

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520061151988

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

氟表面活性剂 FSN 在金单晶表面自组装
的电化学和扫描隧道显微术研究

An Electrochemical and STM study of Fluorosurfactant
FSN Self-assembly on Gold Single Crystal Surfaces

汤 永 安

指导教师姓名: 颜 佳 伟 副 教 授

毛 秉 伟 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2009 年 6 月

论文答辩日期: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 6 月

**An Electrochemical and STM study of Fluorosurfactant
FSN Self-assembly on Gold Single Crystal Surfaces**

A Dissertation Submitted for the Degree of Master of Science

By

Yong-An Tang

Supervised by

Associate Prof. Jia-Wei Yan

Prof. Bing-Wei Mao

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
- () 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论	1
§1.1 自组装膜概述	2
§1.1.1 化学吸附作用下的表面自组装.....	2
§1.1.2 物理吸附作用下的表面自组装.....	5
§1.2 自组装膜表征方法	6
§1.2.1 接触角.....	7
§1.2.2 X射线光电子能谱.....	7
§1.2.3 傅立叶变换红外光谱.....	7
§1.2.4 电化学方法.....	8
§1.2.5 扫描探针显微镜.....	8
§1.3 本论文的研究目的和内容	9
参考文献	11
第二章 实验	15
§2.1 实验试剂	15
§2.2 电极和电解池	15
§2.2.1 电极的制备.....	15
§2.2.2 电解池.....	17
§2.3 仪器和实验方法	18
§2.3.1 电化学实验.....	18
§2.3.2 扫描隧道显微镜(STM).....	19
§2.3.3 电化学扫描隧道显微镜(ECSTM).....	20
§2.3.4 原子力显微镜 (AFM)	23
§2.3.5 X射线光电子能谱 (XPS)	24
§2.3.5 接触角.....	26
参考文献	28

第三章 FSN 在 Au(111)表面的自组装	29
§3.1 FSN 在 Au(111)表面自组装的 STM 研究.....	30
§3.2 Brij 在 Au(111)表面自组装的 STM 研究.....	37
§3.3 FSN 在 Au(111)表面自组装膜的厚度和吸附方式.....	40
§3.3.1 FSN 在 Au(111)表面自组装的 XPS 研究.....	40
§3.3.2 FSN 在 Au(111)表面自组装的接触角研究.....	41
§3.3.3 FSN 在 Au(111)表面自组装的 AFM 研究.....	42
§3.4 本章小结.....	44
参考文献.....	45
第四章 FSN 在 Au(100)表面的自组装	47
§4.1 FSN 在 Au(100)表面自组装的 STM 研究.....	47
§4.2 FSO 在 Au(100)表面自组装的 STM 研究.....	58
§4.3 FSN 在 Au(100)表面自组装膜的厚度和吸附方式.....	63
§4.4 本章小结.....	65
参考文献.....	66
第五章 Au 单晶表面 FSN 自组装膜的循环伏安和 ECSTM 研究	67
§5.1 Au(111)表面 FSN 自组装膜的电化学行为.....	67
§5.1.1 循环伏安研究.....	68
§5.1.2 ECSTM 研究.....	70
§5.2 Au(100)表面 FSN 自组装膜的电化学行为.....	73
§5.2.1 循环伏安研究.....	73
§5.2.2 ECSTM 研究.....	75
§5.3 Cu 在组装 FSN 膜金单晶电极表面的沉积.....	81
§5.3.1 Cu 在组装 FSN 膜的 Au(111)表面的沉积.....	81
§5.3.2 Cu 在组装 FSN 膜的 Au(100)表面的沉积.....	85
§5.4 本章小结.....	89
参考文献.....	90

作者在硕士期间发表和交流的论文.....	93
致 谢.....	95

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
§1.1 Self-assembled monolayers	2
§1.1.1 The chemical interaction SAMs.....	2
§1.1.2 The physical interaction SAMs.....	5
§1.2 Methods of SAMs characterization	6
§1.2.1 Contact angle goniometry.....	7
§1.2.2 X-ray photoelectron spectroscopy.....	7
§1.2.3 Fourier transfer infrared spectroscopy.....	7
§1.2.4 Electrochemistry.....	8
§1.2.5 Scanning probe microscopes.....	8
§1.3 The purpose and content of this thesis...	9
References	11
Chapter 2 Experimental	15
§2.1 Reagents	15
§2.2 Electrodes and electrochemical cell	15
§2.2.1 Electrodes.....	15
§2.2.2 Electrochemical cell.....	17
§2.3 Instruments and experiment	18
§2.3.1 Electrochemical experiment.....	18
§2.3.2 Scanning Tunneling Microscopy (STM).....	19
§2.3.3 Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy (ECSTM).....	20

