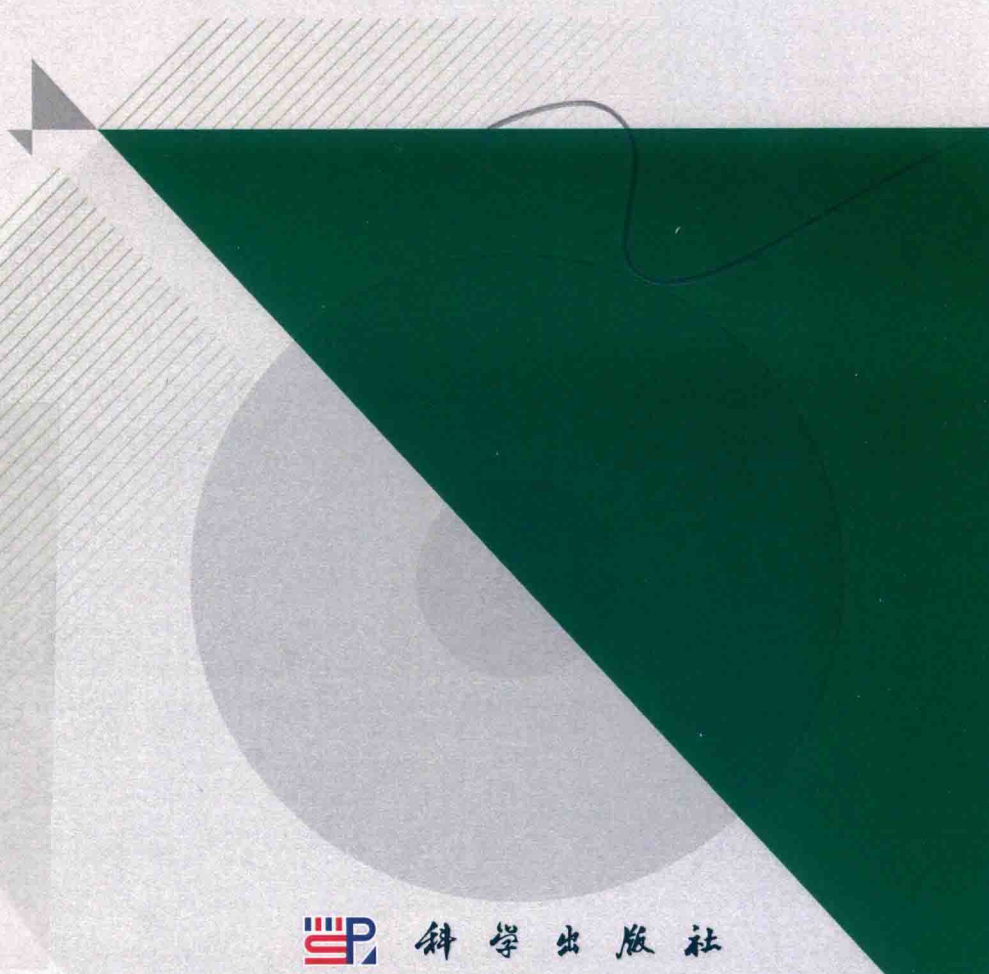




无机非金属介孔材料 在电化学传感器中的应用

张 玲 著



 科学出版社

无机非金属材料 在电化学传感器中的应用

张 玲 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书在概述电化学传感器和无机非金属介孔材料的基础上,介绍了应用于电化学传感器中的无机非金属介孔材料的合成方法、原理及表征方法,并阐述了无机非金属介孔材料及其功能化复合材料在电化学传感器中的应用。主要包括:利用介孔材料或功能化介孔材料的电化学催化性能构建传感器进行的直接电化学检测;构建介孔材料修饰电极进行离子检测;介孔材料作为载体固载酶进行电化学生物传感器研究。本书不仅介绍了国内研究组的研究情况,也介绍了国外科研工作的进展,并将无机非金属介孔材料分成硅基和非硅基两大类,以介孔材料在电化学传感器中的三大应用方向(直接电化学检测、离子检测、电化学生物传感器)为主线,进行了详细深入的阐述。通过横向对比,分析了电化学传感器性能和材料结构的关系,为将来的材料开发提供依据。

本书可供从事纳米材料应用、传感器研究的专业人员阅读和参考,也可作为材料、化学等专业的研究生及高校教师的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属介孔材料在电化学传感器中的应用/张玲著. —北京:科学出版社, 2019.6

