

碳原子线修饰电极对于 对苯二酚电化学反应的催化作用

徐雯,薛宽宏,尹寿银,刘佳梅,陈邵鹏

(南京师范大学化学与环境科学学院 210097 ,江苏 ,南京)

[摘要] 利用循环伏安法和强制对流法研究碳原子线修饰电极对于对苯二酚电化学反应的催化作用. 与裸玻碳电极相比,碳原子线修饰玻碳电极在含有 1 mmol/L 对苯二酚的 0.1 mol/L HCl 溶液中的循环伏安曲线上的氧化峰电位 E_{pa} 负移了 102.5 mV, 氧化峰电位 E_{pc} 正移了 143.3 mV, 氧化峰电流 i_{pa} 和还原峰电流 i_{pc} 分别增大 6.3 和 11.0 倍. 强制对流法测得对苯二酚在碳原子线修饰电极上的电化学氧化反应的异相电子传递标准速率常数 k^0 比裸电极增加 5.7 倍, 显示了该修饰电极非常高的电催化活性.

[关键词] 碳原子线, 修饰电极, 对苯二酚, 电催化

[中图分类号] O643, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2005)01-0062-04

Electrocatalysis of Carbon-Atom-Wire-Modified Electrode to the Electrochemical Reaction of *p*-dihydroxy-benzene

Xu Wen, Xue Kuanhong, Yin Shouyin, Liu Jiamei, Chen Shaopeng

(School of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

Abstract Electrocatalysis of carbon atom wire (CAW) modified electrode to the electrochemical reaction of *p*-dihydroxy-benzene was investigated by using potential sweep and hydrodynamic methods. In the case of cyclic voltammetry, the anodic peak potential E_{pa} shifted negatively by 106.5 mV and the cathodic peak potential E_{pc} shifted positively by 143.3 mV, while anodic peak current i_{pa} increased by 7.3 times and cathodic peak current increased by 12.0 times respectively on the CAW modified electrode compared to the corresponding naked electrode in 0.1 mol/L HCl aqueous solution containing 1 mmol/L *p*-dihydroxy-benzene. The standard heterogeneous rate constant k^0 on the modified electrode increased by 6.7 times that of the naked electrode, showing the high electrocatalytic activity of the modified electrode.

Key words carbon atom wires, modified electrode, *p*-dihydroxy-benzene, electrocatalysis

0 引言

化学修饰电极是电化学和电分析化学的研究热点之一^[1], 很多材料, 如聚合物膜、染料等均可作为电极修饰剂. 近年来, 碳材料, 特别是富勒烯和碳纳米管修饰电极越来越引起人们关注^[2-5]. 碳原子线(carbon atom wires, CAWs)是我们实验室最近用高温裂解法制得的一种新型碳材料. 多种手段表征后显示, CAWs 是直径约为 0.2 nm 的线形碳, 末端具有 -OH 和 -COOH 等活性基团^[6]. 实验表明, 碳原子线修饰电极特别是经 HNO_3 处理后的碳原子线对多巴胺^[7]、抗坏血酸^[8]、 NADH ^[9] 等生物分子的电化学反应具有非常高的催化活性.

氢醌 (H_2Q , 对苯二酚) / 醌 (Q , 苯醌) 偶对具有较好的氧化、还原可逆性, 人们常通过对于它们的电化学性能的研究来显示各种修饰电极, 如分子筛修饰电极^[10]、聚苯胺修饰电极^[11]、聚 2, 6-吡啶二甲酸修饰

收稿日期: 2004-10-28.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20473039).

作者简介: 徐雯, 女, 1978—, 硕士研究生, 主要从事电化学的学习与研究, E-mail: xuwen1112@163.com

通讯联系人: 薛宽宏, 1941—, 教授, 主要从事物理化学的教学与研究, E-mail: khxue@njnu.edu.cn

电极^[12]和聚 5-磺基水杨酸^[13]修饰电极等的特性. 本文通过对苯二酚在碳原子线修饰电极表面电化学反应的研究,表明该新型电极的高催化活性. 我们采用循环伏安法定性地比较了 CAW 修饰电极与裸玻碳电极的电催化活性,用强制对流法定量地测定、比较了对苯二酚在 CAW 修饰高序石墨电极和裸高序石墨电极上的异相电子传递标准速率常数 k^0 .

