

# 碳原子线修饰电极的循环伏安行为 及其对 NADH 的电催化作用

陶菲菲,薛宽宏,沈伟,尹寿银,徐雯

(南京师范大学化学与环境科学学院 210097,南京)

[摘要] 研究了碳原子线修饰电极在 1.55 ~ 10.56 pH 值范围内的 9 种不同电解质溶液中的循环伏安行为,发现该修饰电极本身具有电化学响应.在 pH 值为 6.80 的磷酸盐缓冲溶液中,与裸玻碳电极相比,1 mM 的 NADH 在碳原子线修饰电极上的氧化峰电位负移 0.390 V,氧化峰电流增加 4.1 倍,显示该修饰电极具有突出的电催化活性.

[关键词] 碳原子线,修饰电极,NADH

[中图分类号] O646, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)01-0068-03

碳元素可以不同的键合方式形成不同的同素异形体.金刚石的成键方式是  $sp^3$  杂化,石墨、富勒烯、碳纳米管为  $sp^2$  杂化成键.碳元素能否以  $sp$  杂化键合形成单质呢? A. G. Whittaker 等人<sup>[1]</sup>于 1969 年首次用石墨升华的方法获得了这种结构的碳单质.此后,一方面由于它的特殊结构引起人们广泛兴趣,有关  $sp$  碳单质的研究成为一个热点领域,另一方面由于它的结构不稳定性和制备方法的困难,不同论文所报告的研究结果存在较大差异,致使该研究成为颇有争议的领域.碳的  $sp$  同素异形体,至今甚至于没有统一的命名,carbyne<sup>[2]</sup>,linear carbon<sup>[3]</sup>,polyyne<sup>[4]</sup>,alkynes<sup>[5]</sup>,都是它的常见称呼.之所以有这么多名称,与其结构究竟是相隔的单-三键( $-C \equiv C-$ )<sub>n</sub>,还是连续双键( $=C=C=$ )<sub>n</sub>的争论有关.

我们课题组最近发现了一种比较简便的制备碳的  $sp$  同素异形体的方法.用 JEOL3000F 高分辨透射电镜观察,它是缠绕着的直径约为 0.2 nm 的线状物.为了突出它的直径与碳原子相当的线状形貌,淡化其结构究竟是( $-C \equiv C-$ )<sub>n</sub>还是( $=C=C=$ )<sub>n</sub>的争论,我们称它为碳原子线(carbon atom wires,本文以下简称为 CAW).实验表明,CAW,特别是用硝酸处理过的 CAW 的修饰电极,对于许多生物分子具有很突出的电催化活性.经初步分析,其催化活性与 CAW 两端的羟基、羧基等电活性官能团有关.本文报告关于 CAW 修饰玻碳电极的循环伏安性能,及其对还原性辅酶 I NADH 的电催化作用的研究结果.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

M273 恒电位仪及 M270 电化学系统(美国);三电极体系:工作电极为碳原子线(CAW)修饰玻碳电极,对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE);红外光谱仪 FT-IR Nexus 670(Nicolet);精密数显酸度计(pHs-3 型,上海天达仪器有限公司);数控超声波清洗器(KQ-400DB 型,昆山市超声仪器有限公司).

碳原子线(CAW)由本实验室自制,还原性辅酶 I NADH 为试剂级,磷酸二氢钾,磷酸氢二钠等均为分析纯试剂,实验用水为二次石英蒸馏水,所有电化学实验均在室温下进行.

### 1.2 CAW 修饰电极的制备

将 CAW 置于玛瑙研钵中,研磨 10 min,移入浓硝酸中加热煮沸 1 h,用二次水清洗至中性,烘干待用.

将玻碳电极用砂纸(Wetordry Tri-M-ite Paper 2000), $Al_2O_3$  粉抛光呈镜面,依次用二次水、稀盐酸、二次水超声清洗 5 min.在 5 mL 水中用超声波分散 1 mg CAW,形成黑色悬浊液,取 20  $\mu$ L 该溶液滴加在清洗干净且干燥的玻碳电极表面,置于红外灯下,待溶剂挥发后即可使用.