ISBN 978-7-03-061593-0

I. ①无… II. ①张… III. ①无机非金属材料-应用-电化学-化学传感器-研究 IV. ①TP212.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 113561 号

责任编辑:朱 丽 李明楠 / 责任校对:杨 赛

责任印制:吴兆东 / 封面设计:蓝正设计

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京建宏印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2019 年 6 月第一次印刷 印张:9 3/4

字数:194 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

电化学传感器结构简单、操作方便、检测灵敏度高、响应时间短，被广泛应用于现代工业、医药、交通、环境、公共安全、食品、健康等诸多方面，是各应用领域与现代信息技术交叉发展、融合的基础元器件，有着广泛的市场需求。以血糖仪为例：据统计，2016 年，世界卫生组织官网公布全球 5690 万例死亡中，糖尿病在前十位死亡原因中名列第七。从历年的死亡病例可以看出，在世界各地，糖尿病的发病率居高不下。2007 年，糖尿病及其并发症导致了 380 万人死亡。2009 年，全球有糖尿病病人 2.4 亿人，这个数字到 2025 年预计将达到 3.8 亿，增长 58%。而血糖仪是监测糖尿病人体内血糖变化的重要手段，具有病人自行操作等优点，其仪器核心部件即为电化学传感器。中华糖尿病学会曾在文件上强调要推广快速血糖仪自测血糖的普及。因此，血糖仪的市场应用前景是非常巨大的，是监测人体健康指标的有利助手。但从目前市场应用比较多的血糖仪品牌来看，多为日本、美国、瑞士所生产，国内的传感器所占比例还比较小，还远不能满足实际需求，大量产品空缺仍需进口填补。因此，提高传感器质量，从产品技术层面进行分析，在电极结构层面上进行设计、对电极构效关系等方面进一步深化成为我国电化学传感器研究的当务之急。

近年来，材料科学的发展、表征技术的进步加深了研究者们对电化学传感器研究的深度和广度。电极种类的丰富、传感器性能的提高，促进了研究者们从电极的构建、材料的构效上去探求制备高效灵敏传感器的使命感。

介孔材料的制备始于 20 世纪 90 年代左右，由于介孔材料具有的优异的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应，与电化学传感器所要求的高灵敏度、高效率、多功能等相对应，与电化学传感器信息化、智能化和集成化的发展趋势相符，因此受到了电化学工作者的青睐。此外，介孔材料孔径可在 2~50nm 范围内连续调节和无生理毒性的特点使其非常适用于酶、蛋白质等生物

分子的固定和分离，这为生物传感器的开发研究提供了前所未有的机遇。将介孔材料引入到电化学传感器领域的研究，必将使材料科学和电化学这一交叉领域迸发出勃勃生机。

本书的撰写，是对无机非金属介孔材料在生物传感器中的应用的一个总结，进而分析了材料与结构、性能之间的关系，为后续材料的研究、传感器的构建、性能的提高提供了有意义的参考。

特别提及的是，在本书的撰写过程中，得到了曹中秋、潘晶等同事，矫淞霖、刘楠等研究生的大力支持与帮助，在此表示深深的感谢。在本书的出版过程中，我们还得到了科学出版社编辑们热情的支持与帮助，在此感谢他们细致、认真的工作。感谢沈阳师范大学学术文库对本书出版的资助。同时，本书大量引用了国内外学者的相关工作，在此一并表示衷心感谢。

由于作者学识有限，错误和不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

作 者

2019年5月

目 录

前言

第一章 电化学传感器概述	1
1.1 电化学传感器研究现状	1
1.2 电化学传感器分类	1
1.2.1 非生物电化学传感器	2
1.2.2 生物电化学传感器	3
1.3 电化学测定方法	6
1.3.1 经典电化学方法	6
1.3.2 电化学原位谱学方法	8
参考文献	10
第二章 无机非金属介孔材料概述	12
2.1 无机非金属介孔材料简介	12
2.2 无机非金属介孔材料分类	14
2.2.1 按照化学组成分类	14
2.2.2 按照介孔孔道有序程度分类	14
2.3 无机非金属介孔材料的合成方法	15
2.3.1 软模板法	15
2.3.2 硬模板法	16
2.4 介孔材料的形成机理	18
2.4.1 液晶模板机理	18
2.4.2 协同组装机理	18
2.5 介孔材料的表征方法	19
2.5.1 X 射线衍射分析	19
2.5.2 透射电子显微分析	21

