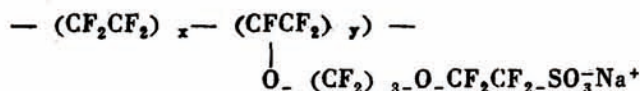


Cu(bpy)₂²⁺—Nafion聚合物膜修饰电极研究

钟传健* 王水菊** 田昭武

(厦门大学化学系 物理化学研究所)

高分子聚合物 Nafion



在目前的聚合物膜修饰电极领域中引起人们极大的研究兴趣^[1—5]，这是因为用离子交换方法可将许多电化学或电催化活性的阳离子物种固定于 Nafion 膜中，构成具有离子导电功能和特定电化学性质的膜合物膜修饰电极。

本文首次报导 Cu(bpy)₂²⁺ (bpy = 2,2-联吡啶) 配合物阳离子嵌入 Nafion 膜形成的聚合物膜修饰电极及其 XPS、ESR 和电化学循环伏安研究结果，探讨此聚合物膜电极的结构性质和电化学行为，并初步考察了电极对分子氧还原的电催化活性。

实 验 部 份

化学试剂 Cu(NO₃)₂·3H₂O (或 CuCl₂·2H₂O)、bpy、Na₂SO₄、H₂SO₄ 和 CH₃CN 等均为 AR 试剂。Nafion 为 5% 的 Nafion-乙醇溶液。实验均使用二次蒸馏水。

聚合物膜电极制备 取一定量 (μl) Nafion 溶液涂于玻碳电极 (GC, Φ0.8cm) 或铂 (pt) 电极表面，待溶剂完全挥发后形成 Nafion 膜 (Nafion/GC 或 pt)，膜的厚度估计为^[4] ~1μm。将 Nafion 膜电极浸于 ~10⁻² moldm⁻³ Cu(bpy)₂²⁺ 的水溶液 (以 Cu²⁺ 和 bpy 按一定摩尔比反应制备)，经一定时间离子交换 (>1hr) 即可得到 Cu(bpy)₂²⁺ 嵌入的 Nafion 膜电极 (文中表示为 Cu(bpy)₂²⁺-Nafion/GC (或 pt))。膜电极在测试前均用二次蒸馏水反复冲洗。

测量仪器 XPS 测试用 VG ESCA MK II 电子能谱仪 (MgK_α 激发源)。ESP 测试用 Bruker 200D 电子顺磁共振仪 (x-波段)。电化学循环伏安测量用 DHZ-1A 型电化学综合测试仪，辅助电极为 Pt，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，文中的电位均相对 SCE 给出。

结 果 与 讨 论

(一) XPS 研究 从图 1 所示聚合物膜电极的 XPS 谱图的有关谱峰可以看到，Cu(bpy)₂²⁺-Nafion 膜比 Nafion 膜多出三个新峰：C_{1s} (284.8eV)、N_{1s} (399.9eV) 和 Cu_{2p_{3/2}} (935.3eV)，

1987年10月24日收到初稿，1988年2月22日收到修改稿。 国家教委科学基金重点资助课题。 **厦门大学测试中心

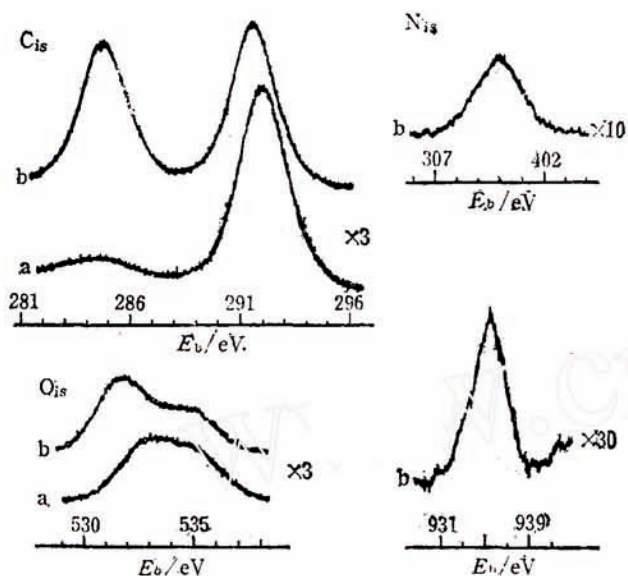


图1 XPS谱
Fig. 1 XPS spectra of (a) a Nafion film and (b) a $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -incorporated Nafion film

