



金属/石墨烯修饰玻碳电极用于电化学检测水中4-CP的研究

研究生：石鹏；导师：王辉 教授

研究背景

- 氯酚类有毒污染物具有毒性大、较稳定难降解、在水体中含量低不易检测等特点，对其进行快速、准确的分析检测，对食品安全和环境污染物的分析以及人类的健康具有重大的现实意义。
- 传统的检测技术手段由于操作繁琐，仪器复杂，难以很好的用于快速准确、现场检测分析，而单纯的电极受限于溶液电阻及其电子传递效率较低，所以采用纳米金属石墨烯催化剂材料用于修饰电极，实现对氯酚的电化学检测能克服传统技术的检测局限性，对于环境污染物的检测具有重要的研究和应用价值。
- 本论文拟研究制备不同的纳米金属/石墨烯催化剂并用于修饰玻碳电极，研究不同的金属催化剂修饰电极对于4-氯酚检测的电化学响应，从而得到最佳的修饰电极，为检测水体中的4-氯酚提供一种高效快速、简单的方法。

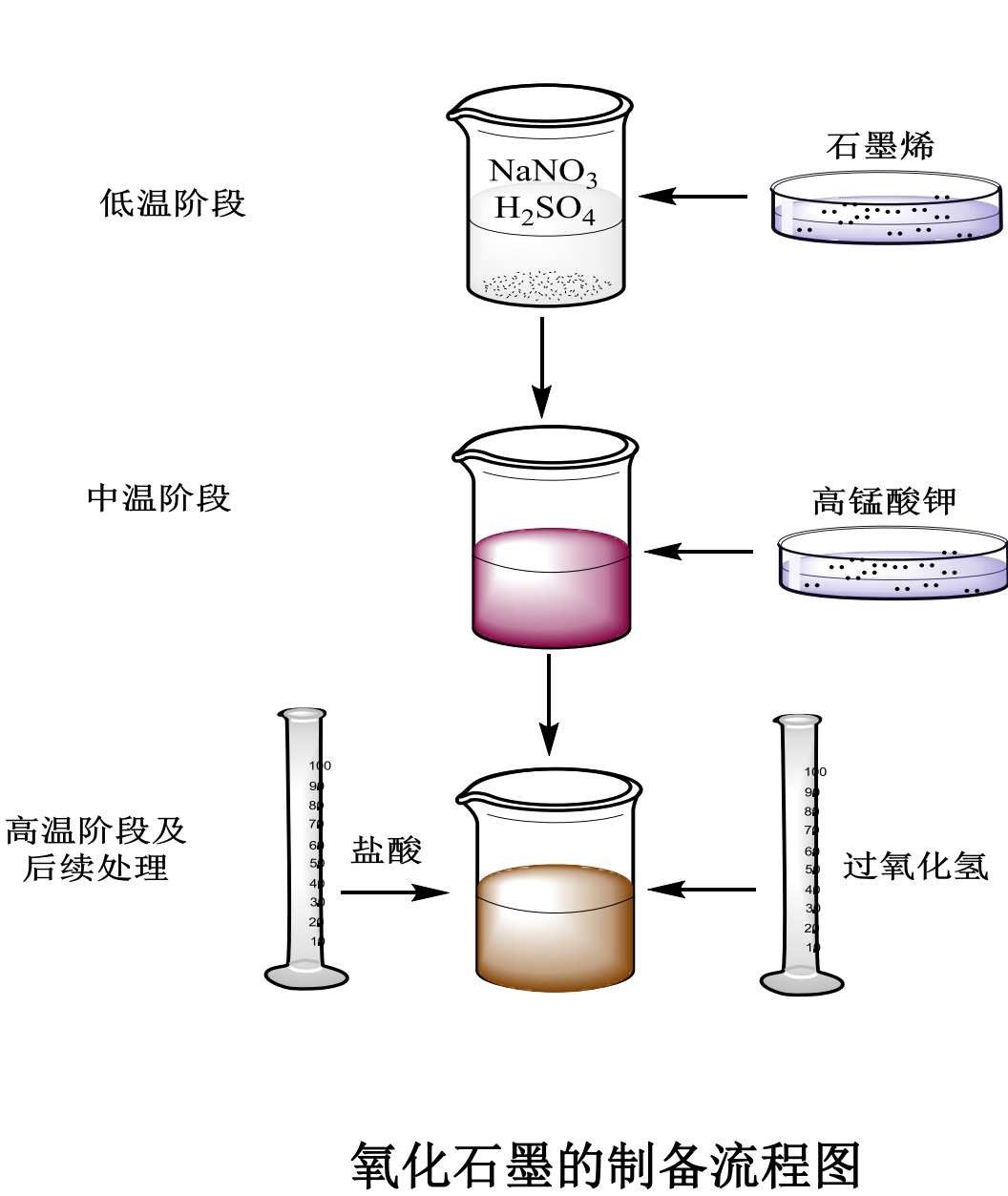
研究内容

- Cu/石墨烯、Pd/石墨烯、Au/石墨烯、Cu-Pd/石墨烯、Cu-Au/石墨烯催化剂的制备与表征。
- 上述金属/石墨烯分别修饰玻碳电极并用于检测水体中4-氯酚的研究。

