

DOI: 10.13208/j.electrochem.130890

Artical ID:1006-3471(2014)04-0302-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(4): 302-306

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Au(111)电极上CTAB吸脱附过程的 循环伏安研究

陈 玲, 徐常登, 叶进裕, 甄春花, 孙世刚*

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

摘要: 本文运用循环伏安方法研究十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在Au(111)电极上的吸附行为. 给出CTAB在Au(111)电极上的循环伏安曲线, 其0.18 V、0.27 V有2对可逆的特征电流尖峰, 均受扩散控制, 且与卤素离子种类有关. 研究表明, 烷基铵阳离子的吸脱附及吸附层相转变与Au(111)电极表面结构密切相关.

关键词: 十六烷基三甲基溴化铵; Au(111)电极; 循环伏安

中图分类号: O646

文献标识码: A

金是化学性质最稳定的元素之一, 但金纳米粒子却展现出许多特殊的物理化学性质, 如表面等离子共振性质、荧光特性、超分子与分子识别特性以及在催化氧化反应中的高电催化活性^[1]. 金纳米粒子的形状和表面结构极大地影响其电催化性能, 因此合成不同形状的金纳米粒子备受关注.

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)功能分子在金纳米粒子的形状控制合成中已得到广泛应用. 目前, 利用CTAB已可合成出多种不同形状的金纳米粒子, 如Au的纳米棒^[2]、三角形纳米片、六边形纳米片^[3]、立方体、八面体以及由高指数晶面围成的二十四面体^[4]、三八面体^[5]等, 同时也提出了软模板机理^[6]和优先吸附机理^[7], 而实质上其机理仍不明确.

金单晶电极有明确的表面原子排列结构, 研究CTAB在金单晶电极上的吸附行为将有助于认识CTAB的形状控制合成机理, 但目前仍未见文献报道, 仅有关于其类似分子季铵盐的研究. Burgess等研究发现八烷基三甲基铵阳离子(OTA⁺)与Br⁻两者可共吸附于Au单晶电极表面, Br⁻吸附可使吸附态OTA⁺在较高的电位下更加稳定^[8]. Lipkowski等使用循环伏安、原位STM等方法研究N-癸基-N,N,N-三甲基三氟甲磺酸(DeTATf)的吸附过程, 观察到在较低电位DeTATf会形成倾斜分子的吸附层, 碳氢链朝向金电极表面, 极性端朝向溶液. 随电极电位变化, 吸附层进一步发生相变, 在低浓度形成

平躺吸附层. 在较高浓度则形成圆柱状和半圆柱状聚合物吸附层^[9]. 上述季铵盐的研究在一定程度上也表明季铵盐在Au单晶电极表面吸附的复杂性, 这也许可用来借鉴了解CTAB的吸附过程.

本文旨在研究CTAB与金纳米粒子不同表面结构的相互作用, 并从CTAB在Au(111)单晶电极的循环伏安曲线特征及其变化, 深入认识Au(111)电极表面CTAB的吸附过程.

1 实验

1.1 试剂与仪器

高纯氮气(N₂, 99.999%), 氢气(H₂, 99.99%), 氩气(Ar, 99.999%), 氟化钠(NaF, 99.99%, Alfa Aesar), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%, 百灵威), 十六烷基三甲基氯化铵(CTAC, 99%, 百灵威), 十六烷基三甲基氢氧化铵(CTAOH, 10%水溶液, Sigma-Aldrich), 分析纯溴化钾(KBr, 99%以上). 溶液均由Milli-Q超纯水(18.2 MΩ·cm)配制, 室温下测试.

Potentiostat/Galvanostat Model 263A型恒电位仪. 由金单晶电极Au(111)(自制, 几何面积为0.0447 cm²)、饱和甘汞参比电极(SCE)和铂片辅助电极(1 cm × 1 cm)组成三电极体系.

