

Journal of Electrochemistry

Volume 20
Issue 3 *Special Issue on Fundamental
Electrochemistry*(Editor: Professor CHEN
Sheng-li)

2014-06-28

Electrochemistry at Liquid/Liquid Interfaces and Its Recent Progresses

Jing GU

Yong-hui QIAO

Xin-yu ZHU

Xiao-hong YIN

Xin ZHANG

Ye CHEN

Zhi-wei ZHU

See next page for additional authors

Recommended Citation

Jing GU, Yong-hui QIAO, Xin-yu ZHU, Xiao-hong YIN, Xin ZHANG, Ye CHEN, Zhi-wei ZHU, Yuan-hua SHAO. Electrochemistry at Liquid/Liquid Interfaces and Its Recent Progresses[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014 , 20(3): 234-242.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130887

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss3/5>

This Review 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.

Electrochemistry at Liquid/Liquid Interfaces and Its Recent Progresses

Authors

Jing GU, Yong-hui QIAO, Xin-yu ZHU, Xiao-hong YIN, Xin ZHANG, Ye CHEN, Zhi-wei ZHU, and Yuan-hua SHAO

Corresponding Author(s)

Yuan-hua SHAO(yhshao@pku.edu.cn)

DOI: 10.13208/j.electrochem.130887

Artical ID:1006-3471(2014)03-0234-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(3): 234-242

Http://electrochem.xmu.edu.cn

液/液界面电化学及其进展

顾菁, 乔永辉, 朱新宇, 阴笑弘, 张欣,
陈焯, 朱志伟, 邵元华*

(北京大学化学与分子工程学院分析化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

摘要: 液/液界面电化学及电分析化学与研究萃取和化学传感机理、相转移催化、药物释放、模拟生物膜等密切相关, 近年来备受关注。文中结合作者课题组工作, 介绍、综述该领域近十几年、尤其在液/液界面微观结构、电荷(离子与电子)转移反应及界面功能化的新进展。

关键词: 液/液界面; 微观结构; 电荷转移反应; 界面功能化

中图分类号: O646

文献标识码: A

液/液界面电化学不仅是软界面电化学、同时也是生物电化学的重要组成部分。2000年, 作者课题组曾综述液/液界面电化学及电分析化学^[1], 介绍该领域的定义、发展历史、基本原理以及最新进展。十多年过去了, 在国内外同行的共同努力下, 该领域取得了诸多进展^[2]。1998年, 作者曾总结了该领域存在的问题: 1) 界面结构未知; 2) 可供选择作为有机相的有机溶剂数目有限; 3) 没有很好地获取界面电荷(电子和离子)转移反应动力学参数的实验手段; 4) iR 降及充电电流较常规电化学更严重。问题3)与4)现已解决; 问题1)与2)也有进展, 但尚未完全解决。同时, 人们又提出该领域的应用新问题。本文并不全面综述该领域的进展, 而仅针对上述问题, 并结合作者课题组的工作介绍、综述液/液界面微观结构、电荷转移反应、界面功能化的新进展。

1 液/液界面微观结构

液/液界面本身是一个动态的软界面, 该界面的微观结构(包括溶剂分子、离子在界面附近的分布)与界面电荷转移反应的热力学、动力学及反应机理密切相关, 多年来一直是该领域的研究热点与难点^[2]。人们对界面的了解主要源于理论计算与数值模拟、微分电容与表面张力的电化学测量以及各种光谱与光学技术的实验结果。1939年, Verwey和Niessen发表了第一篇有关液/液界面结构模型的理论文章^[3]。后

来Gavach等提出了修饰的Verwey-Niessen(MVN)模型: 界面包含1个分隔2个背靠背分散层而不含离子的紧密层(见图1A)^[4]。1983年, Girault与Schiffrin通过表面张力与相对表面过剩浓度测量, 提出了混合溶剂层模型(GS模型)^[5-6]: 液/液界面是一个混合溶剂层, 两相的离子可穿透到该混合溶剂层(见图1B)。这两种模型是目前最常用于解释实验结果的模型。迄今为止, 有关液/液界面结构及界面附近溶剂分子分布的主要结论是: 液/液界面附近溶剂分子分布是时间和温度的函数, 界面在皮秒时间尺度上和分子水平上是光滑的, 溶剂分子的相互渗透定义的界面厚度(即溶剂分子分布)小于1 nm^[2]。在理论上, Schmickler等采用气体点阵模型(Lattice Gas Model), 得到界面电容可用GS模型解释^[7], 并得到了Urbakh等基于非线性Poisson-Boltzmann方程所得结论的进一步佐证。^[8]另一方面, 蒙特卡洛模拟和分子动态模拟得出了界面平整的结论, 符合MVN模型^[9-10]。显然, 理论计算结果仍极有争议。此外, 这些模拟大多数针对纯溶剂而非实际体系(含支持电解质溶液), 对于实际体系分子动态模拟等理论计算方法仍有限^[2]。从实验角度讲, MVN和GS两种模型均可得到部分电化学实验数据的支持, 但仍不能解释所有的实验结果。除常用的电化学技术外, 一些光学和光谱技术也已应用于该领域的探讨, 试图在分子水平上

收稿日期: 2013-09-05, 修订日期: 2013-10-31 * 通讯作者, Tel: (86-10)62759394, E-mail: yhshao@pku.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21075004, No. 21335001)资助

理解液/液界面及界面结构,这些工作可扩展人们对极化液/液界面离子分布的理解并超越经典的Gouy-Chapman模型^[11-17].例如,采用中子反射技术证实液/液界面是光滑的,且其厚度小于1 nm^[11];采用时间分辨全内反射荧光光谱法研究在不同界面吸附极性分子探针的行为,可知界面厚度、粗糙度与界面极性的关系^[12],且据准弹性激光散射实验和分子动力学模拟证实溶剂分子的微观分布界面存在着波动,进而引入毛细管波模型^[10,13].

