

自组装单层保护金纳米团簇的量子化电容充电

文 莉², 周剑章¹, 陈巧琳², 陈国良², 林仲华^{1*}

(1. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室; 2. 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文研究自组装单层保护金纳米团簇 ($C_{12}AuMPC$) 在常温下二氯甲烷溶液中的量子化电容充电效应. 示差脉冲伏安曲线显示金核平均直径为 2.0 nm 的 $C_{12}AuMPC$ 在 $-0.6 \sim 0.6$ V 电位区间内有 9 个明显的量子化电容充电峰, 其双电层电容总的变化趋势为在零电荷电位附近最小, 随着电位正移或负移电容变大. 而且随着该金核尺寸的增大, MPC 双电层电容值也变大.

关键词: 自组装金纳米颗粒; 量子化电容充电; 金核尺寸; 库仑台阶

中图分类号: O 647.11

文献标识码: A

近年来, 纳米粒子组装体正日益引起各个研究领域的广泛关注, 部分原因是这些有序量子点阵列在纳米电子器件、纳米电路的发展中有着很大的应用潜力^[1-5]. 单层保护纳米团簇 (Monolayer Protected Clusters, MPC) 是指在纳米颗粒表层修饰或组装一有机绝缘层而形成的具有特殊功能的纳米结构. 室温下, MPC 溶胶和自组装体电容充电具有量子化性质, 即库仑台阶效应^[6, 12, 14]. Murray 和 Chen 等研究了 MPC 在溶液中和组装在电极上的量子化电容充电行为, 讨论了溶剂效应及电解质离子对 MPC 组装体量子化电容充电特征的影响, 并详细分析了 MPC 组装体离子诱导整流充电^[6-14]. 研究表明, 溶液中的 MPC 电容随充电电位和 MPC 核尺寸的变化发生改变, 而且, 当 MPC 核尺寸减小到一定尺度 (直径 1.3 nm), 其类似金属的双电层电容充电转变为类似分子的氧化还原充电, 即具有分子氧化还原化学特征^[6-7]. 然而, 充电电位和 MPC 核尺寸对 MPC 组装体双电层电容的影响仍然是不清楚的, 需要进一步研究.

本文研究了自组装 $C_{12}AuMPC$ 量子化电容充电特征, 考察 $C_{12}AuMPC$ 的金核尺寸对其量子化电容充电特征的影响, 并应用于双电层电容的研究.

1 实验部分

1.1 试剂

十二硫醇 ($C_{12}H_{25}SH$, 98%, Alfa Aesar), 壬二硫醇 ($HSC_9H_{18}SH$, 97%, Alfa Aesar), 硼氢化钠 (99%, Aldrich), 四丁基高氯酸铵 ($(C_4H_9)_4NClO_4$, TBAP, 99%, Alfa Aesar). 其它试剂均为分析纯, 购自中国国药集团上海化学试剂有限公司. 配制溶液用电阻为 18.0 M 以上的超纯水.

1.2 单层保护金纳米团簇 ($C_{12}AuMPC$)

合成及表征

$C_{12}AuMPC$ 合成采用改良的两相体系法^[15-17]: 将 $(C_4H_9)_4NB r$ 四氢吡喃溶液加入到氯金酸 ($HAuCl_4$) 的 NaCl 饱和溶液中, 剧烈搅拌 30 min 后, 快速加入 $C_{12}H_{25}SH$ 的四氢吡喃溶液. 反应 10 min 后, 在剧烈搅拌下快速加入新配制的 $NaBH_4$ 的 NaCl 饱和水溶液, $NaBH_4$ 的加入量控制为 $n(HAuCl_4) : n((C_4H_9)_4NB r) : n(NaBH_4) = 1 : 4 : 6$. 搅拌 30 min 后, 用分液漏斗分出有机相, 室温下旋转蒸发. 所得黑褐色沉淀用超纯水、甲醇少量多次洗涤, 以除去剩余的 $NaCl$ 、 $(C_4H_9)_4NB r$ 及硫醇等杂质. 再向沉淀物加入 30 mL 乙醇, 超声振荡

使其分散. 静置 24 h后,用玻砂漏斗过滤,滤液在室温下旋转蒸发除去乙醇. 用透射电子显微镜 (JEM-2100HC, JEOL, Japan)观察金属团簇中金核的尺寸. 制备过程中,借助调节 Au S的摩尔比可控制 $C_{12}AuMPC$ 金属团簇中金核的尺寸.

