

新材料与新技术

基于纳米银掺杂聚酰亚胺基过氧化氢传感器的制备

陈琳^{1,2} 王月¹ 胡知之^{1*} 鲁云华¹ 朱正意² 朱凯² 邢吉²

(1.辽宁科技大学 化学工程学院,鞍山 114051;2.营口理工学院 化学与环境工程学院,营口 115014)

摘要 制备了一种新型的基于纳米银粒子和聚酰亚胺复合修饰玻碳电极的过氧化氢非酶传感器,用扫描电子显微镜和原子力显微镜对修饰电极表面的结构和形貌进行了表征,采用循环伏安法和电流法对该传感器的电化性能进行了评价。结果发现,在最佳条件下,该传感器校准曲线在 0.01~28.88mmol/L 范围内呈线性关系,信噪比 S/N=3 时检出限为 0.04mmol/L。所制备的电极具有稳定性高、灵敏度高和响应时间短(<4s)等优点。由此可见,聚酰亚胺可以作为一种性能可靠、使用寿命长的过氧化氢传感器检测材料。该研究成果也为聚酰亚胺在电化学方向的发展开辟了新路径。

关键词 聚酰亚胺,纳米银,过氧化氢,电化学测定

中图分类号 O65

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0064-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.015

Preparation of H₂O₂ sensor based on Ag nanoparticle doped polyimideChen Lin^{1,2} Wang Yue¹ Hu Zhizhi¹ Lu Yunhua¹ Zhu Zhengyi² Zhu Kai² Xing Ji²

(1.School of Chemical Engineering,Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051;2.College of Chemistry and Environmental Engineering,Yingkou Institute of Technology,Yingkou 115014)

Abstract A novel non-enzymatic sensor for the detection of hydrogen peroxide(H₂O₂) was prepared.It is based on a polyimide(PI) and Ag nanoparticle composite modified glassy carbon electrode.The structure and morphology of the modified electrode surface were characterized by scanning electron microscopy and atomic force microscopy.The electrochemical performance of the sensor was evaluated by cyclic voltammetry and amperometry.The results showed that under optimum conditions,the calibration plot were linear in the range of 0.01~28.88mM,with a detection limit of 0.04mM when the S/N was 3.The electrode exhibited high stability,great sensitivity,stable reproducibility and fast response time (less than 4s).It shown that PI can be used as a performance reliable and long-life sensor for H₂O₂ detection,exhibiting a new application for PI.

Key words polyimide,silver nanoparticle,hydrogen peroxide,electrochemical determination

电化学传感器的性能易受材料的形貌、尺寸、比表面积和组成的影响^[1]。因此,电催化剂的形状和结构在电分析领域对提高传感器的性能具有重要意义。近年来,随着纳米技术的飞速发展,各种纳米材料被应用到过氧化氢传感器中^[2],包括纳米颗粒、纳米线、纳米片和纳米棒等^[3-6]。其中金属纳米粒子因

比表面积大、吸附能力强、电催化活性高、导电性好,且具有较高的电子转移速率等优点,在改善非酶过氧化氢传感器性能方面发挥着重要作用^[7]。然而金属纳米粒子易发生团聚现象,因此,如何选择合适的催化剂载体使其获得较高的比表面积,提高单位质量活性组分的催化效率具有极其重要的意义。

收稿日期:2020-02-06;修回日期:2021-03-04

基金项目:2019 辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0371);2019 营口理工学院大学生创新创业训练计划项目(201914435058);2018 年营口理工学院院级科研项目(QNL201804)

作者简介:陈琳(1984-),女,讲师,主要从事有机功能材料及电化学传感器研究。

通讯作者:胡知之,教授,主要从事功能高分子材料的开发研究,E-mail:huzhizhi@163.com。

聚酰亚胺(PI)具有优异的力学性能,尺寸稳定性好,玻璃化转变温度高^[8],被广泛应用于航空航天、柔性电路板、液晶显示器和汽车等领域^[9]。据文献报道,含羟基结构的PI可对电极表面产生良好的黏着性,对纳米粒子也有较好的包覆作用,并易与界面形成化学键或氢键,从而促进金属纳米粒子的分散^[10],有效地防止团聚现象。因此,以功能化PI为基底材料修饰电极在电化学传感器领域具有一定的开发价值。

