

一步法制备钯纳米粒子修饰的多孔金电极 及其对溶解氧的电催化

徐晓龙^{1,2} 郑建波² 杨秀荣^{* 1,2} 董绍俊^{* 2}

¹(中国科学技术大学化学系,合肥 230026)

²(中科院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室,长春 130022)

摘 要 建立了只需一步操作即可完成在抛光洗净的金微盘阵列电极上进行多孔化处理和钯纳米粒子修饰的方法。通过对金微盘电极连续施加 3 个电位,分别实现金的氧化、金的还原和电沉积钯纳米粒子。利用扫描电镜和电化学方法监控制备过程,得到的结果证实了本方法的可行性和有效性。考察了溶液 pH 值与氧化时间对结果的影响,在磷酸盐缓冲溶液(pH 7)中氧化 90 s,得到的修饰电极的电化学活性面积是裸电极的 42 倍。同时,由于整个过程不需要更换溶液,且只需开启一次仪器,大大简化了实验操作。将制备的修饰电极用于溶解氧的电催化,对溶解氧的灵敏度达到 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{L}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mg})$,优于文献报道结果。

关键词 金微盘阵列电极;溶解氧;钯纳米粒子;多孔电极

1 引 言

多孔材料因具有高比表面积、高催化活性等多种独特性质而备受关注。多孔材料在生物传感器、燃料电池、重金属检测等方面都具有潜在的应用价值,而实现这些应用的首要前提是制备并修饰这类多孔材料。

在制备多孔金材料的众多方法中,模板辅助的电化学置换法是最有效的方法^[1~4]。该方法利用还原溶液中的 H^+ 产生 H_2 ,并以此作为动态模板沉积铜,这样便能得到具有多孔结构的铜,再以金置换铜,得到具有多孔结构的金,但其上有部分铜残余,必须经过进一步的电化学步骤去除铜,此步骤约需要 8 h。因此,该方法相当耗时^[1]。制备金纳米孔材料的另一种方法包含电化学氧化和化学还原两步^[5,6]。在一个相对较高的电位下氧化金电极,再以葡萄糖^[5]或抗坏血酸^[6]还原。另外,文献还报道了一种将电极浸入 NaOH 溶液中,用方波电势脉冲对电极表面进行重新构建的方法^[7]。Deng 等^[8]报道了用电势法制备多孔金的方法。如果要进一步修饰该电极,至少还需要一个后继步骤,通常是通过电沉积^[6,8]或欠电位沉积/电化学置换^[9]。这些后继的修饰方法为多孔材料在生物传感器和燃料电池方面的应用开辟了道路。然而,这些方法相对复杂或耗时。

本研究建立了只需一步操作即可完成在抛光洗净的金微盘阵列电极上进行多孔化处理和钯纳米粒子修饰的方法。在整个的制备过程中,在光滑电极表面连续施加 3 个电位。首先,用一个相当高的电位氧化阵列电极表面;再用一个低电位将氧化的电极表面还原,得到多孔的结构;最后施加一个更负的电位在其表面电沉积钯。由于省去了至少两个步骤,并避免使用至少两种溶液,且期间不需要更换溶液,所以本方法比传统的三步方法简便。同时,本方法在整个过程中只使用磷酸盐缓冲液,是一种环境友好的制备方法。利用扫描电镜和电化学方法监控制备过程,得到的结果证实了本方法的可行性和有效性。多孔的金微盘阵列电极表面钯的沉积量可以通过控制沉积时间调控。所得到的修饰电极用于检测溶解氧,灵敏度良好。

2 实验部分

2.1 试剂

实验用 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 及 KCl 均为分析纯试剂, 购自国药集团化学试剂有限公司(上海)。所有溶液都用去离子水配制。

2.2 修饰电极的制备

金微盘阵列电极采用文献 [10] 的方法制备。简要步骤如下: 将 $25 \mu\text{m}$ 金丝按照一定次序排列并包埋在环氧树脂内, 其断面(金微盘)作为电极表面。电极间距为 0.5 mm 。在使用前, 金微盘阵列电极需小心地用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 打磨抛光, 然后在水中超声清洗, 氮气吹干。

一步法制备 Pd 修饰的金微盘阵列电极方法如下: 将电极浸入含有 $0.1 \text{ mmol/L Pd(II)} + 0.2 \text{ mol/L PBS}$ 缓冲溶液 ($\text{pH } 7.0$) 中, 顺次连续施加电位 $+5, -0.2$ 和 -0.5 V 各一定时间。作为对照, 在相同溶液中施加 -0.5 V 电位 180 s , 得到了 Pd 修饰的光滑金微盘阵列电极。

