采用配体交换法制备贵金属纳米粒子修饰电极的研究

陈瑞青¹, 刘 锋^{2*}, 胡晋铨², 段 骁², 顾永万^{2,3}, 杨冬霞^{2,3}, 贺小昆², 赵云昆² (1. 中国汽车技术研究中心, 天津 300300; 2. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106; 3. 昆明理工大学, 昆明 650093)

摘 要:选择 8 个碳链长度的烷基双硫醇分子在电极表面自组装构筑 Au-SH_{SAM} 模板,然后将由弱 保护剂四辛基溴化铵(TOAB)稳定的小尺寸 Au、Ag、Pd 和 Pt 纳米粒子通过纳米粒子与电极上巯基 之间的强相互作用(M-S)将其表面的弱保护剂 TOAB 替换的方式,成功实现了贵金属纳米粒子在巯 基模板电极表面的自组装,利用循环伏安法(CV)和扫描隧道显微镜(STM)对纳米粒子修饰电极在 H₂SO₄溶液中的电化学行为以及纳米粒子在电极表面的形貌进行了表征,发现可以通过调节浸泡时 间控制纳米粒子在电极表面的覆盖度。该方法新颖、简单而且具有一定的普适性。 关键词:材料化学;配体交换法;弱保护剂;纳米粒子;修饰电极;覆盖度 中图分类号:O647.2 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2015)02-0049-08

The Electrodes Modified by Noble Metal Nanoparticles: Preparation via Ligand Exchange Method and Characterization

CHEN Ruiqing¹, LIU Feng²*, HU Junquan², DUAN Xiao²,

GU Yongwan^{2, 3}, YANG Dongxia^{2, 3}, HE Xiaokun², ZHAO Yunkun²

(1. China Automotive Technology & Research Center, Tianjin 300300, China; 2. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China; 3. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The template electrode of Au-SH_{SAM} modified by dithiol which with 8 carbon alkyl chain length was self-assembled, and then little size nanoparticles of Au, Ag, Pd, Pt which protected by the weak protective agent, tetraoctyl bromide (TOAB), were anchored on the electrode surface to obtain stable nanoparticles modified electrode by ligand exchange method, due to the strong interaction between the dithiol group on the electrode and nanoparticles (M-S) ,The electrode modified by dithiol would replace weak protective agent (TOAB) which on nanoparticles surface. The electrochemical behavior in H_2SO_4 solution and the morphology of nanoparticles on dithiol template electrode surface was characterized by cyclic voltammetry(CV) and scanning tunneling microscopy (STM). Then we found that the coverage of nanoparticles on the electrode surface could be controlled by adjusting soak time in nanoparticles collosol. The approach is original, simple, and has certain universal.

Key words: materials chemistry; ligand exchange method; weak protective agent; nanoparticles; modified electrode; coverage

贵金属纳米材料具有比表面积大,吸附力强, 生物相容性好等优异的物理化学特性^[1-3],而由其修 饰的电极在许多方面展现出良好的性能,如优异的 电子导电性,较好的催化活性,较强的促进电子传 递能力以及良好的电化学分析灵敏度和选择性等。 因此,贵金属纳米粒子修饰电极在催化化学、电子、

收稿日期: 2015-02-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51374117)。

第一作者:陈瑞青,男,高级工程师,研究方向:材料科学与工程。E-mail: winter0162@126.com

^{*}通讯作者: 刘 锋, 男, 博士, 研究方向: 贵金属材料及纳米催化剂。E-mail: spmclf@163.com

分析测试及生物传感等领域有着广阔和诱人的应用 前景^[4-7]。例如,Au 纳米粒子可加速氧化还原中心 的电子传递过程以实现电催化反应,中国科学院兰 州化学物理研究所利用纳米金修饰电极催化活化二 氧化碳羰基,是当前最高效的环状碳酸酯合成催化 剂之一^[8]。Fu 等^[9]将聚多巴胺和铂纳米粒子作为生 物耦合物电极探针用于免疫测定,其对过氧化氢具 有高效的催化活性,并可有效放大响应信号,检测 下限可达 0.018 ng/mL。Chen 等^[10]在炭黑上负载双 金属纳米粒子后热处理制备了碳载 PtAu 合金纳米 粒子修饰电极,对甲酸的电化学氧化具有良好的催 化性能。

