

碳纤维微电极研究(XI)*

——利用温度效应测定电极反应的热力学和动力学参数

鞠焜先 陈洪渊 高 鸿

(南京大学化学系, 南京, 210008)

摘要 研究了温度对碳纤维微电极上伏安曲线的影响及温度与电极电位的关系, 测定了电极反应的热力学参数. 由电流与温度的关系测定了去极剂的扩散活化能 E_a 和 E_b . 利用微电极具有高速传质的特性, 测定了常规电极上为可逆反应的电极反应标准速率常数 k^0 , 并通过 k^0 与温度的关系测定了电极反应的活化能.

关键词 碳纤维微电极 温度效应 热力学常数 动力学参数 二茂铁及其衍生物

由于微电极的边缘效应, 常规电极上一些完全受扩散控制的可逆反应在微电极上变为扩散与反应速率同时控制的准可逆或完全受反应速率控制的不可逆反应^[1,2], 较低的 iR 降、电容电流使高阻溶液中的电化学动力学的研究以及异相快电子迁移速率常数的测定成为可能^[3-5]. 我们^[6]曾测定了二茂铁在乙腈中的 D 和 k^0 值, 结果与文献^[6,7]吻合.

关于微电极的温度效应以及利用温度效应测定热力学和动力学参数的研究还未见报道. 由于微电极的稳态特性, 可以方便地测定高阻溶液中去极剂的标准电极电位, 本文通过温度对电极电位和 k^0 的影响测定了二茂铁(Fc)及乙酰基二茂铁(Fc-acetyl)的热力学参数和电极反应活化能, 为微电极在电化学和电分析化学的研究与应用开辟了新途径.

基 本 原 理

设反应 $R \rightleftharpoons O + ne$ 在较低扫速时是可逆的, 并且在半径为 r 的微盘电极上出现稳态伏安图, 稳态电流与电位关系为^[8]:

$$E = E_{D_r}^0 - (RT/nF) \ln[(I_a - I_c)/I_c] \quad (1)$$

式中, $E_{D_r}^0 = E^0 + (RT/nF) \ln(f_0 D_R / f_R D_O)$, f 为活度系数, D 为扩散系数. 若 $D_O = D_R$, $f_0 = f_R$, 则有 $E^0 = E_{D_r}^0$. 从而可求得反应体系的标准电极电位. 从 E^0 与 T 的关系可得 $(\partial E^0 / \partial T)_p$, 从而利用 $\Delta G^0 = -nFE^0$ 及 $(\partial \Delta G^0 / \partial T)_T = -nF(\partial E^0 / \partial T)_p$ 进一步求得 $\Delta H^0 = -nFE^0 + nFT(\partial E^0 / \partial T)_p$, $\Delta S^0 = nF(\partial E^0 / \partial T)_p$, $Q_R^0 = nFT(\partial E^0 / \partial T)_p$ 及与氢标准参比电极组成的原电池的平衡常数 $K = \exp(nFE^0 / RT)$.

已知微盘电极上稳态极限电流 $I_a = 4nFD_0 c_R^0 r$, 注意到 D 受温度的影响^[9,10], 则有

$$\ln I_a = \ln(4nFD_0 c_R^0 r) - E_a / RT \quad (2)$$

作 $\ln I_a \sim 1/T$ 曲线可得扩散活化能 E_a 及 D_0 , 进而可得任意温度下的扩散系数.

收稿日期: 1991-11-19. 修改稿收到日期: 1992-06-26. 联系人: 陈洪渊.

* 国家自然科学基金资助课题, 同时得到中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放实验室的资助.

