

自组装单分子膜 (SAMs) 及其在电化学中的应用

王 宁^{1,2} 童汝亭¹ 邵会波^{2*}

(¹河北师范大学化学系 石家庄 050016)

(²首都师范大学化学系 超分子化学与分子工程学实验室 北京 100037)

摘 要 自组装单分子膜的研究对化学、生命科学具有重要意义, 也与界面科学诸多领域密切相关。在电化学中, 它为深入研究界面电化学, 电子转移、分子识别与传感器等问题提供了良好的模型。本文简介了自组装单分子膜及其在电化学中的应用。

关键词 自组装单分子膜 电化学。

Self-Assembled Monolayers (SAMs) and Applications in Electrochemistry

WANG Ning^{1,2}, TONG Ruting¹, SHAO Huibo^{2*}

(¹ Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

(² Laboratory of Supramolecular Chemistry and Molecular Engineering, Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

Abstract The study of Self-Assembled Monolayers (SAMs) is very important to the chemistry and biology science. In the electrochemistry it is better model for studies of interface electrochemistry, electron transfer, molecular recognition and sensors.

Key words Self-Assembly Monolayers (SAMs), Electrochemistry

1 自组装单分子膜的研究概述

自组装单分子膜 (Self-Assembled Monolayers, SAMs) 是活性分子通过化学键自发吸附在异相界面上而形成的有序分子组装体系。如图 1 所示, 自组装单分子膜的形成基于长链有机分子

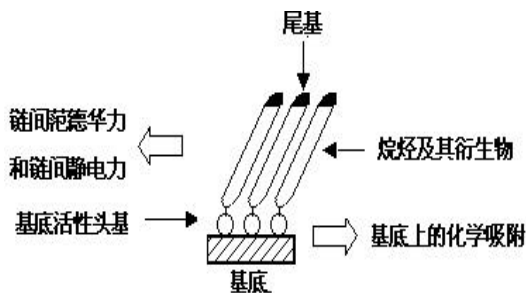


图 1 自组装单分子膜结构示意图

在基底材料表面的强烈化学键合以及有机分子链间相互作用。与其它单层膜相比, 它们具有制备条件简单、有序度高、稳定性好、缺陷少等优点。而且还具有热力学稳定、能量较低、易于

王 宁 男, 24 岁, 硕士生, 从事纳米电化学的研究。*联系人 E-mail: huiboshao@263.net
国家 (29973026) 和北京市 (2992007) 自然科学基金资助项目及教育部高等学校骨干教师资助计划资助
2001-02-21 收稿, 2001-04-11 修回

用近代物理和化学的表征技术研究等特点, 也便于调控膜结构和性质的关系。因此自组装单分子膜是研究有关表面和界面各种复杂现象的理想模型体系。

从传统的 Langmuir-Blodgett (LB) 膜转向自组装膜, 是当前分子组装研究领域的一种趋势。尽管 LB 技术仍是目前有序有机超薄膜研究领域制备单分子层和多分子层较为常见的分子组装技术, 但由于稳定性和设备方面的原因, 严重影响了它的实用性。自组装(Self-Assembly)技术的引入和发展正是人们为克服上述困难而进行的新探索。膜结构的表征是研究 SAMs 的主要内容之一, 几乎所有灵敏的表面分析技术都被用于研究 SAMs, 其中包括接触角、椭圆偏振、红外反射光谱、拉曼光谱、紫外光谱、荧光光谱、X 射线衍射、电子衍射、中子衍射、表面二次谐波产生和和频发生谱、低能氢衍射、扫描隧道显微术、原子力显微术、X 射线光电子能谱、俄歇电子能谱、二次离子质谱、石英晶体微天平、表面声波、程序升温脱附、NEXAFS 以及电化学方法。有关自组装膜已有很好的综述^[1~3], 但关于自组装单分子膜及其在电化学应用方面的文章还鲜见报道。

根据自组装单分子膜的构成, SAMs 的研究大体可以分为以下几个主要的研究体系: 有机硅烷衍生物在羟基化表面; 巯基化合物在金、银、铜等表面; 含羧酸根化合物在氧化铝和银表面及其它。

早在 1946 年 Zisman 等^[4]首次报道了自组装现象, 但可能人们没有认识和预见自组装的意义, 当时并没有引起大的关注。另外, 早期的工作还有 1980 年 Sagiv^[5]报道的 $C_{18}H_{37}Cl_3(OTS)$ 在玻片上的成膜和 Kuhn 利用硅烷衍生物在玻璃上进行的组装。1983 年, Nuzzo 等^[6]通过在双硫化合物稀溶液中吸附的方法, 在金表面上制备了致密的硫醇自组装单分子膜。与利用容易吸潮而变质的硅烷化合物进行组装的工作相比, 他们的工作无疑具有开创性的意义^[6]。

