

金属卟啉与 Keggin 型硅钨酸修饰电极的制备及电催化性能测定

罗 贤 吕桂琴*

(北京理工大学理学院化学系, 北京 100081)

摘要: 运用自组装和电化学组装联用方法, 将镍卟啉配合物 THPPNi 和 Keggin 型硅钨酸 SiW_{12} 修饰到玻碳电极上, 制备镍卟啉修饰电极和镍卟啉/硅钨酸复合修饰电极, 研究其在 DMF 溶液中的电化学行为, 测定在碱性条件下对 NO_2^- 和 BrO_3^- 的电催化性能。循环伏安和交流阻抗研究结果表明, 复合修饰电极 THPPNi/ SiW_{12} 的电极过程属于扩散控制过程; 复合修饰电极优于单一修饰金属卟啉和多酸修饰电极。

关键词: 卟啉; 硅钨酸; 修饰电极; 循环伏安; 交流阻抗

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)09-1705-04

Metal Complexes of Porphyrin-Polyoxometalate Modified Electrode: Preparation and Electrocatalytic Properties

LUO Xian LÜ Gui-Qin*

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

Abstract: A nickel porphyrin and silicotungstic acid modified electrode (THPPNi/ SiW_{12} /GC) was prepared by a chemical and electrochemical method. The electrochemical behavior of the title electrode was studied in DMF solution and the electrocatalytic properties were studied under alkaline solution. The cyclic voltammograms and AC impedance results indicate that the title electrode has a better electrocatalytic property than that of the modified electrode THPPNi/GC or polyoxometalate/GC.

Key words: porphyrin; silicotungstic acid; modified electrode; cyclic voltammetry; AC impedance

0 引言

卟啉是一类在生命体中具有重要作用的有机大分子化合物, 因此, 卟啉及其配合物的合成、结构和性质的研究受到人们的广泛重视。目前卟啉及其配合物的研究已涉及包括生物体内小分子识别^[1-2]、超分子自组装电极^[3]、新型配位材料^[4]等多学科领域。多金属氧酸盐在功能材料、催化等领域具有广泛的应用前景^[5-6], 而其本身是一类电化学性质非常优秀的金属氧簇化合物, 近年关于该类化合物及其修饰电极的电化学性质和电催化性能的研究非常活跃^[7]。杜金艳等^[8-10]利用自组装和电化学组装联用技术, 把铜、钴、镍取代的 Keggin 型硅钨酸组装到玻碳

电极上, 制备取代多酸多层膜修饰电极, 研究多酸修饰电极的电催化性能。但是, 制备多酸修饰电极的第一步需要用 4-氨基硫酚(4-ATP)进行预修饰, 电极表面组装 4-ATP 后, 其阻抗谱不再是一条斜率为 1 的 Warburg 直线, 在高频部分出现由于异相电子传递阻抗产生的半圆, 表明 4-ATP 膜对电子传递过程有明显的阻碍作用^[11]。同时, 制备多酸多层膜修饰电极时, 必须使用聚阳离子电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA), 使得制备方法非常繁复。鉴于金属卟啉配合物本身具有良好的电子传递性能和优异的配位性能, 本工作采用镍卟啉对电极进行预修饰, 用电化学组装技术将镍卟啉和 Keggin 型硅钨酸交替修饰到电极上, 制备了一种新型有机/无机多层膜复合

收稿日期: 2011-04-22。收修稿日期: 2011-06-07。

北京市大学生科学研究与创业行动计划(No.BJ1019)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lvy@bit.edu.cn

修饰电极,与多酸修饰电极相比,具有更显著的电催化性能,而且简化了修饰电极的制备方法。

1 实验部分

1.1 仪器

CHI660 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司);三电极体系:玻碳电极(GC)为工作电极,铂片电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电位值均相对于此参比电极而言;KQ-100 型超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司);TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器公司)。

1.2 试剂

四对羟基苯卟啉 THPPH₂ 和镍卟啉 THPPNi 按文献^[12]合成,用核磁共振、UV-Vis 光谱进行表征,结果与文献^[12]符合。硅钨酸, N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 四丁基氟化铵(TBAF)均为分析纯试剂。溴酸钠和亚硝酸钠溶液使用时新配制。

