

L-B 膜内银超微粒子的电化学制备及表征*

张韞宏^① 谢兆雄 华炳增 毛秉伟 陈衍珍 李前树^① 田昭武

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005; ^①北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要 在 8~14 层硬脂酸银 L-B 膜内, 用电化学还原法制备了纳米尺度的银超微粒子, 实验表明, 银超微粒子的形成是观察多层 L-B 膜高分辨 STM 图象的必要条件, 利用 STM 技术不仅观察到 8 层 L-B 膜的六方排列的硬脂酸脂链结构, 还直接观察到 2~3 nm 直径的球形银超微粒子结构; 首次报道 L-B 膜亲水层原子尺度的网状 STM 图象, 该图象显示了脂链六方的(2×1)结构, 是羧基之间由氢键自组织的结果; 银超微粒子有很强的表面增强 Raman 散射效应, 由此测得了两层 L-B 膜在 1100~1200 cm⁻¹ 范围的 Raman 光谱, 为从分子水平认识两层 L-B 膜的有序性提供了实验基础.

关键词 L-B 膜 STM 表面增强 Raman Ag 超微粒子

L-B 技术已广泛应用于诸多研究领域, 利用 L-B 技术获得二维高度有序层状无机超微粒子已引起了人们的广泛兴趣. 以往的工作有两种制备方法, 一种是将含超微粒子的溶胶铺展在水面上, 再在特定的膜压下, 用 L-B 技术直接将超微粒子膜转移到固体基片上^[1] 另一种是在脂肪酸盐的 L-B 膜内通过小分子渗透(如 H₂S) 实现在膜内的化学反应^[2~4], 制备出具有半导体性质的金属硫化物超微粒子. 本文报道在硬脂酸银 L-B 膜内, 通过电化学还原方法, 制备银超微粒子, 并利用 STM 技术, 观察银超微粒子形成前后多层 L-B 膜的原子尺度的图形, 同时发现 L-B 膜内的银超微粒子具有较强的表面增强 Raman 散射效应, 由此获得两层硬脂酸 L-B 膜的 Raman 光谱.

1 实验

1.1 试剂

硬脂酸和氯仿为上海试剂公司产品, 硝酸银、硝酸钠、浓硫酸为南京化学试剂厂产品, 均为分析纯.

1.2 L-B 膜的制备

随实验目的不同分别以 SnO₂ 玻璃电极、玻碳电极或 HOPG 电极为基底, 这 3 种电极挂膜前未作亲水处理, 表面是疏水性的, 制备的 L-B 膜均为偶数层. 以 0.05×10^{-3} mol/L 的硝酸银的 2 次水溶液为亚相, 以 0.001 mol/L 硬脂酸的氯仿溶液为铺展液, 用吉林大学自制的 JD-

1995-10-19 收稿, 1996-04-11 收修改稿

* 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金和北京理工大学人才基金资助项目

200型拉膜机,控制膜压在25~30 mN/m,挂膜速度在0.2 mm~1.0 mm/min之间的条件下制备相应层数的Y型膜。

1.3 电化学还原

分别在中性条件(0.1 mol/L NaNO₃)和酸性条件(0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.1 mol/L NaNO₃)下,初始电位为0.0V(vs. SCE)时进行电化学还原,随电极表面L-B膜层数的增加,还原时间也增大,但需保证还原电流降到0.01 μA以下,循环伏安测量的初始电位为0.0V。

1.4 Raman光谱和STM及XPS测量

将玻碳电极上2层L-B膜,按上述方法还原,然后测量还原前后的Raman光谱,对HOPG电极上8~14层L-B膜,分别在还原前后,用厦门大学研制的STM仪器进行观察,并用北京理工大学测试中心的PHI 5300 ESCA测量还原前后的XPS谱。

