

纳米科学与技术

国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

电化学扫描隧道显微术 及其应用

第二版

万立骏 著



科学出版社



纳米科学与技术

电化学扫描隧道 显微术及其应用

(第二版)

万立骏 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

电化学扫描隧道显微术(ECSTM)是将电化学与扫描隧道显微术结合而生的一门原位科学研究技术,被广泛用于物理、化学、生物、电子、材料等领域。本书力图将此技术系统介绍给国内广大科学工作者,以期解决更多的现代科学研究中的问题。在编写上力图缩减理论推导演绎的篇幅,着重于介绍实际技术方法、应用实例,力求好读且可用。书中大多数研究结果出自作者本人或所在的研究室,许多结果尚属首次发表。

本书可供高等院校化学及相关专业高年级本科生、研究生,以及从事该领域研究的科研技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

电化学扫描隧道显微术及其应用 / 万立骏著. —2 版. —北京:科学出版社,2011

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-030616-6

I. ①电… II. ①万… III. ①电化学-扫描电子显微术-研究
IV. ①Q-336

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 047189 号

责任编辑:杨 震 刘 冉 / 责任校对:纪振红

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:黄华斌

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达欣艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 5 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2011 年 5 月第 二 版 印张:19 3/4 插页:2

2011 年 5 月第二次印刷 字数:387 000

印数:2 501—5 500

定价:60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

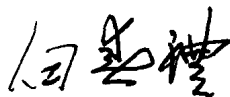
兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养做出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

第一版序

电化学扫描隧道显微术将电化学和扫描隧道显微术(scanning tunneling microscopy, STM)结合,已发展成为重要的现代分析技术,并被应用到纳米科学、物理、化学、生物以及表面科学等研究领域,正在发挥着其不可替代的作用。电化学 STM 的最大特点是它不仅可以在大气环境下工作,而且还可以在溶液环境下工作。借此技术,科学家可以实现“看”原子或分子之梦,通过电位控制电化学反应还可以对化学反应进行实时、原位、三维空间观察,跟踪化学反应过程。与 STM 一样,电化学 STM 也能实现对原子或分子的操纵,对材料实行原子级加工,实现分子“剪裁”。

万立骏博士曾留学日本,多年从事电化学 STM 技术研究和应用,有该领域的研究积累,曾系统参加过新一代电化学 STM 设备的研制,并以此研究固/液界面结构和电化学反应,研究物质在固体表面的吸附,分子间的相互作用和键接关系,表面电化学反应过程,表面自组装结构等,取得了一系列重要成果。

该书内容既涉及晶体学、电化学、表面物理化学等电化学 STM 研究的必备基础知识,又有翔实的实验技术和电化学 STM 技术在多领域应用的典型研究结果,还是作者及其研究小组多年研究经验和部分研究结果的综述,具有很高的学术价值和很强的实际应用价值。

该书图文并茂,深入浅出,对本领域的科技工作者和研究生来说,是一本很好的参考书。相信该书的出版将会对扫描隧道显微技术的应用和进一步发展起到推动作用。

何圣礼

第二版前言

《电化学扫描隧道显微术及其应用》一书的再版,源于广大学术同行和科学出版社对本书的关注和爱护,这也是对我本人的鼓励和鞭策,在此表示衷心的感谢。

随着前沿交叉科学研究的不断深入和发展,尤其是在溶液中进行原位成像研究的需要,电化学扫描隧道显微技术越来越受到重视。该技术在电化学、材料科学、生命科学、电子信息、能源和环境科学以及纳米科学技术等领域中的应用日益广泛。本书第二版继续沿用了第一版的结构并基本保持了原有内容,以保证原书的可读性、实用性和延续性。在对通篇文字、实验及结果描述、相关文献删减、增补的基础上,在第9章增加了利用共吸附方法进行表面分子纳米结构调控的内容,该方法可以改变分子的组装结构及分子的构象,是分子表面图案化的途径之一,期望引起读者的注意。

