

# 磷酸锰的制备与性能研究

王 洽

化学与精细化工广东省实验室潮州分中心, 广东 潮州

收稿日期: 2023年6月14日; 录用日期: 2023年7月19日; 发布日期: 2023年7月31日

## 摘 要

本文通过微波辅助加热合成法合成玫瑰花状的磷酸锰, 并将其与3, 4-乙烯二氧噻吩、吲哚-6-羧酸混合后通过电化学沉积的方法制备成敏感薄膜, 并在此基础上制备出具有优异性能的肌氨酸传感器。当溶液pH为5时, 120°C下微波反应10 min可制备最优性能的磷酸锰, 随后在含有2 mg·mL<sup>-1</sup>的磷酸锰的沉积母液中电化学沉积4圈, 可获得最佳电化学性能敏感元件。制备得到的肌氨酸传感器具有良好的抗干扰性能, 其线性检测范围为1~50 μM, 灵敏度为9.88 μA·mM<sup>-1</sup>, 检出限为0.16 μM (S/N = 3)。

## 关键词

微波合成, 磷酸锰, 电化学, 抗干扰, 肌氨酸

# Preparation and Properties of Manganese Phosphate

Qia Wang

Chaozhou Branch of Chemistry and Chemical Engineering Guangdong Laboratory, Chaozhou Guangdong

Received: Jun. 14<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jul. 19<sup>th</sup>, 2023; published: Jul. 31<sup>st</sup>, 2023

## Abstract

In this work, rosette-like manganese phosphate was synthesized by microwave-assisted heating synthesis, mixed with 3, 4-ethylenedioxythiophene and indole-6-carboxylic acid to prepare sensitive films by electrochemical deposition. On this basis, sarcosine biosensors with excellent performance were prepared subsequently. When the pH of the solution is 5, manganese phosphate with the best performance can be prepared by microwave reaction at 120°C for 10 min, followed by 4 cycles of electrochemical deposition in a deposited liquid containing 2 mg·mL<sup>-1</sup> of manganese phosphate to obtain the best electrochemical performance of sensitive films. The prepared sarcosine biosensor has good anti-interference performance, with a linear detection range of 1~50 μM,

a sensitivity of  $9.88 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}$ , and a detection limit of  $0.16 \mu\text{M}$  ( $S/N = 3$ ).

## Keywords

Microwave Synthesis, Manganese Phosphate, Electrochemical Deposition, Anti-Interference, Sarcosine

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

多孔材料由于其较大的比表面积和开放式骨架结构赋予的优异催化、吸附等性能，被广泛应用在各类催化剂、吸附剂领域[1]。90年代，Gier T. E.团队合成得到具有优异性能的磷酸锌晶体，使得金属磷酸盐这一类物质走进研究人员的视野。随着多样化的金属元素和不同的骨架结构被引入，相比于金属磷酸盐，过渡金属磷酸盐具有更开放的结构，更多元化的金属氧化态，使其展现出良好的质子传导性能[2] [3]。然而，电子导电性抑制了过渡金属磷酸盐的催化性能，有研究表明将导电材料与过渡金属磷酸盐结合能在一定程度上实现协同催化，从而进一步拓宽过渡金属磷酸盐的应用前景[4] [5]。相比于常见的过渡金属磷酸盐制备方法，如水热合成法、溶剂热合成法以及固相合成法等[6]，微波辅助加热合成法具有反应时间短、速率快等优势成为研究热点。

最新研究表明，前列腺癌在男性癌症中的死亡率和发病率有逐步上升的趋势。2009年，sreekumar团队[7]发现人体内肌氨酸水平与前列腺癌具有一定的相关性，相比于常见的直肠指检和前列腺特异性抗原筛查，肌氨酸检测作为一个无创选项在前列腺癌早筛中具有应用意义。和传统的液相色谱法[8]、气相色谱法[9]和荧光法[10]等相比，电化学法[11] [12]具有便捷且低成本的优势，但是也存在抗干扰能力不佳的劣势。在前期的研究工作中，Wang等人发现通过改变表面电荷密度可以间接地提高传感器的抗干扰能力[13]，相较于传统的抗干扰手段如涂覆 Nafion 膜或者 Chitosan 膜，电化学沉积得到的导电聚合物薄膜不仅能自由控制薄膜厚度，提高修饰器件的导电性能，还能提高检测灵敏度[14] [15]。常见的导电聚合物单体如 3, 4-乙烯二氧噻吩(EDOT) [16]，吡啶及其衍生物[17]等，单一条件下的沉积会导致其聚合物存在一定的局限性，然而在一定比例下的共沉积却可以弥补单一聚合物产生的缺陷[18]，有利于改善共聚物薄膜的性能。