真正意义上的自组装单分子膜的研究是从 20 世纪 80 年代初开始的。那一期间主要从事脂肪酸 SAMs 研究的有 Allara 等以及 Ogawa 等^[7]关于直链脂肪酸在氧化铝表面形成的单分子膜的研究, Schlotter 等考察了上述化合物的 SAMs 在氧化银表面上的反应, 陶宇台^[8]则比较详细地研究了双炔酸化合物的 SAMs。长链脂肪酸 ($C_nH_{2n+1}COOH$) 是典型的 LB 成膜分子, 但它同样地应用于 SAMs 体系。这类分子形成 SAMs 的动力来源于羧基阴离子与金属氧化物表面阳离子的成盐过程, 从本质上讲, 是一个表面的酸碱反应。陶宇台^[8]在这一类 SAMs 的结构表征方面作了非常好的工作, 他发现了不同金属氧化物表面上所形成的 SAMs 的结构差别。

有机硅烷衍生物在羟基化表面形成的自组装单分子膜是自组装膜家族中重要的一员。其自组装过程是基于有机硅烷化合物与基底表面羟基的结合, 同时伴随着横向的 Si-O-Si 形式的交联。1980 年 Sagiv^[5]就报道了 $C_{18}H_{37}SiCl_3(OTS)$ 在玻片上成膜, 随后可供利用的基底扩大到二氧化硅、氧化铝、云母、锌的化合物、氧化锆和金。此类 SAMs 形成后非常稳定, 而更为重要的是, 有机硅烷是进行表面改性和功能化的理想材料之一。

巯基化合物自组装单分子膜的研究工作开始于 80 年代初, 但大部分研究工作在 90 年代。1987 年, Allara 等用循环伏安 (CV) 法研究 $H(CH_2)_nSH$ 自组装单分子膜, 他们还考察了硫醇 SAMs 在 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ 与 $Fe(H_2O)_6^{2+/3+}$ 溶液中的电化学行为。Finklea 发现在电活性物质溶液中, $H(CH_2)_nSH$ SAMs 上的 Tafel 图偏离理想行为, 认为其原因是膜存在塌陷所致, 而 Whitesides 等认为是由于

电活性物质溶剂重组能不同,符合 Marcus 理论倒置区域问题。

在 90 年代,主要从事研究脂肪酸自组装单分子膜的有 Pemberton^[9]、Allara 和 Soundag^[10]等。Pemberton 根据拉曼光谱的研究结果,认为在银表面上的脂肪酸自组装膜不如在氧化铝表面上有序。类似的工作还包括刘忠范^[11]所开展的利用表面增强拉曼光谱对偶氮苯的羧酸衍生物在银表面形成的 SAMs 的结构研究。

在此阶段从事有机硅烷自组装单分子膜研究的主要是 Allara 等^[12],他们所进行的研究是关于 UV-臭氧钝化的金表面形成 OTS 自组装单分子膜,他发现在二氧化硅表面和金表面的 OTS 自组装单分子膜中分子接近重复排列,并存在较多的由于顺势构象存在的造成的缺陷。Bierbaum^[13]对三类不同有机硅烷体系的研究,也得出了类似的结论。在研究中还发现,构造有机硅烷自组装单分子膜相对来说有一定的难度,为此,人们将 SAMs 体系的表面改性。表面改性不仅可以改变表面自由能和界面性质,而更为重要的是可以为进一步引入功能基团提供一个活性的表面。尽管存在一些合成上的困难,但此类自组装膜一旦形成将非常稳定。另外,在此类 SAMs 体系中,利用末端为羟基的材料构造多层自组装膜是一个非常重要的方向。

巯基化合物在金属或半导体表面形成的自组装单分子膜是目前研究最广泛、最深入的种类之一。巯基化合物与过渡金属表面原子簇之间存在多种键合作用。大多数巯基化合物都可以在金表面上形成单分子膜。除了最常用的硫醇外,还有硫醚、双硫化合物、苯硫酚、巯基吡啶等。适合与巯基化合物形成 SAMs 的基底材料除单晶或多晶的金以外,还包括银、铜、铂、汞、铁、纳米级的 γ - Fe_2O_3 粒子、胶体金微粒、砷化镓和磷化铟等。虽然基底材料很多,但大部分的研究工作还是在金表面上开展的。因为巯基在金表面上的 SAMs 具有致密、稳定等特性,可以作为理想模型来进行研究。在这一方面刘忠范^[11]在偶氮苯及其衍生物的自组装膜的研究中获得了很好的成果。此外,Allara 等^[12]用循环伏安(CV)法研究 $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ 的 SAMs,认为短链硫醇 SAMs 对小的无机离子有渗透,而长链硫醇 SAMs 几乎没有。他们还认为溶液中电活性物质扩散到电极表面在硫醇 SAMs 发生倒塌造成膜较薄处发生电子隧穿。Razumas^[14]等研究了十烷基硫醇在金电极上的 CV 行为,认为电子转移发生在膜的缺陷处。最近,Abbott 等^[15]研究了在粗糙金电极上的 SAMs 的性质和行为。Wan 等^[16]研究了苯硫醇分子在金电极上的分子排布和取向,认为分子先吸附,再沉积,最后形成对称结构。

