



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104820007 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201510261564. 5

(22) 申请日 2015. 05. 21

(71) 申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市大学南路 88 号

(72) 发明人 薛怀国 卢榕 王天巩 朱红梅

(74) 专利代理机构 扬州市锦江专利事务所

32106

代理人 江平

(51) Int. Cl.

G01N 27/31(2006. 01)

G01N 27/48(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

聚 4- 氨基苯酚膜修饰的电极及其制备、应用

(57) 摘要

一种聚 4- 氨基苯酚膜修饰的电极及其制备、应用,属于导电高分子聚合物的技术领域,包括以含负电荷探针的磷酸盐缓冲溶液为电解液,至少包括以修饰有聚 4- 氨基苯酚膜的电极为工作电极的电极系统。修饰有聚 4- 氨基苯酚膜的电极对负电荷探针有 pH 敏感开关效应,可以作为生物电化学阳极智能开关。在修饰有聚 4- 氨基苯酚膜的工作电极上固定葡萄糖氧化酶后,用来调控以负电荷探针为氧化还原媒介体,葡萄糖氧化酶电催化氧化葡萄糖的过程。还可在修饰有聚 4- 氨基苯酚膜的工作电极上固定辣根过氧化酶后,用来调控以负电荷探针为氧化还原媒介体,辣根过氧化酶电催化还原过氧化氢的过程。

1. 一种聚 4-氨基苯酚膜修饰的电极,其特征在于:在玻碳电极表面修饰了膜层结构的聚 4-氨基苯酚。

2. 如权利要求 1 所述聚 4-氨基苯酚膜修饰的电极的制备方法,以甘汞电极为参比电极,以铂丝电极为对电极,以玻碳电极为工作电极,组成三电极体系,其特征在于:将 4-氨基苯酚单体和 pH 为 6.0 的磷酸盐缓冲溶液置于电解池中,采用 $-0.8 \sim 1.2\text{V}$ 的聚合电位、 100mV/s 的扫速聚合,得到聚 4-氨基苯酚膜修饰的电极。

3. 根据权利要求 2 所述电极的制备方法,其特征在于:在所述磷酸盐缓冲溶液中包含 0.1M NaNO_3 。

4. 一种如权利要求 1 所述聚 4-氨基苯酚膜修饰的电极在生物电化学阳极智能开关的应用,以含负电荷探针的磷酸盐缓冲溶液为电解液,至少包括以修饰有聚 4-氨基苯酚膜的电极作为工作电极的电极系统。

5. 根据权利要求 4 所述应用,其特征在于在所述电极上固定葡萄糖氧化酶,作为工作电极,用来调控以负电荷探针为氧化还原媒介体,葡萄糖氧化酶电催化氧化葡萄糖的过程。

6. 根据权利要求 4 所述应用,其特征在于在所述电极上固定辣根过氧化酶,作为工作电极,用来调控以负电荷探针为氧化还原媒介体,辣根过氧化酶电催化还原过氧化氢的过程。

7. 根据权利要求 4 或 5 或 6 所述应用,其特征在于所述负电荷探针为铁氰化钾或羧酸二茂铁。

8. 根据权利要求 4 或 5 或 6 所述应用,其特征在于所述缓冲溶液包括磷酸氢二钾和磷酸二氢钾。

聚 4- 氨基苯酚膜修饰的电极及其制备、应用

技术领域

[0001] 本发明属于导电高分子聚合物技术领域。

背景技术

[0002] 导电高分子又称导电聚合物,是指具有共轭 π 键的高分子通过化学或电化学“掺杂”使其由绝缘体转变为导体的一类高分子聚合物材料。

[0003] 导电高分子聚 4- 氨基苯酚受外部环境(如电位、pH 等)刺激而产生相应性质(电导率)的变化,会影响阳极生物电催化反应过程中的电子传输、物质扩散等,从而实现对生物燃料电池工作状态的智能开关控制。

