

γ -二氧化锰/ $K^3[Fe(CN)_6]$ 溶液界面的电子转移反转区*

郭 源 李永军 何茂霞 夏 熙

(新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

摘要 Marcus 电子转移理论的主要成果之一是预言了电子转移反应反转区的存在。从实验上验证 Marcus 反转区仍是一个热点问题。通过对 γ - $MnO_2/K^3[Fe(CN)_6]$ 溶液界面平带电位、极化曲线的测量, 计算了在极化条件下, γ - MnO_2 导带的电子直接转移到溶液中氧化态物种 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 空电子能级上的速率常数 k_{et} , $\log k_{et}$ 对外加电位作图, 观察到了 Marcus 反转区。从理论上论证了在半导体/溶液界面上的直接电子转移反转区的存在。

关键词: Marcus 反转区, 电子转移, 动力学, γ -二氧化锰

电子转移反应是自然科学研究的热点问题之一, 它涉及到化学、材料、能源科学、生命科学等诸多领域。Marcus 所创立的电子转移理论因其具有简明普适性而倍受人们的关注^[1-3]。Marcus 理论预言了电子转移速率常数随反应驱动力(反应自由能 ΔG^0 , 外加电位等)的变化关系。当驱动力较小时, 速率常数随着驱动力的增加而增加(正常区, normal region), 但是, 当驱动力超过氧化态物种的重组能时, 速率常数随驱动力的增加反而减小(反转区, inverted region)^[3, 4]。通过实验来验证反转区是否存在一直是电子转移理论研究的焦点问题之一^[5]。在 Marcus 电子转移理论发表后的 20 多年里, 科学家对电子转移方面进行了大量的实验研究, 都没有观察到反转区的存在。直到 1984 年, Miller^[6], Wasielewski^[7]等在研究卟啉-醌化合物分子内电子转移时发现了反转区的存在, 才使 Marcus 理论得到实验证实。近年来, 人们已经在一些液相电子转移过程中证实了 Marcus 型反转区的存在^[8-10, 11]。然而, 在研究界面上的电子转移过程中得出的结论却不尽相同。有的体系发现只有 Marcus 正常区, 越过正常区后, 速率常数不再随驱动力变化^[12], 有的体系则存在着 Marcus 反转区^[13-15]。二氧化锰是一个半导体, 是电池的电极活性材料。我们曾经对其半导体性质和电化学性质的关系进行了较为深入的研

究^[16]。本文着重研究作为惰性电极的二氧化锰在 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 溶液中发生的界面电子转移反应的反转区问题。我们选用 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 溶液作为电子受体, 是因为它的配位壳体既完整又稳定, 通常不会在电极上吸附, 也无明显的水解, 它只有两种可用的价态, 反应是单电子过程, 是研究电子转移反应常用的电子受体。研究反转区问题的关键是测量速率常数, 对半导体而言, 速率常数与能带结构有关。为此, 我们首先通过测量该体系中半导体的平带电位确定其能带结构, 然后计算速率常数, 并从理论上对其进行讨论。

1 实验部分

采用恒电流电沉积法制备 γ - MnO_2 电极: 配制 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 为电解液, 控制温度在 94°C 左右。以 Pt 为基底, 在 $1.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下阳极电解 15 min 后, 用二次去离子水浸洗 30 min, 取出置于 50°C 下烘干。电沉积在 Model 363 型恒电位/恒电流仪(EG&G 公司)上进行; 电极在电液中平衡 45 min 后进行一系列电化学测试。电化学测试采用三电极体系, 以电解薄膜二氧化锰电极为工作电极, 其几何面积为 0.136 cm^2 , 以大面积 Pt 片为辅助电极, 以确保辅助电极的面积大于 10 倍研究电极的面积, 饱和甘汞电极为参

比电极. 文中所有电位均相对于参比电极. 用 CHI660A 电化学工作站(美国 CHI 公司)测量该体系的循环伏安、交流阻抗和极化曲线. 所有试剂均为分析纯, 二次去离子水为溶剂. 实验均在室温下, 电解液通氮气 15 min 后进行. 实验过程中一直通氮气以保持氮气气氛.

