

超薄金修饰的钯电极用于乙醇安培传感研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.03.007

巢龙^{1,2} 黄钊¹

1. 湖南工业大学
生物医用纳米材料与器件
湖南省重点实验室
湖南 株洲 412007
2. 湖南师范大学
化学生物学及中药分析
教育部重点实验室
湖南 长沙 410081

摘要: 超薄贵金属膜具有独特的结构和功能, 创新其制备方法, 拓展其电化学应用具有重要意义。通过在镀 Pd 的玻碳电极 (GCE) 上电沉积欠导电 Se 超薄膜并作为模板, 再与 HAuCl_4 进行原电池置换反应, 制备了超薄 Au 膜修饰的镀 Pd 电极 ($\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$), 并在碱性条件下采用循环伏安法研究了 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 对乙醇的电催化氧化性能影响, 并构建了乙醇安培传感器。研究表明, 与裸 Pd 电极相比, $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 对乙醇的电催化氧化活性更高; 在最优条件下, 修饰电极对乙醇的线性检测范围为 $0.025\sim 10.000\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 灵敏度为 $0.94\text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$, 优于多数已报道的方法。此种以欠导电物质均匀电沉积薄膜为模板, 采用原电池置换反应制备超薄贵金属膜的新方法有望在纳米电催化剂的制备及电催化与电分析研究中广泛应用。

关键词: 超薄膜; 欠导电材料; 贵金属; 安培传感; 乙醇检测

中图分类号: O657.1; O646.51 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2019)03-0044-08

引文格式: 巢龙, 黄钊. 超薄金修饰的钯电极用于乙醇安培传感研究 [J]. 包装学报, 2019, 11(3): 44-51.

1 研究背景

乙醇是一种常见的小分子有机化合物, 在食品工业、医药卫生、燃料电池、工农业生产中具有广泛的研究与应用。但人体血液内乙醇浓度过高会导致人精神兴奋与行为混乱, 若饮酒后驾驶机动车易造成交通事故, 因此快速、精准地检测乙醇含量对减少各种交通事故有重要意义^[1-2]。目前, 对乙醇分析检测已有多种手段, 如气/液相色谱法^[3-4]、近红外光谱法^[5]、比色法^[6]、质谱法^[7]和电化学检测法^[8-9]等。其中, 电化学乙醇安培传感器因其具有操作便捷、灵敏度高、成本低和便于携带等优点备受关注^[5, 10]。且基于乙醇氧化酶 (alcohol oxidase, AOD) 和乙醇脱氢酶

(alcohol dehydrogenase, ADH) 为生物识别原件的安培型乙醇生物传感器已被广泛使用^[11]。虽然酶生物传感器选择性好, 灵敏度高, 但作为生物分子, 酶的活性极易因外界环境干扰而失活^[12]。而无酶传感器对环境敏感度较低, 受外界环境影响小, 可降低外界环境对检测结果的影响。

如何提高电催化剂对乙醇的催化性能是研制无酶传感器的关键。钯基电催化剂对乙醇具有良好的催化性能^[13-16], 同时多元纳米复合材料也可广泛用于钯基电催化剂的制备与应用, 以提高催化剂的整体协同作用和稳定性, 如 $\text{Au}@\text{Pd}$ 核壳结构^[8]、 Pt-Pd 双金属纳米晶体^[17]、 $\text{Pd}/\text{Ni}/\text{Si}$ 复合材料^[9]、 Pd-Ni 双层催化剂^[18]、 Pd-Ru 催化剂^[19]等。尽管已有许多乙

收稿日期: 2019-02-25

基金项目: 湖南省教育厅基金资助项目 (18C0529)

作者简介: 巢龙 (1989-), 男, 湖南长沙人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事电催化和电分析化学方面的研究,
E-mail: chaolong4617@sina.cn

通信作者: 黄钊 (1984-), 男, 湖南常德人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事电催化和电分析化学方面的研究,
E-mail: huang1020@hut.edu.cn

醇传感电催化剂被报道,但其灵敏度和稳定性等方面还有待改善。因此,研发新的钯基电催化材料用于乙醇的分析检测仍然是该领域重要的课题。

原电池置换法是目前制备高催化活性贵金属材料的主要方法之一,其主要是通过贵金属盐(氧化剂)与相对活泼的金属(还原剂)进行原电池置换反应,置换生成相应的贵金属单质^[20-21]。在特定的基底材料上欠电位沉积特定的单原子层级金属单质(如Cu、Pb单原子层在Au基底表面进行欠电位沉积),再通过与贵金属盐进行原电池置换反应,此方法是制备原子层级或亚原子层级超薄贵金属层的有效方法之一^[22]。但此方法往往会受到基底材料和欠电位金属材料选择的限制。由于非金属的导电性较差,通过适当地控制电化学反应条件与参数,可在导电基底上有效沉积纳米厚度的非金属超薄层,若利用该方法进行原电池置换反应制备超薄贵金属层,将是解决以上问题的有效途径。

