

文章编号:1006-3471(2001)02-0161-06

金属化聚邻甲苯胺膜修饰电极的性能研究

戴李宗*, 许一婷, 吴辉煌

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 在聚邻甲苯胺(POT)膜修饰电极上用电化学法沉积Pt微粒,由SEM与XRD表征其表面形态与晶面取向,同时研究异丙醇在金属化POT膜电极上的氧化行为.结果表明,Pt在POT膜上的沉积呈现晶面择优取向的现象,况且POT质子掺杂后,由于电化学活性增强,影响了沉积铂微粒的尺寸和粒径分布.异丙醇的电氧化可发生在POT的电化学活性区,当电位大于0.70 V(SCE)时,POT不再呈氧化还原活性,异丙醇的电氧化主要在铂微粒上进行.聚合物不仅作为铂微粒的载体而且自身参加反应,这种微异相催化体系需用新的模型描述.

关键词: 聚邻甲苯胺;Pt电沉积;异丙醇电氧化;化学修饰电极

中图分类号: O 646

文献标识码: A

在聚合物膜修饰电极表面沉积金属微粒形成复合材料具有重要的实用价值.金属化PAN膜修饰电极对抗坏血酸^[1]、氨^[2]等的电催化作用已见报道,可望成为生物或化学传感器.这种微异相组装物除直接表现特有的催化活性外,也为揭示催化剂——载体的相互作用提供机会.目前将金属微粒分散至导电聚合物中的方法有:1)金属络合物在聚合物膜电极上的电沉积^[3,5],2)单体电化学聚合期间嵌入胶体金属^[6],3)金属络合物的热分解^[7].第一种方法较为简单,因而被普遍使用,但是对复合材料的微观结构仍欠详细研究.鉴于异丙醇的分子结构特征,它在铂电极上不发生解离吸附,主要发生脱氢反应^[8,9],因而可作为一个模型反应.异丙醇在Pt多晶或单晶电极^[8~11]上的电化学氧化以及在V₂O₅/ZrO₂^[12],V/Ti^[13]单原子层催化体系上的氧化已有报道.本工作用电沉积法使聚邻甲苯胺(POT)膜金属化,并对在本征态和掺杂态POT上沉积的铂微粒进行SEM和XRD测定的基础上,讨论聚合物性质对Pt电沉积的影响.最后探讨异丙醇在金属化POT膜电极上的电氧化状况.

1 实验

1.1 聚合物膜修饰电极的制备

聚邻甲苯胺(POT)摩尔质量 $\overline{M}_n = 1.90 \times 10^3$,DP=18,采用溶液聚合法合成,经进一步处理可分别得到本征态(u)及掺杂态(d)聚合物^[14].采用“滴涂法”制备POT膜电极,即将POT

收稿日期:2001-01-14

* 通讯联系人, E-mail: lzdai@xmu.edu.cn

基金项目:国家教育部博士点专项科研基金(1999038404)资助项目

溶于 DMF 中,配成 3 mg/mL 的溶液,取一定量涂覆于铂电极表面上,在恒温箱内于 75 ℃ 烘 20 min,得聚合物膜修饰电极。

聚合物膜的金属化:分别将本征态和掺杂态的 POT 膜修饰电极置于 K_2PtCl_6 饱和的 1.0 mol/L HCl 溶液中,在 -0.3 ~ 0 V (SCE) 范围内进行电位循环扫描 ($v = 5 \text{ mV/s}$, 15 min), Pt 将沉积在聚合物膜修饰电极上。

1.2 循环伏安(CV)实验

采用普通三室电解池,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,文中所示电位值均相对于 SCE。实验在 CHI660 电化学综合测试系统上进行,配备附属的计算机软件可供实验数据的采集和处理。

1.3 SEM 和 XRD 实验

SEM 实验采用 HITASHI S - 520 型扫描电子显微镜,将分散 Pt 微粒的聚合物膜电极固定在样品台上,电极的末端导线通过导电胶与样品连通,利用聚合物膜的导电性不必喷金即可进行 SEM 测试。

XRD 测试采用 Rigaku Rotaflex D/max-c 转靶粉末衍射仪, $CuK_{\alpha 1}$ 射线,管压 40 kV,管电流 30 mA,石墨单色器,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$,扫描范围视样品而定。电极样品固定于样品架上,

