

EQCM 研究表面活性剂 对金电极电化学行为的影响*

万立荣 沈鹤柏 吴霞琴 章宗穰

提 要 利用电化学石英微天平(EQCM),研究了表面活性剂在金电极上的吸附及其对金电极氧化还原过程的影响.结果表明:不同的表面活性剂在金电极上吸附能力不同,对金的氧化还原过程产生不同的影响.十八烷基三甲基溴化铵易在金电极表面吸附,更易在氧化态金表面吸附,阻碍了金的氧化还原.相比之下,十二烷基磺酸钠在金电极上吸附能力较弱,在氧化态金形成后还有些脱落,对金电极的氧化还原影响不大.TritonX-100介于以上两种表面活性剂之间.还对金电极在磷酸缓冲液中的氧化还原机理作了初步探讨.

关键词 石英微天平;表面活性剂;金电极;氧化还原

中图法分类号 O 647.2

0 引 言

表面活性剂及其所形成的胶束可用于催化某些生物、化学反应,在膜模拟化学^[1]中已有了广泛的研究.近年来,在电化学合成某些导电高聚物及手性化合物中采用表面活性剂来促进反应的进行等方面,也有一些尝试性的研究^[2~4],且发现不同种类表面活性剂对反应的影响很不一样.为了探索引起此种差异的原因,本文利用电化学石英微天平(EQCM),研究了表面活性剂在金电极上的吸附行为,以及在扫描过程中对金的氧化还原过程的影响.

EQCM可以在进行电化学测量的同时,探测电化学氧化还原过程中电极表面的吸附或沉积,脱附或溶解所引起质量变化,其检测灵敏度可达到纳克^[5~7].EQCM的工作原理是基于通过检测晶振电极上石英晶体频率的变化(f)来确定电极表面的质量变化(m).所观测到的频率变化和表面质量变化之间的关系是1955年 Sauerbey 首次提出的^[8]. f 与 m 之间存在着如下线性关系, $m = -C \cdot f$,其中 C 在同一测试体系中为一常数.80年代中期,Bruckenstein 研究小组等^[9]在实现石英微天平与电化学技术联用及讨论电解质溶

* 上海市教委科学技术发展基金项目

收稿日期:1998-10-29

第一作者万立荣,女,硕士研究生,上海师大生命和环境科学学院,上海,200234

液对石英晶体的耦合等方面都做了大量的工作.近年来, EQCM 已被广泛应用在电化学的各个领域,如:金属的电沉积与溶解、电化学吸附、导电聚合物膜、电极表面形貌方面的研究等.本文利用 EQCM 探测表面活性剂在电极表面的吸附及对金电极氧化还原过程的影响.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

QCA 917 电化学石英微天平(SEIKO EG & G)、MODEL 283 恒电位仪(EG & G PARC)、M 270 系统(EG & G PARC).十八烷基三甲基溴化铵、TritonX-100、十二烷基磺酸钠均为市售.溶液用二次蒸馏水配制.

1.2 实验方法

实验中采用三电极体系,工作电极为以石英晶体(基频为9MHz, AT-cut 型)为基体的金晶振电极,电极面积为 0.20cm^2 ;对电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极.所用支持电解质为 pH6.1 的磷酸缓冲液.金晶振电极在实验前用丙酮及大量2次水清洗.

QCM 方法:用以考察未施加电位时,3种表面活性剂在金电极表面的吸附情况.先让金晶振电极在空气中频率保持稳定,然后将其浸入磷酸缓冲溶液,记录频率随时间变化的曲线,再将其浸入含有3种不同表面活性剂的磷酸缓冲溶液中,分别记录其频率随时间变化的曲线.每次测量后,吸附了表面活性剂的电极先在蒸馏水中洗脱,再经超声清洗、干燥,使之回复到空气中的基频,然后再进行下一个测量.

