

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.138

САМООРГАНИЗАЦИЯ АЛКАНТИОЛОВ НА БЕЗОКСИДНОЙ
ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ

© 2023 г. С. Н. Овчинникова^{a, *}, Т. П. Александрова^{a, b, **}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

^bНовосибирский государственный технический университет,
просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

* e-mail: ovchin@solid.nsc.ru

**e-mail: taleks99@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

С помощью вольтамперометрии и хроноамперометрии исследован процесс формирования и свойства полученных на безоксидной поверхности меди изолирующих нанопленок алкантиолов с разной длиной цепи (бутан-, октан-, додекантиол). Электрохимический способ модификации поверхности меди включает удаление оксидного слоя путем его катодного восстановления, адсорбцию тиола при электрохимическом контроле с последующим исследованием свойств получаемой нанопленки методом вольтамперометрии в одном растворе. Показано, что при таком подходе формируется плотная пленка тиола, и ее блокирующие свойства зависят от потенциала адсорбции, времени контакта электрода с тиолсодержащим раствором, концентрации тиола и наличия растворенного кислорода в растворе. Введение этанола в водный раствор щелочи приводит к значительному ускорению процесса самоорганизации додекантиола, но сильно тормозит процесс самоорганизации бутантиола. Предлагаемый в настоящей работе подход позволяет использовать аэрированные низкоконцентрированные тиолсодержащие растворы для получения пленок алкантиолов на поверхности Cu с хорошими блокирующими свойствами.

Ключевые слова: медь, алкантиолы, самоорганизация, адсорбция, циклическая вольтамперометрия, этанол

DOI: 10.31857/S004418562370081X, EDN: ABRKYD

ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизованные монослои (Self-assembled monolayers – SAMs), образующиеся при адсорбции алкантиолов (AT) на поверхности различных металлов, представляют собой не только интересную модельную систему, которая позволяет заданным образом изменять свойства межфазной границы и скорость переноса электронов за счет выбора тиолов с разной длиной углеводородной цепи и различными концевыми группами, но и основу для создания наноустройств, в том числе детекторов, электро- и биосенсоров, а также для нанесения антикоррозионных покрытий и стабилизации наночастиц [1–4].

Этим определяется важность изучения процесса формирования SAMs тиолов на различных субстратах и установления факторов, влияющих на получение бездефектных и стабильных изолирующих пленок. Наиболее подробно свойства

упорядоченных слоев алкантиолов изучены на золоте, т.к. золото не дает стабильных поверхностных оксидов в условиях формирования SAMs. Кроме того, способ самоорганизации тиолов на золоте отличается простотой – путем погружения поверхности металла в органический растворитель (обычно этанол), содержащий тиол, и выдержке при комнатной температуре. Изучение процесса самоорганизации тиолов на поверхности неблагородных металлов ограничено трудностями, связанными с присутствием оксидных пленок, которые препятствуют образованию SAMs [5, 6] и окисляют тиоляты до сульфонов [7]. Другая проблема, возникающая при электрохимических исследованиях SAMs на поверхности неблагородных металлов, связана с тем, что пики восстановительной десорбции тиолов не фиксируются на вольтамперограммах, так как процесс десорбции протекает в области потенциалов восстановления молекул воды, и десорбционный

пик тока маскируется токами этой реакции при активном выделении водорода [13–16]. А именно характеристики этого сигнала чувствительны к структуре и свойствам монослоев тиолов на золоте [8–12].

Для удаления оксидной пленки с поверхности металла были предложены различные методы [6, 13, 17, 18], основанные на электрохимическом восстановлении оксидов при достаточно отрицательных потенциалах в водных электролитах. Несмотря на то, что для большинства тиолов характерны низкая растворимость и мицеллообразование в водных растворах кислот и солей, идея использования для формирования SAMs водной среды вместо органических растворителей оказалась очень продуктивной [12]. Дополнительным преимуществом использования водных электролитов стала возможность применения *in-situ* электрохимических методов (таких как вольтамперометрия, кварцевая микрогравиметрия, хроноамперометрия) для мониторинга за кинетикой процесса самоорганизации и поведением формируемых пленок на золоте.

