

文章编号:1006-3471(2001)03-0270-06

膜电阻对自组装膜修饰电极电化学反应的影响

崔晓莉,江志裕*

(复旦大学化学系,上海 200433)

摘要: 应用循环伏安和交流阻抗技术研究了 16 烷基硫醇自组装膜修饰的金电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中的电化学反应. 无“针孔”缺陷的自组装膜对溶液与基底间的界面电子转移具有强烈的阻碍作用,当过电位较大时, $\ln(I)$ 对 $I^{1/2}$ 之间具有良好的线性关系. 通过对 Au/SAM/Hg 模拟体系的电流—电压曲线进行测定,得到了自组装膜膜电阻的特征. 指出由于膜电阻的存在,自组装膜修饰电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中的行为实质上反映了膜自身的电阻特征.

关键词: 自组装单分子层膜;修饰电极;膜电阻;电阻极化

中图分类号: O 646

文献标识码: A

自组装单分子层膜(Self-Assembled Monolayer, SAM)成膜方法简单,得到的膜具有很高的有序性及稳定性,因而有关 SAM 的研究在理论和实用方面都得到了重视^[1]. 研究表明,当 Au 表面组装 SAM 时,电子转移受到的阻碍作用,存在着两种情况:对无“针孔”缺陷的自组装膜,因电极表面 SAM 的存在,活性点距电极表面较远而使电子转移的速率降低,乃是一种电子隧穿过程. 如果电极表面的 SAM 存在“针孔”,则由于 SAM 降低了电极的有效活性面积而使电子转移受阻,表现为一种微电极的特征^[2]. 最近有人提出,有序组装体系的电极反应速率常数不同于裸电极,其原因在于有序分子组装体系的整体结构影响^[3]. 我们认为, SAM 对电子转移的阻碍作用有可能缘于 SAM 上的电位降,当 SAM 中没有“针孔”缺陷时,电位降几乎都集中在自组装膜上,从而得到的电化学反应基本上反映了膜电阻特征. 本文应用循环伏安和交流阻抗技术研究了 16 烷基硫醇 SAM 修饰金电极的电化学反应,并通过设计模拟体系测定了金电极上自组装膜的电阻特性,以期更深入地认识电极表面的 SAM 对界面电子转移阻碍作用的内在本质.

1 实验部分

正十六硫醇(C_{16}SH) (Aldrich) 未经预处理直接使用,其它试剂为分析纯,支持电解质为 0.1 mol/L KCl 溶液,所有水溶液均用二次重蒸水配制. 自组装膜的基底是在玻璃上真空蒸镀

收稿日期:2000-11-13

* 通讯联系人

基金项目:国家自然科学基金(批准号:20073011)及中国博士后科学基金资助项目.

15 nm 铬,再蒸镀 200 nm 的金(99.99%)制得的.基片在 Piranha 溶液($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$,体积比 $V/V=7/3$)中浸泡 10~15 min,依次用二次重蒸水、无水乙醇冲洗后,立刻浸入 16 烷基硫醇的无水乙醇溶液(0.1 mmol/L).24 h 后取出,再依次用无水乙醇、二次重蒸水冲洗,以除去表面物理吸附的分子,然后用高纯 N_2 吹干表面溶剂,立即进行电化学测试.测试溶液中含有相同浓度的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$,测试前溶液通高纯 N_2 以除去溶解氧.

电化学实验采用常规的三电极体系,参比电极为 KCl 饱和溶液的 Ag-AgCl 电极,辅助电极为 Pt 片,工作电极为 C_{16}SH SAM 修饰的金电极及裸金或铂电极.所有的电化学实验均在室温下完成.采用 Model 273 A 恒电位/恒电流仪(EG&G, PARC), Model 5 210 锁定放大器, M 398 交流阻抗测试软件.所施加的交流电幅值高频区(100 kHz~5 Hz)为 5 mV,低频区(0.05~5 Hz)为 10 mV.循环伏安实验采用 M 270 测试软件.

