

УДК 544.63

DOI: 10.15372/KhUR2024595

EDN: QJSJBG

Сравнительное изучение самоорганизации додекантиола на безоксидной поверхности Ni- и Co-электродов при электрохимическом контроле

С. Н. ОВЧИННИКОВА¹, Т. П. АЛЕКСАНДРОВА^{1,2}¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: ovchin@solid.nsc.ru

²Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия

(Поступила 15.04.2024; после доработки 27.05.2024; принята к печати 30.08.2024)

Аннотация

В работе использовались электрохимические методы в сочетании с техникой обновления поверхности электрода срезанием в разбавленных водных растворах 0.1 М NaClO₄ с добавлением додекантиола (ДДТ) при контролируемом потенциале. Это позволило не только преодолеть проблему получения безоксидной поверхности металла, но и *in-situ* исследовать динамику формирования и свойства получаемых нанослоев ДДТ методами вольтамперометрии и хроноамперометрии, а также определить условия, способствующие быстрому формированию прочных изолирующих нанопленок на никеле и кобальте. Изучены тенденции влияния различных факторов (природа металла электрода, концентрация ДДТ, присутствие кислорода в растворе, добавление этилового спирта) на кинетику формирования и блокирующие свойства нанопленок ДДТ. Установлено, что процессы адсорбции на Co и Ni похожи, но на никеле адсорбция протекает более медленно. Так, при концентрации додекантиола 10⁻³ моль/л время формирования нанопленок на Ni составляет ~30 мин, а на Co – ~10 мин. Показано, что способность ДДТ к адсорбции на этих металлах сильно зависит от концентрации ДДТ и этанола в растворе, и менее значительно – от присутствия кислорода в растворе. Наличие в растворе кислорода приводит к замедлению этого процесса и незначительному снижению ингибирующих свойств нанопленок. Введение этанола в ДДТ-содержащий раствор перхлората натрия обеспечивает существенное ускорение процесса самоорганизации додекантиола на никеле и кобальте в широкой области концентрации спирта. При этом лучшие изолирующие свойства монослоев были получены в водно-спиртовых растворах с концентрацией этанола 40–60 % на ДДТ/Ni-электродах и 20–50 % на ДДТ/Co-электродах.

Ключевые слова: самоорганизованные монослои, никель, кобальт, адсорбция додекантиола, циклическая вольтамперометрия

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные высокоупорядоченные органические пленки, полученные за счет самоорганизации адсорбированных монослоев алкантиолов на поверхности металлов, широко используются как в фундаментальных исследованиях кинетики электродных процессов [1–3], так и в

различных наноустройствах, включая детекторы, электро- и биосенсоры [4, 5], для создания антикоррозионных покрытий, стабилизации наночастиц [6, 7]. Этим определяется важность изучения процесса формирования самоорганизованных монослоев (SAM, self-assembled monolayers) тиолов на различных субстратах и установления факторов, влияющих на получение

ние бездефектных и стабильных изолирующих пленок. Наиболее подробно свойства упорядоченных слоев алкантиолов изучены на золоте, так как золото не дает стабильных поверхностных оксидов в условиях формирования SAM. Исследование процесса самоорганизации тиолов на поверхности благородных металлов ограничено трудностями, связанными с присутствием оксидных пленок, которые препятствуют образованию SAM [8–11] и окисляют тиолы до сульфонов [8, 9, 12]. Только преодолев эту проблему, можно получать модифицированные металлические частицы, позволяющие использовать, например, ферромагнитные свойства Ni, Co, и Fe в спинтронике, электронике и медицине.

Другая проблема, возникающая при электрохимических исследованиях SAM на поверхности благородных металлов, связана с тем, что пики восстановительной десорбции тиолов, характеристики которых чувствительны к структуре и свойствам монослоев тиолов на золоте [13–15], не фиксируются на вольтамперограммах. Процесс десорбции на этих металлах протекает в области потенциалов восстановления молекул воды, и десорбционный пик тока маскируется токами этой реакции при активном выделении водорода [16, 17].

Для удаления оксидной пленки с поверхности металла предложены различные методы [8–11, 16, 17], основанные на электрохимическом восстановлении оксидов при достаточно отрицательных потенциалах в водных электролитах. В [16] представлен метод, совмещающий в одном водном растворе стадии электрохимического восстановления оксидов никеля и адсорбции тиола при контролируемом потенциале, препятствующем образованию оксидов. В нашей работе при изучении процесса самоорганизации додекантиола (ДДТ) на безоксидной поверхности Co- и Ni-электродов мы использовали предложенный в [16] подход, добавив стадии механического обновления поверхности электрода путем срезания тонкого поверхностного слоя металла и исследования свойств получаемой пленки тиола методом вольтамперометрии, причем все стадии проводятся в одном растворе. Это исключает окисление и загрязнение поверхности электрода при переносе его по воздуху, а также позволяет проводить серию экспериментов при одинаковых условиях.

