

窄分布 Ag 纳米粒子负载碳纳米管检测过氧化氢

杜飞鹏^{1,2}, 王晶晶¹, 叶恩洲¹, 周兴平²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 华中科技大学化学与化工学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:利用螯合作用, 将银纳米粒子负载于碳纳米管表面, 并用透射电镜、EDX、X 射线衍射和电化学测试对该纳米杂化材料进行了表征. 研究显示, 碳纳米管表面的银纳米粒子颗粒小、粒径分布窄; 该纳米杂化材料对过氧化氢有较强的催化作用, 当过氧化氢浓度在 $50 \mu\text{mol/L} \sim 5 \text{ mmol/L}$ 范围内, 浓度与还原峰电流呈线性关系, 显示出该纳米杂化材料在过氧化氢检测方面具有潜在的应用前景.

关键词:碳纳米管; 纳米银; 过氧化氢; 生物传感器

中图分类号: O654

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.10.014

0 引 言

在许多生化反应中, 过氧化氢是重要的中间体^[1]. 适量的过氧化氢能杀死病毒和细菌, 但是过量过氧化氢却对 DNA、碳水化合物及蛋白质等生物大分子有很强的破坏作用. 过氧化氢与人类健康息息相关, 因此在环境、临床、药物化学等领域, 发展过氧化氢的检测技术具有极其重要的意义^[2-3].

在众多检测技术中, 电化学方法由于具有快速、灵敏度高、便携性等特点, 广泛应用于过氧化氢的检测^[4]. 近年来, 科研工作者将贵金属的催化活性与碳纳米管大的比表面积和快速电子传递特性结合起来, 制备贵金属/碳纳米管杂化材料用于过氧化氢的检测^[5-8]. 但是由于贵金属在碳纳米管表面分散不均、附着力弱, 严重影响了过氧化氢检测的效果. 本文采用聚(苯乙烯磺酸钠-co-丙烯酸)共聚物作为连结剂, 将 Ag 纳米粒子负载在碳纳米管表面, 制备了窄分布 Ag 纳米粒子负载多壁碳纳米管, 用于检测过氧化氢.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

多壁碳纳米管(MWNTs)为 CVD 法制备, 管径为 $30 \sim 50 \text{ nm}$, 管长为 $10 \sim 20 \mu\text{m}$, 纯度大于 95% (质量分数), 购自中国科学院成都有机化学研究所. 聚(苯乙烯磺酸钠-co-丙烯酸)接枝多壁碳纳米管

(PSA-g-MWNT)的制备方法参考文献^[9]. 其他试剂为分析纯级, 购自上海国药集团. 聚碳酸酯过滤膜(孔径为 $0.22 \mu\text{m}$)购自上海兴亚净化材料厂.

1.2 仪器与表征

透射电镜(TEM)采用带有 EDX 的 JEOL2010F, 工作电压为 200 kV, 制样时直接在镀碳膜的铜网上滴膜. X 射线粉末衍射(XRD)采用 Philips X' Pert 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$). 循环伏安测定使用 CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司), 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝为对电极, 工作电极为玻碳电极(GCE)或修饰的 GCE. 电极池中充饱和 N_2 时, 每次需持续曝气 30 min 以上.

1.3 多壁碳纳米管负载 Ag 纳米粒子(Ag@MWNT)的制备

将 10 mg PSA-g-MWNT 溶于 150 mL 去离子水中, 在磁力搅拌作用下, 向溶液中滴加 30 mL 质量浓度为 1 mg/mL AgNO_3 溶液, 持续搅拌 72 h 后, 向溶液中滴加 10 mL 质量浓度为 1 mg/mL NaBH_4 溶液, 滴加速度为 0.25 滴/s. 经过 36 h 的陈化, 反复过滤、洗涤, 室温干燥后获得黑色固体粉末 Ag@MWNT.