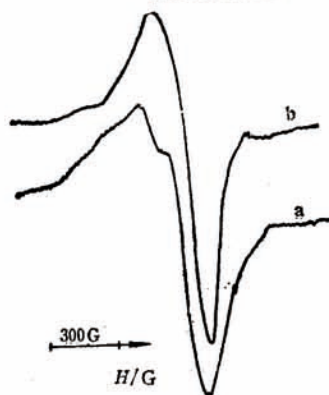


图2 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion/pt 的ESR谱。
Fig. 2 ESR spectra of $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion films coated on pt. (a) in a 0.5 mol dm^{-3} , (b) after being dried

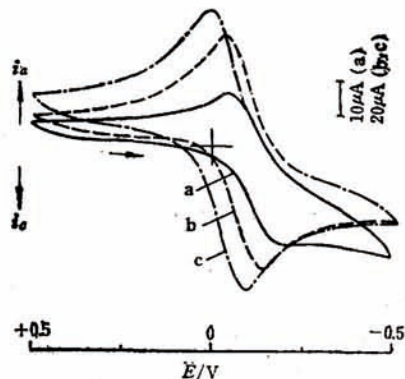


图3 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion/GC电极的循环伏安图 ($v = 23 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)
Fig. 3 Cyclic voltammograms of a $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion/GC electrode
(a) $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$,
(b) a + 5% CH_3CN ,
(c) b + $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

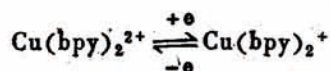
表明 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ 物种嵌入Nafion膜中。

O_{1s} 谱峰的重迭可能包含了一 SO_3^- 、 $-\text{O}-$ 和杂质氧的贡献,但从结合能分析,可知靠低结合能处($\sim 532 \text{ eV}$)为一 SO_3^- 所贡献。通过谱线拟合可知, $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion膜比Nafion膜有约 1 eV 的 O_{1s} ($-\text{SO}_3^-$)峰的负移,表明嵌入物种 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ 与Nafion的 $-\text{SO}_3^-$ 基之间有较强烈的相互作用,使 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ 物种在Nafion膜中得以固定。

(二) ESR研究 图2所示 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion/pt电极上测得的ESR谱线对 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ 物种嵌入Nafion膜亦与XPS测量

结果有一致的结论。ESR谱线(图2.6)形状基本呈宽而无结构的性质,暗示膜中嵌入物种的局部自由运动可能受到很大程度的限制^[4]。但是从完全湿润状态膜(膜预先与水溶液达平衡或在水溶液中测量)的ESR谱线(图2.a)推测,处于水溶液中的 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion膜可能有(至少)两种不同的化学微环境^[6,7]根据Nafion膜的“多相”结构和“界面模型”^[8],我们目前认为它们分别是亲水和疏水环境。由于处于亲水环境中的嵌入物种具有比疏水环境更大的局部运动性,就可能产生 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ 的各向同性ESR信号^[6],

(三) 循环伏安测量 图3为 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion/GC 电极在水溶液中的循环伏安 (CV) 测量结果, 电极具有如下较为稳定的电化学氧化、还原响应:



其峰电位 (E_p) 比溶液中相同电对在 GC 电极上的 E_p 稍有正移 (20~80mV)。

表1 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion膜中电活性物种数量 (由CV峰面积估算, $V = 26\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 随溶液中 CH_3CN 浓度的变化

