

中国科学院研究生教学丛书

化学修饰电极

(修订版)

董绍俊 车广礼 谢远武 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为《中国科学院研究生教学丛书》之一。

本书以化学和相关边缘科学为基础,结合现代电化学和电分析化学的最新进展,系统地介绍化学修饰电极的由来、表面分子设计与制备、表征方法、膜内的电荷传输、电极过程动力学、功能与效应及其在生物传感器、蛋白质的电子转移、流动体系和分析中的应用,展望了化学修饰电极的发展前景,并对近期受到关注的无机膜和聚合物膜修饰电极另列章节分别论述。结合 21 世纪科技发展,增加“分子自组有序膜”一章,反映现代有关研究的趋势和前沿。

本书可供电化学、电分析化学和相关边缘学科的研究工作者、教学人员及硕士生、博士生参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学修饰电极/董绍俊,车广礼,谢远武著. —修订版 —北京:科学出版社,2003. 2

(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 7-03-011004-8

I. 化… II. ①董… ②车… ③谢… III. 电化学分析 IV. O657. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 099889 号

责任编辑:操时杰 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:安春生 / 封面设计:槐寿明

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1995 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2003 年 2 月修 订 版 印张:41 1/2

2003 年 2 月第二次印刷 字数:1 000 000

印数:2 501—5 500

定价:62.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

《中国科学院研究生教学丛书》总编委员会名单

主 任 白春礼

副主任 余翔林 师昌绪 杨 乐 汪尔康 沈允钢
黄荣辉 叶朝辉

委 员 朱清时 叶大年 王 水 施蕴瑜 冯克勤
冯玉琳 洪友士 王东进 龚 立 吕晓澎
林 鹏

《中国科学院研究生教学丛书》化学学科编委会成员名单

主 编 汪尔康

副主编 朱清时

编 委 蒋耀忠 庞文琴 袁倬斌 张玉奎 于德泉

《中国科学院研究生教学丛书》序

在 21 世纪曙光初露，中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际，《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了。相信这套丛书的出版，会在一定程度上缓解研究生教材不足的困难，对提高研究生教育质量起着积极的推动作用。

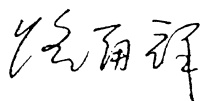
21 世纪将是科学技术日新月异，迅猛发展的新世纪，科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力，成为经济和社会发展的首要推动力量。世界各国之间综合国力的竞争，实质上是科技实力的竞争。而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量。我国要想在 21 世纪顺利地实施“科教兴国”和“可持续发展”战略，实现邓小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设成中等发达国家，关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理、有能力参与国际竞争与合作的科技大军。这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务。

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心，在建院之初就明确了出成果出人才并举的办院宗旨，长期坚持走科研与教育相结合的道路，发挥了高级科技专家多、科研条件好、科研水平高的优势，结合科研工作，积极培养研究生；在出成果的同时，为国家培养了数以万计的研究生。当前，中国科学院正在按照江泽民同志关于中国科学院要努力建设好“三个基地”的指示，在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时，加强研究生教育，努力建设好高级人才培养基地，在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时，为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才。

质量是研究生教育的生命，全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务。研究生教材建设是提高研究生培养质量的一项重要基础性工作。由于各种原因，目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展。为了改变这种情况，中国科学院组织了一批在科学前沿工作，同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材，并以专项资金资助优秀的研究生教材的出版。希望通过数年努力，出版一套面向 21 世纪科技发展、体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书。本丛书内容力求具有科学性、系统性和基础性，同时也兼顾前沿性，使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科学基础知识，也能被引导进入当代科学研究的前沿。这套研究生教学

丛书，不仅适合于在校研究生学习使用，也可以作为高校教师和专业研究人员工作和学习的参考书。

“桃李不言，下自成蹊。”我相信，通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘，《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花，也将似润物春雨，滋养莘莘学子的心田，把他们引向科学的殿堂，不仅为科学院，也为全国研究生教育的发展作出重要贡献。

Handwritten signature in black ink, reading 'Guo Junqiang' (郭俊强).

序

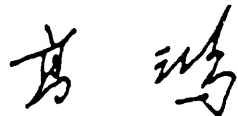
化学修饰电极是 20 世纪 70 年代中期发展起来的一门新兴的、也是目前最活跃的电化学和电分析化学的前沿领域，它是中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放研究实验室的重要研究方向。化学修饰电极是在电极表面进行分子设计，将具有优良化学性质的分子、离子、聚合物设计固定在电极表面，使电极具有某种特定的化学和电化学性质，丰富了电化学的电极材料，扩展了电化学的研究领域。目前已应用于生命科学、环境科学、能源科学、分析科学、电子学以及材料科学等诸多方面。董绍俊研究员自 1980 年以来在国内最早开辟这一研究领域，着重研究了化学修饰电极的基础理论、设计、制备及应用。她培养了一批博士和硕士，形成了一支包括博士后、博士及研究生的中青年研究队伍，车广礼博士和谢远武博士便是其中的优秀代表。已发表论文 300 余篇，约占国际上这一研究领域公开发表论文总数的十几分之一，曾多次获国家、院部级奖励，在国际上颇有影响。电分析化学开放研究实验室也成为该研究领域的重要基地。

董绍俊研究员以亲身从事该领域研究 15 年的丰富经验和深刻体会，与车广礼和谢远武合作撰写成此书。该书主要以电分析化学开放研究实验室在此研究领域的成就为主线，穿插国内外著名的研究成果，主要囊括了化学修饰电极的分子设计与制备、研究方法、电极过程动力学和功能与效应等，系统地总结了国内外化学修饰电极的发展，跟踪了该领域的最新动向，展望了化学修饰电极的前景，引用文献 3000 多篇，对我国电化学、电分析化学的发展具有重要的学术价值和实际的指导意义。

本书的最大特点是它的创造性和深刻性，澄清了长期以来有些模糊不清的概念，注重基础理论和实验结果的一致性，对有些不同学者的研究结果和观点进行了统一，理顺了相互关系，更有利于促进这一学科的发展。这本书的出版将展示我国在化学修饰

电极这一领域的国际地位和丰硕成果，进一步促进这一领域的发展。这是一本重要的学术著作，可供从事电化学与电分析化学的教学与科研人员参考。

中国科学院院士
西北大学教授

Handwritten signature in black ink, consisting of two characters: '高' (Gao) and '鹏' (Peng).

1994年7月18日

修订版前言

《化学修饰电极》一书于1995年出版以来，受到相关领域广大读者的欢迎。国内（包括香港、台湾地区）以及韩国诸多高等院校与研究所的电化学、电分析化学的专家和教授们高度评价这本书的质量、水平和对电化学及电分析化学研究发展的贡献，推荐为研究生教材，并希望尽快出版繁体字本和英译本。作者对此表示深切的谢意。

随着生命科学、材料科学和纳米科学的迅猛发展，将超分子化学、分子自组装技术引入化学修饰电极领域，推进其研究工作迈上一个更高的台阶，达到分子、原子水平。本实验室从1990年开始，展开了分子自组装修饰电极方面的研究，已发表有关论文近百篇。作者深感这方面研究的意义重大和前景开阔，结合国际上的前沿和我们的实践，《化学修饰电极》的修订版订正了第一版的疏漏、错误和不妥之处，增加了“分子自组有序膜”一章，希望对相关科技工作者和研究生们有所帮助。

修订版增加的第十五章重点论述了分子自组装的基本原理和实验方法，不同基底电极上单层膜、多层膜、双层磷脂膜以及纳米有序膜的制备、表征和应用。参加第十五章相关工作的有本实验室的刘建允博士、彭章泉和韩晓军博士研究生以及齐力副研究员。感谢他们的支持帮助。

由于本章涉及的研究领域面广，作者水平有限，不够完善和错误之处在所难免，欢迎批评指正。

董绍俊

2002年3月8日于长春

第一版前言

本书是作者以中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放研究实验室多年的化学修饰电极研究工作为基础写成的。化学修饰电极是电化学和电分析化学研究十分活跃的领域，目前已有 4000 多篇研究论文发表，涉及到生命科学、能源科学、分析科学、电子学以及材料科学等，为化学和相关边缘科学开拓了一个创新和充满希望的广阔研究领域。我们自 1980 年开始从事这一领域的研究，培养造就了一批包括博士后、博士和研究生的中青年研究队伍。在长期的研究工作中，对化学修饰电极的理论和应用积累了大量的实践经验和科研成果，我们把这些劳动的结晶倾注于本书之中，奉献给科学界的同仁。