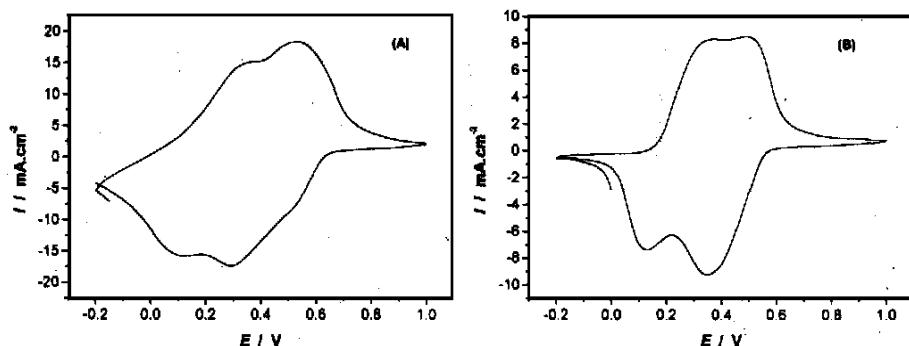


图 1 1.0 mol/L H_2SO_4 介质中 POT 膜电极的循环伏安图(扫描速度 50 mV/s)

Fig. 1 Cyclic voltammograms of POT membrane modified electrode in 1.0 mol/L H_2SO_4 solution
Scan rate: 50 mV/s, (A): POT(d), (B): POT(ud)

使电极表面与 X 射线聚焦面重合,所得图谱由计算机自动检索进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 POT 膜修饰电极的循环伏安行为

聚苯胺及其衍生物的独特性质是它可通过非氧化性的质子酸掺杂来改变其导电性能和电化学活性,质子酸掺杂的程度不同,电活性将发生变化。POT 的伏安行为已有报道^[15,16],但制备方法和电化学实验用的溶液介质可能引起伏安行为的差异。图 1 是 1.0 mol/L H_2SO_4 介质中 POT 膜电极的循环伏安图,无论预掺杂的(图 1A)或未掺杂的 POT(图 1B)均呈现两对氧化

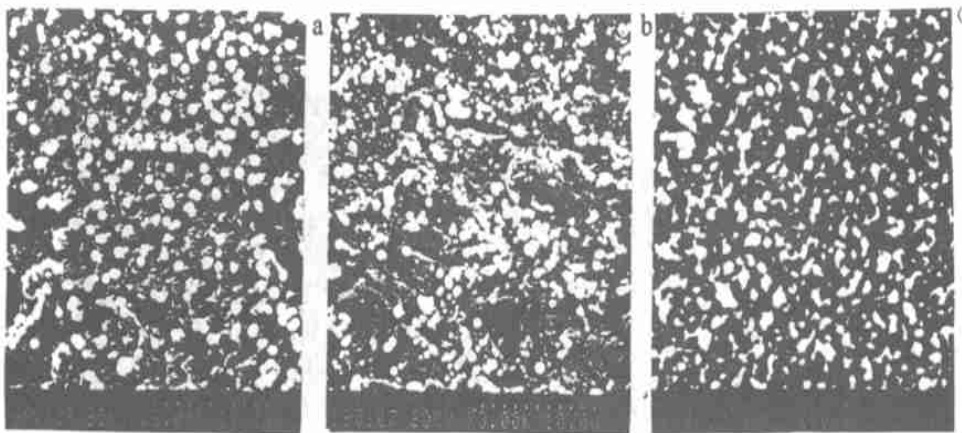


图2 POT膜电极表面上Pt微粒的SEM照片

Fig. 2 Scanning electron micrograph (SEM) of Pt particles on POT modified electrode

a: POT(ud), b: POT(d), c: Pt surface

还原峰,但前者的峰电流比后者的大,且峰电位不同.未掺杂POT的第一对氧化还原峰的 $E_{pa} = 0.35\text{ V}$, $E_{pc} = 0.13\text{ V}$,中值电位 E^0 (即氧化峰和还原峰电位的平均值)为 0.24 V ;第二对氧化还原峰的 $E_{pa} = 0.50\text{ V}$, $E_{pc} = 0.35\text{ V}$,中值电位 E^0 为 0.43 V .预掺杂的POT的第一对氧化还原峰的 $E_{pa} = 0.35\text{ V}$, $E_{pc} = 0.09\text{ V}$,中值电位 E^0 为 0.22 V ;第二对氧化还原峰的 $E_{pa} = 0.53\text{ V}$, $E_{pc} = 0.29\text{ V}$,中值电位 E^0 为 0.41 V .预掺杂POT的伏安图与Fujita等^[15]在 1 mol/L HCl 中电合成制得的POT的伏安图相近,而Andrade等^[16]报道的POT是在 $1.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1.5\text{ mol/L HClO}_4$ 中电合成而得的,他们给出的伏安图只有 $E_{pa} = 0.30\text{ V}$ 的一对电流峰,不过所用的电位扫描上限被控制在 0.50 V .总之,图1表明,就化学合成的POT而言,与未掺杂的相比,预掺杂POT的两对氧化还原峰处在较负的电位,且峰电流增大,可见质子酸掺杂提高了聚合物电化学活性,这必将对Pt在聚合物上的电沉积产生影响.

