

2014-10-28

Preparation of Pt/DNA-MWCNTs/GC Electrode and Its Electrocatalytic Activity toward H₂O₂ Reduction

Li-li FAN

Li-na WU

Zhi-yu QU

Dan-feng LIU

Jun-ming ZHANG

Si-ming FAN

You-jun FAN

*College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Key Laboratory for the
Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources (Ministry of Education of China), Guilin
541004, Guangxi, China; youjunfan@mailbox.gxnu.edu.cn*

Recommended Citation

Li-li FAN, Li-na WU, Zhi-yu QU, Dan-feng LIU, Jun-ming ZHANG, Si-ming FAN, You-jun FAN. Preparation of Pt/DNA-MWCNTs/GC Electrode and Its Electrocatalytic Activity toward H₂O₂ Reduction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014 , 20(5): 459-464.

DOI: 10.13208/j.electrochem.131165

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss5/8>

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.131165

Artical ID:1006-3471(2014)05-0459-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(5): 459-464

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Pt/DNA-MWCNTs/GC 电极制备及其 H₂O₂ 还原的电催化活性

范丽丽, 武丽娜, 屈志宇, 刘丹凤, 张俊明, 樊思明, 樊友军*

(广西师范大学 化学与药学院, 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 将 DNA 功能化多壁碳纳米管(MWCNTs)复合材料修饰于玻碳基底(GC)表面制得 DNA-MWCNTs/GC 电极,并在此基础上电沉积负载 Pt 纳米颗粒构建了一种新型无酶 H₂O₂ 传感电极.利用扫描电子显微镜(SEM)表征制得的修饰电极,同时通过循环伏安法和计时电流法研究了该传感电极的 H₂O₂ 响应性能.结果表明,该传感电极的 H₂O₂ 检测在 0.04 ~ 18.07 mmol·L⁻¹ 浓度范围内成线性相关,检出限 3.85 μmol·L⁻¹(S/N = 3),且有良好的重现性、稳定性与选择性.

关键词: DNA; 功能化; 多壁碳纳米管; Pt; H₂O₂ 检测

中图分类号: TP212.3

文献标识码: A

过氧化氢(H₂O₂)是生物体内多种酶催化反应的副产物,在食品、医药、临床、工业和环境分析中是必不可少的传递者^[1].目前,H₂O₂的检测有滴定分析法、光谱法、化学发光法和电化学方法^[2-5].电化学方法灵敏、快速^[6].碳纳米管(CNTs)有独特的物理性质和催化特性,可降低被检测物的过电位,提高检测灵敏度,常视为生物传感电极的理想材料之一^[7-8].DNA是生命过程的重要化学物质,包含了遗传信息,并参与细胞的信息传递与控制.DNA和其它物质易形成复合材料,有利于该物质的均匀分布.

本文以 DNA 功能化多壁碳纳米管(MWCNTs)制得 DNA-MWCNTs 复合材料,随之将其修饰于玻碳基底(GC)表面制得 DNA-MWCNTs/GC 电极,在此又电沉积负载 Pt 纳米颗粒构建了一种新型 Pt/DNA-MWCNTs/GC 无酶 H₂O₂ 传感电极.电化学测试结果表明,该传感电极对 H₂O₂ 检测有较宽的线性范围、较低的检出限以及良好的重现性、稳定性及选择性.

1 实验

1.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管(MWCNTs,98%);小牛胸腺 DNA(Sigma-Aldrich,生物试剂);30%过氧化氢(优级纯);氯铂酸、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、无水乙醇、抗坏血酸(AA)、葡萄糖(分析纯);L-酪氨酸(L-Tyr)、多巴胺(DA,生物试剂);L-精氨酸(L-Arg,生化试剂).实验用水均为三次蒸馏水.

PAR 273A 型恒电位仪/恒电流仪(美国 EG&G);KQ5200B 型超声波清洗器;H01-1C 型恒温磁力搅拌器;Quanta 200 型场发射环境扫描电子显微镜(SEM,荷兰 Philips-FEI).

