

# 有机改性溶胶\_凝胶固定联吡啶钌修饰电极的电化学行为

易长青 陶颖 陈曦\*

(厦门大学化学化工学院分析科学教育部重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 采用有机改性溶胶\_凝胶制备技术,以四甲氧基硅烷(TMOS)和二甲基二甲氧基硅烷(DiMe<sub>2</sub>DMOS)为共先驱体包埋聚苯乙烯磺酸钠(PSS),通过离子交换成功地将联吡啶钌固定在玻碳电极表面。电化学研究结果表明,被固定的联吡啶钌保持了良好的电化学活性,同时该方法制备的修饰电极对甲基安非他明有灵敏的电化学响应。

**关键词** 联吡啶钌 溶胶\_凝胶 电化学 修饰电极

## Electrochemical Behaviors of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> Modified Electrode Immobilized in Organic modified Sol\_Gel

Yi Changqing, Tao Ying, Chen Xi\*

(The Key Laboratory of Analytical Sciences of MOE and Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** In this paper, organic modified sol\_gel preparation technique was applied to embed poly\_sodium 4\_styrenesulfonate (PSS), using TMOS and DiMe<sub>2</sub>DMOS as co\_precursors and then it was successfully immobilized Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> on the surface of glass carbon electrode via ion\_exchange. The data from electrochemistry experiments showed that the immobilized Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> maintained its electrochemistry behaviors very well and the modified glass carbon electrode prepared in this method presents high sensitivity to methamphetamine.

**Key words** Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, Sol\_Gel, Electrochemistry, Modified electrode

联吡啶钌由于具有水溶性好、化学性能稳定、氧化还原可逆、发光效率高、可电化学再生和激发态寿命长等特点而广泛应用于电致化学发光(ECL)研究<sup>[1]</sup>。在流动体系的液相电致化学发光检测应用中,昂贵的联吡啶钌作为反应试剂被大量消耗,导致较高的分析成本,从而限制了联吡啶钌电致化学发光的应用。利用电极修饰方法,将联吡啶钌固定在电极上是解决这一缺陷的有效途径之一。目前,有关联吡啶钌电极表面固定化研究已有一些报道<sup>[2-7]</sup>。Bard等曾用Langmuir-Blodgett技术<sup>[2,3]</sup>和自组装膜技术<sup>[4,5]</sup>成功地将联吡啶钌及其衍生物固定在电极上;Nieman等<sup>[6,7]</sup>则将联吡啶钌固定在Nafion膜中。但这些方法都存在各自的不足之处,如Langmuir-Blodgett膜很容易被有机溶剂破坏而剥离电极,自组装膜在反复的电压扫描时不稳定,Nafion膜的传质过程比较慢等<sup>[9]</sup>。

溶胶\_凝胶(sol\_gel)技术由于其基质纯度高、制备温度低、易形成均一薄膜、反应条件易于控制等优点而广泛应用于薄膜、超细粉末、复合功能材料、纤维及高熔点玻璃的制备。自从Dvorak等<sup>[8]</sup>报道了成功利用溶胶\_凝胶技术将联吡啶钌固定在铂电极和ITO电极上后,此技术开始广泛应用于固定联吡啶钌及其衍生物,董绍俊等在这方面做了大量开创性工作<sup>[9-11]</sup>。他们首先报道了采用两

易长青 男,25岁,硕士生,现从事化学发光研究。 \* 联系人, E\_mail: xichen@xmu.edu.cn

国家自然科学基金资助项目(20375033)

2003-12-05收稿,2004-06-28接受

种方法将  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  固定在聚苯乙烯磺酸钠 (PSS)–Silica–Triton X\_100 复合膜<sup>[9]</sup> 和 Eastman\_AQ55D\_Silica 复合膜<sup>[11]</sup> 中: 一是在膜制备前就加入  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (一步法)<sup>[9]</sup>, 另一是在膜制备好后用离子交换的方法将  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  固定在电极表面(两步法)<sup>[10]</sup>。

