

# 纳米级金膜微电极的制作、表征及异相催化反应

蔡称心 鞠焯先 陈洪渊\*

(南京大学化学系, 南京 210093)

**摘要** 报道了纳米级金膜微电极的制作方法。用 XPS 及 SEM 对电极表面进行了表征。考察了该电极的循环伏安及计时电流特性。在聚吡咯修饰微带金电极上成功地实现了葡萄糖氧化酶(GOD)和电子传递媒体  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  的同时固定, 并研究了 GOD/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ /PPy 微酶电极对葡萄糖的响应, 稳态响应电流与葡萄糖浓度之间存在 Michealis-Menten 动力学特征。

**关键词** 微电极, 金膜微带电极, 异相催化, 聚吡咯, 葡萄糖氧化酶。

## 1 引言

微电极的发展扩大了电化学的应用范围。由于微电极具有传质效率高,  $iR$  降和充电电流小等特点, 它可用于快扫描循环伏安<sup>[1~3]</sup>以及高阻体系<sup>[4,5]</sup>的研究。随着微电极的修饰、完善以及尺寸进一步缩小, 它已被用于活体<sup>[6,7]</sup>以至单细胞分析<sup>[8]</sup>。事实上测试对象的进一步缩小, 对微电极的要求已逐渐从微米级的微电极发展到纳米级微电极。然而纳米级微电极由于制作技术上较困难, 一般实验室难于制作。张学记等<sup>[9]</sup>报道了纳米级微电极的制作方法并对其稳态电流进行了理论处理, 但尚未涉及纳米级微电极的修饰以及纳米级微电极在电化学中的应用。为了充分发挥微电极的优越性, 扩大微电极的应用范围, 有必要对纳米级微电极开展深入的研究。本文报道纳米级微带金电极的制作方法, 用 XPS, SEM 对电极表面进行表征, 同时考察电极的循环伏安及计时电流特性, 并在微带金电极上进行了修饰以及对微带金电极上的异相催化反应进行探讨。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器, 材料和试剂

M273 恒电位仪及 M270 电化学分析系统(EG&G, PAR 公司, 美国); FX-850 打印机(EPSON 公司, 美国); X-650 扫描电镜(日立公司, 日本); VG ESCALAB. MK I 型多功能光电子能谱仪(VG. 公司, 英国); Eiko IB-3 离子溅射仪。EPON 812 型环氧树脂(New York, 美国)。葡萄糖氧化酶(GOD, EC 1. 1. 3. 4, Type I, 23800 U/g, *Aspergillus niger*)及  $\beta$ -D-葡萄糖均为 Sigma 公司产品, 光谱纯吡咯为德国 Fluka 公司产品(使用前经蒸馏), 高氯酸四丁基胺( $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ )的制备及乙腈的提纯同前文<sup>[10]</sup>, 其他所有试剂均为分析纯, 水为二次亚沸石英蒸馏水。

### 2.2 微带金电极的制作

将经硝酸浸泡过的薄玻璃片(1.8 cm×1.8 cm)用水洗, 晾干。置于溅射仪的靶下, 抽真空,

1994-04-25 收稿; 1994-06-13 接受。

本文为国家自然科学基金及青年基金资助课题。

先在玻璃片上喷镀一层很薄的 Cr 作为衬底,然后将玻璃片置于金靶下,控制溅射速度和时间,可以在玻璃片上沉积一层几纳米至几十纳米的金膜,将已喷镀好金膜的玻璃片用玻璃刀按所需尺寸裁开,用银导电胶将导线和金膜连通,将金膜及导线一起用 EPON812 环氧树脂(加邻苯二胺作固化剂)固定在载玻片上,放置过夜后,在 100℃ 下加热固化 1 h。然后分别用粒度 320 和 1200 砂纸磨光,露出金膜的侧面,成为金带,最后用 0.5  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  在绒布上抛光成镜面。在二次蒸馏水中超声波清洗数分钟以除去表面的残留物,保存备用。

### 2.3 实验方法

电化学实验均采用三电极体系,自制纳米级微带金电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为对电极。实验时将电解槽置于法拉第屏蔽箱中以消除外界的干扰。温度控制在  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ,实验前底液通  $\text{N}_2$  除氧 20 min,实验时保留  $\text{N}_2$  气氛。吡咯的聚合和 GOD 的固定均在 0.85 V(vs. SCE)的恒电位下进行,GOD 固定时的介质是含 0.01 mol/L 吡咯、200 U/ml GOD 和  $1 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  的 0.2 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(pH 7.0)。制备的酶电极置于 0℃ 以下保存备用。用计时电流法考察酶电极对葡萄糖的响应时,先加 +0.3 V 的恒电位待电流平稳后用微量注射器加入一定量的葡萄糖溶液,搅拌 30 s,记录静止溶液中的稳态电流。葡萄糖贮备液在使用前 24 h 内配制。

