应用扫描电化学显微镜研究冰/1,2-二氯乙烷界面上电子转移反应

张志权^① 孙鹏^① 高颢^① 邵元华^{①②*}

(^①中国科学院长春应用化学研究所, 电分析化学国家重点实验室, 长春 130022; ^②北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871.)

* 联系人, E-mail: yhshao@chem.pku.edu.cn

摘要 分别以亚铁氰化钾和现场所产生的二茂铁阳离子(Fc^+)作为冰相和有机相的电活性物质, 应用扫描电化学显微镜(SECM)和微电极技术研究了在低温条件下冰/1,2-二氯乙烷界面上的电子转移反应. 选择合适的共同离子四丁基铵阳离子(TBA^+)来控制界面电位, 利用 SECM 得到的正、负反馈信息, 研究了不同温度下界面电位差驱动的液/液界面上的电子转移反应, 并通过拟合实验和理论数据得到了此异相界面电子反应速率常数等. 实验结果验证了此反应动力学常数是由界面电位差所决定的. 在相变的温度时, 电子转移反应速率常数有一个大的改变, 实验结果反映了相变的过程.

关键词 冰/1,2-二氯乙烷界面 电子转移 扫描电化学显微镜

液/液(liquid/liquid, L/L)界面上的电荷(电子和离子)转移反应不仅与化学传感器、药物释放、相转移催化反应有关, 而且也与模拟生物膜的研究密切相关^[1,2]. 在过去的 30 多年里, 人们对液/液界面上电荷转移反应的热力学、动力学以及机理等方面进行了大量的研究. 在常规的液/液界面电化学及电分析化学研究中通常是采用外加电位来极化液/液界面, 所研究的是极化的液/液界面. 但采用各种电化学方法研究此类液/液界面时, 面临着难以完全补偿体系中的 iR 降以及无法区分法拉第电流和充电电流的问题. 自从 1995 年 Bard 等首次应用扫描电化学显微镜(scanning electrochemical microscopy, SECM)研究液/液界面上的电荷转移反应以来, 这一方法在研究两互不相溶电解质溶液界面上电荷转移反应方面已经成为了一种非常有效的新手段^[3-8]. 已证明应用 SECM 研究电荷在非极化液/液界面上的转移反应有如下的优点: 探头电流的稳态测量与 iR 降和充电电流基本上无关; 可以区别界面上的电子和离子转移反应; 由于界面不是外加电位极化的, 所以没有电位窗的限制. 由于 SECM 在电化学研究中是现场和原位的, 且具有很高的空间分辨率, 利用 SECM 研究液/液界面和生物膜及仿生膜上的离子及电子传递过程的研究正逐渐活跃起来^[5,7,8].

另外一个影响液/液界面电化学发展相对缓慢的原因是有机溶剂的选择非常有限, 目前使用的有机

溶剂中符合 Koryta 等^[9]提出的标准的只有硝基苯(NB), 1,2-二氯乙烷(DCE), 2-硝基苯辛醚(2-nitrophenyloctylether, NPOE)等几种. 因此, 寻找新的有机溶剂及新的研究体系便显得很必要. Doe 等^[10,11]的实验结果表明, 冰/DCE 界面上的电荷转移过程与液/液界面非常类似, 同时他们发现通过循环冷凝剂方法控制温度制备的冰/DCE 体系完全满足实验的要求.

溶液的凝固点随着溶液中溶质浓度的增大而降低, 当水溶液中包含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiCl}$ 时, 在 -2°C 附近水相开始结冰, 而 DCE 相仍为液态(DCE 的冰点为 -36.7°C). 在本实验中我们设计了低温下应用 SECM 研究冰/DCE 界面上电子转移动力学和界面结构的电化学系统(图 1), 采用一个循环冷却泵, 可将体系的温度从室温降至 -45°C . 实验结果表明, 这样制备的界面表面平整且电化学性质稳定可以作为 SECM 研究的基底^[12]. 选择共同离子 TBA^+ 来控制界面电位, 利用扫描电化学显微镜所得到的正、负反馈曲线, 研究了不同温度下界面电位差驱动的液/液界面上的电子转移反应, 并通过拟合实验和理论数据得到了此异相界面反应速率常数和电子传递系数, 实验结果验证了此反应动力学常数是由界面电位差所决定的.