2.5.3 气体吸附法	23
参考文献	27
第三章 应用于电化学传感器研究中的介孔材料介绍	29
3.1 硅基介孔材料及硅基有机—无机杂化介孔材料	29
3.2 非硅基介孔金属氧化物	32
3.3 有序介孔碳	33
参考文献	35
第四章 介孔材料在电化学传感器中的构筑方式	39
4.1 薄膜涂覆电极	39
4.2 块状复合电极	43
参考文献	46
第五章 无机非金属介孔材料在电化学传感器中的应用研究	50
5.1 介孔材料在非生物电化学传感器中的应用	51
5.1.1 电化学催化	51
5.1.2 电催化研究实例	68
5.1.3 预富集电分析	83
5.1.4 预富集研究实例	85
5.2 介孔材料在生物敏感电化学传感器中的应用	98
5.2.1 酶电化学生物传感器的发展阶段	98
5.2.2 蛋白质的固定技术	108
5.2.3 介孔材料在酶电化学传感器中的应用	109
5.2.4 介孔材料在酶电化学生物传感器中的研究实例一	115
5.2.5 介孔材料在酶电化学生物传感器中的研究实例二	128
参考文献	136

第一章 电化学传感器概述

1.1 电化学传感器研究现状

电化学传感器 (electrochemical sensor) 是基于电化学原理, 通过待测物在转换元件上的电化学反应所产生的信号来进行检测的一类传感器。电化学传感器具有结构简单、抗干扰能力强、操作简便、灵敏度高、响应时间短, 可实时、在线监测的特点, 在现代工业、环境和生物技术等许多高新技术领域都发挥着越来越重要的作用, 已成为人们利用科技信息感知、调控世界的一个有效通道和手段^[1]。迄今为止, 电化学传感器已经成为传感器领域中的热门研究方向。其应用领域甚为广泛, 如 pH 计、血液电解质分析仪、葡萄糖检测仪等都已成为临床医学检测中不可或缺的仪器; 钠、氰、氯等离子监测器、废水中化学需氧量 (COD) 测量仪已成为环境监测和电站水质监控仪表中广为应用的传感器元件。随着研究的不断深入, 科学家开始利用电化学传感器中敏感元件表面结构的功能化来控制表面电化学反应, 这种对敏感元件表面结构的修饰和控制标志着电化学传感器技术进入更精确的分子水平; 由此, 相继出现了更多新型的电化学传感器, 这些电化学传感器被应用于病毒和细菌检测、核酸分析、基因诊断、药物筛选、疾病诊断等诸多方面^[2]。总之, 电化学传感器研究集合了高技术、高附加值、高投资回报率的特点, 该领域的研究几乎被当代世界所有的科技强国作为国家科技战略重点大力扶持。

1.2 电化学传感器分类

电化学传感器种类繁多, 但基本工作原理都相同, 即通过特定感应元件与目标物质发生反应产生感知信号, 再通过特定的换能器将这种感知信号转换成可识别的、与目标物质浓度成比例的电信号, 从而达到定性或定量的分析检测的目的。其工作原理如图 1-1 所示。

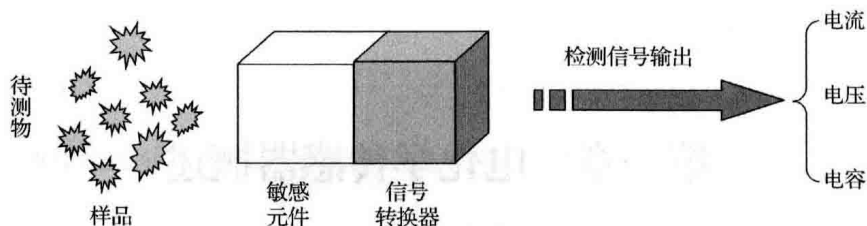


图 1-1 电化学传感器的基本构成示意图

电化学传感器根据分类标准的不同，有不同的分类方法。根据在传感器制备过程中识别系统是否有生物或生物衍生物的参与，可将其分为生物电化学传感器和非生物电化学传感器。其中生物电化学传感器根据识别系统上敏感物质的不同，又可分为：免疫类、酶类、DNA 类、微生物类、组织与细胞类^[3]。

1.2.1 非生物电化学传感器

（一）以电化学催化反应为基础的电化学传感器

在本小节中，电化学传感器的敏感元件为非生物类材料。电化学传感器通过固载于电极表面或溶液中的敏感元件（电催化剂）发生的化学反应实现信号的传输。电催化剂在电化学反应中的作用是通过形成活性中间体来显著降低过电位，提高电流密度来催化反应。电催化剂的通性：①催化剂具备一定的电子导电性；②催化剂具备较好的催化活性；③催化剂具备较好的电化学稳定性。在电场的作用下，存在于电极表面或溶液相中的修饰物（电化学活性的、非电化学活性的）能促进或抑制在电极上发生的电子转移反应，而电极表面或溶液相中的修饰物本身不发生化学变化。通过电催化反应，可降低电化学反应的过电位，寻求具有较低能量的活化途径，使电极反应在平衡电势附近以高电流密度发生^[4]。

