

2002-05-28

Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on the proline film modified electrode

Yu-rong MA

Qiu-xia YANG

Guo-bao LI

Zheng-kai XI

Xue-lin WANG

Recommended Citation

Yu-rong MA, Qiu-xia YANG, Guo-bao LI, Zheng-kai XI, Xue-lin WANG. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on the proline film modified electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(2): 207-212.

DOI: 10.61558/2993-074X.1458

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss2/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2002)02-0207-06

甲醛在脯氨酸膜修饰电极上的电催化氧化

马玉荣, 杨秋霞*, 李国宝, 奚正楷, 王雪琳

(济南大学化学与环境工程学院, 山东 济南 250022)

摘要: 应用电化学法和光谱电化学法研究了脯氨酸膜修饰电极的制备, 用循环伏安法探讨了该膜的电化学性质及其对甲醛的催化氧化. 该电极催化稳定性良好, 在 NaOH 溶液中, 掺杂 Ni() 后的脯氨酸膜修饰电极对甲醛和乙醇的氧化均有一定的催化活性, 但对甲醛的催化活性更佳.

关键词: 甲 醛 ; 乙 醇 ; 脯氨酸 ; 修饰电极 ; 循环伏安法 ; 光谱电化学法

中图分类号: O 646

文献标识码: A

氨基酸是生物体内不可缺少的物质, 对其电化学性质的探讨和应用是生命科学研究的主题之一, 但有关氨基酸修饰电极方面的研究却鲜见报道. 本文实验表明, 脯氨酸可用循环伏安法在玻碳电极上修饰形成膜, 该膜具有较好的导电性, 掺杂 Ni() 的脯氨酸膜对甲醛有很好的电催化氧化作用.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

L-脯氨酸(上海康达氨基酸厂)为生物试剂, 甲醛及其他试剂均为分析纯, 溶液用二次蒸馏水配成. SB2200 超声波振荡器, 8511B 型恒电位仪(国营延边永恒电化学仪器厂), 3036X-Y 记录仪(四川仪表厂), HITACHI 型扫描电子显微镜, UV3000 型分光光度计(日本岛津公司), 自制石英比色皿型光谱电化学池, 三电极系统的电化学池, 工作电极为玻碳(GC)电极, 以铂丝为对电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 文中标示的电位均相对于 SCE.

1.2 实验方法

GC 电极经用 $0.3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ 抛光粉抛光后, 二次蒸馏水冲洗干净, 超声振荡 5 min. 再将 GC 电极浸入 1 mol L^{-1} 硫酸中, 于电位 $0 \sim 1.6 \text{ V}$ 电位区间循环伏安扫描 10 min 活化. 将活化处理后的 GC 电极放在脯氨酸的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中于 $-0.6 \sim 1.6 \text{ V}$ 范围内循环伏安扫描 20 min, 扫速 100 mV s^{-1} , 即可制得脯氨酸膜修饰电极(Pro/GC). 将该电极置于 $\text{NiCl}_2 + \text{KCl}$ 的中性溶液中, 在 $0 \sim 0.6 \text{ V}$ 内循环扫描 5 min, 由此而得 Pro Ni()/GC 电极.

收稿日期: 2001-10-24, 修订日期: 2002-01-28

* 通讯联系人, Tel.: (+86-531)-2765954

基金项目: 山东省自然科学基金(Y2000B09)资助项目

按文献[1]制作石英比色皿型光谱电化学池,盛入浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 6.6 的脯氨酸溶液,恒电位下进行紫外光谱测试,每隔 1 min 记录一次 $A -$ 曲线。

