

金属富勒烯 [Dy@C₈₂] 膜的电化学性质研究范楼珍¹ 吴月芹¹ 杨世和²(北京师范大学化学系¹ 北京 100875; 香港科技大学化学系² 香港九龙)

〔摘要〕 系统报道了金属富勒烯 Dy@C₈₂ 固体膜在有机溶剂及水溶液中, 以及 Dy@C₈₂ 嵌入 DDAB(Didodecyl Dimethyl Ammonium Bromide) 中形成的 Dy@C₈₂/DDAB 膜在水溶液中的电化学性质。研究表明, Dy@C₈₂ 的前三价负离子及一价正离子在水溶液中是稳定的。Dy@C₈₂/DDAB 膜在水溶液中的电化学性质类似于溶于有机溶剂中的 Dy@C₈₂, 出现了对称性很好的 3 对还原峰及 1 对氧化峰。由于与 DDAB 的体积较大的阳离子形成离子对, 膜中 Dy@C₈₂ 的-1 到-3 价离子在水溶液中对氧气很稳定。还利用紫外-可见-近红外光谱、扫描电镜及石英晶体微天平(EQCM)等技术对膜的性质、表面形貌及反应机理等进行了研究。

〔关键词〕 金属富勒烯 Dy@C₈₂ 膜 电化学性质

〔中图分类号〕 G3 06

〔文献标识码〕 A

〔文章编号〕 1000-7857(2004)10-0028-07

ELECTROCHEMISTRY OF METALLOFULLERENE [Dy@C₈₂] FILMSFAN Lou-zhen¹ WU Yue-qin¹ YANG Shi-he²

(1. Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Department of Chemistry, Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract: Electrochemical properties of bare Dy@C₈₂ films in organic and aqueous solutions as well as Dy@C₈₂/DDAB(Didodecyl Dimethyl Ammonium Bromide) films in aqueous solutions are reported. Dy@C₈₂²⁻, Dy@C₈₂³⁻, Dy@C₈₂³⁻ and Dy@C₈₂⁺ are found to be stable in water. The Dy@C₈₂/DDAB films in aqueous solutions share similar electrochemistry to that of Dy@C₈₂ dissolved in organic solution with the first three reversible reduction/reoxidation and the first reversible oxidation/rereduction waves. Because the bulky DDA⁺ cations can always balance the negative charges of the reduced Dy@C₈₂, Dy@C₈₂⁻, Dy@C₈₂²⁻ or Dy@C₈₂³⁻ are stable against O₂ in the DDAB films. The characteristics and the underlying mechanisms of these films have also been uncovered by UV-Vis-Nir spectra, scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM).

Key Words: Metallofullerenes, Dy@C₈₂ films, Electrochemistry**CLC Numbers:** G3 06**Document Code:** A**Article ID:** 1000-7857(2004)10-0028-07

1 引言

金属富勒烯是在富勒烯的笼子中包入 1 个或多个金属原子的一类碳纳米材料(表示为 M@C_n, 其中 M 为金属, n=60, 70, 74, 82 等), 于 1985 年紧随 C₆₀ 被发现。1991 年得到可供研究的宏观量, 从而掀起了金属富勒烯的研究热潮。报道显示, 金属富勒烯新颖独特的结构使其具有许多 C₆₀ 等空心富勒烯不具备的性质。科学家预计金属富勒烯将在激光、超导、能源、非线性光学、全光通讯、信息科学及生物医药等方面发挥重要作用^[1]。

虽然金属富勒烯几乎与 C₆₀ 同时被发现, 但是前者的研究进展远没有后者快。这是因为截至目前, 经典制备金属富勒烯方法的产率还很低(低于 1%), 一般实验室不易得到可供研究的样品。另外, 由于金属富勒烯的形成机理还不清楚, 制备、纯化技术等还不成熟, 有关科学家的主要注意力还集中于合成新的金属富勒烯及提高产率等方面的工作。尽管如此, 由于其存在空心富勒烯不具备的特殊结构,

独特的性质及诱人的潜在应用前景, 科学家仍然利用各种技术努力探索其在固态及在有机溶剂中的特殊性质。

在金属富勒烯各种特殊的性质中, 与它们独特的电子及其超分子结构有关的电化学性质引起了广泛的注意。1993 年, Suzuki 等^[2]首先报道了 La@C₈₂ 不同于空心富勒烯的电化学性质。在有机溶液中, La@C₈₂ 存在 5 对可逆的还原和 1 对可逆的氧化峰, 并且这 6 对峰不像空心富勒烯那样均匀分布。其它金属富勒烯 M@C₈₂ (M= Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) 的电化学性质与 La@C₈₂ 基本相似^[3-6]。研究还表明, 由于 La@C₈₂ 的电子得失发生在碳笼上, 得到或失去 1 个电子将导致一个闭合的带电结构, 因此, La@C₈₂(-) 和 La@C₈₂(+) 在水和空气中是相对稳定的^[7]。这给将金属富勒烯应用于水溶液中的研究提供了可能。相反, 以前的研究证明, C₆₀ 的 1 价负离子对水不稳定而 2 价负离子易与氧气反应^[8], 从而阻止了 C₆₀ 膜在水溶液中的直接应用。

相对于空心富勒烯, 金属富勒烯既是好的电子给体又是好的电子受体, 易于形成阴离子及阳离子电荷转移复合

收稿日期: 2004-07-29。

基金项目: 本工作得到香港 UGC 的资助(RGC)。

作者简介: 杨世和, 男, 1958~, 香港特别行政区九龙清水湾香港科技大学化学系, 主要从事内嵌金属富勒烯、纳米材料等研究, E-mail: chsyang@ust.hk。

物,通过掺杂可形成具有特殊电磁性的固态金属富勒烯。另外,考虑到金属富勒烯离子对水及氧气的稳定性,可将其应用于生物领域的研究。因此有必要充分了解固态金属富勒烯在有机溶液特别是在水溶液中的电化学性质。但由于受产率的限制,到目前为止,有关固态金属富勒烯电化学性质的报道还很少^[9,10]。本文致力于系统研究金属富勒烯 $\text{Dy}@C_{82}$ 固体膜在有机溶剂乙腈中和在水溶液中以及将其嵌入 DDAB 膜在水溶液中的电化学性质,同时利用紫外-可见-近红外光谱(UV-Vis-Nir)、扫描电子显微镜、石英晶体微天平等技术对膜的其它性质、表面形貌及有关反应机理进行研究。

