

2022-04-28

Investigation on Electrochemical Processes of p-Aminothiophenol on Gold Electrode of Nanostructures

Hui-Yuan Peng

Jia-Zheng Wang

Jia Liu

Huan-Huan Yu

Jian-De Lin

De-Yin Wu

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;
dywu@xmu.neu.edu.cn

Zhong-Qun Tian

Recommended Citation

Hui-Yuan Peng, Jia-Zheng Wang, Jia Liu, Huan-Huan Yu, Jian-De Lin, De-Yin Wu, Zhong-Qun Tian.

Investigation on Electrochemical Processes of p-Aminothiophenol on Gold Electrode of Nanostructures[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022 , 28(4): 2106281.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210628

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss4/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

纳米结构金电极上对氨基苯硫酚的 电化学反应过程研究

彭辉远, 王家正, 刘 佳, 于欢欢, 林建德, 吴德印*, 田中群

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文研究了金电极上吸附对氨基苯硫酚(PATP)的电化学行为。在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液($\text{pH} = 1$)中, 从循环伏安图中可观察到 PATP 的不可逆电氧化峰。基于吸附 PATP 电化学氧化为 4'-巯基-N-苯基醌二亚胺(NPQD)的反应机理, 计算了电极表面 PATP 的覆盖度, 并在低激光功率下通过电化学表面增强拉曼光谱进行了氧化产物表征。通过电化学线性扫描伏安法及理论模拟计算, 确定了 PATP 电化学氧化的动力学参数, 即表观反应速率常数 k 及传递系数 α , 确定了生成阳离子自由基的步骤为速率控制步骤。

关键词: 对氨基苯硫酚; 覆盖度; 电化学表面增强拉曼光谱; 线性扫描伏安法; 理论模拟

1 引 言

有机芳香硫醇类化合物在金(Au)表面上发生化学吸附, 可形成有序自组装单层^[1-6]。对氨基苯硫酚, 也称为对巯基苯胺(PATP), 它是常用的表面增强拉曼(SERS)^[7-12]的模型探针分子, 在大多数金属电极上具有很强的吸附能力^[13-16], 可达到吸附满单层的状态, 并能产生强的 SERS 信号。同时, 该分子在电化学电位极化和光作用下可发生不同的表面反应。前人已报道 PATP 有三种偶联方式^[17]: 头头偶联转化为 4, 4'-二巯基偶氮苯(DMAB)^[18-21]; 尾尾偶联转化为 4, 4'-二氨基苯二硫醚^[22]; 头尾偶联转化为 4'-巯基-4-氨基二苯胺^[23, 24]。然而, 电极电位、溶液 pH、激光功率等会对上述转化产生影响, 从而影响电化学界面的电极过程。在纳米结构电化学界面, 弄清电极界面电化学反应机理, 并研究反应选择性和转化效率仍然是一个极具挑战性的问题。

鉴于该体系具有很强的电化学表面增强拉曼光谱(EC-SERS)信号和电化学电位调控反应特征, 该分子吸附在金纳米结构电极表面可研究电

化学反应过程。EC-SERS 通过 CHI 的恒电位电解方法($i-t$)控制电位, 待电流稳定后获取指定电位下的 SERS 谱图, 利用 EC-SERS 可以提供电极表面发生反应的分子的指纹信息^[25-27], 从而辅助常规电化学的手段分析 PATP 电氧化行为。本文结合电化学循环伏安和电化学线性扫描伏安法研究了电极电位和电位扫描速率对 PATP 分子氧化的影响, 并通过 EC-SERS 实验研究了 PATP 分子氧化产物的 EC-SERS 信号。最后, 通过电化学线性扫描伏安法及理论模拟计算, 确定了 PATP 电化学氧化的表观反应速率常数 k 及传递系数 α 。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

实验中使用的试剂有浓硫酸(H_2SO_4 , 98%, 国药试剂)、氢氧化钠(NaOH , 分析纯 $\geq 96\%$, 国药试剂)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4 , 分析纯 $\geq 99\%$, 国药试剂)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4 , 分析纯 $\geq 99\%$, 国药试剂)用于配制电解液, 四水合氯金酸($\text{HAuCl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯 $\geq 99\%$, 国药试剂)和二水合柠檬酸三钠

Cite as: Peng H Y, Wang J Z, Liu J, Yu H H, Lin J D, Wu D Y, Tian Z Q. Investigation on electrochemical processes of p-aminothiophenol on gold electrode of nanostructures. *J. Electrochem.*, 2022, 28(4): 2106281.