§2.3.4 Atomic Force microscopy.....	23
§2.3.5 X-ray photo electron spectroscopy (XPS)	24
References.....	28
Chapter 3 FSN SAMs on Au(111).....	29
§3.1 FSN SAMs on Au(111).....	30
§3.2 Brij SAMs on Au(111).....	37
§3.3 The AFM, Contact angle and XPS study of FSN SAMs.....	40
§3.3.1 The AFM study of FSN SAMs.....	40
§3.3.2 The Contact angle study of FSN SAMs.....	41
§3.3.3 The XPS study of FSN SAMs.....	42
§3.4 Summary.....	44
References.....	45
Chapter 4 FSN SAMs on Au(100).....	47
§4.1 FSN SAMs on Au(100).....	47
§4.2 FSO SAMs on Au(100).....	58
§4.3 The AFM, Contact angle study of FSN SAMs.....	63
§4.4 Summary.....	65
References.....	66
Chapter 5 The Cyclic Voltammetric and ECSTM study of FSN SAMs on Au single crystal electrode.....	67
§5.1 The Electrochemical behaviors of FSN SAMs on Au(111) surface.....	67
§5.1.1 Cyclic Voltammetric.....	68
§5.1.2 ECSTM.....	70
§5.2 The Electrochemical behaviors of FSN SAMs on Au(100) surface.....	73
§5.2.1 Cyclic Voltammetric.....	73

§5.2.2 ECSTM.....	75
§5.3 Cu deposition on FSN SAMs on Au single crystal.....	81
§5.3.1 Cu deposition on FSN SAMs on Au(111).....	81
§5.3.2 Cu deposition on FSN SAMs on Au(100).....	85
§5.4 Summary.....	89
References.....	90
Publications during M.S. Degree Study.....	93
Acknowledgements.....	95

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

固体表面有机分子的自组装是改变固体表面性质的有效方法,通过设计和选择组装分子,可以改善固体表面的各种性质,如润湿性、黏附性以及润滑性等。近年来,组装分子和固体表面之间的相互作用已经得到了广泛的研究,并且取得了很多重要的进展。然而,自组装膜自身的一些性质,如物理吸附自组装膜的不稳定,化学吸附自组装膜的缺陷结构,很大程度上影响着自组装膜的应用。

基于自组装重要的应用背景和基础研究的需要,人们越来越关注相关研究。为了深入理解组装分子之间的相关作用和分子与基底之间的相关作用对组装结构的影响,新组装体系无疑将起着重要作用。

非离子型氟表面活性剂具有很好的化学稳定性、热稳定性、以及高表面活性。本论文选择非离子型氟表面活性剂 FSN 作为组装分子,利用扫描隧道显微术对其在 Au(111)和 Au(100)表面形成的自组装膜结构进行研究,着重从膜的结构特点以及形成相关结构的原因展开讨论,并与硫醇自组装膜进行了比较,同时还利用原子力显微镜和接触角测量等手段进一步认识该自组装膜的结构,并对其电化学行为进行了研究,具体研究内容和结果如下:

1、利用 STM 研究了 FSN 分子在 Au(111)表面形成的自组装膜的微观结构。利用 AFM、接触角测量和 XPS 进一步表征了 FSN 自组装膜的结构,包括膜的厚度,分子吸附方式等。研究表明,FSN 分子以 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 的结构在 Au(111)表面形成大畴尺寸,少缺陷,高稳定性的自组装膜。FSN 自组装膜中不存在硫醇自组装膜中常见的几种缺陷,而且,FSN 自组装膜具有很好的稳定性,在空气中保存一个月,仍具有与新鲜制备的样品完全相同的结构。这种基本无缺陷存在并且化学稳定性优良的自组装膜为自组装膜的应用提供了一种好的选择。AFM、接触角和 XPS 实验表明 FSN 分子以亲水端向内,疏水端向外的方式吸附在 Au(111)表面。而且,自组装膜的厚度信息表明,FSN 在 Au(111)表面以竖直的方式吸附。FSN 分子碳氟链的刚性在形成自组装膜的过程中起着重要作用。FSN 分子与基底之间合适的作用力大小以及这一作用力导致的表面 Au 和 FSN 分子的流动性是形成高度有序的 FSN 自组装膜的决定因素。