1.3 电极预处理

玻碳电极依次用 1、0.5、0.1 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行抛光,依次用硝酸溶液、去离子水、无水乙醇超声清洗。

1.4 自组制备 THPPNi 修饰电极

将玻碳电极置于 THPPNi 浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DMF 溶液中 24 h, 在玻碳电极表面修饰 THPPNi, 得到修饰电极 THPPNi/GC。

1.5 电化学组制备 THPPNi/SiW₁₂ 多层膜复合修饰电极

将已修饰 THPPNi 的电极 THPPNi/GC 放入浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SiW₁₂ 溶液中, 在电位范围 $-0.2 \sim -0.9 \text{ V}$, 以扫描速率 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环伏安扫描 50 圈, 在 THPPNi 表面修饰一层 SiW₁₂。清洗电极后放入浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 THPPNi 的 DMF 溶液中, 以 TBAF 为支持电解质, 在电位范围 $1.6 \sim -2.0 \text{ V}$, 以同样的扫描速率循环扫描 50 圈, 在 SiW₁₂ 表面继续修饰一层 THPPNi, 如此交替修饰, 制备 THPPNi/SiW₁₂ 多层膜复合修饰电极。

2 结果与讨论

2.1 THPPNi 修饰电极的电化学行为

以 THPPNi/GC 为工作电极, 在 TBAF 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DMF 溶液中, 进行循环伏安扫描。电位范围 $1.6 \sim -1.6 \text{ V}$, 扫描速率 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 得到循环伏安结果如图 1 所示。图中出现两对氧化还原峰。峰

(I) 较为平缓, 峰(II)的还原峰电流非常明显。其阴极过程为 THPPNi 在非水溶剂中进行两步单电子还原产生相应的 π 阴离子自由基和二(价)阴离子^[13]。研究该体系在不同扫描速率时的循环伏安行为, 峰(II)还原峰电流与扫描速率的平方根呈线性, THPPNi 修饰电极的还原过程属于扩散控制过程。

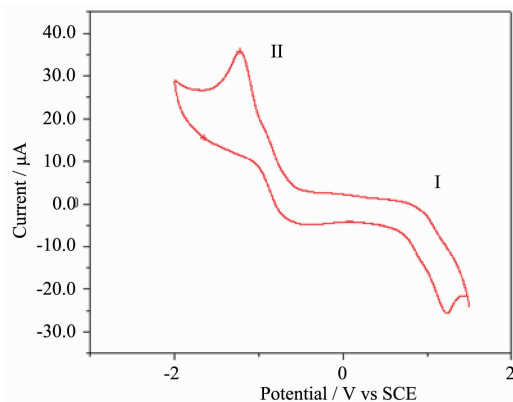


图 1 THPPNi 修饰电极的循环伏安图

Fig.1 CVs for THPPNi/GC

2.2 THPPNi 修饰电极的电催化性能

对 THPPNi 修饰电极电催化性能的测定, 在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_2 + 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中, 以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行循环伏安扫描, 得到的循环伏安结果如图 2 所示。THPPNi/GC 电极对 NaNO_2 具有良好的电催化作用。

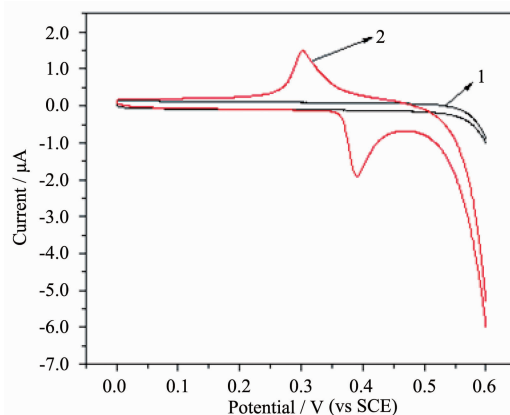


图 2 在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_2 + 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中循环伏安图