受上述研究启发，本文以 5'-三磷酸腺苷(ATP)为磷源，通过微波辅助加热合成法合成玫瑰花状的磷酸锰(Manganese Phosphate, MP)，并将其与导电聚合物复合后电化学沉积成传感器薄膜，在此基础上制备出电流型肌氨酸传感器。将 EDOT 单体，吡啶-6-羧酸(IA)单体和 MP 混合后，使用电化学沉积的方法将其均匀的沉积在玻碳电极(Glassy Carbon Electrode, GCE)上，随后涂覆上肌氨酸氧化酶(SOx)，即可制成一个简易的电流型肌氨酸传感器。这项工作为过渡金属磷酸盐的合成制备建立一套新方法，也为电流型传感器检测低浓度待测物质提供了一个新的抗干扰思路。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

试剂：四水合氯化锰(分析纯)、四氟硼酸四丁基铵(分析纯)、ATP (分析纯)、EDOT (分析纯)、IA (分

析纯)和无水乙腈(分析纯)均购自上海阿拉丁生物有限公司; Sox (分析纯)购自 J & K scientific Ltd; 肌氨酸(分析纯, Sarcosine)、抗坏血酸(分析纯, Ascorbic acid, AA)和尿酸(分析纯, Uric acid, UA)购于国药集团化学试剂有限公司。

仪器: 透射电镜(Tecnai G2 F20)和 XPS (Microlab 350), Thermo Fisher Scientific; 微波辅助加热合成仪(XH-300UL), Beijing Xianghu Science and Technology Development Co., Ltd; 扫描电镜(Hitachi U70), Hitachi Limited, Japan; 电化学工作站(CHI660C), Shanghai Chenhua Instruments。

## 2.2. MP 的控制合成

MP 的合成: 分别用 30 mL 去离子水溶解  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.198 g)和 ATP (0.11 g), 然后将 ATP 滴加进  $\text{MnCl}_2$  水溶液中, 随后将溶液 pH 调节至 5 (0.1 M NaOH)。将混合液转移到微波合成反应釜中, 微波反应加热到  $120^\circ\text{C}$  (加热速率  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 保温 10 min), 离心干燥, 即可得到 MP。

## 2.3. 沉积母液的制备

沉积母液的制备: 四氟硼酸四丁基铵(0.1 M)、IA (0.02 M)、EDOT (0.1 M)和 MP ( $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )溶解在 10 mL 的乙腈溶液中, 混合均匀即可配置成沉积母液。

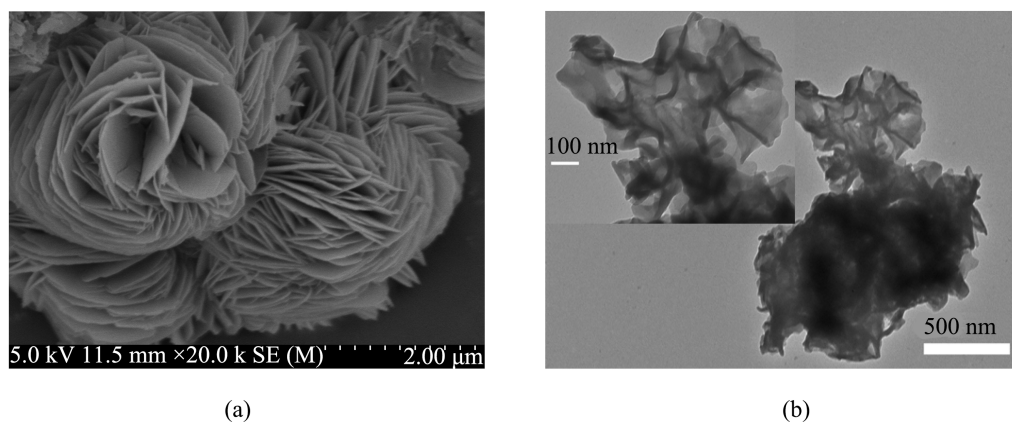
## 2.4. 传感器的制备

传感器的制备: 将打磨抛光好的 GCE 浸没到沉积母液中, 通过电化学沉积(扫速  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 沉积电压窗口  $-0.8 \sim 1.2 \text{ V}$ , 沉积圈数 4 圈)得到修饰电极, 标记为 PEDOT-IA/MP/GCE。将  $\text{SO}_x$  ( $10 \mu\text{L}$ ,  $4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )用戊二醛溶液(0.1 M)固定在 PEDOT-IA/MP/GCE, 即可得到肌氨酸传感器, 标记为  $\text{SO}_x/\text{PEDOT-IA/MP/GCE}$ 。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. MP 的表征