2 结果与讨论

将 γ - MnO_2 薄层电极插入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [Fe(CN)_6]^{3-}$ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KCl$ 混合溶液中, 在耗尽区测量不同频率下的交流阻抗(根据我们的循环伏安测试结果, 该电极在 $0-0.40 \text{ V}$ 区间在此溶液中没有氧化还原峰, 证明这时可将其作为惰性电极看待, 在 $0.20-0.40 \text{ V}$ 区间内形成耗尽层), 按照半导体等效电路(电容和溶液电阻串联)模拟 γ - $MnO_2/[Fe(CN)_6]^{3-}$ 溶液界面的微分电容-电位数据. 此时的微分电容应是 γ - MnO_2 半导体的空间电荷层电容. 设 MnO_2 是一个理想半导体, 则空间电荷层微分电容符合 Mott-Schottky 方程^[17]

$$C_{sc}^2 = \frac{2}{qN_{sc} S \epsilon^0 A^2} (V - V_{fb} - \frac{kT}{q}) \quad (1)$$

式中, C_{sc} 是单位面积的耗尽层空间电荷电容, q 是单位电荷电量, ϵ 是半导体介电常数(对于 γ - MnO_2 , 其值约为 10^5 ^[18, 19]), ϵ_0 为真空电容率 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$), V 为相对参比电极施加的偏压, A 为电极面积, V_{fb} 是平带电位, N_{sc} 是半导体内的掺杂浓度(一般可近似认为等于半导体本体载流子浓度, $N_{sc} = n_b$ ^[17]). 由方程(1)可知, 通过 $C_{sc}^{-2} \sim V$ 直线(见图 1)的斜率和截距即可求出 γ - MnO_2 在频率分别为 15 kHz、10 kHz 和 5 kHz 下的平带电位 (V_{fb}) 和本体载流子浓度 (n_b), 结果分别为 $0.27 \pm 0.01 \text{ V}$ 和 $2.77 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

由所测定的平带电位值, 根据关系式(2), (3) 可以计算能带边缘位置^[17]:

$$-qV = -qV_{fb} = E_{cs} - \mu \quad (2)$$

$$E_{cs} - E_{vs} = E_g \quad (3)$$

其中, E_{cs} 和 E_{vs} 分别为导带、价带能带边缘的能级位置, E_g 为半导体的禁带宽度(电解制备的 γ - MnO_2 , $E_g = 0.44 \text{ eV}$ ^[19]), μ 是半导体导带边缘与 Fermi 能量之间的能量差, 由半导体本身的特性所决定. 一般情况, 其值取为 $0.1-0.2 \text{ eV}$. 对于象 γ - MnO_2 这种窄禁带半导体, μ 值一般较小, 假定

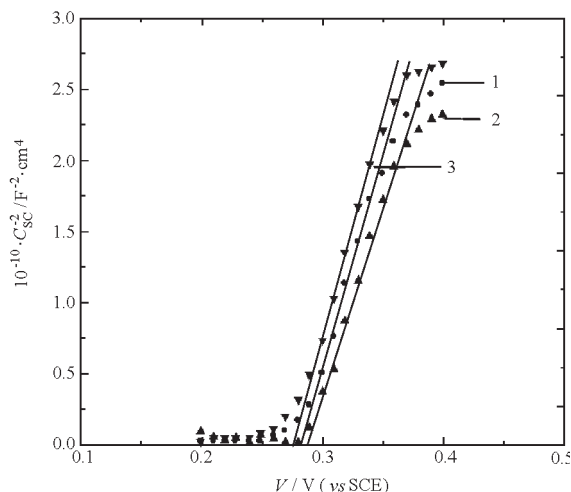


图 1 γ - MnO_2 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} K_3[Fe(CN)_6]$ - $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KCl$ 溶液中不同频率的 Mott-Schottky 曲线

Fig. 1 Mott-Schottky plots of γ - MnO_2 for different frequencies in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} K_3[Fe(CN)_6]$ - $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KCl$
1) represents 15 kHz, 2) represents 10 kHz, 3) represents 5 kHz.

