

2011-02-28

Electrochemical Behaviors of Nonionic Fluorosurfactant Zonyl FSN Self-Assembled Monolayers on Au(111) and Au(100)

Yong-an TANG

Jia-wei YAN

Feng ZHU

Chun-feng SUN

Bing-wei MAO

Recommended Citation

Yong-an TANG, Jia-wei YAN, Feng ZHU, Chun-feng SUN, Bing-wei MAO. Electrochemical Behaviors of Nonionic Fluorosurfactant Zonyl FSN Self-Assembled Monolayers on Au(111) and Au(100)[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(1): Article 10.

DOI: 10.61558/2993-074X.2815

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss1/10>

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.

Au 单晶表面氟表面活性剂 FSN 自组装膜的 电化学行为

汤永安, 颜佳伟*, 朱 凤, 孙春风, 毛秉伟

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

摘要: 研究 Au(111) 和 Au(100) 表面非离子型氟表面活性剂 FSN 自组装膜的电化学行为. 电化学扫描隧道显微术和循环伏安法测试表明, 在 0~0.8 V 电位区间, FSN 自组装膜未发生氧化还原, 均一性好, 可稳定地存在于电极表面, 并显著抑制硫酸根离子在电极表面的吸附和 Au 单晶表面的重构. 在 FSN 自组装膜 Au 单晶电极的初始氧化阶段, Au(111) 表面有少量突起, 而 Au(100) 表面呈现台阶剧烈变化, 但 FSN 自组装膜的吸附结构没有改变. 与 Au(100) 表面相比, Au(111) 表面形成的 FSN 自组装膜可更有效地抑制 Au 表面的氧化.

关键词: 非离子型氟表面活性剂; FSN; 自组装; Au(111); Au(100); 扫描隧道显微术

中图分类号: O646

文献标识码: A

有机分子自组装是改变固体表面性质的有效方法, 选择或设计有机分子的结构, 可以改善固体表面的性质(如润湿性、黏附性及润滑性等). 分子在固体表面构成的自组装膜, 受到分子与分子间作用力和分子与基底间作用力的影响^[1-7]. 根据自组装分子和基底的相互作用, 自组装膜(Self-Assembled Monolayers, SAMs)的形成大致可分为两类:一是自组装分子和基底表面形成化学键, 如疏基化合物在金属表面形成的单层和有机硅烷在金属氧化物或玻璃表面形成的单层;另者是自组装分子和基底表面通过弱相互作用, 如烷烃及其衍生物在高序热解石墨表面形成的单层.

非离子型氟表面活性剂 FSN 由聚乙氧基亲水端与碳氟链憎水链组成, 有良好的化学稳定性、热稳定性及高表面活性, 可借助弱相互作用形成自组装膜, 其分子结构如图 1 所示.

此前, 本课题组应用扫描隧道显微术研究了大气环境中在 Au(111) 和 Au(100) 表面构成的 FSN 自组装膜^[8-9]. 结果表明, FSN 分子以($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°结构于 Au(111) 表面形成大畴尺寸的自组装膜, 该膜不存在硫醇自组装膜常见的多种缺陷, 且有良好化学稳定性, 从而为自组装膜的应用

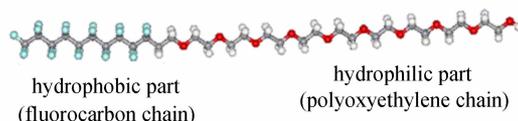


图 1 FSN 分子结构示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the molecular structure of FSN

提供了一种有效的途径. 而在 Au(100) 表面, FSN 则以($\begin{matrix} 3 & -1 \\ 1 & 1 \end{matrix}$)结构与基底匹配构成自组装膜. 由于在该表面[001]方向上 FSN 分子间距离较近, 产生排斥力不利于膜结构的稳定, 且会使处在其畴边界的分子偏离正常吸附位, 从而在表面形成褶皱结构. FSN 分子与基底间适宜的作用力将促使表面 Au 原子和 FSN 分子的流动, 这是形成高度有序的 FSN 自组装膜的决定因素. 自组装过程中, Au 单晶表面重构会重新形成正常结构, 但由于 Au 原子在 FSN 分子的作用下有足够的流动性, 重构移走所产生的 Au 原子将并入台阶边缘, 在大范围内形成无 Au 岛的平整自组装膜.