Цель настоящей работы – сравнение динамики формирования пленок додекантиола на безоксидной поверхности поликристаллических

Co- и Ni-электродов в одинаковых условиях и исследование влияния различных факторов на процесс формирования и свойства получаемых SAM.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: 1-додекантиол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$, Aldrich) и этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96 мас. %) использовали без дополнительной очистки. Растворы готовили из HClO_4 , NaClO_4 квалификации “х. ч.” и воды квалификации “ос. ч.” системы очистки Millipore (18 МОм). Использование перхлоратных растворов в качестве фонового электролита связано со стабильностью анионов ClO_4^- и их наименьшей склонностью к адсорбции на поверхности металлов. Все измерения проводились в растворах в условиях естественной аэрации при комнатной температуре. В случае необходимости удаления растворенного кислорода перед измерениями растворы продувались аргоном в течение 20 мин с поддержанием атмосферы аргона до конца эксперимента. Так как ДДТ в воде практически нерастворим, но хорошо растворим в этаноле, то для получения однородных водных растворов использовалась следующая процедура: в фоновый раствор (0.1 М NaClO_4) вводилось при перемешивании определенное количество спиртового раствора ДДТ, при этом получался коллоидный раствор с нужной концентрацией.

Электрохимические измерения

Исследования проводились методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии с использованием программно-управляемого потенциостата IPC-Compact (ИФХЭ РАН, Россия) и электрохимического датчика, включающего в себя трехэлектродную ячейку и устройство для механического обновления поверхности рабочего электрода. Потенциал измерялся относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ) сравнения. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с площадью, существенно превышающей площадь рабочего электрода. Все значения потенциалов в статье приведены относительно потенциала НКЭ. Рабочим электродом служил торец Ni- или Co-проволоки (чистота 99.99 %) диаметром 0.5 мм, заключенной в оболочку из эпоксидной смолы. Поверхность рабочего электрода перед каждым измерением обновлялась путем среза тонкого (2–3 мкм) поверхностного слоя металла с по-

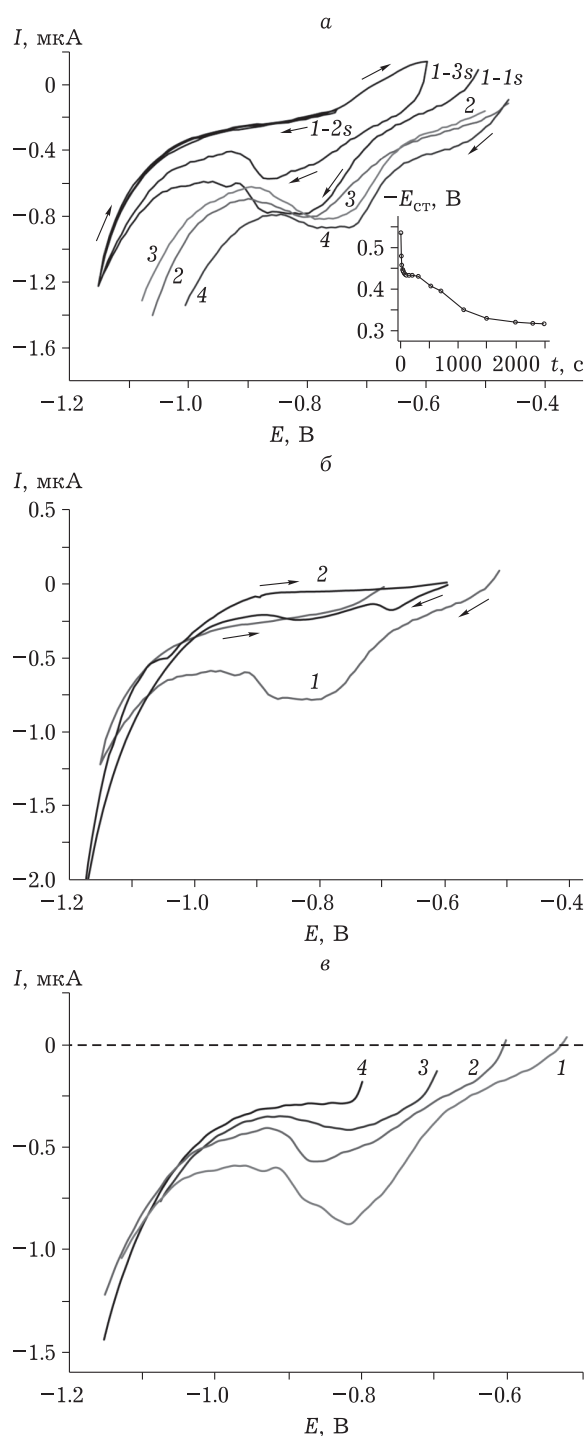


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на Со-электрод в растворе 0.1 M NaClO₄ при стационарном потенциале ($E_{\text{ст}}$): а – с различным временем формирования оксидов (t, с): 1 – 0 (программа сканирования: $-0.4 \text{ В} \rightarrow -1.2 \text{ В}$ (кривая 1-1s) $\rightarrow -0.75 \text{ В} \rightarrow -1.2 \text{ В}$ (кривая 1-2s) $\rightarrow -0.6 \text{ В} \rightarrow -1.2 \text{ В}$ (кривая 1-3s)), 2 – 100, 3 – 500, 4 – 1700; вставка – зависимость $E_{\text{ст}}$ от времени формирования оксидной пленки; б – с различным содержанием кислорода в растворе при $t = 0$: аэрированный раствор (1), деаэрированный раствор (2); в – в аэрированном растворе при $t = 0$ с и разным потенциалом начала сканирования ($E_{\text{нач}}$, мВ): -500 (1), -600 (2), -700 (3), -800 (4). Здесь и в рис. 2 программа сканирования: $-0.4 \text{ В} \rightarrow -1.2 \text{ В} \rightarrow -0.4 \text{ В}$.

