

纳米 Pt-Au 合金修饰电极对鲁米诺电化学发光的增敏研究

张玲, 郭文英, 储海虹, 屠一锋*

苏州大学化学化工学院, 江苏 苏州 215123

摘要 用化学还原法制备了不同比例及不同粒径的纳米 Au-Pt 合金, 并用 UV-Vis、TEM、激光粒径、XRD 等方法进行了表征, 确认所合成物质确系双金属合金纳米粒子而非两种金属纳米粒子的混合物, 通过改变合成方法和条件, 可以得到一系列不同含量比和粒径, 粒径范围在 4.025 ~ 92.33 nm 之间。采用电化学沉积法可将所制备合金修饰到铂盘电极上, 在碱性介质 (pH 12) 中, 随着合金比例的改变和合金粒径的减小, 鲁米诺的电化学发光强度显著增强, 当合金中 Pt/Au = 6/1, 粒子粒径为最小时, 所获得修饰电极上鲁米诺的电化学发光强度较裸电极增强近 1 个数量级。

关键词 纳米 Au-Pt 合金; 修饰电极; 鲁米诺; 电化学发光; 增敏作用

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2785-04

引言

近年来, 纳米材料由于自身特殊功能而备受关注。其中, 纳米合金材料由于其粒径尺寸及结构不同于块状合金材料^[1,2]而在电、磁、抗蚀性, 催化等方面^[3-5]表现出非常优良独特的性质, 并且与只有一种金属的纳米粒子相比, 双金属纳米粒子具有更好的催化性能和其他一些新的性能^[6-9], 已成为近几年来纳米材料研究的新发展方向。将纳米材料修饰至电极表面并应用于电化学发光^[10-12]的研究是本课题组近年来研究的一个重要课题, 已有的研究表明, 金溶胶^[13]、铂溶胶^[14]等金属纳米粒子修饰于电极表面会增敏鲁米诺的电化学发光, 但有关纳米合金对鲁米诺电化学发光增敏作用的研究却鲜有报道。

本实验用化学还原法^[15]制备了不同比例及不同粒径的纳米 Pt-Au 合金, 经过电化学沉积将所制备合金分别修饰到铂盘电极上, 探讨了合金中铂和金的比例以及合金粒径对鲁米诺电化学发光的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TU1810 紫外-可见吸收光谱仪 (普析通用, 中国)、H-600 () 透射电镜 (日本日立公司)、Hpp5001 激光粒径仪 (英

国马尔文公司)、DMAX-3CRigaku X-ray 衍射仪 (日本理学)、ECL 装置 (自制, 包含数字信号发生、恒电位、微弱光检测、数字化接口等)、SGH-300 氢气发生器 (北京东方精华苑科技有限公司)、KQ218 超声波清洗器 (昆山超声仪器有限公司)、WH-2000 超声波雾化器 (广东粤华医疗器械厂有限公司)。

氯铂酸、氯金酸、硼氢化钠 (AR, 国药集团化学试剂有限公司, 上海); PVP (K30, $M_w = 40\ 000$, CP, 国药集团化学试剂有限公司, 上海)。实验用水为二次石英亚沸蒸馏水。

1.2 铂金纳米合金的制备及表征

主要参考文献^[15]的方法进行合成。同样的方法可制备出不同比例和不同粒径的纳米 Au-Pt 双金属溶胶。为合成各种不同粒径的纳米合金粒子, 还采用了超声震荡和超声雾化技术以改善反应试剂的混合速率和均匀性, 以及采用氢气作为还原剂合成纳米合金。经激光粒径仪测定, 可以通过反应条件的控制合成出粒径为 4.025 ~ 92.33 nm 的合金粒子。下图为其中一种纳米 Au-Pt 双金属溶胶的 TEM 图和紫外-可见吸收光谱图 (图 1 和图 2)。

金属的胶体分散体系在紫外-可见波段有一个吸收带, 亦即有一个宽的吸收频段, 这一现象起因于等离子共振激发和能带之间的跃迁, 它们是粒子的金属本质的特征表现^[16-18]。图 2 中 *a* 为 Au 溶胶的吸收曲线, 可以看出单金属纳米 Au 溶胶在 520 nm 处有吸收峰, *b* 为 Au 溶胶与 Pt 溶胶混合溶液的吸收曲线, 在 520 nm 处有吸收峰; *c* 为 Pt 溶胶