Fig.2 CVs for GC(1) and THPPNi/GC(2) in $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_2 + 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ solution

2.3 多层膜复合修饰电极的电化学行为

将交替修饰总层数为 4 的复合电极 $\text{SiW}_{12}/\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12}/\text{THPPNi}/\text{GC}$ 作为工作电极, 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TBAF 的 DMF 溶液中, 扫描速率为

$100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的循环伏安扫描结果如图 3 所示: 图中出现 5 对氧化还原峰^[7], 其中峰(III)的峰电流非常明显, 还原峰电位为 -0.663 V , 氧化峰电位为 -0.437 V , 峰电位差 0.226 V , 属于不可逆过程。峰(V)非常尖锐, 相应的氧化峰不明显, 属于杂多酸自催化现象表现的特征。

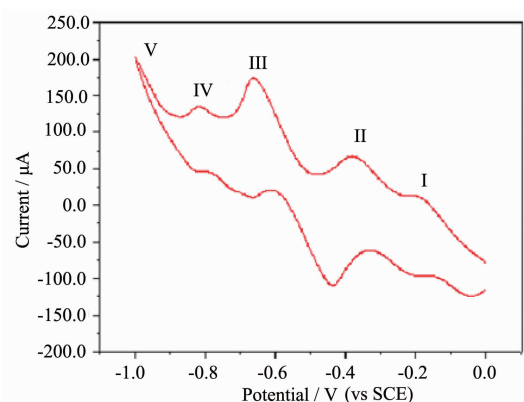
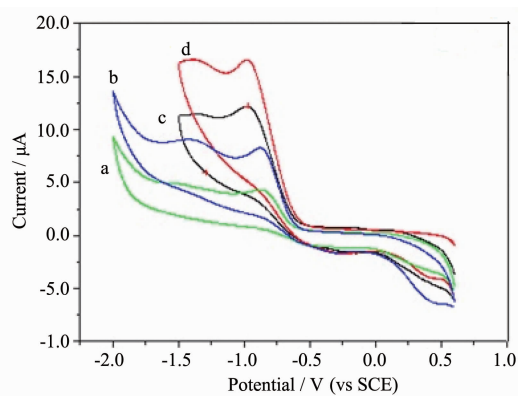


图 3 $\text{SiW}_{12}/\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12}/\text{THPPNi}/\text{GC}$ 的循环伏安图

Fig.3 CVs for $\text{SiW}_{12}/\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12}/\text{THPPNi}/\text{GC}$

2.4 膜厚度的影响

当 THPPNi 处于电极最外层时, 测定修饰不同层数电极的循环伏安如图 4。随着膜层数 n 的增加, $n(\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12})/\text{THPPNi}/\text{GC}$ 电极峰电流随之增大, 表明 THPPNi 以及 SiW_{12} 已逐层修饰到电极上。

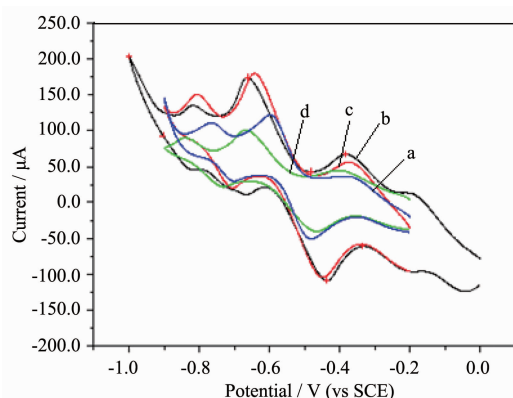


(a) $n=0$; (b) $n=1$; (c) $n=3$; (d) $n=4$

图 4 $n(\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12})/\text{THPPNi}/\text{GC}$ 循环伏安图

Fig.4 CVs for $n(\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12})/\text{THPPNi}/\text{GC}$

当 SiW_{12} 处于电极最外层时, 修饰不同层数电极的循环伏安测定结果如图 5。随着修饰 SiW_{12} 层数的增加, 峰电流逐渐增加, 但当修饰到第 4 层 SiW_{12} 时开始减小。此时, 修饰总层数为 8 层, 峰电流减小的可能原因是由于空间位阻的影响, 电极修饰到一定厚度后, 溶液中的 SiW_{12} 难以继续修饰到电极表面。