根据文献^[14],旋转圆盘电极上的电流可用 Koutecký-Levich 方程表示:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_{lev} \quad (1)$$

其中

$$i_k = nFAkC^* \quad (2)$$

$$i_{lev} = 0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^* \quad (3)$$

式中 i 为实验测得的盘电流, i_k 为动力学电流, i_{lev} 为 Levich 电流, n 为每个分子在电极反应中的电子得失数, F 为法拉第常数, A 为电极面积 (cm^2), ν 为溶液的动力学粘度 (cm^2/s), D 和 C^* 分别为反应物的扩散系数 (cm^2/s) 和本体浓度 (mol/cm^3), ω 为旋转圆盘电极的转速 (r/s).

由式 (1)、式 (3),以一给定电位下的 $1/i$ 对 $\omega^{-1/2}$ 作图可得一直线,由该直线在纵轴上的截距可求得 i_k 值,进而根据 (2) 式求出该电位下的异相电子传递速率常数 k ,再由此 k 值及其相应的电位,便可根据 Butler-Volmer 公式:

$$k = k^0 \exp[(1 - \alpha)nF/RT(E - E^{0'})] \quad (4)$$

求得异相电子传递标准速率常数 k^0 ,式中 α 为传递系数, $E^{0'}$ 为形式电位.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

电化学测量在美国 EG&G PARC 公司的 M273 恒电位仪、旋转圆盘电极上进行,由该公司的 M270 电化学软件控制,采用单室三电极体系:工作电极为碳原子线(CAW)修饰玻碳或高序石墨电极,对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).实验中用到的仪器还有精密数显酸度计(pHs-3 型,上海天达仪器有限公司)和数控超声波清洗器(KQ-400DB 型,昆山市超声仪器有限公司).

碳原子线由本实验室自制,所用试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水.

1.2 CAW 修饰电极的制备

将 CAWs 置于玛瑙研钵中,研磨 10 min,移入浓硝酸中加热煮沸 1 h,用二次水清洗至中性,烘干待用.将玻碳或高序石墨电极用砂纸(2 000 目)、 Al_2O_3 粉抛光至镜面,依次用二次水、无水乙醇、二次水超声清洗各 1 min.称取 2 mg 经硝酸处理过的 CAWs 于 1 mL 水中,超声波震荡 0.5 h 形成黑色悬浊液,取 1 μL 该溶液滴加在清洗干净且干燥的玻碳或高序石墨电极表面,置于红外灯下干燥,待溶剂挥发后即制得 CAW 修饰电极.

2 结果与讨论

2.1 CAW 修饰电极的催化作用

由图 1 可见,对苯二酚在裸玻碳电极上的氧化峰电位 $E_{pa} = 519.5 \text{ mV}$,还原峰电位 $E_{pc} = 233.7 \text{ mV}$, $\Delta E = 285.8 \text{ mV}$,表明对苯二酚在裸玻碳电极上的反应速率很慢,可逆性很差;而在 CAW 修饰电极上 $E_{pa} = 417 \text{ mV}$, $E_{pc} = 377 \text{ mV}$, $\Delta E = 40 \text{ mV}$,表现为准可逆过程.与裸玻碳电极(a)相比,CAW 修饰电极(b)上的氧化峰电位 E_{pa} 负移了 102.5 mV,还原峰电位 E_{pc} 正移了 143.3 mV, ΔE 减小了 245.8 mV,近于电子得失数 $n = 2$ 时的完全可逆的 Nernst 体系的数值 $\frac{58}{n} \text{ mV}^{[14]}$,同时氧化峰电流 i_{pa} 和还原峰电流 i_{pc} 分别增大 6.3 和 11.0 倍.这些都定性地说明了碳原子线修饰电极对于对苯二酚的电化学过程具有很好的催化作用.