1.2 金单晶电极表面处理

按Clavilier法^[10], 首先将工作电极在氢氧焰上加热至暗红色(即金的2/3熔点温度), 然后在氢氟

($\text{H}_2:\text{Ar} = 1:5$)气氛中冷却,并在一滴超纯水的保护下移入电解池.调整电极与液面的相对高度,仅使单晶面在表面张力的作用下与溶液接触,以确保电极工作面积的恒定及每次实验金单晶电极表面原子排列都处于相同的初始状态.

2 结果与讨论

2.1 CTAB吸脱附特征峰

图1A给出Au(111)电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF溶液及含 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBr或CTAOH的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF溶液的循环伏安曲线.从图1A看出,NaF溶液的循环伏安曲线(a)其 0.38 V 电流峰系Au(111)由 $(\sqrt{3} \times 22)$ 的重构结构转变为 (1×1) 结构的构型转变峰^[11-12],这说明Au(111)电极有良好的表面状态.在含KBr溶液的循环伏安曲线(b), $-0.50 \sim -0.10 \text{ V}$ 区间为溴离子在Au(111)电极表面低覆盖度吸附, 0.06 V 呈现Au(111)的结构转变峰,同时电极表面形成了更为密集的溴离子吸附层^[13].与NaF溶液相比,含KBr溶液的曲线其结构转变峰提前,溴离子可诱导结构转变^[14].在电位高于 0.06 V 有大量的溴离子吸附于电极表面,而大部分仍呈无序的排列结构.直至高于 0.35 V 后,其表面才形成有序的吸附层, 0.58 V 为从可变溴离子吸附层至有序吸附层的相变峰^[15].

Au(111)电极在含CTAOH溶液的循环伏安曲线(c)- 0.61 V 的电流峰系烷基铵阳离子的吸脱附峰, -0.49 V 出现了1对小峰,此前Lipkowski等报道季铵盐DeTATf的吸附也曾观察到类似的峰,并归

属于吸附层的相转变峰.因而, -0.49 V 小峰可能为烷基铵阳离子吸附层的相转变峰.在含CTAOH溶液的曲线中,其氧化电流较NaF溶液的提前至 0.25 V 左右,这可能由烷基铵阳离子氧化所致.

图1B为Au(111)电极在含CTAB溶液的循环伏安曲线,扫描区间为 $-0.70 \sim 0.70 \text{ V}$.电位高于 0.70 V 时呈现氧化电流,因而将扫描上限限定于 0.70 V .与图1A的循环伏安曲线相比,其 -0.61 V 系烷基铵阳离子的吸脱附峰, -0.48 V 给出对应吸附层的相变峰, 0.56 V 则为溴离子吸附层的相变峰.此外,在 0.18 V 、 0.27 V 还可观察到2对可逆尖峰,可归属CTAB的特征峰,此前并未观察到此峰.

图2给出Au(111)电极在分别含 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB、CTAOH、KBr溶液低电位区间的循环伏安曲线.从图2可以看出,烷基铵阳离子吸附在Au(111)表面,其双电层充放电电流最小.溴离子从 -0.50 V 逐渐吸附于Au(111)电极表面,双电层充放电电流增大.而CTAB首先出现烷基铵阳离子的吸脱附峰,进而吸附层发生了相转变.溴离子从 -0.40 V 逐渐吸附于电极上,从 -0.30 V 双电层充放电电流又逐渐减小,但仍比CTAOH溶液的电流大,这归因于电极表面负电荷增加,烷基铵阳离子与溴离子可共吸附于Au(111)表面,导致双电层充放电电流减小.

