

分子筛修饰电极中内电子传输机理的研究

姜艳霞 宋文波 刘颖 吕男 邹明珠 许宏鼎

张爱玲

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

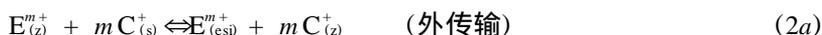
(沈阳工业大学, 沈阳, 110023)

摘要 用电化学方法聚合分子筛孔道内的苯胺, 以聚苯胺分子筛修饰电极为模型研究分子筛修饰电极的内电子传输机理。NaY 分子筛的离子交换点位被苯胺修饰后, 通过电聚合制得聚苯胺分子筛修饰电极(Pan⁺Y-ZME), 该电极通过聚苯胺链自身的电子跳跃来实现电子传输, 且只有通过阴极富集后对溶液中 Cd²⁺ 才有响应, 并能用于测定抗坏血酸。

关键词 分子筛修饰电极, 聚苯胺, 内电子传输机理

分类号 O637

分子筛具有规则的尺寸和空腔以及选择性、吸附性和催化能力。因此, 分子筛修饰电极的研究引起人们广泛的关注^[1~9]。Rolison^[1]和Walcarius^[2]分别对1990年前后有关分子筛修饰电极(ZMEs)的制备方法、分析应用及其新的研究方向进行了综述。由于分子筛是电绝缘体, 目前, 大多是通过把分子筛与导电炭粉等混合制备修饰电极。关于分子筛的电子传输机理最早是由Shaw及其合作者^[3]于1988年首次提出的:



式中, E^{m+} 是电活性阳离子, C⁺ 是电解质阳离子, 下角标 z, s 和 esi 分别代表分子筛、溶液以及分子筛-电极-溶液界面。

在机理(1)中, 封装在分子筛内的电活性物质作为分子筛内部电子传输的载体, 为了维持电中性, 溶液中的阳离子进入分子筛以平衡骨架电荷。在机理(2)中, 分子筛中的电活性物质首先同溶液中的阳离子进行离子交换(2a), 然后脱离分子筛的电活性物质在分子筛-电极-溶液界面上被还原(2b)。Baker^[4]用不同直径的支持电解质阳离子, 通过是否能发生分子筛内外离子交换来判断分子筛修饰电极的电子传输机理^[4]。能发生离子交换的(通常指分子筛中的小阳离子), 则电活性物质被交换到分子筛-电极-溶液界面后再发生电化学反应, 属于外电子传输机理; 不能发生离子交换的(通常指分子筛内封装的大阳离子), 其分子直径小于超笼的直径而大于孔道的直径, 其电子传输通过自身的电子跳跃来实现, 属于内电子传输机理。是否存在分子筛内电子传输机理是分子筛修饰电极领域一直争论的焦点^[5~8], 但恰恰是内传输机理对分子筛修饰电极电催化的应用最有指导意义。

本文选用分子筛单独作为电极的修饰材料, 未掺入任何导电粉末, 通过苯胺在分子筛内的电聚合及 Pan⁺Y-ZME 为工作电极测定溶液中 Cd²⁺ 和抗坏血酸来讨论分子筛内电子传输的问题。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

NaY 由兰州炼油厂提供, 苯胺经蒸馏获得。用盐酸和硫酸分别调 NH_4Cl 和 Na_2SO_4 溶液的 pH 为 2。其它试剂为分析纯, 所有溶液均用二次蒸馏水配制。电化学实验在三电极电解池中进行, 修饰电极为工作电极, 饱和(氯化钾)甘汞电极为参比电极, 铂片为对电极。循环伏安实验用 EG & G PAR-173 型恒电位、恒电流仪(美国), X-Y 函数记录仪(日本)。