Table. 1 The amount of electroactive species in the $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion film estimated by peak areas of the cyclic voltammograms in $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 solution containing different concentration of CH_3CN , at $V = 26\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

* $\text{CH}_3\text{CN}\%(\text{v/v})$	$\Gamma/\text{moles}\cdot\text{cm}^{-2}$
0	3.0×10^{-10}
1.4	2.1×10^{-9}
2.8	8.1×10^{-9}
4.1	1.9×10^{-8}
5.2	2.8×10^{-8}
6.5	3.5×10^{-8}

* in $0.5\text{Na}_2\text{SO}_4$ aqueous solution

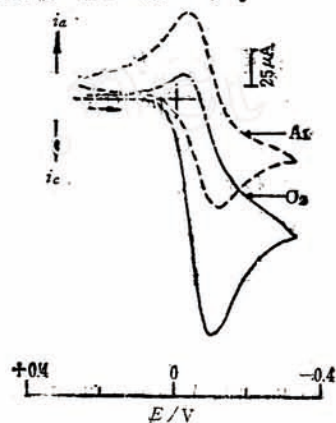


图4 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion/GC 电极在 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\%(\text{V/V})\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液中对 O_2 还原的循环伏安图 ($v = 3.5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 4 Cyclic voltammetric response of O_2 reduction at $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion/GC electrode in $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 solution containing $4 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 and $5\%\text{CH}_3\text{CN}$ ($V = 3.5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

实验发现, 以上电对的 CV 活性明显地受到电解质溶液性质的影响。当在 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中加入适量非电活性的有机物如 CH_3CN ($<7\%(\text{V/V})$) 或加入 H^+ ($<10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), 可观察到电极的 CV 响应显著提高 (图3, b, c), 并有电极反应受扩散控制的 $i_p \sim v^{1/2}$ 特征。显然, 电活性的提高与膜中参加电极反应的 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ 物种的数量增加相关, 这可以由表1所给电活性物种数量 (由 CV 峰面积估算) 随溶液中 CH_3CN 含量增加而增加的数据得以说明。对 H^+ 来说 (在浓度很小时) 也有类似的结果, 但它对电活性增加的程度要比 CH_3CN 小。

Buty 等人对 $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}/2^+$ -Nafion 膜电极中电荷传输速率的研究指出^[3], Nafion 膜的亲水环境和疏水环境中电荷扩散速率差别很大, 我们的实验表明, 就受电解质性质的影响来说, $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ -Nafion 膜与 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -Nafion 膜电极有非常类似的 CV 行为。因此, 基于前面的结果和讨论, 认为嵌入 Nafion 膜中的 $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ 物种中有相当可观的数量处于某种疏水环境, 其疏水作用 (具有一定疏水性质的 $-\text{CF}_2-$ 结构与 bpy 之间的作用) 限制了它们的扩散运动, 因而主要呈电化学惰性, 而溶液中的 CH_3CN (兼具亲水性和疏水性) 进

入 Nafion 膜, 则可能在一定程度上削弱上述疏水作用, 致使电化学惰性转变为电化学活性。 H^+ 进入 Nafion 膜中除了对电荷传输运动有一定促进外, 还可能对 $Cu-n^+bpy$ 配合物的配位环境产生影响, 因为观察到峰电位的一定正移 (图 3.c)。

用某些其它含 bpy 配体的配合物阳离子 (如 $Fe(bpy)_3^{3+}$) 嵌入 Nafion 膜, 或用某些其它非电活性有机物代替 CH_3CN , 同样可观察到与上述结果类似的电化学行为, 这也支持了以上有关解释。