2.3 表征

场发射扫描电镜图像是由 FEI 公司生产的 XL30 ESEM FEG 型场发射扫描电镜在 15 kV 的电压下获得。Pd 纳米粒子的分布通过扫描电镜配套的能量分散 X 射线谱观察。样品通过切下修饰电极的表层制得。

2.4 电化学实验

电化学实验采用了传统的三电极体系, 即以 2.2 节制备的修饰金微盘阵列电极为工作电极, 自制的 Ag/AgCl (饱和 KCl) 为参比电极, 螺旋状 Pt 丝为对电极。实验前, 将两份 0.1 mol/L KCl 溶液分别通入高纯的氮气和空气, 在整个实验中分别用高纯的氮气和普通的空气作为保护气氛。两个样品的溶解氧浓度分别为 1.2 和 9.98 mg/L (温度 $13.5 \text{ }^\circ\text{C}$, YSI-58 型溶氧仪检测)。所有的电化学实验均在屏蔽箱中进行。Pd 纳米粒子的荷载量通过电沉积过程中的电流时间曲线积分获得, 并且在此过程中, 假定电流效率为 100% 。无特殊说明时, 计算电流密度时采用电极的几何面积。

3 结果与讨论

3.1 沉积步骤

通常, 制备多孔金电极的常规方法包含两个步骤: 在缓冲液中对电极表面进行氧化处理, 在还原性溶液(葡萄糖或抗坏血酸溶液)中进行还原处理。进一步修饰电极需要增加额外步骤, 繁琐费时。本研究在干净的金微盘阵列电极表面连续施加 3 个电压: 采用一个高电位氧化电极表面, 一个较低的电位还原电极表面, 一个更低的电位电沉积多孔化的电极表面的 Pd 纳米粒子。 $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$, Au^+/Au 和 Pd^{2+}/Pd 的标准还原电位分别为 $1.360, 1.830$ 和 0.915 V 。这表明, 如果溶液中共存 Au^{3+} 和 Pd^{2+} , 施加电位得当, Au^{3+} 将先被还原。图 1 为钯纳米粒子修饰的金微盘阵列电极在 H_2SO_4 溶液中的循环伏安图。此结果提供了电极活性面积(Electroactive surface area, ESA)增大和 Pd 纳米粒子有效沉积的有力证据。

多孔化金电极归属于金氧化物形成与还原的电流峰(图 1b), 与裸金电极(图 1a 和插图)相比, 明显增大。以得到的最大电化学活性面积为判据, 对溶液 pH 值、氧化-还原时间等实验条件进行优化。文

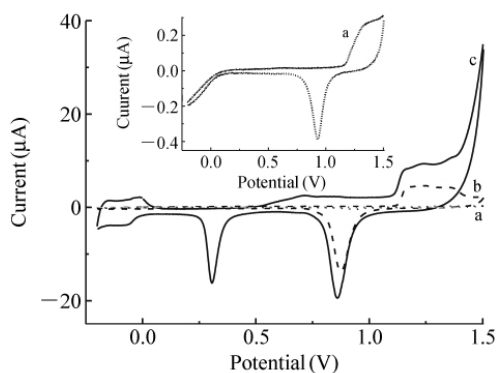


图 1 裸金微盘阵列电极(a 与内插图)、多孔化的金微盘阵列电极(b)和钯修饰的多孔金微盘阵列电极(c)在 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of bare gold microdisk array electrode (a and inset), porous gold microdisk array electrode (b) and Pd porous gold microdisk array electrode (c) in $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

扫速(Scan rate), 100 mV/s 。

献 [5, 6, 11] 采用 PBS (pH 7.4) 为电解液, 在 PBS 中只发生氧化反应。而本研究中, 氧化反应、还原反应及电沉积均发生在 PBS 溶液中, 考察了溶液 pH 值对所制备的电极电化学活性面积的影响。以粗糙因子 (Roughness factor, RF) 为表征结果, $RF = A_r / A_g$ (A_r 是电极的真实面积, A_g 是电极的几何面积)。在所研究的 pH 值范围内, 在 pH 6.98 获得了 RF 最大值 (图 2a)。在 pH 7.4 附近, $RF < 3$ 。这可能是由于来源于 H_2O 而不是 OH^- 的羟基吸附占了主导地位。