1 实验

由四苯硼钠(NaTPB , 上海试剂一厂)和氯化四丁基铵(TBACl , Fluka)制备四丁基铵四苯硼(TBATPB)^[6], 使用丙酮对 TBATPB 进行重结晶. 二茂铁(Fc ,

ACROS). 氯化钾(KCl), 1,2-二氯乙烷(DCE), 亚铁氰化钾($K_4Fe(CN)_6$)均为北京化工厂产品. 所用试剂均为分析纯, 实验中所用水溶液全部用超纯水配制.

使用冷却循环泵(长城公司, 郑州)控制温度, 在 $-3^{\circ}C$ 时可制备表面平坦的研究界面. 以直径 $11\ \mu m$ 的 Pt 微电极作为 SECM 的工作电极(探头), 其制备方法见文献[13], 可用 BX-60 光学显微镜(Olympus 公司, 日本)来检查其质量. 以 $Ag/AgCl$ (饱和 $KCl + 0.01\ mol \cdot L^{-1}\ TBACl$)为参比电极, Pt 丝为对电极, 三者均插入到有机相中. 全部电化学实验都在三电极 SECM 系统(CHI900, CHI 仪器公司, 美国)下完成, 其实验示意图如图 1.

图 1 应用 SECM 研究液/液和冰/液界面上异相电子转移反应示意图

2 结果与讨论

2.1 $K_4Fe(CN)_6$ 与 Fc 分别在两相中铂电极上的氧化还原过程

在一定的电位范围内, $K_4Fe(CN)_6$ 与 Fc 均有很好的循环伏安(CV)曲线, 图 2 中曲线 1 和 2 是 Pt 微电极插入到含有 $0.005\ mol \cdot L^{-1}\ K_4Fe(CN)_6 + 0.1\ mol \cdot L^{-1}\ LiCl + 0.01\ mol \cdot L^{-1}\ TBACl$ 支持电解质的水溶液时的稳态循环伏安图. 曲线 3 和 4 是 Pt 微电极插入到含 $0.001\ mol \cdot L^{-1}$ 的 Fc 和 $0.01\ mol \cdot L^{-1}$ TBATPB 支持电解质的 DCE 溶液的稳态循环伏安图, 具体的实验条件见图 2 说明. 应用公式(1), 可以求出在 $20^{\circ}C$ 条件下 $Fe(CN)_6^{4-}$ 和 Fc 在水相和 DCE 相中的扩散系数分别为 6.37×10^{-6} 和 $1.21 \times 10^{-5}\ cm^2 \cdot s^{-1}$, 它们与文献报道的相似^[14]. 在 $-3^{\circ}C$ 条件下, $Fe(CN)_6^{4-}$

和 Fc 在冰相和 DCE 相中的扩散系数分别为 5.12×10^{-6} 和 $1.01 \times 10^{-5}\ cm^2 \cdot s^{-1}$.

图 2 有机相中 Fc 和水相中 $K_4Fe(CN)_6$ 在不同温度下的循环伏安曲线
曲线 1 和 2 为水相含有 $0.005\ mol \cdot L^{-1}\ K_4Fe(CN)_6 + 0.1\ mol \cdot L^{-1}\ KCl + 0.01\ mol \cdot L^{-1}\ TBACl$ 的伏安图. 曲线 3 和 4 为有机相含有 $0.001\ mol \cdot L^{-1}\ Fc + 0.01\ mol \cdot L^{-1}\ TBATPB$ 的伏安图. 其中曲线 1 和 4 为 $25^{\circ}C$, 曲线 2 和 3 为 $-3^{\circ}C$, 扫描速率 $v = 10\ mV \cdot s^{-1}$

$$i_{ss} = 4nFDCr, \tag{1}$$

这里 i_{ss} 是稳态极限电流, n 为体系中发生氧化还原反应时电子传递数, D 为体系中氧化还原物质的扩散系数, r 为探头的半径, F 为法拉第常数, C 为体系中氧化还原物质的浓度.

