

计时电量法求 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在 DMF 中的扩散系数和速率常数*

赵鹏 方慧珏 薛腾 亓西敏 陆嘉星

(华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

摘要 讨论了 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ (bpy: 2,2-联吡啶) 在 DMF 中的电化学行为. 控制电位使电极过程处于扩散控制下, 采用计时电量法求得了 29 °C 时 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在 DMF 中的扩散系数为 $5.99 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 不同温度下的扩散系数随温度升高而增大. 选择合适的电极电位, 使电极过程处于扩散和电化学混合控制下, 采用计时电量法求得了不同电极电位下的反应速率常数 k_s , 以及不同温度下的标准速率常数 k^0 , 求得了表观活化能为 $14.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词: 镍配合物, 计时电量, 速率常数, 扩散系数, 活化能

中图分类号: O646

从 1952 年 Page 和 Wilkinson^[1] 用电化学方法来研究二茂铁和二茂钨的氧化还原性以及它们的电子转移机理以来, 随着超微电极、快速和超快速循环伏安、光谱波谱技术和数字模拟等实验技术在电化学中的应用, 对快速反应和含有不稳定反应中间体的反应的研究更加细致, 金属有机电化学在机理研究和电有机合成方面也取得了长足的发展^[2]. 采用电化学方法, 研究液相平衡、溶液传质、电催化活化和电荷转移等内容, 对电化学快速分析、电化学合成、生物电化学和仿生学等有指导意义.

在过渡金属配合物电化学的研究中, 对 Pd、Rh、Ru、Co、Ni 等配合物的研究比较多^[3-5], 这些研究主要集中在配合物的伏安行为、电子转移机理, 不同配体对其伏安行为的影响等方面, 但是对电极表面的电子转移的速率常数和电活性物质在溶液中的扩散等涉及动力学的研究并不多^[6-9]. 本研究以过渡金属配合物 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ (bpy: 2,2-联吡啶) 作为金属有机电化学研究的一个对象, 研究了 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在 DMF 中的伏安行为, 通过计时电量法研究了 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在 DMF 中的扩散以及 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在玻碳表面的异相电子转移速率.

1 实验部分

主要仪器: CHI650A 型电化学工作站(上海辰华仪器公司), BRANSON PT-101 超声清洗仪(德国).

主要试剂: *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯),

无水乙醇(分析纯), 2,2-联吡啶(bpy, 分析纯), 氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 四乙基氢氧化铵(Et_4NOH , >10%, 化学纯), 四氟硼酸(HBF_4 , >40%, 化学纯), Et_4NBF_4 由 Et_4NOH 和 HBF_4 中和后结晶再纯化制备, $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 由无水 NiCl_2 和 bpy 在无水乙醇中制得^[9], Et_4NBF_4 和 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 都经过恒温真空干燥后保存在真空干燥器中备用.

循环伏安扫描中以玻碳电极作为工作电极, 螺旋状的铂丝电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 电解液为含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Et_4NBF_4 的 DMF 溶液, 参比电极和电解液之间用 CdCl_2 和 NaCl 的饱和 DMF 溶液作盐桥^[10]. DMF 经过加入无水 MgSO_4 干燥后减压蒸馏收集, 加入 300 °C 活化 4 h 的 4A 分子筛干燥保存. 玻碳电极经过金相砂纸、氧化铝抛光, 稀 HNO_3 、丙酮和去离子水超声清洗, 铂丝电极也经过稀 HNO_3 、丙酮和去离子水超声清洗. 循环伏安实验前向电解池中通干燥的 N_2 20 min, 除去溶剂中的溶解氧.

2 结果与讨论

2.1 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在 DMF 中的电化学还原机理

在 -0.6 和 -2.4 V 间对 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 的 DMF 溶液进行循环伏安扫描(图 1), -1.30 V(a)、-2.04 V(b)和 -2.35 V(c)有 3 个还原峰, 回扫过程中, 在 -1.04、-1.80 和 -2.07 V 有 3 个相对应的氧化峰. 溶液中大量存在的电活性物质是 $[\text{Ni}(\text{II})(\text{bpy})_3]^{2+}$, 所

