

硬脂酸钠在油/水界面自组装膜的电化学研究

唐丽娜¹, 王凤平^{*1}, 朱永春²

(1. 辽宁师范大学 化学化工学院, 辽宁大连 116029;

2. 沈阳师范大学 化学与生命科学学院, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 应用循环伏安法, 以铜离子为探针研究硬脂酸钠在油/水界面上的自组装过程. 结果表明, 硬脂酸钠在蓖麻油/水界面上自组装, 经 4 种聚集状态而达到完整的有序单层膜. Cu^{2+} 离子在涂蓖麻油电极上的氧化是完全受吸附控制, 而在表面活性剂硬脂酸钠自组装膜的油/水界面上, 则其电极过程受扩散和吸附两者混合控制. 循环伏安测试给出, 峰电流 i_p 随扫描速率 v 变化的拟合方程为: $i_p = 9.214 \times 10^{-5} v^{1/2} + 0.5809 v$, $r = 0.9978$.

关键词: 自组装膜; 硬脂酸钠; 油/水界面; 循环伏安; 铜离子

中图分类号: O 646

文献标识码: A

表面活性剂的界面自组装主要发生在气/液、液/液、固/液等界面上, 为降低分子间的相互作用力而自发形成有序聚集体. 油/水界面是常见的液/液界面, 表面活性剂分子在油/水界面会产生多种自组装聚集体, 如球形或棒状胶束、双分子膜以及更为复杂的结构^[1]. 硬脂酸钠是一种广泛应用的表面活性剂, 研究硬脂酸钠在液/液(水)界面的行为不仅有利于生物膜研究, 更关系到硬脂酸钠的实际应用, 其自组装分子层的粘弹性对考察生物体系也非常有用^[2].

目前, 用于研究自组装膜结构的方法有接触角^[3]、X 射线光电子能谱 (XPS)^[4]、紫外-可见光谱 (UV)^[5]、红外光谱 (IR)^[6]、原子力显微镜 (AFM)^[7] 和扫描隧道显微镜 (STM)^[8] 以及电化学方法^[9-11] 等. 其中电化学方法不仅可以给出有关自组装膜的界面结构和性质的直接信息, 并且还能现场观察自组装膜的缺陷大小、形态分布^[12]. 但至今应用电化学方法研究油/水界面自组装过程的报道很少, 原因即在多数硬脂酸钠类的表面活性剂是非电活性物. 本文以 Cu^{2+} 离子为探针, 研究硬脂酸钠在油/水界面的自组装过程, 旨在认识并探讨硬脂酸钠自组装膜的成膜机理、结构、性质、制备及其

应用, 以及硬脂酸钠的结构和特点. 并阐明了自组装膜的形成对铜离子电化学行为的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: CH 620 型电化学分析仪 (上海辰华), 三电极系统: 以饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极; 铂丝为对电极; 石墨-环氧树脂固态电极或于其上涂敷薄层蓖麻油的电极为工作电极.

工作电极制备: 将质量比为 1:1 的聚酰胺树脂和环氧树脂制成粘聚剂, 再以 1:2 的比例与石墨粉混合均匀制成电极, 依次用 600#, 800#, 1000# 砂纸打磨光滑后备用, 经欧姆表检测, 该电极的 $R < 100 \Omega$. 另将蓖麻油滴在打磨后的电极上, 让油滴覆盖整个电极表面, 即制得涂敷薄层蓖麻油电极.

试剂: 硬脂酸钠 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, AR), 蓖麻油 (CP), 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR), 盐酸 (AR), 去离子水.

1.2 Cu 在研究电极上的伏安行为

(1) 取 20 mL 组成为 Cu^{2+} ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) + HCl ($C_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol/L}$, 支持电解质)

=0.1 mol/L 的电解液注入电解池,在 -0.40 ~ 0.20 V 电位区间内,分别对上述石墨/环氧树脂固态电极和表面涂敷薄层蓖麻油的电极以不同扫速作循环伏安测试。

(2) 电解液组成、用量同 (1),外加表面活性剂硬脂酸钠浓度为 1.00×10^{-5} mol/L,在 -0.40 ~ 0.20 V 电位区间内,监测自组装过程,直至循环伏安曲线不再变化,即形成自组装膜后,再以不同的扫速作循环伏安测试。

1.3 富集时间测试

电解液组成、用量及电位扫描区间同 1.2(1),循环伏安测定敷薄层蓖麻油的电极峰电流随富集时间的变化,扫速 50 mV/s。

1.4 自组装过程监测

使用涂敷薄层蓖麻油的电极,电解液(含硬脂酸钠)组成、用量及电位扫描区间同 1.2(2),还原富集 60 s,以 45 mV/s 扫速作循环伏安测试,每隔 3 min 左右扫描一次,监测自组装过程,直至伏安曲线不再变化,即形成完整的自组装膜为止。