本研究合成了一种含羟基的二胺单体2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷(BAHPP),并将其与4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)聚合制备可溶性PI。将所制备的PI与纳米银混合,在玻碳电极(GCE)上制备了一种新型纳米金属掺杂PI的复合膜,并以此作为过氧化氢检测的催化层。所制备的复合物膜对过氧化氢的测定具有很强的催化活性。同时,由于PI稳定的物理、化学性能,提高了所制备传感器的稳定性和使用寿命。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米银(20nm),苏州碳丰科技有限公司;乙醇(分析纯)、硼酸(分析纯)、冰醋酸(分析纯)、磷酸(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、30%过氧化氢,国药集团化学试剂有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)(分析纯),天津科密欧化学试剂有限公司;6FDA(纯度 $\geq 99.5\%$),天津众泰化工科技有限公司。

电化学工作站(CHI750),上海辰华仪器有限公司;T密理博超纯水机(M-D24UV型),苏州和泽精密仪器有限公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, Σ IGMA-HD型),德国蔡司公司;原子力显微镜(AFM, CSPM-5500型),中国本原纳米仪器有限公司;红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS 10型),美国尼高力仪器公司。

1.2 PI的制备

按照文献^[11]制备了二胺单体BAHPP,将0.01mol BAHPP与0.01mol 6FDA在DMAc溶剂中搅拌12h,得到固含量为15%(质量分数)的聚酰亚胺酸(PAA)溶液;再分别称取0.10mol的吡啶和0.10mol的乙酸酐,将二者混合液缓慢滴加到PAA溶液中,继续搅拌24h,即得PI溶液;将PI溶液缓慢倒入适量无水乙醇中,析出白色絮状物PI;最后将所得PI置于200℃红外干燥箱中干燥,即得酰亚胺化完全的PI固体^[8]。

1.3 修饰电极的制备

将GCE分别用0.5 μ m和1.0 μ m的三氧化二铝抛光粉在抛光垫上研磨2min,再用无水乙醇超声清洗15min,最后用去离子水超声清洗15min,清洗完毕后,用氮气吹干以待用。

称取15mg纳米银粒子溶于0.5mL DMAc中,将混合液超声振荡30min以确保纳米银粒子分散均匀;再取30mg PI溶于0.57g DMAc中,超声振荡40min使溶液呈现粘稠状;将上述两溶液各吸取10 μ L,混合后再次超声振荡30min,制备成Ag/PI混合液;用移液枪吸取10 μ L混合液滴涂在清洗好的GCE上,烘干后即制得Ag/PI/GCE过氧化氢传感器。

1.4 电化学测试

本实验采用的是三电极系统(GCE为工作电极、铂丝为对电极、Ag/AgCl为参比电极),通过计时电流法、循环伏安法(CV)对所制备的复合膜电极进行电化学行为测试。缓冲溶液为Brintton-Robinson缓冲溶液(BR buffer):由0.1mol/L磷酸、0.1mol/L硼酸和0.1mol/L醋酸(H_3PO_4 -HAc- H_3BO_3)混合而成,再向其中加入不同量的0.1mol/L氢氧化钠溶液配置成,pH为3~13。

2 结果与讨论

2.1 PI的FT-IR分析

图1为PI的FT-IR谱图,从图中可以看出,1785 cm^{-1} 附近为C=O不对称伸缩振动吸收峰,1713 cm^{-1} 附近为C=O对称伸缩振动吸收峰,1376 cm^{-1} 附近为C—N键伸缩振动吸收峰^[12],这些特征峰表明所制备的PI发生了酰亚胺化反应。

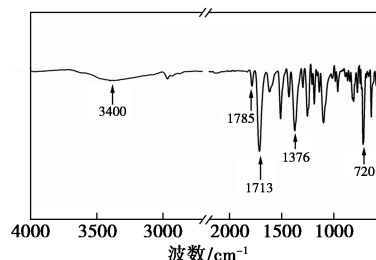


图1 PI的FT-IR谱图

2.2 传感器的形貌表征分析

表面形貌是调节电化学传感器性能的一个重要因素。图2(a、b)为PI和Ag/PI的SEM图,图2(c、d)为PI和Ag/PI的AFM图。从图2(a)中可以看出,没有纳米银修饰的纯PI电极表面比较光滑平整。而在图2(b)中,银纳米粒子呈现出不完美的球

