



L-B技术在电化学研究中的应用*

华炳增 陈衍珍

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系 福建 361005)

张 韞 宏

(北京理工大学化工与材料学院 100081)

摘要 L-B技术可在分子水平上按人们的预想控制分子的排列和取向,是实现分子工程的重要手段。国内外L-B技术的研究主要集中于仿生膜、特殊材料和信息器件,新开拓的电化学应用有导电材料、光电材料、电催化作用、传感器、钝化作用和反应模板等。

一、L-B技术

Langmuir-Blodgett(简称L-B)技术是一种人为控制特殊吸附的方法,将具有脂肪链疏水端和亲水基团的双亲性分子溶于挥发性溶剂中,然后铺展在水面上,待溶剂挥发后,通过垒控制表面压,溶质分子便在空气/水界面上形成二维排列有序的单分子膜即Langmuir膜,用机械装置将分子逐层地转移到基底上,就可制备出L-B膜。按需要可制备数层乃至数百层的膜,溶质分子也有一种或多种混合。这样制成的膜具有分子排列有序、方向可控、超薄等特点。

L-B技术可在分子水平上进行设计,按人们预想的次序排列和取向,制成分子组合体系,这是实现“分子工程”的重要手段。近年来许多国家均开展这方面的研究,有关工作主要集中于下面几方面:

1 仿生膜 利用L-B技术组装磷脂和蛋白质各种有机分子,仿制生物膜结构,研究生物膜在生物现象中的能量转移和物质传输过程中所起的各种功能,如选择性的离子通道、酶、激素受体、光激活质子泵等^[1]。以揭示生命现象,探索仿生L-B功能膜的应用。

2 特殊材料 通过L-B技术设计单分子层的组合,构造出特定超分子结构,在层内或层间实现现场的合成、聚合、开发“超”分子材料。这类材料不仅有序,而且达到纳米尺度,一般有半导体、光电材料,可用于分子器件的开发。目前较多是用于制备超薄半导体和超薄导电材料。还可将L-B膜沉积到半导体材料上,以提高半导体特性^[2]。也可做为微刻蚀材料提高空间分辨率。

3 信息器件 L-B膜具有特定的分子取向和精确可控的结构特性,与合成化学相结合,有目的地制备特殊的L-B膜体系,探索在传感器、信息存贮与处理、微电子学、生物分子电子学等方面的重要应用,如将高效的非线性光学L-B膜制成频率转换、参数放大、开关与调制等特殊器件,这类器件工作过程均利用光学方法,无需经电-光转换,使高速大信息的数据处理在膜中一次并行完成,为光学计算机的开发打下基础。L-B膜可精确控制厚度,甚至达1 nm。水

* 福建省自然科学基金资助项目

平,可应用于研制与量子力学隧道效应有关的器件。

L-B技术广泛应用于许多领域,而在电化学中应用L-B技术还处于发展阶段,本文主要阐述L-B技术在电化学中的应用。

二、L-B膜修饰电极

电极材料的表面状态及电磁性是影响电化学反应的主要因素。在分子水平上人为控制电极的表面状态,对电极表面进行“分子剪裁”,即修饰电极,修饰分子的固有特性决定电极的功能。修饰方法由吸附法、共价键法发展到电聚合物涂层,这些方法还不能精确控制分子的取向和排列。L-B膜技术能实现分子水平的组装设计,制作出具有空间次序的分子组合,不仅具有功能电极的优越性,也为研究界面电子转移提供必要的条件。自组合法(self-assembly)也能制得有序单层膜,但实验条件较为苛刻。

1 L-B膜修饰电极的特性 L-B膜实质上是一种特殊的吸附方法,其修饰电极的电化学行为与吸附分子有相似之处。如阴阳极峰基本上相对称,无扩散因素的影响。而L-B膜修饰电极具有分子排列紧密有序,活性分子间存在较强烈的相互作用,修饰层很薄(一个或几个分子层)等特点。

当活性成膜分子垂直于电极表面,高度紧密有序取向时,L-B膜因为分子间存在强烈的相互作用,氧化还原峰可能分裂或变宽。如单一 $C_{22}MV$ (MV 为N-甲基紫, C_{22} 为N-二十二烷基)L-B膜修饰到 ITO 电极上,氧化还原峰分裂。花生酸与 $C_{22}MV$ 混合挂膜以降低活性分子的密度和有序性,从而减小活性分子间的相互作用,氧化还原峰即无分裂^[3];TEM OPO也有相同的结果。用统计力学方法从理论上推算出,当分子间的这种作用足够强时,氧化还原峰将变宽甚至分裂。

电极表面修饰的L-B膜排列高度紧密,对电极有较强的屏蔽作用,在电化学反应过程中如需中和膜内电荷,对离子在膜中的传输可能受阻,它就可能成为电极过程的控制步骤,尤其当亲水的荷电离子在带有疏水脂肪链的膜中传输时更为明显。玻璃碳基底上FCS(N,N-双正十八烷基-1,1-二酰胺二铁)L-B膜在酸性溶液中失活,主要原因是L-B膜阻挡了电解质离子的传输。

