

$[\text{SiCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ 在玻碳电极上的多层组装及电催化性能

杜金艳 吕桂琴* 胡长文*

(北京理工大学理学院化学系, 北京 100081)

关键词: 过渡金属取代杂多酸 $[\text{SiCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$; 多层组装; 循环伏安; 电催化

中图分类号: O614.121; O614.61*3; O613.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2005)05-0685-04

$[\text{SiCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ on Glassy Carbon Electrode and its Electrocatalytic Properties

DU Jin-Yan LU Gui-Qin* HU Chang-Wen*

(Department of Chemistry, School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: The electrochemical behavior of SiCuW_{11} heteropolyacide in acidic aqueous solution was studied. The effect of solution pH on the electrochemical behavior of SiCuW_{11} was discussed and the mechanism was suggested. New electrode was modified by multilayer films composed of heteropolyanion (SiCuW_{11}) and cationic polymer poly (diallyldimethylammonium chloride). Cyclic voltammetry showed the uniform growth of the film. The modified electrodes exhibited some special electrochemical properties in the films, different from those in homogeneous aqueous solutions. The effect of pH on the redox behavior of SiCuW_{11} in the films was discussed in details. The multilayer film electrodes have an excellent electrocatalytic response to the reduction of BrO_3^- and NO_2^- .

Key words: transition metal substituted polyoxometalates $[\text{SiCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$; multilayer assembly; cyclic voltammetry; electrocatalysis

0 引言

多酸(Polyoxometalates, POMs)由于其独特的电子多样性,在材料、催化、医药和生化等许多方面正受到越来越多的关注。近年来,对其电化学性质和电催化方面的研究屡见报道^[1,2],但文献报道主要集中于溶液中的性质研究。将 POMs 固定到电极表面更有益于分子、电子器件及催化材料等应用领域的研究,但目前有关过渡金属取代杂多酸的固定化研究较少。原因是较难固定,尤其是在碳电极上。近年来,董绍俊等人^[3]提出一种通过静电作用在电化学现场制备包含杂多酸和阳离子聚合物的单层和多层自组膜的电化学生长法。实验结果表明电化学生长法在

膜制备上比浸泡法更具备优越性,单层膜和多层膜均表现出良好的 POMs 氧化还原反应的表面波特征,多层膜生长更均匀且没有溶液中其他离子的竞争吸附,膜的稳定性经测定也是优良的。本文采用电化学法在玻碳电极上组装 Keggin 型含铜 1:11 硅钨杂多酸阴离子 $[\text{SiCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ (SiCuW_{11})阴离子和聚阳离子(聚二烯丙基二甲基氯化铵,简称 PDDA)交替沉积多层膜。制备多层膜之前,4-氨基硫酚在碳基底上共价连接,可使电极表面预修饰一层稳定的富含氨基的单分子层,循环伏安证明该多层膜的增长均匀,经对 NO_2^- , BrO_3^- 的体系验证具有良好的电催化性能。

收稿日期:2004-06-08。收修改稿日期:2005-01-05。

国家自然科学基金资助项目(No.20271007,20331010)和高等学校博士点基金项目(No.20030007014)。

*通讯联系人。E-mail: lvy@bit.edu.cn; cwhu@bit.edu.cn

第一作者:杜金艳,女,25岁,在读硕士生;研究方向:多酸多层膜的电化学性质研究。

1 实验部分

1.1 仪器

CHI660 电化学工作站 (CH instruments, USA); KQ-100 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); 超纯水系统 (Millipore 公司); PHS-3B 型酸度计 (上海雷磁仪器厂); 玻碳电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 电位值都是相对于饱和甘汞电极而言。

1.2 试剂

$[\text{SiCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ (SiCuW_{11}) 按文献^[4]合成。用循环伏安法和 UV-Vis 光谱进行表征, 其结果与文献^[5]基本吻合。聚阳离子电解质 PDDA 和 4-ATP 均为分析纯试剂; 溶液均用超纯水配制, 用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{HAc} + \text{NaAc}$) 溶液调节 pH 值。溴酸钠溶液和亚硝酸钠溶液使用前新配制。

1.3 玻碳电极的处理

依次用 1.0, 0.3, 0.05 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 抛光, 在乙

醇溶液及超纯水中超声清洗后, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中控制电位范围 0.2~1.5 V 进行循环电位扫描, 直到得到稳定的标准循环伏安图。