(a) $n=0$; (b) $n=1$; (c) $n=2$; (d) $n=3$

图 5 $\text{SiW}_{12}/n(\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12})/\text{THPPNi}/\text{GC}$ 循环伏安图

Fig.5 CVs for $\text{SiW}_{12}/n(\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12})/\text{THPPNi}/\text{GC}$

2.5 扫描速率的影响

选择扫描速率范围为 $50 \sim 300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 测定电极 $\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12}/\text{THPPNi}/\text{GC}$ 的循环伏安图。随着扫描速率的增加, 氧化峰和还原峰电位基本保持不变, 峰电流逐渐增大。峰电流随扫描速率平方根呈线性变化, 如图 6 所示。表明多层膜间的电荷转移和传输符合扩散定律, 电极过程属于扩散控制过程。

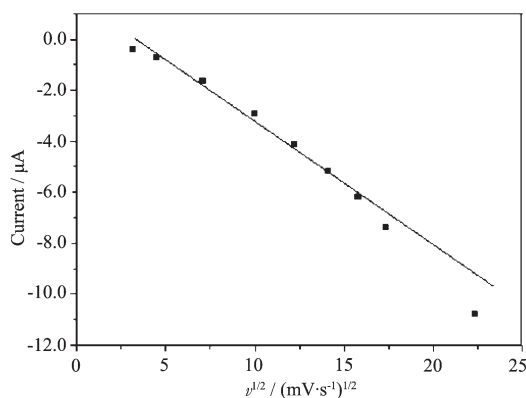


图 6 $\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12}/\text{THPPNi}/\text{GC}$ 峰电流与扫描速率平方根的关系

Fig.6 $\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12}/\text{THPPNi}/\text{GC}$ peak current as a function of square root of scan rate

2.6 修饰电极的交流阻抗测定

与单一修饰电极 THPPNi/GC 相比, 复合修饰电极 $\text{THPPNi}/\text{SiW}_{12}/\text{THPPNi}/\text{GC}$ 的交流阻抗下降, 如图 7。当修饰总层数达到 8 层时, 阻抗显著下降, 接近 GC 电极的阻抗, 复合修饰电极表现出优异的电荷传输性能。对于层数不同的修饰电极, 只有当电极表面组装的高活性 THPPNi 达到一定数量时, 有序的多层膜才能够形成有效的导电阵列, 加速了其表面

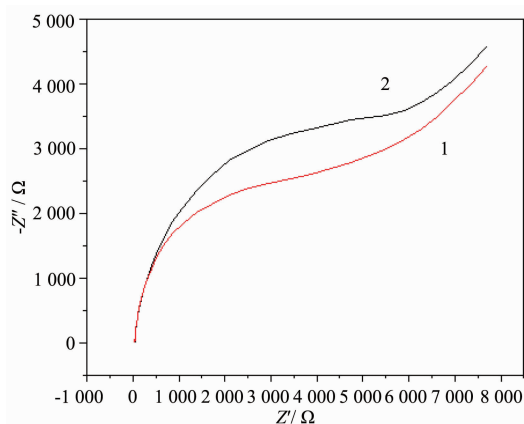


图 7 修饰电极的交流阻抗谱

Fig.7 AC impedance of 1-THPPNi/GC and 2-THPPNi/SiW₁₂/THPPNi/GC

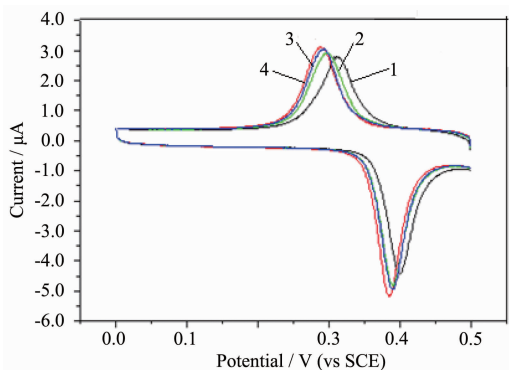
的电荷传递^[14], 表现为修饰电极与溶液界面的阻抗降低, 修饰电极表面电荷传递逐渐从动力学控制占主导地位变为扩散控制占主导地位。