紧密排列的L-B膜分子在电极表面凹处会发生“架桥”,使电子可在“架桥”膜分子的亲水端上横向传递再与电极发生电子交换。当电位变化较快时,电子横向传递“滞后”就成为反应控制步骤。

2 影响L-B膜修饰电极电学因素 L-B膜电学行为在很大程度上受电子或离子在膜中传输的影响,这与成膜分子是离子型或非离子型有关。一般非离子型分子的L-B膜不利于亲水粒子的传输,而离子型分子的L-B膜有利于这种传输,非离子型二茂铁衍生物的L-B膜修饰电极就没有电活性,离子型的二茂铁的修饰膜却易被氧化或还原。电活性还与支持电解质离子和溶剂分子的膜渗透难易程度有关。但也有例外,卟啉钼L-B修饰膜是非离子型却有电活性,在多层膜中,电子在层间传递也因膜类型不同而有差异。

电解质浓度和离子种类也影响某些L-B膜的电学行为,尤其是非离子型膜,氮氧自由基的L-B膜,在极稀的电解质中,第一次电位扫描时峰电流就可达最大值,而在较浓的支持电解质中,一百次循环后,峰电流才达到最大值;电解质的离子型强度越大,L-B膜电极越不易达活性状态。这可能由于盐析现象和(或)紧密双电层降低了膜中电解质的溶解度,而影响了膜内的电荷传输。

此外,挂膜方式和速度,基底和处理,亚相和组分等均影响 L-B膜修饰电极的性能

三、L-B膜修饰电极在电化学中的应用

1 导电材料 聚合物导电 L-B膜大多数是用化学嵌入的方法将膜转化为导电态。用电化学方法制备的物种只有聚苯胺和聚吡咯及其衍生物。制备方式有三种:①由双亲性高聚物分子铺展在液面上直接挂膜;②先将单体分子铺在液面上聚合再挂膜;③将单体分子挂膜后再进行电化学聚合。吡咯衍生物单体分子 L-B膜因能溶解于乙腈电解质中,修饰 Pt 电极下端接触电解液,电子沿膜的横向传递而进行聚合,可制备得有优越各向异性的导电膜,平行电极方向的导电率为 10^{-1} s/cm,垂直方向 10^{-11} s/cm。聚苯胺链高硬度,对垂直方向拉膜有阻碍作用,且它在一般的有机溶剂中的溶解较小,所以主要是研究其衍生聚合物。近来的实验表明,将苯胺溶解在亚相水中,液面铺展硬脂酸,在界面上可以形成硬脂酸苯胺 Langmuir 膜,将其转移到 SnO_2 电极上,在酸性电解质中进行电聚合,能制得超薄聚苯胺膜。超薄(约 6 nm)的单层聚苯胺 L-B膜有独特的电学性质。

2 光电材料^[7] 用 L-B膜技术模拟组装了染料分子的电子和/或能量转移体系,这方面工作对 L-B膜研究影响极大。用叶绿素 a 或 b,分别混合硬脂酸和卵磷脂修饰 SnO_2/Pt 电极,转化率可达 16%。用 L-B膜技术模拟生物体内电荷分离系统,将亲水的电子受体(A),疏水的光敏剂(S)和亲水的电子给体(D),按一定次序修饰到金电极表面,按 A/S/D 挂膜得到阳极光电流,相反 D/S/A 挂膜得到阴极光电流,两者都为单向导电,调节 D/S 间相对距离,以改变电子从 D 向 S 和 S 向 A 转移的相对速率,从而提高光电响应。染料罗丹明 B 的衍生物和钌络合物的 L-B膜修饰 SnO_2 及钌络合物 L-B膜修饰 Pt/Au/ SnO_2 电极均可用于研究光电转换。

3 电催化作用^[8] 钌络合物 SnO_2 L-B膜修饰电极分解 H_2O ; HAD 和 THAD 的 L-B膜修饰玻璃碳电极电还原 CO_2 ; PtCl_6^{2-} 与膜阳离子修饰到玻璃基体表面,用电化学方法将 PtCl_6^{2-} 还原成均匀分布的超微粒 Pt 。这种电极对氢氧化和氧还原电催化性能优于 Pt 电极;长链烷基 CYCLAM 镍的络合物修饰于玻璃碳电极上,对水中 CO_2 还原有电催化作用,首层的催化效率优于外层。有序超薄膜电催化的伏安特性的理论推导与实验结果相吻合。

4 传感器^[9] L-B膜修饰电极传感器,灵敏度高,响应时间短,改变挂膜层数可调节灵敏度和线性范围。镶嵌酶分子的硬脂酸 L-B膜修饰到 H^+ 敏感场效应管的栅极,酶发生催化反应,可检测氢离子浓度变化,从而测定酶分子,这种抗生素传感器的性能已达到实用的要求。花生酸、花生酸乙酯和三甲基硬脂酰氯化物分别掺杂葡萄糖氧化酶修饰 H_2O_2 电极,可作为葡萄糖的传感器,其性能比传统的更优越。吸附有免疫球蛋白抗原的硬脂酸 L-B膜修饰氧化钨薄膜电极,制成了免疫球蛋白抗体传感电极,在 10^{-8} — 10^{-6} mol/L 范围内抗体浓度与电流成良好的线性关系;L-B膜修饰电极也用作离子通道传感器,改变膜的氧化还原状态,控制离子跨越膜的迁移。当膜处于电中性时,膜较紧密,疏水性较强,离子不易通过;膜带有电荷时,离子就易通过。

