

2002-08-28

Facilitated K^+ ion transfer by DB18C6 across the micro Liquid/Liquid interface

Dong-ping ZHAN

Bing-liang WU

Recommended Citation

Dong-ping ZHAN, Bing-liang WU. Facilitated K^+ ion transfer by DB18C6 across the micro Liquid/Liquid interface[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(3): 252-256.

DOI: 10.61558/2993-074X.1460

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss3/2>

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)03-0252-05

二苯并 18 冠 6 促进钾离子在微液-液 界面上的迁移反应

詹东平, 吴秉亮*

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 本文研制出一种用于构造互不相溶电解质界面 (ITIES) 的两亲性微孔电极, 并对发生于该界面上的二苯并 18 冠 6 (DB18C6) 促进钾离子的迁移反应进行了研究, 计算其相关的反应参数. 实验证明, 该方法操作简便, 是研究 ITIES 界面上电荷迁移反应的一种有效工具.

关键词: 微坑电极; ITIES 界面; 离子迁移反应

中图分类号: O 646.5

文献标识码: A

离子迁移是相转移催化, 溶液萃取, 电渗析及生命科学等诸多领域中常见的物理化学过程. 由于 Gavach 和 Koryta 的先驱性的工作, 使互不相溶电解质界面 (ITIES) 上的电荷传递现象得到了广泛的研究, 同时也开辟了近代电化学研究的新领域^[1].

实验上, 通常可以采用机械控制的方法得到稳定的 ITIES 界面 (mm 级). 但如采用常规的电化学方法研究 ITIES 界面上的电荷传递却有诸多不便: 1) 不容易构造并保持稳定的 ITIES 界面; 2) 有机相的高电阻率和界面区的高介电常数会引起很大的 IR 降和界面电容. 而准确补偿 IR 降和准确扣除界面电容电流的影响, 往往成为获得界面电荷迁移电化学信息的重要依据. 八十年代中、后期, Girault 等人借鉴微电极技术构造了两种微 ITIES 界面: 微液滴和微孔支撑的液-液界面, 虽能很好地解决 IR 降和界面电容的问题^[2,3]. 但微界面的状况往往要借助电子显微镜才能观察, 在界面修饰 (如硅烷化) 和界面形状的控制上也存在一定的困难. 与传统的界面法相比, 微界面在电化学信息的定量处理上并不具备优势, 因为, 两者的实验结果往往相互抵触. Shi and Anson 提出一种采用薄层方法构成 ITIES 界面, 但它的使用范围有限^[4]. Cunnane 等建立一种用微孔电极构造 ITIES 界面的方法^[5], 但只是作了初步的尝试, 之后便不见有深入的报道. 本文作者在有关微电极研究的基础上, 改进和发展了这种方法, 并以此研究 ITIES 界面上的离子传递反应.

1 实验

1.1 电极制备

将直径为 200 μm 银丝封在洁净玻璃管中, 端面用金相砂纸打磨成镜面, 放在硅烷偶联剂

收稿日期: 2001-11-19

* 通讯联系人, Tel: (86 + 27) 87684257

(WD-10)溶液中浸泡 10 min,取出,于空气中自然晾干.反复二、三次,即在玻璃表面形成良好的憎水层.然后,将该电极在浓硝酸中微热,此时镶嵌在玻璃管中的银丝前端因溶解而形成微坑.微坑深度略大于孔径即或.这样就制成一个孔内亲水而孔外憎水的银微坑电极.然后,将微坑中的银表面阳极极化制成银/氯化银电极.实验表明,这种硅烷偶联剂在王水中具有较好的稳定性或者良好的表面修复功能.如果要制作孔内憎水而孔外亲水的银微坑电极,可在制成微坑电极后再进行硅烷化处理,然后将玻璃管外表面用砂纸打磨即可.实验时,将微坑电极浸入相应的溶液相中,用超声波震荡片刻,使溶液进入微孔内,然后插入互不相溶的另一相中,此际在微坑的外端面处即构成 ITIES 界面.

1.2 试剂及纯化

有机相支持电解质选用四丁基铵四苯硼(TBATPB),其制备程序是:将四丁基氯化铵(TBACl)和四苯硼钠(NaTPB)的水溶液混合,得到白色的沉淀,经过滤、重结晶并在 120 °C 下真空干燥制得.分析纯的 1,2-二氯乙烷(1,2-DCE)经浓硫酸、水、碳酸氢钠、水反复洗涤至中性后,用无水氯化钙干燥 24 h,减压蒸馏待用.二苯并 18 冠 6(DB18C6)由武汉大学化学与分子科学学院邱孝群博士提供,经苯重结晶后待用.氯化钾、硫酸镁、四丁基氯化铵和四苯硼钠等试剂均为分析纯,未经进一步纯化.硅烷偶联剂(WD-10)为武汉大学化工厂提供.所有水溶液均用三次蒸馏水配制.

