

HUAXUE XIUSHI DIANJI DE
YUANLI ZHIBEI
JI YINGYONG YANJIU

陈美凤 · 著

化学修饰电极的原理、制备 及应用研究

延边大学出版社

化学修饰电极的原理、制备 及应用研究

陈美凤 著



延边大学出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

化学修饰电极的原理、制备及应用研究 / 陈美凤著

.. 延吉 : 延边大学出版社, 2019.6

ISBN 978-7-5688-7055-9

I. ①化… II. ①陈… III. ①化学修饰电极—研究
IV. ①O646.54

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 120545 号

化学修饰电极的原理、制备及应用研究

著 者: 陈美凤

责任编辑: 刘 浩

封面设计: 延大兴业

出版发行: 延边大学出版社

社 址: 吉林省延吉市公园路 977 号 邮 编: 133002

网 址: <http://www.ydcbs.com> E-mail: ydcbs@ydcbs.com

电 话: 0433-2732435 传 真: 0433-2732434

制 作: 山东延大兴业文化传媒有限责任公司

印 刷: 天津雅泽印刷有限公司

开 本: 787×1092 1/16

印 张: 7.75

字 数: 100 千字

版 次: 2019 年 6 月第 1 版

印 次: 2019 年 6 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-5688-7055-9

定价: 44.00 元

作者简介

陈美凤（1981—）女，汉，山东单县人，副教授，2006年3月毕业于浙江大学化学专业，硕士研究生，主要研究方向：材料的合成及其在电化学方面的应用。

前言

自 20 世纪 60 年代开始，电化学传感器逐渐走进人们的视线。随着电化学传感器研究的深入，其功能愈加的完善，应用领域也逐渐的扩散到各行各业中。电极——电化学传感器的核心部件之一，其发展的技术水平是影响电化学传感器发展的重要因素。因此，如何设计和制造出功能更加完善的电极？如何使电极拥有更快的电子传递速度成为科学家亟待解决的问题。直到化学修饰电极（CME）概念的提出，完善电极的性能和电化学传感器才有了新的研究途径。

全书从三个部分对化学修饰电极的相关内容进行了阐述。第一部分主要介绍化学修饰电极的发展过程、研究理论及其相关的基本概念；第二部分首先介绍化学修饰电极的制备与类型，包括：化学修饰电极的制备方法，以碳电极为基础的化学修饰和以金属及非金属氧化物为基础的修饰电极、多核过渡金属氟化物薄膜、黏土类薄膜、分子筛薄膜和多酸修饰电极。其次介绍化学修饰电极的表征，其中包括：电化学表征、光谱法表征、波谱法表征、纤维学表征以及表面分析能谱法表征。第三部分主要介绍化学电极分析方法的应用以及其发展和前景。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 化学修饰电极的发展过程.....	1
第二节 化学修饰电极的概述.....	5
第三节 化学修饰电极的研究理论.....	8
第二章 化学修饰电极的制备与类型	11
第一节 化学修饰电极的制备方法.....	11
第二节 共价键合法为基础的化学修饰.....	15
第三节 多核过渡金属氧化物薄膜修饰电极.....	20
第四节 黏土类薄膜化学修饰电极.....	27
第五节 分子筛薄膜和多酸化学修饰电极.....	35
第三章 化学修饰电极的表征	42
第一节 电化学方法表征化学修饰电极.....	42
第二节 光谱法和波谱法表征化学修饰电极.....	48
第三节 表面分析能谱法表征化学修饰电极.....	53
第四节 显微学表征化学修饰电极.....	57
第四章 化学修饰电极的功能与效应	66
第一节 化学修饰电极的光电化学效应.....	66
第二节 化学修饰电极的电色效应.....	71
第三节 化学修饰电极的其他效应.....	74