2 实验部分

2.1 试剂 高纯度的 $\text{Dy}@C_{82}$ (由质谱估计纯度为 99.5%)由标准电弧放电方法制备^[11-13]。由电弧放电得到的粗产物溶于 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)后在索氏提取器中提取。选用甲苯为流动相,5PYE 分离柱,利用 HPLC 进行产物分离。异构体 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 和 $\text{Dy}@C_{82}(\text{II})$ 可以用同一柱子进一步分离。产品的纯度由 DCI 阴离子质谱确定。乙腈 (Labscan Asia, HPLC 级) 未做进一步处理直接使用,四丁基六氟磷酸铵及溴化四丁基铵(Aldrich)使用前 60℃真空干燥 24 小时,去离子水 ($20 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$, $r=18.3 \text{ MW cm}$) 通过超纯水系统(Barnstead Co.) 得到, KCl 、 LiCl 、 NaCl (Riedel-De Haen AG) 和 DDAB (99%, Acros) 直接使用。

2.2 仪器设备 电化学实验采用美国 CHI 公司的 600 电化学分析仪。电化学测试在三电极电解池中进行,辅助电极为铂丝。在有机溶剂中测试时,工作电极为直径 3mm 的铂盘电极(Pt),参比电极为 Ag/AgCl 电极;在水溶液中测试时,工作电极为直径 4mm 的玻碳盘电极(GC),参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。所有测试在高纯氮气气氛及室温条件($22 \pm 1^\circ\text{C}$)下进行。UV-Vis-NIR 光谱测试采用 Perkin-Elmer LAMBDA 900 UV-Vis-NIR spectrometer,扫描电镜(SEM)使用 FSEM, JEOL JSM-6300F, Peabody, MA 测试。石英晶体微天平(EQCM)测试采用 CHI 420 电化学工作站(CH Instrument Inc., Austin, TX)。

2.3 电极制备 $\text{Dy}@C_{82}$ 膜电极采用以下步骤制备:将 1.0 ml $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 的甲苯溶液 ($6.07 \times 10^{-2} \text{ mol/ml}$) 滴入 Pt 或 GC 电极表面,室温下于真空干燥箱中干燥 4 小时备用。制备 $\text{Dy}@C_{82}/\text{DDAB}$ 膜采用同样步骤,只是在 GC 电极表面滴入 1.0 mL ($9.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L Dy}@C_{82}$ 和 0.01 mol/L DDAB) 的甲苯溶液。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 膜在有机溶液中的电化学性质

3.1.1 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 膜在乙腈溶液中的循环伏安特性 图 1a、1b 分别为 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 溶于甲苯-乙腈(体积比 4:1)溶液中及其固体膜在乙腈溶液中的循环伏安图(CV),两者完全不同。 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 在溶液中存在 1 对可逆的氧化峰(半波电位 $E_{1/2} = 0.38 \text{ V}$, vs Ag/AgCl) 和 4 对可逆的还原峰 ($(E_{1/2})_1 = -0.075 \text{ V}$, $(E_{1/2})_2 = -0.78 \text{ V}$, $(E_{1/2})_3 = -1.38 \text{ V}$, $(E_{1/2})_4 = -1.72 \text{ V}$, vs Ag/AgCl)。但是, $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 膜在乙腈溶液中的第一和第二个还原峰分别在 -0.48 V 和 -1.32 V (vs. Ag/AgCl), 而对应于这两个还原峰的再氧化峰却分别出现在 $+0.33 \text{ V}$ 和 -0.07 V (vs. Ag/AgCl)。类似于 C_{60} 膜^[14,15,16], $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 膜的还原峰和再氧化峰

之间出现了大的分离,并且这种分离比 C_{60} 的更大 (0.81 V vs. 0.5 V , 1.2 V vs. 0.2 V)^[14]。然而,与 C_{60} 膜不同的是, $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 膜接着却在 $+0.65 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) 出现了 1 对对称性很好的氧化峰(峰的分量为 50 mV)。对于 C_{60} 膜,不但没有与氧化峰对应的再还原峰出现,而且当电位扫过第一个氧化峰以后,膜就全部脱落了。 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 膜甚至经过 2 小时扫描以后仍然稳定存在(图 1b)。对于 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 膜,当电位向负方向扫描超过第三个还原电位以后,还原峰的行为类似于其溶解于有机溶液中的行为,这可能是由于 $\text{Dy}@C_{82}^{3-}$ 倾向于溶于溶液中的缘故。

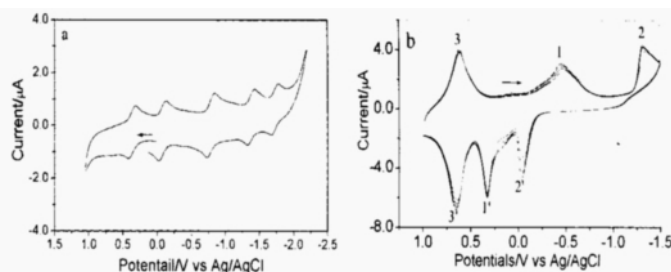


图 1 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L Dy}@C_{82}(\text{I})$ 在 $0.1 \text{ mol/L TBAPF}_6$ 的甲苯-乙腈(体积比 4:1)溶液中(a)及 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 膜在 $0.1 \text{ mol/L TBAPF}_6$ 乙腈溶液中(b)的 CV(扫描速度 $50 \text{ mV} \times \text{s}^{-1}$)。

3.1.2 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 膜氧化还原峰性质的表征 如果将向负扫的电位限制在 -1.1 V , 即只出现第一个还原峰, 则只有在 $+0.33 \text{ V}$ 出现再氧化峰。而当此负扫电位继续延伸到 -1.5 V 时, 还原峰 2 及所对应的再氧化峰 2' 出现, 说明再氧化峰 2'、1' 分别对应于 2、1 还原峰。如果电位扫描方向从 $+0.1 \text{ V}$ 向正方向扫描, 则在 0.1 和 1.0 V 之间只出现 3 和 3' 峰; 继续扫描则出现 1, 2 和 1', 2', 说明峰 3' 是氧化峰 3 的再还原峰。(见图 2a、2b、2c)