本课题组通过在镀Pd的玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)上电沉积多层单原子层非金属Se,再与一定量的HAuCl₄进行原电池置换反应,制备了少量Au纳米层修饰的镀Pd电极(Au_{se}/Pd/GCE)。考察了该修饰电极在碱性条件下对乙醇的催化性能,并借此构建了乙醇安培传感器。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

电化学工作站,CHI660A型,购于CH Instruments Inc.该工作站采用常规三电极体系,GCE或其修饰电极作为工作电极(直径为3 mm,几何面积为0.070 7 cm²),参比电极为饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE),碳棒为对电极,所有电位均相对于SCE。扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),JEM-6700F型,日本电子株式会社制造;该扫描电子显微镜带有能量色散X射线光谱仪(energy dispersive X-ray spectrometer, EDX),用于修饰电极表面的元素成分分析与表征。

PdCl₂、HAuCl₄、SeO₂,分析纯,购于天津化学试剂厂;乙醇、KOH、H₂SO₄,分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

2.2 修饰电极的制备与表征

GCE预处理过程如下:1)GCE表面用粒径为0.05 μm的氧化铝粉末机械打磨至镜面,充

分水洗后依次在水和乙醇中各超声5 min以去除残留的氧化铝粉末;2)将GCE置于浓度为0.5 mol/L的H₂SO₄中进行电化学循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)清洗(电位区间为-1.0~1.0 V,扫描速率为50 mV·s⁻¹),直至得到稳定的循环伏安图;3)再次水洗后,将GCE在浓度为0.2 mol/L的Na₂SO₄水溶液(含有浓度为2.0 mmol/L的K₄Fe(CN)₆)中进行CV表征(电位区间为0.1~0.5 V,扫描速率为50 mV·s⁻¹)。当Fe(CN)₆^{3-/4-}电对的氧化峰和还原峰的峰峰电位宽(ΔE_p)小于75 mV时,表明该电极已经清洗干净。

修饰电极制备过程如下:1)GCE处理干净后,置于浓度为2 mmol/L的PdCl₂水溶液(含浓度为0.05 mol/L的H₂SO₄)中恒速搅拌,以0.2 V恒电位镀钯200 s;2)将镀钯的GCE用清水充分浸洗,吹干后置于浓度为1 mmol/L的SeO₂水溶液(含浓度为0.05 mol/L的H₂SO₄)中,在恒速搅拌溶液条件下,以0.3 V恒电位饱和沉积Se 100 s;3)将沉积Se的电极小心地用清水浸洗后,立即置于N₂饱和的浓度为0.5 mmol/L的HAuCl₄水溶液(含浓度为0.05 mol/L的H₂SO₄)中约0.5 h,使电极表面的Se原子被Au置换;4)将置换后的电极用超纯水充分浸洗,然后置于浓度为0.5 mol/L的H₂SO₄中,在0.30~1.45 V电位区间进行电化学循环伏安扫描清洗与表征,氧化溶解出未置换完全的Se和杂质,直到稳定、重合的循环伏安图出现为止。为了比较,在浓度为2 mmol/L的HAuCl₄水溶液(含浓度为0.05 mol/L的H₂SO₄)中,以0.2 V恒电位镀金200 s制备镀金电极(Au/GCE)作为对比。

2.3 修饰电极对乙醇的电催化与安培传感

采用CV法,在浓度为0.1 mol/L的KOH溶液中考察修饰电极对乙醇的电催化氧化性能,电位区间为1.0~0.5 V,扫描速率为50 mV·s⁻¹。

采用计时安培法,在浓度为0.1 mol/L的KOH溶液中,恒电位为0.35 V且搅拌的条件下,连续滴加不同浓度的乙醇,记录修饰电极的响应电流。所有溶液都采用高纯N₂除氧至少10 min。

3 结果与讨论

3.1 修饰电极的制备与表征

图1为Pd/GCE和裸GCE在浓度为0.5 mol/L的H₂SO₄溶液中的循环伏安曲线图(扫描速率为

50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)。由图可知,裸 GCE 在浓度为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中无明显氧化还原峰;在 Pd/GCE 上,可观察到约从 0.45 V 开始增长的阳极电流,其归因于 Pd 氧化物 PdO_x 的形成;约在 1.20 V 以后,阳极电流开始剧烈增强,其可能是析氧反应造成的;而出现在 0.35 V 处的阴极峰则是 PdO_x 被还原引起的;约在 0.25~0.05 V 出现了一对明显的吸附/脱附峰,其为氢在 Pd 表面的吸附/脱附峰。以上结果均为 Pd 在 H_2SO_4 溶液中典型的 CV 电化学行为^[14],说明 Pd 已成功电沉积于 GCE 表面。