1.3 装置及仪器

电池结构示意图如图 1 所示. Ag|AgCl 微坑电极作为水相中的参比电极,其电解质为 0.1 mol/L KCl 水溶液;油相中的参比电极为 Ag|AgCl|0.01 mol/L TBACl;将直径为 200 μm 的银丝放在 NaTPB 溶液中阳极极化,形成 Ag|AgTPB 电极,插入有机相中充当对电极.实验体系如下:

Ag|AgTPB|0.01 mol/L TBATPB(1,2-DCE) + x mol/L DB18C6 || 0.1 mol/L KCl(孔内)|AgCl|Ag;其中,表示所研究的液-液界面, x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1.

电化学实验在计算机控制的 Cypress Model CS-1807 电化学系统上完成,记录实验数据时,以 K⁺ 从水相进入油相所产生的电流为阳极极化电流.

2 结果与讨论

ITIES 界面上的电荷传递反应总体上分为两大类:离子传递反应和电子传递反应.离子传递反应又可以分为两类:简单离子传递反应和促离子传递反应.所谓促离子传递反应,即在某一相中加入某种离子受体,从而促进另一相中某离子在界面上的迁移.冠醚化合物由于和许多金属离子有良好的配合性能而得到了大量的研究.其中, DB18C6 促进 K⁺ 在 ITIES 的转移是一个经典的 1:1 配合反应,因此本文采用该体系作为试验体系.

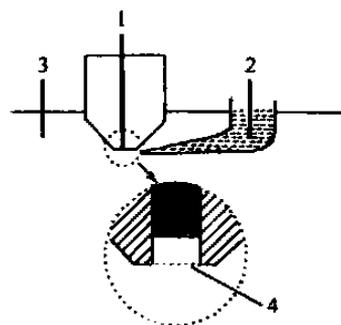


图 1 ITIES 电化学池示意图:
(1) Ag|AgCl 微孔电极;
(2) 1,2-DCE 相参比电极;
(3) Ag|AgTPB 对电极;
(4) 微孔电极支撑的微 L/L 界面.

Fig. 1 Configuration of the ITIES electrochemical cell: (1) Ag|AgCl microcavity electrode; (2) reference electrode in 1,2-DCE phase; (3) Ag|AgTPB counter electrode; (4) microcavity based micro-ITIES

由于 K^+ 与 DB18C6 的配位反应是快反应步骤,且当水相中 K^+ 的浓度远远大于有机相中 DB18C6 的浓度时,水相中 K^+ 的扩散和电迁移均可忽略不计,故可认为 DB18C6 在有机相中的扩散过程是反应的速率控制步骤. 图 2 是 Cell I 稳态极化曲线的半对数分析图. 由图可得 Cell I 的表观半波电势 $E_{1/2}$ 为 169 mV,其 $E \sim \lg(I/(I_d - I))$ 的直线斜率为 $57 \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$,说明该过程是一个可逆的单电荷传递过程.

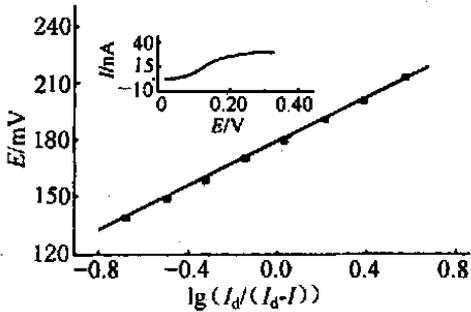


图 2 稳态极化曲线及电位与电流的半对数关系, DB18C6 浓度 1.0 mmol/L

Fig.2 The linear relationship between E and $\lg(I/(I_d - I))$. The inlaid is the steady polarogram of Cell I ($x = 1.0 \text{ mmol/L}$)

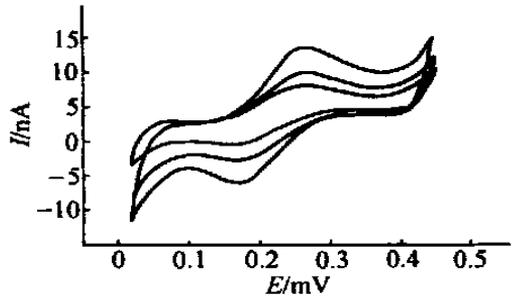


图 3 体系 1 的典型的循环伏安曲线, DB18C6 浓度 0.1 mmol/L, 扫速: 0.02, 0.05, 0.1 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.3 The typical cyclic voltammograms of cell I, $x = 0.1 \text{ mmol/L}$, sweep rates: 0.02, 0.05, 0.1 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