在含有甲醛或甲醇、乙醇的 NaOH 溶液中,于 0 ~ 1.0 V 电位区间内,用循环伏安法研究该修饰电极的电催化作用。

2 结果与讨论

2.1 脯氨酸膜修饰电极制备

图 1 为脯氨酸(其结构式 ) ,在 PBS (pH = 6.6) 溶液中,于玻碳电极上发生氧化

还原反应.电氧化过程的循环伏安(CV)图.由图可见,第 1 周正向扫描时于 1.0 V 处出现了很突出的氧化峰(图 1 虚线),但从第 2 周起该峰基本消失,由此推测脯氨酸分子在该电位处生成了活泼的阳离子自由基^[2].继续扫描基底电流慢慢增加,其于 0 V 附近出现的还原峰也随之明显,估计此时脯氨酸已在 GC 电极上形成修饰膜.将制得的脯氨酸修饰膜电极在通 N_2 的 PBS 溶液中经循环扫描几周后的 CV 变化,如图 2 曲线(b)所示,其于 0 V 附近出现一对氧化还原峰,峰电位分别在 0.025 V、- 0.225 V 处.比较图 2(b)与(a),显然与(b)之氧化还原峰对应的是脯氨酸的修饰膜,而非脯氨酸的单体.通过扫描电镜可观察到脯氨酸膜的表面状态呈片状及网状结构,与空白玻碳电极相比存在明显差别,如图 3 所示。

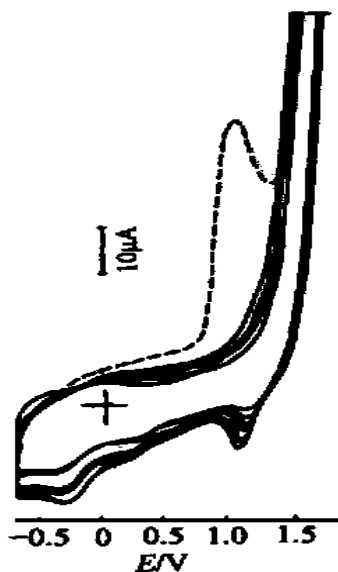


图 1 脯氨酸的电氧化 CV 图

Fig. 1 Cyclic voltammogram during Oxidative electropolymerization in 0.001 mol L^{-1} proline (PBS pH = 6.6) at 100 mV s^{-1} . The first circle is exhibited by dashed curve, and the solid curves exhibited other circles until 20 min

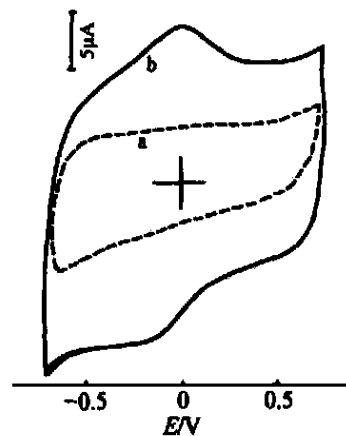


图 2 脯氨酸修饰膜的 CV 图

Fig. 2 Cyclic voltammogram of bare GC electrode in 0.001 mol L^{-1} proline (dashed curve) (a) and Pro/GC electrode in pH = 6.6 PBS (solid curve), scanning rate 100 mV s^{-1} (b)