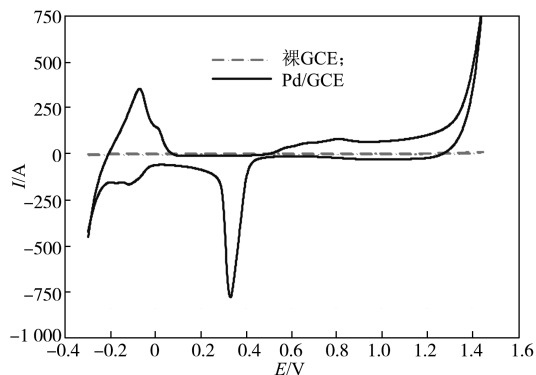


图1 Pd/GCE 和裸 GCE 在 H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 CV curves of Pd/GCE and bare GCE in aqueous H_2SO_4 solution

图2为 Pd/GCE 在浓度为 0.02 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线图,电位区间分别为 $-0.35\sim 1.30$ V (图2a)和 $-0.10\sim 0.60$ V (图2b),扫描速率为 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。为了考察 Se(IV) 在 Pd 表面的电化学行为与还原电位,同时尽量避免过多 PdO_x 形成造成影响,选择起始电位为 0.60 V、初始扫描方向为负方向。由图2a可知, Pd/GCE 在未添加 SeO_2 的 H_2SO_4 空白溶液中,出现了与图1中相似的 Pd 电化学行为;而加入浓度为 1 mmol/L 的 SeO_2 后,约在 0.40 V 处出现了一个比空白 H_2SO_4 中 PdO_x 还原峰更大的阴极峰,同时氢在 Pd 表面的吸附/脱附峰变小,这可能是由于 Se(IV) 到 Se(0) 的还原峰与 PdO_x 还原峰相近重叠造成的,且因 Se(0) 在 Pd 表面沉积而导致 Pd 的表活性面积减小,氢的吸附/脱附量也减小;同时,正扫时在 0.90 V 出现一个较大的氧化峰,此处是由于 Se(0) 到 Se(IV) 的氧化电流峰与 Pd 的氧化电流叠加造成。为了尽可能避免其它电流峰的影响,将 CV 电位扫描区间缩小至 $-0.10\sim 0.60$ V。由图2b可知,与空白 H_2SO_4 溶液相比,在 0.45 V 处可观察到一个

类似的增大阴极电流峰,同时起始于 0 V 左右氢的吸附/脱附电流和 0.45 V 处 Pd 氧化电流的消失。以上结果表明 Se(IV) 在 Pd 表面的还原峰大约在 0.40~0.45 V 并与 PdO_x 的还原峰发生了重叠。

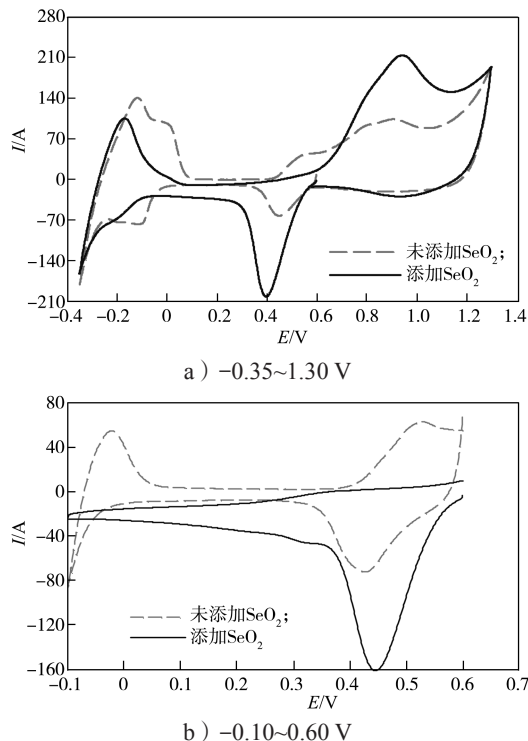
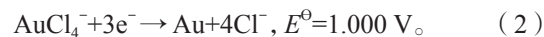
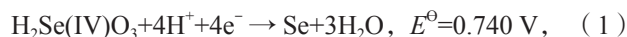


图2 Pd/GCE 在未添加和添加 SeO_2 的 H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 CV curves of Pd/GCE in aqueous H_2SO_4 solution without and with SeO_2

在酸性溶液中, Se 和 Au 相关反应的标准电极电势如反应式(1)和(2)所示:



因此,在热力学上 AuCl_4^- 与 Se 按反应式(3)进行反应是合理的。



图3为 Au/GCE、Pd/GCE 以及 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd/GCE}$ 在浓度为 0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液中的循环伏安曲线图。由图可知,对于 Au/GCE,在 1.1 V 处观察到了 Au 氧化物的增长电流,在大约 0.9 V 处出现 Au 氧化物的还原峰。通过对比,在 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd/GCE}$ 上,同样观察到了 Au 的氧化物还原峰;同时 PdO_x 的还原峰和氢在 Pd 表面的吸附/脱附峰减小,这可能是由于 Pd 表面被 Au 所覆盖,导致其电化学特征峰减小。以上结果表明通过与 Se 的置换, Au 已沉积在 Pd 表面。