2.2 Au(111)的表面结构

图3给出Au(111)电极在 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB溶液、 $-0.70 \sim 0.14 \text{ V}$ 区间第1和第2周循环伏安曲线.扫描电位从 -0.4 V 起始负向扫描.未经 0.09 V 的结

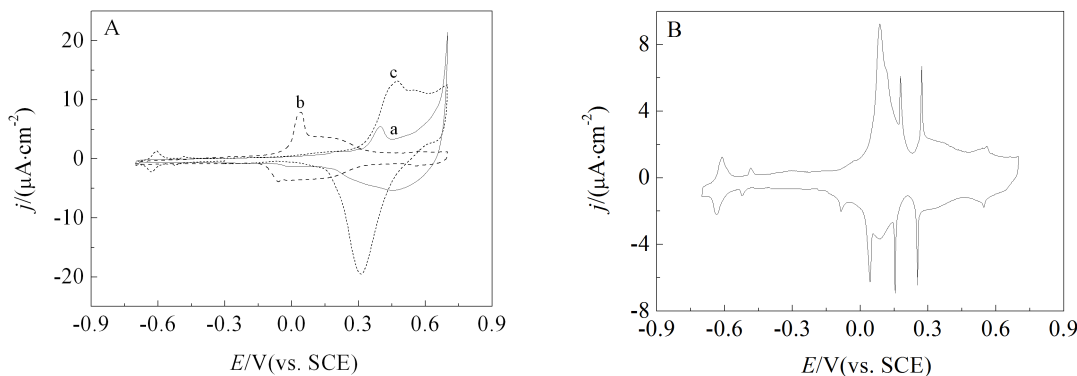


图1 Au(111)电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF溶液(a)、 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBr + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF溶液(b)、 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAOH + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF溶液(c)的循环伏安曲线(A)以及在 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF溶液的循环伏安曲线(B) 扫速: $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Au(111) electrode in different solutions at $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF (a), $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBr + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF (b), $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAOH + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF (c); B. $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF

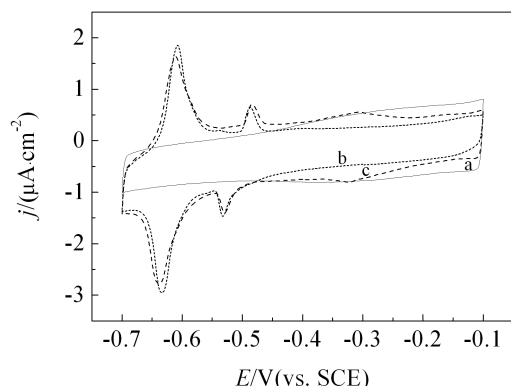


图2 Au(111)电极在 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KBr} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 溶液(a)、 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CTAOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 溶液(b)和 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CTAB} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 溶液(c)的循环伏安曲线 扫速: $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Au(111) electrode in different solutions at $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. a. $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KBr} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$; b. $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CTAOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$; c. $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CTAB} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$

构转变峰变化时,电极表面为 $\text{Au}(111)-(\sqrt{3} \times 22)$ 的重构结构^[16-17],其曲线未呈现 -0.07 V 处峰. 经历 0.09 V 的结构转变峰后电极表面转变为 $\text{Au}(111)-(1 \times 1)$ 结构,同时表面出现一些金原子岛. 电位负扫,电极表面结构发生转变, $\text{Au}(111)-(\sqrt{3} \times 22)$ 的重构结构再次出现^[18-19]. $\text{Au}(111)-(1 \times 1)$ 与 $\text{Au}(111)-(\sqrt{3} \times 22)$ 之间的结构转变与时间、电极电位密切相关^[16]. 因而,再次负扫至 -0.70 V 时其表面可能还存在着 $\text{Au}(111)-(1 \times 1)$ 结构与金原子岛. 曲线在 -0.67 V 呈现1对肩峰,吸附层的相转变峰负移至 -0.54 V . 同时,在 -0.07 V 有1对小峰产生. 这些峰的产生和变化可能归因于十六烷基三甲基铵阳离子(CTA^+)吸附于仍未转变的 $\text{Au}(111)-(1 \times 1)$ 结构或者金原子岛上. 不同表面结构的 $\text{Au}(111)$ 电极 CTA^+ 的吸附能量和吸附电位均不同,并使吸附电位负移.

