

## 自组装膜修饰悬汞电极的制备及电化学特性\*

蒋殿录 杨卫华 童汝亭

(河北师范大学化学系, 石家庄 050016)

关键词: 悬汞电极, 单层膜, 双层膜

学科代码: B030606

电子跨膜传递一直是生物能学的中心问题, 长期以来生物学家和化学家一直为能在分子水平上研究生物膜上电子传递过程的模型体系而不懈努力. 提出的模型体系有平板双分子层膜(planner bilayer lipid membrane, BLM)<sup>[1]</sup>、泡囊<sup>[2]</sup>、和固体支撑双分子层膜(solid supported bilayer lipid membrane, S-BLM)<sup>[3]</sup>等, BLM 膜与实际生物膜最为相似, 但极不稳定; S-BLM 膜稳定性好, 但基底不平, 缺陷大, 研究电子跨膜传递困难. 而 80 年代初, 自组装(Self-Assembly, SA)作为一种专门的新型成膜技术得到迅速发展, 由自组装技术构造的这种有序分子膜, 不但具有传统 LB 膜的有序性, 同时还具有较高的稳定性. 而 Hg 作为一种液态金属, 相对于其它金属基底而言, 可提供原子级平整的表面, Hg 电极在使用之前也无需特殊处理<sup>[4]</sup>, 因此 Hg 可作为一种理想的基底来研究单层膜和双层膜的性质. 本文应用交流阻抗及循环伏安技术测试了十二烷基硫醇(12SH)自组装膜修饰悬汞电极(Hg/12SH SAM)、十二烷基硫醇/卵磷脂混合双分子层膜修饰悬汞电极(HBM)在不同浓度电活性物质 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中的电化学行为. 提出体系的等效电路, 求算出标准跨膜电化学反应速率常数  $k^0$ , 膜的电化学表观有效厚度  $d$  等参数.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与溶液制备

KCl 为分析纯(天津塘沽鹏达化工厂),  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  分析纯(北京化工厂),  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  分析纯(天津市化学试剂三厂), Hg 分析纯(天津市化学试剂一厂), 卵磷脂(*L*- $\alpha$ -phosphatidylcholine, 99%, Sigma), *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  分析纯(北京化工厂), 无水乙醇分析纯(北京化工厂), 正十二烷基硫醇(*n*-dodecanethiol)分析纯(广州市化学试剂玻璃仪器批发部), 正癸烷(*n*-decane, 上海化学试剂采购供应站分装厂).

配制  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 溶液;  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  /  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  /  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 溶液;  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  正十二烷基硫醇的无水乙醇溶液; 以 *n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  / *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (3/1, V/V) 混合溶剂为溶剂, 配制  $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  卵磷脂 /  $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  正十二烷基硫醇的混合成膜液.

1999-06-21 收到初稿, 1999-08-26 收到修改稿. 联系人: 童汝亭. \*河北省自然科学基金资助项目

所有水溶液的配制及清洗仪器均用石英亚沸高纯水蒸馏器(江苏丹阳门石英玻璃厂)重蒸的去离子蒸馏水。

### 1.2 Hg/12SH SAM、HBM 的制备

悬汞电极的毛细管端面先在水乙醇中浸泡 30 min, 用二次水冲洗, 高纯 N<sub>2</sub> 吹干, 放入成膜液中 1 h, 然后放入 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl 溶液中, 控制 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> 的加入量, 对其在不同浓度电活性物质溶液中进行电化学行为测试。

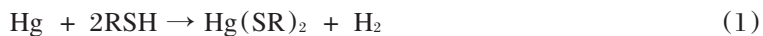
### 1.3 实验方法及仪器

M273 恒电位/恒电流仪, M5208 锁相放大器, 486 微机, M388 阻抗实验软件(均为 PARC 公司)。M270 循环伏安测试软件, 对交流阻抗数据分析及等效电路的参数拟合采用 EQU 软件。常规三电极体系, 研究电极为膜修饰悬汞电极, 大面积的 Pt 片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Hg/12SH SAM 在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl 溶液中的电化学行为

将悬汞电极插入正十二烷基硫醇(12SH)成膜液中后, 12SH 会迅速吸附到 Hg 表面, 并与 Hg 自发反应生成汞-硫醇产物和 H<sub>2</sub><sup>[5]</sup>。



