

物理化学综合性实验：纳米普鲁士蓝的合成、表征与应用

参赛选手：匿名

指导老师：匿名

地址：匿名

摘要：在创新创业教育背景下，高等院校不仅要重视传授学生基础知识，同时必须注重应用型人才的科研创新能力培养。本实验将前沿科学研究成果引入本科三年级物理化学实验教学课堂中，设计纳米普鲁士蓝的合成、表征与应用的教学实验。通过本创新实验，学生将熟悉纳米普鲁士蓝胶体的制备方法，掌握胶体的分散性质以及稳定性的调控方法，强化胶体稳定性原理基础知识内容，理解普鲁士蓝胶体应用于过氧化氢分解反应的催化机制，以及进一步了解其在染料废水降解、生物分析检测等应用领域的前沿研究成果。

关键词：普鲁士蓝；胶体；稳定性；催化

Comprehensive Experiment for Physical Chemistry: Synthesis, Characterization and Application of Prussian Blue Nanoparticles

Author

Academic Advisor

Address

Abstract: In the atmosphere of education towards innovation and entrepreneurship, colleges and universities should not only teach students basic knowledge, but also devote to cultivating more talents with innovation ability for practical applications. In this paper, the experiment of "Synthesis, Characterization and Application of Prussian Blue Nanoparticles" is designed. The implementation of this experiments can lead the students to acquire the synthesis of Prussian blue nanoparticles via co-precipitation method, to comprehend the dispersion property and stability of colloids, to strengthen basic principle of colloid stability, to understand the catalytic property of Prussian blue nanoparticles on the decomposition of hydrogen peroxide, and to broaden the knowledge of cutting-edge research applications in dye wastewater degradation and biological molecule detection.

Key Words: Prussian blue; Colloid; Stability; Catalyst

1 引言

胶体是指当一种物质分散于另一连续的分散介质中，不会很快发生相分离的体系，尺寸为 1~100 nm 之间的混合物体系，与人类生产生活紧密相连。胶体化学是研究胶体、大分子溶液及乳状液等类分散体系性质及规律的一门分支。20 世纪末以来，一些胶体颗粒在表面效应、小尺寸效应等影响下，具有独特的光、电、磁、热等性能，对催化、光电、医药等许多学科与行业领域的发展产生了重大意义。现有普通高校的物理化学实验教科书中有关胶体的实验大多为“氢氧化铁溶胶的制备”和“电泳实验”等相关内容^[1-3]，缺乏适当的应用拓展，不利于创新人才的培养。此外，现有实验教材对有关如何有效控制胶体稳定性和胶体的应用的知识内容方面有所欠缺。

普鲁士蓝 (Prussian blue, 简称 PB) 又名铁蓝、中国蓝等，是一种古老的蓝色染料，可以用来上釉和做油画染料。它的化学组成为 Fe(III) 和 Fe(II) 混合价态的六氰合铁酸盐，具有良好的生物相容性，在临床上可用于治疗铊等放射性元素中毒。近年来研究人员发现普鲁士蓝除了具有优异的光学性能、电化学性能、光热转换性能、核磁共振造影性和生物相容性，还可以降低氧化还原物质的过电位，具有良好的电化学可逆性，因此可用作电子传递的媒介，在传感器、电池、传感器件和生物医学等领域得到广泛研究^[4-6]。此外，纳米普鲁士蓝胶体

的制备方法简单,现象明显,操作安全,粒径和形貌易控制。因此,本论文对纳米普鲁士蓝进行了更深层次的教学探索,针对本科三年级学生设计了“纳米普鲁士蓝的合成、表征与应用”的综合性教学实验。

