中 国 科 学
1990 年 1 月　　B 辑　　第 1 期

线性电流扫描过程中的液/液界面离子转移动力学*

庞志成　汪尔康**　张　正***
(中国科学院长春应用化学研究所,长春130022)

摘　要

本文从理论上推导了在线性电流扫描过程中，离子在液/液界面转移的电位-电流方程. 提出了利用线性电流扫描方法获取离子转移动力学参数的方法. 并对液/液界面电化学中常用的基本电解质离子 ($TPAs^+$) 在水/硝基苯界面的转移进行了实际研究.

关键词：线性电流扫描，离子转移，液/液界面电化学

液/液界面电化学是电化学的一个新研究领域[1-4]. 其研究对象主要是液/液界面离子与电子转移的热力学与动力学问题. 目前绝大多数工作都是致力于界面的离子转移研究. 研究方法主要有计时电位法与循环伏安法，偶而也采用一些其他电化学方法，如溶出伏安法、卷积伏安法、电位阶跃法、界面阻抗法等. 液/液体系具有较高的电阻. 在有些方法中，由于这种高的溶液电阻，界面电位差不易准确确定，而且基于电位扫描的各种伏安方法在研究离子转移时都遇到电位-电流曲线方程过于复杂而无法用简明的解析式加以表达的困难，这就给研究离子转移动力学造成了困难. 针对这种情况，我们提出了用线性电流扫描法研究液/液界面上的离子转移[5]. 线性电流扫描法兼有计时电位法和电位扫描伏安法的优点，能够实现准确地扣除体系液体电阻上的压降，而且可以用解析式表达出电位-电流曲线方程，因而适合于液/液界面离子转移的研究. 用此方法，我们进行了一系列对于可逆离子转移的研究[5-8]. 这里，我们将把这一方法推进到准可逆和不可逆离子转移的研究领域，用以研究离子转移的动力学问题.

一、理　论

用线性电流扫描法研究液/液界面上的可逆离子转移，可以得到界面电位差 $\Delta_0^w\phi$ 与离子转移电流 I 的关系式是[9]:

$$\Delta_0^w\phi_{\pm} = \Delta_0^w\phi_{0.63\tau} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{I_\tau(0)^{3/2} \pm |I|^{3/2}}{I_\tau(w)^{3/2} \mp |I|^{3/2}}, \tag{1}$$

本文 1988 年 2 月 1 日收到，1989 年 6 月 24 日收到修改稿.
* 国家自然科学基金资助项目.
** 联系人.
*** 现在美国得克萨斯大学化学系.

式中 $I_\tau(o)$, $I_\tau(w)$ 分别是有机相 (o) 和水相 (w) 的极限扩散电流，$\Delta_0^w\phi_{0.63\tau}$ 相当于离子转移的半波电位，其它符号意义同一般，式中正负号如下决定：上面的符号用于正电流扫描过程，下面的符号用于负电流扫描过程(下同).

对于液/液界面上的准可逆和不可逆离子转移，不能用(1)式那样的类似 Nernst 方程来表达界面电位差. 在这种情况下，界面电位差、离子界面浓度与转移电流之间的关系应该用 Butler-Volmer 方程表达[10,11]:

$$I = zFAk_fC(w)\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\Delta_0^w\phi\right) - zFAk_bC(o)\exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\Delta_0^w\phi\right], \tag{2}$$

式中 z 是离子的电荷数，A 是界面面积，$C(w)$ 和 $C(o)$ 分别是离子在水相和有机相的界面浓度，k_f 和 k_b 分别是离子转移的正向速率常数和逆向速率常数，α 是离子转移系数. 在液/液界面电化学中，离子准可逆转移和不可逆转移时的行为，都可用 Butler-Volmer 方程加以描述.

方程(2)可以写成下列形式:

$$I = i_0\left(\frac{C(w)}{C^0(w)}\right)\exp\left[\frac{\alpha zF}{RT}(\Delta_0^w\phi - \Delta_0^w\phi_0)\right]$$
$$- i_0\left(\frac{C(o)}{C^0(o)}\right)\exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}(\Delta_0^w\phi - \Delta_0^w\phi_0)\right], \tag{3}$$

式中 $C^0(w)$ 和 $C^0(o)$ 分别是离子在水相和有机相的初始浓度，$\Delta_0^w\phi_0$ 是体系在初始点状态下的界面电位差，i_0 是交换电流:

$$i_0 = zFAKC^0(w)^{(1-\alpha)}C^0(o)^\alpha, \tag{4}$$

式中 K 是离子转移的标准速率常数.

