

## [研究简报]

# PmClAn 基膜修饰电极的电化学及催化性质研究

戴李宗, 许一婷, 周善康, 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, 厦门 361005)

关键词 聚间氯苯胺; 金属化聚合物; 异丙醇电催化氧化; 化学修饰电极

中图分类号 O 657

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)06-1174-03

聚苯胺作为电极修饰材料, 已在传感器上显示出广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 异丙醇(*i*-P) 氧化<sup>[5,6]</sup> 是个较简单的反应, 被广泛作为电催化研究的模型反应. 目前, *i*-P 电化学氧化的研究集中于 Pt 的多晶或单晶电极<sup>[7-9]</sup>, Gonzales 等<sup>[10]</sup> 报道了 Pt-Sn 共沉积的 PAn 膜修饰电极上的异丙醇电氧化, 但对复合材料的微观结构仍欠研究. 本文讨论 PmClAn 基质性质对 Pt 电沉积的影响, 并探讨了 *i*-P 在沉积 Pt 微粒的 PmClAn 功能膜电极上的氧化情况.

## 1 实验部分

1.1 电极的制备 聚间氯苯胺(PmClAn, 本征态 ud, HCl 掺杂态 d) 采用乳液聚合法合成<sup>[11]</sup>,  $\overline{M}_n = 1.85 \times 10^3$ . PmClAn(ud) 在 18% HCl 中加热搅拌 48 h, 抽滤, 洗至中性, 即得 PmClAn(d). 将 PmClAn 配成 3 mg/mL 的 DMF 溶液, 取一定量涂覆于铂电极表面上, 置于 70 °C 烘箱中 15 min, 烘干后, 即得聚合物膜修饰电极. 将聚合物膜修饰电极置于 1.0 mol/L HCl 的 K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 饱和溶液中, 在 -0.3 ~ 0 V 范围内进行控电位循环扫描( $v = 5 \text{ mV/s}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ), Pt 微粒将沉积在聚合物膜表面.

1.2 循环伏安(CV)实验 采用三室电解池, 聚合物膜电极为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极. 在 CHI660 电化学综合测试系统(美国)上进行电化学实验.

1.3 功能性膜修饰电极表面形态表征 镀 Pt 的聚合物膜电极的末端导线通过导电胶与样品台连通, 利用聚合物膜的导电性, 不必喷金即可进行扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi S-520 型)实验. XRD 测试用日本 Rigaku Rotaflex D/max- $\tau$  转靶粉末衍射仪, Cu K $\alpha$  射线, 管压 40 kV, 管电流 30 mA, 石墨单色器, 扫描速度 8 °/min.

<sup>1</sup>H NMR 实验用美国 Varian UNITY plus-500 核磁共振仪, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂.

## 2 结果与讨论

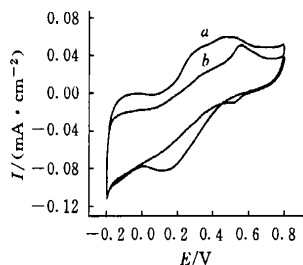
2.1 PmClAn 膜修饰电极循环伏安研究 图 1 是 1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中 PmClAn 膜电极的循环伏安图. PmClAn(ud) 在 0.33 和 0.55 V 处出现氧化峰, 相应地在 0.13 和 0.52 V 处出现还原峰; PmClAn(d) 在 0.29 和 0.48 V 处出现氧化峰, 只在 0.15 V 处有明显的还原峰; 比较可见, PmClAn(ud) 的氧化峰位于校正的电位. 由于质子化平衡的建立需要较长时间, 在循环电位扫描期间难以达到预掺杂处理的程度, 图 1 在一定程度上反映了胺式(未经预掺杂)和盐式(HCl 预掺杂) PmClAn 电化学性质的差别. 表明质子酸的掺杂降低了氧化电位, 增大了环取代聚苯胺的电化学活性. 图 2 为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质 PmClAn 膜电极的第一对氧化还原峰的峰电流( $i_p$ )与电位扫描速度( $v$ )的关系,  $i_p$  与  $v^{1/2}$  呈良好的线性关系, 说明电极表面的氧化还原反应受参与过程的物种扩散控制<sup>[12]</sup>.

2.2 金属化 PmClAn 膜电极的 XRD 和 SEM 研究 对于粉末状无择优取向的 Pt 的(111)和(200)衍射线的强度比为 100 : 53. 由 XRD 谱(图 3)的衍射峰强度可计算出, 在 PmClAn(ud) 上 Pt(111)和(200)

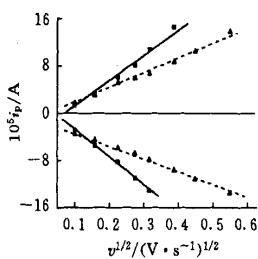
收稿日期: 2000-12-20.

