

文章编号:1674-2869(2018)02-0161-04

# 聚吡咯/普鲁士蓝复合材料合成及其对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的检测

陈 静,熊惠之,喻湘华,李 亮\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘 要:**利用聚吡咯(PPy)与氯化铁、铁氰化钾的反应,制备了聚吡咯/普鲁士蓝(PB)复合材料。采用X射线衍射、扫描电子显微镜对PPy/PB复合材料的结构和微观形貌进行表征,采用循环伏安方法测试其电化学性能。实验结果表明,PPy纳米管可以调控PB的生长聚集,颗粒状的PB较为均匀地附着在PPy纳米管表面。PPy/PB复合材料对于 $\text{H}_2\text{O}_2$ 有着良好的电检测性能,其线性检测范围是0.5 mmol/L~15 mmol/L,检测限为0.3 mmol/L。在PPy/PB复合材料中,对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 有电化学检测性能作用的主要是PB,PPy纳米管则是支撑PB颗粒,增加电化学过程的接触面积,提升PB与电极之间的电子传输效率。

**关键词:**普鲁士蓝;聚吡咯;复合材料; $\text{H}_2\text{O}_2$ ;电化学检测

**中图分类号:**O633 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2018.02.008

## Synthesis of Polypyrrole/Prussian Blue Composites for Detection of Hydrogen Peroxide

CHEN Jing, XIONG Huizhi, YU Xianghua, LI Liang\*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** Polypyrrole (PPy)/Prussian Blue (PB) composites were prepared through the reaction among PPy,  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in this work. The structure and morphology of the synthesized PPy/PB composites were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The electrochemical performances were tested by cyclic voltammetry. The results showed that PPy could control the growth and aggregation of PB, leading to PB with granulated structure uniformly attached to the surface of PPy nanotubes. The PPy/PB composites exhibited good performances in the electrochemical detection of hydrogen peroxide. The linear detection range was 0.5 mmol/L~15 mmol/L, and the detection limit was 0.3 mmol/L. In PPy/PB composites, the PB mainly contributes to the electrochemical detection of hydrogen peroxide, while PPy nanotubes assist to support PB granules, thus increase the contacting area and improve the electron transport efficiency between PB and the electrode in the electrochemical process.

**Keywords:** Prussian Blue; polypyrrole; composites; hydrogen peroxide; electrochemical detection

现阶段,在工业生产、环境科学和临床医学等方面 $\text{H}_2\text{O}_2$ 扮演着重要的角色, $\text{H}_2\text{O}_2$ 因其优异的氧化性能,在生活中有较多应用,通常用做消毒剂<sup>[1]</sup>、氧化剂<sup>[2-4]</sup>、防腐剂及火箭技术中的推进剂。同时

在工业生产中,废弃物中通常含有 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,其很容易随地下水和雨水广泛传播;而且在许多化学反应中, $\text{H}_2\text{O}_2$ 通常作为氧化还原酶催化反应的产物,通过对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的浓度的测定,可以间接测定酶催化底

收稿日期:2017-09-04

基金项目:2016年省级大学生创新创业训练计划项目(201610490019)

作者简介:陈 静,硕士研究生。E-mail:1019068670@qq.com

\*通讯作者:李 亮,博士,教授。E-mail:msell08@163.com

引文格式:陈静,熊惠之,喻湘华,等.聚吡咯/普鲁士蓝复合材料合成及其对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的检测[J].武汉工程大学学报,2018,40(2):161-164.