定义离子转移的过电压为

$$\eta = \Delta_0^w\phi - \Delta_0^w\phi_0, \tag{5}$$

则方程(3)可以改写成

$$\frac{I}{i_0} = \frac{C(w)}{C^0(w)}\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right) - \frac{C(o)}{C^0(o)}\exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right]. \tag{6}$$

在线性电流扫描过程中，离子的水相界面浓度和有机相界面浓度都在不断发生变化. 通过求解 Fick 扩散方程，可以得到离子的水相界面浓度是[5]:

$$C(w) = C^0(w)\left(1 \mp \frac{|I|^{3/2}}{I_\tau(w)^{3/2}}\right), \tag{7}$$

同样地，离子在有机相界面浓度是:

$$C(o) = C^0(o)\left(1 \pm \frac{|I|^{3/2}}{I_\tau(o)^{3/2}}\right). \tag{8}$$

不论是可逆离子转移，还是不可逆离子转移，这 2 个浓度表达式都是适用的. 把浓度表达式(7)和(8)代入方程 (6) 就得到完整地描述在线性电流扫描过程中离子转移的过电压 η 和离子转移电流 I 之间关系的方程:

$$\frac{I}{i_0} = \left(1 \mp \frac{|I|^{3/2}}{I_\tau(w)^{3/2}}\right)\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right) - \left(1 \pm \frac{|I|^{3/2}}{I_\tau(o)^{3/2}}\right)\exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right]. \tag{9}$$

在正电流线性扫描过程中，用上面一个符号，在负电流线性扫描过程中，用下面一个符号.

在不同情况下对方程(9)进行相应的近似处理，可以方便地求得离子转移的有关参数:

1）在体系中的转移离子具有很大的交换电流，电流扫描幅度比此交换电流小得多的情况下，这时离子转移的过电压就很小．那么，就可以把方程(9)中关于 η 的指数项按幂级数展开而仅取其常数项和线性项；在线性电流扫描的初始阶段，扫描电流远远小于离子的极限扩散电流．这样，方程(9)就可以简化为

$$\frac{I}{i_0}=\frac{zF}{RT}\cdot\eta,\quad (I\ll I_\tau(\mathrm{w}),\ I\ll I_\tau(\mathrm{o})), \tag{10}$$

由此获得了根据电流扫描初始点附近的扫描曲线求取离子交换电流的方法：

$$i_0=\frac{RT}{zF}\cdot\frac{I}{\eta},\quad (I\ll I_\tau(\mathrm{w}),\ I\ll I_\tau(\mathrm{o})). \tag{11}$$

2）在一般情况下，可以用线性电流扫描曲线在初始点的切线来求离子交换电流 i_0 和离子转移极化电阻 R_r．在初始点附近对方程(9)微分，可以直接得到

$$\left.\frac{d\eta}{dI}\right|_{\substack{\eta\to 0\\ I\to 0}}=\frac{RT}{zF}\cdot\frac{1}{i_0}, \tag{12}$$

$\frac{d\eta}{dI}$ 正是离子转移的极化电阻 R_r．由此便可计算离子转移交换电流 i_0：

$$i_0=\frac{RT}{zF}\cdot\frac{1}{R_r},\quad (I\ll I_\tau), \tag{13}$$

能够直接根据扫描曲线在初始点的斜率很方便地求得离子转移的极化电阻和交换电流，这是线性电流扫描法研究离子转移时的一个优点．

3）在离子转移高度不可逆时，即使在通常的电流扫描范围内，离子转移的过电压也很大．在这种情况下，方程(9)中的 2 个指数项相差悬殊，而可以略去其中小的一项．在正电流线性扫描过程中，方程(9)的第二项变得很小也可以略去．则方程(9)简化为

$$\frac{I}{i_0}\doteq\left(1-\frac{I^{3/2}}{I_\tau(\mathrm{w})^{3/2}}\right)\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right), \tag{14}$$