$\mu \approx 0.1 \text{ eV}$. 计算结果为 $E_{cs} = -0.17 \text{ eV}$, $E_{vs} = -0.61 \text{ eV}$. 通过循环伏安测试可以得到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} K_3[Fe(CN)_6]$ 的标准式电极电位 V^0 约为 0.2 V . 换算成能量即为 $E^0 = -0.2 \text{ eV}$, 低于 γ - MnO_2 导带边缘的位置. 所以, 电子可由 γ - MnO_2 导带向 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中空的电子能级上转移. 图 2 为 γ - MnO_2 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} K_3[Fe(CN)_6]$ - $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KCl$ 中的 Tafel 极化曲线. 从图中可以计算出, 在电极和溶液达到平衡时, 交换电流密度为 $-5.79 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. 假定导带中的电子是直接转移到溶液中氧化态物种 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的空电子能级上(即不经过表面态), 则根据上面所求参数用下列方法可计算出 γ - $MnO_2/[K_3[Fe(CN)_6]]$ 溶液界面的电子转移速率常数.

对于 n -型半导体, 当溶液中氧化态物种的标准式电极电位低于导带边缘的位置时, 半导体/溶液界面的阴极电流可用下式表示^[20]:

$$J_c = -qk_{et} n_s c_{ox} \quad (4)$$

其中, c_{ox} 是氧化态物种的数密度 (cm^{-3}), q 为单位电荷电量, 负号表示阴极电流为负, k_{et} 为电子转移速率常数, n_s 表示电极表面电子浓度, 可由下式计算^[20, 21]:

$$n_s = n_b \exp\left(-\frac{E_{CS} - E_F}{kT}\right) \quad (5)$$

当对半导体电极施加偏压进行极化时, 根据能带边缘钉扎原理, 外加偏压均降落在半导体的空间电荷层中, 这样, 外压将改变电极处于平衡时的表面电势 V_{so} , 从而改变了电极表面的载流子浓度. 极化过程中表面载流子浓度为^[20, 17a]

$$n_s = n_b \exp\left[-\frac{q(V_{so} + V)}{kT}\right] \quad (6)$$

将(6)式代入(4)式, 得

$$J_c = -qk_{et}n_s c_{ox} = -qk_{et}c_{ox}n_b \exp\left[-\frac{q(V_{so} + V)}{kT}\right] \quad (7)$$

于是

$$k_{et} = -\frac{J_c}{qc_{ox}n_b \exp\left[-\frac{q(V_{so} + V)}{kT}\right]} \quad (8)$$

式(8)可用来计算半导体/溶液界面发生直接电子转移时的速率常数.

Marcus 理论认为, 对于异相电子转移反应, 其速率常数^[22, 23]

$$k_{et,A} = \nu_n \{2\pi(r_D + r_A)\beta^{-3}\} \times \left\{ \exp\left[-\frac{(\lambda_A + \lambda_D + \Delta G^0)'}{4kT(\lambda_A + \lambda_D)}\right] \right\} \quad (9)$$

式中 ν_n 为振动频率, r_D 和 r_A 分别是施主和受主离子的有效半径, λ_D 和 λ_A 是相应物种的重组能.

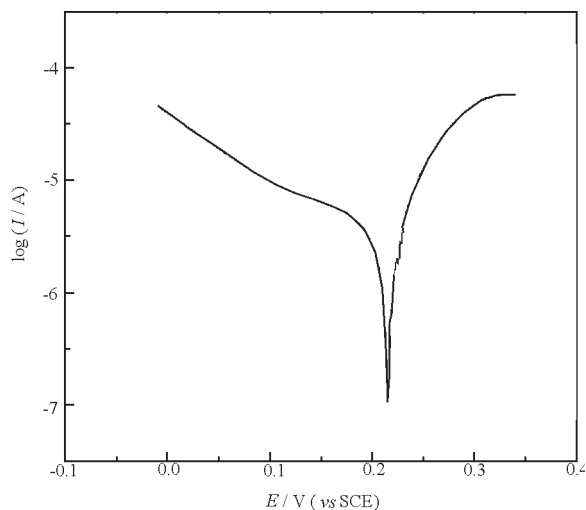


图 2 $\gamma\text{-MnO}_2$ 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中的 Tafel 极化曲线
Fig. 2 Tafel plots of $\gamma\text{-MnO}_2$ in the $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution
($v = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

对于在半导体/溶液界面上发生的双分子电子转移反应, 在半导体内的定域电子为施主, 溶液中的氧化态物种为受主. 这样, 半导体/溶液界面的电子转移速率常数可用下式表示^[20, 24]:

$$k_{et} = \nu_n \{2\pi(r_A + r_c)\beta^{-3}\} \times \left\{ \exp\left[-\frac{(\lambda + \Delta G^0)'}{4kT\lambda}\right] \right\} \quad (10)$$

式中, r_c 是半导体中的有效电子半径, λ 是受主在半导体电极的重组能(设电子的重组能忽略不计). G^0' 是半导体电极/溶液界面发生电子转移反应的活化能, 它是电子转移反应的驱动力.