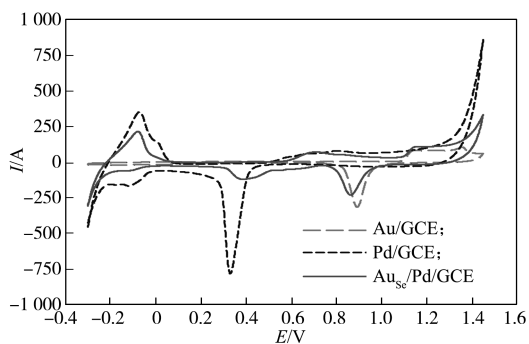


图3 Au/GCE、Pd/GCE 以及 Au_{sc}/Pd/GCE 在 H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of Au/GCE, Pd/GCE and Au_{sc}/Pd/GCE in aqueous H₂SO₄ solution

图4为不同放大倍数下Pd/GCE和Au_{sc}/Pd/GCE的SEM图。由图可以看到Pd/GCE表面有粗糙颗粒状,经过HAuCl₄置换后,即使在更高放大倍数下Pd表面的形貌也未观察到明显变化。除此之外,Pd/GCE和Au_{sc}/Pd/GCE的EDX图(见图5)表明,经过HAuCl₄置换,Au_{sc}/Pd/GCE表面出现了大量的Au元素,Pd元素含量减小。而在Pd/GCE的EDX图也出现了少量的Au元素,其归因于样品表面喷金处理,但扣除影响,仍可发现Au_{sc}/Pd/GCE表面Au元素含量有明显增加,此结果与电化学CV表征结果吻合。以上结果表明Au_{sc}/Pd/GCE表面置换沉积的Au为尺寸微小的超薄纳米金膜。

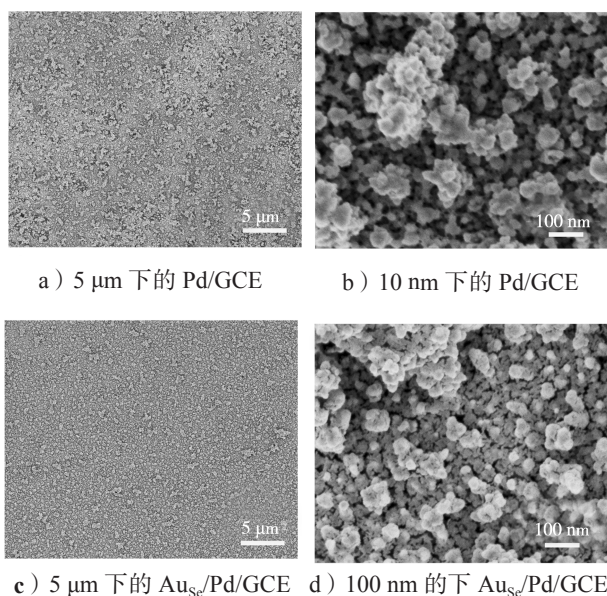


图4 不同放大倍数下Pd/GCE和Au_{sc}/Pd/GCE的SEM图

Fig. 4 SEM images of Pd/GCE and Au_{sc}/Pd/GCE with different magnifications

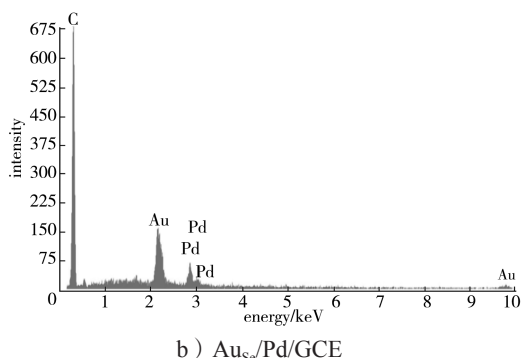
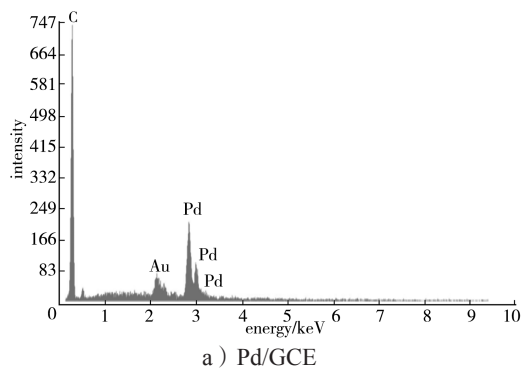


图5 Pd/GCE和Au_{sc}/Pd/GCE的EDX光谱图
Fig. 5 EDX spectra of Pd/GCE and Au_{sc}/Pd/GCE respectively

3.2 Au_{sc}/Pd/GCE对乙醇的催化与安培传感应用

图6为Au/GCE、Pd/GCE和Au_{sc}/Pd/GCE修饰电极在浓度为0.1 mol/L KOH空白溶液和添加浓度为0.5 mol/L乙醇的KOH溶液中的循环伏安图。

