

# 自组装金团簇电极库仑台阶现象和 电化学阻抗谱研究

文 莉<sup>2</sup>, 林仲华<sup>1</sup>, 翁少煌<sup>2</sup>, 周剑章<sup>1</sup>

(1. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 2. 化学化工学院化学系, 厦门 361005)

**摘要** 采用示差脉冲伏安法研究了自组装单层保护金纳米团簇 ( $C_8AuMPC$ ) 在常温下二氯甲烷溶液中的量子化电容充电效应. 研究表明, 该团簇在  $-0.8 \sim 0.8$  V 电位范围内有 4 对明显的量子化电容充电峰. 同时采用电化学阻抗谱对  $C_8AuMPC$  修饰金电极体系的界面结构进行了表征, 研究表明, MPC 自组装层存在两个界面, 即金电极-MPC 层界面和 MPC 层-溶液界面; 这两个界面的界面电容在 MPC 的零电荷电位 ( $\approx -0.2$  V) 附近均基本保持不变, 随着电位正移或负移到一定程度, 界面电容发生变化. 进一步利用双隧道结金属岛库仑阻塞效应理论讨论了已有报道中对 MPC 量子化电容充电的理论分析结果, 并证明电化学阻抗谱也是研究 MPC 量子化电容充电效应的有效方法. 另外, 用示差脉冲伏安法及循环伏安法研究了电活性物种二茂铁对  $C_8AuMPC$  量子化电容充电的影响, 发现溶液中的电活性物种对 MPC 层-溶液界面的电子传递的贡献可以忽略, 表明该界面的电子传递主要发生在纳米粒子之间.

**关键词** 自组装金纳米粒子; 量子化电容充电; 电化学阻抗谱; 界面结构

中图分类号 O647.11

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)02-0350-06

单层保护团簇 (Monolayer Protected Clusters, MPC) 是指在纳米粒子表层修饰或组装一层单分子层形成具有特殊功能的纳米结构. 由于这些单层保护的纳米粒子本身所具有的独特的电子和电学性质, 特别是量子化电容充电性质, 使得这些纳米粒子在新型纳米电子器件和纳米电路的发展中具有很大的应用潜力<sup>[1-5]</sup>. Murray 和 Chen 等<sup>[6,7]</sup> 研究了 MPC 在溶液中的量子化充电性质. 近年来, 自组装二维有序金属纳米团簇对单电子晶体管 (SETs) 发展的重要作用已成为关注的焦点<sup>[4]</sup>. Chen 等<sup>[8-13]</sup> 研究了自组装 MPC 的量子化电容充电效应, 讨论了溶剂效应及电解质离子对 MPC 组装体量子化电容充电特征的影响, 并对 MPC 单电子传递过程的动力学进行了研究. Murray 和 Chen 等<sup>[12,13]</sup> 对自组装二维有序 MPC 电极的金属电极-MPC 层和 MPC 层-溶液的界面结构也进行过讨论, 但是这两个界面的结构仍然不清楚, 需要进行更进一步的深入研究, 以利于深入理解这类电化学库仑台阶现象, 充实量子点单电子行为的有关理论. 本文在常温下观察了自组装  $C_8AuMPC$  的量子化电容充电现象, 研究了支持电解质浓度和电活性物种对 MPC 量子化电容充电特征的影响; 采用交流阻抗法, 通过测定自组装  $C_8AuMPC$  产生库仑台阶效应时的电化学阻抗谱, 对电极-MPC 层和 MPC 层-溶液的界面结构进行了表征, 研究了界面的电化学性质.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

辛硫醇 ( $C_8H_{17}SH$ , 纯度 98%, Alfa Aesar 公司), 壬二硫醇 ( $HSC_9H_{18}SH$ , 纯度 97%, Alfa Aesar 公司), 硼氢化钠 ( $NaBH_4$ , 纯度为 99%, Aldrich 公司), 正四丁基高氯酸铵 [ $(C_4H_9)_4NClO_4$ , TBAP, 纯度为 99%, Alfa Aesar 公司], 二茂铁 [ $Fe(Cp)_2$ , 纯度为 98%, Aldrich 公司]. 其它试剂均为分析纯 (中国国药集团上海化学试剂有限公司). 使用电阻为 18.0 M $\Omega$  以上的超纯水配制溶液.