FSN 及其它非离子型氟表面活性剂已被用于修饰电极表面以改善电化学特性, 如用于电分析化学和电致化学发光, 在电化学领域表现出很好的

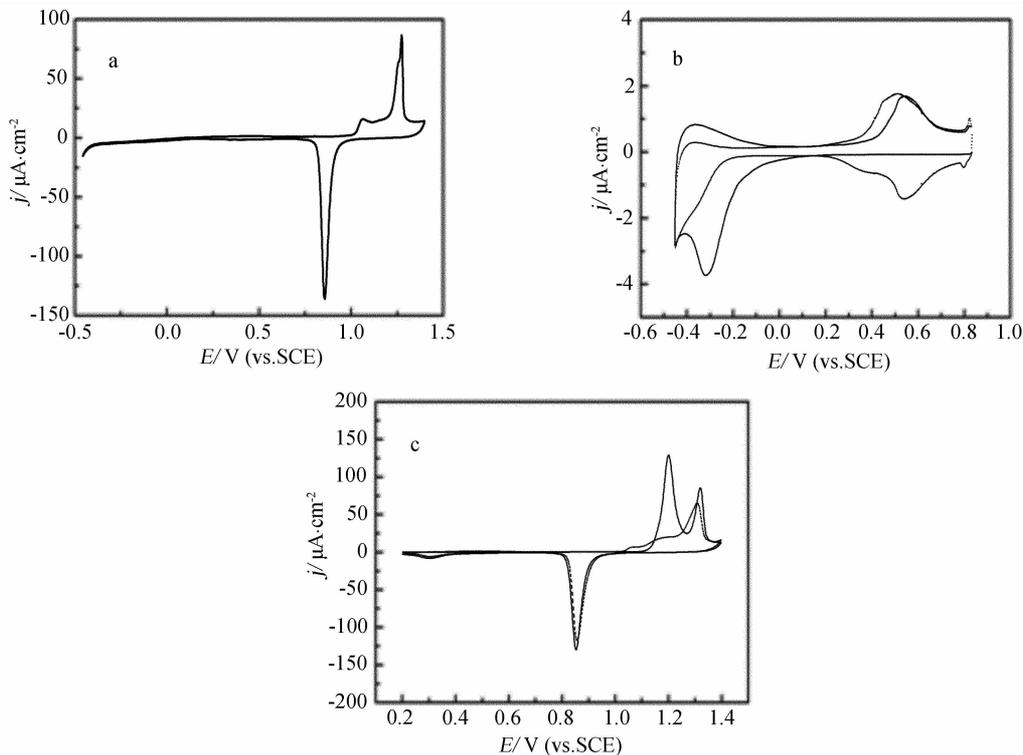


图2 未修饰的 Au(111)电极(a),FSN 自组装膜修饰的 Au(111)电极(b,c)的循环伏安图
扫描起始电位:0.8 V(b),0.2 V(c).实线:第1圈;虚线:第2圈.电解液: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$;扫描速率:
 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.2 Cyclic voltammograms of the bare (a) and FSN-covered (b, c) Au(111) electrodes
starting at 0.8 V in negative direction (b);starting at 0.2 V in positive direction (c);solid line: the first cycle;
dashed line: the second cycle;solution: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$;sweep rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

应用前景^[10-16].然而,目前对 FSN 自组装膜还缺乏微观尺度电化学的研究.

本文应用电化学扫描隧道显微术和循环伏安法比较研究 FSN 自组装膜在 Au(111)和 Au(100)表面的稳定性及其氧化还原过程和电化学特性.

1 实验

电化学扫描隧道显微镜(Electrochemical Scanning Tunneling Microscope, ECSTM)观察和循环伏安测试分别使用 Nanoscope IIIa 多模式扫描探针显微镜(美国 DI 公司)和 CHI 631B 电化学工作站(上海辰华).

ECSTM 检测使用的 Au 单晶电极按照 Clavilier 法^[17]制备:将 Au 丝在氢氧焰中熔融重结晶形成单晶球,之后把它固定在一 Au 片上,单晶球上的(111)或(100)自然面水平朝上作工作电极.循环伏安测试使用商品化 Au(111)和 Au(100)单晶电极. Au 单晶电极先经电化学抛光和退火处理,高纯氮保护下冷却后迅速转移至电解池. ECSTM 检测

使用的 W 针尖是用 W 丝在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 溶液中由交流电腐蚀制得,经绝缘包封以有效抑制法拉第电流.循环伏安测试和 ECSTM 检测分别以饱和甘汞电极(SCE)和 Pt 丝作参比电极,对电极分别为 Pt 片和 Pt 丝.文中所指电极电位均相对于饱和甘汞电极.