Au-SAM-Hg 体系 $I \sim V$ 特性的测定是在无电解液的情况下进行,采用的线路如图 1 所示,图中 V 为高输入阻抗数字电压表.在一直径约为 15 μm 的细铜丝末端通过电沉积汞制备微悬汞电极.小心地微调微悬汞滴与 SAM/Au 的距离到合适的位置,使汞滴与 SAM 接触而不与基底 Au 短路,然后改变电位器 R 以调节回路中的电流,记录 Au/SAM/Hg 两端的电压和通过的电流.由此可测定 SAM 的电流~电压特性图.

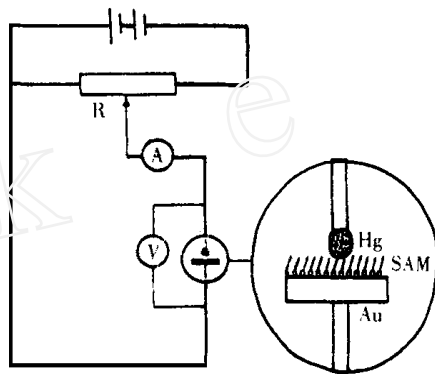


图 1 Au/SAM/Hg 的构造及 $I \sim V$ 曲线的测定实验装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of Au/SAM/Hg system structure and its experimental apparatus for measurements of the $I \sim V$ curve

2 结果与讨论

2.1 自组装膜修饰电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中的电化学特征

图 2 为裸 Au 电极(a)及 Au/16 烷基硫醇自组装膜修饰电极(b)在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中的循环伏安图(A)和交流阻抗谱(B).对裸金电极, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 表现出可逆的电化学行为,反应由 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的扩散所控制.其循环伏安曲线呈现一对可逆的氧化还原峰,在低频区其阻抗谱成斜率约为 1 的直线.当金被自组装膜修饰后,在 -0.1 V~0.5 V 的扫描范围内 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的氧化还原峰完全消失,并呈现倒“S”形的极化曲线,相应的阻抗谱为一半圆.有必要指出,对其他长链烷基硫醇(如 12 烷基硫醇,18 烷基硫醇)修饰的金电极,也具有同样的现象.以上这些特征表明自组装膜没有明显的“针孔”缺陷,硫醇自组装膜对界面电子转移有强烈的阻碍作用^[4,5].增大扫描范围到 0.9 V,仍然看不到“峰”的出现(图 3a),以图 3a 的数据作 $(\ln(I/I_0)) \sim (\eta)^{1/2}$ 图,在较高过电位下,可得到一条直线(图 3b).如把图 3a 中的数据作 $\eta \sim \ln(I)$ 关系图,则在较高过电位下也可以近似地呈现一段线性.一般认为,对于这种非电活性硫醇膜修饰电极体系(Au/SAM/溶液),当膜中的“针孔”缺陷可

以忽略时,基底电极与溶液中电活性物质之间的电子转移通过 SAM 的电子隧道来实现^[4,5]. 当电极表面修饰自组装膜后, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中的循环伏安行为则由可逆变成了完全不可逆,我们认为这种现象与自组装膜自身的膜电阻有关. 由于膜电阻的存在,使得测得的电极电位包括了在膜上的电位降. 当膜的电阻足够大时,几乎所有的电位降都集中在膜上,这时所表现出来的 CV 行为将主要反映膜的电阻随电位变化特性.

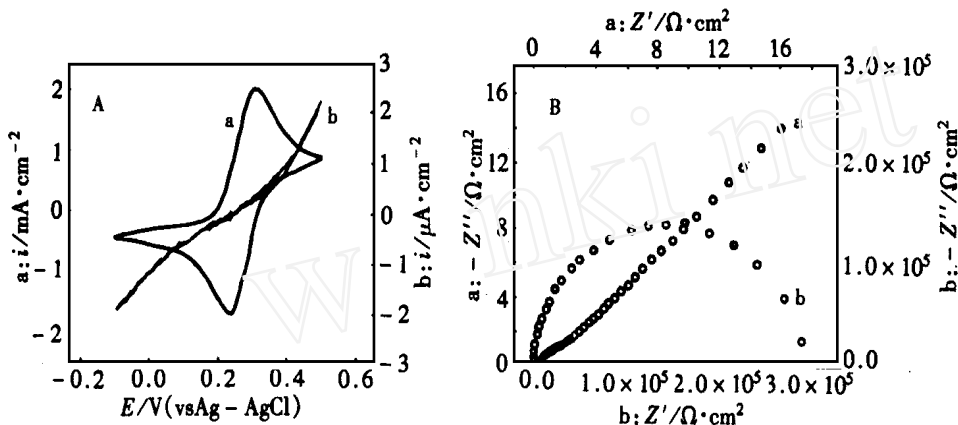


图 2 Au 电极(a)和 Au/ SAM 电极(b)的循环伏安图(A)和在开路电位下的交流阻抗谱(B)