1.3 自组装 $C_{12}AuMPC$ 修饰金电极的制备

将 $C_{12}AuMPC$ 溶于正己烷制成金溶胶,再利用壬二硫醇部分交换金纳米点上十二烷基硫醇盐保护层,以使纳米点表面有自由的硫羟基团. 过量的二硫醇和被置换下来的硫醇盐用正己烷-甲醇溶液经多次相萃取除去. 取直径为 200 μm 的金圆盘电极,实验之前,依次用 6#金相砂纸, 3、1、0.2和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉机械抛光,然后经超纯水和无水乙醇超声清洗后,在 0.1 mol/L H_2SO_4 中于 -0.2 ~ 1.3 V电位区间内扫描 20 min,再用超纯水和乙醇淋洗,氮气吹干后快速插入上述胶体溶液,使 $C_{12}AuMPC$ 在金圆盘上自组装. 自组装 24 h后,所得修饰电极用大量乙醇淋洗,氮气吹干,转移至电解液中作示差脉冲伏安测试.

1.4 示差脉冲伏安测试

示差脉冲伏安 (DPV)测试使用 CHI 660 电化学工作站 (CH Instruments, Inc, USA). 三电极体系,工作电极为金圆盘电极 (直径为 200 μm),铂片为辅助电极, $Ag/AgCl$ 电极为参比电极. 电解液是含 0.1 mol/L TBAP的二氯甲烷 (CH_2Cl_2)溶液. 扫速 10 mV/s,脉冲幅度 50 mV,脉冲宽度 50 ms,脉冲周期 200 ms 测试前实验体系需先通氮气,再密封,以尽可能减少 CH_2Cl_2 挥发和氧气干扰.

2 结果与讨论

2.1 量子化电容充电

图 1是自组装 $C_{12}AuMPC$ (金核平均尺寸为 2.0 nm)金电极在常温下于 0.1 mol/L TBAP的 CH_2Cl_2 溶液中的 DPV 曲线. 由图可见,在 -0.6 ~ 0.6 V (vs $Ag/AgCl$) 电位区间内,该曲线出现 9个离散的伏安峰,表明 $C_{12}AuMPC$ 具有明显的量子化电容充电特征,即电化学库仑台阶效应. 表 1列出自组装 $C_{12}AuMPC$ 量子化电容充电 (电化学库仑台阶)的峰电位 (E_p)和电容 (C_{MPC}). 如表可见,相邻两个充电峰间的电位差 (V_c),即库仑台阶电压的变化趋势在零电荷电位附近达到最大 (文献报道, MPC的零电荷电位大约在 -0.2 V^[14]),但随着电位的正移或负移,渐次减小. 据^[7]

$$C_{MPC} = e / V_c \quad (1)$$

式中, e 为电子电荷值. 由式可算出自组装 $C_{12}AuMPC$ 的电容,该电容为电极下的双电层电容,其在测试的电位区间内平均值为 $C_{MPC} = 1.40 \times 10^{-18}$ F;同时发现组装在电极上的 MPC,其双电层电容于零电荷电位附近最小,电位正移或负移,电容值增大,但变化幅度不大 (最大与最小电容变化幅度不超过 35%),这与溶液中的 MPC的双电层电容随电位变化的趋势一致^[8]. 图 2显示, MPC量子化充电峰电位随其电荷态变化呈现较好的线性关系. 按下式^[6]

$$E_{z,z-1} = E_{pzc} + (Z - \frac{1}{2}) e / C_{MPC} \quad (2)$$

可由斜率和截距分别得出 $C_{MPC} = 1.36 \times 10^{-18}$ F (此值与由 V_c 计算的 C_{MPC} 平均值相差不大)及零电荷电位 $E_{pzc} = -0.110$ V.