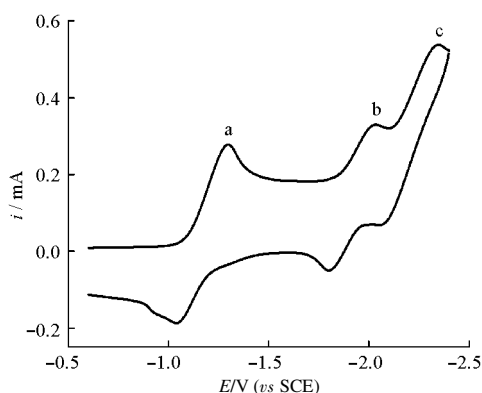


图 1 0.01 mol·L⁻¹ NiCl₂(bpy)₃ 在含有 0.01 mol·L⁻¹ Et₄NBF₄ 的 DMF 中循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammogram of 0.01 mol·L⁻¹ NiCl₂(bpy)₃ in DMF containing 0.01 mol·L⁻¹ Et₄NBF₄ 29 °C, scan rate: 0.1 V·s⁻¹

以-1.30 V 处的还原是二价镍配合物的还原, 根据 Henne^[11] 的研究, [Ni(II)(bpy)₃]²⁺ 在-1.30 V 处的还原是一个 2 电子的还原. -2.35 V(c) 的还原峰与 bpy 在 DMF 中还原峰电位一致, 这是配合物中离解出来的 bpy 的还原峰. 在-2.04 V(b) 的还原峰是 Ni(0) 配合物继续被还原形成的, 生成中心金属离子为负一价的配合物, 联吡啶配体能够分散中心金属离子或原子上的负电荷, 增强负价或者零价的金属配合物的稳定性^[12], 使它们能在溶液中稳定存在.

在-0.60 V 和-1.80 V 间从 0.01~0.80 V·s⁻¹ 的不同扫速下进行循环伏安扫描, 还原峰电流和氧化峰电流都随着扫速的增大而增大, [Ni(II)(bpy)₃]²⁺ 的还原峰电位随着扫速的增大而负移, Ni(0) 配合物的氧化峰电位随着扫速的增大而正移. 氧化峰和还原峰电流之比 i_{pa}/i_{pc} 介于 0.7~0.9 之间, 氧化峰电位和还原峰电位间隔 (ΔE_p) 大于 60/n mV (n=2), 峰电流和扫速的平方根不成线性关系(图 2), 表明该氧化还原反

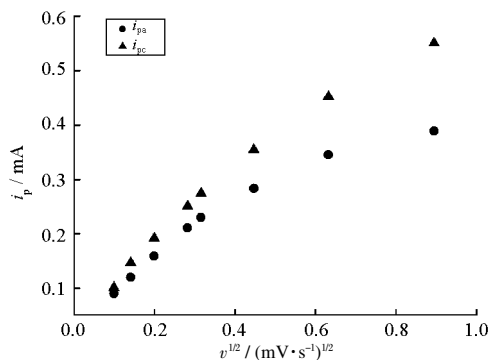


图 2 阴极和阳极峰电流随扫描速率的平方根变化图

Fig.2 Plots of i_{pc} and i_{pa} against $v^{1/2}$

应是一个准可逆过程^[13].

2.2 计时电量法求 NiCl₂(bpy)₃ 在 DMF 中的扩散系数

计时电量是一种对电极电位实施瞬时扰动, 测量体系向新的稳态弛豫的过程中电量变化的一种暂态技术^[14]. 当工作电极上的电极电位从一个不发生反应的电位 E_1 跃迁到一个发生反应的足够负的电位 E_2 后, 电量和时间的平方根曲线的渐近线满足 Anson 方程^[15]:

$$Q = \frac{2nFAC_0D^{1/2}}{\pi^{1/2}} t^{1/2} + Q_{dl} \quad (1)$$

其中 Q 表示计时电量的电量, n 是电子转移数, F 是法拉第常数, C_0 是反应粒子的本体浓度, A 指电极的活性面积, D 是反应粒子在溶液中的扩散系数, Q_{dl} 表示双电层的充电电量, $2nFAC_0D^{1/2}t^{1/2}/\pi^{1/2}$ 是扩散组分在计时电量中的分电量, 它表示电化学反应在扩散控制下通过电极表面的法拉第电量. 如果已知电极的面积 A , 那么根据电量和时间的平方根曲线渐近线的斜率, 可以求出反应粒子在溶液中的扩散系数 D .