мощью гексанитового резца непосредственно в исследуемом растворе при контролируемом потенциале [18, 19]. Видимая поверхность электрода была близка к $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ и воспроизводилась от среза к срезу с точностью не хуже $\pm 3 \%$ [19].

Формирование самоорганизованных монослоев

Формирование SAM додекантиола осуществляли при контакте чистой (свежесрезанной) поверхности Ni- или Со-электрода с тиолсодержащим водным раствором 0.1 M NaClO₄ при постоянном потенциале, препятствующем образованию оксидов, фиксируя при этом кривые зависимости силы тока (I) от времени (t) – I,t-кривые. Сразу после окончания формирования SAM регистрировали вольтамперные кривые в этом же растворе для контроля блокирующих свойств получаемых пленок в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

Так как плотноупакованный монослой тиола блокирует поверхность металла и, соответственно, способность к переносу электрона через межфазную границу, то о формировании пленки ДДТ можно судить по уменьшению скорости протекающих в области потенциалов устойчивости SAM электрохимических реакций, таких как восстановление молекул воды и ионов водорода, образование оксидов металла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение безоксидной поверхности металла

Для получения информации об области потенциалов формирования и удаления оксидов на чистой поверхности кобальта и никеля были сняты циклические вольтамперограммы в фоновом растворе 0.1 M NaClO₄. Для этих металлов на катодных участках циклических вольтамперограмм фиксируется широкий пик восстановления оксидов с максимумом тока при потенциале (E) около -0.8 В (рис. 1). Рост катодного тока при потенциалах $< -1.0 \text{ В}$ связан с восстановлением молекул воды. При сканировании в положительную область потенциалов анодный пик тока, связанный с образованием оксидов, фиксируется при -0.5 В . Как видно на примере Со, пик восстановления оксидов зависит от времени выдержки электрода в растворе (а), присутствия кислорода в растворе (б) и потенциала начала катодного сканирования ($E_{\text{нач}}$) (в). С увеличением времени формирования оксида потенциал пика тока восстановления оксидов смещается в по-

ложительную сторону, что свидетельствует о преобразованиях в составе и структуре оксидной пленки. Это подтверждается сложным характером изменения стационарного (бестокового) потенциала ($E_{ст}$) со временем (см. рис. 1, а, вставка). Однако величина пиков, а соответственно и толщина оксидного слоя с ростом времени контакта Co-электрода с раствором изменяется незначительно. Толщину слоя оценивали по количеству электричества ($Q = I \cdot t$), затраченного на восстановление оксидов в области потенциалов от начала активного восстановления оксида до потенциалов начала восстановления воды, используя в качестве опорной кривую, полученную при анодном сканировании (см. рис. 1, а, кривая 1). Так, Q составило 1.7 мКл/см^2 при $t = 0 \text{ с}$, что соответствует ~ 4 монослоям (на восстановление одного монослоя CoO требуется $\sim 0.4 \text{ мКл/см}^2$), тогда как для $t = 500 \text{ с}$ значение Q равно 2.0 мКл/см^2 или ~ 5 монослоев. Известно, что присутствие растворенного кислорода в водной системе также влияет на природу и стабильность оксидного слоя [20]. И действительно, оценка толщины оксидного слоя, формируемого в деаэрированном растворе (см. рис. 1, б, кривая 2), дает величину $Q = 0.5 \text{ мКл/см}^2$ или ~ 1 монослой. Эти данные свидетельствуют о быстром формировании оксидной пленки, толщина которой зависит от количества кислорода в растворе. Как видно (см. рис. 1, с), при смещении $E_{нач}$ от -0.5 В в отрицательную сторону величина пика тока восстановления оксидов снижается, что свидетельствует о постепенном подавлении процесса образования оксидной пленки. При $E_{нач}$ отрицательнее -0.75 В пик восстановления оксидов отсутствует. Поэтому изначально безоксидную поверхность Co- и Ni-электродов можно получить, обновляя поверхность металла при потенциалах отрицательнее -0.75 В . К полному восстановлению оксидов на окисленной поверхности Co- и Ni-электродов приводит сканирование потенциала в катодную сторону, в нашем случае до потенциалов начала разложения воды (см. рис. 1, а, кривая 1), или выдержка электродов более 10 с при $E < -0.75 \text{ В}$. Отсутствие оксидного слоя подтверждается исчезновением пика восстановления оксидов на втором скане кривой 1 (см. рис. 1, а, кривая 1-2s), когда предел анодного сканирования ограничен потенциалом -0.75 В . При смещении предела анодного сканирования до -0.6 В на катодной кривой 1 (кривая 1-3s) появляется пик восстановления оксида.