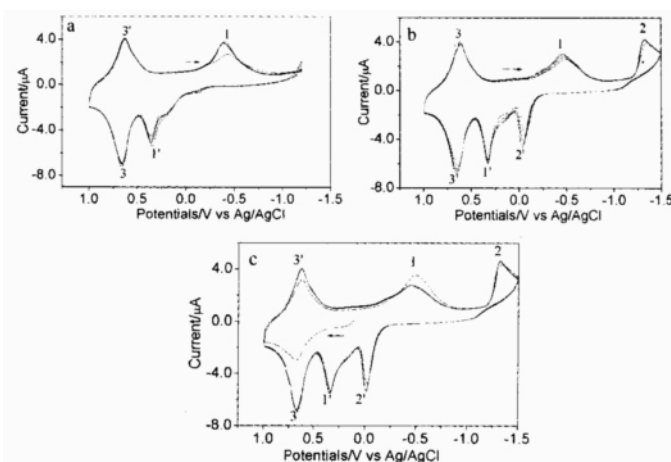


图 2 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 膜在 Pt 电极上不同扫描范围的循环伏安图(乙腈溶剂, $0.1 \text{ mol/L TBAPF}_6$ 为电解质, 扫描速度为 50 mV/s): (a) 以负方向扫至 -1.1 V 。(b) 负方向扫至 -1.5 V 。(c) 从 0.10 V 开始向正方向扫描至 1.0 V 。

$\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 的一价正、负离子在空气中的稳定性使得可以进一步表征峰 1 和 3 的性质。图 3a 是在溶于甲苯与乙腈溶液中, $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$, $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})^-$ 和 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})^+$ 的 UV-Vis-Nir 的吸收谱。 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})$ 膜的 1 价正、负离子 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})^-$ 和 $\text{Dy}@C_{82}(\text{I})^+$ 的 UV-Vis-Nir 光谱测试方法: 将制得的 ITO 上

的 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜置于 0.1M TBAPF_6 的乙腈溶液中, 以比生成 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})(-)$ 更负 100mV (或比 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})(+)$ 更正 100mV) 的电位下电解大约 10 秒, 然后在 N_2 气氛下将此 ITO 膜转移到 Perkin-Elmer LAMBDA 900 UV-Vis-NIR 光谱仪中测试。 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 的特征吸收峰分别在 640, 937 和 1 400 (nm)^[17]。 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})(-)$ 也有 3 个特征吸收峰位于 650, 880 和 1 570nm, 而 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})(+)$ 只有 1 210(nm) 1 个特征吸收峰。 沉积在 ITO 表面的 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜的特征吸收峰(图 3b)分别在 695, 950 和 1 410(nm)。 当将该膜放置于乙腈溶液中分别在峰 1 及峰 3 稍后的电位电解 10 秒钟之后, 则得到了图 3b 中的另两条曲线。 其吸收峰分别对应于 655, 875 和 1 520(nm) 以及 1 230(nm), 与图 3a 一一对应。 这说明峰 1 和 3 分别对应于 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 的第一个还原峰和第一个氧化峰。

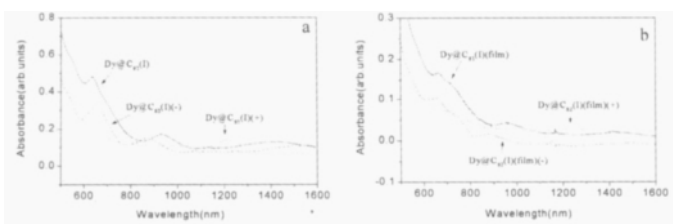


图 3 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$, $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})(-)$ 和 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})(+)$ 的 UV-Vis-Nir 吸收光谱: (a) 溶解于甲苯/乙腈溶液中; (b) 在 ITO 电极表面, $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})(-)$ 和 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})(+)$ 分别由电解 10 s 得到。

3.1.3 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜电化学机理 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜对称的氧化峰具有特殊的意义。实验证明, 这与膜在还原、氧化过程中结构重组有关。如图 4a 所示对于新鲜制备的膜, 当开始电位从 0.1V 向正方向扫描时, 则第一个氧化峰电位及所对应的再还原峰电位分别出现在 +0.90V 和 +0.65V, 两个峰的分量为 0.25V。然而, 当电位接着扫过两对还原及再氧化峰后, 第一个氧化峰移至 +0.7V, 而对应的再还原峰仍然保持在 +0.65V, 峰的分量变为 50mV。当电位扫描只限制在 1 对氧化、再还原峰, 即 -0.2V 和 +0.9V 之间时(图 4b), 可发现峰电流逐渐减小。如果电位扫描继续延伸至覆盖两个还原电位, 则原始的图形及氧化峰的峰电流又恢复图 4c, 据此推出

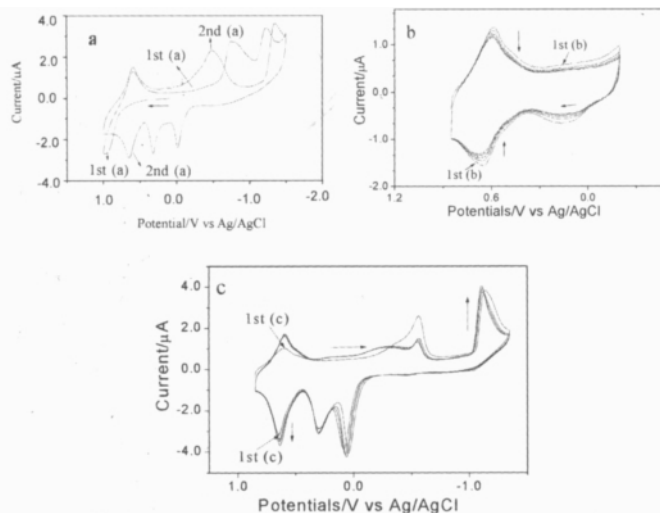


图 4 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜在 Pt 电极上的 CV(乙腈, 0.1 M TBAPF_6 , 扫描速度: 50 mV/s)。 (a) 新鲜制备的膜开始向正方向扫描; (b) 电位限制在 -0.2 V 和 0.9 V 之间; (c) 电位延伸至 -1.5 V 和 0.9 V 之间。