图 1(a)是 MP 的 SEM 图片, 从图中可以看出微波水热合成的 MP 呈纳米片堆砌而成的玫瑰花状, 纳米片之间有空隙存在, 使得大量催化活性位点暴露出来。图 1(b)是 MP 的 TEM 图片, MP 微观形态呈玫瑰花状, 与图 1(a)相互印证。图 2(a)和图 2(b)分别是 MP 和 O1s 的 XPS 图谱, 从 O1s 在  $528 \sim 534 \text{ eV}$  处的图谱中可以发现化合物结构中有 Mn-O-P 组分[19]的存在, 说明 MP 被成功的合成出来。



**Figure 1.** SEM image (a) and TEM image (b) of MP  
**图 1.** MP 的 SEM 图片(a)和 TEM 照片(b)

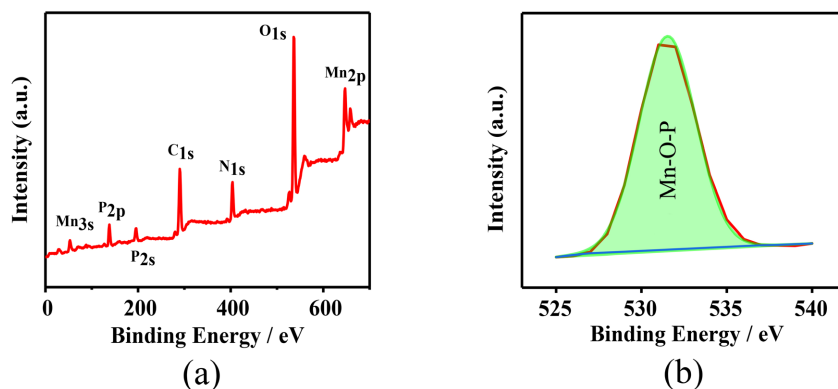


Figure 2. (a) XPS spectrum of MP; (a) XPS spectrum of O1s  
图 2. (a) MP 的 XPS 光谱; (b) O1s 的 XPS 光谱

### 3.2. MP 的制备条件优化

将不同参数下微波合成的 MP 滴涂在 GCE 上, 以其对 1 mM 过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 的氧化电流值作为参考, 制备参数的优化如图 3 所示。随着 pH 值逐渐趋近中性值时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  电流值呈现一个先增后减的趋势, 归因于 ATP 在低 pH 值的溶液中的水解被抑制, 当 pH 值为 5 时达到最佳 pH 条件, 如图 3(a) 所示。图 3(b) 所示为反应时间对 MP 合成过程的中影响, 在 10 min 时所测的  $\text{H}_2\text{O}_2$  电流值最大, 后续增加反应时间电流值变化不明显, 这可能是由于合成时间过长导致 MP 的纳米花结构完整性受到破坏, 催化活性位点暴露减少引起的; 当反应温度为 120 $^\circ\text{C}$  时, 对应的电流值达到最大, 如图 3(c) 所示, 这是温度过高会加快 ATP 的水解。因此, 当 pH 为 5 时, 120 $^\circ\text{C}$  反应 10 min 可制备最优性能的 MP。