2.2 电解质的影响

从图 2 看出,电解质的性质对于对苯二酚在 CAW 修饰电极上的电化学反应行为还是有比较大的影响,而在 0.1 mol/L HCl 水溶液中的反应可逆性明显比在其它电解质溶液中好,因此本研究选择 0.1 mol/L 的 HCl 水溶液作为电解质溶液.

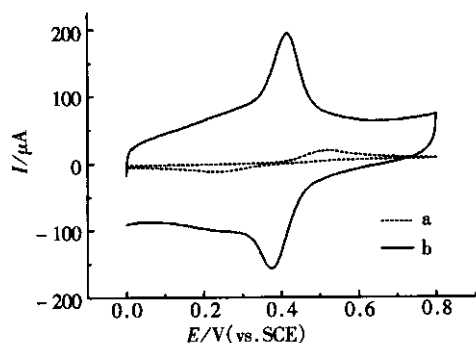


图 1 裸玻碳电极 (a) 和 CAW 修饰电极 (b) 在含有 1 mmol/L 对苯二胺的 0.1 mol/L HCl 水溶液中的循环伏安图 (扫描速率为 20 mV/s)

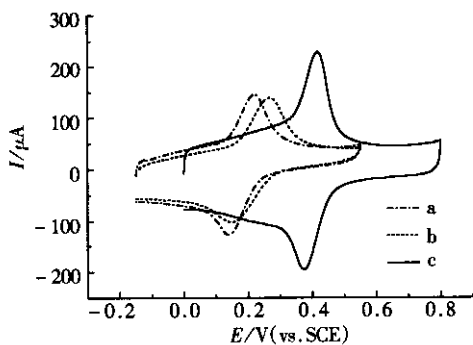


图 2 碳原子线修饰电极在含有 1 mmol/L 对苯二胺的不同电解质溶液中的循环伏安图

a. 0.1 mol/L LHAc-NaAc 溶液; b. 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ 溶液; c. 0.1 mol/L HCl 溶液中
(扫描速率为 20 mV/s)

2.3 峰电流与扫速的关系

图 3A 表明,随着扫描速度的增大,氧化、还原峰电流随之增大,同时氧化峰电位正移,还原峰电位负移,但式电位(E^0)不改变。如图 3B 所示,在 20 ~ 200 mV/s 扫描范围内,氧化峰电流 i_{pa} (■)、还原峰电流 i_{pc} (●) 均与 $v^{1/2}$ 成线性关系,说明该电极反应受扩散控制。

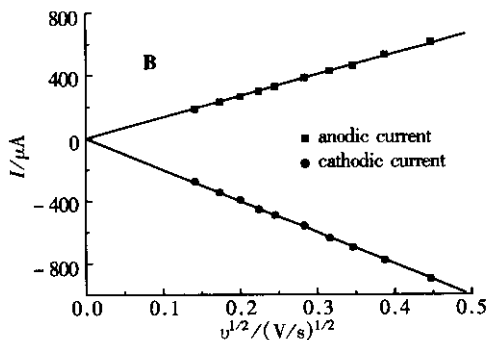
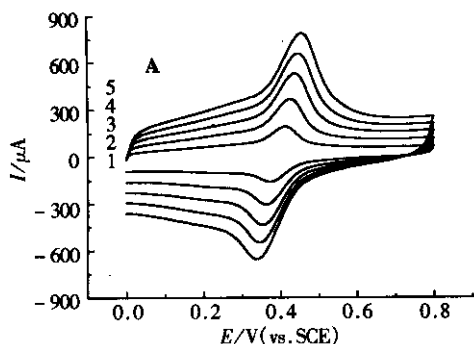


图 3 碳原子线修饰电极在含有 1 mmol/L 对苯二胺的 0.1 mol/L HCl 水溶液中 (A) 不同扫速 (1) 20、(2) 40、(3) 60、(4) 80 和 (5) 100 mV/s 下的循环伏安图 (B) 氧化 (■)、还原 (●) 峰电流与扫描速率的平方根之间的关系曲线

2.4 峰电流与浓度的关系

图 4 是碳原子线修饰电极在含有不同浓度对苯二胺的 0.1 mol/L HCl 水溶液中的循环伏安曲线上的氧化峰电流与对苯二胺浓度的关系曲线。如图所示,在 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol/L 范围内氧化峰电流与对苯二胺浓度成良好的线性关系,检出限为 1×10^{-5} mol/L。