由于微电极上传质速率极快, 很易通过增加扫描速率, 使电极反应变成准可逆, 此时电极反应既受扩散控制又受电极反应速率控制, 在稳态条件下有^[11]:

$$E = E^* - [2.3RT/(1-\alpha)nF] \lg \{ [1 - (I/I_d)(1 - e^{-\alpha})]^{1-\alpha} / (I/I_d) \} \quad (3)$$

式中 $E^* = E^{\circ} - [2.3RT/(1-\alpha)nF] \lg [\pi k^{\circ} r / 4D]$, 由式(3)得 α 和 k° . k° 受温度的影响^[10]

$$\ln k^{\circ} = \ln A - E_{a2} / RT \quad (4)$$

作 $\ln k^{\circ} \sim 1/T$ 关系图, 由其斜率可得表观反应活化能 E_{a2} , 从截距可得 A .

实验部分

1 仪器与试剂

Polarecord E506, VA-Scanner E612 (Metrohm Co. 瑞士); XJP821-B 型新极谱仪 (江苏电分厂); 3036X-Y 记录仪 (四川仪表厂); 超级恒温槽 (重庆试验设备厂). CFME 为工作电极^[11], Pt 为对电极, SCE 为参比电极. 乙腈经二次蒸馏提纯. $N(C_4H_9)_4ClO_4$ 用 $N(C_4H_9)_4Br$ 和 $HClO_4$ 制备, 并重结晶纯化. Fc、Fc-acetyl 等试剂均为 A.R. 级.

2 实验方法

参比电极用饱和 KCl 与 0.1 mol/L $N(C_4H_9)_4ClO_4$ 乙腈溶液的双盐桥构成, 并控制在 25°C, 它对标准氢电极的电势为 +0.253 V. 取 5 mL 乙腈加入适量的 $N(C_4H_9)_4ClO_4$ 和 Fc 或 Fc-acetyl (1.3×10^{-3} mol/L), 在 N_2 气氛下, 以不同温度进行实验.

结果与讨论

1 微电极半径的测定

二茂铁在乙腈中的 D 为 2.4×10^{-5} cm²/s (25°C)^[12], 由测得的极限电流 (图 1) 可得电极半径为 8.5 μ m, 大于扫描电镜测量值 (5.9 μ m), 这是由于电极表面较粗糙, 使表面积增加. 但经校正后不影响实验计算结果.

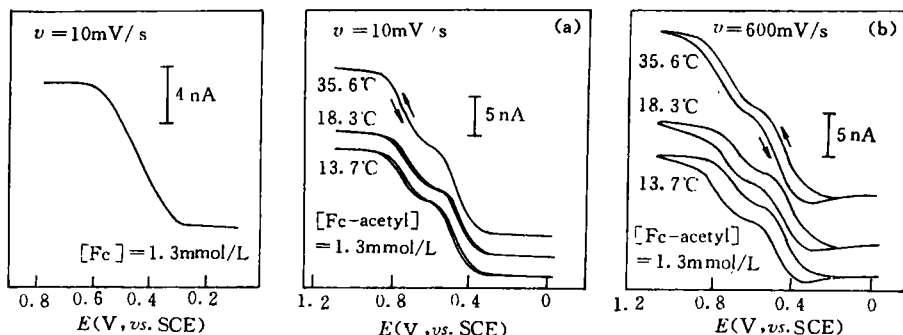


图 1 二茂铁的循环伏安曲线

图 2 乙酰基二茂铁的循环伏安曲线

2 温度对伏安曲线的影响

在不同温度下, 乙酰基二茂铁的伏安曲线如图 2 所示. 温度增加使 D 增加, 因而电流增大. 扫速较大时, 电极过程还受电极反应速率的影响, 电流随温度增加更显著. 在循环伏安图上出现正向和反向扫描的曲线分离, 这一分离称为“滞后环”(由正向反应的产物没有及时离开电极表面, 在反向扫描时发生逆向反应而使总电流降低引起). 温度增加, 扩散速度加

快,从而使滞后环减小。扫速较大, $E_{1/2}$ 随温度增加负移也较大,因为此时它不但与热力学因素有关,而且动力学因素也有影响,温度增加反应速率增大。Fc-acetyl 的伏安曲线有 2 个台阶,在低扫速时电流相近,可假定二步反应均为单电子反应。

