

多金属氧酸盐 $K_{17} [Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]$ 多层膜 修饰电极的组装及其电化学行为

王力, 黄炳强, 谢兆雄

(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, 化学系, 厦门 361005)

摘要 利用层接层自组装法 (LBL), 制备出有序且稳定的多金属氧酸盐 $K_{17} [Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]$ 多层膜. 应用电化学、紫外光谱和 X射线光电子能谱等方法研究该化合物的电化学性质及其膜修饰电极的电化学性质.

关键词 多金属氧酸盐; 玻碳电极; 多层膜; 层层自组装; 电化学性质

中图分类号 O64; O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)03-0543-03

近年来, 随着材料科学、生命科学的发展, 分子自组装技术由于其在电子学、化学传感器以及非线性光学等领域具有潜在的应用前景引起广泛关注. 人们对将具有不同的无机和有机组成的纳米尺寸结构单元组装成超薄多层膜表现出极大兴趣^[1~4]. 多金属氧酸盐由于其电化学、电催化特性以及良好的热稳定性, 近年来在化学修饰电极制备方面的重要性已得到广泛认可^[5~9]. 本文利用层接层自组装技术将多金属氧酸盐 $K_{17} [Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]$ 沉积到多层膜中, 得到了具有电化学性质的纳米多层复合膜修饰电极, 研究了其电化学性质. 通过合理地控制多层膜的厚度可以调节其电化学性能, 为开发具有应用价值的功能材料提供理论依据, 为用作传感器或非均相催化剂开辟了新的途径.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯亚胺 (PEI) ($M_w = 50000$)、聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) ($M_w = 70000$) 和聚烯丙基胺盐酸盐 (PAH) ($M_w = 70000$) 均购自 Aldrich 公司. 其余试剂均为分析纯. 全部溶液均由 Milli-Q 超纯水配制.

电化学实验在 CH1631A 电化学测试系统 (上海辰华仪器公司) 上进行, 用 pH5 25B 型酸度计测定 pH 值. 所有实验均在三电极体系中进行, 玻碳电极 (GCE) 为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂片为对电极. 实验前 GC 电极分别用 1.0 和 0.5 μm 的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉抛光, 然后超声清洗. 整体电解实验均在含有 GC 电极的一室电解池中进行.

$K_{17} [Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]$ 的制备^[10]: 首先将 100 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 450 mL 水中, 加入 15 mL 质量分数为 85% 的 H_3PO_4 溶液和 80 mL 浓 HCl, 回流 8 h, 冷却后加 100 g NH_4Cl , 待析出固体时, 用玻璃砂漏斗抽滤, 称所得沉淀质量, 将沉淀溶于水中, 加浓 HCl 乙醚萃取, 得 $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ 醚合物, 加少许水后, 冷风除醚后, 加入化学计量比 1.5~2.0 倍的硝酸铈溶液, 于室温边搅拌边加入质量分数为 50% 的 NaAc 溶液, 至溶液 pH 4.0, 搅拌下放置 2 h, 再向溶液中加入 25 g KCl, 在不断搅拌下有沉淀生成. 冰浴冷却 20 min 后过滤, 洗涤, 用 pH = 3.7 的硫酸水溶液重结晶 3 次, 经真空干燥后得产物.

1.2 PEI/PSS/PAH/ $[Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m/PAH_n$ 多层膜的组装

将基片 (或 GC 电极) 依次放到 80 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (体积比 7:3) 溶液和 70 $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}_2\text{-NH}_3$ (体积比 5:1:1) 溶液中处理干净后, 将其浸入 0.01 mol/L PEI (pH = 9.0) 溶液中 20 min, 再用水冲洗, 并用缓慢的 N_2 气流将吹干. 将用 PEI 处理过的基片 (或 GC 电极) 浸入含 0.01 mol/L PSS 溶液中 20 min,

收稿日期: 2005-02-28

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20473069) 资助.

联系人简介: 谢兆雄 (1968 年出生), 男, 教授, 主要从事纳米材料和自组装膜的电化学研究. E-mail: zxxie@xmu.edu.cn

用水冲洗并用 N_2 气吹干后,再放入 0.01 mol/L PAH溶液中 20 min ,取出后用水冲洗并用 N_2 气吹干.这时,基片(或GC电极)表面形成了PEI/PSS/PAH三层底层.将带有底层的基片(或GC电极)浸入到 0.001 mol/L $Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2$ 溶液中 20 min ,取出后用水冲洗并用 N_2 气吹干.如此反复进行 $Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2$ 和PAH的交替吸附,制得PEI/PSS/PAH/ $\{[Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m/PAH\}_n$ 多层膜.