本文报道了采用有机改性溶胶\_凝胶技术, 以四甲氧基硅烷(TMOS)和二甲基二甲氧基硅烷(DiMe\_DiMOS)为共先驱体包埋聚苯乙烯磺酸钠(PSS), 通过离子交换成功地将联吡啶钉固定在玻碳电极表面。有机改性溶胶\_凝胶材料由于利用含烷基的硅氧烷进行有机改性, 减少了可聚合的羟基, 改变了膜的极性, 使之与 PSS 的极性匹配, 从而不需要加入 Triton X\_100 来防止膜在干燥过程中的破裂, 而且膜制备时间大大缩短。固定在 sol\_gel 膜中的联吡啶钉保持了良好的电化学活性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和二甲基二甲氧基硅烷 (DiMe\_DiMOS) 购自 Fluka (Switzerland), 聚苯乙烯磺酸钠 [Poly(sodium 4-styrenesulfonate, PSS)] 购自 Aldich (USA), 四甲氧基硅烷(TMOS) 购自武大有机硅新材料股份有限公司, 盐酸甲基安非它明对照品购自国家麻醉品实验室(北京), 均未经处理而直接使用。其他试剂均为分析纯, 实验用水为用 Millipore 纯水器(密理博公司, 美国) 制备的超纯水。

### 1.2 仪器

电化学测量使用 CHI 800 电化学分析仪(上海辰华仪器公司) 进行。以固定了联吡啶钉的玻碳电极作为工作电极, 铂电极为辅助电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (饱和 KCl 溶液) 为参比电极。实验中所有的电压都是相对于  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (饱和 KCl 溶液)。

### 1.3 实验步骤

电极准备: 玻碳电极用 1.0、0.3 和 0.05 $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  依次进行抛光处理, 每次抛光后均用乙醇和超纯水超声清洗, 再用滤纸将附着的水滴吸去, 使电极表面均匀光滑。

溶胶\_凝胶制备: 将 TMOS、DiMe\_DiMOS、HCl (0.01mol/L) 和 PSS 以一定的比例混合, 混合溶液置于 60 $^\circ\text{C}$  水浴加热搅拌约 1h 直到出现乳白色浑浊, 静置分层。

电极制备: 移取 3.0 $\mu\text{L}$  下层溶胶均匀涂抹于玻碳电极表面, 空气中自然风干 24h。陈化后的电极浸入 1.0mmol/L  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  溶液中大约 1h 后取出, 用超纯水将电极冲洗干净, 常温下保存。

## 2 结果与讨论

### 2.1 修饰电极的循环伏安行为

在 0.1mol/L 的磷酸缓冲溶液 (pH = 8.0) 中, 固定的联吡啶钉在不同的扫速下有良好的循环伏安特性(图 1)。与溶液状态下的  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  相似, 固定状态下的  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  在合适的氧化电位下进行单电子氧化还原反应, 其氧化峰出现在 1.08V 处, 还原峰为 1.0V 左右, 两峰电位差为 0.08V, 显示出较好的可逆性。峰电位随扫描速度的增大而变化, 阳极峰变正, 阴极峰变负。在 10~160mV/s 的扫速范围内, 氧化峰电流与扫描速度的平方根成正比(图 2), 表明电极过程是一个扩散控制过程。

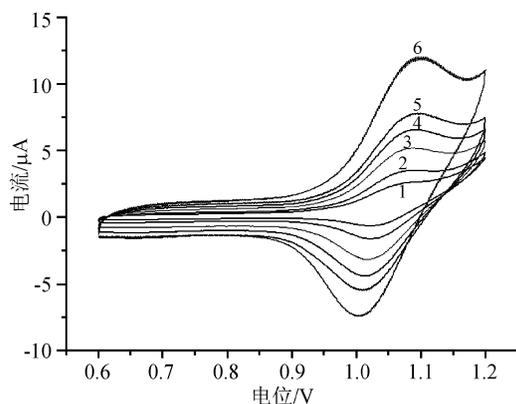


图 1 固定了  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的膜在 0.1 mol/L (pH 8.0) 磷酸缓冲溶液中不同扫速下的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the immobilized  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

从 1 到 6 扫速依次为: 10、20、40、60、80、160mV/s

磷酸缓冲溶液:  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$

当缓冲溶液中加入 0.1mmol/L 甲基安非它明, 氧化峰电流有明显的增大, 而其氧化电位几乎没有发生变化 (图 3), 说明甲基安非它明的存在提高了  $Ru(bpy)_3^{2+}$  在玻碳电极上的反应速率, 引起  $Ru(bpy)_3^{2+}$  氧化电流的增加。这也表明  $Ru(bpy)_3^{2+}$  在溶胶-凝胶膜中保持了良好的电化学活性。同时修饰电极对甲基安非它明的响应有良好的重现性, 平行 5 次测定的相对偏差仅为 5.6%。