2 结果与讨论

2.1 SnO₂/L-B膜内Ag⁺/Ag电对的伏安特性

图1给出酸性条件下12层硬脂酸银L-B膜经0.0V还原10 min后的循环伏安图。第1次循环的氧化峰电位出现在0.27V处,具有半峰宽窄,峰电流很强的特征,而还原峰却是一个很宽的峰,电位大约在0.015V左右,随循环次数的增加,氧化峰和还原峰强度都明显下降,峰电位逐渐减小,整体上表现为不可逆反应。考虑到硬脂酸银L-B膜的高度有序性,Ag⁺束缚于亲水层内,在0.0V时一旦被还原,硬脂酸亲水层—COO⁻会形成一个附加电场,该电场的强弱决定于体相阳离子向L-B膜内扩散的程度。同样,反向扫描时,膜内还原态的银被氧化后,这些二维排布的Ag⁺也会形成一个附加电场,其强弱决定于已渗入的阳离子向膜外扩散的程度或溶液中阴离子进入膜内的程度。这两种附加电场是上述反应表现出不可逆性的主要原因。由于L-B膜的高度有序性主要是由van der Waals力维持的,膜内的氧化还原反应必然会引起L-B膜结构上的变化,已有报道表明,HOPG电极上的硬脂酸单分子膜,在开路情况下的电解质溶液中,L-B膜结构可保持不变,致使第1次氧化还原循环时,溶液中电对的电化学反应在较宽的扫描电位区间内受阻,L-B膜对HOPG电极的钝化作用十分明显,多次循环时,电对的氧化还原峰会逐渐增大,这是L-B膜结构破坏以致脱落的结果^[5]。有关含电化学活性基团的双亲L-B膜修饰电极的大量研究也表明,随着L-B膜内的氧化还原反应进行,都存在着反离子在膜内的渗透过程^[6],这会引发高度有序的L-B膜的结构重排。图1中随循环次数的增加所带来上述伏安特征的变化,自然应归结为L-B膜结构的变化,峰电流的下降可能来自两个因素,其一是L-B膜的脱落,其二是Ag⁺在较高电位下自L-B膜向体相溶液的扩散。

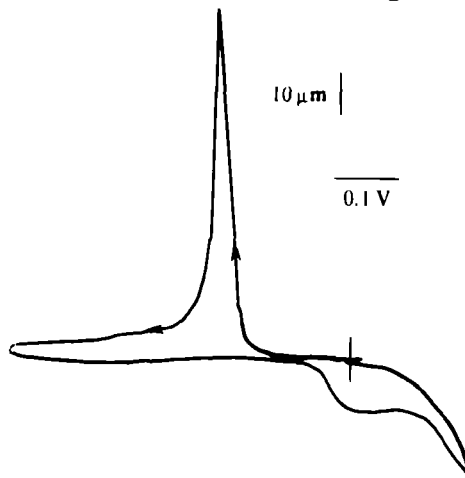


图1 12层硬脂酸银L-B膜覆盖SnO₂电极伏安图
条件:在0.1 mol/L H₂SO₄/0.1 mol/L NaNO₃溶液中
0.0V(vs. SCE)电位下经10 min还原后,首次扫描,扫
描速度:20 mV/s,电极面积:1.0 cm²,初始电
位:0.0V(vs. SCE)

以上结果说明,在 L-B 膜内可以实现 Ag^+ 的还原,还原后银的存在形式尚需进一步用适当的方法检测.

2.2 HOPG/L-B 膜还原前后的 XPS

在 0.0 V(vs. SCE)还原前后, L-B 膜内银的价态及其化学环境是一个重要问题. 图 2 为 HOPG 基底 12 层硬脂酸银 L-B 膜还原前后采用 Mg 250 W 靶的 XPS 谱. 还原前的图 2(a)中出现在 368.7 和 374.6 eV 的峰对应于银的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$, 另外, 这两个峰在高能量区都有明显的肩峰特征, 半峰宽较大, 说明膜内银的价态及存在形式较为复杂, 结合 X 光诱导 Auger 电子动能实验数据 355.6 eV(1 253.6 - 898.0 eV), 根据实验条件并结合 X 射线激发的银的 Auger 二维及一维化学状态图^[7], 可推断银以 AgOOC - 和 AgO 形式存在, 图 2(a)中良好的理论拟合结果(虚线)表明后者的丰度更大些. 还原后的图 2(b)中, 银的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ XPS 峰分别出现在 367.9 和 374.0 eV, X 光诱导 Auger 电子动能实验数据为 358.1 eV(1 253.6 - 895.5 eV), 明显看出为银金属的特征, 其良好的对称峰形和较窄的半峰宽说明 Ag 以较单一的还原态存在.

