

聚对苯二酚修饰膨胀石墨电极的制备及其性质

陈智栋¹ 陈小卉¹ 袁 甲¹ 王文昌¹ 孔 泳^{* 1 2}

¹(江苏工业学院化学化工学院,常州 213164) ²(南京大学生命分析化学教育部重点实验室,南京 210093)

摘 要 以膨胀石墨作为基体电极,采用循环伏安(CV)法制备了聚对苯二酚(PHQ)修饰膨胀石墨电极。电化学和扫描电子显微镜(SEM)的分析结果均表明:在 0.01 mol/L 对苯二酚(HQ, pH 2.0)中,以 0.1 mol/L NaCl 为支持电解质,可通过 CV 法成功制备电化学性能良好的 PHQ 修饰膨胀石墨电极。PHQ 的电化学聚合机理随聚合体系 pH 值的变化而不同。当 pH ≥ 12.0 时,PHQ 不能在膨胀石墨表面发生电化学聚合。PHQ 在 pH 2.0 ~ 12.0 范围内都具有电化学活性,其随着 pH 值的增大而降低。

关键词 聚对苯二酚; 膨胀石墨; 电化学聚合; 化学修饰电极

1 引 言

聚合物膜修饰电极因其活性基团高、电化学响应信号大、稳定性好等优点而备受关注^[1]。目前,在不同的基体电极上形成聚合物膜的研究较多^[2~4]。膨胀石墨材料疏松多孔、比表面积大、表面能高、吸附力强,其不仅具有优良导电性和吸附性,又具有良好的化学稳定性^[5,6]。以膨胀石墨为电极材料,可成功实现对色氨酸的电化学分析^[7]。但在膨胀石墨上沉积聚合物膜以形成导电聚合物修饰膨胀石墨电极的研究尚未见报道。

近年来,用电化学方法研究酚类化合物已逐渐引起关注。酚类化合物在不同的电极材料、溶液以及电位范围内会产生不同的氧化产物^[8]。王宝成等^[9]研究了苯酚硫酸体系在铂电极上电化学吸附和氧化过程;Kong 等^[10]研究了碱性介质中邻苯二酚在铂片电极上聚合的条件及聚邻苯二酚的电化学活性。然而,由于对苯二酚(HQ)较难聚合,因此关于 HQ 电化学聚合的报道比较少;Wang 等^[11]报道了在玻碳电极上聚合 HQ 并将聚对苯二酚(PHQ)用于安培传感器的研究;最近,陈贤光等^[12]采用 CV 法制备了 PHQ 薄膜修饰玻碳电极,并利用其电催化氧化作用建立了抗坏血酸的定量分析方法。膨胀石墨电极价廉,制作方便,与碳糊电极相比,其背景电流较小,电位窗口较宽^[7]。本研究在膨胀石墨基体电极上,采用 CV 法制备了 PHQ 薄膜修饰膨胀石墨电极,制备得到的 PHQ 在较宽的 pH 范围内具有良好的电化学活性,其活性随着 pH 值增大而逐渐降低。此修饰电极有可能成为一种理想的超级电容器及高聚物电池的电极材料。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LK98B II 型微机电化学分析系统(天津兰力科化学电子技术有限公司);VersaSTAT3 型电化学工作站(美国普林斯顿公司);JSM-6360LA 型扫描电子显微镜(SEM,日本电子株式会社);电化学检测系统采用三电极体系:工作电极为自制的膨胀石墨电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为铂丝。天然鳞片石墨(青岛海达石墨有限公司);对苯二酚(HQ,上海润捷化学试剂有限公司)。其它化学试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

2.2 膨胀石墨电极及其 PHQ 薄膜修饰电极的制备

根据文献[13]将天然鳞片石墨氧化后制备膨胀石墨。按质量比 5.67:1 准确称取膨胀石墨与固体石蜡于烧杯中,微热并搅拌使其混合均匀。冷却至室温后,将混合物填入长 720 mm,内径 5 mm,外径

2009-10-02 收稿;2009-12-08 接受

本文系国家自然科学基金(No. 20805021)、江苏省自然科学基金(Nos. BK2008542, BK2009537)和生命分析化学教育部重点实验室开放课题资助项目

* E-mail: yzkongyong@yahoo.com.cn

7 mm 的玻璃管一端(深度为 0.5 mm) 插入直径为 2 mm 的铜丝实现电路连接。将电极截面抛光,在无水乙醇中浸泡 15 min,用水冲净后备用。

2.3 实验方法

将上述三电极体系置于含 0.01 mol/L HQ-0.1 mol/L NaCl 溶液中,用 HCl 调其 pH = 2.0,用 CV 法记录 i - E 曲线。实验条件为:电压范围 -0.5 ~ 1.5 V,扫描速率为 50 mV/s。聚合前,溶液通氮除氧 10 min。