1.4 Ag@MWNT 修饰 GCE 的制备

GCE 用 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 抛光液抛光, 冲洗干净后在二次蒸馏水中超声清洗 3 min, 红外灯下烘干. 10 mg PSA-g-MWNT 或 10 mg Ag@

收稿日期: 2011-09-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(50903034, 50873040); 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室开放基金课题(09-06)和武汉工程大学科学研究基金项目(11095032)资助

作者简介: 杜飞鹏(1975-), 男, 湖北英山人, 博士, 讲师. 研究方向: 聚合物复合材料和功能高分子材料.

MWNT 溶于 30 mL 二次蒸馏水中,移取 10 μ L 的溶液滴加在 GCE 表面,室温挥发溶剂即可.

2 结果与讨论

2.1 Ag@MWNT 纳米杂化结构

包覆在碳纳米管表面的离子共聚物聚(苯乙烯磺酸钠-co-丙烯酸)(PSA)在担载 Ag 纳米粒子起关键作用:共聚物中含有大量的羧酸和磺酸基团,利用螯合作用将 Ag^+ “锚定”在碳纳米管的表面,并且在原位还原过程中,其强的螯合作用抑制 Ag 纳米粒子的生长.

图 1a 是 Ag 纳米粒子担载碳纳米管的 TEM 图片,显示纳米杂化结构中 Ag 纳米粒子均匀担载在碳纳米管表面.图 1a 中的插图清晰地显示 Ag 纳米粒子分布均匀、直径在几个纳米范围内;统计碳纳米管担载 100 颗 Ag 纳米粒子的直径,其结果如图 1b 所示:Ag 纳米粒子的粒径分布较窄,主要分布在 1 nm 到 5 nm 之间.

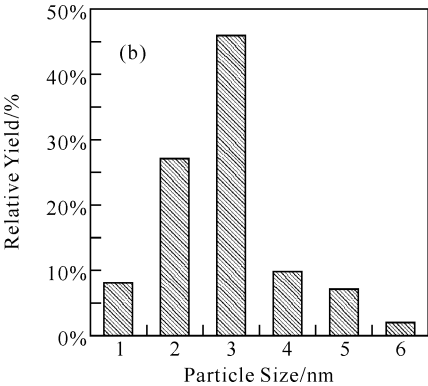
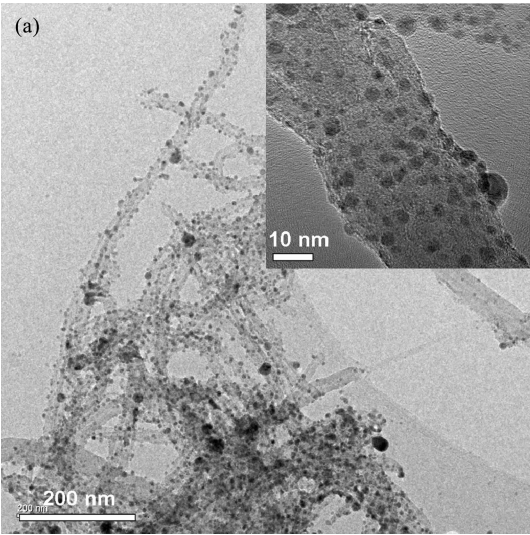


图 1 (a)Ag@MWNT 的 TEM 照片(插入图为其放大倍数的照片);(b)碳纳米管表面 Ag 纳米粒子的粒径分布

Fig. 1 (a)TEM images of Ag@MWNT nanohybrid (Inset;magnification of TEM images),and (b) the contribution of Ag nanoparticle size

图 2 是碳纳米管表面 Ag 纳米粒子的 X 射线能谱(EDX),其结果显示 Ag、Cu、C 三种元素为主要元素,其中 Cu 元素来自于 TEM 测试用的铜栅格,而在 EDX 谱中氧元素没有检测出来,表明碳纳米管表面 Ag 元素是以 Ag 单质存在的.