Для достижения хорошо воспроизводимых результатов при систематических исследованиях свойств модифицированных тиолами электродов важно иметь надежный способ обновления поверхности металла. Механическое обновление поверхности электрода путем срезания тонкого поверхностного слоя металла непосредственно в исследуемом растворе при заданном потенциале [19] позволяет быстро получать “свежую” (без химической предыстории), хорошо воспроизводимую по величине и свойствам поверхность металла и проводить серию экспериментов в одном электролите при одинаковых условиях.

В данной работе при изучении процесса самоорганизации алкантиолов с разной длиной цепи на безоксидной поверхности Cu электрода мы использовали предложенный в [15, 16] подход, включающий процедуру обновления поверхности электрода, удаление оксидного слоя путем его катодного восстановления, формирование SAMs тиола при электрохимическом контроле на безоксидной поверхности и исследование свойств получаемой нанопленки методом вольтамперометрии в одном растворе. Это исключает окисление и загрязнение поверхности электрода при переносе электрода по воздуху, а также позволяет проводить серию экспериментов при одинаковых условиях.

Большинство исследований, посвященных изучению свойств SAMs алкантиолов на Cu, проводились на изначально окисленной поверхности меди, с использованием органических растворителей тиолов (этанол, толуол, диметилформамид, бензол и др.), а SAMs исследовались в основном как ингибиторы коррозии [20–25]. В работах [7,

26, 27] отмечается, что увеличение длины цепи АТ приводит к росту толщины защитной нанопленки. В работах [20–27] показано, что алкантиолы хорошо адсорбируются на меди за счет образования связи через атом серы R–S–Cu и образуют плотноупакованные монослойные пленки, в которых углеродные цепи ориентированы почти перпендикулярно к поверхности меди. Информация о процессе формирования SAMs АТ на меди и их электрохимическом поведении ограничена. Целью настоящей работы являлось исследование динамики формирования пленок тиолов с разной длиной цепи на безоксидной поверхности Cu из водных растворов и влияния различных факторов на процесс формирования и свойства получаемых SAMs. Изучен процесс формирования самоорганизующихся монослоев бутантиола (БТ), октантиола (ОТ) и додекантиола (ДДТ) на поверхности поликристаллического механически обновляемого медного электрода в растворах 0.1 М КОН с концентрацией АТ от 10^{-4} до 10^{-3} М.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Бутантиол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$), 1-октантиол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$), 1-додекантиол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$) (Aldrich), этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96 мас. %, ректификат) использовались без дополнительной очистки. Растворы готовились из реактивов марки “х. ч.” и особо чистой воды систем очистки Millipore (18 МОм). Все измерения проводились в естественно аэрированных растворах при комнатной температуре. При необходимости удаления растворенного кислорода растворы перед измерениями продувались аргоном в течение 20 мин с поддержанием атмосферы аргона над раствором в течение эксперимента. Так как большинство АТ в воде практически нерастворимы, но хорошо растворимы в этаноле, то для получения однородных водных растворов тиолов использовалась следующая процедура: в фоновый раствор вводилось при перемешивании определенное количество спиртового 10 мМ раствора тиола для получения раствора с заданной концентрацией тиола.

Электрохимические измерения

Методами вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии изучен процесс формирования SAMs АТ на поверхности меди в растворе 0.1 М КОН и АТ. Исследования проводились с использованием программно-управляемого потенциостата (IPC-Compact, ИФХЭ РАН, Москва, Россия) и трехэлектродной ячейки. Потенциал (E) измерялся относительно насыщенного каломельного электрода (н. к. э.) сравнения. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с площадью, существенно превы-

шающей площадь рабочего электрода. Все значения потенциалов в статье приведены относительно потенциала н. к. э. Рабочим электродом служил торец Cu проволоки (чистота 99.99%), имеющей диаметр 0.5 мм и заключенной в тефлоновую оболочку. Поверхность рабочего электрода перед каждым измерением обновлялась путем среза тонкого (2–3 мкм) поверхностного слоя металла с помощью гексанитового резца непосредственно в исследуемом растворе при контролируемом потенциале. Видимая поверхность электрода близка к $2 \times 10^{-3} \text{ см}^2$ и воспроизводилась от среза к срезу с точностью не хуже $\pm 3\%$ [28]. Вольтамперные кривые получали в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 50 мВ с^{-1} .