1.2 $\text{Pan}^+\text{Y-ZME}$ 的制备

把 Na^+Y 浸入到 0.1 mol/L 氯化钠溶液中 24 h, 再把得到的纯净的 Na^+Y 浸入到含 0.04 mol/L 苯胺的盐酸溶液 (pH=2) 中 24 h, 经多次抽滤, 洗涤后凉干, 存放于饱和的氯化铵保干器中待用。XRD 分析表明, 经上述离子交换制得的 An^+Y 仍保持良好的骨架。玻碳电极用 Al_2O_3 粉抛光后, 依次在水和乙醇溶液中超声清洗并凉干。按 $50 \text{ mg An}^+\text{Y}$, 10 mg 聚氯乙烯和 0.6 mL 二氯乙烷的比例制成悬浊液, 取出 $40 \mu\text{L}$ 滴于玻碳电极表面。电极在空气中干燥大约 30 min。在 $0.1 \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$ 溶液中 (pH=2) 从 $-0.2 \sim +1.0 \text{ V}$ 循环伏安扫描进行电聚合, 以获得 $\text{Pan}^+\text{Y-ZME}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{An}^+\text{Y-ZME}$ 的循环伏安行为

$\text{An}^+\text{Y-ZME}$ 在 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中, 在 $-0.5 \sim +0.5 \text{ V}$ 范围内进行循环伏安扫描。从循环伏安图上只观察到充电电流, 表明该修饰电极既不裸露基底, 亦无电子传输中介体存在。由于聚苯胺在中性和碱性溶液中是电非活性的, 在酸性溶液中是电活性的, 因此, 既要使聚苯胺具有电活性, 又要保持 Y 型分子筛的骨架, 我们选择 pH=2 的体系作为支持电解质。

图 1 是 $\text{An}^+\text{Y-ZME}$ 在 $0.1 \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$ 溶液中 (pH=2), $-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$ 范围内, 电聚合第 1, 第 14, 第 30 圈的循环伏安图。循环伏安图上呈现两对氧化还原峰, 其式量电位 $[(E_{pa} + E_{pc})/2]$ 分别为 $+0.44$ 和 $+0.16 \text{ V}$ 。在聚合时, 当第 1 圈扫描到 $+0.70 \text{ V}$ 以前, 电流几乎为零, 达 $+0.70 \text{ V}$ 以后电流急剧增加, 苯胺被氧化成自由基, 自由基引发了苯胺的电聚合反应, 因此该聚合反应一旦进行, 速度是相当快的。该电极 SEM 照片表明, $\text{Pan}^+\text{Y-ZME}$ 中分子筛的晶态完好无损, 而且, $\text{Pan}^+\text{Y-ZME}$ 的膜非常牢固, 超声震荡 30 min 后没有丝毫脱落。 Na^+Y 的超笼的有效直径为 1.18 nm , 孔道直径为 0.74 nm , 苯胺分子直径约为 0.7 nm , 聚苯胺根据聚合链的长度不同, 直径各不相同, 但无论聚合链长度如何, 其直径均大于分子筛的孔道直径。故苯胺在分子筛内聚合后, 很难从分子筛中流失, 因此不存在分子筛点位上的阳离子与溶液中阳离子的离子交换,

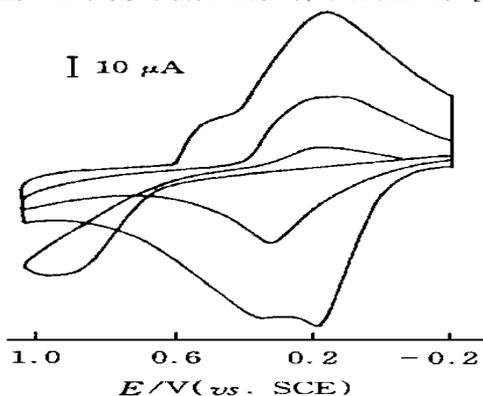


Fig 1 Cyclic voltammogram of electropolymerizing of $\text{An}^+\text{Y-ZME}$ (50 mV/s) in $0.1 \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$ (pH=2)

Scan range: $-0.2 \sim +1.0 \text{ V}$; from inner to outer curves: first, fourteenth and thirtieth cycle