物的浓度。所以对它的检测在化学、生物学及其他领域均有重大意义。 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的测定方法主要有光谱法、容量分析法、电化学方法等<sup>[5]</sup>。

在对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的还原上,普鲁士蓝(Prussian Blue, PB)的反应活性和选择性都比一般材料高<sup>[6-11]</sup>,其优异的性能不但可以提高电子在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和电极之间的转移速率,而且可以减少尿酸、抗坏血酸等的干扰。最近,很多研究者热衷于在制备电化学传感器材料时使用PB<sup>[12-14]</sup>,但单独将PB用做检测 $\text{H}_2\text{O}_2$ 时,PB颗粒的化学性能很不稳定,且颗粒的大小也无法得到精确调控<sup>[15]</sup>。在无机材料如碳纳米管等表面上附着PB颗粒可以增加其在修饰电极表面的稳定程度,也让PB颗粒与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的接触面积得到较大的提升,使其催化效率得到了较大的提高。

本研究先合成聚吡咯(polypyrrole, PPy)纳米管,再将PPy纳米管浸没在含有PB的相应溶液中,最终得到了PB颗粒附着在PPy纳米管外的PPy/PB复合材料。对复合材料的微观形貌和结构等进行了相应的表征,并用PPy/PB复合材料修饰电极对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 进行了电化学检测,结果表明复合材料对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 有良好的电化学检测性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

吡咯单体、甲基橙、过硫酸铵、盐酸、氯化铁、铁氰化钾均为化学纯(国药集团化学试剂有限公司), $\text{H}_2\text{O}_2$ 为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 不同组份PPy/PB复合材料的制备

1.2.1 PPy纳米管的合成 配制5 mol/L的甲基橙水溶液,向其中加入1 mol/L的HCl溶液直至pH值为2,向上述溶液中加入0.07 mL吡咯,再将0.228 g过硫酸铵加入其中,在室温下搅拌24 h。反应结束后将产物进行过滤,并用水洗涤,至滤液变澄清,将产物置于真空干燥箱中冻干,即得到PPy纳

米管。

1.2.2 PPy/PB复合材料的合成 配置20 mL的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液,将0.026 1 g  $\text{FeCl}_3$ ,0.033 6 g  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和0.148 8 g KCl溶解在20 mL水中,将浓盐酸加入上述 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液中直至pH值为1。将质量分别为5 mg与10 mg的PPy纳米管加入到上述 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液中,在磁力搅拌条件下反应30 min,过滤并用水、乙醇洗涤,室温干燥。得到的产物分别标记为PPy/PB-1与PPy/PB-2。

### 1.3 表征与测试

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试与扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)测试分别采用Shimadzu XD-5A型X射线衍射仪与JSM-5510LV(JEOL Co.)型扫描电子显微镜进行。先将1.0 mg样品超声分散在1.0 mL水中,再取10 mL分散液滴在玻碳电极上制备得到工作电极。以铂丝为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,与样品修饰的电极作为工作电极,构成三电极体系,用CHI 660D型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行电化学测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM表征

图1分别给出了PPy纳米管,PPy/PB复合纳米管的SEM图。从图1(a)中可以看出PPy纳米管的管径在300 nm~400 nm之间、长度在10  $\mu\text{m}$ 左右。从图1(b)与图1(c)可以看出,PPy/PB-1与PPy/PB-2在微观上均呈现出颗粒包覆管状的形貌,这表明在反应过程中PB是呈颗粒状,且附着在PPy纳米管外。对比图1(b)和图1(c)发现,附着在PPy纳米管外的PB颗粒与PPy纳米管加入量成反比,而且PB颗粒的粒径也逐渐减小。这足以说明PPy纳米管可以抑制PB颗粒的生长聚集,且起到支撑并有效分散PB颗粒的作用。