考察了氧化-还原时间对电化学活性面积的影响 (图 2b)。氧化时间小于 90 s 时, RF 值随氧化时间延长而增大, 这可能是由于表面原子被刻蚀, 逐渐形成三维孔状结构; 当氧化时间大于 90 s, RF 呈下降趋势, 这是由于表面原子被继续刻蚀, 已形成的三维孔状结构逐渐塌陷, 最终导致电极表面凹陷。由于电极本身尺寸较小 (25 μm), 凹陷导致的电流变化不能忽略。在最优条件下, 得到了 42 倍于裸电极的电化学活性面积, 此结果优于文献 [6, 11]。

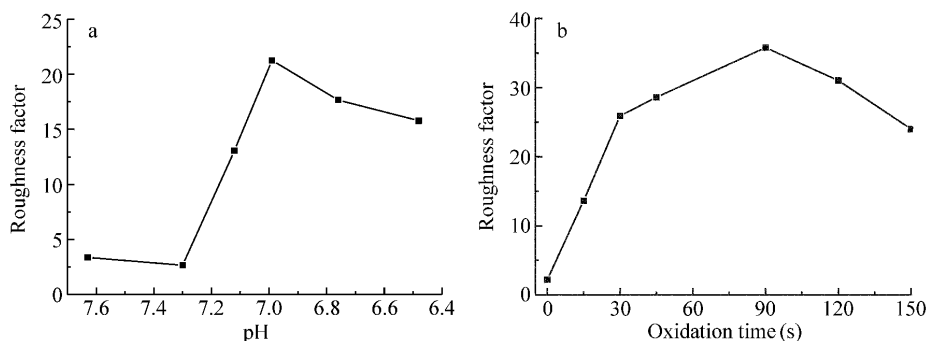


图 2 溶液 pH 值 (a) 和氧化时间 (b) 对粗糙因子 RF 的影响

Fig. 2 Effect of solution pH (a) and oxidation time (b) on roughness factor (RF) of as-prepared electrode

a: Oxidation time, 30 s; reduction time, 90 s; b: Reduction time, 90 s.

图 1 也提供了 Pd 修饰成功的证据。在 0.3 V 附近的还原峰归属于 Pd 氧化物的还原, 0.86 V 附近的还原峰归属于 Au 氧化物的还原。这两个峰同时存在, 表明 Pd 和 Au 的活性位点同时暴露于电极表面。当沉积时间延长至 30 s 以上时, 金氧化物的还原峰消失, 说明 Au 表面的活性位点均被 Pd 覆盖。

3.2 电极表面形貌

由多孔的金微盘阵列电极 (图 3a) 和 Pd 修饰的多孔金微盘阵列电极 (图 3b 和 3c) 的表面电镜图可见, 多孔的金微盘阵列电极的碎裂状形貌与通过电化学氧化/化学还原得到的多孔金电极结构 [5, 6] 相似。这表明, 在制备多孔电极的过程中, 电化学还原与通过葡萄糖或抗坏血酸还原具备同样效果。电沉积 10 s, Pd 纳米粒子部分覆盖了金的碎裂状结构, 并且 Pd 纳米粒子分散均匀 (EDX 元素分布图略)。这种不完全的覆盖解释了图 1c 中同时出现了 Pd 和 Au 氧化物的还原峰。再增加沉积时间, 导致 Pd 纳米粒子完全覆盖 Au 表面位点 (图 3c), 同时继承了金基底结构, 形成三维多孔结构。

3.3 电化学还原

氧气还原反应在环境评价、传感器及燃料电池的基础研究中占据重要地位。本研究采用循环伏安法考察 Pd 纳米修饰的金微盘阵列电极对氧气还原反应的电催化活性。图 4a 和 4b 分别是在氮气与空

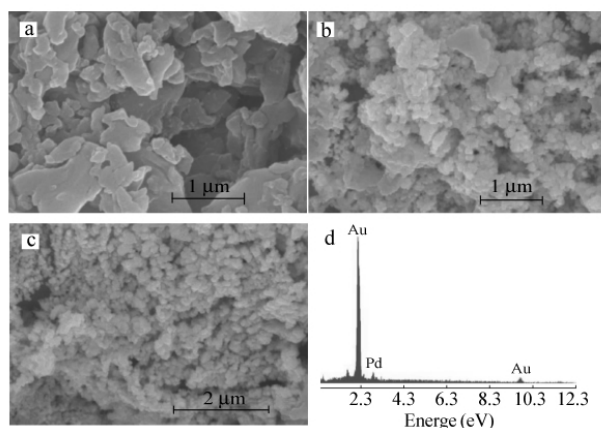


图 3 多孔化的金微盘阵列电极在沉积 Pd 前 (a) 和沉积 Pd 10 s (b), 150 s (c) 的电镜照片以及 (b) 的能量散射 X 射线能谱图 (d)

