

银纳米修饰电极的制备及电化学行为

姚爱丽 吕桂琴* 胡长文
(北京理工大学理学院化学系, 北京 100081)

关键词: 银纳米; MPA; 多层膜; 循环伏安; 电化学阻抗谱

中图分类号: O614.121; O614.61*3; O613.72 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)06-1099-04

Electrochemical Behaviour and Preparation of Silver Nanoparticle Modified Electrode

YAO Ai-Li LU Gui-Qin* HU Chang-Wen

(Department of Chemistry, School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: Electrode formed by silver nanoparticles has been obtained by a new method according to the self-assemble and electrochemical-assemble principles, which is capped by MPA and fabricated silver nanoparticles monolayer and multilayer films on pre-modified gold electrode. The performance of this modified electrode was studied by cyclic voltammetry(CV) and electrochemical impedance spectroscopy(EIS). The CV curve indicates that modified electrode 3 (Ag-MPA)/2PDDA/4-ATP/Au was more active and steady than the others, and the EIS implies that the electrochemical impedance increased. The CV current of multilayer modified electrode was obviously higher than monolayer modified electrode in $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution.

Key words: silver nanoparticles; cyclic voltammetry; electrochemical impedance spectroscopy(EIS)

金属纳米粒子由于其小的体积和大的比表面积而具有独特的电子、光学和异相催化特性,是目前表面纳米工程及功能化纳米结构制备的一种理想研究对象^[1]。银纳米粒子可广泛应用于催化剂材料、电池的电极材料、低温导热材料和导电材料等,成为近年来人们研究的热点^[2,3]。在电化学方面,银纳米粒子具有比其他纳米粒子更为优异的导电性能和电催化性能。因此,研究银纳米粒子修饰电极有重要的应用价值和前景^[4]。

1 实验部分

1.1 仪器

CHI660 电化学工作站 (USA); TU-1901 型双光

束紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器公司); KQ-100 型超声清洗器 (昆山市超声仪器公司); Milli-R Plus 超纯水系统 (Millipore 公司); PHS-3B 型酸度计 (上海雷磁仪器厂); 电化学三电极系统: 金电极为工作电极, 铂丝电极为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 电位值均相对于此参比电极而言。

1.2 试剂

AgNO_3 (A.R. 北京化工厂), NaBH_4 (A.R. 北京化学试剂公司), 4-氨基硫酚 (简称 4-ATP, Acros Organics 公司), 3-巯基丙酸 (简称 MPA, Acros Organics 公司), 聚二烯丙基二甲基氯化铵 (简称 PDDA, Aldrich 公司), 其他试剂均为分析纯试剂。水溶液均用超纯水

收稿日期: 2005-12-12。收修改稿日期: 2006-04-13。

国家自然科学基金资助项目 (No.20571010); 科技部中国-爱尔兰合作基金 (No.CI-2004-04) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lvy@bit.edu.cn

第一作者: 姚爱丽, 女, 29 岁, 硕士生; 研究方向: 纳米修饰电极电化学性能。

配制,4-ATP、MPA 溶液用无水乙醇配制。

1.3 银纳米溶胶的制备

取新配制的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBH_4 溶液 25 mL,用 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液 25 mL 滴定,在冰点时超声震荡,得到亮黄色银纳米溶胶^[9],放置至室温, $\text{pH}=9.8$ ^[6]。向此溶胶中加入等体积不同浓度的 MPA 溶液,得到透明 Ag-MPA 溶胶。

1.4 修饰电极的制备

1.4.1 预处理

金电极依次用 1.0、0.3、0.05 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 抛光,用乙醇溶液及超纯水超声清洗后,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中,控制电位范围 0.20~1.50 V 进行循环扫描,直到得到稳定的标准循环伏安图。

1.4.2 预修饰

将金电极浸入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4-ATP 溶液,浸泡 24 h,用超纯水清洗除去物理吸附物质。

