

逐层自组装修饰金电极^①

董献堆* 陆君涛 查全性

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

摘要 巯基羧酸吸附在金电极表面形成自组装单分子层, 其中巯基与金共价结合, 而裸露在表面的羧基可用于进一步修饰. 用逐层反应的方法, 可通过乙二胺将二茂铁羧酸结合在自组装单分子层上. 电极的行为用电化学方法进行了表征.

关键词 自组装单分子层, 金电极, 逐层修饰

由于单分子层为研究表面、界面现象提供了能在原子尺度精确控制界面性质的简单方法, 近年来有关单分子层的研究受到了广泛的注意, 并对其有关性质如催化、腐蚀、润滑、粘附、电子传递等均进行了多方面研究. 人们发现某些两亲性分子会在某些金属表面通过吸附形成定向紧密排列的单分子层, 后者被称作自组装单分子层(self-assembled monolayer, SAM), 与历史长久而近年来又成为研究热点的Langmuir-Blodgett(LB)膜相比, SAM也具有有序结构的特点但稳定得多, 因而在界面现象的研究中有其特殊地位^[1].

至今有关SAM的工作主要集中在研究金表面上的自组装单分子层. SAM大都通过巯基化合物在金表面吸附来制备. 为得到具有特定功能的外表面层, 就需要合成制备含相应功能基的巯基化合物, 但巯基的强反应活性和产物分离困难限制了这种方法的应用. 另一种做法是含特定端基的巯基化合物先在表面形成SAM, 再通过化学反应使其暴露在外表面的活性基团键接一个新分子, 形成第二单分子层. 这种操作可多次进行, 直到形成所需的修饰层厚度或接上所需的功能团. 这种方法为制备纳米级功能修饰层提供了更多的灵活性. 目前这一方法研究尚少, 仅有少量关于一次链接反应的报道, 如Duevel和Corn^[2]在低压下实现了11-巯基十一酸SAM上的酰胺反应和酯反应; Collinson和Bowden^[3]通过水溶性碳二亚胺将细胞色素C共价结合于16-巯基十六酸SAM上. 这些结果证实了在SAM上进一步自组装的可行性.

本文在金电极表面吸附组装了巯基羧酸SAM, 然后以乙二胺为偶联剂通过逐层反应研究了逐层多步修饰的可行性, 并对固定在SAM上的二茂铁进行了电化学表征.

1 实 验

试剂: 3-巯基丙酸是Fluka公司产品. 二茂铁乙酸由内蒙古大学化学系提供经 化为二茂铁乙酰氯后使用. 其它试剂均为分析纯.

电极处理和电化学表征: 金片电极经0.5 μm的刚玉粉抛光后, 依次在丙酮、纯水中超声处

① 本文1994-05-09收到, 1994-08-21收到修改稿

理,然后在氩气除氧的 1.0 mol/L 硫酸溶液中进行循环伏安 (CV)处理和表征,并根据循环伏安图确定电极的真实面积^[4],用于计算双层电容.经以上处理后,取出电极,使其吸附巯基羧酸形成SAM.电极修饰过程如图1所示,在自制反应装置上进行.电化学测量在AFRDE4 双恒电位仪上进行,使用常规三电极电解池,3036 型x-y 记录仪记录,快速扫描使用信号发生器产生扫描信号,示波器显示记录.本文所有电势均相对于饱和甘汞电极(SCE).

