

文章编号: 1006-3471(2007)01-0006-06

# 直流偏压对于在玻碳电极上双层类脂膜成膜过程的影响

李裕辉<sup>1</sup>, 张洪伟<sup>1</sup>, 宋桂兰<sup>3</sup>, 张占军<sup>1\*</sup>, 蔡生民<sup>2</sup>

(1. 中国科学院研究生院化学与化学工程学院, 北京 100049;

2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871;

3. 河北经贸大学, 河北 石家庄 050061)

**摘要:** 应用循环伏安法和电化学阻抗谱研究了直流偏压对卵磷脂在玻碳电极表面自组装成膜过程及其结构的影响. 实验发现: 无论在正偏压还是负偏压条件下, 卵磷脂在玻碳电极上均可组装成膜. 施加正偏压时, 由于玻碳电极表面所带的正电荷与卵磷脂端基之间的静电作用, 使得卵磷脂在电极表面倾向于形成双层的类脂膜, 并在 0.4 V 偏压下电极阻抗达到最大值. 继续增大电极正向偏压,  $s$ -BLM 缺陷增加, 以至趋于被击穿. 提出了适宜的等效电路, 并据此非线性拟合电极过程, 求得部分阻抗的模型参数. 研究发现: 膜电容和电荷传递电阻呈现良好的互补效应.

**关键词:** 双层类脂膜; 循环伏安; 电化学阻抗谱; 直流偏压

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

双层类脂膜(Bilayer Lipid Membrane, BLM)是生物膜的基本结构. 20 世纪 80 年代末, Tien 等<sup>[1]</sup>发现可在金属的新生表面自组装固相载体支撑的双层类脂膜( $s$ -BLM). 鉴于 BLM 可由自组装形成, 又具有双层有序结构, 所以自人工制备成功以来, 它在生物膜模拟<sup>[1]</sup>、电子传递<sup>[2]</sup>、离子传感器和分子器件<sup>[3-8]</sup>等方面的研究迅速展开. 况且镶嵌了光合模型分子的 BLM 是一种优良的光合模型体系, 它在人工模拟光合作用研究中具有重要意义. 目前, 被用作  $s$ -BLM 基底的已有 Pt、Ag、Au<sup>[2]</sup>、不锈钢<sup>[3-4]</sup>、玻碳<sup>[5]</sup>等. 作者前期研究<sup>[3-4]</sup>表明,  $s$ -BLM 修饰电极的稳定性不够理想, 这直接制约了电化学传感、光电转换等项研究的开展. 关于  $s$ -BLM 成膜之后,  $\text{Ca}^{2+}$ 、多金属含氧酸盐、枯草菌表面活性剂等不同物质对膜结构及其性质的影响已有诸多报道<sup>[9-12]</sup>, 诚然, 研究  $s$ -BLM 的成膜过程以及影响成膜过程及其性质的各种因素是制备稳定的  $s$ -BLM 的先决条件<sup>[13-14]</sup>.

本文以循环伏安法和电化学阻抗谱研究了直流偏压对于 BLM 在玻碳电极表面成膜过程及其结构的影响, 旨在为优化 BLM 电极成膜条件、制备稳定的  $s$ -BLM 提供有益的参考依据.

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

蛋黄卵磷脂(PC) (生化试剂, 北京海淀微生物培养基制品厂), 癸烷(北京金龙化学试剂公司), 其余试剂均为分析纯. 实验用水为高纯水.

CHI650A 电化学工作站(上海辰华).

### 1.2 $s$ -BLM 的组装

PC 组装液的制备: 配制 2% PC(g/g) 癸烷溶液, 超声振荡, 使其充分溶解.

$s$ -BLM 电极的制备: 将玻碳电极(GCE)用 10 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  研磨至镜面光亮, 再用高纯水洗涤, 之后用微量进样器吸取少量组装液于电极表面, 浸入盛 5 mL 电解液的自制电解池, 在玻碳电极与对电极

之间施加一定的直流偏压 ,静置 10 min 然后测试.

1.3 电化学测试

室温下测试使用自行设计的电解池 ,三电极体系 .以上述 s-BLM 作研究电极 ,饱和甘汞电极为参比电极 ,铂丝电极为对电极 ;支持电解质溶液分别为 循环伏安测试 ,0.2 mol/L KCl + 0.5 mmol/L  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$  溶液 ;阻抗测试 ,0.1 mol/L NaCl 的 Tris-盐酸缓冲溶液( pH7.5 ).