图4给出 $\text{Au}(111)$ 电极在 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CTAB} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 溶液中未经及经上限 0.14 V 扫描、在 $0.70 \sim 0 \text{ V}$ 电位区间7周扫描的循环伏安曲线. 从图4看出,经结构转变峰电位扫描后(0.14 V)因结构变化产生于 -0.67 V 的肩峰以及 -0.07 V 的小峰不能稳定存在,即其峰逐渐减少以致消失,原负移的吸附层的相转变峰正移至 $\text{Au}(111)-(\sqrt{3} \times 22)$ 重构时电位. 这可能归因于低于结构转变电位 0.09 V 的

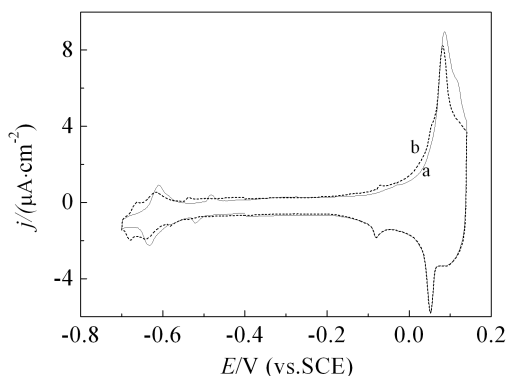


图3 $\text{Au}(111)$ 电极在 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CTAB} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 溶液中第1(a)和第2(b)周循环伏安曲线 扫速: $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 3 First (a) and second (b) cycles of voltammograms obtained with $\text{Au}(111)$ electrode in $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CTAB} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ solution at $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

电位区间扫描有利于 $\text{Au}(111)-(\sqrt{3} \times 22)$ 重构结构的形成,且使重构更有序^[16]. 上述研究结果指出,烷基铵阳离子的吸脱附、吸附层相转变及 -0.07 V 尖峰与 $\text{Au}(111)$ 表面结构密切相关.

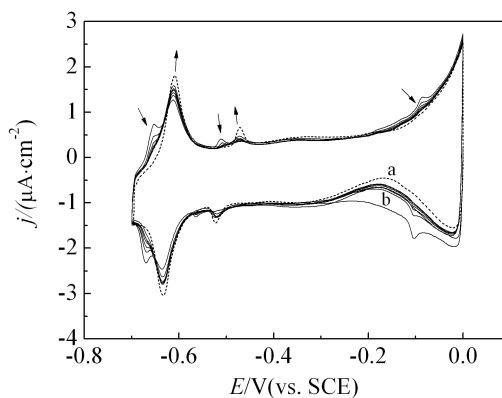


图4 $\text{Au}(111)$ 电极在 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CTAB} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 溶液中未经(a, 虚线)及经(b, 实线)上限 0.14 V 扫描后在 $-0.70 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$ 电位区间7周扫描的循环伏安曲线 扫速: $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 4 Cyclic voltammograms of $\text{Au}(111)$ electrode in $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CTAB} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ solution at $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ before (dashed line) and after (solid line) cycling up to 0.14 V in the region of $-0.7 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$

2.3 电位扫描速率

图5给出不同电位扫描速率 $\text{Au}(111)$ 电极在 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CTAB} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 溶液的循环伏安

曲线. 从图5可看出, 扫描速率增加, 峰电流升高. 图5插图示出0.18 V和0.27 V的两对尖峰1、2电流与扫描速率的变化, 两对峰的峰电流密度均与扫描速率的平方根呈线性关系, 尖峰1曲线斜率为3.36, 尖峰2曲线的斜率则为3.27. 说明这两对特征尖峰受扩散控制.

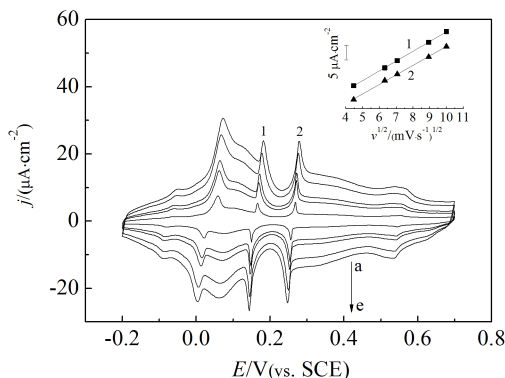


图5 Au(111)电极在0.1 mmol·L⁻¹ CTAB + 0.1 mol·L⁻¹ NaF溶液不同电位扫描速率的循环伏安曲线 (插图 为尖峰1和尖峰2的峰电流密度随电位扫描速率的变化) $v/(mV \cdot s^{-1})$: a. 20; b. 40; c. 50; d. 80; e. 100