EQCM 方法:用来考察电化学氧化还原过程中金晶振电极表面的吸附情况.本实验中采用循环伏安扫描法进行研究,扫描范围从0.0V 到1.3V,扫描速度为 20mV/s .先在磷酸缓冲液中进行循环伏安扫描,记录 CV 曲线和相应的频率响应曲线.然后在含有3种不同表面活性剂的磷酸缓冲溶液中进行扫描.

根据文献[8, 9]中所述理论和公式及 Sauerbey 公式:

$$f = - 2 \left[\frac{f_0^2}{(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \right] m$$

以及描述液体对石英晶体振荡影响的公式:

$$f_L = - \frac{f_0^3}{2} \left[\frac{\eta \rho_l}{(\pi \mu_q \rho_q)^{1/2}} \right]$$

得出本实验体系中 $m = - 5.47 \times 10^{-9} f$ (即频率下降1Hz相当质量上升 5.47ng/cm^2).

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂在金电极表面的吸附

这3种表面活性剂都能在金电极表面发生吸附,但不同表面活性剂的吸附能力不同.将金晶振电极分别浸入含有 80mg/L 十八烷基三甲基溴化铵、TritonX-100及十二烷基磺酸钠的磷酸缓冲溶液中,记录其平均变化(图1).从图中可看出,十八烷基三甲基溴化铵在金电极上的吸附量最大,另外两种表面活性剂的吸附量远小于它.由此可推测十八烷基三甲基溴化铵对金电极表面氧化还原过程的影响可能较大,其他两种表面活性剂的影响则小一些.