收稿日期: 2007-08-08, 修订日期: 2007-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20275025, 20675055) 资助

作者简介: 张玲, 女, 1984 年生, 苏州大学化学化工学院硕士研究生 e-mail: zhanglingvera@sohu.com

* 通讯联系人 e-mail: tuyf@suda.edu.cn

的吸收曲线, 单金属纳米 Pt 溶胶在可见光区则基本没有吸收。d 为 Au-Pt 双金属溶胶的吸收曲线, 在 520 nm 处没有出现吸收峰, 说明在双金属纳米颗粒中并没有单独 Au 纳米颗粒的存在, 这与文献[16]报道的 Au-Pt 双金属的吸收光谱相一致。

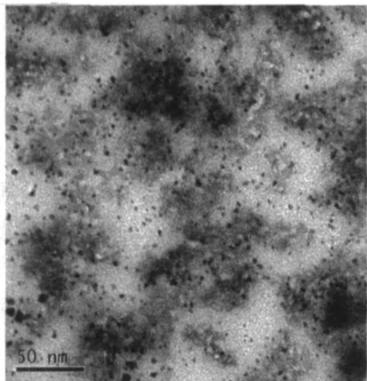


Fig. 1 TEM of Au-Pt bimetallic colloids

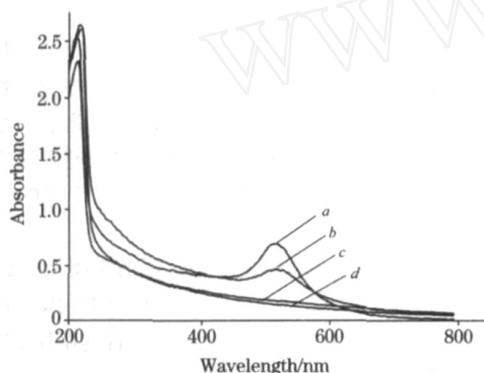


Fig. 2 UV-Vis spectra of Pt monometallic, Au monometallic, mixture of monometallic Pt and Au and Au-Pt bimetallic colloids

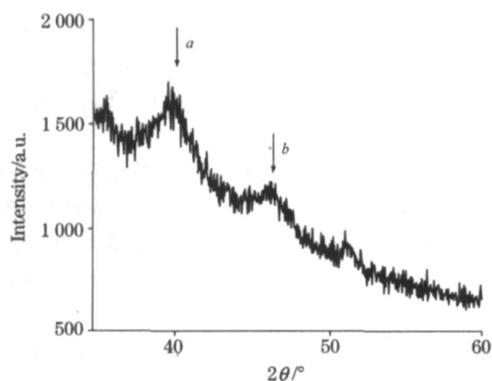


Fig. 3 XRD spectrum of Au-Pt bimetallic powder

图 3 所示为纳米合金粉末的 XRD 谱图, 图中 a 和 b 两个最强衍射峰归属于纳米粒子晶体结构, 如果是两种金属纳米粒子的混合物, a 峰的宽度将是 Au 和 Pt 的衍射峰的叠加, 半峰宽将达到 3.0° , 如果是生成合金纳米粒子, 则小于

此值^[15], 上图中测得 a 峰的半峰宽为 2.3° , 以上所有实验事实均表明所合成的纳米粒子确系合金纳米粒子而非两种纳米粒子的混合物。

1.3 实验方法

在电解池中加入 1 mL 缓冲溶液, 用微量注射器加入鲁米诺溶液, 将电极系统 (盘旋铂电极或修饰电极为工作电极、铂丝为辅助电极、银丝为参比电极) 置入其中并施加正矩形脉冲电压 (1.0, 0 V), 脉冲占空比为 1:10, 周期 6 s, 用微弱光监测器检测光强。电极修饰采用电沉积方法完成, 裸电极置于含合金溶胶的支持电介质溶液中循环伏安扫描, 随扫描进行纳米粒子沉积于电极表面。