3 稳态极限电流与温度的关系

在 $v=10$ mV/s 时 $\ln I_d \sim 1/T$ 关系如图 3 所示,从直线的斜率与截距以及式(2)求得的 D_0 、 E_{a1} 见表 1。利用 D_0 、 E_{a1} 可得任意温度下的 D , 25℃ 时的 D 与文献^{6,12}一致,说明了这一关系的可靠性。

表 1 D_0 及 E_{a1} 的测定结果

体 系	D_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	E_{a1} (kJ/mol)	$D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})(25^\circ\text{C})$	
			本法	文献 ^[6]
Fc	6.50×10^{-5}	14.0	2.3×10^{-5}	2.4×10^{-5}
Fc-acetyl	1.32×10^{-4}	10.0	2.3×10^{-5}	2.2×10^{-5}

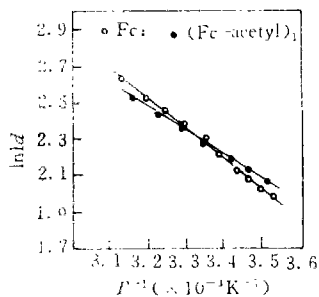


图 3 $\ln I_d \sim 1/T$ 关系

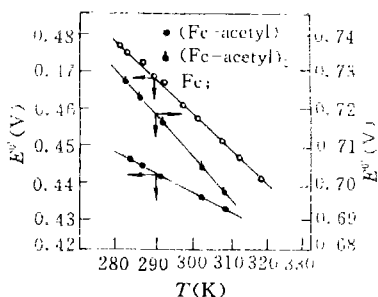


图 4 $E'' \sim T$ 关系

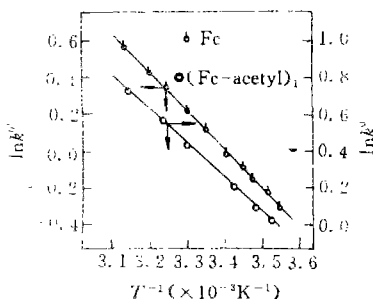


图 5 $\ln k'' \sim 1/T$ 关系

4 标准电极电位的测定

用修正的三电极系统只能得到准确度为 ± 0.002 V 的半波电位¹³。微电极的特性使准确度进一步提高。低扫速时(10 mV/s)获得的稳态 $I \sim E$ 曲线符合方程(1), 从对数分析可得 E'' 。 E'' 与 25℃ 时参比电极电势相加可得去极剂的标准电极电位。测定时保持参比电极和盐桥的温度为 25℃, 从而可忽略测定过程中参比电极电位及液接电势的变化, 并且由于使用高浓度盐桥和微电极, 提高了测得电极电位的准确度, 误差小于 ± 0.002 V。

5 标准电极电位与温度的关系及热力学常数的测定

E'' 与 T 的关系如图 4 所示。由图 4 可求得 $\partial E'' / \partial T$, 从而可以求得电极反应 ΔS^\ddagger 、 ΔG^\ddagger 、 ΔH^\ddagger 和 Q_H , 并且由 E'' 可得电极反应与标准氢电极组成的原电池反应的平衡常数(低于 0.002 V 的电位测定误差对 K 和 ΔG^\ddagger 的影响也可忽略), 结果见表 2, 乙酰基二茂铁第一峰的 ΔS^\ddagger 较低, 而第二峰的 ΔS^\ddagger 却较高, 说明反应机理不同。

表 2 热力学常数的测定结果(25℃)

体 系	$\partial E'' / \partial T$ ($\times 10^{-3}$)	E'' (V)	ΔS^\ddagger (J/mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	Q_H (kJ/mol)	平衡常数 K
Fc	-1.11	0.713	-107	68.8	-101	-31.9	1.2×10^{12}
Fc-acetyl	峰 1	-5.46	0.691	-52.7	-66.7	-82.4	4.9×10^{11}
	峰 2	-1.22	0.963	-118	-92.9	-128	2.0×10^{10}