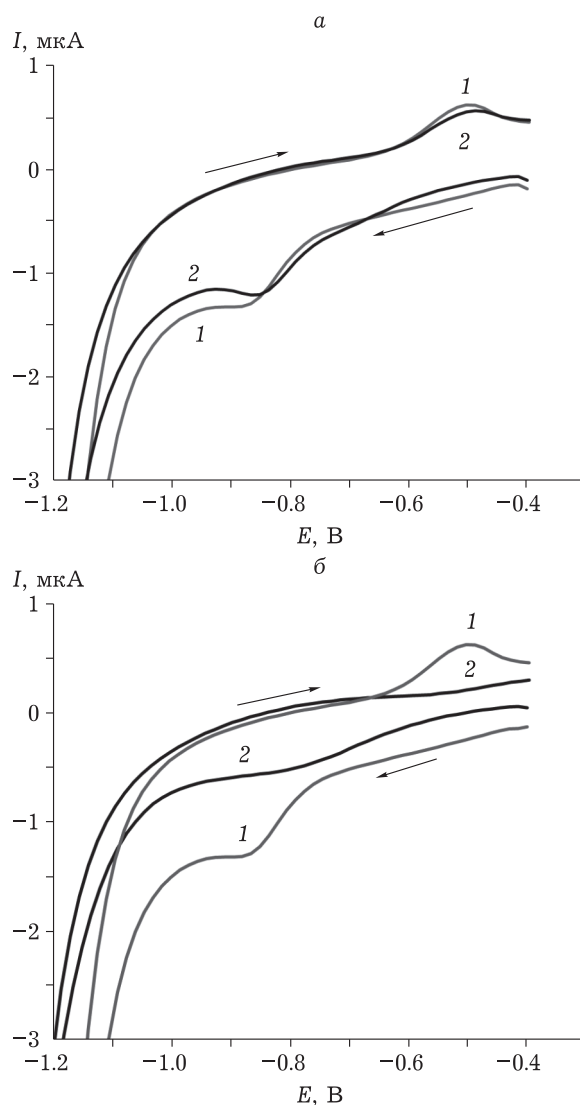


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные на Ni-электроде после выдержки его в течение 20 мин при E , мВ: -500 (а) и -800 (б) в растворе 0.1 М NaClO_4 без ДДТ (1) и в присутствии 10^{-4} М ДДТ (2). Программа сканирования см. рис. 1. Здесь и в рис. 3–5: ДДТ – додекантиол, E – потенциал.

Для подтверждения мешающего влияния поверхностной оксидной пленки Ni и Co на адсорбцию ДДТ были выполнены эксперименты при E в области существования оксидов и в области их активного восстановления, результаты которых на примере никеля представлены на рис. 2. Для чистого Ni (кривая 1) и для ДДТ/Ni-электродов (кривая 2) в области существования оксидов при потенциале -0.5 В наблюдается практически полное совпадение вольтамперограмм, что свидетельствует об отсутствии адсорбции ДДТ на поверхности Ni. Если же ДДТ/Ni-электрод получен в области потенциалов активного восстановления оксидов при $E = -0.8 \text{ В}$, то для него наблюдается заметное уменьшение