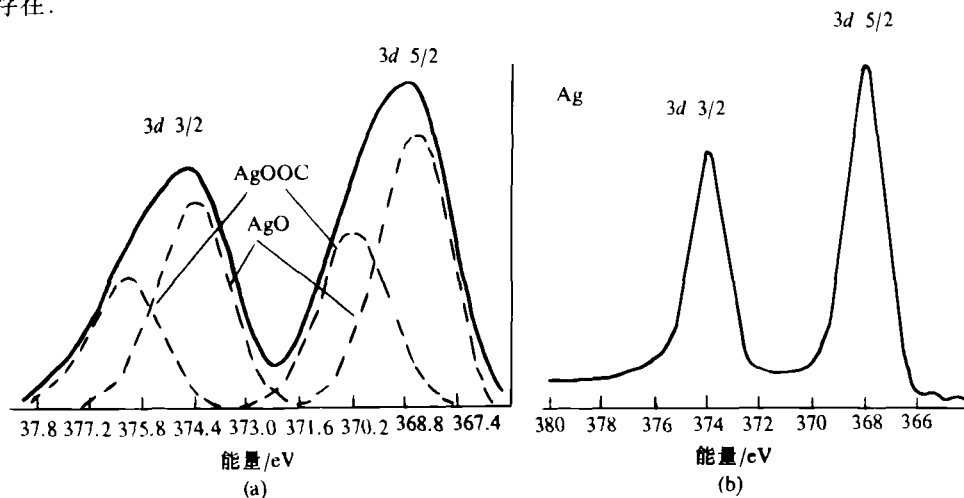


图 2 12 层硬脂酸银 L-B 膜覆盖 HOPG 电极还原前(a)、后(b)的 XPS 谱

2.3 HOPG/硬脂酸银 L-B 膜还原后的 STM 观察

具有原子尺度分辨的 STM 技术, 是研究 L-B 膜结构最直接而又有效的手段. 虽然有报道观察到一些双亲分子 L-B 膜的 STM 图象^[8], 其结果也正如所预料的那样, 每个分子以各自的单分子占据面积大小紧密排列. 但实验存在的共同问题是, 膜的稳定性强烈受 STM 隧道电流和 STM 针尖扫描的影响, 因此很难得到稳定的图象, 其原因是 HOPG 电极与 L-B 膜之间的结合力很弱. 同时 L-B 膜靠 van der Waals 力结合, STM 针尖很容易穿过 L-B 膜或直接将 L-B 膜扫掉, 使之几次扫描后经常得到的是 HOPG 基底的图象. 解决这一问题的办法是增加 L-B 膜的层数, 我们对多层(4~10 层)硬脂酸 L-B 的 STM 测量表明, 多次扫描不再观察到 HOPG 基底的石墨图象, 但也观察不到 L-B 膜中单个分子排布的高度有序的图象. 在电沉积之前, 多层硬脂酸银 L-B 膜的 STM 观察结果亦同, 然而, 经 0.0 V 电位还原 10 min 后, 情况则明显不同. 图 3 给出 12 层 L-B 膜电沉积后的 STM 图象, 在较大的范围内, 清晰地显示出六方排列的点阵, 周期为 $(0.50 \pm 0.001) \text{ nm}$, 换算成每一点的占据面积约 0.21 nm^2 , 刚好对应固态

