

普鲁士蓝/氧化锆复合材料的电化学行为 及对 H_2O_2 的电催化

陈 静¹ 张 娜¹ 邢俭俭¹ 张克营^{2*}

(1 宿州学院 体育学院, 安徽 宿州 234000;

2 宿州学院 化学化工学院, 宿州学院自旋电子与纳米材料安徽省重点实验室, 安徽 宿州 234000)

摘 要 通过一步电沉积技术制备了普鲁士蓝/氧化锆修饰玻碳电极。采用电化学阻抗技术表征修饰电极。采用循环伏安法研究了 pH 值和扫描速率对该修饰电极的电化学行为的影响。结果表明:普鲁士蓝的峰电流与其扫描速率的一次方在一定范围内呈良好的线性关系。此外,该修饰电极在含有 KCl (1.0 mol/L) 的磷酸盐缓冲溶液 (0.1 mol/L, pH=7.0) 中,对 H_2O_2 具有明显的电催化作用,在无酶检测 H_2O_2 领域具有潜在的应用价值。

关键词 H_2O_2 ; 普鲁士蓝; 氧化锆; 修饰电极

中图分类号: O657.15; TH832 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2015)01-0066-04

Electrochemical Behaviors of Prussian Blue/ ZrO_2 and Its Electro-catalysis for H_2O_2

CHEN Jing¹, ZHANG Na¹, XIN Jianjian¹, ZHANG Keying^{2*}

(1. Department of Physical Education, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China;

2. Department of Chemistry and Chemical-Engineering, Anhui Key Laboratory of Spin Electron
and Nanomaterials, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China)

Abstract A prussian blue/ ZrO_2 modified glassy carbon electrode was fabricated by one-step electro-deposition method. The electrochemical impedance technology was used to be characterized the electrode fabrication procedures. The electrochemical behaviors of prussian blue/ ZrO_2 modified glassy carbon electrode were studied by cyclic voltammetry. The results indicated that the peak currents of the prussian blue had linear relationship with the scanning rate. In addition, a good electric-catalytic activity for H_2O_2 was obtained in 0.1 mol/L phosphate buffer solution (pH=7.0) containing 1.0 mol/L KCl. This method has a potential application for the non-enzyme determination of H_2O_2 .

Keywords H_2O_2 ; prussian blue; ZrO_2 ; modified electrode

收稿日期: 2014-08-16 修回日期: 2014-09-13

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金项目 (KJ2012Z399); 安徽省自然科学基金青年项目 (1208085QB33); 宿州学院科研平台开放课题 (2014YKF52); 宿州学院大学生科研立项 (KYLXLKYB14-31); 2014 年国家级“大学生创新创业训练计划”项目 (201410379001); 2014 年省级“大学生创新创业训练计划”项目 (AH201410379111); 宿州学院优秀青年人才资助项目 (2014XQNRL005) 资助

作者简介: 陈静, 男, 学生, 主要从事体育违禁药物的电化学检测研究。

* 通信作者: 张克营, 男, 讲师, 主要从事电化学生物传感器的研究。E-mail: zhangky1983@163.com

0 前言

普鲁士蓝(Prussian Blue, PB)为多核过渡金属氰化物,对一些生理活性物质具有较好的电催化作用,被称为“人工过氧化物酶”。PB 因具有诸多优点引起生物传感器研究者的广泛关注^[1-3]。近年来,纳米材料在很多领域都有重要的应用,如生物传感器,电显色,二次电池等。特别是在电化学传感器研究领域更是受到研究者的关注^[4-8]。电化学传感器具有检测速度极快、方法简便、性价比高等特点,具有成为大规模商业应用的传感器之一。但也存在一些问题,如选择性不好、灵敏度不高、稳定性不强等缺点。把纳米技术与电化学检测技术融为一体制备新型的纳米生物传感器是解决电化学生物传感器缺点的一种有效的办法。随着纳米技术和复合材料的发展,一些具有纳米尺寸的复合材料^[9-12]已被成功地合成。氧化锆是一种稀土材料,研究证明其在生物传感器的研究领域具有重要的应用价值^[13]。目前,据我们所知利用电化学方法一步在玻碳电极表面制备普鲁士蓝/氧化锆,研究修饰膜对 H_2O_2 的电催化作用尚未报道。