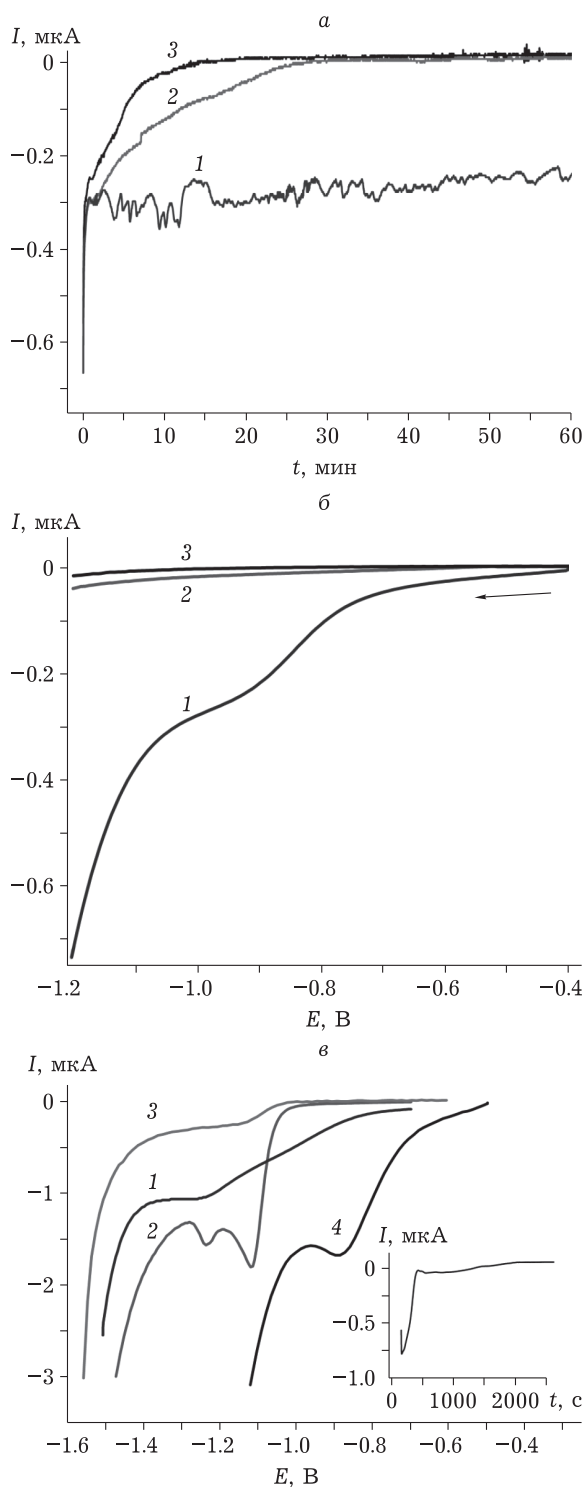


Рис. 3. а – I, t -кривые, полученные на Ni электроде ($t = 60$ мин); б – катодные вольтамперограммы ДДТ/Ni-электрода в растворе 0.1 М NaClO₄ с различной концентрацией ДДТ, моль/л: 10^{-4} (1), $5 \cdot 10^{-4}$ (2), 10^{-3} (3); в – катодные вольтамперограммы ДДТ/Со-электрода, полученные в растворе (0.1 М NaClO₄ + 1 мМ ДДТ) с различным временем формирования нанопленки (t , с): 150 (1), 1000 (2), 2500 (3) и Со-электрода в растворе 0.1 М NaClO₄ (4), на вставке – I, t -кривая, полученная на Со-электроде в растворе (0.1 М NaClO₄ + 1 мМ ДДТ). Условия экспериментов: $E = -900$ мВ, рН 2.7. Обозн. см. рис. 2.

тока как в катодной области потенциалов, так и при E образования оксидной пленки. Увеличение времени выдержки электрода в растворе ДДТ при E активного восстановления оксидов приводит к постепенному снижению катодного и анодного пиков до практически полного их исчезновения. Такое поведение свидетельствует о постепенной блокировке адсорбированными молекулами ДДТ поверхности электрода вплоть до формирования изолирующего слоя ДДТ.

В последующих экспериментах для удаления оксидной пленки вначале проводили восстановление оксидов в тиолсодержащем растворе в процессе сканирования E в катодную сторону до -1.2 В, что дополнительно давало информацию об исходном состоянии поверхности электрода, а затем подавали $E = -0.9$ В, препятствующий образованию оксидов в процессе формирования SAM додекантиола на безоксидной поверхности металла.

Изучение динамики формирования самоорганизованных монослоев

При изучении динамики формирования SAM додекантиола на безоксидной поверхности Со- и Ni-электродов мы использовали метод хроноамперометрии, позволяющий по изменению тока судить о течении процесса самоорганизации ДДТ, в ходе которого формируется блокирующая поверхность металла пленка тиола. Характер кривых для Со- и Ni-электродов примерно одинаков, поэтому рассмотрим их на примере Ni-электрода. На рис. 3, а представлены I, t -кривые для фонового раствора 0.1 М NaClO₄ и для него же с добавлением ДДТ. Как видно, введение ДДТ в раствор приводит к изменению характера фоновой I, t -кривой, при этом на кривых 2 и 3 можно различить три участка. В первые минуты наблюдается резкое уменьшение тока, после чего следует длительный отрезок времени с постепенным спадом тока. На третьем участке формируется плотный слой ДДТ, который полностью блокирует электронный перенос через межфазную границу. При этом время формирования изолирующего слоя ДДТ существенно зависит от его концентрации ($C_{\text{ДДТ}}$) в растворе: при низком значении $C_{\text{ДДТ}}$ (10^{-4} М) слой ДДТ формируется за 180 мин (кривая 1), с увеличением концентрации ДДТ в растворе время формирования изолирующей пленки уменьшается. Так, при $C_{\text{ДДТ}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М оно составляет ~ 30 мин (кривая 2), а при 10^{-3} М – около 20 мин (кривая 3). Форма катодных вольтамперных кривых (см. рис. 3, б) свидетельствует, что рост $C_{\text{ДДТ}} > 10^{-4}$ М

в растворе приводит к подавлению токов восстановления кислорода, оксидов никеля и молекул воды в широкой области потенциалов, что можно объяснить улучшением блокирующих свойств пленки ДДТ. На поверхности Co процесс формирования SAM протекает заметно быстрее. Так, в фоновом растворе 0.1 М NaClO_4 при $C_{\text{ДДТ}}$, равных 10^{-4} и 10^{-3} М, время формирования составляет ~35 и 10 мин соответственно.

На Co-электродe в кислых растворах (0.1 М $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$) при pH 2.7 наличие трех стадий процесса формирования пленки ДДТ четко отражается на форме катодных вольтамперных кривых (см. рис. 3, в, вставка), полученных при характерных для этих стадий временах адсорбции тиола. Видно, что с ростом t качество пленки ДДТ улучшается. На ДДТ/Co-электродe при $t < 300$ с (см. рис. 3, в, кривая 1) слой ДДТ является неплотным, но блокирует поверхность Co в области потенциалов восстановления ионов водорода и оксидов Co (см. рис. 3, в, кривая 4). При $E < -0.7$ В на кривой 1 наблюдается постепенный рост тока, связанный, по-видимому, с проникновением способных восстанавливаться частиц из раствора к поверхности Co. Для пленки ДДТ, сформированной при $300 < t < 2000$ с (см. рис. 3, в, кривая 2), область катодных потенциалов блокировки поверхности расширяется уже до -1.0 В, а при $t > 2000$ с (см. рис. 3, в, кривая 3) – до значений -1.1 В.

