

文章编号: 1000-5013(2008)01-0030-04

铜铁氰自组装多层膜修饰电极的制备及性能

胡文英, 孙向英, 何燕芳

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 利用层层组装技术, 通过 Cu^{2+} 的桥联作用, 制备出铜铁氰自组装膜修饰电极($\text{CuHCF}/L\text{-Cys}/\text{Au}$), 并研究扫描速度、支持电解质、pH 值对该修饰电极电化学性能的影响. 结果表明, 铜铁氰自组装膜修饰电极具有良好的稳定性和重现性, 方法简单易行、干扰小, 对对苯二酚具有较好的选择性, 其催化电流与对苯二酚浓度在 $2.0 \times 10^{-5} \sim 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围呈良好的线性关系.

关键词: 铜铁氰化物; 自组装多层膜; 电化学分析; 对苯二酚

中图分类号: O 657.1; TM 910.3

文献标识码: A

过渡金属氰化物修饰电极, 是无机化合物薄膜修饰电极中的一个重要组成部分, 在电催化、电色效应、固态电池等领域得到广泛的应用^[1-4]. 过渡金属氰化物修饰电极一般采用电化学扫描法^[5]、化学合成法^[6]和碳糊法^[7], 但这些方法存在制备过程难以控制, 得到的沉积膜不均匀等问题. 自组装膜修饰电极是修饰电极发展的高级形式, 近年来在分析化学领域得到广泛的应用^[8-10]. 基于自组装膜具有简便易得、稳定性好, 以及能预先进行表面设计等特点, 文中提出采用自组装膜技术, 通过 Cu^{2+} 的桥联作用, 快速方便地制备了铜铁氰自组装膜修饰电极.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

CHI 660B 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司), CREST 型超声波清洗仪(美国). 电化学实验采用三电极系统: 对电极为铂丝, 参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极为裸金电极和自组装膜修饰电极. 所用试剂均为分析纯及以上. 实验用水由 Milli-Q 基础型纯化水系统(美国 Millipore 公司)提供.

1.2 实验方法

1.2.1 金电极的预处理 将金电极依次用 1.0, 0.3, 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉末抛光打磨成镜面, 在超声波清洗仪中分别用水、无水乙醇清洗 5 min. 将清洗干净的金电极为工作电极, 置于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液中, 在电化学分析仪上进行循环伏安扫描($-0.5 \sim +1.5 \text{ V}$ (vs. SCE, 下同))至稳定.

1.2.2 铜铁氰自组装膜修饰电极的制备 将预处理好的金电极置于 $\text{pH} = 11$ 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L -半胱氨酸溶液中浸泡组装 3 h, 然后用水冲洗并 N_2 吹干, 即在金表面形成 L -半胱氨酸膜($L\text{-Cys}/\text{Au}$)^[11-13]. 将 $L\text{-Cys}/\text{Au}$ 膜置于 $\text{pH} = 6$ 的 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 溶液中组装 1 h, 利用 Cu^{2+} 与半胱氨酸的 $-\text{COOH}$ 及 NH_2 的作用, 将铜组装在 $L\text{-Cys}/\text{Au}$ 膜表面, 制得 $\text{Cu}^{2+}/L\text{-Cys}/\text{Au}$ 膜. 再将 $\text{Cu}^{2+}/L\text{-Cys}/\text{Au}$ 膜电极浸泡于中性的 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中 1 h, 可得到 $\text{CuHCF}/L\text{-Cys}/\text{Au}$ 膜电极, 组装过程如图 1 所示.

1.2.3 电极的电化学实验 将铜铁氰自组装膜修饰电极置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 中进行循环伏安扫描, 扫描范围为 $-0.1 \sim +0.9 \text{ V}$, 扫描速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 在相同底液中用计时安培法检测膜修饰

收稿日期: 2007-09-22

作者简介: 胡文英(1974-), 女; 通讯作者: 孙向英(1965-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事分子光谱的研究. E-mail: sunxy@hqu.edu.cn.

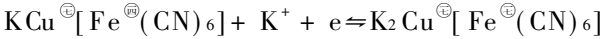
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20575023); 福建省国际合作重点项目(200610021); 福建省自然科学基金资助项目(D0410019, D0710017); 国务院侨办基金资助项目(06QZR10).

电极对对苯二酚的催化作用, 起始电压为 0.45 V, 终止电压为 0.65 V.

2 结果与讨论

2.1 电化学表征

将裸金电极、CuHCF/L-Cys/Au 自组装膜电极分别置于 0.1 mol · L⁻¹ 的 KCl 溶液中进行循环伏安实验, 如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 相比于裸金电极, CuHCF/L-Cys/Au 膜电极在 0.6~0.8 V 电位范围出现明显的一对氧化还原可逆峰. 这对峰可归属于 CuHCF 中的 Fe^{III}/Fe^{II} 氧化还原^[14]:



峰的出现表征铜铁氰自组装膜在金表面的形成.