1.4.3 自组装

预修饰电极 4-ATP/Au 浸入 $n_{\text{Ag}}:n_{\text{MPA}}=1:1$ 溶胶中 12 h,将纳米粒子固定到电极表面。Sastry 等对这种作用过程进行了详细的跟踪研究^[7,8]。

1.4.4 电化学组装

运用电化学生长法^[9]制备银纳米粒子多层膜修饰电极。将预修饰电极 4-ATP/Au 置于 $n_{\text{Ag}}:n_{\text{MPA}}=1:1$ ($\text{pH}=8.10$) 的溶胶中,在电位范围 $-0.10 \sim -0.50 \text{ V}$ 以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环扫描 25 周,即修饰上第一层银纳米粒子;依次用无水乙醇和超纯水清洗后,放入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PDDA 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 ($\text{pH}=4.40$) 中,在电位范围 $-0.10 \sim 0.65 \text{ V}$ 以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环扫描 25 周,即修饰上一层 PDDA。如此交替置入 Ag-MPA 溶胶、PDDA 溶液、最后放入 Ag-MPA 溶胶进行循环扫描,即可得到多层膜修饰电极,修饰过程如图 1 所示。

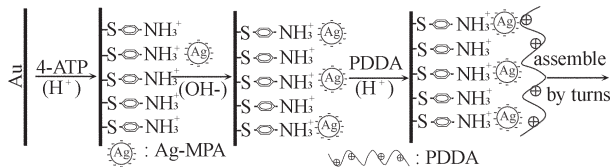


图 1 多层膜修饰电极制备过程示意图

Fig.1 Illustration of fabrication process of multilayer films

2 结果与讨论

2.1 银纳米粒子表征

银纳米溶胶的透射电镜结果如图 2 所示。Ag 纳

米粒子平均直径 10 nm,分布范围较窄。紫外可见光谱的最大吸收波长 λ_{max} 为 399 nm,放置 1 h、1 d、1 w 后跟踪扫描,最大吸收波长无红移,室温时溶胶稳定数天不出现凝聚现象。

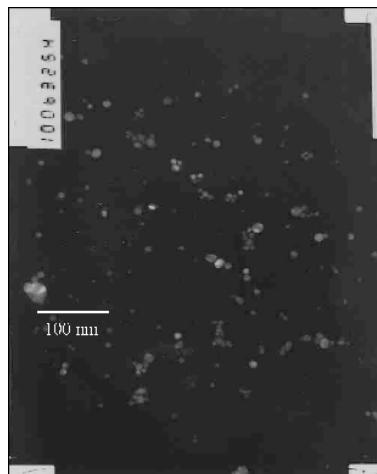


图 2 银纳米粒子透射电镜图

Fig.2 TEM microphotograph of silver nanoparticles

2.2 修饰层 $n_{\text{Ag}}:n_{\text{MPA}}$ 值的确定

向银纳米溶胶中加入等体积不同浓度 MPA 溶液,银纳米粒子与 MPA 的-SH 相连,MPA 的-COOH 甩在纳米粒子外围^[10],形成 $\text{Ag-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 结构,使纳米粒子表面形成负电层;MPA 分子链短,电极修饰后电话活性物质易于到达纳米粒子表面。Ag-MPA 溶胶紫外可见光谱如图 3 所示,随 MPA 浓度增加,最大吸收峰逐渐红移,吸光度下降,说明纳米粒子与 MPA 发生吸附作用^[10]。本文选用 $n_{\text{Ag}}:n_{\text{MPA}}=1:1$ 溶胶进行后续实验,使包覆后的纳米粒子表面呈负电性,且能维持原溶胶特性。