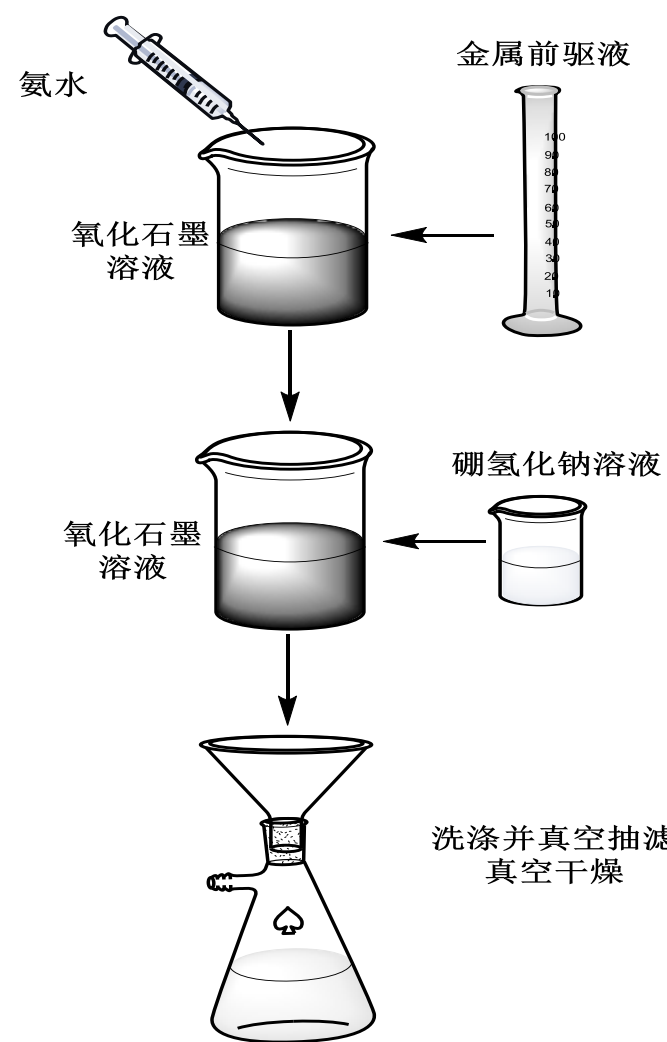
研究方法

化学氧化还原法制备催化剂以及XRD、SEM、TEM等表征手段和电化学检测

催化剂的制备

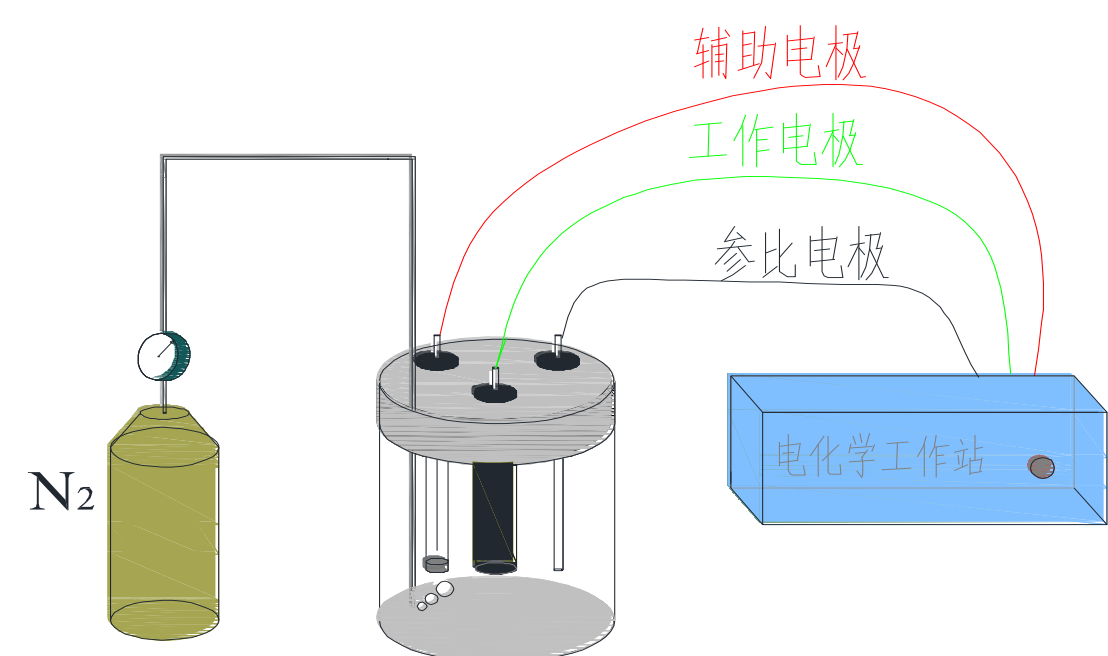


氧化石墨烯的制备流程图



金属/石墨烯的制备流程图

电化学检测装置图



工作电极：金属/石墨烯修饰玻碳电极

参比电极：Ag/AgCl

