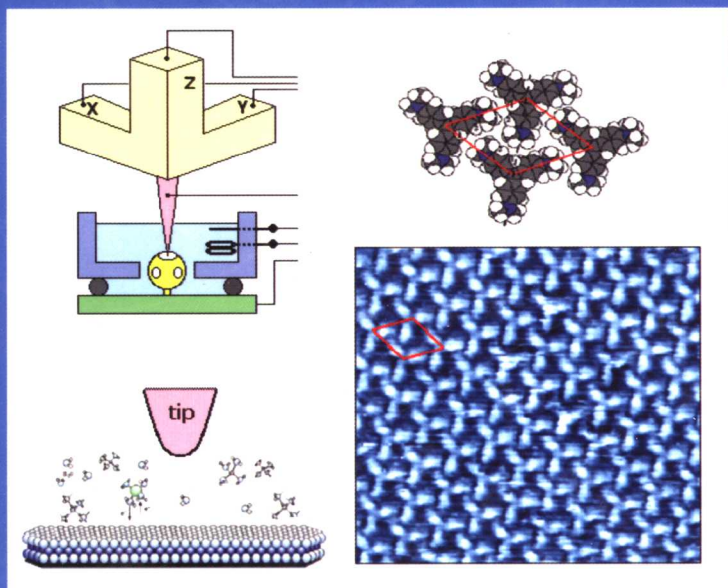


电化学扫描隧道 显微术及其应用

万立骏 著



科学出版社

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。在编写上力图缩短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. —北京:科学出版社,2005
(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-015030-9

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 018356 号

责任编辑:彭 斌 杨 震 / 责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

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>

源海印刷有限责任公司印刷

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)

2005年5月第一次印刷 印张:18 3/4 插页:2

印数:1—2 500 字数:363 000

定价:50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

序

电化学扫描隧道显微技术将电化学和 STM(Scanning Tunneling Microscopy)结合,已发展成为重要的现代分析技术,并被应用到包括纳米科学、物理、化学、生物以及表面科学等研究领域,正在发挥着其他技术不可替代的作用。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。藉此技术,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,还有翔实的实验技术,和电化学 STM 技术在多领域应用的典型研究结果,也是他及他的研究小组多年的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是一本很好的参考书。相信该书的出版对扫描隧道技术的应用和进一步发展将会起到推动作用。

万立骏

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(Electro Chemical Scanning Tunneling Microscopy, ECSTM)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,也是出版本书目的所在。本书力图缩短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,但由于本人学识所限,书中不妥之处肯定在所难免,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

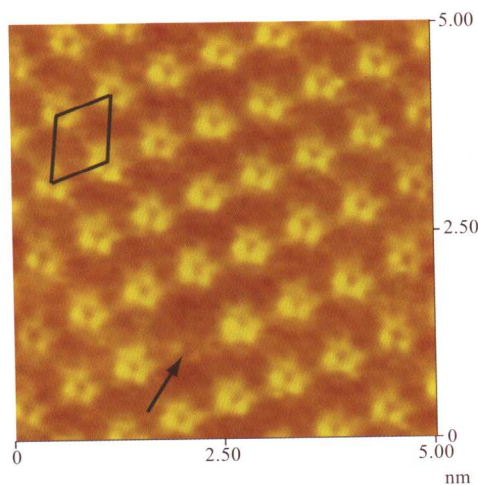
书还得到过许多前辈和若干同行的帮助,包括引用他们的文献和采纳他们的有益建议。实验室的博士研究生徐庆敏、王栋、潘革波、苏贵金、严会娟等做了大量的图表整理、文献核对工作,科学出版社的杨震编辑对本书的出版功不可没,在此一并表示衷心感谢。我还要感谢国家自然科学基金委员会、国家科技部以及中国科学院,本书的一些内容是近几年在他们的资助下所获得的科研成果;感谢中国科学院科学出版基金委员会给予本书的出版资助。

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。

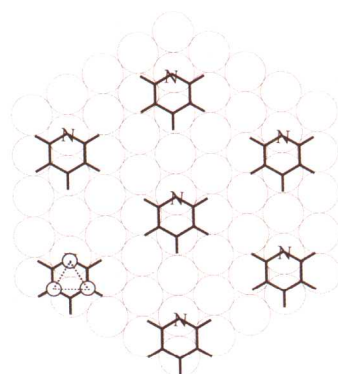
最后,我要感谢我的妻子姜红,她随我辗转国内外,在工作上给予我充分理解和全力支持,甚至放弃自己的专业,愿本书的出版给她带去一份快乐。