2.2 扫描速度对自组装膜修饰电极的影响

在扫描速度(*v*)为 10~100 mV · s⁻¹ 时, CuHCF/L-Cys/Au 修饰电极在 0.1 mol · L⁻¹ KCl 溶液中的循环伏安图, 如图 3 所示. 由图 3 可见, 在同一扫描速度下, 氧化峰电流和还原峰电流几乎相等, 说明

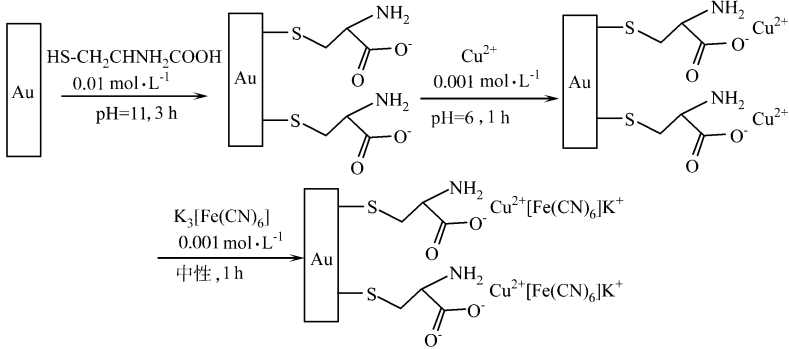


图 1 CuHCF/L-Cys/Au 膜组装过程示意图

Fig. 1 The establishment mechanism of the CuHCF/L-Cys/Au

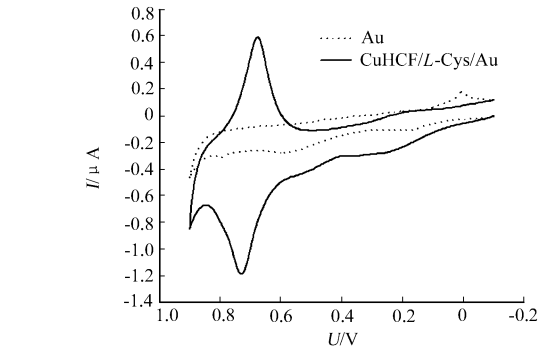


图 2 CuHCF/L-Cys/Au 修饰电极的循环伏安图
Fig. 2 Cyclic voltammograms of CuHCF/L-Cys/Au electrode

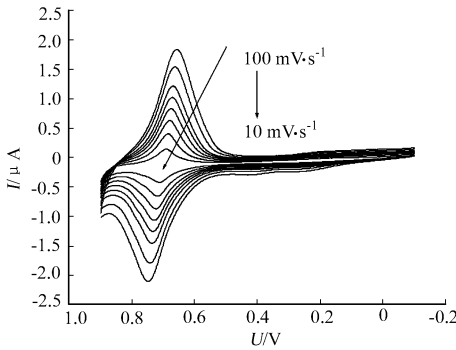


图 3 不同扫描速度时 CuHCF/L-Cys/Au 电极循环伏安图
Fig. 3 Cyclic voltammograms of CuHCF/L-Cys/Au electrode with different scan rates

整个电极过程是受表面过程控制的^[15]. 当扫描速度小于 100 mV · s⁻¹ 时, 两峰电流与扫描速度均成正比增大, 说明修饰膜很紧密地结合在电极的表面, 并且电子在基底电极与修饰膜之间的传递速率很快. 峰间距 $\Delta E(E_a - E_c)$ 随着扫描速度的增大稍有增大. 这是因为在高扫描速度下, 溶液中的 K⁺ 离子作为离子扩散通过膜的速率小于电化学反应的速率, 电极的可逆性降低.

2.3 支持电解质对电极电化学行为的影响

CuHCF/L-Cys/Au 膜修饰电极电化学行为一般受支持电解质中阳离子的影响较大, 而一些阴离子如 Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ 等对其影响小. 分别在 0.1 mol · L⁻¹ 的中性 KCl, K₃PO₄, NH₄Cl, NaCl, Na₃PO₄ 溶液中进行循环伏安实验. 在不同阴离子的 KCl, K₃PO₄ 溶液中, CuHCF/L-Cys/Au 修饰电极的氧化还原峰电流及峰电位基本不变, 说明阴离子对膜的氧化还原几乎无影响; 而在不同阳离子 KCl, NH₄Cl, NaCl 溶液中, 膜修饰电极的氧化还原峰电流及峰电位变化较大, 说明阳离子对膜的电化学行为影响较大. 比较不同支持电解质下峰电流的大小及峰的可逆性, 选择 KCl 作为支持电解质. 进一步的实验表明, K⁺ 浓度会影响膜修饰电极的氧化还原峰电位. 因此, 本实验中 KCl 浓度选择为 0.1 mol · L⁻¹.

