

基底电位对硫醇自组装膜形成的影响

刁 鹏^{*1}, 王晓宁¹, 侯群超¹, 郭 敏², 项 民¹, 张 琦¹

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院应用化学系, 北京 100083;

2 北京科技大学 冶金与生态工程学院物理化学系, 北京 100083)

摘要: 应用电位阶跃法, 在不同组装电位下制备金/正十二硫醇自组装单分子膜. 交流阻抗谱表征该硫醇膜的电化学性质, 发现金基底的电位对硫醇自组装膜的形成有重要影响. 在 $-0.8 \sim -0.4$ V 的电位区间内, 随着组装电位的增加, 该自组装膜的致密性、有序性增加, 缺陷减少, 并于 -0.4 V 时达到最佳. 组装电位高于 -0.4 V, 膜的致密性、有序性降低, 缺陷增多. 本文为硫醇及其衍生物的电位调控组装提供了重要依据.

关键词: 电化学; 自组装膜; 电位控制组装; 硫醇

中图分类号: O 647

文献标识码: A

硫醇及其衍生物在金表面形成的自组装单分子膜 (self-assembled monolayers, SAMs) 具有致密、稳定、有序、缺陷较少等优点, 已在众多领域显示出良好的应用前景^[1-2]. 近 20 年来, 这类 SAMs 的研究引起人们的极大兴趣^[3-12], 并且已经成为在金表面构筑纳米结构的重要手段^[13-15].

硫醇类 SAMs 的另一大特点是制备方法简便, 通常只要将金基底浸入硫醇-乙醇溶液数小时即可. 然而, 制备的简便性也难免限制了组装过程的可控性. 90 年代初, Porter 等发现通过控制基底电位, 可在较低电位下将 SAMs 还原脱附^[16], 而在较高电位下又可把 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{S}^-$ 氧化并形成 SAMs^[17]. 1998 年, Rubinstein 等发现控制较高的组装电位虽可加速硫醇 SAMs 的形成, 但同时也会氧化已经组装的硫醇分子并使其脱附^[18]. 2000 年 Freund 等使用控电位法实现了自组装膜的区域选择性组装^[19]. 作者也发现在恒电位条件下于很短时间内得到的硫醇 SAMs 具有很高的致密性、有序性和很少的缺陷^[20]. 这些研究表明电化学法是能够实施人为控制组装的重要手段, 因此近年来日益引起人们的关注.

SAMs 的缺陷对膜的整体质量及其应用影响极大. 作者已报道了由传统浸泡法制备的硫醇

SAMs 膜的缺陷及其形成规律, 发现膜缺陷伴随出现在整个自组装过程^[10-12]. 就控电位组装而言, 由于在较低和较高电位下硫醇会分别被还原和氧化, 导致 Au—S 键的断裂, 使 SAMs 脱附. 因此有可能在高低两个极端电位之间找出可使电化学组装速率较快而且形成的 SAMs 质量又最好的电位区间. 然而, 由于硫醇自组装过程在初始阶段速率是较快的^[4, 12], 而实验操作从金基底放入硫醇溶液至施加电位至少也需经历几秒, 这就难以避免部分硫醇分子先行吸附在金基底上, 从而影响施加电位后的组装过程. 目前尚无有关不同电位下硫醇组装的研究报道. 本文应用电位阶跃法, 首先将电位阶跃至脱附电位, 然后再阶跃到不同的组装电位, 从而解决了施加电位之前因吸附而影响控电位组装的问题, 同时还发现了基底电位对硫醇自组装缺陷的影响规律.

1 实验部分

1.1 化学试剂

化学试剂均为分析纯, 其中正十二硫醇 (n-dodecanethiol, DDT) 购自 Aldrich 公司. 使用前未经进一步提纯, 配制溶液所用的乙醇和水分别为无水乙醇 (北京化工厂) 和去离子水 (约 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). 金基底

为单晶硅 (111)面上溅射的金膜。

1.2 硫醇单层膜的制备

恒电位组装:按文献 [10]对金基底(工作电极)清洁处理后,将其固定在电解池的窗口上,倒入组装液($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DDT + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO_4 的乙醇溶液),迅速将电位阶跃至硫醇的脱附电位 -1.5 V (vs SCE)并停留 5 min ,然后跃至不同的组装电位,保持 5 min 后取出。分别经无水乙醇、去离子水淋洗,高纯氮气吹干,即成 Au/DDT自组装膜电极,于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中作电化学测试。

