纳米铂直接修饰玻碳电极的制备及在半胱氨酸中的电化学行为

濮文虹[a] 黄金桃[a] 钱功明[a] 张敬东[a] Munetaka Oyama[b] 桂 娟[a] 杨昌柱[a*]

([a]华中科技大学环境科学与工程学院 武汉 430074

[b]Division of Research Initiatives, International Innovation Center, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan)

摘 要 采用一步化学原位还原法将球形纳米铂颗粒直接修饰在玻碳电极上, 用 SEM, EDS和电化学方法对该电极进行表征并与铂片电极、裸玻碳电极进行了对比。结果表明, 纳米铂修饰电极的峰电流与扫描速度呈线性关系, 纳米铂在电极表面覆盖率为 1.28×10^{-7} mol/cm^2。循环伏安法研究结果表明纳米铂修饰电极对半胱氨酸的催化氧化作用和铂片电极相比提高了数倍, 且峰电位负移了 0.3 V。在纳米铂修饰的玻碳电极上, 半胱氨酸的浓度在 1.0×10^{-7} mol/L到 1.0×10^{-5} mol/L范围内和催化电流呈线性关系。

关键词 化学原位一步还原法, 纳米铂, 半胱氨酸, 玻碳

中图分类号: O657.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2007)08-0868-05

半胱氨酸是最重要的氨基酸之一, 它在生物系统中起着重要的作用并广泛被用于药品和食品中, 并且 L-Cystine和 L-Cysteine常常被用来探讨蛋白质中的脱硫键和硫醇键作用。从理论和应用来看, 研究半胱氨酸的电化学行为及检测方法都非常有意义。目前, 对半胱氨酸的电分析检测方法多见于碳电极(如石墨[1], C_{60}[2], 碳纳米管[3,4], 玻碳汞膜[5]等), 但是检测效果都不甚理想; 碳纳米管负载纳米铂修饰玻碳电极[6,7], 金铂混合纳米颗粒修饰电极[8]也有文献报道, 但是铂的制备条件较为复杂苛刻[9,10], 限制了其发展。本文采用制备条件温和且步骤简单的一步化学原位还原法将纳米铂直接修饰到玻碳电极表面, 并对该电极的性能进行研究。同时, 研究了半胱氨酸在该修饰电极上的电化学行为。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

JSM-5510型扫描电镜能谱仪(日本岛津), 电化学工作站(上海辰华公司); SY1200T型超声清洗器(上海声源超声波仪器设备公司); 纯水器(EASY pure LF, Dubuque Co., USA)。半胱氨酸(L-cys, 日本, 进口分装), 氯亚铂酸钾(K_2PtCl_4, 上海试剂一厂), 抗坏血酸(AA, 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司), 所用其它试剂为分析纯或优级纯。实验过程中使用的溶液均为电阻率 > 18.3 MΩ/cm的超纯水配置。电化学实验采用三电极体系: 玻碳(GC)电极、纳米铂修饰玻碳(PtNP/GC)电极及铂片(Pt)电极为工作电极, 电极工作面积为 3.14 mm^2; 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极; 铂片为辅助电极。0.05 mol/L或 0.1 mol/L H_2SO_4为支持电解液。电化学实验均在(25±1)℃室温下进行。实验前电解液用高纯 N_2气除 O_2 20 min以上。

1.2 实验方法

将打磨光亮电极依次用无水乙醇、超纯水分别超声振荡清洗 30 min后, 用高纯 N_2气吹干, 备用。参考文献[11]方法, 采用化学原位一步还原法制备 PtNP/GC电极, Pt片工作电极在 0.5 mol/L H_2SO_4中反复循环扫描, 至循环伏安曲线稳定后用于电化学测试。

2006-08-31收稿, 2006-11-08修回

通讯联系人: 杨昌柱, 男, 教授, 博士生导师; E-mail: yangchzh169@163.com; 研究方向: 应用电化学, 水质科学与工程

2 结果和讨论

2.1 PtNP/GC电极的表面形貌分析

PtNP/GC电极的形貌及成份分析结果如图 1所示。图中可见, GC电极表面成功生长出大量球形纳米铂颗粒, 粒径在 40~200 nm, 对纳米颗粒的 EDS微区分析表明, 纳米粒子中无杂质成分。说明采用化学原位一步还原法, 在室温条件下能够成功地将纳米铂直接修饰到玻碳电极表面。