1.2 Pt/DNA-MWCNTs/GCE 修饰电极的制备

将玻碳基底(GC,φ = 5 mm),分别用 5.0、1.0 和 0.3 μm Al₂O₃ 研磨粉研磨抛光,无水乙醇和三次蒸馏水超声清洗.将 2 mg MWCNTs 溶于 4 mL 水中,超声分散 1 h,又加入 2 mL 0.1 mg·mL⁻¹ DNA 分散液,80 °C 下磁力搅拌 6 h,6000 r·min⁻¹ 离心分离 10 min,除去未被功能化的 MWCNTs,得 DNA-MWCNTs 复合物的均匀分散液.将 10 μL 该

分散液滴于 GC 基底, 4 °C 干燥 10 h 可得 DNA-MWCNTs/GC 电极. 然后, 又将 DNA-MWCNTs/GC 电极置于 5 mmol·L⁻¹ H₂PtCl₆ 溶液, -0.25 V 恒电位沉积 600 s, 即得 Pt/DNA-MWCNTs/GC 电极. 并按上述方法分别制得了 Pt/MWCNTs/GC 和 Pt/GC 电极以作参照.

1.3 电化学测试

三电极体系: 工作电极、饱和甘汞参比电极(SCE)、铂片对电极. 在 0.05 mol·L⁻¹ K₂HPO₄-KH₂PO₄ 缓冲 (PBS, pH = 8.0) 支持电解液, 加入不同量的 H₂O₂. 25 °C 室温测试电极循环伏安曲线, 扫描速率 50 mV·s⁻¹ 及计时电流曲线恒电位 -0.50 V.

2 结果与讨论

2.1 传感电极制备条件的优化

1) 功能化温度

DNA 功能化温度分别为 50、60、70、80、90 和 95 °C, 制得传感电极的 H₂O₂ (10 mmol·L⁻¹) 还原的电催化电流如图 1 所示. 随着功能化温度升高, 电极电催化电流逐增, 80 °C 时其电极电催化电流达最大, 随之温度继续升高, 其电催化电流反而呈下降趋势. 这是由于 80 °C 时双链 DNA 变性成为单链 DNA, 单链 DNA 的碱基与 MWCNTs 间的疏水相互作用有利于单链 DNA 在 MWCNTs 上的吸附, 从而增强了 DNA-MWCNTs 复合物在水中的分散性^[9]. 因此, 制备传感电极选取 80 °C 功能化温度为宜.

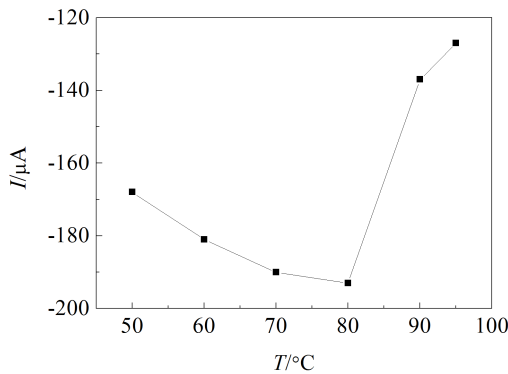


图 1 功能化温度对制得传感电极 H₂O₂ 还原峰电流的影响
Fig. 1 Effect of the functionalization temperature on H₂O₂ reduction peak current of the prepared sensing electrode (Scan rate: 50 mV·s⁻¹)

2) 功能化时间

DNA 功能化时间 *t* 分别为 3、4、5、6 和 8 h, 制

得传感电极的 H₂O₂ (10 mmol·L⁻¹) 还原的电催化电流如图 2 所示. 发现随着功能化时间 *t* 增加, 其电催化电流逐增, 当 *t* = 6 h 时, 其电催化电流达最大, 随后若 *t* 继续延长, 其电催化电流反而下降. 制备传感电极选取 6 h 功能化时间为宜.