5 钝化作用^[9] 致密 L-B膜的疏水链对离子传输和电子隧道产生高能垒,对电化学反应有钝化作用。HOPG 和 Pt 电极上分别修饰硬脂酸单层膜,几乎完全阻塞了 $\text{K}_4\text{M}_o(\text{CN})_8$ 的电化学反应,阻塞效果与膜质量有关;将 HTAB 单层 L-B膜沉积到钢表面,有效地防止中性或酸性介质中的腐蚀。将 OTS+OM 修饰到金电极成单层致密膜,获得直径为 5—10 nm 的超微孔洞,这孔洞作为一系列的超微电极,可测定极大的电子传递速率常数 K_0 ,此值与从自交换速率常数计算值相吻合。

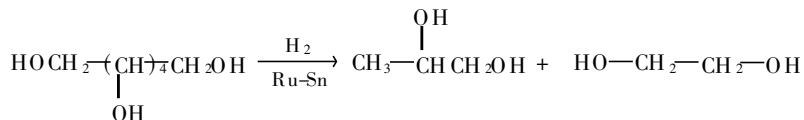
6 反应模板^[10-12] L-B膜的亲水层和疏水层周期性交替,每一分子层在二维空间高度有序,层间可为电化学反应提供特殊的环境。研究二维晶体生长或电沉积过程,也可做为二维导电半导体膜和具有纳米尺度的无机超微粒子膜的制备模板。以 AgNO_3 为亚相,铺展硬脂酸等表面活性剂形成 Langmuir膜,膜的横向视恒电位,银可在单分子膜界面上二维生长,银微粒为 250 nm,具有 SERS 效应,这可为二维金属晶体生长过程的理论研究提供实际模型体系。将硬脂酸银 L-B膜沉积在 HOPG 电极或 SnO_2 导电玻璃电极上,在酸性的电解质进行电化学还原后,用 STM 可观察到银超微粒的大小为 20-30 nm。以 L-B膜为模板,还可制备具有半导体性能的硫化物无机薄膜。

参 考 文 献

- 1 Singer S J, Nico kon G L. *Science*, 1992 175 720
- 2 Pabbaino J, Luivalainen P, StubbH *et al.* *Appl Phys Lett.*, 1990 56 1157
- 3 Lee C, Bard A J. *Chem. Phys Lett.*, 1990 170 57
- 4 Cheung JH, Rubner M F. *Thin Solid Films* 1994 244 990- 994
- 5 Goncalves D, Buhoes L O S. *Thin Solid Films*, 1994 243 54
- 6 华炳增,谢兆雄,张温宏等. *电化学*, 1995 1(4): 432
- 7 Fujihira M, Sakouta M *et al.* *Thin Solid Films* 1989 179 417
- 8 Akiba U, Yasuo, Nakamura *et al.* *Thin Solid Films* 1992 351 383
- 9 Uchida F, Ishiho A. *J. Electroanal Chem.*, 1989 266 455- 460
- 10 Zhao X K, Fendler JH. *J. Phys Chem.*, 1990 94 3384- 3387
- 11 Zhang Y H, Xie Z X, Hua B Z *et al.* (Accepted by "The Solid Thin Films")
- 12 Pen X G, Guan S Q *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1992 96 3170- 3174

山梨醇催化加氢制丙二醇和乙二醇

G. Gubitosa和 B. Casale用 Ru/Sn催化剂完成了由山梨醇加氢变为丙二醇及乙二醇的过程。



将山梨醇的碱性溶液(山梨醇:N aOH= 4: 1 浓度比)通过以碳为载体的 Ru/Sn(2.0原子比)催化剂,反应器为管式固定床式,温度 244℃,氢压强为 10M pa 在 LHSV 为 1.67h⁻¹,山梨醇转化率为 93.8% 的情况下,乙二醇与丙二醇的选择性分别达到 17.6% 和 43.0%。体系中 H₂ 与山梨醇的物质的量比为 6。其他产物为: 丁二醇(13%), 丙三醇(4.3%), 甲烷(0.4%)。丁二醇为 1,3-丁二醇与 1,2-丁二醇的混合物。

催化剂由 RuCl₃ 及 SnCl₄ 加到活性碳(800m²/g)的水悬浮液中,然后用 N₂CO₃ 将 pH 调至 6。Ru 与 Sn 在最后的产物中分别占 2.3% 和 2.0%。

由于山梨醇可由葡萄糖加氢后制得,最初的原料可以是蔗糖或淀粉。因此是一条比较经济的生产途径。沸点相近的二醇的分离,及获得生产聚酯用高品质乙二醇的问题,在此专利中也已谈及。

[U. S. Patent 5354914] 宋琦