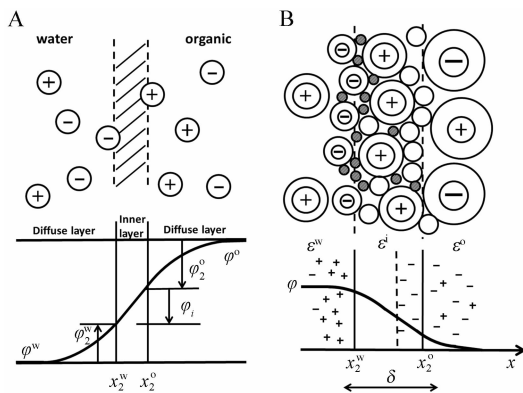


图1 液/液界面离子与电势分布MVN模型(A)^[4]和GS模型(B)^[5-6]

Fig. 1 Ion and potential distributions at a liquid/liquid interface: A. MVN model^[4]; B. GS model^[5-6]

二次谐波产生(Second Harmonic Generation, SHG)是一种非线性光学技术,对于探测液/液界面这种非对称的界面很灵敏. Walker等合成了一系列溶剂化显色剂作为“分子尺”,采用SHG探讨了不同界面(如弱相互作用界面:水/环己烷;强相互作用界面:水/正辛醇)的偶极宽度(界面厚度)及分子在界面上的排列^[14](见图2). 图2是作为分子尺的对硝基苯甲醚衍生物的结构式及大概尺度,它是一种含有硫酸根阴离子和长度不同的烷基链的表面活性剂. 这些分子在溶液中对光吸收的波长与其所在溶剂的极性相关(介电常数由环己烷2变至水78). 例如,对于对硝基苯甲醚在环己烷中293 nm处吸收,在水溶液中316 nm处吸收,在水/环己烷界面上308 nm处有最大吸收. 为了只测量界面探针分子的吸收率,采用了表面SHG(SSHG). 在液/液界面上硫酸根坐落于水相,只有烷基能进入极性小的有机相. 通过测量这些不同长度分子在界面上的吸收波长,进而可得不同界面极性的变化. 水/环己

烷界面是弱相互作用界面的一个实例,当采用C₂分子时,极性在环己烷和水相之间;随着探针分子长度的增加,最大吸收接近环己烷相的情况(C₄);当采用C₆分子时,只测得与环己烷相相同的环境(见图3). 整个C₆长度为0.9 nm,相当于3个水分子的长度. 这表明水/环己烷界面系一个平整的界面. 对强相互作用的水/正辛醇界面,其实验结果与上述完全不同. C₂探针分子得到的界面环境的极性比在水相或醇相中均小. 随着烷基碳数的增加,界面的极性更接近于正辛醇相,并没有出现极性在两相之间的情况. 这种可能源于正辛醇的OH基团与界面上的水分子相结合,从而使正辛醇的烷基部分平行排列(见图4)^[15],在强极性的水相和中等极性的正辛醇相之间形成1个油腻的墙,这样界面并不反映形成界面两相的性质.

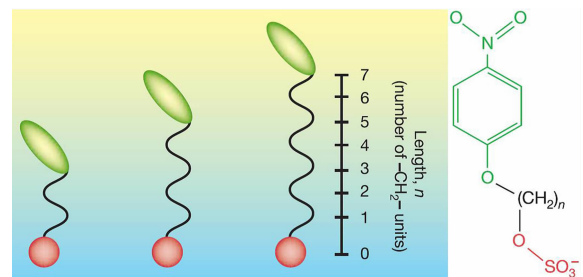


图2 分子尺大小及分子尺结构的示意图^[14]

Fig. 2 Schematic representations of molecular rulers as well as their sizes and structures^[14]

2006年, Schlossman等采用X-射线反射法研究了非极化的水/硝基苯(W/NB)界面附近离子的分布^[16]. NB相含有四丁基铵四苯硼(TBATPB),水相含有溴化四丁基铵(TBABr),控制水相的TBABr浓度可调控界面电势差. 其离子分布可据含离子转移反应自由能图像的Poisson-Boltzmann方程预测,该自由能图像可由分子动态模拟得到,其实验结果与理论预测一致.

Bard等采用半径25 nm Pt探头,结合扫描电化学显微镜(SECM)估算了W/NB界面的厚度小于4 nm^[17]. 作者课题组最近采用扫描离子电导显微镜(Scanning Ion Conductance Microscopy, SICM)研究了可极化的W/NB界面附近离子的分布及界面的厚度^[18]. 其基本原理如图5A所示, SICM的两支电极分别置于纳米管探针以及顶部有机相中;探针内灌入水相,并在z方向垂直渐进且穿过W/NB界面,