本书共分十四章 80 多万字，从基本理论、基本方法出发，主要概括了 1993 年以前的最新成就和发展趋势，详尽地论述了化学修饰电极的由来、表面分子设计与制备、表征方法、膜内的电荷传输、电极过程动力学、功能与效应及其在生物传感器、流动体系、蛋白质的电子转移和分析中的应用，展望了化学修饰电极的发展前景，并对近期受到关注的无机膜和聚合物膜修饰电极另列章节分别论述。本书力求做到原理清楚、理论系统、方法具体、内容新颖充实，各章节配置合理，论述和分析深入，适于作电化学和电分析化学研究与教学的参考书。

本书由董绍俊研究员和车广礼博士、谢远武博士合著，汪尔康院士审校。在成稿与勘校等工作中得到了本实验室的牛建军博士、池其金博士、刘安华博士和博士研究生邓青、陈挺等的大力协助，李虹云同志承担了部分章节的文字打印工作，在此一并表示感谢。

本书的问世若能对我国电化学和电分析化学事业的发展有一定的促进作用，我们将为此感到欣慰。由于我们的水平所限，谬误和疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

作者

1994 年 7 月 18 日于长春

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 化学修饰电极的发展过程	(1)
1.1.1 化学修饰电极的来源	(1)
1.1.2 化学修饰电极的兴起	(3)
1.1.3 电极表面的化学修饰	(4)
1.2 IUPAC 对化学修饰电极的命名和定义	(5)
1.2.1 命名和定义	(6)
1.2.2 有关聚合物薄膜的性质	(8)
1.3 有关化学修饰电极的几个方面	(8)
1.3.1 化学修饰电极的含义	(9)
1.3.2 化学修饰电极的安培检测	(9)
1.3.3 化学修饰电极电催化的类型和特点	(9)
1.3.4 化学修饰电极在分析化学中的意义	(10)
1.3.5 电极表面修饰与酶电极的发展	(11)
1.3.6 电极表面微结构呈现电学和光学的响应	(11)
1.3.7 化学修饰电极与立体有机合成	(12)
1.3.8 分子修饰半导体表面对能量转换的作用	(12)
1.4 化学修饰电极的研究、理论和应用	(13)
参考文献	(13)
第二章 化学修饰电极的制备和类型	(16)
2.1 固体电极表面的清洁处理	(17)
2.1.1 鉴定固体电极表面的方法	(17)
2.1.2 机械研磨和抛光	(18)
2.1.3 化学法和电化学法处理	(19)
2.2 共价键合法	(19)
2.2.1 碳电极为基的化学修饰	(19)
2.2.2 金属和金属氧化物为基的化学修饰	(22)
2.3 吸附法	(23)
2.3.1 化学吸附法	(23)
2.3.2 欠电位沉积法	(25)
2.3.3 LB (Langmuir-Blodgett) 膜法	(28)
2.3.4 SA (Self-Assembling) 膜法	(30)
2.4 聚合物薄膜法	(32)

2.4.1	从聚合物出发制备	(32)
2.4.2	从单体出发制备	(34)
2.5	组合法	(39)
2.5.1	化学修饰碳糊电极 (CMCPE) 的制备	(40)
2.5.2	CMCPE 的活化和再生	(40)
2.6	其他方法	(41)
2.6.1	混合价态化合物修饰	(41)
2.6.2	金属、金属氧化物和多酸类	(41)
2.6.3	沸石和黏土类	(43)
	参考文献	(44)
第三章 化学修饰电极的表征		(52)
3.1	电化学方法表征化学修饰电极	(52)
3.1.1	循环伏安法	(52)
3.1.2	计时电流法	(58)
3.1.3	计时库仑法	(62)
3.1.4	计时电位法	(63)
3.1.5	脉冲伏安法	(67)
3.1.6	电化学交流阻抗谱 (EIS)	(67)
3.1.7	超微电极上的计时电流法	(70)
3.2	光谱法研究化学修饰电极	(72)
3.2.1	现场光谱电化学基本原理	(72)
3.2.2	紫外-可见光谱电化学法	(73)
3.2.3	红外光谱电化学法	(85)
3.2.4	激光光谱法	(90)
3.3	波谱法表征化学修饰电极——电子自旋共振 (ESR)	(92)
3.4	表面分析能谱法表征化学修饰电极	(95)
3.4.1	表面分析能谱的概述	(95)
3.4.2	XPS 和 AES 表征化学修饰电极	(98)
3.5	现场 X 射线衍射法表征化学修饰电极	(100)
3.5.1	现场 EXAFS 电化学池	(100)
3.5.2	表征化学修饰电极	(100)
3.6	石英晶体微天平 (QCM) 表征化学修饰电极	(102)
3.6.1	QCM 的基本原理	(102)
3.6.2	表征化学修饰电极	(103)
3.7	显微学表征化学修饰电极	(105)
3.7.1	扫描电子显微镜	(105)
3.7.2	扫描隧道显微镜	(107)
3.7.3	扫描电化学显微镜 (SECM)	(110)
	参考文献	(114)

第四章 单分子层化学修饰电极的电极过程动力学	(121)
4.1 等温吸附理论	(121)
4.1.1 Langmuir 等温吸附.....	(121)
4.1.2 Frumkin 等温吸附	(122)
4.1.3 Temkin 等温吸附	(122)
4.2 单分子层化学修饰电极反应的总过程	(123)
4.3 理想单分子层化学修饰电极的电化学响应	(123)
4.4 非理想单分子层化学修饰电极的电化学响应	(126)
4.5 氧化还原型单分子层化学修饰电极表面反应异相动力学	(130)
4.5.1 理想氧化还原型单分子层化学修饰电极的异相动力学	(130)
4.5.2 非理想氧化还原型单分子层化学修饰电极的异相动力学	(133)
4.6 单分子层化学修饰电极电催化动力学	(134)
4.6.1 旋转圆盘电极的稳态伏安法	(135)
4.6.2 单分子层化学修饰电极不稳定电催化动力学的研究方法	(138)
4.6.3 单分子层化学修饰电极电催化过程的循环伏安理论.....	(143)
参考文献.....	(147)
第五章 聚合物膜内的电荷传输	(149)
5.1 电解质溶液中的电荷传输	(149)
5.1.1 离子的扩散	(149)
5.1.2 离子的电迁移	(150)
5.1.3 离子的对流扩散	(150)
5.1.4 离子间的电子自交换	(151)
5.2 聚合物薄膜内的电荷传输	(153)
5.2.1 电子跳跃(电子自交换)	(154)
5.2.2 氧化还原体在膜内的扩散	(155)
5.2.3 对离子的电迁移(静电效应)	(156)
5.2.4 伴随扩散	(156)
5.2.5 聚合物链在膜内的运动	(156)
5.2.6 导电聚合物的电荷传输	(157)
5.2.7 膜内电荷传输定律.....	(157)
5.3 电子转移理论	(159)
5.3.1 Marcus 的交叉反应电子转移理论	(159)
5.3.2 均相电子转移与异相电子转移速率常数的关系	(160)
参考文献.....	(161)
第六章 聚合物薄膜修饰电极的电极过程动力学	(166)
6.1 引言	(166)
6.2 聚合物膜修饰电极上的电极反应总过程	(166)
6.2.1 非氧化还原型聚合物膜修饰电极过程	(166)
6.2.2 氧化还原型聚合物膜修饰电极异相电极过程	(167)

6.2.3	氧化还原型聚合物膜修饰电极电催化过程	(167)
6.3	聚合物膜修饰电极的渗透过程	(168)
6.3.1	聚合物膜的渗透过程	(169)
6.3.2	聚合物膜的渗透理论	(170)
6.3.3	聚合物膜的渗透动力学研究	(173)
6.4	聚合物膜修饰电极的异相动力学过程	(179)
6.4.1	膜/溶液界面的异相动力学	(179)
6.4.2	膜/电极界面的异相动力学	(179)
6.5	聚合物膜内电子转移过程动力学	(181)
6.6	氧化还原型聚合物膜修饰电极电催化动力学	(181)
6.6.1	考虑双因素的电催化过程	(182)
6.6.2	考虑四因素的电催化过程	(184)
6.6.3	考虑五因素的电催化过程	(197)
6.6.4	考虑六因素的电催化过程	(202)
6.6.5	预活化电催化过程	(203)
6.6.6	电催化公式的应用	(204)
6.7	非氧化还原型聚合物膜修饰电极电催化动力学	(210)
6.7.1	微异相催化的宏观过程	(211)
6.7.2	微异相催化的微观过程	(212)
	参考文献	(214)
第七章	化学修饰电极的功能与效应	(217)
7.1	化学修饰电极电催化	(217)
7.1.1	化学修饰电极电催化的一般原理及影响因素	(217)
7.1.2	化学修饰电极电催化氧还原	(220)
7.2	化学修饰电极的光电化学	(231)
7.2.1	光阳极腐蚀的防护	(231)
7.2.2	光电催化	(234)
7.2.3	化学修饰半导体电极的光敏作用	(235)
7.3	化学修饰电极的电化学发光	(237)
7.4	化学修饰电极用于有机电合成	(237)
7.4.1	氧化还原型化学修饰电极电催化在电合成中的应用	(237)
7.4.2	生成物选择的反应	(239)
7.4.3	基质选择的有机电合成	(242)
7.5	化学修饰电极的电色效应	(243)
7.5.1	染料化学修饰电极的电色效应	(244)
7.5.2	无机膜化学修饰电极的电色效应	(246)
7.5.3	聚合物膜化学修饰电极的电色效应	(247)
7.6	化学修饰电极作为分子电子器件	(248)
7.6.1	化学修饰电极的整流作用	(248)