在硅氢表面通过 C-Si 化学键合而形成的烷烃自组装单分子膜是另一研究体系。Chidsey 等^[17]利用 $\text{RC}(\text{O})\text{O}-\text{O}(\text{O})\text{CR}$ 与硅氢表面 ($\text{H}-\text{Si}(111)$ 或 $\text{H}-\text{Si}(100)$) 的多步自由基反应,得到了较为致密的自组装膜。尽管在硅氢表面组装烷基自组装膜的工作刚刚起步,但它却提供了一种把有机功能分子直接固定到半导体表面上的极具前景的手段。可以预见,通过自组装技术并结合分子设计,可以更好地在硅表面上构造功能性有机薄膜,从而实现特定的光电性能。

2 自组装单分子膜在电化学中的应用

自组装单分子膜的研究在电化学领域的应用既有理论意义又有实践意义。自组装技术的提出与发展,为考察电化学中许多基础问题提供了前所未有的机会,如长程电子转移动力学及机制、溶剂效应、吸附过程、离子对和分子间相互作用的影响等(图 2);而自组装单分子膜本身又在电化学催化和分析方法、传感器及分子电子器件等方面具有广阔的应用前景。同时,对自

组装单分子膜体系结构特点的研究和利用,也丰富和发展了传统电化学的研究内容。在过去的 20 年中,人们对于非电活性及电活性体系的自组装单分子膜结构和性质已有了较为详细的研究与认识,并积极探索着复杂体系的研究和应用。

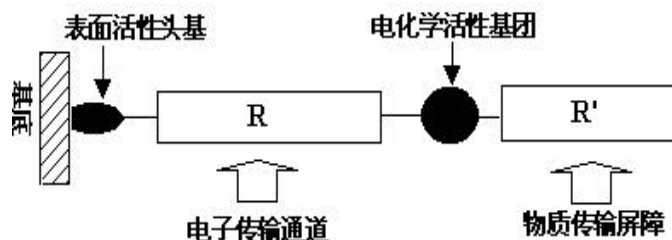


图 2 电化学研究的 SAMs 模型图

(R、R' 为烷烃及其衍生物)

自组装单分子膜被广泛应用于电子在膜内传递的速率常数、重组能、隧穿系数等研究工作中。有关自组装单分子膜的界面电子传递过程的研究工作主要有两类：一是溶液中氧化还原物种与电极之间的跨膜电子传递。在这一方面，Miller^[18]用碳链长度不同的 R 为羟基的自组装单分子膜研究了外球氧化还原对与基底金电极之间的跨膜电子传递，并基于电子隧道效应和 Marcus 理论测算了重组能和频率因子，为 Marcus 理论预见的翻转区的存在提供了新的证据。他们发现自组装单分子膜的电子隧穿势垒与电势无关，得到的隧穿系数 β 为每亚甲基 1.08 ± 0.2 。Miller^[18]还从理论上考察了 $\text{HO}(\text{CH}_2)\text{-X}(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ 自组装单分子膜体系中 X 基团的改变对于跨膜电子耦合的影响。另一类是电活性自组装单分子膜与电极间的电子传递。在此方面，Finklea 等^[19]研究了含钨硫醇衍生物的自组装单分子膜，使用循环伏安、计时电量和交流阻抗技术测定比较了不同温度下的电子传递反应速率常数。他们还求出隧穿系数 β 为每亚甲基 1.06 ± 0.04 ，认为自组装单分子膜上电子传递是通过键耦合途径进行的。以上结果表明：有序膜中碳链长度直接影响了动力学参数，这暗示电子是沿碳链传递的。最近，Imahori 等^[20]利用二茂铁/吡啶/C-60 这种三位一体的物质在金表面上成膜，通过与相应的硫醇衍生物在金表面上成膜相比，发现它们是相类似的，并通过氧化还原探针揭示出在金表面上这三种分子几乎是垂直的。并且发现在光电反应中，C-60 是一种非常好的电子受体。因此，这种成膜的方法对太阳能转换和分子设计提供了一种新的方法。