状分散在电极表面,且有略微的褶皱出现,这些皱纹会影响电化学响应,并产生可能有益于电子转移的特性。与图 2(c)相比,图 2(d)表面高度的显著增加是由纳米银的立体结构引起的,银纳米粒子在复合材料上的大量吸附会增强对过氧化氢的电催化性能。

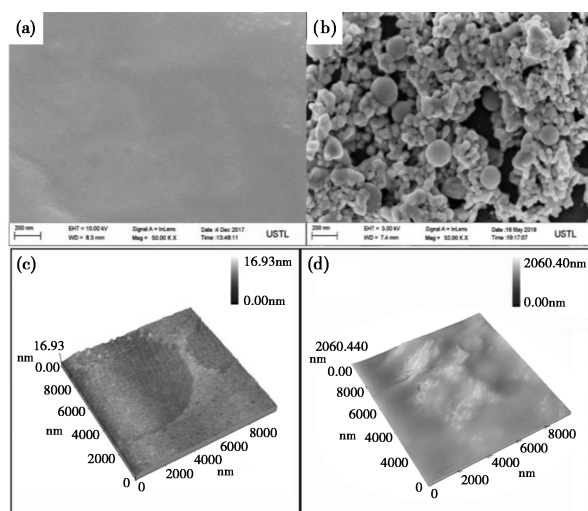


图 2 电化学传感器的 SEM(a,b)和 AFM(c,d)图
[(a)、(c)PI;(b)、(d)Ag/PI]

2.3 传感器的性能表征分析

2.3.1 电化学性能

为了验证所制备的 PI 对纳米银的分散作用,分别测试了 Ag/PI/GCE、Ag/GCE、PI/GCE 和 bare/GCE 四根电极的电化学行为,结果如图 3 所示。由图可见,裸电极和 PI 修饰的 GCE 电化学信号极其微弱,无法达到检测过氧化氢的目的。与 Ag/GCE 相比,Ag/PI/GCE 的电流信号明显提高,说明所制备的含羟基 PI 对银纳米粒子起到了良好的分散作用^[10],从而提高了电化学活性。

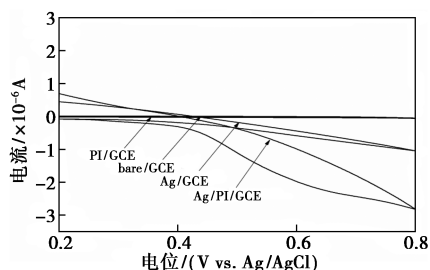


图 3 不同电极在脱氧下的循环伏安图

图 4 为 Ag/PI/GCE 在不同过氧化氢浓度下的循环伏安图,从图中可以看出,氧化峰电流值随过氧化氢浓度的增加而有规律的升高,说明 Ag/PI/GCE 对过氧化氢具有氧化催化的效果。这归因于纳米

银较为精细的颗粒尺寸,及卓越的导电性能。同时也证明了 PI 中的羟基结构可为银纳米粒子提供更多的结合位点,从而对过氧化氢起到良好的催化效果。

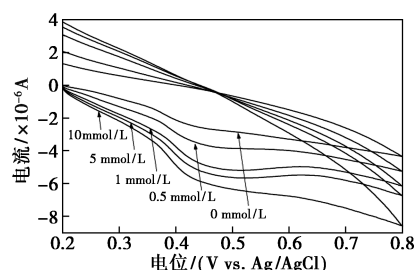


图 4 Ag/PI/GCE 在不同过氧化氢浓度下的循环伏安图

2.3.2 测定条件的优化

电化学传感器的灵敏度受检测电位的影响,因此考察了在 0.3~0.8 V 电压下连续滴加 50 $\mu\text{mol/L}$ 过氧化氢时的电流响应情况。结果显示,随着外加电压的增大,氧化电流值呈现先增加后下降的趋势,在 +0.6 V 时达到最高值。此时的背景电流较低,噪音较小,并且可以最大限度地减少溶液中其他干扰物的影响。

工作环境也是判断传感器性能的一个重要考察因素,因此研究了底液 pH 对过氧化氢氧化电流的影响。结果发现,随着溶液 pH 从 5~13 不断增加,氧化电流值呈现先增长后下降的趋势,在 pH=10 时达到最大值,并且在较宽的 pH 范围内都有良好的电流响应。因此,该传感器不仅适用于强碱性环境,在酸性条件下也可以正常工作。