于是过电压 η 与转移电流 I 之间存在着简单的对数关系：

$$\eta=\frac{RT}{\alpha zF}\ln\frac{I_\tau(\mathrm{w})^{3/2}}{i_0}+\frac{RT}{\alpha zF}\ln\frac{I}{I_\tau(\mathrm{w})^{3/2}-I^{3/2}}, \tag{15}$$

式中右边第一项是常数．据此，就可以用对数分析法求取离子转移系数 α，进而由常数项获得交换电流 i_0．

同样地，在负电流线性扫描过程中，可以略去方程（9）中的第一项而得到简单的 η-I 关系：

$$\eta=-\frac{RT}{(1-\alpha)zF}\ln\frac{I_\tau(\mathrm{o})^{3/2}}{i_0}-\frac{RT}{(1-\alpha)zF}\ln\frac{|I|}{I_\tau(\mathrm{o})^{3/2}-|I|^{3/2}}. \tag{16}$$

4）在一般情况下，直接由方程(9)可求得离子转移系数 α：

$$\alpha=\frac{RT}{zF\eta}\ln\left\{\left(\frac{I}{i_0}\right)\Big/\left[\left(1\mp\frac{|I|^{3/2}}{I_\tau(\mathrm{w})^{3/2}}\right)-\left(1\pm\frac{|I|^{3/2}}{I_\tau(\mathrm{o})^{3/2}}\right)\exp\left(-\frac{zF}{RT}\eta\right)\right]\right\}, \tag{17}$$

在求得了离子交换电流和离子转移系数后，就可以求得离子转移的正向速率常数 k_f 和逆向速率常数 k_b：

$$k_f = i_0 / \left\{ zFAC^0(\mathrm{w}) \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} \Delta_0^{\mathrm{w}} \phi_0 \right) \right\}, \tag{18}$$

$$k_b = i_0 / \left\{ zFAC^0(\mathrm{o}) \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \Delta_0^{\mathrm{w}} \phi_0 \right] \right\}. \tag{19}$$

5) 将正电流线性扫描曲线和负电流线性扫描曲线联合在一起，得到一条通过初始点的完整的双向线性扫描联合曲线. 根据联合曲线在初始点的斜率和以初始点为中心的一些对称点的电流之间的关系以及在不同扫描速度下电流随扫速的变化关系，可以判别离子转移的可逆性[9].

二、实 验

实验体系 我们选用四苯砷离子 ($TPAs^+$) 在水/硝基苯界面上的转移作为研究对象. 这是因为: 1) 四苯砷离子是常用的有机相支持电解质离子. 在研究其它电活性离子在水/有机相界面上的转移时，常混杂着支持电解质离子转移的"基底"电流，形成干扰. 弄清了支持电解质离子在界面上的转移行为，就可以设法把它对电活性离子的干扰影响加以消除. 2) 四苯砷离子的转移行为至今没有被研究过. 这是由于通常运用的基于电位扫描的各种伏安方法，只能研究在"电位窗"内转移的离子，而无法研究支持电解质离子本身的转移. 3) 四苯砷离子是适合于进行动力学研究的为数很少的几种离子之一. 迄今所研究过的离子转移，绝大多数是完全可逆转移，而准可逆转移和不可逆转移的例子很少. 因此，我们就把四苯砷离子作为准可逆转移的一种典型例子加以研究.

选用的体系构成如下电池:

Ag	AgCl	0.005mol/L TPAsCl ($C^{0\prime}$(w)) 参考水相 (w′)	0.005mol/L TPAsTPB (C^0(o)) 硝基苯相(o)	0.01mol/L NaF + TPAsCl(C^0(w)) 水相 (w)	AgCl	Ag
参考电极 RE2					参考电极 RE1	
	E_2	$\Delta_0^{\mathrm{w}}\phi'_{\mathrm{ref}}$		$\Delta_0^{\mathrm{w}}\phi$	E_1	

其中 (w) 相和 (o) 相之间的界面为所研究的液/液界面，其界面电位差为 $\Delta_0^{\mathrm{w}}\phi$. 参考水相 (w′) 是为检测有机相电位而引入的. RE1 和 RE2 是两相的参考电极. 各界面的电位差如上所示. 电池的端电压为

$$E = \Delta_0^{\mathrm{w}}\phi - \Delta_0^{\mathrm{w}}\phi'_{\mathrm{ref}} + E_1 - E_2 = \Delta_0^{\mathrm{w}}\phi + \text{常数} \tag{20}$$

仪器 线性电流扫描仪是自制的[5]. 用 X-Y 记录仪记录电位-电流曲线，X 轴记录电位，Y 轴记录电流. 所用的电解池与 Homolka 等用的四电极电解池一样[12].