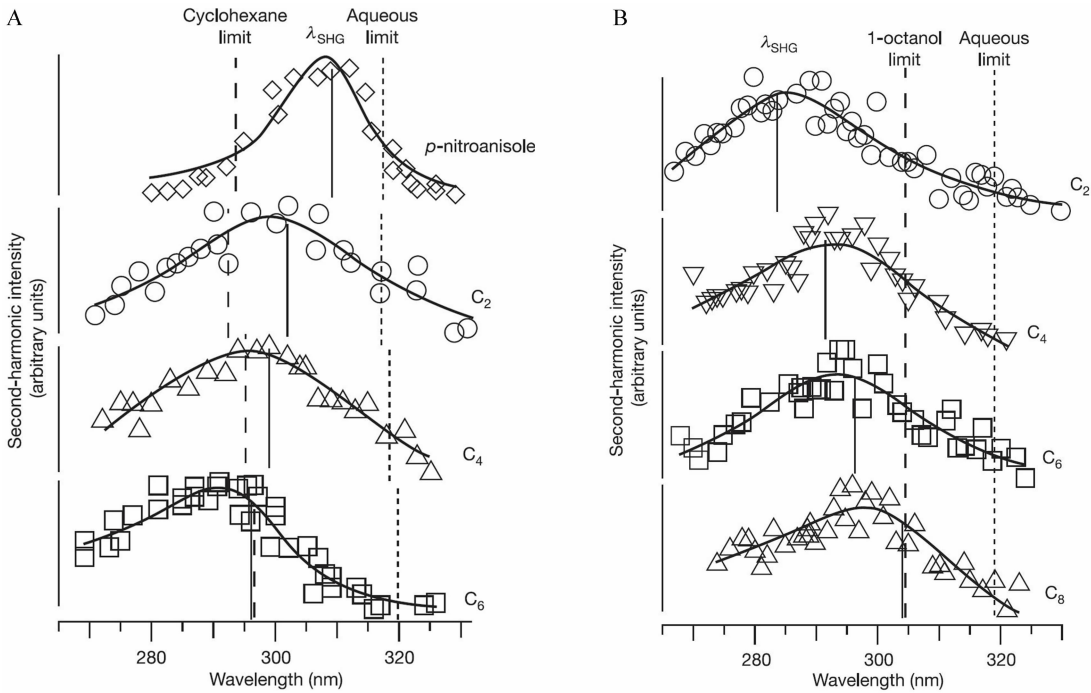


图3 A. 对硝基苯甲醚、C₂、C₄、C₆分子尺(从上到下)在水/环己烷界面的SHG谱图(虚线和点线分别代表分子尺在环己烷和水的最大发射波长,垂直实线代表不同分子探测的最大SHG波长);B. C₂、C₄、C₆、C₈分子尺(从上到下)在水/1-辛醇界面的SHG谱图^[14]

Fig. 3 A. Resonance-enhanced SHG spectra of (top to bottom) *p*-nitroanisole, C₂, C₄ and C₆ rulers adsorbed at a water/cyclohexane interface. Dashed and dotted lines denote excitation maxima in bulk cyclohexane and water, respectively. Solid vertical lines correspond to SHG maxima (λ_{SHG}) as determined by fitting the data to theoretical equations. B. Resonance-enhanced SHG spectra of (top to bottom) C₂, C₄, C₆ and C₈ rulers adsorbed at a water/1-octanol interface^[14]

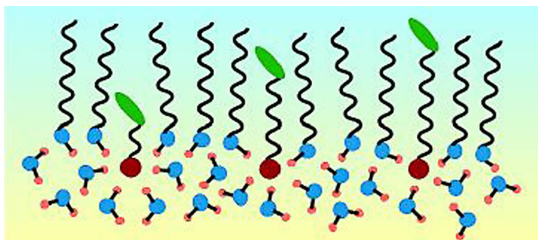


图4 水/正辛醇界面上,分子尺(绿色椭圆形连接到红色圆形的分子,较正辛醇短)体验了一个类似烷烃的环境^[15]

Fig. 4 In a water/1-octanol interface, molecular rulers shown as green ovals linked to red circles-shorter than 1-octanol experience an alkane-like environment^[15]

实时记录SICM的探针电流与对应的探针位置,即可得SICM渐进曲线. 由于界面不同位置离子浓度不同,对应的探针电流也不同,因此,通过分析渐进曲线的形状可得出界面离子分布信息. 一系列含不同浓度电解质的液/液界面对应的渐进曲线证

明, 其界面分散层厚度与电解质浓度呈反比,与Gouy-Chapman理论预期一致. 此外,渐近曲线突变部分电流的连续性为液/液界面的混合溶剂模型提供了实验基础. 分析电流突变区域,可估算出界面厚度小于1 nm, 与目前的理论研究及光谱技术所得结果相符. 为了减小探针移动对界面的干扰,该工作采用内半径小于5 nm石英玻璃管为SICM探针,其尖端长度较通常应用于支撑微、纳米级液/液界面的玻璃管尖端稍长. 根据Girault等^[19]提出的经验公式对探针管径进行电化学表征,其结果与扫描电子显微镜(SEM)表征基本一致,这也是迄今为止报道的可用SEM表征的最小的石英管(如图5B).