2.2 金属化POT膜修饰电极的SEM和XRD研究

由图2可观察到POT膜表面的凹凸起伏形态,电沉积的Pt晶粒基本上沿着膜的凸出部分成核生长.在POT(ud)和POT(d)膜上沉积的Pt微粒,其粒径分别为 $D = 0.8 \sim 0.9\text{ }\mu\text{m}$ (图2a)和 $D = 0.4 \sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ (图2b),但在POT(ud)膜上沉积的Pt微粒粒径较为均一,而在掺杂的聚合物膜上,沉积的Pt微粒尺寸较小,且粒度不均.为了比较,图2c示出在Pt电极表面沉积

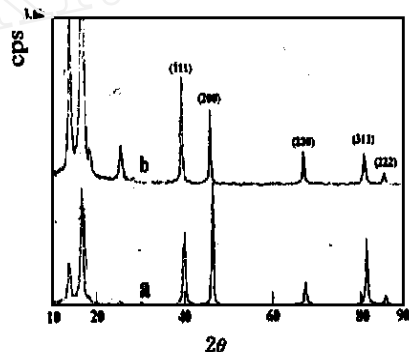


图3 沉积Pt微粒的POT膜电极XRD谱

Fig. 3 XRD spectra of Pt-deposited POT membrane electrode

a: ud, b: d

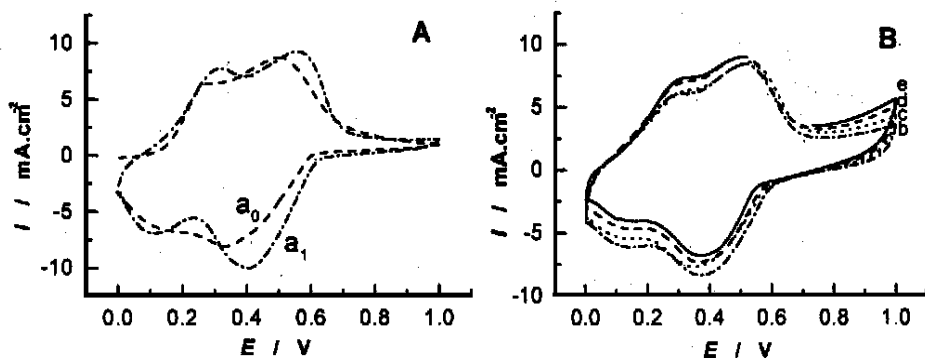


图 4 异丙醇在纯 POT(ud) (A) 和 Pt 微粒/ POT(ud) (B) 膜修饰电极上氧化的循环伏安图(扫描速度 50mV/s)

Fig. 4 Cyclic voltammograms of oxidation of isopropanol on pure POT(ud) modified electrodes (A) and POT(ud) modified electrodes dispersed Pt particles(B) in 1.0 mol/L H_2SO_4 with isopropanol solution (scan rate:50 mV/s)

isopropanol concentration(mol/L) : $a_0 = 0$, $b = 0.20$, $a_1 = 0.36$, $c = 0.36$, $d = 0.52$, $e = 0.68$