收稿日期: 2021-06-28, 修订日期: 2021-07-15. * 通讯作者, Tel: (86-592)2189023, E-mail: dywu@xmu.neu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 22032004, No. 21533066, No. 21773197)资助

($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯 $\geq 99\%$, 国药试剂)用于合成金纳米粒子以及探针分子对氨基苯硫酚($\text{C}_6\text{H}_7\text{SN}$, $\geq 98\%$, Aladdin)。

2.2 实验方法

合成金纳米粒子的方法采用柠檬酸钠一步还原法(Frens 方法)^[28]。用移液枪量取 2 mL 已配制的 1% 氯金酸溶液于二口圆底烧瓶中,接着加入 198 mL 超纯水。使用磁力搅拌器搅拌溶液,同时用电热套加热溶液,至沸腾回流后再将事先配好的 1.4 mL 1% 的柠檬酸钠水溶液迅速加入,大约 1 min 左右,烧瓶内溶液会从原先的淡黄色转变为黑色,2~3 min 后又变为亮红棕色。继续对烧瓶进行加热以保持微沸回流状态,磁力搅拌约 40 min 后即可停止加热。使用水浴法冷却并继续搅拌至室温,最后封口膜密封并用铝箔包覆烧瓶避光保存。

本论文中所使用的自研拉曼电解池基于传统电化学三电极电解池开发而成。其中,分别以金电极作为工作电极(WE),饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极(RE),以铂丝(Pt)作为对电极(CE)。

在实验开始前对电极表面进行了仔细的清理。将 Au 电极裸金表面用超纯水洗净,分别以 3#、1# 金相砂纸打磨电极,再用丙酮、无水乙醇、超纯水依次超声清洗 3 次,每次时间为 5 min,先后用 1 μm 、0.05 μm Al_2O_3 抛光粉抛光至电极表面光亮,再超声电极并清洗多次。对于此前合成的 Au 纳米粒子,取样并置于 1.5 mL 离心管中,经过两次离心(转速 4500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)清洗并浓缩,再取 10 μL 浓缩的纳米粒子溶胶滴加到 Au 电极上,且在真空下干燥,最后可获得具有 SERS 活性的 Au 纳米粒子修饰的金电极。

EC-SERS 检测前组装好拉曼电解池,置于 XploRa 仪器的平台上,物镜使用 50 倍电化学镜头。通过电化学工作站(CHI660E)控制和监测工作电极电位,这里主要采用 CHI 的恒电位电解方法($i-t$)进行实验。根据在电化学 CV 曲线确定 EC-SERS 控制电位的范围,设置初始电位,时刻观察电流随时间的变化,待电流稳定后,获取 SERS 谱图。SERS 谱图采集完成,则改变电位,再次采集 SERS 谱图。这样获得随电位变化的 SERS 谱图,即稳态原位 EC-SERS 光谱。

3 结果与讨论

3.1 PATP 的循环伏安曲线

首先,我们对于金纳米粒子修饰的金电极活

性面积进行了评估,采用了氧脱附法^[29]确定金电极表面活性面积。当浸没于电解液中的金电极氧化会产生 AuO 氧化物单层,再经过负向扫描其可逆电化学还原生成 Au。通过计算氧化物单层 AuO 的还原电量 Q ,结合单位面积氧化物还原的理论电量 Q_{theo} ,最终可算得金电极表面活性面积 A 。

选用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 作为电解液进行循环伏安扫描,扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电位区间为 $-0.1 \sim 1.5 \text{ V}$ 。在正扫过程中,Au 从 1.0 V 开始氧化,出现 3 个氧化峰对应为金的氧化。在回扫的过程中,在 0.8 V 出现非常尖锐的还原峰,对还原峰积分可得到氧化物单层的还原电量 Q ,单位面积 Au 氧化物的还原电量 $Q_{\text{Au}} = 390 \pm 10 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$,取 $Q_{\text{Au}} = 390 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。积分可得还原过程中的电荷转移量 Q 为 $66.34 \mu\text{C}$,从而算出电极活性面积为 0.17 cm^2 。因电极的直径为 0.2 cm,实际横截面积为 0.03 cm^2 。在同样电极横截面积下,和光滑电极表面的面积相比,金纳米粒子修饰金电极比光滑表面面积增加了 5.7 倍。

图 1 是在酸性电解液条件 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$)下,电位区间为 $-0.1 \sim 0.9 \text{ V}$ (相对于 SCE),扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电化学循环伏安(CV)曲线。黑色虚线表示未吸附 PATP 分子时,金电极在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的空白循环伏安实验。

图 1 中蓝色实线为吸附 PATP 在金纳米粒子修饰的金电极上的首圈电化学 CV 曲线。从中可以发现,在电位正扫过程中,PATP 会发生电化学氧化反应,氧化起始电位在 0.5 V 左右,并且在 0.72 V 电流达到峰值,峰电流值约为 $8.2 \times 10^{-5} \text{ A}$ 。随后

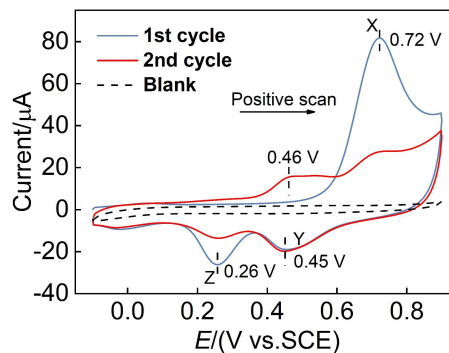


图 1 在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 电解液中 ($\text{pH} = 1$) 电极表面电化学 CV 曲线。(网络版彩图)