作者再次感谢科学出版社杨震编辑对本书再版的大力支持。

万立骏

2011年1月

第一版前言

承蒙各位同行和科学出版社编辑的热情鼓励与鼎力相助,《电化学扫描隧道显微术及其应用》一书得以问世,著者深感荣幸。

电化学扫描隧道显微术(electrochemical scanning tunneling microscopy, EC-STM)是将电化学(electrochemistry)与扫描隧道显微术(scanning tunneling microscopy, STM)结合而生的一门原位科学研究技术。它既可以工作于大气之中,又可以工作于溶液之中,以原子或分子分辨率,实现人们在溶液中的“看”原子或分子之梦;既可直接观察研究溶液中固体表面物质的行为,如表面吸脱附动态过程、组织结构、表面形态、化学反应等,又可进行原子尺度的表面加工,是迄今为止用于原子分子原位研究的强有力的技术之一,虽然问世时间不长,但迅速被应用于物理、化学、生物、电子及材料等诸多研究领域。

著者曾系统参加过电化学 STM 技术的开发研究,并应用此技术进行了相关的科学研究。将此技术系统介绍给国内广大科学工作者,以期解决更多的现代科学研究中的问题,为推动我国科学研究的快速发展尽微薄之力,是著者的诚挚心愿,也是出版本书的目的所在。本书力图缩减理论推导演绎之篇幅,而着重于介绍实际技术方法、应用实例,力求好读且可用。书中大多数研究结果出自著者本人或所在的研究室,许多结果尚属首次发表。

从日本仙台的青叶山,到香港的九龙塘,再到北京的中关村,历经近 4 年,在工作之余和出差之暇,写写停停,今日终于交稿,也算按时完成了科学出版社杨震先生交给的任务。写此书的初衷,还得从我刚回国开始带研究生时说起。当时苦于找不到系统的关于电化学 STM 的参考书,因此不得不经常给学生写些类似讲义的东西,虽然零散,但确有作用,后来就萌生了将相关内容写成一书的想法。现书虽然出版,但受本人学识所限,书中不妥之处在所难免,恳请各位前辈及同行不吝赐教。本书实属抛砖引玉,如能引起读者对电化学 STM 技术的注意,从中偶尔受益,并促进不同学科间的交流融合发展,著者将满足不已。

在本书的写作过程中,白春礼院士给予了很多的支持、鼓励和指点,并为本书作序;唐有祺先生和佟振合先生欣然应允推荐申请中国科学院科学出版基金。本

书还得到过许多前辈和若干同行的帮助,包括引用他们的文献和采纳他们的有益建议。实验室的博士研究生徐庆敏、王栋、潘革波、苏贵金、严会娟等做了大量的图表整理、文献核对工作,科学出版社的杨震编辑对本书的出版功不可没,在此一并表示衷心感谢。我还要感谢国家自然科学基金委员会、国家科技部以及中国科学院,本书的一些内容是近几年在他们的资助下所获得的科研成果;感谢中国科学院科学出版基金委员会给予本书的出版资助。

借此机会,我要感谢我的博士导师——日本东北大学板谷谨悟(Kingo Itaya)教授,本书的出版是对他的最好回报。

最后,我要感谢我的妻子姜红,她随我辗转国内外,在工作上给予我充分理解和全力支持,甚至放弃自己的专业,愿本书的出版给她带去一份快乐。

万立骏

2004 年 12 月于北京中关村

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

第一版序

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 双电层结构	2
1.1.1 界面电荷	3
1.1.2 双电层结构模型	4
1.2 常用于固/液界面结构分析的技术	6
1.2.1 超高真空研究方法	7
1.2.2 电化学方法	7
1.2.3 谱学方法	8
1.2.4 显微学与理论模拟	12
参考文献	14
第 2 章 电化学扫描隧道显微术	16
2.1 STM 简介	16
2.1.1 STM 的动作原理	16
2.1.2 STM 的两种工作模式:恒电流和恒高度	18
2.2 电化学 STM	20
2.2.1 电化学 STM 的工作环境及隧道理论	20
2.2.2 电化学测量系统的构成	22
2.2.3 电化学 STM 装置	24
2.2.4 针尖	26
参考文献	27
第 3 章 电极制备及常用的电化学研究方法	30
3.1 电极的种类、制备及其处理	30
3.1.1 工作电极	30
3.1.2 工作电极的处理	31
3.1.3 参比电极的种类及制作	42
3.1.4 对极的选择	44