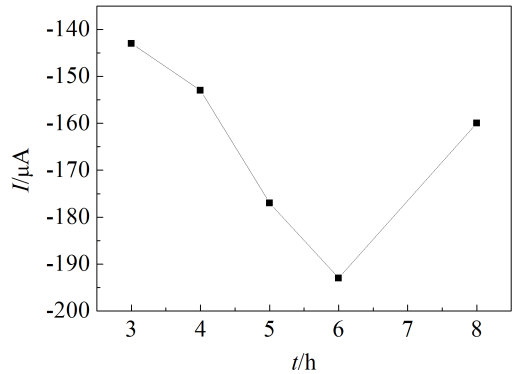


图 2 功能化时间对制得传感电极 H₂O₂ 还原峰电流的影响

Fig. 2 Effect of the functionalization time on H₂O₂ reduction peak current of the prepared sensing electrode (Scan rate: 50 mV·s⁻¹)

3) DNA 分散液用量

图 3 绘出 0.1 mg·mL⁻¹ DNA 分散液的用量 (*V*) 分别为 0.4、0.7、1、2 和 4 mL 时制得传感电极的 H₂O₂ (10 mmol·L⁻¹) 还原的电催化电流. 从图看出, DNA 分散液用量为 2 mL 时, 其电催化电流最大, 故可选取此用量.

4) 工作电位

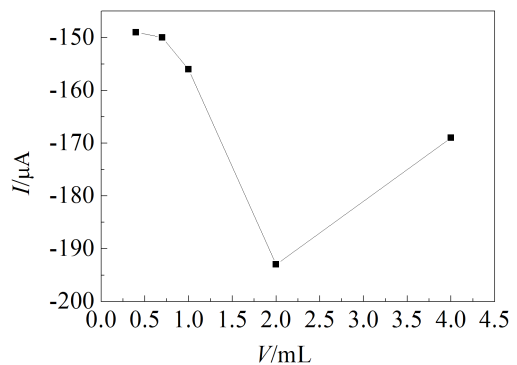


图 3 DNA 分散液用量对制得传感电极 H₂O₂ 还原峰电流的影响

Fig. 3 Effect of the amount of DNA dispersion liquid on H₂O₂ reduction peak current of the prepared sensing electrode (Scan rate: 50 mV·s⁻¹)

采用计时电流法测定传感电极在工作电位分别为 -0.40、-0.45、-0.50、-0.55、-0.60、-0.65 和 -0.70 V 时对 H₂O₂(5 mmol·L⁻¹) 的电流响应情况,如图 4 所示.从图 4 中可知,当工作电位为 -0.50 V 时,传感电极对 H₂O₂ 的安培响应最大,因此选择 -0.50 V 作为传感电极的工作电位.

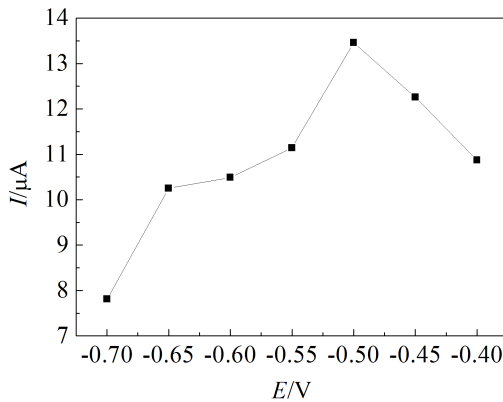


图 4 工作电位对传感电极安培响应的影响
Fig. 4 Effect of working potential on the amperometric response of the sensing electrode

2.2 修饰电极的 SEM 表征

图 5 分别给出 MWCNTs/GC、Pt/MWCNTs/GC、Pt/DNA-MWCNTs/GC 和 Pt/GC 电极的 SEM 照片.由图可知,MWCNTs 在玻碳基底表面形成了粗糙的三维网状结构(图 5A),该电极电沉积 Pt 纳米颗粒后,表面上形成了分布较不均一的 Pt 纳米颗粒(图 5B),完全不同于 Pt 直接沉积于 GC 基底形成的不规则 Pt 纳米颗粒膜状结构(图 5D).DNA-MWCNTs/GC 电极上沉积的 Pt 纳米颗粒形貌与 MWCNTs/GC 电极上沉积的形貌类似,而 MWCNTs 的 DNA 功能化增加 Pt 纳米颗粒的沉积量,其分布更均匀(图 5C).MWCNTs 的 DNA 功能化更利于增加电沉积 Pt 的载量. Pt 载量计算^[10]:

$$W_{pt} = Q_{pt} M_{pt} / Fz \quad (1)$$

式中, Q_{pt} 为沉积 Pt 电量, M_{pt} 为 Pt 原子量, F 为法拉第常数 ($9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), $z = 4$ (Pt 电子转移数).Pt/DNA-MWCNTs/GC 和 Pt/MWCNTs/GC 电极的 Pt 载量分别为 0.106 和 0.099 mg·cm⁻².

2.3 修饰电极的电化学行为

图 6 给出不同修饰电极分别在 0.05 mol·L⁻¹ PBS (pH = 8.0) + 10 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 溶液的循环伏安曲线.从图 6 看出,PBS 溶液中 Pt/DNA-MWC-

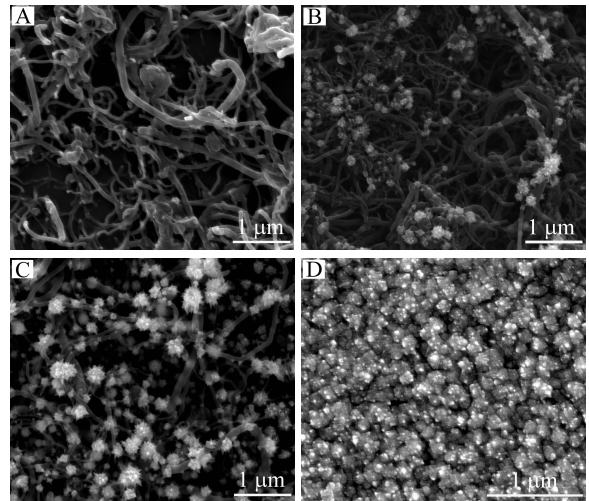


图 5 MWCNTs/GC(A)、Pt/MWCNTs/GC(B)、Pt/DNA-MWCNTs/GC(C)和 Pt/GC(D)电极的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of MWCNTs/GC (A), Pt/MWCNTs/GC (B), Pt/DNA-MWCNTs/GC (C) and Pt/GC (D) electrodes

NTs/GC 电极分别于 -0.44 V 和 -0.69 V 出现两个还原电流峰(曲线 a'),加入 H₂O₂ 后其还原峰电流信号明显增大,但峰位发生一定程度的负移(分别负移 160 mV 和 70 mV)(曲线 a),且其 H₂O₂ 还原的电催化电流均高于 Pt/MWCNTs/GC 和 Pt/GC 电极(曲线 c 和 d)的相应值,这表明 Pt/DNA-MWC-

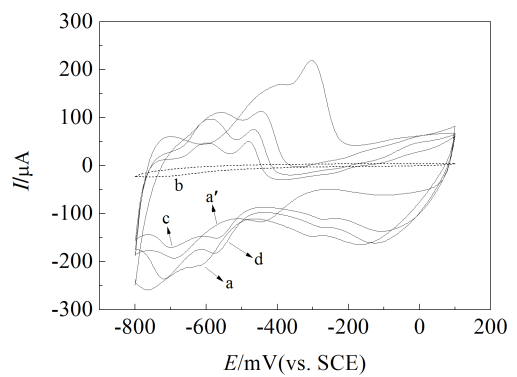


图 6 Pt/DNA-MWCNTs/GC (a) (a' 在 0.05 mol·L⁻¹ PBS, pH = 8.0 溶液)、DNA-MWCNTs/GC (b)、Pt/MWCNTs/GC (c) 和 Pt/GC (d) 电极在 0.05 mol·L⁻¹ PBS (pH = 8.0) + 10 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 溶液的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic voltammograms of Pt/DNA-MWCNTs/GC (a) (a' in 0.05 mol·L⁻¹ PBS, pH = 8.0), DNA-MWCNTs/GC (b), Pt/MWCNTs/GC (c) and Pt/GC (d) electrodes in 0.05 mol·L⁻¹ PBS (pH = 8.0) + 10 mmol·L⁻¹ H₂O₂ at 50 mV·s⁻¹.