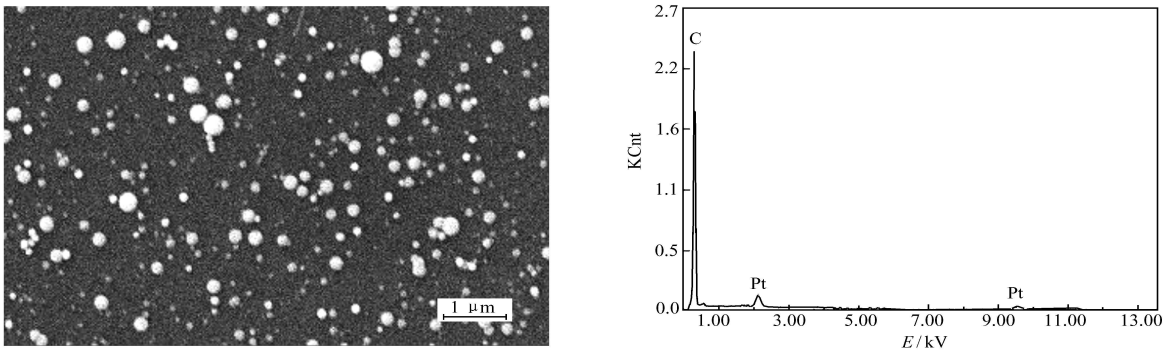

图 1　纳米铂修饰玻碳电极的 SEM电子形貌像及 EDS

Fig. 1　SEM image and EDS for PtNP/GC

2.2 PtNP/GC电极的电化学性能测试

从不同电极在 0.05 mol/L H_2SO_4水溶液中的循环伏安曲线 (图 2A)中可以看出, GC电极没有任何氧化还原峰; Pt片及 PtNP/GC上均出现了明显的 Pt的氧化还原特征峰, 且 PtNP/GC电极的还原峰电流比 Pt片的还原峰电流增大了 9倍。这说明和 Pt片电极相比, PtNP/GC电极在电化学反应中具有更好的电化学活性和电催化性质。

在 50~300 mV/s的范围内, PtNP/GC电极还原峰电流与扫描速率呈线性关系 (如图 2B插图), 说

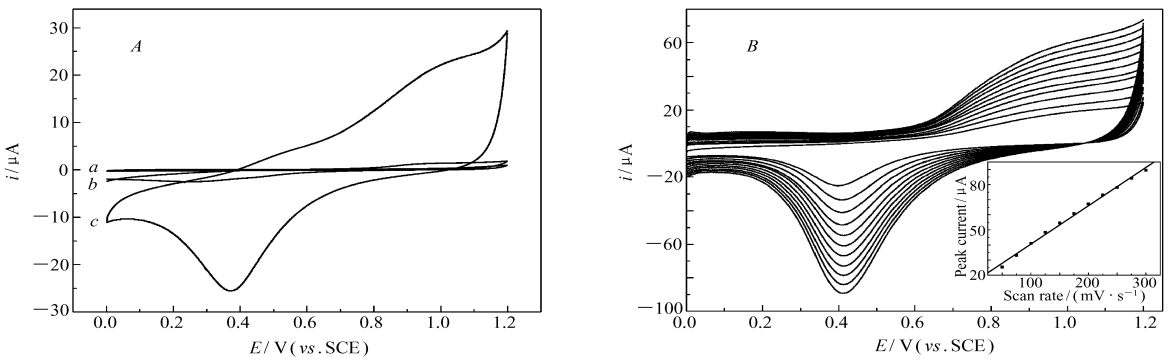

图 2　0.05 mol/L H_2SO_4中裸玻碳电极 (a)、Pt片电极 (b)及纳米铂修饰玻碳电极 (c)的循环伏安图 (A), PtNP/GC电极在 0.05 mol/L H_2SO_4中不同扫速的循环伏安图 (a~k) (B)