的 Pt 微粒形貌,它们呈现“菱角状”,分布均匀、致密,微粒大小约为 $0.6 \mu m$ 。可见沉积的 Pt 微粒形态与沉积基质密切相关。由图 1 可知,在 $-0.2 \sim 0 V$ 的电位区, POT(d) 膜电极比 POT(ud) 具有较大的电化学活性,可以预测前者利于 Pt 晶核的形成,倘若 Pt 的沉积按连续成核机理进行,即可得到粒度较小且尺寸不一的晶粒。相反,在 POT(ud) 膜电极上,由于晶粒不易形成,一旦依从瞬时成核机理,则可得到粒度较大且均一的沉积物。POT 膜上 Pt 微粒的另一特征是存在择优取向现象。XRD 实验(图 3)表明,在 POT(d) 上沉积的 Pt 的 XRD 衍射峰与在 POT(ud) 上沉积的相比前者略向低角度位移,这可能和 Pt 微粒粒径较小,加大了内应力和错位有关。Pt 是面心立方(fcc)金属,晶胞参数 $a = 3.9231$ 。对于粉末状无择优取向的 Pt,(111) 和 (200) 衍射线的强度比为 100:53,而由图 3 可知,在 POT(ud) 和 POT(d) 上 Pt(111) 和 (200) 衍射线的强度比分别为 100:152 和 100:71,表明无论在本征态或掺杂态的 POT 上,Pt 晶体均有以 (200) 晶面优先取向的趋势,但 POT(ud) 基质上 Pt(200) 的择优程度比在 POT(d) 上更大,择优取向的起因有待进一步研究。我们已单独对 POT 进行 XRD 测定,证明 2θ 等于 $10 \sim 20^\circ$ 的衍射峰是聚合物本身引起的,其解释见文献^[14]。

2.3 异丙醇在 POT 膜修饰电极上的电化学

图 4 示出在 $1.0 mol/L H_2SO_4$ 介质中 POT(ud) 膜电极上异丙醇氧化的伏安行为。可以看出,在纯粹 POT(ud) 膜修饰电极上(图 4A),异丙醇存在时的循环伏安曲线与空白溶液中的形状基本相似,但其较正的第二对峰的峰电流则随着异丙醇浓度的增加而升高;在比 $0.70 V$ 正的电位区,扫描电流则几乎不变。可见异丙醇的氧化可发生在 POT 的电化学活性区,而关于聚合物参与的反应过程,可按异相氧化还原机理加以解释。由于氧化产物丙酮可还原为异丙醇,

因此在循环伏安图上同时观察到阴极电流的增大. 当电位比 0.70 V 正时, POT 不呈现电化活性, 异丙醇不在聚合物上发生氧化, 相应的电流无明显变化. POT 沉积 Pt 微粒后在 0.3 ~ 0.5 V 电位区的氧化电流增大了, 说明 Pt 微粒参与了氧化过程. 而且在比 0.70 V 正的电位区, 其阳极电流也随异丙醇浓度的增加不断增大, 而阴极电流则不断减小. 孙世刚等^[9]利用红外反射光谱证明, 在 0.1 mol/L H₂SO₄ 介质中, 异丙醇在 Pt 上的氧化分两阶段, 在 0.10 ~ 0.72 V (SCE) 电位区于 0.32 V 出现氧化峰, 被指认为异丙醇氧化为丙酮; 在 0.72 V 以上电位区发现有 CO₂ 生成. 这些结论可用于解释铂微粒上的反应.

POT(d) 膜修饰电极也表现出与 POT(ud) 相似的性质, 正扫时氧化电流随异丙醇浓度的增加而增加, 反扫时还原电流也随之增大, 但氧化峰电位有所负移, 而且由于电化活性增大, 异丙醇氧化电流也相应增大.

综上所述, 在金属化聚合物电极上, 聚合物不仅作为铂微粒的分散介质, 而且聚合物基质的性质也起重要作用. 在 POT 具有氧化还原活性的电位区, 它充当异丙醇氧化的电荷传递中间体, 在 POT 不呈活性的电位区, 铂微粒的作用则明显表现出来. 这些事实表明, 必须继续进行更为系统的对比研究, 以便建立分散了金属微粒的聚合物膜电极上反应动力学的新模型.

Properties of Metallized Poly-o-toluidide Membrane Modified Electrode

DAI Li-zong*, XU Yi-ting, WU Hui-huang

(Coll. of Chem. and Chem. Engin., Xiamen Univ., State Key Lab. for
Phy. Chem. of Solid Surfaces, Xiamen 361005, China)

Abstract: The platinum particles were electrodeposited on poly(o-toluidide), POT, modified electrode, and the surface configuration and crystal orientation of Pt particles were investigated by SEM and XRD. At the same time the oxidation of isopropanol on platinized POT modified electrode was studied. The results indicate that Pt particles deposit towards preferred-orientation; moreover the increase in polymer electroactivity due to proton doping affects the dimension and graininess of deposited Pt particles. At the metallized polymer electrode the oxidation of isopropanol can occur in POT electroactive potential region, however at the more positive than 0.70 V (SCE) potential where POT loses redox activity the electro-oxidation mainly occurs on Pt particles. It follows that the polymer not only behaves as the support of Pt particles but also participates in the reaction. Such a "microheterogeneous catalysis system" needs to be described by a new model.

