

研究论文

自组装普鲁士蓝膜修饰电极的制备及表征

华 卉, 陈玮玮, 金万勤, 徐南平

(南京工业大学膜科学技术研究所, 江苏 南京 210009)

摘要: 通过静电自组装技术在 Pt 电极表面组装了不同层数的普鲁士蓝 (PB) 膜, 得到了 PB 修饰的 Pt 电极。分别利用扫描电镜 (SEM) 和紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 表征膜的形貌及光学特性, 并且采用循环伏安法 (CV) 测量膜修饰的 Pt 电极的循环伏安特性。结果表明: 通过自组装技术可以制备出可控厚度的纳米尺度的 PB 膜修饰电极, 膜的紫外吸收峰强度与组装层数符合线性关系, 膜的组成同时含有可溶和不溶性 PB, 且循环伏安法所得到的峰电流正比于扫描速度的平方根以及 PB 的本体浓度, 修饰电极具有好的电化学性能, 可用于生物传感器。

关键词: 自组装; 普鲁士蓝; 薄膜; 修饰电极

中图分类号: O 614

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 08-2056-06

Preparation and characterization of electrodes modified by self-assembled Prussian blue film

HUA Hui, CHEN Yiwei, JIN Wanqin, XU Nanping

(Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: A series of Prussian blue (PB) modified Pt electrodes with various layers were prepared by electrostatic layer-by-layer adsorption of iron (III) and hexacyanoferrate (II) on Pt electrodes. Scanning electron microscopy (SEM) and UV-visible spectroscopy (UV-Vis) were used to observe their morphologies and optical properties, while the electrochemical properties were determined by cyclic voltammogram (CV). The results showed that the nano-size PB film could be self-assembled on the Pt electrodes with a controlled thickness, and the UV-Vis absorbance was linear with the dipping cycles. Both soluble and insoluble Prussian blue were the components of the film. The cyclic voltammograms showed that the peak current was in proportion to the square root of scan rate and the concentration of PB. The as-prepared modified electrodes can be used as biosensors.

Key words: self-assembly; Prussian blue; film; modified electrode

引 言

Murray 等^[1]提出化学修饰电极 (CME) 的概念, 表明电极表面可以按设计进行人工修饰, 赋予

电极更优良或特定的功能。几十年来, 化学家们将各种有机或无机物作为电极的修饰物, 制备出了一系列的功能性电极。普鲁士蓝 (Prussian blue, PB) 是一种面心立方结构^[2], 其中的铁元素具有

2006-09-06 收到初稿, 2006-12-18 收到修改稿。

联系人: 金万勤。第一作者: 华卉 (1981—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2003CB615702)。

Received date: 2006-09-06.

Corresponding author: Prof. JIN Wanqin. E-mail: wqjin@njut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2003CB615702).

+2、+3 两种价态，是第 II 类混合价化合物的一个典型代表，具有良好的光学性质^[3]、电化学性质^[4]、电磁学性质^[5]等。先后有研究人员用不同的方法将其制备成修饰电极，并用于制备各种生物传感器^[6-10]。目前国内外研究较多的方法是电化学沉积法，此种方法操作简单易行，但是受操作的影响，所制备的修饰电极没有很好的微观结构，因此也会影响后续生物传感器的各项响应性能和参数。本研究目的是采用一种新的方法，使它能从微观上控制修饰电极的表面结构，制备出性能优良的 PB 修饰电极。