Figure 1 Electrochemical CV curves of electrode surface in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ electrolyte ($\text{pH} = 1$). (color on line)

电流值会不断地降低。与空白 CV 对照,在回扫过程中未观测到相应的还原峰。由此可以判断, PATP 发生了不可逆的氧化^[23,24]。此外,在首圈回扫的过程中,容易观察到在 0.45 V 出现了还原峰 Y 及 0.26 V 还原峰 Z^[23,24]。图 1 红色实线表示吸附于金纳米粒子修饰的金电极上 PATP 分子的第 2 圈 CV 曲线。从中可以看到在第 2 圈正扫过程中,原本首圈出现的氧化峰 X 明显已经减小,说明主要的 PATP 在首圈就被氧化了。此外在第 2 圈的正扫过程中,形成了另一个氧化峰 0.46 V,其峰电位与 0.45 V 处的还原峰 Y 相近,应为相对应的氧化还原峰。在第 2 圈 CV 的回扫过程中,还原峰 Y 再次出现,该还原峰的峰值与首圈相比,峰电流数值基本没有发生变化。在回扫过程中出现的 Z 峰在第二圈很快地衰减了,最终趋向于消失,其对应为氧化副产物^[24]。

为了探究在金纳米粒子修饰的金电极上 PATP 分子的吸附情况以及氧化反应动力学,需要进行评估电极表面的 PATP 分子的覆盖度,

$$\Gamma = Q/nFA \quad (1)$$

其中, Γ 为覆盖度, Q 为电荷转移量, n 为电子转移数, A 为电极面积。根据公式(1)计算电极表面

PATP 的覆盖度。我们对 PATP 分子的电化学氧化机理进行了推测。如图 2 所示,PATP 分子在较高电位区间首先被氧化,失去一个电子,形成吸附于电极表面的阳离子自由基[PATP(NH₂^{•+})],该步为总反应的速率控制步骤。接着生成的阳离子自由基能够与电极表面的底物 PATP 分子发生偶联反应,生成 4'-巯基-N-苯基-1,4-苯二胺(NPQDH₂),该物种在正电位区间,易于发生两电子氧化,最终 PATP 在电极表面氧化到 4'-巯基-N-苯基醌二亚胺(NPQD)。基于上述机理,由两个 PATP 分子转化成一个 NPQD 分子,整个氧化过程的电子转移数为 3。

我们通过对首圈 CV 中氧化峰 X 进行积分,计算出峰面积从而获得电化学氧化过程的电荷转移量 Q 。如采用法拉第常数 F 为 96485.332 C·mol⁻¹,整个氧化过程涉及两个 PATP 分子的 3 个电子转移数,即对于单个 PATP 分子而言,平均电子转移数为 1.5,电极表面活性面积 A 为 0.17 cm²。根据氧化过程的电荷转移量和电子转移数,由覆盖度计算公式(1)得到金纳米粒子修饰的电极表面上 PATP 覆盖度,如表 1 所示。

表 1 中的计算结果表明,实际测得的电极表面 PATP 覆盖度略大于文献中的表面覆盖度(2.0±

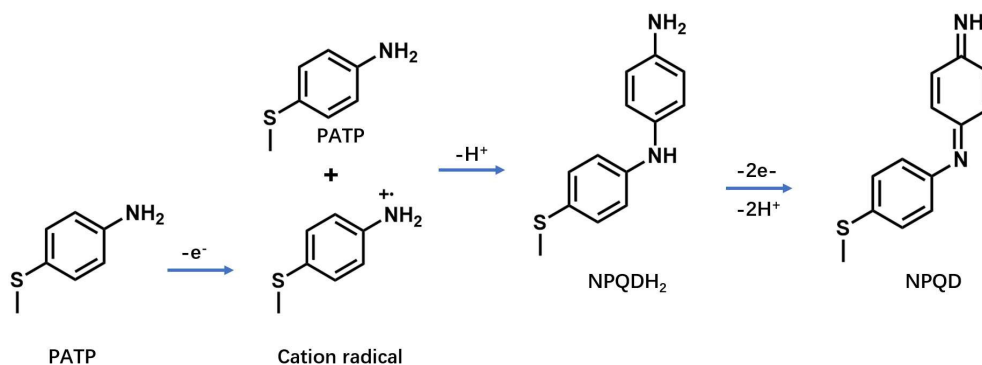


图 2 在金电极表面吸附 PATP 的电化学氧化机理

Figure 2 Electrochemical oxidation mechanism of PATP adsorbed on gold electrodes

表 1 PATP 分子在 Au NPs@Au 电极表面覆盖度

Table 1 The surface coverage of PATP adsorbed on Au NPs@Au electrode

Number	Charge Transfer Q/C	Surface Coverage $\Gamma/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$
1	9.30×10^{-5}	3.78×10^{-9}
2	9.05×10^{-5}	3.68×10^{-9}
3	1.26×10^{-4}	5.11×10^{-9}
4	1.14×10^{-4}	4.63×10^{-9}

$0.3) \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2[24]}$,这是因为经过金纳米粒子修饰的金电极形貌发生了变化,具有更大的表面积,从而电极表面吸附分子的覆盖度增大。