实验通过一步电沉积技术直接将普鲁士蓝/氧化锆修饰在玻碳电极表面,考察了该修饰电极的电化学行为,探究了其对 H_2O_2 的电催化能力。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司);KQ5200DB 型数控超声清洗仪;电化学测定采用三电极系统:以玻碳电极(GCE)或修饰电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为辅助电极。

氢氧化锆、 H_2O_2 、无水乙醇、丙酮等试剂均为分析纯试剂,使用前未进一步纯化;用 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 配制浓度为 0.1 mol/L 的磷酸盐缓冲溶液(PBS),用 H_3PO_4 和 NaOH 调节 pH 值;氮气除氧;实验用水为二次蒸馏水。

1.2 溶液的配制

配制含 FeCl_3 (2.5 mmol/L), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2.5 mmol/L), HCl (0.01 mmol/L) 和 KCl (0.1 mmol/L) 的 R_1 溶液,向 R_1 溶液中加入 ZrOCl_2 ,配制成 ZrOCl_2 (5 mmol/L) 的 R_2 溶液。

1.3 PB/ ZrO_2 /GCE 的制备

将裸玻碳电极用 Al_2O_3 粉末抛光至镜面,依次

在丙酮、无水乙醇、二次蒸馏水中超声清洗 1 min,室温下晾干。将处理后的电极小心插入新配制的 R_2 溶液中,在 -1.2 ~ +1.0 V 的电位范围为,以扫描速率 0.1 V/s 连续循环伏安扫描进行 10 圈,用二次蒸馏水淋洗,制备的电极 PB/ ZrO_2 /GCE。

2 结果与讨论

2.1 PB/ ZrO_2 /GCE 的表征

用电化学阻抗技术和循环伏安法表征制备的修饰电极。图 1 是不同电极在含 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (5 mmol/L) 的 PBS (0.1 mol/L, pH = 7.0) 中的电化学阻抗图(实验电位:0.19 V): (a) 裸 GCE、(b) PB/GCE 和 (c) PB/ ZrO_2 /GCE。和裸电极相比, PB/GCE 有较大的电子传递阻力。当 PB/ ZrO_2 修饰到电极表面后,电子传递阻力明显减小,可能是由于 ZrO_2 的存在,增加了电极表面的活化位点。说明 PB/ ZrO_2 能通过一步电沉积技术修饰到 GCE 电极表面。

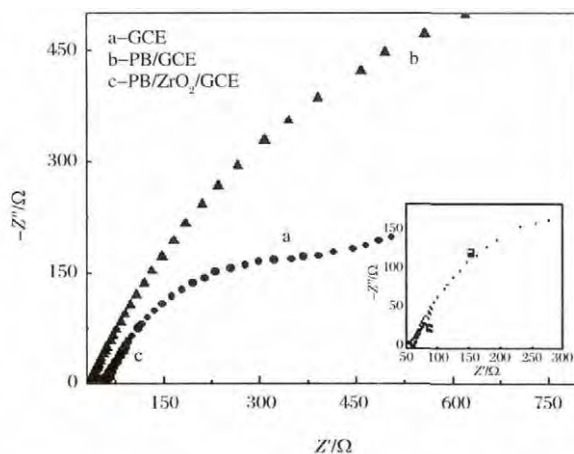


图 1 不同电极的电化学阻抗图

Figure 1 Nyquist plots for the different electrodes

扫描速率为 100 mV/s 时,裸 GCE 和 PB/ ZrO_2 /GCE 在含 KCl (1.0 mol/L) 的 PBS (0.1 mol/L, pH = 7.0) 中的循环伏安曲线(图 2)。由图 2 可知:对于裸电极,在循环伏安曲线上没有氧化还原峰,但当 PB/ ZrO_2 修饰到电极表面后,呈现一对明显的氧化还原峰,根据文献^[1]报道,这对峰是 PB 的氧化还原峰。

2.2 pH 值的影响

pH 值作为一个重要的因素直接影响 PB/ ZrO_2 /GCE 的性能,在 pH 值为 5.0 ~ 10.0 的范围内,在含 KCl (1.0 mol/L) 的 PBS (0.1 mol/L, pH = 7.0) 中,采用循环伏安法研究了 PB/ ZrO_2 /GCE 的