2 结果与讨论

2.1 合金修饰电极上鲁米诺的电化学行为

在含鲁米诺的碱性溶液中通 N_2 除氧 15 min, 分别以裸电极或修饰电极为工作电极, 在 N_2 保护下于 -0.2 ~ 1.6 V 循环伏安扫描 (见图 4)。由图可见修饰前在 0.63 V 出现的鲁米诺的氧化峰, 修饰后其峰电位降低, 峰宽增大, 提示修饰于电极表面的纳米合金有效吸附鲁米诺分子。

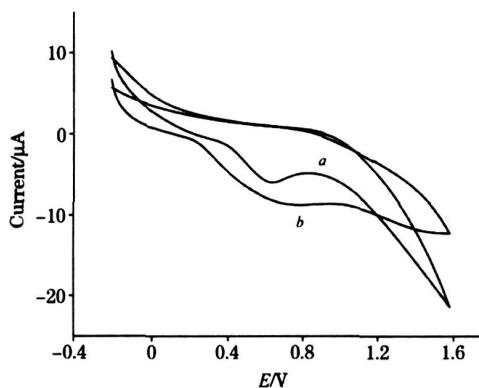


Fig. 4 Cyclic voltammograms of luminol on (a), bare Pt electrode and (b), bimetallic Au-Pt nanoparticles modified electrode

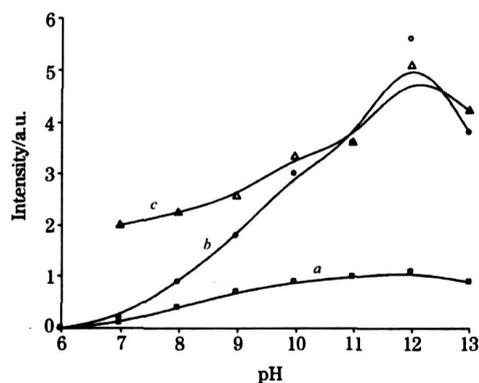


Fig. 5 Effect of acidity on sensitization of ECL
a: Bare electrode; b: Modified electrode;
c: Sensitization multiple

2.2 介质酸度对合金增敏作用的影响

图 5 表明在 pH 12 时合金修饰电极对鲁米诺的增敏效果最显著。

2.3 不同比例的合金对鲁米诺增敏作用的对比

当合金中 Pt/Au = 6/1 的时候将其修饰在电极上增敏

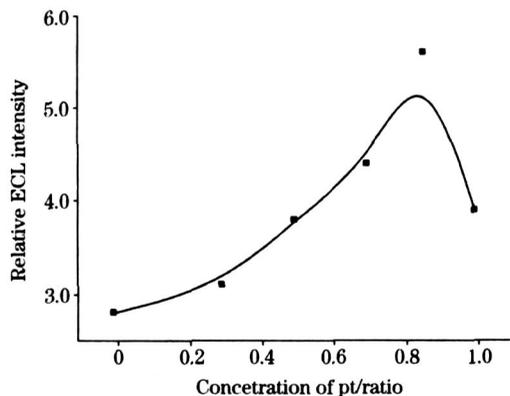


Fig 6 Effect of the composing of bimetallic nanoparticles on the ECL intensity

效果最显著。推测是由于双金属纳米粒子的协同作用。

2.4 不同粒径的合金对鲁米诺增敏作用的对比

图 7 表明合金粒径越小, 将其修饰到电极上后对鲁米诺发光的增敏效果越显著。合金粒径越小, 粒子表面颗粒占整个粒子体积的比例越大, 粒子表面活性越强, 从而对鲁米诺的吸附增强, 对鲁米诺 ECL 起到增敏作用。