对于由扩散控制的简单离子传递反应:



半波电势可以表示为:

$$E_{1/2}^o = E_{M^{n+}}^o(w, o) + (RT/2nF) \ln(D_{M^{n+}}^w / D_{M^{n+}}^o) \tag{2}$$

式中, $E_{1/2}^o$ 为 M^{n+} 传递反应的半波电势, $E_{M^{n+}}^o(w, o)$ 为 M^{n+} 传递反应的标准电势(假定水油两相中 K^+ 的活度系数相等), $D_{M^{n+}}^w$ 为 M^{n+} 在水相中的扩散系数, $D_{M^{n+}}^o$ 为 M^{n+} 在油相中的扩散系数. 当有机相中加入离子受体时,如果离子受体和金属离子形成 1:1 的配合物,那么可以认为整个过程是如下所示的一个 EC 处理:



对式(3),参照反应的平衡常数

$$K = [MX^{n+} (o)] / [X(o)] [M^{n+} (o)] \tag{5}$$

其中, $[X(o)]$ 、 $[M^{n+} (o)]$ 和 $[MX^{n+} (o)]$ 分别为离子受体,金属离子和其配合物的在界面上油相一侧的浓度. 假定式(3)和式(4)处于平衡状态,则 Nernst 关系成立. 这时的半波电势可以表示为:

$$E_{1/2}^o = E_{M^{n+}}^o(w, o) + (RT/2nF) \ln(D_{X(o)}^o / D_{MX^{n+}(o)}^o) - (RT/nF) \ln K - (RT/nF) \ln[M(w)] \tag{6}$$

式中, $D_{X(o)}^o$ 和 $D_{MX^{n+}(o)}^o$ 分别为离子受体及其配合物在油相中的扩散系数. 由于配合物的扩散系数取决于配体尺寸的大小,可以近似地认为 $D_{X(o)}^o \approx D_{MX^{n+}(o)}^o$. $[M(w)]$ 为界面水相一侧

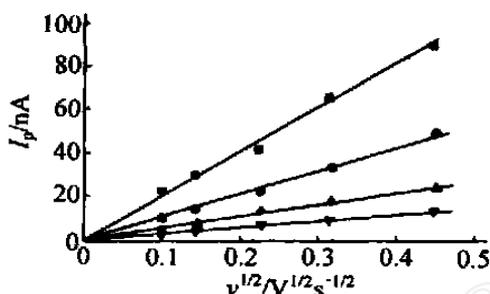
图4 不同浓度下 I_p 与 $v^{1/2}$ 的关系图

Fig. 4 The linear relationship between I_p and $v^{1/2}$ at various concentration of DB18C6: 0.1 (▼), 0.2 (○), 0.5 (●), 1.0 (■) mmol/L (▼), 0.2 (○), 0.5 (●), 1.0 (■) mmol/L

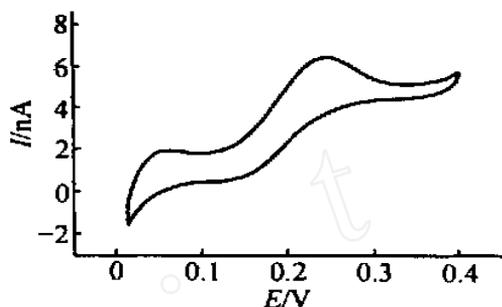
图5 在 0.005 V s^{-1} 下的循环伏安图, DB18C6 的浓度为 0.5 mmol/L

Fig. 5 Cyclic voltammogram of Cell at sweep rate of 0.005 V s^{-1} , $x = 0.5 \text{ mmol/L}$

金属离子的浓度. 当水相中金属离子的浓度远远大于油相中离子受本体的浓度时, 可认为金属离子的本体浓度 $C_M^{w,n+} = [M(w)]$. 于是式(6)可写成:

$$\overset{w}{\omega}_{1/2} = \overset{w}{\omega}_{0} - \overset{0}{\omega}_{M^+}(\omega_0) - (RT/nF) \ln K - (RT/nF) \ln C_M^{w,n+} \quad (7)$$

又施加于界面上的电势差可以表示为:

$$\overset{w}{\omega} = E - E_{ref} \quad (8)$$

$\overset{w}{\omega}$ 为两相间的内电势差, E 为实验记录的外加电势, E_{ref} 为两参比电极间的电势差, 于是可得 $\overset{w}{\omega}_{1/2}$ 为 0.110 V . 据钾离子在水/二氯乙烷界面的标准迁移电势为 $0.499 \text{ V}^{[6]}$, 本实验体系中, 钾离子的浓度为 0.1 mol/L , 将以上数据代入式(7)可得在水/二氯乙烷体系中 $\lg K = 7.6$.

