

2014-04-28

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

Jian-feng FAN

Department of Chemistry, Xinzhou Teachers' University, Xinzhou 034000, Shanxi, China;
fjf3034832@126.com

Xue-mei LUO

Jing LI

Lou-zhen FAN

Recommended Citation

Jian-feng FAN, Xue-mei LUO, Jing LI, Lou-zhen FAN. Electro-Catalytic Oxidation of Hydrogen Peroxide on Au/ L-methionine /GC Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014 , 20(2): 146-149.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130725

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss2/9>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130725

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

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

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Au/L-Met/GC 电极的 H₂O₂ 电催化氧化

范建凤^{1*}, 罗雪梅¹, 李 婧¹, 范楼珍²

(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 [Fe(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 H₂O₂ 电催化氧化有较高的灵敏度, 线性范围 2×10⁻⁷~3×10⁻³ mol·L⁻¹, 检出限 6.67×10⁻⁸ mol·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^[1-3], 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^[4-5], 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^[6], 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^[7].

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 H₂O₂ 电催化氧化^[8-10].

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 (HAuCl₄)、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 mmol·L⁻¹ HAuCl₄ 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 Al₂O₃ 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 μL、10 mmol·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 μL 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 H₂O₂ 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 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 nm 、 0.236 nm 、 0.231 nm 、 0.204 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.

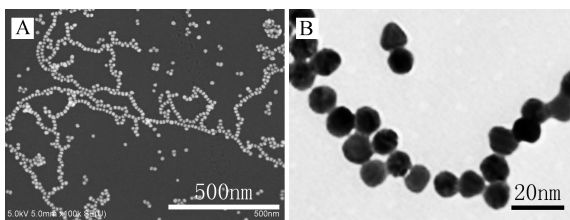


图 1 金纳米粒子链的 SEM (A) 和 TEM (B) 照片

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

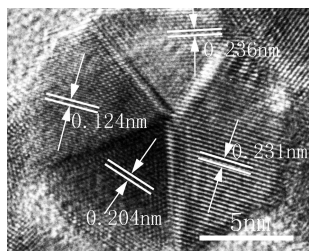


图 2 金纳米粒子链的 HRTEM 照片

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

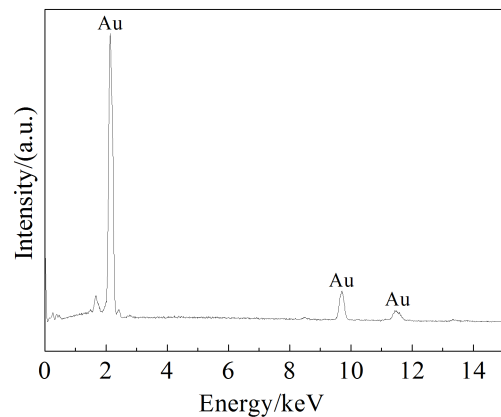


图 3 金纳米粒子链的 EDX 谱图

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 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 氧化还原峰电位差变宽, 其 PVP 交联剂阻碍氧化还原电子

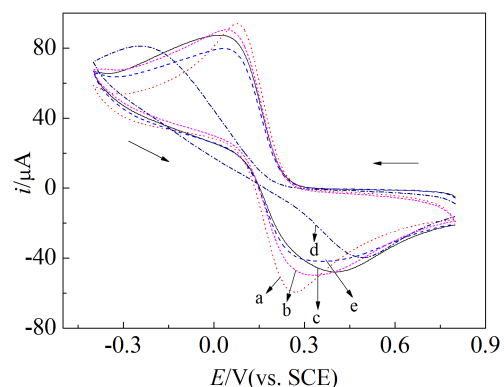


图 4 Au/L-Met/GC (a)、Au/TU/GC (b)、Au/ATU/GC (c)、Au/PVP/GC (d) 和 GC (e) 电极在 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的循环伏安曲线, 扫速 $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

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 kJ·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^[1].

2.3 Au/L-Met/GC 电极的 H₂O₂ 电催化氧化

图 5 给出 Au/L-Met/GC 电极 0.01 mol·L⁻¹ 磷酸 PBS 溶液 (pH = 7) 和 10⁻³ mol·L⁻¹ H₂O₂ + 0.01 mol·L⁻¹ PBS (pH = 7) 溶液的循环伏安曲线, 扫描速率 50 mV·s⁻¹.

如图 5 所示, Au/L-Met/GC 电极有较大电流, 加入 10⁻³ mol·L⁻¹ H₂O₂, 其电流显著增强, 在 0.6 V 处 H₂O₂ 开始氧化, 0.9 V 处呈现明显的氧化峰, 这归因于 Au/L-Met/GC 电极促进 H₂O₂ 直接电子转移.