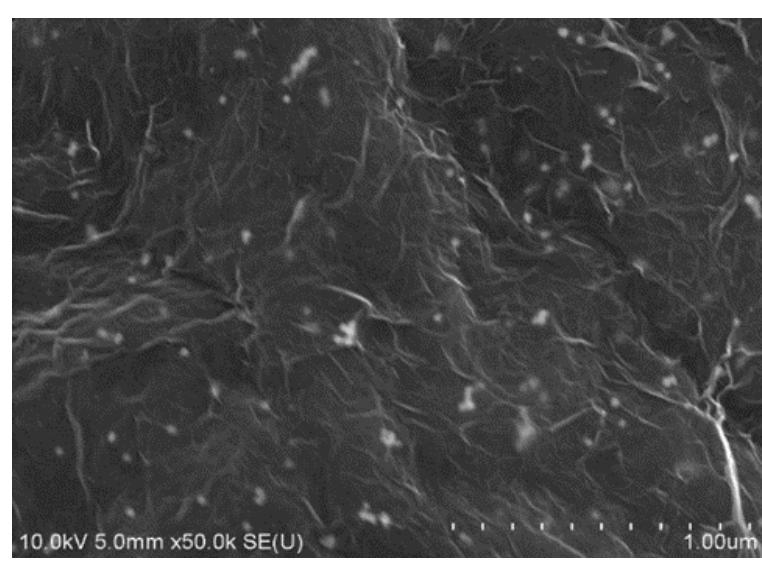
辅助电极：铂丝

溶液：含0.1 mol/L缓冲液的一定浓度4-氯酚溶液且通氮气0.5h。

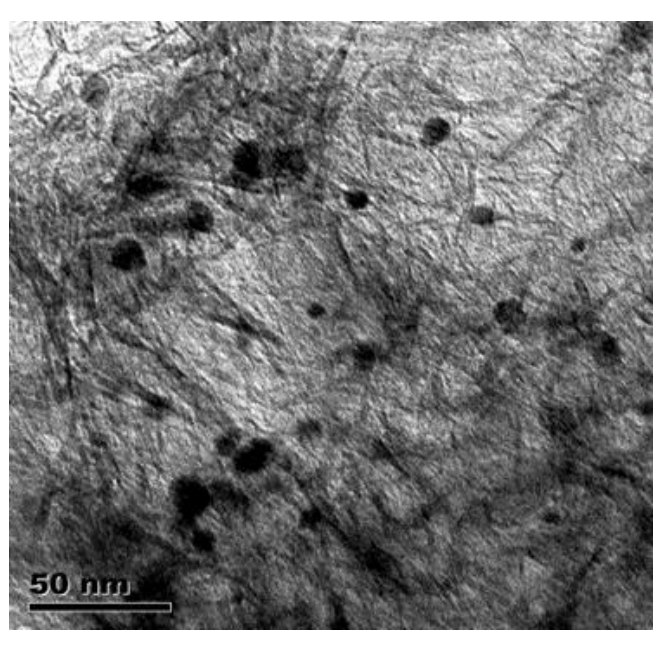
结果分析

催化剂的表征结果

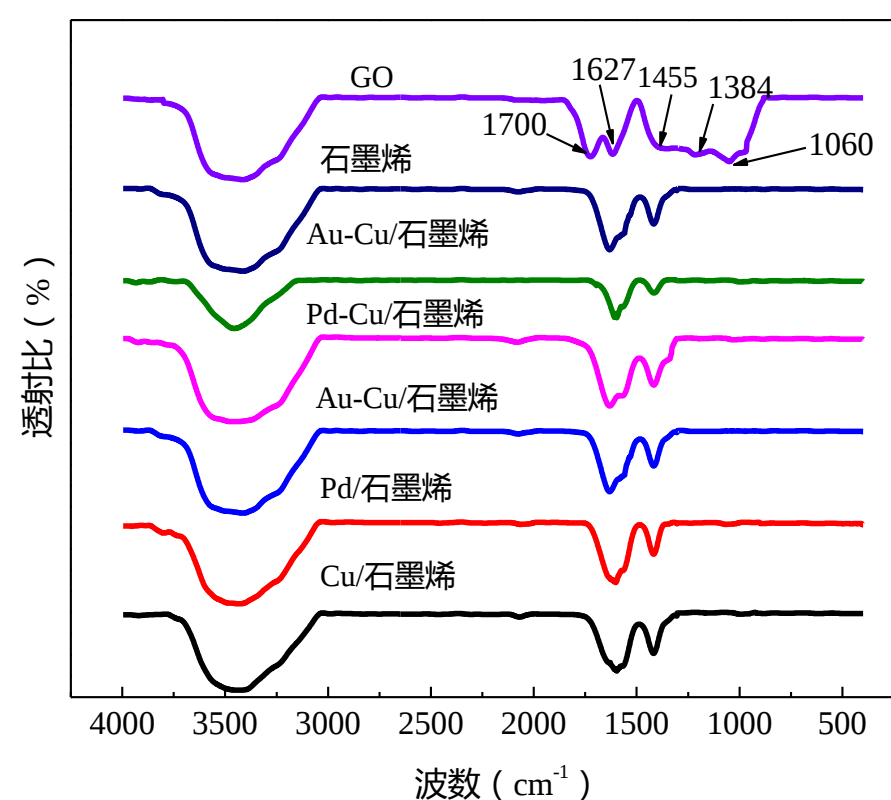
	XRD (°)	BET (m ² /g)	SEM	TEM/EDS	FT-IR	XPS	EIS (Ω)
Cu/石墨烯	43 °	302.706	金属颗粒分布均匀且颗粒较小	Cu-Au的粒径最小且分布最多	含氧官能团80%已被还原	分别在不同结合能处出现了金属元素的谱线图，金属主要以零价状态存在	302
Pd/石墨烯	39 °	320.539					253
Au/石墨烯	44.4 °	362.738					232
Cu-Pd/石墨烯	43 °、39 °	356.339					243
Cu-Au/石墨烯	43 °、44.4 °	386.036					205