收稿日期 2003-10-11.

基金项目:国家自然科学基金(29973014)资助课题.

作者简介:陶菲菲,女,1979-,南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生,从事电化学的学习与研究,E-mail:feifei565@sina.com.cn

通讯联系人:薛宽宏,1941-,南京师范大学化学与环境科学学院教授,硕士生导师,从事物理化学的教学与研究,E-mail:khxue@njnu.edu.cn

文中所用 CAW 如无另行说明,均经硝酸处理。

2 结果与讨论

2.1 CAW 修饰电极的循环伏安行为

图 1 是裸玻碳电极(曲线 a)和 CAW 修饰玻碳电极(曲线 b)在 pH 为 6.80 的 0.1 mol/L 磷酸二氢钾-磷酸氢二钠(PBS)缓冲溶液中的循环伏安(CV)图,扫描速率为 50 mV/s。曲线 a 表明,裸玻碳电极在缓冲溶液中几乎没有任何电化学反应;曲线 b 有一对明显的氧化还原峰,峰电位分别为 0.004 V ( $E_{pa}$ )和 -0.061 V ( $E_{pc}$ ) (vs. SCE),说明该修饰电极具有显著的电化学活性。

为了考察该修饰电极是否具有普遍、广泛的应用价值,我们研究了它在不同底液中的 CV 行为。表 1 是 CAW 修饰电极分别在 HCl、邻苯二甲酸氢钾、醋酸-醋酸钠、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾-磷酸氢二钠、KCl、氨-氯化铵、硼砂和碳酸氢钠-碳酸钠 9 种不同缓冲溶液, pH 值范围从 1.55 到 10.56 的循环伏安实验结果。表 1 表明,CAW 修饰电极在所有这些缓冲溶液中均有显著的电化学响应,因此该电极可以广泛地应用于需不同缓冲溶液作底液的多种反应体系。

由该表可知,CAW 修饰电极在磷酸二氢钾-磷酸氢二钠缓冲溶液中的电化学反应的可逆性最好,其  $E_p$  只有 0.065 V,所以我们进一步研究了 CAW 修饰电极在不同 pH 值的 PBS 缓冲溶液中的循环伏安行为。结果表明,其氧化还原峰电位与 pH 值成线性关系,可分别表示为  $E_{pc} = 0.307 - 0.068\text{pH}$  和  $E_{pa} = 0.379 - 0.055\text{pH}$ 。其斜率分别为 -0.068 和 -0.055 V/pH,与 25℃ 时的理论值 -0.059 V/pH<sup>[6]</sup>很接近,这表明参与电极反应的质子和电子数目相等,即伴随着 CAW 中活性基团每得失一个电子,都有一个质子参与该反应。

本研究还考察了 CAW 修饰电极的氧化还原峰电流与扫描速率之间的关系,发现氧化还原峰电流随着扫描速率的增加而增大,呈现良好的线性关系,表明这是一对表面波<sup>[7,8]</sup>。

2.2 CAW 修饰电极对 NADH 的电催化作用

图 2 是裸玻碳电极(曲线 a)和 CAW 修饰电极(曲线 b)在 0.001 mol/L NADH, pH 为 6.80 的 PBS 缓冲溶液中的 CV 图,扫描速率为 50 mV/s。由图可知,曲线 a 只在 0.598 V 处显现出一个宽的不明显的 NADH 氧化峰,氧化峰电流为 4.62  $\mu\text{A}$  ( $I_{pa}$ );曲线 b 显现出一对很突出的 NADH/NAD<sup>+</sup> 的氧化还原峰,它不仅在 0.163 V 处有了曲线 a 未能检测出的还原电流  $I_{pc} = 12.77 \mu\text{A}$ ,而且其氧化峰电位  $E_{pa}$  0.208 V 比曲线 a 的相应峰负移了 0.390 V,氧化峰电流  $I_{pa}$  23.67  $\mu\text{A}$  比曲线 a 增加了 4.1 倍。此外,曲线 b 在 0.033 V ( $E_{pa}$ )和 -0.091 V ( $E_{pc}$ )处,还呈现出一对氧化还原峰,它对应于图 1 中的 CAW 本身的氧化还原峰。由此可知,CAW 修饰电极可以有效地促进 NADH 的氧化还原反应,且不需要任何媒体参与传递电子。虽然有文献<sup>[9]</sup>报道碳纳米管修饰玻碳电极可以使 NADH 的氧化峰电位负移 0.490 V,但其峰电流最多只比裸玻碳电极增加 2.3 倍,而我们的 CAW 修饰电极则增加了 4.1 倍,文献中也未检测到如图 2 中所示的 0.163 V 处的还原峰,因此就我们所知 CAW 修饰电极对 NADH 的电催化效果在已报道的文献中是最佳的。