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Au(111) electrode in 0.1 mmol·L⁻¹ CTAB + 0.1 mol·L⁻¹ NaF solution at different scan rates: a. 20; b. 40; c. 50; d. 80; e. 100 mV·s⁻¹ (inset is the variations in the current densities of Peaks 1 and 2 with scan rates)

2.4 十六烷基三甲基铵的溴氯对离子

图6是Au(111)电极在0.1 mmol·L⁻¹十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 溶液的循环伏安曲线. 与在CTAB溶液的循环伏安曲线(图1B)相比, 烷基链相同的情况下, CTAC在低电位吸附与CTAB相似, 出现1对烷基铵阳离子的吸脱附峰及吸附层的相转变峰. 而在较高电位却只有1对可逆的尖峰, 这说明CTAB两对可逆的尖峰与其卤素离子的种类有关. 氯离子和溴离子在金表面形成的共价键强度不同, Au—Br共价键强度大于Au—Cl共价键强度, 同时两者在Au(111)表面所形成的结构也不同. 再者, 两种离子吸附在Au(111)上的覆盖量不同. Kawasaki等^[20]利用石英晶体微天平得到CTAB与CTAC在Au(111)的覆盖量分别为(203±20) ng·cm⁻²与(150±20) ng·cm⁻².

3 结 论

Au(111)电极表面CTAB的吸脱附过程呈现循环伏安的特征曲线, CTAB吸附于Au(111)电极

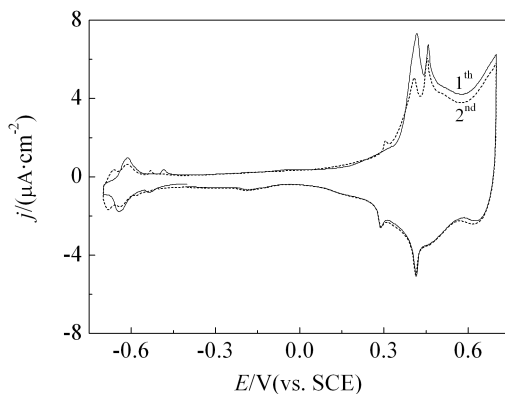


图6 Au(111)电极在0.1 mmol·L⁻¹ CTAC + 0.1 mol·L⁻¹ NaF溶液第1和第2周循环伏安曲线 扫描速率: 20 mV·s⁻¹

Fig. 6 First two cycles of voltammograms obtained with Au(111) electrode in 0.1 mmol·L⁻¹ CTAC + 0.1 mol·L⁻¹ NaF solution at 20 mV·s⁻¹

表面系溴离子和烷基铵阳离子共同作用. 烷基铵阳离子的吸脱附、吸附层的相转变及-0.07 V的1对特征尖峰均与Au(111)表面结构密切相关, 这3个过程都有结构选择性. 并首次报道了CTAB在Au(111)表面的2对可逆特征尖峰, 其分别位于0.18 V、0.27 V, 这2对特征尖峰均受扩散控制并与卤素离子种类密切相关. 这对认识CTAB与Au表面的相互作用、了解CTAB在纳米金粒子形状控制合成的作用机理有重要意义.

参考文献(References):

- [1] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide[J]. Journal of Catalysis, 1989, 115(2): 301-309.
- [2] Sau T K, Murphy C J. Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(28): 8648-8649.
- [3] Wang Z J, Yuan J H, Zhou M, et al. Synthesis, characterization and mechanism of cetyltrimethylammonium bromide bilayer-encapsulated gold nanosheets and nanocrystals[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(20): 6289-6293.
- [4] Zhang J, Langille M R, Personick M L, et al. Concave cubic gold nanocrystals with high-index facet[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(40): 14012-14014.
- [5] Lu D L, Tanaka K I. Au, Cu, Ag, Ni, and Pd particles grown in solution at different electrode potentials[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(20): 4030-4034.