最后考察了催化剂浓度对 Ag/PI/GCE 传感器性能的影响。结果发现,随着纳米银粒子浓度从 5~35 mg/mL 的不断增长,氧化电流值呈现先上升后下降的趋势。当浓度达到 25 mg/mL 时,响应电流值最大,可见 PI 对纳米银具有足够大的负载量。浓度较低时,催化效果无法达到理想的检测值,浓度过高又会导致银纳米粒子产生团聚。因此,为了达到高灵敏度检测过氧化氢的目的,最终选择纳米银浓度为 25 mg/mL。

2.3.3 校正曲线和操作稳定性

图 5 显示了修饰电极在最佳优化条件下,连续阶梯性改变过氧化氢浓度时的电流-时间曲线图。由图可见,随着过氧化氢浓度的增加,氧化电流值呈阶梯状增长,并快速达到稳定。当过氧化氢浓度在 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 至 $2.888 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 范围内变化时,与响应电流呈现良好的线性关系,其线性方程

见式(1),线性相关系数为 0.9998,根据信噪比(S/N=3)得出该电极的检出限为 0.04mmol/L,灵敏度为 41.13 μ A/(mmol/L $\cdot$ cm²)。其检出限和线性范围都优于先前文献报道值^[13-16](表 1)。这归因于 PI 的结构组成有利于银纳米粒子的均匀分散,同时 PI 中的羟基结构也为过氧化氢分子的吸附和反应提供了更多的活性位点。

$$I = -34.125 - 2.9062C \quad (1)$$

式中, I 为电流, μ A; C 为浓度,mmol/L。

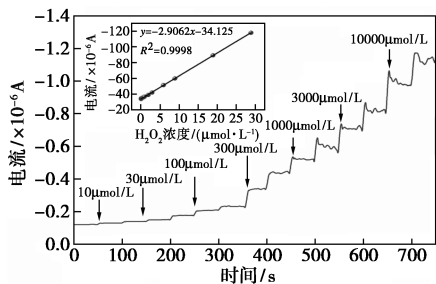


图 5 添加不同浓度过氧化氢时 Ag/PI/GCE 的阳极电流响应及过氧化氢的校正曲线(插图)

表 1 本研究所制备的传感器与其他过氧化氢传感器的比较

电极材料	线性范围/ (mmol $\cdot$ L ⁻¹)	检出限/ (mmol $\cdot$ L ⁻¹)	参考 文献
Cu ₂ O/GNs/GCE	0.30~7.80	20.8	[13]
Nano-Ag/ERGO/GCE	0.01~1.40	0.001	[14]
rGO/CNT/AgNPs/GCE	0.01~10.00	1.0	[15]
PDA-HA	0.01~0.40	0.002	[16]
PLL/MWCNT's/GCE	0.43~13.00	0.15	[17]
Ag//PI/GCE	0.01~28.88	0.04	本工作

注:NFs 为纳米纤维;GNs 为石墨烯纳米片;rGO 为还原氧化石墨烯;CNT 为碳纳米管。

图 6 为连续滴加 0.1mmol/L 过氧化氢时的电流响应情况,由图可知,随着过氧化氢的加入,氧化过程在不断发生,且电信号保持平稳的增长状态,其相对标准偏差(RSD)为 5.3%。良好的操作稳定性证明了在 PI 的包覆下,银纳米粒子被牢固地固定在电极表面。

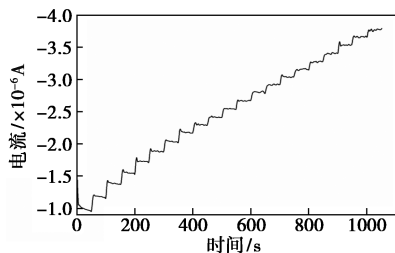


图 6 0.1mmol/L 过氧化氢在 Ag/PI/GCE 上的电流响应

2.3.4 长期稳定性及实际应用

很多电化学传感器在长期使用后,响应信号会明显下降,无法正常工作。因此,长期稳定性是非酶过氧化氢电化学传感器实际使用中的一个重要衡量因素。本实验每隔 5d 考察 1 次 Ag/PI/GCE 和 Ag/GCE 的电流响应情况,结果如图 7 所示。由图可见,在储存 30d 后,Ag/PI/GCE 传感器仍保持初始电流值的 94.5%。而 Ag/GCE 传感器的电流响应值却减少到了初始值的 12.3%。这是因为 PI 较大的比表面积和丰富的羟基官能团,使纳米银能够长期稳定地固定在电极表面,从而增加了 Ag/PI/GCE 传感器的使用寿命。