3.2 酸性条件下 PATP 电化学氧化过程的 SERS 光谱

图 3(A)为 PATP 实验测得的常规拉曼光谱(绿色实线)。在 900 cm^{-1} 至 1800 cm^{-1} 波数范围内,从图中可以看出 PATP 的特征峰主要出现在 $1009, 1088, 1178, 1288, 1496$ 和 1596 cm^{-1} , 其中 1088 和 1596 cm^{-1} 峰较强。图 3(A)中红色和橙色实线分别对应为 0.1 V 和 0.7 V 电位下的 SERS 谱,谱图变化较为明显,表明电极表面吸附物种发生了变化,详细变化如图 3(B)所示。

根据图 1 的 CV 曲线,选定初始电位为 0.1 V ,终止电位为 0.8 V 。电位从 0.1 V 逐步增加到 0.8 V ,获得 EC-SERS 谱图 3(B)。图 3(B)是在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中, PATP 吸附于 Au NPs 修饰的金电极上的 EC-SERS 谱图(激光功率: 0.0428 mW , 采谱时间: 5 s)。在电位低于 0.5 V 时,从谱图中可观察到 PATP 的特征峰 $1078, 1180$ 和 1587 cm^{-1} 。然而,在低电位区间 SERS 谱随电位变化不明显。当电位达到 0.5 V 或高于 0.5 V , SERS 谱图才发生了显著的变化。如在大约 1500 cm^{-1} 波数处观察到新峰的生成,同时也产生了新峰 1223 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 。出现的新峰对应电化学氧化产物 4'-巯基-N-苯基醌二亚胺(NPQD)的特征峰^[30],且随着电位正

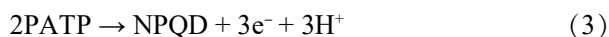
移,新峰的强度也逐渐增强。这与电化学 CV 中观察到的电流随氧化电位不断增加相一致。实验也表明,在电位升高时, SERS 峰 $1078 \text{ cm}^{-1}, 1180 \text{ cm}^{-1}$ 和 1587 cm^{-1} 向着低波数方向移动,分别红移至 $1076 \text{ cm}^{-1}, 1177 \text{ cm}^{-1}$ 和 1578 cm^{-1} ,这主要是由于电极表面吸附物种与电极之间化学键导致振动频率变化^[31]。

3.3 电化学线性扫描伏安法及理论模拟反应动力学

图 4(A)是在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的 PATP 吸附在金电极上不同扫描速率($10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}, 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}, 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}, 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)下的正向线性扫描伏安曲线。结果表明,随着扫描速率的增大,不可逆氧化的峰电流非线性地增加,并且峰电位向正电位方向移动。根据公式(2):

$$\Delta G_0 = -nFE_0 \quad (2)$$

其中, ΔG_0 为 PATP 氧化总反应的吉布斯自由能变, E_0 为平衡电极电位。由 PATP 的电化学氧化机理可知总反应为,



根据理论计算可以得到总反应的吉布斯自由能变,继而可计算出 PATP 电化学氧化的平衡电极电位 $E_0 = 0.73 \text{ V}$ (vs. SHE)。同时,从图 4(A)中能够提取扫描速率(v)和氧化峰的峰值电位(E_p)的数值,并可以绘制出扫描速率(v)与 $E_p - E_0$ 之间的对应关系,如图 4(B)所示。由文献^[32, 33]可知, $E_p - E_0$ 与扫描的对数满足线性关系,

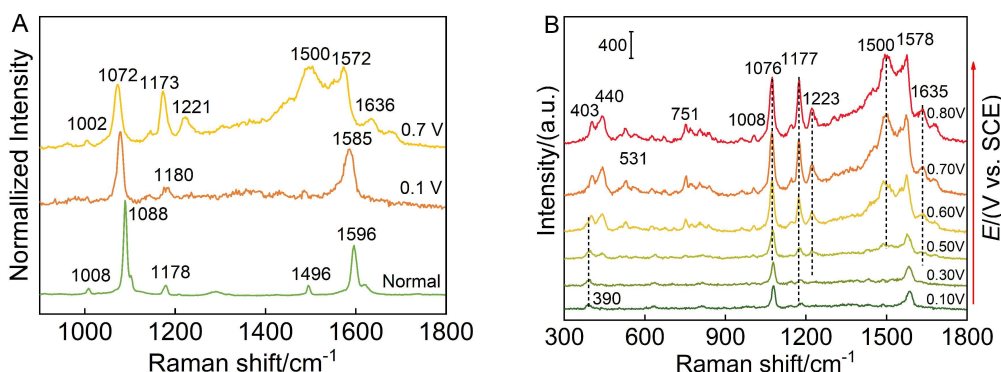


图 3 (A) 实验测得 PATP 分子常规拉曼光谱(绿色实线)、SERS 光谱(红色实线, 0.1 V 电位下的 SERS; 橙色实线, 0.7 V 电位下的 SERS); (B) 在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 电解液中吸附于 Au NPs 修饰的金电极上 PATP 分子的 638 nm 激光 EC-SERS 谱图。(网络版彩图)