7.6.2	化学修饰电极制备的电化学晶体管	(251)
7.6.3	化学修饰电极的离子门效应	(254)
7.6.4	化学修饰电极的人工肌肉功能	(254)
7.6.5	化学修饰电极的去离子化效应	(255)
7.7	化学修饰电极的电化学控制释放	(256)
7.7.1	化学修饰电极的共价键合负载	(257)
7.7.2	化学修饰电极的离子键合负载	(259)
	参考文献	(261)
第八章	无机化合物薄膜修饰电极	(267)
8.1	多核过渡金属氰化物薄膜修饰电极	(267)
8.1.1	过渡金属氰化物的结构和性质	(267)
8.1.2	过渡金属氰化物膜的制备	(268)
8.1.3	电化学行为	(269)
8.1.4	热力学和动力学因素	(273)
8.1.5	应用	(274)
8.2	黏土类薄膜化学修饰电极	(275)
8.2.1	黏土的基本结构与特性	(275)
8.2.2	修饰电极的制备与膜的定向	(276)
8.2.3	电中性物质通过黏土薄膜的扩散	(278)
8.2.4	荷正电的电活性物质的离子交换	(279)
8.2.5	荷负电的电活性物质的电化学行为	(282)
8.2.6	应用	(283)
8.3	分子筛薄膜修饰电极	(283)
8.3.1	分子筛的结构及性能	(283)
8.3.2	修饰电极的制备方法	(284)
8.3.3	修饰电极的分子识别	(288)
8.3.4	分子筛中的扩散与传输	(289)
8.3.5	分子筛修饰电极的应用	(290)
8.4	多酸化学修饰电极	(290)
8.4.1	多酸化合物的结构及特性	(290)
8.4.2	多酸修饰电极的制备方法	(292)
8.4.3	多酸修饰电极的电化学性质及电催化作用	(294)
8.4.4	金属取代杂多酸	(297)
	参考文献	(299)
第九章	聚合物薄膜修饰电极	(304)
9.1	惰性薄膜	(304)
9.2	电活性(氧化还原)聚合物薄膜	(305)
9.2.1	电化学行为	(305)
9.2.2	各种因素对伏安行为的影响	(307)

9.2.3 几种新型电话性聚合物薄膜举例	(309)
9.3 离子交换聚合物薄膜	(315)
9.3.1 阴离子交换剂	(315)
9.3.2 阳离子交换剂	(319)
9.4 导电聚合物薄膜	(329)
9.4.1 聚吡咯	(329)
9.4.2 聚噻吩	(338)
9.4.3 聚苯胺	(347)
参考文献	(362)
第十章 化学修饰电极在分析化学中的应用	(373)
10.1 用于分析的基本要求	(373)
10.2 选择性富集分离	(375)
10.2.1 富集、分离过程	(375)
10.2.2 检测与再生	(382)
10.3 电催化作用	(383)
10.3.1 单分子层修饰电极	(384)
10.3.2 多分子层修饰电极	(388)
10.3.3 碳糊化学修饰电极	(390)
10.3.4 金属氧化物修饰电极	(391)
10.4 选择性渗透	(394)
10.4.1 大小排阻	(395)
10.4.2 电荷排阻	(397)
10.4.3 极性排阻	(400)
10.4.4 混合控制	(402)
10.5 离子通道传感器	(406)
10.5.1 传感器原理	(406)
10.5.2 LB膜对被测物的识别	(406)
10.5.3 离子通道的放大作用	(407)
10.5.4 其他类型离子通道传感器	(407)
10.6 电位传感器	(410)
10.6.1 pH传感器	(410)
10.6.2 聚合物掺杂的阴离子传感器	(413)
10.6.3 其他类型的传感器	(415)
参考文献	(417)
第十一章 化学修饰电极在 FIA 和 HPLC 中的应用	(422)
11.1 基本原理	(422)
11.2 儿茶酚胺及其代谢产物	(424)
11.3 过氧化物、胍类化合物	(426)
11.3.1 过氧化物	(426)

11.3.2	卍类化合物	(427)
11.4	碳水化合物和多羟基酚	(428)
11.5	巯基化合物、醇和 α -酮酸	(434)
11.5.1	巯基化合物	(434)
11.5.2	醇	(436)
11.5.3	草酸、 α -酮酸和酚酸	(437)
11.6	NADH 和蛋白质	(440)
11.6.1	NADH	(440)
11.6.2	蛋白质	(441)
11.7	无机物质	(443)
11.8	非电活性离子	(444)
11.9	阳离子药物和局部麻醉剂	(448)
11.10	多组分分析	(449)
	参考文献	(453)
第十二章	氧化还原蛋白质和酶的直接电化学	(456)
12.1	引言	(456)
12.2	细胞色素 c 在联吡啶类修饰金电极上的直接电化学	(456)
12.2.1	细胞色素 c 分子的基本化学结构	(456)
12.2.2	4-吡啶类化合物在金电极表面的吸附	(458)
12.2.3	实验的促进剂	(458)
12.2.4	细胞色素 c 的化学修饰	(466)
12.2.5	聚赖氨酸的影响	(467)
12.2.6	pH 的影响	(467)
12.2.7	表面取代、稀释	(469)
12.2.8	Hill 快速吸脱附模型	(470)
12.2.9	Niki 不可逆吸附模型	(471)
12.2.10	统一的机理	(471)
12.3	细胞色素 c 在其他电极上的直接电化学	(473)
12.3.1	细胞色素 c 在碳电极上的直接电化学	(473)
12.3.2	细胞色素 c 在金属氧化物电极上的直接电化学	(475)
12.3.3	细胞色素 c 在金属电极上的直接电化学	(478)
12.4	其他氧化还原蛋白质的直接电化学	(480)
12.4.1	肌红蛋白和血红蛋白的直接电化学	(480)
12.4.2	其他细胞色素类蛋白质的直接电化学	(487)
12.4.3	其他荷负电的蛋白质的直接电化学	(488)
12.5	酶的直接电化学	(492)
12.5.1	过氧化物酶的直接电化学	(492)
12.5.2	氧化酶的直接电化学	(492)
12.5.3	氢化酶和脱氢酶的直接电化学	(493)

12.5.4	对甲酚甲基羟化酶的直接电化学	(495)
12.5.5	超氧化物歧化酶的直接电化学	(496)
	参考文献	(496)
第十三章	化学修饰电极在生物传感器中的应用	(501)
13.1	引言	(501)
13.2	生物组分的固定化	(503)
13.2.1	吸附法	(503)
13.2.2	共价键合法	(505)
13.2.3	凝胶/聚合物包埋	(508)
13.2.4	交联	(509)
13.2.5	其他方法	(509)
13.3	电极响应的增强	(510)
13.3.1	电子媒介体	(510)
13.3.2	有机导电盐电极	(516)
13.3.3	直接电子转移	(520)
13.3.4	酶循环与酶法溶出	(527)
13.3.5	其他方法	(530)
13.4	干扰和电极玷污的防止	(531)
13.4.1	化学消除	(531)
13.4.2	聚合物膜	(532)
13.4.3	示差测量	(532)
13.5	全化学法构成的生物传感器	(532)
	参考文献	(535)
第十四章	化学修饰电极的展望	(539)
14.1	技术和方法	(540)
14.1.1	现场观测	(540)
14.1.2	高灵敏检测	(542)
14.2	微结构和动力学	(547)
14.2.1	自组膜	(547)
14.2.2	聚合物膜	(549)
14.3	研究与应用	(551)
14.3.1	在生命科学研究方面	(551)
14.3.2	在电有机合成中的立体选择	(559)
14.3.3	微修饰膜的结构与分子电子器件	(560)
14.3.4	新型化学修饰电极	(561)
14.3.5	在分析化学中的应用	(562)
	参考文献	(565)
第十五章	分子自组有序膜	(571)
15.1	基本问题	(571)