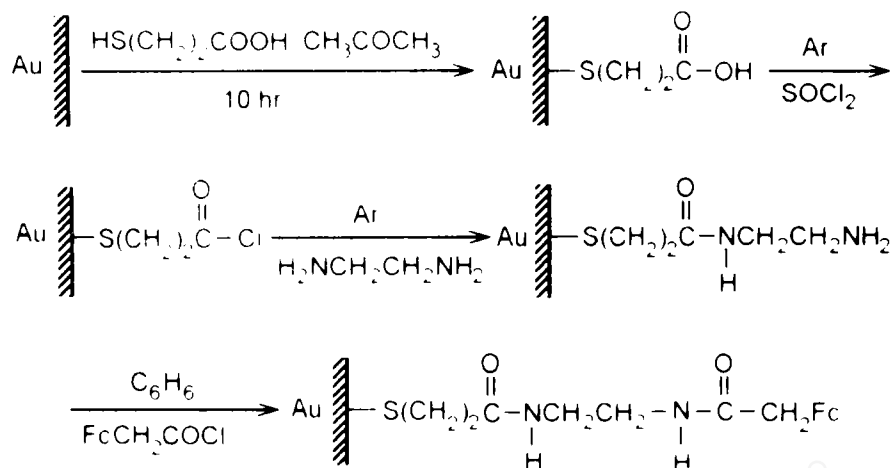


图1 逐层修饰金电极的制备

Fig. 1 Scheme of the layer by layer modification of a gold electrode

2 结果和讨论

2.1 3-巯基羧酸SAM 的形成

经循环伏安处理和表征后的金电极依次用纯水、丙酮洗涤后,立即浸入 100 m · mol/L 3-巯基丙酸的丙酮溶液中吸附 2~10 h. 实验结果表明吸附 2 h 后,修饰电极的双层电容不再变化,说明巯基的吸附是一个相当快速的过程.曾有人用石英晶振技术^[5]现场监测吸附过程,观察到巯基与金基底的反应可以在几分钟内完成,随后发生较慢的长碳链取向排列^[1].形成SAM 后金电极的双层电容由组装前的 66 μF/cm² 降到 9.4~10.2 μF/cm² (图2),

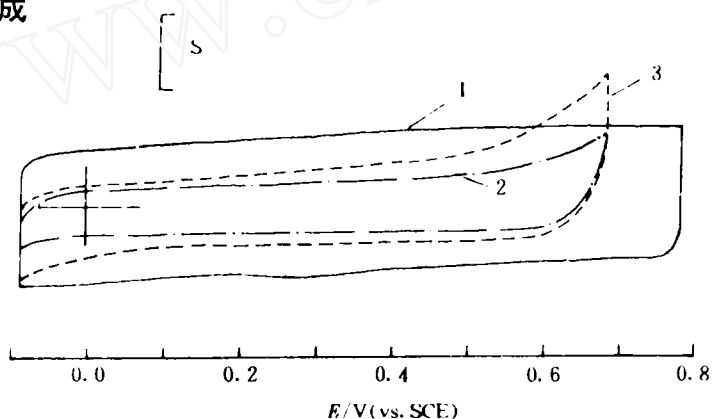


图2 金电极修饰前后的循环伏安行为

1.0 mol/L H₂SO₄ 溶液,扫描速度为 100 mV/s

1)裸电极,S=10 μA; 2)3-巯基丙酸修饰电极,S=5 μA; 3)对2)进一步用乙二胺修饰后,S=5 μA

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Au electrode before and after modification

与文献报道^[6]的 $11.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 基本一致。经 $-0.1 \sim +0.7 \text{ V}$ 电势区扫描 5 h 电极的 CV 无显著变化, 但若电势扫描超过此范围则引起 SAM 的破坏。图 3 表明 SAM 在电势正于 $+0.7 \text{ V}$ 时开始被氧化, 扫描到第三周后 (图 3 所示电势范围) 基本恢复到裸电极的情况。3-巯基丙酸 SAM 修饰电极如暴露在空气中或放置于空气饱和的电解液中开路过夜, 则 SAM 会被破坏, 表现为双层电容明显增大。文献中报导 SAM 的稳定性与碳链长度有关, 其中长碳链硫醇形成的 SAM 排列紧密较稳定。本工作使用的巯基羧酸仅含两个亚甲基, 其稳定性较低是可以理解的。

2.2 3-巯基丙酸 SAM 的胺基化

为实现逐层自组装的反应, 先选择简单分子乙二胺作为偶联分子。乙二胺与表面羧基的反应在气相进行。金电极吸附巯基羧酸后经丙酮洗涤及氩气吹干, 装入干燥的小型反应器中, 吹氩气 20 min 后转换气路, 将含有微量亚硫酸氯的氩气引入反应器, 10 min 后通入纯氩气 20 min 以除去残留的亚硫酸氯及气相反应产物。最后引入含有乙二胺的氩气, 使表面的酰氯基团和气相乙二胺反应, 实现表面胺基化。反应完成后取出电极,

用于电化学表征或进一步反应。图 2 曲线 3 示出表面胺基化后电极的 CV 行为, 其界面电容为 $14 \sim 16 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 和反应前比较稍有增大。胺基化后修饰层增厚, 电容应减小。但实测电容反比胺基化前稍大, 说明 SAM 在反应过程中已有部分破坏。

2.3 二茂铁乙酸的固定化及其电化学表征

经胺基化处理后, 电极用丙酮洗涤, 干燥后进一步在二茂铁乙酰氯的苯溶液中反应 20 min 就可得到表面上固定有二茂铁的金电极。电化学测试结果表明, 在刚开始的半小时伏安扫描中二茂铁氧化还原电流逐渐降低, 最后达到稳定值。根据氧化还原电流峰面积计算得到的二茂铁载量相应从初始值 $3 \sim 4 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ 降到稳定值 $0.8 \sim 1.2 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ 。和饱和单层覆盖度 $3.2 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ ^[7-9] 相比, 逐层反应固定的二茂铁载量约相当于饱和覆盖单层的 30%。若 SAM 电极不经胺基化就在二茂铁酰氯溶液中浸泡处理, 则氧化还原电流峰在循环扫

