饰电极均显示出 Au 的特征氧化还原峰, 并且随着生长时间的延长, Au 的还原峰峰电流呈现出明显的增大趋势. 该还原峰峰电流随生长时间延长的关系如图 6 插图所示. 可以看出, 在生长时间 2 h 以内, Au 的还原峰电流增加速率很快; 之后, 增加趋势逐渐变缓. 此结果与图 5 SEM 结果及文献^[7]的报道均一致.

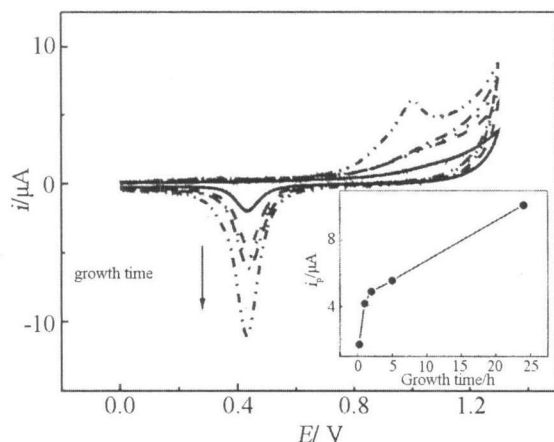


图 6 在纳米金生长液中经生长时间 (15 min, 1 h, 2 h, 5 h, 24 h) 制备的 GNP/GCE 电极在 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) 缓冲溶液中的循环伏安图 (扫速: 100 mV/s)

Fig 6 Cyclic voltammograms of the GNP/GCE prepared with different growth time (15 min, 1 h, 2 h, 5 h, 24 h) in nano-gold growth solution in 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH=7.0) scan rate: 100 mV/s

2.2 GNP/GCE 对水杨酸的电催化作用

邻羟基苯甲酸又称水杨酸, 是药物、化妆品乃至食品的消毒剂或防腐剂广泛使用的物质, 快速灵敏地检测它在各种待测物中的含量对临床医学及有机合成研究具有重要价值. 图 7 示出水杨酸在 PBS 中于 GNP/GCE 修饰电极上的循环伏安曲线, 并与平面金电极和玻碳电极的作了对比. 如图, 在 GNP/GCE 修饰电极表面, 水杨酸于 0.95 V 出现了一个明显的氧化峰 (曲线 c), 峰电流为 15.5 μA. 与平面金电极 (a) 的相比, 峰电位负移了 80 mV, 峰电流增加了 35%. 与玻碳电极 (b) 的相比也出现了氧化峰电位负移和峰电流增加的现象. 可见 GNP/GCE 修饰电极对水杨酸确有明显的电催化作用.

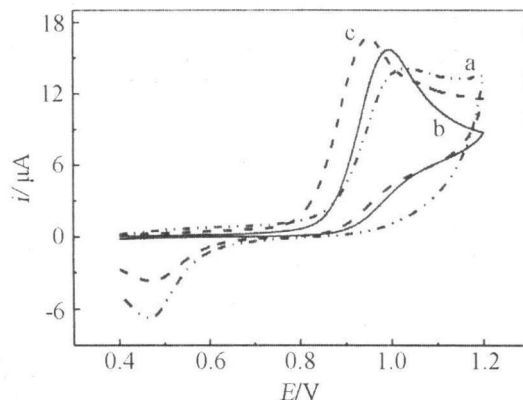


图 7 平面金电极 (a), 裸玻碳电极 (b) 和 GNP/GCE (c) 在 1.0×10⁻³ mol/L 邻羟基苯甲酸的 PBS 溶液中的循环伏安图 扫速: 100 mV/s

Fig 7 Cyclic voltammograms of the planar gold electrode (a), GCE (b) and GNP/GCE in 0.1 mol·L⁻¹ PBS containing 1.0×10⁻³ mol/L salicylic acid scan rate: 100 mV/s

2.3 GNP/GCE 纳米金粒子粒径对水杨酸催化效果影响

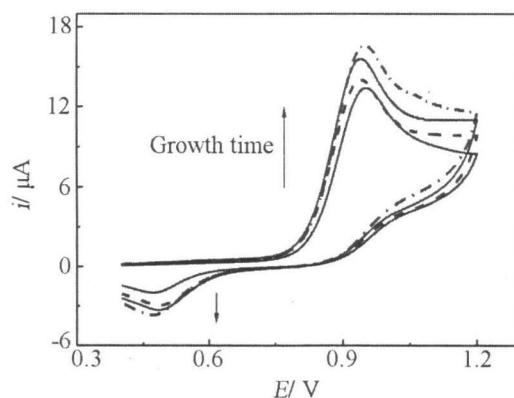


图 8 1.0×10⁻³ mol/L 水杨酸在由纳米金生长液经不同生长时间 (15 min, 1 h, 2 h 和 24 h) 制备的 GNP/GCE 电极上的循环伏安曲线 扫速: 100 mV/s