6 反应速率常数的测定及其与温度的关系

由实验求得的 E'' 、电极半径和扩散系数 D 以及在稳态条件下($v=200$ mV/s 时)测得不同温度下的 I 和 I_d , 利用式(3)可求得不同温度的 k'' 值, 从 $k'' \sim 1/T$ 直线的截距和斜率(图 5)求

得的 A 与 E_{a2} 列于表 3. 由 A 及 E_{a2} 算得的 25°C 时标准反应速率常数与文献值^[5,6]接近. 乙酰基二茂铁第二步氧化的 k'' 很大, 必须进一步提高扫描速率使该步反应变为可逆反应. 但是由于保持稳态条件下所能允许的最大扫速取决于微盘电极的半径, 半径越小, 可允许的扫速越高, 从而能测定的 k'' 值越大. 本文所用的电极半径, 尚难满足测定乙酰基二茂铁第二步氧化 k'' 时所需高速扫描的要求.

表 3 动力学常数的测定结果 (25°C)

体 系	$A(\text{cm/s})$	$E_{a2}(\text{kJ/mol})$	$k''(\text{cm/s})$	$k''(\text{cm/s})$
Fc	1.46×10^3	17.8	1.13	$1.07^{[5]}, 1.1 \sim 1.3^{[6]}$
Fc-acetyl 第 1 峰	1.16×10^3	15.6	2.15	$2.11^{[6]}$

参 考 文 献

- 1 Koichi Aoki, Koichi Tokuda, Hiroaki Matsuda; J. Electroanal. Chem., 1987, **235**: 87
- 2 Scharifker B., Hills G.; J. Electroanal. Chem., 1981, **130**: 81
- 3 Howell J. O., Wightman, R. M.; J. Phys. Chem., 1984, **88**: 3915
- 4 Howell J. O., Wightman, R. M.; Anal. Chem., 1984, **56**: 524
- 5 Mondenogro, M. I., Pletcher, D.; J. Electroanal. Chem., 1986, **200**: 371
- 6 陈洪渊, 鞠焜先; 高等学校化学学报, 1991, **12**: 1459
- 7 Bond, A. M., Fleischman, M., Robinson, J.; J. Electroanal. Chem., 1984, **168**: 299
- 8 Zoski, C. G., Bond, A. M., Colyer, C. I., Myland, J. C., Oldham, K. B.; J. Electroanal. Chem., 1989, **263**: 1
- 9 Chen Hongyuan, Neeb, R.; Fresenius Z. Anal. Chem., 1984, **319**: 240
- 10 陈洪渊, 方惠群, 成于飞, Neeb, R.; 高等学校化学学报, 1988, **9**: 1196
- 11 陈洪渊, 鞠焜先; 化学传感器, 1988, **8**(4): 28
- 12 Kuwana T., Bulitz, D. E., Hoh, G.; J. Am. Chem. Soc., 1960, **82**: 5811
- 13 伏契克 A. A. 著; 章咏华, 汪尔康译; 无机去极剂半波电位, 北京: 科学出版社, 1961: 5

Investigation on Carbon Fiber Microelectrode (XI)

—The Determination of the Thermodynamic and Kinetic Parameters by the Temperature Effect

JU Huang-Xian, CHEN Hong-Yuan*, GAO Hong(H. Kao)

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008)

Abstract The effects of temperature on the electrochemical behaviour of ferrocene and its derivative at a carbon fiber microelectrode were studied. By means of the noble feature of microelectrode, and the temperature effect on currents, electrode potentials as well as heterogeneous electron transfer rate constant, a number of thermodynamic and kinetic parameters, such as E_{a1} , D_0 , k'' , $\Delta S''$, $\Delta G''$, $\Delta H''$, Q_H' and K , were determined.

Keywords Carbon fiber microelectrode, Temperature effect, Thermodynamic constant, Kinetic Parameter, Ferrocene and its derivative

(Ed.: Z, A)