



doi: 10.12452/j.fxcxb.24051134

# 铋/蜂窝状碳纳米纤维的制备及其对过氧化氢的电化学高灵敏检测

王凤怡<sup>1\*</sup>, 郑保战<sup>2</sup>, 杜娟<sup>2</sup>, 杨晓凤<sup>1</sup>, 侯雪<sup>1</sup>, 贺光云<sup>1</sup>, 覃蜀迪<sup>1</sup>

(1. 四川省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 四川 成都 610066; 2. 四川大学 化学学院, 四川 成都 610064)

**摘要:** 利用静电纺丝技术制备具有连续大孔结构的蜂窝状碳纳米纤维(HCNFs), 通过水热法将铋纳米颗粒(Bi NPs)修饰在HCNFs, 构建无酶电化学传感器(Bi/HCNFs)用于过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)电化学检测。通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对材料形貌进行表征, 采用循环伏安法(CV)研究Bi/HCNFs修饰材料对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的电催化行为, 并对缓冲溶液的pH值以及工作电位等进行优化。在最佳条件下, 通过计时电流法(I-t)测定传感器对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的电催化性能, 其在0.1~100 μmol·L<sup>-1</sup>浓度范围内表现出优异的电化学性能, 检出限低至42 nmol·L<sup>-1</sup>, 灵敏度为1 099.6 μA·L·mmol<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>; 实际水样中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的回收率为97.2%~102%。该传感器对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>检测表现出优异的重现性、稳定性以及实用性, 具有良好的应用前景。

**关键词:** 蜂窝状碳纳米纤维; 铋纳米颗粒; 电化学传感器; 过氧化氢

**中图分类号:** O657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2024)12-1937-07

## Preparation of Bismuth/Honeycomb-like Carbon Nanofibers and Its Electrochemical Sensitive Detection of Hydrogen Peroxide

WANG Feng-yi<sup>1\*</sup>, ZHENG Bao-zhan<sup>2</sup>, DU Juan<sup>2</sup>, YANG Xiao-feng<sup>1</sup>, HOU Xue<sup>1</sup>, HE Guang-yun<sup>1</sup>, QIN Shu-di<sup>1</sup>

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China; 2. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** Honeycomb-like carbon nanofibers (HCNFs) with continuous macroporous structure have been successfully prepared through electrospun technology. After that, Bi NPs were uniformly loaded on HCNFs forming composite (Bi/HCNFs) prepared by hydrothermal process, constructing an enzyme-free electrochemical sensor (Bi/HCNFs) for the electrochemical detection of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). The morphology of the materials was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Furthermore, cyclic voltammetry (CV) was used to investigate the electrocatalytic behavior of Bi/HCNFs modified materials on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and pH of the buffer solution and working potential were optimized. The electrocatalytic performance of the sensor on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was measured by chronoamperometry method (I-t) under the optimal conditions. In the concentration range of 0.1~100 μmol·L<sup>-1</sup>, the sensor exhibited excellent electrochemical performance, the detection limit was as low as 42 nmol·L<sup>-1</sup>, and the sensitivity was 1 099.6 μA·L·mmol<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. It also shows excellent reproducibility, stability and practicability in response to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the recoveries of practical water samples was 97.2%~102%, which has a good application prospect.

**Key words:** honeycomb-like carbon nanofibers; bismuth nanoparticles; electrochemical sensor; hydrogen peroxide

过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)是各种化学反应的主要常见副产物,也是形成高活性和有害羟基自由基的常用分析物<sup>[1-2]</sup>。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为工业和日常漂白剂及消毒剂,被广泛应用于食品工业、生物技术、造纸和化学工业,还可用于生物体系中的各种新陈代谢<sup>[3-4]</sup>。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度的变化可能导致严重的健康问题,如过量的

收稿日期: 2024-05-11; 修回日期: 2024-06-16

基金项目: 四川省农业科学院人才培养项目资助(NKYRCZX2024026)

\* 通讯作者: 王凤怡, 博士, 研究方向: 化学与生物传感、电化学、农产品污染物检测及质量安全风险评估, E-mail: wangfengyichem@163.com