自组装技术在 20 世纪 80 年代首次报道^[11]，90 年代 Decher 等^[12]提出了聚合物的静电自组装方法，其主要原理是基于带不同电荷的聚电解质之间的静电力的作用，所得材料的性质取决于每一单层分子的性质及其组装顺序。这种方法主要是基于水溶液中的带正电和带负电的分子在带电荷的基体表面上交替吸附并形成离子键。静电自组装方法具有制备方法简单、结构上在分子尺寸范围可控、层间以静电力结合、较稳定等诸多优点，因而在近年得到广泛应用，且其应用领域也得到很大的拓展。本文在 Jin 等^[13]静电自组装 PB 膜的研究基础上，提出了静电自组装制备 PB 膜修饰电极的新方法，并用此方法制备了不同厚度的 PB 膜修饰电极，采用扫描电镜 (SEM)、紫外可见分光光度法 (UV-Vis)、循环伏安法 (CV) 等表征手段对其进行了微结构、光学以及电化学表征。可以期望用此方法制备的 PB 修饰电极在生物传感器等方面将有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要仪器、材料与试剂

主要仪器：扫描电子显微镜（飞利浦 Quanta 200），紫外-可见分光光度计（Perkin Elmer Lambda 35），CHI660C 电化学工作站（上海辰华）。

主要试剂及材料：分析纯 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma)， $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma)，KCl（上海化学试剂厂），聚二甲基二烯丙基氯化胺 (PDADMAC) (Sigma)，去离子水（自制），氧化铟锡玻璃 (ITO) (深圳南玻显示器件科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 基体 Pt 电极的预处理 用金相砂纸将 Pt 电极抛光，再将其放入 Piranha 溶液（98% H_2SO_4 : 30% $\text{H}_2\text{O}_2 = 7:3$ ）中浸渍 2 h，取出用去离子水冲洗并在 60℃ 下超声清洗 30 min，最后将其放入 1%（质量）PDADMAC 溶液中浸渍 24 h，取出用 N_2 吹干。经此法处理后的 Pt 电极表面带上了正电荷。

1.2.2 自组装 PB 膜修饰电极的制备 分别配制等体积的 10 mmol · L⁻¹ 的 FeCl_3 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，其中含 KCl 的浓度为 0.1 mol · L⁻¹。先将处理好的带正电的 Pt 电极放入含 KCl 的 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液 20 s，取出再放入去离子水中 30 s，取出后用 N_2 吹干；然后再放入含 KCl 的 FeCl_3 溶液 20 s，取出再放入去离子水中 30 s，取出后用 N_2 吹干。此为一次浸渍循环。可以根据实验要求进行多次浸渍循环，每次浸渍循环称为组装了一层普鲁士蓝膜。

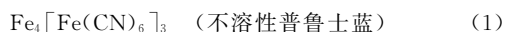
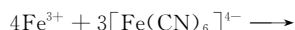
1.2.3 修饰电极的表征 为了了解修饰电极的表面形貌和光学特性，采用间接方法表征，即以光学透明的氧化铟锡玻璃 (ITO) 替代电极作基体^[13-14]。ITO 玻璃经过预处理后，完全按照 PB 膜修饰电极的制备方法在 ITO 表面组装不同层数的 PB 膜以备表征。

PB 膜修饰电极的电化学表征采用三电极系统，修饰了 PB 的铂丝电极为工作电极，对电极为铂片电极，Ag/AgCl（饱和 KCl）电极作为参比电极。电解池内温度保持恒温 25℃。

2 结果与讨论

2.1 PB 膜的形成

根据 PB 立方晶体晶格中填隙离子的不同，PB 被认为有两种组成，即通常所说的可溶性 PB 和不溶性 PB。若晶格中填隙离子为 Fe^{3+} ，组成为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 即不溶性 PB，若晶格中填隙离子为 K^+ ，组成为 $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$ 即可溶性 PB。根据上述普鲁士蓝自组装膜的制备过程，其主要是基于静电力的作用将溶液中的阴阳离子交替吸附，而吸附的阴阳离子之间会发生类似式 (1) 或式 (2) 的反应，因此也被称作反应自组装^[14]。



