

聚(2,5-二甲氧基苯胺)膜修饰电极的电化学及催化性质

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)

摘要 由乳液聚合法得到的聚(2,5-二甲氧基苯胺)(PDM An)制作导电聚合物膜修饰电极,并在其上用电化学法沉积 Pt 微粒,SEM 与 XRD 用于表征其表面形态与晶面取向,同时研究异丙醇在金属化 PDM An 膜修饰电极上的氧化行为.结果表明,Pt 在 PDM An 膜上的沉积呈现(200)晶面择优取向的现象,而且聚合物掺杂后,电化学活性增强,沉积 Pt 微粒的尺寸和粒径分布也发生变化.金属化聚合物电极是一种微相异相催化体系,虽然异丙醇的氧化主要发生在 Pt 微粒上,但聚合物不单纯作为金属微粒的分散介质,对铂微粒的性质也产生影响.

关键词 聚(二甲氧基苯胺), Pt 电沉积, 异丙醇电催化氧化, 化学修饰电极

中图分类号: O657

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)11-0898-05

导电聚合物作为金属催化剂载体的研究引起人们的兴趣^[1].目前将金属微粒分散至导电聚合物中的方法有:1.金属络合物在聚合物膜电极上的电沉积法^[2,3],2.单体电化学聚合期间嵌入胶体金属法^[4],3.金属络合物的热分解法^[5].第一种方法较为简单,目前最为普遍使用.虽然对金属化聚合物膜电极的催化性质已有大量报道,但对复合材料的微观结构仍欠研究.

异丙醇在氧化过程中主要发生脱氢反应生成丙酮^[6-8].目前,异丙醇在 Pt 的多晶或单晶电极^[9,10]上的电化学氧化以及在溶胶-凝胶 Al₂O₃ 等催化体系^[6]上的氧化已有报道.本工作采用“滴涂法”^[11,12],将由乳液聚合法得到的聚(2,5-二甲氧基苯胺)(PDM An)制成膜修饰电极,用电沉积法使 PDM An 膜金属化,并在对本征态和掺杂态 PDM An 上沉积的铂微粒进行 SEM、XRD 测定的基础上,讨论基质性质对 Pt 电沉积的影响;最后探讨了异丙醇在金属化 PDM An 膜电极上的电氧化的状况,说明聚合物与 Pt 微粒之间存在复杂相互作用,尚需进行更为系统的对比研究,以便全面了解此类电极体系上的反应机理.

1 实验部分

1.1 聚合物膜修饰电极的制备

聚(2,5-二甲氧基苯胺)(PDM An,本征态 a)和掺杂态 d)分子量 $M_n = 1.22 \times 10^4$,由本实验

室采用乳液聚合法合成^[13].将 PDM An 溶于 DMF 中,配成 3.0 g/L 的溶液,取一定量涂覆于铂电极表面上,置于恒温箱内,75℃ 烘 20 min,得聚合物膜修饰电极.

聚合物膜的金属化:分别将本征态和掺杂态 PDM An 膜修饰电极置于 K₂PtCl₆ 饱和的 1.0 mol/L HCl 溶液中,在 -0.3~0 V 范围内进行控电位循环扫描($v = 5 \text{ mV/s}$, 15 min),Pt 将沉积在聚合物膜修饰电极上.

1.2 循环伏安(CV)实验

采用普通三室电解池,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,文中电位值相对于 SCE.实验在美国 CHI660 电化学综合测试系统上进行,其附属的计算机软件可供实验数据的采集和处理.

1.3 SEM 和 XRD 实验

SEM 实验用日本 HITACHI S-520 型扫描电子显微镜.将分散 Pt 微粒的聚合物膜电极固定在样品台上,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 SEM 测试.