电化学催化反应，一般分为氧化还原电催化和非氧化还原电催化。其中，氧化还原电催化是指在电化学催化反应过程中，固定在电极表面或存在于电解液中的催化剂本身发生了氧化—还原反应，吸附过程包括了电子的转移。对比多相和均相不同的氧化还原电催化反应（发生于电极表面或存在于电解液中）可以看出，多相催化通常只涉及简单电子转移反应，催化剂用量通常比均相催化所需用量少得多，可在反应层内提供高浓度的催化剂，对反应速率的提高要远超过均相催化剂，且不需要分离产物和催化剂。

除了氧化还原催化剂，还可利用非氧化还原剂实现电催化。在这种情况下，固定在电极表面的催化剂本身（M）在催化过程中并不发生氧化还原反应，吸附

剂通过解离式或缔合式吸附与反应物形成活性中心。例如,甲酸在电极表面的电化学氧化过程。

(二) 以离子敏感膜为基础的离子检测电化学传感器

以离子敏感膜为基础的离子检测电化学传感器研究最早和最多的是 pH 传感器,多属电位型传感器。离子传感器也叫离子选择性电极,它响应于特定离子,将离子活度转化为电位,并遵从能斯特公式。离子选择性电极构造的主要部分是离子选择性膜和内导系统。离子选择性膜是离子选择性电极最重要的组成部分,它决定着电极的性质。不同的离子选择电极具有不同的离子选择性膜,其作用是将溶液中特定离子活度转变成电位信号——膜电位。膜电位随着被测定离子的活度而变化,所以通过离子选择性膜的膜电位可以测定出离子的活度。内导系统一般包括内参比溶液和内参比电极,其作用在于将膜电位引出。离子选择性电极配合参比电极同时连接上电位差计,能测定多种离子浓度,这种测定方法叫离子电极法。迄今已生产出几十种离子选择性电极,这对微量物质的测定和生物样品的分析起了很大作用,这一分析技术也成为电化学分析法的一个独立分支科学。目前,离子选择性电极被广泛应用于环境监测,其优点在于测量对象广、设备简单、灵敏度高、样品不需要复杂的前处理等。

1.2.2 生物电化学传感器

生物电化学传感器是将生物敏感物质(酶、抗原、抗体、激素等)或者生物本身固定在电极上,通过生物分子之间的特异性识别作用将目标分子与其反应的信号转化成电信号,从而实现对目标分析物的定性或定量检测。生物电化学传感器是一种理想的便携式、低成本的快速检测病原体、蛋白质和体内小分子等分析物的工具,是一个跨学科研究领域。目前,生物电化学传感器已经广泛应用于生物物质及生物相关物质的研究,如葡萄糖、一氧化氮、过氧化氢、硫化氢、DNA/RNA、蛋白质等物质的检测。

随着基础理论研究的不断深入,生物电化学传感器在实际应用及商品化方面逐渐取得了突破性的进展,其中具有代表性的应用有:1975年,美国俄亥俄州的YSI(Yellow Springs Instrument)公司推出第一个基于酶电极的葡萄糖测定仪,从而首次实现了传感器的商品化,如今,该公司的系列酶电极已经成为发酵和食品分析实验室的常用仪器;1984年,英国学者A. E. G. Cass等首次建立了介体酶电极方法,利用化学介体二茂铁(ferrocene)取代分子氧作为氧化还原酶促反应

的电子受体,这篇论文已经被《科学引文索引》(*science citation index*, SCI)源刊物引用了 700 多次,并促成 1987 年美国 Medisene 公司开发成功印刷酶电极。由此,在接下来的几十年中,各类新型的电化学传感器被逐步商品化,由于其快速、便捷、便宜、实时等优点,在现实生活当中得到了广泛的应用。比如,使用便携式家用血糖检测仪,可以随时对血样中的葡萄糖浓度进行检测,操作简单便捷,响应时间短,可重复使用,而且市场售价仅几百元;利用免疫原理制备的女性早孕试纸,市场售价仅数元,只需采集少量尿液,便可在五分钟内对女性早孕情况进行确定;还有些低成本的生物试剂盒,操作人员不需要特别的培训,只要按照操作说明书使用即可实现自动化检测,十分方便快捷。随着几十年来科学技术的不断发展,我们相信,电化学传感器未来在更广泛的领域中一定会逐步取代大型、昂贵、耗时、劳动密集型的传统检测技术,实现对大通量样品的快速、便捷、自动化、高灵敏、特异性地实时分析检测,真正应用于社会生活的方方面面^[5-14]。

