

金核-铂壳纳米修饰电极在酸性溶液中 对甲醛的电催化氧化^①

李正 赵燕荣 晏青峰 吴莹^②

(苏州大学独墅湖校区化学化工学院 江苏省苏州市工业园区星湖街188号 215123)

摘 要 制备了金(核)铂(壳)结构纳米粒子(Au@Pt-NPs)及其Au@Pt-NPs/PVP膜修饰电极,考察该修饰电极在酸性介质中对甲醛的电催化氧化行为,研究表明金和铂之间存在协同催化作用,使Au@Pt纳米粒子比单独铂和金纳米粒子具有更高的催化活性。循环伏安行为显示修饰电极的氧化峰电流与溶液中甲醛浓度有良好的线性关系,线性范围为0.01—0.4 mg/g,检出限为4 μg/g,可作为甲醛的一种灵敏而快速的电化学检测方法。

关键词 电催化氧化, Au@Pt-NPs, 修饰电极, 甲醛。

中图分类号: O657.14

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)02-0236-04

1 前言

甲醇的电催化氧化机理是低温燃料电池研究的重要内容,因而得到了广泛的关注^[1,2]。甲醛是甲醇的电催化氧化产物之一,且甲醛作为环境污染物普遍存在于食品、汽车尾气、工业废水,以及燃料、石油和煤炭中,低浓度的甲醛能引起眼睛、鼻、喉咙和皮肤的不适,甲醛对人类的生存环境有较大的危害作用。因此,建立甲醛的灵敏检测方法、提高对甲醛的电催化氧化效率同样具有很强的应用意义。金、铂、铑等贵金属对甲醇、甲醛以及甲酸等有机小分子都具有一定电催化活性^[3,4],近年来的研究发现,核-壳结构双金属纳米粒子具有不同于单一金属纳米粒子的光、电和催化性能,如PVP稳定的双金属核-壳结构Au-Pt纳米粒子对光解水生成氢的催化活性明显高于单独铂纳米粒子^[5]。

本文合成了金(核)铂(壳)核壳结构的纳米粒子(记作Au@Pt-NPs),将其修饰到电极表面,考察纳米粒子修饰电极在酸性介质中对水溶液中甲醛的电催化氧化行为,研究发现,由于金和铂之间的协同作用,Au@Pt-NPs比单独铂和金纳米粒子具有更高的催化活性。循环伏安行为显示甲醛的电催化氧化峰电流与溶液中甲醛浓度有很好的线性关系,且线性范围宽、检出限低,有望作为甲醛的一种灵敏而快速的电化学检测新方法。

2 实验部分

2.1 试剂药品

甲醛溶液(分析纯,上海试剂厂);氯金酸、氯铂酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);抗坏血酸(分析纯,天津富辰化学试剂公司)。所有化学试剂均为分析纯,实验用水均为二次蒸馏水。

① 江苏省教育厅基金资助课题(07KJB150100)

② 联系人,电话:(0512) 65606675; E-mail: yingwu@suda.edu.cn

作者简介:李正(1982—),男,安徽省巢湖市人,在读硕士生。研究方向电化学与电分析化学。

收稿日期:2007-12-26;接受日期:2008-01-08

2. 2 仪器和方法

TU-1810 紫外可见分析仪(北京普析通用仪器有限公司), H600-II 透射电镜仪(日本 Hitachi 公司, 工作电压 100kV)。830B CHI 电化学分析仪(上海辰华仪器厂), 三电极体系: 工作电极为 Au@Pt-NPs 修饰金电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。