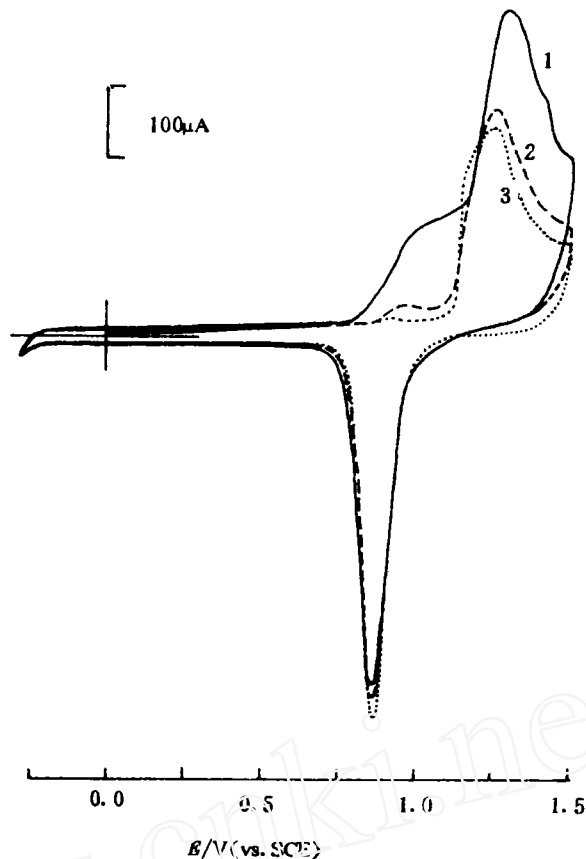


图 3 SAM 修饰电极的电化学失活处理时的循环伏存安图
 $1.0 \text{ mol}/\text{L} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 扫描速度为 $100 \text{ mV}/\text{s}$, 扫描起始电势 0.0 V
 1) 第一次循环; 2) 第二次循环; 3) 第三次循环

Fig. 3 The electrochemical deterioration of the SAM-modified Au electrode

描约 10 min 就完全消失,说明如此得到的二茂铁修饰层是物理吸附层,在循环扫描中不稳定.与之相反,经酰胺键合的二茂铁不会流失,表现出十分稳定的伏安特性.图 4 是化学键合固定在表面的二茂铁的循环伏安曲线.从图中可看出,氧化与还原电流的表观峰电势差 ΔE_p 是 50~60 mV.由表面粒子参加的可逆氧化还原反应的峰电势差 ΔE_p 应为零,若大于此值通常说明反应不可逆或有未校正的欧姆电势降.当反应不可逆时, ΔE_p 应随扫速增大而增加.但实验中发现直至最高扫速 100 V/s, ΔE_p 均不随扫速而变.多次重复实验和空白对比表明表观峰电势差来源于倾斜的基线.以空白(未固定二茂铁)电极的循环伏安曲线作背景电流,对图 4 曲线 1 进行基线校正后得曲线 4(图 4),其氧化峰与还原峰互为镜面对称,表明表面电极反应是可逆的.

对不可逆表面反应,电势为 E 时的反应速度常数 $k(E)$ 可简单由此电势下的法拉第电流密度 i 和表面反应物浓度 $\Gamma(E)$ 求出, $k(E) = i/F\Gamma(E)^{[10]}$. 对可逆性的表面电极反应,不能使用此式计算 k ,但可按下法估计 k 的下限.在峰电势处,表面反应物浓度是覆盖度的一半,即约为 0.5×10^{-10} mol/cm²,当以 100 V/s 的速度扫描时,用示波器观察到净峰电流密度约为 5 mA/cm². ΔE_p 不变,此时电极反应仍是可逆的,所以动力学电流密度应高于 5 mA/cm².因此在峰电势处的反应速度常数应不小于 10^3 s⁻¹. Chidsey^[11] 在用巯基十一酸二茂铁甲酯组装的 SAM 上也测到数量级为 $10^2 \sim 10^3$ s⁻¹ 的速度常数.

由图 4 可见电流峰的半峰宽约为 250 mV,而不是理想吸附层的 90.6 mV.若设实验观测到的这一非理想性行为来自于吸附分子间相互作用引起的能级变化,则可借助文献^[12]中建议的参数 r 来描述.该文献中给出了半峰宽与 r/Γ_0 关系的计算曲线.此处 Γ_0 指吸附氧化还原分子的总表面浓度,利用此曲线按本实验得到的半峰宽与 Γ_0 查得 $r = -3 \times 10^{10}$ cm²/mol. 负的 r 表明表面吸附分子之间主导的作用是相互排斥.由图 4 还可发现电流峰左右不完全对称,这一不对称性不能用简单的分子间作用力来解释,可能是修饰层的不均一所致.