根据固定在电极上的生物材料,生物电化学传感器可分为电化学酶传感器、电化学 DNA 传感器,电化学细胞传感器、电化学免疫传感器、电化学微生物传感器等。现按此分类详述。

(一) 电化学酶传感器

电化学酶传感器是指将酶固定在电极表面,将固定化酶与溶液中被测物的反应信号转变成电信号来实现对被测物的定性和定量分析的一种生物传感器。电化学酶传感器是电化学生物传感器领域中研究最多、最早的一种类型。酶是生化反应的高效催化剂,对底物具有高度的专一性。在反应过程中酶与底物形成了酶—底物复合物,此时酶的构象对底物分子显示识别能力。到目前为止,三代电化学酶传感器已经被放开发出来。第一代电化学酶传感器是以 O_2 为媒介体实现电极与酶活性中心的电子传递体,但因第一代电化学酶传感器工作电位高,受 O_2 和产物 H_2O_2 的影响较大,灵敏度和准确度受到了限制;第二代电化学酶传感器是用人造电子媒介体来代替自然物质作为酶活性中心与电极表面间的电子通道,通过检测电子媒介体的电流变化来反映待检测物的浓度的方法。其中,电子媒介体在电极上的氧化还原反应通常是可逆的,有合适的氧化还原电位并且其浓度容易控制。这类物质有很多,如二茂铁及其衍生物、染料分子、有机导电盐、金属酞菁等。尽管第二代传感器已经具备了很多突出的优点,但人们一直在寻求酶与电极之间直接电子转移的方法。第三代电化学酶传感器是利用酶自身在电极上发生电子转移设计的,是最理想的生物传感器,但是它依赖于酶活性中心与电极之间的电子

转移,而酶的活性中心通常深埋在酶蛋白的中心,所以实现难度较大。目前最常见的电化学酶传感器是葡萄糖氧化酶、细胞色素 P450 酶、过氧化物酶和胆碱酯酶传感器。

(二) 电化学免疫传感器

电化学免疫传感器是将抗原(抗体)固定在电极表面,通过抗原、抗体之间的免疫反应检测目标抗体(抗原),并将反应信号转变成可检测的电信号的一种电化学生物传感器。电化学免疫传感器从测定原理上可分为标记型免疫传感器和非标记型免疫传感器。

标记型免疫传感器是用一定的标记物如酶、荧光试剂、化学发光试剂、核素、核糖体、红细胞或金属标记物等使免疫反应产生可测定的信号。一般来讲,标记型免疫传感器有两种模式:三明治模式和竞争法模式。三明治模式包含两个步骤。在第一个步骤中,抗体固定在传感器的表面,以捕获待测物中的目标抗原;第二步中,标记过的二抗和目标抗原结合,形成免疫复合物(固定化抗体—抗原—标记抗体),由标记物产生的信号与分析物的浓度成正比。在竞争法模式里,溶液中的目标待测物和已知的抗原标记物竞争有限的抗体结合点,当目标分析物浓度增加时,更多的抗原标记物被置换出,传感器表面结合的标记物含量减少,信号下降。尽管标记型免疫传感器灵敏度较高,但他们却不能实时监测抗体—抗原的反应。

非标记型免疫传感器利用待测抗原或抗体与固定在传感器表面的抗体或抗原发生特异吸附时直接产生信号。这种传感器也有两种:直接型和间接型。直接型的反应直接与待测物的浓度成正比。它的最大优点是过程简单。然而,直接型的非标记型免疫传感器往往不能够从抗原—抗体反应过程中产生高灵敏的信号,而且很难达到检测的要求。间接型也是基于竞争法的原理,先将抗原固定在传感器表面,将待测物溶液与相应的抗体混合后,与传感器表面的抗原反应。溶液中的抗体与电极表面抗原的结合受到溶液中待测物的抑制,故信号强度与待测物浓度成反比。

(三) 电化学 DNA 传感器

电化学 DNA 传感器一般由一个固定 DNA 片段的电极和用于检测的电化学活性杂交指示剂构成。在适当条件下,利用两条互补的 DNA 单链间的特异性相互作用、使电极表面上已知序列的 DNA 片段(DNA 探针)与溶液中的待测序列 DNA(靶序列)发生杂交,通过杂交前后电化学活性指示剂的电化学响应的变化进行测