当前纳米粒子修饰电极制备的常用方法有蘸涂 法[11]、滴涂法[12]、电沉积法[13]等。蘸涂法是将基底 电极浸入到纳米溶胶中,靠吸附作用在电极表面形 成薄膜,此法的缺点是吸附量会随纳米溶胶浓度的 改变而变化。滴涂法则采用滴管取一定体积的修饰 液,滴加到电极表面待其挥发成膜,虽然此法吸附 量可以通过原溶液的浓度和滴加的体积获得,但纳 米粒子容易从电极表面脱落,电极稳定性和重现性 不佳,使用寿命短。电化学沉积法是溶液中的金属 阳离子在合适电位下还原成纳米粒子在电极表面形 成纳米膜,虽然制得的纳米粒子修饰电极性能较稳 定,但由于沉积速度过快使得纳米粒子粒径难以控 制,且分散性较差^[14]。Kolb等人以电子探针构筑的 方式实现了 Zn、Fe、Cu 等纳米团簇在 Au(111)电极 上的修饰^[15-16],该方法条件控制严格,操作麻烦, 使用效率低,而且修饰电极面积较小,适用性较差。 此外,对纳米粒子进行通过表面功能化修饰后组装 到电极表面是近年来采用的方法[17-18]。这种方法通 常先用与 Au 键合能力较强的配体(如硫醇分子)交 换Au纳米粒子表面包覆的较弱的配体(如柠檬酸盐 [19]和苯基磷^[20]等),得到不同功能化的纳米粒子, 然后将此纳米粒子引入到电极表面。然而,采用这 种方法制备的修饰电极,由于整个纳米粒子表面被 功能化有机分子紧密包裹,使其组装到电极表面后 的电化学敏感性大大降低。但是, 若改变修饰和组 装的顺序,即先用硫醇修饰电极表面,再通过配体 交换法锚定弱保护剂四辛基溴化铵(TOAB)保护的 小尺寸贵金属纳米粒子,便可获得高活性而且稳定 的纳米粒子修饰电极。

基于这一设想,笔者制备了 Au、Pt 和 Pd 等纳 米粒子修饰电极,研究其对外球反应分子(三氯化六 氨合钌)和内球反应分子(巯基二茂铁) 2 种体系中电 子转移的影响^[21],还运用 AuNP 修饰电极研究了细胞色素 c 分子的长程电荷转移行为。本文将详细研究通过配体交换的方式将 Au、Ag、Pt 和 Pd 等贵金属纳米粒子锚定在电极表面制备纳米粒子修饰电极的方法和影响因素。首先选择 8 个碳链长度的烷基双硫醇分子在金属表面自组装构筑 Au-SH_{SAM}模板,通过金属粒子与巯基之间的强相互作用(M-S)将弱保护剂 TOAB 保护的金属纳米粒子组装在Au-SH_{SAM}模板电极表面,实现 Au、Ag、Pt 和 Pd 等贵金属纳米粒子修饰电极的制备。

1 实验部分

1.1 试剂和设备

HAuCl₄·4H₂O (Au%>47.8%)、AgNO₃ (分析纯)、 H₂PtCl₆·6H₂O (Pt%>37.0%)、PdCl₂ (Pd%>99%)和甲 苯(分析纯)均来自国药集团上海化学试剂厂; 硫辛 酸 (DL-Thioctic acid, TA, 98%)、巯基丙酸 (3-Mercaptopropionic acid, MPA, 98%)和四丙基溴 化铵(Tetra-noctyal ammonium bromide, TOAB)均来 自 Alfa Aesar。实验使用超纯水(电阻率大于 18.2 MΩ/cm)。

电化学测试采用 CHI760C 工作站和普通三电 极体系电解池进行,饱和甘汞电极(SCE)为参比电 极,铂片电极为对电极。电化学测试前,通 30 min 高纯 N₂以除去溶液中溶解的氧,测量时溶液上方通 N₂以保持惰性气体氛围。电化学循环伏安(CV)测试 在 0.5 mol/L H₂SO₄和 0.05 mol/L Ru(NH₃)₆Cl₃溶液 中进行,扫描速率为 50 mV/s。透射电镜(TEM)表征 使用的设备型号为日立公司 TEM-2100/UHR;扫描 隧道显微镜(STM)型号为 Digital Instruments, USA, 表征时采用 Pt-Ir 针尖恒流模式进行测试。