15.1.1	分子自组单层膜概述	(571)
15.1.2	分子自组单层膜的类型和表征	(572)
15.1.3	分子自组单层膜的性质和电化学行为	(574)
15.1.4	分子自组膜在电分析化学中的应用	(590)
15.2	自组单层膜	(593)
15.2.1	金电极上自组单层膜	(593)
15.2.2	碳电极上有序单层膜	(594)
15.3	有序多层膜	(599)
15.3.1	多层膜基底的预处理和功能化	(599)
15.3.2	有序多层膜的组装方法	(600)
15.3.3	有序多层膜的表征	(604)
15.3.4	有序多层膜的应用	(608)
15.4	模拟生物膜(双层磷脂膜)	(611)
15.4.1	模拟生物膜的制备和成膜过程动力学	(611)
15.4.2	模拟生物膜的功能与行为	(613)
15.4.3	模拟生物膜上蛋白质和酶的行为	(614)
15.4.4	模拟生物膜的生物电化学传感器	(615)
15.5	纳米有序膜	(616)
15.5.1	纳米粒子和纳米苞的制备	(617)
15.5.2	纳米粒子有序膜的组装	(618)
15.5.3	纳米粒子有序膜的表征	(623)
15.5.4	纳米粒子有序膜的应用	(625)
	参考文献	(629)

第一章 绪 论

化学修饰电极(CME)是当前电化学、电分析化学方面十分活跃的研究领域.1975年化学修饰电极的问世,突破了传统电化学中只限于研究裸电极/电解液界面的范围,开创了从化学状态上人为控制电极表面结构的领域.通过对电极表面的分子剪裁,可按意图给电极预定的功能,以便在其上有选择地进行所期望的反应,在分子水平上实现了电极功能的设计.研究这种人为设计和制作的电极表面微结构和其界面反应,不仅对电极过程动力学理论的发展是一种新的推动,同时它显示出的催化、光电、电色、表面配合、富集和分离、开关和整流、立体有机合成、分子识别、掺杂和释放等效应和功能,使整个化学领域的发展显示出有吸引力的前景.化学修饰电极为化学和相关边缘学科开拓了一个创新的和充满希望的广阔研究领域.

1.1 化学修饰电极的发展过程

1.1.1 化学修饰电极的来源

化学修饰电极的来源和兴起与整个化学和其他学科特别是电化学的研究密切相关.电化学已有悠久的历史^[1,2],早在1791年Galvani发表了其著名的“青蛙实验”,揭示了生物学和电化学之间的深奥联系.后来Faraday于1834年创立了电解定律,阐明了通过一定电量就能沉积出一定量物质的普遍规律.第三个重大发现是1839年Grove的燃料电池,实现了使化学能直接转化为电能的飞跃.至20世纪初,Tafel从实验中总结出半对数极化曲线公式,表明了电流密度与该电流密度下的电极电位和无电流通过时的电极电位差值之间的关系.尽管当时对电化学能量的转换已开始有所认识,但在电化学学科方面的研究却没有进一步深入进行下去.

热力学的发展是19世纪的伟大成就.1889年有关电化学电池著名的Nernst方程式的建立,表明这一时期电化学研究的热力学基础,是标志电化学学科发展的第一个里程碑.

严格地讲,Nernst方程式只适用于平衡热力学的情况,而要将它用于电极/电解液界面有电流通过的条件时,当然会遭到失败.但在当时的潮流下,把不可逆过程当成可逆过程来处理往往是比较容易通行的.虽然人们承认从溶液到电极界面的传质很可能是一个不可逆过程,但在计算非平衡的扩散和对流时,仍然是20世纪初所采用的基本方法,即按平衡体系来考虑.到1910年,电化学学科的发展停滞不前,前后持续了约50年没有取得重大的进展.一直到1950年以后,电化学家感受到热力学推理的局限性,才开始认真地对待电化学中的动力学问题.其中苏联科学家Фрумкин院士^[3]领导的强大学派,早在20世纪30年代初就根据电极电位对电极反应活化能的影响,提出了电极反应动力学的基本公式,发展至50年代已形成了电极过程动力学理论和方法,大大地推动了电化学学科在

研究电极界面结构和电极过程方面的进展.这一时期电极过程动力学的蓬勃发展标志着电化学学科的第二里程碑.

20世纪50年代到60年代以来,多种电化学方法和实验技术不断地涌现出来,如 Delahay^[4]系统地阐明了各类电化学测试方法、Gerischer^[5]创立了各种暂态方法以及 Фрумкин^[6]等提出了旋转环盘电极的方法等,到目前仍然是从事电化学研究者所经常采用的基本手段.然而当时在研究方法上还是依靠对于电流、电位和电容等电化学参数的测量,获得的这种间接信息限制了对电极界面结构和反应历程的实质性了解.60年代初出现的光谱电化学^[7]——这一交叉学科新方法,把光谱技术和电化学方法结合在同一电解池中工作,这样可在电化学反应进行的同时对电极/电解液界面和过程进行现场光谱观测,从而为在分子水平上认识这些问题提供直接依据.其中电化学法易于调节和控制物质状态,能定量地生成反应产物;而光谱法则有利于识别物质,特别是在鉴别反应的中间体和瞬间态方面具有独特的优越性,两法配合可获得多种实时信息.随着光谱、波谱技术从60年代,特别是进入80年代以来的迅速发展,现场光、波谱电化学方法在电化学过程动力学的研究方面受到日益重视并得到了广泛应用.电化学无论在理论的深入和工业的应用上已趋成熟.

另一方面,19世纪末和20世纪前几十年里,有大量研究工作集中在汞电极与水溶液界面的性质上,根据表面张力与电极电位和溶液组成之间的关系,揭示了电极/电解液界面的一般结构,所提出的 Gouy-Chapman-Stern 理论模型,成为人们认识电极界面结构的基础.随着滴汞电极和极谱学的出现,特别是进入40~50年代期间,越来越多的研究证明,电极反应中的许多粒子是被吸附在电极表面上的. Anson 在60年代末和70年代初在阐明电极过程和电极表面吸附的关系上迈出了有意义的一步.他广泛地研究了大量配合物,系统地论述了发生吸附的化学基础和吸附层的结构模型,特别重要的是据此能总结出可估测物质在电极上吸附行为的简单规则.

Lane 和 Hubbard^[8]于1973年开辟了改变电极表面结构以控制电化学反应过程的新概念.他们把具不同尾端基团的多类烯烃化合物化学强吸附在电极表面上,观察到许多有趣现象.其中最有意义的是吸附在电极上的3-烷基水杨酸配合溶液中的铁离子,它在电极表面上的吸附只能在负于0.0V (*vs.* SCE)的电位下发生,而不能在正于0.2V(铂在该溶液中的零电荷电位为0.1V).它有力地说明了吸附在电极表面上的基团能够发生表面配合反应,并且借改变电极电位可调制其配合能力,指示了化学修饰电极的萌芽.

1975年 Miller^[9]和 Murray^[10]分别独立地报道了按人为设计对电极表面进行化学修饰的研究,标志着化学修饰电极的正式问世. Miller 等把光活性分子(S)-苯丙氨酸甲酯键合到碳电极表面上,制出“手征性电极”[简称(S)-Cel PheM],这种修饰电极亲一种旋光异构物而疏另一种.当用此电极进行4-乙酰吡啶电解时,可由非旋光性反应物得到手性产物光活性醇.这项研究首次表明,通过电极表面的修饰,可将电极反应导向选择合成的途径.在此同时 Murray 及其小组研究出用共价键合进行电极表面修饰的通用方法,并首次提出了“化学修饰电极”这一名词,对这一领域的早期研究产生了强烈的影响.他们曾受到色谱法中衍生二氧化硅以制备键合相的启发,起初试将硅烷化法用于表面修饰具表面活性的羟基的二氧化锡电极,后来他们发现将经氧化的大多数金属电极(如 Pt, Au 及其他)浸入到酸性溶液中时,往往会产生羟基,而后者对烷氧基硅烷和氯代硅烷都呈现

反应活性.被硅烷化了的电极表面可进一步接合上多种氧化还原体(其表面修饰层属于单分子层结构).Murray 等的这一系列研究说明,电极表面可按设计进行人工修饰、赋予电极更优良或特定的功能,从而使电化学获得了很有意义的进展.