1.4 电极修饰过程

将已处理的玻碳电极浸入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4-ATP 乙醇溶液中浸泡修饰 24 h 后, 用超纯水清洗除去物理吸附的物质。多层膜的修饰: 先将预修饰后的电极 GCE/4-ATP 置入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{SiCuW}_{11} + \text{HAc}/\text{NaAc}$ 缓冲溶液 ($\text{pH}=4.40$) 中, 在电位 $-0.1 \sim -0.9 \text{ V}$ 范围内以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环扫描 25 周, 即修饰上第一层 SiCuW_{11} ; 用乙醇溶液和超纯水清洗后, 置入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PDDA + HAc/NaAc 缓冲溶液 ($\text{pH}=4.40$) 中, 在电位 $-0.1 \sim -0.65 \text{ V}$ 范围内以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环扫描 25 周, 即修饰上一层 PDDA。将电极交替置入 SiCuW_{11} 和 PDDA 的 HAc/NaAc 溶液中进行循环电位扫描, 即可得到多层膜。图 1 是多层膜制备过程示意图。

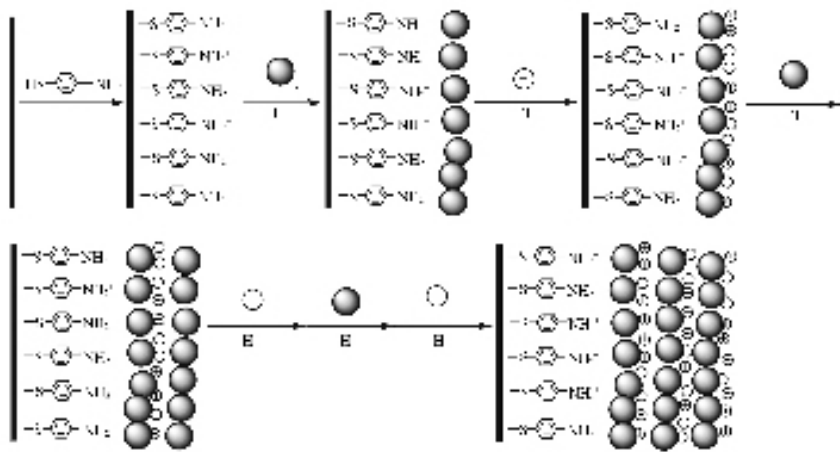


图 1 多层膜组装示意图

Fig.1 Schematic process for assembly of multilayer films

2 结果与讨论

2.1 SiCuW_{11} 在溶液中的电化学行为

图 2 ($\text{pH}=4.40$, 扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 是 SiCuW_{11} 的循环伏安图。在 $-0.2 \sim -0.9 \text{ V}$ 电位内有两对氧化还原峰和一个单一的还原峰, 其中位于 $-0.8 \sim -0.9 \text{ V}$ 之间的一对峰(III)阴极峰非常尖锐, 峰电流很大, 而相应的阳极峰不甚明显, 这是杂多酸类化合物普遍存在的自催化现象。另外一对峰式量电位为 -0.705 V (II), 峰电位差为 37 mV , 由 $\Delta E = \frac{57 \sim 63}{n}$ (mV)^[6]可知相应于一个两电子还原, 单一的还原峰的电位为 -0.467 V (I), 无氧化峰出现, 此过程不可逆。

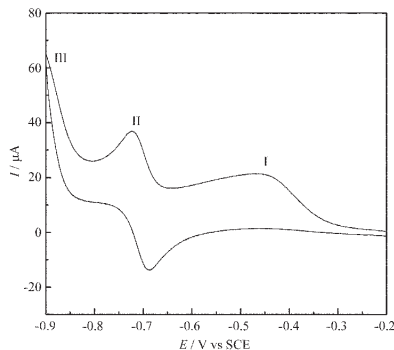


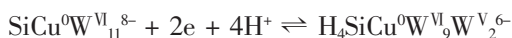
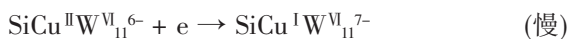
图 2 SiCuW_{11} 在玻碳电极上的循环伏安图

Fig.2 CVs of SiCuW_{11} at GCE

$\text{pH}=4.40$, scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

同时研究了该体系中不同扫描速率(20~800 mV·s⁻¹)下的 CV 图,用第Ⅱ对氧化还原峰(E° 为-0.705 V)的阴极峰电流和阳极峰电流对扫描速率平方根作图,得到一条直线,说明溶液中 SiCuW₁₁ 的电极反应受扩散控制^[7],峰电位几乎不随扫描速率而变化。

SiCuW₁₁ 在 pH 值为 2.9~5.0 的溶液中是稳定的,在这些 pH 值下,氧化还原峰的式量电位随着 pH 值的改变而变化,直线的斜率为每 pH 单位 120 mV,表明有 4 个质子参与 SiCuW₁₁ 的还原^[8],在 4.40 < pH < 5.0 时,有 Cu^{II} 的还原发生,电极上发生的电化学反应机理为