化学药品 用氟化钠为水相支持电解质，用 2 次蒸馏水配制水相溶液. 用硝基苯作为有机相溶剂，四苯硼酸四苯砷 (TPAsTPB) 为有机相支持电解质. 所有的化学药品都是分析纯.

所有的实验均在室温(20 ± 1℃)下进行.

三、结果和讨论

图 1 是正电流线性扫描过程中，$TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面上转移时的电位差-电流

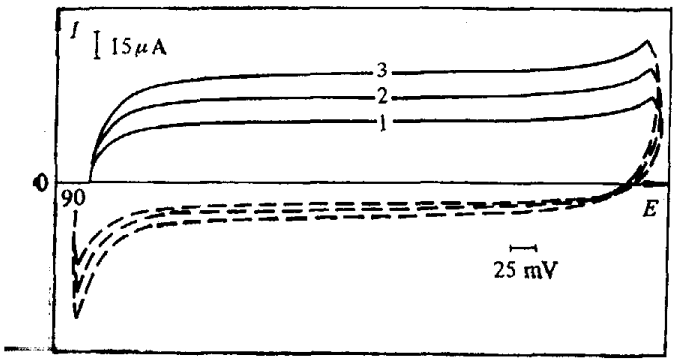

图 1　循环线性电流扫描过程(先正扫,后负扫)中，$TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面转移时的电位差-电流曲线

(水相：0.01mol/L NaF 和 4×10^{-4}mol/L TPAsCl，硝基苯相：0.005mol/L TPAsTPB，扫速：1——2 μA/s，2——5μA/s，3——10μA/s，实线：初始正扫曲线，虚线：其它阶段扫描曲线)

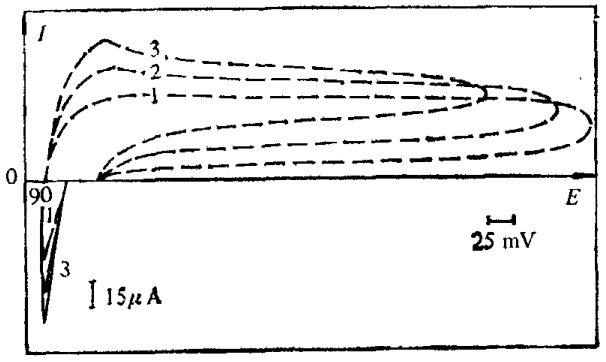

图 2　循环线性电流扫描过程(先负扫，后正扫)中，$TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面转移时的电位差-电流曲线

(条件同图 1，实线：初始负扫曲线，虚线：其它阶段扫描曲线)

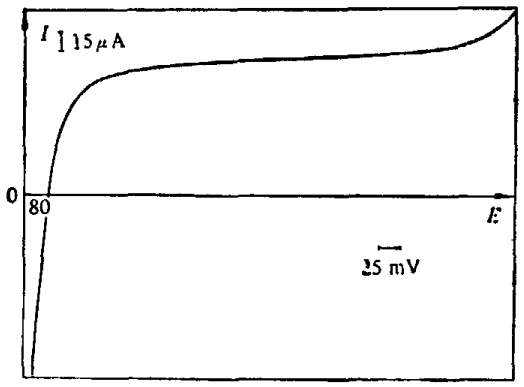

图 3　$TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面转移的线性电流正向扫描和负向扫描之联合曲线

(水相：0.01mol/L NaF，6×10^{-4}mol/L TPAsCl，硝基苯相：0.005mol/L TPAsTPB，扫速：20 μA/s)