Fig 8 Cyclic voltammograms of the 1.0×10⁻³ mol/L salicylic acid at GNP/GCE prepared with different growth time (15 min, 1 h, 2 h, 24 h) in the nano-gold growth solution scanning rate: 100 mV/s

图 8 是纳米金粒经不同生长时间 GNP/GCE 修饰电极在磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安扫描曲线. 从图中可以看出, 水杨酸在 GNP/GCE 上的氧化峰电流以及对应的 Au 还原峰电流 (峰电位在 0.47 V 左右) 均随该修饰电极纳米金粒生长时间

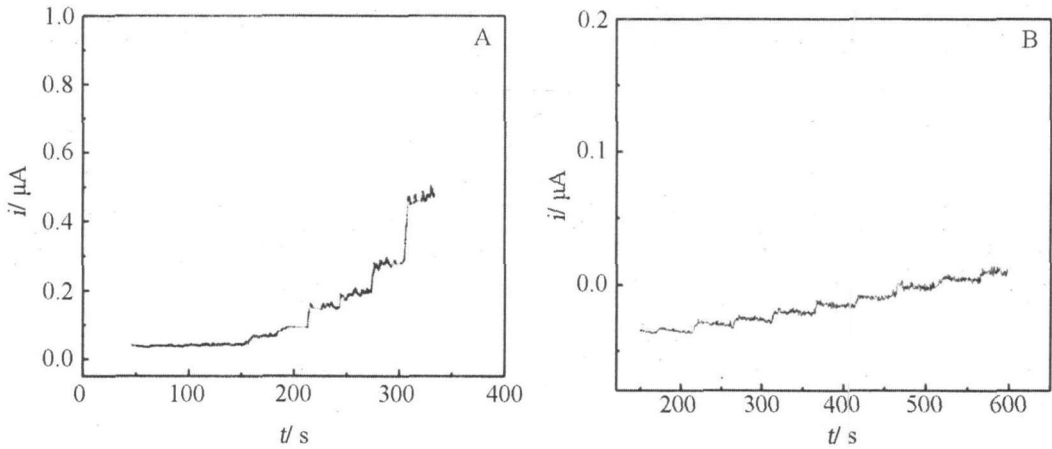


图 9 GCE (A)和 GNP/GCE (B)在 0.1 mol/L PBS (pH 7.0)中连续加入水杨酸的计时电流曲线

Fig 9 Chronoamperometric curves recorded in 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) for GCE (A) and GNP/GCE (B) upon successive injection of salicylic acid

的延长而逐渐增加,并且两者的增大趋势也与纳米金粒径增大的趋势一致,即在 15 min~2 h 的生长时间内,峰电流增加迅速.过此,则水杨酸的氧化峰和金的还原峰上升的趋势都同时降低.这与文献 [8]报道的电沉积制备的纳米金修饰电极对儿茶酚的电催化作用也是一致.

2.4 GNP/GCE对水杨酸的浓度测定

以上表明,GNP/GCE修饰电极对水杨酸的电催化氧化具有较强的催化作用,其响应电流比平面电极明显增加,因此更适用于水中痕量水杨酸的检测.为此,本文使用计时电流法测定水杨酸在GNP/GCE电极表面的响应.即如图9所示,对裸玻碳电极(A)和纳米金修饰电极(B)在相同检测电位下水杨酸的响应电流均随水杨酸浓度的连续增加而呈阶梯式增加.但后者的电流增加阶梯更加平稳,响应也较迅速,特别是在低浓度范围内其响应电流阶梯更加明显.

图10分别给出水杨酸在GCE(A)和GNP/GCE(B)电极上的计时响应电流随其浓度的变化,图中对GCE线性回归方程为 $i_p(\mu A) = 0.0310 + 3.647 C(\text{mmol/L})$ ($r = 0.9983, n = 9$),浓度范围是: $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.22 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 而 GNP/GCE修饰电极的 $i_p(\mu A) = -0.0459 + 6.569 C(\text{mmol/L})$ ($r = 0.9994, n = 15$),浓度范围为 $5.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

由此可见,在GNP/GCE修饰电极上水杨酸的响应浓度下限比裸玻碳电极的有所降低;而且它的

响应灵敏度是GCE的1.8倍,从而该电极更加适用于水中痕量水杨酸的测定.