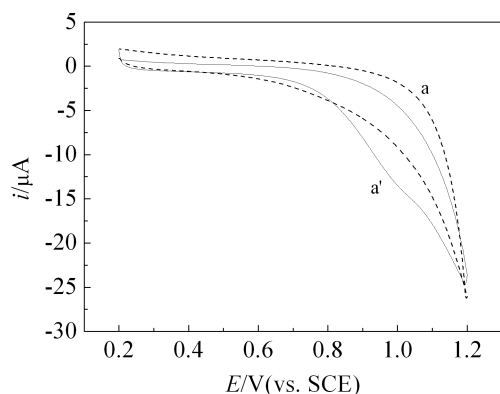


图 5 Au/L-Met/GC 电极在 0.01 mol·L⁻¹ PBS (a) 及 10⁻³ mol·L⁻¹ H₂O₂ 溶液 (a') 的循环伏安曲线 (扫速: 50 mV·s⁻¹, pH = 7)

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Au/L-Met/GC in the absence (a) or presence (a') of 10⁻³ mol·L⁻¹ H₂O₂ in 0.01 mol·L⁻¹ PBS (pH = 7) scan rate 50 mV·s⁻¹

图 6 给出 Au/L-Met/GC 电极在 pH = 7 的 5 mL PBS 溶液, 调控电位 0.9 V, 搅拌下连续依次注入 10 μL 10⁻⁴ mol·L⁻¹、5 μL 10⁻³ mol·L⁻¹、10 μL 10⁻² mol·L⁻¹、10 μL 10⁻¹ mol·L⁻¹、20 μL 10⁻¹ mol·L⁻¹、30 μL 10⁻¹ mol·L⁻¹、40 μL 10⁻¹ mol·L⁻¹、50 μL 10⁻¹ mol·L⁻¹、80 μL 10⁻¹ mol·L⁻¹ H₂O₂ 的计时电流曲线, 响应时间 < 5 s. 如图所示, H₂O₂ 浓度 2×10⁻⁷ ~ 3×10⁻³ mol·L⁻¹

间, 其响应电流 (*i*/μA) 与 H₂O₂ 浓度 (*C*/(mol·L⁻¹)) 成线性关系 (见图 7). 线性方程: *i*/μA = 0.7405 + 2780.4*C*/(mol·L⁻¹), 相关系数 *R* = 0.9988, 检出限为 6.67×10⁻⁸ mol·L⁻¹.

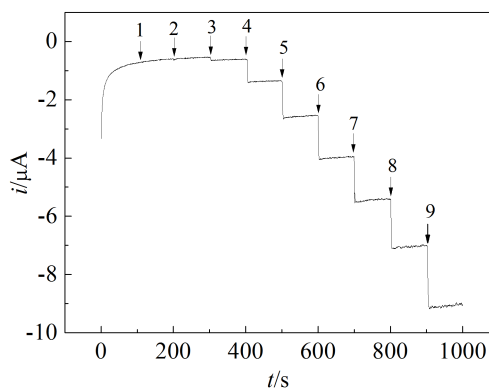


图 6 Au/L-Met/GC 电极在 0.01 mol·L⁻¹ PBS 溶液 (pH = 7) 搅拌下连续依次注入 H₂O₂ 的计时电流曲线 (调控电位 0.9 V)

Fig. 6 Amperometric response of Au/L-Met/GC with successive additions of H₂O₂ to 0.01 mol·L⁻¹ PBS (pH=7) at an applied potential of 0.9 V (vs. SCE) under stirring

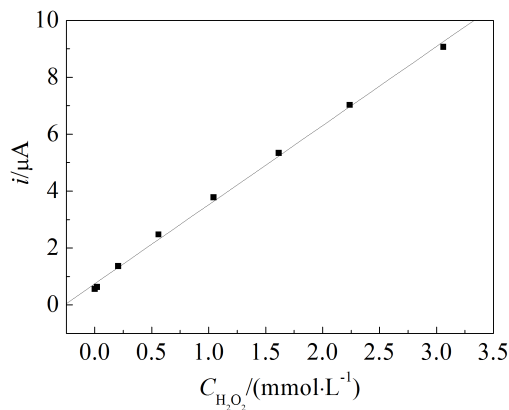


图 7 Au/L-Met/GC 电极的 H₂O₂ 响应校正曲线
Fig. 7 Calibration plot for H₂O₂ concentration at Au/L-Met/GCE

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 H₂O₂ 电催化氧化有较高活性. 线性方程: *i*/μA =

0.7405 + 2780.4C/(mol·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 SiO₂ 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 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^{1*}, LUO Xue-mei¹, LI Jing¹, FAN Lou-zhen²

(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 HAuCl₄ 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 [Fe(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 (H₂O₂) also performed a good sensitivity to electrochemical oxidation of H₂O₂ during cyclic voltammetry and chronoamperometry analyses. And the linear range and detection limit for H₂O₂ 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