图 5 所示的机理。

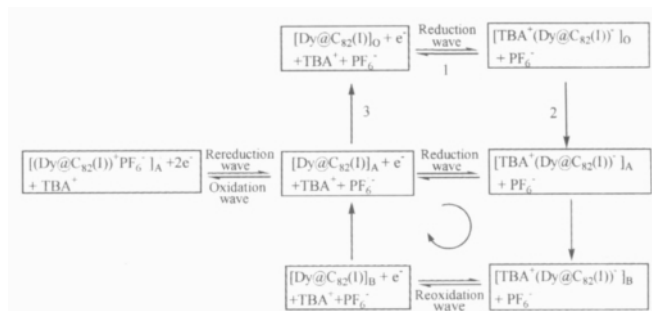


图 5 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜电化学还原氧化机理示意图

类似于 C_{60} 膜, $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜的还原和再氧化峰之间的大的分离依然归因于当 TBA^+ 进入膜中进行电荷平衡时膜结构的重排。图 5 中的下脚标 O, A, B 分别代表不同的结构形式。当 $[\text{Dy@C}_{82}(\text{I})]_0$ 还原成 $[\text{Dy@C}_{82}(\text{I})(-)]_0$, TBA^+ 扩散进入膜中形成 $[\text{TBA}^+\text{Dy@C}_{82}(\text{I})(-)]_0$ (1), $[\text{TBA}^+\text{Dy@C}_{82}(\text{I})(-)]_A$ (2) 是 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 结构重排以使 TBA^+ 进入膜形成的中间结构。接着将进行弯曲箭头所指的循环及接下来的氧化、再还原过程。这解释了第一次电位扫描与接下来扫描第一个还原峰位置的微小区别以及还原峰和再氧化峰之间的大的分离。可以推断重排后的结构 B 更有利于 TBA^+ 的进入, 使离子对更易形成, 膜的结构更稳定。完成再氧化后, 伴随着 TBA^+ 的脱出膜, 系统则进入结构 A。同时 PF_6^- 比 TBA^+ 小很多, 容易出入膜, 而不需要膜结构的重排, 结果得到 1 对对称性很好的氧化再还原峰。而曲线箭头所指的循环对对称的氧化再还原峰是必需的, 否则, 则会回到 O 结构(路径 3)。

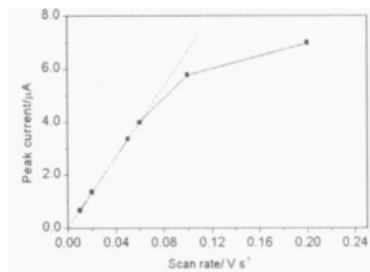


图 6 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜第一个氧化峰的峰电流 I_p 与扫描速度关系图

如图 6 所示, 对于第一个氧化峰, 当扫描速度小于 100 mV/s, 峰电流与扫描速度 u 成直线关系, 是典型的表面控制型反应。但是, 当 $u > 100$ mV/s 时, I_p 则偏离直线, I_p 随 u 的增加变得缓慢, 说明这时电子传递的动力学因素起主要作用。

3.1.4 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜的 SEM 表征 从 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜电位扫描的 SEM 形貌(图 7)可以看出: 新鲜制备的膜, $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 颗粒大小为 100nm 左右且很致密。但是, 当经过向负方向(5b)或正方向(5c)电位扫描以后, 颗粒增大了很多。这与结构重组的结论相符。

(a) 新鲜膜 (b) 还原后的膜 (c) 氧化后的膜

图 7 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜的 SEM 形貌

3.1.5 支持电解质性质及离子大小对 $\text{Dy@C}_{82}(\text{I})$ 膜电化

学行为的影响 当支持电解质的大小及性质改变时, Dy@C_{82} (I)膜的电化学性质随之改变。类似于相同条件下 C_{60} 膜的电化学行为^[16], 当电解质为 KPF_6 时, 两个还原峰与对应的再氧化峰之间的分离减小(图 8a)。对应于第一个还原峰分离值为 0.55V, 第二个还原峰为 0.073V, 而 Dy@C_{82} (I)/ TBAPF_6 分别为 0.81V 和 1.2V。另外, 直到 +1.3V 没有出现氧化峰, 而且连续扫描几次后, 膜的活性就消失了。对于 NaClO_4 溶液, 电化学行为基本与在 KPF_6 溶液中相同, 说明像 K^+ , Na^+ 具有小体积的离子容易出入膜, 因此膜不需要结构重排; 而 PF_6^- 或 ClO_4^- 就不易迅速进出膜, 导致氧化峰消失。对于 Dy@C_{82} (I)/ LiClO_4 (图 8b), 可以观察到 1 对电位分离为 0.2V 的氧化还原峰及电位分离分别为 0.74V 和 0.63V 的还原再氧化峰, 但连续扫描 10 次之后, 膜的活性就消失了。对于 Dy@C_{82} (I)/ TBABF_4 (图 8c), 所得到的 CV 图形与 Dy@C_{82} (I)/ TBAPF_6 基本相似。这说明 Dy@C_{82} (I) 膜的电化学性质与溶液中的离子对扩散、膜的结构重排、离子对的稳定性有关。

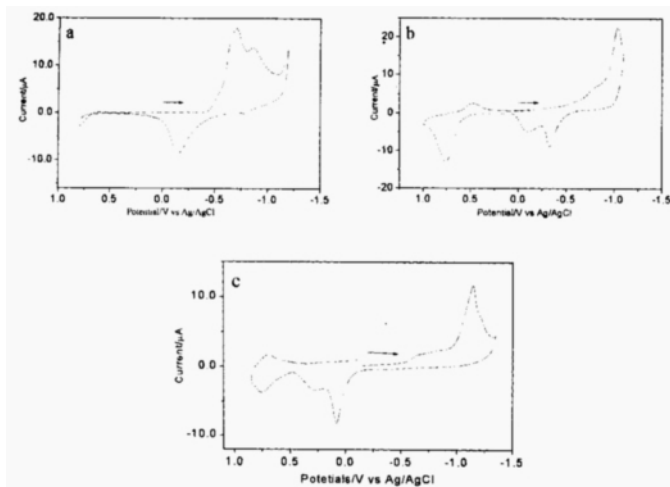


图 8 Dy@C_{82} (I)膜电极在不同支持电解质中的 CV(扫描速度: 50 mV/s)。 (a) 0.1 mol/L KPF_6 ; (b) 0.1 mol/L LiClO_4 ; (c) 0.1 mol/L TBABF_4 。

3.2 Dy@C_{82} 膜在水溶液中的电化学行为

金属富勒烯 1 价正、负离子对水及氧气的稳定性为在水溶液中研究其性质并应用于生物研究提供了可能。图 9 是 Dy@C_{82} 膜在 GC 电极上于 0.1 mol/L TBABr 水溶液中的循环伏安图, 与其在 0.1 mol/L TBAPF_6 乙腈溶液中完全不一样(1b), 而类似于溶于甲苯与乙腈混合溶液中 Dy@C_{82} (I) 的行为(图 1a)。与图 1a 相比较, 可以确认在 0.047, -0.40, -1.04, 和 -1.35(V)(vs SCE) 位置的还原峰分别对应于 Dy@C_{82} 的第一、二、三、四个还原峰, 而在 0.329V (vs SCE) 位置的还

