

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C25D 3/50

C25D 5/00 G01N 27/30

G01N 27/409

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02123907. X

[43] 公开日 2002 年 12 月 25 日

[11] 公开号 CN 1386914A

[22] 申请日 2002.7.9 [21] 申请号 02123907. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 董绍俊 申 燕 刘柏峰

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 一种贵金属钯纳米粒子膜在金电极的制备方法

[57] 摘要

一种贵金属钯纳米粒子膜在金电极表面的制备方法,以金电极为修饰基底,铂片为对电极,以 Ag/AgCl 为参比电极,室温下把在 1M H₂SO₄ 溶液中扫描可以得到标准伏安图的金电极浸入到含 0.01 ~ 1mM 氯钯酸钾的硫酸溶液里,硫酸浓度为 0.2M ~ 1M,搅拌电解液;阴极极化电位为 -0.1V ~ -0.8V,极化时间为 10 ~ 40 分钟;取出电极用水冲洗,干燥器里放置一天后,得到稳定的贵金属纳米粒子修饰电极。由于沉积的钯纳米粒子与金电极表面可形成牢固的金属键,所得到的纳米粒子膜稳定、有序,可以实现氧的四电子还原。用该电极组装的 DO 传感器稳定性好,灵敏度高,可以实现对环境中的氧的高质量在线监测。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种贵金属钯纳米粒子膜在金电极表面的制备方法，其主要步骤为：

以金电极为修饰基底，铂片为对电极，Ag/AgCl 为参比电极，把金电极浸入到含 0.01 ~ 1mM 氯钯酸钾的硫酸溶液里，硫酸浓度为 0.2M ~ 1M，搅拌电解液；阴极极化电位为-0.1V ~ -0.8V，极化时间为 10 ~ 40 分钟；取出电极用水冲洗，干燥器里放置一天后，得到稳定的贵金属纳米粒子修饰电极。

2、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述金电极在 1M H₂SO₄ 溶液中扫描可以得到标准伏安图。

3、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述制备过程在室温下进行。

一种贵金属钯纳米粒子膜在金电极的制备方法

技术领域

本发明涉及一种电极的制备方法,具体地说涉及一种在金电极表面修饰贵金属钯纳米粒子膜的制备方法。

背景技术

溶解氧(DO)浓度的测定在工业、医药和环境等许多领域都非常重要。水中 DO 的水平是水质的一个重要指标。严格控制 DO 在污水处理和发酵过程都非常重要。现代工业、环境质量和临床监测越来越多地要进行实时现场或在线分析。特别是对监测仪器提出更高要求,不仅性能可靠,还要向自动、在线、小型、便携式方向发展。适用于过程分析的在线溶解氧传感器的研制将是重要任务之一。

DO 值的测定多用电化学法测量,用于 DO 测定的传感器一般有透气膜和贵金属电极的组合体系。对氧还原信号的研究较少。长期存在响应信号不够稳定和监测不够灵敏的问题。近年来化学修饰电极的发展使人们注意到用修饰电极膜来代替贵金属表面可能实现对氧的高效催化。

目前,纳米粒子因其独特的电子、催化及光学特性使其在材料科学领域中的应用受到广大研究工作者的极大关注。而贵金属纳米粒子是最重要的研究对象之一。

发明内容

本发明的目的是提供一种贵金属钯纳米粒子膜在金电极表面的制备方法。

本发明的目的是这样实现的:通过金电极表面的金原子与修饰的贵金

属钯纳米粒子形成稳定的金属键。利用贵金属 Pd 纳米粒子的高效催化特性，从而实现氧的稳定高效催化。即将表面处理好的金电极（该电极在 1M H₂SO₄ 溶液中扫描可得到金电极的标准伏安图），立即浸入到含有氯钯酸钾的酸性溶液中，在不断搅拌电解液的条件下进行阴极极化。得到沉积有贵金属钯纳米粒子的修饰电极。所得纳米粒子在金电极表面排列紧密，有序性较好，利于实现氧的四电子还原。

本发明以金电极作为修饰基底，铂片作为对电极，溶液中以 Ag/AgCl 为参比电极。

本发明制备过程如下：

在室温下，把在 1 M H₂SO₄ 溶液中扫描可以得到标准伏安图的金电极浸入到含 0.01 ~ 1 mM 氯钯酸钾的硫酸溶液里，硫酸浓度为 0.2 M ~ 1 M；并不断搅拌电解液；在 -0.1 V ~ -0.8 V 之间的任一电位下进行阴极极化，极化时间为 10 ~ 40 分钟；极化结束后，取出电极，用水冲洗，在干燥器里放置一天后，即得到稳定的贵金属钯纳米粒子修饰电极。

本发明所得到的贵金属钯纳米粒子修饰电极对氧有极高催化活性。将该电极放在 0.1 M 氯化钾溶液中，便可实现 O₂ 的四电子还原。

本发明所述的纳米粒子膜修饰金电极表面，制备方法简单、快速、易操作，修饰条件温和，所需贵金属盐为市售，原料易得。而且沉积的贵金属钯纳米粒子与金电极表面因形成牢固的金属键而使修饰膜非常稳定，并且该修饰电极可以实现对氧的四电子还原。用该修饰电极组装氧的传感器与其他贵金属电极氧传感器相比，灵敏度高，稳定性好。

具体实施方式

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：将新处理的金电极（该电极在 1M H₂SO₄ 溶液中扫描可得到标准伏安图）浸入到含有 0.01mM K₂PdCl₄+1M H₂SO₄ 水溶液中，并不断搅拌电解液，在 -0.1V 电位下阴极极化 40 分钟，取出电极，用水冲洗，在干

燥器中放置一天后，即得到沉积有金属钯纳米粒子的修饰电极。

实施例 2：金电极条件同实施例 1，将该金电极浸入到含有 0.05mM $K_2PdCl_4 + 1M H_2SO_4$ 水溶液中，并不断搅拌电解液，在-0.8V 电位下阴极极化 10 分钟，电极处理同实施利 1，即得到沉积有金属钯纳米粒子的修饰电极。

实施例 3：金电极条件同实施例 1，将该金电极浸入到含有 0.5mM $K_2PdCl_4 + 0.6M H_2SO_4$ 水溶液中，并不断搅拌电解液，在-0.4V 电位下阴极极化 30 分钟，电极处理同实施利 1，即得到沉积有金属钯纳米粒子的修饰电极。

实施例 4：金电极条件同实施例 1，将该金电极浸入到含有 0.03mM $K_2PdCl_4 + 1M H_2SO_4$ 水溶液中，并不断搅拌电解液，在-0.2V 电位下阴极极化 40 分钟，电极处理同实施利 1，即得到沉积有金属钯纳米粒子的修饰电极。

实施例 5：金电极条件同实施例 1，将该金电极浸入到含有 0.1mM $K_2PdCl_4 + 0.2M H_2SO_4$ 水溶液中，并不断搅拌电解液件，在-0.8V 电位下阴极极化 20 分钟，电极处理同实施利 1，即得到沉积有金属钯纳米粒子的修饰电极。

实施例 6：金电极条件同实施例 1，将该金电极浸入到含有 0.01mM $K_2PdCl_4 + 0.5M H_2SO_4$ 水溶液中，并不断搅拌电解液，在-0.6V 电位下阴极极化 40 分钟，电极处理同实施利 1，即得到沉积有金属钯纳米粒子的修饰电极。