论文

食品安全检测新技术与新方法专刊

基于钯纳米粒子/石墨烯/玻碳电极构筑的高灵敏草酸电化学传感器

马颖, 练赛, 黄志勇, 彭爱红, 林郑忠, 陈晓梅*

集美大学食品与生物工程学院, 厦门 361021

*通讯作者, E-mail: xmchen@jmu.edu.cn

收稿日期: 2015-10-08; 接受日期: 2015-11-13; 网络版发表日期: 2016-01-19

国家自然科学基金(编号: 21305050)、教育部留学回国人员科研启动基金(编号: 201507030001)、福建省高校杰出青年科研人才培育计划和集美大学科研预研基金(编号: ZQ2014009)资助项目

摘要 通过循环伏安技术将石墨烯(EGNs)直接还原于玻碳电极(GCE)表面, 再利用石墨烯大 π - π 共轭体系对钯纳米粒子(PdNPs)独特的稳定作用, 将 EGNs/GCE 直接浸入氯亚钯酸水溶液中, 实现 PdNPs 在石墨烯表面的自组装。利用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散谱(EDX)、X 射线光电子能谱(XPS)及电化学技术对电极表面的修饰物进行一系列分析表征, 研究所构筑的 PdNPs/EGNs/GCE 对草酸的电催化氧化行为, 在此基础上结合微分脉冲伏安法实现对草酸的分析测定。在优化的实验条件下, 电流峰强度与草酸浓度在 $5.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系($r=0.9963$), 检测限为 1.0×10^{-6} mol/L ($S/N=3$)。

关键词 钯纳米粒子, 石墨烯, 草酸, 电化学传感器

1 引言

钯纳米粒子(palladium nanoparticles, PdNPs)由于具有区别于本体钯材料的优异的光、电和催化性能, 成为一类非常重要的纳米材料, 在化学和催化等众多领域中均得到广泛应用^[1-3]。由于 PdNPs 的性能显著依赖于其形貌、尺寸和聚集状态等, 为了使其尺寸均一、分散均匀, 通常采用合适的载体固定 PdNPs, 这样不仅可以有效地解决其稳定性问题, 而且在载体的模板作用下还可能进行组装产生新的特性。石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状晶体结

构的一种新型碳质材料, 这种目前世界上最薄(单原子厚度)的材料, 具有优异的电学性能(室温下电子迁移率可达 $200000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$)、导热性能($5000 \text{ W}/(\text{m K})$)和大的比表面积($2630 \text{ m}^2/\text{g}$)等特点^[4,5]。由于这些独特的结构和优异的性能, 石墨烯成为构建功能性纳米复合材料的理想载体^[6-10]。人们已经开发了各种各样的方法将纳米粒子负载在石墨烯表面。例如, Wang 课题组^[7]通过在氧化型石墨烯(graphene oxide, GO)上修饰聚乙烯吡咯烷酮后, 再利用抗坏血酸成功地将 Pd-Pt 核壳结构的树枝状双金属纳米粒子还原在石墨烯表面; Deng 等^[8]将牛血清蛋白吸附在 GO 表面,

引用格式: 马颖, 练赛, 黄志勇, 彭爱红, 林郑忠, 陈晓梅. 基于钯纳米粒子/石墨烯/玻碳电极构筑的高灵敏草酸电化学传感器. 中国科学: 化学, 2016, 46: 287-293
Ma Y, Lian S, Huang ZY, Peng AH, Lin ZZ, Chen XM. An ultrasensitive oxalic acid electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with palladium nanoparticles/graphene nanosheets. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 287-293, doi: 10.1360/N032015-00206