收稿日期: 2007-06-29.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20433040) 和福建省自然科学基金 (批准号: Z0513002) 资助.

联系人简介: 周剑章, 男, 博士, 讲师, 主要从事纳米电化学研究. E-mail: jzzhou@xmu.edu.cn

## 1.2 单层保护金纳米团簇 ( $C_8AuMPC$ )的合成及表征

$C_8AuMPC$ 的合成采用改良的两相体系法<sup>[14,15]</sup>: 将 8 mL 含 0.1 mol/L 正四丁基溴化铵  $[(C_4H_9)_4NBr]$  的四氢呋喃溶液加入到 5 mL 含  $3.5 \times 10^{-2}$  mol/L  $HAuCl_4$  的 NaCl 饱和溶液中, 剧烈搅拌 30 min 后, 快速加入 12 mL 含 0.0438 mol/L  $C_8H_{17}SH$  的四氢呋喃溶液. 搅拌 10 min 后, 在剧烈搅拌下较快地匀速加入 5 mL 新配制的含 0.42 mol/L  $NaBH_4$  的 NaCl 饱和水溶液. 搅拌 30 min 后, 用分液漏斗获得有机相, 在室温下旋转蒸发, 得到黑褐色沉淀. 继续用超纯水和甲醇少量多次洗涤, 以除去剩余的杂质. 再向其中加入 30 mL 乙醇, 在室温下超声振荡 5 min. 静置 24 h 后, 用玻璃砂漏斗过滤, 滤液经旋转蒸发除去乙醇.

所得样品用透射电子显微镜 (JEM-2100HC, JEOL, Japan) 观察其金属团簇中金核的大小. TEM 测量结果表明, 金核的平均直径为 1.6 nm, MPC 粒子的尺寸分布比较单一.

## 1.3 自组装 $C_8AuMPC$ 修饰金电极的制备及表征

将  $C_8AuMPC$  以正己烷为溶剂制成金溶胶, 利用壬二硫醇部分交换金纳米点上链烷基硫醇盐保护层, 使得纳米粒子表面被不同的外部硫羟基团活化. 过量的二硫醇和被置换下来的硫醇盐用正己烷-甲醇体系通过相萃取的方法除去. 取直径为 200  $\mu m$  的金圆盘电极, 实验之前依次用 6# 金相砂纸, 3, 1, 0.2 和 0.05  $\mu m$  的  $Al_2O_3$  粉进行机械抛光, 经超纯水和无水乙醇超声清洗, 用氮气吹干后垂直插入到上述溶液中, 进行 24 h 的  $C_8AuMPC$  组装, 然后再用大量的乙醇淋洗, 并用氮气吹干, 进行电化学测试.

采用扫描隧道显微镜 (Nano Scope E, Veeco, USA, STM) 观测自组装  $C_8AuMPC$  在 Au(111) 面上的结构 (图 1).

由图 1 可见, 纳米粒子排列得比较紧密, 粒子尺寸主要分布在 4~5 nm 范围内, 局部粒子有团聚发生. 粒子团聚可能是由于二硫醇部分交换金纳米粒子表面的链烷基硫醇盐保护层后, 粒子通过其表面的外部硫羟基团发生交联所致. 粒子之间存在间隙, 间隙尺寸主要分布在 4~9 nm 范围内.

## 1.4 电化学测试

循环伏安 (CV) 和示差脉冲伏安 (DPV) 测试使用 CHI 660 电化学工作站 (CH Instruments, USA), 交流阻抗测试使用 Autolab 电化学工作站 (PG STAT30, Eco Chemie BV, Netherlands). 进行 DPV 测试时, 仪器设定电位扫描为单向. 采用三电极系统, 工作电极为金圆盘电极 (直径为 200  $\mu m$ ), 铂片为辅助电极,  $Ag/AgCl$  电极为参比电极. 电解液为含有 TBAP 的  $CH_2Cl_2$  溶液. 测试前实验体系需先通氮气后再密封, 以尽可能减少  $CH_2Cl_2$  的挥发和氧气的干扰.