下硬脂酸 L-B 膜一个分子的占据面积. 多次实验结果表明, L-B 膜内 Ag^+ 的电化学还原, 是观察到多层 L-B 膜高度有序结构的必要条件. 采用化学还原或 H_2S 气相沉积方法在 L-B 膜内制备无机超微粒子, 前人已做了许多工作, 并指出, L-B 膜内的亲水层提供了制备无机超微粒子极好的环境^[2~4]. 虽然电子能谱的实验结果说明还原前 L-B 膜内存在 $\text{AgOOC}-$ 和 AgO 两种形式, 但银离子以二维层状形式分布于 L-B 膜的亲水层内这一事实是可以肯定的. 类似于文献报道, 束缚于 L-B 膜内的银离子经电化学还原后, 还原态的 Ag 只能聚集成为有限尺度. 如果在每一亲水层内确实存在二维均匀分布 Ag 超微粒子, 可以推测, 建立跨越这种多层 L-B 膜的隧道电流相对会容易些, 从而也可以理解用 STM 观察多层 L-B 膜时更易获得高分辨的图象这一事实. 本实验所观察到的硬脂酸分子的空间分布为六方排列. 而硬脂酸及一些硬脂酸盐 L-B 膜(如 Ca , Cd , Pb 等)的 FTIR 研究表明^[2,9], 多层单分子膜内的分子均以正交排列形式存在. 上述结果是典型的六方排列, 这从另一个侧面说明电还原对 L-B 膜结构带来的影响, 可能包括两种主要作用机制, 一种涉及超微粒子的形式过程, 如 Ag^+ 被还原后有限数量 Ag 原子的聚集作用; 另一种是电极产生的电场作用, 当然还可能还存在还原过程中反荷离子渗透的影响. 进一步分析图 3, 可以分辨出更大尺度的凹凸起伏, 多数为球形结构(直径 $2\sim 3\text{nm}$). 这与我国学者季素雪等用化学还原得到的结果相近^[4], 可初步归结为膜内 Ag 超微粒子的结构特征. 改变电还原条件(控制还原时间)和 L-B 膜的层数(8~14 层), 我们可以重复观察到类似于图 2 所示的高度有序结构, 但与膜内 Ag 超微粒子排列相关的大尺度的结构却有所变化, 有时是 $3\sim 4\text{nm}$ 的带状结构. 因此, 膜内的 Ag 超微粒子的结构是可以用电化学沉积条件控制的. 图 4 给出 14 层 L-B 膜在更长还原时间条件下两种扫描范围的 STM 图象. 网状结构清晰可见, 这种 STM 图象比图 3 所示的图象稳定得多, 反复放大或缩小扫描范围, 这种网状的结构以相应的倍数放大或缩小(如图 4(a)和(b)相比较). 多次扫描也表现出很高的重复性和结构不变性. 其中粗带的周期是 $(0.85 \pm 0.003)\text{nm}$ 刚好是细带周期的 2 倍. 同时也近于图 3 中六方点阵周期的 2 倍, 粗带和细带交角接近 60° . 根据这些结构参数, 可以推断图 4 的网状结构对应图 3 中六方的 (2×1) 结构. 考虑到该网状结构的高稳定性, 以及长时间电沉积后, 发现 L-B 膜表面变为亲水性这一实验事实, 可推知图 4 的 STM 图象应是 L-B 膜亲水端的结构. 众所周知, 羧基之间有多种氢键结合方式, 并且与羧酸类分子所处的微环境和相状态密切相关, 如在固态下乙酸分子间氢键以无限长链结构形式存在, 高度有序的 L-B 膜中, 相邻两层的硬脂酸分子在亲水层内通过氢键形成形状二聚体^[9]. 对于最外层 L-B 膜的亲水表面, 氢键只能在同一层内的相邻羧基之间形成, 氢键形成的结构取决于硬脂酸分子脂链的空间排布和相邻羧基之间的相对取向和距离. 由于粗带的周期是六方排布的硬脂酸

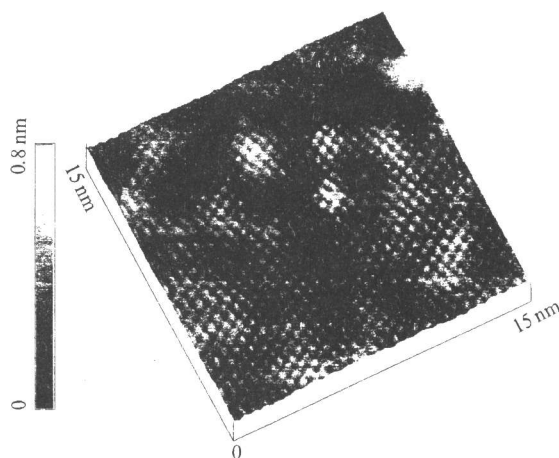


图 3 8 层硬脂酸银 L-B 膜覆盖 HOPG 电极还原后在 $15\text{nm} \times 15\text{nm}$ 范围内的 STM 图象
条件: 恒电流模式, $I_t = 1\text{nA}$; $V_b = -100\text{mV}$