二茂铁氧化还原反应的半波电位随着温度的降低而负移, 而亚铁氰化钾正移, 它们之间的电位差随着温度的降低而减少(表 1). 与已经研究的 TCNQ/铁氰化钾体系中电位差和温度的关系有相反的结果^[12]. 可能的原因是所研究的两个界面反应是完全相反的过程. 从表 1 中可以看出, 在冰点附近亚铁氰化钾被

表 1 温度对水相中 $K_4Fe(CN)_6$ 的氧化与有机相中 Fc 氧化反应伏安曲线半波电位的影响^{a)}

$T/^{\circ}C$	E_1/V	E_2/V	$\Delta E_{1/2}/V$
-15	0.546	0.585	0.039
-10	0.521	0.588	0.067
-3	0.501	0.591	0.090
0	0.437	0.592	0.155
5	0.423	0.593	0.170
10	0.418	0.595	0.177
15	0.416	0.597	0.181
20	0.411	0.599	0.188
25	0.402	0.601	0.199

a) E_1 和 E_2 分别表示水相中 $K_4Fe(CN)_6$ 与有机相中 Fc 的半波电位, $\Delta E_{1/2} = E_2 - E_1$. 有机相含有 $0.001\ mol \cdot L^{-1}\ Fc + 0.01\ mol \cdot L^{-1}\ TBATPB$. 水相中含有 $0.005\ mol \cdot L^{-1}\ K_4Fe(CN)_6 + 0.1\ mol \cdot L^{-1}\ KCl + 0.01\ mol \cdot L^{-1}\ TBACl$

氧化的电位移动较其他温度下大得多. 这主要是由于水相发生了相变, 水相中铁氰化钾/亚铁氰化钾电对电位改变较大, 而有机相中由于没有发生相变, 电对电位变化较小.

2.2 共同离子控制的界面电位差

通常可以采用两种方法来控制液/液界面的电位差. 一种为外加电位极化来控制界面电位差, 目前大多数用常规电化学方法所研究的电荷在 L/L 界面上的转移反应均为此类界面, 其电荷转移反应是由外加电位驱动的, 这类界面称为极化界面. 另一种为通过两相共存共同离子来控制界面电位差, 其界面电位差($\Delta_o^w \phi$)可由如下公式表示:

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi^0 + (RT/nF) \ln(a_i^o/a_i^w), \tag{2}$$

$\Delta_o^w \phi^0$ 为两相标准界面电位差, a_i^o 为共同离子在水相的活度, a_i^w 为共同离子在有机相的活度. (2)式表明界面电位差可由共同离子在两相中的活度比来决定, 当共同离子在两相中活度比一定时, $\Delta_o^w \phi$ 是一个固定的数值, 这类界面称之为非极化界面, 目前大多数应用 SECM 研究的液/液界面电荷转移反应均选用此类界面. 采用下面的电化学池可以研究界面电位差对于反应速率常数的影响:

Pt | DCE, 0.001~0.2 mol · L⁻¹ TBATPB,
0.001 mol · L⁻¹ Fc || H₂O, 0.01 mol · L⁻¹ TBACl,
0.005 mol · L⁻¹ K₄Fe(CN)₆ |
H₂O, KCl(饱和), 0.01 mol · L⁻¹ TBACl | AgCl | Ag
通常采用浓度比($K_P = [TBA^+]_o/[TBA^+]_w$)来代替活度比, 所引起的误差一般来讲不会超过 ± 20 mV.