## 2 结果与讨论

### 2.1 量子化电容充电和界面结构

图 2 是  $C_8AuMPC$  修饰金电极在常温下含 0.1 mol/L TBAP 的  $CH_2Cl_2$  溶液中的 DPV 曲线. 由图 2 可见, 在  $-0.8 \sim 0.8$  V (vs  $Ag/AgCl$ ) 电位范围内, 在 DPV 曲线上有 4 对明显的离散伏安峰出现, 其中两对峰的峰电流值较大, MPC 表现出明显的量子化电容充电特征, 即电化学库仑台阶充电效应. 利用下式<sup>[7]</sup>可计算出在测试电位范围内 MPC 双电层电容的平均值  $C_{MPC} = 4.3 \times 10^{-19}$  F.

$$C_{MPC} = e / V_C \quad (1)$$

式中,  $e$  为电子电荷值,  $V_C$  为相邻两个充电峰间的电位差.

采用交流阻抗方法测定  $C_8AuMPC$  修饰金电极在  $-0.8 \sim 0.3$  V (vs  $Ag/AgCl$ ) 电位范围内的电化学阻抗谱 (EIS). 图 3 给出了在不同电位下  $C_8AuMPC$  修饰金电极的 Bode 图 [图 3(A)] 和 Nyquist 图

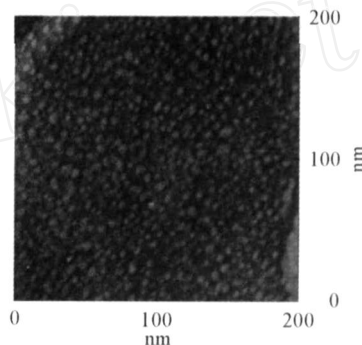


Fig 1 STM topographic image of a monolayer structure of  $C_8AuMPC$  being self-assembled on an Au(111) substrate surface

Setpoint 300 pA; bias: 400 mV; tip: Pt-Ir

[图 3(B)]. 由图 3 可见, 所有的阻抗频响曲线在高频、中频和低频均出现 3 个时间常数可分离的半圆弧, 相应的等效电路如图 3(C). 在等效电路中,  $R_L$  为溶液电阻,  $R$  为纳米点与电极表面间的欧姆电阻,  $R_{CT1}$  和  $R_{CT2}$  分别为电极与 MPC 层和 MPC 层与溶液之间的电荷传递电阻,  $Q_{EL}$  为与“裸”电极表面(粒子间的间隙)与溶液之间的界面电容有关的等效元件,  $Q_{DL1}$  和  $Q_{DL2}$  分别为电极与 MPC 层和 MPC 层与溶液之间的界面电容有关的等效元件. 根据图 3(C)的等效电路, MPC 修饰金电极体系存在 3 个界面, 即金电极-MPC 层界面, MPC 层-溶液界面和“裸”电极表面-溶液界面. 采用 Autolab 电化学工作站分析软件对 EIS 谱图进行拟合, 交流阻

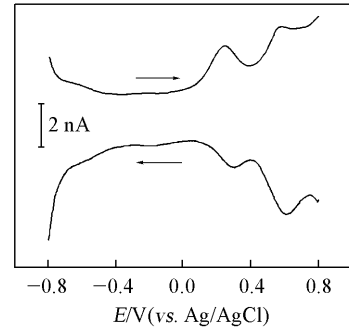


Fig 2 Differential pulse voltammogram (DPV) of the  $C_8AuMPC$  modified electrode in  $CH_2Cl_2$  solution containing 0.1 mol/L TBAP. Sweep rate: 10 mV/s; pulse amplitude: 50 mV.

