

文章编号: 0258-7025(2001)06-0527-03

连续激光照射增强抗坏血酸的电氧化

罗售余¹ 张汉昌² 芮 蕾² 吴守国² 李莉莉¹ 杨嘉玲¹ 夏宇兴¹

(¹上海交通大学物理系 上海 200240; ²中国科技大学化学系 合肥 230026)

摘要 研究了连续激光照射对抗坏血酸电氧化的影响。发现激光照射能使氧化电流显著增加,起始氧化电位明显减小。对不同材料的电极,这些变化存在差异。在玻璃碳电极(GCE)、石墨电极和金电极上,电流分别增加了 5.71 倍、2.14 倍和 3.02 倍,起始氧化电位在前两种电极上都减小了 50 mV,而在金电极上则降低了 250 mV。分析认为,激光照射产生的热效应是引起氧化电流及电势变化的主要因素。同时,激光照射也可能使电极表面在一定程度上被活化,从而加快了电极反应的进行。

关键词 连续激光 抗坏血酸 电氧化

中图分类号 TN 249.0 633.18 文献标识码 A

Enhanced Electro-oxidation of Ascorbic Acids by CW Laser Irradiation

LUO Shou-yu¹ ZHANG Han-chang² RUI Lei² WU Shou-guo²

LI Li-li¹ YANG Jia-ling¹ XIA Yu-xing¹

(¹Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240

²Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Influence of electro-oxidation of ascorbic acid was investigated under CW laser irradiation. It was found that oxide current dramatically increased and initial oxide potential evidently decreased with laser irradiation. The current increased by 5.71, 2.14, 3.02 times for GCE, graphite electrode and Au electrode, respectively. Initial oxide potential decreased by 50 mV for both GCE and graphite electrode, by 250 mV for Au electrode. The thermal effect proceed by laser irradiation is mainly factor to cause the changes of oxide current and potential, at the same time, electrode surface is likely activated to a certain extent due to laser irradiation accelerating electrode reaction.

Key words a CW laser, ascorbic, electro-oxidation

1 引言

激光技术在材料科学、环境科学和生命科学等领域的研究中起了很大的推动作用^[1]。同样,激光作为一种新的激励和检测光源引入电化学,也给该学科研究与发展带来了新的活力。1979年,R. J. Von. Gutfeld等发表了第一篇关于激光增强电镀的文章^[2]。随后,对激光增强金属、合金的电沉积以及激光增强各种材料的电刻蚀等方面进行了许多研究与实验^[3]。此外,激光在电聚合^[4,5]、电极的处理与活化^[6-8]、电化学传感器的制作^[9,10]等方面也有许多应用。虽然激光在电化学研究中的涉及面很广,但应注意到,除激光增强电沉积及电刻蚀研究的较

多外,许多工作还处在研究起步和探索阶段,是一个急待开发的重要新领域^[11]。本文初步研究了连续激光照射对抗坏血酸电氧化的影响。

2 实验

2.1 仪器和试剂

所用的仪器和试剂为氩离子激光器(Innova 10);MF-1A型多功能伏安仪;3608X-Y函数记录仪;玻璃碳电极(GCE)、石墨电极、金电极;饱和甘汞电极;石英电解池;抗坏血酸(C₇H₈O₆);磷酸(H₃PO₄);磷酸二氢钾(KH₂PO₄);所用试剂皆为分析纯。

2.2 实验步骤

配制 2×10^{-3} mol/L的抗坏血酸溶液(0.2 mol/L的H₃PO₄和0.2 mol/L的KH₂PO₄)取几毫升于石英

电解池中,分别以 GCE、石墨电极、金电极为工作电极(WE),饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为辅助电极,按图 1 连接,记录有无激光照射时的电流-电势曲线。

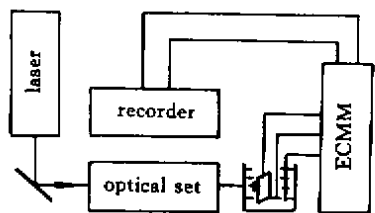


图 1 激光电化学实验装置图

ECMM: 电化学测试仪

Fig.1 Electrochemical experimental setup using CW laser

ECMM: electrochemical measuring meter

3 结果与讨论

图 2(a)为抗坏血酸在 GCE 电极上的氧化曲线,实线和虚线分别代表有无激光照射时的结果。显然,激光照射使氧化电流大幅度增加,由 $7 \mu\text{A}$ 增加到 $40 \mu\text{A}$,而起始氧化电位减小了 50 mV 。抗坏血酸在石墨电极上氧化时,得到一个尖锐的氧化峰(图 2(b)),同样,激光照射时的峰高(实线)远大于未照射的峰高(虚线),增加了 1.14 倍,起始氧化电位的减小值与 GCE 相同。从图 2(c)可看到,抗坏血酸在金电极上氧化时,激光照射使氧化电流和起始氧化电位的变化趋势与前两种电极一致。电流由无激光照射时的 $1.62 \mu\text{A}$ (图中虚线)增加到 $4.90 \mu\text{A}$ (图中实线)。起始氧化电位负移现象更显著,达 250 mV 。图 2(c)还表明,有无激光照射,其氧化曲线的起始点不重合,说明激光对不同材料的影响也有差异。图 2 所使用的激光功率为 2.5 W ,激光波长为 514.5 nm 。测试的电位扫描速度为 80 mV/s 。