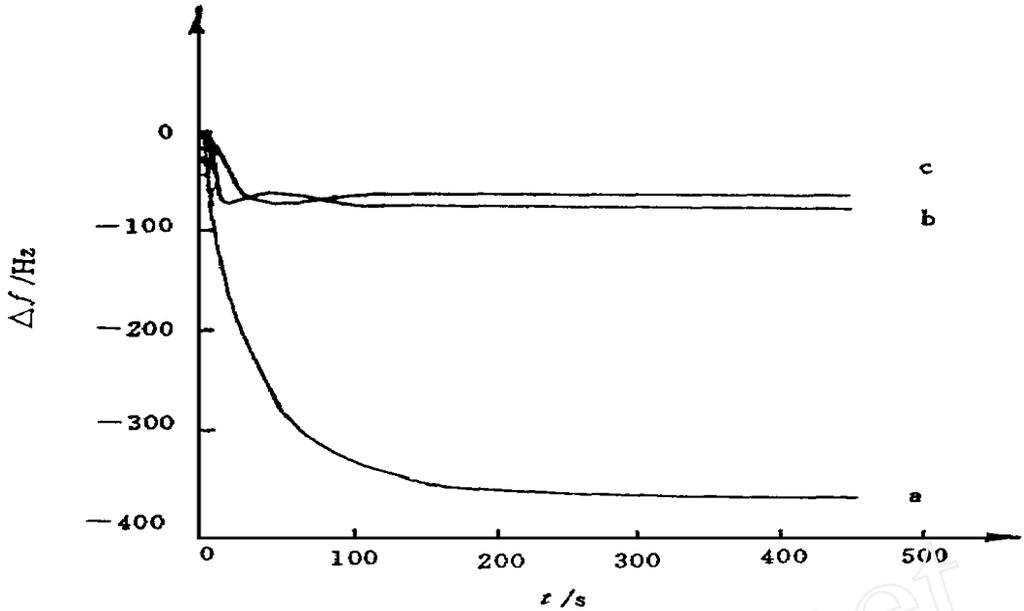


图1 浓度为80mg/L 的3种不同表面活性剂在金电极上吸附的频率变化图
a 十八烷基三甲基溴化铵; b TritonX-100; c 十二烷基磺酸钠

2.2 磷酸缓冲液中表面活性剂对金电极氧化还原过程的影响

2.2.1 磷酸缓冲液中金电极的电化学行为

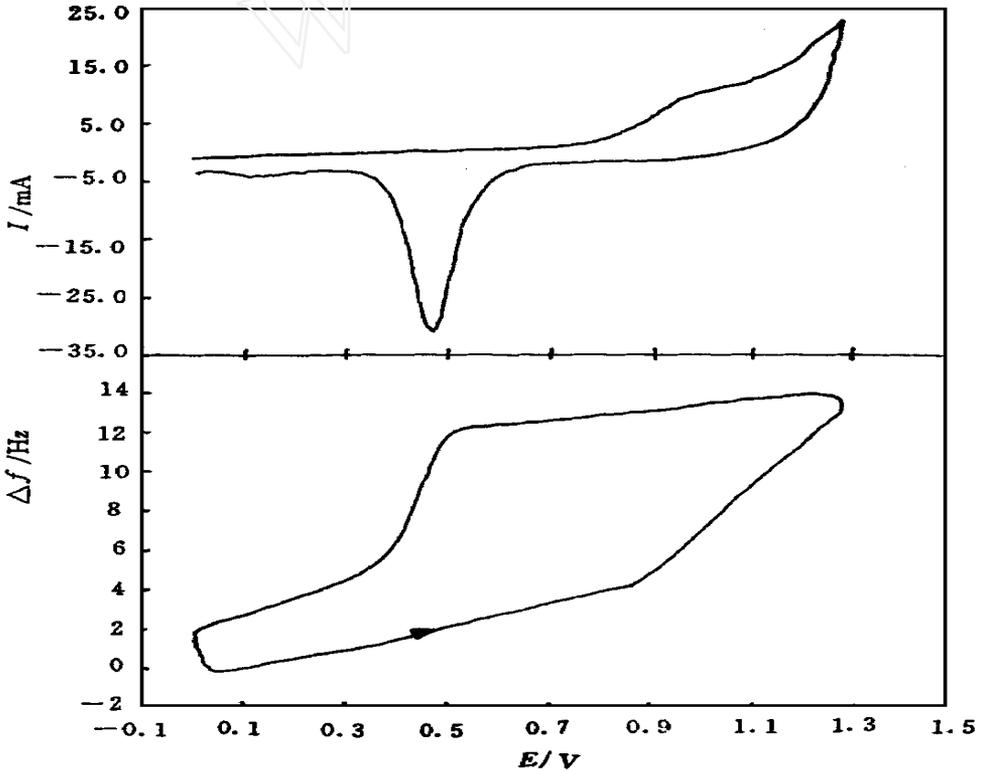
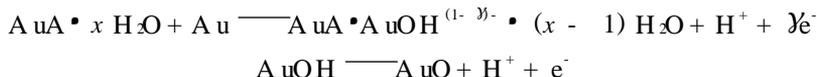
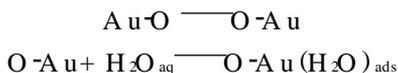


图2 Au 晶振电极在 pH= 6 1的磷酸缓冲液中扫描的 CV 图和 EQCM 频率响应图

图2是金电极在磷酸缓冲溶液中的CV图及相应的频率变化.从CV图可以看出,向正电位方向扫描时,金电极在0.9~1.1V处出现一个氧化峰,标志着氧化态金的形成,一般认为是形成了二价的AuO.返扫时,在0.5V出现一个还原峰,标志着氧化态金被还原.从相应的频率-电位图来看,当电位从0扫向0.8V时,频率下降,表示电极上质量增加,相应的CV图上这一电位段却非常平坦,基本上看不出电流响应,没有氧化峰出现,笔者认为,这一电位段的质量增加可归因于溶液中阴离子的吸附.当电位超过0.9V时,频率下降的幅度增加,一直持续到1.3V,频率变化为8Hz,对应着氧化态金的形成,根据文献[10,11],金的氧化过程为:



式中A代表吸附于电极表面的酸根阴离子,这个过程几乎不应有大的质量变化,但由于AuO在电场作用下会发生金-氧原子的位置交换反应^[12],即



氧原子向金属内部嵌入,而交换到表面的金原子又可再吸附到水分子,所以 m 可能是由此引起的.在返扫过程中,当电位低于0.5V,出现大幅度质量下降,对应着氧化态金被还原.