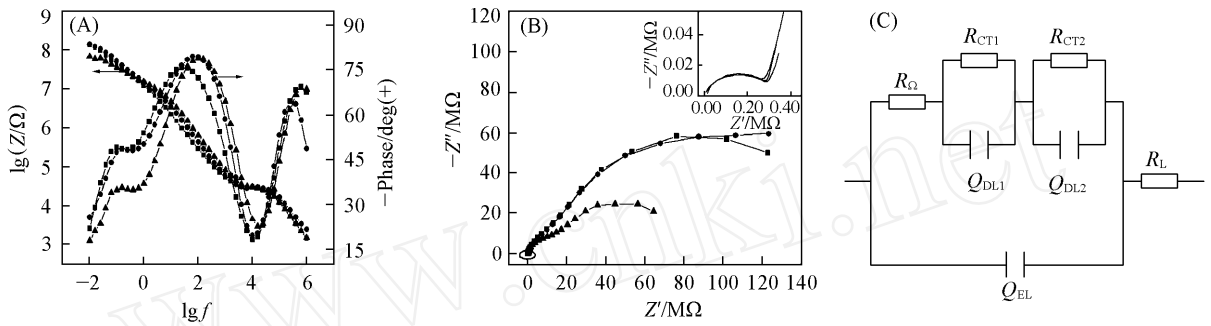


Fig 3 Bode plots(A), Nyquist plots of  $C_8AuMPC$  modified electrode(B) dependent on the applied voltage bias in  $CH_2Cl_2$  solution containing 0.1 mol/L TBAP and equivalent circuit for the particle surface assemblies(C)

(A) and (B): — — 0.3 V; — — 0.2 V; — — 0.7 V. (C)  $R$ : ohm resistance between MPC and electrode surface;  $R_{CT1}$ : charge transfer resistance between electrode and MPC layer;  $R_{CT2}$ : charge transfer resistance between MPC layer and solution;  $Q_{DL1}$ : equivalent unit between electrode and MPC layer for interfacial capacitance;  $Q_{DL2}$ : equivalent unit between MPC layer and solution for interfacial capacitance;  $Q_{EL}$ : equivalent unit between electrode surface without adsorbed MPC and solution for interfacial capacitance;  $R_L$ : solution resistance

抗等效模拟后的常相位角元件  $Q$  的参数  $n$  均接近于 1 (拟合数据略), 因此,  $Q$  可近似为纯电容  $C$ .

图 4 为  $C_8AuMPC$  修饰金电极在 0.1 mol/L TBAP 的  $CH_2Cl_2$  溶液中各界面电容和电荷传递电阻随电极电位变化的曲线. 如图 4(A) 所示, 在 MPC 的零电荷电位 ( $ca - 0.2$  V)<sup>[13]</sup> 附近, 电极-MPC 层间的界面电容 ( $C_{DL1}$ ) 和 MPC 层-溶液间的界面电容 ( $C_{DL2}$ ) 均基本保持不变, 但  $C_{DL2}$  比  $C_{DL1}$  大数倍, 这可能是

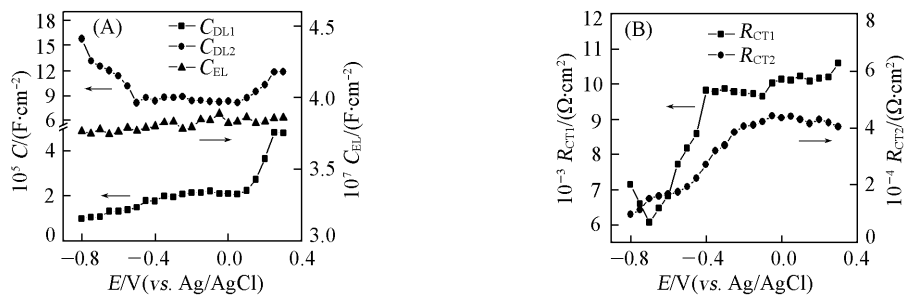


Fig 4 Variation of the interfacial capacitances (A) and the charge transfer resistances (B) of  $C_8AuMPC$  modified electrode with applied voltage bias in  $CH_2Cl_2$  containing 0.1 mol/L TBAP

(A)  $C_{DL1}$ : interfacial capacitance between electrode and MPC layer;  $C_{DL2}$ : interfacial capacitance between MPC layer and solution;  $C_{EL}$ : interfacial capacitance between electrode surface without adsorbed MPC and solution. (B)  $R_{CT1}$ : charge transfer resistance between electrode and MPC layer;  $R_{CT2}$ : charge transfer resistance between MPC layer and solution

由于 MPC 层与溶液接触界面的双电层电容较大的缘故. 当 MPC 量子化充电时, 其荷电状态发生改变, 此时 MPC 被“离子化”, 故随着电位正移或负移到一定程度,  $C_{DL1}$  和  $C_{DL2}$  发生变化. “裸”电极表面与溶液间的界面电容 ( $C_{EL}$ ) 在整个实验电位范围内基本保持不变, 表明在此电位区间内该界面双电层可能为紧密双电层, 且构成双电层的阳、阴离子的半径可能相差不大.