万立骏

2004年12月于北京中关村

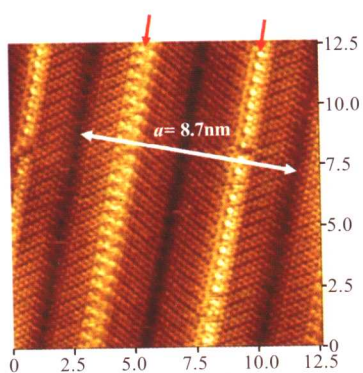


(a)

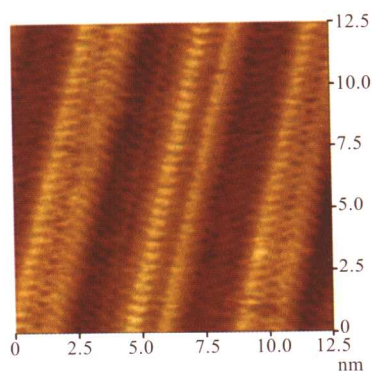


(b)

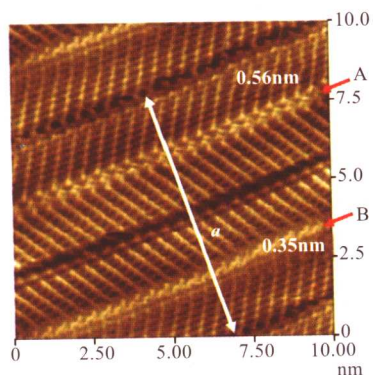
图 7.18



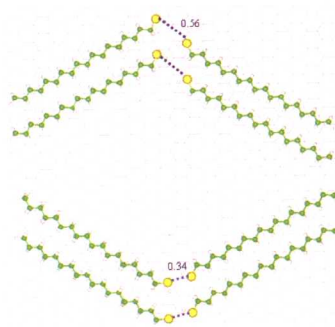
(a)



(b)



(c)



(d)