其中 R 代表烷基(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>-)。

对于非电活性的硫醇自组装膜修饰悬汞电极, 在支持电解质溶液中其 Faraday 电阻趋于无穷大, 电极为理想极化电极, 电极等效电路为 RC 串联电路, 故其阻抗的复数平面图为垂直于 Z' 轴的直线(在开路电势下作图, 下同), 导纳的复数平面图应为半圆, 如图 1(A、B)所示。

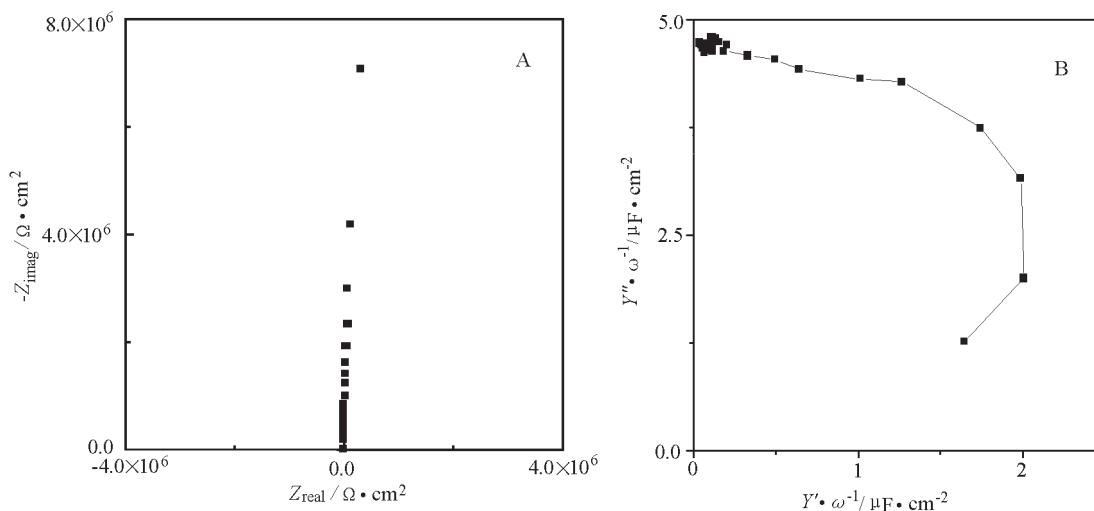


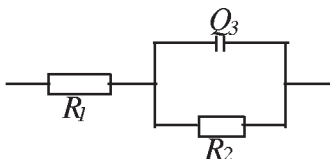
图 1 Hg/12SH SAM 在 0.1 mol·L<sup>-1</sup>KCl 中的阻抗图(A)和导纳图(B)

Fig. 1 Experimental impedance (A) and capacitance plane plot(B) of Hg/12SH SAM in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl solution (10<sup>5</sup> - 0.01Hz)

## 2.2 Hg/12SH SAM 在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中的电化学行为

### 2.2.1 Hg/12SH SAM 在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中交流阻抗行为

由图 2 可看出, Hg/12SH SAM 在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  溶液中交流阻抗谱图为半圆, 表明膜无针孔缺陷, 电子传递由单一的电化学过程所控制. 等效电路为  $R_1(R_2 Q_3)$ , 如图所示



其中  $R_1$  是溶液电阻,  $R_2$  是电化学反应电阻, 随电活性物质浓度的增大而减小,  $Q_3$  认为是膜电容. 电子跨膜传递通过隧穿来实现.

根据平衡电位下电化学反应电阻与电活性物质浓度的关系, 求出标准跨膜电化学反应速率常数  $k_m^0$  [6, 7],

$$k_m^0 = RT / n^2 F^2 R_2 c^0 \quad (2)$$

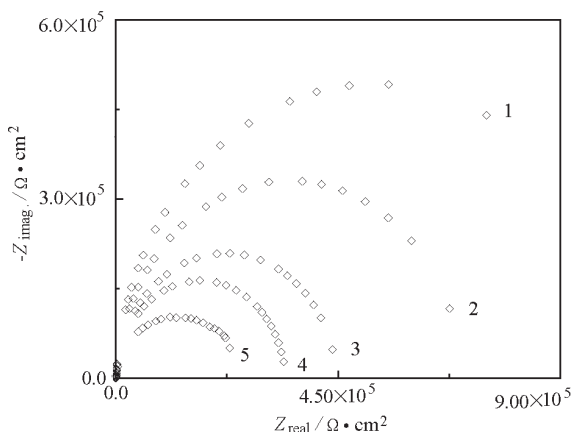


图 2 Hg/12SH SAM 在 0.98(1)、1.45(2)、1.95(3)、2.40(4)、3.38(5)  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  溶液中的交流阻抗谱图