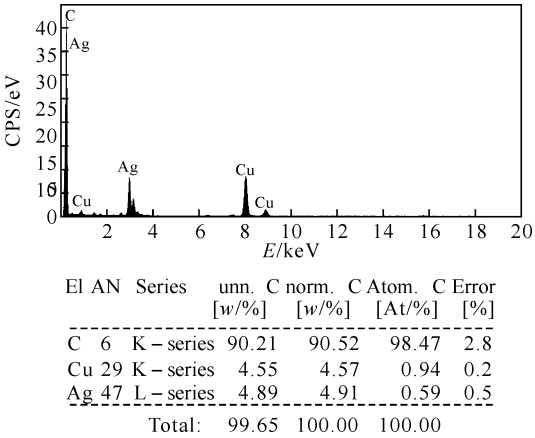


图 2 Ag@MWNT 的 EDX 谱

Fig. 2 EDX spectra of Ag@MWNT nanohybrid

图 3a 为 Ag@MWNT 纳米杂化结构的高分辨透射电镜(HRTEM)图片. HRTEM 及其相应的快速傅里叶变换(插入图)可以显示银纳米粒子几个指数面的面间距,根据面间距公式 $D_{hkl}^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$ (h, k, l 为面指数),证实 Ag 晶体为面心立方结构晶胞(fcc)组成,且晶胞参数 $a = 0.408$.图 3b 为 Ag@MWNT 纳米杂化结构的 XRD 图谱.衍射峰 2θ 分别出现在 $38.1^\circ, 44.2^\circ, 64.4^\circ, 77.4^\circ$ 和 81.5° 处,对应于 XRD 数据库中 Ag 晶体的参考编码 # 89-3722,可以确定 Ag 离子被还原成单质 Ag 纳米粒子担载在碳纳米管表面.相应的 2θ 对应的衍射面分别为(111)、(200)、(220)、(311)和(222),因此可以确定 Ag 纳米晶体为面心立方结构晶胞(fcc)组成,且其晶胞参数 $a = 0.408$,与 HRTEM 观察是一致的.

2.2 电化学行为

图 4 是 GCE(曲线 1)、PSA-g-MWNT 修饰 GCE(曲线 2)及 Ag@MWNT 修饰 GCE(曲线 3)在充有饱和 N_2 的 0.10 M HAc-NaAc 缓冲溶液($pH = 3.6$)中的循环伏安曲线.裸 GCE 和 PSA-g-MWNT 修饰 GCE 上,均无还原峰出现,表明无氧化还原反应发生.而 Ag@MWNT 修饰 GCE 上,于 -0.48 V 和 -0.38 V 处出现一对氧化还原峰,为 Ag^+ / Ag 的氧化还原峰.

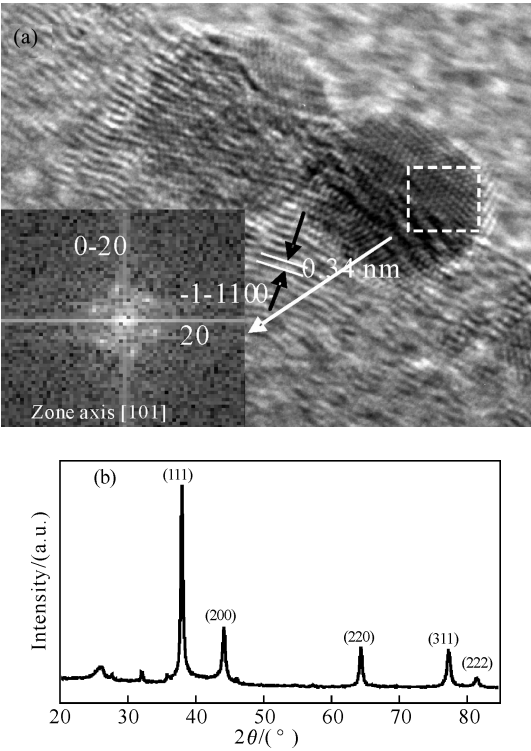


图 3 Ag@MWNT 的高分辨透射电镜(a)和 XRD(b)
Fig. 3 HRTEM images (a) and XRD (b) of Ag@MWNT nanohybrid

