

# 硫酚自组装单分子层修饰金电极的 电化学特异性及其应用\*

蔡称心 鞠焯先 陈洪渊\*\*

(南京大学化学系, 南京 210093)

关键词 单分子层 化学修饰电极 交流阻抗 阵列微电极 硫酚

近年来,采用“LB”膜和分子自组装技术在电极表面形成的高度有序的单分子层化学修饰电极,由于能在电极表面建立特定的化学微结构而引起人们的关注.用饱和烷烃巯基化合物通过 Au-S 键在电极表面形成稳定、高度有序的自组装单分子层已有不少报道<sup>[1]</sup>.本文研究了不饱和巯基化合物硫酚(TP)在金电极表面自组装形成的单分子层修饰电极(Au/TP)的电化学特性;循环伏安和交流阻抗的研究表明 Au/TP 表现出和阵列微电极相似的电化学特性;探讨了 Au/TP 电极在复杂电极反应机理的研究及快速电极反应速率常数的测定等方面的应用.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、材料和试剂

M270 电化学分析系统、5208 锁相放大器及 M388 交流阻抗系统(EC&G, PAR, 美国), 170SX-FTIR 光谱仪(Nicolet, 美国). 硫酚(TP, 上海白鹤化工厂)使用前未经进一步提纯, 其它试剂均为 A. R. 级试剂, 实验用水为二次石英亚沸蒸馏水.

### 1.2 实验方法

电化学实验采用三电极系统, 金片电极(0.09 cm<sup>2</sup>)为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝电极为对电极. 实验时电解槽置于法拉第屏蔽箱中以消除外界干扰, 温度控制在(25±0.1)℃, 溶液通 N<sub>2</sub> 除氧 20 min 后, 在 N<sub>2</sub> 气氛下进行实验.

将金电极浸入 5×10<sup>-3</sup> mol/L TP 的乙醇溶液中一段时间, 待 TP 在金电极表面自组装形成一层单分子膜后取出用二次蒸馏水冲洗即成 Au/TP 修饰电极. 循环伏安实验在 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液或 5×10<sup>-3</sup> mol/L K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>+0.5 mol/L KCl 溶液中进行. 交流阻抗实验在 5×10<sup>-3</sup> mol/L K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>+5×10<sup>-3</sup> mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中进行, 所加交流电位的幅值高频区(100×10<sup>+3</sup>~6.3 Hz)为 5 mV, 低频区(0.1~6.3 Hz)为 10 mV. 红外光谱实验在一块金片(约 1.0 cm×1.5 cm)上进行, 将 Au/TP 修饰电极用二次蒸馏水冲洗后测其镜面反射谱.

1994-06-19 收稿, 1994-12-31 收修改稿

\* 国家自然科学基金和青年基金资助项目

\*\* 联系人

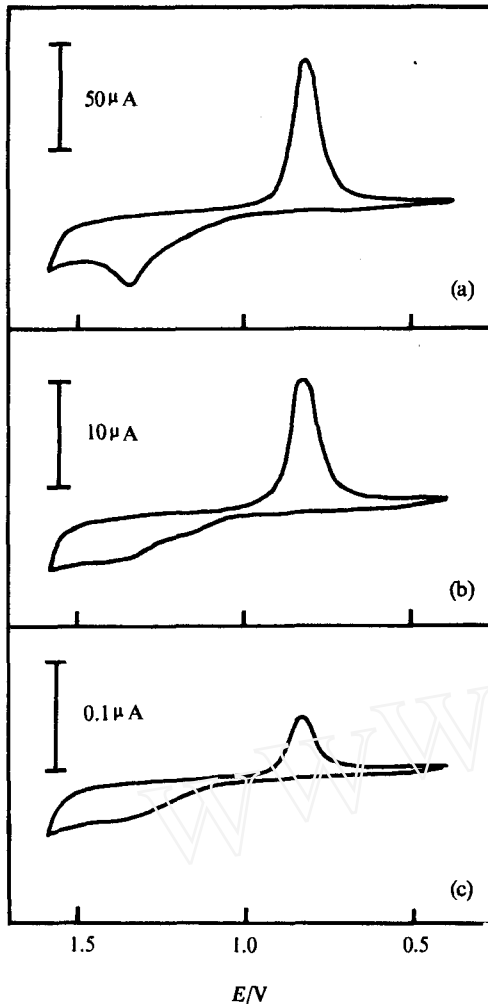


图 1 Au/TP 在 0.1 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中的循环伏安图  
扫描速度为 50 mV/s,  $1-\theta$  分别为: (a) 1.00, (b) 0.117, (c) 0.001

表 1 峰电流和峰电位差与  $\theta$  的关系

$1-\theta$	25 mV/s		50 mV/s		100 mV/s	
	$i_{pa}$	$\Delta E_p/mV$	$i_{pa}$	$\Delta E_p/mV$	$i_{pa}$	$\Delta E_p/mV$
1.00	1.00	65	1.00	67	1.00	68
0.17	0.94	79	0.91	124	0.86	132
0.001	0.56	320	0.51	340	0.45	380