利用牛血清蛋白的还原作用, 成功地将 Au、Pt、Pd 和 Ag 纳米粒子分别修饰在石墨烯表面。尽管如此, 在这些方法中, 表面活性剂、蛋白质等帽式试剂的广泛使用, 严重覆盖了纳米粒子的活性位点, 影响了其后续的催化性能。因此, 迫切需要寻找简便而有效的制备方法, 使得载在石墨烯表面的 PdNPs 能够具有尽量多裸露的活性位点, 以提高其催化活性。近年来, 本课题组研究发现, 利用 GO 与某些金属前驱体之间氧化电位差, 根据原电池自发氧化还原的原理, 通过控制一定的反应条件, 可以使 PdNPs^[11]、AuPdNPs^[12] 自发还原在石墨烯表面, 所得到的纳米粒子粒径均一, 分散均匀, 具有很好的电化学性能^[13,14]。这些研究作为制备高活性的金属纳米粒子开辟了一条新的途径。

草酸(oxalic acid)又称乙二酸, 是最简单的有机二元酸, 广泛存在于自然界的植物、动物和微生物中。由于很容易与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 形成难溶盐而留存于人体内, 消化系统中的草酸浓度过高会提高肾脏结石疾病的发生率^[15]。检测食物中草酸的含量, 可以监测食物的品质, 以改善人们传统的膳食方式, 因此, 发展快速、方便、准确的草酸检测方法, 意义重大。草酸电化学传感器具有仪器简单、操作方便、灵敏度高且易于小型化等特点, 受到研究界的广泛关注^[16-18]。构建高效、稳定的草酸电化学传感器, 其关键之一是制备高活性的传感材料, 并将其牢固组装在电极表面。本文在前期工作的基础上^[11-14], 采用循环伏安技术将电化学还原的石墨烯(electrochemical reduced graphene nanosheets, EGNs)直接沉积在玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)表面, 利用石墨烯大 π - π 共轭体系对 PdNPs 独特的稳定作用, 将 EGNs/GCE 直接浸入氯钯酸钾(K_2PdCl_4)水溶液中, 实现 PdNPs 在石墨烯表面的自组装。研究发现, 所构筑的 PdNPs/EGNs/GCE 电极对草酸有很好的电催化氧化行为, 结合微分脉冲伏安法可以实现对草酸的高效、稳定、灵敏检测。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

K_2PdCl_4 购自 Wake Pure 化学试剂有限公司(日本); 石墨粉、高氯酸(HClO_4)、草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)和硫酸(H_2SO_4) (优级纯)购于厦门绿茵化学试剂有限公司(中

国); 棒状玻碳($r=0.15\text{ cm}$)和片状玻碳($1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 0.2\text{ cm}$)购自 BAS 有限公司(日本)。其他试剂均为分析纯, 实验用水为用 Millipore 纯水器(美国)制备的超纯水。

实验使用日立公司 HITACHI S-4800 (日本)扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)表征 PdNPs/EGNs 复合材料的形貌和元素组成。X 射线光电子能谱(XPS)仪为 Physical Electronica 公司(美国)生产的 Quantum 2000 型 XPS 能谱仪, 使用 $\text{Al K}\alpha$ 1486.6 eV 为激发源, 样品室真空度 $<10^{-8}$ Torr。测量谱图中的结合能以腔体中残留的碳氢化合物的 C_{1s} (284.6 eV)为标准加以校正, 实验前, 先将样品表面用氩离子刻蚀大约 3 nm 以除去表面杂质。电化学实验使用上海辰华公司(中国)生产的 CHI 660B 电化学分析仪。电化学实验所用的电解池在使用前先用铬酸洗液浸泡, 再用超纯水冲洗干净。三电极系统中, 工作电极是 PdNPs/EGNs/GCE, 辅助电极是铂丝, 参比电极是 Ag/AgCl 电极。本文中所有的电极电位均为相对于 Ag/AgCl 的电极电位, 实验均在常温下进行。