1.3 实验设备

电化学测试使用 CH 160A 电化学工作站 (CH Instruments Co.),三电极体系分别以 Pt片和饱和甘汞电极作辅助和参比电极,文中所指电位(包括组装电位)均相对于饱和甘汞电极。电解池的窗口面积为 0.28 cm^2 。

2 结果与讨论

把经自组装 24 h 的 Au/DDT电极放入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO_4 乙醇溶液并将电位阶跃至 -1.5 V 保持 5 min 后,取出清洗并移入 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 溶液作循环伏安测试,结果如图 1 曲线 c 图 1 中还同时示出裸 Au (a) 和未经脱附处理的 Au/DDT 电极 (b) 的循环伏安曲线。如图,曲线 b 不显示相应的氧化还原电流,由此可知经自组装 24 h 后形成的 DDT SAM 非常致密,几乎完全阻挡了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 与电极之间的异相电子传递反应。但当电化学脱附后,金基底又表现出与裸金电极几乎一致的可逆的循环伏安变化 (图 1c),表明在 -1.5 V 的电位下,原本完整致密的 DDT SAM 已完全脱附。

在 Au 表面,硫醇的吸附包含着一个 Au 的氧化过程,可以表示如下^[18]:



于 -1.5 V 电位下,式 (1) 的氧化反应不能发生。因此,尽管溶液中含有硫醇分子, $\text{Au}-\text{S}$ 键也无法形成,即硫醇分子不会被吸附 (式 2)。据此并参照图 1c 实验结果,可以预见,若将基底电位先行控制在 -1.5 V 下,便可有效避免施加组装电位之前硫醇分子的自发组装。

图 2 和图 3 分别是在 $-0.8 \sim -0.4 \text{ V}$ 和 $0.4 \sim 1.2 \text{ V}$ 电位区间内不同电位下组装 5 min 的 Au/DDT 于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中的交流阻抗 Bode 图

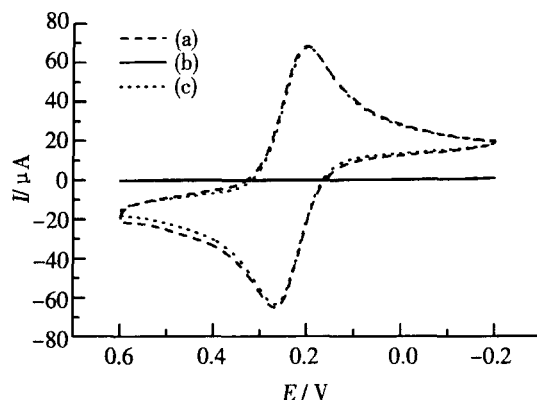


图 1 裸 Au (a), 自组装 24 h 的 Au/DDT (b), 自组装 24 h 的 Au/DDT 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO_4 乙醇溶液中电位阶跃到 -1.5 V 脱附 5 min 后 (c) 于 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中的循环伏安图

Fig 1 Cyclic voltammograms of the bare Au (a), Au/DDT obtained by immersing Au in DDT solution for 24 h (b) and Au substrate firstly immersed in DDT solution for 24 h then immersed in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO_4 solution of absolute ethanol with potential stepping to -1.5 V for 5 min (c). The cyclic voltammograms were recorded in $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl solution at a scan rate of $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

谱。图 2 显示,在 $-0.8 \sim -0.4 \text{ V}$ 区间内该电极在中低频区均具有很大的阻抗,由于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 在裸金电极上的电荷传递是一个快速的可逆过程,因而图 2a 谱线出现的高阻抗表明,只要将组装电位控制在上述电位区间内便可在 Au 表面形成较致密的 DDT SAM。而且,对不同组装电位下得到的 Au/DDT,其阻抗模 \sim 频率谱 (a) 和相位角 \sim 频率谱 (b) 的变化趋势在中高频段也几乎完全一致,亦即其 $\lg |Z| \sim \lg f$ 谱线呈现斜率为 -1 的直线,而 $\sim \lg \phi$ 谱线则表现为相位角迅速上升至接近 90° 并在相当宽的频率范围内保持不变。这些特征说明,在中高频范围内, Au/DDT 具有数值很小的电容特性^[21], 从而是 DDT SAM 的膜电容 C_m 决定了几乎全部的阻抗。