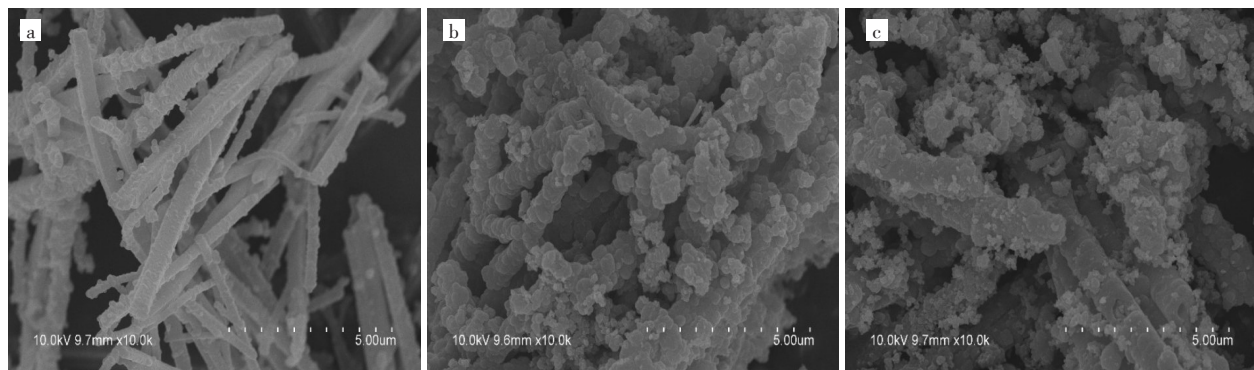


图1 (a)PPy纳米管,(b)PPy/PB-1和(c)PPy/PB-2的SEM图

Fig. 1 SEM images of (a) PPy nanotubes, (b) PPy/PB-1 and (c) PPy/PB-2

2.2 XRD 表征

为研究复合凝胶材料的结构,对样品进行XRD测试,图2给出了PB、PPy纳米管、PPy/PB复合材料的XRD图。图2中曲线1在2θ值为25°处的衍射峰较为明显,为PPy中掺杂甲基橙的衍射峰。图2中曲线4在2θ值为17.52°,24.76°,35.26°,39.75°,43.68°,51.12°,53.89°,57.14°处的衍射峰,对应为PB的(200),(220),(400),(420),(422),(440),(600),(620)衍射面。在PPy/PB复合材料中,随着PPy纳米管含量的增加,PB的衍射峰强度逐渐减弱,说明PPy/PB复合材料中PPy纳米管的加入影响了PB的结晶,抑制了PB颗粒的生长聚集。加入越多的PPy,PB的结晶峰越弱。这与SEM的结果一致。

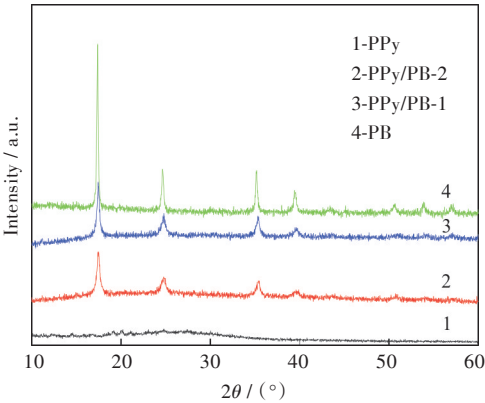


图2 PPy,PPy/PB-2,PPy/PB-1和PB的XRD图  
Fig. 2 XRD patterns of PB,PPy/PB-2,PPy/PB-1 and PB

2.3 PPy/PB复合纳米管电化学检测

将PPy纳米管、PB、PPy/PB复合纳米材料制备成修饰电极对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>进行循环伏安测试,扫描速率为0.1 V/s,扫描范围-0.4 V~0.6 V,测试结果见图3。

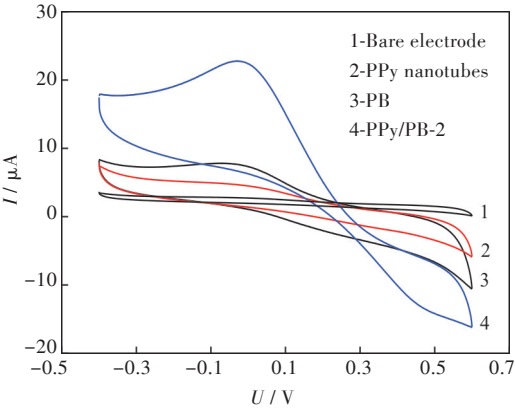


图3 裸电极,PPy纳米管,PB和PPy/PB-2修饰电极在含有10 μmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的溶液中的循环伏安曲线  
Fig. 3 Cyclic voltammetry curves of bare electrode, PPy nanotubes, PB and PPy/PB-2 modified electrodes in the solution containing 10 μmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