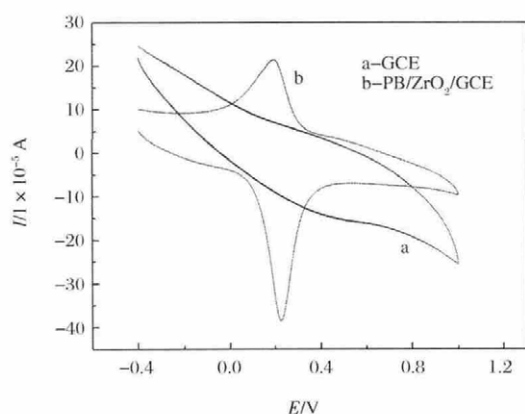
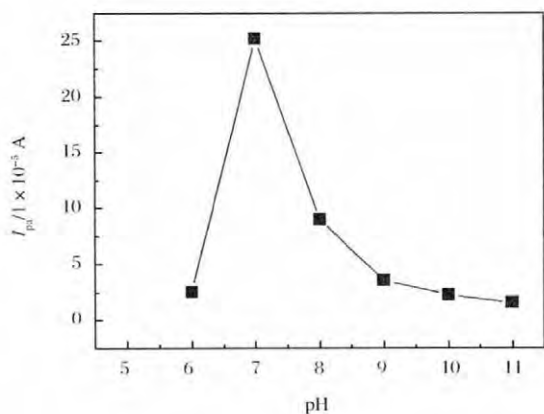


图2 不同电极的循环伏安曲线

Figure 2 CVs of the different electrode in PBS.

电化学行为随 pH 值的变化情况。结果如图 3 所示, PB/ZrO₂/GCE 的氧化峰电流值在 pH 值为 7.0 时最大, 因此, 选择 pH 值为 7.0 的 PBS 为支持电解液。

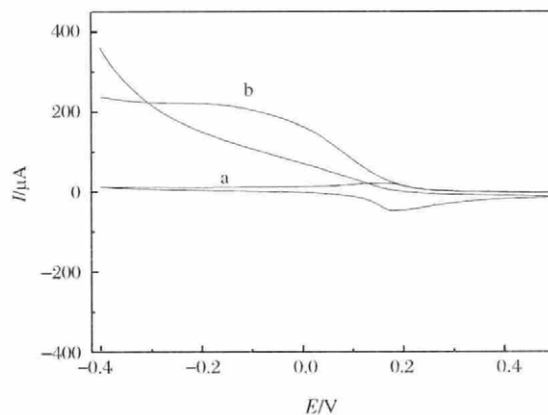
图3 pH 值对 PB/ZrO₂/GCE 的氧化峰电流的影响Figure 3 Effects of pH on oxidation peak current of PB/ZrO₂/GCE.

2.3 扫描速率的影响

在含 KCl (1.0 mol/L) 的 PBS (0.1 mol/L, pH=7.0) 中, 采用循环伏安法研究了扫描速率对 PB/ZrO₂/GCE 的电化学行为的影响。结果表明: 修饰电极的氧化还原峰电流随扫描速率的增加而增大。当扫描速率在 20~200 mV/s 范围内, 修饰电极的氧化还原峰电流分别和扫描速率成良好的线性关系, 线性方程分别为 $i_{pa} = -0.41113 - 10.2526v$, $R = 0.9874$; $i_{pc} = 0.58823 + 13.346v$, $R = 0.9876$; 其中: i_{pa} 为氧化峰电流, 单位为 10^{-6} A; i_{pc} 为还原峰电流, 单位为 10^{-6} A; v 为扫描速率, 单位为 V/s。说明该电极反应过程为吸附控制的过程。

2.4 PB/ZrO₂/GCE 对 H₂O₂ 的电催化作用

扫描速率为 100 mV/s 时, 研究了 PB/ZrO₂/GCE 对 H₂O₂ 的电催化作用。图 4 是 PB/ZrO₂/GCE 在含 KCl (1.0 mol/L) 的 PBS (0.1 mol/L, pH=7.0) 中, 在 (b) 存在 H₂O₂ (1 μmol/L) 和 (a) 不存在 H₂O₂ (1 μmol/L) 时的循环伏安曲线。由图 4 可知: 当加入 H₂O₂ 后, PB/ZrO₂/GCE 的还原峰电流增大, 氧化峰电流减小, 说明 PB/ZrO₂/GCE 对 H₂O₂ 具有电催化作用。

图4 PB/ZrO₂/GCE 在不同溶液中的循环伏安曲线Figure 4 CVs of the PB/ZrO₂/GCE in PBS.