已知 $K_3Fe(CN)_6$ 在水中的扩散系数为 $7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 根据 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} K_3Fe(CN)_6$ 水溶液中 ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KNO_3$ 作支持电解质) 的计时电量数据, 由 Anson 方程求得玻碳电极的活性面积为 0.11 cm^2 .

要求某种物质的扩散系数, 须要保证反应处于扩散控制下, 因为只有反应在扩散控制下, 电流才和扩散系数的平方根成正比. 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NiCl_2(bpy)_3$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Et_4NBF_4$ 的 DMF 中, 玻碳上的电位从 $E_1(-0.60 \text{ V})$ 阶跃到 $E_2(-1.30 \text{ V})$, 在-1.30 V 保持 5 s. 事实上, 当我们取 E_2 为-1.32 V 时, 计时电量曲线和 E_2 为-1.30 V 时的计时电量曲线几乎完全重合, 这说明我们的实验是完全在扩散控制下的, 电极表面

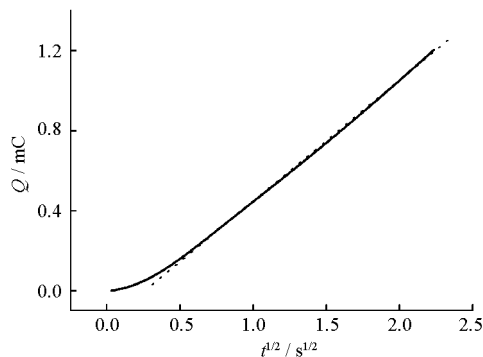


图 3 计时电量中 Q 和 $t^{1/2}$ 的关系图

Fig.3 Plot of Q against $t^{1/2}$

的电子转移速率远大于溶液中的传质速率,符合 Anson 方程式适用条件.图 3 是计时电量中电量 Q 和时间 $t^{1/2}$ 的关系图,其渐近线的方程为 $Q=-0.1511+0.5965t^{1/2}$,得到 29 °C 时 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在 DMF 中的扩散系数为 $5.99 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

升高计时电量的实验温度,求出了从 302.15 K 到 334.15 K 的不同温度下 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在 DMF 中的扩散系数(图 4),扩散系数随着温度的升高而增大.这是因为温度升高, $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在 DMF 中的热运动增强,扩散随之加快,所以扩散系数增大.

2.3 计时电量法求 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在玻碳表面的反应速率常数

求扩散系数的计时电量中,电极反应速率远大于溶液的扩散传质速率,总反应速率受扩散控制,但在这种条件下,电极表面发生的反应的异相速率参数是得不到的.要求出和界面电荷传递相关的参数,需得到一个完全或者部分受界面电荷传递动力学支配的计时电量响应,为达此目的,在整个实验中采用一个不足以实现扩散控制电解的阶跃电位 E_2 ,即阶跃后的电势处在循环伏安图的上升部分.在完全或者部分受界面电荷传递动力学控制的条件下,准可逆反应的计时电量响应满足下面的方程^[12]:

$$Q(t) = \frac{nFAk_f C_0}{H^2} \left[\exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(Ht^{1/2}) + \frac{2Ht^{1/2}}{\pi^{1/2}} - 1 \right] \quad (2)$$

式中 $H = (k_f/D_0^{1/2}) + (k_b/D_R^{1/2})$, 其中, D_0 和 D_R 分别是一个氧化还原偶中氧化物质和还原物质的扩散系数, k_f 和 k_b 分别为正反应速率常数和逆反应速率常数.当 $Ht^{1/2} > 5$ 时,括号中的第一项相对其它项可忽略,故上式变为:

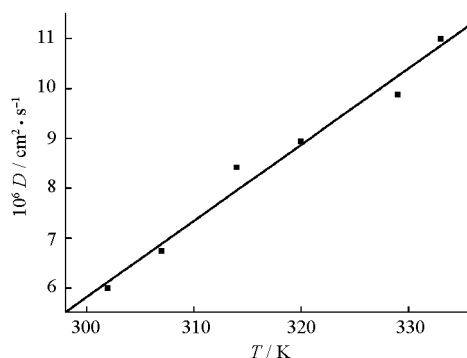


图 4 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在 DMF 中的扩散系数随温度的变化图

Fig.4 Diffusion coefficients of $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ in DMF at different temperatures

$$Q(t) = nFAk_f C_0 \left(\frac{2t^{1/2}}{H\pi^{1/2}} - \frac{1}{H^2} \right) \quad (3)$$

通过电量和时间的平方根曲线渐近线的斜率和截距可求得正反应速率常数 k_f , k_f 和电极表面的电势有关,它表示某电极电位下,电活性物质在电极表面的反应速率常数.