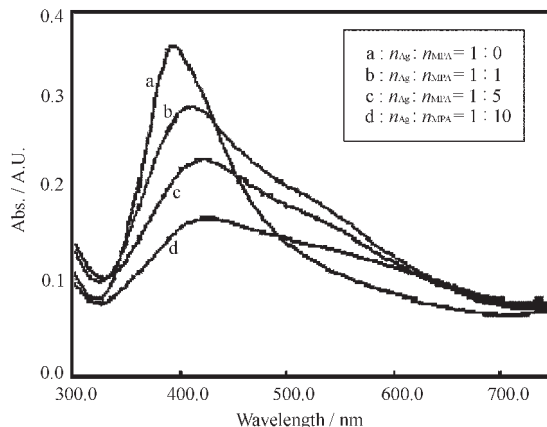


图 3 不同 $n_{\text{Ag}}:n_{\text{MPA}}$ 的紫外可见光谱

Fig.3 UV-Vis of silver colloids different concentration of MPA

2.3 单层膜修饰电极循环伏安研究

以 Au、4-ATP/Au、Ag-MPA/4-ATP/Au 为工作电极,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ 溶液中的循环伏安结果如图 4。Au、4-ATP/Au 均不出现氧化-还原峰,Ag-MPA/4-ATP/Au 出现一对非常明显的氧化-还原峰, $E_{\text{pa}}=0.175 \text{ V}$, $E_{\text{pc}}=0.148 \text{ V}$, 阴极峰电流未明显衰减,说明银纳米粒子稳定吸附于电极表面,氧化后不脱附。和其他银纳米修饰电极^[11]相比,氧化峰电位负移,还原峰电位正移,银纳米粒子修饰电极有好的活性和稳定性。根据 $\Gamma_o=Q/nFA$ ^[12](Γ_o :电极表面氧化还原物质覆盖度, Q :吸附电量, A :电极表面积)得出电极表面覆盖度 $\Gamma_o=(0.6\sim 1.2)\times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

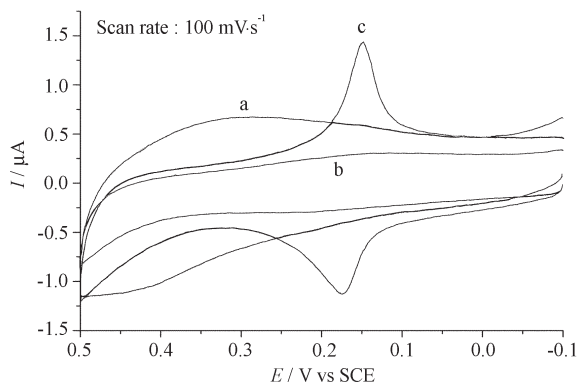


图 4 在 KNO_3 溶液中循环伏安图

Fig.4 CVs of (a) blank Au, (b) 4-ATP/Au and (c) Ag-MPA/4-ATP/Au electrode in KNO_3 solution

2.4 单层膜修饰电极交流阻抗谱

以 Au、4-ATP/Au、Ag-MPA/4-ATP/Au 为工作电极的阻抗谱 (EIS) 如图 5。检测体系: $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ 溶液; 工作电位 $E=0.248 \text{ V}$, 交流微扰电压 5 mV , 频率范围 $0.05 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。电荷转移电阻 R_{ct} (图中表现为半圆半径)表示在一定电位下电荷穿过电极和电解质溶液相界面转移的难易程度^[13]。Au 表面吸附一层 4-ATP 后,其阻抗谱不再是一条斜率为 1 的 Warburg 直线 (曲线 b),在高频部分由于异相电子传递电阻产生的半圆,表明膜对电子传递过程有阻碍作用^[14];在低频部分仍有类似于 Warburg 阻抗的直线存在,说明 4-ATP 修饰层存在大量的针孔缺陷,溶液中的探针分子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 仍可自由地扩散到电极表面发生电化学反应,高频部分是动力学控制过程,在低频部分是扩散控制过程。在修饰电极 Ag-MPA/4-ATP/Au 表面,高频部分的半圆半径增大,表明 Ag 纳米粒子修饰