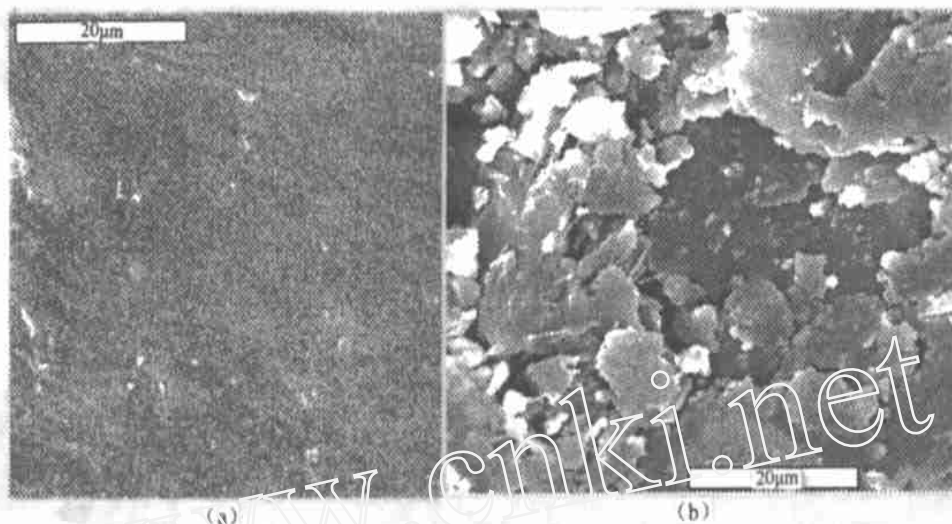


图 3 脯氨酸膜的扫描电镜图

Fig. 3 The SEM micrograph of bare GC electrode (a) and proline film on GC electrode

图 4 示出脯氨酸水溶液的紫外光谱:当外加电位为 0 时,在 270 nm 处有一吸收峰(见图 4 最下端曲线 1),该峰应为羧基团的吸收峰.将电位阶跃至 0.9 V 极化,每隔 1 分钟记录一次 A~ 曲线,(曲线 2、3、4).相关的变化是:首先 270 nm 处的峰右移至 280 nm 处,并增高,之后峰高缓慢降低,而 300 nm 处的吸收峰则先升高,然后基本保持不变.与图 2 产生的现象比较,推测前者表征脯氨酸氧化成阳离子基,后者对应于生成大键化合物.

2.2 脯氨酸 Ni(II) 膜的电化学性质

图 5 示出 Pro Ni() / GC 电极在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 中的 CV 曲线.图中出现一对准可逆的 Ni() / Ni() 氧化还原峰,其 $E^{\circ'} = (E_{p,a} + E_{p,c}) / 2 = 0.48 \text{ V}$, $i_{p,a} / i_{p,c} \approx 1$, 与图 2(b) 相比,峰电流远远大于 Pro / GC 电极,说明此时脯氨酸膜中分散了大量的氧化还原中心 Ni() / Ni().当扫速较慢时 (10 mV s^{-1}),通过峰面积积分可求出在膜中镍的表面含量 $\Gamma = 2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. 的大小与脯氨酸膜的厚度以及 Pro / GC 电极在 NiCl_2 溶液中循环扫描时间长短有关.对不同 pH 值的碱性溶液,其伏安扫描 Ni() / Ni() 的式量电位 $E^{\circ'}$ 与 pH 值呈线性关系,斜率 0.1305, ($r = 0.9921$), 根据 Nernst 公式,该电极应有两个 OH^- 参与膜活性中心的氧化还原.

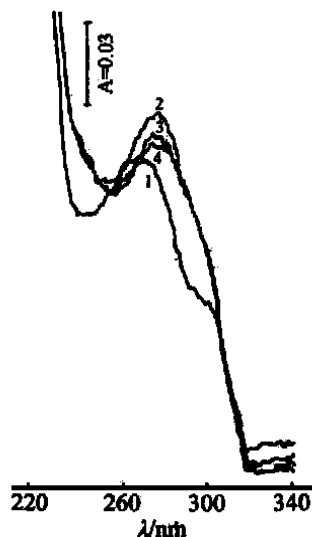


图 4 恒电位下脯氨酸紫外光谱图

Fig. 4 The ultraviolet spectroscopy of proline in pH = 7 solution (1 under potential 0.0 V, 2, 3, 4 under potential 0.9 V, every 1 min)

改变扫速 Pro Ni()膜的循环伏安曲线如图 5(b)所示. 其氧化峰电流 $i_{p,a}$ 与 $v^{1/2}$ 呈直线关系, 说明电荷在该膜中的传递受扩散影响. 根据公式^[2]

$$i_p = 0.4463 nFA \frac{\sqrt{nE}}{d \sqrt{RT}} \sqrt{vD_{ct}}$$

参照文献[3], 从 $i_{p,a} \sim v^{1/2}$ 的直线斜率可算得 $T = 300$ K 时 Pro Ni()膜的电荷扩散系数 D_{ct} 为 $2 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2.3 脯氨酸 Ni()膜修饰电极对甲醛的电催化氧化