- [6] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105 (19): 4065-4067.
- [7] Garg N, Scholl C, Mohanty A, et al. The role of bromide ions in seeding growth of Au nanorods[J]. *Langmuir*, 2010, 26(12): 10271-10276.
- [8] Vivek J P, Burgess I J. Quaternary ammonium bromide surfactant adsorption on low-index surfaces of gold. 1. Au(111)[J]. *Langmuir*, 2012, 28(11): 5031-5039.
- [9] Brosseau C L, Sheepwash E, Burgess I J, et al. Adsorption of N-decyl-N,N,N-trimethylammonium triflate (DeTATf), a cationic surfactant, on the Au(111) electrode surface[J]. *Langmuir*, 2007, 23(4): 1784-1791.
- [10] Clavilier J, Faure R, Guinet G, et al. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1980, 107(1): 205-209.
- [11] Harten U, Lahee A M, Toennies J P. Observation of a soliton reconstruction of Au(111) by high-resolution helium-atom diffraction[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 54(24): 2619.
- [12] Barth J V, Brune H, Ertl G. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects[J]. *Physical Review B*, 1990, 42(15): 9307-9317.
- [13] Ocko B M, Magnussen O M, Wang J X, et al. The structure and phase behavior of electrodeposited halides on single-crystal metal surfaces[J]. *Physica B*, 1996, 221(1-4): 238-244.
- [14] Magnussen O M. Ordered anion adlayers on metal electrode surfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(3): 679-725.
- [15] Shi Z C, Lipkowski J, Mirwald S T, et al. Electrochemical and second harmonic generation study of bromide adsorption at the Au(111) electrode surface[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1996, 92 (20): 3737-3746.
- [16] Tao N J, Lindsay S M. Kinetics of a potential induced $23 \times \sqrt{3}$ to 1×1 transition of Au(111) studied by *in situ* scanning tunneling microscopy[J]. *Surface Science Letters*, 1992, 274(2): 546-553.
- [17] Wang J, Davenport A J, et al. Surface charge-induced ordering of the Au(111) surface[J]. *Science*, 1992, 255 (5050): 1416-1418.
- [18] Kolb D M. Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces[J]. *Progress in Surface Science*, 1996, 51(2): 109-173.
- [19] Gao X P, Hamelin A, Weaver M J. Atomic relaxation at ordered electrode surfaces probed by scanning tunneling microscopy: Au(111) in aqueous solution compared with ultrahigh-vacuum environments[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1991, 95(9): 6993-6996.
- [20] Kawasaki H, Nishimura K, Arakawa R. Influence of the counterions of cetyltrimethylammonium salts on the surfactant adsorption onto gold surfaces and the formation of gold nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(6): 2683-2690.

Cyclic Voltammetric Studies in Adsorption of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on Au(111) Electrode

CHEN Ling, XU Chang-deng, YE Jin-yu, ZHEN Chun-hua, SUN Shi-gang*

(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: Adsorption of cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) on Au(111) electrode was investigated by cyclic voltammetry (CV). The results demonstrate that the adsorption of CTAB on Au(111) yields particular CV features. Both the adsorption of CTA^+ and the phase change of the surfactant film are surface structure selective. Two pairs of stable sharp peaks that depend on halide species appear upon the adsorption of cationic surfactant on Au(111) electrode. The relationship between the peak current density and the scan rate indicates that the electron transfer reaction was controlled by diffusion process. These CV features are observed for the first time, and reflect the specific interaction between CTAB and Au(111). The results are of significance in understanding the interaction of CTAB with Au surface for shape-control synthesis of Au nanoparticles.

Key words: cetyltrimethylammonium bromide; Au(111) electrode; cyclic voltammetry