从上述介绍看出,对液/液界面微观结构的理解在过去几十年中得到很大提高.各种理论计算与实验结果均指向一个目标,即三层模型,两个外层系经典分散层,可用Poisson-Boltzmann方程处理,而中心层是否可能存在来自两相中的离子渗入,

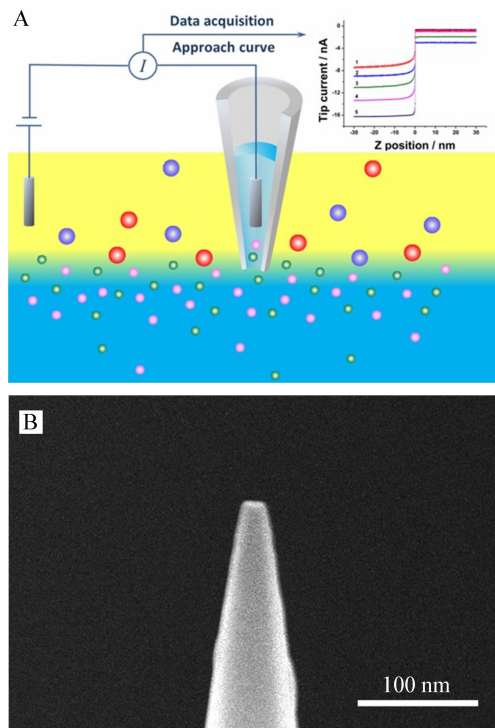


图5 SICM渐近曲线测定原理图(A)和探针侧视SEM图(B),碳层厚度约5 nm^[18]

Fig. 5 Scheme showing the principle of SICM approach curve (A) and side view SEM image of a nanopipette (B). The thickness of carbon coating on the nanopipette is about 5 nm^[18]

主要与有机相的极性有关;同时,中心层处还可能发生溶剂凸出行为,其表面粗糙度与外加电势有关^[2].

2 电荷转移反应

液/液界面上的电荷转移反应可分为3类:简单离子转移(Ion Transfer, IT)、加速离子转移(Facilitated Ion Transfer, FIT或Assisted Ion Transfer, AIT)和电子转移(Electron Transfer, ET)反应. 其中IT和FIT可不涉及氧化还原反应,与经典固/液界面电化学相比,该领域的研究范围更宽,在化学、生物体系中,不仅有电子转移反应,且还涉及许多离子转移反应. 因选用有机相, iR 降及充电电流较常规电化学更严重,给该领域的研究带来了一定难度.

液/液界面上电荷转移反应动力学的研究在过去的几十年已得到普遍关注. 对大的液/液界面(半径在mm ~ cm),因不能完全克服 iR 降的影响,循环伏安法和方波伏安法均不能提供可靠的数据. 常用方法系阻抗法和计时库仑法. 阻抗法可在频率域将传质与电化学反应分开;计时库仑法则可在

较长的时间域外推得到动力学参数. 然而,阻抗法与所选择的拟合数据的等效电路密切相关,很多情况下,等效电路的选择并非唯一;而计时库仑法经常难以克服双电层的影响. 事实上,对大的液/液界面而言,目前还没有理想的测量动力学参数的方法,其可能原因是电化学反应速率与传质的速率均在同一个数量级^[2,19].

为解决上述问题,采用SECM和将界面微型化是两个可行途径^[20,21]. 1995年Bard的课题组第一次将SECM应用于电荷在液/液界面上转移反应的研究,其采用共同离子控制界面电势,得到了一系列的液/液界面上电子转移反应的速率参数^[22]. 在SECM中,探头均为超微电极, iR 降及充电电流的影响均可得到有效克服,故可得到可靠的界面转移反应动力学参数. 但是,所发展的方法仅能研究非极化的液/液界面,实际可控电势范围在 ± 120 mV左右,并且所得数据很难与其他技术得到的数据进行比较. 2002年作者课题组将液滴三电极系统与SECM结合,并用于研究极化的液/液界面(见图6)^[23-24]. 这样可采用三电极恒电位仪研究大的液/液界面,可用外加电势来调控界面电势差,同时由SECM的渐进曲线($i-d$)获取动力学参数. 图6A是实验的示意图,所用探头是直径为25 μm 的Pt电极,有机相(1,2-二氯乙烷, DCE)中的电对是锌卟啉(ZnPor)和TCNQ,水相中的电对为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$. 图6B显示的是电对ZnPor/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (图6B-a)和电对TCNQ/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (图6B-b)之间界面电子转移反应的速率参数与外加电势之间的关系曲线,显然,这种行为仅能用Marcus电子转移反应理论来解释. 初始时外加电势不大(接近于标准电势),反应速率常数随外加电势增加而增加,符合Butler-Volmer关系;随外加驱动力的增加,反应速率常数不再随外加电势的增加而增加,而是保持不变;随外加电势的进一步增加,反应速率常数不但增,反而减小,这是典型的Marcus翻转区. 采用类似的研究方法,还探讨了二苯并-18-冠-6(DB18C6)加速钾离子在W/DCE界面上的转移反应动力学,同样观察到Marcus翻转区^[23,25]. 液滴三电极体系与SECM相结合提供了一种通用的研究液/液界面上电荷转移反应动力学的技术.