与原有实验内容不同,本实验在教学内容上有较大改进。教学内容既保留了胶体的制备及电泳的测定,还增加了胶体的表征与应用实验。本文将重点讨论普鲁士蓝的表面修饰与稳定性构效关系以及普鲁士蓝在催化反应动力学上的应用。实验操作性强,反应温度相对温和,胶体稳定性强,实验重复性高;实验制备过程溶液颜色从浅黄色到纯蓝色,色彩变化明显,易于观察;通过设计对照实验,学生能够直接观察稳定性变化过程;通过催化 H_2O_2 的分解实验,学生还能进一步学会分析阐述纳米材料结构与性能之间的内在联系,强化构效关系科研思维模式。本实验应用性广,可进一步拓展到催化反应动力学、生物分析传感、有机废水降解等应用领域。结合研究型启发式教学方法,引导学生进一步文献调研,开展相关创新科研课题研究。

2 实验部分

2.1 实验原理

胶体是指一定条件下稳定存在的分散体系,胶体粒子的尺寸一般在 $1\sim 100\text{ nm}$ 之间。胶体通常的制备方法主要有水热法、共沉淀法、还原法等。水热法的主要原理是金属盐在反应釜在水热条件下分解所得,反应条件一般是高温高压条件。共沉淀法则是在两种或以上的金属盐溶液混合沉淀,这种方法通常都需要加热或者是加入表面活性剂,表面活性剂主要是能够对沉淀有分散和稳定作用,从而防止胶体这一分散体系的凝聚与聚沉。还原法主要是指通过使用一些还原剂使金属离子在一定条件下还原成金属,常见的弱还原剂如硼氢化钠、葡萄糖等,这种方法主要适用于贵金属纳米胶体的制备。

查阅参考文献,胶体化学中关于稳定性理论的研究中主要存在“DLVO 理论”、“空间稳定理论”和“空缺稳定理论”三种稳定理论^[7]。三种理论的共同点为胶体粒子表面的吸附层在多相体系中发生叠加时会产生斥力位能,从而使胶体处于一定的稳定状态。“DLVO 理论”适用于电解质溶液中的静电排斥作用力。而“空间稳定理论”和“空缺稳定理论”主要适用于胶体微粒表面上吸附分子从空间上阻碍了微粒相互靠近,防止微粒宏观聚集。吸附分子可以是表面活性剂、不带电荷亲水小分子或高聚物,从吸附性质来划分的话,前者属于正吸附稳定,后者则属于负吸附稳定。

普鲁士蓝(Prussian blue)分子式为 $\text{C}_{18}\text{Fe}_7\text{N}_{18}$,分子量 859.23, CAS 号 14038-43-8,结构如图 1 所示。

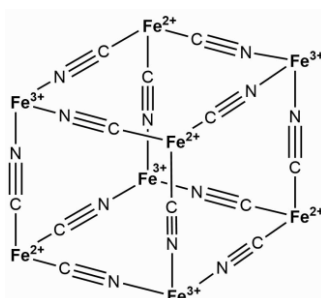
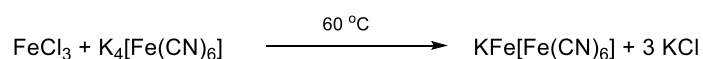
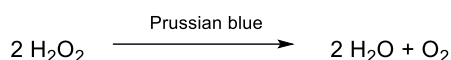


图 1 普鲁士蓝晶胞结构

纳米普鲁士蓝胶体既可用水热法制备,也可以用共沉淀法制备。本实验采取共沉淀法制备纳米普鲁士蓝胶体。共沉淀法反应由亚铁氰化钾(俗名黄血盐)与 Fe^{3+} 溶液反应所得,常用的稳定剂是柠檬酸或者聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, 简称 PVP),产物为蓝色沉淀^[8,9]。共沉淀法的反应方程式为:



纳米普鲁士蓝对过氧化氢的分解具有类似“过氧化氢酶”的催化作用。反应式为：



根据测定反应 t 时刻胶体溶液中的氧气浓度 c 值，研究反应动力学。

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

式中 c_0 为反应开始时过氧化氢溶液中氧气的浓度。 k 为表观速率常数。对于一级反应，以 $\ln(c_0/c)$ 对时间 t 作曲线，在误差允许的范围会呈线性相关。通常可利用 Excel、Origin 等数据处理软件做线性拟合来表示。