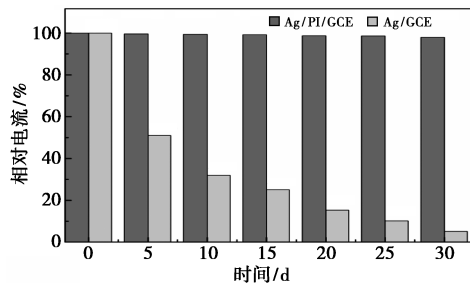


图 7 Ag/PI/GCE、Ag/GCE 的长期稳定性

过氧化氢被广泛应用于食品行业,也是生物体系中的一种重要物质,因此实际样品中过氧化氢的检测具有重要的意义。为验证 Ag/PI/GCE 传感器的实用性,将其应用于实际饮用水中过氧化氢的检测,采用传统的高锰酸钾滴定法和回收率实验检验本方法的可靠性和准确性,结果如表 2 所示。由表可见,传感器的检测结果与滴定法得到的结果相接近,表明本方法可运用于实际样品中过氧化氢的检测。

表 2 Ag/PI/GCE 传感器在饮用水中的应用

检测/ (mmol $\cdot$ L ⁻¹)	加入量/ (μ mol $\cdot$ L ⁻¹)	检出量/ (μ mol $\cdot$ L ⁻¹)	相对标准 偏差/ %	回收率/ %	高锰酸钾 滴定法/ (μ mol $\cdot$ L ⁻¹)
未发现	50.0	52.1	4.9	104.2	51.1
未发现	100.0	106.5	4.2	106.5	103.2
未发现	200.0	211.0	3.9	105.5	206.0

3 结论

采用 PI 与纳米银掺杂制备了一种新型的非酶过氧化氢传感器 Ag/PI/GCE,其对过氧化氢的氧化表现出良好的催化作用。该传感器在过氧化氢浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.888 \times 10^{-2}$ mol/L 的范围内与响

应电流呈线性关系,其线性相关系数为 0.9998,信噪比 $S/N=3$ 时检出限为 0.04mmol/L ,灵敏度为 $41.13\mu\text{A}/(\text{mmol/L}\cdot\text{cm}^2)$ 。且在优化条件下,Ag/PI/GCE 还具有较高的稳定性、灵敏度和重现性。通过含羟基功能化 PI 的掺杂,改善了金属纳米粒子易团聚的现象,提高了电活性物质的催化效率,并大大提升了传感器的使用寿命。因此,该传感器综合了 PI 的高稳定性和银纳米粒子的高导电性,有望在极端环境中得到广泛应用。