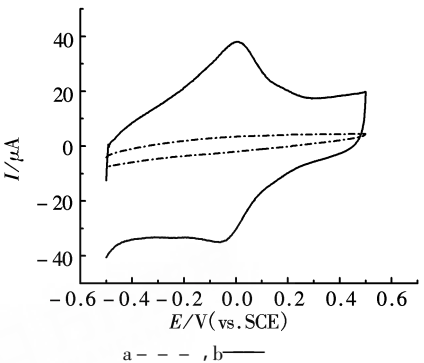


图 1 裸玻碳电极(a)和 CAW 修饰电极(b)在 pH 为 6.80 的磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安图 (扫描速率 50 mV/s)

表 1 CAW 修饰电极在不同缓冲溶液中的循环伏安实验结果

| 缓冲溶液  | pH    | $I_{pa}/\mu\text{A}$ | $I_{pc}/\mu\text{A}$ | $E_{pa}/\text{V}$ | $E_{pc}/\text{V}$ | $\Delta E_p/\text{V}$ |
|---|-------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|
| HCl   | 1.55  | 78.81                | -84.01               | 0.341             | 0.095             | 0.246                 |
| KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>                    | 3.63  | 71.60                | -75.81               | 0.238             | -0.013            | 0.251                 |
| CH <sub>3</sub> COOH-CH <sub>3</sub> COONa                        | 4.35  | 83.51                | -73.21               | 0.167             | 0.010             | 0.157                 |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                  | 4.66  | 76.50                | -78.05               | 0.180             | -0.085            | 0.265                 |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | 6.80  | 72.22                | -71.00               | 0.004             | -0.061            | 0.065                 |
| KCl   | 7.49  | 41.81                | -44.80               | -0.037            | -0.298            | 0.261                 |
| NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl                               | 9.53  | 63.90                | -70.11               | -0.144            | -0.249            | 0.105                 |
| Na <sub>4</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                     | 9.60  | 50.41                | -59.41               | -0.025            | -0.439            | 0.414                 |
| NaHCO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>               | 10.56 | 48.60                | -58.40               | -0.176            | -0.338            | 0.162                 |

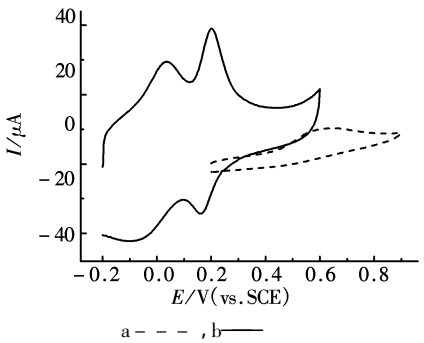


图 2 裸玻碳电极(a)和 CAW 修饰电极(b)在 0.001 mol/L NADH pH 为 6.80 的磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安图 (扫描速率 50 mV/s)

## 2.3 CAW 的红外表征

为了探究 CAW 修饰电极为何有如此好的电催化效果,我们研究了 CAW 的红外光谱.如图 3 所示,在  $3\,437\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,101\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰,分别对应于 O—H 和 C—OH 的伸缩振动,说明 CAW 表面存在羟基(O—H).在  $1\,724\text{ cm}^{-1}$  处的肩峰和  $1\,597\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰,分别对应于羧基 C=O 的伸缩振动和  $\text{COO}^-$  的反对称伸缩振动,说明 CAW 表面还存在羧基.化学分析结果也证实了羟基和羧基在 CAW 中的存在.此外,实验还表明 CAW 在硝酸处理前后羟基和羧基的数量变化和它催化活性的强弱变化存在着对应关系.因此,我们认为 CAW 的催化活性与其存在的羟基、羧基等电活性官能团有关.