[0004] 研究导电高分子材料与生物分子之间的相互作用,用掺杂的固定方法将生物分子和氧化还原媒介体固定在导电材料修饰的电极上,实现生物催化、电子传输以及智能控制三种功能为一体。

发明内容

[0005] 本发明目的是提出一种制作方便、pH 敏感的聚 4- 氨基苯酚膜修饰的电极。

[0006] 本发明技术方案是:在玻碳电极表面修饰了膜层结构的聚 4- 氨基苯酚。

[0007] 本发明的另一目的是提出以上电极的制备方法。

[0008] 以甘汞电极为参比电极,以铂丝电极为对电极,以玻碳电极为工作电极,组成三电极体系,其特征在于:将 4- 氨基苯酚单体和 pH 为 6.0 的磷酸盐缓冲溶液置于电解池中,采用 $-0.8 \sim 1.2\text{V}$ 的聚合电位、 100mV/s 的扫速聚合,得到聚 4- 氨基苯酚膜修饰的电极。

[0009] 本发明制备修饰有聚 4- 氨基苯酚膜的工作电极的方法简单,稳定性好。制成的 PPAP (聚 4- 氨基苯酚)膜电极对负电荷探针有 pH 敏感开关效应,在 $\text{pH}=4.0$ 时,有一对峰电流很大近乎可逆的氧化还原峰,此时 PPAP (聚 4- 氨基苯酚)膜对负电荷探针处于“开”的状态; $\text{pH}=7.0$ 时,氧化还原峰几乎消失,PPAP 膜对负电荷探针处于“关”的状态。

[0010] 由于本发明电极具备对 pH 的敏感性,因此,本发明还提出将该电极作为生物电化学阳极智能开关的应用。

[0011] 本发明智能开关包括以含负电荷探针的磷酸盐缓冲溶液为电解液,至少包括以修饰有聚 4- 氨基苯酚膜的电极作为工作电极的电极系统。

[0012] 本发明还提出基于聚 4- 氨基苯酚的 pH 敏感电化学开关的两种具体应用方法:

一种是:在修饰有聚 4- 氨基苯酚膜的工作电极上固定葡萄糖氧化酶后,用来调控以负电荷探针为氧化还原媒介体,葡萄糖氧化酶电催化氧化葡萄糖的过程。

[0013] 另一种是:在修饰有聚 4- 氨基苯酚膜的工作电极上固定辣根过氧化酶后,用来调控以负电荷探针为氧化还原媒介体,辣根过氧化酶电催化还原过氧化氢的过程。

[0014] 上述负电荷探针可以为铁氰化钾或羧酸二茂铁等带负电荷的电活性探针。

[0015] 作为开关使用的所述缓冲溶液包括磷酸氢二钾和磷酸二氢钾。

[0016] 本发明通过电化学方法在电极上修饰聚 4- 氨基苯酚膜,并通过不同的探针研究

电极在不同 pH 缓冲溶液中的开关效应。可将葡萄糖氧化酶固定在 PPAP 膜电极上,可以用来调控葡萄糖氧化酶电催化氧化葡萄糖的过程。

[0017] 采用本发明制备的阳极开关具有明显的开关效应,并且可以用来控制酶的催化氧化。如果能在生物燃料电池上安装本发明智能控制开关,使其能按具体要求,可逆地、迅速地提供或切断电源,这将是富有挑战性的工作。

附图说明

[0018] 图 1 为聚 4-氨基苯酚膜电极在含铁氰化钾探针的不同 pH 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安响应图。

[0019] 图 2 为聚 4-氨基苯酚膜电极在含铁氰化钾探针的磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安氧化峰电流与缓冲溶液 pH 值的关系图。

[0020] 图 3 为聚 4-氨基苯酚膜电极交替置于 pH 为 3.0 和 7.0 的含铁氰化钾探针的缓冲溶液中的氧化峰电流图。

[0021] 图 4 为聚 4-氨基苯酚膜电极在含 1mM $K_3Fe(CN)_6$, 0.01M KCl, 0.2mg/mL HRP 和 0.24mM H_2O_2 的不同 pH 值的缓冲溶液中的循环伏安响应图。