参考文献

- [1] Zaidi S A, Shin J H. Recent developments in nanostructure based electrochemical glucose sensors[J]. *Talanta*, 2016, 149: 30-42.
- [2] Gao X, Jin L Y, Wu Q, et al. A nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on silver nanowires and chitosan film[J]. *Electroanalysis*, 2012, 24(8): 1771-1777.
- [3] Buckley L F, Abbate A. Interleukin-1 blockade in cardiovascular diseases: from bench to bedside[J]. *Biodrugs*, 2018, 32(23): 1-8.
- [4] Xie F Y, Cao X Q, Qu F L, et al. Cobalt nitride nanowire array as an efficient electrochemical sensor for glucose and H_2O_2 detection[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 255: 1254-1261.
- [5] Song H Y, Ma C H, You L Y, et al. Electrochemical hydrogen peroxide sensor based on a glassy carbon electrode modified with nanosheets of copper-doped copper(II) oxide[J]. *Microchimica Acta*, 2015, 182(7-8): 1543-1549.
- [6] Leonardi S G, Marini S, Espro C, et al. In-situ grown flower-like nanostructured CuO on screen printed carbon electrodes for non-enzymatic amperometric sensing of glucose[J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184(7): 2375-2385.
- [7] Habibi B, Jahanbakhshi M. Sensitive determination of hydrogen peroxide based on a novel nonenzymatic electrochemical sensor: silver nanoparticles decorated on nanodiamonds[J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2015, 12(8): 1431-1438.
- [8] Song G L, Zhang Y, Wang D M, et al. Intermolecular interactions of polyimides containing benzimidazole and benzoxazole moieties[J]. *Polymer*, 2013, 54(9): 2335-2340.
- [9] Jang W, Seo J, Lee C, et al. Residual stress and mechanical properties of polyimide thin films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 113(2): 976-983.
- [10] 郭妙才, 李松年, 王晓工, 等. 一种含酚酞结构聚酰亚胺的合成及性能表征[J]. *高分子学报*, 2012(3): 278-283.
- [11] 徐永芬. 含活性基团亚胺/多官能环氧的制备及其固化反应动力学研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [12] Ma X H, Swaidan R, Belmabkhout Y, et al. Synthesis and gas transport properties of hydroxyl-functionalized polyimides with intrinsic microporosity[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(9): 3841-3849.
- [13] Liu M M, Liu R, Chen W. Graphene wrapped Cu_2O nanocubes: non-enzymatic electrochemical sensors for the detection of glucose and hydrogen peroxide with enhanced stability[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2013, 45: 206-212.
- [14] 刘彤彤, 于浩, 宋诗稳, 等. 纳米银/石墨烯电化学传感器的制备及应用研究[J]. *传感器与微系统*, 2018, 37(7): 22-28.
- [15] Zhang Y, Wang Z Y, Ji Y, et al. Synthesis of Ag nanoparticle-carbon nanotube-reduced graphene oxide hybrids for highly sensitive non-enzymatic hydrogen peroxide detection[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(49): 39037-39041.
- [16] 张林, 尹华斌, 骆健俊, 等. 基于电聚合多巴胺-透明质酸复合膜界面构建过氧化氢电化学传感器[J]. *分析化学*, 2013, 41(4): 534-539.
- [17] 屈建莹, 朱莉莉, 康世平, 等. 聚 L-赖氨酸-多壁碳纳米管修饰玻碳电极循环伏安法测定过氧化氢[J]. *理化检验*, 2013, 49(10): 1166-1173.

中国科大在手性胺合成领域取得进展

近日,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心、化学与材料科学学院教授傅尧与特任副研究员陆熹在手性胺合成领域取得进展,开发镍氢催化烯酰胺不对称氢烷基化,实现温和条件手性脂肪胺模块化合成。

手性胺是重要的手性助剂以及医药、天然产物的关键合成中间体。2019 年零售额前 200 名的药物中,超过三成都含有手性胺结构。高效、便捷合成手性胺化合物是有机合成化学研究的重要方向。常规催化合成手段,如亚胺/烯胺氢化、亚胺烷基化、烯胺氢烷基化等,在双烷基取代手性脂肪胺合成中存在底物结构局限。

科研人员提出“烯胺还原偶联”概念,开发廉价金属镍催化体系,以烯胺替代当量金属试剂实现温和条件碳-碳偶联,简化合成步骤、丰富底物范围、提升官能团兼容性。近期,科研人员在饱和碳偶联合成手性胺方向取得进展,成功实现镍氢催化烯酰胺不对称氢烷基化。反应

使用性质稳定、易于获取的烯酰胺与烷基卤化物为原料,高对映选择性制备酰基保护的手性脂肪胺化合物,反应条件温和、底物适用范围广。反应可应用于多种天然产物、药物分子高效合成和修饰。

例如,反应可以实现生物碱毒芹碱、多动症药物利地美、哮喘药物卡莫特罗等生理活性分子或其同位素标记物的高效合成。此外,反应还可实现烯酰胺与 α -酮酸酯卤化物的不对称氢烷基化,制备具有两个手性中心的 β -胺基硼酸酯。新方法串联有机含硼化合物丰富的转化,如氧化和芳基化等,将有助于开发复杂结构的胺类手性分子。

该研究展示了一种镍催化饱和碳偶联模块化合成手性脂肪胺的新策略,为含手性胺结构药物、天然产物和含氮复杂手性分子合成提供了新方法,是常规手性胺合成策略结构局限的补充与突破。

(新型)