层进一步阻碍探针分子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在电极表面的电荷传输,膜电阻增加。

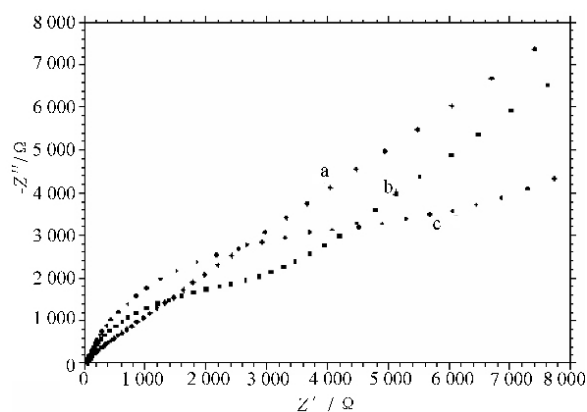


图 5 (a)Au, (b)4-ATP/Au, (c)Ag-MPA/4-ATP/Au 阻抗谱(EIS)

Fig.5 Nyquist plots of (a) blank Au, (b) 4-ATP/Au and (c) Ag-MPA/4-ATP/Au electrodes in $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ solution

但有趣的是,当电极修饰层增加时,循环伏安峰电流不但没有减小反而增大,并大于裸金电极的循环伏安峰电流,如图 6 所示。这与其他组装法制备的修饰电极不同^[15],可能的原因是电极表面组装活性较高的银纳米粒子并达到一定量时,银纳米粒子形成一个导电的“纳米岛”分布在电极表面^[16],修饰层保持了银粒子的纳米尺寸和微粒性,提高了对探针分子的吸附能力,增强了探针分子发生氧化还原反应的活性,银纳米粒子多层膜修饰电极表现出良好的电催化作用。

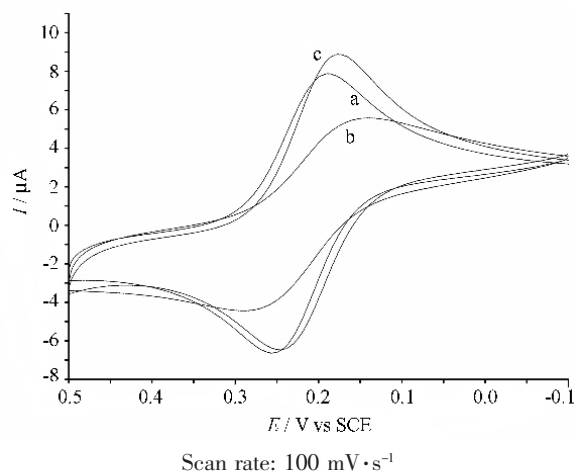


图 6 (a)Au, (b)4-ATP/Au, (c)3(Ag-MPA)/2PDDA/4-ATP/Au 循环伏安图

Fig.6 CVs of (a) blank Au, (b) 4-ATP/Au, (c) 3(Ag-MPA)/2PDDA/4-ATP/Au in $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ solution

2.5 单层膜和多层膜修饰电极循环伏安结果

单层膜 Ag-MPA/4-ATP/Au 和 3 层膜 3(Ag-MPA)/2PDDA/4-ATP/Au 修饰电极循环伏安结果如图 7 所示。单层膜修饰电极的 $\Delta E_p=0.177$ V, 3 层膜修饰电极的 $\Delta E_p=0.072$ V, 峰电位差显著减小, 峰电流明显增大。原因可能在于电极表面组装银纳米粒子并达到一定量后, 纳米粒子形成微电极阵列表现出显著的隧穿效应和表面效应, 不但提供了必要的电荷传输通道, 抵消了带负电荷的银纳米粒子与带负电荷的探针分子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 之间的排斥作用, 同时增大了 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在修饰电极上电荷的传递速率^[16], 催化了探针分子的氧化-还原过程, 表现为循环伏安峰电流增大; 此外, 可能也存在银纳米粒子本身的氧化-还原电流的叠加效应。