表 1 自组装 $C_{12}AuMPC$ 量子化电容充电 (电化学库仑台阶)峰电位和电容

Tab 1 Peak potentials and capacitance of the quantized capacitance charging (electrochemical coulomb staircase) of self-assembled $C_{12}AuMPC$

Average diameter of cores of $C_{12}AuMPC$ /nm	Peak No	$z/z-1$	E_p /V	V_c /V	$C_{MPC} / \times 10^{-18}$ F
2.0	1	+5/+4	0.401		
	2	+4/+3	0.307	0.094	1.70
	3	+3/+2	0.195	0.112	1.43
	4	+2/+1	0.070	0.125	1.28
	5	+1/0	-0.058	0.128	1.25
	6	0/-1	-0.191	0.133	1.20
	7	-1/-2	-0.307	0.116	1.38
	8	-2/-3	-0.416	0.109	1.47
	9	-3/-4	-0.523	0.107	1.50

* E_p and C_{MPC} are the peak potential and the capacitance of the quantized double-layer charging, respectively. V_c is the peak spacing between two adjacent peaks

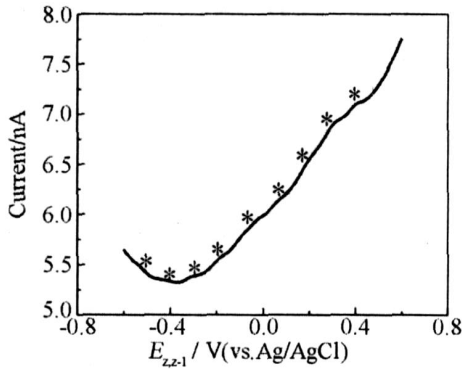


图 1 自组装 C₁₂Au MPC 金电极在 0.1 mol/L TBAP CH₂Cl₂ 溶液中的 DPV 曲线

Fig 1 Differential pulse voltammogram (DPV) of the C₁₂Au MPC modified electrode in CH₂Cl₂ solution containing 0.1 mol/L TBAP

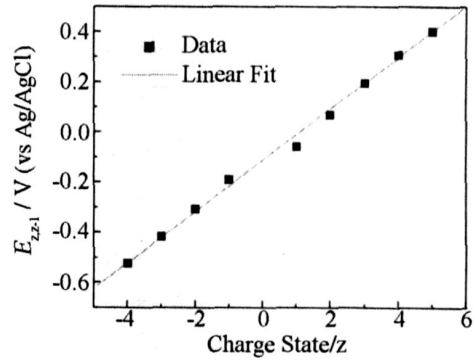


图 2 自组装 C₁₂Au MPC 量子化双电层充电峰电位 ~ 电荷态图

Fig 2 Plot of the quantized double-layer charging peak potentials versus charge state for the self-assembled C₁₂Au MPC

2.2 MPC 的金核尺寸对量子化电容充电的影响

图 3 为具有不同金核尺寸的自组装 C₁₂Au MPC 金电极在常温含有 0.1 mol/L TBAP 的 CH₂Cl₂ 溶液中的 DPV 曲线. 由图可见, 金核平均直径为 1.6 nm 时的自组装 C₁₂Au MPC 金电极在 -0.8 ~ 0.8 V (vs Ag/AgCl) 电位区间内, 出现了 5 个明显的离散伏安峰 (a); 而当金核平均直径增大到 2.2 nm 时, 该自组装 C₁₂Au MPC 金电极在 -0.6 ~ 0.7 V (vs Ag/AgCl) 电位区间内出现了 12 个明显的离散伏安峰 (b). 表 2 列出上述两种金核平均直径的 C₁₂Au MPC 自组装金电极按照式 (1) 计算的 C₁₂Au MPC 量子化双电层充电峰电位

及其电容 (C_{MPC}). 如表所列, 其 V_c 和 C_{MPC} 变化趋势与表 1 的变化规律一致. 可见, V_c 和 C_{MPC} 随电位的变化趋势基本不受金核尺寸的影响. 实验同时表明, 对金核平均直径分别为 1.6 nm 和 2.2 nm 的 C₁₂Au MPC 自组装金电极, 其 MPC 量子化充电峰电位随电荷态的变化均呈现较好的线性关系 (见图 4). 表 3 列出分别利用式 (1) 和式 (2) 计算的具有不同金核尺寸的 C₁₂Au MPC 自组装金电极在测试电位区间内的平均双电层电容. 由表可见, 利用两种计算方法得到的结果均相差不大, 但随着金核尺寸的增大, C_{MPC} 值变大, 这与 MPC 分散在溶液中, 其双电层电容随金核尺寸变化的趋势一致.

