

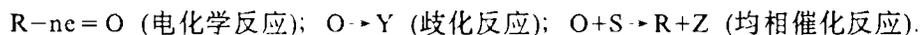
微电极在歧化催化反应研究中的应用

苏连永 林仲华 罗瑾 田昭武

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

借助特殊设计的电化学扫描隧道显微镜(ECSTM)采用约束刻蚀层技术(CELT)就可以达到纳米加工的目的. 约束刻蚀层模型的关键是电极表面产生的刻蚀剂在向溶液扩散过程中, 刻蚀剂通过发生歧化反应或与其它氧化还原电对发生催化反应, 从而使刻蚀剂快速失去活性(时间平均在微秒数量级), 因此对刻蚀剂的动力学研究也是非常重要的. 然而刻蚀剂既可以通过电化学方法产生又可以通过光电化学方法产生, 并且其浓度相当低, 用常规方法(如顺磁共振 ESR、旋转环盘电极 RRDE 等)很难检测. 由于微电极的几何尺寸小, IR 降小, 充电时间短, 有效扩散层很薄, 易达到稳态, 可在稳态条件下确定较快的化学反应速率常数, 微电极所具备的这些优点是常规尺寸电极所无法比拟的. 本文拟对发生在微盘电极上的歧化催化反应加以研究, 以便为寻找适当的刻蚀剂提供一些动力学信息.

假定刻蚀剂 O 沿着垂直于微盘表面向外线性扩散. 在研究电极(微盘电极)上加一正向阶跃氧化溶液中的 R 生成刻蚀剂 O, 而 O 既可能发生歧化反应生成非活性的物质 Y, 又可能与溶液中的捕捉剂 S 发生催化反应生成某种物质 Z, 即



其中: K_y 为歧化反应速率常数; K_c 为均相催化反应速度常数.

假定捕捉剂 S 是过量的, 与刻蚀剂发生一级反应或准一级反应; 各种物质的扩散系数均等于 D. 通过解有关上述歧化催化反应的微分方程, 得到了微盘电极的稳态电流表达式, 利用推导出的表达式, 可求出歧化催化反应的动力学常数.