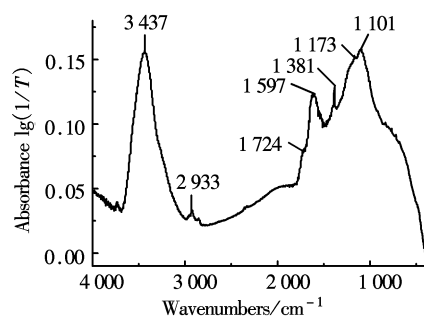


图 3 CAW 的红外图谱

## 3 结论

归纳以上的实验结果可以得出如下结论:

(1) CAW 修饰电极在 PBS 缓冲溶液中有一对峰形良好的氧化还原峰,这是一对表面波,参与电极反应的质子和电子数目相等.

(2) CAW 修饰电极对 NADH 具有突出的电催化活性,与裸玻碳电极相比 CAW 修饰电极的氧化峰电位负移  $0.390\text{ V}$ ,氧化峰电流增加 4.1 倍.

(3) CAW 的催化活性与其存在的羟基、羧基等活性基团有关.

该电极制备简单,灵敏度好,因而在分析化学、生物电化学和传感器等方面具有广泛的应用前景.

## [ 参考文献 ]

- [1] Whittaker A G, Kintner P L. Carbon: observations on the new allotropic form[J]. Science, 1969, 165(8): 589—591.
- [2] Smith P P K, Buseck P R. Carbyne forms of carbon: do they exist?[J]. Science, 1982, 216: 984—986.
- [3] Heimann R B, Kleiman J, Salansky N M. A unified structural approach to linear carbon polytypes[J]. Nature, 1984, 306: 164—167.
- [4] Tsuji M, Kuboyama S, Matsuzaki T, *et al.* Formation of hydrogen-capped polyynes by laser ablation of  $\text{C}_{60}$  particles suspended in solution[J]. Carbon, 2003, 41(11): 2141—2148.
- [5] Hlayaty J, Kavan L, Kubista J. Carbonaceous materials from end-capped alkynes[J]. Carbon, 2002, 40(3): 345—349.
- [6] Luo H X, Shi Z J, Li N Q, *et al.* Investigation of the electrochemical and electrocatalytic behavior of single-wall carbon nanotube film on a glassy carbon electrode[J]. Anal Chem, 2001, 73(5): 915—920.
- [7] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications[M]. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [8] 罗红霞,施祖进,李南强,等.羧基化单层碳纳米管修饰电极的电化学表征及其电催化行为[J].高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1372—1374.
- [9] Musameh M, Wang J, Merkoci A, *et al.* Low-potential stable NADH detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes[J]. Electrochemistry Communication, 2002, 4: 743—746.

## Cyclic Voltammetry and Electrocatalysis on NADH at the Carbon Atom Wire Modified Electrode

Tao Feifei, Xue Kuanghong, Shen Wei, Yin Shouyin, Xu Wen

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

**Abstract** A novel carbon atom wire modified electrode was studied by cyclic voltammetry in 9 electrolytes within the pH range of 1.55 ~ 10.56 and the electrochemical responses were observed. In the pH 6.80 phosphate solution, the anodic peak potential of 1mM NADH on the modified electrode shifted negatively by  $0.390\text{ V}$  and the anodic peak current increased 4.1 times compared to those on the bare glassy carbon electrode, showing the outstanding electrocatalytic activity of the carbon atom wire modified electrode.

**Key words** carbon atom wire, modified electrode, NADH

[ 责任编辑: 孙德泉 ]