基金项目: 国家教育部博士点专项科研基金项目(批准号: 1999038404)和中-法先进研究计划(PRA-2001)资助.

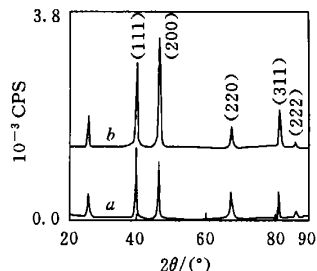
联系人简介: 戴李宗(1959年出生), 男, 博士, 副教授, 主要从事高分子化学及物理化学研究. E-mail: zldai@xmu.edu.cn; http://www.cnki.net



**Fig. 1** Cyclic voltammograms of PmClAn electrode in 1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 mV/s. a. PmClAn(d); b. PmClAn(ud).



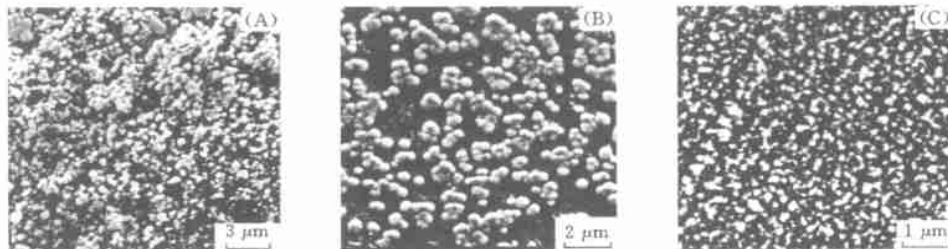
**Fig. 2**  $i_p \sim v$  relation of PmClAn electrode in 1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> PmClAn(d); PmClAn(ud).



**Fig. 3** XRD spectra of PmClAn film surface with Pt dispersion a. PmClAn(ud); b. PmClAn(d).

衍射线的强度比为 100 : 75; PmClAn(d) 上的 Pt (111) 和(200) 的衍射强度比为 100 : 128, 可见 Pt (200) 晶面均为择优取向面; 而以 PmClAn(d) 为基质时, Pt 微粒择优取向更明显. 表明掺杂后介质极性的提高, 有利于 Pt 晶型的定向生长.

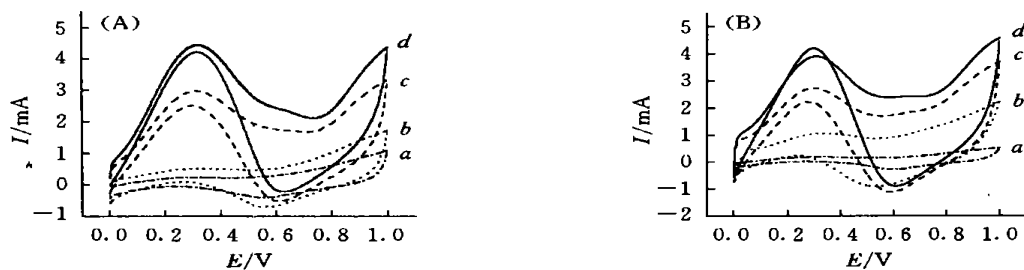
PmClAn 在 DMF 中的溶解性很好, 可在铂表面形成致密的具有金属光泽的膜. 由图 4(A) 可见, 在 PmClAn(ud) 膜上, Pt 的粒径  $D$  为 0.26 ~ 0.60  $\mu\text{m}$ , 平均粒径为 0.42  $\mu\text{m}$ , 多分散性系数为 1.32, 形成深度较大的立体空间分布. 在 PmClAn(d) 膜上[图 4(B)], Pt 微粒粒径  $D$  为 0.36 ~ 0.55  $\mu\text{m}$ , 平均粒径为 0.44  $\mu\text{m}$ , 多分散性系数为 1.05, 3 ~ 6 个微粒为一组聚集在一起并产生形变. 图 4(C) 为 Pt 在 Pt 表面上的沉积形态, 与 PmClAn 介质上的球形 Pt 微粒不同, 呈现菱角型.



**Fig. 4** Scanning electron micrograph of Pt particles electrodeposited on different substrates (A) PmClAn(ud); (B) PmClAn(d); (C) Pt surface.

2.3 电催化氧化  $i\text{-P}$  电化学氧化的 CV 行为见图 5. 在 0 ~ 1.0 V 电位区, 无论正向或负向扫描, 氧化峰电流均出现在 0.3 V 附近, 且峰电流随  $i\text{-P}$  浓度增加有较大幅度提高.