Влияние растворенного кислорода на формирование и стабильность самоорганизованных монослоев

Сравнение I, t -кривых, полученных на Ni- и Co-электродах в присутствии растворенного кислорода в растворе и в деаэрированном растворе, показало, что удаление кислорода из раствора приводит к ускорению процесса формирования плотных SAM тиола. На рис. 4, а представлены хроноамперограммы для Ni-электрода в растворе, содержащем 10^{-3} М ДДТ. Такое различие в скорости формирования нанопленок тиола, по-видимому, связано с активным протеканием на поверхности металла процесса восстановления молекул кислорода в аэрированном растворе, препятствующем адсорбции ДДТ. При этом присутствие растворенного кислорода в растворе не оказало существенного влияния на вид вольтамперных кривых, характеризующих блокирующие свойства SAM (см. рис. 4, б, кривые 2 и 3). Обнаруженный факт позволяет упростить процедуру получения SAM ДДТ на Ni- и Co-электродах, используя аэрированные

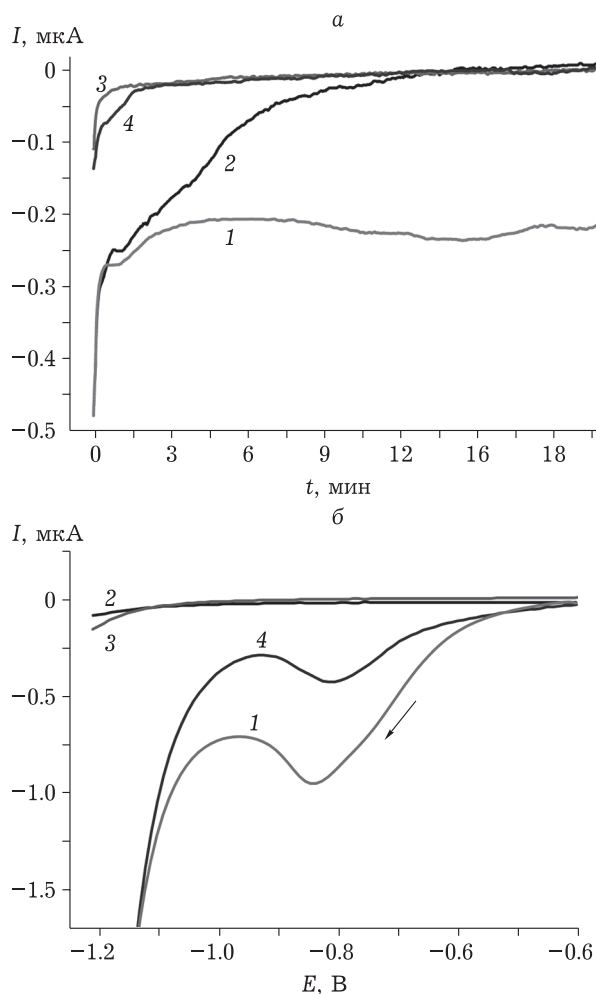


Рис. 4. а – Хроноамперограммы, полученные на Ni-электродe ($t = 20$ мин при $E = -900$ мВ) в аэрированном (кривые 1, 2) и деаэрированном (кривые 3, 4) растворах 0.1 М NaClO_4 , содержащих 1мМ ДДТ (кривые 2, 3) и без ДДТ (кривые 1, 4); б – последующие катодные вольтамперограммы Ni-электрода (кривые 1, 4) и ДДТ/Ni-электрода (кривые 2, 3) в тех же растворах. Обозн. см. рис. 2.

растворы. На кривой 4 (см. рис. 4, б) приведены данные для Ni-электрода в деаэрированном растворе после выдержки 20 мин при -900 мВ, на которой фиксируется пик восстановления оксидов никеля. Окисление поверхности электрода происходит при переключении программы эксперимента и сканирования потенциала от -400 мВ.

Влияние добавок этанола в раствор на формирование и стабильность самоорганизованных монослоев

Известно, что природа растворителя оказывает существенное влияние на кинетику формирования, механизм самоорганизации и изолирующие свойства монослоев тиола [15, 21, 22].