同时若溶液体系中有 K^+ 的存在且参与到反应

中时

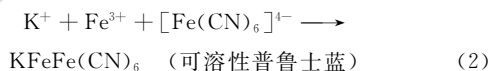


图 1 是组装了 10、20、40、60 层 PB 的 ITO 玻璃表面的 SEM 照片, 从图中可以看出组装层数为 10 层时在基体上零散地分布了许多颗粒物。实验中可以观察到组装 10 层的基体上呈现很浅的蓝色, 由此可以推断电镜照片上的颗粒为 PB 的颗粒。在 PB 大颗粒的周围还有许多白色的斑点, 在组装层数为 20 层时 [图 1 (b)] 都成为 PB 的小颗粒。随着组装层数的增加, PB 的小颗粒越来越多, 堆积成团, 且覆盖了基体的表面。当将放大倍数提高时, 可以很明显地观察到 PB 颗粒的粒径大部分小于 100 nm (如图 2)。由于采用的是静电组装的方法, 首先吸附的只是带电荷的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 而不是直接将 PB 粒子直接吸附, 这样就一定程度上阻止了 PB 粒子的直接聚集成团。在组装过程中, 当 FeCl_3 溶液遇到 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 离子时, Fe^{3+} 先与其结合, 反应生成 PB 粒子, 其粒子团聚程度要小于直接组装 PB 粒子的团聚, PB 的粒径也较小。同时

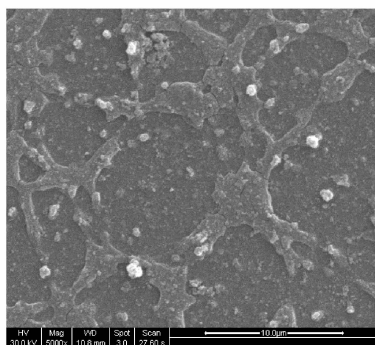
还可以看到在 PB 粒子的周围还有许多大大小小的孔隙, 使得 PB 膜成为一个疏松的结构。这一结构有利于固定一些催化剂或氧化酶, 其制成的生物传感器具有更好的应用^[15]。

2.2 PB 膜的光学特性

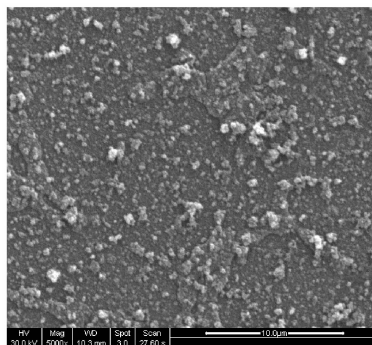
图 3 (a) 是在 ITO 表面自组装 PB 的膜的紫外-可见吸收光谱 (采用涂有 PDADMAC 的 ITO 玻璃作为空白对照)。在 720 nm 处有一个强吸收峰, 其对应于 PB 的特征吸收峰, 来自于电子在 Fe 的 +2/+3 价之间的激发跃迁, 称之为混合价跃迁或价间跃迁 (IT)。同时可以看到随着自组装层数的增多, 吸收峰的强度也逐渐增大。根据朗伯-比尔定律

$$A = \lg(I_0/I) = abc = \epsilon bc$$

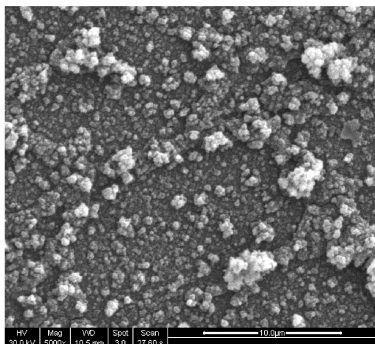
其中, a 为吸光系数, ϵ 为摩尔吸光系数, b 为液层厚度, c 为有色溶液的浓度。对于固体物质来讲, b 为固态物质厚度, c 可理解为固体粒子堆积的密度。就本实验而言, 假设组装的 PB 的堆积密度是相同的, ϵ 也相同, $A = kb$, 设组装层数为 n ,