Figure 3 (A) Normal Raman spectrum (the green solid curve) and SERS spectra (the red solid curve, at 0.1 V ; the orange solid curve, at 0.7 V) of PATP molecules measured experimentally. (B) The 638-nm laser EC-SERS spectra of PATP molecules adsorbed on Au NPs modified gold electrode in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ electrolyte. (color on line)

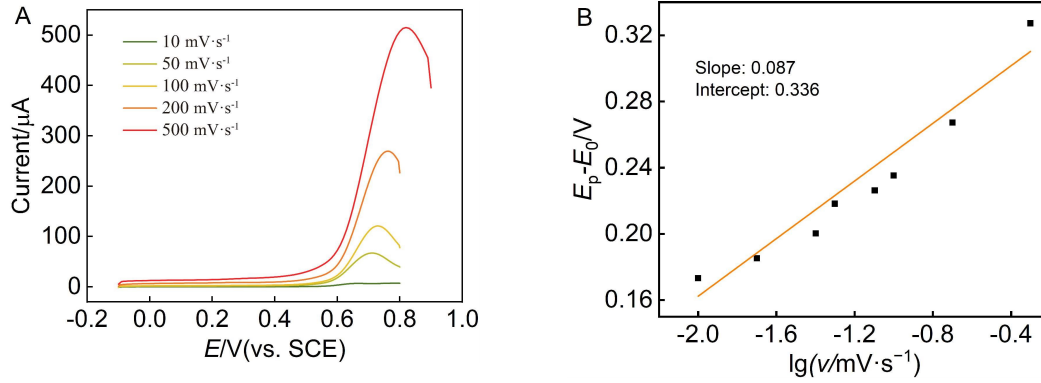


图 4 (A) 在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中不同扫速下的 PATP 分子氧化的正向线性扫描伏安曲线; (B) 电位扫描速率的对数 $\lg(v)$ 与峰电位 E_p , 平衡电极电位 E_0 差值的关系及拟合结果。(网络版彩图)

Figure 4 (A) The forward linear sweeping voltammetric curves of PATP molecules at different scanning rates in $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; (B) The logarithmic scanning rate $\lg(v)$ as a function of the difference between the peak potential E_p and the equilibrium electrode potential E_0 with a linear fitting result. (color on line)

$$\lg k = (1-\alpha)\lg\alpha - \lg\left(\frac{RT}{nFv}\right) - \frac{(1-\alpha)nFv\Delta E_p}{2.3RT} \quad (4)$$

简化后, 可得

$$E_p - E_0 = \Delta E_p = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \lg v + \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \lg \frac{nFv\alpha^{1-\alpha}}{kRT} \quad (5)$$

其中, 斜率为 $\frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF}$, 截距为 $\frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \lg \frac{nFv\alpha^{1-\alpha}}{kRT}$, 通过与线性拟合的结果进行比较, 可计算出传递系数 α 为 0.548、表观反应速率常数 k 为 $6.06 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

我们更进一步结合反应机理进行了动力学模拟, 确定反应动力学参数。基于有限元分析方法, 采用反应动力学模拟, 对表面电化学过程建模, 并用最小二乘法对理论值和实验值进行比较, 使用 COMSOL Multiphysics 软件的表面反应模块优化动力学参数, 获得最好的拟合结果。描述 PATP 的不可逆电化学氧化可考虑为电化学典型的三步机理, 即电化学-化学-电化学(ECE)氧化机理, 其对应的反应方程和反应速率方程依次为,

$$A_0 \rightarrow A_1 + e^-, -R_{A_0} = R_{A_1} = k'_1 c_{A_0} \exp\left((1-\alpha_1) \frac{(E - E_1^0)F}{RT}\right) \quad (6)$$

$$A_0 + A_1 = A_2, -R_{A_0} = R_{A_1} = R_{A_2} = k'_2 c_{A_0} c_{A_1} \quad (7)$$

$$A_2 \rightarrow A_3 + 2e^-, -R_{A_2} = R_{A_3} = k'_3 c_{A_2} \exp\left((2-\alpha_2) \frac{2(E - E_2^0)F}{RT}\right) \quad (8)$$

其中, A_0 是 PATP(NH_2), A_1 是 PATP(NH_2), A_2 是 NPQDH₂, A_3 是 NPQD; k 是电化学步骤的电子转移速率常数或化学步骤的反应速率常数, α 是电荷传递系数。结合三个反应边界条件来调用瞬态求解器, 在电位 E 从初始电位到终止电位的线性变化过程中, 对以上公式进行优化求解。图 5 为实验所得分别以 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速为例的线性扫描伏安法曲线(红色实线)与理论模拟(虚心方形)图像吻合较好。由此, 理论模拟确定阳离子自由基形成的标准速率常数和 α_1 分别为 $7.76 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 0.50。理论模拟所得反应速率常数与实验所得反应速率常数相近, 证实生成阳离子自由基的步骤为电化学氧化反应的速率控制步骤。