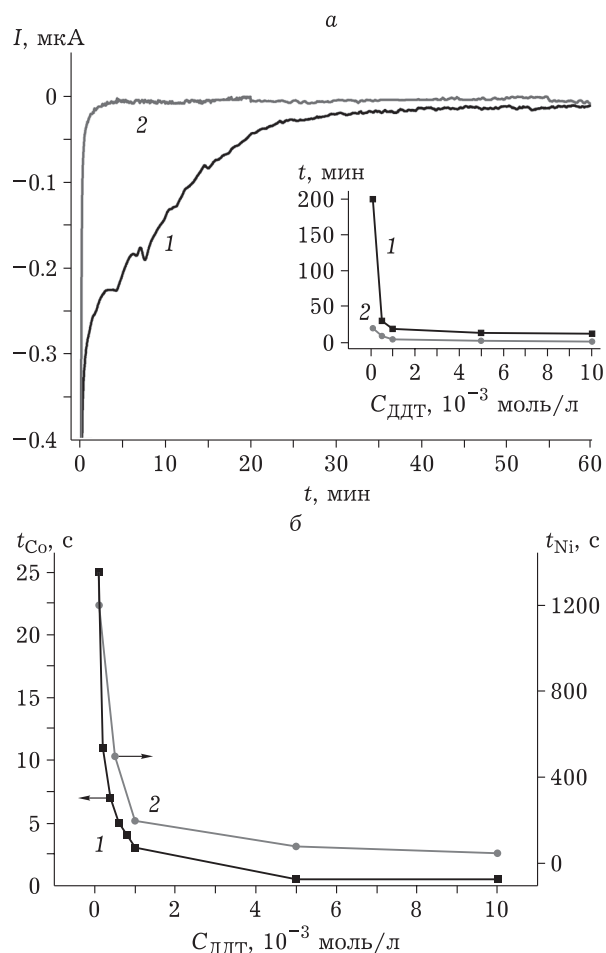


Рис. 5. а – Хроноамперограммы, полученные на Ni-электроде при $E = -900$ мВ в водном (1) и водно-спиртовом 1 : 1 (2) растворах ($0.1 \text{ M NaClO}_4 + 0.5 \text{ mM ДДТ}$), на вставке – зависимость времени формирования (t) изолирующей пленки ДДТ от концентрации тиола на Ni-электрод в водном (1) и водно-спиртовом (1 : 1) (2) растворах 0.1 M NaClO_4 ; б – зависимость времени формирования (t) монослоя ДДТ от концентрации тиола в водно-спиртовом (1 : 1) растворе 0.1 M NaClO_4 на Со (1) и Ni (2) при $E = -800$ мВ. Обозн. см. рис. 2.

Ранее установлено, что при смене водной среды на водно-спиртовую происходит ускорение процесса самоорганизации монослоев октантиола на золоте [15]. Представляло интерес проверить, будет ли наблюдаться аналогичный эффект на никеле и кобальте при добавлении этанола в водный раствор ДДТ.

Введение этанола в тиолсодержащий раствор перхлората натрия привело к существенному ускорению процесса самоорганизации додекантиола на никеле и кобальте в широкой области концентрации спирта. При этом лучшие изолирующие свойства монослоев были получены на ДДТ/Ni-электродах, сформированных в водно-спиртовых растворах с концентрацией этанола 40–60 %, а на ДДТ/Со – 20–50 %. В дальнейших исследованиях мы использовали

водно-спиртовый раствор в объемном соотношении (1 : 1). На рис. 5, а представлены I, t -кривые, полученные на Ni-электрод в водном и водно-спиртовом растворе ДДТ. Видно, что для формирования изолирующей пленки в водном растворе, содержащем $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ДДТ, требуется ~30 мин (кривая 1), а в водно-спиртовом растворе достаточно 5 мин (кривая 2). В еще большей степени этот эффект проявляется при низкой концентрации ДДТ в растворе. Так, для формирования SAM ДДТ в водно-спиртовом растворе с концентрацией 10^{-4} M ДДТ, достаточно 20 мин, в то время как в водном растворе необходимо более 3 ч (см. рис. 5, а, вставка).

На Со-электрод эффект ускорения от введения этанола в раствор значительно выше, чем на Ni. Для формирования SAM в водном растворе, содержащем 10^{-3} M ДДТ, требуется ~600 с, а в водно-спиртовом растворе достаточно 5 с. Установлено, что процесс самоорганизации слоев ДДТ на электродах ускоряется с ростом концентрации тиола в водно-спиртовом (1 : 1) растворе, о чем свидетельствуют кривые зависимости времени формирования блокирующего слоя ДДТ от его концентрации (см. рис. 5, б) на Со (кривая 1) и Ni (кривая 2).

Такое ускорение процессов самоорганизации ДДТ в водно-этанольной среде можно объяснить увеличением количества доступных для адсорбции частиц тиола в спиртовом растворе, так как ДДТ хорошо растворим в этаноле, тогда как в водных растворах солей и кислот для большинства тиолов характерны низкая растворимость и мицеллообразование. Однако эффект ускорения процесса формирования SAM может быть связан не только с повышенной растворимостью ДДТ в спирте, но и с адсорбцией молекул этанола на поверхности металла. Именно большей адсорбцией молекул этанола и их активным участием в формировании SAM на поверхности Со можно объяснить более значительное влияние спиртовой среды на скорость формирования SAM ДДТ на Со- по сравнению с Ni-электродами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что оксидный слой на поверхности Ni- и Со-электродов препятствует адсорбции ДДТ из водных перхлоратных растворов. После восстановления оксидного слоя при потенциалах более отрицательных, чем -0.8 В фиксируется адсорбция ДДТ на безоксидной поверхности металлов под электрохимическим контролем.