1) 甲醛的电催化氧化

图 6 示出 Pro Ni()/ GC 电极在含甲醛的 NaOH 溶液中的 CV 变化即如图 6(a), (b) 所见, 甲醛的氧化峰电位在 (0.67 V), 处于氧析出之前, 且无相应的还原峰. 而对空白玻碳电极或未掺杂 Ni() 的脯氨酸膜电极, 其于氧析出前均不显示甲醛的氧化峰. 这说明修饰膜对甲醛的氧化具有良好催化作用, 又从图 6(a) 中 Ni() 还原峰之变小可知 Ni()/ Ni() 在催化氧化过程中起了关键作用.

在 $\text{pH} = 13.5$ 的甲醛溶液中, 甲醛氧化峰电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 呈直线关系, 斜率 $1.14 \times 10^{-3} \text{A} \cdot \text{v}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2}$, 据 $i_p = (2.99 \times 10^5) n(n)^{1/2} A C_R D^{1/2} v^{1/2}$ 和 $(E_p - E_{p/2}) = 1.857 (RT/nF)$ ^[4], 可求出 n 和甲醛的表观扩散系数 D (式中 A 为电极面积; C_R 为甲醛浓度; v 为扫描速率; n 为甲醛氧化的电子转移数.) 当甲醛浓度为 $0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 算得 $n = 0.53$. 又 $A = 0.2826 \text{cm}^2$, $C_R = 0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n = 1$, 则由斜率求出 $D = 1.4 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 该值略小于溶液中一般物质的扩散系数 ($10^{-5} \sim 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 这是因为甲醛氧化时分子从溶液本体扩散至膜/溶液界面的活性中心 (Ni) 附近, 可能会受到膜几何构型的影响, 致使 D 的测定值变小.

从图 6(a) 还可以看到, CV 负扫时仍出现甲醛的氧化峰. Ramanauskas 等在碱性溶液中铜电极上^[5]及 Pavese 等在酸性溶液中钯电极上^[6]对甲醛氧化的研究中也曾观察到负扫时出现的氧化峰, 实验表明随着甲醛浓度的降低, 该电极表面的甲醛越能较完全地被氧化, 因此负扫时所出现的氧化峰变小以至几乎消失 (见图 6(b) 所示).

实验还表明: 当扫速和 PH 值确定时, 甲醛氧化峰电流 i_p 与甲醛浓度 C 成线性关系. i_p (反应级数 $\cong 1$), 以 $\ln i_p$ 对 $\ln C$ 作图, 得一直线, 线性相关系数 $r = 0.993$, 斜率为 0.89, 即 $\cong 1$.

OH^- 浓度亦是影响甲醛催化氧化的重要因素. 在含 $0.025 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醛的不同 pH 值

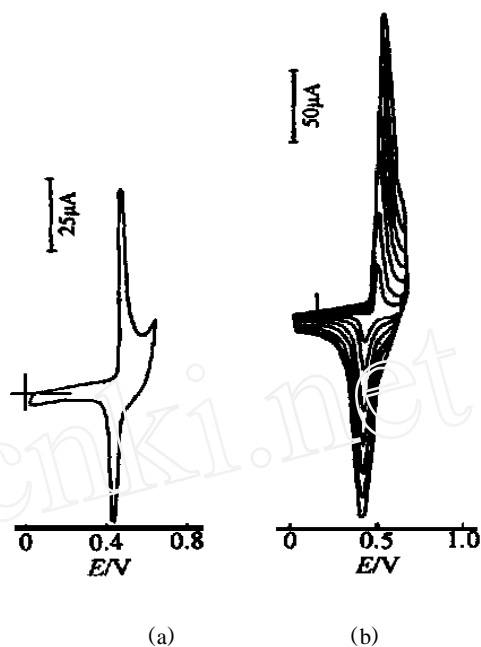


图 5 脯氨酸 Ni() 电极在 NaOH 中的 CV 图
Fig. 5 Cyclic voltammogram of Pro-Ni()/GC electrode in $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (a) scanning rate $100 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (b) scanning rate: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