图 7.27

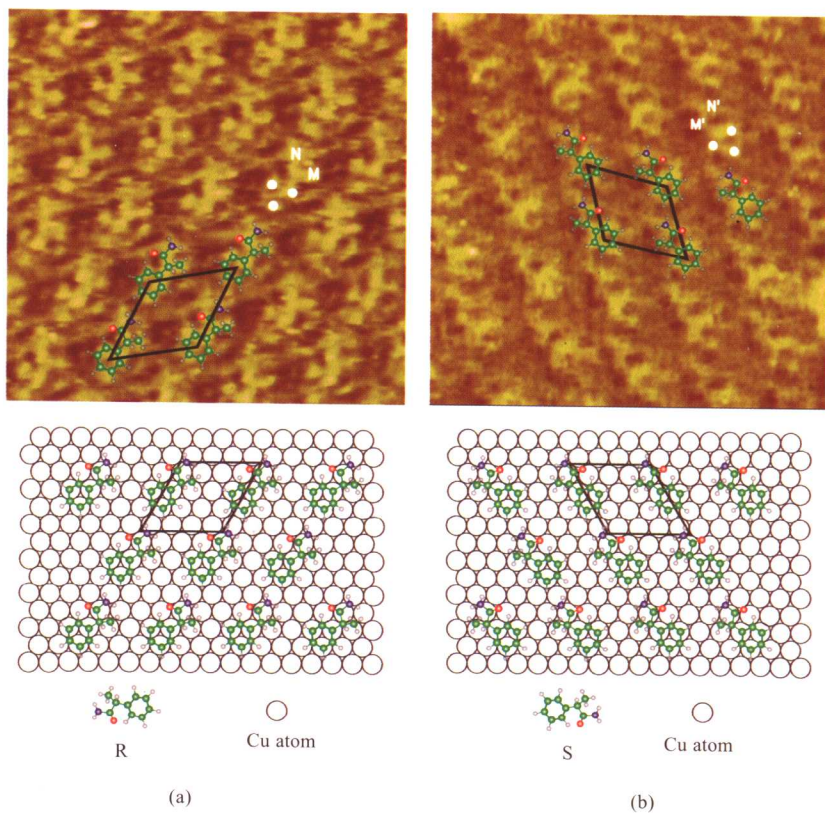


图 7.30

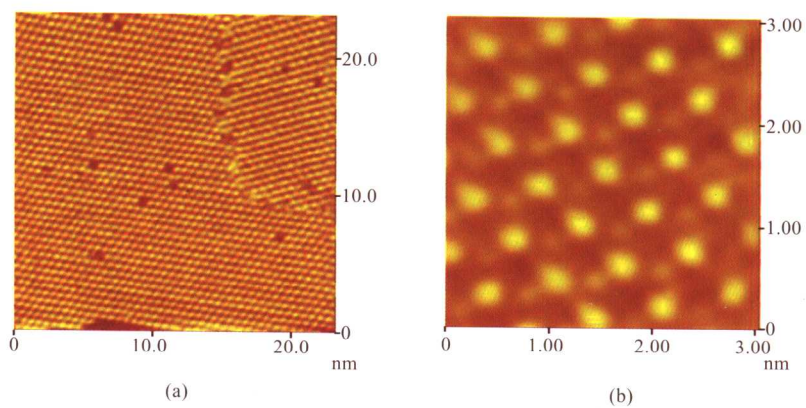
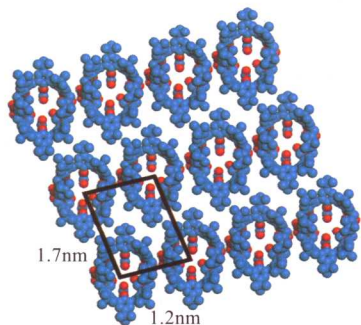
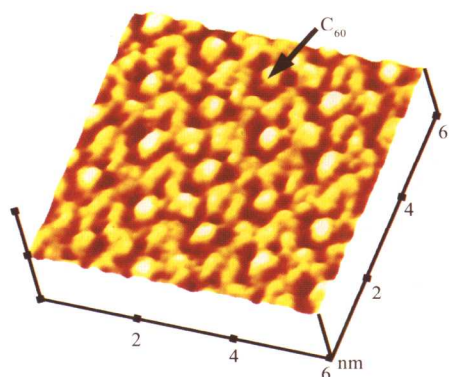
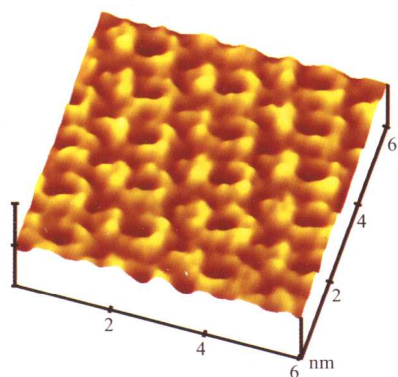
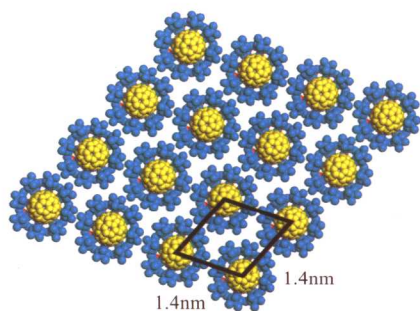


图 8.4



(a)



(b)

图 8.21

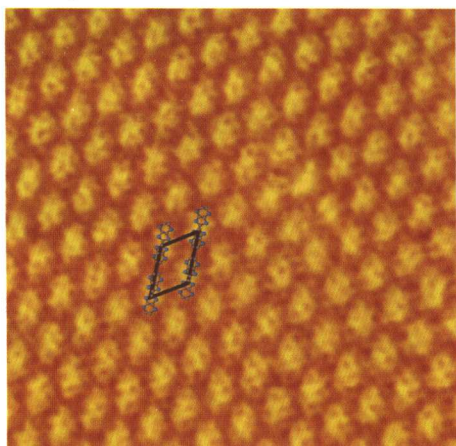
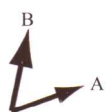


图 8.23

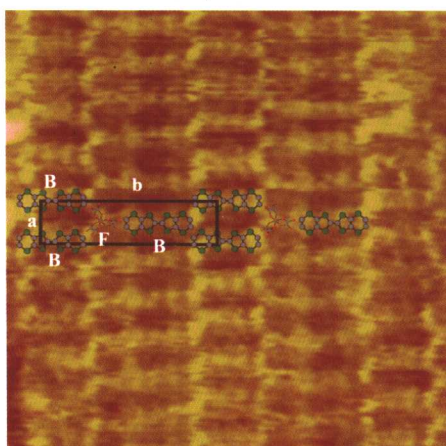


图 8.25(a)