曲线．在实际研究中，为了使体系在电流扫描之后尽早恢复到初始平衡状态，采用了循环线性电流扫描法[5]．这就是在正电流扫描之后再作负电流扫描，使扫描一周后流过界面的正负电量相等．图中的实线是从初始点开始的正电流线性扫描曲线，虚线是其它阶段的扫描曲线．在正电流扫描过程中，$TPAs^+$ 离子从水相转移进入有机相．在初始点附近，正扫曲线并不垂直于 X 轴，这说明 $TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面上的转移不是一种完全可逆的离子转移[9]．

图 2 是在负电流线性扫描过程中，$TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面上转移时的电位差-电流曲线．实线表示从初始点开始的负电流扫描曲线，虚线表示在整个循环过程中其它阶段的扫描曲线．在负电流扫描过程中，$TPAs^+$ 离子从有机相转移进入水相．由于在本实验体系中 $TPAs^+$ 离子在有机相的浓度很大，而且它又是有机相的支持电解质离子，因此本体系中该极限扩散电流很大．超过了所用电流扫描仪的允许扫描幅度．因此，实际负扫曲线只是完整的负扫曲线之一部分．

图 3 是 $TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面上转移的线性电流正向扫描和负向扫描之联合曲线．在初始点作联合扫描曲线的切线，就可计算 $TPAs^+$ 离子转移的极化电阻和交换电流．

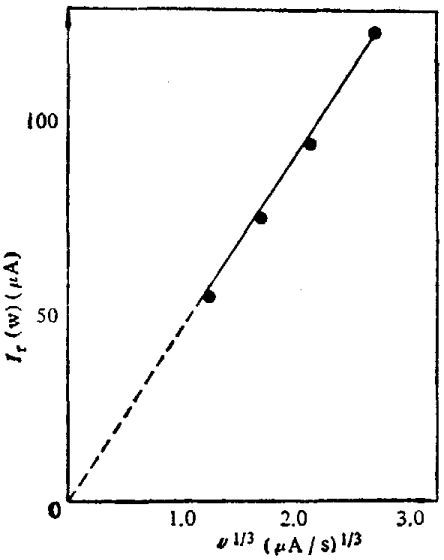

图 4 $TPAs^+$ 离子的极限扩散电流与电流扫速之关系

(水相: 0.01mol/L NaF, 8×10^{-4}mol/L TPAsCl, 硝基苯相: 0.005mol/L TPAs TPB)

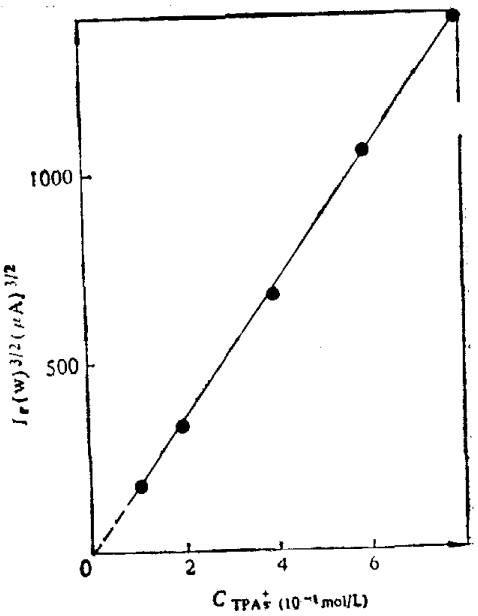

图 5 $TPAs^+$ 离子的极限扩散电流与水相中 $TPAs^+$ 离子浓度之间的关系

(水相支持电解质: 0.01mol/L NaF, 硝基苯相: 0.005mol/L TPAsTPB, 电流扫速: 20μA/s)

图 4 表明对于 $TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面的转移,其极限扩散电流与电流扫速的 1/3 次方之间存在着良好的线性关系. 图 5 表明 $TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面上转移时,极限扩散电流与离子浓度的 2/3 次方之间存在着良好的线性关系. 这些结果是和离子转移的线性电流扫描理论相符合的[5].