我们分别以循环伏安图中电流上升部分的 -1.16、-1.18、-1.20、-1.22、-1.24 和 -1.26 V 为阶跃后电位 E_2 , 阶跃前电位 E_1 为 -0.60 V, 得到不同电位下的反应速率常数 k_f . k_f 随着电极表面电势的增大而增大,当电位从 -1.16 V 变化到 -1.24 V 时, k_f 从 $2.49 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 增大到 $6.27 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 这是因为随着阶跃电位的负移,电极表面电子的能量增大,能达到电子受主接受电子的轨道能级的电子越多,电子越容易从电极表面转移到反应粒子上,单位时间内能从电极传递到电子受主中的电子也越多,速率常数 k_f 也越大.根据这些扩散系数,算出的 $Ht^{1/2}$ 确实大于 5,这也说明我们从公式(2)到公式(3)的近似是合理的.温度从 302.15 K 升高到 334.15 K,采用同样的方法,求出了不同电位下的 k_f .

k^0 是电极表面没有超电势时的反应速率常数,它和 k_f 的关系为:

$$\ln k_f = \ln k^0 - \frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0) \quad (4)$$

k^0 是一个氧化还原偶的动力学难易程度的一个量度^[12],一个体系的 k^0 较大,说明它达到平衡较快,反之,体系的 k^0 较小,则达到平衡较慢, k^0 大小和电位无关,更能反映电极表面电子转移的快慢.

以不同温度下的 $\ln k_f$ 对 $E - E^0$ 作图(图 5),求得

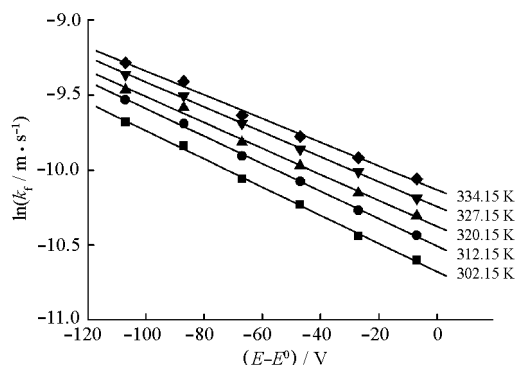


图 5 不同温度下的 $\ln k_f$ 和 $E - E^0$ 的关系图

Fig.5 Plots of $\ln k_f$ at different temperatures against $E - E^0$

$E^0 = (E_{pc} + E_{pa})/2$, E_{pc} and E_{pa} are the cathodal and anodic peak potentials at a scan rate of $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

表 1 不同温度下 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在玻碳表面还原的 k^0 、 $\ln k^0$ 和 α_c

Table 1 List of k^0 , $\ln k^0$ and α_c for $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ reduction at glassy carbon in DMF at different temperatures

T / K	$10^5 k^0 / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\ln(k^0 / \text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	α_c
302.15	2.309	-10.676	0.121
312.15	2.734	-10.507	0.121
320.15	3.120	-10.375	0.117
327.15	3.557	-10.244	0.117
334.15	3.983	-10.131	0.114

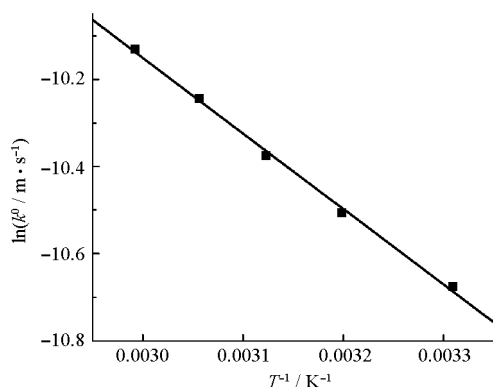


图 6 $\ln k^0$ 和 T^{-1} 的线性关系图

Fig.6 Plots of $\ln k^0$ against T^{-1}

了 302.15~334.15 K 的 k^0 和 α_c (表 1)。302.15 到 334.15 K 的 k^0 都在 $10^{-5} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级, 在循环伏安中采用的 0.01 到 $0.80 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速范围内, 这样数量级速率常数的反应将表现出准可逆性^[11], 这和循环伏安中得到的结论一致。求得不同温度下的 α_c 在 0.120 左右, 都明显小于 0.5, 在我们的实验条件下 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在玻碳电极上的还原表现为一个两电子过程, 但实际的过程可能要复杂得多, 所以得到的 α_c 仍然是表观的。