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>会引发细胞增殖,最终导致癌症、心血管疾病和神经退行性疾病等,因此快速准确地测定H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对于人们的日常生活至关重要。目前,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的检测方法包括表面增强拉曼法<sup>[5]</sup>、电化学法<sup>[6-7]</sup>、荧光分析法<sup>[8]</sup>、光致发光法<sup>[9]</sup>、色谱法<sup>[10]</sup>和比色法<sup>[11]</sup>。其中,电化学检测由于响应速度快、灵敏度高、便携、可靠性高、精度高、小型化、成本低和用户友好等优点而受到极大关注<sup>[12-14]</sup>。电极材料的结构和特性在电化学分析中对于电化学性能有很大影响,包括灵敏度、选择性、稳定性和再现性等。因此,设计和制备高性能电极材料是构建性能优良的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>检测电化学传感器的前提。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可通过酶催化和无酶催化两种模式进行电化学检测,酶传感器因成本高,酶不稳定且易失活,在实际推广应用受限<sup>[7]</sup>。近年来,无酶传感器受到广泛关注,碳纳米材料、金属纳米材料及其复合材料在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>检测方面展现出优异的电化学性能。其中,贵金属纳米材料具有高的电催化活性,但由于其成本高、选择性较差等问题而导致应用受限。多孔碳材料具有高比表面积、热稳定性、化学稳定性、高导电性和疏水性等独特性能,适合作为吸附剂、储能材料和催化剂载体<sup>[15-17]</sup>。然而,由于其表面呈化学惰性,碳材料本身表现出较低的催化活性。因此,设计制备低成本、高灵敏度、高选择性且环境友好的电催化剂用于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的电化学检测至关重要。铋(Bi)已成为无酶电化学检测H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的重要非贵金属,如Bi纳米线<sup>[18]</sup>、Bi纳米树枝<sup>[19]</sup>、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>微米片<sup>[20]</sup>以及CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[21]</sup>等Bi基纳米催化剂已被报道,但导电性差阻碍了其在电化学中的进一步应用。为克服这一缺点,选择导电碳材料(如碳纳米纤维<sup>[22]</sup>、碳纳米管<sup>[23]</sup>、石墨烯<sup>[24]</sup>等)作为衬底合成铋基纳米复合材料,可以大大提高其固有导电性,同时碳材料还可作为分散质减少金属纳米颗粒的聚集。其中,多孔碳纳米纤维(PCNFs)因具有高导电性、大比表面积、环保等特点得到广泛应用。

本研究以聚乙烯醇(PVA)和聚四氟乙烯(PTFE)为前驱体制备纺丝液,通过静电纺丝技术合成具有一维结构的碳纳米纤维。在Ar气氛的高温碳化过程中,PVA碳化形成碳骨架,而PTFE的分解可在碳纳米纤维中产生连续的大孔,进而制备出蜂窝状的碳纳米纤维(HCNFs)。碳纳米纤维独特的多孔结构及负电性,使其表面均匀生长出尺寸较小的Bi NPs,从而制备出Bi/HCNFs复合纳米材料。将其修饰在玻碳电极(GCE)上,在还原电位下用于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的灵敏检测。所构建的电化学传感器在0.1~100 μmol·L<sup>-1</sup>浓度范围内表现出优异的电化学性能,在常见的干扰物存在下具有良好的抗干扰能力,并对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>测定表现出优异的重现性、稳定性以及实用性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇(MW~67 000)、聚四氟乙烯(120 nm)购自上海阿拉丁试剂有限公司,五水合硝酸铋(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)、水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)、氨(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)购自成都科龙化工试剂厂,葡萄糖(Glu)、蔗糖、尿素、氯化钠(NaCl)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、柠檬酸、苯甲酸、苯甲酸钠、亚硝酸钠(NaNO<sub>2</sub>)、硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)、磷酸二氢钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)和磷酸氢二钠(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)购于上海阿拉丁化学试剂公司。以上化学品均为分析纯,使用前无需进一步提纯。

扫描电镜(SEM)图通过Gemini SEM 300(卡尔蔡司显微镜有限公司)测试。在加速电压为5 kV的Gemini SEM 300扫描电镜上进行能量色散X射线能谱(EDS)测试。透射电镜(TEM)图采用H-800电子显微镜和H-8010扫描系统进行表征(日本日立),X射线光电子能谱(XPS)在K-Alpha带有Al Kα射线的XPS仪器(美国赛默飞世尔科技公司)上进行测试。电化学工作站为CHI660E(上海辰华仪器公司)。

### 1.2 HCNFs的制备

在60 °C条件下,将PVA加入去离子水中,搅拌3 h使其溶解制得PVA水溶液(质量分数15%)。冷却至室温后,将PTFE分散液(质量分数60%)加入上述混合溶液中并剧烈搅拌3 h,然后将前驱体溶液放入带不锈钢喷嘴的塑料注射器中。在18 kV高压下进行静电纺丝过程,纺丝针与铝箔收集器之间的距离为18 cm。纺丝结束后,将纺丝膜从铝箔纸上撕下,并在280 °C的马弗炉中煅烧3 h,之后在800 °C的氩气气氛下高温碳化,该过程升温速率为5 °C·min<sup>-1</sup>,冷却至室温后,收集制备的HCNFs纳米纤维。

### 1.3 Bi/HCNFs的制备

通过简单的水热法制备Bi/HCNFs。先将HCNFs(1 mg·mL<sup>-1</sup>)分散到去离子水中,在不断搅拌下加入

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  ( $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。混合均匀后, 取 3 mL 的  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (质量分数 85%) 和 1 mL  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (质量分数 28%) 分别加入上述混合物中并搅拌均匀。然后, 将上述混合溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 升温至  $120^\circ\text{C}$  并保持 18 h。冷却至室温后, 将产物用去离子水和丙酮清洗多次。最后将收集到的黑色粉末在  $40^\circ\text{C}$  真空干燥箱中烘干。通过碳纳米纤维(CNFs)代替 HCNFs 在相同的实验条件下制备 Bi/CNFs。