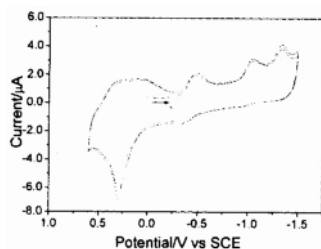


图 9 Dy@C_{82} 膜在 GC 电极上, 在 0.1 mol/L TBABr 水溶液中的循环伏安图, 扫描速度为 50 mV/L

原峰为对应于第一个氧化峰的再还原峰。

尽管 GC 电极表面 Dy@C_{82} 膜在水溶液中的电化学行为类似于其溶于甲苯乙腈溶剂中在 Pt 电极表面的行为, 两者仍然存在差别。例如, 从图 9 可以看出, 第四个还原峰是不可逆的, 因为当电位向正方向扫描时, 没有相对应的再氧化峰出现。另外, 与第三个还原峰所对应的再氧化峰的电流相对小一些, 这可能与第四个再氧化峰消失有关。进一步研究 Dy@C_{82} 膜在水溶液中还原峰的性质发现, 当扫描电位的范围限制在 +0.6V ~ -0.8V 时, 可以得到两对可逆的还原氧化峰及 1 对可逆的氧化还原峰(图 10a), 反复扫描峰形基本不变, 说明在此条件下 Dy@C_{82} 的 1 价, 2 价负离子及 1 价正离子在水溶液中基本是稳定的。如果扫描电位负移至 -1.1 V 时, 出现了第三个还原及对应的再氧化峰(图 10b), 说明在此条件下 Dy@C_{82} 的 3 价负离子也是稳定的。但是当扫描电位负向移至 -1.5 V 时, 则又出现了图 10 的现象, 显然, 生成的 Dy@C_{82}^{4-} 发生了其它化学反应, 使得再氧化发生了变化而没有出现与 Dy@C_{82}^{4-} 对应的再氧化峰。

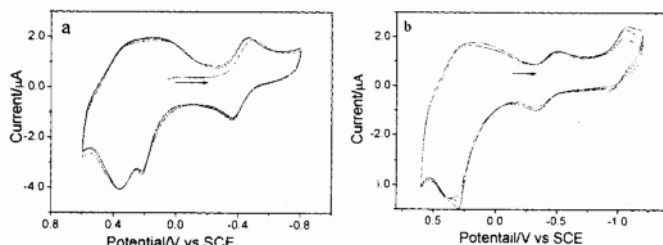


图 10 Dy@C_{82} 膜在 GC 电极上在 0.1 mol/L TBABr 水溶液中的循环伏安图 (扫描速度: 50 mV/s)。反扫电位在 (a) -0.8 V 与 (b) -1.2 V。

与在乙腈溶剂中不同, Dy@C_{82} 膜在水溶液中的第二个还原峰的峰电流 I_{pc} 与扫描速度 v 的平方根在 10.0 ~ 100 mV/s 范围内成直线关系(图 11), 说明是扩散控制的电极反应。可能的原因是 Dy@C_{82} 在电极表面形成一层水溶剂化的薄膜, 这样当发生氧化或还原时, 使离子容易扩散进入膜中进行电荷平衡, 而不像 C_{60} 或 Dy@C_{82} (I) 膜在乙腈溶剂中那样存在结构重排。

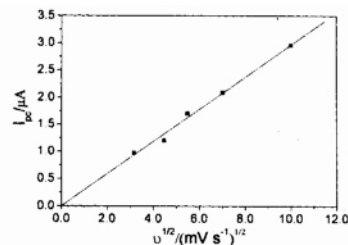


图 11 Dy@C_{82} 膜的第二个还原峰的峰电流(I_{pc})与扫描速度(v)的关系。

在水溶液中, Dy@C_{82} 膜的性质与电解质的性质有很大关系, 如图 12a 所示。当电解质换为 KCl 时, 对应于两个还原峰只在 +0.13 V 出现 1 个再氧化峰。但是当电位扫描范围限制在 0.8 V 和 -0.7 V 时, 却可以得到两对对称性很好的氧化还原峰(12b)。对于 LiClO_4 , 只可以得到 1 对对称性很好的还原峰而得不到 Dy@C_{82} 膜的氧化峰。在 $\text{pH} < 7.0$ 的缓冲溶液中观察不到 Dy@C_{82} 膜的任何氧化还原峰, 而在 $\text{pH} = 7.0 \sim 11.0$ 的缓冲溶液中却得到非常复杂的多个氧化还原峰。

除了溶液的酸碱性,说明电解质离子对 $\text{Dy}@C_{82}$ 膜在水溶液中的电化学行为有很大的影响。

从 ITO 上 $\text{Dy}@C_{82}$ 膜在电化学扫描前及扫描后的 SEM 形貌可以看出,电化学扫描之前(图 13a), $\text{Dy}@C_{82}$ 以~2mm 长~500nm 直径的晶体棒的形式分布,这完全不同于 $\text{Dy}@C_{82}$ 膜在 Pt 电极上的形貌(图 7)。经过电化学扫描之后(图 13b), $\text{Dy}@C_{82}$ 变成约 500nm 的球形,但是仍然为分布均匀的晶体形状。

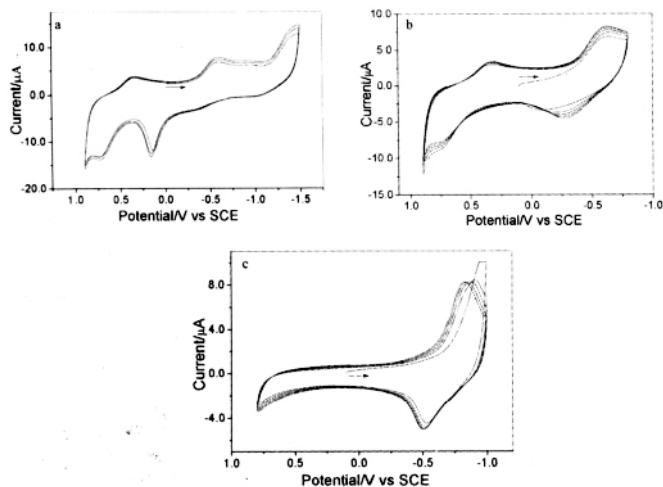


图 12 $\text{Dy}@C_{82}$ 膜在 GC 电极表面在水溶液中的循环伏安图(扫描速度为 50 mV/s)。(a) 0.1 mol/L KCl, 电位扫描范围在+0.8 V 和-1.5 V 之间;(b) 0.1 mol/L KCl, 电位扫描范围在 0.8 V 和-0.75 V 之间;(c) 0.1 mol/L LiClO_4 , 电位扫描范围在 0.8 V~-1.0 V 之间。