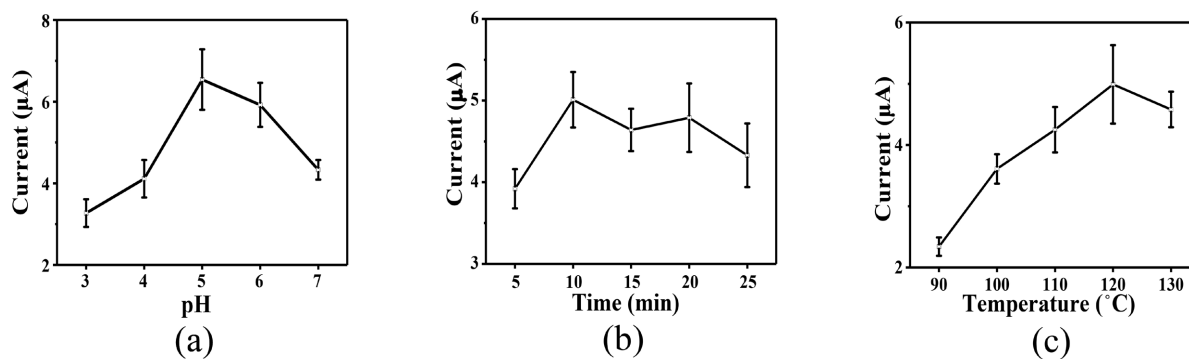
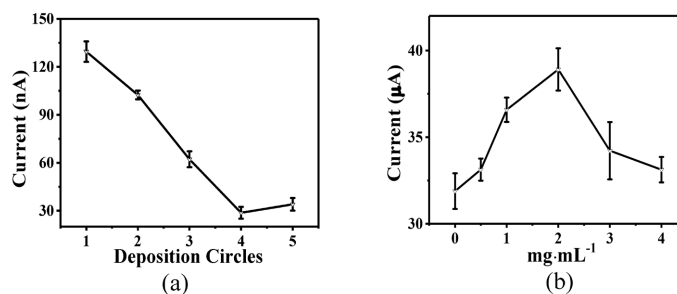


Figure 3. Optimization of MP preparation conditions: (a) pH; (b) Reaction time; (c) Reaction temperature  
图 3. MP 的制备条件优化: (a) pH; (b) 反应时间; (c) 反应温度

### 3.3. PEDOT-IA/MP/GCE 制备条件优化

将不同含量的 MP 分散在沉积母液中, 通过电化学沉积的方式优化 PEDOT-IA/MP/GCE 的制备方式, 如图 4 所示。图 4(a) 为沉积圈数的优化, 可以看到随着沉积圈数的增加, 在第 4 圈时 PEDOT-IA/MP/GCE 对 10  $\mu\text{M}$  AA 的响应值最低, 进一步增加沉积圈数, 响应值不降反升。这归因于沉积圈数的增加导致 PEDOT-IA/MP/GCE 表面电负性增加, 对于抗坏血酸的排斥增加, 响应信号下降。MP 的用量如图 4(b) 所示, 在 2  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时 PEDOT-IA/MP/GCE 对 1 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电流值达到最大, 增加 MP 用量时, 电流值呈现下降趋势, 这可能是过多的 MP 导致沉积层过厚, 稳定性变差。因此, 在含有 2  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 MP 母液中沉积 4 圈, 可获得最佳电化学性能的 PEDOT-IA/MP/GCE。

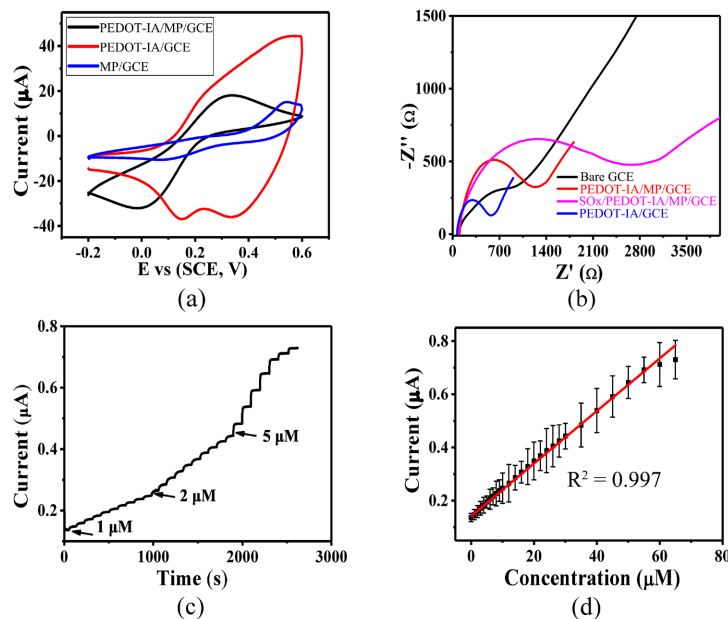


**Figure 4.** Optimization of preparation conditions for PEDOT-IA/MP/GCE: (a) number of deposition circles; (b) MP concentration