定或使电极表面的靶序列与溶液中的已标记电化学活性物质的 DNA 探针杂交来测定靶序列, 在电极表面的 DNA 双螺旋结构形成后, 该传感器还可用于检测那些与 DNA 双链有着特殊亲和力的电化学活性小分子。

(四) 电化学细胞及微生物传感器

电化学细胞及微生物传感器是以动植物细胞或者微生物作为生物识别元件, 并将反应信号转化成电信号的生物传感器。

此外, 除了上述分类方法外, 电化学传感器也有很多种其他分类方法。例如, 按照其输出信号性质的不同可以分为电位型传感器、电流型传感器和电导型传感器。

电位型传感器是将传感器放入含有被测物质的电解质溶液中, 将工作电极和参比电极间的电动势作为一种信号输出, 电位变化与被测物浓度之间遵循一定的关系, 从而实现对被测物质的检测。电流型传感器则是通过测量被测物与电极间反应产生微弱电流, 将此电流作为传感器的输出, 从而实现对被测物质的检测。电流型传感器通常采用三电极体系: 工作电极、对(辅助)电极、参比电极。电导型传感器是通过检测反应前后体系的电导变化来作为信号输出, 据此来对所需检测物质进行检测。

由于电化学传感器的分类及相关研究内容非常庞杂, 本书不能一一叙述, 只是将介孔材料在电化学传感器中的应用研究进行了总结, 相关内容主要包括了无机非金属有序介孔材料在非生物电化学传感器(电化学催化、预富集电分析)和生物电化学传感器(电化学酶传感器)领域中的应用研究。

1.3 电化学测定方法

电化学传感器是传感器分类中非常重要的一个分支, 所测的信号是电位、电流、电阻、电容和频率等的变化, 由于电化学传感器便于自动化、小型化和智能化, 因此在研究中备受关注。相关的测试方法包括: 经典电化学方法、电化学原位谱学方法等。

1.3.1 经典电化学方法

为了认识、预示和控制电催化反应, 设计电催化反应路线, 必须研究电催化反应机理, 测定动力学和热力学参数。其基本内容是: ①探明反应历程, 即了解

总反应是由哪些基元步骤组成,以及基元反应的先后顺序,并确定速率控制步骤;②测定各个基元反应的动力学参数和热力学参数,其中最重要的是控制步骤的动力学参数,其次是非控制步骤的热力学参数(平衡常数),进一步还需要知道控制步骤的热力学参数及非控制步骤的动力学参数。经典的电化学方法无法用电化学仪器来观测反应历程中分子间的转化过程,而只能通过各种间接的实验数据,如电流、电位、电量和电容等来进行唯象解析。20世纪50年代前后经典的电化学方法已经逐渐确立,主要分为暂态和稳态两种。在暂态阶段,电极电势和电极表面的吸附状态以及电极|溶液界面的暂态电流包括了法拉第电流和非法拉第电流。暂态法拉第电流是由电极|溶液界面的电荷传递反应所产生,通过暂态法拉第电流可以定量计算电极反应相关信息;暂态非法拉第电流是由于双电层的结构变化引起的,通过非法拉第电流可以研究电极吸附和脱附行为,测定电极的实际比表面积。经典的电化学方法有:循环伏安法、电位阶跃法、恒电流电解法、旋转圆盘电极法、旋转环盘电极法和电化学阻抗法等^[15, 16]。

循环伏安法(cyclic voltammetry, CV) 一种最常用的控制电位技术,具有实验操作简单、得到信息数据较多等特点。该法控制电极电势以不同的速率,随时间以三角波形一次或多次反复扫描,电势范围是使电极上能交替发生不同的还原和氧化反应,并记录电流—电势曲线。根据曲线形状可以判断电极反应的可逆程度,中间体、相界吸附或新相形成的可能性,以及偶联化学反应的性质等。该方法常用来测量电极反应参数,判断其控制步骤和反应机理,并观察整个电势扫描范围内可发生哪些反应,及其性质如何。对由扫描行为所记录电流随电极电位的变化曲线即循环伏安曲线,亦记为CV曲线。由于电流正比于电极反应的速率,电极电位代表固|液界面电化学反应体系的能量,因此电化学循环伏安曲线实际上给出了电极反应速率随固|液界面反应体系能量连续反复变化的规律。在研讨电化学反应特性时,最初使用的方法通常为循环伏安法,用以进行初步的定性和定量研究,推断反应机理和计算动力学参数等^[5, 11]。