第五章 化学修饰电极的分析方法的应用.....77

 第一节 碳基复合纳米材料修饰电极对酚酸和黄酮类化合物的测定...77

 第二节 基于碳纳米管复合材料的电化学传感器对食品药品的测定...80

 第三节 碳/金属复合材料修饰电极同时对苯二酚和邻苯二酚的测定...88

第六章 化学修饰电极的展望与前景.....94

 第一节 化学修饰电极在分析化学中的作用.....94

 第二节 化学修饰电极在生物传感器中的应用.....98

 第三节 化学修饰电极在食品分析中的应用.....103

参考文献.....108

后记.....114

第一章 绪论

第一节 化学修饰电极的发展过程

一、化学修饰电极的来源

(一) 电化学的萌芽阶段

化学修饰电极的兴起、发展和应用与整个化学学科的发展有着密切的联系，尤其是化学科学中的电化学的发展对化学修饰电极有着积极的推动作用。电化学在经历了漫长岁月的累积和发展后，已经具有了自身特点和悠久的历史。1791年卡尔瓦尼(Calvani)通过“青蛙实验”获得了一个重要的发现，即生物学和电化学的密切关系。1834年，英国著名的化学家法拉第(Faraday)在总结前人理论的基础上创立了著名的电解定律，定律阐释了当给物质通过一定的电量时就能够沉淀出一定量物质的普遍规律。1839年，格罗夫(Grove)使用燃料电池将化学能成功的转化为电能。20世纪初期，塔费尔(Tafel)提出了半对数极限曲线公式($\eta = a + b \lg i$)，表明了电流密度、该点位下电极电位和无电流时电极电位差之间的关系。尽管当时的人们对电化学之间的能量转换已经有了一个初步的认识，但是相对于电化学学科的了解和电化学方面的研究并没有进一步深入下去。

对于化学科学的发展来说，19世纪最大的进展和最伟大的成就，就是热力学的迅速发展。1889年建立的著名的电化学方程式——Nernst方程式。Nernst方程式的建立是这一时期进行电化学的热力学研究的标志，更是电化学发展的一个重要的里程碑。

(二) 电化学的兴起阶段

从严格意义上讲，Nernst方程式应用的范围较窄，它只是能够应用于平衡情况下的热力学的研究，当把它应用在有电流通过时的电极/电解液界

面时，Nernst 方程式就不能成立。但是在当时的条件和思想潮流的背景下，把不可逆的过程当作是可逆的过程进行研究和理解，科学家们更愿意接受这样的事实，虽然当时的科学家们已经认识到溶液电极界面的传质过程并不是一个可逆的过程，但是在研究非平衡状态下的质子的传递时，人们仍然愿意按照平衡时其过程是可逆的方式进行计算，所采用的计算方法也仍是 19 世纪初的基本方法。这种思想导致了电化学的发展前后停滞了至少 50 年的时间，直至 1950 年化学家们才意识到热力学推理过程的局限性，才开始认真地反思电化学中的动力学知识。例如，20 世纪 30 年代初期到 20 世纪 50 年代，在苏联化学家不断地对电极电位和电极反应进行研究的过程中，发现并总结出了电极过程动力学的基本理论和研究方法，即电极反应动力学的基本计算方式。完善的理论和公式的推导与应用极大地推进了电化学学科在研究电极界面和电极过程等相关领域的发展，这一发现又被称为电化学发展的第二里程碑。

（三）电化学的成熟阶段

20 世纪 50 年代到 20 世纪 60 年代之间，随着科学研究的不断深入和科学技术与科学条件的不断完善，对电化学研究的方式和方法的不断更新，使得电化学研究的过程更系统和完善。例如，德拉海（Delahay）通过不断的研究和总结，提出了对电化学反应测试的新方法和新技术，这些相关的理论和方法，到目前仍然是科学家从事电化学研究所经常采用的基本手段。然而，由于相关条件的局限性，电化学研究方法仍然依赖于化学参数，如对电流、电极电位和电容进行的多次测量，但是由于获得消息的间接性使对电极界面结构研究和电极反应的历程造成了严重的限制。

20 世纪 60 年代初期，光谱电化学方法的出现，使得对电化学的研究方法得到了进一步的完善。光谱电化学法是将光谱技术和电化学技术相结合后一起应用到同一个电解池中进行工作，这样可以在电化学反应的同时进行电极/电解液界面和过程的光谱观测，从而在分子的水平上认识和了解这