由图3可知裸电极与PPy纳米管没有明显的氧化还原峰,表明PPy纳米管对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>没有电化学检测能力。由图3曲线3可以看出,PB的循环伏安曲线有一对较为明显的氧化还原峰,氧化峰电位约为0.28 V,还原峰电位约为-0.02 V。将图3曲线4中PPy/PB-2与图3曲线3的PB相比,将PPy与PB复合后,氧化还原峰变得更加明显,氧化峰电流增加的较少,从10 μA增加到15 μA;还原峰电流显著地增加,从8 μA增加到22 μA。说明将PPy与PB复合后得到的复合材料,对于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>具有更好的电化学还原能力。

为了探寻PB、PPy/PB-1、PPy/PB-2三种修饰电极对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的响应能力,选取不同浓度的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>进行实验并作图,如图4所示。从图4中可以明显看出,三种材料对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的响应能力均随H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度的增加而增加,且PPy/PB复合材料对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的响应电流比纯PB修饰的电极所产生的电流更大。PPy/PB复合材料中PB含量越多,复合材料的响应电流也越大。对于PPy/PB-1修饰电极而言,它的线性检测范围为0.5 mmol/L~15 mmol/L,检测限为0.3 mmol/L。这说明PPy/PB复合材料中主要是PB对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>起电化学检测作用。在复合材料中,PB均匀包覆在PPy纳米管上,降低了PB颗粒的聚集,且增大了PB与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的接触面积。因为PPy是一种良好的导电高分子材料,将其与PB复合后,PB颗粒之间的电子传输效率得到较大提高,从而提高了PB的电催化性能。但是若PPy含量过多,因PPy自身对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>没有电化学催化性能,从而导致PPy/PB复合材料对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的电化学检测性能下降。

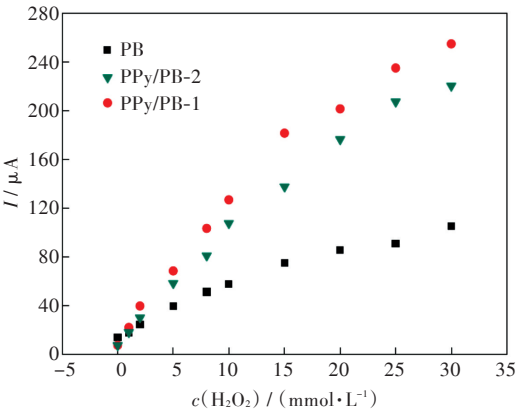


图4 PB,PPy/PB-2和PPy/PB-1修饰电极的响应电流与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度的关系图  
Fig. 4 Relationship between response current and concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over PB, PPy/PB-2 and PPy/PB-1 modified electrodes

进一步研究了 PPy/PB-1 电极的抗干扰性,在溶液中依次加入 0.5 mmol/L 的 L-抗坏血酸(ascorbic acid, AA)、0.5 mmol/L 尿酸(uric acid, UA) 和 1.0 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 结果如图 5 所示。结果表明有干扰物存在时, PPy/PB-1 电极对  $\text{H}_2\text{O}_2$  具有良好的选择性。

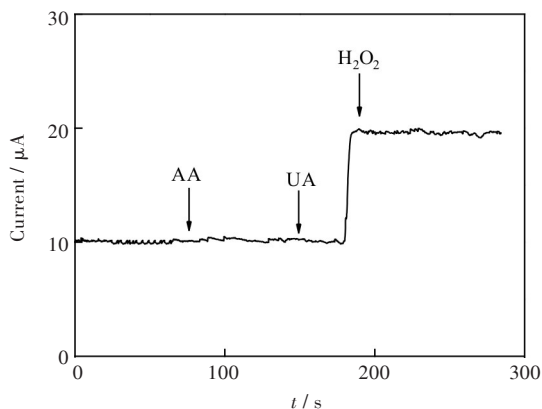


图5 UA 和 AA 对响应电流的影响

Fig. 5 Effects of ascorbic acid and uric acid on current response

### 3 结 语

本文用一种较为简单的方法合成了 PPy/PB 复合材料,对复合材料的结构和微观形貌进行了表征,并对其电化学性能进行了研究,得到以下结论:PB 以颗粒状附着在 PPy 纳米管表面,且 PB 颗粒的粒径随 PPy 纳米管含量的增加而减小。在 PPy/PB 复合材料对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电化学检测中,对  $\text{H}_2\text{O}_2$  起到检测作用的主要是 PB, PPy 纳米管主要起支撑 PB 颗粒、增加电化学接触面积、提高 PB 与电极之间的电子传输效率的作用。