XRD 实验用日本 Rigaku Rotaflex D/max- τ 转靶粉末衍射仪. CuK α 射线,管压 40 kV,管电流 30 mA,石墨单色器,扫描速度为 8°/min,扫描范围视样品而定.电极样品固定于样品架上,使表面与 X 射线聚焦面重合.实验所得的图谱由计

算机自动检索进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 PDMAn膜修饰电极的循环伏安行为

导电聚合物的电化学活性可通过比较溶液中膜电极上的电荷传递反应得到定性的了解。聚苯胺的独特性质是它可通过非氧化性的质子酸掺杂来改变其导电性能和电化学活性。

预质子酸掺杂对 PDMAn 自身的氧化还原性质有直接影响。由图 1(A)可知,在 1.0 mol/L H_2SO_4 介质中预掺杂的(曲线 a)和未掺杂的 PDMAn(曲线 b)膜修饰电极相对 Pt 电极(曲线 c)均出现明显的氧化还原峰,但存在较大差异。曲线 a 上的氧化还原峰电流较大,峰电位分别为 $E_{pa} = 0.10 \text{ V}$, $E_{pc} = -0.09 \text{ V}$, 中值电位 E^0 (即氧化峰和还原峰电位的平均值)为 0.05 V ; 而曲线 b 上氧化还原峰电流较小,氧化峰电位 $E_{pa} = 0.23 \text{ V}$, 比曲线 a 上的正移 0.13 V , 此外氧化峰和还原峰不对称,于 -0.01 V 和 0.34 V 出现 2 个还原峰。骤然看来,未掺杂的 PDMAn 可在酸性溶液中进行原位 (*in situ*) 质子掺杂,实际上由于质子化平衡的建立需要较长时间,在较短时间内难以达到本文所述预掺杂处理的程度。Kalaji 等^[14]根据他们和其他作者的实验结果,认为溶液中质子进入母体聚苯胺膜比较困难。为了研究溶液酸度对母体聚苯胺质子化程度的影响,需要将膜电极置于实验溶液中相当长时间(如 24 h)^[15]。因此,图 1(A)在一定程度上反映了胺式(未经预

掺杂)和盐式 PDMAn(预掺杂)电化学性质的差别。由图 1(A)得到初步结论,对化学合成的 PDMAn 而言,盐式 PDMAn 进行氧化反应过电位较低,表明掺杂后,聚合物电化学活性增强,这必将对 Pt 在聚合物膜上的电沉积产生影响。

PDMAn 的氧化还原行为也随溶液介质的改变发生明显变化。如图 1(B)所示,在 1.0 mol/L HCl 介质中,预掺杂的 PDMAn 膜电极(曲线 a)的氧化还原峰电位为 $E_{pa} = 0.08 \text{ V}$ 和 $E_{pc} = -0.15 \text{ V}$, 中值电位 E^0 为 0.04 V , 与相同浓度 H_2SO_4 介质中的氧化还原峰位置比较接近; 而未掺杂 PDMAn(曲线 b)的 $E_{pa} = 0.52 \text{ V}$, $E_{pc} = -0.00 \text{ V}$, 则差别较大。D Aprano 等^[16]观察到,在盐酸介质中经电聚合而得的 PDMAn 膜电极,在 1.0 mol/L HCl 溶液中有两对氧化还原峰,中值电位 E^0 分别为 0.03 V 和 0.48 V , 位于较负电位区的那对电流峰与图 1(B)曲线 a 上的氧化还原峰相当,但在本实验中没有观察到另一对氧化还原峰,说明聚合物的性质与制备方法关系甚大。比较图 1(B)曲线 a 和曲线 b,再次证明与胺式 PDMAn 相比较,盐式进行氧化反应时具有更高的电化学活性。经比较还可发现, HCl 介质中 PDMAn 膜电极的氧化还原峰电流比 H_2SO_4 介质中的小,这可能是由于同浓度的 H_2SO_4 比 HCl 具有更低的 pH 值和更高的离子强度。