将电催化氧化反应后得到的电解液进行 <sup>1</sup>H NMR 测试, 结果发现,  $i\text{-P}$  在分散 Pt 微粒的 PmClAn 膜修饰电极上被氧化为丙酮, 随着循环扫描时间延长至 6 h, <sup>1</sup>H NMR 谱中所出现的峰数目、位置均无变化, 仅是  $\delta$  2.24 附近的峰逐渐升高, 表明电解液中丙酮含量逐渐增加.  $i\text{-P}$  在 Pt 上的氧化分为两阶



**Fig. 5**  $I \sim E$  curves of isopropanol oxidation on PmClAn modified electrode in 1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 mV/s)

(A) ud; (B) d. a—e. polyaniline electrodes with Pt dispersion, isopropanol concentration (mol/L): a = b = 0.20; c = 0.36; d = 0.52.

段, 0.10 V ~ 0.72 V 电位区于 0.32 V(SCE) 出现氧化峰, 反应产物为丙酮, 在 0.72 V 以上电位区有 CO<sub>2</sub> 生成<sup>[6]</sup>. 上述实验结果表明, 聚合物膜电极上 *i*-P 的氧化主要发生在 Pt 微粒上, 该氧化电流大于在 Pt/Pt 电极上的电流, 说明分散在聚合物膜修饰电极表面呈三维结构的 Pt 微粒具有更大的催化活性. 当基质为 PmClAn(d) 时[图 5(B)], 伏安图的形状十分相似, 但负向扫描的氧化峰电位出现在  $E_{pa} = 0.23 \sim 0.30$  V 区间, 较 PmClAn(ud) 为基质时略有负移.

金属化聚合物膜电极是一种微异相催化体系. PmClAn 不仅作为 Pt 微粒的分散介质, 而且由于电负性的差异, 它与 Pt 微粒之间产生电子迁移, 改变了金属的电子性质, 起到了助催化作用. 目前, 需要进行更为系统的对比研究, 以建立这种体系的电极反应动力学的新模型.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Sangodkar H., Sukeerthi S., Srinivasa R. S. *et al.*. Anal. Chem. [J], 1996, **68**(5): 779—783  
 [ 2 ] Dai L. Z., Gal J. Y., Wu H. H.. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences [J], 2001, **4**(5): 335—343  
 [ 3 ] Xu J. J., Zhou D. M., Chen H. Y., Fresenius J. Anal. Chem. [J], 1998, **362**(2): 234—238  
 [ 4 ] DAI Li-Zong(戴李宗), XU Yi-Ting(许一婷), WU Hui-Huang(吴辉煌). Electrochemistry(电化学) [J], 2001, **7**(2): 161—166  
 [ 5 ] Wang J. A., Bokhimi X., Novaro O. *et al.*. J. Molecular Catalysis a Chemical [J], 1999, **137**(1-3): 239—252  
 [ 6 ] Sun S. G., Lin Y.. J. Electroanal. Chem. [J], 1994, **375**: 401—404  
 [ 7 ] Sun S. G., Yang Y. Y.. J. Electroanalytical Chemistry [J], 1999, **467**(1-2): 121—131  
 [ 8 ] Pastor E., Gonzalez S., Arvia A. J., J. Electroanal. Chem. [J], 1995, **395**: 233—242  
 [ 9 ] Sun S. G., Lin Y.. Electrochimica Acta [J], 1998, **44**(6-7): 1 153—1 162  
 [ 10 ] Gonzales M. J., Hable C. T., Wrighton M. S.. J. Phys. Chem. B [J], 1998, **102**(49): 9 881—9 890  
 [ 11 ] DAI Li-Zong(戴李宗), XU Yi-Ting(许一婷), Zou You-Si(邹友思) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(3): 514—516  
 [ 12 ] YU Lei(于雷), WANG Xian-Hong(王献红), LI Ji(李季) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(2): 311—314

## Studies on Electrochemical and Catalytic Properties of Poly-*m*-chloraniline Modified Electrode

DAI Li-Zong\*, XU Yi-Ting, ZHOU Shan-Kang, WU Hui-Huang

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

**Abstract** The electrochemical and catalytic properties of PmClAn modified electrode were studied by cyclic voltammetry. The results showed that PmClAn had an excellent electroactivity and proton doping increased the electroactivity. The Pt particles electrodeposited on PmClAn trend towards preferred orientation, and Pt(200) was the preferred face. It was also found that platinumized PmClAn promotes isopropanol oxidation, the polymer is not only as a dispersion media of Pt particles forming a "microheterogeneous catalysis system", but also has effect on electronic properties of Pt.

**Keywords** Poly-*m*-chloroaniline; Metallized polymer; Isopropanol oxidation; Chemically modified electrodes

(Ed.: W, Z, X)