NTs/GC 电极对 H_2O_2 还原有更高的电催化活性. DNA-MWCNTs/GC 电极没有 H_2O_2 还原活性, Pt/DNA-MWCNTs/GC 电极的高 H_2O_2 还原活性源于电极表面上均匀分散的 Pt 纳米颗粒结构, 以及 DNA 功能化改善了 MWCNTs 的表面性质和分散性, 更利于增加电沉积 Pt 纳米颗粒载量, DNA-MWCNTs 复合材料载体与电沉积 Pt 纳米颗粒间的协同相互作用增强了该电极的 H_2O_2 还原的电催化活性.

2.4 传感电极的线性范围和检出限

图 7A 为恒电位 -0.50 V 连续加入不同浓度 H_2O_2 溶液 Pt/DNA-MWCNTs/GC 电极安培响应的计时电流曲线, 相应的校正曲线如图 7B 所示. 从图中可以看出, 传感电极对 H_2O_2 的安培响应与其浓度在 $0.04 \sim 18.07 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围呈现良好的线

性关系, 线性方程: $I = 94.0697c + 117.7033$, 相关系数 $r = 0.999$. 该传感电极的检出限 $3.85 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$). 与文献报道的 $\{IOMN/Th\}_3/MWCNT/PTh/GC(0.099 \sim 6.54 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}, 53.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{[11]}$ 、 $CAT/NiO-MWCNTs/GC(0.2 \sim 2.53 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}, 19 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{[12]}$ 、 $chitosan/AgNPs-graphene \text{ nanocomposites}/GC(0.1 \sim 10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}, 7 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{[13]}$ 和 $Fe_3O_4 \text{ MNPs}/ITO(0.2 \sim 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}, 10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{[14]}$ 电极的性能相比, Pt/DNA-MWCNTs/GC 传感电极具有 H_2O_2 检测线性范围宽、检出限低等特点.

2.5 传感电极的重现性和稳定性

4 支 Pt/DNA-MWCNTs/GC 电极, 在含 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$ 的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PBS}$ ($\text{pH} = 8.0$) 平行测试循环伏安曲线, 其还原峰电流的相对标准偏差 (RSD) 为 3.4%, 有良好的重现性. 该电极恒电位

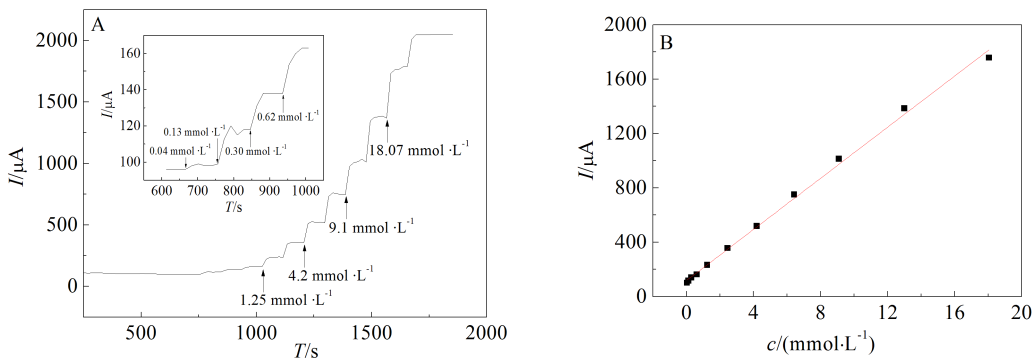


图 7 A. 恒电位 -0.50 V 下连续加入不同浓度 H_2O_2 溶液传感电极的安培响应曲线; B. 相应校正曲线

Fig. 7 A. Amperometric response of the sensing electrode after successive addition of H_2O_2 solution with different concentrations at applied potential of -0.50 V; B. The calibration curve of the amperometric response versus H_2O_2 concentration