从上述电化学发展的历史可见,传统的电化学研究仅仅限制在裸电极/电解液界面上.大约在 30 年前,如何从化学状态上控制电极表面结构的概念还鲜为人知,而当化学修饰电极问世之初,电极表面就被认为是建立未来 20 年的电化学基础.电极表面的分子剪裁、微结构的设计及其潜在应用价值的研究,把电化学推进到一个新的阶段.化学修饰电极不仅成为近代电化学、电分析化学的最新成就之一,而且也整个化学学科的发展显示出美好的前景.

1.1.2 化学修饰电极的兴起

化学修饰电极的兴起与其他学科,特别是表面科学技术的发展是相辅相成的.到 20 世纪 70 年代,各种谱学技术,如 X 射线光电子能谱、俄歇电子能谱、低能电子衍射能谱以及二次离子质谱等大量出现,它们能为电极表面化学状态的研究提供详细、精确的信息,显示了新的表面技术的威力,促使电化学家们考虑用这些技术进行电极表面微结构的表征.

用这种表面分析技术可以跟踪电极表面的修饰过程,掌握预定的功能团是否接着在电极表面上、形成的微结构呈现什么状态等信息,因此很快就能确定用人工方法制做出这种表面结构.但是上述这类物理方法,大多需要高真空环境,对电极表面的修饰层只能进行非现场地观测,同时也不利于对溶剂所溶胀的修饰膜的直接表征.因此,在初期的化学修饰电极的研究中总是采用含有电活性体的修饰膜,这样可利用电分析化学方法对电极表面的修饰过程和表面结构进行现场监测和表征.

到 20 世纪 80 年代初,光谱电化学研究中最重要的是发展了红外反射-吸收光谱(IRAS)^[11]和表面增强拉曼光谱(SERS),特别有利于对电极表面进行现场研究.后者由于使用了激光光源,使 SERS^[12]效应增强百万倍,它能非常灵敏地反映出某些金属(如 Cu, Ag)电极表面结构的细微变化.这类表面光谱技术的特点是,能在电化学反应的过程中进行电极表面微结构的现场观测.随着谱学技术的研究进展,能用于电化学现场测定的物理方法也明显增多,如电子自旋共振谱(ESR)^[13]、穆斯堡尔谱(Mössbauer)^[14]、二次离子质谱(SIMS)^[15]、X 射线衍射^[16]、EXAFS(extended X-ray absorption finestructure)等^[17],在深入认识化学修饰电极研究中的关键问题之一“电极表面微结构与电极功能关系”方面将发挥重要作用.近期出现的石英晶体微天平^[18],有可能在电化学反应过程中借电极重量的增减,直接探知电极表面微结构的变化.最新发展的扫描隧道显微镜(STM)^[19],不仅在真空、大气中而且也可在溶液中进行表面的微观检测,达原子级水平.将这一崭新的先进技术与电化学法相结合而发展的电化学-扫描隧道显微镜法(ECSTM)以及电化学-原子力显微镜法(ECAFM)^[20],包括利用超微电极无限靠近电极基面时发生 Faraday 电流的扫描电化学显微镜法(SECM)^[21]在内,是对电极表面结构进行微观、实时地观测的最有利的近代方法.预计不久的将来,利用各种交叉科学技术进行电化学现场观测的方法,将对化学修饰电极的微结构特征有全面的了解,并将推动化学修饰电极的研究迅速发展.

1.1.3 电极表面的化学修饰

初期采用共价键合法和化学吸附法制备的修饰电极属单层体系,虽然达到了对电极表面进行人工修饰的目的,但前者的制备手续繁琐,后者又有不易控制电极表面修饰的缺点,而且无论用哪一种方法都得不到高于单层的表面覆盖量($\leq 5 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$),因此响应信号小,修饰物与电极表面的接着不牢固,存在性能不够稳定的问题.20世纪80年代以来,发展最快的是聚合物薄膜法,这样制备的修饰电极属于多层体系,已有大量工作发表.聚合物薄膜中含有大量的电活性(或化学活性)中心,其表面覆盖量可达 $5 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$.后来无机物薄膜电极也相继出现.与单层修饰电极相比,其响应信号大、易观测,而且制备方法简单,有效性及通用性强.从目前大量工作看,化学修饰电极的研究往往着重在单一结构的修饰层,它包括单层和多层体系在内.基于其微结构性质可将电极上的修饰层分为三种类型^[22].

1. 修饰单层

最初用化学强吸附和共价键合法在电极表面形成单层结构,用欠电位沉积法可形成原子级单层,后来发展到用 LB 膜法和自组膜法可在电极表面获得高度有序排列的单分子修饰层.后者的优点是能使修饰层的结构得到精细控制.在当前合成能力所达到的水平下,只有在电极表面上制备出的修饰单层,才能使其中的原子或分子之间,或它们相对于电极之间的空间结构得到精细控制.

2. 修饰均相复层

它属于单一结构的多层体系.这种修饰层的内部均匀,没有晶粒界面存在,重要的典型代表是含氧化还原体的聚合物薄膜,修饰膜的厚度从几十纳米到几个微米.由于它们通常是被溶剂化的,其厚度和内部性质可被外部的电解质所调制.氧化还原体可借配合作用[如在聚(4-乙炔吡啶)的自由吡啶基上进行配合]、离子交换反应[如在磺酸化聚苯乙烯上交换 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 接在聚合物膜上]或者由含氧化还原体的单体(如乙炔二茂铁单体)聚合而成.用后者制备的修饰膜的结构更加均匀.这种均相复层膜可防止外界物质的进入,对电极表面提供了完全的保护.更重要的是,在这种修饰膜内部的传输性质是很均匀的,因此这种修饰膜本身很适于进行基础理论的研究.

3. 修饰有粒界的厚层

实际上许多修饰层是不均匀的而且具特有的内部结构,例如氧化物膜.它们曾被用于尺寸稳定的阳极(DSA, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$)和电色效应(WO_3 等)器件.以粒界为特征的这种修饰膜可将单个的晶体分离开来,或者存在小孔洞,外部的电解质可以渗入其中.甚至连目前常用的聚合物膜内也有粒界存在.例如已知并得到广泛研究的 Nafion 膜,它本身就含有亲水畴和憎水畴的内部结构.混合的聚合物膜可能会隔成不同性质的畴.具粒界的厚层中有时甚至含有明显的外界粒子,例如在聚合物膜或某种氧化物膜层中沉积上 Pt 微粒.这里所说的粒界是指区分层与层间在传输性质上具有内部空间的不连续性.凡是有粒界的修饰层体系在本质上是很复杂的,这种修饰层体系虽然不适于做定量的理论研究,却具有合成方法上的灵活性,而且提供了广泛结合具有不同化学性质的物质到单一结构上的能力,很有实用前途.

化学修饰电极由人工设计制做表面微结构,其变化奥妙无穷,电极由此带来的奇特效

应及其潜在的应用价值引起了人们广泛的研究兴趣,极大地激发了人们的构思,很快在国际上吸引了越来越多的化学家从不同角度进行研究,推进了化学修饰电极的迅速发展.有代表性的研究组纷纷出现:如美国的 Hubbard, Miller, Anson, Kuwana, Murray, Faulkner, Bard, Yeager, Kaufman, Meyer 等,法国的 Saveant, Laviron 等,英国的 Albery 等,德国的 Doblhofer, Kolb 等,日本的长哲郎,小山昇等.中国科学院长春应用化学研究所董绍俊领导的小组在 80 年代初率先在国内开展了化学修饰电极的系统研究.近期有高等学校,如华东师范大学、南京大学、武汉大学、厦门大学、复旦大学以及吉林大学等的工作,多侧重在电分析化学方面的研究.有关的重要学术会议活跃,自 1976 年以来均有化学修饰电极的专题讨论.1982 年美国化学会组织了对化学修饰电极的电催化专题研讨;每年举行一次的美 国 Gordon 电化学研究会中均设有化学修饰电极的议题;国际电化学、分析化学、合成化学、聚合物化学、生物化学以及半导体化学等方面的学术会议都有化学修饰电极的研究论文提出,它表明了化学修饰电极的研究正在向各种学科领域中渗透.有关的评论、专著大量发表:如 20 世纪 80 年代以来美国的分析化学杂志每两年一次的评论中编写了化学修饰电极的专题,有综合性的评论^[22~32]、专著^[33~35],近期也有侧重某个方面的专著发表,如有关分子器件^[36~38]、电催化的理论^[39]、电化学传感器^[40]、酶电极^[41]、在有机化学中的应用^[29,42,43]、在生物医学中的应用^[44,45]以及在分析方面的应用^[46~50]等.