2.4 pH 值对自组装膜修饰电极的影响

通常六氰合铁酸盐修饰电极只能在弱酸性和中性条件下才能稳定存在, 在碱性溶液中, 由于铁离子或过渡金属离子的水解作用, 会逐渐破坏晶格结构^[16]. 研究发现, CuHCF/L-Cys/Au 自组装膜修饰电

极在较宽范围 pH 值内,甚至在 pH = 2 的强酸性溶液中也能稳定存在. 但该膜电极在 pH > 9 的 KCl 溶液中进行循环伏安实验时,膜的氧化还原峰电流略有减小,并且随着扫描圈数的增多,峰电流继续减小.

2.5 自组装膜修饰电极的稳定性和重现性

自组装膜修饰电极置于空气中能稳定存在,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 中连续扫描 10 圈后,其氧化还原峰电流几乎未变,说明该膜稳定性好. 同一根金圆盘电极分别组装 10 次,其氧化还原峰电流响应值的相对偏差小于 3.5%. 结果表明, CuHCF/L-Cys/Au 膜修饰电极具有良好的稳定性和重现性.

2.6 自组装膜修饰电极对对苯二酚的催化

自组装膜修饰电极具有电催化性质,实验发现,铜铁氰自组装膜修饰电极对对苯二酚具有电催化作用,如图 4 所示. 由图 4 可知,相比于裸金电极(曲线 2),CuHCF/L-Cys/Au 膜修饰电极(曲线 1)在含有对苯二酚的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 中循环扫描时,在 0.55 V 处出现了一个新的较强的氧化峰. 这说明 CuHCF/L-Cys/Au 修饰电极对对苯二酚具有强的催化作用. 图 4 中曲线 3 为 CuHCF/L-Cys/Au 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液循环伏安图.

在 KCl 底液中,以 CuHCF/L-Cys/Au 膜修饰电极为工作电极,采用计时安培法测定对苯二酚,如图 5 所示. 选择不同的起始电压和终止电压,发现起始电压为 0.45 V,终止电压为 0.65 V 时,电催化效果最好. 从图 5 可以看出,随着对苯二酚浓度的增大,其催化电流 I 也不断增大,说明该膜对对苯二酚具有电催化作用. 其催化电流变化值与对苯二酚浓度在 $2.0 \times 10^{-5} \sim 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好线性关系,说明本方法可用于对苯二酚的检测.

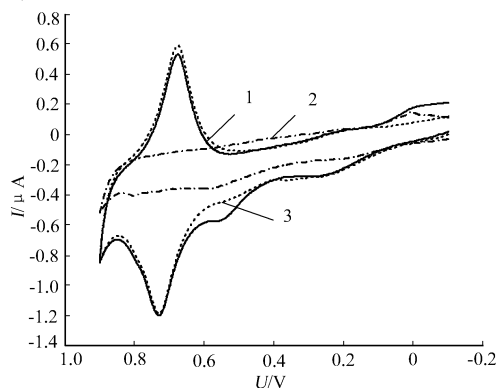


图 4 电极对对苯二酚的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of electrodes containing hydroquinone

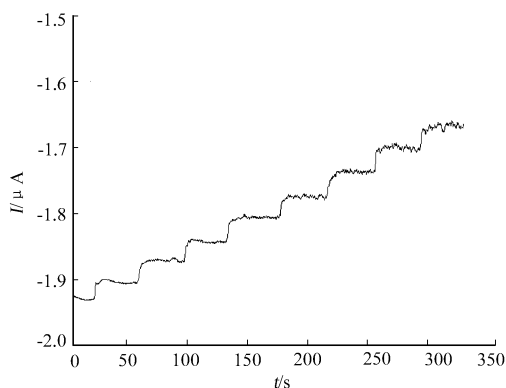


图 5 CuHCF/L-Cys/Au 电极对对苯二酚的计时安培曲线

Fig. 5 Chronoamperometry of CuHCF/L-Cys/Au electrode containing hydroquinone

2.7 干扰实验

进一步实验结果表明,苯酚、D-葡萄糖,以及一些金属离子如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} 等,不干扰对苯二酚的测定. 低于 8 倍的邻苯二酚、10 倍的间苯二酚和氨基酚、22 倍的抗坏血酸、140 倍的 Fe^{2+} 、100 倍的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、110 倍的 SO_3^{2-} 、120 倍的 I^- 和 130 倍的 SCN^- 均不干扰测定. 该方法对对苯二酚具有较好的选择性,可用于环境中对苯二酚的选择性检测.