#### 1.4 材料的电化学性能研究

将 Bi/HCNFs 固定在 GCE 上进行电化学性能研究。空白的 GCE 在修饰或使用前先用  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉 ( $0.05 \mu\text{m}$ ) 进行抛光打磨处理去除表面氧化物, 然后用去离子水进行超声去除表面的氧化铝粉。将制备好的 Bi/HCNFs 分散于乙醇: 水 (3: 1, 体积比) 的混合溶液中超声制得均匀的分散液 ( $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。取适量的分散液均匀涂覆于预处理的 GCE 表面。在典型的三电极体系中测试循环伏安和计时安培曲线, 其中 Pt 丝作为对电极, 填充饱和 KCl 溶液的 Ag/AgCl 作为参比电极, 电解质溶液为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS 溶液 (pH 7.0)。通过循环伏安法测量双电层电容, 在无法拉第电流的情况下, 在 20、40、60、80、100、120  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫描速率下, 选择相对于 Ag/AgCl 参比电极 0.40~0.50 V 的电势范围进行 CV 测试。绘制电势范围中心的正负电流密度差值与扫描速率的关系图, 曲线的斜率为双电层电容。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

为了解制备材料的表面形貌结构, 首先通过 SEM、TEM 对 HCNFs 进行了表征。图 1A 和 1B 为 HCNFs 的 SEM 图, 从图中可以看出 HCNFs 由蜂窝骨架组成, 纳米纤维上有均匀且相互连接的空心孔, 表明成功合成了蜂窝状 CNFs。此外, 从 TEM 图中也能明显看出大孔的存在 (图 1C), 而孔隙中的小颗粒可能是退火过程中纳米纤维交联处 PTFE 未及时分解所致。图 1D 为 HCNFs 的高倍 TEM (HR-TEM) 图, 进一步说明 HCNFs 具有无序石墨带的无定型性质<sup>[25]</sup>。

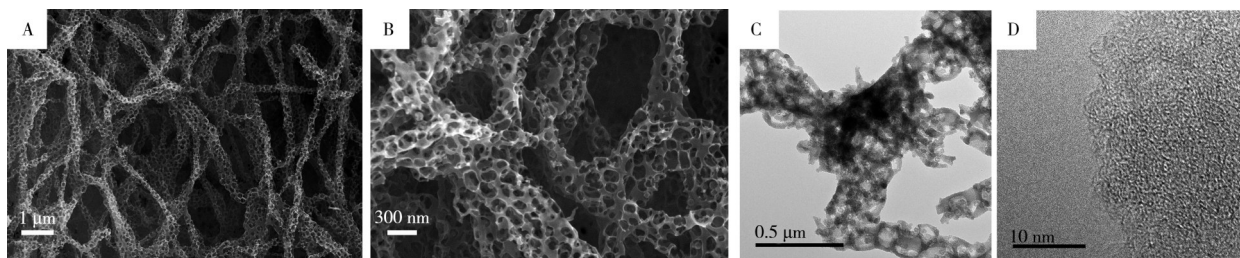


图 1 HCNFs 的 SEM(A)、高倍 SEM 图(B)、TEM(C)和高倍 TEM 图(D)

Fig. 1 SEM(A) and high resolution-SEM image (B), TEM(C) and high resolution-TEM image(D) of HCNFs

确定 HCNFs 的形貌后, 优化了 Bi ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) 和 C (HCNFs) 的比例对 Bi NPs 尺寸和形貌的影响。当 Bi : C 质量比为 1 : 1、1 : 3 和 1 : 5 时合成的 Bi/HCNFs 的 SEM 图分别如图 2A~C 所示, 当 Bi : C 的质量比为 1 : 1 时, 在低倍 SEM 图中可清楚地看到 HCNFs 上负载的 Bi NPs 且颗粒尺寸较大, 但随着碳含量的增加, 低倍 SEM 图中只有少许大颗粒, 可能是由于碳含量增加提高了纳米颗粒的分散性, 并有效抑制了其尺寸的生长。结合不同比例下合成的 Bi/HCNFs 的 XRD 图 (图 2D), 最终选择晶型较好的 Bi : C 质量比为 1 : 3 合成的 Bi/HCNFs 进行后续研究。