2.2 实验步骤

2.2.1 GO 分散液的制备

实验根据文献[19]制备 GO。将 1 g 石墨、1 g NaNO_3 和 46 mL 浓 H_2SO_4 加入到三颈瓶中, 冰浴中搅拌 4 h, 之后再缓慢加入 3 g KMnO_4 , 加完后, 迅速移去冰浴, 此时溶液呈悬浊液状, 将此悬浊液搅拌 2 h, 然后逐滴加入 92 mL 的 H_2O , 在 98°C 水浴中加热 15 min, 之后依次加入 200 mL 热水和 20 mL H_2O_2 , 混合均匀后, 将此混合液在 4000 r/min 下离心, 并用 HCl 和水分别洗 6 次, 最后, 将浓缩液在 50°C 下烘 48 h, 得到片状的 GO 产物。

准确称取 100 mg GO 固体超声分散在 100 mL 水溶液中, 得到均匀的 1.0 mg/mL GO 分散液。

2.2.2 修饰电极的制备

在电化学测试中, 电极的表面性能直接影响测定的灵敏度。GCE 在实验前先分别用 1.0、0.3 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 依次进行电极抛光处理, 使电极表面均匀光滑, 然后用超纯水超声清洗, 空气中自然风干。

已有一些文献报道在 GCE 表面电沉积 EGNs 的研究工作^[20-22]。实验在文献报道的基础上, 做了一些

修改, 具体如下: 以上述处理好的 GCE 为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝为辅助电极, 将三电极插入 1.0 mg/mL GO 分散液(已通 N_2 处理 20 min)中, 采用循环伏安扫描技术, 以 0.025 V/s 为扫速, 在 $-1.5 \sim 0.5$ V 之间连续扫描 20 圈, 取出电极, 用超纯水洗净, 自然风干, 得到 EGNs/GCE.

将上述 EGNs/GCE 浸没在 0.01 mol/L K_2PdCl_4 水溶液中, 室温下静置 1 h 后取出, 用超纯水反复冲洗以除去未反应完全的试剂, 自然风干, 即得到 PdNPs/EGNs/GCE. 表征分析中采用自制的片状玻碳电极(具体制作方法见文献[23])为工作电极, 其他处理方法同上.

为了进一步考察电极表面原位自组装 PdNPs 与普通滴涂法得到的 PdNPs 的区别, 实验制备了 PdNPs-GNs 复合物并将其滴涂到 GCE 表面. 具体过程如下: 首先, 参考文献[24]将 GO 分散液热还原为 GNs, 即取 50 mL 1.0 mg/mL GO 分散液, 在 100°C 油浴中回流 24 h; 其次, 取 1 mL 1.0 mg/mL GNs 分散液, 迅速搅拌下, 逐滴加入 0.25 mL 0.01 mol/L K_2PdCl_4 水溶液, 室温反应 60 min, 然后将产物用超纯水洗涤并离心收集; 最后, 取适量的 PdNPs-GNs 滴涂到处理好的 GCE 上, 自然风干, 得到 PdNPs-GNs/GCE.

3 结果与讨论

3.1 PdNPs/EGNs/GCE 的表征分析

纳米粒子的性能显著依赖于其形貌、尺寸和聚集状态, 实验首先考察了 EGNs/GCE 和 PdNPs/EGNs/GCE 的 SEM 谱图. 如图 1(a, b)所示, 利用电化学沉积得到的 EGNs 表面有丰富的褶皱, 通过浸没于 K_2PdCl_4 水溶液处理后, 在 EGNs 表面出现了许多分散均匀、粒径为 15 ± 0.5 nm 的粒子. 能量色散谱(EDX)分析结果(图 1(c))表明, 电极表面复合物的元素组成主要有 C、O、Pd (其余元素峰来自基底), 且由元素含量分析中得出 Pd 所占的质量分数约为 2.35%, 说明 PdNPs 被成功还原在 EGNs/GCE 表面. XPS 光谱可以得到复合物的价态信息. 图 1(d)的 XPS 谱图中, 335.3 eV 处的谱峰对应于零价钯 $3d_{5/2}$ 的结合能, 说明 EGNs/GCE 表面修饰的主要是原子态的钯, 进一步验证了 PdNPs 在 EGNs/GCE 表面的负载.