据图 2a,当频率低于 1 Hz 时,各 $\lg |Z| \sim \lg f$ 谱线中分别出现了不同阻抗值的平台 (见插图),而且对低组装电位下的 Au/DDT,其值却在更高的频率下开始下降 (图 2b)。交流阻抗理论指出,如果 $\lg |Z| \sim \lg f$ 谱图在低频区出现阻抗值很大并且平行于横轴的平台,同时对应的迅速下降到 0

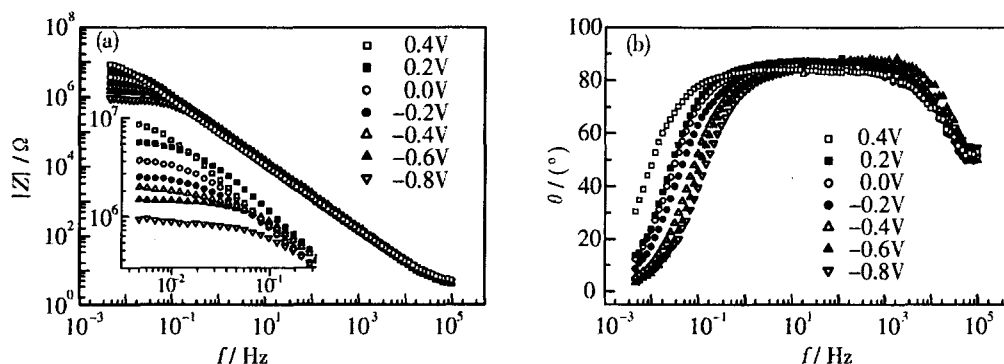


图 2 在 $-0.8 \sim 0.4$ V 电位区间组装的 Au/DDT 于 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中的 Bode 图谱

a) 阻抗模 ~ 频率谱, 插图: 为低频区之放大, b) 相位角 ~ 频率谱

Fig 2 Bode plot of the Au/DDT SAMs obtained from different substrate potentials within potential region $-0.8 \sim 0.4$ V. The impedance spectra were obtained in $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ solution at open circuit potential

a) $\lg|Z| \sim \lg f$ plot, inset: low frequency region showing more details, b) $\theta \sim \lg f$ plot

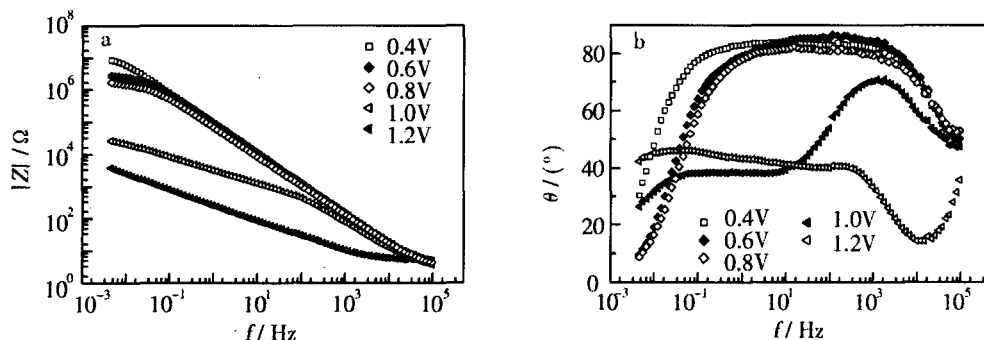


图 3 在 $0.4 \sim 1.2$ V 电位区间内组装的 Au/DDT 于 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中的 Bode 图谱

a) 阻抗模 ~ 频率谱, b) 相位角 ~ 频率谱

Fig 3 Bode plot of Au/DDT SAMs obtained from different substrate potentials within potential region $0.4 \sim 1.2$ V. The impedance spectra were obtained in $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ solution at open circuit potential

a) $\lg|Z| \sim \lg f$ plot, b) $\theta \sim \lg f$ plot

附近,说明该电路存在一个与膜电容并联且阻值很大的电阻^[21].文献^[10-11,22]已阐明,该电阻实际上是电子隧穿 DDT 的 SAM,完成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 与金电极之间电荷传递的表观电阻 (R_{ct}), R_{ct} 反映了 SAM 对异相电子传递的阻化作用,其值越大 SAM 越致密有序,缺陷越少^[10-11,22].即如图 2a (插图) 显示,随着组装电位的增加,平台处的阻抗值逐渐升高,表明在 $-0.8 \sim 0.4$ V 的电位区间内,在较高组装

电位下形成的 SAM 电子隧穿的几率更小.换言之,高组装电位有利于形成更加致密有序,缺陷更少的 SAM.