由图6a可知,Au/GCE上Au的氧化物电流约在0.30 V处出现,Au的氧化物还原峰出现在0.05 V处;Pd/GCE上Pd的氧化物还原峰约在-0.35 V处出现,而Au_{sc}/Pd/GCE上的Pd氧化物还原峰略微正移,出现在-0.29 V处,并且峰电流减小,这是由于Au在Pd表面的覆盖造成的。此外,碱性溶液中氢在Pd表面的吸附/脱附峰不明显。由图6b可知,加入浓度为0.5 mol/L的乙醇后,正向扫描时,乙醇在Au/GCE表面的氧化电流起始于约-0.1 V处,而在Pd/GCE和Au_{sc}/Pd/GCE表面起始于约-0.6 V处,且峰电流在Au_{sc}/Pd/GCE上最大;负向扫描时,Au/GCE在0.05 V出现了一个较小的氧化峰,而Pd/GCE和Au_{sc}/Pd/GCE在-0.13~-0.27 V处出现了一个类似尖锐的氧化峰电流,这可归因于正向扫描时残留氧化物中间体的进一步氧化^[18, 23]。以上结果表明,Au_{sc}/Pd/GCE对乙醇具有良好的电催化性能,这是由于经过超薄Au膜修饰,使得Pd表面的催化位点尺寸缩小,同时Au也有一定的抗毒化作用与协同效应,改善了

Pd 表面的催化微环境, 并提高了其整体电催化性能。

为了得到具有更好催化活性的修饰电极, 对置换液 HAuCl_4 进行优化。图 7 为利用不同浓度 HAuCl_4 制备的 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 在 H_2SO_4 中的 CV 图。

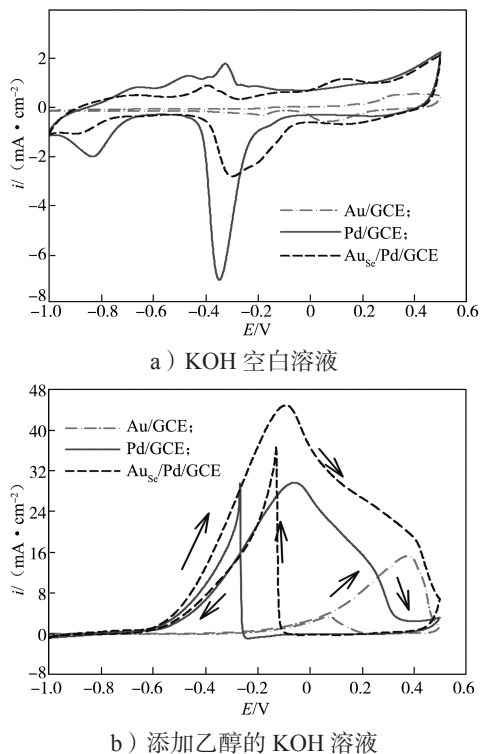


图 6 Au/GCE、Pd/GCE 和 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 在 KOH 溶液和 KOH 乙醇溶液中的循环伏安曲线

Fig. 6 CV curves of Au/GCE, Pd/GCE and $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ in KOH solution and KOH+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solution respectively

由 7 图可知, 随着 HAuCl_4 浓度的增大, 起始于 1.1 V 处的 Au 氧化物电流逐渐增强, 0.9 V 左右的 Au 氧化物还原峰逐渐增大, 同时 PdO_x 还原峰以及氢在 Pd 表面的吸/脱附电流减小。以上结果表明随着 HAuCl_4 浓度的增大, Pd 表面覆盖的 Au 增多。

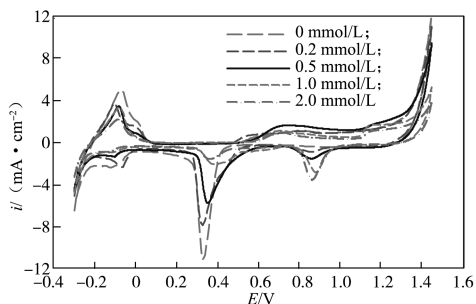


图 7 利用不同浓度 HAuCl_4 制备的 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 在 H_2SO_4 溶液中的 CV 图

Fig. 7 CV curves of the $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ in H_2SO_4 prepared by different concentrations of HAuCl_4

图 8 为不同浓度 HAuCl_4 制备的 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 在含有浓度为 0.5 mol/L 乙醇的 KOH 溶液中的 CV 图。结果表明, 由浓度为 0.5 mmol/L 的 HAuCl_4 置换所制备的 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 对乙醇的催化效果最好。这是由于太少的 Au 修饰对 Pd 表面催化活性的提高有限, 而太多 Au 对 Pd 表面的覆盖会影响 Pd 与乙醇的接触点, 降低其整体催化活性。以上结果表明, 在 Se 电沉积层达到一定厚度时, 适度调控置换液浓度, 可控制 Pd 表面 Au 的生成。