#### 参考文献:

- [1] WEBER D J, RUTALA W A, ANDERSON D J, et al. Effectiveness of ultraviolet devices and hydrogen peroxide systems for terminal room decontamination: focus on clinical trials [J]. *American Journal of Infection Control*, 2016, 44(5): 77–84.
- [2] JAIN A, BALASUBRAMANIAN R, SRINIVASAN M P. Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 622–629.
- [3] YIN J, DUAN J L, CUI Z J, et al. Hydrogen peroxide-induced oxidative stress activates NF- $\kappa$ B and Nrf2/Keap1 signals and triggers autophagy in piglets [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(20): 15479–15486.
- [4] JAMAL M A, MUNEE R M, IQBAL M. Photo-degradation of monoazo dye blue 13 using advanced oxidation process [J]. *Chemical International*, 2015, 1

(1): 12–16.

- [5] WORAGAMON K, JONGPATIWUT S, SREETHAWONG T. Liquid-phase cyclohexene epoxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  over RuO<sub>2</sub>-loaded mesoporous-assembled TiO<sub>2</sub> nanocrystals: catalyst preparation and recyclability [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 136(3/4): 249–259.
- [6] BISHOP G W, SATTERWHITE J E, BHAKTA S, et al. 3D-printed fluidic devices for nanoparticle preparation and flow-injection amperometry using integrated Prussian blue nanoparticle-modified electrodes [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(10): 5437–5443.
- [7] TUO X, LI B R, CHEN C L, et al. Facile assembly of polypyrrole/Prussian blue aerogels for hydrogen peroxide reduction [J]. *Synthetic Metals*, 2016, 213: 73–77.
- [8] ZHANG W, HU S L, YIN J J, et al. Prussian blue nanoparticles as multienzyme mimetics and reactive oxygen species scavengers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(18): 5860–5865.
- [9] LI S J, DU J M, SHI Y F, et al. Functionalization of graphene with Prussian blue and its application for amperometric sensing of  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. *Journal of solid State Electrochemistry*, 2012, 16(6): 2235–2241.
- [10] SALAZAR P, MARTÍN M, O'NEILL R D, et al. Improvement and characterization of surfactant-modified Prussian blue screen-printed carbon electrodes for selective  $\text{H}_2\text{O}_2$  detection at low applied potentials [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 674: 48–56.
- [11] SITNIKOVA N A, KOMKOVA M A, KHOMYAKOVA I V, et al. Transition metal hexacyanoferrates in electrocatalysis of  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduction: an exclusive property of Prussian blue [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(9): 4131–4134.
- [12] ZHAO H Y, JI X P, WANG B B, et al. An ultra-sensitive acetylcholinesterase biosensor based on reduced graphene oxide-Au nanoparticles- $\beta$ -cyclodextrin/ Prussian blue-chitosan nanocomposites for organophosphorus pesticides detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 65: 23–30.
- [13] LAI G S, ZHANG H L, YU A M, et al. In situ deposition of Prussian blue on mesoporous carbon nanosphere for sensitive electrochemical immunoassay [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 74: 660–665.
- [14] JIANG Y Z, YU S L, WANG B Q, et al. Prussian Blue@C composite as an ultrahigh-rate and long-life sodium-ion battery cathode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(29): 5315–5321.
- [15] CHEN L, WANG X J, ZHANG X T, et al. 3D porous and redox-active prussian blue-in-graphene aerogels for highly efficient electrochemical detection of  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(41): 22090–22096.

本文编辑: 苗 变