此外,界面传质速率还与界面大小成反比,将液/液界面微型化可极大提高界面传质速率,从而有可能测量界面快速反应速率常数. 1986年, Girault

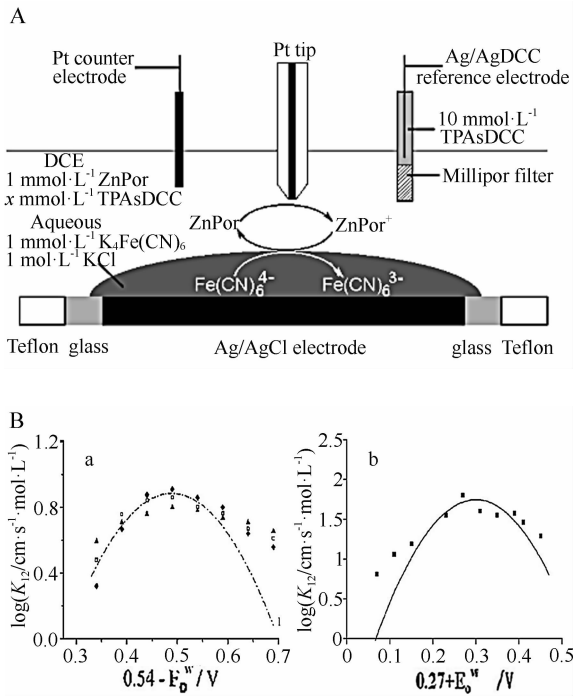


图6 SECM研究极化界面电子转移原理图(A)、不同有机相支持电解质浓度的情况下ZnPor/Fe(CN)₆⁴⁻体系的Tafel图(B-a)以及TCNQ/Fe(CN)₆³⁻体系的Tafel图(B-b)^[24]
B-a图中, 浓度:(▲) 10 mmol·L⁻¹; (□) 50 mmol·L⁻¹; (◆) 100 mmol·L⁻¹

Fig. 6 Scheme of the investigation in electron transfer at a liquid/liquid interface using SCEM (A). Tafel plots for the system of ZnPor/Fe(CN)₆⁴⁻ at different concentrations of organic electrolyte (B-a); the concentrations are (▲) 10 mmol·L⁻¹, (□) 50 mmol·L⁻¹, and (◆) 100 mmol·L⁻¹. Tafel plot for the system of TCNQ/Fe(CN)₆³⁻ (B-b)^[24]

课题组首次将微米级的液/液界面支撑在玻璃微米管上^[26], 随后证明采用微米管得到的DB18C6加速钾离子在W/DCE界面转移反应仍属可逆过程^[19]. 1997年, 邵元华与Mirkin将纳米级的液/液界面支撑在玻璃纳米管上, 得到了高质量的循环伏安图, 结合Bard等所发展的三点法, 得到DB18C6加速钾离子在W/DCE界面上的转移反应标准速率常数为 $k^0 = (1.3 \pm 0.6) \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 较文献报道的数据大1个数量级^[27]. 随后这种纳米管伏安法已被广泛应用于测量界面上快速加速离子转移反应速率常数^[2,28-33].

玻璃管纳米电极与固体纳米电极相比, 较容易制备, 采用激光拉制机在一定的控制条件下, 可

在十几秒内拉制两根几乎相同的纳米空管. 此外, 其特殊的几何形状, 可在尖端界面处造成不对称的扩散场^[2]. 离子从管外扩散至管内属半球形扩散, 对应着稳态循环伏安曲线; 离子从管内扩散至管外, 由于受管径大小的限制, 扩散是线性的, 对应着峰型循环伏安曲线, 不对称的扩散场导致了不对称的循环伏安图. 该特性已被应用于判断哪种离子决定电位窗和提出加速离子转移反应机理的研究. 在上述DB18C6加速钾离子转移反应研究中, 其机理是TIC/TID(界面配合引起的转移/界面离解引起的转移), 向前扫描与反向扫描均为稳态曲线, 其研究相对简单^[34]. 2001年, 作者课题组首次观察到对于简单离子的转移(四乙基铵阳离子, TEA⁺), 其循环伏安图随着管径的减小, 从不对称变为对称的稳态曲线^[35], 该结果随之得到了证实^[28]. 2009年, 作者课题组采用Schwarz-Christoffel conformal mapping和solid angle approach两种理论模型对这些结果进行了分析和计算(见图7)^[36], 得出两个描述离子从管内转移至管外的电流公式:

$$I_{ss} \approx \pi n F D c r \sin \theta \quad (1)$$

$$I_{ss} \approx \pi n F D c r \theta \quad (2)$$

式中, 当 θ 较小时 $\sin \theta \approx \theta$ (纳米管 θ 很难测量, 微米管的 θ 通常在 $5^\circ \sim 10^\circ$), 故公式(1)与(2)本质上相同, 与扫描速率无关, 说明所得电流应该为稳态电流. 另外, Girault等基于微米管得到了离子从管外转移的稳态电流公式^[19]:

$$I_{ss} = 3.35 \pi n F D c r \quad (3)$$

结合上述3个公式, 可说明离子转移反应随着管径的减小, 从不对称转变为对称的稳态曲线. 该工作还测量了高氯酸根阴离子和DB18C6加速钾离子转移反应的标准速率常数(k^0), 这些数值较已报道值要高出1~2个数量级, 首次达到Marcus理论预测的范围^[37].

离子转移反应动力学的理论研究是一个循序渐进的过程. 早期主要将离子转移过程视为一个活化过程^[6]或一个离子电导过程^[38], 可采用Nernst-Planck公式或Goldman模型处理^[39-40]. 2000年Marcus提出了离子转移反应理论^[37], 反应机理如下: 离子在溶剂A中首先去溶剂化, 而后在另一个溶剂B中协调再溶剂化. 该模型包括如下4个步骤(图8): 1) 溶剂B穿透入溶剂A中形成1个突出; 2) 在离子与突出之间进行双分子反应; 3) 离子与突出形成的复合物扩散转移过界面; 4) 释放离子. 随后, Kornyshev、