**图 4.** PEDOT-IA/MP/GCE 制备条件的优化: (a) 沉积圈数; (b) MP 的用量

### 3.4. SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 的电化学性能测试

从图 5(a)可以看出,相比于单独的 MP/GCE 和 PEDOT-IA/GCE, PEDOT-IA/MP/GCE 在铁氰化钾溶液中的 CV 曲线结合了 MP/GCE 和 PEDOT-IA/GCE 的优势,展现出良好的氧化还原性能和导电性能,说明 PEDOT-IA 与 MP 共沉积后得到具有优异电化学性能的 PEDOT-IA/MP/GCE。EIS 图可以间接用来表征传感器的制备,如图 5(b)所示,相比于 Bare GCE,分别制备的 PEDOT-IA/GCE、PEDOT-IA/MP/GCE 和 SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 展现出来的电化学阻抗性能不同,也间接说明了 SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 被成功制备出来。SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 对不同浓度的肌氨酸呈现良好的响应性能,如图 5(c)和图 5(d)所示。SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 的线性检测范围为 1~50 µM,拟合方程为  $I (\mu\text{A}) = 9.88C (\mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}) + 0.14195$ 。估算得到传感器灵敏度为  $9.88 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}$ ,检出限为  $0.16 \mu\text{M}$  ( $S/N = 3$ )。



**Figure 5.** (a) CV curves of MP/GCE, PEDOT-IA/GCE and PEDOT-IA/MP/GCE (containing 5 mM potassium ferricyanide of 0.1 M KCl at a sweep speed of  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (b) EIS curves from Bare GCE, PEDOT-IA/MP/GCE, SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE and PEDOT-IA/GCE; (c) I-T curves of SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE for different concentrations of sarcosine; (d) The relationship between the corresponding concentration and the response current

**图 5.** (a) MP/GCE, PEDOT-IA/GCE 和 PEDOT-IA/MP/GCE 的 CV 曲线(含 0.1 M KCl 的 5 mM 铁氰化钾, 扫速  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (b) Bare GCE, PEDOT-IA/MP/GCE, SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 和 PEDOT-IA/GCE 的 EIS 曲线; (c) SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 对不同浓度肌氨酸的 I-T 曲线; (d) 对应的浓度与响应电流关系



### 3.5. SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 的抗干扰性能测试

如图 6 所示, 在同样的干扰物浓度下(100 mM AA 和 UA), SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 相比于 Nafion 和 Chitosan 膜响应电流值分别降低了 71%和 85%(以 AA 为例), 说明 SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 相比于传统电化学传感器抗干扰用的 Nafion 和 Chitosan 膜, 在同样的干扰物浓度下具有更优异的抗干扰性能。这归因于 SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 对同样带负电荷的 AA 和 UA 有着相互排斥的作用, 减少干扰物质在传感器表面发生化学反应, 从而使得 SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 展现出来优异的抗干扰性能。

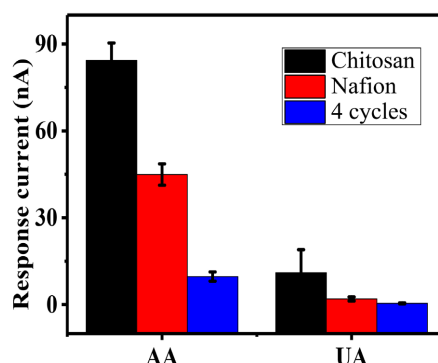


Figure 6. Anti-interference performance of SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE  
图 6. SO<sub>x</sub>/PEDOT-IA/MP/GCE 的抗干扰性能

## 4. 结论

综上所述, 通过微波辅助加热合成法合成玫瑰花状的 MP 与 EDOT、IA 混合后, 采用电化学沉积的方法可以制备得到具有优异性能传感器。当溶液 pH 为 5 时, 120°C 下微波反应 10 min 可制备出最优性能的 MP, 在含有 2 mg·mL<sup>-1</sup> 的 MP 的沉积母液中电化学沉积 4 圈, 可获得最佳电化学性能的敏感薄膜, 并在此基础上制备的肌氨酸传感器具有良好的抗干扰性能, 其线性检测范围为 1~50 μM, 灵敏度为 9.88 μA·mM<sup>-1</sup>, 检出限为 0.16 μM (S/N = 3)。