- 2、以 Au(100)作为基底,研究氟表面活性剂 FSN 在 Au(100)表面形成的自组装膜的结构,探讨不同晶面的金基底对于 FSN 自组装膜的影响,并讨论了 Au 原子的流动性对自组装膜结构的影响。研究表明,FSN 以 $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ 的结构在 Au(100)表面形成与基底结构匹配的自组装膜。由于在 $[0\bar{1}1]$ 方向 FSN 分子间距离较近,分子间的排斥力对膜结构的稳定性不利,在畴边界的分子会偏离正常的吸附位,从而在表面形成褶皱结构。在自组装过程中,Au(100)表面重构会移去,由于 Au 原子在 FSN 分子的作用下具有很好的流动性,因此重构移去产生的 Au 原子会并入台阶边缘,从而在大范围内形成平整并且没有 Au 岛存在的自组装膜。与 FSN 属于同一系列的表面活性剂,但链长较短的 FSO 分子能在 Au(100)表面形成与 FSN 结构相似的自组装膜。由于短链使分子间的作用力减弱,因此 FSO 自组装膜的褶皱结构处会出现有规律的分子缺失,并且更易于形成褶皱结构。AFM 实验和接触角测量表明 FSN 分子以亲水端吸附在 Au(100)表面并形成单层膜。
- 3、利用 ECSTM 和电化学技术研究 Au(111)和 Au(100)表面 FSN 自组装膜的结构和电化学行为。主要结论如下:在双电层区,FSN 自组装膜的结构和空气中一样,以 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 的结构吸附在 Au(111)电极表面,大范围的 ECSTM 图像呈现出平整的表面。FSN 在 -0.3V 发生还原并脱附;在 1.2V 发生氧化并脱附,FSN 的吸附导致 Au(111)电极的氧化电位正移。在 Au(100)电极表面,FSN 自组装膜在双电层区较负电位处发生相变。表面积累的负电荷弥补了 FSN 分子间的排斥作用,FSN 倾向于以更为紧密的方式吸附在 Au(100)表面,从而使 FSN 调节在 Au(100)电极表面的吸附位置,导致褶皱结构消失,FSN 自组装膜结构更加均一。Au(100)表面 FSN 自组装膜在 -0.35V 电位下还原,1.2V 电位下氧化,并导致 Au(100)电极表面的氧化电位正移。

关键词: 氟表面活性剂, 自组装, 单晶, 电化学, 扫描隧道显微术

Abstract

Surface self-assembly of organic molecules is an attractive way to functionalize solid surfaces. Scanning Tunneling microscopy is a powerful tool and has been widely used in the investigation of SAMs. By designing and choosing different self-assembled molecules, surface with different properties such as wettability, adhesion, and lubricity can be obtained. In recent years, SAMs based on physically natured surface-molecule interaction have attracted increasing attention, motivated by their potential applications in lubrication, thin film-based electronic devices, and novel molecular devices. Preparing SAMs with different molecules is highly desirable, which would benefit wider applications of the SAMs. However, because of weakness of SAMs, such as the weak interaction of physical adsorbed SAMs and the defects in chemical adsorbed SAMs, the applications of SAMs are insufficient.

In view of the current research status and the problems encountered in the SAMs, we used Electrochemistry and STM to study the structure of FSN on Au single crystal. The main research contents and conclusions are listed as follows:

- 1、 Using STM, AFM and Contact angle and XPS to characterize the structure of Nonionic Fluorosurfactant Zonyl FSN SAMs on Au(111). The results revealed that the FSN forms SAMs on Au(111) with very large domain size and almost no defects. A $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ arrangement of the FSN SAM on Au(111) is observed, which hydrophobic tails out to the air. The SAMs show excellent chemical stability and last for at least a month in atmospheric conditions. This kind of SAMs provides a comprehensive application. Furthermore, The experiment of AFM、Contact Angle、XPS demonstrated that the formation of FSN molecules is hydrophilic tails molecules toward the Au(111) substrate and the hydrophobic tails toward air. In addition, the rigid nature of FSN molecular performed an important role in the process of SAMs. The suitable force between FSN and the movement characteristic of FSN are the key factors for forming highly order FSN SAMs.

- 2、 Using STM, AFM and Contact angle to characterize the SAMs on Au(100). The results revealed that the FSN forms SAMs on Au(100) are unique and different with the formation on Au(111). A $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ arrangement of the FSN SAM on Au(100) is observed. Because of the short distance of $[0\bar{1}1]$ direction in Au(100) surface, the structure of the FSN SAMs on Au(100) existed more defects when compared it with FSN on Au(111). And we also found the movement of Au atoms in the Au(100) surface. Furthermore, the length of SAMs molecule can affect the formation of SAMs. The SAMs of FSO, which less length than FSN, can form a SAMs content more defect, which present as molecules missing. The experiment of AFM、 Contact Angle、 XPS demonstrated that the formation of FSN molecules is hydrophilic tails molecules toward the Au(100) substrate and the hydrophobic tails toward air.
- 3、 By employing cyclic voltammetric and ECSTM measurements, we study the behaviors and properties of FSN on Au(111) and Au(100). And try the primary experiment of deposited Cu metal layer on the SAMs. The results revealed that FSN formed a same formation as it did in air at double layer range, a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ arrangement of the FSN SAM on Au(111) is observed. The SAMs was deoxidized and desorbed at -0.3V, oxidized and desorbed at 1.2V, and the adsorption of FSN can delay the oxidation of Au(111) surface. On Au(100) substrate, the FSN SAMs has an formation change in order to form a more denseness formation at double layer range, which ascribed to the congregation of negative charge. The SAMs was deoxidized and desorbed at -0.35V, oxidized and desorbed at 1.2V, and the adsorption of FSN can delay the oxidation of Au(100) surface.

Key words: Fluorosurfactant, Self-assembly, Single crystal, Electrochemistry, Scanning tunneling microscopy

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库