根据自组装 MPC 单层的电极表面覆盖度近似值  $1 \times 10^{13}$  molecules/cm<sup>2</sup>[13], 以及在电位 -0.2 V 等效电路中各参数的拟合值  $C_{DL1} = 2.1 \times 10^{-5}$  F/cm<sup>2</sup>,  $C_{DL2} = 8.4 \times 10^{-5}$  F/cm<sup>2</sup>,  $R_{CT1} = 9.8 \times 10^3 \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_{CT2} = 4.1 \times 10^4 \cdot \text{cm}^2$ , 可算出单个 MPC 在该电位下与电极和溶液间的界面电容和电荷传递电阻分别为  $C_{DL1} = 2.1 \times 10^{-18}$  F,  $C_{DL2} = 8.4 \times 10^{-18}$  F,  $R_{CT1} = 9.8 \times 10^{16}$  和  $R_{CT2} = 4.1 \times 10^{17}$ .

与利用式 (1) 估算的单个 MPC 的  $C_{MPC}$  ( $4.3 \times 10^{-19}$  F) 相比,  $C_{DL1}$  和  $C_{DL2}$  值均较大. 其主要的原因可能如下: (1) 已部分置换双巯基的 MPC 组装前在溶液中已部分交联, 导致 MPC 在金电极上的局部自组装层并非单层, 此时 MPC 在电极表面上的覆盖度大于其单层覆盖度; (2) 当利用 DPV 估算单个 MPC 的  $C_{MPC}$  时, 认为 MPC 自组装层主要有一个界面, 即一个结点; 而当用交流阻抗谱法处理时, MPC 自组装层存在两个界面, 是一个两结点体系, 因而用这两种方法估算  $C_{MPC}$  本身就存在差异.

MPC 自组装单层的界面结构的等效电路与双隧道结金属岛体系的类似 [如图 3(C) 所示]. 按照金属岛产生单电子隧穿和库仑阻塞 (即库仑台阶效应) 的条件 ( $C_{DL} > 10^{-16}$  F,  $R_{CT} \gg 25.813 \text{ k}$ ), 单个 MPC 与电极和溶液间的界面电容值和电荷传递电阻值完全符合该条件<sup>[16]</sup>. 根据双隧道结金属岛库仑阻塞效应理论, 金属岛产生库仑台阶的电压台阶:

$$V_C = \frac{2e}{C_{eq}} \quad (2)$$

当  $C_{DL1} = C_{DL2} = C$  时,

$$C_{eq} = 2C, \quad V_C = \frac{2e}{C_{eq}} = \frac{2e}{2C} = \frac{e}{C} \quad (3)$$

式中,  $C_{eq}$  为金属岛电容,  $C_{eq} = C_{DL1} + C_{DL2}$ . 对于 MPC 修饰电极,  $V_C$  为 MPC 产生库仑台阶效应时相邻两个充电峰间的电位差. 因而, 式 (3) 即为 Murray 和 Chen 等<sup>[7]</sup> 计算单个 MPC 量子化电容充电时双电层电容的公式. 由上述分析可知, 从 EIS 谱也可以得到单个 MPC 的双电层电容, 表明 EIS 谱也是研究 MPC 量子化电容充电的有效方法. 由于在介电常数比较大的水溶液中,  $C_{EL}$  大于  $C_{DL}$ , 此时双极板充电通常是通过裸露的电极部分实现的, 一般很难观测到 MPC 的量子化充电特征, 因而本文采用有机溶剂体系进行研究.

## 2.2 支持电解质浓度对量子化电容充电的影响

图 5 为  $C_8AuMPC$  修饰电极在常温下和不同浓度的支持电解质 (TBAP) 的  $CH_2Cl_2$  溶液中的 DPV 曲线. 由图 5 可见, 随着支持电解质浓度的增加, 背景电流在整个电位范围内均显著增大, 这可能是由于 MPC 修饰金电极的“裸”电极表面与溶液间的界面电容随着支持电解质浓度的增加而增大, 当电极电势变化时, 双电层充电电流增大的缘故, 同时, 这也进一步证明了 MPC 修饰金电极的“裸”电极表面的存在. MPC 量子化充电峰的峰值电流随着支持电解质浓度的增加也较为明显, 其可能的原因仍在进一步的研究中; 而当电位正移到一定程度, 由于背景电流上升得较快, 导致 MPC 充电峰的峰电流明显减小.