2 结果与讨论

2.1 PEI/PSS/PAH/ $\{[Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m/PAH\}_n$ 多层膜的结构表征

2.1.1 UV-Vis光谱 用UV-Vis光谱跟踪GCE/PEI/PSS/PAH/ $\{[Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m/PAH\}_n$ ($n=0, 1\sim 8$)多层膜的沉积过程(图1).由图1可见,在底层PEI/PSS/PAH的UV-Vis光谱中, 225 nm 处的吸收峰是PSS分子中的苯环引起的,在 210 nm 以上PAH不存在吸收峰. $Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2$ 溶液的UV-Vis光谱分别在 $210, 260$ 和 335 nm 附近出现吸收峰,所以选用这两个特征光谱检测 $Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2$ 的存在和膜的增长.但是 335 nm 处的吸收峰强度太弱,在膜的UV-Vis光谱中不易被观察到,这可能是由于膜中 $Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2$ 的含量很低导致吸收峰较弱的缘故.图1中插图给出两个特征吸收峰处的吸收值与沉积层数呈较好的线性关系,这表明膜的沉积是连续和均匀的.

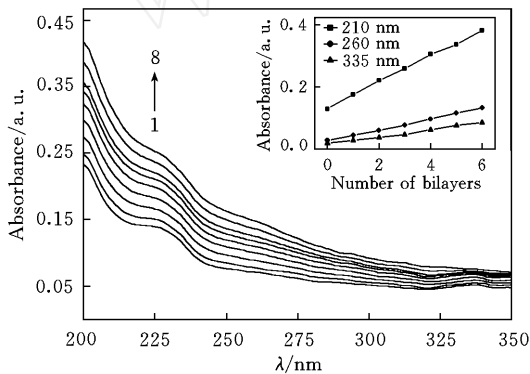


Fig 1 UV-Vis spectra of the GCE/PEI/PSS/PAH/ $\{[Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m/PAH\}_n$ films with $n=0\sim 8$

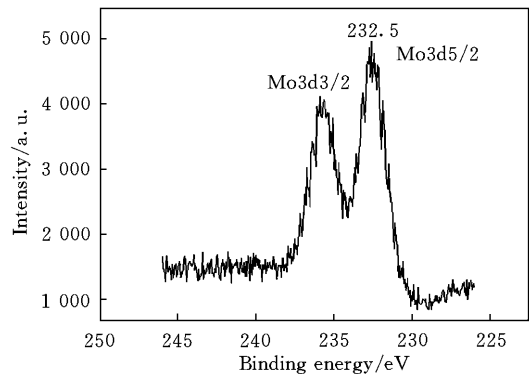


Fig 2 X-ray photoelectron spectra in the Mo(3d) regions for the GCE/PEI/PSS/PAH/ $\{[P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m/PAH\}_n$ films with $n=4$

2.1.2 X射线光电子能谱(XPS) 为了确定多层膜的元素组成和监测其增长,测试了多层膜GCE/PEI/PSS/PAH/ $\{[Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m/PAH\}_n$ ($n=4$)的XPS谱.由于XPS谱中X射线在样品表面的穿透深度很小($5\sim 8 \text{ nm}$),仅对 $m=4$ 的多层膜的XPS进行了考察.图2是多层膜GCE/PEI/PSS/PAH/ $\{[Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m/PAH\}_n$ 在循环次数为4($n=4$)时的Mo元素的XPS谱.因此,PAH和 $Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2$ 已经交替吸附成膜. $Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2$ 阴离子确实已经掺入到多层膜中.

2.2 GCE/PEI/PSS/PAH/ $\{[Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m/PAH\}_n$ ($n=4$)多层膜的电化学行为

2.2.1 空白玻碳电极在 $Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2$ 水溶液中电化学行为 空白玻碳电极在 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L Ce(P}_2\text{Mo}_{17}\text{O}_{61})_2$ 水溶液中的循环伏安图(图3)可见,在扫速 100 mV/s , $-200\sim 600 \text{ mV}$ 电位的范围内进行循环扫描,出现3个可逆的氧化和还原峰,还原峰峰电位分别为 $232()$, $102()$ 和 $-70() \text{ mV}$,峰位差均约 79 mV .平均峰电位 $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ 分别为 $+270.5()$, $+141.5()$ 和 $39.4 \text{ mV}()$.