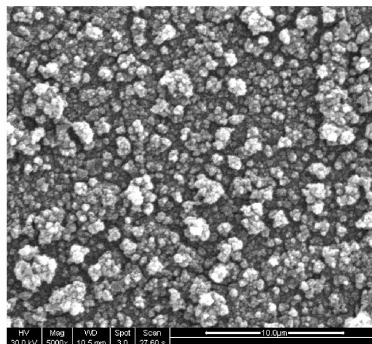
(a) 10 layers



(b) 20 layers



(c) 40 layers



(d) 60 layers

图 1 ITO 玻璃支撑体上组装了 PB 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of PB film with various layers assembled on ITO glass substrates

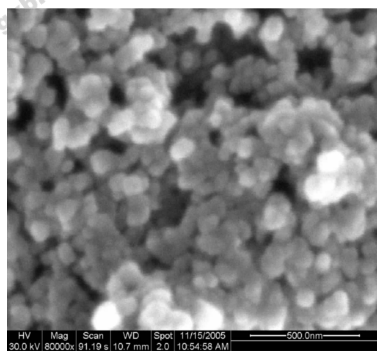
图 2 ITO 玻璃上组装 20 层 PB 的 SEM 图 ($\times 80000$)

Fig. 2 SEM images of PB film with 20 layers assembled on ITO glass substrates

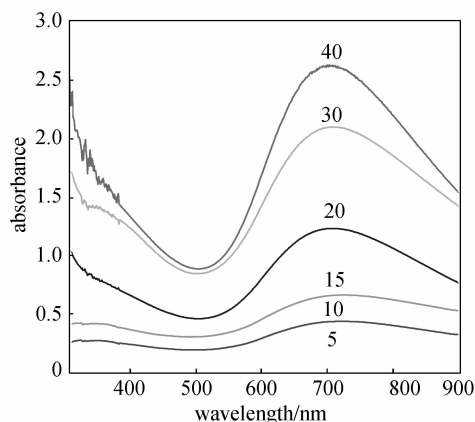
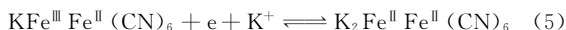
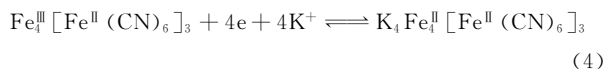
每层厚度即为 b/n , A 可表示为 $A = k'n$, k' 为一常数, 大小与 ϵ 、 c 、 b/n 有关。将组装的层数和 720 nm 处的吸收峰强度关联 [如图 3 (b) 所示], 可得到一条直线, 其方程为

$$y = 0.06368x \quad (3)$$

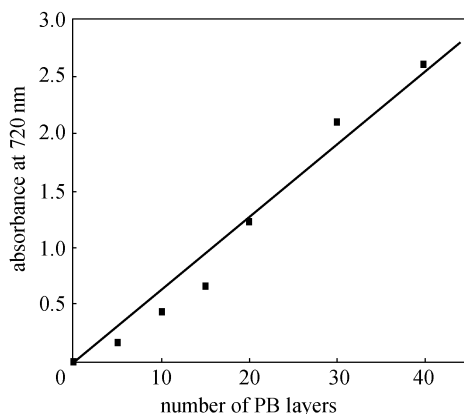
式中 y 为 PB 膜在 720 nm 处的紫外-可见光吸收峰强度, x 为组装层数, 拟合参数 $R = 0.99311$ 。由式 (3) 可知, PB 膜在 720 nm 处的紫外-可见光吸收峰强度与组装的层数呈正比, 表明可以对 PB 膜组装层数控制从而实现控制组装 PB 膜厚的目的。由 $A = k'n$ 可知, k' 对应着拟合值 0.06368, 其物理意义就是摩尔吸光系数与 PB 粒子的堆积密度和每层厚度的乘积。 k' 与沉积的方法、自组装的时间、溶液以及其 pH 值等有关。