而排除了外电子传输存在的可能性。在无其它电子传输中介体时, 分子筛中的电子传输只能是借助于聚苯胺的电子跳跃, 即通过类似机理(1)的分子筛内电子传输机理来实现的。若把 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 放到中性的 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 聚苯胺的响应电流稍有减小。开路继续浸泡一段时间后, 发现响应电流逐渐减小, 48 h 后完全消失。因为电聚合的聚苯胺膜只有在酸性条件下是电活性的, 而在碱性和中性条件下则是非电活性的。本实验中把 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 从酸性介质移至中性介质后, 仍有部分电活性, 说明虽然支持电解质是中性的, 但在 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 中聚苯胺仍处在酸性氛围下, 其分子筛内的酸环境并不立刻消失。用电位跃法作 $\text{Na}^+ \text{Y-ZME}$ 和 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 在 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液 ($\text{pH} = 2$) 中的充电电流, 可以看出两支电极的零电荷电位点不变, 说明 $\text{A}n^+$ 与 Na^+ 交换并聚合后, 无过剩电荷存在。在我们的实验中, $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 仅由分子筛修饰, 若样品在该电极上响应, 途径只有两种: 一是通过聚苯胺的电子跳跃来传导电流(内传输), 二是被测样品与分子筛点位上聚苯胺离子交换后, 在分子筛-电极-溶液界面上还原(外传输)。用以下两个实验验证 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 的电子传输机理。

2.2 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 对 Cd^{2+} 的循环伏安响应

把 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 置于 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L Cd}^{2+}$ 溶液 ($\text{pH} = 2$) 浸泡 4 h 后, 并在该溶液中从 -1.0 V 至 -0.2 V 进行循环伏安扫描, 未见 Cd^{2+} 的溶出峰。说明溶液中的离子很难与分子筛中的聚苯胺离子交换, 且此时溶液中 Cd^{2+} 的浓度不足以在 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 电极上响应。图 2 为 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 在 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L Cd}^{2+}$ 的溶液中 ($\text{pH} = 2$), 在 -1.0 V 处闭路富集 4 min 后的循环伏安图 ($E_{\text{pa}} = -0.65 \text{ V}$)。从图 2 可以看出, 第 2 圈电流几乎为零, 说明富集到电极上的镉全部溶出到溶液中。闭路时用阳极溶出法测定下限为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。在 10 min 内富集时间与阳极溶出电流成正比, 超过 10 min 后, 溶出电流增加缓慢; 但若在开路下富集, 溶出电流为零。因此, Cd^{2+} 在 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 上的响应不是通过离子交换来实现的, 而是通过聚苯胺的电子跳跃来完成的。在图 2 中, 第 2 圈扫描时溶出电流为零, 表明 Cd^{2+} 只是被富集到了表面, 而不在分子筛内部; 测定下限偏高, 说明在 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 上预富集 Cd^{2+} 时由于静电排斥及无分子筛内的阳离子 (Pan^+) 与 Cd^{2+} 的离

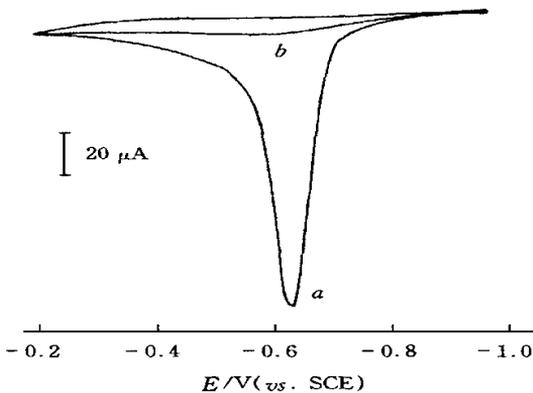


Fig 2 Cyclic voltammogram of $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ (50 mV/s) in $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 2.0 (10^{-2} \text{ mol/L Cd}^{2+}$ ($\text{pH} = 2$)