FSN 自组装膜制备过程如下:首先配制浓度为 0.25% 的 FSN 水溶液;然后将经过抛光和退火的 Au 单晶浸入上述溶液进行组装,时间 3 h;组装完毕再用大量超纯水冲洗电极. Zonyl FSN ($\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{3-8}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$)购自 Aldrich 公司, H_2SO_4 为优级纯,溶液均由 Milli-Q 超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制.

2 结果与讨论

2.1 Au(111)和 Au(100)表面 FSN 自组装膜电化学循环伏安研究

图 2 分别示出未修饰 Au(111)电极及其表面修饰 FSN 自组装膜电极在 $0.05 \text{ mol/L} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液

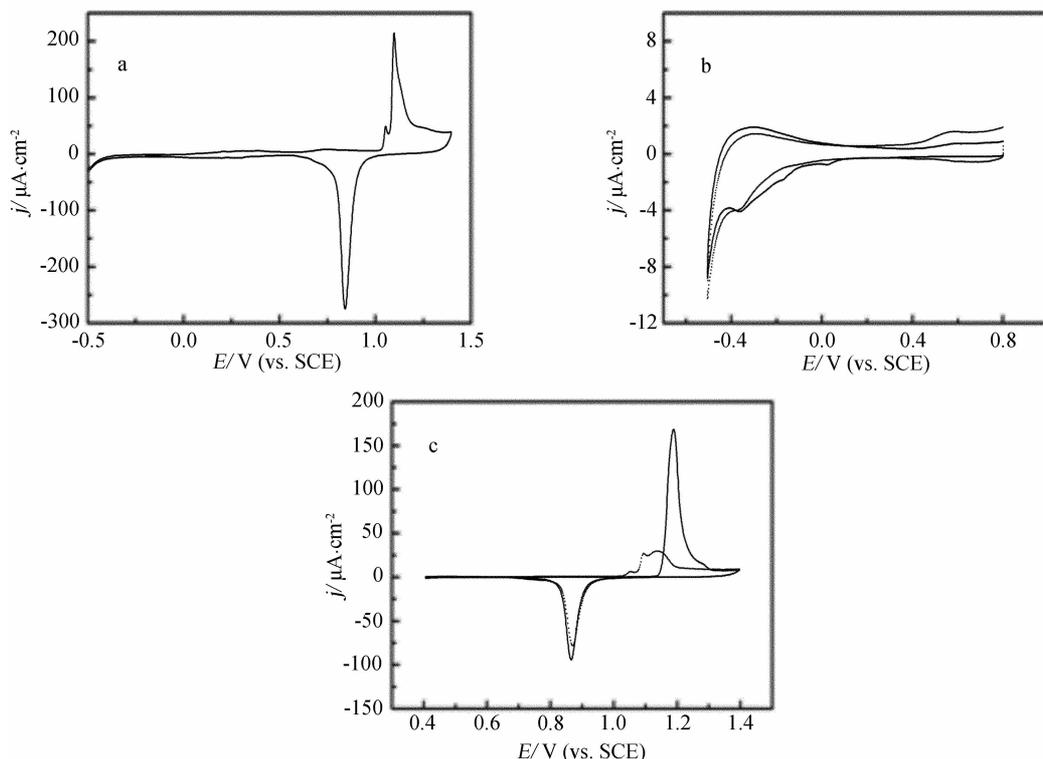


图 3 未修饰的 Au(100) 电极 (a) 及其 FSN 自组装膜修饰电极 (b,c) 的循环伏安曲线
 实线: 第 1 圈, 虚线: 第 2 圈; 电解液: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; 扫描速率: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the bare (a) and FSN-covered (b,c) Au(100) electrodes
 solid line; the first cycle; dashed line; the second cycle, solution: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; sweep rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

中的循环伏安曲线. 如图, 对未修饰的 Au(111) 电极 (a), 其于 1.07 V 和 1.27 V 处显示的是 Au(111) 表面的特征氧化峰, 而在 0.86 V 处出现的则为 Au(111) 表面氧化物的还原峰. 1.07 V 处的氧化峰较小, 表明该 Au(111) 电极表面存在较少缺陷位.