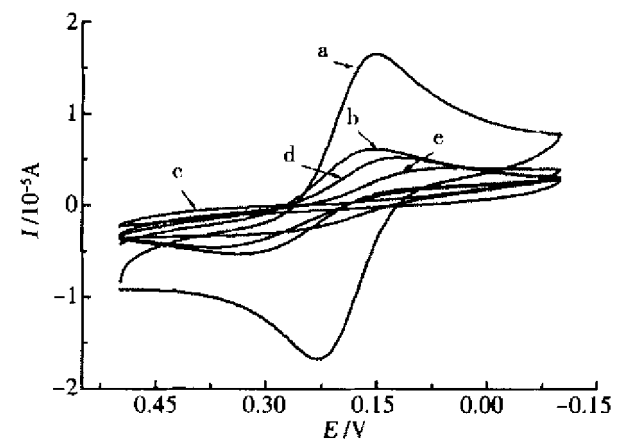


图 1 玻碳电极及其在不同偏压下 BLM 成膜后的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of the bare GC electrode ( a ) and the GC electrodes modified by lipid membranes under different DC bias voltages exerted bias voltage/V : b ) 0 , c ) 0.4 , d ) 1.0 , e ) -0.6

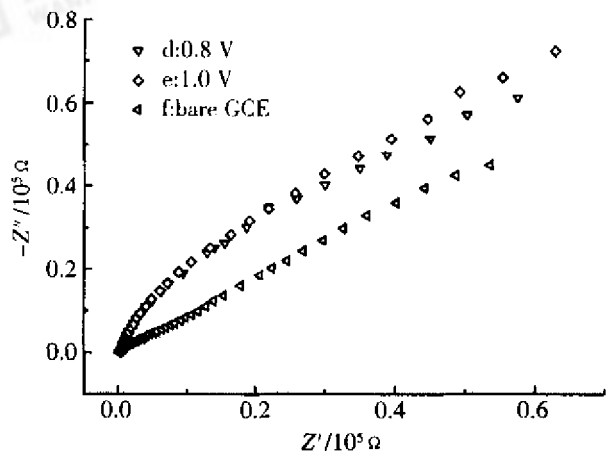
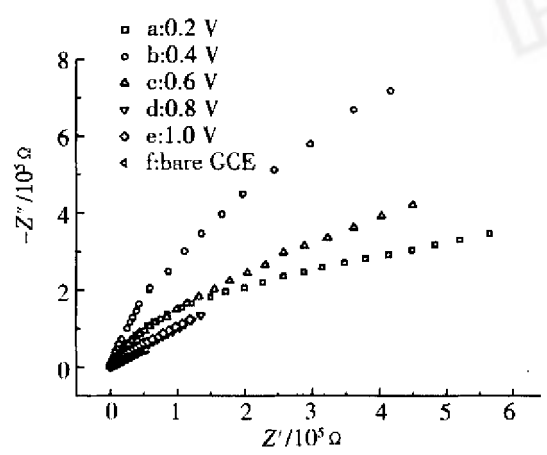


图 2 玻碳电极上 BLM 的电化学阻抗谱

Fig.2 Electrochemical impedance spectroscopy of the bare GC electrode and the GC electrode modified by lipid membranes under different DC bias voltages exerted

电化学阻抗谱测定 :振幅 5mV 的正弦波电位作为扰动信号 ,频率范围在  $1 \sim 10^5$  Hz. 初始电压 0.25 V (制备的 s-BLM 电极与对电极之间的开路电势在 0.2 ~ 0.3 V 之间 ,为了测试方便 ,取其平均值 0.25 V 作为初始电压 ).

2 结果和讨论

2.1 不同直流偏压下 BLM 成膜后的循环伏安曲线( CV )

玻碳电极使用之前先经严格预处理( 参看文献 [ 15 ] ). 图 1 为玻碳电极及其在施加 -0.6 ~ 1.0 V 的直流偏压条件下成膜后的循环伏安曲线 .由图可见 ,裸电极的电化学响应( a )明显高于成膜电极的电化学响应 ,即使是不施加偏压( b ) ,成膜电极的电子传递也已受到遏制 ,施加偏压至 0.4 V ( c ) 时 ,电化学响应进一步减小 .但当偏压达到 1.0 V ( d )后 ,相对于偏压 0.4 V ,电化学响应反而增大 .这表明 ( 1 )该电极表面不同程度地被膜覆盖 ,组装上了卵磷脂 ,并形成 s-BLM ,因而电极上电子传递受到明显的遏制 ( 2 )无论在正偏压还是负偏压条件下 ,卵磷脂在玻碳电极上均可成膜 [ 14 ] ,且成膜后电极表面的有效覆盖度较未施加偏压条件下成膜的高 ( 3 )在 1.0 V 直流偏压下 ,电极上膜对电子的阻挡作用减小 ,电化学响应增大 ,由此推断 ,随着偏压不断增大 ,BLM 可能趋于被击穿 .