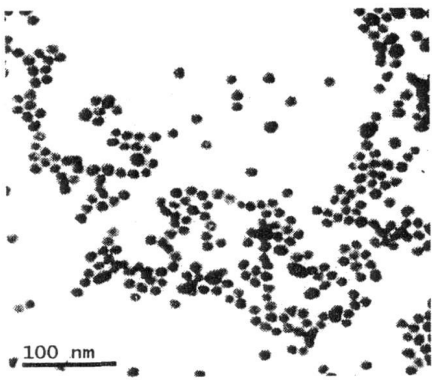


图 1 Au-NPs 的透射电镜图

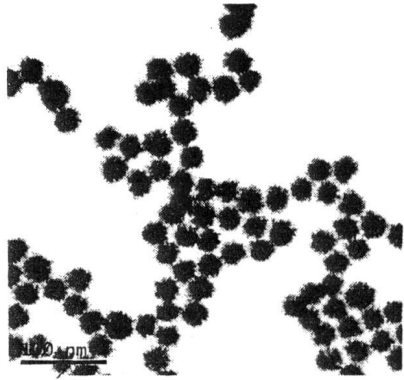


图 2 Au@Pt-NPs 的透射电镜图

2. 3 Au@Pt-NPs 的制备

将含 0.01% HAuCl₄ 100mL 水溶液加入三颈烧瓶中, 置于水槽中并不断搅拌, 加热至沸腾, 然后迅速加入 2mL 1% 柠檬酸钠, 沸腾后, 再继续加热 15min, 然后自然冷却至室温。通过紫外光谱和透射电镜得知该纳米粒子约 13nm^[6](图 1)。

将上述所制得的 Au 纳米粒子离心后稀释到原来体积, 取 15mL 1mmol/L H₂PtCl₆ 和 1mL 上述金溶胶混合, 通氮除氧并不断搅拌, 然后加入 0.5mL 0.1mol/L 抗坏血酸, 温度保持在 60℃, 溶液逐渐由淡红色变为棕黑色后取出, 自然冷却。即得到 Au@Pt 纳米粒子, 由 TEM 和 UV-Vis 可知该纳米粒子粒径约为 27nm^[7](图 2)。

2. 4 金属纳米粒子修饰金电极的制备

将金电极(Φ 3mm) 分别在金相砂纸和 Al₂O₃ 水浆上打磨、抛光, 依次在二次去离子水、硝酸(1:1)、氢氧化钠(1mol/L) 和无水乙醇中超声 5min, 吹干。然后将洁净的电极在聚乙烯吡咯烷酮(PVP) 乙醇溶液中浸泡 12h, 取出, 冲洗, 将其放在金属纳米溶胶中, 在 1.0—0.5V 循环扫描 100 圈, 直至循环伏安峰稳定, 即得到金属纳米粒子修饰电极。

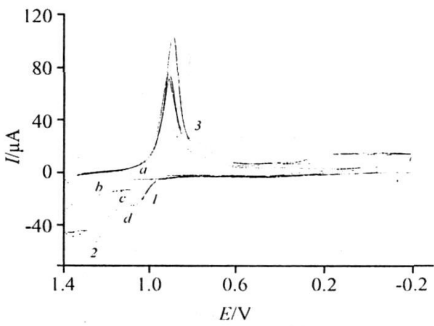


图 3 不同纳米粒子修饰电极在 0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中对甲醛的循环伏安图, C_{甲醛}= 0.2mg/g, ν= 0.1V/s
a——Au@Pt-NPs/CME; b——Au-NPs/CME;
c——Pt/NPs/CME; d——Au@Pt-NPs/CME。

3 结果与讨论

3. 1 Au@Pt-NPs 修饰电极对甲醛的电催化氧化行为

图 3 为 Au-NPs 修饰电极、Pt-NPs 修饰电极以及 Au@Pt-NPs 修饰电极在 0.5mol/L H₂SO₄ 介质中对相同浓度甲醛的循环伏安(CV) 行为(分别为曲线 b, c, d), 曲线 a 为 Au@Pt-NPs 修饰电极在 0.5mol/L H₂SO₄ 介质中不含甲醛的 CV 曲线, 由图可见, 3 种纳米粒子修饰电极在 1.08V 附近均出现了氧化峰(峰 I), 而含铂材料的纳米金修饰电极在 1.08V 和 1.24V 处呈