4 结论

我们针对 PATP 的电化学氧化过程及其机理进行了实验和理论模拟研究。在酸性电解液中研究 PATP 在低电位的吸附和较高电位的氧化反应。在金纳米粒子修饰的金电极表面上, 吸附 PATP 发生不可逆的氧化, 而电化学氧化产物能够发生可逆的氧化还原反应。基于此, 认为 PATP 会先转变为阳离子自由基, 且该步为速率控制步骤。接着该阳离子自由基与电极表面吸附的底物 PATP 发生偶联反应, 再进一步经过电化学氧化反应, 即氧化失去两个电子和两个质子, 最终转变为吸附电极表面的 NPQD。根据这一机理, 首先评价了 PATP 的覆盖度, 其值比文献值略大, 主要是由于本实验

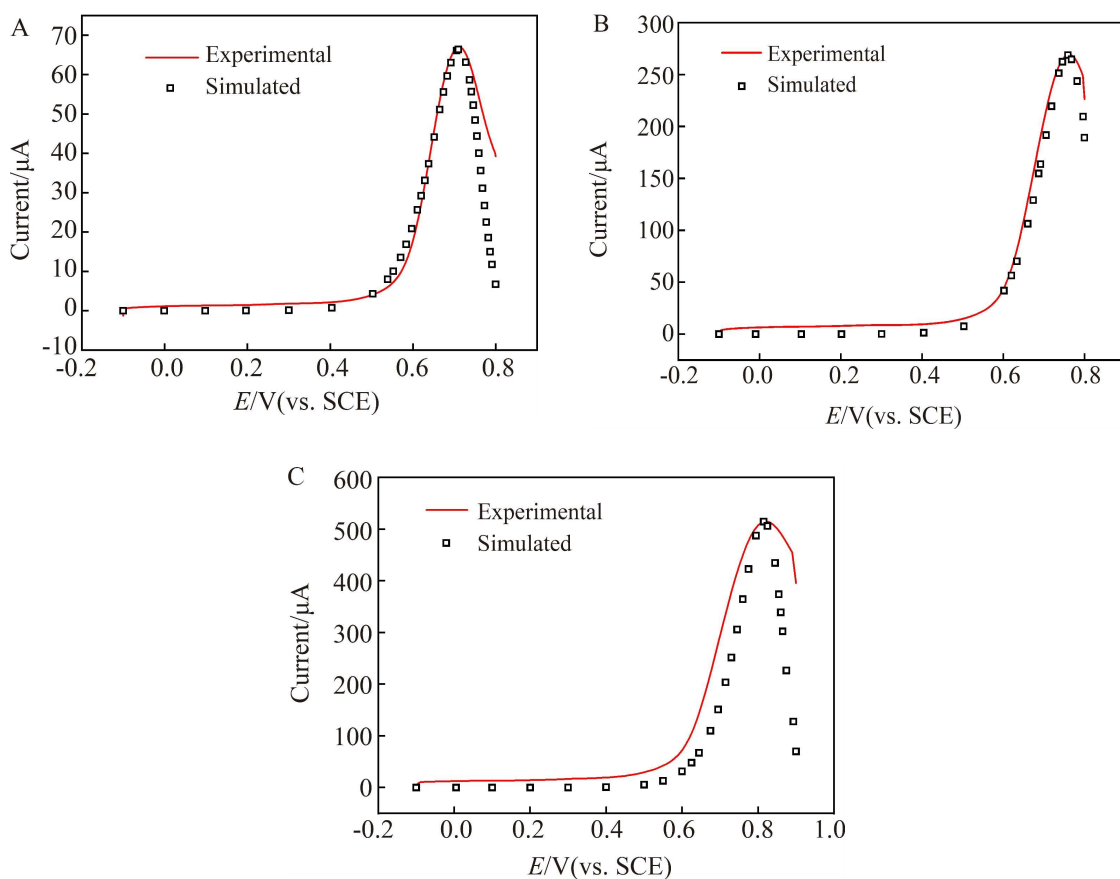


图 5 在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中 PATP 吸附在 Au NPs@Au 电极上的正向线性扫描伏安曲线。实验, 红色实线; 理论模拟, 黑色方形。电位扫描速率 (A) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (B) $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (C) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Figure 5 The forward linear sweeping voltammetric curves (the red solid curves) of PATP molecules adsorbed on the Au NPs@Au electrode in $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at a scan rate of (A) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (B) $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (C) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and the simulated current as a function of the potential (the black hollow squares).

中采用了金纳米粒子修饰的金电极。在 EC-SERS 谱图中能够观测到电化学氧化产物峰的形成, 通过 EC-SERS 进行了电化学氧化过程的表征。

我们进一步研究了 PATP 的氧化反应动力学。根据多个扫速速率的线性扫描伏安法和理论模拟, 计算了电化学步骤的传递系数及表观反应速率常数。计算得到 PATP 发生电化学氧化的传递系数为 0.55, 反应速率常数为 $6.06 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。理论模拟计算确定了阳离子自由基形成的标准速率常数和传递系数 α_1 分别为 $7.76 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 0.50。最后, 我们强调 PATP 的阳离子自由基形成步骤为 PATP 电化学氧化反应的速率控制步骤。

参考文献(References):

[1] Bryant M A, Joa S L, Pemberton J E. Raman-scattering

from monolayer films of thiophenol and 4-mercaptopyridine at Pt surfaces[J]. *Langmuir*, 1992, 8(3): 753-756.