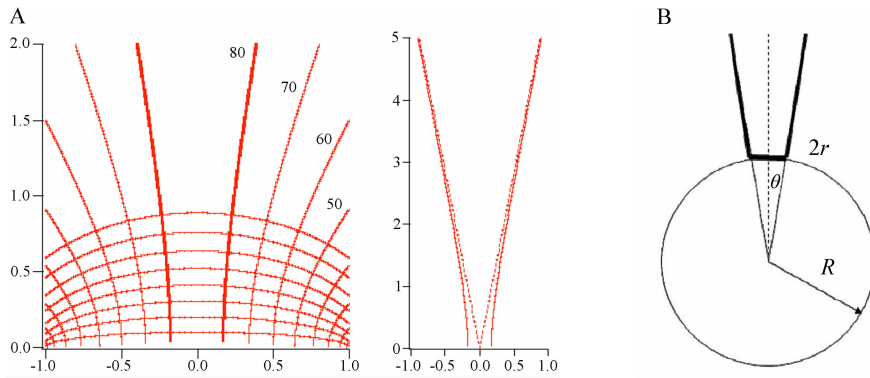


图 7 Schwarz-Christoffel conformal mapping 模型双曲线线图 and 纳米管的双曲线(A)和 solid angle model 模型示意图(B)^[36]
 Fig. 7 Orthogonal ellipse and hyperbola in Schwarz-Christoffel conformal mapping model (left) and hyperbolic shape for the pipette (right) (A) and scheme of the solid angle model (B)^[36]

Kuznetsov和Urbakh(KKU)仔细讨论了不同的离子转移模型^[41],并将液/液界面上的IT过程区分为3类:
 1)界面极化子限制过程:在无电化学势垒存在下,离子和界面突出的二维扩散控制着离子转移反应的速率常数,且由离子-突出对的有效扩散系数所决定.当界面弛豫较离子的扩散慢得多时,界面弛豫控制离子转移的动力学;
 2)裸离子的跳跃:在高电化学势垒存在下,离子转移过程完全是由慢的越过该势垒所决定.离子转移过程速率常数可由Gurevich等和Schmickler所导出的公式得到;
 3)界面门限值:在高电化学势垒存在下,若Marcus讨论的条件占主导时,离子转移反应的速率常数主要是由产生突出所需要的时间决定的.加速离子转移过程与电子转移过程的机理与理论发展较为完善,在此处不再赘述.

综上所述,目前采用SECM和纳米管伏安法可以得到可靠的界面上电荷转移反应动力学的速率常数.KKU理论提供了一个通用的分析和比较离子转移反应动力学的方法.

3 液/液界面的功能化

与其它异相界面(气/液界面、液/固界面)相同,液/液界面也可被功能化^[2].液/液界面的功能化主要包括两个方面:一是对支撑微、纳米级液/液界面的玻璃微纳米管的内、外壁进行修饰,使其功能化(如图9A所示)^[42].功能化的主要目的系拓展液/液界面电化学的应用领域,如离子整流、单分子检测和DNA测序等.而这些研究,尚处于起步阶段.第二种功能化是对液/液界面直接修饰(磷脂、纳米颗粒、催化剂分子等)使其具有识别与催化的功能^[2].早期研究磷脂分子界面组装以及模拟研究生

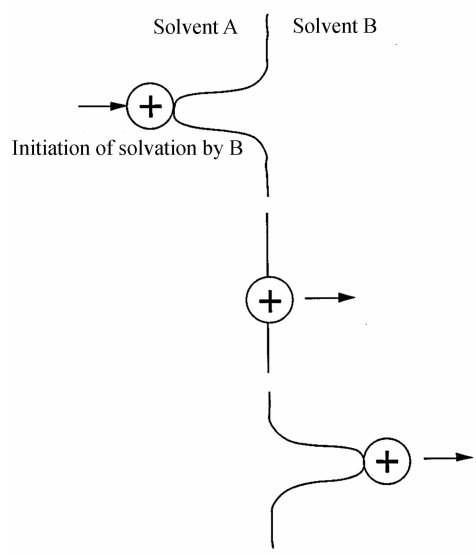


图8 Marcus 离子转移反应机理示意图^[37]
 Fig. 8 Schematic illustration of Marcus mechanism for ion transfer reaction^[37]

物膜界面过程,近几年里研究热点集中于界面分子电催化过程,如氧分子还原反应、质子还原制氢和CO₂还原制备碳氢化合物等^[43-46].液/液界面电分析方法的优点在于界面的电势差可以采用电化学和化学方法精确调控,不仅可研究电子转移反应,还可研究传统固/液界面无法研究的离子转移反应.由于氧分子还原过程本质上是1个质子偶合的电子转移反应,因而液/液界面电分析化学在此研究中优势明显^[47].例如,以二茂铁及其衍生物为疏水的电子给体,研究发现其在界面上还原氧分子生成H₂O₂^[43];不同的金属氮杂环化合物(如卟啉、酞菁)、非金属氮杂环化合物和纳米颗粒催化剂,均

对这一反应呈现催化作用 (如图9B所示). 这些研究不仅可模拟研究生物膜界面的呼吸链反应, 还展现了液/液界面在能源转化的潜在应用.