Fig. 3 SEM images of porous gold microdisk array electrode before (a) and after Pd deposition for 10 s (b) and 150 s (c), energy dispersive X-ray (EDX) spectrum (d)

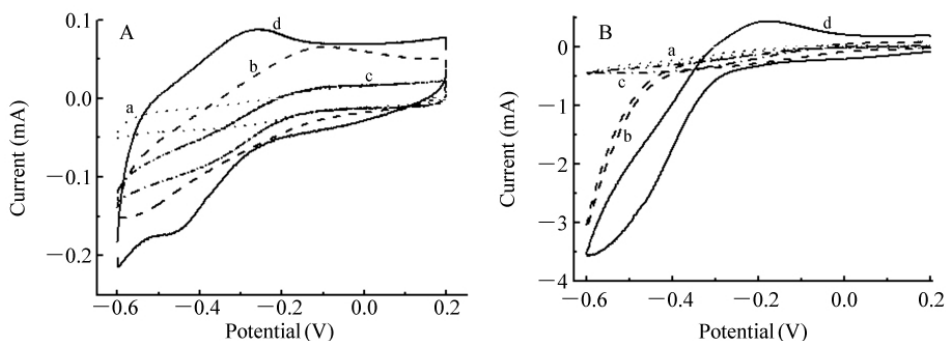


图4 裸金微盘阵列电极(a)、多孔化的金微盘阵列电极(b)、Pd修饰的金微盘阵列电极(c)和Pd修饰的多孔化金微盘阵列电极(d)在氮气饱和(A)和空气饱和(B)的0.1 mol/L KCl溶液中的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of bare gold microdisk array electrode (dot line), porous gold microdisk array electrode (dash line), Pd gold microdisk array electrode (dash dot line) and Pd porous gold micro-disk array electrode (solid line) in 0.1 mol/L KCl saturated with nitrogen (A) and air (B)

扫速(Scan rate) 100 mV/s。

气饱和的0.1 mol/L KCl溶液中的。与裸电极相比,修饰电极上的氧气还原反应的起峰电位从 -0.40 V正移到了 -0.25 V;在修饰电极上的催化电流要比其它对照电极的电流大得多。以上结果可归因于Pd纳米粒子的高催化活性^[9,12]与被增大的电化学活性面积^[5,11]。

考察了电极的质量活性。图5为修饰电极的催化电流与沉积时间的关系。沉积时间从30 s延长到300 s,电流密度 i 从 0.75 mA/cm²增加到 1.0 mA/cm²,并且在此时达到一个平台,但质量电流密度 j (mA/(cm²·mg))随沉积时间的延长而急剧下降。这可能是由于只有最外层的Pd纳米粒子才能参与到氧气还原反应的催化反应中,而延长沉积时间并不能显著提高最外层Pd的数量。基于这些现象,综合考虑电化学活性与质量电化学活性,取折中的沉积时间150 s。在此条件下,制得的电极对氧气还原反应的灵敏度约为 0.1 mA·L/(cm²·mg)。此结果优于裸金微盘阵列电极^[10]及Pd纳米粒子修饰的本身金电极^[12]。

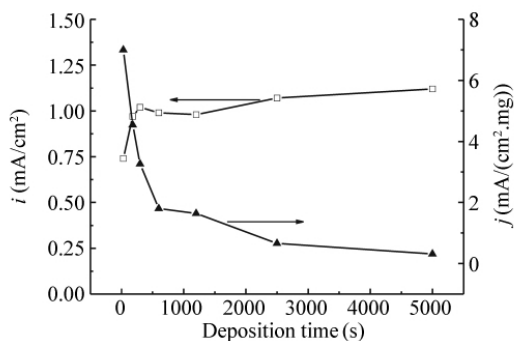


图5 Pd沉积时间对Pd修饰的金微盘阵列电极在0.1 mol/L KCl中电流密度的影响

Fig.5 Current density of Pd porous gold microdisk array electrode for different Pd deposition time in 0.1 mol/L KCl saturated with air