Fig. 2　(a) Cyclic voltammograms of bare GC electrode, (b) Pt bulk electrode and (c) PtNP/GC electrode in 0.05 mol/L H_2SO_4 (scan rate 50 mV/s) (A), and cyclic voltammograms (a~k) of PtNP/GC electrode in 0.05 mol/L H_2SO_4 (B)

Scan rate/(mV·s^{-1}): a 50, b 75, c 100, d 125, e 150, f 175, g 200, h 225, i 250, j 275, k 300

(B) Inset: Linear relationship between the reduction peak current of PtNP/GC electrode and scan rate

明该反应过程是电极表面控制过程。阴极峰电流 i_{pc}与扫描速率 v之间的线性方程为 $i_{pc}(\mu A) = 15.1276v(mV) + 0.2542$ ($r = 0.9978$)。根据 $i_p = n^2F^2VTA/4RT$[13] ($n = 2$)计算出此修饰条件下的纳米铂在玻碳电极的表面覆盖率为 1.28×10^{-7} mol/cm^2。

2.3 L-Cys在修饰电极上的电化学分析

2.3.1 L-Cys在纳米铂修饰电极上的循环伏安行为 根据相关文献[13,14]研究结果, 用 0.1 mol/L H_2SO_4水溶液为空白溶液。如图 3所示, 采用循环伏安法, PtNP/GC电极对半胱氨酸具有明显的电化学响应, 在 0.60 V处出现了半胱氨酸的 1个明显的氧化峰, 峰电流约为 70 μA, 和 Pt片电极相比, 其峰电位降低了约 0.3 V, 峰电流增加了约 12倍。表明相比于 Pt片电极, PtNP/GC电极对半胱氨酸具有更好的催化氧化的作用。

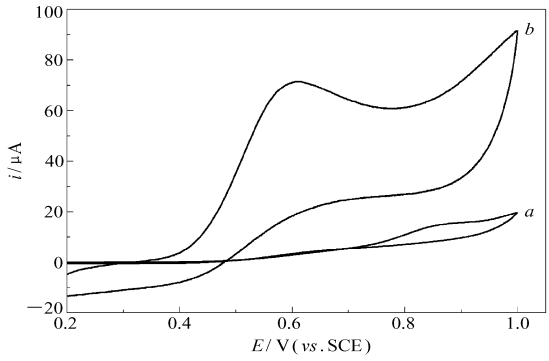

图 3 5 mmol/L L-Cys在铂片电极(a), 纳米铂修饰电极(b)上的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of (a) 5 mmol/L L-Cys on Pt bulk electrode and (b) PtNP/GC electrode
scan rate: 100 mV/s; 0.1 mol/L H_2SO_4

2.3.2 扫描速率对峰电流及峰电位的影响 由图 4可知, 在 50~300 mV/s的范围内, L-Cys的氧化峰电流 i_{pa}与扫速的平方根 $v^{1/2}$成正比 (图 4B), $i_{pa}(\mu A) = 6.3094v^{1/2}(mV/s) + 7.7274$ ($r = 0.9983$), 说明半胱氨酸在 PtNP/GC电极表面为扩散控制过程; L-Cys的出峰电位与扫速的对数 log v成正比 (图 4C), $E_{pa}(V) = 0.1076\log v(V/s) + 0.7147$ ($r = 0.9994$)。