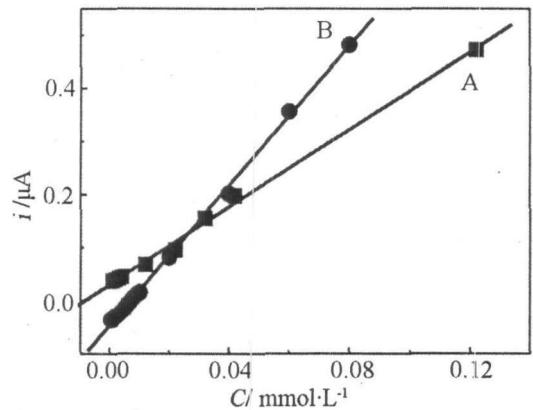


图 10 磷酸盐缓冲溶液中水杨酸于 GCE (A)和 GNP/GCE (B)上的计时电流与其浓度的线性关系

Fig 10 Linear calibration curves of the electrocatalytic current vs concentration for the salicylic acid at GCE (A) and GNP/GCE (B) in PBS

又据文献 [9],由本文制备的 GNP/GCE 电极与使用 Schiff金属络合物修饰电极测定水杨酸(响应浓度下限 $7.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)相比,其浓度下限降低了近一个数量级.说明种子媒介法制备的 GNP/GCE修饰电极对痕量水杨酸的测定具有相当的优势.

3 结 论

GNP/GCE修饰电极对水杨酸的电催化氧化有

明显电催化作用, 电流响应是裸玻碳电极表面的 1.8 倍, 能够在水溶液中检测痕量水杨酸.

参考文献 (References):

- [1] Chang G, Oyama M, Hirao K. In situ chemical reductive growth of platinum nanoparticles on indium tin oxide surfaces and their electrochemical application [J]. *J Phys Chem B* 2006, 110 (4): 1860-1865.
- [2] Goyal R N, Gupta V K, Oyama M, et al. Differential pulse voltammetric determination of atenolol in pharmaceutical formulations and urine using nanogold modified indium tin oxide electrode [J]. *Electrochem Commun* 2006, 8 (1): 65-70.
- [3] Cui Y P, Chang Z Y, Wei Z, et al. Electrochemical determination of nitrite using a gold nanoparticles modified glassy carbon electrode prepared by the seed mediated growth technique [J]. *Anal Sci* 2007, 23 (12): 1421-1425.
- [4] Zhang J D, Oyama M. Electrocatalytic activity of three-dimensional monolayer of 3-mercaptopropionic acid assembled on gold nanoparticle arrays [J]. *Electrochem Commun* 2007, 9 (3): 459-464.
- [5] Murphy C J, Jana N R. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires [J]. *Adv Mater* 2002, 14 (1): 80-82.
- [6] Zhang J D, Kambayashi M, Oyama M. A novel electrode surface fabricated by directly attaching gold nanoparticles and nanorods onto indium tin oxide substrate with a seed mediated growth process [J]. *Electrochem Commun* 2004, 6 (7): 683-688.
- [7] Zhang J D, Oyama M. Gold nanoparticle arrays directly grown on nanostructured indium tin oxide electrodes: characterization and electroanalytical application [J]. *Anal Chim Acta* 2005, 540 (2): 299-306.
- [8] Zhang Y (张英), Yuan R (袁若), Chai Y Q (柴雅琴), et al. Electrocatalytic oxidation of catechol at gold nanoparticle modified glassy carbon electrodes [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory (in Chinese)*, 2005, 24 (10): 1-4.
- [9] Wang F C (王福昌), Chai Y Q (柴雅琴), Yuan R (袁若), et al. A selective membrane electrode for salicylate ion based on a bis-salicylaloxime complex of copper (II) as ionophore [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34 (5): 725-728.

Electrocatalytic Oxidation of Salicylic Acid at Novel Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode

CUI Yan-ping^{1,2}, YANG Chang-zhu^{2*}, HUANG Jian³, PU Wen-hong², ZHANG Jing-dong⁴

(1. School of Environment Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3. College of Biochemical Engineering, Minnan

Science and Technology Institute of Fujian Normal University, Quanzhou 362332, Fujian, China;

4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A gold nanoparticles modified glassy carbon electrode (GNP/GCE) was prepared by the "seed mediated gold nanoparticles growth method". Field emission scanning electron microscopy, ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy analysis and electroanalysis were employed to study the morphology and electrochemical performances. The resulting electrode showed excellent electrocatalytic activity toward the oxidation of salicylic acid and the response sensitivity was 1.8 fold than that obtained on GCE. Good linear relationship was obtained between response current and salicylic acid concentration in the range of $5.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-5}$ mol/L, which could be used in the detection of trace salicylic acid.

Key words: gold nanoparticles; salicylic acid; electrocatalytic oxidation