可以根据阿伦尼乌斯公式来计算电子转移步骤的表观活化能,

$$\ln k^0 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

以 $\ln k^0$ 对 T^{-1} 作图(图 6), 求得指前因子 $A=7.119 \times 10^{-3} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 表观活化能 $E_a=14.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3 结论

本文通过循环伏安法和计时电量法研究了 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在玻碳电极上的氧化还原, 该反应是一

个准可逆过程。通过适当电位下的计时电量, 求得了不同温度下 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ 在 DMF 中的扩散系数, 不同电极电位下的反应速率常数 k_r , 以及不同温度下的标准速率常数 k^0 和 α_c , 求得了表观活化能为 $14.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

References

- Page, J. A.; Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*(23): 6149
- Battaglini, F.; Calvo, E. J.; Doctorovich, F. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *547*: 1
- Heilmann, O.; Hornung, F. M.; Fiedler, J.; Kaim, W. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *589*: 2
- Gall, E. L.; Gosmini, C.; Nedelec, J. Y.; Perichon, J. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*: 267
- Gomes, P.; Buriez, O.; Labbe, R.; Gosmini, C.; Perichon, J. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, *562*: 255
- Compton, D. L.; Laszlo, J. A. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *520*: 7
- Sun, S. G.; Yang, Y. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1997**, *13*(8): 673 [孙世刚, 杨毅芸. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1997**, *13*(8): 673]
- Yang, Y. Y.; Sun, S. G. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1998**, *14*(10): 919 [杨毅芸, 孙世刚. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1998**, *14*(10): 919]
- Bartlett, P. N.; Eastwick-Field, V. *Electrochim. Acta*, **1993**, *38*: 2515
- Marple, L. W. *Anal. Chem.*, **1967**, *39*(7): 844
- Henne, B. J.; Bartak, D. E. *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*: 369
- Chrisholm, K. J.; Huffman, J. C.; Rothwell, I. P.; Bradley, P. G.; Kress, N.; Woodruff, W. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*(16): 4945
- Greef, R.; Peat, R.; Peter, L. M.; Pletcher, D.; Robinson, J. *Instrumental methods in electrochemistry*. Trans. Liu, H. T.; Xu, P. D. Shanghai: Fudan University Press, 1992: 189 [电化学中的仪器方法. 柳厚田, 徐品弟译. 上海: 复旦大学出版社, 1992: 189]
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. Trans. Gu, L. Y.; Lü, M. X.; Song, S. Z.; Xu, C. C. Beijing: Chemical Industry Press, 1986: 238 [电化学方法原理及应用. 谷林锁, 吕鸣祥, 宋诗哲, 许淳淳译. 北京: 化工出版社, 1986: 238]
- Anson, F. C. *Anal. Chem.*, **1966**, *38*(1): 54

Diffusion Coefficients and Rate Constants of $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ in DMF Determined by Chronocoulometry*

ZHAO, Peng FANG, Hui-Jue XUE, Teng QI, Xi-Min LU, Jia-Xing

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract The electrochemical characteristic of $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ at glassy carbon electrode in DMF has been investigated by using cyclic voltammetry. Chronocoulometry was employed to determine the diffusion coefficients and the rate constants (k_f and k^0). The CV results imply that the redox reaction of $\text{NiCl}_2(\text{bpy})_3$ at glassy carbon electrode is quasi-reversible. The diffusion coefficient increased with the increase of temperature between 302.15 K and 334.15 K. The forward rate constants (k_f) at different potentials and standard rate constants (k^0) at different temperatures were also obtained by analysis of charge-time data. According to the slope of $\ln k^0$ against T^{-1} , the activation energy (E_a) of the electron transfer was $14.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Keywords: Nickel complex, Chronocoulometry, Rate constant, Diffusion coefficient, Activation energy

Received: March 24, 2005; Revised: May 20, 2005. Correspondent: LU, Jia-Xing (E-mail: jxlu@chem.ecnu.edu.cn; Tel: 021-62233491).

* The Project Supported by Doctoral Foundation of China Ministry of Education(20030269014)