图 3 表明,当组装电位超过 0.4 V 后,随着电位的升高,阻抗逐渐降低,至 1.0 V 时, $\lg|Z| \sim \lg f$ 谱 (图 3b) 不仅不再出现阻抗平台,而且阻抗值也迅速降低了近两个数量级,同时随着频率的减小,只上升到 70 即开始下降 (图 3b),并在中低频区

出现相位角约 40 的平台,这些结果与图 2 相差甚远,表明此时溶液中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 与金电极之间的异相电子传递速率较快,并且出现了扩散控制的特征.由此可知,在 1.0 V 组装电位下形成的 DDT SAM 具有较小的 R_{ct} 值,存在较多的缺陷.特别是当组装电位达到 1.2 V 时,对应的阻抗值进一步降低(图 3a),同时中低频区出现了为 45 的平台(图 3b),此乃该过程转变为扩散控制的特征,表明在此组装电位下不能形成完整的 SAM.

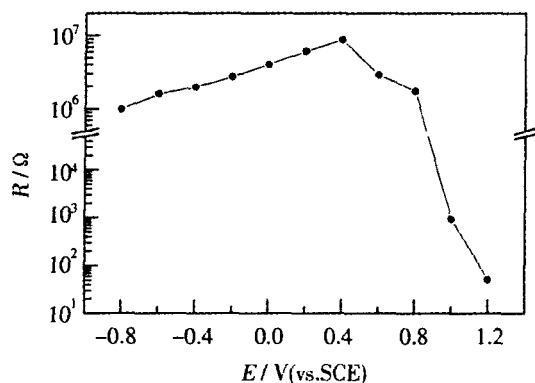


图 4 Au/DDT 电极的表观电荷传递电阻 R_{ct} 随组装电位的变化曲线

Fig 4 Variation of apparent charge transfer resistance R_{ct} of Au/DDT electrode with potentials applied to gold substrates

图 4 示出 Au/DDT 表观电荷传递电阻 (R_{ct}) 随组装电位变化关系.由图可知,起先 R_{ct} 随组装电位的增加逐渐增大并在 0.4 V 达到最大值,之后开始下降,并于 0.8 V 后,下降更甚.作者认为,这一现象乃由以下两个因素相互作用造成的:(I) 硫醇在 Au 表面的吸附是一个氧化过程,提高组装电位伴随降低吸附反应的活化能^[18],有利于组装的持续进行;(II) 电位偏高,又会导致吸附在 Au 表面的硫醇分子进一步被氧化而脱附,这两个过程在电位组装过程中同时进行,相互竞争.当电位小于 0.4 V 时,吸附在 Au 表面的硫醇分子几乎不发生氧化脱附,因此随着组装电位的升高,形成的 SAMs 更加致密有序,缺陷更少.而当电位大于 0.4 V 后,尽管硫醇的吸附速率加快,但此时已经吸附在 Au 表面上的硫醇分子开始被氧化脱附,并且随着电位的升高,氧化脱附过程越来越快,使形成的 SAM 致密性、有序性降低,缺陷增加.特别是当组装电位

1.0 V 时,氧化脱附过程占据主导地位,从而在 SAM 上产生大量缺陷,极大地降低了 SAM 对异相电子传递的阻碍作用,导致 R_{ct} 急剧下降.

3 结 论

金基底的电位对硫醇组装过程有重要影响.存在一个最佳组装电位,当组装电位低于 0.4 V 时,随着电位的增加,得到的 SAM 致密性、有序性增加,缺陷减少;而当组装电位高于 0.4 V 时,随着电位的增加,得到的 SAM 致密性、有序性降低,缺陷增多.本文为硫醇及其衍生物的电位调控组装提供了重要依据.

参考文献 (References):

- [1] Uman A, Formation and structure of self-assembled monolayers[J]. Chem. Rev., 1996, 96: 1533.
- [2] Love J C, Estroff L A, Kriebel J K, et al Self-assembled monolayers of thiols on metals as a form of nanotechnology [J], Chem. Rev., 2005, 105, 1103.
- [3] Porter M D, Bright T B, Allara D L, et al Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry [J]. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109: 3559.
- [4] Bain C D, Troughton E B, Tao Y T, et al Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold[J]. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111: 321.
- [5] Flink S, Boukamp B A, Berg A, et al Electrochemical detection of electrochemically inactive cations by self-assembled monolayers of crown ethers[J]. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 4652.
- [6] Noh J, Hara M. Final phase of alkanethiol self-assembled monolayers on Au (111) [J]. Langmuir, 2002, 18: 1954.
- [7] Kim K, Jeon W S, Kang J K, et al A pseudotaxane on gold: formation of self-assembled monolayers, reversible dethreading and rethreading of the ring, and ion-gating behavior [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42: 2293.
- [8] Sortino S, Petralia S, Conoci S, et al Novel self-assembled monolayers of dipolar ruthenium (II) pentaamine (4,4'-bipyridinium) complexes on ultrathin platinum films as redox molecular switches [J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 1122.
- [9] Li H Y (李海英), Zhang H L (张浩力), Zhang J (张