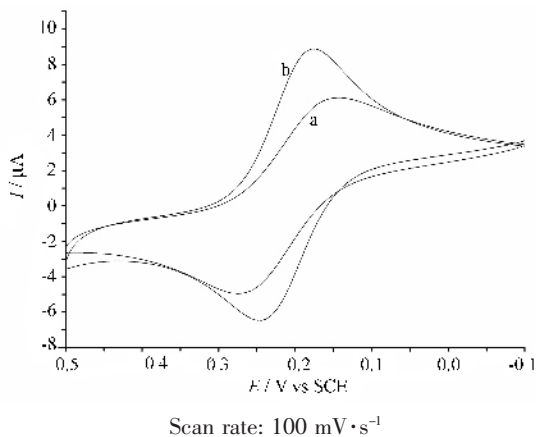


图 7 (a)Ag-MPA/4-ATP/Au, (b)3(Ag-MPA)/2PDDA/4-ATP/Au 循环伏安图

Fig.7 CVs of (a) Ag-MPA/4-ATP/Au, (b) 3(Ag-MPA)/2PDDA/4-ATP / Au in 5 mmol·L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆] / 0.4 mol·L⁻¹ KNO₃ solution

3 结 论

(1) MPA 包覆的银纳米粒子修饰电极具有较好的活性和稳定性, 修饰电极膜电阻有所增加。

(2) 多层膜修饰电极具有比单层膜更好的电荷传输性能。

参考文献:

- [1] DONG Shao-Jun(董绍俊), CHE Guang-Li(车广礼), XIE Yuan-Wu(谢远武). *Chemical Modified Electrode, Revision* (化学修饰电极(修订版)). Beijing: Science Press, **2003**.617
- [2] Nada M D, David M B, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**: 954~959
- [3] Sandmann G, Dietz H, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, **491**:78~86
- [4] GAO Ying-Chun(高迎春), LI Mao-Guo(李茂国), WANG Guang-Feng(王广凤), et al. *Fenxi Shiyanshi (Chin. J. Anal. Lab.)*, **2004**,**23**(12):78~81
- [5] Sarkar J, Pal P, Talapatra G B. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**,**401**: 400~404
- [6] Vukovic V V, Nedeljkovic J. *Langmuir*, **1993**,**9**(4):980~983
- [7] Gole A, Sainkar S R, Sastry. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**(5): 1234~1239
- [8] Kumar A, Mandale A B, Sastry. *Langmuir*, **2000**,**16**(17):6921~6926
- [9] Cheng L, Dong S J. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**,**481**:168~176
- [10] ZHOU Yan-Xiu(周延秀), ZHU Guo-Yi(朱果逸), WANG Er-Kang(汪尔康). *Fenxi Shiyanshi(Chin. J. Anal. Lab.)*, **1994**, **13**(3):85~94
- [11] Liu Z L, Wang X D, Wu H Y, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2005**,**287**:604~611
- [12] Tang Z Y, Liu S Q, Dong S J. *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, **502**:146~151
- [13] CAO Chu-Nan(曹楚南), ZHANG Jian-Qing(张鉴清). *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy* (电化学阻抗谱导论). Beijing: Science Press, **2002**.46
- [14] RUAN Bei(阮北), LU Bin(鲁彬), TONG Ru-Ting(童汝亭), et al. *Hebei Shifan Daxue Xuebao (J. Hebei Normal University, Natural Science Edition)*, **2003**,**27**(5):484~487
- [15] SUN Xiang-Ying(孙向英), WENG Wen-Ting(翁文婷). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Universities)*, **2005**,**26**(6):1030~1034
- [16] Lu M, Li X H, Yu B Z, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2002**, **248**:376~382