## 参考文献

- [1] Slater, A.G. and Cooper, A.I. (2015) Porous Materials. Function-Led Design of New Porous Materials. *Science*, **348**, aaa8075. <https://doi.org/10.1126/science.aaa8075>
- [2] Zhao, H. and Yuan, Z.Y. (2020) Insights into Transition Metal Phosphate Materials for Efficient Electrocatalysis. *Chemcatchem*, **12**, 3797-3810. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000360>
- [3] Chen, Z., Kim, G.T., Guang, Y., et al. (2018) Manganese Phosphate Coated Li[Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> Cathode Material: Towards Superior Cycling Stability at Elevated Temperature and High Voltage. *Journal of Power Sources*, **402**, 263-271. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.049>
- [4] Guo, B.R., Ding, Y.N., Huo, H.H., et al. (2023) Recent Advances of Transition Metal Basic Salts for Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction and Overall Water Electrolysis. *Nano-Micro Letters*, **15**, Article No. 57. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01038-0>
- [5] Hu, Y.T., Zhang, Y., Li, C.J., et al. (2019) Guided Assembly of Microporous/Mesoporous Manganese Phosphates by Bifunctional Organophosphonic Acid Etching and Templating. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1901124. <https://doi.org/10.1002/adma.201901124>
- [6] Liu, L.H., Li, G.C., Liu, D., et al. (2010) Preparation and Catalytic Performance of Transition Metal Phosphides. *Progress in Chemistry*, **22**, 1701-1708.
- [7] Sreekumar, A., Poisson, L.M., Rajendiran, T.M., et al. (2009) Metabolomic Profiles Delineate Potential Role for Sarcosine in Prostate Cancer Progression. *Nature*, **457**, 910-914. <https://doi.org/10.1038/nature07762>
- [8] Jiang, Y.Q., Cheng, X.L., Wang, C.A., et al. (2010) Quantitative Determination of Sarcosine and Related Compounds

- in Urinary Samples by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **82**, 9022-9027. <https://doi.org/10.1021/ac1019914>
- [9] Cavaliere, B., Macchione, B., Monteleone, M., *et al.* (2011) Sarcosine as a Marker in Prostate Cancer Progression: A Rapid and Simple Method for Its Quantification in Human Urine by Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **400**, 2903-2912. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4960-0>
- [10] Luo, Y., Wang, J.N., Yang, L.Y., *et al.* (2018) *In Vitro* Selection of DNA Aptamers for the Development of Fluorescent Aptasensor for Sarcosine Detection. *Sensors and Actuators B-Chemical*, **276**, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.105>
- [11] Hu, J., Wei, W.W., Ke, S.M., *et al.* (2019) A Novel and Sensitive Sarcosine Biosensor Based on Organic Electrochemical Transistor. *Electrochimica Acta*, **307**, 100-106. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.180>
- [12] Wang, Q., Yang, C., Yang, Q.G., *et al.* (2019) Platinum-Loaded Mesoporous Nickel Phosphonate and Its Electrochemical Application for Sarcosine Detection. *Analytica Chimica Acta*, **1046**, 93-98. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.027>
- [13] Wang, Q., Zhao, Y.T., Yang, Q.G., *et al.* (2019) Amperometric Sarcosine Biosensor with Strong Anti-Interference Capabilities Based on Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Biosensors & Bioelectronics*, **141**, Article ID: 111431. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111431>
- [14] Wang, Y., Zhu, C.X., Pfattner, R., *et al.* (2017) A Highly Stretchable, Transparent, and Conductive Polymer. *Science Advances*, **3**, E1602076. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1602076>
- [15] Zhan, C.X., Yu, G.Q., Lu, Y., *et al.* (2017) Conductive Polymer Nanocomposites: A Critical Review of Modern Advanced Devices. *Journal of Materials Chemistry C*, **5**, 1569-1585. <https://doi.org/10.1039/C6TC04269D>
- [16] Wang, X.W., Zhang, C., Zhang, Y.J., *et al.* (2018) Facile Crosslinking of Polythiophenes by Polyethylenimine via Ester Aminolysis for Selective Cu(II) Detection in Water. *Biosensors & Bioelectronics*, **109**, 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.03.028>
- [17] Jia, H.Y., Yang, T.T., Xu, Q., *et al.* (2019) Facile Construction of Poly(indole-5-carboxylic acid) @ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Label-Free Immunosensing Platform for Sensitive Detection of Prostate Specific Antigen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **839**, 202-209. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.051>
- [18] Tekbasoglu, T.Y., Soganci, T., Ak, M., *et al.* (2017) Enhancing Biosensor Properties of Conducting Polymers via Copolymerization: Synthesis of EDOT-Substituted Bis(2-pyridylimino) Isoindolato-Palladium Complex and Electrochemical Sensing of Glucose by Its Copolymerized Film. *Biosensors & Bioelectronics*, **87**, 81-88. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.08.020>
- [19] Yang, D., Song, Y., Zhang, M.Y., *et al.* (2021) A Manganese Phosphate Cathode for Long-Life Aqueous Energy Storage. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2100477. <https://doi.org/10.1002/adfm.202100477>