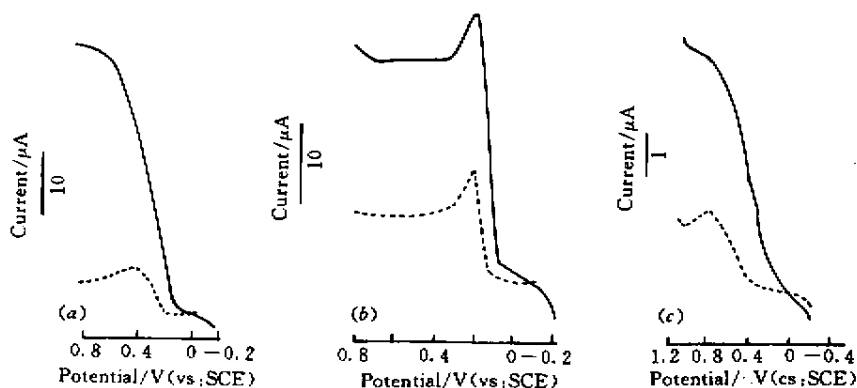


图 2 抗坏血酸在 GCE(a),石墨电极(b)和金电极(c)上的 I-E 曲线

Fig.2 I-E plot of ascorbic acid using GCE(a),graphite electrode(b) and Au electrode(c)

— : with laser irradiation ; - - - : without laser irradiation

上述结果说明,抗坏血酸在不同电极上氧化时,激光照射都使电极反应速度加快,过电位减小,氧化电流增大。激光照射加速抗坏血酸电氧化的主要因素应是激光诱导热效应。当激光透过溶液层照射到电极表面时,能量被吸收后变成热能,使电解质溶液的温度升高,但温度的变化并不均匀,紧靠电极表面的溶液温度高,远离电极表面的溶液温度低,形成了温度梯度,在电极/溶液界面的扩散层内温度梯度最大,因而引起电极界面层内电解质的微搅动。由于溶液的搅动,扩散层厚度较薄,扩散层内因电极反应消耗的抗坏血酸能及时得到补充,同时,温度升高还使物质的运动速度加快,这些作用都使单位时间内

到达电极表面抗坏血酸的量增加,电流增大。温度升高,能够降低电极反应的活化能,所以电子交换速度加快,过电位减小。除热效应外,可能还存在其他一些影响因素,因为电子转移对电极表面性质极为敏感,表面物理化学性质的微小变化,都会明显影响电极/溶液界面的电子交换。对一些固体电极,特别是碳类电极,表面都含有各种化学基因,这些基因可能会与激光相互作用而使电极表面物理化学性质发生一些变化,即使象金这种惰性金属电极,表面也含有相应的氧化物或吸附一些化学质点,在激光照射时,表面性质也会受到影响。再则,抗坏血酸在电极上有吸附作用,受到激光作用时,其吸附性质、吸附

量都将有所变化,也会影响电子转移。因此在考虑激光的影响时,除考虑对电极一侧溶液的影响外,还应考虑到对电极表面性质及反应物性质的影响。在激光增强抗坏血酸电氧化时,激光照射也可能使电极表面在一定程度上被活化,从而对电子交换产生了有利的影响,这有待于进一步的研究。

参 考 文 献

- 1 Hu Jiming. Advances in analytical application of laser. *Chemistry* (化学通报), 1992, (2) 3~7 (in Chinese)
- 2 R. J. Von Gutfeld, E. E. Tynan, R. L. Melcher *et al.*. Laser enhanced electroplating and maskless pattern generation. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **35**: 651653
- 3 R. J. Von Gutfeld, K. G. Sheppard. Electrochemical microfabrication by laser-enhanced photothermal processes. *IBM J. Res. Develop.*, 1998, **42**(5): 639653
- 4 J. Ji-Ye, N. Teramae, H. Haraguchi. Laser-induced electrode position of polyaniline on a gold electrode. *Chem. Lett.*, 1993, (1): 101~104
- 5 M. Okano, K. Itch, A. Fujishima *et al.*. Photoelectrochemical polymerization of pyrrole of TiO₂ and its application to conducting pattern generation. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, **134**(4): 837~841
- 6 M. Poon, R. L. Mocreery. Laser activation of carbon electrodes, relationship between laser-induced surface effects and electron transfer activation. *Anal. Chem.*, 1988, **60**(17): 1725~1730
- 7 R. K. Jaworski, R. L. Mocreery. Laser activation of carbon microdisk electrodes: surface oxide effects on Ru(NH₃)₆³⁺ kinetics. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **369**: 175~178
- 8 Zhang Hanchang, Luo Shouyu, Zuo Xiaobing *et al.*. Study of activation of carbon electrodes by laser pulses. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1996, **A23**(4): 366~368 (in Chinese)
- 9 K. D. Sternitzke, R. L. Mocreery. Laser microfabrication and activation of graphite and glassy carbon electrodes. *Anal. Chem.*, 1990, **62**(13): 1339~1344
- 10 Gary H. Wynn, Augustus W. Fountain. Development and characterization of electrochemical devices using ultraviolet laser induced carbonization of polyamide films. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(11): 3769~3772
- 11 Ren Bin, Tian Zhongqun. Applications of laser in electrochemistry. *Electrochemistry* (电化学), 1996, **2**(1): 9~15 (in Chinese)