2 结果与讨论

2.1 Cu 在不同电极上的电化学行为

图 1 示出在相同的富集时间和扫速下, Cu^{2+} 离子在裸电极(即未修饰的石墨/环氧树脂固态电极,曲线 A),涂蓖麻油的电极(B)和自组装膜电极(C)上的循环伏安曲线。如图,铜在 3 种电极上,都显示一个不可逆的氧化峰。该峰峰电位在裸电极上约为 -0.050 V,峰电流 $i_p = -6.660 \times 10^{-5}$ A;在涂蓖麻油的电极上, E_p 处于 -0.071 V 附近,峰电流也最小,仅为 -3.479×10^{-6} A,而在自组

膜电极上, E_p 约为 -0.057 V, $i_p = -9.025 \times 10^{-6}$ A。三者相比 Cu 在涂蓖麻油的电极上,其氧化峰电位较之裸电极的发生负移,这是因为油膜的存在使反应的活化能增大,而自组装膜电极上, Cu 的氧化峰电位又较涂蓖麻油的稍有正移,正好说明由于硬脂酸钠在蓖麻油/水界面形成了自组装膜,导致电极反应的能垒增大,电子传递受到一定阻碍^[13]。又因为自组装膜本身形成的有序通道以及它与 Cu^{2+} 离子两者之间的静电作用或吸附作用,有利于铜粒子通过该自组膜,从而使峰电流增大。此外,裸电极上基底充电电流很大,涂蓖麻油电极和自组装电极充电电流明显减小。

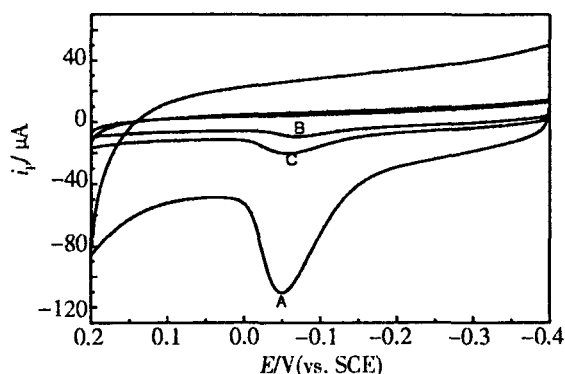


图 1 Cu 在石墨/环氧树脂固态电极(A)、涂蓖麻油电极(B)和自组装膜修饰电极(C)上的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of copper on the graphite electrodes(A), oil covered graphite electrode, (B) and self-assembled monolayers electrode (C)

图 2 示出铜在 3 种电极上,其循环伏安曲线氧化峰电流(i_p)随扫速(v)的变化关系。据图,对裸电极(A),经曲线拟合, $i_p \sim v$ 的变化可表示为: $i_p =$

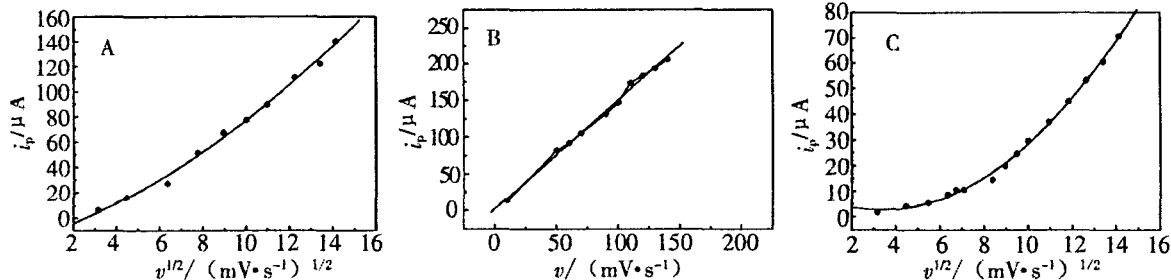


图 2 Cu 在石墨/环氧树脂固态电极(A)、涂蓖麻油电极(B)和自组装膜修饰电极(C)上的伏安扫描氧化峰电流随扫速变化关系

Fig 2 Variation of the CV peak currents of copper with scan rates on the graphite electrodes(A), oil covered graphite electrode (B) and self-assembled monolayers electrode (C)

- 17.04 + 5.634 $v^{1/2}$ + 0.3790 v , $r = 0.9950$ 表明该氧化过程受扩散与吸附两者混合控制.而在涂蓖麻油电极(B)上,则 $i_p \sim v$ 呈较好的线性关系,有: $i_p = 2.228 + 1.484 v$, $r = 0.9972$ 可见,该氧化过程完全受吸附控制.