Scan range: $-1.0 \text{ V} \text{---} -0.2 \text{ V}$. Preconcentration at -1.0 V for 4 min

a First cycle; b second cycle

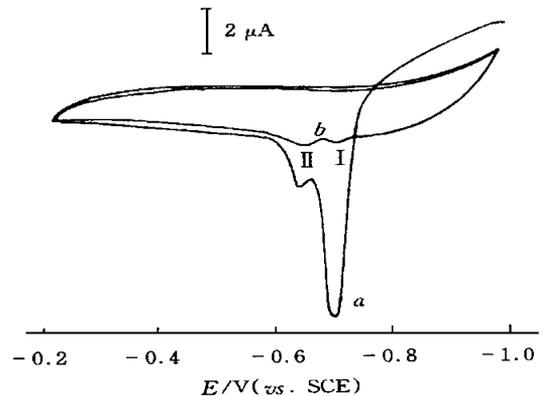


Fig 3 Cyclic voltammogram of $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ (50 mV/s) in $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L Cd}^{2+}$ ($\text{pH} = 2$)

Scan range: $-1.0 \text{ V} \text{---} -0.2 \text{ V}$, after immersing the electrode in above solution for 24 h

a First cycle; b second cycle

子交换而使富集量减小 在开路时不能富集 Cd^{2+} 说明不存在类似(式 2a)的离子交换反应, 而排除了外电子传输的存在

图 3 为 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 在上述溶液中($\text{pH} = 2$) 浸泡 24 h 后, 从 -1.0 V 向 -0.2 V 扫描的循环伏安图 图 3 有两个阳极峰, 峰电位分别为 -0.72 V (E_{pa1}) 和 -0.65 V (E_{pa2}). 从图 3 可见, 第 2 圈电流明显减小, 并随着扫描圈数的增加, 两个阳极溶出峰电流减小至零 但将该电极再置于空白底液中于 -1.0 V 恒电位富集 1 min 后, 与第 2 圈同样大小的两个阳极峰重新出现, 这说明在 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 上离子交换是相当困难的, 长时间交换后, Cd^{2+} 被交换到方钠石笼和六方棱柱笼上, 由于 Cd^{2+} 通过交换进入分子筛点位极其困难, 因此点位上的 Cd^{2+} 同溶液中的阳离子进行离子交换(式 2a) 后到分子筛-电极-溶液界面上被还原(式 2b) 较困难, 因而只能在邻近的聚苯胺链上响应, 并溶出到分子筛中 图 3 中第 2 圈电流明显减小表明表面吸附的 Cd^{2+} 很易流失, 而交换到笼内的 Cd^{2+} 则不易流失, 这可从该电极置于空白溶液中重新扫描后电流保持不变得得到证明

2.3 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 对抗坏血酸的伏安响应

图 4 为 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 对不同浓度抗坏血酸的循环伏安响应图 从图 4 可以看出, 随着抗坏血酸浓度的增加, 氧化峰峰电流逐渐增加, 还原峰峰电流不变, 表明该电极能用于抗坏血酸的测定 测定抗坏血酸的最佳电位为 $+0.6 \text{ V}$.

图 5 是用 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$, 在 $+0.6 \text{ V}$ 恒电位下和 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液中连续地加入 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 抗坏血酸所得的电流-时间曲线 从图 5 可见, 该电极对抗坏血酸的响应时间快, 因此 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 能作为抗坏血酸的传感器 在 0.6 V 恒电位下, 用 $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ 测定抗坏血酸的线性范围是 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ mol/L}$. 由于该电极既不裸露基电极, 也无其它电子传输中介体, 抗坏血酸中性分子及解离后的阴离子不可能穿过分子筛而在基电极上响应, 因此它的响应只能是借助于电子在聚苯胺链间的跳跃来实现分子筛中内电子传输 其传输方式同式(1). 因此, 分子筛内封装不能与溶液中共存离子交换的聚合物阳离子时, 其电子传输方式为内分子筛电子传输

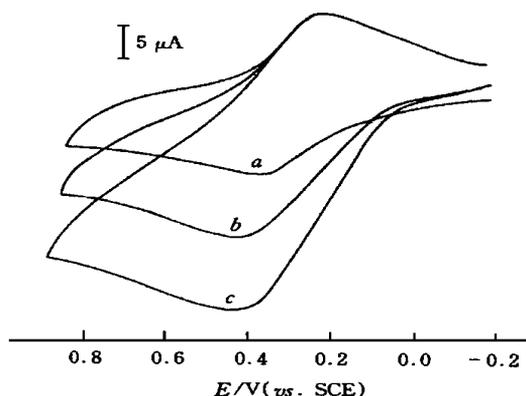


Fig 4 Cyclic voltammogram of $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ (50 mV/s)