2.2 试剂或材料

主要药品信息如下：

表 1 主要药品信息

药品	纯度	制造商	备注
FeCl ₃ ·6H ₂ O	分析纯, AR	国药集团化学试剂有限公司	
K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O	>98%	生工生物工程（上海）股份有限公司	
无水柠檬酸	>99%	生工生物工程（上海）股份有限公司	称取 0.96 g 溶于 200 mL 水（25 mM）
30% H ₂ O ₂ 溶液	分析纯, AR	上海沃凯生物技术有限公司	加水稀释至 5%

2.3 仪器和表征方法

主要仪器信息如下：

表 2 主要仪器信息

仪器	型号	制造商	测试条件
电子天平	FA2004B	上海越平科学仪器有限公司	提前预热
离心机	TG20-WS	湖南迈克实验仪器有限公司	
便携式溶解氧测定仪	JPB-607A	上海仪电科学仪器股份有限公司	
恒温磁力搅拌水浴锅	RH D W S025	IKA	60 °C, 700 rpm
数显恒温水箱	HH-600	常州智博瑞仪器制造有限公司	37 °C
激光粒度仪	Nano ZS	英国马尔文仪器有限公司	25 °C, 平衡 120 s

2.4 实验步骤

2.4.1 配制溶液

(1) 配制 A 组溶液：以水为溶解介质。

配制 1 mM FeCl₃ 溶液：精确称取 0.0541 g 的 FeCl₃·6H₂O (分子量 270.29, 0.2 mmol)，溶解到 2 mL 水中（0.1 M）。取其中的 200 μL，用水稀释到 20 mL，配制成 1 mM FeCl₃。

配制 1 mM K₄[Fe(CN)₆]溶液：精确称取 0.0085g K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O(分子量 422.39, 0.02 mmol)，溶解到 20 mL 水中，配制成浓度为 1 mM K₄[Fe(CN)₆]。磁力搅拌溶解，水浴加热至 60 °C。

(2) 配制 B 组溶液：以柠檬酸母液(25 mM)为溶解介质，重复上述实验步骤。

2.4.2 共沉淀反应

在 A 组中取加热的 K₄[Fe(CN)₆]溶液 20 mL 逐滴加入到 60°C 水浴磁力搅拌下由(1)中配

制的 20 mL FeCl_3 溶液中。随着 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的加入，反应溶液会经历“浅黄色——青绿色——浅蓝色——纯蓝色”颜色变化过程。滴加完毕后，溶液在 60 °C 水浴下继续搅拌 30 min。冷却至室温得到 A 组普鲁士蓝溶液，记作 PB(A)。

以 B 组重复上述过程，得到 B 组普鲁士蓝，记作 PB(B)。

2.4.3 物理性质实验

(1)光散射实验：将盛有上述 PB(A)胶体稀释约 20 倍（1 mL PB + 19 mL H_2O ），置于暗处，激光笔照射烧杯中的溶液，从与光束垂直的方向观察丁达尔效应现象。以 B 组所得 PB 胶体做相应对照实验。

(2)常压过滤实验：取 5 mL PB(A)胶体进行常压过滤，观察是否可透过滤纸，以及滤液是否浑浊。以 B 组所得 PB 胶体做相应对照实验。

(3)离心实验：取上述所制 PB(A)胶体分别在低速（1000 rpm）和高速（10000 rpm）离心速度下，观察所制纳米普鲁士蓝胶体是否沉淀。以 PB(B)胶体做相应对照实验。

2.4.4 稳定性实验

在 2 mL 0.2 M 盐酸中滴加 2 mL PB(A)胶体静置于 37°C 水浴下 70 min。观察是否生成沉淀。以 PB(B)做相应对照实验，观察实验现象。

2.4.5 Zeta-电位测试实验

通过英国马尔文 Nano ZS 型激光粒度仪对 A 组、B 组所制 PB 胶体（各约 1mL）的 Zeta 电位进行测试，温度为 25°C。

2.4.6 催化性质实验

向 40 mL 5 % H_2O_2 滴加 2 mL PB(A)胶体，通过便携式溶解氧测定仪跟踪体系的氧气浓度变化，计时读数。每 1 min 记录一次，共计 10 分钟。以 PB(B)胶体做相应对照实验。并用 Origin 数据处理软件做图，拟合出反应动力学曲线。