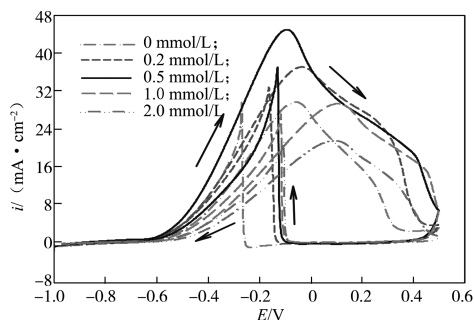


图 8 不同浓度 HAuCl_4 制备的 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 在 KOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 8 CV curves of the $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ prepared by different concentrations of HAuCl_4 in KOH Solution with ethyl alcohol

为了得到更好的安培响应效果, 对置换反应时间和检测施加电位进行考察, 结果如图 9 所示。

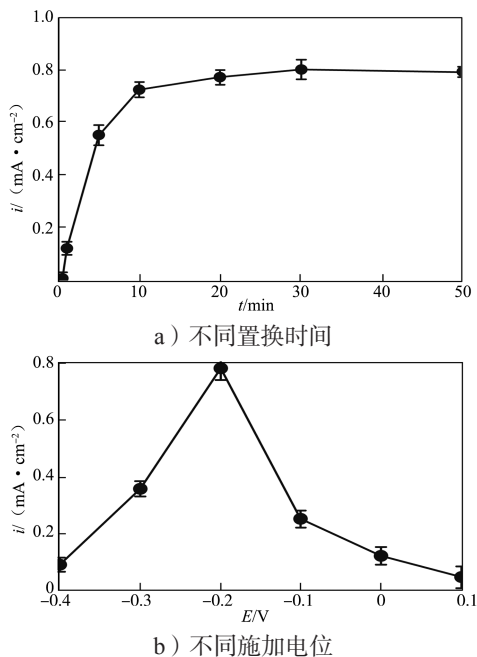


图 9 不同置换时间、施加电位对 0.1 mol/L KOH 溶液中 1 mmol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 上安培响应的影响

Fig. 9 Effects of the replacement reaction time and the applied potential on the amperometric response of oxidation of 1 mmol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ on $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ in 0.1 mol/L KOH

由 9 图可知, 置换反应时间达到 10 min 后 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 对乙醇响应基本趋于平稳, 但为了使其充分反应, 选择反应时间为 30 min; 从施加不同电位对浓度为 1 mmol/L 乙醇的电流密度响应图可知, 电流密度随着电位增大呈现先增大后减小的趋势, 施加电位为 0.2 V 时电流密度达到最大, 因此选择 0.2 V 为检测电位。

图 10 是 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 在检测电位为 0.2 V、KOH 水溶液浓度为 0.1 mol/L 时, 连续滴加不同浓度乙醇的安培响应图。图 11 为相对应的校正曲线。

根据图 10~11 的曲线可得: $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 对乙醇的线性检测范围 (linear detection range, LDR) 为 0.025~10.000 mmol/L, 灵敏度为 $0.94 (\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$, 检测下限 (limit of detection, LOD) 为 $10 \mu\text{mol}/\text{L}$ (信噪比为 3), 线性方程为 $\Delta i = 0.94c + 0.06$ ($r^2 = 0.998$)。通过与其它文献对比, 本课题组制备的乙醇安培传感器具有较高的灵敏度, 较宽的线性范围与良好的检测下限 (见表 1)。除此之外, 还考察了 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 对乙醇传感的稳定性。连续 30 d 内对浓度为 1 mmol 的乙醇进行 20 次检测, $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 对乙醇响应仍然能够到达初始值的 93%。说明本课题组制备的 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 对乙醇无酶安培传感的稳定性较好。

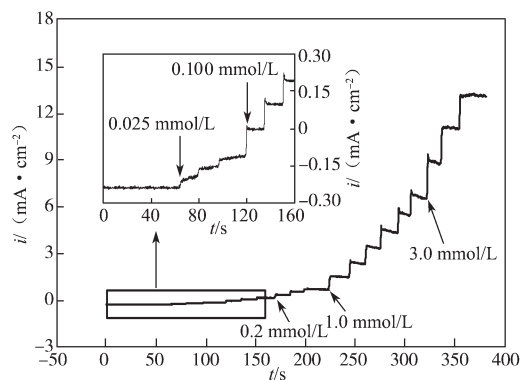


图 10 连续滴加 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的 KOH 溶液在 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 上的安培响应

Fig. 10 Amperometric response to successive additions of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ into KOH

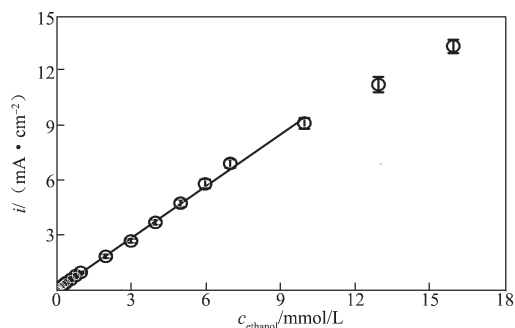


图 11 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 的校正曲线

Fig. 11 The calibration curve for $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$

表 1 一些非酶乙醇安培传感器的性能比较

Table 1 Performance comparison among some non-enzymic ethanol amperometric sensors