Fig. 2 Experimental impedance plane plots of Hg/12SH SAM in 0.98(1)、1.45(2)、1.95(3)、2.40(4)、3.38(5)  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  solution ( $10^5 - 0.01\text{Hz}$ )

控制的氧化还原峰消失, 且电流值与扫速无关, 表明硫醇自组装膜的存在阻碍了  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  氧化还原反应的进行, 减小了电化学反应速率, 电化学反应由 Hg/12SH SAM 上的电化学过程控制, 电子跨膜传递通过电子隧道来实现, 同时表明 Hg/12SH SAM 无针孔缺陷.

式(2)中  $n$  为电子转移数. EQU 分析的结果与用式(2)求出的  $k_m^0$  值如表 1 所示, 进而求出其平均值  $\bar{k}_m^0 = 3.17 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 取  $\beta' = 1.02/\text{CH}_2$  [8],  $k_{0\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}}^0 = 0.07 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 根据  $k^0 = k_m^0 \exp(-\beta' d)$  求得 Hg/12SH SAM 的电化学表观有效厚度  $d = 12.06$  个  $\text{CH}_2$ , Hg/12SH SAM 的电化学表观有效厚度接近于完美 Hg/12SH SAM 厚度的 12 个  $\text{CH}_2$ , 说明 12- 硫醇分子紧密定向排列在汞表面上, 可认为跨膜电子传递是沿硫醇分子碳链的电子隧穿. 表中  $n$  越接近于 1, 表明膜越平整, 为一电容.

### 2.2.2 Hg/12SH SAM 在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中的循环伏安行为

图 3A 为 Hg/12SH SAM 在  $2.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  溶液中的循环伏安图. 可看出, 在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  溶液中受扩散

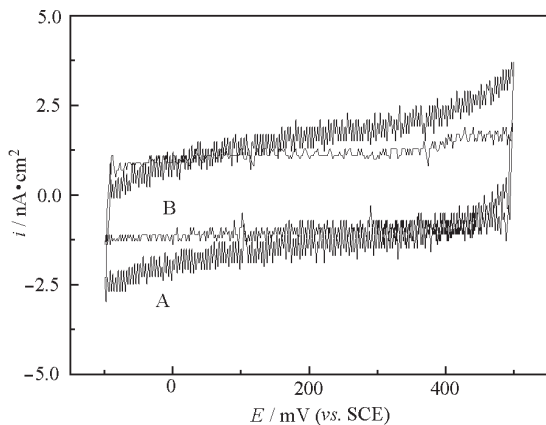


图3 Hg/12SH SAM 在  $2.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  (A) 和 HBM 在  $5.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  (B) 中的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammogram plots of Hg/12SH SAM in  $2.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  (A) HBM in  $5.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  solution (B) ( $v: 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

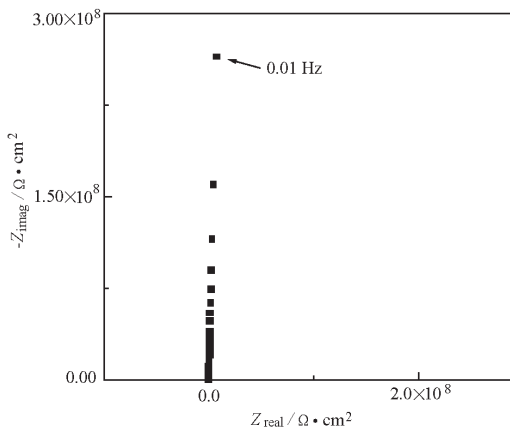


图4 HBM 在  $5.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  溶液中的交流阻抗谱图

Fig. 4 Experimental admittance plane plot of HBM in  $5.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  solution ( $10^5 - 0.01 \text{ Hz}$ )

表1 Hg/12SH SAM 在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  溶液中阻抗谱拟合结果

Table 1 Nyquist results of the impedance plane plots of Hg/12SH SAM in  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  solution