电位阶跃法(chronoamperometry) 一种控制电位技术,即在体系上的施加电压瞬间从一个电压值 V_1 跳跃到另一电压值 V_2 ,同时测量电流/电量响应与时间的函数关系,进而计算反应过程有关参数的技术^[17, 18]。

恒电流电解法(chronopotentiometry) 一种控制电流技术,控制工作电极的电流,同时测定工作电极的电位随时间的变化。在实验过程中,施加在电极上的氧化或还原电流引起电化学活性物质以恒定的速率发生氧化或还原反应,导致了

电极表面氧化—还原物种浓度比随时间变化,进而导致电极电位的改变^[19, 20]。

旋转圆盘电极法 (rotating disk electrode, RDE) 一种强制电流技术,即将圆盘电极顶端固定在旋转轴上,电极底端浸在溶液中,通过马达旋转电极,带动溶液按流体力学规律建立起稳定的强对流场。旋转圆盘电极法最基本的实验就是在这种强迫对流状态下,测量不同转速的稳态极化曲线^[21-24]。

旋转环盘电极法 (rotating ring disk electrode, RRDE) 一种对旋转圆盘电极法的重要拓展方法。它在圆盘电极外,再加一个环电极,环电极与盘电极之间的绝缘层宽度一般在 0.1~0.5 mm。环电极和盘电极在电学上是不相通的,由各自的恒电位仪控制。旋转环盘电极特别适用于可溶性中间产物的研究,可以用于简单电极反应动力学参数 (扩散系数、交换电流和传递系数) 的测量。旋转环盘电极技术最典型的研究体系就是氧还原反应,在盘电极上进行氧阴极还原,环电极收集盘电极产生的中间产物 H_2O_2 , 由此可以很方便地判断反应过程是 4 电子还是 2 电子途径^[25]。

电化学阻抗法 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 电化学阻抗法是用小幅度交流信号扰动电极,观察体系在稳态时对抗扰动的跟随情况。电化学阻抗法已成为研究电极过程动力学及电极界面现象的重要手段。电化学阻抗法通过在很宽频率范围内测量的阻抗频谱来研究电体系,可以检测电极反应的方式 (如电极反应的控制步是电荷转移还是物质扩散,或是化学反应),测定扩散系数 D 、交换电流密度 j_0 以及转移电子数 n 等有关反应的参数,推测电极的界面结构和界面反应过程的机理,因而能得到比其他常规电化学方法更多的动力学和有关界面结构的信息^[26]。

1.3.2 电化学原位谱学方法

常规电化学方法是以电信号为激励和检测手段,通过电信号 (波形) 发生器、恒电位仪、记录仪 (或计算机) 和锁相检测装置等常规设备,获得固/液界面的各种相关信息,从而实现表征电极表面和固/液界面结构,研究各种电化学反应的动力学参数和反应机理。然而,尽管电化学方法提供了电化学体系的各种微观信息的总和,但仍旧存在一些难以克服的缺点,如难以准确地鉴别复杂体系的各反应物、中间物和产物,并解释电化学反应机理。近年来,将谱学方法 (以光为激励和检测手段) 与常规电化学方法相结合已成为在分子水平上现场表征和研究电化学体系的不可或缺的手段,也就是说,在电信号以外引入不同能量的光子原位探

测固/液界面,可获得进一步的分子水平上的信息,这些谱学方法包括红外光谱、拉曼光谱、紫外可见光谱、X 射线、二次谐波、合频光谱等。不同的电催化材料组成的固/液界面具有不同的双电层结构和不同的反应能垒。应用电化学原位谱学方法,可在电化学反应的同时原位探测固/液界面,获得电极/溶液界面分子水平和实时的信息,从而在分子水平层面快速、方便地研究发生在固/液界面的表面过程和反应动力学。它在研究电极反应机理、电极表面特性、鉴定参与反应的中间体和产物性质、测定电对的式量电位、电子转移数、电极反应速率常数及扩散系数等方面发挥着巨大的作用。电化学原位谱学方法可以用于电化学活性、非电化学活性物质的研究,以及吸附分子的取向,确定表面膜组成和厚度等。