2.5 异相电子传递标准速率常数 k^0 的测定

从图 5 可以看出,由于碳原子线对于对苯二胺氧化的电催化作用,相同转速下的 CAW 修饰高序石墨电极上出现稳态扩散电流的电位比在裸高序石墨电极上负移许多,相应电流则增加许多。

由式 (1)、式 (3) 和图 5 的实验结果,不同电位下的 $1/i$ 对 $\omega^{-1/2}$ 的关系曲线示于图 6。由图 6 可以看到,同一电位下的 $1/i$ 对 $\omega^{-1/2}$ 呈现很好的线性关系。图中不同的直线相应于不同的电极电位。由直线在纵轴上的截距可求得 i_k 值,进而根据式 (2) 求出相应电位下的异相电子传递速率常数 k 。由所求得的 k 值及其所相应的电极电位便可根据式 (4) 以 $\ln k$ 对 $(E - E^0)$ 作图,由线性拟合所得直线在纵轴上的截距就可求出异相电子传递标准速率常数 k^0 的值,循环伏安曲线上的氧化、还原峰电位之间的中点作为 E^0 的值,即 $E^0 = 1/2(E_{pa} + E_{pc})$ 。根据上述方法,我们求得碳原子线修饰电极的 $k^0 = 6.45 \times 10^{-3}$ cm/s,比裸电极的 $k^0 = 9.57 \times 10^{-4}$ cm/s 增加了 5.7 倍,表明碳原子线修饰电

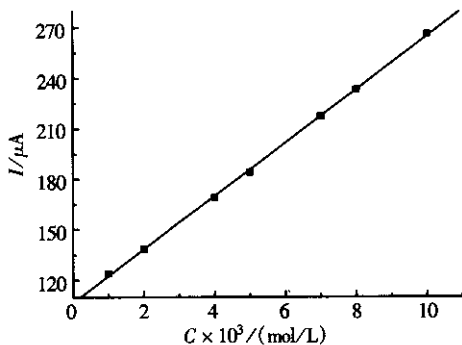


图 4 对苯二胺浓度与氧化峰电流的关系曲线 (扫描速率 20 mV/s)

极对于对苯二酚的电化学氧化具有非常高的催化活性.

3 结论

在含有 1 mmol/L 对苯二酚的 0.1 mol/L HCl 溶液中的循环伏安曲线上,碳原子线修饰玻碳电极比裸玻碳电极的 E_{pa} 负移了 102.5 mV, E_{pc} 正移了 143.3 mV,氧化峰电流 i_{pa} 和还原峰电流 i_{pc} 分别增大 6.3 和 11.0 倍. 强制对流法测得对苯二酚在碳原子线修饰电极上的电化学氧化反应的异相电子传递标准速率常数 k^0 比裸电极增加 5.7 倍,显示了该修饰电极非常高的电催化活性. 该修饰电极制备简单,电催化活性高,在分析化学、生物电化学等方面具有广泛的应用前景.

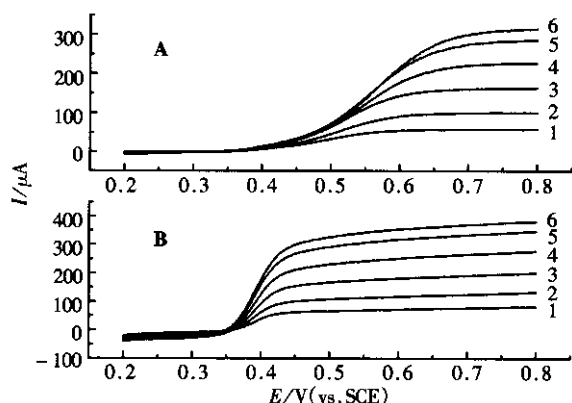


图5 旋转(A)裸高序石墨电极和(B)CAW修饰高序石墨电极在含 1 mmol/L 对苯二酚的 0.1 mol/L HCl 水溶液中的电流-电位曲线
转速分别为 (1) 200、(2) 600、(3) 1 600、(4) 3 200、(5) 5 000、(6) 6 000 r/min,扫描速率: 1 mV/s