2.2 电化学阻抗谱( EIS )

图 2 为玻碳裸电极及其在不同直流正偏压下形成 BLM 后的电化学阻抗谱 .图中 ,低频区呈一直

线,其与实轴成  $30^{\circ} \sim 50^{\circ}$  的夹角,接近于 Warburg 阻抗特征,可归结于由扩散引起<sup>[16]</sup>。据图,0.4 V 偏压下成膜的阻抗最大,之后随着偏压的增加,电极阻抗逐渐减小,而且当偏压增至 0.8~1.0 V 时,其成膜后的阻抗谱线即与裸电极的相当接近(见 d、e、f 曲线)。这表明:在 0.4 V 偏压下形成的膜对电子的阻挡效果最好,恰与 CV 结果一致。

2.3 电化学阻抗谱的拟合及分析

图 3 是根据图 2 电化学阻抗谱参照 Randles 电路<sup>[12]</sup>改进设计的等效电路,其中考虑到电极表面粗糙度的影响,用恒相位元件 CPE( constant phase element )代替纯电容,即可获得较理想的模拟曲线。表 1、表 2 分别列出应用 EQU 软件拟合得出的玻碳裸电极和 s-BLM 电极的相关参数。

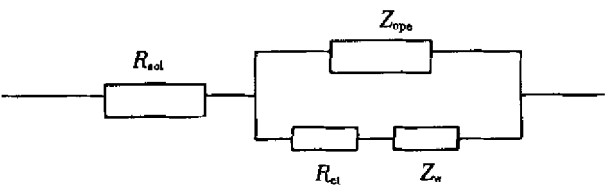


图 3 s-BLM 电极等效电路示意图

Fig. 3 The equivalent circuit of s-BLM electrode  
 $R_{sol}$  - the solution impedance,  $R_{et}$  - the charge transfer impedance,  $Z_w$  - warburg impedance,  $Z_{cpe}$  - the capacitive impedance

从表 2 可见,偏压改变,溶液电阻  $R_{sol}$  并未发生明显改变。拟合的  $C_{dl}$  值由未修饰的 GCE(  $C_{GCE}$  ) 的电容和玻碳电极 BLM 的膜电容(  $C_m$  )两部分组成,计算如下<sup>[16]</sup> :

$$1/C_{dl} = 1/C_{GCE} + 1/C_m \tag{1}$$

此处  $C_{GCE}$  值借用裸电极阻抗谱线的拟合值,即  $12.4 \times 10^{-8} \text{ F}$ 。

按式(1)求得不同条件下的膜电容,见表 3。

若将卵磷脂层看作是平板电容器,据  $C_m = S\epsilon\epsilon_r/d$ <sup>[12]</sup> 得本实验电极的单层卵磷脂膜的理论电容为  $2.9 \times 10^{-8} \text{ F}$ ,而 BLM 的理论电容为  $1.4 \times 10^{-8} \text{ F}$ 。如按图 4,则当偏压为 0.4 V 时,拟合的  $C_m$  值为  $1.4 \times 10^{-8} \text{ F}$ (表 3),与 BLM 的理论电容十分接近。成膜过程于电极上施加正偏压,一方面极化了玻碳电极,使其表面带上更多的—OH,增强表面的亲水性;另一方面将使电极表面带上正电荷,由于电荷之间的相互吸引,将使得卵磷脂端基与玻碳电极表面牢固地相接,从而形成脂双层(见图 3b)。Lennox 等由现场 STM 实验发现,组装膜表面在外加电压下,可以产生岛状结构<sup>[17]</sup>。但本实验表明,过大的外加电压(如 1.0 V)亦将导致膜上缺陷增加,从而使得溶液中的氧化还原电对离子更容易通过膜上的缺陷到达基底电极,发生电荷交换(图 1d)。

表 1 由图 2 电化学阻抗谱和图 3 等效电路拟合的玻碳裸电极相关参数  
Tab. 1 The parameters of bare GC electrodes fitted with the equivalent circuitry in Fig. 3 and the electrochemical impedance spectra in Fig. 2