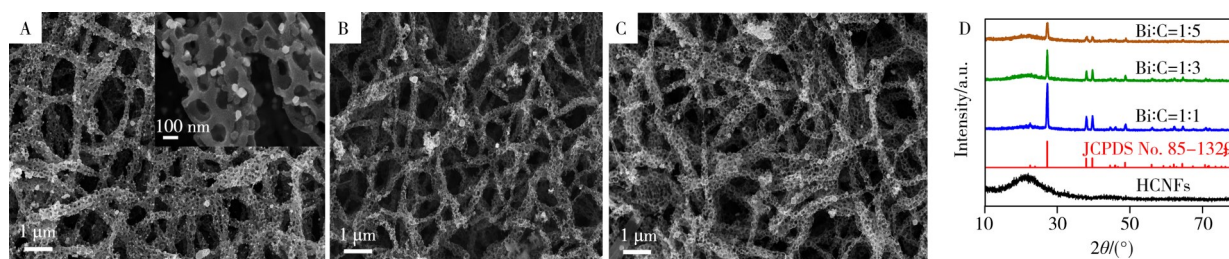


图 2 不同 Bi 和 C 质量比合成的 Bi/HCNFs 的 SEM 图(A~C)与 XRD 图(D)

Fig. 2 SEM images(A~C) and XRD patterns (D) of Bi/HCNFs with different mass ratio of Bi and C

A: 1 : 1; B: 1 : 3; C: 1 : 5

为进一步确定 Bi NPs 在 HCNFs 上的成功修饰, 对合成的 Bi/HCNFs 进行了高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)和 HR-TEM 表征。如图 3A 所示, 暗场的 TEM 显示超小尺寸的 Bi NPs 均匀分布在 HCNFs 表面, 其平均粒径约为 6.86 nm, 远小于负载在无孔隙 CNFs 上的 Bi NPs 的尺寸<sup>[26]</sup>, 以上结果表明作为导电支撑物的 HCNFs 可有效调节 Bi NPs 的分散并抑制其生长。图 3B 为 Bi/HCNFs 的 HR-TEM 图像, 图中 0.32 nm 的层间距为金属 Bi 的(012)晶面, 表明在 HCNFs 表面形成了 Bi NPs。同时对合成的 Bi/HCNFs 进行了 X 射线光电子能谱分析, 通过对 Bi 4f 分谱分析(图 3C), 结合能为 158.4 eV 和 163.4 eV 分别为金属的 Bi 4f<sub>7/2</sub> 和 Bi 4f<sub>5/2</sub>, 同时是单质 Bi 的特征峰, 该结果说明了 Bi NPs 的存在, 与 XRD 和 TEM 数据相符。而在 O 1s 谱图中(图 3D), 通过拟合计算发现结合能为 531.4、532.5、533.7 eV 分别为 Bi—O、—O—C=O 以及 O—C 的特征峰, 其中 Bi—O 可能是由于所制备材料的表面部分氧化所产生。以上数据进一步证明 Bi/HCNFs 的成功制备。

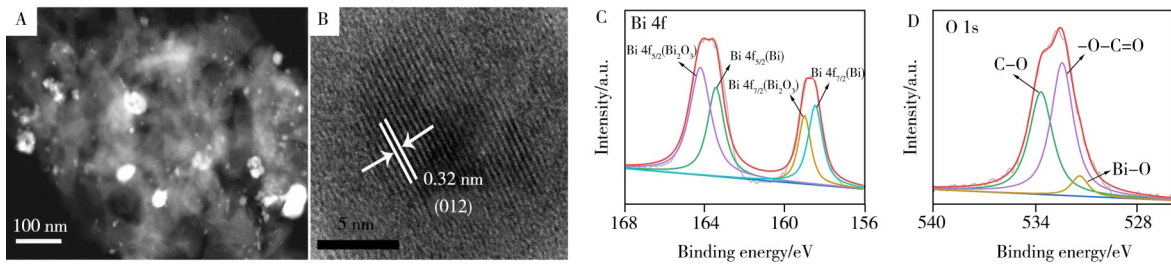


图 3 Bi/HCNFs 的 HAADF-STEM 图(A)、HR-TEM 图(B)以及 Bi 4f(C)、O 1s(D)的高分辨 XPS 谱图  
Fig. 3 The HAADF-STEM(A) and HR-TEM(B) images, and high-resolution XPS spectra of Bi 4f (C), O 1s (D) of Bi/HCNFs

## 2.2 Bi/HCNFs 对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 检测的电催化行为

探究了 Bi/HCNFs 修饰的 GCE 电极对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的电化学响应情况。图 4 为空白 GCE、HCNFs/GCE 以及 Bi/HCNFs/GCE 电极在加入 1 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 前后的 PBS 溶液中的 CV 曲线, 由图可见, 加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后只有 Bi/HCNFs 出现了明显的还原电流响应, 表明 Bi/HCNFs 对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的还原表现出电催化活性。以上实验结果同时也说明了 HCNFs 对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的还原没有电化学活性, 只起到分散 Bi NPs、提升复合材料电子转移能力的作用。

