

# 硫醇自组装膜的电化学表观有效厚度

崔晓丽<sup>\* 1) 2)</sup> 蒋殿录<sup>2)</sup> 刁 鹏<sup>1) 2)</sup>  
李俊新<sup>2)</sup> 童汝亭<sup>2)</sup> <sup>\*</sup> 顾登平<sup>2)</sup> 王心葵<sup>1)</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院山西煤炭化学研究所 太原 030001; <sup>2</sup> 河北师范大学化学系 石家庄 050016)

**摘要** 应用循环伏安及交流阻抗技术研究了 18 烷基硫醇修饰的金电极在不同浓度的  $K_3Fe(CN)_6$  /  $K_4Fe(CN)_6$  溶液中的电化学行为,测得反应的标准反应速率常数为  $\sim 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,表观电子传递系数为  $\alpha = 0.15$ ,  $\beta = 0.22$ . 提出自组装膜的电化学表观有效厚度概念及计算方法,应用表观有效厚度可以定量说明自组装膜的分子倒伏或塌陷的缺陷程度.

**关键词** 电化学,十八烷基硫醇,自组装单分子膜,表观有效厚度,缺陷

自组装单分子膜(Self-Assembled Monolayers, SAMs)是固液界面通过化学吸附形成的有序超薄膜,在金基底表面组装的硫醇 SAMs 具有良好的稳定性及有序性,受到基础研究及应用技术等方面的广泛重视,成为近年来界面化学与材料科学等领域的研究热点<sup>[1,2]</sup>. 目前有关 SAMs 的电化学研究主要集中在通过控制硫醇分子链长即从分子水平上定量控制电活性基团与电极表面的距离来研究界面电荷传输过程<sup>[3~6]</sup>,这些研究对于深入发展电化学基础理论具有重要意义. 但是,硫醇 SAMs 分子有序程度的研究报道尚不多见,本文应用电化学方法研究了 18 烷基硫醇 SAMs 修饰的金电极在不同浓度的  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  溶液中的行为,提出了 SAMs 的电化学表观有效厚度的概念及计算方法,自组装膜的表观有效厚度可以定量描述 SAMs 的分子有序程度,为进一步探索制备新型纳米级功能超薄膜提供新的电化学表征方法.

## 1 实验部分

正十八硫醇( $C_{18}SH$ ) (北京大学提供),其它试剂为分析纯,支持电解质为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 溶液,水溶液均用二次水配制.

电化学实验采用常规三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),文中所述的电位均相对于 SCE,辅助电极为大片 Pt 电极,工作电极为  $C_{18}SH$  SAMs 修饰的金电极,电极面积为  $0.05 \text{ cm}^2$ . 其制备方法及实验仪器见前文<sup>[7]</sup>.

本文 1998-09-10 收到,1998-11-22 收到修改稿; 河北省自然科学基金资助项目(298159)

<sup>\*</sup>通讯联系人

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中硫醇 SAMs 的电化学特征

在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  溶液中,由  $\text{C}_{18}\text{SH}$  SAMs 修饰的金电极表现出倒“S”型的循环伏安曲线,交流阻抗谱为单一的半圆<sup>[7]</sup>,这些特征均表明电化学反应由电子转移步骤所控制,硫醇 SAMs 没有明显的针孔缺陷<sup>[8]</sup>.由于长链硫醇形成的 SAMs 在水溶液中能够阻止  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  等无机离子的渗透<sup>[9]</sup>,基底电极与溶液中电活性物质之间的电子转移可能通过 SAMs 的电子隧道来实现<sup>[3,4,5,10]</sup>.下面从三个角度对 CV 数据进行处理,并计算实验的标准速率常数.

以不同电势下的电流密度  $i$  对浓度  $C$  作图<sup>[11]</sup>,  $i = nFk_{\text{app}}C$ ,均得线性关系良好的直线,由直线的斜率( $S$ )求得不同电势下的  $k_{\text{app}}$ ,对阴极过程,据  $k_{\text{pp}} = k_s \exp(-anF/RT)$ ,以  $\lg(S)$  对  $\lg(C)$  作图可求标准反应速率常数  $k_s$  及  $r$ ,同样可求阳极过程标准反应速率常数  $k_s$  及  $r$ (表 1,其中  $r$  为相关系数).由表 1 可以看出,由阴极过程及阳极过程求得的  $k_s$  均在同一数量级,比在裸电极上的标准反应速率常数<sup>[12]</sup> ( $7 \sim 10$ )  $\times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  小了许多,表明硫醇 SAMs 对电子转移的阻碍作用.