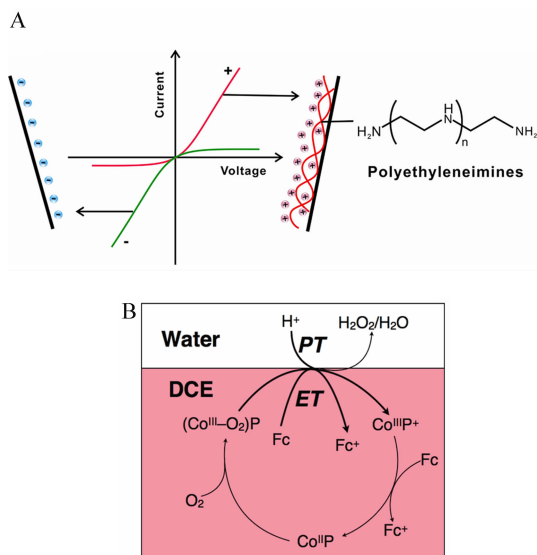


图9 玻璃微纳管内壁修饰用于离子整流研究 (A)^[42]和钴卟啉分子催化的质子偶合氧分子还原(B) (DCE: 1,2-二氯乙烷, Fc: 二茂铁, PT和ET质子转移和电子转移)^[43]

Fig. 9 Study of ionic current rectification using inner wall coated glass micro- or nanopipettes (A)^[42] and proton-coupled oxygen reduction catalyzed by cobalt porphyrin (B) (DCE, Fc, PT, and ET represent 1,2-dichloroethane, ferrocene, proton transfer and electron transfer, respectively)^[43]

4 展 望

液/液界面电化学在过去的十多年中得到了全面进展, 今后的研究重点应该发展和完善液/液界面微观结构模型、界面修饰和功能化、拓展其应用范围. 各种新的探测技术应用于界面结构和电荷转移反应研究将会推动该领域的快速发展; 探索新的界面体系, 尤其是无毒介质的应用将会拓展该领域; 发展界面功能化的方法及表征界面功能化的技术将会使该领域在分子识别、界面电催化、能量转化等方面发挥重要作用.

参考文献 (References):

[1] Shao Y H (邵元华). Electrochemistry of charge transfer across liquid/liquid interfaces and its recent advances[J]. Chemistry Online(化学通报网络版), 2000, 7: 00076.

[2] Girault H H. Electrochemistry at liquid-liquid interfaces [M]//Bard A J, Zoski C (Eds). Electroanalytical Chemistry, CRC Press, 2010.

[3] Verwey E J, Niessen K F, Philips N V. The electrical double layer at the interface of two liquids[J]. Philosophical Magazine, 1939, 28(189): 435-436.

[4] Gros M, Gromb S, Gavach C. The double layer and ion adsorption at the interface between two non-miscible solutions: Part II. Electrocapillary behaviour of some water-nitrobenzene systems[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1978, 89(1): 29-36.

[5] Girault H H, Schiffrin D J. Thermodynamic surface excess of water and ionic solvation at the interface between immiscible liquids[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1983, 150(1/2): 43-49.

[6] Samec Z. Electrical double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions[J]. Chemical Reviews, 1988, 88, 617-632.

[7] Frank S, Schmickler W. A lattice-gas model for ion pairing at liquid vertical bar liquid interfaces[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000, 483(1/2): 18-21.

[8] Daikhin L I, Urbakh M. Double layer capacitance and a microscopic structure of electrified liquid-liquid interfaces [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 560(1): 59-67.

[9] Yurtsever E, Karaaslan H. Monte-carlo simulation of model 3-component liquid-systems[J]. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1987, 91(6): 600-603.

[10] Benjamin I. Theoretical-study of the water 1,2-dichloroethane interface-structure, dynamics, and conformational equilibria at the liquid-liquid interface [J]. Journal of Chemical Physics, 1992, 97(2): 1432-1445.

[11] Strutwolf J, Barker A L, Gonsalves M, et al. Probing liquid vertical bar liquid interfaces using neutron reflection measurements and scanning electrochemical microscopy [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000, 483(1/2): 163-173.

[12] Ishizaka S, Kim H B, Kitamura N. Time-resolved total internal reflection fluorometry study on polarity at a liquid/liquid interface[J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(11): 2421-2428.

[13] Zhang Z H, Tsuyumoto I, Takahashi S, et al. Monitoring of molecular collective behavior at a liquid/liquid interface by a time-resolved quasi-elastic laser scattering method[J]. Journal of Physical Chemistry A, 1997, 101(23): 4163-4166.

[14] Steel W H, Walker R A. Measuring dipolar width across liquid-liquid interfaces with 'molecular rulers'[J]. Nature, 2003, 424(6946): 296-299.