当水相中 K^+ 的浓度远远大于有机相中 DB18C6 的浓度时, 典型的循环安图如图 3 所示. 实验中虽然没有补偿 IR 降, 且其氧化还原峰电势的位置也不随扫描速率的变化而发生明显移动, 但即 E_p (氧化还原峰电势差) 却大于 59 mV . Girault 等认为这并非由于动力学因素引起的, 而是因为 ITIES 界面上存在着混合扩散层造成的^[7]. 图 4 示出, 其峰电流值 (I_p) 与扫描速率平方根 ($v^{1/2}$) 呈良好的线性关系, 由 $I_p \sim v^{1/2}$ 直线斜率可求得 DB18C6 在 1,2-DCE 中的扩散系数 D 为 $(5.6 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. 上述两个参数与文献报道的一致^[8].

和超微液滴界面上电子传递反应的循环伏安曲线一样, 本实验体系的 CV 曲线在慢扫描速度下也存在不对称性, 如图 5 所示. Girault 等认为这是因为在微液滴界面上, K^+ 由水相进入油相和从油进入水相的扩散场是不对称的^[9]. 若是线性扩散, 则可观察到明显的电流峰; 若是球形或半球形扩散, 则只能观察到稳态扩散电流, 而不会出现峰电流. 但据图 3 可知, 本实验体系中, 当扫 v 足够快 ($> 20 \text{ mV/s}$) 时, 扩散场不对称性的影响便不明了. 因此, 只要控制适当的实验条件, 譬如合适的孔径和扫描速度, 总可以保证该反应过程受 DB18C6 在有机相中的扩散过程控制, 以简化电化学模型, 从而得到相关的反应参数.

Facilitated K^+ ion transfer by DB18C6 across the micro Liquid/Liquid interface

ZHAN Dong-ping , WU Bing-liang *

(*College of Chemistry & Molecule Science , Wuhan University , Wuhan 430072 , China*)

Abstract : A novel microcavity $Ag|AgCl$ electrode was fabricated to construct the micro-interface of two immiscible electrolyte solutions (ITIES). The transfer reactions of K^+ ion facilitated by DB18C6 across the water/1,2-DCE interface was investigated with the three-electrodes system. The corresponding reaction parameters were derived from the voltammetric data. The results showed that the microcavity electrode would be a useful and efficient tool to investigate the charge transfer reactions at ITIES.

Key words : Micro-cavity electrode , ITIES , Facilitated ion transfer

References :

- [1] Grault H H. Charge transfer across liquid/liquid interface , in *Modern Aspects of Electrochemistry* , Bockris J O'M, Conway B E, White R E, Eds[M]. New York:Plenum Press ,1993 ,Vol. 25 :1.
- [2] Taylor G, Grault H H. Ion transfer reaction across a liquid/liquid interface supported on a micropipette tip [J]. *J. Electroanal. Chem.* ,1986 ,208 :179.
- [3] Campbell J A , Grault H H. Steady state current for ion transfer reactions at a micro liquid/liquid interface [J]. *J. Electroanal. Chem.* ,1989 ,266 :465.
- [4] Shi C , Ason F C. A simple method for examining the electrochemistry of metalloporphyrins and other hydrophobic reactants in thin layers of organic solvents interposed between graphite electrodes and aqueous solutions[J]. *Anal. Chem.* 1988 ,70 :3 114.
- [5] Cunnane V J , Schiffrin D J , Williams D E. Micro-cavity electrode : A new type of liquid/liquid microelectrode [J]. *Electrochim. Acta* ,1995 ,40 :2 943.
- [6] Volkov A G , Deamer D W. *Liquid-Liquid Interface: Theory and Methodes*[M]. Boca Raton : CRC Press , 1996 ,1 :5.
- [7] Beattie P D , Wellington R G , Grault H H. Cyclic voltammetry for assisted ion transfer at an ITIES[J]. *J. Electroanal. Chem.* ,1995 ,396 :317.
- [8] Semec Z , Papoff P. Electrolyte dropping electrode polarographic studies. Solvent effect on the stability of crown ether complexes of alkali-metal cations[J]. *Anal. Chem.* ,1999 ,62 ,1 010.
- [9] Stewart A A , Taylor G, Grault H H. Voltammetry at micro ITIES supported at the tip of a micropipette. Part I: Linear sweep voltammetry[J]. *J. Electroanal. Chem.* ,1990 ,296 :491.