Scan range: $-0.2 \sim -1.0 \text{ V}$. a 0.1 mol/L Na_2SO_4 ($\text{pH} = 2$); b $a + 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ascorbic acid; c $a + 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ascorbic acid

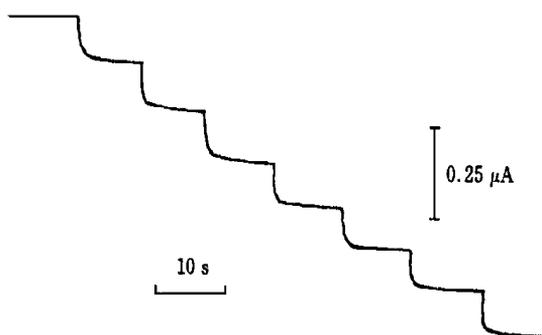


Fig 5 Current-time curves obtained at $\text{Pan}^+ \text{Y-ZME}$ to successive addition of $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ascorbic acid

Supporting electrolyte: 0.1 mol/L Na_2SO_4 ($\text{pH} = 2$); applied potential 0.6 V .

参 考 文 献

- 1 Rolison D. R. . Chem. Rev. , 1990, **90**: 878
- 2 Walcarius A. . Electroanalysis, 1996, **8**: 971
- 3 Shaw K. E. , Creasy C. J. , Lanczycki J. A. *et al.* J. Electrochem. Soc, 1988, **135**: 869
- 4 Baker M. D. , Senaratne C. , Zhang J. J. C. S. Faraday Trans , 1992, **88**: 3 187
- 5 Bharathi S. , Phani K. L. N. , Joseph J. *et al.* J. Electroanal Chem. , 1992, **334**: 145
- 6 Senaratne C. , Zhang J. , Baker M. D. *et al.* J. Phys Chem. , 1996, **100**: 5 849
- 7 Gailion L. , Sajtó N. , Bedioui F. *et al.* J. Electroanal Chem. , 1993, **345**: 157
- 8 Bedioui F. , Roue L. , Briot E. *et al.* J. Electroanal Chem. , 1994, **373**: 19
- 9 JIANG Yan-Xia(姜艳霞), ZOU Ming-Zhu(邹明珠), SONG Wen-Bo(宋文波) *et al.* Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1998, **19**(12): 1 929

Studies on Intrazeolite Electron Transfer Mechanism of Zeolite-modified Electrodes

JIANG Yan-Xia, SONG Wen-Bo, LU Ying, LÜ Nan, ZOU Ming-Zhu, XU Hong-Ding*

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

ZHANG Ailing

(Shenyang Polytechnique University, Shenyang, 110023)

Abstract This paper is concerned with the mechanism of intrazeolite electron transfer in zeolite-modified electrodes (ZMEs) where the zeolite have been modified with polyaniline. First, data were obtained from ZMEs prepared with zeolite-Y loading aniline and the electropolymerizing of anilines was performed by cyclic voltammetry. Polyaniline might not leak out from zeolite due to the bulk size of polyaniline being bigger than the channel of zeolite-Y. At the absence of electron transfer mediators, the Pan⁺ Y-ZME showed the expected presence of electron hopping of adjacent polyaniline cations. Second, the data were obtained for the determining Cd²⁺ and ascorbic acid using Pan⁺ Y-ZME. The Cd²⁺ might not be preconcentrated at open circuit and could be done at constant potential. At the absence of ion exchange between zeolite and surrounding electrolyte the electron transfer was performed *via* the electron hopping, *i.e.* by an intrazeolite mechanism; rather than by an extrazeolite mechanism. In addition, the ascorbic acid molecule and its anion could not cross zeolite film to base electrode therefore, its current was conducted also by the electron hopping between the chains of polyaniline. Experimental results indicate that the electron transfer of Pan⁺ Y-ZME was dominated by intrazeolite processes.

Keywords Zeolite-modified electrode, Polyaniline, Intrazeolite electron transfer

(Ed : Z, G)