实验通过电沉积制备 EGNs, 图 2(a)为沉积过程

图 1 (a) EGNs/GCE 的 SEM 图; (b) PdNPs/EGNs/GCE 的 SEM 图; (c) PdNPs/EGNs 的 EDX 谱图; (d) PdNPs/EGNs/GCE 的 XPS 谱图

图 2 (a) GCE 在 1.0 mg/mL GO 分散液中的循环伏安曲线(第 1、3、5、8、12、16、18、20 圈; 扫描速度: 0.025 V/s); (b) PdNPs/EGNs/GCE 和 PdNPs-GNs/GCE 在 0.5 mol/L H_2SO_4 中的循环伏安曲线(扫描速度: 0.05 V/s) (网络版彩图)

的循环伏安曲线, -1.0 V 左右的还原峰为 GO 还原成 EGNs 的峰, 即石墨烯的沉积峰, 与文献报道值基本

相符^[20-22]. 随着电沉积循环圈数的增加, 氧化或还原电流也随之增大, 根据峰电流密度计算公式, 说明电极的表面积在逐步增大, 验证了一种新的具有电活性和导电性的材料沉积在 GCE 表面. 通过考察催化剂在 H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线可以推算金属催化剂表面晶型的大致情况, 同时循环伏安过程也对催化剂的表面活化和杂质的去除起着重要作用. 利用曲线中氢脱附峰的积分面积可以计算出 Pd 的电化学活性面积 (electrochemical active surface areas, ECSAs)^[1,11]. 图 2(b) 是 PdNPs/EGNs/GCE 和 PdNPs-GNs/GCE 在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线. 由图可见, PdNPs/EGNs/GCE 和 PdNPs-GNs/GCE 在 -0.01 V 处出现了明显的氢的氧化脱附峰(H_{ox}), 对应在 -0.13 V 处出现氢的还原吸附峰(H_{red}). 通过氢脱附峰的积分面积计算得到 PdNPs/EGNs/GCE 和 PdNPs-GNs/GCE 的氢脱附电量分别为 91.2 和 82.7 μC , 根据电化学活性面积计算方法, PdNPs/EGNs/GCE 的 ECSAs 为 0.43 cm^2 , 略大于 PdNPs-GNs/GCE (0.39 cm^2).

3.2 PdNPs/EGNs/GCE 对草酸的直接电催化氧化行为

实验利用循环伏安法考察了 PdNPs/EGNs/GCE 对草酸的电催化氧化行为. 如图 3(a) 所示, 未加入草酸的循环伏安曲线在 0.59 V 处出现 PdNPs 的氧化峰, 在 0.36 V 处出现对应的还原峰, 加入草酸后, 循环伏安曲线在 1.05 V 处出现明显的草酸氧化峰. 据文献报道^[25,26], 草酸在电极上的氧化主要为 HC_2O_4^- 和金属离子之间的电子转移过程. 在所构筑的 PdNPs/EGNs/GCE 上, 草酸的电化学氧化主要包括: (1) 草酸失去一个质子, 形成 HC_2O_4^- ; (2) PdNPs 失去两个电子形成 Pd^{2+} ; (3) Pd^{2+} 和 HC_2O_4^- 之间发生氧化还原反应, 生成金属 Pd、 CO_2 和质子.

草酸的电化学氧化行为和电极修饰材料的种类密切相关. 图 3(b) 为空白 GCE、EGNs/GCE 和 PdNPs/EGNs/GCE 对草酸的电化学氧化循环伏安曲线. 由图中可明显看出, 空白 GCE 和 EGNs/GCE 对草酸的氧化起始电位分别在 1.25 和 1.10 V, 远大于 PdNPs/EGNs/GCE 的 0.65 V, 说明草酸在 PdNPs 修饰电极上的电子转移速率较快. 为了更好地比较 PdNPs/EGNs/GCE 和 PdNPs-GNs/GCE 对草酸的电化学氧化行为, 实验考察了二者电化学氧化草酸的电流密度. 从图