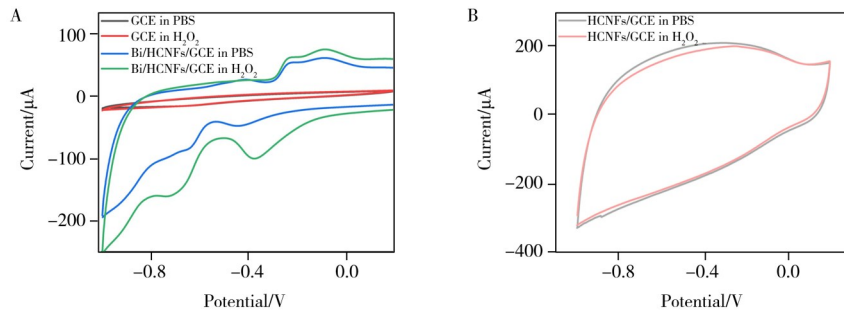


图 4 GCE、Bi/HCNFs/GCE(A)和 HCNFs/GCE(B)在加入 1 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 前后于 PBS 溶液中的循环伏安曲线  
Fig. 4 CV curves of GCE and Bi/HCNFs/GCE(A) as well as HCNFs/GCE(B) in the absence and presence of 1 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in PBS buffer solution

为获得更高的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 检测灵敏度, 分别对影响电催化反应的重要条件(缓冲溶液的 pH 值、工作电位)进行了优化。图 5A 为不同 pH 值的 0.1 mol·L<sup>-1</sup> PBS 溶液中加入 1 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后的 CV 曲线, 从图中可以发现, 在中性和弱酸性溶液中还原电流响应较大, 而在碱性溶液中还原电流较弱, 可能是由于碱性更利于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解。因此, 考虑到实际的应用环境, 最终选择 pH 7.0 的 PBS 缓冲溶液进行后续研究。Bi/HCNFs/GCE 在不同工作电位(-0.3 V~-0.8 V vs. Ag/AgCl)下, 向 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 PBS 溶液(pH 7.0)中连续加入 0.2 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的计时电流曲线如图 5B 所示。当电位从 -0.3 V 逐渐增至 -0.7 V 时, 对应的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 响应电流也逐渐增大, 随着工作电位继续增大, 其还原电流增长较小, 但噪音略有增大。因此, 考虑到电位过高条件下, 溶液中其它物质可能进一步氧化, 最终选择 -0.7 V 作为最佳工作电位。

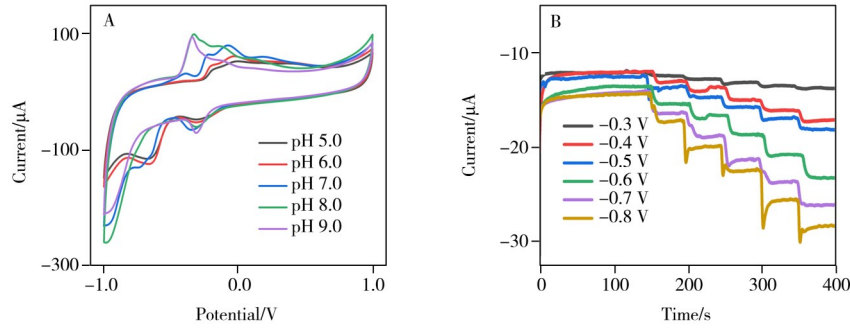


图 5 Bi/HCNFs/GCE 电极在不同 pH 值的 PBS 溶液中加入  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  的 CV 曲线(A), 以及不同工作电位下连续加入  $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  的计时电流响应曲线(B)

Fig. 5 CV curves of Bi/HCNFs/GCE in PBS solution of different pH with the presence of  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ (A) , and the amperometric responses at different potentials with successive additions of  $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ (B)

在  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  的 PBS 溶液中, 测试了不同扫速下 Bi/HCNFs/GCE 的 CV 曲线(图 6)。由图可见, 随着扫速的增加,  $0.25\sim-0.5 \text{ V}$  范围内的氧化和还原峰电流逐渐增加, 且分别呈正向和负向偏移, 这主要是由于低扫速条件下, 电极表面活性物质可充分吸附  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 氧化还原可逆性好, 随着扫速加大, 电极表面活性物质未能及时吸附, 从而导致电位发生偏移。从扫速和峰电流之间的关系图(图 6 内插图)可知, 峰电流与扫速呈现良好的线性关系( $y=-0.6360x-17.22$ ,  $r^2=0.9908$ , 其中  $x$  为扫速,  $y$  为还原峰电流), 表明  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 Bi/HCNFs/GCE 表面的氧化还原反应主要受吸附控制<sup>[27]</sup>。

### 2.3 Bi/HCNFs 对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 检测的性能

通过计时电流法在  $-0.7 \text{ V}$  恒电位下, 每隔  $100 \text{ s}$  向  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 PBS 溶液中加入一定浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  并记录其电流~时间曲线。如图 7A 所示, 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加, 其还原电流快速增长, 电流与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度呈线性增加, 并拟合出两段线性。在  $0.1\sim 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  低浓度范围, 线性方程为  $y=-0.07769x-17.88$ ,  $r^2=0.9866$ , 其中  $x$  为  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度,  $y$  为还原峰电流; 在  $0.1\sim 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内, 线性方程为  $y=-16.08x-20.67$ ,  $r^2=0.9947$ (图 7B)。在低浓度范围内, 结合图 7B 的标准曲线, 经过计算, Bi/HCNFs/GCE 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  响应的检出限( $S/N=3$ )为  $42 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 灵敏度为  $1099.6 \mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。其检测性能优于目前大部分的文献报道(表 1), 这得益于 Bi/HCNFs/GCE 高的电化学活性面积, 其电化学活性面积约为裸 GCE 的 2 倍(图 8)。