Cu-Au/石墨烯的SEM表征

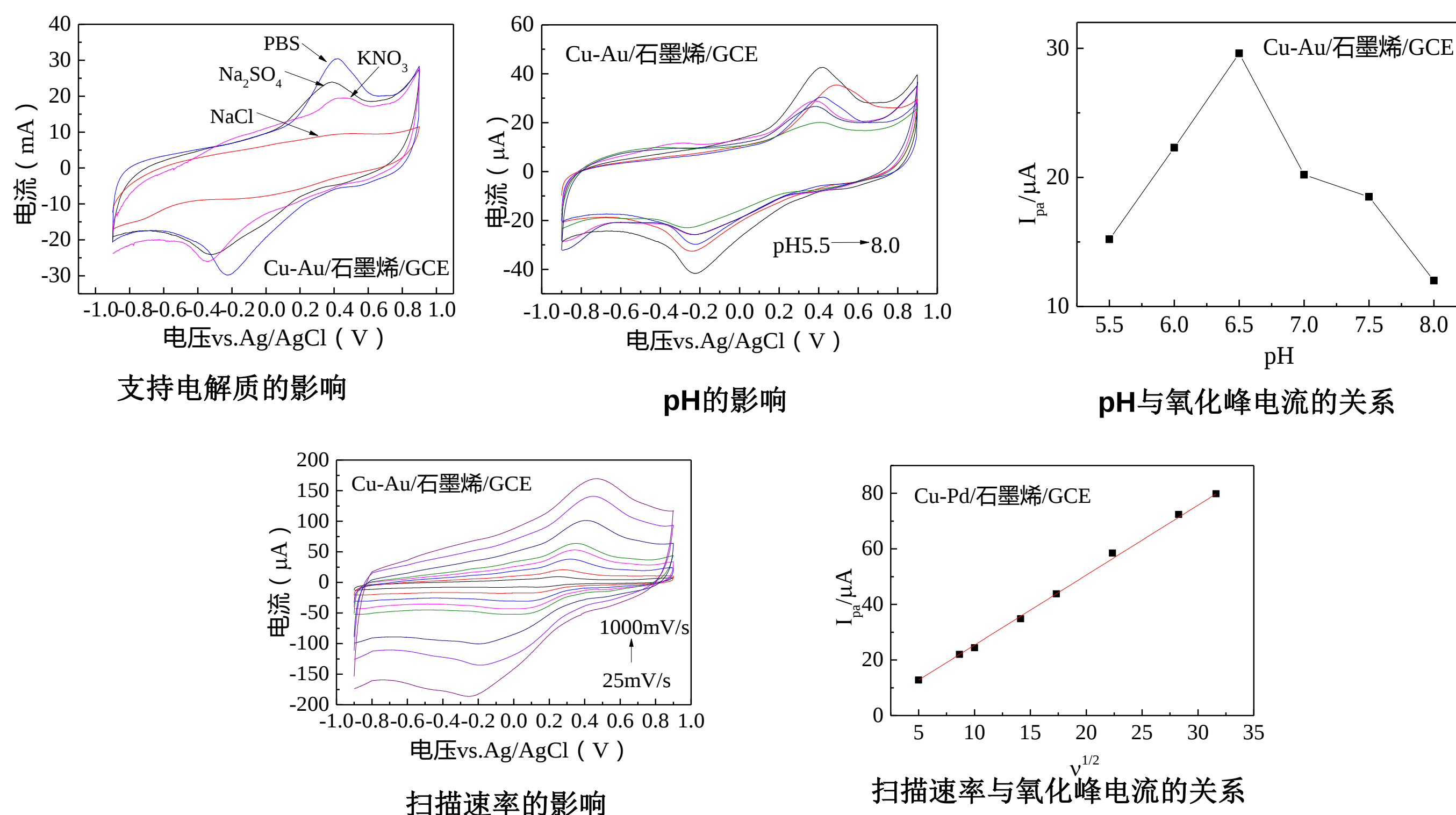


Cu-Au/石墨烯的TEM表征



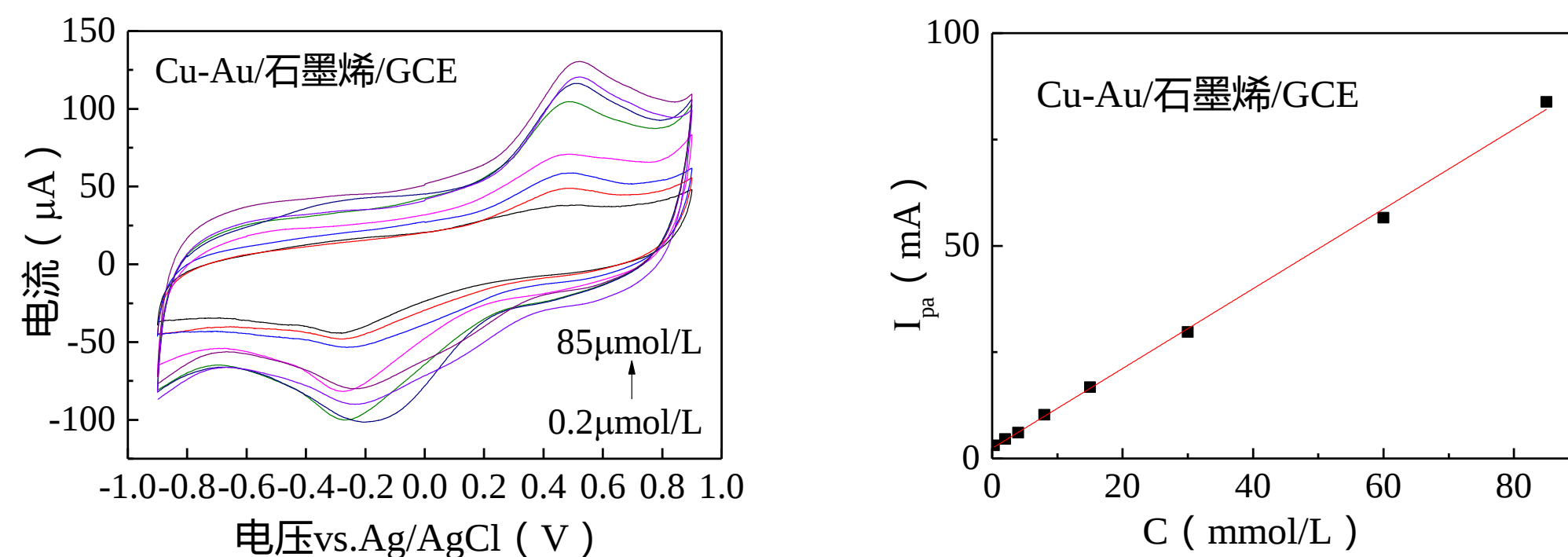
金属/石墨烯的FT-IR表征

电化学检测条件的影响



最佳检测条件：0.1mol/L的pH=6.5的PBS、扫描速率为100 mV/s，电压为-0.9~0.9V。在25~1000 mV/s扫描速率范围内，4-氯酚的氧化峰电流与 $v^{1/2}$ 呈线性关系。

4-氯酚的线性范围和检出限



本论文5种修饰电极的实验检测结果

修饰电极	线性方程	线性范围 (μmol/L)	检出限 (μmol/L)
Cu/石墨烯/GCE	$I_{pa} (\mu A) = 0.7829C (\mu mol/L) + 4.8085$ ($R^2 = 0.985$)	0.5~65	0.34
Pd/石墨烯/GCE	$I_{pa} (\mu A) = 0.1151C (\mu mol/L) + 2.5641$ ($R^2 = 0.988$)	1~100	0.57
Au/石墨烯/GCE	$I_{pa} (\mu A) = 0.7925C (\mu mol/L) + 5.3032$ ($R^2 = 0.984$)	0.5~80	0.17
Cu-Pd/石墨烯/GCE	$I_{pa} (\mu A) = 1.0123C (\mu mol/L) + 6.6683$ ($R^2 = 0.990$)	0.5~70	0.15
Cu-Au/石墨烯/GCE	$I_{pa} (\mu A) = 0.9378C (\mu mol/L) + 2.4019$ ($R^2 = 0.990$)	0.5~85	0.10

文献中不同的检测4-氯酚的电化学结果比较