些问题，同时获得的结果也可以作为解释这些问题的直接依据。使用光谱电化学结合的方法的优势是显著的，其中可以利用电化学的可调节和可控性来对物质的状态进行调节和控制，利用光谱法的可识别性进行特定物质的识别，特别是识别鉴定反应的中间体和物质的瞬间状态有着其独特的优越性。进入 20 世纪 60 年代以来，波谱技术和光谱技术的快速发展，带动了波谱电化学和光谱电化学的发展，电化学过程动力学的研究方面受到了重视并且也使得其在应用方面得到了广泛的发展。从此，电化学无论在理论的深入方面还是在工业的生产应用方面都已日趋成熟。

（四）电化学的高速发展阶段

19 世纪末和 20 世纪初期是电化学研究方法的高速发展阶段，在这几十年里，汞电极与水溶液界面的性质研究成为大部分研究者研究的对象，直到 Stern 双电层（Gouy-Chapman-Stern）理论模型的出现，其基础理论就是揭示液体之间的表面张力与电极电位差和溶液组成成分性质之间的理论关系，揭示了电极和电解液面之间的相互作用，双电层理论模型成为当时人们认识和了解电极液面的理论基础。

进入 20 世纪 60 年代，在汞电极和极谱学的双重影响之下，越来越多的研究者认为电极中的大部分粒子是吸附在电极表面的。例如，20 世纪 60 年代后期和 70 年代初期，安森（Anson）通过大量配合物的实验数据的研究，并积累前人的经验，建立了物质在电极表面吸附行为的简单规律，揭示了电极表面发生吸附的电化学基础和表面吸附层的基本结构模型。安森阐述的理论对电化学在电极过程和电极表面吸附的关系的研究中产生了重大且积极的影响，带着电化学的发展向前迈出了一大步。

1975 年，米勒（Miller）和穆雷（Murray）分别对电极表面的吸附过程进行了研究，并发表了其研究结果的信息，这个信息的发布使人们第一次认识到了化学修饰电极。Miller 等科学家通过光活性分子（S）-苯丙氨酸甲酯在碳电极表面进行键合反应，制造出了一种“手征性电极”，该化学修

饰电极能够亲和某些特定的炫光异构体，而对另外一种炫光异构体表现出疏离的状态。当以 4-乙酰吡啶为反应物对该种“手征性电极”进行电解时，可以得到一种光活性醇，这是一种由非炫光物质制得的一种手性产物。以上研究表明：在通过电极表面进行特定物质修饰时，可以将电极反应导向一种可选择的合成途径；同时 Murray 等人通过实验研究总结出了共价键合进行化学电极表面的修饰方法，并且第一次提出了化学修饰电极的概念，这一概念的提出对电化学领域的研究产生了巨大影响。

综上所述，在电化学整个的发展历程中，传统的电化学只是对裸电极/电解液界面上的研究，而对于在化学状态下化学表面结构概念的理解和研究还不被人们所熟知。而化学修饰电极的出现使人们对电极表面的分子剪切形式、电极表面层的微观结构及化学修饰电极的潜在价值等有了全新的认识。

二、化学修饰电极的兴起

20 世纪 70 年代，随着人们认识的提高和科研条件的完善，各种光谱技术相继被提出。光谱技术的发展推动了化学修饰电解的前进。例如，X 射线光电子能谱、俄歇电子能谱、低能电子衍射能谱、二次离子质谱等，都可以为电极表面化学研究提供详细而准确的信息，这就促使电化学专家可以利用这些技术对电极表面微结构进行分析，在此分析技术中可以跟踪并分析电极表面修饰的过程，掌握预定电极表面上官能团是否接着成功，并显示电极表面微观结构形成状态等信息，因此，通过此种技术很快就可以用人工方法确定电极的表面结构。但上述方法属于物理方法，大多需要高真空环境，修饰电极的表面层仅供非现场观测。

20 世纪 80 年代初期，光谱电化学得到迅速发展，尤其是对电极表面的观察研究，其中影响最大的就是红外反射吸收光谱（IRAS）和表面增强拉曼光谱（SERS）的应用，SERS 的光源采用的是激光光源，使 SERS 的光谱效应增加了几百万倍，它能够对特定金属的电极表面的结构变化进行细微的反映。