2.2.2.3 种不同表面活性剂对金电极氧化还原的影响

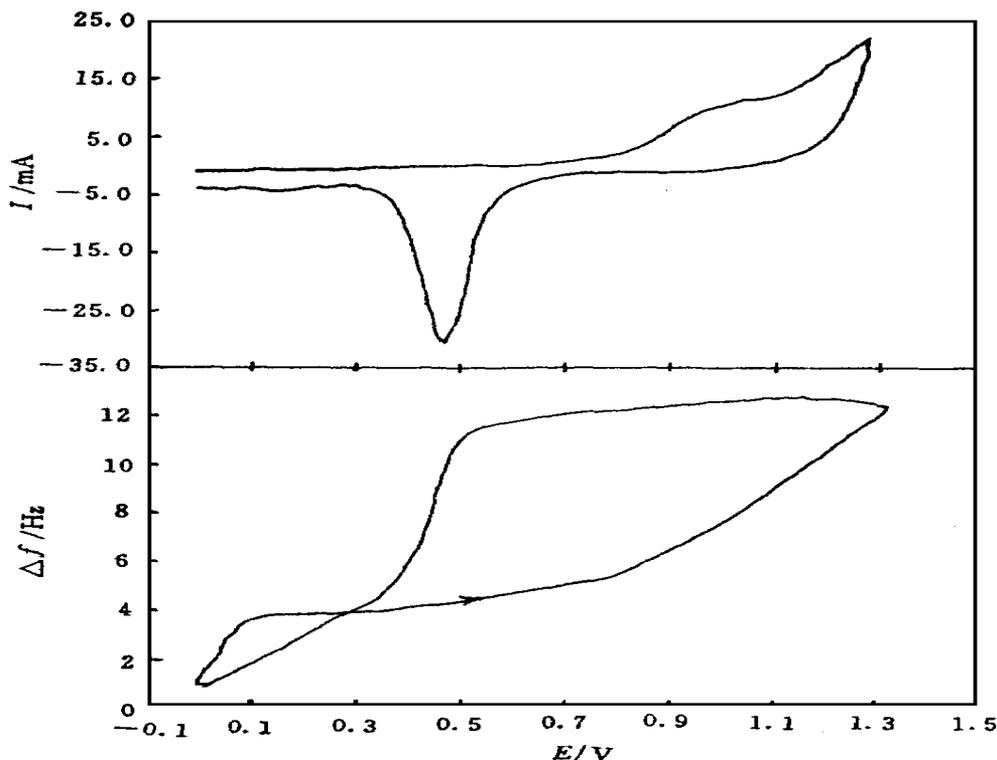


图3 Au晶振电极在加入了十二烷基磺酸钠的磷酸缓冲液中扫描的CV图和EQCM频率响应图

当溶液中分别加入3种表面活性剂后,从图3的CV 曲线上可以看出,十二烷基磺酸钠对金电极的氧化还原过程影响不大,从频率-电位图上看,当扫描刚开始时,质量有一个阶跃性的增加,这是由于十二烷基磺酸钠为阴离子表面活性剂,向正电位方向扫描时在电极上进一步吸附,随后的过程与未加十二烷基磺酸钠时基本相似,只是整个频率变化小一点。

从图4的CV 图上看, TritonX-100对金氧化还原过程的影响介于十二烷基磺酸钠和十八烷基三甲基溴化铵之间,因为扫描前 TritonX-100在电极表面也有少量吸附,在一定程度上阻碍了金电极的氧化还原,从频率响应图上看,整个氧化还原过程质量变化的大小及变化趋势都与未加时相似。