又对自组装膜电极(C),其 $i_p \sim v$ 的拟合方程为: $i_p = 9.214 \sqrt{v} + 3.889 v^{1/2} + 0.5809 v$, $r = 0.9977$.显然,该氧化过程也是受吸附和扩散两者混合控制.这是因为,阴离子型表面活性剂硬脂酸钠($C_{17}H_{35}COONa$)和 Cu^{2+} 离子存在静电吸附,能够使 Cu^{2+} 离子吸附在电极表面;而且其有序的自组装膜,能使电活性物质 Cu 扩散到电极表面.

2.2 富集时间的影响

图3表明, Cu 在蓖麻油电极上,其伏安扫描氧化峰电流随富集时间的延长而增大.这是因为富集时间越长, Cu^{2+} 离子在电极表面还原富集越完全,对应的峰电流越大,但 Cu^{2+} 离子在电极表面的吸附会达到一种动态平衡,当还原后生成的 Cu 原子几乎全部占据电极表面的活性位时,峰电流值增加随之缓慢.

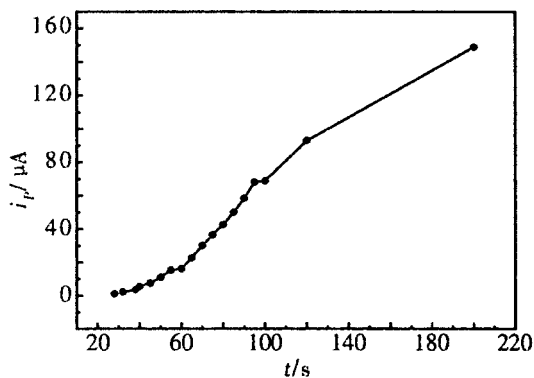


图3 Cu 在涂蓖麻油电极上的伏安扫描氧化峰电流随富集时间变化

Fig 3 Variation of the CV peak currents of copper with deposition time on the oil covered electrode

2.3 硬脂酸钠在油/水界面的自组装过程

图4示出 Cu 在硬脂酸钠自组装膜电极上的伏安扫描峰电位随自组装过程时间的变化关系.如图,随着自组装时间的延长,氧化峰电位出现波动性的正移.这种现象说明由于形成的自组装膜不够致密,有缺陷存在,从而导致电极表面能垒不同.

图5显示,在自组装膜电极上, Cu 的伏安峰电

流随着自组装时间延长而呈阶段性增大.峰电流的变化分别在 12 min、22 min、35 min、42 min 处出现拐点,这一变化趋势可说明硬脂酸钠在蓖麻油/水界面上的自组装过程存在 4 种聚集状态.据图,每一拐点出现前的近似直线线段对应于一种聚集状态.说明在该自组装过程的阶段内,硬脂酸钠在蓖麻油/水界面上沉积的量是相同的且膜结构相对均一;过了拐点,则转化为形成另一种结构或状态的膜.随后峰电流出现波动,这是由于随着自组装层数的增加,自组装膜表面越来越不平整,有明显的解吸现象发生.

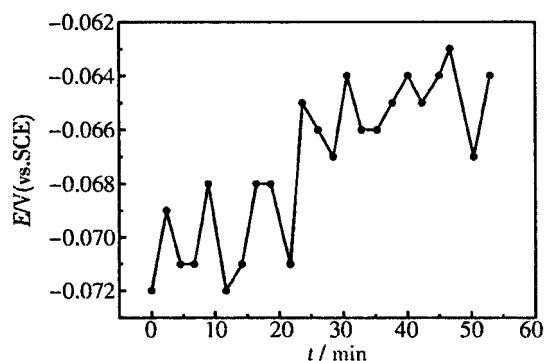


图4 Cu 在自组装过程 Cu 的峰电位随自组装时间变化关系

Fig 4 Relationship between the peak potentials of copper and assembling time in the self-assembled process of sodium stearate

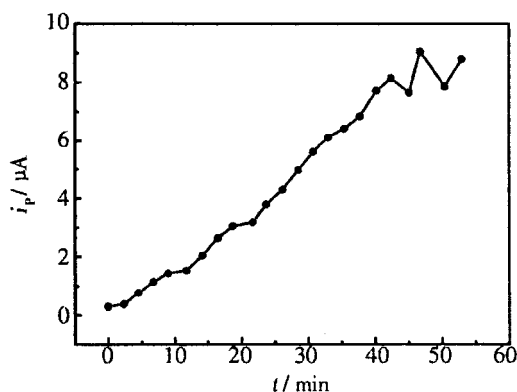


图5 Cu 在自组装过程 Cu 峰电流随自组装时间变化关系

Fig 5 Relationship between the peak currents of copper and assembling time in the self-assembled process of sodium stearate

3 结 论

(1)硬脂酸钠在油/水界面自组装成膜后,明显地改变了 Cu 的伏安行为. Cu 在形成自组装膜的油/水界面上是吸附与扩散混合控制的.