[0022] 图 5 为 GOD/laponite/PPAP/GCE 电极在含 1mM 铁氰化钾、0.01M 氯化钾、100mg/dl 葡萄糖的不同 pH 值的缓冲溶液中的响应电流图。

具体实施方式

[0023] 一、采用电化学方法制备聚 4-氨基苯酚膜修饰的电极:

三电极体系:以甘汞电极为参比电极,以铂丝电极为对电极,以玻碳电极为工作电极。

[0024] 将 15mL 0.2mol/L 4-氨基苯酚单体和含有 0.1M $NaNO_3$ 的 pH 6.0 磷酸盐缓冲溶液放入三电极体系的电解池中,采用 -0.8 ~ 1.2V 的聚合电位、100mV/s 的扫速、聚合圈数 2 进行聚合,在玻碳电极表面修饰了膜层结构的聚 4-氨基苯酚,得到聚 4-氨基苯酚膜修饰的电极。

[0025] 二、构建电化学开关,并测量 PPAP 膜电极分别在不同 pH 的缓冲溶液中对负电荷探针铁氰化钾的循环伏安响应:

三电极体系:以甘汞电极为参比电极,以铂丝电极为对电极,以修饰有聚合聚 4-氨基苯酚薄膜的玻碳电极为工作电极。

[0026] 循环伏安电位范围为 -0.2~0.8V,扫描速率为 0.1V/s。

[0027] 磷酸盐缓冲溶液由磷酸氢二钾(0.1mol/L)和磷酸二氢钾(0.1mol/L)配制,并通过滴加磷酸溶液调节 pH,得到 pH 值分别为 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 的磷酸盐缓冲溶液。

[0028] 电解池中溶液为包含 1mM 铁氰化钾(或羧酸二茂铁)、0.01M 氯化钾的不同 pH 的磷酸盐缓冲溶液。

[0029] 在五个电解池中分别加入溶液为包含 1mM 铁氰化钾(或羧酸二茂铁)和 0.01M 氯化钾的不同 pH 的磷酸盐缓冲溶液。

[0030] 测量 PPAP 膜电极分别在不同 pH 的缓冲溶液中对负电荷探针铁氰化钾的循环伏安响应:

1、在以上五个不同电解池中,以相同的循环伏安电位电压和扫描速率测试聚 4-氨基

苯酚膜电极在含负电荷探针铁氰化钾的不同 pH 值的缓冲溶液中的循环伏安响应,结果如图 1、2 所示。

[0031] 图 1 显示了聚 4-氨基苯酚膜电极对铁氰化钾探针的 pH 敏感开关性能,图中曲线 a、b、c、d 和 e 分别对应的磷酸盐缓冲溶液的 pH 值为 3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0 五个电解池中聚 4-氨基苯酚膜电极对铁氰化钾探针的循环伏安响应。

[0032] 图 2 显示了不同 pH 下,聚 4-氨基苯酚膜电极在含铁氰化钾探针的磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安氧化峰电流。

[0033] 由图 1、2 可见,在 pH 值为 3.0 的磷酸盐缓冲溶液中,有一对近乎可逆的氧化还原峰,峰电流很大,说明,此时聚 4-氨基苯酚膜对探针处于“开”的状态。随着 pH 的增大,峰电流急剧降低。在 pH 值为 7.0 的磷酸盐缓冲溶液中,氧化还原峰几乎消失,峰电流很小,说明,此时聚 4-氨基苯酚膜对探针处于“关”的状态。

[0034] 2、将聚 4-氨基苯酚膜电极交替地置于 pH 值分别为 3.0 和 7.0 的包含 1mM 铁氰化钾和 0.01M 氯化钾的磷酸盐缓冲溶液中,可以发现氧化峰电流在最大值和最小值之间交替变化,如图 3 所示,说明基于聚 4-氨基苯酚的 pH 敏感开关是可逆的。