第二节 化学修饰电极的概述

一、化学修饰电极的相关概念

(一) 化学修饰电极

化学修饰电极就是通过一定的化学或物理的方法在由半导体和导体作为电极的表面进行某些具有特殊性能和功能的化学基团的修饰，而形成的一种具有特定性质的新型电极。进行表面修饰的方法主要包括附着和涂敷，进行修饰的主要物质包括各种分子或离子的聚合物薄膜。通过电荷消耗（Faraday）反应而呈现出特殊的化学性质、电化学性质以及光学性质。

(二) 覆盖量

在电极的修饰薄膜中所含的指定化学点位（site）面积归一化的量。覆盖量并非指电极表面上存在的物质的总量（ mol/cm^2 ），而是相对于电化学活性或者在给定时间范围内可参与反应的物质的量（ mol/cm^2 ）。

(三) 生物传感器

所谓生物传感器又被称为生物分析传感器，它是 CMEs 和 ISEs 的一种特殊的形式。

(四) 化学受体

对于被分析物能识别和发生反应的一种选择性接受点位。

(五) 电催化研究方面

化学修饰电极的薄膜中所含有的化学催化剂的种类并不是单一的，它可能含有多种化学催化物质，这些催化物质在电极表面形成特定的空间结构，其中一种催化剂可与基质发生反应或者作为光子授受体，第二种催化剂则可以作为前一种催化与电极之间进行电荷传递的媒介。

化学修饰电极可能是在一个电极的表面上涂覆了两种不同的化学聚合物，第二种聚合物覆盖在第一种的上部而形成双层，这类更为复杂的化学修饰电极称为具有微结构的电极（microstructured electrode）或者集成化学

体系电极 (integrated chemical system)。

二、化学修饰电极的基本概念

(一) 化学修饰电极的安培检测

在检测方法上化学修饰电极和离子选择电极存在着根本上的不同，化学修饰电极主要使用的检测方法是安培检测法，而在聚合物薄膜电极的研究中发现，当在电极的表面涂敷大量的非活性电极物质时，其电化学反应仍然能够以非常快的速率传递电子。

(二) 化学修饰电极电催化的类型和特点

在电催化反应中，发生反应的位置往往是在溶液的表面或是与电解液接触的界面处，而电极反应相比于其他反应的优点为：反应易于控制催化反应速率，反应方向具有选择性，并且能够随意地控制反应的进行和终止。为了能够获得具有特定功能的化学修饰电极则需要合理的设计化学实验的过程。例如，对于电催化反应，首先要了解所需要的氧化还原系统的均相反应和反应的化学动力学；其次要了解媒介体的电学性质；最后要对所得到的化学修饰电极进行化学行为的评价。只有明确了以上的步骤才能有效地控制电极表面的修饰层对催化反应在化学动力学和化学热力学方面的影响。

相比于均相催化反应，在电极表面接着媒介体的电催化反应具有更加明显的优点：第一，加入更少的催化剂能够获得更大的催化效应。通过对比在均相反应中催化剂的用量，在电极表面接着媒介体的反应中使用的催化剂的量更少，但是在反应层内提供的催化剂的浓度更高，理论上它的催化速度要远远高于均相催化反应的速度，因此对于更加昂贵的催化剂也可以考虑使用；第二，不需要分离产物和催化就可以对反应中出现的一些问题进行预测。例如，催化剂的分子聚集在聚合物基质上时，其反应活性能比在均相反应中的活性低，或呈现不同的反应性；第三，在均相催化体系中，当媒介体的副反应存在较少时，会降低催化剂的催化活性。如果在有

修饰电极存在的情况下，则会发生破坏性的变化，由于修饰膜内存在的催化剂的量较少，则要求修饰电极的电催化过程要比均相反应中需要的反转数更多。

在化学修饰电极的反应中，合理的选择催化剂和修饰膜结构，是可能实现催化剂的三维催化的前提。除聚合物可以作为有机物氧化还原反应的催化剂以外，某些金属氧化物，如 Cr_2O_3 、 RuO_2 、 MnO_2 、 VO_x 、 TiO_2 等也可以作为有机物氧化还原反应的催化剂，其原因是金属氧化物的电极在结构上具有多孔性，并且其表面基团的活性与其他基团的活性相比更高。例如，在 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 电板上 2-丙醇的催化氧化反应，其反应机制见图 1-1 所示，在 Ti 电极表面上形成的氧化铬（III），于硫酸水溶液中可氧化成三氧化二铬（VI）膜，用此修饰电极对溶液中 2-丙醇进行催化氧化，则快速地产生出丙酮，达 100% 电流效率，体现了真正的三维方向的催化，而不是由于电极表面积的增加所引起。