(2)浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的硬脂酸钠,在蓖麻油/水界面上自组装过程经 4 种聚集状态达到完整的自组装有序膜;其氧化峰电位的移动说明自组装膜电极是一种新的电极表面.

参考文献 (References):

- [1] Chen Yijian (陈贻建), Yuan Shiling (苑世领), Xu Guiying (徐桂英). Molecular dynamics simulations for interfacial self-assembly of surfactant [J]. Chemistry Online, 2004, (11): 813 ~ 840.
- [2] Wu Yan (吴雁), Wang Yinong (王亦农), Ma Jianbiao (马建标). Chemical mechanism of the reducing effect on blood lipid level of water-soluble chitosan (II) capacities of water-soluble chitosan and its derivatives to bind sodium stearate and dodecyl sulphate [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2003, 19 (4): 369 ~ 373.
- [3] Myung M Sung, Kiwhan Sung, Chang G Kim, et al Self-assembled monolayers of alkanethiols on oxidized copper surfaces [J]. J. Phys. Chem. B, 2000, (104): 2 273 ~ 2 277.
- [4] Paul E, Laibinis M, George M, et al Self-assembled monolayers of *n*-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air [J]. J. Am. Chem. Soc., 1992, (114): 9 022 ~ 9 028.
- [5] Tuo Xinlin (唐新林), Cheng Hao (成昊), Chen Zheng (陈峥), et al Studies on growth and architecture of self-assembled multilayers fabricated from side chain Azo polyelectrolytes [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22 (9): 1 581 ~ 1 586.
- [6] Hanoach Ron, Hagai Cohen, Sophie Matlis, et al Self-assembled monolayers on oxidized metals 4 superior *n*-alkanethiol monolayers on copper [J]. J. Phys. Chem. B, 1998, (102): 9 861 ~ 9 869.
- [7] Peter K Ho, Richard H Friend. Self-assembled polyelectrolyte thin films: film morphology and ionic strength [J]. Synthetic Metals, 1999, 102: 1 021.
- [8] Azzaroni O, Cipollone M, Vela M E, et al Protective properties of dodecanethiol layers on copper surface: the effect of chloride anions in aqueous environments [J]. Langmuir, 2001, 17 (5): 1 483 ~ 1 487.
- [9] Ding Keqiang (丁克强), He Xiaoling (贺晓凌), Wang Qingfei (王庆飞), et al The AC impedance study of calmodulin modified [J]. Acta Physico-chemica Sinica, 2002, 18 (8): 741 ~ 745.
- [10] Wang Jun (王俊), Zeng Baizhao (曾百肇), Fang Cheng (方程), et al Ion-gate response glutathione self-assembled monolayer modified on a gold electrode on the activation of surfactants [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21 (10): 1552 ~ 1554.
- [11] Zhou Cuifeng (周翠凤), Li Hong (李红), Li Weishan (李伟善). The preparation of 6-mercaptopurine self-assembled monolayer on a gold electrode and its electrochemical behavior [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2002, (4): 302 ~ 306.
- [12] Li Jingong (李景虹), Cheng Guangjin (程广金), Dong Shaojun (董绍俊). A new kind of ordered ultrathin organic film —self-assembled monolayers [J]. Chemistry Online, 1995, (10): 11 ~ 18.
- [13] Tang Ping (唐平), Zhao Faqiong (赵发琼), Zeng Baizhao (曾百肇). Electrochemical behavior of *o*-aminophenol at a thionin self-assembled monolayer-modified gold electrode and its determination [J]. Journal of Analytical Science, 2002, 18 (4): 269 ~ 272.

The Electrochemical Study on Self-assembled Monolayers of Sodium Stearate Surfactant on Oil/Water Interface

TANG Li-na¹, WANG Feng-ping^{*1}, ZHU Yong-chun²

(1. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China,

2. School of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, Liaoning, China)

Abstract: The self-assembled monolayers of sodium stearate surfactant on oil/water interface was investigated by CV with copper ion as probe. The self-assembling process includes four stages, and forms a stable assembly. The electrochemical oxidation of copper ion at assembled surface is a combine controlled process both surface and diffusion with regression equation as $i_p = 9.214 - 3.889 v^{1/2} + 0.5809v$, $r=0.9978$, compared with the oil covered bared electrode, it is a complete surface controlled.

Key words: Self-assembled monolayers, Sodium stearate, Oil/water interface, Cyclic voltammetry, Copper ion