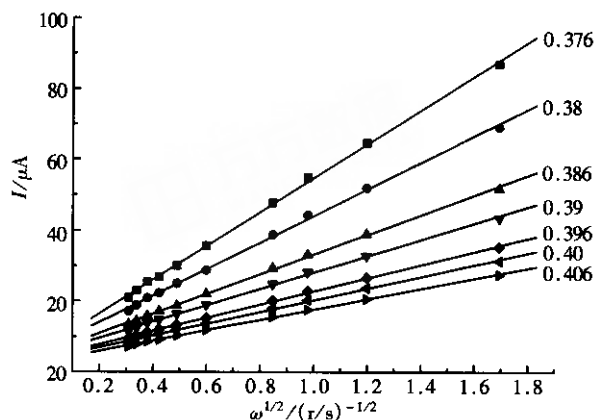


图6 旋转 CAW 修饰高序石墨电极在含有 1 mmol/L 对苯二酚的 0.1 mol/L HCl 水溶液中、不同的电位下的 $1/i$ 对 $\omega^{-1/2}$ 的关系曲线

[参考文献]

- [1] 董绍俊,车广礼,谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京:科学出版社,1995.
- [2] Li Meixian, Li Nanqiang, Zhou Xihuang, *et al.* Electrocatalysis of a C60-g-cyclodextrin inclusion complex(1 2) and nafion chemically modified electrode to hemoglobin[J]. Anal Chem Acta, 1997, 356(2—3): 225—229.
- [3] Li Meixian, Xu Maotian, Li Nanqiang, *et al.* Electrocatalysis of hemoglobin at C₇₀/DDAB films modified electrode[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(16): 4197—4202.
- [4] 郝赫香,赵常志,唐祯安,等. 碳纳米管修饰电极对多巴胺和抗坏血酸的电催化氧化[J]. 分析化学, 2003, 31(8): 958—960.
- [5] Chen Jing, Bao Jianchun, Cai Chenxin, *et al.* Electrocatalytic oxidation of NADH at an ordered carbon nanotubes modified glassy carbon electrode[J]. Anal Chim Acta, 2004, 516(1—2): 29—34.
- [6] Xue Kuanhong, Tao Feifei, Shen Wei, *et al.* Linear carbon allotrope-carbon atom wires prepared by pyrolysis of starch[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 385(5—6): 477—480.
- [7] Xue Kuanhong, Tao Feifei, Yin Shouyin, *et al.* Investigation of the electro-chemical behaviors of dopamine on the carbon atom wire modified electrode[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 391(4—6): 243—247.
- [8] 陶菲菲,薛宽宏,沈伟,等. 碳原子线修饰电极对抗坏血酸的电催化作用[C]. 见:中国化学会电化学委员会. 第12届全国电化学会议论文集(上),上海:中国化学会电化学委员会,2003. 50—54.
- [9] 陶菲菲,薛宽宏,沈伟,等. 碳原子线修饰电极的循环伏安行为及其对 NADH 的电催化作用[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2004, 27(1): 68—70.
- [10] 周益明,周志华,孟中岳,等. 分子筛修饰电极的研究-氢醌/醌对在分子筛修饰电极上的电化学行为[J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(1): 659—662.
- [11] 傅谊,马建标,何炳林. 聚苯胺膜修饰电极对儿茶酚及对苯二酚的催化氧化[J]. 分析测试学报, 1998, 17(5): 43—46.
- [12] 何星存,李平,莫金垣. 聚 2- β -吡啶二甲酸膜对儿茶酚和对苯二酚电氧化的催化性能及其应用[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(2): 152—155.
- [13] 赵红,张玉忠,袁倬斌. 聚 5-磺基水杨酸修饰电极上对苯二酚的电化学行为[J]. 分析实验室, 2001, 20(6): 70—72.
- [14] A J Bard, L R Faulkner. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications[M]. America: John Wiley&Sons Inc, 2001.

[责任编辑:孙德泉]