2.3 PB 膜修饰电极的电化学特性

图 4 为自组装 10 层 PB 修饰的 Pt 电极的 CV 波形图。在 0.2 V 和 0.9 V 附近都有氧化还原反应发生。由于氧化态 PB (即柏林绿) 和还原态 PB (即普鲁士白) 各自颜色的差异, 在实验中可以很清晰地观察到修饰电极上颜色的变化。在 0.2 V 附近的氧化峰和还原峰峰形较对称, 但峰形较尖锐, 峰半高宽约为 20~40 mV, 偏离理想值, 这主要是由于膜中电活性中心的相互作用引起^[16]。而在 0.9 V 处, 受氢氧过电位以及其他一些因素影响, 峰形不规则。根据 Itaya 等^[17] 的理论, PB 的电化学反应机理取决于 PB 的分子式。当发生电极反应时, 在 0.2 V 处不溶性 PB 和可溶性 PB 转移的电子数是不同的^[17]



(a) UV-Vis spectra (numbers shown on the plot are self-assembled layers corresponding to spectra)



(b) absorbances at 720 nm as a function of self-assembled PB layers

图 3 自组装层数对 PB 紫外-可见吸收光谱的影响
Fig. 3 Effect of self-assembled PB layers on PB UV-Vis absorbance spectrum

而图中 0.2 V 处的氧化峰电位 $E_{\text{pa}} = 0.214$ V, 还原峰电位 $E_{\text{pc}} = 0.243$ V, 则峰电位差 $\Delta E_p = E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}} = 0.029$ V。

根据可逆体系循环伏安理论^[18] $\Delta E_p = \frac{60}{n}$ (n 为发生氧化还原反应转移的电子数), 对照式 (4)、式 (5), 可知转移电子数介于 1 和 4 之间, 由此可以认为, 溶液体系中的 K^+ 部分参与到反应中, 使得 PB 修饰电极中的 PB 既含有水溶性 PB, 又含有水难溶性 PB。

工作电极上的电位是在该电极表面上进行反应难易的尺度, 而工作电极上流过的电流则反映电极表面上所发生反应的速度。电流大小主要的支配因子有 3 个, 即研究电极的电位、电荷迁移的速度以

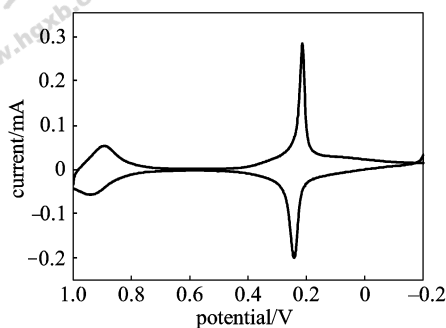


图 4 自组装 PB 修饰电极在 pH 为 4 的 KCl 缓冲溶液中的 CV 图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of electrodes modified by PB with 10 layers in KCl solution of pH=4 (scan rate=5 mV · s⁻¹)

及氧化剂或还原剂扩散到电极表面的速度。在串联进行着的电荷迁移和物质传输过程中,慢的一方成为决定电极反应速度的因素。当电极表面膜厚度与膜内的扩散层相比足够厚时,膜内电活性物质的循环伏安行为与溶液中的半无限扩散行为相同。 i_p 正比于 $v^{1/2}$ 表明膜内电荷传输符合扩散定律,电极过程的控制步骤是扩散控制^[19]。25℃可逆体系的峰电流有如下关系^[18]

$$i_p = 269An^{3/2}D^{1/2}Cv^{1/2} \quad (6)$$

式中 i_p 表示峰电流, A 表示电极面积, n 表示转移电子数, D 表示扩散系数, C 表示本体浓度, v 表示扫描速度。在 A 、 n 、 D 和 C 都不变的情况下, i_p 正比于 $v^{1/2}$ 。在实验中,考察了不同扫描速度对 PB 自组装膜修饰电极的 CV 图的影响,将其氧化峰电流和还原峰电流分别对扫描速度的平方根作图,可以得到两条直线,如图 5 所示。由此可知,所制备的 PB 膜修饰电极符合循环伏安法可逆体系的一般特征,具有好的氧化还原性能。