受阻的电极可当作阵列微电极来处理,并且这种电极上的表观电子传递速率比大电极上慢。Au/TP 表面每一个未被 TP 占据的活性区域可看作是一个微电极,因而  $Fe(CN)_6^{4-}$  在 Au/TP 上的表观速率常数随  $\theta$  增加而降低。当扫速较小时,微电极的扩散层较厚,互相交叠,因此出现常规峰形状伏安曲线。随着扫速的增加,在一定范围内,伏安曲线表现出单个微电极的

## 2 结果与讨论

### 2.1 金电极表面 TP 单分子修饰膜的光谱表征

Au/TP 修饰电极的红外反射谱上,在  $3046\text{ cm}^{-1}$  处有苯环上 CH 键伸缩振动、 $1580$ ,  $1480$  和  $1440\text{ cm}^{-1}$  处有苯环呼吸振动以及  $1100$  和  $1030\text{ cm}^{-1}$  处有 CS 键弯曲振动的吸收峰,这表明 TP 已在电极表面形成分子膜。

### 2.2 多电极表面 TP 的覆盖度 $\theta$

图 1 是金电极在 TP 乙醇溶液中浸泡 0, 15 和 60 min 后在 0.1 mol/L  $H_2SO_4$  中的循环伏安图,图中氧化还原峰对应于金电极表面氧化物的形成和还原。电极覆盖 TP 后,表面氧化物的还原峰电流降低,这是因为金电极表面的氧化还原反应只能在未被 TP 覆盖的区域发生,覆盖 TP 后,电极的电活性面积变小,因而还原峰电流降低。根据  $\theta = 1 - Q/Q_0$  ( $Q_0$  为没有 TP 存在时电极表面氧化物还原所消耗的电量;  $Q$  为覆盖 TP 后电极表面氧化物还原所消耗的电量) 求出金电极在 TP 中浸泡 15 和 60 min 后,TP 在电极表面的覆盖度  $\theta$  分别为 0.83 和 0.999。它表明经 15 和 60 min 浸泡后电极表面的活性面积只有原来的 17% 和 0.1%。

### 2.3 Au/TP 电极的循环伏安特性

图 2 是  $\theta$  分别为 0, 0.83 和 0.999 时  $Fe(CN)_6^{4-}$  在 Au/TP 上不同扫速时的循环伏安图。峰电流  $i_{pa}$  和峰电位差  $\Delta E_p$  随  $\theta$  的变化如表 1。随着电极活性面积的降低,  $Fe(CN)_6^{4-}$  的氧化峰电流下降,然而即使活性面积只有原来的 0.1%, 峰电流仍能保持原来的 56% (25 mV/s)。而峰电位差  $\Delta E_p$  却急剧地变大,这说明  $Fe(CN)_6^{4-}$  在 Au/TP 上反应的表现电子传递速率常数  $k_{app}$  降低。

Amatore<sup>[2]</sup> 从理论上指出,表面尚未完全

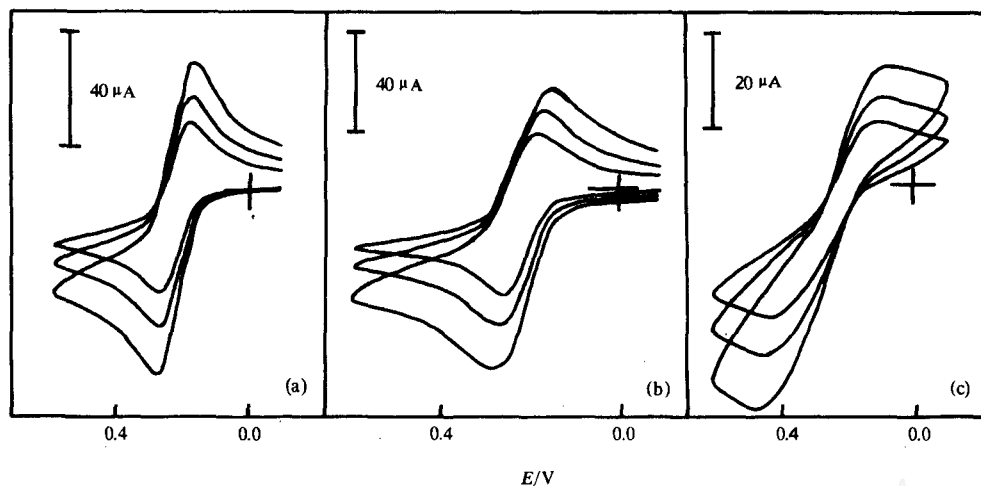


图2 Au/TP在 $5 \times 10^{-3}$  mol/L  $K_4Fe(CN)_6$ 中不同扫描速度时的循环伏安图  
扫描速度为: 25, 50, 100 mV/s.  $\theta$ 分别为: (a) 0, (b) 0.83, (c) 0.999