化学修饰电极在过去的近 20 年中在以下一些领域中得到明显的进展,如

- 电极表面微结构与动力学的理论研究;
- 化学修饰电极的电催化研究;
- 化学修饰电极在能量转换、存储和显示方面的研究;
- 化学修饰电极在分析化学中的应用;
- 化学修饰电极在生物电化学和传感器中的应用;
- 表面修饰在光伏电极的光电催化和防腐中的作用;
- 化学修饰电极在立体有机合成中的研究;
- 分子电子器件的研究.

1.2 IUPAC 对化学修饰电极的命名和定义

1989 年 IUPAC 的电分析化学委员会对化学修饰电极的命名和定义提出了建议.这是由 Durst, Murray, Izutsu, Kadish 和 Faulkner 共同参与起草的^[51],他们建议:

化学修饰电极(chemically modified electrodes, CMEs)构成了一种近代的电极体系,在以下几个方面有用:(1)可用于广谱性的基础电化学研究,它包括了非均相电子传递与电极表面的化学活性以及与电极表面静电现象之间的关系,也包括非均相电子传递与电子和离子在聚合物膜中的传输关系.(2)可用于化学敏感、能量转换和存储分子器件,电色显示以及电化学有机合成方面的电化学器件和体系的设计.

与电化学中其他电极的概念相比,CMEs 最突出的特性是,在电极表面接着或涂敷了具有选择性化学基团的一层薄膜(从单分子到几个微米).它是按人们意图设计的,并赋予了电极某种预定的性质,如化学的、电化学的、光学的、电学的和传输性等.化学修饰电

极的表面性质比离子选择电极(ISEs)要宽广得多,它概括了有意图设计的最高形式,设计相界面,设计在电极表面和电极之间的膜中分配和传输性质.CMEs和ISEs的不同点还在于,CMEs一般是用安培法,利用Faraday(电荷转移)反应进行实验测定或研究.而ISEs则总是用电位法测定相界电位(界面电位差).气体敏感电极(如 CO_2 , NH_3 , NO_x)也是基于电位法的,只有氧电极是个例外,采用安培法.化学敏感场效应管(CHEMFETs)基本上是非法拉第体系,由半导体栅极区的电场变化来控制源-漏电极电流.酶电极是用来测定在固定的酶层和基质之间所发生反应的产物的,可用安培法,也可用电位法进行.CMEs在性质上与安培式酶电极并无太大区别,只是后者采用天然的生物催化剂,而CMEs则是人为设计的(包括生物的)分子电极.

1.2.1 命名和定义

1. 化学修饰电极(chemically modified electrode)

这是由导体或半导体制作的电极,在电极的表面涂敷了单分子的、多分子的、离子的或聚合物的化学物薄膜,借Faraday(电荷消耗)反应而呈现出此修饰薄膜的、化学的、电化学的以及/或光学的性质.

2. 电子传输(electron transport)

这是电化学电荷通过修饰薄膜的化学基团传输到电极上的过程统称,它包括了电子的自交换,伴随物理扩散的电子自交换,以及薄膜中高度共轭分子组分的传导.

3. 覆盖量(coverage)

在电极的修饰薄膜中所含的指定化学点位(site)面积归一化的量.覆盖量并非指电极表面上存在的物质的总量(mol/cm^2),而是相对于电化学活性或者在给定时间范围内可参与反应的物质的量(mol/cm^2).

4. 生物传感器(biosensor)

或称生物分析传感器,是CME或ISE的一种特殊形式.在电极表面上接着生物物质(如酶、抗原/抗体、LB、脂质体、植物或动物的组织等),它的功能犹如一化学受体.

5. 化学受体(chemoreceptor)

对于被分析物能识别和发生反应的一种选择性接受点位.

6. 电催化研究方面

化学修饰电极的薄膜中不仅含有单一的,也可能含有多种的化学修饰剂.有时这些化学修饰剂或电极可能有某种特殊设计的空间结构.这就是,CME可含第一种电催化剂,它与基质发生反应或者作为光子授受体,第二种催化剂用来进行在第一种催化剂和电极之间的电荷传递.化学修饰电极也可能是在一个电极的表面上涂覆了两种不同的化学聚合物,第二种聚合物覆盖在第一种的上部而形成双层,这类更为复杂的化学修饰电极称为具有微结构的电极(microstructured electrode)或者集成化学体系电极(integrated chemical system).

化学修饰电极的电催化是指在电极和溶液基质之间的电子传递反应,往往通过接着在电极表面的氧化还原体的媒介作用,使反应在比裸电极上较低的电位发生,这种形式的媒介电催化过程机制可以表示如图1.1.

在这个机制中,基质S(它在裸电极发生不可逆或准可逆的还原反应),穿过聚合物薄

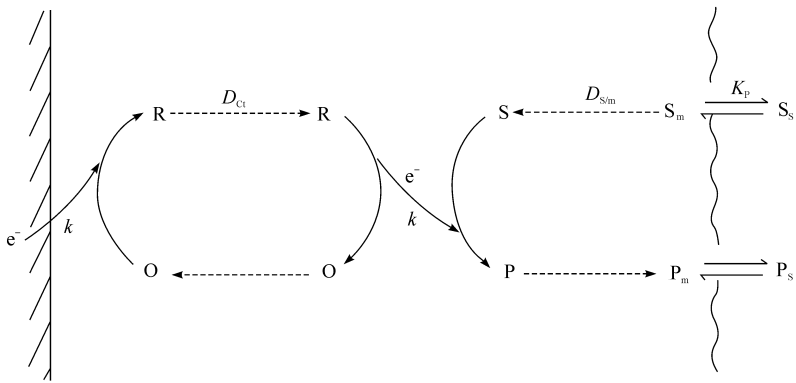


图 1.1 媒介电催化过程的机制示意图

膜/电解液界面(分配系数, K_p)而进行传输, 扩散到聚合物薄膜(扩散系数, $D_{s/m}$)中. 电催化剂或媒介体, R/O, 在电极表面经过很快的异相电子转移, 电荷以一定速度传递(以电荷扩散系数 D_{et} 表示, 也可以用 D_e 表示)通过聚合物薄膜. 这个系数可能由一种或更多的成分组成:

(1) 自交换反应(self exchange reaction) 在聚合物基体中, 其相邻的电催化氧化还原点位间的电子传递(也称为电子跳跃机制).

(2) 点位扩散(site diffusion) 由聚合物链的随机运动, 促使接着在薄膜上的氧化还原点位更加靠近, 因而发生了电子传递.

(3) 对离子扩散(counterion diffusion) 为维持聚合物膜中的电中性, 对离子(常有溶剂伴随)必须扩散进入或离开聚合物薄膜以补偿在薄膜中的电荷传播.

(4) 电迁移(electromigration) 与溶液中含有支持电解质的情况相对比, 当加一电位到聚合物涂层电极时, 其电双层的形成要比在溶液中发生的更慢, 因此导致了在聚合物薄膜中的电场梯度产生. 根据此电场的极化和对离子的电荷, 以及基质物种(如果是离子的)的情况, 物质和电荷的传输可能彼此电场所加速或减缓, 结果表现在计时安培法实验中发生了非 cottrell 行为.

在薄膜内, 基质和荷电的媒介体发生反应, 这就是电催化反应. 这个反应可能是一简单的均相电子转移(交叉-交换反应, cross-exchange reaction)再生媒介体的氧化态并形成还原产物 P. 如果媒介体与电极的异相电子转移很快, 则媒介体与基质的反应会在媒介体氧化还原对的表面式电位下发生, 这个电位就是荷电的媒介体开始产生时的电位. 这种媒介电催化称为氧化还原催化(redox catalysis), 属于“外壳层”催化(“outer sphere” catalysis)的类型, 是一种简单的氧化还原电催化.

电催化中还有更为复杂的类型, 叫做化学氧化还原催化, 属于“内壳层”催化(“inner sphere” catalysis). 当基质的总电化学反应中包括键-断裂和键-形成等过程, 发生在电子转移步骤之前、随后或者其中, 而产生了某种化学加成物或某些其他的电话性中间体. 总的活化能会被“化学的”氧化还原催化剂所降低. 在这种情况下, 发生电催化反应的电位与媒介体的式电位会有差别, 取而代之的是, 反应可能会发生在媒介体-基质合成物的电位.

在聚合物薄膜中媒介体和基质发生反应的物理位置会发生变化, 这由基质进入聚合

物薄膜中的渗透性(K_p , $D_{s/m}$)、电荷、电子传递(D_{ct} 或 D_e)过程以及媒介质-基质反应本身的相对动力学决定.反应可能发生在聚合物/电解液界面的位置、在聚合物/电极的界面或者分配在聚合物薄膜的内部整体中.