[2] Diem T, Czajka B, Weber B, Regen S L. Spontaneous assembly of phospholipid monolayers via adsorption onto gold[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108(19): 6094-6095.

[3] Finklea H O, Avery S, Lynch M, Furtch T. Blocking oriented monolayers of alkyl mercaptans on gold electrodes[J]. *Langmuir*, 1987, 3(3): 409-413.

[4] Hubbard A T. Electrochemistry at well-characterized surfaces[J]. *Chem. Rev.*, 1988, 88(4): 633-656.

[5] Nuzzo R G, Zegarski B R, Dubois L H. Fundamental studies of the chemisorption of organosulfur compounds on Au(111)- Implications for molecular self-assembly on gold surfaces[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109(3): 733-740.

[6] Porter M D, Bright T B, Allara D L, Chidsey C E D. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of normal-alkyl thiol monolayers on gold

- by optical ellipsometry, infrared-spectroscopy, and electrochemistry[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109(12): 3559-3568.
- [7] Campion A, Kambhampati P. Surface-enhanced Raman scattering[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27(4): 241-250.
- [8] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R, Feld M S. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78(9): 1667-1670.
- [9] Li J F, Huang Y F, Ding Y, Yang Z L, Li S B, Zhou X S, Fan F R, Zhang W, Zhou Z Y, Wu D Y, Ren B, Wang Z L, Tian Z Q. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature*, 2010, 464(7287): 392-395.
- [10] Otto A, Mrozek I, Grabhorn H, Akemann W. Surface-enhanced Raman-scattering[J]. *J. Phys. Condens. Matter.*, 1992, 4(5): 1143-1212.
- [11] Schlucker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(19): 4756-4795.
- [12] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2002, 106(37): 9463-9483.
- [13] Huang Y F, Wu D Y, Zhu H P, Zhao L B, Liu G K, Ren B, Tian Z Q. Surface-enhanced Raman spectroscopic study of p-aminothiophenol[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14(24): 8485-8497.
- [14] Hutchison J A, Centeno S P, Odaka H, Fukumura H, Hofkens J, Uji-I H. Subdiffraction limited, remote excitation of surface enhanced Raman scattering[J]. *Nano Lett.*, 2009, 9(3): 995-1001.
- [15] Villarreal E, Li G F G, Zhang Q F, Fu X Q, Wang H. Nanoscale surface curvature effects on ligand-nanoparticle interactions: A plasmon-enhanced spectroscopic study of thiolated ligand adsorption, desorption, and exchange on gold nanoparticles[J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(7): 4443-4452.
- [16] Ward D R, Halas N J, Ciszek J W, Tour J M, Wu Y, Nordlander P, Natelson D. Simultaneous measurements of electronic conduction and Raman response in molecular junctions[J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(3): 919-924.
- [17] Wu D Y, Zhang M, Zhao L B, Huang Y F, Ren B, Tian Z Q. Surface plasmon-enhanced photochemical reactions on noble metal nanostructures[J]. *Sci. China Chem.*, 2015, 58(4): 574-585.
- [18] Huang Y F, Zhang M, Zhao L B, Feng J M, Wu D Y, Ren B, Tian Z Q. Activation of oxygen on gold and silver nanoparticles assisted by surface plasmon resonances[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(9): 2353-2357.
- [19] Jiang R, Zhang M, Qian S L, Yan F, Pei L Q, Jin S, Zhao L B, Wu D Y, Tian Z Q. Photoinduced surface catalytic coupling reactions of aminothiophenol derivatives investigated by SERS and DFT[J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, 120(30): 16427-16436.
- [20] Wu D Y, Zhao L B, Liu X M, Huang R, Huang Y F, Ren B, Tian Z Q. Photon-driven charge transfer and photocatalysis of p-aminothiophenol in metal nanogaps: a DFT study of SERS[J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(9): 2520-2522.
- [21] Zhan C, Wang Z Y, Zhang X G, Chen X J, Huang Y F, Hu S, Li J F, Wu D Y, Moskovits M, Tian Z Q. Interfacial construction of plasmonic nanostructures for the utilization of the plasmon-excited electrons and holes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(20): 8053-8057.
- [22] Patrito E M, Cometto F P, Paredes-Olivera P. Quantum mechanical investigation of thiourea adsorption on Ag (111) considering electric field and solvent effects[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2004, 108(40): 15755-15769.
- [23] Lukkari J, Kleemola K, Meretoja M, Ollonqvist T, Kankare J. Electrochemical post-self-assembly transformation of 4-aminothiophenol monolayers on gold electrodes[J]. *Langmuir*, 1998, 14(7): 1705-1715.
- [24] Raj C R, Kitamura F, Ohsaka T. Electrochemical and *in situ* FTIR spectroscopic investigation on the electrochemical transformation of 4-aminothiophenol on a gold electrode in neutral solution[J]. *Langmuir*, 2001, 17(23): 7378-7386.
- [25] Wu D Y, Li J F, Ren B, Tian Z Q. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37(5): 1025-1041.
- [26] Ling Y(凌云), Tang J(汤傲), Liu G K(刘国坤), Zong C(宗铖). Transient electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopic study in electrochemical reduction of p-nitrothiophenol[J]. *J. Electrochem.(电化)*, 2019, 25(6): 731-739.
- [27] Yuan Y X(袁亚仙), Yang F Z(杨凤珠), Liu W(刘伟), Wei P J(韦萍洁), Yao J L(姚建林), Gu R A(顾仁敖). Electrochemical SERS studies on the adsorption of benzoimidazole and derivative in nonaqueous solution[J]. *J. Electrochem.(电化)*, 2010, 16(3): 343-349.
- [28] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions[J]. *Nat. Phys. Sci.*, 1973, 241(105): 20-22.
- [29] Carvalho R T, Freire R S, Kubota L T. Polycrystalline gold electrodes: A comparative study of pretreatment procedures used for cleaning and thiol self-assembly monolayer formation[J]. *Electroanalysis*, 2005, 17(14): 1251-1259.