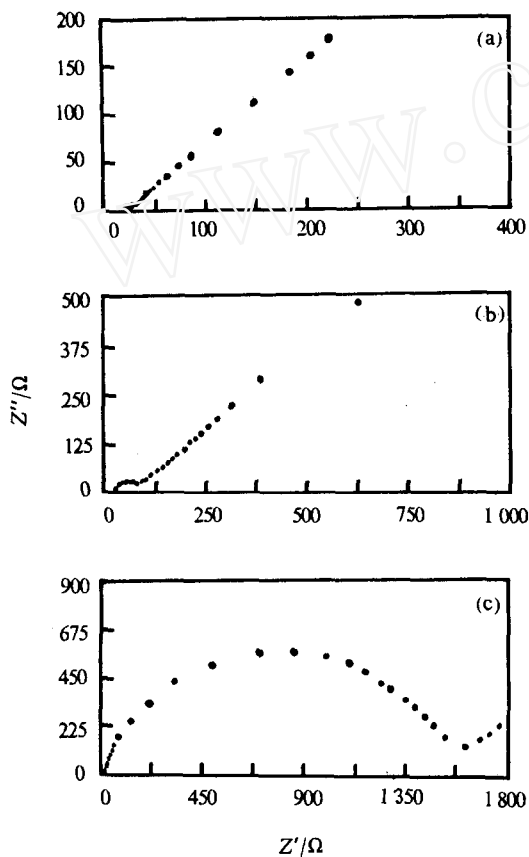


图3 Au/TP在 $5 \times 10^{-3}$  mol/L  $K_4Fe(CN)_6$  +  $5 \times 10^{-3}$  mol/L  $K_3Fe(CN)_6$ 溶液中的交流阻抗图  
 $1-\theta$ 分别为: (a) 1.00; (b) 0.17; (c) 0.001

特征. 扫速继续增加, 再次出现峰形的循环伏安曲线. 所有这些正是阵列微电极的特征.

分析图1和图3得出, Au/TP虽对扩散控制的反应(如 $Fe(CN)_6^{4-}$ 的氧化)和表面反应(如Au氧化物的还原)都有抑制作用, 但程度不一样. 如当 $1-\theta=0.001$ 时, 表面反应的电流约降到 $\theta=0$ 时的0.1%, 而受扩散控制的反应仍能保持 $\theta=0$ 时的56%. 利用本研究发现的这一特异性可以研究一些受表面反应干扰的电化学反应, 如当某一电极反应包括表面和扩散步骤时, 用这种方法可以抑制表面步骤而集中研究扩散步骤, 为电极过程的研究开辟了新途径.

#### 2.4 Au/TP电极的交流阻抗特性及 $k^0$ 的测定

图3是Au/TP电极在不同 $\theta$ 值时的交流阻抗复数平面图, 半圆对应于电化学反应引起的阻抗, 直线对应于扩散引起的阻抗;  $\theta$ 增加, 电化学反应电阻 $R_{ct}$ (高频区半圆的直径反对应的电阻)增大. 这表明, Au/TP电极上反应的表观速率常数 $k_{app}$ 随 $\theta$ 增加而变大. 根据 $R_{ct}=RT/i_0F$ ;  $i_0=Fk_{app}c$ 及 $k_{app}=k^0(1-\theta)$ (其中 $i_0$ 为交换电流密度,  $k^0$ 为标

准反应速率常数,  $c$  为反应物浓度) 求出  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  的  $k^0$  列于表 2, 其平均值为 0.037 cm/s, 与

表 2 Au/TP 电极上交流阻抗法测得  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  的  $k^0$

$1-\theta$	$R_{ct}/\Omega$	$k_{app} \times 10^5/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$k^0 \times 10^2/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
0.17	80.2	674	3.96
0.001	1 553.8	3.42	3.42

Oyama 等<sup>[3]</sup> 用快扫描循环伏安方法得到的值 (0.06±0.05) cm/s 在数量级上是一致的. 因此借助 Au/TP 电极的特异性用常规的方法就可以测出快速反应的  $k^0$  值.

### 参 考 文 献

- 1 Chidsey C E D, Bertozzi C R, Putvinski T M *et al.* Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: electroactive self-assembled monolayer. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 4 301
- 2 Amatore C, Saveant J M, Tessier D *et al.* Charger Transfer at partially blocked surfaces: a model for the case of microscopic active and inactive sites. *J Electroanal Chem*, 1983, 147: 39
- 3 Oyama N, Ohsaka T, Yamamoto N *et al.* Determination of the Heterogeneous electron-transfer rate constant for the redox couples  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-/3-}$ ,  $\text{W}(\text{CN})_8^{4-/3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ ,  $\text{Os}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  and  $\text{IrCl}_6^{3-/2-}$  using fast sweep cyclic voltammetry at carbon fibre electrodes. *J Electroanal Chem*, 1989, 265: 297