	$R_{sol}/10^2 \Omega$	$C_{GCE}/10^{-8} \text{ F}$	$n$	$R_{et}/10^5 \Omega$	$Z_w/10^{-7}$
Bare GCE	6.6	12.4	0.8	0.3	13.9

表 2 由图 2 电化学阻抗谱和图 3 等效电路拟合的于不同外加偏压下的 s-BLM 电极的相关参数  
Tab. 2 The parameters in different condition fitted with the equivalent circuitry in Fig. 3 and the electrochemical impedance spectra in Fig. 2

$E/\text{V}$	$R_{sol}/10^2 \Omega$	$C_{dl}/10^{-8} \text{ F}$	$n$	$R_{et}/10^5 \Omega$	$Z_w/10^{-7}$
0	3.9	4.5	0.9	5.2	6.6
0.2	6.2	3.3	0.9	10.5	1.7
0.4	7.1	1.3	0.8	14.3	2.4
0.6	5.2	6.6	0.9	1.7	7.9
0.8	4.7	7.7	0.9	2.0	8.1
1.0	4.6	7.5	0.9	0.5	10.9

表 3 不同外加偏压形成的 BLM 膜电容  
Tab. 3 The capacitances of s-BLM electrode in different bias potentials

$E/V$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$C_m/10^{-8} \text{ F}$	7.0	4.5	1.4	14.1	20.5	20.7

图 4 给出膜电容和电荷传递阻抗随成膜过程直流偏压的变化. 由图可见, 当电极上组装了 BLM 后, 由于膜对电子的阻挡作用, 电荷传递阻抗较大. 但当外加偏压由 0.4 变为 1.0 时, 随着膜的破坏, 电荷传递电阻迅速减小, 而电容增大. 且当膜电容达到最大时, 对应的电荷传递阻抗为最小, 表明膜电容和电荷传递阻抗电阻存在互补效应; 又从表 2 中也可看出, Warburg 阻抗和膜电容也呈类似的互补效应. 这与作者在有关生物电活性物质吸附研究中观测到的结果相一致<sup>[15]</sup>.

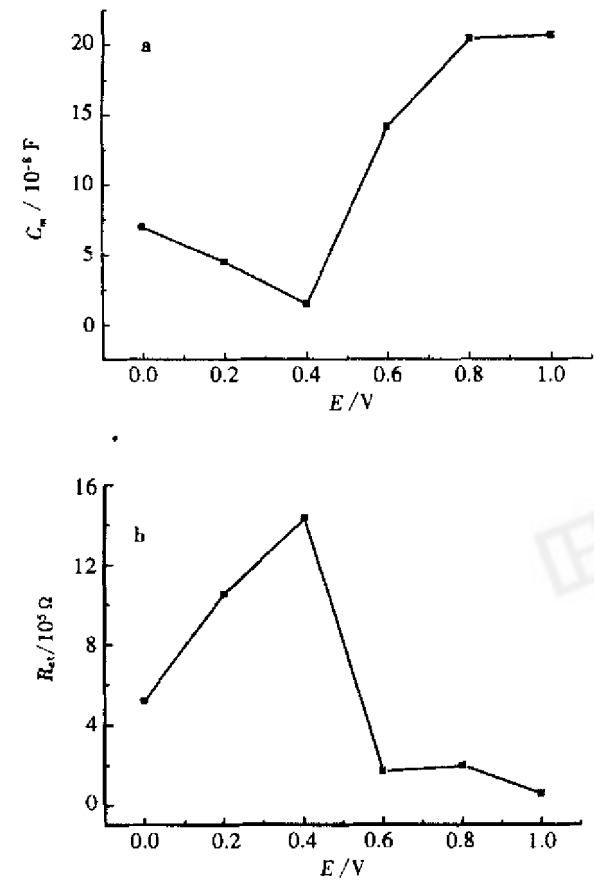


图 4 膜电容和电荷传递阻抗变化随成膜过程直流偏压的变化  
Fig. 4 The dependance of  $C_m$  and  $R_{et}$  on bias potentials during membrane forming