[0035] 三、应用:

1、聚 4-氨基苯酚膜开关可以用来控制以 $K_3Fe(CN)_6$ 为氧化还原媒介体,辣根过氧化酶催化还原双氧水:

三电极体系:以甘汞电极为参比电极,以铂丝电极为对电极,以修饰有聚合聚 4-氨基苯酚薄膜的玻碳电极为工作电极。

[0036] 参数设置:扫描电位 -0.2~0.8V,扫描速度为 0.002V/s。

[0037] 磷酸盐缓冲溶液由磷酸氢二钾(0.1mol/L)和磷酸二氢钾(0.1mol/L)配制,并通过滴加磷酸溶液调节 pH,得到 pH 值分别为 3.0、7.0 的磷酸盐缓冲溶液。

[0038] 电解池中溶液为包含 1mM 铁氰化钾,0.01M 氯化钾,0.2mg/mL 辣根过氧化酶,0.2mM 双氧水的不同 pH 的磷酸盐缓冲溶液。

[0039] 图 4 中,曲线 a 为缓冲溶液 pH 为 4.0 时的响应电流图,曲线 b 为缓冲溶液 pH 为 7.0 时的响应电流图。

[0040] 图 4 显示了聚 4-氨基苯酚膜电极可以用来控制以 $K_3Fe(CN)_6$ 为氧化还原媒介体,辣根过氧化酶催化还原双氧水。当缓冲溶液的 pH 为 4.0 时,有一对氧化还原峰,当缓冲溶液 pH 为 7.0 时,氧化还原峰消失。

[0041] 2、在 PPAP 膜电极表面用无机粘土 laponite 固定葡萄糖氧化酶,构筑成 GOD/laponite/PPAP/GCE 电极,然后通过安培法测试了该电极的 pH 调控电催化性能:

三电极体系:以甘汞电极为参比电极,以铂丝电极为对电极,以修饰有聚合聚 4-氨基苯酚薄膜的玻碳电极为工作电极。

[0042] 参数设置:扫描电位 0.25V,扫描时间 1400s,扫描速度为 0.002V/s。

[0043] 磷酸盐缓冲溶液由磷酸氢二钾(0.1mol/L)和磷酸二氢钾(0.1mol/L)配制,并通过滴加磷酸溶液调节 pH,得到 pH 值分别为 4.0、7.0 的磷酸盐缓冲溶液。

[0044] 图 5 中曲线 a 为磷酸盐缓冲溶液的 pH 值为 4.0 时的响应电流图,曲线 b 为磷酸盐缓冲溶液的 pH 值为 7.0 时的响应电流图。

[0045] 如图 5 所示,在含探针的 pH 4.0 缓冲溶液中,加入葡萄糖后,响应电流很大,说明

葡萄糖氧化酶电催化氧化了葡萄糖,而置于 pH 7.0 的含探针缓冲溶液中,滴加葡萄糖后几乎观察不到响应电流。这个现象说明基于 PPAP 的 pH 敏感电化学开关能够用来调控葡萄糖氧化酶电催化氧化葡萄糖的过程,此处构筑的 GOD/laponite/PPAP/GCE 电极可以作为生物燃料电池阳极,从而为生物燃料电池的智能化提供了一个新途径。