Fig. 2 The cyclic voltammograms in 2 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ solution at 0.05 V/s (A) and the Nyquist plots in 1 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ solution with frequency of 0.05 Hz ~ 100 kHz (B). a, bare Au electrode; b, Au/ SAM electrode

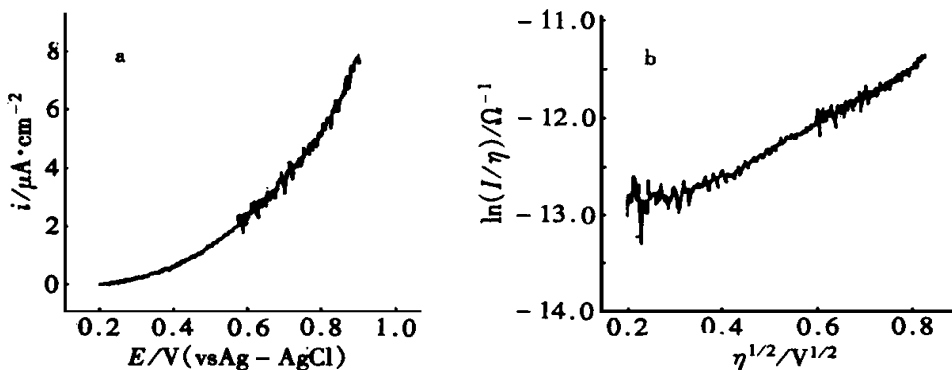


图 3 Au/ SAM 电极在 2 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中的线性扫描伏安图 (扫速 0.05 V/s) (a) ,和相应的 $\ln(I/\eta) \sim \eta^{1/2}$ 图(b) .

Fig. 3 The linear voltammogram of the SAM-modified gold electrode in the solution of 2 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ (a) and the corresponding plot of $\ln(I/\eta)$ vs $\eta^{1/2}$ (b) , Scan rate: 0.05 V/s

2.2 膜电阻对 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 体系电化学行为的影响

如果自组装膜的膜电阻是造成电极极化的主要原因,而且在循环伏安测试中膜电阻为定值,就不可能出现上述倒“S”形的极化曲线.为进一步进行分析,这里采用裸铂电极串联外加电阻元件组成研究电极,即裸铂电极串联一电阻后再与恒电位仪的“研究电极”接线端相连接,并测量其循环伏安曲线.从图4中可以看出,串联电阻后循环伏安曲线上的氧化峰与还原峰之间的间距增加,并且其电位差值随所串联电阻的增大而增大,电极反应的可逆性变差.当外加的电阻足够大时(见图4曲线e),极化曲线呈现直线,表现出纯电阻极化的特点.表明电位降几乎全部集中在外加的电阻上,曲线e的正向和反向扫描所得直线间的电流差值为双电层电容充电电流的二倍.对于SAM修饰电极,所得到的循环伏安图即如图2A(b)所示的倒“S”形曲线.我们认为,由于膜电阻较大,SAM膜修饰电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中的行为实质上主要反映了膜自身的电阻随电极电位变化的特性,自组装膜是极薄的单分子层膜,由于 Poole - Frenkel 效应^[6],膜电阻值与膜两边所施加的电压有关,而不是定值.为此我们又测定了 Au-SAM-Hg 模拟体系的 $I \sim V$ 特性.