2.4 施加偏压的时间对成膜的影响

玻碳电极上形成的 BLM 也会因为改变施加直流偏压的时间而发生改变. 图 5、图 6 分别示出, 在

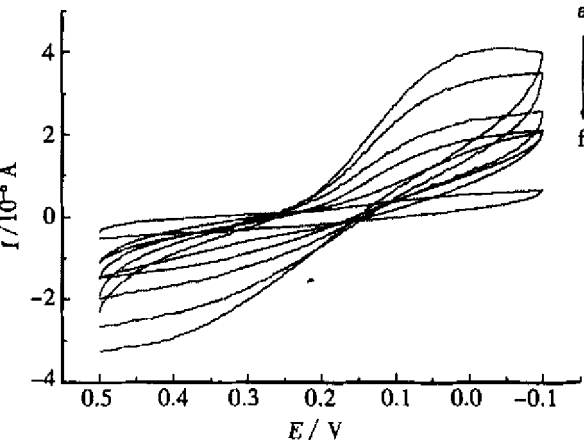


图 5 施加 0.4 V 直流偏压于不同时间后玻碳电极上 BLM 成膜的循环伏安曲线  
Fig. 5 Cyclic voltammograms of GC electrodes modified by lipid membranes with 0.4 V DC bias voltage exerted in different time/s a) 100, b) 200, c) 300, d) 400, e) 500, f) 600

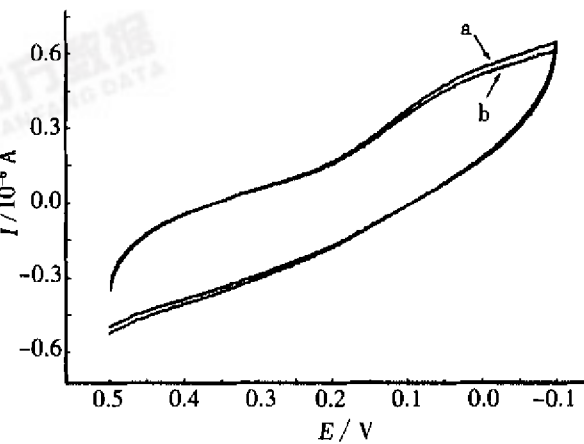


图 6 施加 0.4V 直流偏压于 10 min( a)和 30 min( b)后 BLM 成膜的循环伏安曲线  
Fig. 6 Cyclic voltammograms of the GC electrode modified by lipid membranes with 0.4V DC bias voltage exerted in 10min( a) or 30min( b)

0.4 V 直流偏压下改变施加偏压的时间. 经静置 10 min 后测定的循环伏安曲线. 由图可见, 随着施加偏压时间的延长, 电化学响应逐渐减小; 当施加偏压的时间超过 10 min 时, 循环伏安曲线基本不再变化. 由此推断: 对本研究体系, BLM 在玻碳电极上于 0.4 V 直流偏压下经历 10 min 就能在较好的成膜.

## 4 结 论

卵磷脂在玻碳电极表面于直流偏压下的自组装成膜效果较之未施加直流偏压的有明显改善. 在外加偏压下, 由于玻碳电极表面的正电荷与卵磷脂端基之间的电荷相互作用, 使卵磷脂以头基与电极表面相接, 形成双层类脂膜, 在 0.4 V 偏压下形成的 BLM 电极阻抗最大. 过大的外加偏压将导致膜上缺陷增加, 从而使得溶液中的氧化还原电对离子更容易通过膜上的缺陷到达基底电极, 发生电荷交换. 阻抗谱的非线性拟合显示: 膜电容与电荷传递阻抗呈现良好的互补效应; 在 100 s 到 10 min 的时间范围内, 延长施加偏压时间, 电极的电化学响应逐渐减小, 超过 10 min 之后, 施加偏压的时间对电极的电化学行为影响基本不变.