3 结束语

利用自组装膜层层组装技术,通过 Cu^{2+} 的桥联作用,快速方便地制备了铜铁氰自组装膜修饰电极,发展了铜铁氰修饰电极制备的新方法. 相比于其他修饰电极,基于自组装膜法制备铜铁氰修饰电极具有简单易行、干扰小、电极重现性和稳定性好等优点. 铜铁氰自组装膜修饰电极对对苯二酚具有选择性电催化作用,可用于环境中对苯二酚的测定.

参考文献:

- [1] SUAREZ W T, MARCOLINO L H, FATIBELLO O. Voltammetric determination of N-acetylcysteine using a carbon paste electrode modified with copper(II) hexacyanoferrate(II) [J]. Microchem J, 2006, 82(2): 163-167.

- [2] GIUSEPPE B E, TOMMOASO R I. Highly-stabilized polynuclear indium-hexacyanoferrate film electrodes modified by ruthenium species[J]. *Langmuir*, 1998, 14: 6274-6279.
- [3] PAU LIUKAITE R, FLORESCU M, BRETT C M A. Characterization of cobalt and copper hexacyanoferrate-modified carbon film electrodes for redox-mediated biosensors[J]. *J Solid State Electrochem*, 2005, 9(5): 354-362.
- [4] BONIFACIO V G, MARCOLINO L H, TEIXEIRA M F S, et al. Voltammetric determination of isoprenaline in pharmaceutical preparations using a copper(II) hexacyanoferrate(III) modified carbon paste electrode[J]. *Microchem J*, 2004, 78(1): 55-59.
- [5] JOSEPH J, RAO GOMATHI G P. Modification of carbon electrodes with zinc hexacyanoferrate[J]. *J Electroanal Chem*, 1997, 431: 231-240.
- [6] PPU RNAGHI M H, DSATANGOO H. Electrochemical characteristics of an aluminum electrode modified by a palladium hexacyanoferrate film, synthesized by a simple electroless procedure[J]. *J Electroanal Chem*, 2002, 523: 26-33.
- [7] POUMAGH I AZAR H, RAZM FNERBIN H. Voltammetric behaviour and electrocatalytic activity of the aluminum electrode modified with nickel and nickel hexacyanoferrate films, prepared by electroless deposition[J]. *J Electroanal Chem*, 1998, 456: 83-90.
- [8] ZHANG S, CARDONA C M, ECHEGOYEN L. Ion recognition properties of self-assembled monolayers (SAMs) [J]. *Chem Commun*, 2006, (1): 4461-4473.
- [9] FLINK S, VAN VEGGEL F C J M, REINHOUDT D N, et al. Sensor functionalities in self-assembled monolayers [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12: 1315-1328.
- [10] GOODING J J, MEARN S F, YANG W R, et al. Self-assembled monolayers into the 21st century: Recent advances and applications[J]. *Electroanalysis*, 2003, 15(2): 81-96.
- [11] SUN Xiang-ying, LIU Bin, JIANG Yun-bao. An extremely sensitive mono-boronic acid based fluorescent sensor for glucose[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 515: 285-290.
- [12] SUN Xiang-ying, LIU Bin, Weng Weng-ting, et al. A novel fluorometric detection of Cu^{2+} based on self-assembled bilayers[J]. *Talanta*, 2004, 62: 1035-1040.
- [13] 孙向英, 翁文婷. 光性自组装双层膜的制备及其性能研究[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(6): 1030-1034.
- [14] BJARATJO S, NOGAMI M, IKEDA S. Layer by layer self-assembly of thin films of metal hexacyanoferrate multilayers[J]. *Langmuir*, 2001, 17: 7468-7471.
- [15] JAYALAKSHMI R M, GOMATHI H, PRABHAKARA G. Surfactant promoted enhancement in electrochemical and electrochromic properties of films of Prussian blue and its analogs[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(2): 786-793.
- [16] 崔兴品, 汪夏燕, 张雷, 等. 六氰合铁酸铜钴在蜡浸石墨电极表面的电化学沉积[J]. *分析化学*, 2002, 30(1): 93-96.

Preparation and Characterizations of Copper Hexacyanoferrate Self-Assembled Multilayer Films Modified Electrode

HU Wen-ying, SUN Xiang-ying, HE Yan-fang

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: With layer-by-layer assembling technology, another kind of multilayer films $\text{CuHCF}/L\text{-Cys}/\text{Au}$ modified electrode was prepared based on the bridge function of Cu^{2+} , the effects such as scan rate, electrolyte and pH on the electrochemical properties of the electrode were studied. The experimental results show that the method was simple, small disturbance and $\text{CuHCF}/L\text{-Cys}/\text{Au}$ electrode had good stability and repeatability and high selectivity to hydroquinone. The catalysis currents have good linearity with hydroquinone concentration within the range of $2.0 \times 10^{-5} \sim 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Keywords: copper hexacyanoferrate; self-assembled multilayer film; electroanalysis; hydroquinone

(责任编辑: 黄仲一)