实验是由 Au-SAM-Hg 构造的电极在没有电解液的情况下进行的(图1),排除了界面电化学反应,即可测定 SAM 自身的 $I \sim V$ 变化特性.图5a,b 分别示出 Au/SAM/Hg 的 $I \sim V$ 曲线及其对应的 $\ln(I/V) \sim V^{1/2}$ 关系.从图5a中看出,当 V 较小时,电流 I 随 V 的变化缓慢; V 较大时, I 随 V 的增大而迅速增加.当所施加的电压较大时, $\ln(I/V) \sim V^{1/2}$ 之间呈现良好的线性关系(图5b),与 SAM 修饰电极的极化曲线特征相似.由于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 氧化还原电对的交换电流较大^[7],而 SAM 的导电率很低($(6 \pm 2) \times 10^{-15} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[8,9],因此可以认为 SAM 自身的电阻是决定 Au/SAM/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电化学极化行为的主要因素.这也是有机超薄膜的一种电学特性,在由非电活性聚吡咯膜构成的 Au/PPy/Pt 体系中也发现类似的这一 $I \sim V$ 变化现象^[10].Coleman 等在氧化物层上通过有机物化学吸附形成一层“三明治”式的隧穿结构,在低温下测得的 $I \sim V$ 变化也具有类似的特征^[11,12].此外,Hg/SAM-SAM/Hg 体系也存在电阻随所加电压变化的特性^[13].

3 结 论

应用循环伏安和交流阻抗技术研究了 16 烷基硫醇 SAM 修饰金电极在含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}$

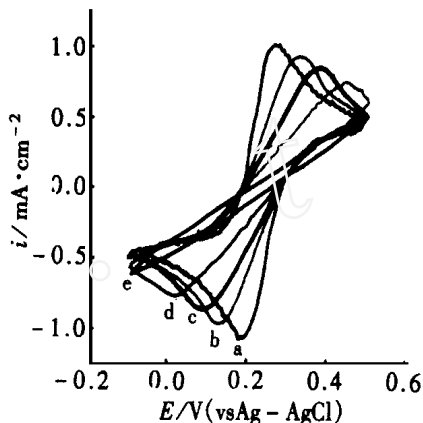


图4 裸铂电极上串联不同阻值的电阻元件后在 2 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$ 溶液中的循环伏安图,扫速 0.05 V/s

Fig. 4 The cyclic voltammograms of bare Pt electrode with an additional resistance in the solution of 2 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 0.1 \text{ mol/L KCl}$, scan rate: 0.05 V/s. The values of additional resistance are: a) 0; b) 5×10^4 ; c) 1×10^5 ; d) 2×10^5 ; e) 3×10^5 respectively

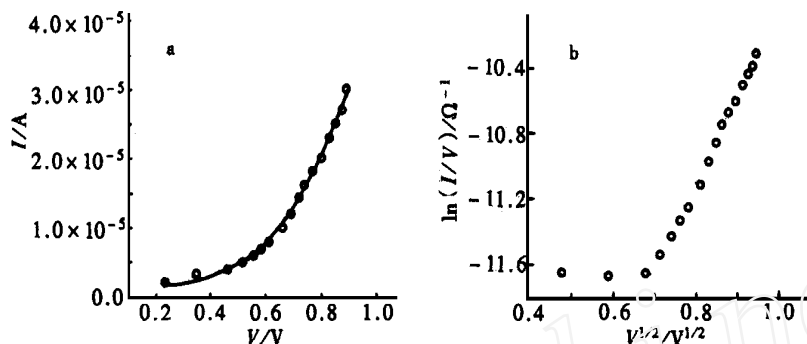


图 5 Au/ SAM/ Hg 体系的 $I \sim V$ (a) 及相应的 $\ln(I/V)$ 对 $V^{1/2}$ (b)

Fig. 5 The $I \sim V$ curve of the system Au/ SAM/ Hg (a) and the corresponding plot of $\ln(I/V)$ vs $V^{1/2}$ (b)

$(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中的电化学行为. 无“针孔”缺陷的 SAM 修饰电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中表现出倒“S”形的极化曲线. 过电位较大时, $\ln(I/V)$ 对 $V^{1/2}$ 之间具有良好的线性关系. 通过应用 Au/ SAM/ Hg 模拟体系对 SAM 膜电阻的特征进行了测定. 发现其膜电阻随外加电压的变化而变化, 在外电压较大的场合下, 膜的 $\ln(I/V) \sim V^{1/2}$ 变化也呈线性关系. 由于膜电阻的存在, SAM 膜修饰电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中的行为实质上主要反映了膜自身的电阻特征.