施加电位(Applied potential) -0.6 V。

References

- Li Y, Song Y Y, Yang C, Xia X H. *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9(5): 981~988
- Papadimitriou S, Armyanov S, Valova E, Hubin A, Steenhaut O, Pavlidou E, Kokkinidis G, Sotiropoulos S. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114(11): 5217~5223
- Tegou A, Armyanov S, Valova E, Steenhaut O, Hubin A, Kokkinidis G, Sotiropoulos S. *J. Electroanal. Chem.*, **2009**, 634(2): 104~110
- Yin J, Jia J B, Zhu L D. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, 33(24): 7444~7447
- Zhao W, Xu J J, Shi C G, Chen H Y. *Electrochem. Commun.*, **2006**, 8(5): 773~778
- Jia J B, Cao L Y, Wang Z H. *Langmuir*, **2008**, 24(11): 5932~5936
- Huang W, Wang M H, Zheng J F, Li Z L. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113(5): 1800~1805
- Deng Y P, Huang W, Chen X, Li Z L. *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10(5): 810~813
- Kiani A, Fard E N. *Electrochim. Acta*, **2009**, 54(28): 7254~7259

- 10 Xu X L, Liu C Y, Jia J B, Liu B F, Yang X R, Dong S J. *Electroanal.*, **2008**, 20(7): 797 ~ 802
11 Zhao W, Ge P Y, Xu J J, Chen H Y. *Langmuir*, **2007**, 23(16): 8597 ~ 8601
12 Shen Y, Bi L H, Liu B F, Dong S J. *New J. Chem.*, **2003**, 27(6): 938 ~ 941

One-step Route to Fabrication of Pd Nanoparticles Modified Au Electrode and Its Electrocatalytic Activity for Dissolved Oxygen

XU Xiao-Long^{1,2}, JIA Jian-Bo², YANG Xiu-Rong^{*1,2}, DONG Shao-Jun^{*2}

¹(Chemistry Department, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

²(State Key Laboratory of Electroanalytic Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022)

Abstract Herein, we reported a one-step facile route to fabricate Pd modified porous Au electrode. By applying three potentials successively, the surface of a pristine gold microdisk array electrode underwent oxidation, reduction and Pd deposition. The preparation conditions, such as buffer pH and oxidation time, were optimized. On condition that a 90-s oxidation in PBS (pH 7), we obtained a 42-fold larger electroactive surface area at porous electrode than that of bare one. Pd nanoparticles were modified on the porous electrode subsequently; the loading of Pd could be easily tuned by varying the deposition time. The as-prepared Pd modified electrode was used to electrocatalytic reduction of dissolved oxygen and showed a sensitivity of $0.1 \text{ mA} \cdot \text{L} / (\text{cm}^2 \cdot \text{mg})$. The route of fabrication is convenient, environmentally benign and is a promising candidate to prepare Pd modified gold porous electrode.

Keywords Gold microdisk electrode array; Dissolved oxygen; Palladium nanoparticles; Porous electrode

(Received 14 October 2010; accepted 28 October 2010)

关于召开“第十一届全国电分析化学学术会议”的通知 (第一轮通知)

本届会议由中国化学会、国家自然科学基金委员会、中国仪器仪表协会联合主办,山东省化学会协办,定于 2011 年 5 月 12 ~ 15 日在山东省聊城市召开。本届大会由聊城大学负责筹备,由汪尔康院士、陈洪渊院士任大会主席。会议邀请国内从事电分析化学研究的著名科学家及中青年学者参加,并在全国范围内征文,欢迎专家学者投稿并到会交流。

一、会议主题

(1) 电分析化学基础理论与发展综述; (2) 生物电分析化学; (3) 电化学传感器与电化学免疫分析; (4) 化学修饰电极与微电极; (5) 电位法、伏安法及其它电分析技术; (6) 电分析化学联用技术; (7) 界面电化学与光谱电化学; (8) 纳米电分析化学; (9) 电分析化学仪器的新发展及其应用; (10) 电化学新技术新工艺及其它相关研究。

二、征文要求

(1) 已在刊物上发表或全国会议上报告过的论文不在应征之列。(2) 会议正文分为中文详细摘要和英文摘要两部分,用 WORD 软件编辑,中文详细摘要包括题目、作者、单位、主要结果和讨论、主要参考文献;英文摘要包括题目、作者、单位、主要结果和讨论。全文不超过 2 页。

三、联系方式

(1) 应征论文请发至 11neac.liaocheng@gmail.com 电子信箱,请注明“会议征文”字样,截稿日期 2011 年 2 月 15 日。本次会议网站将开通,随时发布最新会议信息; (2) 会议相关事宜请与大会秘书长刘继锋教授联系,电话 0635 - 8239001, 13869562141。

欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品。