## 3 结果与讨论

### 3.1 电极表面的表征

为了考察玻璃片上沉积的金膜连续性的优劣,用光电子能谱(XPS)对表面的金膜进行了分析(图 1)。图 1 表明 XPS 没有出现玻璃基底 Si 及衬底 Cr 的峰,而金的特征峰 4f、4d 和 4p、4s 峰十分明显,而且强度很大,说明金膜在玻璃上是连续沉积的,没有缺陷。因此,侧面金带的面积即为电极的有效面积。

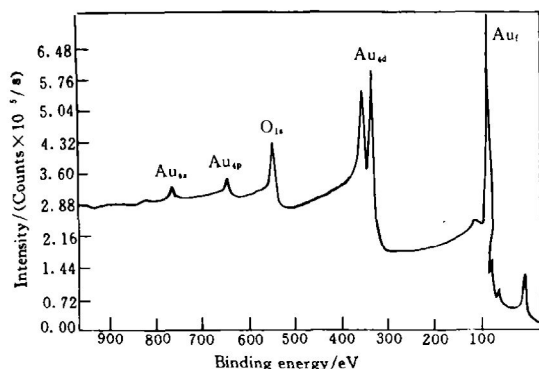


Fig. 1 XPS pattern of gold membrane

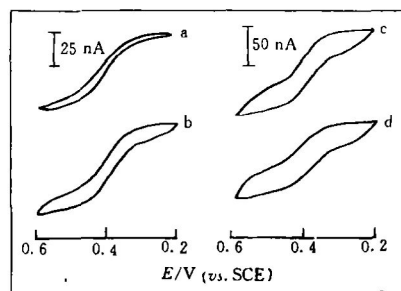


Fig. 2 Cyclic voltammogram of microband gold electrode in the solution of acetonitrile with  $5 \times 10^{-4}$  mol/L ferrocene and 0.1 mol/L  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ . Scan rate (mV/s): a, 10; b, 50; c, 100; d, 200.

由于 Au 与玻璃之间的附着力不强,Au 膜很容易脱落。为了使 Au 膜能牢固地附着在玻璃上,必须先在玻璃上喷涂一层 Cr 作衬底<sup>[11]</sup>。这一层 Cr 与 Au 膜的厚度相比可以忽略,它不影响 Au 膜电极的电化学性质。在 SEM 照片上观察不出 Cr 膜的厚度,而 Au 膜却很清晰,且金膜的两侧都是很光滑平整的。

### 3.2 电极的伏安特性

图 2 是超微带金电极在  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 二茂铁 + 0.1 mol/L  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  的乙腈溶液中不同扫速下的循环伏安图。随着扫描速度的增加,电极背景电流也变大,但仍能很好地保持准稳态的伏安曲线。不同扫速时的极限电流随扫描速度变化不大,即电流与时间无关,这是由于在超微带电极上强烈的边缘效应所致。

### 3.3 计时电流特性

图 3 是微带金电极在  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 二茂铁的乙腈溶液中的计时电流曲线。假设在超微带电极上出现的径向扩散可以近似地用半微柱电极上的扩散模型来表示<sup>[12]</sup>,根据 Coen<sup>[13]</sup>等通过精确的数学解给出的微带电极上的准稳态极限电流方程:  $i = nFDCl[5.553/\ln\theta - 6.791/(\ln\theta)^2]$ , ( $\theta = 4Dt/w^2$ ,  $l, w$  分别为微带电极的长度和宽度,其他为常规意义),求得金膜的表观厚度为 88 nm,与用扫描电镜测出的金膜厚度(90 nm)基本吻合。

### 3.4 GOD 和电子传递媒体的固定及葡萄糖的测定

利用导电聚合物掺杂的方法将酶固定在电极上是新近发展起来的酶固定方法。已见文献报道用这种方法将 GOD 掺杂到聚吡咯<sup>[14]</sup>、聚 N-甲基吡咯<sup>[15]</sup>及聚吡啶<sup>[16]</sup>等导电聚合物的膜中,从而达到将 GOD 固定在电极表面的目的,但这些研究都是在铂电极或玻碳电极上进行的,在金电极或微电极上研究的还很少。为了进一步考察制得的微带金电极的电化学性质,我们研究了 GOD 在其表面的固定。

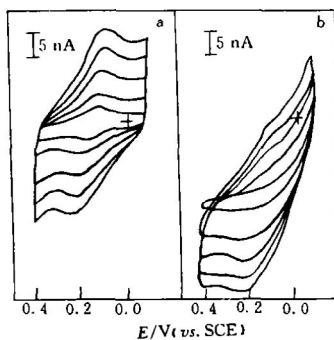


Fig. 4 Cyclic voltammogram of GOD/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{PPy}$  electrode in 0.2 mol/L phosphate buffer solution (a) Without glucose; (b) containing glucose (0.02 mol/L); scan rate (mV/s), respective 10, 25, 50, 75 and 100, respectively.

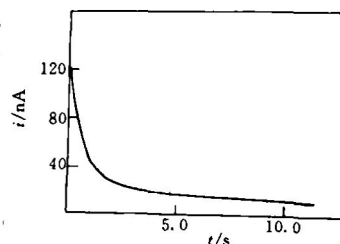


Fig. 3 Chronoamperometric curve of microband gold electrode in the solution of acetonitrile with  $5 \times 10^{-4}$  mol/L ferrocene and 0.2 mol/L  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ .

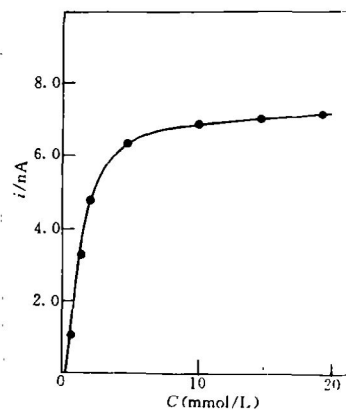
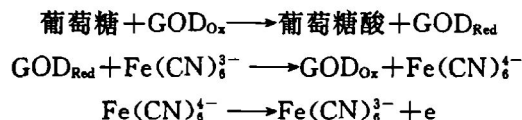


Fig. 5 Relationship between steady-state current and glucose concentration at GOD/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{PPy}$  electrode.

GOD 在催化底物葡萄糖的氧化过程中自身被还原,为了使酶反应持续下去,必须让还原态的 GOD 迅速转化为氧化态的 GOD。在自然的酶反应中是依靠分子氧使还原态的 GOD 转化为氧化态的 GOD,但依据这一反应制成的传感器,工作电位较高(一般为 0.7 V vs. SCE),且要求氧浓度恒定。为了改善葡萄糖生物传感器的工作条件,使它在无氧条件下进行葡萄糖的测定,可以在 GOD 固定的同时固定一种能使

GOD 从氧化态转化为还原态的电子传递媒体。我们选择了  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  作为电子传递媒体,成功地将它与 GOD 同时固定在 PPy 修饰微带金电极上,它的循环伏安图如图 4a 所示(图中已用 M270 所建议的方法扣除了 PPy 很大的充电电流)。在溶液中加入葡萄糖以后,电极的循环伏安图如图 4b 所示,其氧化电流明显变大,而还原电流则变小直至消失,显示了明显的电催化效应,其反应过程可表示如下:



用  $\text{GOD}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{PPy}$  电极对葡萄糖进行测定时,它的稳态响应电流  $i$  与葡萄糖浓度  $C$  的关系如图 5 所示。当  $C$  较小时,  $i$  随  $C$  线性变大;当  $C$  较大时,  $i$  与  $C$  基本无关。表现出 Michealis-Menten 的动力学特征。有关这方面的详细研究我们将另文报道<sup>[17]</sup>。

#### 4 参 考 文 献

- 1 Howell J O, Wightman R M. *Anal. Chem.*, 1984, 56:524
- 2 Howell J O, Wightman R M. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88:3915
- 3 Andrieux C P, Garreau D, Hapiot P, Saveant J M. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 248:447
- 4 Geng L, Murray R W. *Inorg. Chem.*, 1986, 25:3115
- 5 Wipf D O, Wightman R M. *Anal. Chem.*, 1990, 62:98
- 6 Amatore C, Keliy R S, Dristensen E W, Kuhr W G, Wightman R M. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 213:31
- 7 彭图治,王国顺,沈报恩. *化学学报*, 1993, 51:804
- 8 Kawagoe K T, Jankowski J A, Wightman R M. *Anal. Chem.*, 1991, 63:1589
- 9 张学记,张悟铭,周性尧,王 柱. *高等学校化学学报*, 1993, 14:927
- 10 鞠焯先,陈洪渊,高 鸿. *高等学校化学学报*, 1992, 13:586
- 11 Kittlesen G P, White H S, Wrighton M S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106:7389
- 12 Kovach P M, Caudill W L, Peters D G, Wightman R M. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 185:285
- 13 Coen S, Cope D K, Taliman D E. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 215:29
- 14 Umana M, Waler J. *Anal. Chem.*, 1986, 58:2979
- 15 Bartlett P N, Whitaker R G. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 224:37
- 16 Pandey P C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.*, 1988, 84:2259
- 17 蔡称心,鞠焯先,陈洪渊. *化学学报*. (印刷中)

### Fabrication and Characterization of Nanometer-sized Gold Electrode and Its Applications to Heterogeneous Catalytic Reactoins

Cai Chengxin, Ju Huangxian, Chen Hongyuan

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract** The nanometer-sized gold electrode is fabricated. The surface of the electrode is observed by X-ray photoelectron spectrum(XPS) and scan electron microscopy(SEM). The

voltammetric characteristics of the electrode are studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry, respectively. Simultaneous immobilization of glucose oxidase (GOD) and  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  as an electron mediator in polypyrrole (PPy) films was successfully accomplished at ultramicroband gold electrode to provide a simple biosensor capable of detecting glucose in a wide concentration range without oxygen as mediator in solution. The experimental results show that the relationship between the steady-state current of glucose at GOD/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ /PPy electrode and the concentration of glucose is characterized by Michealis-Menten equation.

**Keywords** Microelectrode, ultramicroband gold electrode, heterogeneous catalysis, polypyrrole, glucose oxidase

(Received 25 April 1994; accepted 13 June 1994)