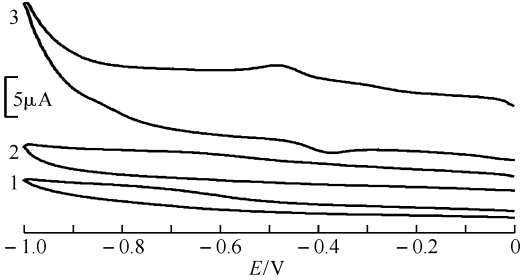


图 4 三种电极分别在氮气饱和的 0.10 M HAc-NaAc 缓冲溶液中循环伏安曲线

Fig. 4 CV curves of three different electrodes in N_2 -saturated 0.1M HAc-NaAc buffer solutions

图 5a 和图 5b 为 0.10 M HAc-NaAc 缓冲溶液中,上述三种电极在不同浓度过氧化氢中的循环伏安曲线. 当过氧化氢的浓度为 4.4×10^{-3} mol/L 时,GCE(曲线 1)及 PSA-g-MWNT 修饰电极(曲线 2)上还原峰电流弱,而 Ag@MWNT 修饰电极(曲线 3)上,在 -0.74 V 处还原峰电流较大. 当过氧化氢的浓度稀释十倍,变为 4.4×10^{-4} mol/L 时(图 5b),GCE 及 PSA-g-MWNT 修饰电极上没有明显的还原峰出现,而在 Ag@MWNT 修饰电极上能观察到过氧化氢的还原峰电流,表明 Ag@MWNT 修饰电极对过氧化氢还原有较强的催化活性.

图 6 为过氧化氢的浓度与对应的峰电流的关

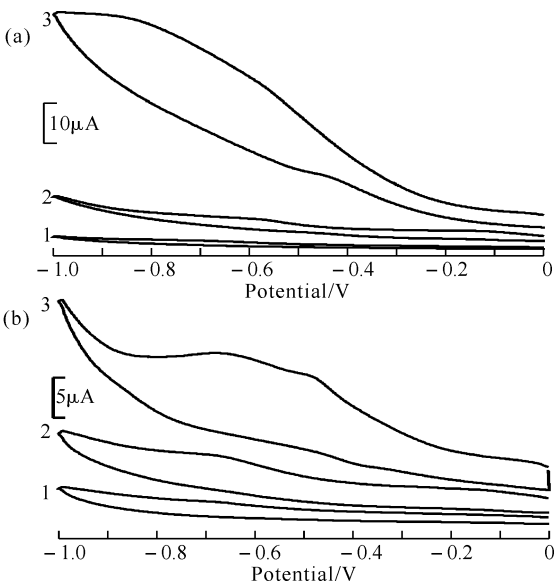


图 5 缓冲溶液中,三种电极分别在氮气饱和的 4.4×10^{-3} mol/L H_2O_2 溶液(a)和氮气饱和的 4.4×10^{-4} mol/L H_2O_2 溶液(b)中循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of three different electrodes in N_2 -saturated 4.4×10^{-3} mol/L H_2O_2 solution (a),and N_2 -saturated 4.4×10^{-4} mol/L H_2O_2 solution (b)

系,发现当过氧化氢的浓度在 $50 \mu\text{mol/L} \sim 5 \text{ mmol/L}$ 范围内,过氧化氢的浓度与还原峰电流成线性关系,且 $r = 0.992$,该结果表明 Ag@MWNT 修饰电极能用于过氧化氢的检测.