图 3 (a) PdNPs/EGNs/GCE 在草酸加入前后的循环伏安曲线; (b) 空白 GCE、EGNs/GCE 和 PdNPs/EGNs/GCE 对草酸的电化学氧化循环伏安曲线. 插图为 PdNPs/EGNs/GCE 和 PdNPs-GNs/GCE 电化学氧化草酸的电流密度-电位曲线. 扫描速率: 0.05 V/s; 草酸: 5.0×10^{-3} mol/L; HClO_4 : 0.1 mol/L (网络版彩图)

3(b) 的插图中可以看出, PdNPs/EGNs/GCE 在 1.05 V 处氧化峰的电流密度约是 PdNPs-GNs/GCE 的 1.63 倍, 由于电化学反应是动力学控制的, 电流密度越高意味着电极实际参与反应的面积越大. 草酸的电催化氧化是在电极表面进行的, PdNPs-GNs 在利用滴涂法进行修饰的过程中, 由于层层堆叠而覆盖了 PdNPs 的活性位点, 相比较而言, 本方法直接在 EGNs/GCE 自还原产生 PdNPs, 可以保证洁净的 PdNPs 表面充分裸露, 从而催化活性位点更多, 可以更显著地增强电化学反应. 综上所述, 在这 4 种电极中, PdNPs/EGNs/GCE 显示了对草酸最好的电催化氧化性能.

3.3 实验条件的优化

为达到最佳的电化学响应, 实验对各项条件进行了优化: (1) EGNs 的稳定性直接影响后续 PdNPs/

EGNs 的稳定性. 实验首先考察了扫描圈数对 EGNs 电沉积的影响. 如图 4(a)所示, 草酸的微分脉冲伏安 (differential pulse voltammetry) 氧化峰电流随 EGNs 电沉积扫描圈数的增大而增大, 而当扫描圈数大于 20 圈时, 微分脉冲伏安氧化峰电流略有下降, 同时响应信号稳定性有所降低, 造成这种现象的原因可能是由于 EGNs 随扫描圈数增加而不断增厚, 在电化学氧化草酸时, 部分 EGNs 从电极表面脱落, 造成循环伏安扫描时的氧化峰电流反而减少, 因此, 实验选择 EGNs 电沉积扫描圈数为 20 圈. (2) PdNPs 的修饰量直接影响了草酸传感器的性能. 实验将 EGNs/GCE 浸入 K_2PdCl_4 水溶液中, 考察不同静置时间对 PdNPs/EGNs/GCE 传感信号的影响. 如图 4(b)所示, 在 60 min 以内, 修饰电极对草酸的微分脉冲伏安氧化峰强度随浸入时间的增长而增大, 之后, 随着浸入时间的进一步延长, 电化学响应信号逐渐趋于稳定, 说明此时 PdNPs 在 EGNs/GCE 表面的自还原组装基本达到饱和, 故实验选择 60 min 为最佳反应时间. (3) 实验考察了几种酸性介质, 如 0.1 mol/L HCl、0.05 mol/L H_2SO_4 和 0.1 mol/L HClO_4 对 PdNPs/EGNs/GCE 电化学氧化草酸的影响. 研究发现, 在 0.1 mol/L HCl

图 4 (a) 电沉积 EGNs 的扫描圈数; (b) EGNs/GCE 在 K_2PdCl_4 水溶液中的浸入时间对草酸传感性能的影响. 草酸: 5.0×10^{-5} mol/L; HClO_4 : 0.1 mol/L

中, Cl^- 氧化电位较低, 对草酸的电化学氧化产生很大的干扰, 而在 0.05 mol/L H_2SO_4 中, 虽然也能够获得草酸的电化学氧化峰, 但是其氧化峰电流明显低于 0.1 mol/L HClO_4 介质, 这主要是由于在 pH 较低时 ($\text{pH} < 2.5$), 相比于 H_2SO_4 介质, PdNPs 在 HClO_4 介质中表现出更好的电催化活性^[25,26].