现出了 2 个氧化峰(峰 1 和峰 2), 并在 0.8V 处出现一还原峰(峰 3)。比较三种纳米修饰电极在峰 1 处的电流大小可知, 铂金属纳米修饰电极对甲醛的催化氧化作用明显比金金属纳米修饰电极的大, 值得关注的是 Au@Pt-NPs 修饰电极的氧化峰电流最大, 很显然此现象是由于金和铂之间存在了对甲醛的协同催化效应, 从而导致核壳结构纳米粒子修饰电极催化效率高于相应的单金属纳米粒子修饰电极。同时我们在研究中发现, 薄壳、小粒径的 Au@Pt-NPs 更有利于提高对甲醛的催化效率。

3.2 扫描速率的影响

改变扫描速率, 考察 Au@Pt-NPs 修饰电极在含 0.36mg/g HCHO 的 0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中的伏安行为(见图 4), 结果表明: 在扫速为 0.02 到 0.45V/s 范围内, 氧化峰(峰 1)及还原峰(峰 3)与扫描速率的平方根($v^{1/2}$)有良好的线性关系, 说明这两个电极过程由溶液中甲醛的扩散过程所控制; 而氧化峰(峰 2)与扫描速率(v)线性相关, 说明此电极过程由吸附行为控制, 此氧化峰应该与电极上吸附的 CO 有关(有关机理将另文讨论)。

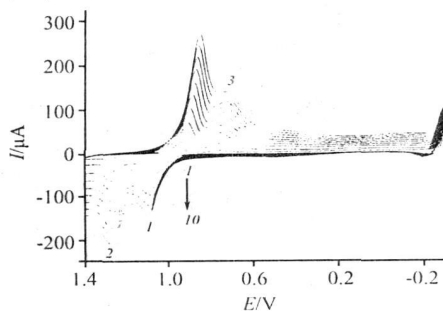


图 4 扫速的影响

0.5mol/L H₂SO₄+ 0.36mg/g HCHO, v (V/s);
1—10——0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25,
0.3, 0.35, 0.4, 0.45。

3.3 Au@Pt-NPs 修饰电极的线性范围及稳定性

图 5a 为甲醛浓度对其循环伏安峰电流的影响, 由图可知: 随着甲醛浓度的增大, 1.08V 处的氧化峰升高, 峰电流与甲醛浓度在 0.01—0.4mg/g 范围有很好的线性关系(图 5b), 线性相关系数达到 0.999, 且线性范围宽, 检出限为 4μg/g。将 Au@Pt-NPs 修饰电极在室温下存放, 每 5—7 天对一定浓度的甲醛进行检测, 持续一个月, 其峰电流没有明显的变化, 说明该修饰电极有良好的稳定性。因而, Au@Pt-NPs 修饰电极可以用于水样中甲醛的定量测定。

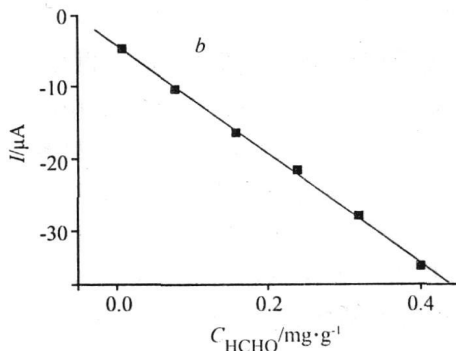
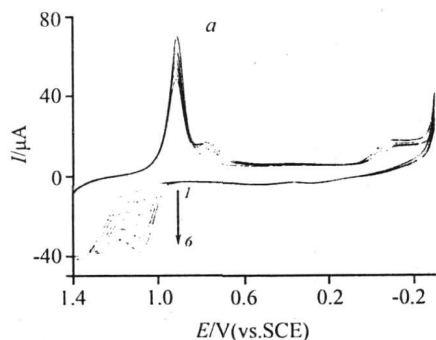


图 5 不同浓度甲醛在 0.5mol/L H₂SO₄ 溶液中循环伏安图(a)及峰电流(峰 1)与甲醛浓度间的线性关系(b)