1.2 TOAB 稳定的 Au、Ag、Pt 和 Pd 纳米粒子的 制备

弱保护剂 TOAB 稳定的 Au、Ag、Pt 和 Pd 金 属纳米粒子具体制备过程如下^[22-23]:取 15 mL TOAB (0.005 mmol/mL)的甲苯溶液置于 50 mL 圆 底烧瓶中,加入 5 mL 相应的金属盐前驱体(0.6 mg/mL),搅拌 30 min 后,TOAB 作为相转移剂使 金属离子从水相转移至甲苯有机相中,此时上层呈 现为金属盐溶液的颜色。加入一定量新鲜冰水配制 的 NaBH₄ (0.1 mol/L)还原(不同金属离子还原剂的 量不同),继续搅拌 2 h 后,经分液漏斗过滤后得到 分散在上层甲苯层的纳米粒子溶胶,反复用大量的 水冲洗过滤除去残余苯层中的 NaBH₄ 后即制得金 属纳米粒子,保存冰箱(约4℃)待用。

1.3 硫醇模板电极的制备及纳米粒子自组装过程

硫醇修饰电极及金属纳米粒子在其表面的锚定 过程如图1所示。首先将抛光处理后的直径为4mm 的金电极浸入到4.26mmol/L1,8-辛二硫醇的乙醇 溶液中浸泡12h,在电极表面自发组装形成致密单 分子层SH_{SAM},用大量乙醇和水冲洗掉电极表面物 理吸附残留的硫醇分子。以 Ru(NH₃)₆Cl₃ 为探针分 子,通过电化学循环伏安法检验硫醇组装层的致密 程度。将修饰双硫醇组装层的电极再浸入到制备好 的纳米粒子溶胶中,纳米粒子由于表面的弱保护剂 TOAB 被电极表面组装的双硫醇分子替换而锚定在 电极表面,再用水冲洗电极表面即制得 Au-SH_{SAM}-NP 修饰电极。





Fig.1 Schematic diagram for the preparation of TOAB protected noble metal nanoparticles modified on electrodes

2 结果与讨论

2.1 还原剂的量对纳米粒子粒径的影响

纳米粒子的粒径对其在电极表面的组装有一定 影响,尺寸过大不利于组装,尺寸太小则纳米颗粒 表面的弱保护剂因为空间位阻效应而不宜被替换,因此首先对纳米粒子的尺寸调控进行了研究。实验发现,还原剂 NaBH4 的量对弱保护剂 TOAB 稳定的纳米粒子的形貌和尺寸有较大关系,纳米粒子的尺寸随着 NaBH4 的量增加而变大,如图 2 所示。





Fig.2 Effect of NaBH₄ amount on the size distribution of AuNP in TOAB-stabilized system

以 AuNP 的制备为例,图 2 的 TEM 图像和尺 寸分布显示,当 NaBH₄(浓度为 0.1 mol/L)的加入量 分别为 5、10 和 15 mL 时,纳米粒子的平均尺寸为 2.5、5.5 和 25 nm。这是因为当 NaBH₄ 的量较少时, 其浓度相对较低,金属离子在未达到饱和成核浓度 的情况下"瞬间成核",纳米粒子的尺寸较小,单 分散性也较好;而当 NaBH₄ 的量超过饱和成核浓度 后,纳米粒子"成核"与"长大"过程同时进行, 导致纳米粒子尺寸变大而且粒度分布不均。Ag、Pd、 Pt 等纳米粒子的制备方法和影响因素与上述 AuNP 类似。

2.2 硫醇模板电极的制备和电化学表征

硫醇在电极表面的氧化和脱附的 CV 表征如图 3 所示。首先采用电化学循环伏安法研究硫醇修饰 的模板电极在 H₂SO₄ 溶液中的电化学行为。为了观 察硫醇在电极表面氧化和脱附的情况,分别在+0.0 ~+1.35 V 和+0.0~-0.50 V 两个电位窗口进行 CV

扫描。从起始电位+0.0 V 正向扫描, 第一圈在+1.1 V 左右出现了一个较为尖锐的峰(图 3a),该峰即为巯 基(-SH)的氧化峰,与文献描述一致^[24];而+1.3 V的 地方出现的较小的峰是部分裸露的 Au 电极表面的 氧化峰,因为大部分 Au 表面被硫醇覆盖,所以峰 电流较小:扫描第二圈时,+1.1 V 处的峰完全消失, +1.3 V 处的峰有较大程度的增加,说明硫醇完全被 氧化,导致 Au 电极表面裸露出来,氧化峰电流迅 速增加。硫醇在电极上被氧化后,在其脱附区间扫 描没有峰出现(图 3b)。另外,在+0.0~-0.50 V 区间 负向扫描,在-0.35 V 左右观察到硫醇的还原脱附峰 (图 3c)。随着扫描圈数增加,硫醇在电极表面覆盖 度越来越少,所以峰电流变小,而且硫醇脱附变得 越来越困难,导致脱附峰电位逐渐负移。硫醇完全 脱附后, 在+0.0 V~+1.35 V 范围内没有观察到如图 3a 的硫醇的氧化峰(图 3d)。