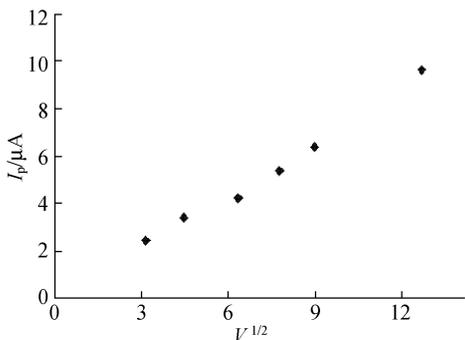


图 2 扫速与峰电流强度关系曲线

Fig. 2 Relationship between the peak current and the scan rate

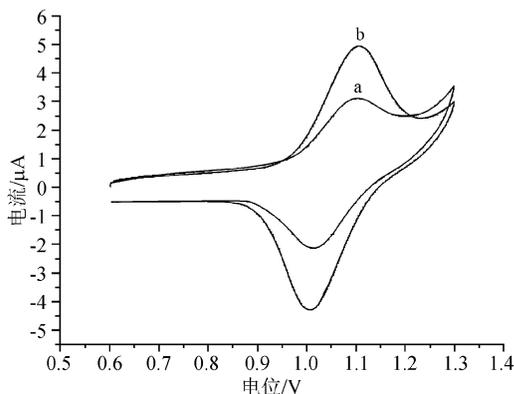


图 3 修饰电极的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the modified electrode

磷酸缓冲溶液:  $KH_2PO_4-NaOH$

扫描速度:  $60mV/s$

a: 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液;

b: 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液 + 0.1 mmol/L 甲基安非他明

## 2.2 电极表面溶胶-凝胶修饰量的影响

在电极表面分别滴加 1.0、3.0、5.0、8.0、10.0  $\mu L$  溶胶-凝胶进行修饰, 通过离子交换将  $Ru(bpy)_3^{2+}$  固定在电极表面, 然后进行循环伏安扫描。溶胶-凝胶的修饰量对峰形和峰电流都有较大的影响, 过高的修饰量使膜增厚、膜阻增大, 导致峰电流变小, 可逆性变差; 而过低的修饰量使  $Ru(bpy)_3^{2+}$  的浓度低, 峰电流变小, 且膜太薄, 容易从电极表面脱落。3.0  $\mu L$  是一个比较合适的修饰量。

## 2.3 离子强度的影响

磷酸缓冲溶液浓度的不同也会影响修饰电极的循环伏安特性。当磷酸缓冲溶液浓度降低时, 修饰电极反应的峰电流减小, 峰间距增加。这是由于离子强度减少时, 溶液中的平衡离子数目减少, 减弱了对膜中电极反应的调节作用, 增大了薄膜中电荷传递的阻力。实验结果还表明, 支持电解质中阴离子的性质对修饰电极的伏安行为有显著的影响, 而与溶液中的阳离子性质基本无关。这是因为在这个电极过程中阴离子对修饰电极的氧化还原反应起调节补偿作用<sup>[12]</sup>。

## 2.4 pH 的影响

在不同 pH 的磷酸缓冲溶液中, 修饰电极峰电流随 pH 的增大而逐渐增大, 峰间距基本不随 pH 变化, 峰电位的变化也不大。当 pH 大于 8.0 时, 峰电流基本不再随 pH 增大而增大, 峰形则变差 (图 4)。这与溶液中  $Ru(bpy)_3^{2+}$  的现象是一致的。

## 2.5 修饰电极的稳定性

比较修饰电极在 0.6~1.2V 范围内扫描 1h 前后的循环伏安图, 峰电流没有明显的下降。电极保存在室温干燥状态下, 20d 内循环伏安峰电流没有出现明显的变化, 而且对 0.1mmol/L 甲基安非它明的响应在 10d 内仅下降 3.6%。由于  $Ru(bpy)_3^{2+}$  是非常稳定的化学发光试剂<sup>[1]</sup>, 并且有机改性溶胶-凝胶材料由于利用含烷基的硅氧烷进行掺杂, 减少了可聚合的羟基, 从而减少了膜的极性, 使

之与 PSS 的极性匹配, 而 PSS 和  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  之间的强相互作用使之形成一离子缔合物, 从而进一步防止  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的泄漏, 加之 PSS 是一种聚电解质, 在溶胶\_凝胶中使膜与玻碳结合更紧密<sup>[9]</sup>, 这些因素的存在使得所制备的修饰电极具有良好的稳定性。