3.1.5 电解池	44
3.2 循环伏安法	45
3.2.1 循环伏安曲线	45
3.2.2 循环伏安曲线的分析	46
3.3 微分电容	49
3.3.1 微分电容的概念	49
3.3.2 微分电容曲线应用举例	50
参考文献	54
第4章 二维表面及超晶格	56
4.1 晶体学基本知识	56
4.1.1 晶系及最常见晶体结构	56
4.1.2 晶体的晶向及晶面表示	58
4.1.3 原子半径和范德华半径	60
4.1.4 分子的大小和形状	61
4.2 二维表面及其标定	62
4.2.1 面心、体心及密排六方低指数晶面	63
4.2.2 二维表面结构的表示法	65
4.2.3 微倾斜面的简化表示法	68
4.3 超晶格及其形成	70
4.3.1 形成表面超晶格的方法	70
4.3.2 物理吸附和化学吸附	71
4.3.3 吸附物的价态及吸附分子构型	72
4.4 二维表面结构信息的获得	74
4.4.1 低能电子衍射	74
4.4.2 小角度X射线衍射	75
4.4.3 X射线光电子谱	75
4.4.4 俄歇电子谱	75
4.4.5 紫外光电子谱	76
参考文献	76
第5章 溶液中的固体表面	77
5.1 表面重构	77
5.1.1 热诱导和表面吸附诱导的重构	78
5.1.2 电势诱导的重构	80
5.1.3 Si(111)	86
5.2 表面的单原子层氧化	88

5.2.1 Au 电极	88
5.2.2 Pt 电极	93
参考文献	95
第 6 章 原子及离子的吸附研究	98
6.1 碘(I)原子的吸附结构	98
6.1.1 I 在 Pt 表面的吸附结构	98
6.1.2 I 在 Au(111)和 Ag(111)表面的吸附结构	101
6.1.3 I 在 Pd 低指数面上的吸附结构	104
6.1.4 I 在 Rh、Ir、Cu、Ni 等表面的吸附结构	106
6.2 溴(Br)及氯(Cl)的吸附结构	108
6.2.1 Br 的吸附结构	108
6.2.2 Cl 的吸附结构	111
6.3 硫酸根离子的吸附结构	114
6.3.1 硫酸根离子在 Au(111)表面的吸附结构	115
6.3.2 硫酸根离子在 Rh(111)表面的吸附结构	116
6.3.3 硫酸根离子在 Ir(111)和 Pd(111)表面的吸附结构	120
6.3.4 硫酸根离子在 Pt(111)表面的吸附结构	120
6.3.5 硫酸根离子在 Cu(111)表面的吸附结构	121
6.4 氰化物及硫氰化物的吸附结构	121
6.4.1 氰化物在 Pt(111)表面的吸附结构	121
6.4.2 硫氰化物的吸附结构	122
参考文献	124
第 7 章 有机分子的研究	128
7.1 苯、杂环分子及其衍生物	129
7.1.1 苯及芳香烃类分子	129
7.1.2 吡啶及杂环分子	138
7.2 分子识别	145
7.2.1 针尖结构的变化可以提高 STM 的分辨率	145
7.2.2 针尖电子态的变化对 STM 图像的影响	146
7.2.3 利用修饰的针尖对分子中官能团的识别	147
7.3 表面手性现象的研究	151
7.3.1 分子绝对手性的识别	152
7.3.2 手性分子的二维组装结构	155
7.3.3 手性分子修饰形成的特殊表面结构	159
7.3.4 结论与展望	161