根据实验结果,运用前面提出的方法,计算了 $TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面转移时的一些动力学参数: 正向离子转移系数 $\alpha = 0.31$, 逆向离子转移系数 $1-\alpha=0.69$ (这表明界面电位差的一部分分配在界面的分散电荷层中, 而另一部分分配在紧密层之中[7]), 标准转移速率常数 $K = 5.74\times10^{-4}$cm/s. 对于实际体系的初始平衡态, 极化电阻 $R_r = 700\Omega$, 交换电流 $i_0 = 82\mu$A (界面面积为 0.98cm^2). 初始点电位差 $\Delta_o^w\phi_0 = -0.272$V, 正向转移速率常数 $k_f = 8.47\times10^{-3}$cm/s, 逆向转移速率常数 $k_b = 1.69\times10^{-4}$cm/s. 根据 Melroy 和 Buck 给出的关于离子转移可逆性的定义[10], $TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面上的转移属于准可逆转移.

在界面上有电流流过时,两参考电极测得的电位差,除了包含界面电位差外, 还包含两参考电极之间的液体电阻上的欧姆压降. 由于有机相的电阻率很高,这部分欧姆压降很大,可达几十毫伏. 在我们的仪器线路中,专门设置了欧姆压降判别与自动扣除电路,以"补偿"这部分压降而获得真正的界面电位差数值. 在扫描电流小于 50μA 时, 欧姆压降补偿的误差不超过 2mV. 这样就大大减小了计算动力学参数时的误差.

$TPAs^+$ 离子既是界面上的转移离子,同时是有机相内唯一的阳离子. 因此, $TPAs^+$ 离子在有机相的运动,既有扩散作用,又有电迁移作用, 可用 Nernst-Plank 方程来描述其行为[13]. 这时的极限电流约为有充分支持电解质离子存在时的极限电流的 2 倍左右[10]. 计算动力学参

数时须对此加以考虑。

对于所用的实验体系，界面吸附电流可以忽略不计[14,15]。界面电容的充电电流的影响，在电流扫描的不同阶段各不相同。在扫描曲线的坪台部分，电位变化速度较大，这时充电电流较大，因此计算动力学参数时避免运用坪台部分的数据，而要用初始扫描阶段的数据。在初始扫描阶段，电位变化速度很小，充电电流就很小。例如设界面电容为 $100\mu F/cm^2$[16,17]，而初始阶段电位改变速度小于 $8 \times 10^{-3}V/s$，则充电电流就小于 $0.8\mu A/cm^2$。这样小的充电电流的影响是可以忽略不计的。

综上所述，线性电流扫描法是研究液/液界面的离子转移的好方法。可借以方便地求得离子转移的有关动力学参数。对于典型的支持电解质离子——$TPAs^+$ 离子的研究结果表明，$TPAs^+$ 离子在水/硝基苯界面的转移是一种准可逆转移。

参　考　文　献

[1] Koryta, J. & Vanysek, P., in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (Eds. Gerischer, H. & Tobias, C. W.), Vol. 12, Wiley, New York, 1981, 115.

[2] Reid, J. D. et al., *Trends in Interfacical Electrochemistry, ASI, NATO* (Series C. Ed. Silvo, A. F.), Vol. 179, D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1986. Charpter, 6, 103—186.

[3] Boguslavsky, L. I., *Progress in Surjace Science*, 19(1985), 1.

[4] 汪尔康等，电分析化学，1(1987)，2.

[5] Wang Erkang & Pang Zhicheng, *J. Electroanal. Chem.*, 189(1985), 1.

[6] Wagg Erkang & Pang Zhicheng, *ibid.*, 189(1985), 21.

[7] Wang Erkang & Pang Zhicheng, *ibid.*, 189(1985), 35.

[8] Wang Erkang & Liu Yiqing, *ibid.*, 214(1986), 465.

[9] Pang, Z. et al., *ibid.*, 234(1987), 71

[10] Melroy, O. R. & Buck, R. P., *ibid.*, 136(1982), 19.

[11] Conway, B. E., in *Theory and Principle of Electrode Processes* (Mordern Concepts in Chemistry Series), Ronald Press, New York, 1965.

[12] Samec, Z. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 158(1983), 25.

[13] Melroy, O. R. & Buck, R. P., *ibid.*, 151(1983), 1.

[14] Senda, M., & Kakiuchi, T., *Denki Kagaku*, 54(1988), 547.

[15] Gavach, C. et al., *J. Elactrianal. Chem.*, 64(1975), 107.

[16] Samec, Z. et al., *ibid.*, 187(1985), 31.

[17] Kakiuchi, T. & Senda, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56(1983), 1753