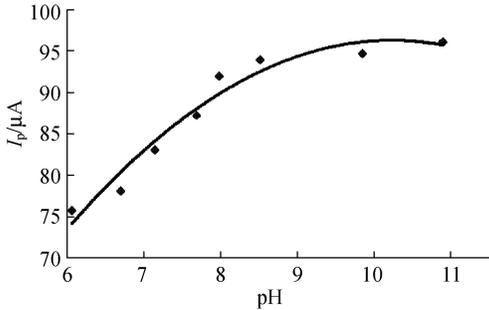


图 4 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液 pH 对  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  峰电流强度的影响

Fig. 4 Effect of pH on peak current of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in 0.1 mol/L phosphate buffer  
扫速: 100mV/s

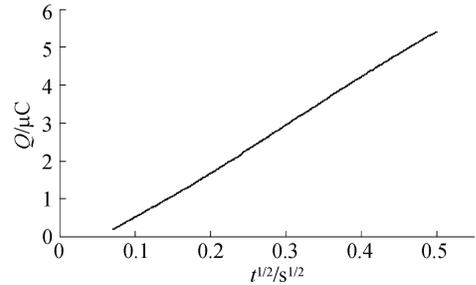


图 5 在 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液中计时库仑法的  $Q_t^{1/2}$  曲线

Fig. 5 Chronocoulometry curve of  $Q$  vs  $t^{1/2}$  in 0.1 mol/L phosphate buffer  
电位阶跃: 0.6~1.2V; 脉冲宽度: 250ms;  
取样间隔: 0.005s

## 2.6 表观扩散系数 $D_{\text{app}}$ 的测定

$D_{\text{app}}$  可以用来表征电荷传输的快慢, 是研究电极表面膜中电荷传输机制的重要参数。采用计时库仑法<sup>[13]</sup> 测定  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  在溶胶\_凝胶中的表观扩散系数, 电位阶跃为 0.6~1.2V, 脉冲宽度为 250 ms, 得到的  $Q_t^{1/2}$  曲线如图 5 所示。根据 Cottrell 方程式, 在短时间内阶跃过程中的电量\_时间响应为:

$$i(t) = nFAD^{1/2}C(\pi^{1/2}t^{1/2})$$

对上式积分即得到电量\_时间响应关系:

$$Q(t) = 2nFAD^{1/2}Ct^{3/2}(\pi^{1/2})$$

由上式可知  $Q(t)$  与  $t^{3/2}$  呈线性关系。通过将修饰电极置于磷酸缓冲溶液中进行低速循环伏安扫描 (5mV/s), 由阳极峰和阴极峰的积分得到  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  氧化还原反应的电量, 再由法拉第定律可得膜内  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的表面浓度。表面浓度除以膜的厚度即可得膜内活性  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的浓度<sup>[14]</sup>。从  $Q(t)$   $t^{3/2}$  曲线的斜率、电极表面积和膜内活性  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的浓度, 计算得到表观扩散系数  $D_{\text{app}}$  为  $7.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

## 2.7 表观速率常数 $K_s$ 的估算

Laviron<sup>[15]</sup> 提出了计算电极反应标准速率常数  $K_s$  的方法。当  $n \Delta E_p < 200\text{mV}$ , 在  $0.3 < \alpha < 0.7$  时,  $\Delta E_p$  几乎不随  $\alpha$  值的改变而改变。若直接选用  $\alpha = 0.5$  时的  $n \Delta E_p$  与  $m^{-1}$  的关系数据, 估算得到的  $K_s$  的相对误差不大于 6% (其中  $m = RTK_s/(nFv)$ )。利用 Laviron 提供的  $\alpha = 0.5$  时的  $n \Delta E_p$  与  $m^{-1}$  的关系列表, 将由不同扫速下的循环伏安图得到的峰电位差  $\Delta E_p$  与扫速  $v$  代入回归方程, 可求出  $K_s$  的平均值为  $0.56\text{s}^{-1}$  (298K)。

## 3 结论

采用有机改性溶胶\_凝胶技术, 以四甲氧基硅烷 (TMOS) 和二甲基二甲氧基硅烷 (DMe\_DMOS) 为共先驱体包埋聚苯乙烯磺酸钠, 通过离子交换成功地将联吡啶钉固定在玻碳电极表面。此修饰