2.5 PB/ZrO₂/GCE 的稳定性、重现性

在优化的实验条件下, 制备 5 支修饰电极用于相同浓度的 H₂O₂ 的平行测定, 相对标准偏差为 4.7%。用同一支 PB/ZrO₂/GCE 对相同浓度的 H₂O₂ 连续测定 10 次, 峰电流无明显变化, 说明该电极具有很好的重现性。将修饰电极置于室温下 7 d 用于同浓度 H₂O₂ 的检测, 能保持 87% 的峰电流, 说明该修饰电极具有良好的稳定性。

3 结论

通过一步电沉积制备了 PB/ZrO₂/GCE, 研究了修饰电极的电化学行为, 探究了修饰电极对 H₂O₂ 的电催化能力。结果表明: 该修饰电极具有制备简单、操作方便、稳定性及重现性好等优点, 在无酶检测 H₂O₂ 领域具有应用价值。

参考文献

- [1] 张克营, 张娜, 王红艳, 等. 普鲁士蓝/壳聚糖/多壁碳纳米管修饰电极的制备及其电化学性质[J]. 光谱实验室, 2013, 30(2): 939-942.
- [2] Karyakin AA, Karyakin EE. Electroanalytical applications of prussian blue and its analogs[J]. Chemical Bulletin, 2001, 50(12): 1811-1817.

- [3] 胡荣,双雅琼,李伟,等. 普鲁士蓝多壁碳纳米管修饰电极测定维生素 C[J]. 分析实验室,2009,28(7):61-64.
- [3] 朱丽娜,李兰芳,杨平,等. 多巴胺在碳纳米管/普鲁士蓝复合膜修饰电极上的电化学行为及其选择性测定[J]. 化学与生物工程,2009,26(5):80-84.
- [4] Camargo PHC, Xiong YJ, Ji L, et al. Facile synthesis of tadpole-like nanostructures consist of Au heads and Pd tails[J]. J Am Chem Soc., 2007, 129(6):15452-15455.
- [5] Zhang J, Fang JY. A general strategy for preparation of Pt 3d-transition metal (Co, Fe, Ni) Nanocubes [J]. J Am Chem Soc., 2009, 131(56):18543-18546.
- [6] Habas S, Lee E, Radmilovic H, et al. Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth[J]. Nat Mater, 2007, 48(6):692-693.
- [7] Lee H, Habas SE, Somorjai GA, et al. Localized Pd over growth on cubic Pt nanocrystals for enhanced electrocatalytic oxidation of formic acid [J]. J Am Chem Soc., 2008, 130(36):5406-5408.
- [8] 李正, 马玉婷, 吴莹, 等. Au-Pt-NPs/G 修饰电极对亚硝酸根的电催化性质 [J]. 光谱实验室, 2011, 28(5): 2383-2386.
- [9] 李艳芬, 张晶晶, 赵倩, 等. 鸟嘌呤和 8-羟基脱氧鸟嘌呤核苷在聚甘氨酸修饰电极上的电化学行为及其同时测定[J]. 化学传感器, 2009, 29(1):43-48.
- [10] Wang XY, Gu HF, Yin F, et al. A glucose biosensor based on prussian blue/chitosan hybrid film[J]. Biosen Bioelectron, 2009, 24(4):1527-1530.
- [11] Shan YP, Yang GC, Gong J, et al. Prussian blue nanoparticles potentiostatically electrodeposited on indium tin oxide/chitosan nanofibers electrode and their electrocatalysis towards hydrogen peroxide[J]. Electrochim Acta, 2008, 53(10):7751-7755.
- [12] Ou CF, Chen SH, Yuan R, et al. Layer-by-layer self-assembled multilayer films of multi-walled carbon nanotubes and platinum-Prussian blue hybrid nanoparticles for the fabrication of amperometric immunosensor[J]. J Electroanal Chem., 2008, 624(1):287-292.
- [13] 史丽英, 王英. 高比表面积纳米氧化锆的制备及应用 [J]. 南京大学学报:自然科学版, 2004, 45(35):2755-2756.