$c/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{-5} R_2/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_3/\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$n$	$10^7 k_m^0/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^7 k_m^0/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
0.98	10.447	1.16	0.986	2.98	
1.45	7.034	1.16	0.986	3.07	
1.95	4.469	1.17	0.988	3.19	3.17
2.40	3.430	1.18	0.987	3.26	
3.38	2.334	1.15	0.986	3.37	

### 2.3 HBM 在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中的电化学反应行为

从图4可看出,形成双层膜后,阻抗谱图为一一直线,这充分说明此双层膜为一绝缘膜,膜电阻相当大,对异相电子传递反应的阻碍作用相当强,膜非常完美,可用RC串联电路拟合其等效电路,其中R为溶液电阻,C为膜电容. EQU拟合结果如表2所示. 可见双层膜膜电容约为单层膜膜电容的一半, n值非常接近于1,进一步说明此双层膜表面非常平整,膜很完美<sup>[9]</sup>.

从图3B可见,形成双分子膜后,在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  溶液中的电流比在 Hg/12SH SAM 上的更小,表明双分子层膜几乎完全阻碍了异相电子传递反应,与上文交流阻抗结果一致. 这也说明基本上形成较为完美的双层膜. 由于 Hg 可提供原子级平整的表面,克服了金属基底不平的缺

表2 HBM 在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  溶液中阻抗谱拟合结果

Table 2 Nyquist results of the impedance planeplots of HBM in  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  solutions

$c/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$Q/\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$n$
0.99	0.63	0.988
2.02	0.66	0.987
3.02	0.67	0.983
4.03	0.67	0.984
5.01	0.68	0.983

陷,因而较田心棣等在金属(如 Pt、Ag 等)的新生表面上自组装形成的 S-BLM 膜及本实验室以金支撑制备的类脂双层膜有较大改进<sup>[10,11]</sup>,为进一步在双分子层膜中嵌入其它电活性物质来研究电子跨膜传递打下了基础。

### 3 结论

我们利用自组装技术成功地在 Hg 电极上制备出单层膜和双层膜,膜的完美性大幅度提高,为研究跨膜传递打下基础。

### 参 考 文 献

- 1 Mueller P, Rudin D O, Tien H T, *et al.* *Nature*, **1962**, **194**: 979
- 2 Bangham A D, Standish M M, Watkins J C. *J. Mol. Biol.*, **1965**, **13**: 238
- 3 Tien H T, Salamon Z. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1989**, **22**: 211
- 4 Sevilla J M, Pineda T, Madueno R, *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, **1998**, **442**: 107
- 5 Turyan I va, Mandler Danlel. *Anal. Chem.*, **1994**, **65**: 58
- 6 Sabatani E, Rubinstein I. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**: 6663
- 7 Tian Zhaowu. *The Reskarch methods of Electrochemistry*, Beijing: Science Press, 1984, 77p  
[田昭武. 电化学研究方法, 北京: 科学出版社, 1984. 77p]
- 8 Xu J, Li H-L, Zhang Y. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 11497
- 9 Bates J B, Chu Y T, Stribling W T. *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, **60**: 627
- 10 Peng Diao, Dianlu Jiang, Xiaoli Cui, *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, **1999**, **464**: 61
- 11 Cui Xiaoli, Jiang Dianlu, Li Junxin, *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1999**, **20**(5): 800  
[崔晓丽, 蒋殿录, 李俊新等. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1999**, **20**(5): 800]

## The Preparation and Electrochemical Characterization of Self-assembled Membrane Modified Hanging Mercury Drop Electrode\*

Jiang Dianlu    Yang Weihua    Tong Ruting  
(*Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016*)

**Abstract**    The electrochemical behavior of self-assembled *n*-dodecanethiol monolayer and *n*-dodecanethiol/phosphatidylcholine hybrid bilayer modified HMDE in different concentration of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  solutions has been studied by using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy measurements. The equivalent circuit of different system have been put forward. We also calculate the normal electron tunneling rate constant  $k^0$  and the apparent thickness  $d$  of the membrane.

**Keywords:**    Hanging mercury drop electrode(HMDE),    Self-assembled monolayer,  
Self-assembled bilayer

---

Received 1999-06-21, Revised 1999-08-26. Correspondent: Tong Ruting. \*The Project Supported by Hebei SFC