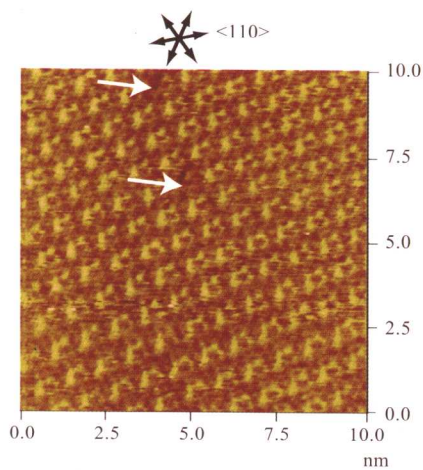


图 8.26(b)

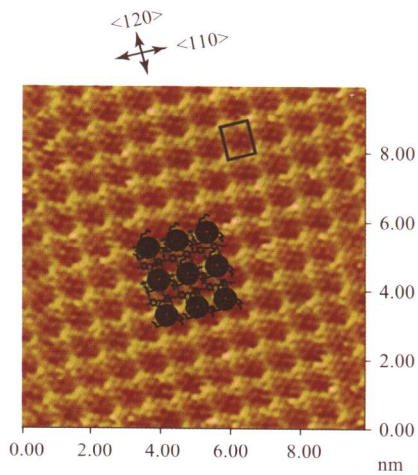
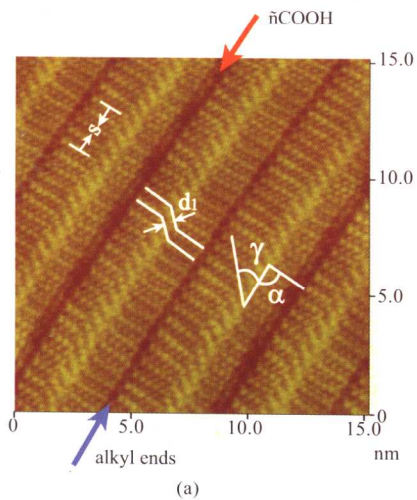
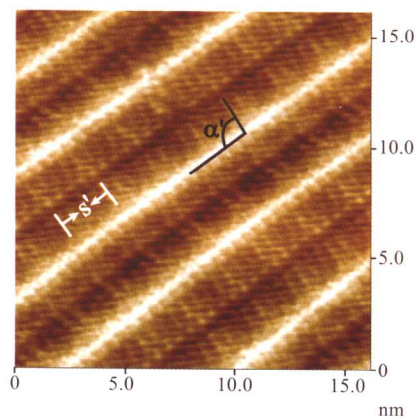


图 8.28(a)

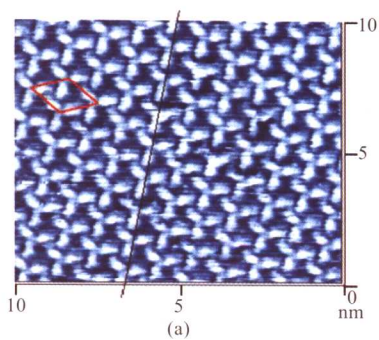


(a)

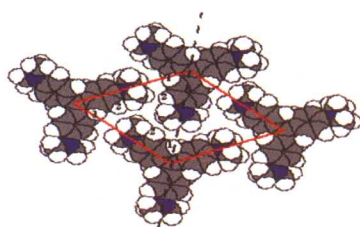


(b)

图 9.25



(a)



(b)

硫修饰的 Au(111) 表面的紫罗兰分子

目 录

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	69
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	73
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 溴的吸附结构	108
6.2.2 氯的吸附结构	111
6.3 硫酸根离子的吸附结构	114
6.3.1 在 Au(111)面上的吸附结构	115
6.3.2 在 Rh(111)面上的吸附结构	116
6.3.3 Ir(111)和 Pd(111)表面的吸附结构	120
6.3.4 Pt(111)表面的吸附结构	120
6.3.5 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 铈在 Pt(111)表面的 UPD 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
参考文献	252

第 10 章 在环境、生物和能源研究中的应用	257
10.1 在环境研究中的应用	257
10.1.1 染料分子罗丹明 B	257
10.1.2 曙红分子(Eosin)的二聚体结构	260
10.1.3 苯酚类化合物	261
10.2 DNA 碱基和氨基酸在固液界面的吸附	264
10.2.1 DNA 碱基在固体表面的吸附	264
10.2.2 氨基酸分子的表面结构研究	266
10.3 叶绿素 c 分子在固体表面的吸附	273
10.3.1 细菌叶绿素 c 分子	273
10.3.2 脱植基叶绿素 c 分子	274
10.4 生物大分子在固体表面的吸附	276
10.5 燃料电池	281
参考文献	283