此外,还考察了不同层数的 PB 自组装膜修饰电极的循环伏安特性,其 CV 图如图 6 所示。图中 3 条曲线分别代表组装层数分别为 15 层、20 层和 25 层。图示的氧化峰和还原峰分别对应了高自旋 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的相互转变。从图中可以知道组装层数越多,峰电流越大。将氧化峰和还原峰电流分别对组装层数作图(图 7),也得到直线的关系。而由式(6)可知,在此条件下,峰电流 i_p 正比于本体浓度 C ,而 C 正是由所组装的层数决定的。这与前面得到的自组装 PB 修饰电极的厚度可控的结论相一致。实验中近似认为 A 、 n 、 D 和 C 都不变,但是当组装层数较小时电极表面的 PB 覆盖不完

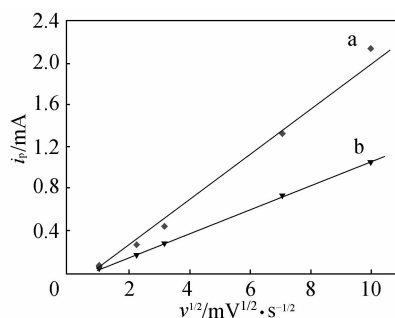


图 5 自组装 PB 修饰电极的峰电流与扫描速度平方根的关系(支持电解质为 pH 为 4 的 KCl 缓冲溶液)

Fig. 5 Peak current of electrodes modified by PB with various layers versus square root of scan rate
a—reduction; b—oxidation

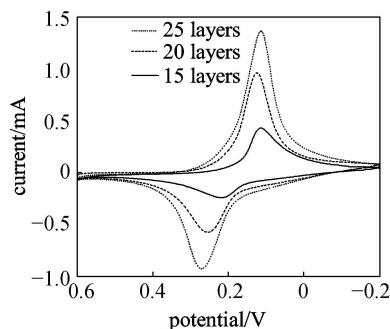


图 6 不同组装层数的 PB 修饰电极在 pH 为 4 的 KCl 缓冲溶液中的 CV 图

Fig. 6 Cyclic voltammograms of electrodes modified by PB with various layers in KCl solution of pH=4 (scan rate=50 mV · s⁻¹)

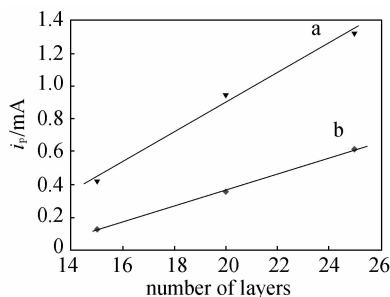


图 7 组装层数与峰电流的关系

Fig. 7 Peak current of electrodes modified by PB with various layers versus number of layers
a—reduction; b—oxidation

全^[13],导致电极面积 A 偏小, i_p 偏小,所以在峰电流与组装层数关系图上会表现得有些偏离原点。

3 结 论

本文提出了采用静电自组装技术制备 PB 修饰电极的方法。通过 SEM、UV-Vis 和 CV 等表征手

法发现所制得的修饰电极具有纳米级的疏松结构, 在紫外-可见光区有较好的吸收, 可以通过控制组装层数控制电极修饰层的厚度。电化学的研究表明所制备的 PB 具有两种分子结构, 且具备很好的氧化还原性能, 并进一步验证了静电自组装方法制备的修饰电极的可控性。由于 PB 良好的氧化还原特性, 它是制备生物传感器的良好的中介体, 已有大量的研究将其应用于制备葡萄糖传感器的中介。因此, 本文所制备的 PB 电极应用于生物传感器将会提高其性能, 相关的研究本实验室正在进行之中。