3 结果与讨论

在两种不同溶解介质下，通过共沉淀法制备两种不同表面结构的纳米普鲁士蓝胶体样品，直观上区别不大，显蓝色且都有丁达尔效应（图 2a 和 2b）。不同的是，B 组胶体的散射强度相对较弱，需要在光线较弱的地方才可以观察到明显现象。原因可能是 B 组普鲁士蓝胶体粒子有亲水性柠檬酸修饰层，从而增强了胶体粒子间的空间位阻排斥，其胶粒粒径更小，光散射能力弱。两组样品都能在水中很好的分散，在 1000 rpm 的离心速度下不容易沉降。但是在 10000 rpm 的离心速度下，PB(A) 胶体出现沉淀，而 PB(B)胶体几乎没有沉淀（图 2c）。

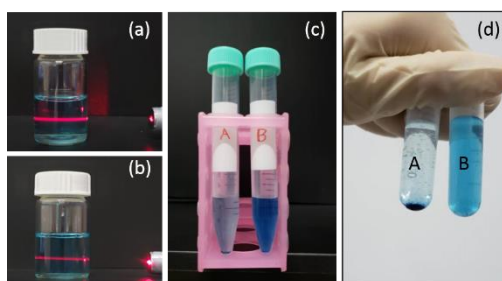


图 2 纳米普鲁士蓝胶体的物化性质: a) PB(A)的丁达尔现象; b) PB(A)的丁达尔现象; c) 胶体 10000 rpm 离心后的沉淀现象; d) 胶体加入盐酸后的稳定性.

此外，但是将两组胶体分别加入到 0.2 M 盐酸溶液，37°C 水浴孵育 70 min，B 组胶体较 A 组胶体稳定性更好，不容易沉降（图 2d）。结合“DLVO 理论”和“空间稳定理论”分析原因

[1], A 组胶体表面带负电荷多 (Zeta 电位 $\approx -42.7 \text{ mV}$), 在中性条件下因静电排斥作用较大而稳定, 而在酸性条件下, 由于羧根质子化使负电荷含量减少 (表面净电荷接近于零), 从而导致稳定性下降而沉淀。而 B 组柠檬酸介质与纳米普鲁士蓝胶体粒子表面三价铁的配位作用, 在普鲁士蓝胶体表面形成柠檬酸钠修饰层, 虽然中性条件下表面负电荷较少 (Zeta 电位 $\approx -16.6 \text{ mV}$), 由于来自柠檬酸分子空间位阻效应也会体现出出色的稳定性。此外, 在酸性条件下, PB(B)胶体因柠檬酸分子上含亲水性羟基中性基团, 且柠檬酸的缓冲作用使其受 pH 影响相对较小, 因此酸性条件下 B 组胶体不容易沉降。