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。对固体的本体和表面的研究历史久远,在近代更得到快速发展。与此同时,各种界面现象以及对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着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。

水溶液中的表面和固/液界面与非水溶液中的表面和固/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技术 (Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy, ECSTM), 以及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。

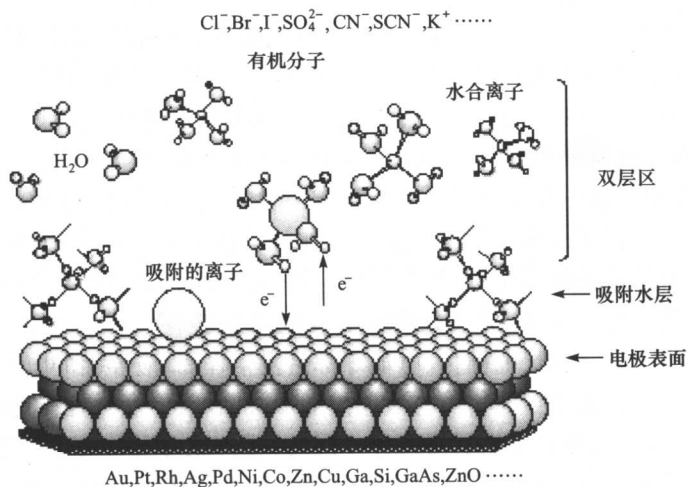


图 1.1 水溶液中固/液界面结构示意图

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参数,例如,表面浓度、

浓度分布、吸附层与基底间的电容值及变化等。同时,双电层之间存在界面电场,由于其间的距离非常之小,因而其场强将非常之大。例如,当双电层电位差(即电极电位,或电极电势, electrode potential)为 1V, 距离为 10^{-7} cm 时,场强可达 10^7 V/cm。除电化学外,没有一个实际电场能产生这样大的电场强度。这无疑会使相界发生巨大变化,大大增加那里的反应速率。在如此巨大的界面电场下,电极反应速度将发生巨大变化。在某些条件下难以发生的或难以进行的化学反应,也有可能得以进行。另外,由于电极电位可以人为地连续可控,因此,可以通过控制电极电位改变电极反应速度。

1.1.1 界面电荷

1. 吸附形成的界面电荷

如图 1.2 所示,金属与溶液接触时,溶液中的某种特定带电离子会被金属吸附,在界面形成一层电荷,界面两侧电荷层的符号相反。吸附层电位差的大小与溶液中特定带电离子浓度有关。特定带电离子浓度增大,其吸附量也将增大,导致其间的电位差增大。

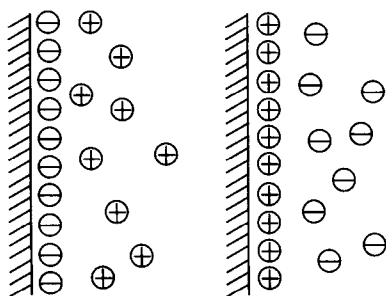


图 1.2 吸附形成的界面电荷

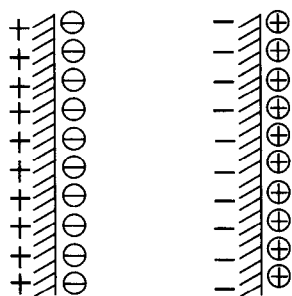


图 1.3 带电粒子转移形成的界面电荷

2. 带电粒子在两相间转移离子形成的界面电荷

例如,在固/液两相体系中,金属 Fe 浸入含有 Fe^{2+} 离子的溶液中,金属晶体中 Fe^{2+} 的电化学位高于溶液中 Fe^{2+} 的电化学位, Fe^{2+} 将自发地由金属相转移到溶液相,使 Fe^{2+} 在金属相中的电化学位降低,在液相中的电化学位升高。当 Fe^{2+} 离子在两相中的电化学位相等时, Fe^{2+} 在两相中的转移达到动态平衡,因此金属 Fe 表面因失去 Fe^{2+} 而带有负电,溶液中的 Fe^{2+} 正离子由于负电的吸引,只能处于金属表面附近。如图 1.3 所示。同样,金属 Cu 插入含有 Cu^{2+} 离子的溶液中,当 Cu^{2+} 在两相中的电化学位相等时,形成金属 Cu 表面带正电,溶液带负电。其相间电位差,即是双电层的电位差。