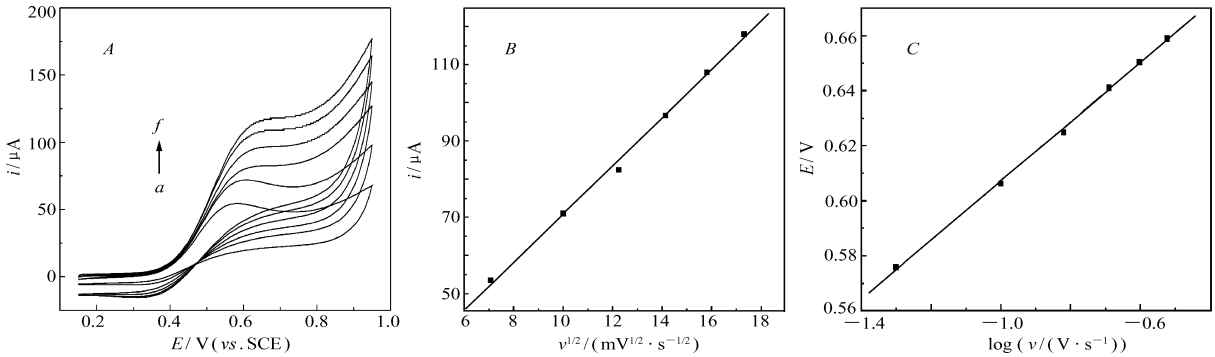

图 4 不同扫描速率对 PtNP/GC电极催化氧化半胱氨酸的影响(A), L-Cys的阳极峰电流与扫速平方根的线性关系图(B), L-Cys的阳极峰电位与扫速对数的线性关系图(C)

Fig. 4 (A) Cyclic voltammograms of 5 mmol/L L-Cys at PtNP/GCE at different scan rates/(mV·s^{-1}):
a: 50; b: 100; c: 150; d: 200; e: 250; f: 300
(B) Plot of oxidation peak current vs square root of scan rate;
(C) Plot of oxidation peak current vs logarithm of scan rate. (0.1 mol/L H_2SO_4)

2.3.3 L-Cys在低浓度范围内的线性检测 采用计时电流法研究发现, L-Cys浓度在 1.0×10^{-7} ~ 1.0×10^{-5} mol/L范围内, 催化氧化电流值与半胱氨酸的浓度呈良好的线性关系 (如图 5所示): $i(nA) = 1.0297 + 1.4138c(L\text{-}Cys)(\mu mol/L)$, 线性相关系数为 0.9996。

2.4 电极稳定性研究

实验结果如图 6所示。结果发现, 若不通 N_2气, 且保持电极静止不动, 同一片电极随扫描次数的增

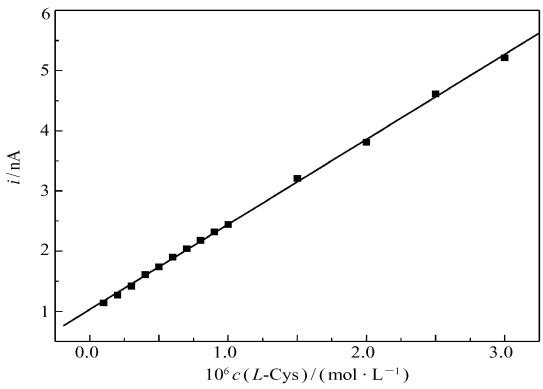

图 5　半胱氨酸在 PtNP/GCE电极上的计时电流图

Fig. 6　C-I of L-Cys on PtNP/GCE by amperometric i-t curve

Potential: 0.65 V; 0.1 mol/L H_2SO_4

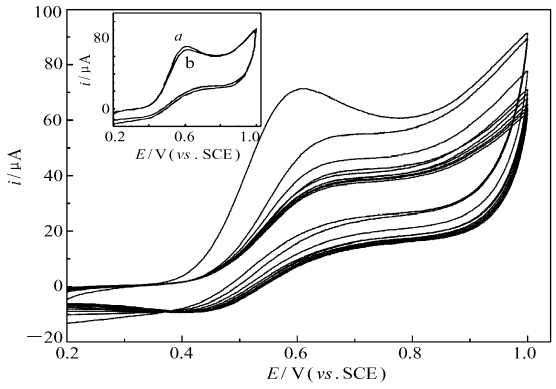

图 6　5 mmol/L L-Cys在纳米铂修饰电极上的循环伏安图

Fig. 6　Cyclic voltammograms (CV) of PtNP/GC electrode in 0.1 mol/L H_2SO_4 with 5 mmol/L L-Cys

The CV curves from outside to inside are 1st to 10th cycles, respectively.