- 锦), et al. Preparation and structural characterization of self assembled monolayers from a new series of mercapto contained azobenzene derivatives [J]. Acta Phys -Chim. Sin (in Chinese), 1999, 15: 198
- [10] Diao P, Jiang D L, Cui X L, et al Studies of structural disorder of self-assembled thiol monolayers on gold by cyclic voltammetry and ac impedance [J]. J. Electroanal Chem., 1999, 464: 61.
- [11] Diao P, Guo M, Jiang D L, et al Fractional coverage of defects in self-assembled thiol monolayers on gold [J]. J. Electroanal Chem., 2000, 480: 59.
- [12] Diao P, Guo M, Tong R T. Characterization of defects in the formation process of self-assembled thiol monolayers by electrochemical impedance spectroscopy [J]. J. Electroanal Chem., 2001, 495: 98
- [13] Colvin V L, Goldstein A N, Alivisatos A P. Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal surfaces with self-assembled monolayers [J]. J. Am. Chem. Soc 1992, 114: 5221,
- [14] UU Z F, Shen Z Y, Zhu T, et al Organizing singlewalled carbon nanotubes on gold using a wet chemical self-assembling technique [J]. Langmuir, 2000, 16: 3569.
- [15] Diao P, Liu Z F, Wu B, et al Chemically assembled single-wall carbon nanotubes and their electrochemistry [J]. Chem. Phys Chem. 2002, 3: 898
- [16] Widrig C A, Chung C, Porter M D. The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes [J]. J. Electroanal Chem., 1991, 310: 335.
- [17] Weisshaar D E, Lamp B D, Porter M D. Thermodynamically controlled electrochemical formation of thiolate monolayers at gold: characterization and comparison to self-assembled analogs [J]. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 5860.
- [18] Ron H, Rubinstein I. Self-assembled monolayers on oxidized metals 3. alkylthiol and dialkyl disulfide assembly on gold under electrochemical conditions [J]. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 13444.
- [19] Hsueh C C, Lee M T, Freund M S, et al Electrochemically directed self-assembly on gold [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 1227.
- [20] Diao P (刁鹏), Mei G (梅岗), Hou Q C (侯群超), et al Electrochemical properties of thiol monolayers prepared by constant-potential assembly [J]. Acta Phys Chim. Sin., 2005, 21: 291 (in Chinese).
- [21] Cao CN (曹楚南), Zhang J Q (张鉴清). An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy (电化学阻抗谱导论) [M]. Beijing: Science Press, 2002: 1 ~ 19.
- [22] Miller C, Cuendet P, Gr tzel M. Adsorbed hydroxy thiol monolayers on gold electrodes: evidence for electron tunneling to redox species in solution [J]. J. Phys Chem., 1991, 95: 877.

Effect of Applied Potentials on the Formation of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiol

DAO Peng^{*1}, WANG Xiao-ning¹, HOU Qun-Chao¹,
GUO M in², XANG M in¹, ZHANG Qi¹

(1. Department of Applied Chemistry, School of Materials Science & Engineering, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100083, China, 2. Department of Physical Chemistry, School of Metallurgical & Ecological Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The self-assembled monolayers (SAMs) of n-dodecanethiol were prepared on gold substrates under electrochemical conditions using potential step technique. Electrochemical impedance spectroscopy was employed to characterize the SAMs prepared under different substrate potentials. It is found that the potential applied to gold substrate has great influence on the formation of SAMs. Within potential regime -0.8 V to 1.2 V, the increase of applied potential firstly leads to the formation of SAMs with higher packing density, better ordering and less defects. However, after reaching the maximum at 0.4 V, the packing density and the ordering of SAMs begin to deteriorate when the substrate potential is further increased. This work provides solid experimental basis for potential-controlled formation of SAMs from alkanethiols and their derivatives.

Key words: Electrochemistry, Self-assembled monolayers, Potential-controlled assembly, Alkanethiol