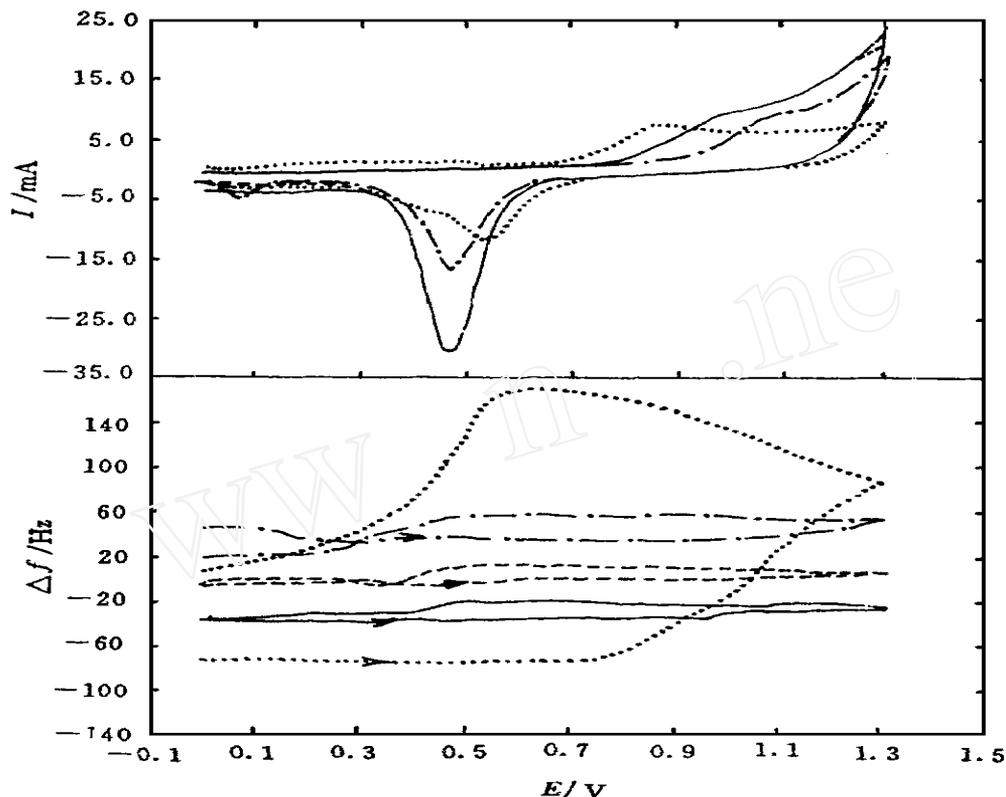


图4 Au 晶振电极在分别加入了3种不同表面活性剂后的磷酸缓冲液中扫描的CV 和EQCM 频率响应

—— 磷酸缓冲液 - - - - 加入了十二烷基磺酸钠的磷酸缓冲液
- · - · 加入了 TritonX- 100的磷酸缓冲液 ····· 加入了十八烷基三甲基溴化铵的磷酸缓冲液

当溶液中加入十八烷基三甲基溴化铵时,金电极在磷酸溶液中的氧化还原过程受到很大的抑制,氧化峰和还原峰电流都明显低于仅在磷酸缓冲液中的,氧化峰和还原峰电位也有所偏移,在相应的频率响应图上,当电位从0扫到0.7V 时,看不出明显的质量变化,这是因为扫描前十八烷基三甲基溴化铵在金电极上已大量吸附,当电位扫过0.7V, CV 图上出现金的氧化峰,同时频率图上出现大幅度的质量增加,一直持续到返扫过程中的0.5V,这表示十八烷基三甲基溴化铵在氧化态金覆盖表面的吸附量比在自由金表面的吸附量更大,随着金电极表面氧化态金的形成,大量的十八烷基三甲基溴化铵吸附到金电极表面,电极被大量的十八烷基三甲基溴化铵覆盖,严重地阻碍了金氧化物的还原,因此CV 图上的还原峰电流较未

加时要小很多。氧化峰和还原峰电位都有所变化,这主要是由于有表面活性剂吸附的金表面与一般金表面的状况有所不同,在氧化还原过程中可以影响其电子传递过程,从而改变峰电位的位置。频率图上扫描结束后频率未回到原点,说明十八烷基三甲基溴化铵在氧化态金覆盖的金电极表面的吸附、脱附不是完全可逆的。