在半导体电极和溶液达到平衡时, 对于 n 型半导体, 电子从导带向溶液中的氧化态物种转移的活化能为^[20]

$$\Delta G^0 = E_{cs} - E^0 \quad (11a)$$

式中 E^0 是溶液中氧化还原对的标准式电极电位(单位为 eV). 对于非简并半导体, 在耗尽条件下, 上式可进一步写为^[24]

$$\Delta G^0 = -qV_{so} \quad (11b)$$

当对半导体电极施加偏压进行极化时, 外加电压使得表面电势变为 $V_s = V_{so} + V$, 则电极反应的活化能为 $-q(V_{so} + V)$. 因此, 在极化过程中, 电子转移速率常数为

$$k_{et} = \nu_n \{2\pi(r_A + r_c)\beta^{-3}\} \times \left\{ \exp\left[-\frac{[\lambda - q(V_{so} + V)]^2}{4kT\lambda}\right] \right\} \quad (12a)$$

令

$$\kappa_{et} = 2\pi(r_A + r_c)\beta^{-3}$$

则(12a)可简化为

$$k_{et} = \kappa_{et}\nu_n \times \exp\left\{-\frac{[\lambda - q(V_{so} + V)]^2}{4kT\lambda}\right\} \quad (12b)$$

对(12b)式取对数, 化简, 得

$$\log k_{et} = -\frac{q^2}{9.2kT\lambda}V^2 - \frac{2q^2V_{so} - 2q\lambda}{9.2kT\lambda}V + \left[\log(\kappa_{et}\nu_n) - \frac{(\lambda - qV_{so})^2}{9.2kT\lambda}\right] \quad (13)$$

在上式中, λ 对于同一种氧化还原态物种, 其为定值; V_{so} 对于同一个半导体/溶液界面亦为定值; 其它各项均有通常的物理学意义. 容易看出, (13)式中, $\log k_{et}$ 和偏压 V 存在抛物线型关系, 即存在反转区.

根据(8)式以及图 2, 可以求出不同电位下的电子转移速率常数, 取对数并对偏压作图(见图 3). 由

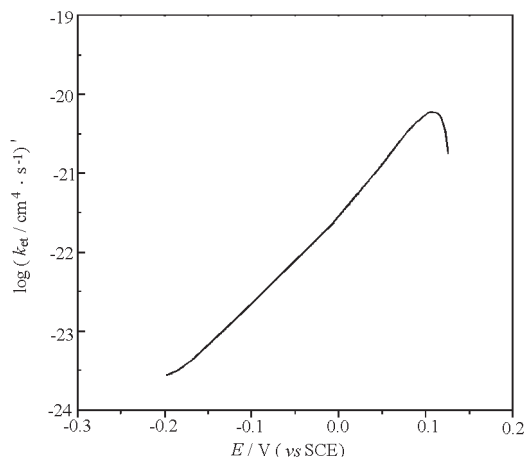


图 3 γ - MnO_2 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $-0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中, 导带电子向溶液中的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子转移速率常数和外加电位的关系

Fig. 3 The relationship of γ - MnO_2 between the electron-transfer rate constants and the bias potentials in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $-0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ solution