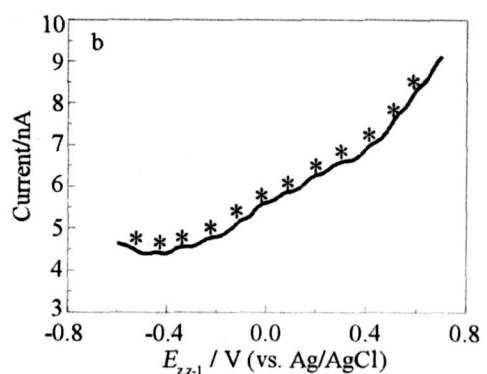
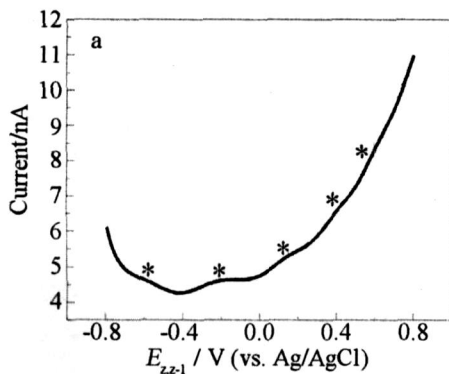


图 3 具有不同金核尺寸的自组装 C₁₂Au MPC 金电极在含 0.1 mol/L TBAP 的 CH₂Cl₂ 溶液中的 DPV 曲线

Fig 3 Differential pulse voltammograms (DPV) of the C₁₂Au MPC modified electrode with various core sizes in CH₂Cl₂ containing 0.1 mol/L TBAP diameter of the core: a) 1.6 nm; b) 2.2 nm

表 2 具有不同金核尺寸的自组装 C₁₂Au MPC量子化电容充电 (电化学库仑台阶)峰电位和电容

Tab 2 Peak potentials and capacitance of the quantized capacitance charging (electrochemical coulomb staircase) of self-assembled C₁₂Au MPC with various core sizes

Average diameter of cores of C ₁₂ Au MPC /nm	Peak No	z/z - 1	E _p /V	Vc/V	C _{MPC} / ×10 ⁻¹⁸ F
1.6	1	+3/ +2	0.584		
	2	+2/ +1	0.411	0.173	0.93
	3	+1/ 0	0.155	0.256	0.63
	4	0/ -1	-0.211	0.366	0.44
	5	-1/ -2	-0.567	0.356	0.45
2.2	1	+8/ +7	0.600		
	2	+7/ +6	0.515	0.085	1.88
	3	+6/ +5	0.414	0.101	1.59
	4	+5/ +4	0.296	0.118	1.36
	5	+4/ +3	0.189	0.107	1.50
	6	+3/ +2	0.085	0.104	1.54
	7	+2/ +1	-0.010	0.095	1.69
	8	+1/ 0	-0.106	0.096	1.67
	9	0/ -1	-0.232	0.126	1.27
	10	-1/ -2	-0.344	0.112	1.43
	11	-2/ -3	-0.440	0.096	1.67
	12	-3/ -4	-0.544	0.104	1.54

* E_p and C_{MPC} are the peak potential and the capacitance of the quantized double-layer charging, respectively. Vc is the peak spacing between two adjacent peaks

表 3 具有不同金核尺寸的 MPC自组装体的平均双电层电容和零电荷电位

Tab 3 Average double-layer capacitances and zero charge potential of self-assembled C₁₂Au MPC with various core sizes

Average diameter of cores of C ₁₂ Au MPC/nm	C _{MPC, EQN1} / ×10 ⁻¹⁸ F ^a	C _{MPC, EQN2} / ×10 ⁻¹⁸ F ^b	E _{pzc} /V
1.6	0.61	0.42	-0.068
2.0	1.40	1.36	-0.110
2.2	1.56	1.55	-0.170

* 1. From equation 1: C_{MPC} = e/ Vc from plots of equation 2: E_{z,z-1} = E_{pzc} + (Z - 1/2) e/C_{MPC} (Fig 2 and 4).

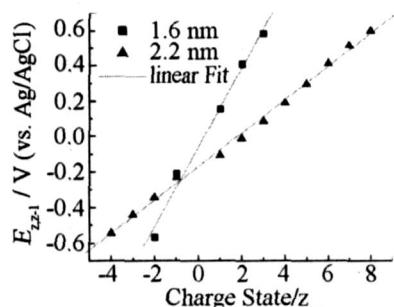


图 4 具有不同金核尺寸的自组装 C₁₂Au MPC量子化双电层充电峰电位 ~电荷态图

Fig 4 Plots of quantized double-layer charging peak potentials versus charge state (z) of self-assembled C₁₂Au MPC with different core sizes

3 结 论

本文在常温下观察到自组装 C₁₂Au MPC的量子化电容充电现象,其双电层电容总的变化趋势为在零电荷电位附近最小,随着电位正移或负移其电容值变大,但变化幅度不大.同时发现,随着金核尺寸的增大,MPC的双电层电容值也变大.