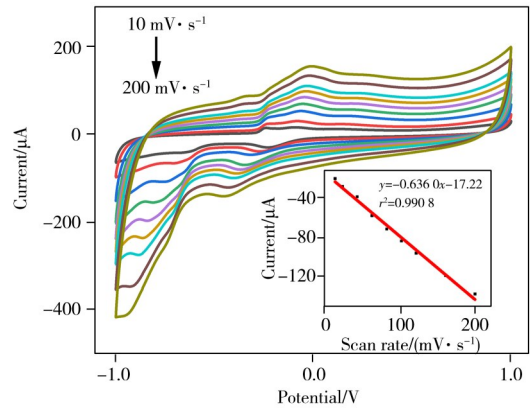


图 6 Bi/HCNFs/GCE 在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  PBS (pH 7.0) 中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  后在不同扫速下的 CV 响应曲线

Fig. 6 CV curves of Bi/HCNFs/GCE with different scan rates in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  PBS (pH 7.0) after adding different concentrations of  $\text{H}_2\text{O}_2$

inset: the fitting curves of peak currents and the scan rates

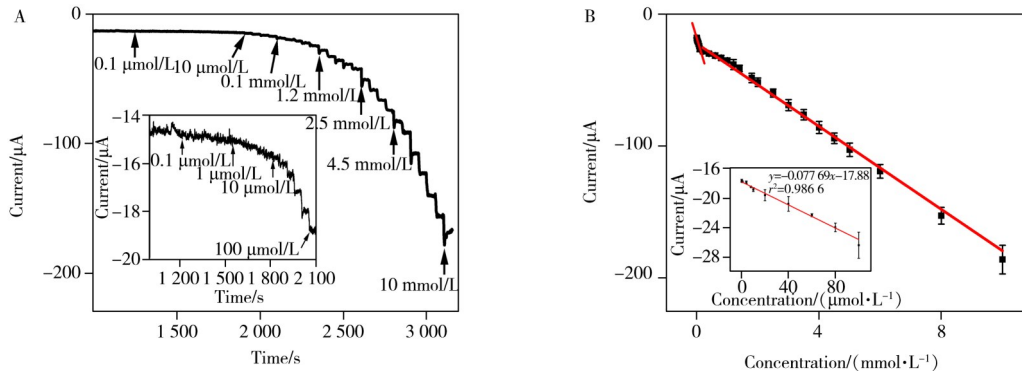


图 7 在  $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  电位下, Bi/HCNFs/GCE 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  响应的计时电流曲线(A), Bi/HCNFs/GCE 的电流与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的标准曲线(B)

Fig. 7 The amperometric responses of Bi/HCNFs/GCE toward  $\text{H}_2\text{O}_2$  at  $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (A), and corresponding calibration curve of current and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations on Bi/HCNFs/GCE(B)

inset of Fig. 7A:  $\text{H}_2\text{O}_2$  response curve at low concentrations

表1 与目前报道的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>无酶电化学传感器的比较Table 1 Comparison of the proposed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor and several reported non-enzymatic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensors

Electrode material	Detection method	Linear range/( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Sensitivity/( $\mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Limit of detection/( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Reference
Bi NWs	计时电流法	100~2 200	—	33.3	[18]
CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 薄膜	循环伏安法	0~500	280.6	380	[21]
Ag-TiN 微米球	计时电流法	0.2~220	—	0.02	[28]
Ag/CoO/rGO	计时电流法	0.1~150, 100~600	391.8, 514.1	0.075, 0.057	[29]
TiO <sub>2</sub> 掺杂沸石	方波伏安法	0.078~19.9, 96.6~3 848.8	—	0.01	[30]
ZIF-67/rGO	计时电流法	5~2 150, 2 150~11 150	51.86, 19.44	1.57	[31]
Bi/HCNFs	计时电流法	0.1~100, 100~10 000	1 099.6	0.042	This study