电极	LDR / ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOD / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	灵敏度 / ($(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$)	文献来源
Co-Ni oxide/Pt	1.5~7.9	32	0.026	[24]
Pd/Ni/Si	0~60	16.8	0.992	[9]
Pd-Ni/SiNWs	0~20.4	10	0.76	[10]
HT-PtNPs/GCE	0~25	50	0.362	[25]
Au/Pt/ Fe_3O_4 MNPs	0.02~0.11	3.2	0.42	[26]
MWCNTs-RuHCF/GCE	0.2~1.7	100	0.0045	[27]
$\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$	0.025~10.000	10	0.94	本文

注: SiNWs 为硅纳米线; HT-PtNPs 为 Pt 纳米颗粒修饰的镍基类水滑石复合物; MNPs 为磁性纳米颗粒; MWCNTs 为多壁碳纳米管。

4 结论

利用非金属较差的导电特性, 通过在 Pd 表面沉积非金属 Se 薄膜层, 再与一定浓度的 HAuCl_4 进行原电池置换反应, 置换少量 Au 原子层, 制备了 $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$, 构建了乙醇无酶安培传感器。具体结论如下:

1) 与 Au/GCE 和 Pd/GCE 相比, $\text{Au}_{\text{Se}}/\text{Pd}/\text{GCE}$ 在碱性环境中电催化氧化乙醇的性能更好。

2) 乙醇无酶安培传感器的 LDR 为 0.025~10.000 mmol, 灵敏度为 $0.94 (\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$, LOD 为 $10 \mu\text{mol}/\text{L}$ (信噪比为 3), 线性方程为 $\Delta i = 0.94c + 0.06$ ($r^2 = 0.998$)。

本课题组利用沉积非金属 Se 超薄层与贵金属盐进行原电池置换反应的方法, 成功制备了贵金属超薄层电催化剂, 该方法有望在纳米材料的制备及电催化、电分析研究中广泛应用。

参考文献:

- [1] REBELO M J F, COMPAGNONE D, GUILBAULT G G, et al. Alcohol Electrodes in Beverage Measurements[J]. *Analytical Letters*, 1994, 27(15): 3027-3037.
- [2] LOBO M J, MIRANDA A J, TUÑÓN P. Flow-Injection Analysis of Ethanol with an Alcohol Dehydrogenase-Modified Carbon Past Electrode[J]. *Electroanalysis*, 1996, 8(10): 932-937.
- [3] WALKER G, WINTERLIN W, FOU DA H, et al. Gas Chromatographic Analysis of Urethane (Ethyl Carbamate) in Wine[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1974, 22(6): 944-947.
- [4] CALULL M, MARCÉ R M, BORRULL F. Determination of Carboxylic Acids, Sugars, Glycerol and Ethanol in Wine and Grape must by Ion-Exchange High-Performance Liquid Chromatography with Refractive Index Detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 1992, 590(2): 215-222.
- [5] LAENEN R, RAUSCHER C, LAUBEREAU A. Vibrational Energy Redistribution of Ethanol Oligomers and Dissociation of Hydrogen Bonds After Ultrafast Infrared Excitation[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 283(1/2): 7-14.
- [6] RAHIM S A, GEESO S G. Colorimetric Determination of Ethanol in the Presence of Methanol and Other Species in Aqueous Solution[J]. *Talanta*, 1992, 39(11): 1489-1491.
- [7] KOTIAHO T, LAURITSEN F R, CHOUDHURY T K, et al. Membrane Introduction Mass Spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(18): 875A-883A.
- [8] LI C L, SU Y, LÜ X, et al. Au@Pd Core-Shell Nanoparticles: A Highly Active Electrocatalyst for Amperometric Gaseous Ethanol Sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 171/172: 1192-1198.
- [9] SHI J, CI P L, WANG F, et al. Pd/Ni/Si-Microchannel-Plate-Based Amperometric Sensor for Ethanol Detection[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(11): 4197-4202.
- [10] TAO B R, ZHANG J, HUI S C, et al. An Amperometric Ethanol Sensor Based on a Pd-Ni/SiNWs Electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 142(1): 298-303.
- [11] YEMINI M, RECHES M, GAZIT E, et al. Peptide Nanotube-Modified Electrodes for Enzyme Biosensor Applications[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(16): 5155-5159.
- [12] PISOSCHI A M, POP A, SERBAN A I, et al. Ethanol Determination by an Amperometric Bienzyme Sensor Based on a Clark-Type Transducer[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 671: 85-91.
- [13] FU G T, JIANG X, TAO L, et al. Polyallylamine Functionalized Palladium Icosahedra: One-Pot Water-Based Synthesis and Their Superior Electrocatalytic Activity and Ethanol Tolerant Ability in Alkaline Media[J]. *Langmuir*, 2013, 29(13): 4413-4420.
- [14] MA L, CHU D, CHEN R R. Comparison of Ethanol Electro-Oxidation on Pt/C and Pd/C Catalysts in Alkaline Media[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(15): 11185-11194.
- [15] HUANG H Y, CHEN P Y. PdNi- and Pd-Coated Electrodes Prepared by Electrodeposition from Ionic Liquid for Nonenzymatic Electrochemical Determination of Ethanol and Glucose in Alkaline Media[J]. *Talanta*, 2010, 83(2): 379-385.
- [16] HILTROP D, MASA J, MALJUSCH A, et al. Pd Deposited on Functionalized Carbon Nanotubes for the Electrooxidation of Ethanol in Alkaline Media[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 63: 30-33.
- [17] ZHANG H, JIN M S, WANG J G, et al. Synthesis of Pd-Pt Bimetallic Nanocrystals with a Concave Structure Through a Bromide-Induced Galvanic Replacement Reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(15): 6078-6089.
- [18] DEL ROSARIO J A D, OCON J D, JEON H, et al. Enhancing Role of Nickel in the Nickel-Palladium Bilayer for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol in Alkaline Media[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(39): 22473-22478.
- [19] MONYONCHO E A, NTAIS S, SOARES F, et al. Synergetic Effect of Palladium-Ruthenium Nanostructures for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 287: 139-149.
- [20] LIU L, QIN X L, ZHANG P, et al. Preparation of Rough Pt Modified Au Electrode by Silver Staining and Galvanic Replacement Reactions for Amperometric and Fuel-Cell-Based Sensing of Ethanol[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 230: 77-86.
- [21] ADZIC R R, ZHANG J, SASAKI K, et al. Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts[J]. *Topics in Catalysis*, 2007, 46(3/4): 249-262.
- [22] HUANG Z, LIU Y, XIE F Y, et al. Au-Supported Pt-Au Mixed Atomic Monolayer Electrocatalyst with Ultrahigh Specific Activity for Oxidation of Formic Acid in Acidic Solution[J]. *Chemical Communications*,