分子脂链的空间排布和相邻羧基之间的相对取向和距离. 由于粗带的周期是六方排布的硬脂酸

分子间距离的 2 倍,说明沿六方晶轴方向的相邻两列硬脂酸分子之间的羧基在空间上匹配,两两间形成氢键. 而细带则反映了这种氢键所要求的特定空间取向性. 为更清楚说明这个问题,图 5(a)给出了相应的结构重排示意图. L-B 膜内硬脂酸分子是以全反式 Zigzag 构象存在的,并保持六方结构. 这样,相邻两个硬脂酸分子(图 5 中分子 A 和 B)轴间距为 0.50 nm,为保证相邻两束硬脂酸分子的羧基间形成强氢键,首先要求分子 A 和 B 的骨架共平面,从而使这两个分子的羧基在同一平面上. 其次,由于硬脂酸分子脂链具有一定的柔性,分子 A 和分子 B 的羧基间距离可以适当靠近,以保证分子 A 和 B 羧基的 O—O 之间的距离可降至 0.27~0.29 nm,按图 5(b)的方式沿 A—B 方向形成强氢键(图中 b 方向). 在 A 和 B 两分子间形成强氢键的同时,这两个分子由于同各自相邻的分子间距离加大,即图 5(b)中 A—A', B—B' 之间的距离已达 0.41~0.39 nm,所以 A 及 B 分子均无法再与第 3 个分子形成氢键. 分子 C—D,