原位红外光谱(*in situ* IR spectroscopy) 研究固/液界面发生的电化学过程的强有力的方法,它可以得到在电信号激励下电极表面物种的吸脱附以及分子的成键和取向等信息,是一种适用于研究电极材料性能和结构的关系以及电催化反应机理的方法。它不仅能够用于研究电催化剂表面和附近物种的结构信息,而且还可获得物质在电化学反应前后的变化情况,有助于在分子水平上揭示电化学催化过程的机理和动力学,从而推动电化学理论取得进一步的发展。近年来,电化学原位红外光谱方法又有了新的突破,具有时间和空间分辨的原位光谱方法应运而生,促进了对快速电化学反应和电催化剂表面微区的结构和性能的研究,进一步拓宽了电化学的研究对象和领域^[27-30]。

原位紫外—可见光谱(*in situ* UV/Vis spectroscopy) 要求研究的体系在紫外—可见区域内有光吸收变化。该方法仅适用于研究含有共轭体系的有机物质和在紫外—可见光谱范围内具有光吸收的无机化合物。

原位拉曼光谱(*in situ* Raman spectroscopy) 拉曼光谱技术以单色性很好的激光作为光源,根据对实验所得的振动光谱的分析,可以得到固、液、气各种状态下样品的分子指纹信息,被广泛用于各种样品的分析和鉴定。电化学原位拉曼光谱和电化学原位红外光谱方法是互补的分子振动光谱方法。红外光谱受溶剂吸收(尤其是水溶液体系)的影响和在低能量时($<200\text{ cm}^{-1}$)窗片材料吸收所限制;而拉曼光谱法,特别是表面增强拉曼光谱(SERS)具有在多种溶剂中和宽广的频率范围研究表面及其过程的能力^[31, 32]。

电化学石英晶体微天平(electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM)这是研究电极表面过程的一种有效方法,它能同时测量电极表面质量、电流和电量随电位的变化情况,与法拉第定律结合,可定量计算每一法拉第电量所引起的

电极表面质量变化, 为判断电极反应机理提供丰富的信息^[33-37]。

微分电化学质谱 (differential electrochemical mass spectroscopy, DEMS) 是连接电化学检测和离子检测之间的桥梁, 可以快速跟踪对应于测量电流的质量变化。某些情况下微分电化学质谱 (DEMS) 也和椭圆偏振仪以及二次谐波发生器 (SHG) 联合使用, DEMS 可原位检测电解质溶液中反应产物和中间体的浓度随电位的变化^[38]。

除了以上检测方法, 相关电催化体系中常用到的计算方法还有: 密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 法、蒙特卡洛 (Monte Carlo, MC) 法等。通过将电化学与光谱方法 (FTIR、Raman、UV/Vis、XRD、SHG、SEM 等)、电子能谱 (XPS、UPS/AES 等)、质谱 (DEMS、EQCM) 和表面显微方法 (SPM、SEM、TEM 等) 相结合, 通过定量计算方法的相关计算, 可对评价电催化剂的活性提供更丰富全面的信息, 从而为从原子和分子水平认识固/液界面性质和所发生的过程提供了可能。

参 考 文 献

- [1] Dai Y, Chiu L Y, Sui Y, Dai Q, Penumutthu S, Jain N, Dai L, Zorman C A, Tolbert B S, Sankaran R M, Liu C C. *Talanta*, 2019, 195: 46-54.
- [2] Ashrafi A M, Koudelkova Z, Sedlackova E, Richtera L, Adam V. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165 (16): B824-B834.
- [3] Gong K P, Yan Y M, Zhang M N, Su L, Xiong S X, Mao L Q. *Analytical Sciences*, 2005, 21 (12): 1383-1393.
- [4] Imbihl R. *ChemTexts*, 2019, 5 (1): 18.
- [5] Cardoso A R, Marques A C, Santos L, Carvalho A F, Costa F M, Martins R, Sales M G F, Fortunato E. *Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 124: 167-175.
- [6] Chen T, Sheng A, Hu Y, Mao D, Ning L, Zhang J. *Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 124: 115-121.
- [7] Gillespie P, Ladame S, O'Hare D. *Analyst*, 2019, 144 (1): 114-129.
- [8] Jafari H, Amiri M, Abdi E, Navid S L, Bouckaert J, Jijie R, Boukherroub R, Szunerits S. *Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 124: 161-166.
- [9] Jaiswal S, Singh R, Singh K, Fatma S, Prasad B B. *Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 124: 176-183.
- [10] Mandal N, Bhattacharjee M, Chattopadhyay A, Bandyopadhyay D. *Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 124: 75-81.
- [11] Vishnu N, Badhulika S. *Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 124: 122-128.
- [12] Wang Y, Ning G, Wu Y, Wu S, Zeng B, Liu G, He X, Wang K. *Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 124: 82-88.
- [13] Xu M, Obodo D, Yadavalli V K. *Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 124: 96-114.