Key words: Poly-o-toluidide, Electrodeposition of Pt, Electro-oxidation of isopropanol, Che-

ically modified electrodes

References :

- [1] Xu J J ,Zhou D M ,Chen H Y. Amperometric determination of ascorbic acid at a novel " self-doped " polyaniline modified microelectrode[J]. Fresenius J. Anal. Chem. ,1998 ,362(2) :234 ~ 238.
- [2] Strehlitz B ,Grundig B ,Kapinkc H. Sensor for amperometric determination of ammonia and ammonia-forming enzyme reactions[J]. Analytical Chimica Acta. ,2000 ,403(1-2) :11 ~ 23.
- [3] Holderoft S ,Funt B L. Preparation and electrocatalytic properties of conducting films of polypyrrole containing platinum microparticulates[J]. J. Electroanal. Chem. ,1988 ,240 :89 ~ 103.
- [4] Vork F T A ,Barendrech E. The reduction of dioxygen at polypyrrole-modified electrodes with incorporated Pt particles[J]. Electrochim. Acta. ,1990 ,35 :135 ~ 139.
- [5] Gholamian M ,Contractor A Q. Oxidation of formic acid at platinum microparticles dispersed in a polyaniline matrix[J]. J. Electroanal. Chem. ,1990 ,289 :69 ~ 83.
- [6] Bose C S C ,Rajeshwar K. Efficient electrocatalyst assemblies for proton and oxygen reduction :the electrosynthesis and characterization of polypyrrole films containing nanodispersed platinum particles[J]. J. Electroanal. Chem. ,1992 ,333 :235 ~ 256.
- [7] Yamato H ,Koshiba T ,Ohwa M ,et al. A new method for dispersing palladium microparticles in conducting polymer films and its application to biosensors[J]. Synth. Met. ,1997 ,87 ,231 ~ 236.
- [8] Sumodjo P T A ,da Silva E J ,Rabockai T. Electroosorption of hydroxylated compounds :a comparative study of molecules with three carbon atoms[J]. J Electroanal. Chem. ,1989 ,271 :305 ~ 317.
- [9] Sun S G ,Lin Y. Kinetic aspects of oxidation of isopropanol on Pt electrodes investigated by in situ time-resolved FTIR spectroscopy[J]. J. Electroanal. Chem. ,1994 ,375(1-2) :401 ~ 404.
- [10] Pastor E ,Gonzalez S ,Arvia A J. Electroreactivity of isopropanol on platinum in acids studied by DEMS and FTIRS[J]. J. Electroanal. Chem. ,1995 ,395 :233 ~ 242.
- [11] Sun S G ,Lin Y. Kinetics of isopropanol oxidation on Pt(111) ,Pt(110) ,Pt(100) ,Pt(610) and Pt(211) single crystal electrodes-studies of in situ time-resolved FTIR spectroscopy[J]. Electrochimica Acta ,1998 ,44(6-7) ,1 153 ~ 1 162.
- [12] Adamski A ,Sojka Z ,Dyrek K ,et al. Surface heterogebeity of zirconia-supported V_2O_5 catalysts. The link between structure and catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane [J]. Langmuir ,1999 ,15 (18) :5 733 ~ 5 741.
- [13] Bond G C. Preparation and properties of vanadia/ titania monolayer catalyst [J]. Applied Catalysis A- General. ,1997 ,157(1-2) :91 ~ 103.
- [14] Dai lizong ,Chemical synthesis and physical-chemical properties of soluble ring-substituted polyaniline[D]. Xiamen :Xiamen University ,1999.
- [15] Fujita I ,Ishigushi M ,Shiota H ,et al. Spectroscopic study of polytoluidines in the UV-visible and IR regions [J]. J. Appl. Polymer Sci. ,1992 ,44 ,987 ~ 992.
- [16] Andrade E M ,Molina F V ,Fiorit M L ,et al. IR response of poly(o-toluidine) :Spectral modifications upon redox state change[J]. J. Electroanal. Chem. ,1996 ,419 :15 ~ 21.