在 2.90 < pH < 4.40 时,如图 3(pH=3.84,扫描速率为 100 mV·s⁻¹) 在 -0.2~-0.9 V 电位范围内,Cu^{II} 的还原峰不明显。其余两对氧化还原峰,位于 -0.8~-0.9 V 之间的一对峰(Ⅲ)与前述情况类似,另一对峰的式量电位为 -0.63 V(Ⅰ),峰电位差 43 mV,相应于一个两电子还原。同时研究了该体系中不同扫描速率(20~800 mV·s⁻¹)下的 CV 图,第一对氧化还原峰(E° 为 -0.631 V)的阴极峰电流和阳极峰电流对扫描速率平方根作图,得到一条直线,说明该溶液中的 SiCuW₁₁ 的电极反应受扩散控制,而且峰电位几乎不随扫描速率而改变。在 2.90 < pH < 4.40 范围内,氧化还原峰的式量电位随着 pH 的改变而变化,直线的斜率为每 pH 单位 64 mV,表明有 2 个质子参与 SiCuW₁₁ 的还原。上述结果表明电极上发生的电化学反应机理为

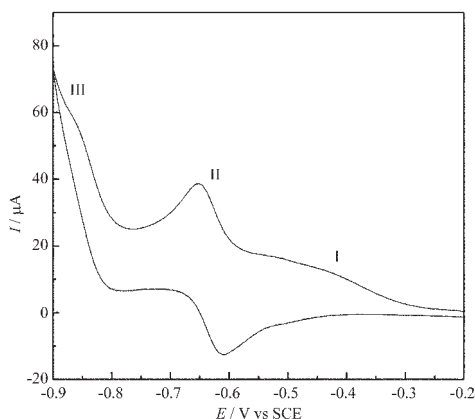


图3 SiCuW₁₁ 在玻碳电极上的循环伏安图

Fig.3 CVs of SiCuW₁₁ at GCE

pH=3.84, scan rate: 100 mV·s⁻¹



2.2 多层膜的电化学行为

通过静电吸附,4-ATP 在电极表面上形成 C-S 共价连接,在适当的 pH 值条件下,电极表面形成氨阳离子,带负电荷的 SiCuW₁₁ 通过电化学的方法沉积在其表面,PDDA 是阳离子聚合物,通过电化学生长法可吸附在 SiCuW₁₁ 表面,由此交替组装制成多层膜。图 4 是按照实验方法制得的多层膜电极 GCE/4-ATP/*n*SiCuW₁₁/(*n*-1)PDDA 不同层数的循环伏安曲线。由于分子空间位阻的影响,修饰到一定层数时,杂多酸就不能继续修饰上去了,电信号也不再增加了。为了说明问题,我们对前 8 层进行研究。由图可知,峰电流随着该多层膜层数的增加而增加,图 4 插图表明 W 的还原峰电流与 SiCuW₁₁ 的层数 *n* 成良好的线性关系。

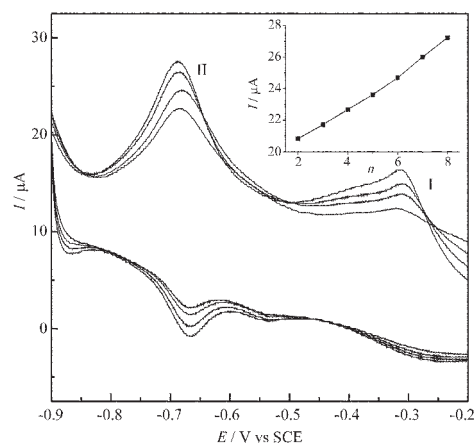


图4 4-ATP 修饰的玻碳电极上 SiCuW₁₁ 2,4,6,8 层的循环伏安图

Fig.4 CVs of 2, 4, 6, 8 bilayer films of SiCuW₁₁ on 4-ATP-modified GCE

Insert: growth of the reduction wave (W) as a function of the number of bilayers

2.3 扫描速率的影响

改变扫描速率,记录含 5 层 SiCuW₁₁ 膜的修饰电极的循环伏安曲线(图 5),5 层膜表现出两对良好的氧化还原峰,其式量电位分别为 -0.29 V 和 -0.68 V,可分别归属于一个单电子铜(Cu^{2+/1+})和一个单电子钨(W^{6+/5+})的氧化还原反应,峰电位差为 79 mV 和 52 mV,且基本上与扫描速率无关,如插图所示,以 W 的还原峰为例,峰电流与扫描速率成明显的线性关系。