表 1 硫醇 SAMs 修饰金电极的电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters of octadecanethiol SAMs modified Au electrode

	Cathode process		Anode process	
	Slope	r	Slope	r
$\lg(S) \sim$	7.81	0.984	9.38	0.997
$k_s/10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	1.28		0.92	
( )	0.20		0.24	

对于某一浓度下的极化曲线,在强极化区,直接以  $\lg i$  对  $\lg C$  作图,由 Tafel 直线的斜率可求传递系数,得  $\alpha = 0.15$  和  $\alpha = 0.22$ .该数值与  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  的浓度无关,且与上述方法得到的结果基本一致.两条 Tafel 直线外推到  $\lg i = 0$  附近的交点可得交换电流密度  $i_0$ (表 2 中(d)列),以  $i_0$  对浓度作图,由斜率求出  $k_s$ .由  $\lg i$  对  $\lg C$  图的直线截距也能得到  $i_0$ (表 2 中(b)列是从阴极支截距所得,(c)列是从阳极支截距所得),同样可得到  $k_s$ .

将平衡电位附近的极化曲线进行线性回归<sup>[11]</sup>,由直线的斜率可求表观反应电阻  $R_r$

$$R_r = -(\partial E / \partial i)_C = (RT/nF) / (i_f + i_b)$$

在平衡电势时,  $i_f = i_b = i_0$

$$R_r = (RT/nF) [1/i_0]$$

进而可求交换电流密度  $i_0$ .以  $i_0$  对  $C$  作图也得到标准反应速率常数(表 2 中(a)例).

表2 不同浓度下的18-巯醇 SAMs 修饰金电极的循环伏安测试结果

Tab.2 CV measurement results of the SAMs in different concentration of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 浓度 $C/\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	交换电流密度 $i_0/10^{-7} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$			
	(a)	(b)	(c)	(d)
0.99	0.97	3.47	1.78	2.69
1.96	1.58	5.27	2.85	4.17
2.91	2.04	6.70	3.46	5.25
3.84	2.41	8.87	4.59	6.92
4.76	3.37	11.61	5.49	8.67
$k_s/10^{-6} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	0.69	2.18	1.01	1.62
$d_e/\text{CH}_2$	11.3	10.2	10.8	10.3

## 2.2 完全理想硫醇 SAMs 电子转移的标准速率常数的估算

对于完全理想的18-巯醇 SAMs,电子转移为隧穿过程,其标准反应速率常数为<sup>[10]</sup>

$$k_s = k_0 e^{-d}$$

隧穿系数取<sup>[5]</sup>  $1.02/\text{CH}_2$ ,对于沿碳链的隧穿过程, $d$ 为18个 $\text{CH}_2$ ,裸金电极上的电子转移标准速率常数 $k_0$ 取<sup>[13]</sup>  $0.07 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_s = 7.44 \times 10^{-10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .显然,实测结果远高于此数值,表明电子转移不是沿碳链的隧穿过程,或者说电子隧穿的厚度低于18个 $\text{CH}_2$ .

如果是沿理想的18-巯醇 SAMs 空间的隧穿过程,由于硫醇分子与金基底具有约30度的倾角,则厚度为  $18 \times 0.866 = 15.6$  个 $\text{CH}_2$ .电子转移的速率常数为  $k_s = 8.6 \times 10^{-9} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .与实测值比较,推测电子转移也不是沿理想的18-巯醇 SAMs 的空间隧穿过程.

## 2.3 SAMs 的电化学“表现有效厚度”

从不同角度求得的实验值  $k_s$  均为  $\sim 10^{-6} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,与理论值相比较,说明 SAMs 的硫醇分子有倒伏或塌陷的缺陷(图1).电子转移主要发生在硫醇分子倒伏或塌陷的缺陷处<sup>[3]</sup>.这种缺陷具有随机性,不易受外界人为条件控制.尽管没有暴露金基底,但缺陷的多少也将影响 SAMs 的质量, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  的异相电子转移速率常数也将有所差别.为了定量描述硫醇分子倒伏或塌陷的多少,我们从电化学的角度提出“自组装膜的表现有效厚度  $d_e$ ”概念,以此定量说明 SAMs 中分子的有序程度和膜的质量.