图 3 可见, 我们的实验结果和理论预测符合得较好, 当驱动力较高(比如电位大于 0.1 V)时, 可观察到 Marcus 型反转区。

最后, 我们讨论在本文所研究体系中提出的假设——导带中的电子是直接转移到溶液中氧化还原态物种 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中空电子能级上的正确性。因为许多半导体/溶液体系, 电子转移都先经过表面态, 然后才到达溶液中的受主(氧化态物种)^[24, 25]。Lewis 对直接电子转移速率常数的上限进行了数量级的估计^[24], 取电子的有效半径 $r_e = 10^{-7} \text{ cm}$, 受主半径 $r_A \approx 3 \times 10^{-18} \text{ cm}$, $\beta = 10^8 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_n = 10^{13}$, 在最优推动力下, 取指数项 $\exp[(\lambda + \Delta G^0)^2 / 4kT\lambda] = 1.0$, 则由公式(12a)估算出半导体电极/溶液界面电子转移速率常数的最大值为 $10^{-17} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}^{-1}$ 。Lewis 指出, 如果计算出的速率常数小于此值, 表明电子是直接转移的, 与表面态无关。我们计算出的电子转移速率常数均小于此上限, 说明电子确实是从二氧化锰导带一步直接转移到 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 溶液中的空电子能级上的, 否则, 速率常数会大得多。同时, 由图 1 中频率对曲线的影响可见, 频率对曲线几乎没有影响, 也间接地证实了电子是直接转移的, 与表面

态无关^[17a, 26]。

References

- Marcus R A. *J. Chem. Phys.*, **1956**, **24**: 5966
- Marcus R A. *J. Chem. Phys.*, **1965**, **43**: 679, 701
- Marcus R A, Sutin N. *Biochim. Biophys. Acta.*, **1985**, **811**: 265
- Marcus R A. *Rev. Phys. Chem.*, **1956**, **24**: 966
- Miller J R, Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems; Bolton J R, Matoga N, McLendon G, Eds; Advances in Chemistry Series 228; American Chemical Society: Washington, DC, 1991, 269
- Miller J R, Calcaterra L T, Closs G L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**: 3047
- Wasielewski M R, Niemczyk M P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**: 5043
- Turró C, Zaleski J M, Karabatsos Y H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**: 6060
- Liang N, Miller J R, Closs G L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**: 5353
- Chem P, Dwesing R, Tapolsky G, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**: 8303
- Yonemoto E H, Saupe G B, Schmehl R H, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**: 4786
- Yan S G, Lyon L A, Lemon B I, *et al. J. Chem. Educ.*, **1997**, **74**: 657
- Matthews D. *Aust. J. Chem.*, **1994**, **47**: 2171
- Yanbing Zu, Fan F-R F, Bard A J. *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, **103**: 6272
- Xiaojun Dang, Hupp J T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 8399
- Xi Xia, Hong Li, Zhen-Hai Chen. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, **136**: 266
- a) Katherione E, Pomykal, Lewis N S. *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, **101**: 2476
b) Morrison S R. The Chemical Physics of Surface, Trans. Zhao B Y, Liu YJ, Bu NY, *et al. Beijing: Peking University Press*, 1984, 69 [表面化学物理, 赵璧英, 刘英骏, 卜乃瑜等译, 北京: 北京大学出版社, 1984, 69]
- Bhide V G, Damle R V. *Physica.*, **1961**, **26**: 33
- Gnelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Teil CI: Verbindungen, 1975, 199
- Lewis N S. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1991**, **42**: 543
- Nozik A J, Memming R. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 13061
- Marcus R A. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 1050
- Marcus R A. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 2010
- Lewis N S. *Sol. Energy Sol. Cells.*, **1995**, **38**: 328
- Howard J N, Koval C A. *Anal. Chem.*, **1994**, **66**: 4525
- Pomydal K E, Lewis N S. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 3652

Observation of Electron-Transfer Inverted Region in $\gamma\text{-MnO}_2/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Solution Interface*

Guo Yuan Li Yong-Jun He Mao-Xia Xia Xi

(Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract One of the main achievements of Marcus electron-transfer theory is the predictions of the existence of normal and inverted regions. Confirmation of the existence of inverted regions has been a hot point by experiments. The direct electron-transfer rate constants were worked out between conduction band and the $\gamma\text{-MnO}_2/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution interface by measuring the flat band potentials and the Tafel plots and Marcus type inverted regions were observed from $\log k_{\text{et}} \sim V(\text{applied bias potential})$ curve. Furthermore, the existence of inverted regions was demonstrated theoretically in direct electron transfers between the semiconductor/electrolyte interface.

Keywords: Marcus inverted region, Electron-transfer, Kinetics, Manganese dioxide