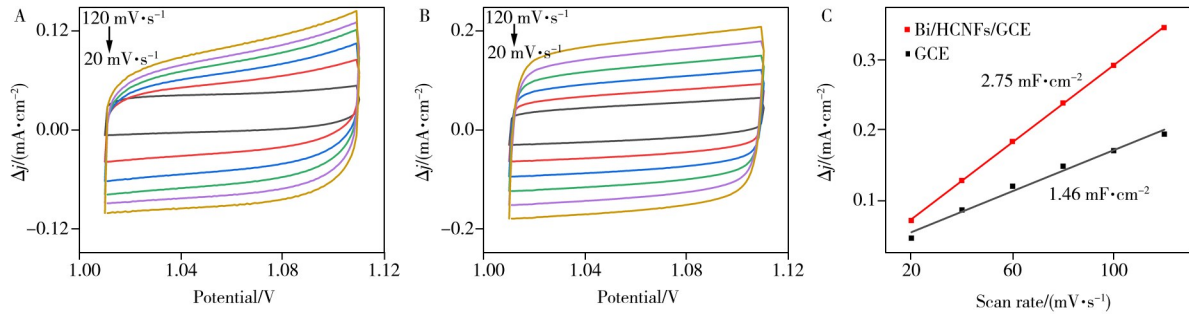


图8 GCE(A)和Bi/HCNFs/GCE(B)在1.01~1.11 V vs. 可逆氢电极(RHE)范围内不同扫描速率下非法拉第电容电流范围内的CV曲线, 以及GCE和Bi/HCNFs/GCE在1.06 V vs. RHE下对应的电流密度随扫描速率的变化(C)

Fig. 8 CVs of GCE(A) and Bi/HCNFs/GCE(B) in the non-faradaic capacitance current range with various scan rates in the region of 1.01 to 1.11 V vs. RHE, corresponding capacitive currents at 1.06 V vs. RHE as a function of scan rates for GCE and Bi/HCNFs/GCE(C)

## 2.4 Bi/HCNFs对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>检测的选择性、重复性、稳定性及实用性

考察了传感器的选择性, 常见的潜在干扰物如抗坏血酸(AA)、多巴胺(DA)、尿酸(UA)、葡萄糖(Glu)、果糖(Fru)、尿素、NaCl对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>检测的干扰如图9A所示。从图中可以看出, 当加入1 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>时, 还原电流急剧增加并迅速稳定, 随后依次加入10倍H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度的上述干扰物, 发现其还原电流未显著变化, 在上述混合溶液中继续加入1 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>其响应电流与初次加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>时的响应值相当, 以上结果表明Bi/HCNFs对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>响应具有高选择性, 且常见的食品添加剂对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>检测无干扰。在2 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在下, 采用Bi/HCNFs/GCE进行5次CV测试, 还原峰电流值的RSD为5.1%(图9B)。此外, 通过计时电流法考察了5个新制备电极的重复性, 图9C结果表明, 在0.5 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在下, 5个Bi/HCNFs/GCE对其响应电流值的RSD为1.2%, 表明Bi/HCNFs/GCE对于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>检测具有良好的重复性。为进一步考察Bi/HCNFs/GCE对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>检测的长期稳定性, 分别测试了该传感器在放置第1、3、6、8、10、13、16 d对0.5 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的计时电流响应值(图9D), 计算得到电流值的RSD为1.8%, 表明Bi/HCNFs/GCE具有优异的长期稳定性。最后, 将Bi/HCNFs/GCE应用于真实水样的检测, 该传感器在自来水样中对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的加标回收率为97.2%~102%, RSD为1.8%~5.4%(表2)。结果表明Bi/HCNFs/GCE具有实际应用潜力。

表2 Bi/HCNFs/GCE在自来水样品中对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的加标回收实验结果Table 2 Experimental results of spiked recovery of Bi/HCNFs/GCE toward H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in real tap water

Sample	Added/( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Found/( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Recovery/%	RSD/%
Tap water	10.0	10.1	101	3.8
	40.0	38.9	97.2	1.8
	400.0	409.2	102	5.4

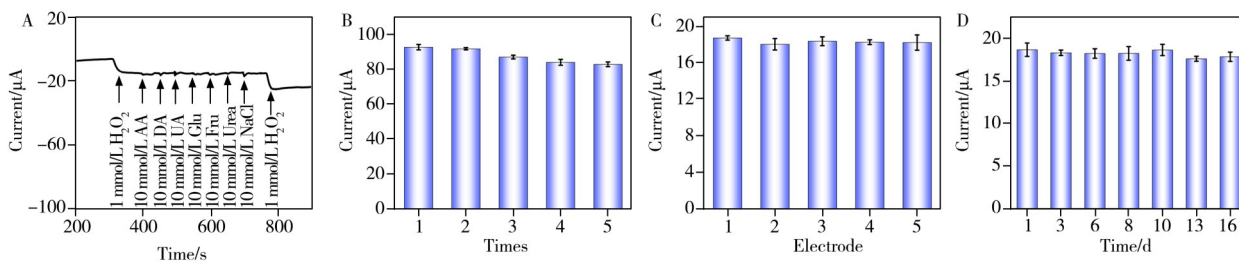


图9  $-0.7\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 下, Bi/HCNFs/GCE在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  PBS中连续加入不同干扰物和 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ 后的计时电流响应曲线(A); 在 $-0.4\text{ V vs. Ag/AgCl}$ , Bi/HCNFs/GCE在含有 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ 的PBS溶液中的5次CV响应电流值(B); 5支新制备的Bi/HCNFs/GCE在含有 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ 的PBS溶液中的计时电流值(C); 16 d内Bi/HCNFs/GCE对 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ 的响应情况(D)