7.4 电势诱导的表面相变	162
7.4.1 电化学实验结果	163
7.4.2 STM 结果	164
参考文献	168
第8章 表面自组装结构	175
8.1 硫的吸附及二聚体	176
8.1.1 硫原子在 Au(111)表面的吸附及二聚体结构	177
8.1.2 硫原子在 Cu(111)表面的吸附	179
8.1.3 硫醇分子在 Au(111)表面的二聚结构	187
8.2 杯芳烃在 Au(111)上的吸附结构研究	192
8.2.1 杯[4]芳烃吸附层的有序性随取代基的变化规律	192
8.2.2 取代基对杯[4]芳烃自组装结构——分子取向及对称性的影响	194
8.2.3 杯[6]芳烃在 Au(111)上的构象固定	196
8.2.4 杯[8]芳烃及杯[8]芳烃/ C_{60} 二维纳米结构的构筑	197
8.2.5 结论	198
8.3 复合物在固液界面的组装	199
8.3.1 电荷转移复合物	199
8.3.2 电化学构筑新型 C_{60} 与 PPV 衍生物复合自组装膜	204
8.4 金属配合物的组装	209
8.4.1 电化学研究	210
8.4.2 乙酸根的吸附结构	211
8.4.3 NPYME 的吸附结构	212
8.4.4 Co^{2+} 与 NPYME 配合物的吸附结构	214
参考文献	215
第9章 金属的沉积、溶解腐蚀及表面纳米结构构筑与控制	224
9.1 金属的沉积与欠电位沉积	224
9.1.1 欠电位沉积	224
9.1.2 Cu 在 Au(111)电极表面的欠电位沉积过程	225
9.1.3 Tl 在 Pt(111)电极表面的欠电位沉积过程	228
9.2 金属的溶解与腐蚀	233
9.2.1 金属的钝化	234
9.2.2 金属表面原子溶解及缓蚀剂层结构的研究	236
9.3 表面纳米结构构筑及控制	240
9.3.1 分子操纵与分子纳米结构构筑	241

9.3.2 电化学方法制备的纳米阵列	243
9.3.3 光诱导方法制备的纳米阵列	246
9.3.4 共吸附对杂杯芳烃组装结构的调控	252
参考文献	260
第 10 章 电化学 STM 在环境、生物和能源研究中的应用	265
10.1 电化学 STM 在环境研究中的应用	265
10.1.1 染料分子罗丹明 B	265
10.1.2 曙红分子的二聚体结构	268
10.1.3 苯酚类化合物	269
10.2 DNA 碱基和氨基酸在固/液界面的吸附	272
10.2.1 DNA 碱基在固体表面的吸附	272
10.2.2 氨基酸分子的表面结构研究	274
10.3 叶绿素 c 分子在固体表面的吸附	281
10.3.1 细菌叶绿素 c 分子	281
10.3.2 脱植基叶绿素 c 分子	282
10.4 生物大分子在固体表面的吸附	284
10.5 燃料电池	289
参考文献	291

彩图

第 1 章 绪 论

自然界的物质多以固态、液态及气态三种状态存在。对固体物质的本体的研究历史久远,在近代更得到快速发展。与此同时,各种表界面现象以及对表界面的研究也日益受到重视。众所周知,状态相同或不同的物质接触时,可形成不同的界面,例如固体和液体接触,形成固/液界面 (solid/liquid interface); 气体与固体接触,形成气/固界面 (gas/solid interface); 依此类推,还有固/固界面 (solid/solid interface) 和气/液界面 (gas/liquid interface) 等。对物质本体的研究固然重要,但对表面和界面的研究更有其独特的意义,许多重要的反应及性能变化都首先在表面和界面处开始。例如,金属材料中不同材料的组织多由不同相组成,相与相的交界处实际上是一个固/固界面。这一界面在受外界条件作用时的行为对材料的相变及组织变化,材料的力学性能优劣及稳定性等均起重要作用。再如将固体物质浸入溶液之中,无论是有机溶液还是无机溶液,都会形成一固/液界面。如果在金属或半导体等固体物质与溶液间施一电势,界面处将会有伴随电荷转移过程的电化学反应发生。工业中常见的电解、电镀、电催化、电池等都是发生在固/液界面的电化学反应。实际上许多导电固体或半导体物质与液体接触形成固/液界面时,由于界面上异相物质的相互作用,一般都会发生电荷转移。同时,导体或非导体存在于溶液中时,表面将有物质吸附。研究和了解固/液界面结构,掌握固体表面原子排列方式,固/液界面之间的电荷传递,固/液界面的物质迁移和反应转化,以及反应的动力学和热力学过程,是表面科学、固/液界面和电化学科学研究的重要内容。同时,固/液界面蕴藏着许多重要的物理及化学现象,研究固/液界面,对于工业生产中的摩擦、表面活性剂、表面处理、催化转化,表面科学中的吸附与脱附、表面反应,生物科学中的物质转化和能量传递,电子科学中的表面处理、元件形成,以及纳米科学中的纳米结构检测表征与纳米结构和器件构筑等众多研究领域都具有重要的科学意义及应用意义。固/液界面或溶液中的固体表面是多种表界面中内涵最丰富,而因直接技术手段的相对缺乏,研究尚不充分的表界面之一。由固/液界面研究产生的成果一直对基础科学和应用科学的发展起着重要的推动作用,对包括化学、材料、信息、生物科学在内的多学科研究具有重要价值。