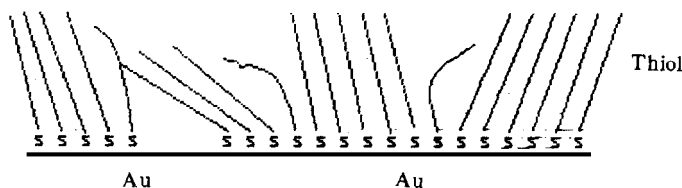


图1 SAMs 的硫醇分子可能的倒伏或塌陷状态

Fig.1 Cartoons of possible defect site types at the alkanethiol monolayers coated Au electrode

定义:自组装膜的表现有效厚度  $d_e = d(\text{理}) - \left[ \ln \frac{k(\text{表})}{k(\text{理})} \right] /$

式中  $k(\text{表})$ ,  $k(\text{理})$  分别表示有倒伏或塌陷的 SAMs 修饰电极及完全理想的 SAMs 修饰电极的电子转移的标准速率常数.  $d(\text{理})$  表示硫醇分子的链长, 为电子隧穿系数. 由定义可以得到 SAMs 的表现有效厚度  $d_e$  (见表 2),  $d_e$  越接近于硫醇分子的链长, 表明 SAMs 中分子的有序程度越好. 由于不同处理方法得到的  $d_e$  基本一致, 平均值为  $10.7\text{CH}_2$ . 此概念仅适用于衡量无针孔缺陷但存在倒伏或塌陷的缺陷的 SAMs 的质量, 对于有针孔缺陷的 SAMs, 还是应当用“覆盖度”来描述针孔的多少.

### 3 结 论

通过改变浓度建立了由电化学结果推测硫醇 SAMs 微观结构的方法, 通过改变  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  浓度的实验, 测得电子转移的标准速率常数低于理想的 SAMs 的电子隧穿的标准速率常数, 说明 SAMs 的硫醇分子有倒伏或塌陷造成的缺陷, 提出的 SAMs 的表现有效厚度的概念, 可以定量描述构成 SAMs 的分子的有序程度, 对于其他类型的 SAMs, 只要电子转移为隧穿过程, 此概念也是适用的.

## The Electrochemical Apparent Effective Thickness of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers

Cui Xiaoli \* <sup>1), 2)</sup> Jiang Dianlu<sup>2)</sup> Diao Peng<sup>1), 2)</sup> Li Junxin<sup>2)</sup>

Tong Ruting<sup>2)</sup> \* Gu Dengping<sup>2)</sup> Wang Xinkui<sup>1)</sup>

<sup>(1)</sup> Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001;

<sup>(2)</sup> Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

**Abstract** The electrochemical behavior of octadecanethiol self-assembled monolayers modified gold electrode in different concentration of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  is investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. It is determined that the apparent heterogeneous rate constant  $k_s$  is in the order of  $10^{-6} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , the apparent electron transfer coefficients are 0.15 and 0.22. The apparent effective thickness of the SAMs is established which can be used to describe the molecular ordering degree of self-assembled monolayers.

**Key words** Electrochemistry, Octadecanethiol, Self-assembled monolayers, The apparent effective thickness, Defects

## References

- 1 Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.* ,1996 ,96 :1 533
- 2 董献堆,陆君涛,查全性. 巯基化合物自组装单分子层的研究进展. *电化学* ,1995 ,1 (3) :248
- 3 Becka A M , Miller C J. Electrochemistry at  $\gamma$ -hydroxy thiol of redox kinetics at large overpotential. *J. Phys. Chem.* ,1992 ,96 :2 657
- 4 Miller C ,Cuendet P ,Gratzel M. Adsorbed  $\gamma$ -hydroxy thiol monolayers on gold electrodes:evidence for electron tunneling to redox species in solution. *J. Phys. Chem.* ,1991 ,95 :877
- 5 Xu Jie ,Li Hulin ,Zhang Y. Relationship between electronic tunneling coefficient and electrode potential investigated using self-assembled alkanethiol monolayers on gold electrodes. *J. Phys. Chem.* ,1993 ,97 :11 497
- 6 Yu H Z ,Shao H B ,Luo Y et al. Evaluation of the tunneling constant for long range electron transfer in azobenzene self-assembled monolayers on gold. *Langmuir* ,1997 ,13 :5 774
- 7 崔晓丽,蒋殿录,刁 鹏等. 硫醇在金电极上的 SA 单分子层膜的电化学研究. *高等学校化学学报* ,1999 ,20 (5) :800
- 8 Nahir T M ,Bowden E F. Impedance spectroscopy of electroinactive thiolate films adsorbed on gold. *Electrochimica Acta* ,1994 ,39(16) :2 347
- 9 Takehara K ,Takemura I ,Ide Y. Electrochemical studies of the permeation of FAD and UQ. Into the self-assembled n-alkanethiol monolayer formed on a gold electrode. *J. Colloid Sci* ,1993 ,156 :274
- 10 Rubinstein I ,Sabatani E. Organized self-assembling monolayers. 2. Monolayer-based ultramicroelectrodes for the study of very rapid electrode kinetics. *J. Phys. Chem.* ,1987 ,91 :6 663
- 11 Bard A J , Faulkner L R. *Electrochemical Methods*. New York :John Wiley & Sons ,1980
- 12 [日]藤岛昭,相泽益男,井上徽著. *电化学测定方法*. 陈震,姚建年译. 北京:北京大学出版社 ,1995