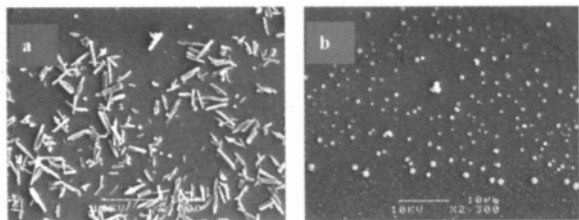


图 13 $\text{Dy}@C_{82}$ 膜在电化学扫描之前 (a) 及在 0.1mol/L TBABr 水溶液中扫描之后(b)的 SEM 形貌。

3.3 $\text{Dy}@C_{82}$ /DDAB 膜在水溶液中的电化学行为

3.3.1 $\text{Dy}@C_{82}$ /DDAB 膜在水溶液中的循环伏安图 如图 14 所示, $\text{Dy}@C_{82}$ 嵌入 DDAB 膜中的循环伏安图形与其溶于有机溶剂中几乎相同。经过一一对应,可以指出图 14b 中 $\text{Dy}@C_{82}$ 的 3 个还原峰分别在+0.16, -0.42, -1.11(V) 而第一个氧化峰则出现在+0.31(V)。反复扫描,峰电流及峰

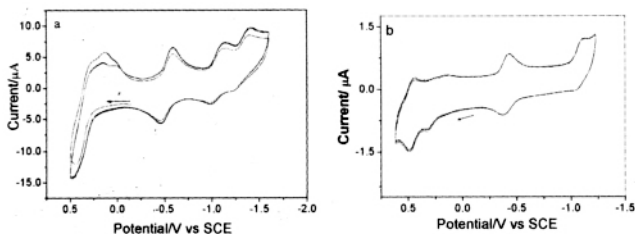


图 14 GC 电极上 $\text{Dy}@C_{82}$ /DDAB 膜在 0.1 mol/L KCl 水溶液中的循环伏安图(扫描速度为 50mV/s)。电位扫描范围:(a)+0.5V 和-1.6 V 之间;(b)+0.5V 和-0.7V 之间。

电位几乎保持不变,并且峰电流 I_p 与扫描速度的平方根成正比,表现了特征的扩散控制的电极过程,说明 DDAB 为 $\text{Dy}@C_{82}$ 提供了一个非常合适的电化学微环境。

3.3.2 嵌 $\text{Dy}@C_{82}$ 离子 DDAB 膜在水溶液中对氧气的稳定性 采用固定电位电解 5 分钟,然后引入空气的方法检测嵌 $\text{Dy}@C_{82}$ 离子 DDAB 膜在水溶液中对氧气的稳定性。当电解电位分别置于第一个(15a)、第二个(15b)、第三个(15c)还原峰之后,引入空气,继续电位扫描,相对应的峰电位不变,而单独的 $\text{Dy}@C_{82}$ 膜经电解后基本溶解。这说明 DDAB 为 $\text{Dy}@C_{82}$ 提供了合适的电化学环境,其大阳离子甚至能够平衡 $\text{Dy}@C_{82}$ 的 3 价负离子,使之能在 DDAB 膜中稳定存在; $\text{Dy}@C_{82}^-$, $\text{Dy}@C_{82}^{2-}$ 和 $\text{Dy}@C_{82}^{3-}$ 对氧气都是稳定的。此推断进一步被 $\text{Dy}@C_{82}$ 的 1 价阳离子在 DDAB 膜中的稳定性所证明。当固定电位在 $\text{Dy}@C_{82}$ 失去 1 个电子后电解 5 分钟再加入空气后,相对应的再还原电位则有很大的移动(从 0.42V 移到 0.22V),说明 DDAB 膜中的 Br^- 离子不能很好地平衡 $\text{Dy}@C_{82}$ 的阳离子,而使其与氧发生了化学反应。

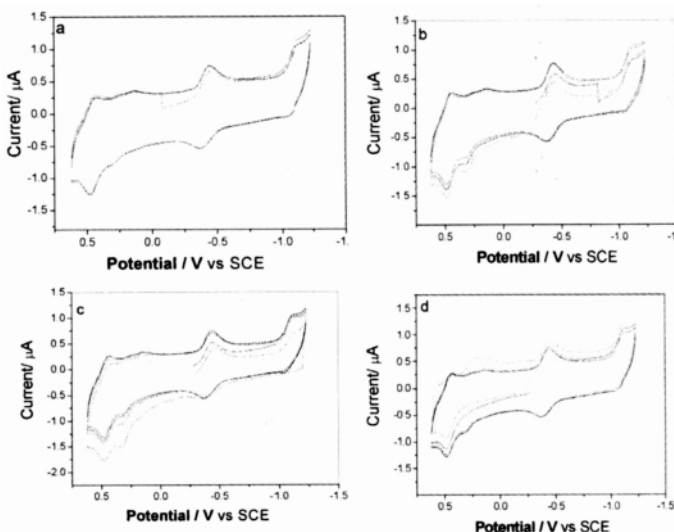


图 15 $\text{Dy}@C_{82}$ /DDAB 膜分别在 (a)-0.7V, (b)-1.2V, (c)-1.5V, 和 (d)+0.6V 电位下电解 5 min 然后加入 100ml 空气后的循环伏安图。

3.3.3 支持电解质及溶液 pH 值对 $\text{Dy}@C_{82}$ /DDAB 膜电化学性质的影响 如表 1 所示,当选用的阴离子不同的阳离子的电解质 (LiCl , NaCl , KCl , TBACl) 时, $\text{Dy}@C_{82}$ /DDAB 的第二个还原峰电位及第一个氧化峰电位相差很小,说明主要是 DDAB 膜中的阳离子(双十二烷基二甲基铵根)与 $\text{Dy}@C_{82}$ 的阴离子平衡电荷。当选用的阴离子 (TBACl , TBABr , NaClO_4 , NH_4PF_6) 的支持电解质时,则 $\text{Dy}@C_{82}$ 第二个还原电位的峰电位最大差别达 0.13 V, 而第一个氧化电位的峰电位的最大差别为 0.10 V, 说明主要是支持电解质中的阴离子与 $\text{Dy}@C_{82}$ 的阳离子进行电荷平衡。电解质中的阴离子与 DDAB 中的阳离子作用,从而影响了 $\text{Dy}@C_{82}$ 的还原。

表 1 $\text{Dy}@C_{82}$ /DDAB 膜在 GC 电极表面于不同电解质水溶液中的峰电位, (II) 表示第二个还原峰, (o) 表示第一个氧化峰