2.2 金属化聚合物膜电极的 SEM 和 XRD 研究

在本工作中, PDMAn 膜电极上 Pt 的电沉积是在 1 mol/L HCl 介质中进行的, 由图 1B 可知

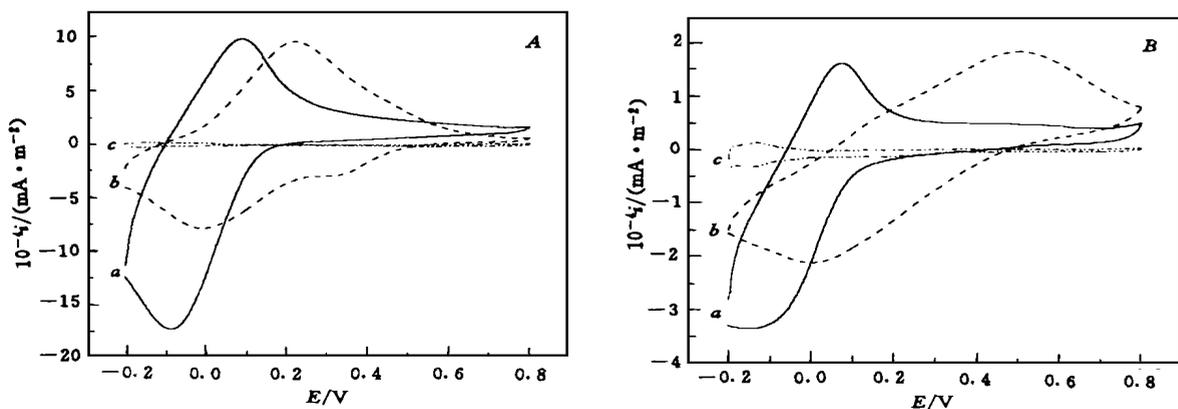


图 1 PDMAn 膜电极在 1.0 mol/L H_2SO_4 溶液 (A) 和 1.0 mol/L HCl 溶液中 (B) 的循环伏安图 (扫描速度 50 mV/s)

Fig. 1 Cyclic voltammograms of PDMAn membrane modified electrode in (A) 1.0 mol/L H_2SO_4 solution and (B) 1.0 mol/L HCl solution

Scan rate 50 mV/s; a. PDMAn (proton doped); b. PDMAn (undoped); c. Pt electrode

扫描电位区 $-0.3 \sim 0$ V 正好是该聚合物的电活性区. 由图 2a 可观察到均匀分散在 PDM An (ud)膜上的球状 Pt 微粒,其粒径均匀,粒径 $D \approx 0.8 \mu\text{m}$;而在盐酸掺杂的 PDM An(d)膜表面上沉积的 Pt 微粒粒径 $D \approx 0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$,粒径较小且不均匀,微粒的分布显得较稀疏,但有层次,可观察到某些较小的微粒深入到了膜孔隙处(图 2b). 为了比较,图 2c 示出在铂电极表面沉积的 Pt 微粒,它们不是呈球状分布,而是呈“菱角”状,分布

较均匀、致密,微粒大小约 $0.6 \mu\text{m}$. 可见 Pt 沉积物的形态与介质是相关的. 由图 1(B)可知, HCl 介质中,在 $-0.3 \sim 0$ V 电位区, PDM An(d)膜电极比 PDM An(ud)具有较大的电化学活性,可预期前者有利于 Pt 晶核的形成,倘若 Pt 的沉积按连续成核机理进行则可得到粒度较小且不均匀的晶粒. 相反,在 PDM An(ud)膜电极上,由于晶核不易形成,一旦采取瞬时成核机理,则可得到粒度较大且均一的沉积物.