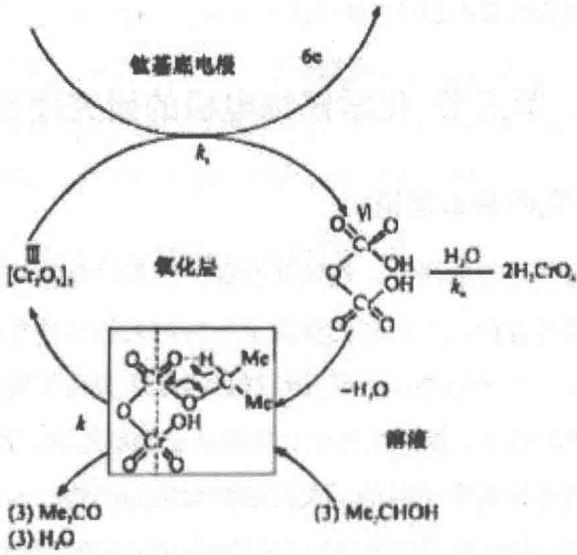


图 1-1 2-丙醇在 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 电极上的电催化氧化机制（图片来源：网络）

（三）电极表面微结构呈现电学和光学的响应

除了对电极表面的分子或超分子设计和修饰外，化学修饰电极上微结

构的研究发展也很快。不同的结构可呈现整流、开关、储存和放大效应，电子—空穴的分离以及离子闸等，这类分子电子器件的潜在应用已引起重视。例如，在开关和蒸馏方面，若在电极表面修饰一种具有二个可逆氧化还原电位的内层膜后，如 $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ 聚合物，再覆上只有一个氧化还原电位的外层膜，如聚乙烯二茂铁 (PVFc)，后者的电位正处于前者两电位之间，超过内层膜的两电位阈值出现两个电荷相反的整流区，因电子在电极和外层膜之间的传递是受内层氧化还原膜的调制而产生了整流效。

随着电化学技术的发展。微电子技术也已经应用到微电极阵列的制备过程中。其基本原理为：如果相邻的两个微电极，其中一个为源，另一个则为漏，这两个电极的间隙中沉积上一层聚合物薄膜，可以对其导电状态和不导电状态之间进行切换。当类似源—漏电极加入修饰电极的反应过程中时，流过此电路的电流的有无则受到聚合物薄膜的氧化和还原状态来控制，而聚合物薄膜的导电性则是由门电路进行控制的。最近的相关研究表明此开关的最大频率已达 10kHz。

第三节 化学修饰电极的研究理论

一、研究的基本理论

对化学修饰电极的研究，包括其合成的过程，化学反应的表征和结果表达出的效应等方面，其广泛的涉及了与其相关的各种学科，如化学、物理、生物科学、电子科学、半导体及材料科学等多种学科的方法和研究手段。制造成功的修饰电极又在各个行业和各个领域得到广泛的应用和发展，由于化学修饰电极是多学科的交叉发展和运用的产物，因此，其在能源科学、生命科学、环境科学等学科的尖端领域发挥着重要的作用。

化学修饰电极作为各个学科和研究领域的交点，其基础理论十分复杂，所涉及的知识及理论非常烦琐，如电化学中的电极/电解液界面、电极/修饰膜界面、修饰膜/修饰膜界面、修饰膜/电解质界面等多种不同相态的界面的

研究，并且还应该了解电极表面的微结构、修饰膜的理化性质、修饰膜周围电磁场的分布等因素对化学热力学和传输动力学的影响。大量工作实际表明，设想一些理想态下的模型有助于理论的推导和定量的推论，而实际情况下多数仅能够进行定性的描述。