为观察 FSN 自组装膜在电极表面的还原脱附行为, 实验从 +0.8 V 起向负电位方向扫描 (b). 图中, 在 0.8 至 0 V 电位区并不出现还原电流峰, 只呈现双层充电电流, 说明该 FSN 自组装膜在此电位区可稳定存在于 Au(111) 表面, 抑制硫酸根离子在电极表面的吸附及 Au(111) 表面的重构. 此外, -0.3 V 处的电流峰当由于 FSN 的还原, 正向回扫时, 在 0.5 V 处出现氧化电流, 此峰对应于 -0.3 V 处阴极电流. 第 2 圈扫描时, FSN 在 -0.3 V 的还原峰电流明显减小, 并于 0.8 V 处出现硫酸根离子在 Au(111) 电极上的相变峰, 这表明 FSN 在 Au(111) 电极表面发生还原且伴随着脱附.

倘如电位从 0.2 V 起始向阳极方向扫描 (c),

则在 1.2 V 处出现了一个氧化峰, 可指认为 FSN 氧化. 与未修饰的 Au(111) 电极 (a) 相比, 表征 Au(111) 表面的氧化峰正移至 1.32 V, 即该过程在 FSN 氧化后才发生, 这说明 FSN 自组装膜的存在阻碍了 Au(111) 表面的氧化. 第 2 圈扫描时, 处在 1.2 V 的 FSN 氧化峰电流显著减小, 而 Au(111) 电极表面的氧化峰负移至 1.30 V, 意味着大部分 FSN 在 Au(111) 表面氧化过程中已脱附.

图 3 是未修饰的 Au(100) 电极及其表面修饰 FSN 自组装膜电极在 $0.05 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线. 图中, 对未修饰的 Au(100) 电极 (a), 其于 1.10 V 和 0.85 V 处显示的乃 Au(100) 的特征氧化和还原电流峰. 而经修饰 FSN 自组装膜的 Au(100) 电极 (b) 则在 -0.35 V 处出现一个明显的阴极电流峰, 对应于 FSN 的还原. 第 2 圈扫描时该还原峰峰电流减小甚多, 说明还原过程中已有部分 FSN 脱附.

又从图 3c 看, CV 曲线在 1.19 V 处出现了一个明显的氧化峰, 此系由于 FSN 氧化和 Au(100)

表面氧化二者复合的结果. 未修饰 FSN 时, Au(100)表面的氧化电位处于 FSN 氧化电位之前;修饰后, Au(100)表面氧化虽被抑制,但却伴随着 FSN 氧化而继续发生,因此循环伏安曲线仅呈现出一个复合峰. 第 2 圈扫描时, 1.19 V 处的 FSN 氧化峰基本消失,故只出现 1.10 V 处的 Au(100)表面氧化峰.

综上所述,在 FSN 未发生氧化还原的电位区, FSN 自组装膜能稳定地存在电极表面,并显著抑制硫酸根离子在电极表面的吸附和 Au 单晶表面的重构. 而且,与 Au(100)表面相比, Au(111)表面形成的 FSN 自组装膜能更有效地抑制 Au 表面的氧化. FSN 自组装膜发生氧化还原的过程中,会伴随着从 Au 单晶表面的脱附.

2.2 Au(111) 和 Au(100) 表面 FSN 自组装膜的 ECSTM 表征

图 4 是 FSN 自组装膜 Au(111) 电极在不同电位下的 ECSTM 照片. 可以看出,在 0~0.80 V 电位范围内, FSN 以 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 的结构吸附在 Au(111) 表面(a 及插图),该膜结构与大气环境自组装膜结构相同^[8]. 且在此电位区,吸附结构保持一致,对应的循环伏安曲线也不出现电流峰,两者结论相同.