催化剂材料	物质	线性范围 (μmol/L)	检出限 (μmol/L)	文献
Cu-Au/石墨烯	4-CP	0.5~85	0.10	本文
α-CD-MWNTs	4-CP	0.5~50	0.2	徐慧, 2010
MWNT-CHI-IL	4-CP	2.71~108.48	0.8	钱吉兰, 2011
Nafion/碳纳米管	4-CP	1~25	12.09	Arribas <i>et al.</i> , 2011
Ag-PTA/NPs/CTS/TiO	4-CP	1~400	0.34	Zhu <i>et al.</i> , 2013
自组装单层膜的酪氨酸酶生物传感器	4-CP	0.4~40	0.15	Campuzano <i>et al.</i> , 2003
多壁碳纳米管聚(吡咯)-辣根过氧化物酶纳米复合材料	4-CP	1.6~14.4	0.3	Korkut <i>et al.</i> , 2008

结论

- XRD、BET、FT-IR、SEM、TEM/EDS、XPS、EIS对5种制备的金属/石墨烯催化剂中的金属及各元素的相对浓度和化学组成、原子价态及结构进行表征，结果显示Au-Cu/石墨烯催化剂表征结果最好。
- 综合比较可知，双金属/石墨烯催化剂修饰玻碳电极对4-CP的检测效果优于单金属/石墨烯催化剂，其中Au-Cu/石墨烯具有最低的检出限和较大的线性范围，说明Au-Cu/石墨烯在今后水体中4-CP的检测具有更好的开发和利用价值。

致谢

感谢导师王辉教授和课外辅导刘琰研究员以及北师大卞兆勇老师的悉心指导，在学习和生活上给予我许多的帮助和支持，感谢课题组和所有帮助关心我的亲朋好友，谢谢你们。

研究成果：

- [1] 石鹏，王伯轩，宋泉霖，王辉，刘新，卞兆勇. Pd/石墨烯/玻碳电极检测4-氯酚污染物的研究[J]. 电化学, 2015, 21(5), 488-495.