3 结果与讨论

3.1 HQ 在膨胀石墨电极与碳糊电极表面聚合行为的比较

图 1 为 HQ 在膨胀石墨及碳糊电极表面聚合第一圈的 CV 图。曲线 1 上的氧化还原峰电流明显大于曲线 2,说明 PHQ 修饰膨胀石墨较 PHQ 修饰碳糊电极有更好的电化学活性,这也正是本研究选取膨胀石墨而非传统的碳糊电极作为基体电极的原因之一。

3.2 HQ 在膨胀石墨电极表面的电化学聚合

图 2 为 HQ 在膨胀石墨电极表面聚合的 CV 图。

在曲线 1 上, $E_a = 0.64$ V, $E_c = 0.13$ V。随着扫描圈数的增加,氧化峰电流和还原峰电流均逐渐增大。上述结果表明,在工作电极上可能有聚合物形成。当扫描到第 100 圈(曲线 5)时,氧化还原峰电流达到稳定值,停止扫描。电解后,发现工作电极上有黑色膜形成,此黑色膜即 PHQ。

3.3 PHQ 薄膜修饰膨胀石墨电极的表征

图 3 为裸膨胀石墨电极和 PHQ 修饰膨胀石墨电极在 0.1 mol/L NaCl (pH = 2.0) 中的 CV 图。

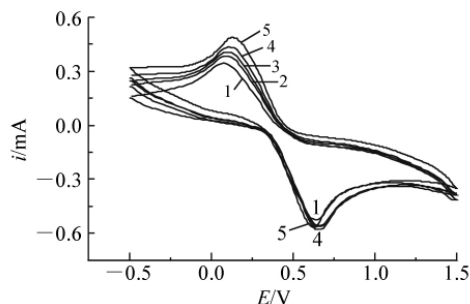


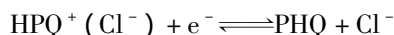
图 2 HQ 的电化学聚合循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of polymerization of hydroquinone (PHQ)

0.01 mol/L HQ-0.1 mol/L NaCl (pH = 2.0), $v = 50$ mV/s, 循环圈数 (Cycles): 1. 1; 2. 10; 3. 20; 4. 50; 5. 100。

从图 3 可见,在 -0.5 ~ 1.5 V 的扫描范围内,

在裸膨胀石墨电极上无氧化还原峰(曲线 1);而在相同的电位范围内,PHQ 修饰膨胀石墨电极上的一对氧化还原峰分别为 0.79 和 0.30 V(曲线 2)。这一对氧化还原峰对应的是 PHQ 的氧化和还原过程。从导电高聚物的掺杂/脱掺杂的角度来看,这一对氧化还原峰对应的是对阴离子(Cl^-)的掺杂和脱掺杂的过程^[14]:



实验发现,这一对氧化还原峰电流与扫描速率在 10 ~ 150 mV/s 范围内均呈良好线性关系,这表明电极表面的反应受吸附控制。

图 4 是裸膨胀石墨电极和 PHQ 修饰膨胀石墨电极的 SEM 图。膨胀石墨是一种蠕虫状的多孔材料,同时具备良好的吸附性和导电性,但经填入玻璃管制成电极后,多孔结构因受到挤压而被破坏,因而

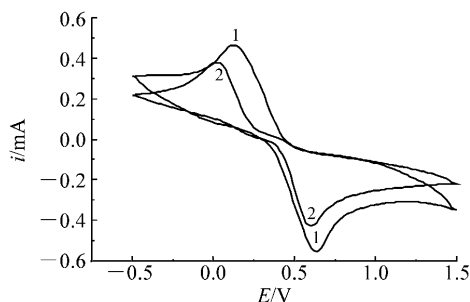


图 1 对苯二酚在膨胀石墨(1)及碳糊电极(2)上聚合第一圈的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Hydroquinone on expanded graphite electrode (1) and carbon paste electrode (2) 0.01 mol/L HQ + 0.1 mol/L NaCl (pH = 2) v : 50 mV/s。

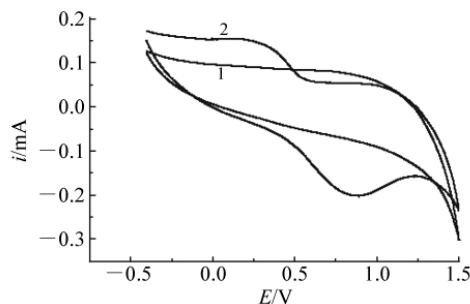


图 3 裸膨胀石墨电极(1)和 PHQ 修饰膨胀石墨电极(2)的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of bare expanded graphite electrode (1) and PHQ modified expanded graphite electrode (2)