稳定性是 SAM 的一个重要性质,但文献中对此尚无深入系统的讨论.在我们的实验中发现,在 -0.1 ~ +0.7 V 电势区以 100 mV/s 速度连续扫描时未见二茂铁电流峰有任何变化.若将二茂铁 SAM 电极在含氧环境中存放,也表现出比 3-巯基羧酸 SAM 电极好得多的稳定性.稳定性的增强至少可部分归因于交联作用.在 SAM 的胺基化过程中,部分乙二胺分子有可能以两个胺基与表面上的两个酰氯基团反应,即发生交联作用.另外,表面上相邻分子的酰胺基团可能会通过形成氢键而促进修饰层的稳定性.利用各种分子间相互作用使 SAM 一定程度的整体化,可能是提高其稳定性的有效途径.

内蒙古大学李丰泽教授提供二茂铁样品,特致衷心感谢.

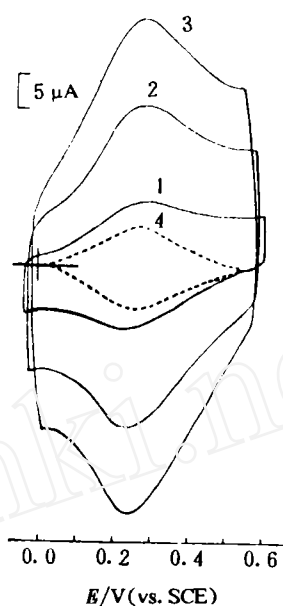


图 4 逐层法制备二茂铁修饰电极的循环伏安行为
1. 0 mol/L H₂SO₄ 溶液, 扫描速度为 1) 100 mV/s; 2) 300 mV/s; 3) 500 mV/s; 4) 100 mV/s, 对 1) 作背景电流校正后
Fig. 4 Stable cyclic voltammograms of the electrode after attachment of ferrocene at various scan rates

Self Assembly via Layer by Layer Surface Reaction on Gold Electrodes and the Electrochemical Characterization

Dong Xiandui Lu Juntao Cha Chuanxin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The self-assembled monolayers, which were built by spontaneous adsorption of ω -carboxylic acid thiols on gold surface, were used as substrate for further modification through later by layer amide surface reactions. At each stage of modification, the gold surface was characterized electrochemically. The results demonstrated that the strategies of layer by layer self assembly is of significant potential for fabricating functionalized ultrathin layers.

Key words Self. assembled monolayer, Gold electrode, Layer by layer modification

References

- 1 Dubois L H, Nuzzo R G. Synthesis, structure and properties of model organic surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* , 1992, 43:437
- 2 Duevel R V, Corn R M. Amide and ester surface attachment reactions for alkanethiol monolayers at gold surfaces as studies by Polarization modulation fourier transform infrared spectroscopy. *Anal. Chem.* , 1992, 64:337
- 3 Collinson M, Bowden E F, Tarlov M J. Voltammetry of covalently immobilized Cytochrome C on self-assembled monolayer electrodes. *Langmuir*, 1992, 8:1 247
- 4 Gonez M M, Vazquez L, Salvarezza R C et al. STM-SEM and impedance characterization of columnar structure gold electrode. *J. Electroanal. Chem.* , 1991, 317:125
- 5 Thomas R C, Li Sun, Crooks R M. Real-time measurements of the gas-phase adsorption of n-alkylthiol mono- and multilayers on gold. *Langmuir*, 1991, 7:620
- 6 Swietlow A, Skoog M, Jobansson G. Double-layer capacitance measurements of self-assembled layers on gold electrodes. *Electroanalysis*, 1992, 4:921
- 7 Donohue J J, Buttry D A. Adsorption and micellization influence the electrochemistry of redox surfactants derived from Ferrocene. *Langmuir*, 1988, 5:671
- 8 Nordyke L L, Buttry D A. Redox surfactants are chemical probes of electrode surface functionalization derived from disulfide immobilization on gold. *Langmuir*, 1991, 7:380
- 9 Seider P, Dunitz J D. A new interpretation of the disordered crystal structure of Ferrocene. *Acta Cryst.* , 1979, B35:1 068
- 10 Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltamogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem.* , 1979, 101:19
- 11 Chidsey C E D. Free energy and temperature dependence of electron transfer at the metal-electrolyte interface. *Science*, 1991, 251:919
- 12 Smith D F, Willman K, Kuo K et al. Chemically modified electrodes. *J. Electroanal. Chem.* , 1979, 95:217