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi^0 + (RT/nF) \ln K_P. \tag{3}$$

在保持水相的 TBA⁺浓度不变的条件下, 界面的电位差 $\Delta_o^w \phi$ 与 lg[TBA⁺]_o 成线性关系. 与之相对应的, 在有机相中 Fc 反应的半波电位与 lg[TBA⁺]_o 也有类似的线性关系. 在 0.001 ~ 0.2 mol · L⁻¹ 的范围内改变有机相 TBATPB 的浓度, 界面电位约变化 130 mV, DCE 相中 Fc 氧化反应的半波电位与 lg[TBATPB]_o 有线性关系(图 3). 图 3 中曲线 1 和 2 分别为 20 和 -3℃ 时 Fc 氧化反应的半波电位与 lg[TBATPB]_o 的线性关系, 其斜率分别为 0.060, 0.053, 结果与理论一致.

2.3 冰/液界面上电子转移反应的动力学参数

通过选择适当的共同离子及改变两相中共同离

子的浓度比 K_P , 在一定范围内来调节界面的电位差, 从而控制两相中氧化还原电对之间的电子转移反应, 即可诱导反向电子转移反应, 也可阻碍正向电子转移反应. 两相之间的电子转移反应速率常数可以通过 SECM 的反馈曲线(i_T - d 曲线, d 为探头和基底之间

图 3 氧化 Fc 的半波电位与有机相中 TBATPB 浓度的线性关系图

的距离)得到. 当探头上的电极反应仅受溶液的氧化还原物质扩散过程控制且探头离基底很远时($d \gg a$), 则探针的稳态电流 $i_{T,\infty}$ 可用公式(1)表示($i_{T,\infty} = i_{ss}$). 当探头的电位控制在稳态极限电流区域, 探头逐渐靠近基底时, 探头上的电流 i_T 将随着 d 的变化和基底的性质的不同而发生变化. 随着探头和基底之间的距离逐渐减小到 $d < a$ 时, 有效传质系数 m 近似为 D/d , m 的增大足以使这一电子转移动力学过程成为决速步骤.

本实验采用常见的 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 作为水相的氧化还原电对, Fc 作为有机相的电子受体, 我们希望在构建的 L/L 界面上实现如下异相之间的氧化还原过程:

在有机相和水相的两个半反应分别为:

我们可以得到 $\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0 = 0.16 \text{ V}$, 这样两相之间的电子转移反应可以认为是一个自发的热力学过程. 但如果我们通过选择适当的共同离子(TBA⁺), 控

制液/液界面上的电位差,从而改变界面上的电子转移反应的动力学过程,可以用 SECM 的正、负反馈电流信号研究这一过程(图 1).

通过拟合所得到的反馈曲线与理论的反馈曲线,可以求出界面反应的动力学参数(见图 4). 对于界面反应(4),我们可以通过 SECM 的 i_T - d 曲线得出反应速率常数^[5]. 探头和基底反应分别为

图 4 -3℃时实验的渐近曲线(实线)与理论曲线(点线)的比较图

-3℃时冰相含有 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl} + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{TBACl}$. 有机相含有 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fc}$ 以及 $0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TBATPB(从上到下). 与之相对应的电子转移速率(k)为 $10.1, 3.62, 2.45, 1.83, 1.01, 0.65, 0.47 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$. 所有实验的渐近速率为 $1 \mu\text{m/s}$