参考文献 (References) :

[1] Taratula O, Chen A D, Zhang J M, et al Highly aligned ribbon-shaped Pd nanoparticle assemblies by spontaneous organization [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 7666-7670.

- [2] Sun S H, Zeng H, Robinson D B, et al Monodisperse MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (1): 273-279.
- [3] Stevenson K A, Muralidharan G, Maya L, et al Covalent attachment of gold nanoparticles to DNA templates [J]. *J Nanosci and Nanotech*, 2002, 2 (3~4): 397-404.
- [4] Schmid G, Baumle M, Geerkens M, et al Current and future applications of nanoclusters [J]. *Chem Soc Rev*, 1999, 28 (3): 179-185.
- [5] Feldheim D L, Keating C D. Self-assembly of single electron transistors and related devices [J]. *Chem Soc Rev*, 1998, 27 (1): 1-12.
- [6] Chen S, Murray R W, Feldberg S W. Quantized capacitance charging of monolayer-protected Au clusters [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102 (49): 9898-9907.
- [7] Chen S, Ingram R S, Hostetler M J, et al Gold nanoelectrodes of varied size: Transition to molecule-like charging [J]. *Science*, 1998, 280: 2098-2101.
- [8] Ingram R S, Hostetler M J, Murray R W, et al 28 kDa alkanethiolate-protected Au clusters give analogous solution electrochemistry and STM coulomb staircases [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 9279-9280.
- [9] Chen S, Pei R, Zhao T, et al Gold nanoparticle assemblies by metal ion-pyridine complexation and their rectified quantized charging in aqueous solutions [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 1903-1908.
- [10] Chen S, Pei R. Ion-induced rectification of nanoparticle quantized capacitance charging in aqueous solutions [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 10607-10615.
- [11] Chen S Nanoparticle assemblies: "Rectified" quantized charging in aqueous media [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7420-7421.
- [12] Chen S Self-assembling of monolayer-protected gold nanoparticles [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104 (4): 663-667.
- [13] Zamborini F P, Hicks J F, Murray R W. Quantized double layer charging of nanoparticle films assembled using carboxylate/ $(Cu^{2+}$ or $Zn^{2+})$ /carboxylate bridges [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 4514-4515.
- [14] Chen S, Murray R W. Electrochemical quantized capacitance charging of surface ensembles of gold nanoparticles [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 9996-10000.
- [15] Chen Yujing (陈玉静), Hu Xiaoya (胡效亚), Wang Chengyin (王頽胤), et al Studies on quantized capacitance charging of monolayer-protected clusters with microelectrode [J]. *Chem J Chinese Universities (in Chinese)*, 2003, 24 (10): 1779-1783.
- [16] Schaaff T G, Shafiqullin M N, Khoury J T, et al Isolation of smaller nanocrystal Au molecules: robust quantum effects in optical spectra [J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 7885-7891.
- [17] Brust M, Walker M, Bethell D, et al Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 801-802.

Quantized Capacitance Charging of Self-Assembled Monolayer Protected Gold Clusters

WEN Li², ZHOU Jian-zhang¹, CHEN Qiao-lin², CHEN Guo-liang², LI N Zhong-hua^{1*}

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surface, 2. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Quantized capacitance charging was observed for the $C_{12}Au$ monolayer-protected clusters self-assembled on a gold electrode surface in CH_2Cl_2 solution at room temperature. The result from differential pulse voltammetry (DPV) of $C_{12}Au$ MPC with average core diameter of 2.0 nm showed that which appear nine entries well-defined quantized capacitance charging peaks within the potential range of -0.6 to +0.6 V. The change trend of MPC double-layer capacitances (C_{MPC}) was that the value of C_{MPC} was smallest near zero charge potential and increased with potential positive or negative transfer. In addition, the effect of Au core size on quantized capacitance charging of $C_{12}Au$ MPC was studied. The results showed that the value of C_{MPC} increased with increasing Au core size.

Key words: self-assembling of gold nanoparticles; quantized capacitance charging; Au core size; coulomb staircase