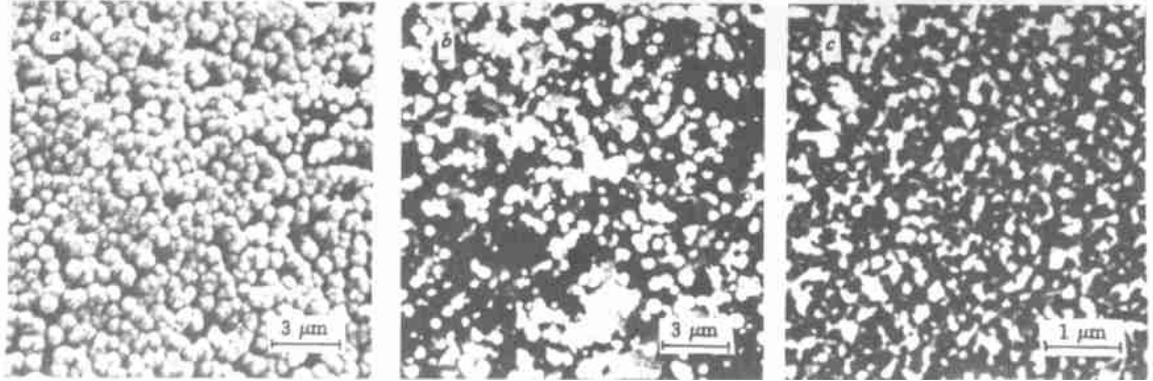


图 2 Pt 微粒在不同电极表面分散的 SEM 照片

Fig. 2 SEM microphotos of Pt particles electrodeposited on different media

a. PDM An (undoped); b. PDM An (proton doped); c. Pt surface

图 3 是金属化 PDM An 膜电极的 XRD 谱,除 $2\theta = 20^\circ$ 以下聚合物固有的衍射峰外^[14],在 39.840° (39.700°), 46.260° (46.140°), 67.480° (67.380°), 81.280° (81.180°) 和 85.240°

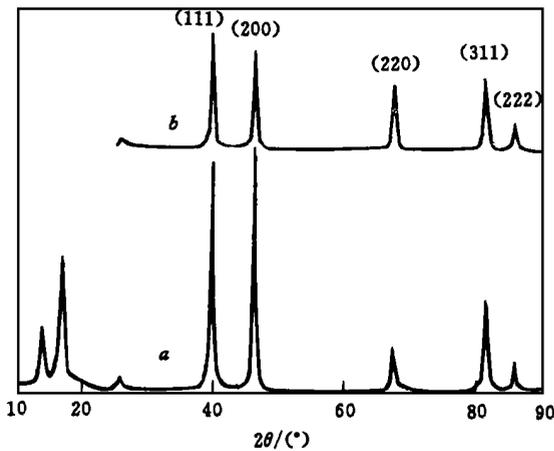


图 3 沉积 Pt 微粒的 PDM An 膜电极 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of Pt-deposited

PDM An membrane electrode

a. undoped; b. proton doped

(85.640°) 出现 5 个特征的衍射峰(括号内数据表示以盐酸掺杂的 PDM An 为基质的情况),经检索得知,它们分别对应于 Pt 晶体 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 面的衍射线. Pt 是面心立方 (fcc) 金属,晶胞参数 $a = 3.923$ Å. 对于粉末状无择优取向的 Pt, (111) 和 (200) 衍射线的强度比为 $100:53$, 而沉积在 PDM An(ud) 和 PDM An(d) 基质上的 Pt, 该比值分别为 $100:96$ 和 $100:83$. 表明无论在本征态或掺杂态的 PDM An 上, Pt 晶体均有以 (200) 晶面择优取向的趋势, 但掺杂态聚合物上 Pt (200) 的择优取向度比未掺杂聚合物上的小.