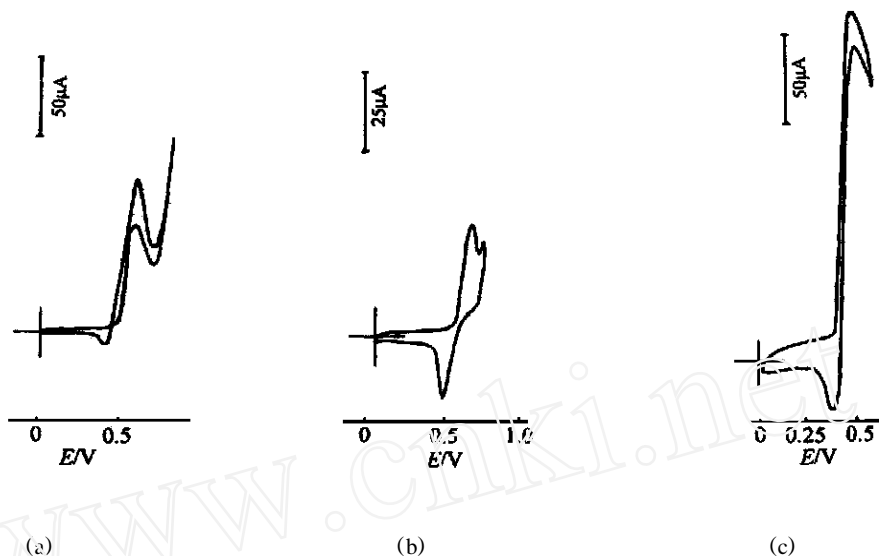


图 6 脯氨酸 Ni() 修饰电极对甲醛及乙醇的催化氧化 CV 图

Fig. 6 Cyclic voltammogram of Pro Ni() / GC electrode in 0.1 mol L⁻¹ NaOH, (a) 5 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ formaldehyde, (b) 5 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ formaldehyde, (c) 2 × 10⁻³ mol L⁻¹ ethanol, scanning rate 100 mV s⁻¹

NaOH 溶液中,当 pH 值小于 9.5 时,不仅 CV 图不出现甲醛的氧化峰,而且 Ni 的氧化还原峰也变的很小.随着 pH 值的增加,Ni()/Ni() 的氧化还原峰、以及甲醇的氧化峰电流 i_p 均相应变大.在 pH 10 ~ 13.5 范围内, $\ln i_p$ 与 $\ln[\text{OH}^-]$ 成线性关系,斜率为 2.03, ($r = 0.9936$),即 OH^- 的反应级数为 2.

2) 脯氨酸膜修饰电极的稳定性

Pro Ni() / GC 电极稳定性良好,在碱性溶液中催化氧化甲醛时,随循环伏安扫描次数增加峰电流开始稍有下降,扫描 120 min 约降低十分之一.120 min 后峰电流基本保持不变.这说明甲醛在脯氨酸膜上的电氧化是一非耗竭性过程,且电极不易中毒,能较持久地保持电活性.

附带指出 Pro Ni() 玻碳电极对乙醇也有较好的催化作用,(乙醇的氧化峰在 0.62 V 处,见图 6(c)),但其催化效果不如对甲醛的氧化.当甲醛溶液中存在浓度小于 10^{-4} mol L⁻¹ 的乙醇时,并不干扰微量甲醛的测定.