## 参考文献 (References):

- [1] Tien H T, Salamon Z. Formation of self-assembled lipid bilayers on solid substrates[ J ]. *Bioelectrochem Bioenerg*, 1989, 22: 211.
- [2] Salmon Z, Tollin G. Interfacial electrochemistry of cytochrome c at a lipid bilayer modified electrode: Effect of incorporation of negative charges into the bilayer on cyclic voltammetric parameters [ J ]. *Bioelectrochem Bioenerg*, 1991, 26: 321.
- [3] Cai H (蔡红), Wang B (王斌), Zhang Z J (张占军), et al. Electrochemical studies and applications of ionic sensor based on the solid supported bilayer lipid membranes[ J ]. *Chin J Appl Chem (应用化学)*, 2003, 4: 307.
- [4] Cai H (蔡红), Zhang Z J (张占军), Wang B (王斌), et al. Studies of electrochemical sensoral behavior of histamine based on the solid supported bilayer lipid membrane[ J ]. *Chin J Chem Phys (化学物理学报)*, 2004, 2: 206.
- [5] Siontorou C G, Oliveira Brett A M, Nikolelis D P. Evaluation of a glassy carbon electrode modified by a bilayer lipid membrane with incorporated DNA[ J ]. *Talanta*, 1996, 43: 1137.
- [6] Castillo J D, Rodriguez A, Roome C A, et al. Lipid films as transducers for detection of antigen-antibody and enzyme-substrate reactions[ J ]. *Science*, 1966, 153: 185.
- [7] Toro-goyco E, Rodriguez A, Castillo J D. Detection of anti-insulin antibodies with a new electrical technique: Lipid membrane conductometry[ J ]. *Biochem Biophys Res Commun*, 1996, 23: 341.
- [8] Tong Yuehong, Han Xiaojun, Song Yonghai, et al. Characterization and property of DNA incorporated bilayer lipid membranes[ J ]. *Biophys Chem*, 2003, 105: 1.
- [9] Liu Xiaohua, Huang Weimin, Wang Erkang. An electrochemical study on the interaction of surfactin with a supported bilayer lipid membrane on a glassy carbon electrode[ J ]. *Electroanal Chem*, 2005, 577: 349.
- [10] Dimitrios P Nikolelis, Spyros Pantoulis, Ulrich J Krull, et al. Electrochemical transduction of the interactions of the sweeteners acesulfame-K, saccharin and cyclamate with bilayer lipid membranes (BLMs)[ J ]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 1025.
- [11] Wang Jianguo, Wang Li, Liu Shaoqin, et al. Interaction of  $K_3Fe^{3+}P_2W_{17}O_{62}H_2$  with supported bilayer lipid membranes on platinum electrode[ J ]. *Biophysical Chemistry*, 2003, 106: 31.
- [12] Diao Peng, Jiang Dianlu, Cui Xiaoli, et al. Cyclic voltammetry and a.c. impedance studies of  $Ca^{2+}$ -induced ion channels on Pt-BLM[ J ]. *Bioelectrochem Bioenerg*, 1998, 45: 173.
- [13] Bordini F, Cametti C, Gliozzi A. Impedance measurements of self-assembled lipid bilayer membranes on the tip of an electrode[ J ]. *Bioelectrochemistry*, 2002, 57: 39.
- [14] Gerald Wiegand, Noah Arribas-Layton, Heiko Hillebrandt, et al. Electrical properties of supported lipid bilayer membranes[ J ]. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 4245.
- [15] Zhang Z J, Huang J, Wu X Z, et al. Impedance spectra of the reduction of adrenochrome[ J ]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 256.
- [16] Plant A L. Supported hybrid bilayer membranes as rugged cell membrane mimics[ J ]. *Langmuir*, 1999, 15: 5128.
- [17] Boubour E, Lennox R B. Insulating properties of self-assembled monolayers monitored by impedance spectroscopy[ J ]. *Langmuir*, 2000, 16: 4222.

## Effects of Direct Current Bias Potentials on Lipid Membranes Forming on a Glassy Carbon Electrode

LI Yu-hui<sup>1</sup>, ZHANG Hong-wei<sup>1</sup>, SONG Gui-lan<sup>3</sup>,

ZHANG Zhan-jun<sup>1\*</sup>, CAI Sheng-min<sup>2</sup>

( 1. *University of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China,*

2. *College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China,*

3. *Hebei University of Economics and Business, Shijiazhuang 050061, Hebei, China* )

**Abstract** :The effects of direct current( DC ) bias voltage on the structure of lipid membranes forming on a glassy carbon electrode( GCE ) was investigated by cyclic voltammetry( CV ) and electrochemical impedance spectroscopy ( EIS ). The experiment showed that the lipid membranes can be formed with either positive or negative bias potential exerted. When bias voltage was exerted ,bilayer lipid membranes tended to form due to the electrostatic interaction between the superficial positive charges on the polarized electrode and the negative charged part of PC. When the positive bias voltage overrun the range ,the lacunas on s-BLMs would increase ,and the BLMs would be broken. A proper equivalent circuit was nonlinearly fitted ,based on the data obtained from the electrochemical process. The result showed that the values of  $R_{et}$  and  $C_m$  represented the nicer state of mutual compensation.

**Key words** : bilayer lipid membrane ;cyclic voltammetry ;electrochemical impedance spectroscopy ;direct current bias voltage

田 万万数据  
WANFANG DATA