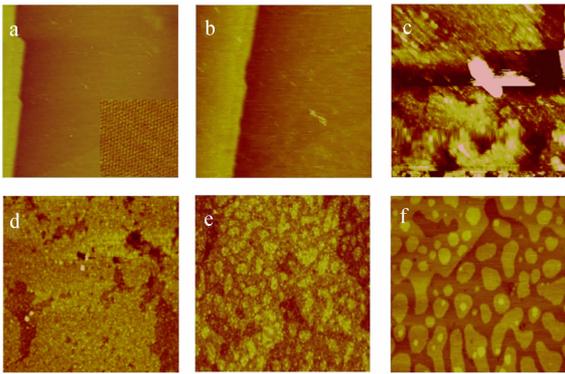


图 4 不同电位下 FSN 自组装膜 Au(111) 电极的 ECSTM 图像

Fig. 4 ECSTM images of an FSN-covered Au(111) at different potentials a. 0.8 V (inset: molecular resolution ECSTM image, 10 nm × 10 nm); b. 0.9 V; c. 1.05 V; d. 1.25 V; e. 1.4 V; f. 0 V; solution: 0.05 mol · L⁻¹ H₂SO₄; scan size: 200 nm × 200 nm

当电位正移至 0.90 V(b)时,电极表面出现少部分突起. 电位移至 1.05 V(c),自组装膜变得不

均匀,表面粗糙,原因即在 FSN 的氧化,这相当于与它对应的 CV 曲线 FSN 氧化峰的起始部分. 而且成像不稳定,暗示自组装膜正在发生某种较剧烈的变化. 电位移至 1.25 V(d), FSN 自组装膜已完全处于无序,部分电极表面被 FSN 所覆盖. 电位调至 1.4 V(e), Au(111) 表面发生氧化,呈现出粗糙的表面, FSN 基本脱附. 但当电位负阶跃至 0 V(f), 则表面可恢复至平整状态,一些单原子高度的 Au 岛分布在电极表面.

由于 Au(100)表面原子排列不同于 Au(111)表面,即如图 5 所示在 0.2 V 至 0.8 V 电位区 FSN 自组装膜形成褶皱结构(a). 该结构与大气环境自组装膜结构相同^[9]. 当电位正移至 0.95 V,表面变化剧烈, Au 台阶不断移动,但 FSN 仍然有序地吸附在 Au(100)表面(b, c). 而电位移动至 1.05 V 时,由于 FSN 或 Au 氧化而形成絮状物,此时该电位接近与它对应的循环伏安扫描氧化峰的起始电位. 电位再正移, FSN 氧化和 Au 表面氧化同时进行,导致 STM 难正常成像.

以上 ECSTM 测试表明:电化学环境中, FSN 自组装膜在 Au 单晶表面有很好的均一性;其于初始氧化阶段, Au(111) 电极表面出现少量突起,而在 Au(100) 电极表面则呈现台阶剧烈变化,但膜的吸附结构没有改变.

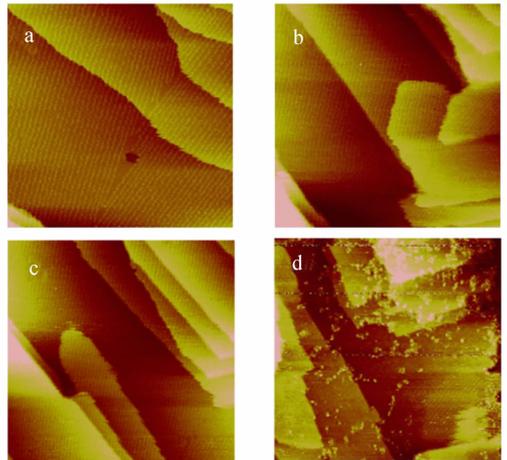


图 5 不同电位下 FSN 自组装膜 Au(100) 电极的 ECSTM 图像

Fig. 5 ECSTM images of an FSN-covered Au(100) at different potentials a. 0.4 V; b. 0.95 V; c. 0.95 V; d. 1.05 V; solution: 0.05 mol · L⁻¹ H₂SO₄; scan size: 100 nm × 100 nm

3 结 论

在 0 ~ 0.8 V 电位区, FSN 自组装膜未发生氧化还原, 均一性好, 可稳定地存在于电极表面, 明显抑制硫酸根离子在电极表面的吸附和 Au 单晶表面的重构. 在 FSN 自组装膜 Au 单晶电极的初始氧化阶段, Au(111) 表面有少量突起, 而 Au(100) 表面呈现台阶剧烈变化, 但 FSN 自组装膜的吸附结构没有改变. FSN 自组装膜在发生氧化还原的过程中伴随 FSN 从 Au 单晶表面的脱附. 与 Au(100) 表面相比, Au(111) 表面形成的 FSN 自组装膜更能有效地抑制 Au 表面的氧化.