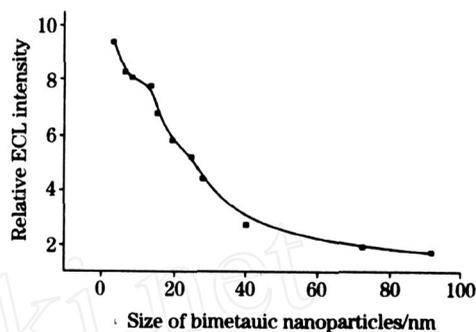


Fig 7 Effect of the size of bimetallic nanoparticles on the ECL intensity

参 考 文 献

- [1] Alvisatos A P. J. Phys. Chem. , 1996, 100: 13226.
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Chem. Rev. , 1995, 95(1) : 69.
- [3] Steeb H, Warlimont H. Rapidly Quenched Metals, Amsterdam: Elsevier Press, 1985. 1449.
- [4] Haasen P, Jaffe R I. Amorphous Metals and Semiconductors, London: Pergamon Press, 1986. 365.
- [5] Anantharaman T R. Rapidly Solidified Metals, Switzerland: Trans. Tech. Press, 1984. 225.
- [6] Toshima N, Yonezawa T. New J. Chem. , 1998, 22(11) : 1179.
- [7] Wang C, Flynn N T, Langer R. Adv. Mater. , 2004, 16: 1074.
- [8] Biswas A, Aktas O C, Schürmann U, et al. Appl. Phys. Lett. , 2004, 84: 2655.
- [9] Shipway A N, Willner I. Chem. Commun. , 2001, (20) : 2035.
- [10] XU Yang, CHU Hai-hong, QI Ying-ying, et al(徐 杨, 储海虹, 齐莹莹, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2) : 192.
- [11] QI Ying-ying, WU Ying, DI Jun-wei, et al(齐莹莹, 吴 莹, 狄俊伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2) : 195.
- [12] WANG Zhi-yong, GUO Wen-ying, DI Jun-wei, et al(王智泳, 郭文英, 狄俊伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10) : 1564.
- [13] CHU Hai-hong, DI Jun-wei, TU Yi-feng(储海虹, 狄俊伟, 屠一锋). Natural Science Research(自然科学研究), 2006, 6(4) : 76.
- [14] CHU Hai-hong, WU Ying, TU Yi-feng(储海虹, 吴 莹, 屠一锋). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2006, 34(9) : 1303.
- [15] XU Jiao-zhen, YANG Ping, HUA Nan-ping, et al(徐娇珍, 杨 平, 华南平, 等). Chemical Research and Application(化学研究与应), 2003, 15(6) : 838.
- [16] Supriya D, Parthasarathi B, Sampath S. Journal of Colloid Interfoc Sci. , 2005, 290: 117.
- [17] Wokaun A, Gordon J P, Liao P F. Phys. Rev. Lett. , 1982, 48: 957.
- [18] Meier M, Wokaun A. Optics Letters, 1983, 8: 581.

Studies on Sensitization for Electrochemiluminescence of Luminol with Platinum-Gold Bimetallic Nanoparticles Modified Electrode

ZHANG Ling, GUO Wen-ying, CHU Hai-hong, TU Yr-feng*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215123, China

Abstract The present paper reports the researches on sensitization of nano-bimetallic material for the electrochemiluminescence (ECL) of luminol. The platinum-gold bimetallic nanoparticles with different component ratio and size were prepared by chemical reduction. The analytical methods such as UV-Vis spectra, TEM and XRD were applied to characterize the properties of the nanoparticles. The information obtained from these methods revealed that the prepared bimetallic nanoparticles were truly of alloy structure and absolutely not the mixture of two kinds of metallic nanoparticles. The components of the nanoparticles could be regulated for a series of Pt/Au ratios and the diameters determined by laser-granulometer. In alkaline medium of pH 12.0, the bimetallic Pt-Au nanoparticle modified electrode sensitized the electrochemiluminescence of luminol. The sensitization efficiency reached as high as one order of magnitude with the 6:1 of Pt/Au ratio. The specific surface area of nanoparticles would be larger as the size diminishes, resulting in a higher surface activity, so the smallest size of nanoparticles led to the highest efficiency.

Keywords Bimetallic Pt-Au nanoparticles; Chemically modified electrode; Luminol; Electrochemiluminescence; Sensitization

(Received Aug. 8, 2007; accepted Nov. 16, 2007)

*Corresponding author