3 结 论

(1) 采用循环伏安法将脯氨酸修饰在玻碳电极上,掺杂 Ni() 后,脯氨酸 Ni() 修饰膜电极的 CV 图显示一对准可逆的 Ni() / Ni() 氧化还原峰.由式电位 E' 与 pH 关系得出,有两个 OH^- 参与膜活性中心 Ni() / Ni() 的氧化还原.且 i_p 与 $v^{1/2}$ 成线性关系,测得电荷在膜中的扩散系数 D_{ct} 为 2×10^{-10} cm² s⁻¹.

(2) 脯氨酸 Ni() 修饰膜对甲醛有良好的催化活性,NaOH 中甲醛的氧化峰电位在 0.67 V,远负于在空白玻碳电极和在脯氨酸修饰电极上的电位.据甲醛的氧化峰电流与溶液中的甲醛浓度、 OH^- 浓度的平方成线性关系,可得该氧化反应甲醛的反应级数为 1, OH^- 的反应级数为 1 和 2 级.电极的稳定性良好.

Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on the proline film modified electrode

MA Yu-rong , YANG Qiu-xia^{*} , LI Guo-bao , XI Zheng-kai , WANG Xue-lin
(*School of Chemistry & Environmental Engineering,
University of Jinan, Jinan, 250022, China*)

Abstract : The proline film modified electrode and its electrochemical behavior was studied by cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry . After incorporation of Ni (), the cyclic voltammograms of the proline Ni () film electrode exhibited a typical redox peak , which appeared at potential of 0.52 V anodic and 0.44 V cathodic in NaOH. The formal potentials E^{\ominus} were linearly dependent on the pH , and the peak currents i_p were linearly dependent on the square root of the scan rates , thus charge transfer in the film was controlled by diffusion. The diffusion coefficient is figured out to be $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The catalytic oxidation peaks of formaldehyde and ethanol occurred at 0.67 V and 0.62 V respectively , much more negative than the potential at Pro/ GC and the bare glassy carbon (GC) electrode in 0.1 mol L^{-1} NaOH. Experimental results showed that the reaction orders of formaldehyde and OH^- were 1 and 2 respectively. The anodic peak currents of formaldehyde and ethanol were proportional to their concentrations between $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ and $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ respectively. More importantly , the electrode stability in electrocatalytic oxidation of formaldehyde was very good . Cyclic scanning 120min , the anodic peak current of formaldehyde decreased 1/10 and nearly turned to be stable at last.

Key words : Formaldehyde , Ethanol , Proline , Modified electrode , Cyclic voltammetry spectroelectrochemistry

References :

- [1] Wang Xuelin , Song Liguo , Li Guanbin , et al. Study on reduction of methylene blue by long path-length thin-layer spectroelectrochemistry[J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.* ,1993 ,9(1) :89 ~ 93.
- [2] White B A , Murray , R W . Electroactive porphyrin films from electropolymerized metallo-tetra(o-aminophenyl) porphyrins[J]. *J. Electroanal. Chem.* , 1985 , 189 :345.
- [3] Dong Shaojun. Catalysis of dioxygen reduction at glassy carbon and carbon fibre electrodes coated with poly-cobalt(o-aminophenyl)porphyrin film[J]. *Electrochimica Acta* , 1988 ,33 (5) :667 ~ 674.
- [4] Bard A J , Faulkner L R. *Electrochemical Methods*. Chemical Industry Publishing Company. John Wiley & Sons , Inc. 1980.
- [5] Ramanauskas R , Jurgaitiene I , Vaskelis A. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on copper single crystal electrodes in alkaline solutions[J] , *Electrochimica Acta* , 1997 , 42(2) :191 ~ 195.
- [6] Pavese A , Solis V. Comparative investigation of formic acid and formaldehyde oxidation on palladium by a rotating ring-disc electrode and on-line mass spectroscopy in acidic solutions[J]. *J. Electroanal. Chem.* , 1991 , 301 : 117.