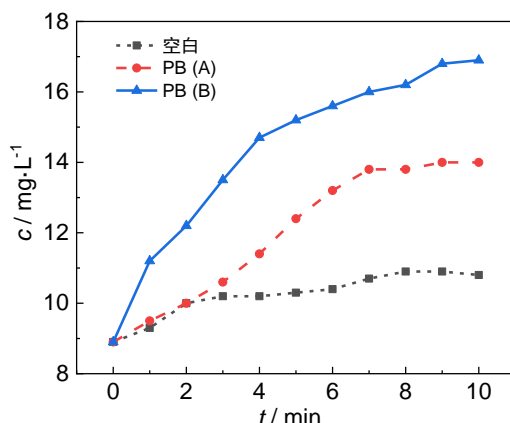


图3 纳米普鲁士蓝胶体催化 H_2O_2 分解过程氧气浓度变化

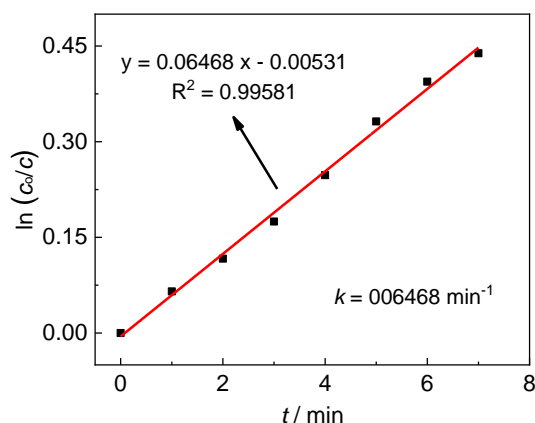


图4 H_2O_2 分解反应 $\ln(c_0/c)$ 与反应时间 t 的线性关系图

图3给出了两种途径制备的纳米普鲁士蓝胶体催化 H_2O_2 分解过程氧气浓度的实验数据。 H_2O_2 自身分解速度最慢, 而纳米普鲁士蓝胶体的加入促进了 H_2O_2 的分解。与 PB(A)相比, PB(B)胶体的催化速度更快。图4是以 $\ln(c_0/c)$ 对反应时间 t 进行线性拟合, 由直线斜率求出 H_2O_2 分解反应的表观速率常数 k 。A 组 k 为 0.06468 min^{-1} , B 组则为 0.11904 min^{-1} 。原因可能是 B 组纳米普鲁士蓝胶体粒子粒径更小, 可以提供更大的比表面积和更多的活性位点, 促进 H_2O_2 的分解。该实验表明纳米普鲁士蓝胶体具有类似“过氧化氢酶”的作用。结合反应动力学分析, 验证了 H_2O_2 的催化分解属于一级反应。

4 结语

本实验拟面向化学、化工、生物、环境、材料等相关专业三年级本科生开设, 可归于物理化学综合性实验模块, 开设学时 8 学时。通过本实验的学习, 学生将熟悉共沉淀法制备胶体, 掌握胶体分散性质以及提高稳定性的方法及其构效关系之间的理论, 了解纳米普鲁士蓝

胶体对过氧化氢的催化特性。本创新实验的开设将加深学生对胶体基础知识的理解,贯彻纳米材料构效关系这一辩证理论,通过拓展阅读纳米普鲁士蓝胶体在生物分析检测、染料废水降解、抗肿瘤等实际应用等先进科研成果,启发学生的创新思维和探索欲望。例如,参赛队伍在导师指导下基于纳米普鲁士蓝对过氧化氢的分解作用,参与设计合成了一种协同抗肿瘤的复合水凝胶,既改善了肿瘤乏氧微环境,又能提升葡萄糖氧化酶饥饿治疗效果,还具有光热消融肿瘤的作用。

5 创新性声明

- ① 既重视胶体稳定性理论知识,又体现催化应用,提升了实验综合性。
- ② 实验内容丰富,体现多层次实验技能,锻炼学生整体规划实验能力。
- ③ 明晰构效关系,且突显前沿,提高学生的科研思辨能力和创新思维。

参考文献

- [1] 李元高. 物理化学实验研究方法. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
- [2] 蔡邦宏. 物理化学实验教程(第二版). 南京: 南京大学出版社, 2016.
- [3] 蒋智清. 物理化学实验指导. 厦门: 厦门大学出版社, 2014.
- [4] 蔡晓军, 马明, 陈航榕, 施剑林. 科技导报, **2016**, 34(02): 18-26.
- [5] Ricci, F.; Palleschi, G. *Biosens. Bioelectron.*, **2005**, 21(3): 389-407.
- [6] Wang, H.; Huang, Y. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 191(1): 163-169.
- [7] 郑忠, 李宁. 分子力与胶体的稳定和聚沉. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [8] Liang, Y.; Hao, Y.; Wu, Y.; Zhou, Z.; Li, J.; Sun, X.; Liu, Y.-N. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(24): 21381-21390.
- [9] Shokouhimehr, M.; Soehnlén, E. S.; Hao, J.; Griswold, M.; Flask, C.; Fan, X.; Basilion, J. P.; Basu, S.; Huang, S. D. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20(25): 5251-5259.