Inset: CV curve after stirring the solution (b) and the 1st CV curve (a)

Scan rate: 100 mV/s

加,电极表面由于浓差极化导致峰电流下降且峰电位正移,影响了对半胱氨酸的连续测定;但是,在实验过程中保持通 N_2气或是每测量 1次后搅拌电解液,可在一定程度上去除了浓差极化,峰电流及峰电位均不会发生显著变化,如图 6插图所示。在进行 10次扫描之后,轻微搅动溶液,第 11次扫描图(b)同第 1次扫描图(a)无明显变化。故在实验中保持通 N_2气以实现电极的更新。

参 考 文 献

1　Reynaud J A, Maltoy B, Canessan P. J Electroanal Chem[J], 1980, **114**: 195

2　Tan W T, Bond A M, Ngooi S W, Lim E B, Goh J K. Anal Chim Acta[J], 2003, **491**: 181

3　Zhao Y D, Zhang W D, Cheng H, Luo Q M. Sens Actuat B[J], 2003, **92**: 279

4　Xu J, Wang Y, Xian Y, Jin L, Tanaka K, Talanta[J], 2003, **60**: 1123

5　FU Chong-Gang(傅崇岗), SU Chang-Hua(苏昌华), DAN Rui-Feng(单瑞峰). Acta Physico-Chim Sin(物理化学学报)[J], 2004, **20**(2): 207

6　Li J P, Yu Q L, Peng T Z. Anal Sci[J], 2005, **21**: 377

7　Fei S D, Chen J H, Yao S Z, Deng G H, He D L, Kuang Y F. Anal Biochem[J], 2005, **339**: 29

8　Cai D Y, Sun L S, Cox J A. Electrochim Acta[J], 2006, **51**: 2188

9　Olpaguen F, Léger J M, Lamy C, Marmann A, Stimming U, Vogel R. Electrochim Acta[J], 1999, **44**: 1805

10　ZHU Yu-Nu(朱玉奴), PENG Tu-Zhi(彭图治), LI Jian-Ping(李建平). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(9): 1637

11　Chang G, Oyama M, Hirao K. J Phys Chem B[J], 2006, **110**: 1860

12　WANG Guang-Feng(王广凤), LI Mao-Guo(李茂国), KAN Xian-Wen(阚显文), GAO Ying-Chun(高迎春), FANG Bin(方宾). Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2005, **22**(2): 168

13　ZHU Yu-Nu(朱玉奴), PENG Tu-Zhi(彭图治), LI Jian-Ping(李建平). J Zhejiang Univ(浙江大学学报)[J], 2004, **31**(3): 300

14　Lizabeth F P, Lauro T K, Auro A T. Electrochim Acta[J], 1998, **43**: 1665

Construction of Platinum Nanoparticles-attached Glassy Carbon Electrode and Its Electrocatalytic Activity for L-Cysteine

PU Wen-Hong[a], HUANG Jin-Tao[a], QIAN Gong-Ming[a], ZHANG Jing-Dong[a], Munetaka Oyama[b], GUI Juan[a], YANG Chang-Zhu[a*]
([a] School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of science and Technology, Wuhan 430074;
[b] Division of Research Initiatives, International Innovation Center, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan)

Abstract A novel glassy carbon electrode modified with spherical platinum nanoparticles was prepared by means of a one-step in situ chemical reduction growth method. Electrochemical method, SEM and EDS for surface analysis were employed to characterize the platinum nanparticles modification on the electrode surface. The comparison of the electrochemical properties of bare glassy carbon electrode, platinum nanoparticles-modified electrode and bulk platinum electrode is performed. The surface coverage rate (1.28×10^{-7} mol/cm^2) of platinum on glassy carbon electrode was calculated based on the linear relationship between peak current of Pt and scan rate. The results show that the modified electrode exhibited an effective response to the oxidation of L-Cysteine. Compared with that of Pt bulk electrode, the electrocatalytic oxidation potential of L-Cysteine on modified electrode has shifted negatively by 0.3 V with a remarkable enhancement in oxidation peak current. The linear relationship existed between the L-Cysteine concentration and the catalytic peak current in a range of 1.0×10^{-7} mol/L to 1.0×10^{-5} mol/L at the modified electrode.

Keywords one-step in situ chemical reduction growth, Pt nanoparticles, L-Cysteine, glassy carbon