The Influence of Membrane Resistance on the Electrochemical Behavior of Gold Electrode Modified by Self-assembled Monolayer

CUI Xiao-li, JIANG Zhi-yu *

(Dept. of Chem., Fudan Univ., Shanghai, 200433, China)

Abstract: The electrochemical behavior of gold electrode modified by hexadecanethiol self-assembled monolayer (SAM) in the solution of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ was investigated by cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy. The pinhole-free SAM-modified gold electrode has excellent blocking properties to the interfacial electron transfer from redox couple in solution to the substrate. The current increased exponentially with the overpotential at the high potential region. A good linear relationship between $\ln(I/V)$ and $V^{1/2}$ was observed. A model system Au/ SAM/ Hg was constructed and its $I \sim V$ curve was measured. Similar phenomena were observed.

There was also a linear relationship between $\ln(I/V)$ and $V^{1/2}$ at high voltage region. It is proposed that the characteristic of pinhole-free SAM-modified gold electrode in solution of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ mainly belongs to the resistance of the self-assembled monolayer itself.

Key words: Self-assembled monolayers, Modified electrode, Resistance of membrane, Resistance polarization

References:

- [1] Ulman A. Formation and structure of self-Assembled monolayers[J]. Chem. Rev., 1996,96:1 533~1 554.
- [2] Janek R P, Fawcett W R, Ulman A. Impedance spectroscopy of self-assembled monolayers on Au(111): sodium ferrocyanide charge transfer at modified electrodes[J]. Langmuir, 1998,14:3 011~3 018.
- [3] Zhao Jian-wei, Dong Shao-jun, Liu Zhong-fan. Simulation of characteristic electrochemical behavior of a zobenzene derivative self-assembled monolayers (In Chinese) [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000,28(6):661~665.
- [4] Porter M D, Bright T B, Allara D L, Chidsey C E D. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry[J]. J. Am. Chem. Soc., 1987,109:3 559~3 568.
- [5] Nahir T M, Bowden E F. Impedance spectroscopy of electroinactive thiolate films adsorbed on gold[J]. Electrochim. Acta., 1994,39:2 347~2 352.
- [6] Tetsuya Osaka, Zhiyu Jiang, Toshiyuki Momma, Himeko Kanagawa. Stability of conductance in electroinactive polypyrrole[J]. Thin Solid Film, 1994,237:268~271.
- [7] Sabatani E, Cohen-Boulakia J, Bruening M, Rubinstein I. Thioaromatic monolayers on gold: a new family of self-assembled monolayers[J]. Langmuir, 1993,9:2 974~2 981.
- [8] Rampi M A, Schueller O J A, Whitesides G M. Alkanethiol self-assembled monolayers as the dielectric of capacitors with nanoscale thickness[J]. Appl. Phys. Lett., 1998,72:1 781~1 783.
- [9] Haag R, Rampi M A, Holmlin R E, Whitesides G M. Electrical breakdown of aliphatic and aromatic self-assembled monolayers used as nanometer-thick organic dielectrics[J]. J. Am. Chem. Soc., 1999,121:7 895~7 906.
- [10] Xie Hong, Yan Manming, Jiang Zhiyu. Transition of polypyrrole from electroactive to electroinactive state investigated by use of in situ FTIR spectroscopy[J]. Electrochim. Acta., 1997,42(15):2 361~2 367.
- [11] Coleman R V, Bell L D, Dragoset R A, Johnson A M, Lu Hao-An, Phillips E S. Barrier heights and electric-field-induced barrier shifts in doped tunnel junctions[J]. Phys. Rev. B, 1984,29:4 246~4 259.
- [12] Bai Chun-li. The theory and applications of scanning tunneling microscopy (In Chinese) [M]. Shanghai: Science and technology press of Shanghai., 1992. 10: 18~19.
- [13] Krzysztof Slowinski, Harold K Y Fong, Marcin Majda. Mercury-mercury tunneling junctions. 1. Electron tunneling across symmetric and asymmetric alkanethiolate bilayers[J]. J. Am. Chem. Soc., 1999,121:7 257~7 261.