电极在磷酸缓冲溶液中,有良好的循环伏安特性,电极过程是准可逆过程,用计时库仑法测得其表观扩散系数  $D_{app}$  为  $7.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,并用循环伏安法估算出电极反应表观速率常数  $K_s$  为  $0.56 \text{ s}^{-1}$  (298K)。此修饰电极对甲基安非他明有灵敏的响应,而且十分稳定。结果表明这种电极的修饰方法将进一步在固态 ECL 的检测中发挥作用。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] A Juris, B Balzani, F Barigelletti et al. *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 84: 85~ 277.
- [ 2 ] X Zhang, A J Bard. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92: 5566~ 5569
- [ 3 ] C J Miller, P McCord, A J Bard. *Langmuir*, 1991, 7: 2781~ 2787.
- [ 4 ] Y S Oberg, A J Bard. *Langmuir*, 1991, 7: 195~ 201.
- [ 5 ] Y Sato, K Uosaki. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 384: 57~ 66.
- [ 6 ] T M Downey, T A Nieman. *Anal. Chem.*, 1992, 64: 261~ 268
- [ 7 ] L L Shultz, J S Stoyanoff, T A Nieman. *Anal. Chem.*, 1996, 68: 349~ 354.
- [ 8 ] O Dvorak, K M DeAmmond. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97: 2646~ 2648.
- [ 9 ] H Y Wang, G. B Xu, S J Dong. *Analyst*, 2001, 126: 1095~ 1099.
- [ 10 ] H Y Wang, G. B Xu, S J Dong. *Electroanalysis*, 2002, 14: 853~ 857.
- [ 11 ] H Y Wang, G. B Xu, S J Dong. *Anal. Chim. Acta.*, 2003, 480: 285~ 290.
- [ 12 ] 杨庆华,叶宪曾,黄春辉. *中国稀土学报*, 2000, 18: 1~ 4
- [ 13 ] F C Anson. *Anal. Chem.*, 1964, 36: 975~ 980.
- [ 14 ] 李一峻,杨春和,董绍俊. *分析化学*, 1997, 25: 1~ 4.
- [ 15 ] E Laviron. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 101: 19~ 28

(上接第 61 页)

## 参 考 文 献

- [ 1 ] E D Sone, E R Zubarev, S I Stupp. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 1706~ 1709.
- [ 2 ] Y Sun, B T Mayers, Y Xia. *Nano Lett.*, 2002, 2: 481~ 485.
- [ 3 ] C Zhan, J Wang, J Yuan et al. *Langmuir*, 2003, 19: 9440~ 9445
- [ 4 ] W Li, S Xie, L Qian, B H Chang et al. *Science*, 1996, 274: 1701~ 1703.
- [ 5 ] A M Morales, C M Lieber. *Science*, 1998, 282: 1105~ 1107.
- [ 6 ] T J Trentler, K M Hickman, S C Goel et al. *Science*, 1995, 270: 1791~ 1794.
- [ 7 ] W Hang, S Yang. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 4794~ 4799
- [ 8 ] S Wang, S Yang. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 322: 567~ 571.
- [ 9 ] S Wang, S Yang. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 2000, 10: 39~ 45
- [ 10 ] N Wang, K K Fung, S Yang et al. *J. Crystal. Growth*, 2001, 233: 226~ 232.
- [ 11 ] J Makarević, M Jokić, L Frkanec et al. *Chem. Commun.*, 2002: 2238~ 2239.
- [ 12 ] F M Menger, K L Karan. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 11679~ 11691.
- [ 13 ] J Song, Q Cheng, S Kopta et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 3205~ 3213.
- [ 14 ] E D Sone, E R Zubarev, S I Stupp. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 1705~ 1709.
- [ 15 ] S Kobayashi, N Hamasaki, M Suzuki et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 6550~ 6551.
- [ 16 ] C Zhan, J Wang, J Yuan et al. *Langmuir*, 2003, 19: 9440~ 9445.
- [ 17 ] J H van Esch, B L Feringa. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39: 2263~ 2266
- [ 18 ] P. Terech, R G Weiss. *Chem. Rev.*, 1997, 97: 3133~ 3160
- [ 19 ] 高鹏,詹传郎,周延彪等. *化学学报*, 2004, 62: 895~ 900.
- [ 20 ] P Gao, C Zhan, L Liu et al. *Chem. Commun.*, 2004: 1174~ 1175.
- [ 21 ] M B Sigman Jr, A Ghezalbash, T Hanrath et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 16050~ 16057
- [ 22 ] T H Larsen, M Sigman, A Ghezalbash et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 5638~ 5639.