化学修饰电极的设计是按照人们对电极作用的需求进行电极表面分子间的剪裁，制作出电极表面的微结构以达到人们预定的目的、产生预定的效应。而电极表面就像一个“雕刻厂”，科学家可以根据自己的设计对其进行打磨，制作成功的电极是科学家科学实验和艺术构象的完美结合。1981年诺贝尔奖金获得者罗尔德·霍菲南（Roald Hoffmann）曾说过“科学家可通过人工的方法合成出天然分子，或者他们可以制造出以前从未见过的美丽结构”。未来的10年，化学领域中的主要研究任务是要搞清楚由许多分子组合而成的集合体，这种集合体往往是按原子水平组织起来的，化学家们根据一般常识尚不知道如何去合成这类体系，也不知道怎样去表征它们或者怎样去控制这些体系的能量和信息。化学修饰电极为解决这些问题提供了一个实验场所，要真正做到在电极修饰表面上的微观控制和宏观效果的统一，化学家需要学习和掌握的知识、实验手段很多，要启发创新的思考，以开拓性的研究打开化学修饰电极在理论研究和实际应用的新局面。

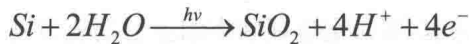
二、电极表面修饰与酶电极的发展

在分子水平上人工设计电极功能，结合化学修饰电极与酶反应的特异性，采用“全化学”方法制备酶电极，可在酶电极发展的三个阶段发挥作用，是电化学生物传感器的最新发展方向之一。在酶的直接化学反应中，可以根据酶的特殊性制作出能够埋在酶的电话性中心与电极进行电子传递的微环境，已知的酶分子是大分子，其特殊的结构为制作相应的微环境提供了宽阔的场所，就像多项催化一样能够激发起溶液中参加反应的分子进行反应。另外，利用酶制成的化学修饰电极的各种方法，都避免了电极形状、尺寸以及外观对化学反应的限制，并且修饰后的膜层厚度可控并且修

饰物附着均匀。化学修饰电极根据其表面修饰剂的不同功能，可以为电极带来很多的优点，如检测灵敏度高、检测限展宽度高、稳定性强以及防止表面附着剂毒化和避免干扰等，尤其是对酶电极的转化提供了新的途径。

三、分子半导体表面对能量转化的作用

目前半导体电极已能有效地将光能直接转为电能或存储化学能于高能氧化还原产物中。当半导体的禁带宽度在 $1.1\sim 1.7\text{eV}$ 之间时，也能将太阳能以适当的效率转换为电能，但半导体光电极遇到严重的光腐蚀问题，对非氧化物半导体来说，例如，n-型硅电极，光照时在水溶液中会发生强烈的氧化反应，其反应的离子方程式为：



Si 会与存在于溶液中的物质发生剧烈的氧化还原反应，在 Si 电极的表面生成致密的氧化物薄膜 SiO_2 ，由于 SiO_2 的绝缘性阻碍了电极表面电流的导通。如果在 Si 电极的表面键合一种二茂铁 (Fc) 的聚合物，二茂铁聚合物是一种快速的氧化还原剂，生成的氧化态的 Fc^+ 能够快速将溶液中的还原性物质氧化，防止硅电极表面氧化物的生成，如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 。值得我们重视的一点就是 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在裸 Si 电极上不能被氧化，因为生成的 SiO_2 阻止了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的氧化，而使用二茂铁聚合物修饰的 Si 电极却能够实现将还原型物质进行氧化的过程。因此，Fc 修饰的 Si 电极不仅保护了光阳极，而且也改善了半导体光电转换器的寿命，后来采用聚吡咯薄膜修饰半导体电极更为有利。

聚吡咯本身的导电性高，又具有很大的内表面积，它能降低光照产生空穴的密度，膜厚度增加也不致影响光电效应，而且还允许溶剂和试剂的渗入。导电聚合物修饰膜除能防止光腐蚀外还具有改善慢速氧化过程的潜在价值，借改进聚吡咯膜在半导体表面的接着方法，如先共价键合单体，再进行电聚合，所制出的修饰膜用于光电转换反应的耐久性更强。