2.3 异丙醇在 PDM An 膜修饰电极上的电氧化

图 4(A) 为 1.0 mol/L H_2SO_4 介质中异丙醇在 PDM An(ud) 膜修饰电极上氧化的伏安行为. 在 0.2 mol/L 异丙醇溶液中 PDM An(ud) 膜修饰电极(曲线 a) 的氧化电流明显比沉积 Pt 微粒后的 PDM An(ud) 膜修饰电极来得大(曲线 b). 随着异丙醇浓度的增加, 曲线的形状发生变化, 但峰电流始终是增加的. 当异丙醇的浓度在 $0.36 \sim 0.52$ mol/L 时, 负向扫描过程中峰电流有一跳跃

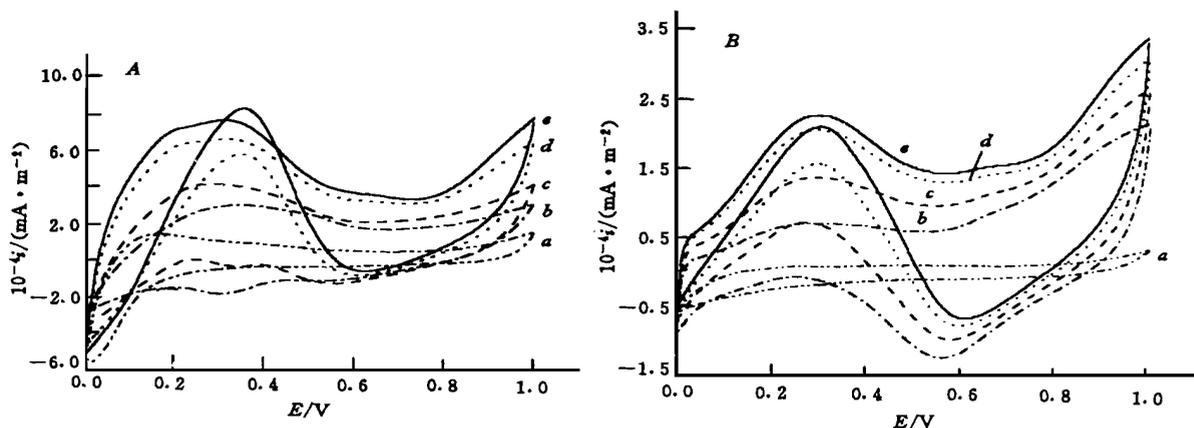


图 4 1.0 mol/L H_2SO_4 介质中异丙醇在 PDM An 膜修饰电极上氧化的伏安谱 (扫描速度: 50 mV/s)

Fig. 4 Cyclic voltammograms of oxidation of isopropanol on PDM An modified electrodes in 1.0 mol/L H_2SO_4 solution (scan rate 50 mV/s)

A. undoped; B. proton doped

a. pure PDM An modified electrodes; b~ e. PDM An modified electrodes with deposited Pt particles

isopropanol concn. / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): a. 0.20; b. 0.20; c. 0.36; d. 0.52; e. 0.68

增加现象. 此外还可看出, 回扫过程中电流峰 $E_{pa(II)}$ 位于 0.282 0~ 0.350 4 V 之间, 随异丙醇浓度的变化而变化. 而在比 0.6 V 正的电位区, 电流也随异丙醇浓度的增加而增强. 伏安曲线分为 0~ 0.6 V 和 0.6 V 以上的两部分, 表明此时电极过程发生了变化. 异丙醇在 Pt 上的氧化分两阶段, 在 0.1~ 0.72 V 电位区于 0.32 V (SCE) 出现氧化峰, 反应被认为异丙醇氧化为丙酮; 在 0.72 V 以上电位区发现有 CO_2 生成^[9]. 这表明在 PDM An 膜修饰电极上, 异丙醇的氧化主要发生在 Pt 微粒上, 但其氧化电流大于 Pt/Pt 电极上异丙醇的氧化电流, 说明分散 Pt 微粒聚合物膜修饰电极表面呈三维结构, 异丙醇的氧化不仅仅发生在膜/溶液界面. 与 PDM An (ud) 相比, PDM An (d) 为基质的电极上异丙醇电氧化的电位较低, $E_{pa(II)} = 0.30$ V; 且 $E_{pa(I)}$ 与 $E_{pa(II)}$ 之间差值较小. 从电催化研究的角度来说, 低的氧化电位是追求的目标之一.