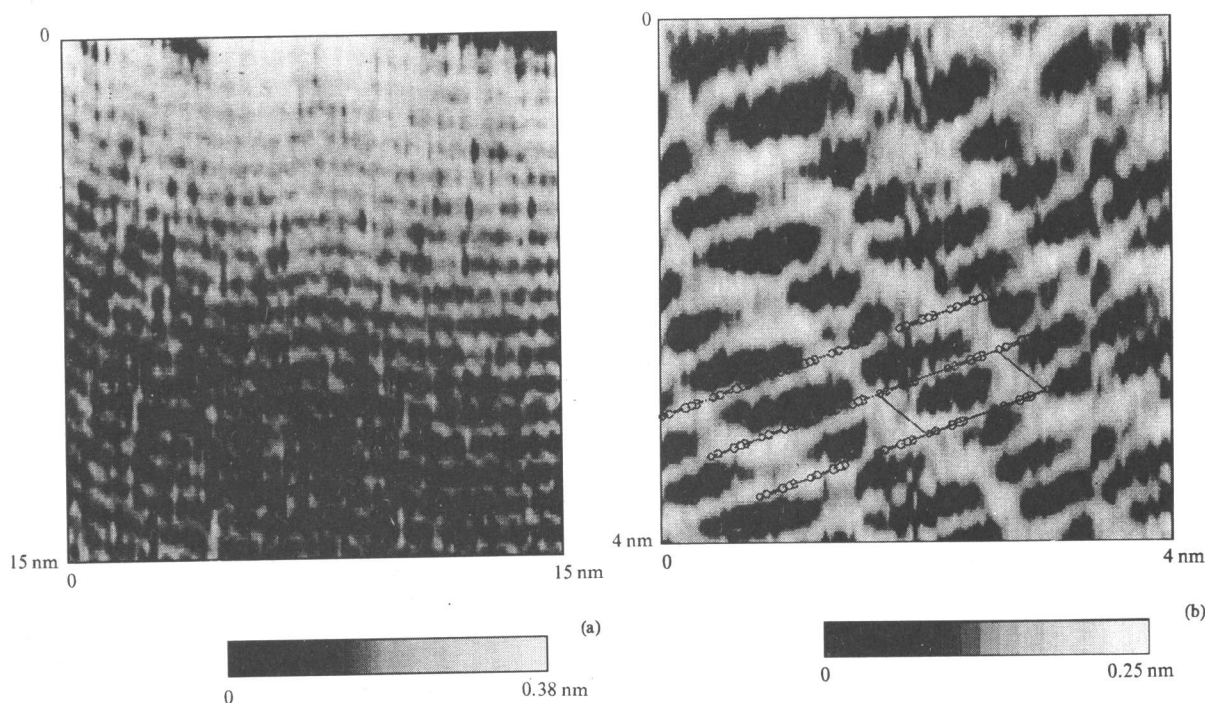


图 4 14 层硬脂酸银 L-B 膜覆盖 HOPG 电极电还原后亲水表面的恒电流模式 STM 图象

条件: 恒电流模式, $I_t = 1\text{ nA}$; $V_b = -100\text{ mV}$

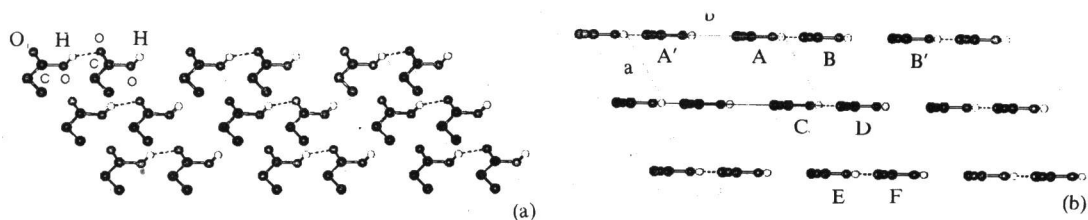


图 5 亲水表面 L-B 膜靠氢键形成的自组织结构模型示意图

(a) 立体图, (b) 顶视图

E—F, …之间以同样的方式形成氢键, 就可以使两束平行的硬脂酸分子在 a 方向形成图 4 中所示的粗带, 而在 b 方向形成的硬脂酸分子的羧基氢键则对应着图 4 中的细带. 对于多层 L-B 膜, 无论所观察到 STM 图象是图 3 所示的疏水端, 还是图 4 所示的亲水端, 欲获得高分辨图象, L-B 膜需经过电还原, 否则观察不到原子尺度的有序结构.

2.4 SERS 效应

前面已讨论了实现 STM 观察多层 L-B 膜结构的条件, 对于 1~3 层的 L-B 膜, STM 观察的主要困难是 STM 针尖很容易将 L-B 膜扫掉. Raman 光谱是分析二维有序体系十分有效的手段, 尤其适于对亚甲基链构象的分析. 但由于 Raman 散射信号很弱, 需解决散射信号增强问题. 利用银表面增强技术, 对 1 层以上脂肪酸 L-B 膜, 获得其 Raman 光谱已有报道, 但频率范围限定在 CH 伸缩区域($2\ 800\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$)^[10,11], 在 C—C 伸缩振动区域($1\ 000\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$), 只能测得 7 层以上 L-B 膜的 C—C 对称及反对称谱带^[11]. 我们对电还原后的 2 层 L-B 膜的 Raman 光谱测量结果示于图 6. 其中(a)为还原前的 Raman 光谱, 由于 2 层 L-B 膜的样品量极少, 得到的只是玻碳电极基底的 Raman 光谱, 在 $1\ 330.7$ 和 $1\ 604.3\text{ cm}^{-1}$ 处的两个强峰为玻碳中类石墨结构的 C—C 伸缩振动谱带, 这两个峰的倍频及和频出现在 $2\ 649.3$ 和 $2\ 915.9\text{ cm}^{-1}$. 还原后的结果(如图 6(b))与图 6(a)有明显的差异. 虽然 C—H 伸缩振动谱带与玻碳电极基底的和 $2\ 915\text{ cm}^{-1}$ 峰相重叠, 但出现在 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 处 CH_2 亚甲基链的 C—H 对称伸缩振动带清晰可辨, 说明膜内银超微粒子的表面增强效应. 另外, 其他 C—H 伸缩振动模对应的谱带, 如 CH_2 亚甲基链反对称伸缩振动谱带, 端基— CH_3 的对称和反对称谱带均无法分辨, 但作为增强的结果, 由这些振动模引起的这一区域谱带轮廓的显著变化是清晰可见的. 尤为重要的是 $1\ 000\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 区域的谱带, 图 6(b)中在 $1\ 100.7\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 128.0\text{ cm}^{-1}$ 处明晰可见这两个峰存在. 已经知道, 脂肪链骨架的 C—C 振动频率对构象敏感, 对于全反式(all-trans)构象, $\nu_a(\text{C—C})$ 和 $\nu_s(\text{C—C})$ 分别出现在 $1\ 060$ 和 $1\ 130\text{ cm}^{-1}$ 当脂肪链的 gauche 构象增加时, $1\ 060$ 和 $1\ 130\text{ cm}^{-1}$ 2 个峰的强度将会下降, 同时出现 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 附近对应 gauche 构象的 C—C 伸缩振动峰强度增加. Harrand 分析 L-B 膜的有序性时^[11], 发现 7 层(厚度为 17.5 nm)是一个界限, 厚于 7 层的 L-B 膜, 膜内脂肪链以高度有序的全反式 all-trans 构象结构存在, 7 层 L-B 膜, 虽然仍以有序的全反式 all-trans 构象为主, 但 gauche 构象的脂肪链已经出现. 本文的 2 层 L-B 膜, $1\ 100.7\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 128.0\text{ cm}^{-1}$ 两个峰的出现, 说明其结构与 Harrand 观察到的 7 层膜情况类似, 特别应当指出的是, 在 $1\ 060\text{ cm}^{-1}$ 附近没有出现对应于 C—C 反对称伸缩振动的谱带. 从 SERS 效应的选律角度分析, 这一现象与分子取向有关, 当硬脂酸以垂直方式存在于超微粒子的表面时, C—C 反对称伸缩振动模最不利于表面增强. 综合以上分析, 2 层 L-B 膜主要是以有序的全反式 all-trans 构象存在的, 无序的 gauche 构象与之共存.