3.4 分析应用

在最佳条件下, 实验利用微分脉冲伏安技术考察了 PdNPs/EGNs/GCE 对草酸传感的性能. 如图 5 所示, 氧化峰电流强度与草酸浓度在 5.0×10^{-6} ~ 2.0×10^{-4} mol/L 范围内呈良好的线性关系, 线性相关系数达到 0.9963, 对草酸的检测限 ($S/N=3$) 为 1.0×10^{-6} mol/L, 低于目前报道的大部分无酶草酸电化学传感器的检测限^[27-30]. 需要补充的是, 在检测过程中, 峰电位随草酸浓度的增加向正电位移动, 这主要是由于随草酸浓度的增加, 其氧化的产物在电极上的吸附也随之增多, 造成电极材料的活性位点不断减少, 电极对草酸的氧化活性有所减弱.

实验同时考察了 PdNPs/EGNs/GCE 对草酸传感的重现性和稳定性. 制备了 12 根 PdNPs/EGNs/GCE, 平行测定 5.0×10^{-5} mol/L 草酸, 实验结果的相对标准偏差为 3.9%. 将 PdNPs/EGNs/GCE 于室温下保存, 每天测试其在 0.1 mol/L HClO_4 溶液中对 5.0×10^{-5} mol/L 草酸的响应, 连续测试一周, 发现一周后该修饰电极测得的草酸响应值接近于初始值的 70%. 由此可见, 该传感器有较好的稳定性.

图 5 PdNPs/EGNs/GCE 对不同浓度草酸响应的微分脉冲伏安谱图. 插图为测定草酸的标准工作曲线. HClO_4 : 0.1 mol/L

4 结论

本文利用循环伏安法电沉积 EGNs 于 GCE 表面, 再根据原电池自发氧化还原反应的原理, 通过简单的浸入处理, 将小粒径、均分散的 PdNPs 自组装于 EGNs/GCE 表面. 与传统方法相比, 该方法避免了表面活性剂的使用, 因此得到的 PdNPs 有丰富的活性位点, 同时由于 PdNPs 直接在 EGNs/GCE 表面自还

原, 克服了传统滴涂法中由于层层堆叠而造成 PdNPs 活性位点无法完全裸露的问题. 将所构筑的 PdNPs/EGNs/GCE 应用于草酸的电催化氧化, 增强效果明显, 在此基础上结合微分脉冲伏安技术实现对草酸的高灵敏、高稳定分析检测. 综上所述, 本文提出的构建 PdNPs/EGNs/GCE 的方法绿色、简便、高效, 在制备新型电化学传感器方面具有潜在的发展前景.