(a. The oxidation of thiol on electrode; b. After thiol be oxidized; c. The desorption of thiol on electrode; d. After thiol be desorpted)

图 4 为硫醇在电极表面组装前后的 CV 及 STM 表征结果。为了得到满单层的硫醇模板电极,以 Ru(NH₃)₆Cl₃ 为探针分子检测其在电极表面的电化 学行为,结果如图 4a 所示。未修饰硫醇的电极表现 出探针分子良好的氧化还原峰,当电极浸泡硫醇 1 h 后,峰电流降低,反应可逆性变差;随着浸泡时间 增加,当浸泡时间达到6h及以上时探针分子特征 峰完全消失,说明此时硫醇分子已经在电极表面达 到满单层。这与烷基硫醇修饰 Au 电极的电化学行 为相似^[25]。因为硫醇在电极表面形成一层致密的非 导电聚合物膜,阻止电活性物质从膜内渗透到电极 表面,阻碍其在电极的氧化和还原。另外,电极浸 泡硫醇后双电层充电电流急剧变小,这可能是模板 硫醇分子之间存在很强的范德华力的原因^[26]。经电 化学抛光和氢焰退火处理后电极表面干净无杂质并 能清楚看到台阶面(图 4b),组装硫醇后在 Au 表面 出现很多不太规则"小坑"状孔洞结构(图 4c),这 是由于 Au-S 键合能力较强,硫醇分子在无序振动 中易将 Au 原子拽出而形成^[27]。通过放大观察发现, 修饰在电极表面的双硫醇分子呈短程有序状排列 (图 4d)。



图 4 Au 电极上硫醇模板层的组装

(a. 硫醇修饰 Au 电极的 CV; b. Au(111)电极修饰硫醇前的 STM 表征; c. Au(111)电极在硫醇中浸泡 12 h 后的 STM 表征; d. 硫醇修饰电极细节)

Fig.4 The assembly of thiol layer template on Au electrode

(a. CV of Au electrode after thiol modification with different time; b. STM characterization of Au(111) electrode before modification;

c. STM characterization of Au(111) electrode after dithiol modification 12 h; d. The details of modified electrodes)

2.3 硫醇 SAM 模板对金属纳米粒子的锚定

为了验证纳米粒子在电极表面的组装情况,首 先采用电化学循环伏安观察修饰电极组装 AuNP、 AgNP、PtNP 和 PdNP 后在 H₂SO₄溶液中的电化学 行为(如图 4)。AuNP 修饰电极与裸金电极相似,不 同之处在于主峰(块体 Au 氧化峰)左侧出现了一个 微弱的"肩峰",该峰是 AuNP 产生的氧化峰。因 为纳米粒子的尺寸效应使其表面能增加,导致其氧 化峰比块体 Au 稍负^[28]。AgNP 修饰电极在+0.4 和 +0.3 V 左右分别出现了 Ag 纳米颗粒的氧化峰和还 原峰,与文献中观察到的现象吻合^[29]。另外,由于 PtNP 具有很好的催化性能,PtNP 修饰电极的析氢 反应的电位提前^[30],在-0.3V处出现很强的氢析出 峰,这与Pt电极在H₂SO₄溶液中的电化学行为类似。 同样,我们也还观察到如文献[31]所述的 PdNP 修 饰电极所对应的 PdNP 的氧化和还原峰。因此,上 述电化学行为证实了贵金属纳米粒子在硫醇修饰电 极上的锚定。为进一步研究硫醇 SAM 模板对金属 纳米粒子的锚定,采用非原位 STM 表征了贵金属 纳米粒子在电极表面的组装形貌(图 5)。从图 5 可 见,将硫醇修饰的电极在不同贵金属纳米溶胶中浸 泡一定时间后,纳米粒子已经铺满整个电极表面, 颗粒大小均匀,呈单层分散状态在电极表面紧密排 布,没有发生团聚现象。



图 5 AuNP、AgNP、PtNP 和 PdNP 修饰电极的电化学 CV 和 STM 表征(150×150 nm²) Fig.5 CV and STM images of the AuNP, AgNP, PtNP, PdNP after modified on Au electrode(150×150 nm²)