Показано, что увеличение концентрации ДДТ от 10^{-4} до 10^{-2} М сокращает время образования плотных SAM и повышает ингибирующую способность нанопленок в широком диапазоне потенциалов. На поверхности Co процесс формирования SAM ДДТ протекает заметно быстрее, чем на поверхности Ni. Наличие в растворе кислорода приводит к замедлению образования плотных SAM и незначительному снижению ингибирующих свойств нанопленок ДДТ. Введение этанола в водный раствор перхлората натрия сокращает время самоорганизации ДДТ на никеле и кобальте, при этом на Co эффект ускорения от введения этанола в раствор значительно больше, чем на Ni. Лучшие изоляционные свойства нанослоев ДДТ на металлических электродах получены в растворах, содержащих 20–50 % этанола для Co и 40–60 % для Ni.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (НИОКТР № 121032500066-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Love J. C., Estroff L. A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G., Whitesides G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105, No. 4. P. 1103–1170.
- Petta J. R., Slater S. K., Ralph D. C. Spin-dependent transport in molecular tunnel junctions // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93, No. 13. Art. 136601.
- Oyamatsu D., Kuwabata S., Yoneyama H. Underpotential deposition behavior of metals onto gold electrodes coated with self-assembled monolayers of alkanethiols // *J. Electroanal. Chem.* 1999. Vol. 473, No. 1–2. P. 59–67.
- Chaki N. K., Vijayamohan K. Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications // *Biosens. Bioelectron.* 2002. Vol. 17, No. 1–2. P. 1–12.
- Iost R. M., Crespilho F. N. Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry: applications in biosensing and bioelectronics // *Biosens. Bioelectron.* 2012. Vol. 31, No. 1. P. 1–10.
- Newton L., Slater T., Clark N., Vijayaraghavan A. Self assembled monolayers (SAMs) on metallic surfaces (gold and graphene) for electronic applications // *J. Mater. Chem. C.* 2013. Vol. 1, No. 3. P. 376–393.
- Gooding J. J., Mearns F., Yang W., Liu J. Self-assembled monolayers into the 21st century: recent advances and applications // *Electroanalysis.* 2003. Vol. 15, No. 2. P. 81–96.
- Volmer M., Stratmann M., Viehhaus H. Electrochemical and electron spectroscopic investigations of iron surfaces modified with thiols // *Surf. Interface Anal.* 1990. Vol. 16, No. 1–12. P. 278–282.
- Mekhalif Z., Riga J., Pireaux J.-J., Delhalle J. Self-assembled monolayers of *n*-dodecanethiol on electrochemically modified polycrystalline nickel surfaces // *Langmuir.* 1997. Vol. 13, No. 8. P. 2285–2290.
- Devillers S., Hennart A., Delhalle J., Mekhalif Z. 1-Dodecanethiol self-assembled monolayers on cobalt // *Langmuir.* 2011. Vol. 27, No. 24. P. 14849–14860.
- Hoerts P. G., Niskala J. R., Dai P., Black H. T., You W. Comprehensive investigation of self-assembled monolayer formation on ferromagnetic thin film surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, No. 30. P. 9763–9772.
- Suzuki T., Yamada T., Itaya K. *In situ* electrochemical scanning tunneling microscopy of Ni(111), Ni(100), and sulfur-modified Ni(100) in acidic solution // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, No. 21. P. 8954–8961.
- Yang D.-F., Wilde C. P., Morin M. Studies of the electrochemical removal and efficient re-formation of a monolayer of hexadecanethiol self-assembled at an Au(111) single crystal in aqueous solutions // *Langmuir.* 1997. Vol. 13, No. 2. P. 243–249.
- Canaria C. A., So J., Maloney J. R., Yu C. J., Smith J. O., Roukes M. L., Fraser S. E., Lansford R. Formation and removal of alkylthiolate self-assembled monolayers on gold in aqueous solutions // *Lab Chip.* 2006. Vol. 6, No. 2. P. 289–295.
- Овчинникова С. Н. Сравнительное электрохимическое изучение самоорганизации октантиола из водного и водно-этанольного растворов на золотом электроде // *Электрохимия.* 2016. Т. 52, № 3. С. 301–309.
- Sadler J. E., Szumski D. S., Kierzkowska A., Catarelli S. R., Stella K., Nichols R. J., Fonticelli M. H., Benitez G., Blum B., Salvarezza R. C., Schwarzacher W. Surface functionalization of electro-deposited nickel // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13, No. 40. P. 17987–17993.
- Azzaroni O., Vela M. E., Fonticelli M., Benitez G., Carro P., Blum B., Salvarezza R. C. Electrodesorption potentials of self-assembled alkanethiolate monolayers on copper electrodes. An experimental and theoretical study // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107, No. 48. P. 13446–13454.
- Зелинский А. Г., Бек Р. Ю. Твердый электрод с обновляемой путем среза поверхностью // *Электрохимия.* 1985. Т. 21, № 1. С. 66–70.
- Клетеник Ю. Б., Александрова Т. П. Субмикронная регенерация поверхности твердых индикаторных электродов. Металлические электроды // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52, № 7. С. 752–755.
- Badawy W. A., Al-Kharafi F. M., Al-Ajmi J. R. Electrochemical behavior of cobalt in aqueous solutions of different pH // *J. Appl. Electrochem.* 2000. Vol. 30, No. 6. P. 693–704.
- Dai J., Li Z., Jin J., Cheng J., Kong J., Bi S. Study of the solvent effect on the quality of dodecanethiol self-assembled monolayers on polycrystalline gold // *J. Electroanal. Chem.* 2008. Vol. 624, No. 1–2. P. 315–322.
- Mekhalif Z., Laffineur F., Couturier N., Delhalle J. Elaboration of self-assembled monolayers of *n*-alkanethiols on nickel polycrystalline substrates: time, concentration, and solvent effects // *Langmuir.* 2003. Vol. 19, No. 3. P. 637–645.