2.7 修饰电极稳定性

多层膜复合修饰电极稳定性比较好, 在电位 0~0.6 V 进行循环伏安扫描 100 圈, 峰电位基本保持不变, 峰电流损失 2%, 放置 2 d, 峰形依旧良好, 对亚硝酸根催化作用依然明显。

2.8 多层膜修饰电极的催化性能

BrO₃⁻、NO₂⁻在裸碳电极上的还原过程, 由于有较大的过电位而难以实现。与裸电极相比, 多层膜复合修饰电极 THPPNi/SiW₁₂ 对 BrO₃⁻、NO₂⁻的还原具有显著的电催化作用, 修饰电极在不同浓度的 NO₂⁻溶液中的循环伏安测定如图 8 所示, 随着 NO₂⁻浓度增加, 峰电流相应增大。

(1) 0.5; (2) 2; (3) 5; (4) 10 mmol·L⁻¹图 8 THPPNi/SiW₁₂/THPPNi/GC 在不同浓度 NO₂⁻溶液的循环伏安图Fig.8 CVs for THPPNi/SiW₁₂/THPPNi/GC in different concentrations of NO₂⁻

测定不同层数修饰电极对 5 mmol·L⁻¹ BrO₃⁻的电催化性能。当修饰 THPPNi 的层数为 1 至 4 时, 随着层数的增加, 峰电流同步响应。同样, 修饰 SiW₁₂也具有相同的效果。因此, 复合修饰电极比单一修饰 THPPNi 以及 SiW₁₂ 修饰电极具有更显著的电催化作用。

3 结 论

(1) 本工作制备多层膜复合修饰电极的方法更加简便;

(2) 复合修饰电极较单一修饰电极对 NO₂⁻和 BrO₃⁻的还原具有更显著的电催化作用。

参考文献:

- [1] Suárez S A, Fonticelli M H, Rubert A A, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**:6955-6966
- [2] Winter M B, McLaurin E J, Reece S Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:5582-5583
- [3] Dinelli L R, Von Poelhsitz G, Castellano E E, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**:4692-4700
- [4] Cuesta L, Sessler J L. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**(9):2716-2729
- [5] HU Chang-Wen (胡长文), HUANG Ru-Dan (黄如丹). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(4): 337-344
- [6] YUAN Yang (袁洋), WANG Qiong-Sheng (王琼生), WANG Shi-Ming (王世铭). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(11):2105-2108
- [7] WANG Xiu-Li (王秀丽), ZHAO Min (赵岷). *Introduction to Polyoxometalates Electrochemistry (多酸电化学导论)*. Beijing: Chinese Environmental Science Press, **2006**.
- [8] DU Jin-Yan (杜金艳), LU Gui-Qin (吕桂琴), HU Chang-Wen (胡长文). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **21**(5):685-688
- [9] Lu G Q, Du J Y, Hu C W. *Chem. Res. Chinese U.*, **2005**, **21**(4):401-405
- [10] LU Gui-Qin (吕桂琴), DU Jin-Yan (杜金艳), HU Chang-Wen (胡长文). *J. Beijing Inst. Technol. (Beijing Ligong Daxue Xuebao)*, **2005**, **25**(5):458-461
- [11] YAO Ai-Li (姚爱丽), LU Gui-Qin (吕桂琴), HU Chang-Wen (胡长文). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(6):1099-1102
- [12] ZHAO Shu-Jie (赵淑杰), LIU Wen-Cong (刘文丛), ZHAO Xiao-Song (赵晓松). *J. Mole. Sci. (Fenzi Kexue Xuebao)*, **2006**, **22**(1):54-57
- [13] Kadish K M, WANG Er-Kang (汪尔康). *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **1986**, **3**(3):1-7
- [14] Lu M, Li X H, Yu B Z, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2002**, **248**:376-382