(四) O_2 还原的循环伏安测量 用 CV 法研究 O_2 在 $Cu(bpy)_2^{2+}$ -Nafion/GC 电极上的还原 (图 4), 可在 E_{pc} ($Cu(II) \rightarrow Cu(I)$) 附近 (等于或稍正于 E_{pc}) 观察到峰电流的显著提高, 而在 E_{pa} ($Cu(I) \rightarrow Cu(II)$) 处峰电流下降。并且, O_2 在此修饰电极上的还原峰电位要比在未修饰 $Cu(bpy)_2^{2+}$ 物种的 Nafion/GC 或 GC 上正移 $\sim 300mV$, 表明 $Cu(bpy)_2^{2+}$ -Nafion/GC 对 O_2 还原具有电催化活性, 其活性中心为 $Cu(bpy)_2^{2+}$ 物种。

电催化还原 O_2 的活性同样受到电解质溶液性质的影响, 只有在适当的酸性条件下 ($\sim 10^{-3}mol\ dm^{-3}$), 并当膜中 $Cu(bpy)_2^{2+/+}$ 电对的电化学活性足够高时, 方显示良好的电催化还原 O_2 活性。显然一定的酸性条件与 O_2 还原加氢过程有关, 而要求嵌入电对具有较高电化学活性则与实现电催化反应的电子传输过程有关。

O_2 的电催化还原不仅要求聚合物膜中具有催化活性物种而且要求有一定的电荷传输体在 Butty 等报导的 Nafion 膜修饰电极对 O_2 还原的研究中^[5], 这两种作用分别由嵌入 Nafion 膜中的 $Co(II)$ 配合物和 $Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$ 电对担负。从本研究体系的电化学行为来看, 并根据 $Cu(I)$ 物种对 O_2 的催化活性^[9], 我们认为嵌入膜中的 $Cu(bpy)_2^{2+/+}$ 物种同时充当了催化活性中心和电子传递的作用^[5]。对有关的电催化还原 O_2 的详细机理仍在进一步研究中。

致谢: 实验所用 Nafion 溶液由西德 C. Doblhofer 博士赠送, 作者曾与他进行过有益讨论。ESR 实验得到黄文秀同志帮助。一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Rubinsten, I., *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 188, 227.
- [2] Martin, C. R. and Dollard, K. A., *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 159, 127.
- [3] Butty, D. A. and Anson, F. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105 (4), 687.
- [4] Kaifer, A. E. and Bard, A. J., *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 868.
- [5] Butty, D. A. and Anson, F. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106 (1), 59.
- [6] Anderson, M. W. and Kevan, L., *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 6452.
- [7] Gourier, D. and Tourillon, G., *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 5561.
- [8] Yeager, H. L. and Steck, A., *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128, 1880.
- [9] Tarasevich, M. R., Bogdanovskaya, V. A., Gavrilova, E. F., and Orlov, S. B., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 206, 217.

AN INVESTIGATION OF THE $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ -INCORPORATED NAFION FILMS COATED ON ELECTRODE SURFACES

Zhong Chuanjian* Wang Shuiju Tian Zhaowu
*(Department of Chemistry and Institute of Physical Chemistry,
Xiamen University, Xiamen)*

ABSTRACT

Electrodes coated with Nafion polymer films in which the cationic copper-bipyridyl complex ($\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$) has been incorporated have been investigated by using XPS, ESR and cyclic voltammetric means. It is revealed that there exist considerably strong interactions between the incorporated species and the polymers, sulfonic sites, and that (at least) two kinds of environment are involved in the films. Much larger cyclic voltammetric response of the incorporated species ($\text{Cu}(\text{II}) \leftrightarrow \text{Cu}(\text{I})$) is observed when a small amount of acid and/or, particularly, organic reagent which is electrochemically inactive is added to the aqueous solution. The experimental results are explained by taking the different regions of Nafion into account. It is also preliminarily demonstrated from cyclic voltammetry that the incorporated complexes in the polymer films exhibit electrocatalytic activity toward the reduction of dioxygen dissolved in the aqueous electrolyte.