2.4 纳米粒子覆盖度的调控

为了达到纳米粒子在电极表面呈满单层组装的状态,采用控制浸泡时间调节纳米粒子在电极表面的覆盖度。图 6 是硫醇模板电极(Au-SH_{SAM})分别在Au 和 Pt 溶胶中浸泡不同时间的 STM 表征结果。如AuNP 的情况所示,浸泡时间较短(小于 0.5 h)时,

电极表面附着的纳米粒子稀疏较少,尚不能形成纳 米粒子单层;当浸泡时间增加至1h,电极表面的纳 米颗粒迅速增加,已经接近满单层状态;如果继续 延长至3h,则纳米粒子在电极表面增多变厚,且有 明显的堆积现象。图6中 PtNP 在电极上的覆盖度 与浸泡时间之间的情况与AuNP 类似,不再赘述。



图 6 硫醇模板电极在纳米粒子溶液中浸泡不同时间的 STM 表征(150×150 nm²) Fig.6 STM images of different immersion time of AuNP and PtNP on Au electrode modified with thiol(150×150 nm²)

3 结论

采用弱保护剂四辛基溴化铵(TOAB)合成了尺 寸合适、单分散性好的 Au、Ag、Pt 和 Pd 胶体溶液。 以硫醇修饰制备模板电极,通过配体交换法将 TOAB 保护的贵金属纳米粒子成功锚定在电极表 面,从而制得 Au-SH_{SAM}-NP 修饰电极,并通过 CV 和 STM 等手段进行了表征。该纳米粒子修饰电极 方法操作简单并具有一定的普适性,而且可以通过 调节硫醇模板电极在纳米溶胶的浸泡时间来控制纳 米粒子在电极表面的覆盖度。贵金属纳米粒子修饰 的电极性能优异,不仅在电化学领域有着重要意义, 而且有望成为一种极佳的生物电化学传感器的新型 电极材料,发展其在生物检测方面的潜在应用将具 有重要价值。

参考文献:

- Burda C, Chen X B, Narayanan R, et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes[J]. Chem Rev, 2005, 105(4): 1025-1102.
- [2] Ozbay E Plasmonies. Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions[J]. Science, 2006, 311(5758): 189-193.
- [3] Mason M G. Electronic structure of supported small metal clusters[J]. Physical Review B, 1983, 27(2): 748-762.
- [4] 孟庆泉,叶青松,刘伟平,等.负载型贵金属催化剂 在药物合成中的应用[J].贵金属,2012,33(3):78-82.
 Meng Qingquan, Ye Qingsong, Liu Weiping, et al. Application of precious metal catalysts in drug synthesis[J]. Precious Metals, 2012, 33(3): 78-82.
- [5] Hsu M S, Chen Y L, Lee C Y, et al. Gold nanostructures on flexible substrates as electrochemical dopamine sensors[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2012, 4(10): 5570-5575.
- [6] Abad J M, Mertens S, Pita M, et al. Functionalization of thioctic acid-capped gold nanoparticles for specific immobilization of histidine-tagged proteins[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(15): 5689-5694.
- [7] Nitzan A, Ratner M A. Electron transport in molecular wire junctions[J]. Science, 2003, 300(5624): 1384-1389.
- [8] Shi F, Zhang Q H, MaY B, et al. From CO oxidation to CO₂ activation: An unexpected catalytic activity of polymer-supported nanogold [J] J Am Chem Soc, 2005, 127(12): 4182-4183.