- [30] Sun R(孙如), Li S J(李淑瑾), Yao J L(姚建林), Gu R A(顾仁敖). Surface enhanced Raman spectroscopy and theoretical studies on the electrochemical transformation processes of 4-aminothiophenol on Au electrode[J]. *Acta Chim. Sinica.*(化学学报), 2007, 65(17): 1741-1745.
- [31] Zhang P(张普), Wei Y(卫怡), Cai J(蔡俊), Chen Y X(陈艳霞), Tian Z Q(田中群). Nonlinear Stark effect observed for carbon monoxide chemisorbed on gold core/palladium shell nanoparticle film electrodes, using *in situ* surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chin. J. Catal.*(催化学报), 2016, 37(7): 1156-1165.
- [32] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 101(1): 19-28.
- [33] Andrieux C P, Legorande A, Saveant J M. Electron-Transfer and bond breaking - Examples of passage from a sequential to a concerted mechanism in the electrochemical reductive cleavage of Arylmethyl halides[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114(17): 6892-6904.

Investigation on Electrochemical Processes of p-Aminothiophenol on Gold Electrode of Nanostructures

Hui-Yuan Peng, Jia-Zheng Wang, Jia Liu, Huan-Huan Yu, Jian-De Lin,
De-Yin Wu*, Zhong-Qun Tian

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

Abstract: Electrochemical reactions on nanostructured noble electrodes have received much attention, however, the reaction mechanism and reaction kinetics are still difficult to be studied. Probe molecule can give an insight to the investigation of electrochemical reactions on noble electrodes with nanostructures. In this paper, the electrochemical process of p-aminothiophenol (PATP) adsorbed on the gold electrode was studied by electrochemical cyclic voltammetry and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). Here, we used one-step sodium citrate reduction method (Frens method) to synthesize gold nanoparticles, which are used to construct the nanostructured gold electrode. The Raman electrolytic cell used was based on the traditional three-electrode electrolytic cell. The gold electrode was used as the working electrode (WE), the saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode (RE), and the platinum wire (Pt) as the counter electrode (CE). After the careful pretreatment of the gold electrode surface, the cell was assembled and placed on the platform of the XploRa instrument to get started. With the assistance of potentiostat, the SERS spectra at different potentials were acquired and combined together, a so-call electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopic (EC-SERS) experiment. In a 0.05 mol·L⁻¹ sulfuric acid solution (pH = 1), an irreversible oxidation peak was found in the cyclic voltammogram, which is considered to correspond to the oxidation of the PATP molecule. The oxidation mechanism is proposed by combination of previous work in literature, and it is pointed out that the PATP molecule was initially transformed into cationic radical. Then, this cationic radical coupled with the PATP molecule to an intermediate NPQDH₂, and finally electrochemically oxidized to 4'-mercapto-N-phenylquinone diamine (NPQD). On the basis of this mechanism, the surface coverage of PATP on the electrode surface was calculated and the coverage value was found to be larger at the nanostructured electrode due to the modification of gold nanoparticles than that of general gold electrodes. In the following, the electrochemical oxidation product was characterized by the EC-SERS spectra. Finally, we experimentally and theoretically studied the electrochemical oxidation kinetics of PATP on the gold nanoparticle-modified gold electrode (Au NPs@Au). The apparent reaction rate constant *k* and transfer coefficient α of PATP were calculated by electrochemical linear sweeping voltammetry and theoretical simulation, respectively, finding that the cationic radical formation step is the rate-limiting step. We believe that this work will no doubt stimulate the basic research of PATP on gold electrodes consisting of nanostructures and provide a guide to electrochemical kinetic research in other metal-adsorbate systems.

Key words: p-aminothiophenol; surface coverage; electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy; linear sweeping voltammetry; theoretical simulation