参考文献

- 1 Tian N, Zhou ZY, Yu NF, Wang LY, Sun SG. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 7580–7581
- 2 Tang S, Chen M, Zheng N. *Nano Res*, 2014, 8: 165–174
- 3 Mazumder V, Sun S. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4588–4589
- 4 Xia F, Mueller T, Lin YM, Garcia AV, Avouris P. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 839–843
- 5 黄毅, 陈永胜. 中国科学 B 辑-化学, 2009, 39: 887–896
- 6 Lu CH, Li J, Lin MH, Wang YW, Yang HH, Chen X, Chen GN. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 122: 8632–8635
- 7 Guo SJ, Dong SJ, Wang EK. *ACS Nano*, 2009, 4: 547–555
- 8 Liu JB, Fu SH, Yuan B, Li YL, Deng ZX. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 7279–7281
- 9 刘忠德, 刘春芳, 杨慧, 王健, 王焱, 黄承志. 中国科学: 化学, 2014, 44: 358–365
- 10 Lu CH, Li J, Liu JJ, Yang HH, Chen X, Chen GN. *Chem-Eur J*, 2010, 16: 4889–4894
- 11 Chen XM, Wu GH, Chen JM, Chen X, Xie ZX, Wang XR. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3693–3695
- 12 Chen XM, Cai ZX, Chen X, Oyama M. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 5668–5674
- 13 Chen XM, Cai ZX, Huang ZY, Oyama M, Jiang YQ, Chen X. *Electrochim Acta*, 2013, 97: 398–403
- 14 Wu GH, Wu YF, Liu XW, Rong MC, Chen XM, Chen X. *Anal Chim Acta*, 2012, 745: 33–37
- 15 Ivandini TA, Rao TN, Fujishima A, Einaga Y. *Anal Chem*, 2006, 78: 3467–3471
- 16 Chen XM, Cai ZX, Huang ZY, Oyama M, Jiang YQ, Chen X. *Nanoscale*, 2013, 5: 5779–5783
- 17 Pundir CS, Chauhan N, Verma M. *Sens Actuators B: Chem*, 2011, 155: 796–803
- 18 Benavidez TE, Capra RH, Alvarez CI, Baruzzi AM. *Electroanalysis*, 2009, 21: 837–843
- 19 Chen Y, Zhang X, Yu P, Ma YW. *Chem Commun*, 2009: 4527–4529
- 20 Liu C, Wang K, Luo S, Tang Y, Chen L. *Small*, 2011, 7: 1203–1206
- 21 Chen LY, Tang YH, Wang K, Liu CB, Luo SL. *Electrochem Commun*, 2011, 13: 133–137
- 22 Liu Y, Huang Z, Xie QJ, Sun LG, Gu TA, Li Z, Bu LJ, Yao SZ, Tu XM, Luo XB, Luo SL. *Sens Actuators B: Chem*, 2013, 188: 894–901
- 23 Chen XM, Lin ZJ, Cai ZM, Chen X, Wang XR. *Talanta*, 2008, 76: 1083–1087
- 24 Lin Z, Yao Y, Li Z, Liu Y, Wong CP. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 14819–14825
- 25 Chollier-Brym MJ, Epron F, Lamy-Pitara E, Barbier J. *J Electroanal Chem*, 1999, 474: 147–154
- 26 Casella IG. *Electrochim Acta*, 1999, 44: 3353–3360
- 27 Zheng YQ, Yang CZ, Pu WH, Zhang JD. *Food Chem*, 2009, 114: 1523–1528
- 28 Ahmar H, Fakhari AR, Nabid MR, Rezaei SJT, Bide Y. *Sens Actuators B: Chem*, 2012, 171: 611–618
- 29 Liu Y, Huang J, Wang D, Hou H, You T. *Anal Method*, 2010, 2: 855–859
- 30 Manea F, Radovan C, Corb I, Pop A, Burtica G, Malchev P, Picken S. *Sensors*, 2007, 7: 615–627

An ultrasensitive oxalic acid electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with palladium nanoparticles/graphene nanosheets

Ying Ma, Sai Lian, Zhiyong Huang, Aihong Peng, Zhengzhong Lin, Xiaomei Chen*

College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China

**Corresponding author (email: xmchen@jmu.edu.cn)*

Abstract: In this paper, electrochemical reduced graphene nanosheets (EGNs) were prepared and modified on the glassy carbon electrode (GCE) by cyclic voltammetry method. Considering the strong binding energy between palladium and graphene nanosheets contributed by the large π - π conjugation, palladium nanoparticles (PdNPs) were self-assembled on the surface of EGNs by simply dipping the EGNs/GCE in K_2PdCl_4 aqueous solution. The resulting PdNPs/EGNs/GCE was characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical techniques. Electrochemical oxidation of oxalic acid on the PdNPs/EGNs/GCE was investigated by cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry methods. Under the optimized conditions, a good linear response was observed for the concentration of oxalic acid and its current response in the range of 5.0×10^{-6} – 2.0×10^{-4} mol/L with a detection limit ($S/N=3$) of 1.0×10^{-6} mol/L.

Keywords: palladium nanoparticle, graphene nanosheet, oxalic acid, electrochemical sensor

doi: 10.1360/N032015-00206