参考文献 (References) :

- [1] Dubois L H, Nuzzo R G. Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1992, 43: 437-463.
- [2] Dong Xian-dui (董献堆), Lu Jun-tao (陆君涛), Cha Quan-xing (查全性). Self-assembled monolayers: Preparation, properties and application [J]. *Electrochemistry (电化学)*, 1995, 1(3): 248-258.
- [3] Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers [J]. *Chem Rev*, 1996, 96(4): 1533-1554.
- [4] Deng Wen-li (邓文礼), Yang Lin-jing (杨林静), Wang Chen (王琛), et al. Progress of self-assembly of alkanethiol [J]. *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, 1998, 43(5): 449-457.
- [5] De Feyter S, De Schryver F C. Two-dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy [J]. *Chem Soc Rev*, 2003, 32(3): 139-150.
- [6] Love J C, Estroff L A, Kriebel J K, et al. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology [J]. *Chem Rev*, 2005, 105(4): 1103-1170.
- [7] Wan L J. Fabricating and controlling molecular self-organization at solid surfaces: Studies by scanning tunneling microscopy [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2006, 39(5): 334-342.
- [8] Tang Y A, Yan J W, Zhou X S, et al. An STM study on nonionic fluorosurfactant zonyl FSN self-assembly on Au(111): Large domains, few defects, and good stability [J]. *Langmuir*, 2008, 24(23): 13245-13249.
- [9] Yan J W, Tang Y A, Sun C F, et al. STM study on nonionic fluorosurfactant zonyl FSN self-assembly on Au(100): molecular lattice, corrugations, and adsorbate-enhanced mobility [J]. *Langmuir*, 2010, 26(6): 3829-3834.
- [10] Cha C S, Zu Y B. Behavior of perfluorinated surfactants at the electrode/solution interface [J]. *Langmuir*, 1998, 14(21): 6280-6286.
- [11] Chen Z F, Zheng H Z, Lu C, et al. Oxidation of L-cysteine at a fluorosurfactant-modified gold electrode: Lower overpotential and higher selectivity [J]. *Langmuir*, 2007, 23(21): 10816-10822.
- [12] Chen Z F, Zu Y B. Simultaneous detection of ascorbic acid and uric acid using a fluorosurfactant-modified platinum electrode [J]. *J Electroanal Chem*, 2007, 603(2): 281-286.
- [13] Chen Z F, Zu Y B. Electrochemical recognition of single-methylene difference between cysteine and homocysteine [J]. *J Electroanal Chem*, 2008, 624(1/2): 9-13.
- [14] Li F, Zu Y B. Effect of nonionic fluorosurfactant on the electrogenerated chemiluminescence of the tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II)/tri-n-propylamine system: Lower oxidation potential and higher emission intensity [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(6): 1768-1772.
- [15] Li M J, Chen Z F, Yam V W W, et al. Multi functional ruthenium(II) polypyridine complex-based core-shell magnetic silica nanocomposites: Magnetism, luminescence, and electrochemiluminescence [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(5): 905-912.
- [16] Chen Z F, Zu Y B. Electrogenerated chemiluminescence of the Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II)/tertiary amine systems: Effects of electrode surface hydrophobicity on the low-oxidation-potential emission [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(52): 21877-21882.
- [17] 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]. *J Electroanal Chem*, 1980, 107(1): 205-209.

Electrochemical Behaviors of Nonionic Fluorosurfactant Zonyl FSN Self-Assembled Monolayers on Au(111) and Au(100)

TANG Yong-an, YAN Jia-wei^{*}, ZHU Feng, SUN Chun-feng, MAO Bing-wei

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

Abstract: The electrochemical behaviors of nonionic fluorosurfactant Zonyl FSN self-assembled monolayers on Au(111) and Au(100) were investigated by electrochemical scanning tunneling microscopy and cyclic voltammetry. In the potential range where the redox reaction of FSN molecules doesn't occur, the structures of FSN self-assembled monolayers are uniform, which may suppress the adsorption of sulfate and the surface reconstruction of Au single crystal. At the initial stage of the oxidation of Au(111) and Au(100) surfaces covered by FSN self-assembled monolayers, Au(111) surface is characteristic of some protuberance, while Au(100) surface is characteristic of the movement of steps, however the structures of FSN self-assembled monolayers keep unchanged. Compared with Au(100), FSN self-assembled monolayers formed on Au(111) surface can suppress the oxidation of Au surface more efficiently.

Key words: nonionic fluorosurfactant; FSN; self-assembled monolayers; Au(111); Au(100); ECSTM