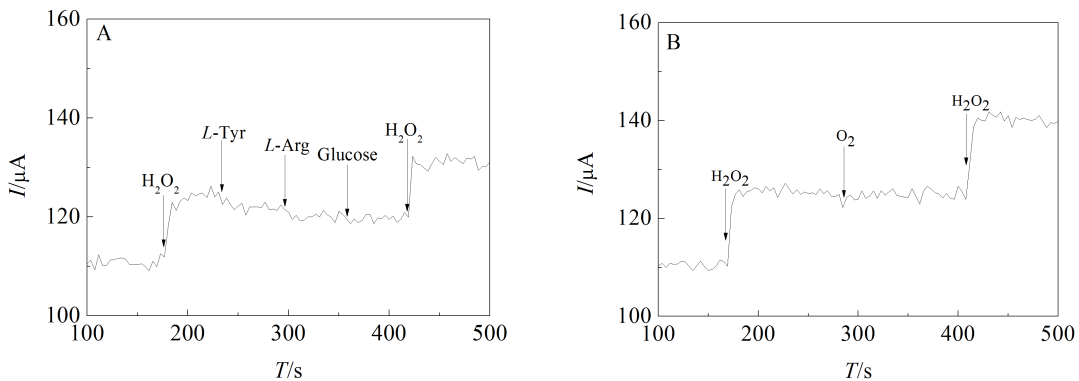


图 8 A. 恒电位 -0.50 V 在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PBS}$ ($\text{pH} = 8.0$) 连续加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 , L-酪氨酸、L-精氨酸和葡萄糖时传感电极的安培响应曲线; B. 相同条件下连续加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$ 和通入纯 O_2 时传感电极的安培响应曲线

Fig. 8 A. Amperometric response of the sensing electrode for successive addition of $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$, L-tyrosine, L-Arg and glucose in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PBS}$ ($\text{pH} = 8.0$) at applied potential of -0.50 V; B. Amperometric response of the sensing electrode for successive injection of $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$ and pure O_2 under the same conditions

-0.50 V 的计时电流测试,7200 s 后其安培响应仍维持其初始响应电流的 93.7%,有良好的稳定性。

2.6 传感电极的抗干扰性能

图 8A、B 分别给出恒电位 -0.50 V, 在 0.05 mol·L⁻¹ PBS 溶液(pH = 8.0)连续加入 10 mmol·L⁻¹ H₂O₂、L-酪氨酸、L-精氨酸、葡萄糖以及通入纯 O₂ 时 Pt/DNA-MWCNTs/GC 传感电极安培响应的计时电流曲线。从图可知, 仅加入 10 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 才呈现明显的响应电流, 而连续加入相同浓度的 L-酪氨酸、L-精氨酸、葡萄糖以及通入纯 O₂ 时均不产生安培响应, 表明该传感电极有良好的抗干扰性能。

3 结论

将 DNA 功能化 MWCNTs 复合材料修饰于玻碳基底(GC)表面制得 DNA-MWCNTs/GC 电极, 再电沉积负载 Pt 纳米颗粒构建了一种新型 Pt/DNA-MWCNTs/GC 无酶 H₂O₂ 传感电极。该电极对 H₂O₂ 还原有很好的电催化活性, 其浓度 0.04 ~ 18.07 mmol·L⁻¹ 范围呈现良好的线性关系, 线性方程: $I = 94.0697c + 117.7033$, 相关系数 $r = 0.999$, 检出限 3.85 μmol·L⁻¹。其重现性、稳定性和选择性良好, 有望构建高性能的无酶电化学 H₂O₂ 传感器。

参考文献(References):