电解质	LiCl	NaCl	KCl	TBACl	TBABr	NaClO_4	NH_4PF_6
$E_p(\text{II})/\text{V}$	-0.342	-0.343	-0.346	-0.351	-0.392	-0.419	-0.474
$E_p(\text{o})/\text{V}$	0.490	0.491	0.494	0.494	0.464	0.424	0.388

同步循环伏安和 EQCM 进一步证明了这一点,如图 16 所示,当电位从 0.0V(vs Ag/AgCl)开始向正方向扫描时,对应频率有很小上升,即膜的质量稍微降低。而当电位到达+0.4V 后,质量逐渐增加。根据前面分析,此过程对应 Dy@C_{82} 氧化为 Dy@C_{82} 及 Dy@C_{82} 氧化为 Dy@C_{82}^+ 。因此,一开始应有膜中少量的其它正离子(K^+ 等)脱离膜。当形成 Dy@C_{82}^+ 时,则溶液中的 Cl^- 进入膜中平衡电荷使得质量增加。而当电位反扫时,对应频率增加,即质量减少,说明 Dy@C_{82}^+ 还原为 Dy@C_{82} , Cl^- 脱离膜。同时, Dy@C_{82} 还原为 Dy@C_{82}^- 与 DDAB 中的正离子形成离子对,则膜中的 Br^- 扩散出膜从而使得膜的质量减少。对应于接下来的第二、三个还原(从+0.04V 至-1.1V),质量保持减小,但减小程度变小,可能是 Br^- 在扩散出膜的同时有少量的 K^+ 进入膜中参与电荷平衡。这也解释了在接下来的电位正扫过程中对应着 Dy@C_{82}^{3-} 氧化为 Dy@C_{82}^{2-} 和 Dy@C_{82}^{2-} 氧化为 Dy@C_{82}^- 时膜的质量稍微减少,可能是因为 Br^- 或 Cl^- 进入膜时同时有少量的 K^+ 脱出膜。整个过程说明 DDAB 能够给 Dy@C_{82} 提供一个微环境:在 Dy@C_{82} 还原过程中, Dy@C_{82} 的负离子与 DDAB 的正离子形成离子对,从而稳定了 Dy@C_{82} 的负离子,使其在水及空气的环境下稳定存在,为其应用于生物医药提供了可能。

Dy@C_{82} /DDAB 膜的电化学性质受溶液的 pH 值影响较大。当溶液的 pH 值在 6~8 之间时,可以获得较好的、稳定的电化学响应;但是当 $\text{pH}<4$ 时,几乎观察不到氧化峰。从 Dy@C_{82} /DDAB 膜在不同 pH 值溶液中的 UV 吸收光谱中可以看出,当 Dy@C_{82} /DDAB 膜在 $\text{pH}=2.5$ 的溶液中时,在 402nm 的特征吸收峰移至 480 nm,可能发生了质子化。有关研究还在进行中。

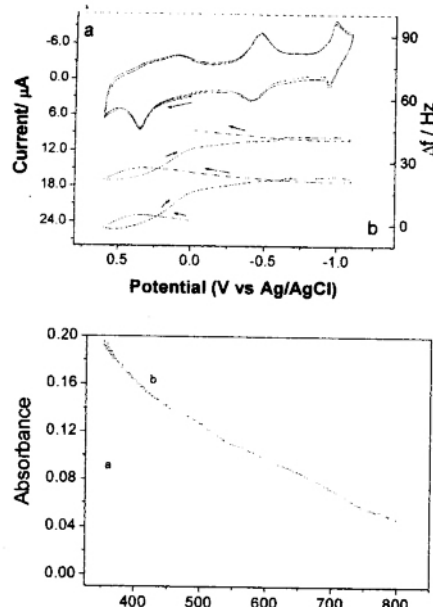


图 16 Dy@C_{82} /DDAB 膜在 KCl 溶液中的 UV-vis 吸收谱:
(a) $\text{pH}=7$; (b) $\text{pH}=2.5$

4 结论

Dy@C_{82} 膜在有机溶液和水溶液中的电化学行为不同。在乙腈溶液中, Dy@C_{82} (I)膜前两个还原峰与对应的再氧化峰之间存在大的分离,与结构重排有关,但是却存在一对对称性很好的氧化再还原峰。 Dy@C_{82} (I)膜的电化学性质与溶

液中电解质的性质有关。在水溶液中, Dy@C_{82} 膜的第二、第三个还原峰与其再氧化峰具有很好的对称性,其电化学性质也与水溶液中的电解质的性质有关。 Dy@C_{82} 膜在水溶液中的行为说明, Dy@C_{82}^- , Dy@C_{82}^{2-} , Dy@C_{82}^{3-} , 及 Dy@C_{82}^+ 在水溶液中是稳定的。嵌入 DDAB 中的 Dy@C_{82} 电化学行为类似于溶于有机溶剂中的 Dy@C_{82} 电化学行为,存在 3 对对称的还原峰及 1 对对称的氧化峰,由于 Dy@C_{82} 的阴离子倾向与体积较大的 DDAB 阳离子形成离子对,因此其电化学行为与电解质的阳离子的性质无关,并且在水溶液中 Dy@C_{82} 的 1 价到 3 价阴离子对氧气是稳定的。这为将金属富勒烯应用于生物医药研究提供了可能。

参考文献 (References)