$\text{Fc}(\text{o}) - \text{e} = \text{Fc}^+(\text{o})$ (探头)
 $\text{Fc}^+(\text{o}) + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{w}) = \text{Fc}(\text{o}) + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{w})$ (基底)
由于我们采用的支持电解质在两相的浓度都较小,可以认为没有离子转移(IT)反应发生. 如果在液/液界面上发生的 ET 反应是一个界面电位控制的过程,用探头电流 i_T 和探头与基底的距离 L 的关系来研究 ET 反应的动力学过程可以采用下面的公式^[3~5]:

$$k_f = K[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \exp(-\Delta G^\ddagger / RT), \quad (7)$$
$$\Delta G^\ddagger = -\alpha F(\Delta E^0 + \Delta_w^0 \phi)$$
$$= K_1 - 0.059\alpha F \log[\text{TBA}^+]_0 / [\text{TBA}^+]_w, \quad (8)$$

K 和 K_1 是正比常数. 由(7)和(8)式可以得到,在同一 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 浓度下, $\lg k_f$ 与 $\lg[\text{TBA}^+]_0$ 有下面的线性关系:

$$\lg k_f = K_2 + 0.059\alpha F / RT \log[\text{TBA}^+]_0, \quad (9)$$

K_2 是正比常数. 对 $\lg k_f$ 与 $\log[\text{TBA}^+]_0$ 的线性关系进行

分析(图 5),可以由直线的斜率得到电子传递常数 $\alpha = 0.38 \pm 0.03$, 这些实验结果说明这是一个界面电位控制的 ET 过程.

2.4 温度对 L/L 界面上电子转移速率常数的影响

为了分析温度对 L/L 界面上电子转移速率常数的影响,在 $-15 \sim 25^\circ\text{C}$ 的范围内,间隔 5°C 应用 SECM 分别研究了不同条件下的反馈曲线,通过拟合实验

图 5 电子转移速率与有机相中 TBATPB 浓度的对应关系图
所有的实验数据来自于图 4

和理论曲线得到了相应条件下的电子转移速率常数. 在一个给定的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 浓度和共同离子浓度比的条件下,反应温度决定了速率常数. 图 6 给出了电子转移速率常数随着温度的减少而减少的趋势. 速率常数随着温度而变化的关系可以通过下面的方程来表达:

$$k_f = K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}].$$
$$\exp\left[-\alpha F\left(-\Delta E^0 - \Delta_w^0 \phi - \frac{RT}{F} \ln[\text{TBA}^+]_0\right) / RT\right], \quad (10)$$

在给定的条件下可以表现为:

$$\ln k_f = K_4 - \alpha F(\Delta E^0 + \Delta_w^0 \phi) / RT - \alpha \ln[\text{TBA}^+]_0, \quad (11)$$

K_3 和 K_4 是正比常数. 图 6 表明当两相中共同离子比保持不变的条件下 $\ln k_f$ 与 $1/T$ 成线性关系. 保持水相 TBA^+ 浓度不变,通过改变有机相的 TBA^+ 来改变共同离子浓度比的条件下,曲线的斜率彼此接近,共同离子浓度比的不同完全体现在截距的变化上. 表 2 为由图 6 得到的 α 数据,比较小的 α 数据结果表明由方程(10)和(11)得到的异相电子转移反应驱动力方程可能过于简单,国际上有关此方面仍存在争议,在这方面的研究还需要更加深入的工作.

图 6 $\ln k_f$ 与 $1/T$ 的线性关系图
水相含有 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl} + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{TBACl}$. 有机相含有 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fc}$ 以及 $0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TBATPB(从上到下). 温度的变化范围是 $258\sim 298 \text{ K}$

表 2 图 6 中各段直线所对应的斜率与由斜率求得的电子传递系数 α^a

$[\text{TBA}^+](\text{o})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	斜率 ₁	α_1	斜率 ₂	α_2
1	543	0.29 ± 0.02	383	0.21 ± 0.02
5	534	0.29 ± 0.01	496	0.27 ± 0.02
10	519	0.28 ± 0.02	482	0.26 ± 0.02
20	493	0.27 ± 0.02	433	0.23 ± 0.03
40	503	0.27 ± 0.01	365	0.20 ± 0.02
100	480	0.26 ± 0.02	365	0.20 ± 0.01
200	499	0.27 ± 0.01	362	0.20 ± 0.02

a) 斜率₁和 α_1 分别表示在 $0\sim 25^\circ\text{C}$ 温度区间内求得的斜率与电子传递系数, 斜率₂和 α_2 分别表示在 $-15\sim -3^\circ\text{C}$ 温度区间内求得的斜率与电子传递系数