聚合物薄膜电极的电催化方法可进一步扩展,在修饰的半导体电极上可发生光电化学反应.在这种情况下,被固着的修饰物质具有多种功能,如对氧化还原过程的媒介作用,对半导体的光敏作用以及对光阳极腐蚀的防护作用等.

1.2.2 有关聚合物薄膜的性质

1. 稳定性(stability)

这是指在非水溶剂和其他基体介质中抗降解和溶解的能力,以及(1)聚合物基体与氧化还原体间的键合强度,和(2)聚合物薄膜与电极表面之间的键合强度.

2. 渗透性(permeability)

指各种物质掺入聚合物基体中的难易程度.这不仅包括聚合物对反应基质的渗透性,也包括聚合物对离子成分的渗透性,如支持电解质,它能确定当通过电流时在薄膜内未补偿电阻的损失以及在膜内对点位的电化学充电时间.薄膜对溶剂的渗透性是很重要的,因为它能影响其他组分的传输性质.如果聚合物膜对溶剂或者对离子物种缺乏渗透性,则会使薄膜的作用像是一个惰性的势垒,即使此薄膜内含有电活性质点也如此.某些聚合物薄膜具渗透的选择性(选择渗透性 selective permeability),在质点间提供了区别性,可用于分析目的.

3. 点位总数(site population)

这是指聚合物薄膜中某些指定的化学点位浓度,是覆盖量对聚合物薄膜物理厚度的比.实际上浓度是很难精确地确定,因为很薄的聚合物膜经溶剂膨胀的厚度难以估计,而且在某些情况下,总的覆盖量可能比电化学活性的覆盖量要大.但无论如何,点位浓度会对电荷传递速率以及由此而产生的 Faraday 电流的大小有重要影响.

4. 导电性(conductivity)

聚合物薄膜中的电子传递可借电子在局域的点位-点位间的跳跃进行或者当聚合物存在高度共轭链时借电子的非局域机制而发生,这类传导模型分别称为氧化还原传导(redox conduction)和电子传导(electronic conduction),属于后者类型的聚合物通常称为(电子的)导电聚合物.当不导电的或导电性差的基体中嵌入了导电的物质时,则在化学修饰电极的异相电子传递中还会有另外的导电机制出现.

1.3 有关化学修饰电极的几个方面

近 20 年来化学修饰电极领域的研究在国际上一直受到很大关注,它代表了电极/电解液界面的一种新概念,不仅在电化学理论研究上有重要意义,而且有着广阔的潜在应用前景.化学修饰电极的研究目前已达到这样的程度,即借助于已建立起来的表面合成方法和多种现场监测手段,现在可以设计某种电极/电解液界面,能够达到控制电极表面上分子结构的能力.

化学修饰电极体现了从化学状态控制电极的表面结构.它具有以下几个方面的特征.

1.3.1 化学修饰电极的含义

化学修饰电极可以理解为电极表面经分子设计、其表面被人工剪裁过的任何电极。这种修饰包括了对电极界面区的化学改变,因此它所呈现的性质与电极材料本身任何表面上的性质不同。对任何电化学反应来说,如果反应在裸电极上能够合理的、有选择性的和容易地进行时,电极表面的修饰则没有必要和毫无价值。电极表面的修饰强调必须改变电极/电解液界面的微结构而调制成某种特性。

1.3.2 化学修饰电极的安培检测

化学修饰电极与离子选择电极在检测方法上不同,它以安培法为主。很有意义的是在研究聚合物薄膜电极中发现,当在电极表面上涂覆了大量的电非活性的聚合物时,其电化学反应仍然能够以可观的电子传递速率进行。例如早期发表的聚乙烯二茂铁或聚硝基苯乙烯^[52,53]。这些工作的最重要结果说明了这样一个事实,即在膜内比单层修饰多得多的氧化还原体被电化学氧化还原反应的进行而可逆地导通,并且存在于溶液中的溶质的电化学也可以在这种聚合物薄膜修饰电极上观察到。这是由于在被溶剂溶胀了的聚合物中,基质和反应物能扩散通过聚合物薄膜而进行传输的缘故,它有力地推动了聚合物薄膜电极的研究进展。

1.3.3 化学修饰电极电催化的类型和特点

在电催化中,反应往往发生在表面与电解液交界处。电解反应易于控制催化速率,有选择性,并能随意施加或停止电能的使用。

为合理地设计化学修饰电极的特定功能(以电催化为例)需要搞清三个方面的问题。第一,首先必须知道所研究氧化还原体的均相反应机制和动力学;第二,需要知道有关媒介体的电学性质;第三,需要对所制备的化学修饰电极的电化学行为进行评价。只有按照这样的做法才有信心来预计电极表面的修饰层对催化反应在动力学和热力学上可能发生的影响。

化学修饰电极的电催化有两种类型^[40],一种属于“外壳层”或简单氧化还原催化,这是最为广泛研究的课题。其催化反应发生在氧化还原媒介体的式电位附近,通常只涉及单电子转移反应。另一种为“内壳层”或化学氧化还原催化,其催化反应所发生的电位与氧化还原催化剂的式电位不同。化学氧化还原催化明显的特点是可能涉及二个电子转移反应,其典型的例子是表面媒介反应对相邻二卤化物的催化^[54],在反应中发生了C—X键的断裂,快速除去两个卤离子过程中关系到二电子转移反应。

在电极表面上接着了媒介体的电催化与均相催化相比有明显的优点:通过比均相催化中用量少得多的催化剂,可在反应层内提供相当高浓度的催化剂;从理论上预测,它对反应速度的提高要远超过均相催化,即使催化剂很稀贵也可以考虑使用;不需要分离产物和催化剂。但也预料到存在一些问题:当催化剂分子被接着在聚合物基质上时,其反应活性有可能比在均相中的低,或者会呈现不同的反应性;在均相催化体系中当有少部分不可逆的媒介体副反应时,会引起催化活性的迅速降低,但在修饰电极的情况下,则发生破坏性变化。由于在修饰膜内没有更多的催化剂可大量地提供,因此,化学修饰电极的电催化

要比在均相中需要更高的反转数；活性中间体与聚合物组成发生反应会产生预料不到的结果.对制备级电解来说，聚合物或其他的支持物质可能承受不了过高的电流密度。

在合理设计选择催化剂和修饰膜结构下，化学修饰电极也可实现三维催化.除聚合物外，金属氧化物(Cr_2O_3 , RuO_2 , MnO_2 , VO_x , TiO_2)电极具有氧化物层的多孔性和表面基团的高活性双重特点，可用于有机物的氧化或还原反应的催化，例如在 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 电极上 2-丙醇的催化氧化反应^[55]，其反应机制见图 1.2. 在 Ti 电极表面上形成的氧化铬(III)，于硫酸水溶液中可氧化成三氧化铬(VI)膜，用此修饰电极对溶液中 2-丙醇进行催化氧化，则快速地产生出丙酮，达 100% 电流效率，体现了真正的三维方向的催化，而不是由于电极表面积的增加所引起。

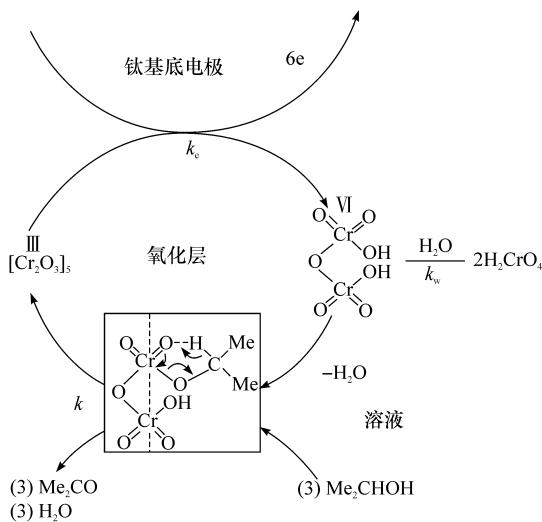


图 1.2 2-丙醇在 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 电极上的电催化氧化机制

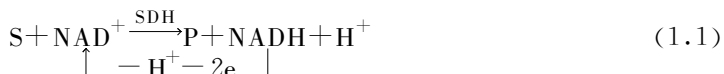
(引自文献^[55])

1.3.4 化学修饰电极在分析化学中的意义

从本质上看，化学修饰电极在提高选择性和灵敏度方面具有独特的优越性.化学修饰电极表面上的微结构可提供多种能利用的势场，使得待测物能进行有效的分离富集，借控制电极电位又能进一步提高选择性，而且还能把测定方法(如脉冲伏安、溶出伏安法等)的灵敏性和修饰剂化学反应的选择性相结合，可以认为化学修饰电极是把分离、富集和选择性测定三者合而为一的理想体系。