- [1] Xiao Y, Ju H X, Chen H Y. Hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase-labeled Au colloids immobilized on gold electrode surface by cysteamine monolayer[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 391(1): 73-82.
- [2] Li B X, Zhang Z J, Jin Y. Chemiluminescence flow biosensor for hydrogen peroxide with immobilized reagents[J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, 72(2): 115-119.
- [3] Komagoe K, Katsu T. Porphyrin-induced photogeneration of hydrogen peroxide determined using the luminol chemiluminescence method in aqueous solution: A structure-activity relationship study related to the aggregation of porphyrin[J]. *Analytical Sciences*, 2006, 22(2): 255-258.
- [4] Senel M, Cevik E, Abasiyanik M F. Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on covalent immobilization of horseradish peroxidase on ferrocene containing polymeric mediator[J]. *Sensors and Actuators B*, 2010, 145(1): 444-450.
- [5] Zhou K F, Zhu Y H, Yang Y L, et al. A novel hydrogen peroxide biosensor based on Au-graphene-HRP-chitosan biocomposites[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(9): 3055-3060.
- [6] Jiang F X, Yue R R, Du Y K, et al. A one-pot 'green' synthesis of Pd-decorated PEDOT nanospheres for nonenzymatic hydrogen peroxide sensing[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 44(1): 127-131.
- [7] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter[J]. *Nature*, 1993, 363(6430): 603-605.
- [8] Hua L(华亮), Wu X Q(吴霞琴), Wang R(王荣). Electrochemical behaviors of GC electrode modified with carbon nanotubes-polyelectrolytes and its application for rutin detection[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2011, 17(3): 283-287.
- [9] Liu L, Song Y G, Wang L, et al. Architecture of DNA-multiwalled carbon nanotubes-silver nanoparticles composites-modified glassy carbon electrode for hydrogen peroxide detection[J]. *Environmental engineering science*, 2012, 29(1): 59-63.
- [10] Ma J H(马静华), Wang R X(王睿翔), Tan Y L(谭一良), et al. Preparation and methanol electrooxidation of Pt/PMo₁₂/PEDOT/GC electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2013, 19(2): 164-168.
- [11] Miao Y Q, Wang H, Shao Y Y, et al. Layer-by-layer assembled hybrid film of carbon nanotubes/iron oxide nanocrystals for reagentless electrochemical detection of H₂O₂[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 138(1): 182-188.
- [12] Shamsipur M, Asgari M, Mousavi M F, et al. A novel hydrogen peroxide sensor based on the direct electron transfer of catalase immobilized on nano-sized NiO/MWCNTs composite film[J]. *Electroanalysis*, 2012, 24(2): 357-367.
- [13] Zhang Y W, Liu S, Sun X P, et al. One-pot green synthesis of Ag nanoparticles-graphene nanocomposites and their applications in SERS, H₂O₂, and glucose sensing[J]. *RSC Advances*, 2012, (2): 538-545.
- [14] Zhang Z X, Zhu H, Wang X L, et al. Sensitive electrochemical sensor for hydrogen peroxide using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as a mimic for peroxidase[J]. *Microchimica Acta*, 2011, 174(1): 183-189.

Preparation of Pt/DNA-MWCNTs/GC Electrode and Its Electrocatalytic Activity toward H₂O₂ Reduction

FAN Li-li, WU Li-na, QU Zhi-yu, LIU Dan-feng, ZHANG Jun-ming,
FAN Si-ming, FAN You-jun*

(College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Key Laboratory for the Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources (Ministry of Education of China), Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: The DNA-multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/glassy carbon (GC) electrode was prepared by modifying the DNA functionalized MWCNTs composite on a GC electrode. A novel non-enzymatic H₂O₂ sensing electrode was fabricated by electrodepositing Pt nanoparticles on the DNA-MWCNTs/GC electrode. The modified electrodes were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The response properties of the sensing electrode to H₂O₂ were investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results indicated that the sensing electrode exhibited a good linear relationship between response current and H₂O₂ concentration in the range of 0.04 ~ 18.07 mmol·L⁻¹ with a detection limit of 3.85 μmol·L⁻¹ (*S/N* = 3), as well as excellent reproducibility, stability and selectivity.

Key words: DNA; functionalization; multi-walled carbon nanotubes; Pt; H₂O₂ detection