3 结论

我们采用 SECM 研究了 DCE 相的 Fc^+ 和冰相的亚铁氰化钾之间的电子转移反应. 通过拟合 SECM 的实验和理论反馈曲线的方法, 分别测量了在共同离子不同浓度比时和一定温度条件下, 两相之间的电子转移速率常数, 由电化学方法研究了温度对界面上电子转移速率的影响, 通过实验数据计算了界面上电子传递系数. 与我们原有的采用高氯酸根离子作为共同离子的工作相比^[12], 在两相中的氧化还原电对的半波电位差随温度的变化正好相反. 本实验结果表明可通过选择适当的共同离子来控制界面的反应速率, 同时进一步证明所形成的冰/液界面可作为 SECM 的基底.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20173058)、中国科学院和电分析化学国家重点实验室基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 Girault H H. Charge transfer across liquid-liquid interfaces. In: Bockris J O'M, Conway B E, White R E, eds. Modern Aspects of Electrochemistry, Vol 25. New York: Plenum Press, 1993. 1
- 2 Volkov A G, Deamer D W. Liquid/Liquid Interfaces. Boca Raton: CRC Press, Inc, 1996
- 3 张志全, 佟月红, 孙鹏, 等. 应用扫描电化学显微镜研究液/液界面上离子诱导的反向电子转移反应. 高等学校化学学报, 2001, 2(2): 206~211
- 4 Wei C, Bard A J. Application of SECM to the study of charge transfer processes at the liquid/liquid interface. J Phys Chem, 1995, 99(43): 16033~16042
- 5 Tsionsky M, Bard A J, Mirkin M V. Potential dependence of the electron-transfer and film formation at the liquid/liquid interface. J Phys Chem, 1996, 100(45): 17881~17888
- 6 Shao Y, Mirkin M V. Probing ion transfer at the liquid/liquid interface by scanning electrochemical microscopy (SECM). J Phys Chem B, 1998, 102(49): 9915~9921
- 7 Liu B, Mirkin M V. Potential-independent electron transfer rate at the liquid/liquid interface. J Am Chem Soc, 1999, 121(36): 8352~8355
- 8 Amemiya S, Bard A J. Scanning electrochemical microscopy. 40. Voltammetric ion-selective micropipet electrodes for probing ion transfer at bilayer lipid membranes. Anal Chem, 2000, 72(20): 4940~4948
- 9 Koryta J, Vanysek P. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol 12. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1981. 113
- 10 Doe H, Kobayashi T, Sawada H. Characterization of ice electrodes. J Electroanal Chem, 1995, 383(1): 53~59
- 11 Rahaman M, Doe H. Ion transfer of tetraalkylammonium cations at an interface between frozen aqueous solution and 1,2-dichloroethane. J Electroanal Chem, 1997, 424(1): 159~164
- 12 Zhang Z, Ye J, Sun P, et al. Study of electron transfer across the liquid/ice-like matrix interface by scanning electrochemical microscopy. Anal Chem, 2002, 74(7): 1530~1536
- 13 Lee C, Miller C J, Bard A J. Scanning electrochemical microscopy: preparation of submicrometer electrodes. Anal Chem, 1991, 63(1): 78~84
- 14 Quinn B, Kontturi K. Aspects of electron transfer at ITIES. J Electroanal Chem, 2000, 483(1): 124~134
- 15 Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1980

(2002-05-16 收稿, 2002-10-08 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-23-1802>