在分析测定方面，化学修饰电极可利用电催化反应以提高测定的选择性和灵敏度，如聚乙烯二茂铁修饰膜可催化氧化抗坏血酸^[56]，钴卟啉修饰膜催化氧化胍^[57]，并可用于流动分析中；可利用离子交换反应进行选择性富集，如阳离子交换性(Nafion 和 Eastman Kodak AQ 聚合物)膜具有的畴结构和对阳离子的交换能力、用 Nafion/GC 电极可选择交换神经递质多巴胺(DA)等，而抗坏血酸和尿酸不干扰测定^[58]；可利用表面配合反应而进行富集分离，在电极表面修饰上配合剂和螯合剂，使得待测离子与之发生配合反应而被选择分离，如用冠醚的内腔包合作用而制成的 DC18C6-Nafion/GC 电极，分别对 Ti^+ , Ag^+ 和 Pb^{2+} 选择性富集、溶出测定达到了很高的灵敏度(如 $2 \times 10^{-12} \sim 5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$)^[59]；

可利用修饰膜的渗透选择性,基于待测分子或离子的荷电大小和空间结构等的差异,当通过膜孔时,后者起到“分子筛”作用而进行分离,如用醋酸纤维素与 Nafion 复合制成双层膜,富集和分离效果更加显著,大大提高了对 DA 测定的选择性;可利用媒介作用,加速氧化还原蛋白质在电极表面的电子传递过程,如亚甲蓝-聚吡咯修饰电极对细胞色素 c^[60]以及亚甲蓝修饰电极对血红蛋白^[61]电极反应的加速;可利用专一结合作用,可将抗原/抗体专一结合反应与化学放大作用相结合,为新型电化学生物传感器提供设计依据.如将辅酶(NADH)和包埋有底物脱氢酶(SDH)的脂质体共同修饰在电极表面,当待测物抗原 A 与抗体 Y 结合生成 A₂Y 时,引发了包在脂质体内的 SDH 释放出来,同时底物 S 和 NAD⁺在 SDH 酶催化下生成产物 P 和 NADH,见式(1.1):



而 NADH 又能很快地在电极上氧化为 NAD⁺,如此循环,可发生“双重放大”作用.

化学修饰电极用于分析化学的前途是广阔的,无论在无机物、有机物和生物以及其活性物质的测定、价态分析和用于流动体系等诸多方面将发挥越来越大的作用.它也正是近期化学修饰电极研究获得显著进展的一个重要方面.

1.3.5 电极表面修饰与酶电极的发展

在分子水平上人为设计电极功能,把化学修饰电极与酶反应的特异性结合起来,以“全化学”方法制做酶电极是电化学生物传感器发展的最新方向之一,可在酶电极发展的三个阶段发挥作用.在 Clark 型酶电极中,如修饰金属卟啉的酶电极电催化氧或过氧化氢反应^[62,63];在媒介体型酶电极中,如将二茂铁结合于 Nafion 薄膜中修饰电极表面,可快速地进行酶催化反应^[64],并扩展检测限.由于 Nafion 具亲水和亲油二种畴结构,有效地防止了二茂正铁流失而提高酶电极稳定性;在酶的直接电化学中,根据酶催化特性设计制作适于深埋在酶中的电活性中心与电极进行电子传递的微环境.已知天然的或人工的酶常是巨大的分子,它的结构提供了很大的界面,使溶液中的反应分子能被激发起来等待反应,犹如多项催化.它的结构与激发起来的位置共同造成一个适宜的化学环境,可加速所期望的反应.另一方面,在组成酶电极中利用化学修饰电极表面的各种方法,可不受电极尺寸和形状的限制,并且膜层厚度可控和修饰剂分布均匀.根据修饰剂的功能可带来灵敏度提高、检测限展宽、稳定性增强以及防止毒化和避免干扰等优点,特别有利于酶电极向微型化、集成化方向发展,是大有可为并能实现的新途径.

1.3.6 电极表面微结构呈现电学和光学的响应

除了对电极表面的分子或超分子设计和修饰外,化学修饰电极上微结构的研究发展也很快.不同的结构可呈现整流、开关、储存和放大效应,电子-空穴的分离以及离子闸等.这类分子电子器件的潜在应用已引起重视.举开关和整流方面的例子如下:

若在电极表面修饰一种具有二个可逆氧化还原电位的内层膜[如 Ru^{II}(bpy)₃ 聚合物]后,再覆上只有一个氧化还原电位的外层膜[如聚乙烯二茂铁(PVFc)],后者的电位正处于前者两电位之间.超过内层膜的两电位阈值出现两个电荷相反的整流区,因电子

在电极和外层膜之间的传递是受内层氧化还原膜的调制而产生了整流效应^[65,66]。

微电子技术已开始用于微电极阵列的制备中.若在两个邻近微电极(源和漏)的间隙中沉积上一层聚合物薄膜,它可在导电态和不导电态之间转换.当电位加到这个源-漏线路中时,则流过此线路的电流受聚合物膜的氧化、还原态控制发生导通或切断,而聚合物膜的导电性是由门电路操纵的.最近报道的开关频率已达 10kHz^[67]。

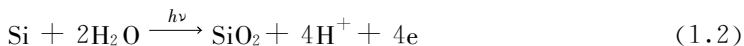
电极表面微结构也可用于固体电化学研究.在微电极和微电极阵列表面上修饰了聚合物微结构层,在适当条件下即使没有液体电解质存在也能在气/固界面上发生电化学反应,即实现固体电化学^[68,69].所修饰的聚合物膜必须结合了氧化还原体,并且具有固态离子导电性.总过程可视为一种电子扩散,是靠电子自交换的电子跳跃或借加电压下的不均性所驱动的。

1.3.7 化学修饰电极与立体有机合成

从原理上看,对映体选择的电子传递反应是不可能的,因为电子本身不会具有手性.区别对映体的选择性只能发生在前行或后行于电子转移的化学反应步骤上.因此,对映体选择性需要在电化学反应发生中间体的反应层内有一种手性的环境.若在电极表面上制作出微结构,可提供这种手性环境,以诱导不对称有机合成反应发生.例如利用蒙脱土的本征不对称性结构,涂层在电极表面并修饰上 $\text{Ru}(\text{Phen})_3^{2+}$,这种修饰电极表面对外消旋的 $\text{Co}(\text{Phen})_3^{2+}$ 氧化到光活性的 $\text{Co}(\text{Phen})_3^{3+}$ 呈现活性^[70].早期报道的手性电极是在石墨^[9,71]和 SnO_2 ^[72]电极表面上衍生单层的 S(-)苯基丙胺酸甲酯而制成.但在这种由单层修饰的“手性石墨电极”上所发生的不对称诱导反应,虽经另外的实验室进行过很大努力,却无论如何也重复不出来^[73].由此可见,化学修饰电极能进行立体有机合成的必要条件是,在电极表面构成一个有利于手性反应的微环境。

1.3.8 分子修饰半导体表面对能量转换的作用

目前半导体电极^[74,75]已能有效地将光能直接转为电能或存储化学能于高能的氧化还原产物中.当半导体的禁带宽度在 1.1~1.7eV 之间时,也能将太阳能以适当的效率转换为电能.但半导体光电极遇到严重的光腐蚀问题.对非氧化物半导体来说,例如 n-型硅电极,当光照时在水溶液中会发生强烈的氧化反应,见式(1.2):



与存在于溶液中物质的反应发生强烈的竞争,很快在 Si 电极的表面上生长出一层绝缘性的 SiO_2 ,阻碍了电流的导通^[76].若用二茂铁(Fc)的聚合物键合于硅电极表面,由于 Fc 是一个快速的、一电子外壳层的氧化还原剂,它能很快地被氧化,生成的氧化态 Fc^+ 迅速地将溶液中的还原体(如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)氧化.这里应指出的重要一点是, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在裸 Si 电极上因生成 SiO_2 而不能被氧化,而在 Fc 分子修饰电极表面却能实现,从而保护了光阳极,改善了半导体光电转换器的寿命.后来采用聚吡咯薄膜修饰半导体电极^[77]更有利.聚吡咯本身的导电性高,又具有很大的内表面积,它能降低光照产生空穴的密度,膜厚度增加也不致影响光电效应,而且还允许溶剂和试剂的渗入.导电聚合物修饰膜除能防止光腐蚀外还具有改善慢速氧化过程的潜在价值.借改进聚吡咯膜在半导体表面的接着方