3 结 论

3.1 不同种类表面活性剂在电极界面吸附不同

通过QCM实验得出,这3种表面活性剂在金电极表面都有不同程度的吸附,十八烷基三甲基溴化铵吸附能力最强,TritonX-100和十二烷基磺酸钠的吸附能力都相对较弱。其顺序为十八烷基三甲基溴化铵> TritonX-100> 十二烷基磺酸钠。

3.2 表面活性剂在电极界面吸附后对金的氧化还原的影响

由于不同表面活性剂在自由金表面或氧化态金表面具有不同的吸附能力,因此对金电极表面氧化还原过程的影响大不相同。十八烷基三甲基溴化铵不仅在金电极表面大量吸附,而且在氧化态金表面吸附更多,从而严重阻碍了金的氧化还原过程,由此可见,一些在电极表面强吸附的表面活性剂的加入会改变电极表面及附近的情况,这可以为深入研究表面活性剂在电化学合成中的作用提供参考。

参 考 文 献

- 1 芬德勒JH. 膜模拟化学. 北京: 科学出版社, 1991
- 2 蔡林涛, 姚士冰, 周绍民. 表面活性剂对苯胺电聚合的影响. 高等学校化学学报, 1996, 17: 269
- 3 朱步遥, 巩育军, 王洪鉴. 羧酸酯水解与氨解反应的胶团催化研究. 物理化学学报, 1996, 12: 109
- 4 沈鹤柏, 万立荣, 吴岗, 等. 特殊环境下丙酮酸不对称电解还原的研究. 精细化工, 1998, 15: 239
- 5 Schumacher R. The Quartz microbalance: A novel approach to the in-situ investigation of interfacial phenomena at the solid/liquid junction. *Angew Chem Int Edn Engl*, 1990, 29: 329
- 6 Buttry D A, Ward M D. Measurement of interfacial process at electrode surfaces with the Electrochemical Quartz crystal Microbalance. *Chem Rev*, 1992, 92: 1355
- 7 Lin Z, Yip C M, Scott Joseph I, Ward M D. Operation of an ultrasensitive 30 MHz Quartz crystal Microbalance in liquids. *Anal Chem*, 1993, 65: 1546
- 8 Sauerbrey G. Verwendung von Schw ingquartz zur wagung dunner schichten und zur Mikrow agung. *Z Phys*, 1959, 155: 206
- 9 Bruckenstein S, Shay M. Experimental aspects of use of the quartz crystal Microbalance in solution. *Electrochim Acta*, 1985, 30: 1295
- 10 Sheng-li Chen, Bing-liang Wu, Chuan-shi Cha. An EQCM investigation of oxidation of formic acid at gold electrode in sulfuric acid solution. *J Electroanal Chem*, 1997, 431, 243
- 11 Angerstein-Kozłowska H, Conway B E, Burneerr B. The role of ion adsorption in surface oxide formation and reduction at noble metals: general features of the surface process. *J Electroanal Chem*, 1979, 100: 417

- 12 Bruchemstein S, Shay M. An in situ weighing study of the mechanism for the formation of the adsorbed oxygen monolayer at a gold electrode J Electroanal Chem, 1985, 188: 131

An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of the Influence of Surfactant on the Electrochemical Behavior of Gold Electrode

Wan Lirong Shen Hebei Wu Xiaqin Zhang Zongrang
(College of Life and Environment Science)

Abstract The electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) has been used to study the adsorption of surfactant at gold electrode, and the influence of surfactant on the electrochemical behavior of gold electrode. It is found that different surfactants have different adsorption ability on the gold electrode surface, so they have different effect on the redox process of gold. Stearyltrimethylammonium bromide (STAB) is easy to be adsorbed on gold surface, moreover, it is much easier to be adsorbed on the surface of oxidation state gold, and hinder the redox process of gold. Compared with STAB, Sodium dodecyl sulfate (SDS) is not easy to be adsorbed, the influence is much less than STAB. The influence of Triton X-100 is between STAB and SDS. The redox mechanism of gold electrode in phosphate buffer has been studied.

Key words EQCM; surfactant; Gold electrode