0.1 mol/L NaCl (pH = 2.0), $v = 50$ mV/s。

呈现一个较为光滑的界面,但其导电性并未因为挤压而降低,这些对于 PHQ 的电沉积是极为有利的。从图 4a 可见,未修饰 PHQ 膜的膨胀石墨表面较为光滑;图 4b 显示,PHQ 膜是由一些直径大小不等的球状物组成,其排列不太紧密,所以当 PHQ 氧化和还原时,溶液中的 Cl^- 能够进入或离开膜,因而在交流阻抗图的低频段出现了扩散阻抗。

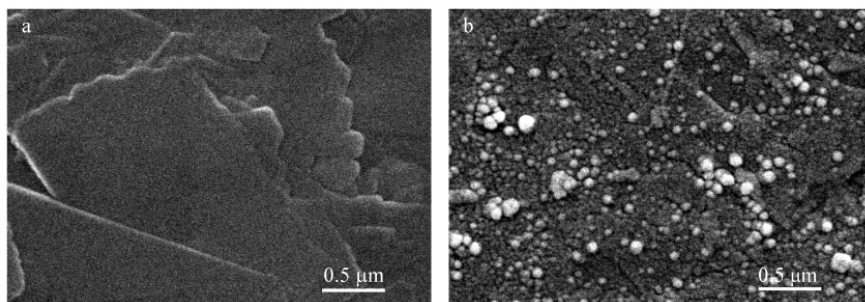


图4 裸膨胀石墨电极(a)和PHQ修饰膨胀石墨电极(b)的SEM图

Fig. 4 SEM of bare expanded graphite electrode(a) and PHQ modified expanded graphite electrode(b)

3.4 pH 值对聚合的影响

在不同的 pH 条件下,考察了 HQ 在膨胀石墨电极表面的电化学生成行为(图 5)。电解液均为 0.1 mol/L NaCl。在 pH=2.0 时 $E_a=0.64\text{ V}$, $E_c=0.13\text{ V}$,这与邻苯二酚在强酸性介质中在铂片电极上的电化学生成非常相似($E_a=0.68\text{ V}$, $E_c=0.28\text{ V}$)^[10]。由于 HQ 在强酸性介质中会质子化,因此没有经过形成中间体的过程而直接发生了聚合。HQ 在 pH=4.0 的溶液中聚合时(曲线 2),在 -0.02 和 -0.17 V 处又出现了一对新的氧化还原峰,同时在 0.64 和 0.13 V 处的氧化还原峰电流略有下降。宋远志等^[15]报道了 HQ 在裸金电极上的电化学生成行为,在碱性条件下,在 -0.069 和 -0.180 V 处出现一对氧化还原峰,这与本实验结果($E_a=0.01\text{ V}$, $E_c=-0.17\text{ V}$)非常接近。这一对氧化还原峰是由于 HQ 氧化成醌引起的。随着 pH 值增大,CV 图上 0.64 和 0.13 V 处的氧化还原峰强度逐渐减小,直至在 pH=12.0 时完全消失。对在 pH 12.0 的溶液中聚合后的膨胀石墨电极进行 CV 测试,并没有出现 pH=4.0 时的氧化还原峰。因此可以认为在 $\text{pH} \geq 12.0$ 的条件下,HQ 不能在膨胀石墨电极表面发生电化学生成,仅被氧化为可溶性的苯醌。

3.5 PHQ 的电化学性质

图 6 是 PHQ 在 pH 值分别为 2.0、4.0、8.0 和 12.0 的溶液(含 0.1 mol/L NaCl)中的 CV 图,电位扫描范围控制在 -0.5 ~ 1.5 V。pH 2.0 时,一对氧化还原峰分别出现在 0.79 和 0.30 V。随着 pH 值增大,峰电流逐渐下降,同时氧化峰电位略向正电位方向移动。当 pH=12.0 时,氧化还原峰已基本消失。上述结果说明,PHQ 的电化学活性随 pH 值升高而下降。

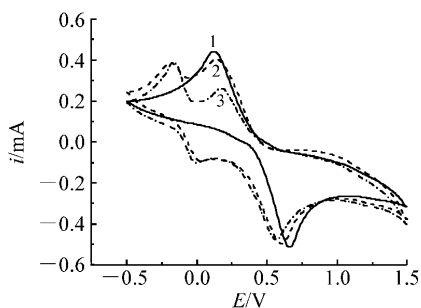


图5 pH 值对 HQ 电化学生成的影响

Fig. 5 Effect of pH value on polymerization of HQ
pH(1~3): 2.0, 4.0, 8.0; 其它条件同图 3 (Other conditions are the same as those of Fig. 3)。