由上述分析可知, 支持电解质的浓度影响 MPC 量子化充电峰的峰电流大小, 支持电解质的适当浓度有利于 MPC 在电化学充电时表现出较为明显的量子化电容充电特征. 另外还发现, MPC 在不同浓度支持电解质溶液中的  $C_{MPC}$  值分别为  $4.8 \times 10^{-19}$  F

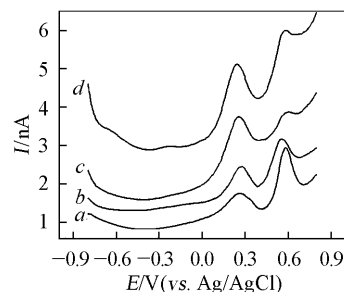


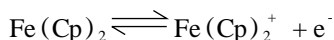
Fig 5 DPV curves of the  $C_8AuMPC$  modified electrode in  $CH_2Cl_2$  solution containing various concentrations of TBAP

a 0.0001 mol/L; b 0.001 mol/L; c 0.01 mol/L; d 0.1 mol/L. Sweep rate: 10 mV/s, the pulse amplitude: 50 mV.

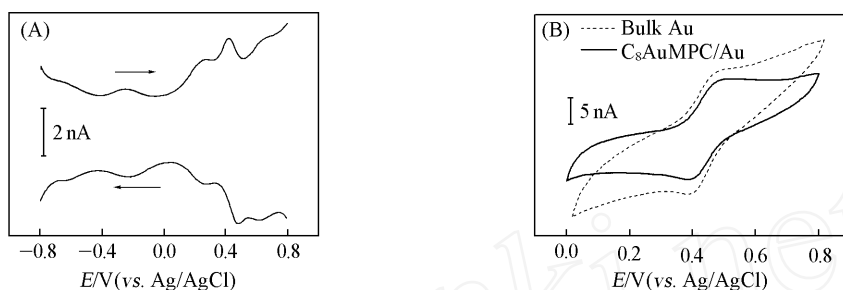
(0.0001 mol/L),  $4.5 \times 10^{-19}$  F(0.001 mol/L),  $4.2 \times 10^{-19}$  F(0.01 mol/L)和  $4.3 \times 10^{-19}$  F(0.1 mol/L),  $C_{MPC}$ 几乎没有变化,表明支持电解质浓度的改变对 MPC量子化双电层电容几乎没有影响.

### 2.3 电活性物种对量子化电容充电的影响

图 6(A)为  $C_8AuMPC$ 修饰金电极在常温下含有  $10 \mu\text{mol/L}$   $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 和  $0.1 \text{ mol/L}$  TBAP的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液中的 DPV曲线.由图 6可见,在  $-0.8 \sim 0.8 \text{ V}$ (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )电位范围内,有 5对明显的离散伏安峰出现,其中有 4对伏安峰是 MPC的量子化电容充电峰,另外在  $0.423$ 和  $0.484 \text{ V}$ 处的一对伏安峰可归属于  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 的氧化还原峰,其反应式为



比较 MPC修饰金电极分别在含和不含  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 的电解液中的 DPV曲线[见图 6(A)和图 2]可以发现,  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 对 MPC量子化充电特征(DPV曲线)几乎没有影响.



**Fig 6** DPV curve of the  $C_8AuMPC$  modified electrode in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution containing  $10 \mu\text{mol/L}$   $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  and  $0.1 \text{ mol/L}$  TBAP(A), CV curves of the  $C_8AuMPC$  modified electrode and bulk Au electrode in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution containing  $50 \mu\text{mol/L}$   $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  and  $0.1 \text{ mol/L}$  TBAP (B)

(A) The sweep rate:  $10 \text{ mV/s}$ , the pulse amplitude:  $50 \text{ mV}$ ; (B) CV sweep rate:  $100 \text{ mV/s}$

图 6(B)为  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 分别在  $C_8AuMPC$ 修饰金电极和未组装纳米粒子的金电极表面测得的 CV曲线.由图 6(B)可见,经 MPC修饰后的金电极的  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 伏安峰电位和未组装纳米粒子的金电极的基本一致,均在  $0.45 \text{ V}$ 左右,表明当 MPC修饰金电极在含有  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 的电解液中充电时,  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 主要是在 MPC修饰电极的“裸”电极表面上反应.因而,对于 MPC修饰金电极体系,其 MPC层溶液界面的电子传递主要发生在纳米粒子之间,即产生横相电子传递<sup>[17]</sup>,电活性物种包括溶液中可能残存的微量电活性杂质对该界面的电子传递(等效电路中的  $R_{CT2}$ )贡献可以忽略.