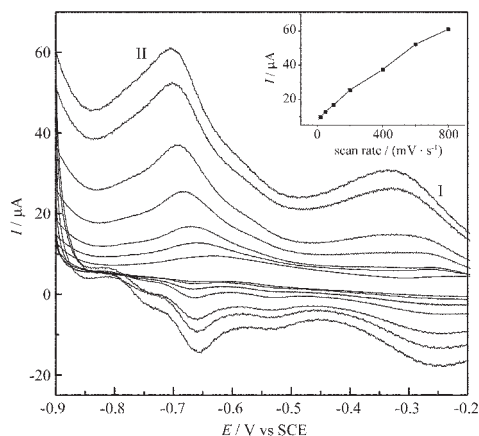


图 5 GCE/4-ATP/5SiCuW₁₁/4PDDA 不同扫速时的循环伏安图

Fig.5 CVs of GCE/4-ATP/5SiCuW₁₁/4PDDA at different scan rates

From inside to outside: 20, 50, 100, 200, 400, 600, 800 mV·s⁻¹, respectively.

Insert: growth of the reductin wave (W) as a function of the scan rates.

2.4 多层膜的稳定性

该法制备的多层膜的稳定性不太好。在 -0.2~ -0.9 V 电位范围内循环扫描 50 周, 峰电流有 27% 的损失; 在 pH 值为 4.40 的 HAc/NaAc 缓冲溶液中浸泡 7 h, 峰电流几乎没有损失; 在 pH 值为 4.40~ 6.23 范围内峰形良好, 酸度过大或过小都会使其峰形变坏。

2.5 SiCuW₁₁ 多层膜对 BrO₃⁻和 NO₂⁻的电催化还原

BrO₃⁻和 NO₂⁻在裸玻碳电极上的还原反应因具有较大的过电位而难以实现。Keggin 型磷钨酸可催化 BrO₃⁻还原但稳定性较差。与裸电极相比, SiCuW₁₁ 修饰多层膜电极可以较好的催化 BrO₃⁻的还原。图 6 是含 6 层 SiCuW₁₁ 膜修饰电极在 pH 值为 4.40 的 HAc/NaAc 缓冲溶液中的伏安曲线, 随着 BrO₃⁻的浓度增加, 峰 II 越来越清晰, 且峰 II 的还原峰电流的增加比峰 I 明显, 其相应的氧化电流同时衰减, 说明 SiCuW₁₁ 多层膜对 BrO₃⁻的还原有较强的催化作用。同时研究了该多层膜对 NO₂⁻的催化还原, 得到同样的结果。

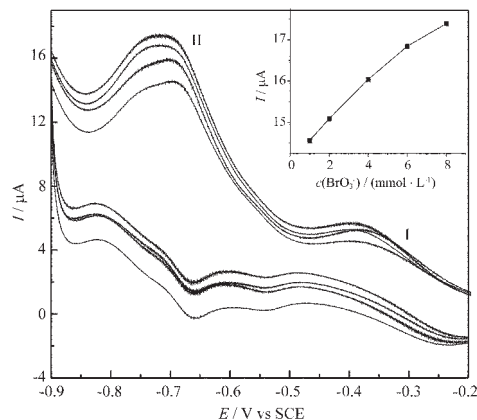


图 6 GCE/4-ATP/6SiCuW₁₁/5PDDA 在含有不同浓度 BrO₃⁻的溶液中的 CV 图

Fig.6 CVs of GCE/4-ATP/6SiCuW₁₁/5PDDA in different concentrations of BrO₃⁻

Inset shows the dependence of the catalytic current on concentrations of BrO₃⁻

$c(\text{BrO}_3^-) / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$: 2, 4, 6, 8

Scan rate: 100 mV·s⁻¹

3 结 论

通过比较 SiCuW₁₁ 在溶液和多层膜中的电化学行为, 发现电化学过程不同, 其原因可能是 PDDA 的影响。多层膜修饰电极对 BrO₃⁻和 NO₂⁻的还原有良好的催化作用。

参考文献:

- [1] Wang B X, Dong S J. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, **328**:245~257
- [2] Dong S J, Liu M. *J. Electrochim. Acta*, **1994**, **39**(7):947~951
- [3] Long C, Dong S. *J. Electrochemistry Communication*, **1999**, **1**:159~162
- [4] Claude M T, Gilbert F T. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, **32**:3875~3890
- [5] ZHANG Bao-Jian(张保健), QU Lun-Yu(瞿伦玉), LIU Jing-Fu(刘景福), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1987**, **45**:232~238
- [6] Anson F, Translated by HUANG Wei-Zeng(黄慰曾), et al. *Electrochemical and Electroanalytical Chemistry(电化学和电分析化学)*, Beijing: Beking University Press, **1983**.8
- [7] Xi X D, Dong S J. *J. Mol. Catal. A, Chemical*, **1996**, **114**:257~265
- [8] DENG Qian(邓 谦), CAI Tie-Jun(蔡铁军), LI Da-Tang(李大塘), et al. *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong(Chemical Research and Application)*, **2001**, **13**(1):82~86