- 2012, 48(99): 12106.
- [23] ZHANG F F, ZHOU D B, ZHOU M D. Ethanol Electrooxidation on Pd/C Nanoparticles in Alkaline Media[J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(1): 71–76.
- [24] HAYES E T, BELLINGHAM B K, MARK JR H B, et al. An Amperometric Aqueous Ethanol Sensor Based on the Electrocatalytic Oxidation at a Cobalt-Nickel Oxide Electrode[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(2): 337–344.
- [25] SCAVETTA E, STIPA S, TONELLI D. Electrodeposition of a Nickel-Based Hydrotalcite on Pt Nanoparticles for Ethanol and Glucose Sensing[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(12): 2838–2842.
- [26] WAN J, M X, XING L, et al. The Nonenzyme Ethanol Sensor Based on Pt NPs and Fe₃O₄ MNPs Modified Au Electrode[J]. Journal of The Chemical Society of Pakistan, 2013, 35(2): 289–294.
- [27] LIN K C, HONG C P, CHEN S M. Electrocatalytic Oxidation of Alcohols, Sulfides and Hydrogen Peroxide Based on Hybrid Composite of Ruthenium Hexacyanoferrate and Multi-Walled Carbon Nanotubes[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7(11): 11426–11443.
- (责任编辑: 黄海波)

Ultrathin Au Modified Pd Electrode for Amperometric Sensing of Ethanol

CHAO Long^{1,2}, HUANG Zhao¹

(1. Hunan Key Laboratory of Biomedical Nanomaterials and Devices, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. Key Laboratory of Chemical Biology and Traditional Chinese Medicine Research (Ministry of Education of China), Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: Owing to the unique structure and functionality of ultrathin precious metal film, it is of great significance to innovate the preparation method and expand the electrochemical applications of ultrathin precious metal film. Herein, by using an ultrathin film of a less electron-conducting electrodeposited Se as the template and a subsequent galvanic replacement reaction (GRR) with HAuCl₄, the ultrathin Au film modified Pd-electroplated glassy carbon electrode (Au_{Se}/Pd/GCE) was fabricated. The electrocatalytic and electroanalytical performance of the modified electrode was studied. The electrocatalysis performance of the Au_{Se}/Pd/GCE toward oxidation of ethanol was investigated in alkaline solution via cyclic voltammetry, and then the ethanol amperometric sensor was constructed. Compared with the bare Pd electrode, the AuSe/Pd/GCE showed the higher electrocatalytic active toward the electrocatalytic oxidation of ethanol. Under the optimal conditions, the Au_{Se}/Pd/GCE showed a linear amperometric response to ethanol concentration from 0.025 mmol/L to 10.000 mmol/L with a sensitivity of 0.94 (mA·cm⁻²)/(mmol·L⁻¹), being superior to most of relevant reports. The new method for preparing the ultrathin precious metal film by GRR with the uniform electrodeposited ultrathin film of a less electron-conducting material presented here was expected to be widely used in the preparation of nano-electrocatalysts for their electrocatalysis and electroanalysis applications.

Keywords: ultrathin film; less-conducting material; precious metal; amperometric sensing; ethanol detection