- [15] Steel W H, Damkaci F, Nolan R, et al. Molecular rulers: New families of molecules for measuring interfacial widths[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124: 4824-4831.
- [16] Luo G M, Malkova S, Yoon J, et al. Ion distributions near a liquid-liquid interface[J]. *Science*, 2006, 311(5758): 216-218.
- [17] Wei C, Bard A J, Mirkin M V. Scanning electrochemical microscopy. 31. Application of secm to the study of charge-transfer processes at the liquid-liquid interface[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99 (43): 16033-16042.
- [18] Ji T R, Liang Z W, Zhu X Y, et al. Probing the structure of a water/nitrobenzene interface by scanning ion conductance microscopy[J]. *Chemical Science*, 2011, 2(8): 1523-1529.
- [19] Beattie P D, Delay A, Girault H H. Investigation of the kinetics of assisted potassium-ion transfer by dibenzo-18-Crown-6 at the micro-ities by means of steady-state voltammetry [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, 380(1/2): 167-175.
- [20] Liu S J, Li Q, Shao Y H. Electrochemistry at micro- and nanoscopic liquid/liquid interfaces [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2236-2253.
- [21] Jing P, He S L, Liang Z W, et al. Charge-transfer reactions at liquid/liquid interfaces and their applications in bioassays[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 385(3): 428-432.
- [22] Solomon T, Bard A J. Reverse (uphill) electron transfer at the liquid-liquid interfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(49): 17487-17489.
- [23] Sun P, Zhang Z Q, Gao Z, et al. Probing fast facilitated ion transfer across an externally polarized interface by scanning electrochemical microscopy [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(18): 3445-3448.
- [24] Sun P, Li F, Chen Y, et al. Observation of Marcus inverted region of electron transfer reactions at a liquid/liquid interface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(32): 9600-9601.
- [25] Li F, Chen Y, Sun P, et al. Investigation of the facilitated ion transfer reactions at high driving force by scanning electrochemical microscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(10): 3295-3302.
- [26] Taylor G, Girault H H. Ion transfer reactions across a liquid-liquid interface supported on a micropipette tip [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1986, 208 (1): 179-183.
- [27] Shao Y H, Mirkin M V. Fast kinetic measurements with nanometer-sized pipets. Transfer of potassium ion from water into dichloroethane facilitated by dibenzo-18-Crown-6[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(34): 8103-8104.
- [28] Cai C X, Tong Y H, Mirkin M V. Probing rapid ion transfer across a nanoscopic liquid-liquid interface[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(46): 17872-17878.
- [29] Shao Y H, Liu B, Mirkin M V. Studying ionic reactions by a new generation/collection technique[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(48): 12700-12701.
- [30] Jing P, Zhang M Q, Hu H, et al. Ion-transfer reactions at the nanoscopic water/n-octanol interface[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(41): 6861-6864.
- [31] Yuan Y, Shao Y H. Systematic investigation of alkali metal ions transfer across the micro- and nano-water/1, 2-dichloroethane interfaces facilitated by dibenzo-18-crown-6[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(32): 7809-7814.
- [32] Zhan D P, Mao S N, Zhao Q, et al. Electrochemical investigation of dopamine at the water/1,2-dichloroethane interface[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(14): 4128-4136.
- [33] Rodgers P J, Amemiya S. Cyclic voltammetry at micropipette electrodes for the study of ion-transfer kinetics at liquid/liquid interfaces[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79 (24): 9276-9258.
- [34] Shao Y, Osborne M D, Girault H H. Assisted ion transfer at micro-ITIES supported at the tip of micropipettes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1991, 318 (1/2): 101-109.
- [35] Tong Y H(佟月红), Shao Y H(邵元华), Wang E K(汪尔康). Study of tetraethylammonium transfer across a micro- liquid/liquid interface[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2001, 29(11): 1241-1244.
- [36] Li Q, Xie S B, Liang Z W, et al. Fast ion-transfer processes at nanoscopic liquid/liquid interfaces[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(43): 8010-8013.
- [37] Marcus R. On the theory of ion transfer rates across the interface of two immiscible liquids[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(4): 1618-1629.
- [38] Shao Y, Girault H H. Kinetics of the transfer of acetylcholine across the water+sucrose/1,2-dichloroethane interface[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1990, 282 (1/2): 59-72.
- [39] Kontturi K, Manzanares J A, Murtomaki L, et al. Rate constant for ion transfer in inhomogeneous media at the interface of immiscible electrolytes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(50): 10801-10806.
- [40] Kakiuchi T. DC and AC responses of ion transfer across an oil-water interface with a Goldmann type current-po-

- tential characteristics[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1993, 344(1/2): 1-12.
- [41] Kornyshev A A, Kuznetsov A M, Urbakh M. Coupled ion-interface dynamics and ion transfer across the interface of two immiscible liquids[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(14): 6766-6779.
- [42] Liu S J, Dong Y T, Zhao W B, et al. Studies of ionic current rectification using polyethyleneimines coated glass nanopipettes[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(13): 5565-5573.
- [43] Mendez M A, Partovi-Nia R, Hatay I, et al. Molecular electrocatalysis at soft interfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(46): 15163-15171.
- [44] Su B, Partovi-Nia R, Li F, et al. H₂O₂ generation by decamethylferrocene at a liquid vertical bar liquid interface [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(25): 4675-4678.
- [45] Hatay I, Su B, Li F, et al. Hydrogen evolution at liquid/liquid interfaces[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(28): 5139-5142.
- [46] Mendez M A, Voyame P, Girault H H. Interfacial photoreduction of supercritical CO₂ by an aqueous catalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(32): 7391-7394.
- [47] Weinberg D R, Gagliardi C J, Hull J F, et al. Proton-coupled electron transfer[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7): 4016-4093.

Electrochemistry at Liquid/Liquid Interfaces and Its Recent Progresses

GU Jing, QIAO Yong-hui, ZHU Xin-yu, YIN Xiao-hong, ZHANG Xin, CHEN Ye,
ZHU Zhi-wei, SHAO Yuan-hua*

*(Institute of Analytical Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering,
Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)*

Abstract: Electrochemistry and electroanalytical chemistry at a liquid/liquid interface have attracted much attention in the past few decades since they have been closely related to many applications including exploration in mechanisms of extraction processes and chemical sensing, as well as investigations in phase transfer catalysis, drug release and mimicking the function of biological membranes. In this review, recent progresses in this field in the last decade, especially the investigations in microstructure of liquid/liquid interface, charge (ion and electron) transfer reactions and functionalization in liquid/liquid interfaces, are reviewed.

Key words: liquid/liquid interfaces; microstructure; charge transfer reactions; functionalization of interfaces