Fig. 9 Amperometric responses of Bi/HCNFs/GCE to the successive added different interferent substances and  $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$  in  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  PBS at  $-0.7\text{ V vs. Ag/AgCl}$ (A); five CV response of Bi/HCNFs/GCE in PBS solution with the presence of  $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$  investigated at  $-0.4\text{ V vs. Ag/AgCl}$ (B); amperometric responses of five newly prepared Bi/HCNFs/GCE in PBS solution with the presence of  $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ (C); long term stability of Bi/HCNFs/GCE toward  $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ (D)

### 3 结论

本文通过静电纺丝技术和水热法成功制备了Bi/HCNFs, 并将其修饰在GCE上, 在还原电位下用于 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的灵敏检测。在 $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内, Bi/HCNFs/GCE表现出优异的电化学性能, 检出限低至 $42\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 灵敏度为 $1\ 099.6\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此外, 在常见的干扰物存在下该传感器具有良好的抗干扰能力, 且对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 检测表现出优异的重现性、稳定性以及实用性。

#### 参考文献:

- [1] Hanaoka S, Lin J M, Yamada M. *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 426(1): 57-64.
- [2] Gomes A, Fernandes E, Lima J L F C. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **2005**, 65(2/3): 45-80.
- [3] Lin J Y, Hassan M, Bo X J, Guo L P. *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, 801: 373-380.
- [4] Campos-Martin J M, Blanco-Brieva G, Fierro J L G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45: 6962-6984.
- [5] Siddiqui S, Niazi J H, Qureshi A. *Mater. Today Chem.*, **2021**, 22: 100560.
- [6] Luo L, Xing Y K, Fu Y, Li L, Yang X Y, Xue Y M, Luo J, Bu H Y, Chen F F, Ouyang X Y. *J. Colloid Inter. Sci.*, **2024**, 660: 1-9.
- [7] Chen S Y, Sun D P, Chen K. *Chem. Res. Appl.* (陈思怡, 孙端平, 陈垦. 化学研究与应用), **2022**, 34(3): 517-524.
- [8] Li X. *China Meas. Test*(李欣. 中国测试), **2023**, 49(11): 30-37.
- [9] Lu Q Y, Wang J, Li B Z, Weng C Y, Li X Y, Yang W, Yan X, Hong J L, Zhu W Y, Zhou X M. *Anal. Chem.*, **2020**, 92(11): 7770-7777.
- [10] Liu X J. *Flavour Fragrance Cosmet.* (刘小娟. 香料香精化妆品), **2019**, (6): 36-38, 42.
- [11] Zhang X, Gao Y F. *Chin. J. Anal. Chem.* (张欣, 高艳芳. 分析化学), **2022**, 50(10): 1491-1501.
- [12] Zhang Z W, Li L, Li H L, Chen S X, Pan M F. *J. Instrum. Anal.* (张子雯, 李林, 李慧琳, 陈思璇, 潘明飞. 分析测试学报), **2024**, 43(6): 866-874.
- [13] Li Q. *Synthesis and Characterization of Nickel Oxide-based Nanomaterials and Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide*. Beijing: Beijing University of Chemical Technology(李琴. 氧化镍基纳米材料的合成、表征与电化学检测过氧化氢性能研究. 北京: 北京化工大学), **2020**.
- [14] Shalini D K S, Sasya M, Krishnan U M. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2020**, 125: 115838.
- [15] Bai J L, Shao J W, Yu Q Y, Demir M, Altay B N, Ali T M, Jiang Y F, Wang L L, Hu X. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 479: 147667.
- [16] Pan K W, Liu Q, Zhu L Y, Zhou Y, Lu Y, Wang S X, Zhou Y X, Ding Z, Zhou Y. *J. Energy Storage*, **2023**, 73: 109072.
- [17] Shi X N, Lin J W, Yin Y, Zheng G M, Jin H, Liu X W, Zhao C, Shan Q. *J. Instrum. Anal.* (史晓娜, 林嘉薇, 尹怡, 郑光明, 金慧, 刘学文, 赵城, 单奇. 分析测试学报), **2023**, 42(6): 666-673.
- [18] Cernat A, Petica A, Anastasoie V, Lazar O, Gyorf S J, Irimes M B, Stefan G, Tertis M, Enachescu M, Anicai L, Cristea C. *Electrochem. Commun.*, **2020**, 121: 106869.
- [19] Jiang Q M, Zhang M R, Luo L Q, Pan G B. *Talanta*, **2017**, 171: 250-254.
- [20] Zhao F J, Zhou S, Zhang Y J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(3): 4761-4767.
- [21] Sinha G N, Subramanyam P, Sivaramakrishna V, Subrahmanyam C. *Inorg. Chem. Commun.*, **2021**, 129: 108627.