### 参 考 文 献

- [1] Sun S. H., Zeng H., Robinson D. B., *et al.* J. Am. Chem. Soc [J], 2004, **126**(1): 273—279
- [2] Wang Z. L. J. Phys. Chem. B[J], 2000, **104**: 1153—1175
- [3] Schmid G., Baumle M., Geerkens M., *et al.* Chem. Soc. Rev. [J], 1999, **28**(3): 179—185
- [4] Feldheim D. L., Keating C. D. Chem. Soc. Rev. [J], 1998, **27**(1): 1—12
- [5] Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G. Science[J], 1995, **270**: 1335—1338
- [6] Ingram R. S., Hostetler M. J., Murray R. W., *et al.* J. Am. Chem. Soc [J], 1997, **119**: 9279—9280
- [7] Chen S., Ingram R. S., Hostetler M. J., *et al.* Science[J], 1998, **280**: 2098—2101
- [8] Deng F., Chen S. Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2005, **7**: 3375—3381
- [9] Chen S., Pei R., Zhao T., *et al.* J. Phys. Chem. B[J], 2002, **106**: 1903—1908
- [10] Chen S., Pei R. J. Am. Chem. Soc [J], 2001, **123**: 10607—10615
- [11] Chen S. J. Am. Chem. Soc [J], 2000, **122**: 7420—7421
- [12] Chen S. J. Phys. Chem. B[J], 2000, **104**(4): 663—667
- [13] Chen S., Murray R. W. J. Phys. Chem. B[J], 1999, **103**: 9996—10000
- [14] CHEN Yu-Jing(陈玉静), HU Xiao-Ya(胡效亚), WANG Cheng-Yin(王贻胤), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(10): 1779—1783
- [15] Brust M., Walker M., Bethell D., *et al.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. [J], 1994: 801—802
- [16] Ferry D. K., Goodnick S. M. Transport in Nanostructure[M], Cambridge: Cambridge University Press, 1997: 228—244

[17] Pradhan S , Sun J , Deng F , *et al.* Adv Mater [J], 2006, 18: 3279—3283

## Coulomb Staircase Phenomena and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Monolayer Protected Gold Clusters Self-assembled on Gold Electrode

WEN Li<sup>2</sup>, LIN Zhong-Hua<sup>1</sup>, WENG Shao-Huang<sup>2</sup>, ZHOU Jian-Zhang<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, 2 Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Quantized capacitance charging was observed for octanethiolate self-assembled monolayer protected gold clusters ( $C_8AuMPC$ ) self-assembled on a gold electrode surface. The result from differential pulse voltammetry (DPV) shows that four pairs of well-defined quantized capacitance charging peaks appeared within the potential range from  $-0.8\text{ V}$  to  $+0.8\text{ V}$ . Electrochemical impedance spectra (EIS) of the monolayer protected clusters (MPC) modified electrode show that the electrode interfaces with adsorbed MPC consisted of two components, namely, the electrode-MPC interface and the MPC-solution interface. The interfacial capacitances of the electrode-MPC interface ( $C_{DL1}$ ) and the MPC-solution interface ( $C_{DL2}$ ) almost had no change near the potential of zero charge (ca.  $-0.2\text{ V}$ ), then  $C_{DL1}$  and  $C_{DL2}$  both changed along with increasing or decreasing the electrode potentials. Quantized capacitance charging of MPC was further theoretically analyzed by using the theory of Coulomb blockade in normal metal two tunnel junctions, confirming that EIS method was an effective method for studying quantized capacitance charging of MPC. In addition, the effect of the electroactive species-ferrocene on quantized capacitance charging of  $C_8AuMPC$  was studied. The results show that the electroactive species in the solution almost made no contribution to the electron transfer of the MPC-solution interface, which mostly occurred between the nanoparticles.

**Keywords** Self-assembling of gold nanoparticles; Quantized capacitance charging; Electrochemical impedance spectrum (EIS); Interfacial structure

(Ed : S, D)