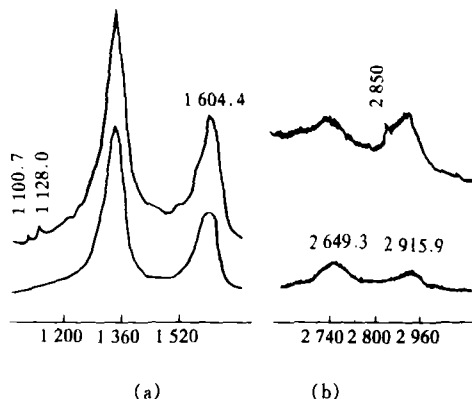


图 6 2 层硬脂酸银 L-B 膜电还原前(a)、后(b)的 Raman 谱

本文首次观察到 L-B 膜亲水层的自组织结构, 并发现 L-B 膜内银超微粒子的电沉积是观

察多层 L-B 高度有序结构的必要条件. L-B 膜内的银超微粒子的表面增强效应,使之能获得两层 L-B 膜的 Raman 光谱,尤其是容易观察到两层 L-B 膜 C—C 伸缩振动区域的谱带,对进一步认识 L-B 膜的结构提供了基础数据.

致谢 对冯大明同志有关 XPS 数据的测试分析,深表谢意.

参 考 文 献

- 1 Meldrum F C, Kotov N A, Fendler J H. Preparation of particulate mono-and multilayers from surfactant-stabilized, nanosized magnetite crystallites. *J Phys Chem*, 1994, 98: 4 506
- 2 Peng X G, Guan S G, Chai X D *et al.* Preparation and structure of Q-state lead sulfide monolayers in metastable stearic acid Langmuir-Blodgett films. *J Phys Chem*, 1992, 96(7): 3 170
- 3 Ji S X, Fan C Y, Ma F Y *et al.* The formation of quantum size silver particles in situ at the monolayer surface. *Thin Solid Films*, 1994, 242: 16
- 4 Pike J K, Byrd H, Morrone A A *et al.* Template-directed synthesis: oriented CdI_2 prepared in a Langmuir-Blodgett film. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(18): 8 497
- 5 Uchida I, Ishihara A, Matsue T. Blocking of an electrode reaction by a stearic acid monolayer. *J Electroanal Chem*, 1989, 266: 455
- 6 Sabatani E, Rubinstein I. Organized self-assembling monolayers on electrodes, 2. Monolayer-based ultramicroelectrodes for the study of very rapid electrode kinetics. *J Phys Chem*, 1987, 91(27): 6 663
- 7 Wagner C P, Riggs W M, Davis L E *et al.* *Handbook of X-ray Electron Spectroscopy*. New York: Perkin-Elmer Cooperation, 1979
- 8 Höber J K H, Lang C A, Hasch T W. Scanning tunneling microscopy of lipid films and embedded biomolecules. *Chem Phys Lett*, 1988, 145(2): 151
- 9 Kimura F, Umemura J, Takenaka T. FTIR-ATR studies on Langmuir-Blodgett films of stearic acid with 1~9 monolayers. *Langmuir*, 1986, 2(1): 96
- 10 Knoll W, Philpott M R, Golden W G. Surface Infrared and surface enhanced Raman vibrational spectra of monolayer assemblies in contact with rough metal surfaces. *J Chem Phys*, 1982, 77(1): 219
- 11 Harrand M, Masson M. Polarized Raman spectra of thin films, III, conformational analysis of Langmuir-Blodgett multilayers(1 to 49)barium stearate. *J Chem Phys*, 1987, 87(9): 5 176