对电活性自组装单分子膜的应用性研究主要侧重于对生物体系的模拟和检测以及分子电子器件的探索。自组装技术作为超薄层材料制备和表面改性技术在分子电子器件、新型微型传感器、分子识别以及在表面抗腐蚀、粘附、润滑、合成等方面均具应用前景。如：Rubinstein 等^[21]利用混合吸附制备具有分子尺度识别能力的纳米孔阵列自组装电极，Whitesides 等结合微刻技术与自组装方法制备了三种不同模式的微电极。Ohtani^[22]提出利用光刻的方法制备微电极阵列的方法。最近，Whitesides 等^[23]利用脂肪族和芳香族的自组装单分子膜制备了具有纳米级的绝缘体。Bandyopadhyay 等^[24]制成可以识别 K^+/Na^+ 的 SAMs，并通过循环伏安法和交流阻抗法对此进行了验证。

特定的自组装单分子膜可以被用来作为灵敏的电化学传感器。Mandler^[25]利用自组装单分子膜修饰的电极对溶液中的多巴胺和超微量镉离子进行了选择测定。Creager^[26]论证了二茂铁 SAMs 修饰的电极作为电化学整流器的理论基础。Lee 等^[27]利用硫醇分子选择成膜制备了具有尺度选择的传感器。而且, SAMs 还可以应用于金属的表面防护, Mason 等^[28]利用 SAMs 在锂电极/聚合体界面上抑制锂电极的钝化。SAMs 还可以用于生物传感, Alexander 等^[29]利用硫醇盐 SAMs 做成酶抑制实验电流的生物传感器。除此之外自组装单分子膜还可以用于设计电化学“开关”装置。

目前, 对于 SAMs 的研究已经发展到了一个崭新的阶段, 也出现了许多新的研究体系, 如从二维平面扩展到了一维和三维空间以及有机、无机复合体系, 并从单纯研究自组装单分子膜的性质、结构等扩展到利用这种技术对其它科研究工作起到推动和促进作用, 如物理学家利用自组装技术构筑量子点进行量子力学方面的研究。总之, 自组装单分子膜及其技术是极具前景的一个科学研究领域, 相信在不远的将来它会取得更多、更好的成果。

参考文献

- [1] Ulman A. An Introduce to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. Boston: Academic press, 1991: 237~303.
- [2] 张学群, 韦钰. 有机化学, 1994, 14: 438~443.
- [3] Deng W, Yang L, Wang C et al. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(9): 705~710.
- [4] Bigelow W C, Pickett D L, Zisman W A. J. Colloid Interface Sci., 1946, 1: 513~538.
- [5] Sagiv J. J. Am. Chem. Soc., 1980, 102: 92~98.
- [6] Nuzzo R G, Allara D L. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105: 4481~4483.
- [7] Ogawa H, Chihera T, Tya K. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107: 1365~4483.
- [8] Tao Y T. J. Am. Soc., 1993, 115:4350~4358.
- [9] Thomposion W R, Pemberton J E. Langmuir, 1995, 11:1720~1725.
- [10] Soundag A H M, Tol A J W, Touwslger F J. Langmuir, 1992, 8:1127~1131.
- [11] 于化忠. 功能分子的有序组装与长程电子转移动力学. 博士学位论文, 北京大学, 1997: 1~143.
- [12] Allara D L, Parikh A N, Rondelez F. Langmuir, 1995, 11: 2357~2369.
- [13] Biernbaum K, Kinzier M, Woll Ch et al. Langmuir, 1995, 11:5126~5135.
- [14] Razumas V, Amebrant T. J. Electroanal. Chem., 1997, 421:1~8.
- [15] How Z Z, Dante S, Abbott N L et al. Langmuir, 1999, 15(8): 3011~3014.
- [16] Wan L J, Terashima M, Noda H et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(15): 3563~3569.
- [17] Linford M R, Chidsey C E D. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 12631~12639.
- [18] Cheng J, Tossell J B, Miller C et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118: 680~687.
- [19] Ravenscroft M S, Finklea H O. J. Chem. Phys., 1994, 98: 3843~3850.
- [20] Imahori H, Yamada H, Nishimura Y et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(6): 1253~1260.
- [21] Rubinstein I, Sternberg S. Nature, 1988, 332:426~431.
- [22] Ohtani M, Sunagawa T, Kuwabata S et al. J. Electroanal. Chem., 1995, 396:97~105.
- [23] Hang R, Ranpi M, Whitesides G M et al. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121(34): 7895~7906.
- [24] Bandyopadhyay K, Liu H Y, Echegoyen L et al. Chem. Commun., 2000, 2, 141~142.
- [25] Malem F, Mandler D. Anal. Chem., 1993, 65:37~45.
- [26] Alleman K S, Weber K, Creager S E. J. Phys. Chem., 1996, 100:17010~17058.
- [27] Lee J Y, Pank S M. J. Phys. Chem., 1998, 102(49): 9940~9945.
- [28] Mason R, Smith M, Andrews T et al. Solid State Ionics, 1999, 118(1-2): 129~133.
- [29] Alexander P W, Rechnitz G A. Electroanalysis, 2000, 12(5): 343~350.