- [9] Fu Y C, Li P H, Wang T, et al. Novel polymeric bionanocomposites with catalytic Pt nanoparticles label immobilized for high performance amperometric immunoassay
 [J]. Biosens Bioelectron, 2010, 25(7): 1699-1704.
- [10] Chen G Q, Li Y H, Wang D, et al. Carbon-supported PtAu alloy nanoparticle catalysts for enhanced electrocatalytic oxidation of formic acid [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(20): 8323-8330.
- [11] Gu H Y, Yu A M, Chen H Y. Direct electron transfer and characterization of hemoglobin immobilized on a Au colloid-cysteamine-modified gold electrode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. 516(1/2): 119-126.
- [12] Guodong L, Shawn L, Riechers M, et al. Sensitive electrochemical detection of enzymatically generated thiocholine at carbon nanotube modified glassy carbon electrode[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(11): 1163-1169.
- [13] Li C L, Wang H J, Yamauchi Y. Electrochemical deposition of mesoporous Pt-Au alloy films in aqueous surfactant solutions: towards a highly sensitive amperometric glucose sensor[J]. Chemistry, 2013, 19(7): 2242-2246.
- [14] Ei-Deab M S, Sotomura T, Ohsaka T. Fabrication of phase-separated multicomponent self-assembied monolayers at gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon elect rodes[J]. Electrochem Soc, 2006, 153(12): 201-206.
- [15] Kolb D M, Ullmann R, Will T. Nanofabrication of small copper clusters on gold(111) electrodes by a scanning tunneling microscope[J]. Science, 1997, 275(5303): 1097-1099.
- [16] Kolb D M, Engelmann G E, Ziegler J C. Nanoscale decoration of electrode surfaces with an STM[J]. Solid State Ionics, 2000, 131(1/2): 69-78.
- [17] Jensen P S, Chi Q, Grumsen F B, et al. Gold nanoparticle assisted assembly of a heme protein for enhancement of long-range interfacial charge transfer[J]. Physical Chemistry C, 2007, 111(16): 6124-6132.
- [18] Abad J M, Gass M, Bleloch A, et al. Direct electron transfer to a metalloenzyme redox center coordinated to a monolayer-protected cluster [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(29): 10229-10236.
- [19] Yonezawa T, Kunitake T. Practical preparation of anionic mercapto ligand-stabilized gold nanoparticles and their immobilization[J]. Colloids Surf. A: Physicochem Eng

AsPects, 1999, 149(1): 193-199.

- [20] Shein J B, Lai L, Eggers P K, et al. Formation of efficient charge transfer pathways by adsorbing gold nanoparticles to self-assembled monolayer modified electrodes[J]. Langmuir, 2009, 25(18): 11121-11128.
- [21] Liu F, Khan K, Liang J H, et al. On the hopping efficiency of nanoparticles in the electron transfer self-assenbled monolayers[J]. Chem Phys Chem, 2013, 14(5): 952-957.
- [22] Fink J, Kiely C J, Bethell D, et al. Self-organization of nanosized gold particles[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(3): 922-926.
- [23] 刘锋, 顾永万, 胡晋铨, 等. 有机两相法制备巯基羧酸修饰的小尺寸贵金属纳米粒子[J]. 贵金属, 2014, 35(3): 1-5.
 Liu Feng, Gu Yongwan, Hu Jinquan, et al. Two phase preparation of small size of precious metal nanoparticles modified with mercapto carboxylic acid[J]. Precious Metals, 2014, 35(3): 1-5.
- [24] Hagenström H, Schneeweiss M A, Kolb D M. Modification of a Au(111) electrode with ethanethiol. 1. Adlayer structure and electrochemistry[J]. Langmuir, 1999, 15(7): 2435-2443.
- [25] Shein J B, Lai L M H, Eggers P K, et al. Formation of efficient electron transfer pathways by adsorbing gold

nanoparticles to self-assembled monolayer modified electrodes[J]. Langmuir, 2009, 25(18): 11121-11128.

- [26] Aliganga A K A, Duwez A S, Mittler S. Binary mixtures of self-assembled monolayers of 1,8-octanedithiol and 1-octanethiol for a controlled growth of gold nanoparticles[J]. Organic Electronics, 2006, 7(5): 337-350.
- [27] Kaun C C, Guo H. Resistance of alkanethiol molecular wires[J]. Nano Letters, 2003, 3(11): 1521-1525.
- [28] Murata K, Kajiya K, Nukaga M, et al. A simple fabrication method for three-dimensional gold nanoparticle electrodes and their application to the study of the direct electrochemistry of Cytochrome c[J]. Electroanalysis, 2010, 22(2): 185-190.
- [29] Liu H, Favier F, Ng K, et al. Size-selective electrodeposition of meso-scale metal particles: a general method[J]. Electrochim Acta, 2001, 47(5): 671-677.
- [30] Engelbrekt C, Sørensen K H, Lübcke T, et al. 1.7 nm platinum nanoparticles: synthesis with glucose starch, characterization and catalysis[J]. Chem Phys Chem, 2010, 11(13): 2844-2853.
- [31] Soreta T R, Strutwolf Jr, Henry O, et al. Electrochemical surface structuring with salladium nanoparticles for signal enhancement[J]. Langmuir, 2010, 26(14): 12293-12299.

本刊声明

凡本刊登载的文章,将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群及维普中文科技期刊数 据库等全文收录,并供本刊授权和合作媒体使用,本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作 者向本刊投稿,即视为同意将文章编入以上数据库。

《贵金属》编辑部

2015年5月