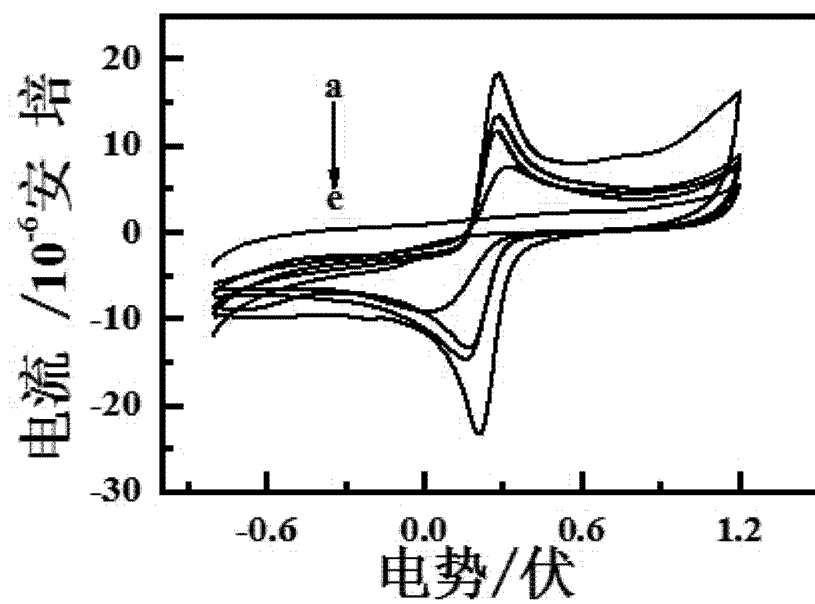


图 1

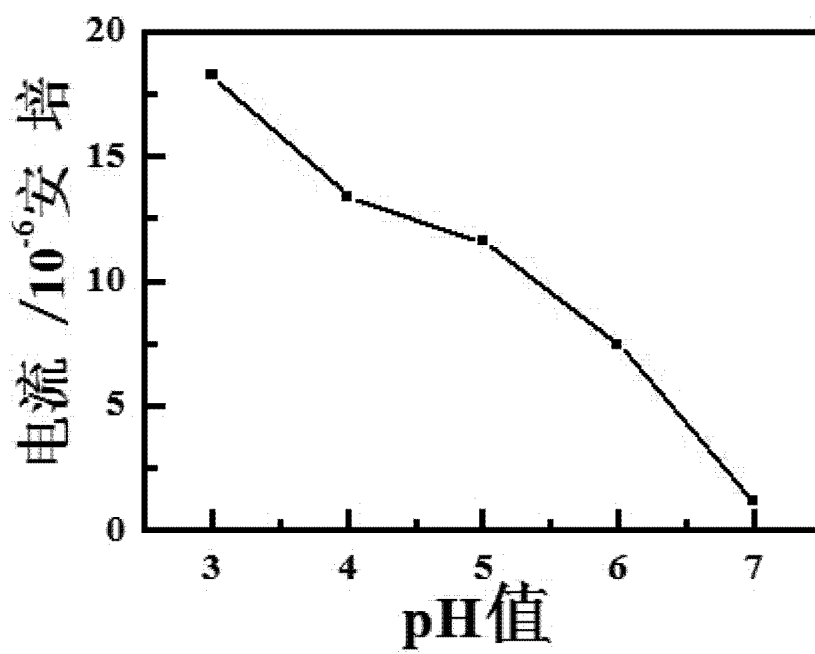


图 2

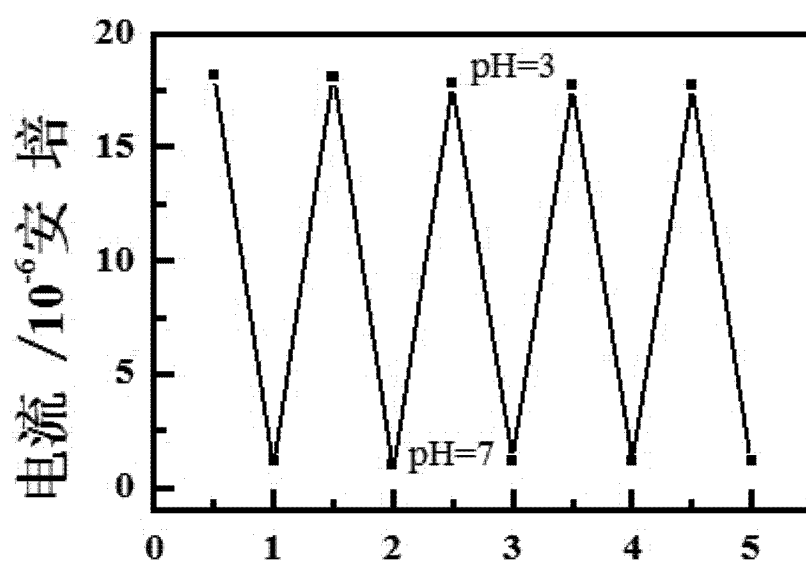