- [1] Nagase S, Kobayashi K, Akasaka T, Wakahara T. Endohedral metallofullerenes: Theory, electrochemistry, and chemical reactions. In: Kadish K M, Ruoff R S. Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology[M]. Wiley, New York: 2000. 395~436
- [2] Suzuki T, Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology, Maruyama T, Kato Y, Kikuchi K, Achiba Y. Electrochemical properties of La@C_{82} [J]. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 11 006 ~ 11 007
- [3] Suzuki T, Kikuchi K, Oguri F, Nakao Y, Shinzo S, Achiba Y, Yamamoto K, Funasaka H, Takahashi T. Electrochemical properties of fullereneolanthanides. Tetrahedron[J]. 1996, 52: 4 973~4 982
- [4] Yang S H. Synthesis and properties of pure endohedral metallofullerenes. Trends in Chemical Physics[J]. 2001, 9: 31~43
- [5] Anderson M R, Dorn H C, Stevenson S A. Making connections between metallofullerenes and fullerenes: electrochemical investigations. Carbon[J]. 2000, 38: 1 663~1 670
- [6] Wang W L, Ding J Q, Yang S H, Li X Y. Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, Kadish K M, Ruoff R S. Electrochemical Society [J]. Pennington: 1997, 4: 417~428
- [7] Akasaka T, Wakahara T, Nagase S, Kobayashi K, Waelchli M, Yamamoto K, Kondo M, Shirakura S, Okubo S, Maeda Y, Kato T, Gao X, Caemelbecke E V, Kadish K M. La@C_{82} anion. An unusually stable metallofullerene [J]. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 9 316~9 317
- [8] Kalsbeck W A, Thorp H H. Electrochemical reduction of fullerenes in the presence of O_2 and H_2O : Polyoxygen adducts and fragmentation of the C_{60} framework [J]. J. Electroanal. Chem., 1991, 314: 363~370
- [9] Fan L Z, Yang S, Yang S H. Electrochemistry of metallofullerene films: The major isomer of Dy@C_{82} [J]. Chem. Eur. J., 2003, 9: 5 610~5617
- [10] Nakashima N, Sakai M, Murakami H, Sagara T, Wakahara T, Akasaka T. Construction of a metallofullerene La@C_{82} /artificial lipid film-modified electrode device and its electron transfer[J]. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 3 523~3 525
- [11] Lian Y F, Yang S F, Yang S H. Revisiting the preparation of La@C_{82} (I and II) and La@C_{80} : efficient production of the "minor" isomer La@C_{82} (II) [J]. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 3 112~ 3 117
- [12] Ding J Q, Yang S H. Efficient N, N-Dimethylformamide extraction of endohedral metallofullerenes for HPLC purification [J].

虚拟企业研究述评

孙 蔚

(浙江省政府研究室 杭州 310012)

〔摘要〕 发达国家和地区已经进入知识经济时代,其虚拟经济和虚拟企业已较为发达,我国正在迅速工业化,部分发达地区正处于进入知识经济的准备阶段,因此,分析虚拟企业这种新型组织形式对我国企业的发展具有十分重要的意义。在综合与评价近年来有关虚拟企业论述的基础上,对虚拟企业的发展趋势提出了自己的见解。

〔关键词〕 虚拟企业 企业联盟 信息网络 契约网络 [中图分类号] F270

〔文献标识码〕 A [文章编号] 1000-7857(2004)10-0034-04

REVIEW ON THE RESEARCH ON VIRTUAL ENTERPRISE

SUN Wei

(Research Office of Zhejiang Provincial Government, Hangzhou 310025, China)

Abstract: The author reviewed on the research on the virtual enterprise, the main form of the enterprises in the era of knowledge: its basic characteristics, its operating model of the virtual enterprise, its competitive advantages. At last, the author made a forecast and comment on the prospects for the virtual enterprise in the future.

Key Words: virtual enterprise, alliance of enterprises, information net, contract net

CLC Number: F270

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2004)10-0034-04

随着人类社会由农业社会、工业社会向信息社会过渡,经济形态由农业经济、工业经济向知识经济转变,作为经济微观主体的企业组织形式也相应地由农业企业、工业企业向虚拟企业演变。同时,随着经济全球化进程的不断推进、全球信息网络的不断建成及国内国际竞争的日趋激烈,越来越多的企业会采取虚拟企业这种有效的组织形式来获取竞争优势,从而使虚拟企业成为未来企业的主导模式。

1 虚拟企业的定义及其基本特征

1.1 虚拟企业的定义 有人认为,虚拟企业(Virtual Enterprise,简称 VE)是由一些独立的厂商、顾客,甚至同行的竞争对手,通过信息技术联成临时的网络组织,以达到共享技术、分摊费用以及满足市场需求的目的。虚拟企业没有中央办公室,也没有正式的组织图,更不像传统组织那样具有多层次的组织结构^[1]。也有人认为,虚拟企业是一群企业在共同目标的引导下,借助于网络技术,超越时间、地域和

企业边界进行紧密合作与交流而形成的组织^[3]。戴恩民认为,虚拟企业是敏捷制造在企业组织形式上提出的核心概念。它是企业间在不涉及所有权的前提下,为赢得某一市场机遇而结成的非永久性企业动态联盟^[12]。韩晶认为,所谓虚拟企业,是指一些独立的厂商、顾客,甚至同行业的竞争对手,为了达到共享技术、分摊费用以及满足市场需求的目的,通过信息技术联成的临时网络组织;虚拟企业在组织上突破了有形界限,虽然有生产、设计、销售、财务等多种功能,但企业内部却没有完整的执行这些功能的实体部门存在;也就是说,企业在有限的资源条件下,为了在竞争中取得最大优势,只保留企业中最关键的功能,而将其它功能虚拟化;必要时,通过各种方式借助外部资源进行弥补,目的在于以最大效率发挥企业有限资源,并以最快速度响应市场需求(韩晶,2003)。张承耀认为,虚拟企业有广、狭义之分。所谓的狭义虚拟企业是指不同企业或不同经济主体之间的一次密切协作,在短时期内完成似乎应该由一个企业完成的任务;不同主体

收稿日期:2004-03-19。

作者简介:孙蔚,男,1972~,杭州市省府路8号浙江省政府研究室(310012),主要从事企业人力资源管理研究,E-mail: zhipengw@sina.com。

Chem. Mater., 1996, 8: 2 824~2 827

[13] Yang S F, Fan L Z, Yang S H. Preparation, characterization, and photoelectrochemistry of langmuir-blodgett films of the endohedral metallofullerene Dy@C₈₂ mixed with metallophthalocyanines[J]. J. Phys. Chem., 2003, 107: 8 403~8 411

[14] Jehoulet C, Bard A J, Wudl F. Electrochemical reduction and oxidation of C₆₀ films[J]. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 5 456~5 457

[15] Kob W Y, Dubois D, Kutner W, Jones M T, Kadish K M. Electrosynthesis and electro doping of C₆₀ⁿ⁻(n = 0, 1, 2, or 3) films:

electrochemical quartz crystal microbalance study in acetonitrile solution of alkali-metal, alkaline-earth-metal, and tetra-n-butylammonium cations[J]. J. Phys. Chem., 1993, 97: 6 871~6 879

[16] Chlistunoff J, Cliffl D, Bard A J. Electrochemistry of fullerene films[J]. Thin Solid Film, 1995, 257: 166~184

[17] Tagmatarchis N, Shinohara H. Production, separation, isolation, and spectroscopic study of dysprosium endohedral metallofullerenes[J]. Chem. Mater. 2000, 12: 3 222~3 226

(致谢:感谢香港科技大学和北京师范大学对本工作的支持。)

(责任编辑 邱夜明)