C_{HCHO} (mg/g): 1—0.01; 2—0.08; 3—0.16; 4—0.24; 5—0.32; 6—0.40; v : 0.1V/s。

综上所述, 由于金和铂之间的协同催化作用, 使 Au@Pt-NPs 修饰电极在酸性介质中对甲醛的电催化氧化显示出比单金属纳米修饰电极更高的催化活性, 循环伏安行为表明甲醛的电催化氧化峰电流与溶液中甲醛浓度有很好的线性关系, 且线性范围宽、检出限低, 电极稳定性好, 有望作为甲醛的一种灵敏而快速的电化学检测新方法。

参考文献

- [1] Sarma L S, Chen C H, Wang G R *et al.* Investigations of Direct Methanol Fuel Cell(DMFC) Fading Mechanisms[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, **167**: 358—365.
- [2] Knights S D, Colbow K M, Pierre J S, Wilkinson D P. Aging Mechanisms and Lifetime of PEFC and DMFC[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, **127**: 127—134.
- [3] Adzic R R, Wang J X, Magnussen O M, Ocko B M. Structure of Electrode Surfaces in the Course of Electrocatalytic Reactions: Oxidation of CO, Glucose, and Formaldehyde on Reconstructed and Unreconstructed Au(100) [J]. *Langmuir*, 1996, **12**(2): 513—517.
- [4] Olrv P, Bulhoes L O S, Leger J M *et al.* The Electrooxidation of Formaldehyde on Pt(100) and Pt(110) Electrodes in Perchloric Acid Solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1996, **41**(6): 927—932.
- [5] Yonezawa T, Toshima N J. Polymer-and Micelle-Protected Gold/Platinum Bimetallic Systems. Preparation, Application to Catalysis for Visible-Light-Induced Hydrogen Evolution, and Analysis of Formation Process with Optical Methods[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1993, **83**(1): 167—181.
- [6] Grabar K C, Freeman R G, Hommer M B, Natan M J. Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers[J]. *Anal. Chem.*, 1995, **67**(4): 735—743.
- [7] 田娜, 陈卫, 孙世刚. 核壳结构 Au-Pt 纳米粒子的光谱表征和电催化性能[J]. *物理化学学报*, 2005, **21**(1): 74—78.

The Electrocatalytic Properties of Au Core-Pt Shell Nanoparticle-Modified Electrode for Formaldehyde in Acidic Aqueous

LI Zheng ZHAO Yan-Rong YAN Qing-Feng WU Ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123, P. R. China)

Abstract Au core Pt shell nanoparticles(Au@Pt-NPs) modified electrode was prepared with PVP layer-by-layer assembly film. The electrocatalytic oxidation properties for formaldehyde of the Au@Pt-NPs modified electrode in acidic aqueous have been investigated and compared. The electrocatalytic activity are markedly enhanced for formaldehyde oxidation on the Au@Pt-NPs modified electrode, which are attributed to the cooperation between Pt and Au. The characteristics of CVs showed the electrocatalytic oxidation current had good linear range for formaldehyde with concentration from 0.01mg to 0.4mg/g with a detection limit of 4 μ g/g. So this Au@Pt-NPs modified electrode can be developed as a rapid, sensitive electrochemical detection method for formaldehyde.

Key words Electrocatalytic Oxidation, Au@Pt-NPs, Modified Electrode, Formaldehyde.

致本期及以往各期每篇论文的联系 拟赠 2004 年 1—6 期《光谱实验室》1 套的通知

各有关同志:

谢谢你对本刊的支持。

《光谱实验室》2004 年 1—6 期已出版完毕,共发表论文 349 篇,涉及谱学分析各个分支学科的最新研究成果。如果你认为对你有参考价值的话,可以赠送你一套,净重~2.2kg,邮资自付(14 元,含挂号费),有意者来信告知收件人和详细地址,同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

电话:(010) 62452937, 电邮:gpsys@263.net; gpsys81@citiz.net; gpsysh@public.sti.ac.cn。

联系地址:北京市 81 信箱 66 分箱,《光谱实验室》编辑部联络处,刘建林,邮编:100095。