References

- [1] Moses P R, Wler L, Murray R W. Chemically modified tin oxide electrode. *Anal. Chem.*, 1975, **47** (12): 1882-1886
- [2] Keggin J F, Miles F D. Structures and formulas of the Prussian blues and related compounds. *Nature*, 1936, **137**: 577-578
- [3] Koncki R, Wolfbeis O S. Optical chemical sensing based on thin films of PB. *Sensors and Actuators B*, 1998, **51**: 355-358
- [4] Itaya K, Uchida I, Neff V D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues. *Acc. Chem. Res.*, 1986, **19**: 162-168
- [5] Jeffrey T C, Park J H, Benitez I O, *et al.* Sequential assembly of homogeneous magnetic PB films on templated surfaces. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 3431-3436
- [6] Zhang Dai, Zhang Ke, Yao Liyan, *et al.* Multilayer assembly of Prussian blue nanoclusters and enzyme-immobilized poly (toluidine blue) films and its application in glucose biosensor construction. *Langmuir*, 2004, **20**: 7303-7307
- [7] Li Jianping (李建平), Peng Tuzhi (彭图治). Cholesterol biosensor based on cholesterol oxidase immobilized in a silica sol-gel matrix on a PB modified electrode. *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报), 2003, **24** (5): 798-802
- [8] Mattos I L, Gorton L, Ruzgas T. Sensor and biosensor based on PB modified gold platinum screen printed electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, 2003, **18**: 193-200
- [9] Zhao Wei, Xu Jinguan, Shi Chuanguo, *et al.* Multilayer membranes *via* layer-by-layer deposition of organic polymer protected Prussian blue nanoparticles and glucose oxidase for glucose biosensing. *Langmuir*, 2005, **21** (21): 9630-9634
- [10] Wu Xiaqin (吴霞琴), Guo Xiaoming (郭晓明), Wang Rong (王荣), *et al.* Cholesterol biosensor based on platinum electrode modified by PB. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学研究简报), 2001, **29** (11): 1273-1275
- [11] Sagiv J. Organized monolayers by adsorption (I): Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102** (1): 92-98
- [12] Ramsden J J, Lvov Y M, Decher G. Determination of optical constants of molecular films assembled *via* alternate polyelectrolyte adsorption. *Thin Solid Films*, 1995, **254** (1/2): 246-251
- [13] Jin Wanqin, Toutianoush A, Pyrasch M, *et al.* Self-assembled films of Prussian blue and analogues: structure and morphology, elemental composition, film growth, and nanosieving of ions. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 12062-12070
- [14] Pyrasch M, Tieké B. Electro- and photoresponsive films of Prussian blue prepared upon multiple sequential adsorption. *Langmuir*, 2001, **17**: 7706-7709
- [15] Yang Zhiyu (杨志宇), Li Jianping (李建平), Fang Cheng (方成). A biosensor based on the glucose oxidase film modified by titanate sol-gel doping with PB nanoparticles. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学研究简报), 2005, **33** (4): 538-542
- [16] Liu Biao (刘彪), Hui Teng'en (惠腾恩). Studies on the CV behaviour of the PB film modified electrode. *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报), 1989, **10** (10): 743-746
- [17] Itaya K, Ataka T, Toshima S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**: 4767-4772
- [18] Fujishima A (藤嶋昭), *et al.* Electrochemistry Measurement (电化学测定方法). Chen Zhen (陈震), Yao Jiannian (姚建年), trans. Beijing: Peking University Press, 1995: 151-152
- [19] Dong Shaojun (董绍俊), Che Guangli (车广礼), Xie Yuanwu (谢远武). Chemical Modified Electrode (化学修饰电极). Beijing: Science Press, 2003: 54-55