由以上讨论可知, 在金属化聚合物电极上, 聚合物不仅作为 Pt 微粒的分散介质, PDM An 聚合物基质的性质也起到重要作用, 它可能参加反应. 相对于 Pt 电极, 聚合物对异丙醇的氧化电位产生影响, 同时是否掺杂也有一定影响, 说明聚合物基质可能与 Pt 微粒发生作用, 改变金属的电子性质, 从而对金属的催化性质产生影响作用. 这些事实表明, 必须继续进行更为系统的对比研究, 以

便建立分散金属微粒的聚合物膜电极上反应动力学的新模型.

参 考 文 献

- 1 DAI Li-Zong (戴李宗), WU Hui-Huang (吴辉煌). *Dianhuaxue* (电化学), 1998, 4(3): 241
- 2 Vork F T A, Barendrecht E. *Electrochim Acta*, 1990, 35: 135
- 3 Gholamian M, Contractor A Q. *J Electroanal Chem*, 1990, 289: 69
- 4 Bose C S C, Rajeshwar K. *J Electroanal Chem*, 1992, 333: 235
- 5 Yamato H, Koshiba T, Ohwa M, et al. *Synth Met*, 1997, 87: 231
- 6 Merz A, In Steckham E, Edr. *Topics in Current Chemistry*. Berlin: Springer Verlag, Vol. 152, 1990: 49
- 7 DONG Shao-Jun (董绍俊), CHE Guang-Li (车广礼), XIE Yuan-Wu (谢远武). *Chemical Modified Electrodes* (化学修饰电极). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1995: 167
- 8 Wang J A, Bokhimi X, Novaro O, et al. *J Mol Catalysis A-Chemical*, 1999, 137(1-3): 239
- 9 Sun S G, Lin Y. *J Electroanal Chem*, 1994, 375: 401
- 10 Gonzales M J, Hable C T, Wighton M S. *J Phys Chem B*, 1998, 102(49): 9 881
- 11 Pastor E, Gonzalez S, Arvia J. *J Electroanal*

- Chem*, 1995, **395** 233
- 12 Sun S G, Lin Y. *Electrochim Acta*, 1998, **44**(6-7): 1 153
- 13 DAI Li-Zong(戴李宗). Doctoral Dissertation(博士学位论文). Xiamen(厦门): Xiamen University(厦门大学), 1999
- 14 Kalaji M, Nyholm L, Peter L M. *J Electroanal Chem*, 1991, **313** 271
- 15 Inzelt G, Horanri G. *Electrochim Acta*, 1990, **35** 27
- 16 D' Aprano G, Leclerc M. *J Electroanal Chem*, 1993, **351** 145

Electrochemical and Electrocatalytic Behavior of Poly-2, 5-dimethoxyaniline Modified Electrode

DAI Li-Zong^{*}, XU Yi-Ting, ZHOU Shan-Kang, WU Hui-Huang
(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Chemistry and Chemical Engineering College, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The platinum particles were electrodeposited on poly (2, 5-dimethoxyaniline) (PDM An) membrane modified electrode. The polymer was obtained by emulsion polymerization. The surface configuration and crystal orientation of Pt particles have been investigated by SEM and XRD. The results of the oxidation of isopropanol on platinized PDM An modified electrode show that Pt particles deposited towards preferred-orientation on Pt(200), and, the increase in polymer electroactivity due to proton doping affects the dimension and graininess of deposited Pt particles. The metallized polymer modified electrode is proved to be a "microheterogeneous catalysis system". At the metallized polymer electrode the oxidation of isopropanol mainly took place on Pt particles, and the polymer not only plays a role as a dispersion medium but also affects the catalysis property of Pt particles.

Keywords poly-dimethoxyaniline, platinum, electro deposition, isopropanol, electro-oxidation, chemical modified electrode