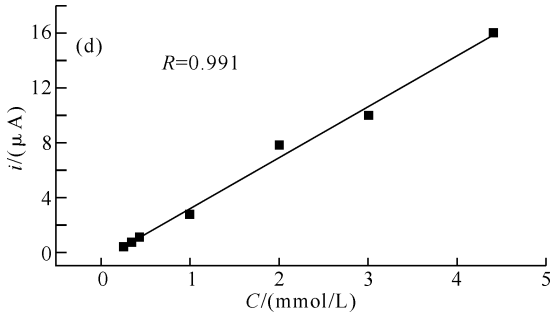


图 6 Ag@MWNT 修饰 GCE 的还原峰电流与过氧化氢浓度的线性拟合

Fig. 6 Linearity relationship between the concentration of H_2O_2 and reductive peak current at Ag@MWNT modified GCE

3 结 语

利用离子聚合物作为连结剂,将窄分布、小粒径的 Ag 纳米粒子负载在多壁碳纳米管表面上制备了 Ag 纳米粒子负载多壁碳纳米管. 负载的 Ag 纳米粒子直径主要分布在 $1 \sim 5 \text{ nm}$ 之间,对过氧化氢还原具有较强的催化作用,其响应的还原峰电流与过氧化氢浓度呈线性关系,在检测过氧化氢方面具有潜在的应用前景.

参考文献:

- [1] Bergmeyer H U, Meiattini F. Methods of enzymatic analysis (3rd Edition) [M]. Weinheim: VCH, 1985.
- [2] Luo Y, Liu H, Rui Q, et al. Detection of extracellular H_2O_2 released from human liver cancer cells based on tio_2 nanoneedles with enhanced electron transfer of cytochrome c [J]. Anal Chem, 2009, 81: 3035-3041.
- [3] Yao S, Xu J, Wang Y, et al. A highly sensitive hydrogen peroxide amperometric sensor based on MnO_2 nanoparticles and dihexadecyl hydrogen phosphate composite film [J]. Anal Chim Acta, 2006, 557: 78-84.
- [4] Hua M Y, Chen H C, Tsai R Y, et al. Preparation of polybenzimidazole-carboxylated multiwalled carbon nanotube composite for intrinsic sensing of hydrogen peroxide [J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 15182-15190.
- [5] Tiwari I, Singh M. Preparation and characterization of methylene blue-SDS-multiwalled carbon nanotubes nanocomposite for the detection of hydrogen peroxide [J]. Microchim Acta, 2011, 174: 223-230.
- [6] 王红娟, 周春梅, 余皓, 等. 多壁碳纳米管修饰玻碳电极用于过氧化氢的检测 [J]. 电化学, 2007, 13: 72-76.
- [7] Liu Y, Wang D, Xu L, et al. A novel and simple route to prepare a Pt nanoparticle-loaded carbon nanofiber electrode for hydrogen peroxide sensing [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26: 4585-4590.
- [8] Ding Y F, Jin G P, Yin J G, et al. Electrodeposition of silver nanoparticles on MWCNT film electrodes for hydrogen peroxide sensing [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2007, 25: 1094-1098.
- [9] Du F P, Wu K B, Yang Y K, et al. Synthesis and electrochemical probing of water-soluble poly(sodium 4-styrenesulfonate-co-acrylic acid)-grafted multiwalled carbon nanotubes [J]. Nanotechnology, 2008, 19: 085716.

Narrow size distribution silver nanoparticle loaded carbon nanotubes for hydrogen peroxide determination

DU Fei-peng^{1, 2}, WANG Jing-jing¹, YE En-zhou¹, ZHOU Xing-ping²

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of chemistry and chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Silver nanoparticles were loaded on the surface of carbon nanotubes via chelating method. The obtained nanohybrid structures were characterized by TEM, EDX, XRD and electrochemical technique. The results show narrow particle distribution of Ag nanoparticles was in the range of 1 to 5 nm. The nanohybrid has strong electrocatalytic effect on H_2O_2 . When H_2O_2 ranges from $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $5 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, there is a good linearity relationship between H_2O_2 concentration and reductive peak current, which suggests the nanohybrid has the potential application in the determination of H_2O_2 .

Key words: carbon nanotubes; silver nanoparticles; hydrogen peroxide; biosensor

本文编辑: 龚晓宁