水溶液中的固体表面和固/液界面与非水溶液中的固体表面和固/液界面有一定区别,本书的主要任务是介绍电化学扫描隧道显微术 (electrochemical scanning tunneling microscopy, ECSTM), 以及如何利用该技术研究水溶液中的固体表面和固/液界面。研究溶液中的固体表面和固/液界面,应从固/液界面的结构入手。

所有的固/液界面都具有类似的特点。图 1.1 是一幅水溶液中固/液界面结构的示意图^[1~4],展示了界面的微观构造。由图可见,固/液界面分别由固体、吸附水层和双电层等部分组成。这里,构成固/液界面的固体可以是任意种材料:纯金属或合金,无机材料或有机材料,导体或半导体等。固体表面及溶液中有水分子,水合离子,阴、阳离子,有机分子等存在。表面吸附的离子、原子或分子与基体间有电荷转移发生。距固体表面数纳米以内的区域被称为双电层(double layer),其结构将在本章 1.1 节中作详细讨论,在这里值得首先一提的是,双电层反映了固/液界面的许多特点,对固/液界面的研究非常重要。

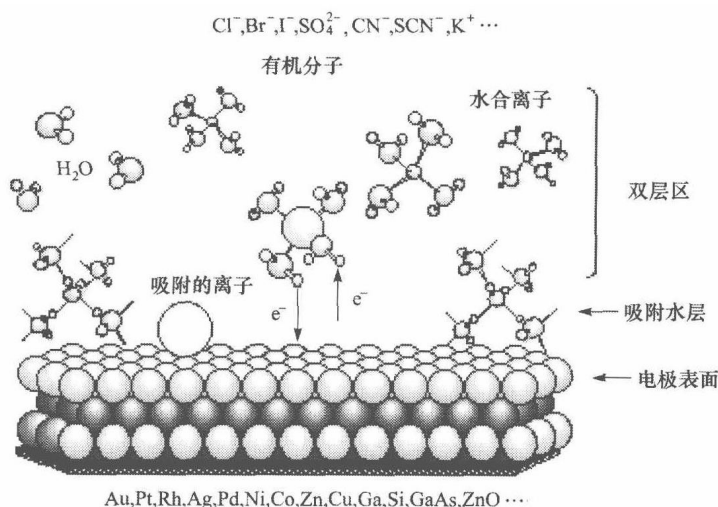


图 1.1 水溶液中固/液界面结构示意图

电化学扫描探针显微术的诞生,为溶液中的固体表面及固/液界面的研究提供了强有力的原位分析技术^[5,6]。该技术一方面证实了许多用经典研究方法或现代其他研究方法得到的有关固/液界面的间接的、平均的、宏观的结果,同时也直接揭示了许多其他方法得不到的溶液中的固体表面和固/液界面现象、性能及变化规律。该技术的另一特点是可以 在固/液界面以及固/气界面进行纳米尺度上的加工,兼具“眼睛”和“手”的双重功能。

1.1 双电层结构

研究溶液中的固体表面和固/液界面,应首先了解界面电荷、双电层和双电层结构的一般概念。双电层产生于固/液界面,起源于界面电荷,其结构与性质决定了固/液界面的微观结构及性能。由双电层理论,人们可以得到电化学反应的许多