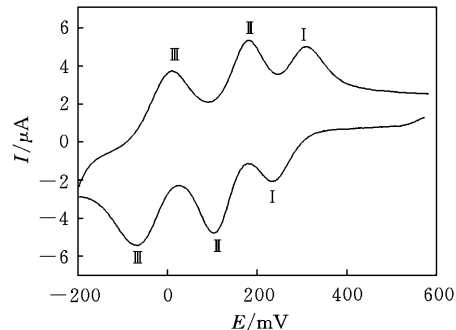


Fig 3 Cyclic voltammograms of a bare GCE electrode in the $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L Ce(P}_2\text{Mo}_{17}\text{O}_{61})_2$ solution

2.2.2 峰电流与多层膜的层数的关系 在 pH 3.8 缓冲溶液中,不同层 $[Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m$ 的循环伏安曲线(由内到外层依次为 $n=4\sim 6$ 层)随着 $[Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m$ 沉积层数的增加,其峰电流也

相应增加. 峰电流与多层膜的层数具有良好的线性关系(图 4).

通过 PAH 和 $Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2$ 在玻碳电极表面上交替生长, 成功地运用 Layer-by-Layer 的方法, 制备了复合膜修饰电极, 利用循环伏安、UV 光谱和 XPS 谱跟踪监测了多层膜的制备过程, 发现吸光度值随沉积层数的增加而线性增加, 说明了多层膜的沉积是一个均一过程. 将多金属氧酸盐阴离子沉积到多层膜中, 由此修饰得到的电极, 随着膜的层数增多, 氧化还原的峰电流都增大. 结果表明, $Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2$ 簇的电化学性质在聚电解质基质内被充分保留, 这为将其用作传感器或非均相催化剂提供了依据.

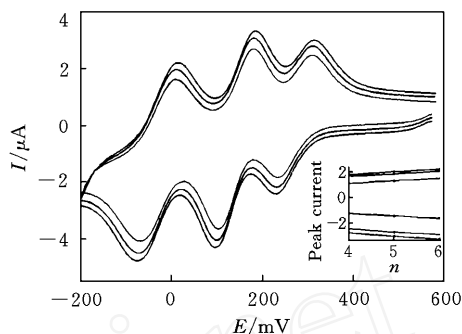


Fig 4 Cyclic voltammograms on GCE/PEI/PSS/PAH/ $\{ [Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]_m / PAH \}_n$ films in pH 3.8 acetate buffer with increasing layer number: $n = 4-6$ (from inside to outside)

The inset shows a relationship of layer number and the peak currents, Scan rate: 100 mV/s

参 考 文 献

- [1] Ladam G , Schaad P , Voegel C *et al.* Langmuir[J], 2000, **16**: 1249—1255
- [2] Ferreira M , Cheung J. H. , Rubner M. F. Thin Solid Films[J], 1994, **244**: 806—809
- [3] Tovar G , Paul S , Knoll W. *et al.* Supramolecular Sci [J], 1995, **2**: 89—98
- [4] Coronado E , Carlos J. Gomez-Garcia Chem. Rev [J], 1998, **98**: 273—296
- [5] WANG Li(王 力) , LU Zong-Rui(刘宗瑞) , ZHOU Yun-Shan(周云山) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1997, **18**(6): 846—850
- [6] LU Zhong-Rui(刘宗瑞) , WANG Li(王 力) , WANG Een-Bo(王恩波) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(12): 1842—1846
- [7] Wang J. , Jiang M. , Wang E. B. *et al.* J. Solid State Chem. [J], 2003, **176**: 13—17
- [8] Wang L. , Wang E. B. , HAO N. *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2004, **274**: 602—606
- [9] Wang L. , Li J. , Wang E. B. *et al.* Materials Letters[J], 2004, **58**: 2027—2031
- [10] Haraguchi N. , Okaue Y. , Isobe T. *et al.* Inorg. Chem. [J], 1994, **33**: 1015—1020

Preparation of Modified Electrode of Multilayer Films of Polyoxometalate $K_{17} [Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]$ and Its Electrochemical Behavior

WANG Li, HUANG Bing-Qiang, XIE Zhao-Xiong*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, School of Chemistry and Chemical Engineering, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The layer-by-layer assembly (LBL) is a technique for production of the films in nanometer range. The modified electrode of multilayer films of polyoxometalate (POM) $K_{17} [Ce(P_2Mo_{17}O_{61})_2]$ and polyelectrolyte by the layer-by-layer assembly were prepared and investigated. The stable multilayer films were assembled by alternate adsorption of negatively charged POM and positively charged polyelectrolytes from their aqueous dispersions. UV-Vis spectroscopy and cyclic voltammetry were used to monitor the regular growth of the multilayer films. The proposed novel immobilized method exhibited a good high sensitivity for the determination of electrocatalyst, which is important for practical applications.

Keywords Polyoxometalate; Glassy carbon electrode (GCE); Multilayer film; Layer-by-layer self-assembly; Electrochemical behavior

(Ed : S, D)