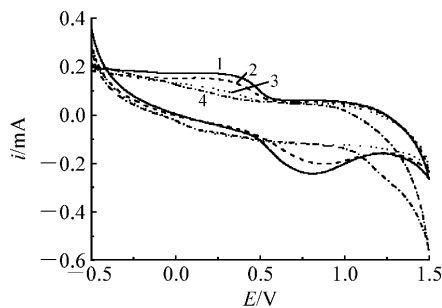


图6 pH 值对 PHQ 的循环伏安图的影响

Fig. 6 Effect of pH value on cyclic voltammograms of PHQ
pH(1~4): 2.0, 4.0, 8.0, 12.0; 其它条件同图 3 (Other conditions are the same as those of Fig. 3)。

4 结 论

采用膨胀石墨作为基体电极来研究 HQ 的电化学聚合。HQ 在 $\text{pH} \leq 12.0$ 时可在膨胀石墨表面发生聚合形成黑色的 PHQ 薄膜,同时其聚合机理也随 pH 值的不同而发生变化。在较宽的 pH 值范围内,PHQ 都具有良好的电化学活性,这使得它有可能成为一种新的有应用前景的生物材料。特别是 PHQ 能够在廉价的碳系材料-膨胀石墨表面发生电化学聚合的事实使得 PHQ 薄膜修饰膨胀石墨电极有可能成为超级电容器及高聚物电池的一种理想的电极材料。

References

- 1 Mu S L. *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11(7): 1519 ~ 1522
- 2 Randriamahazaka H, Noel V, Chevrot C. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 521(1-2): 107 ~ 116
- 3 Wang H S, Huang D Q, Liu R M. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 570(1): 83 ~ 90
- 4 Zhong X X, Chen J H, Zhang X H. *J. Appl. Electrochem.*, **2008**, 38(12): 1665 ~ 1670
- 5 Kong Y, Yuan J, Wang Z L, Yao S P, Chen Z D. *Appl. Clay Sci.*, **2009**, 46(4): 358 ~ 362
- 6 Wissler M J. *Power Sources*, **2006**, 156(2): 142 ~ 150
- 7 ZHAO Wei(赵伟), KONG Yong(孔泳), KAN Jin-Qing(阚锦晴), CHEN Zhi-Dong(陈智栋). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009**, 37(1): 62 ~ 66
- 8 Kennedy B, Glidle A, Cunnane V J. *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, 608(1): 22 ~ 30
- 9 WANG Bao-Cheng(王宝成), SUN Yan-Jin(孙彦晋), ZHU Jin-Hua(朱金华). *Electrochemistry* (电化学), **2003**, 9(4): 475 ~ 478
- 10 Kong Y, Mu S L, Mao B W. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2002**, 20(6): 517 ~ 524
- 11 Wang P, Amarasinghe S, Leddy J, Arnold M, Dordick J S. *Polymer*, **1998**, 39(1): 123 ~ 127
- 12 CHEN Xian-Guang(陈贤光), WANG Ren(王壬), ZHAO Guo-Fang(赵国芳), ZOU Xiao-Yong(邹小勇). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(8): 1063 ~ 1067
- 13 LI Yu-Feng(李玉峰), LIU Guo-Qin(刘国钦), LAI Qi(赖奇), YANG Jian-Song(杨健松). *Chemical Equipment Technology*(化工装备技术), **2007**, 28(3): 75 ~ 77
- 14 Raudsepp T, Marandi M, Tamm T, Sammelselg V, Tamm J. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53(11): 3828 ~ 3835
- 15 SONG Yuan-Zhi(宋远志). *Chinese J. Public Health*(中国公共卫生), **2007**, 23(3): 334 ~ 336

Fabrication of Poly(hydroquinone) Modified Expanded Graphite Electrode and its Properties

CHEN Zhi-Dong¹, CHEN Xiao-Hui¹, YUAN Jia¹, WANG Wen-Chang¹, KONG Yong^{*1,2}

¹(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164)

²(Key Lab of Analytical for Life Science, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract The electrochemical polymerization of hydroquinone(HQ) on expanded graphite substrate has been carried out using repeated potential cycling between -0.5 and 1.5 V (versus SCE). The results of both electrochemistry and SEM indicate that the electropolymerization of poly(hydroquinone) can be successfully performed by cyclic voltammetry in the electrolytic solution consisted of 0.01 mol/L HQ, 0.1 mol/L NaCl at pH 2.0. Hydroquinone has different polymerization mechanisms at different pH values, and it can not be polymerized at $\text{pH} \geq 12.0$. Poly(hydroquinone) has an electrochemical activity in a wide range of pH, and the electrochemical activity decreases with the increase of pH of the solution from 2 to 12. The poly(hydroquinone) modified expanded graphite is supposed to be an ideal electrode material for super capacitor and all-polymer batteries.

Keywords Poly(hydroquinone); Expanded graphite; Cyclic voltammetry; Electropolymerization; Chemically modified electrode

(Received 2 October 2009; accepted 8 December 2009)