图 3

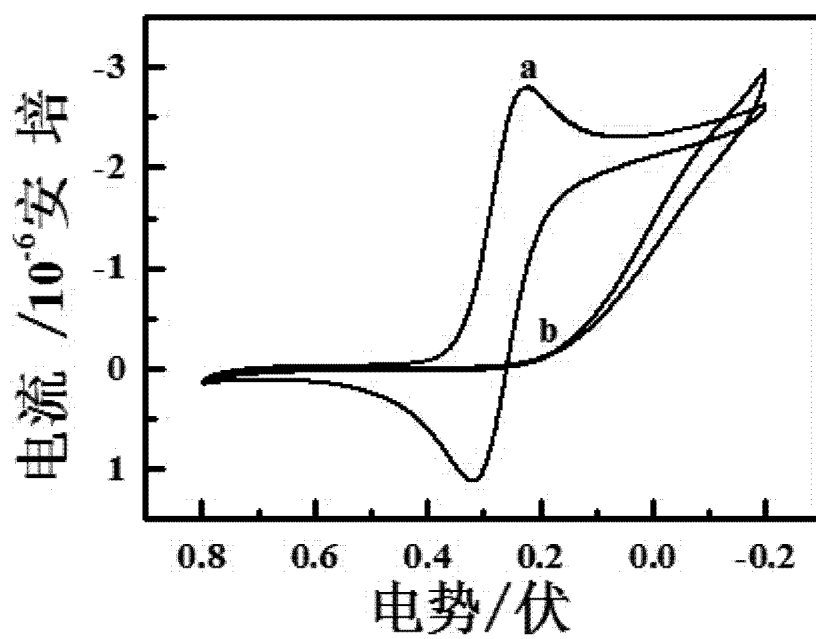


图 4

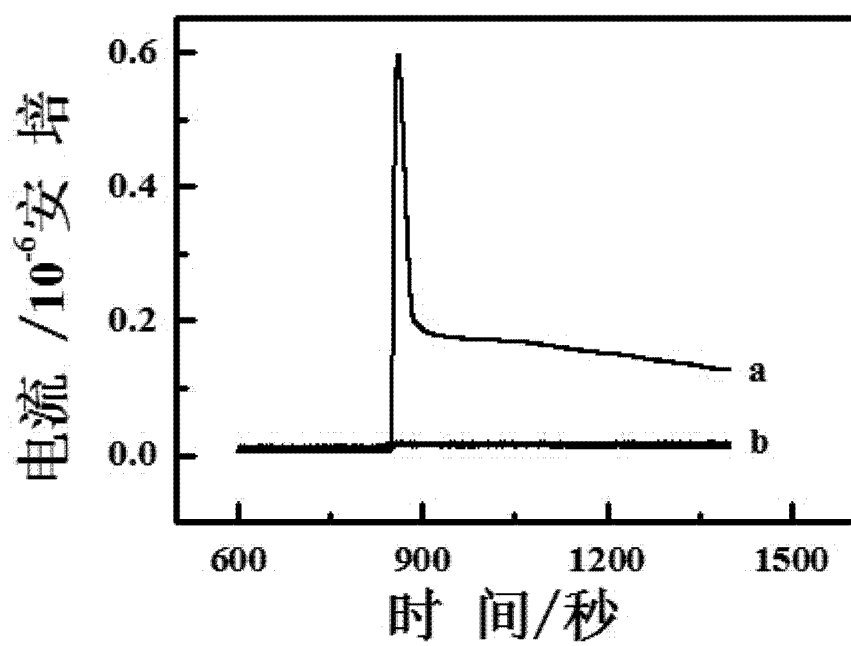


图 5