Формирование SAMs

Формирование SAMs тиолов проводили при контакте чистой (свежесрезанной) поверхности Cu электрода с тиол-содержащим раствором фонового электролита при заданном потенциале адсорбции. Сразу после окончания формирования SAMs снимали вольтамперные кривые в этом же растворе для контроля блокирующих свойств получаемых пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор режима восстановления оксидной пленки

Для характеристики исходного состояния поверхности медного электрода до его модификации тиолом и получения информации об области потенциалов формирования и удаления оксидов были получены циклические вольтамперограммы (ЦВА) на чистой поверхности меди в растворе 0.1 М КОН (рис. 1). Как видно из рис. 1, при сканировании потенциала в анодную сторону в области потенциалов от -0.5 до $+0.3 \text{ В}$ фиксируются анодные пики, соответствующие переходу $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ с образованием различных оксид/гидроксидных фаз ($\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$) [21–25], пики восстановления которых регистрируются при катодном сканировании в области потенциалов от -0.3 до -1.1 В . Рост катодного тока при потенциалах отрицательнее -1.4 В связан с восстановлением молекул воды. Следует отметить, что состояние окисленной поверхности, а, соответственно, и положение, количество и размер пиков восстановления оксидов зависят от многих факторов, таких как верхний предел развертки потенциала, скорость развертки, предыстория поверхности и др.

Как видно из рис. 1, присутствие кислорода в растворе слабо сказывается на форме вольтамперограмм, что свидетельствует как о протекании процессов формирования оксидной пленки и ее

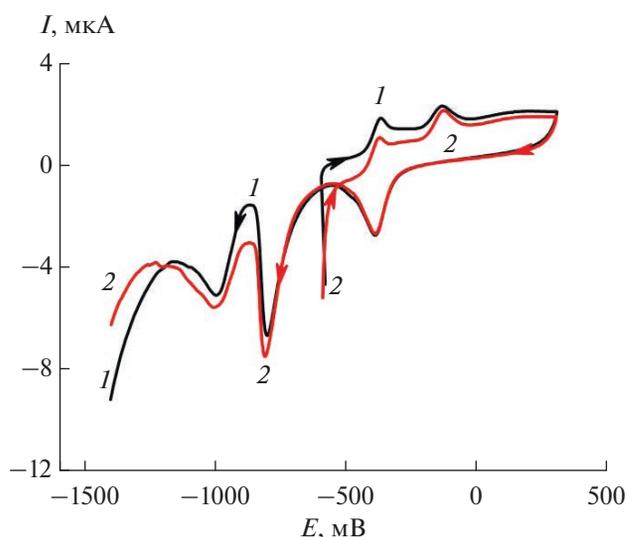


Рис. 1. ЦВА Cu электрода в растворе 0.1 М КОН без (1) и в присутствии кислорода в растворе (2). Программа сканирования: $-0.6 \text{ В} \rightarrow +0.3 \text{ В} \rightarrow -1.4 \text{ В}$.

растворения без участия молекул кислорода, так и об отсутствии процесса восстановления молекул кислорода на окисленной поверхности меди.

В наших ранних работах [15, 16] показано, что оксидный слой препятствует адсорбции ДДТ на поверхности таких неблагородных металлов, как Ni и Co. Для выявления мешающего влияния присутствия поверхностной оксидной пленки на меди были проведены эксперименты с адсорбцией тиолов при потенциалах в области существования оксидов меди и в области потенциалов их активного восстановления. На рис. 2 представлены катодные вольтамперограммы для Cu и для Cu/ДДТ электродов, полученных при разных потенциалах (для Cu/БТ и Cu/ОТ электродов выявлены похожие закономерности). Как видно из сравнения пиков восстановления оксидов на ВА кривых для Cu (кривая 1) и для Cu/ДДТ электрода (кривая 2, рис. 2), полученного при потенциале -0.4 В в области существования оксидов, наблюдается практически полное совпадение кривых, что свидетельствует об отсутствии адсорбции тиола на поверхности Cu. Если же Cu/ДДТ электрод получен при потенциалах в области восстановления оксидов, то на кривых наблюдается заметное уменьшение пиков тока (кривые 3 и 4, рис. 2). Таким образом, смещение потенциала в отрицательную область приводит к более полному удалению оксидного слоя и адсорбции молекул ДДТ на большей поверхности чистой меди. Формирование плотной изолирующей пленки ДДТ (рис. 2, кривая 4) приводит к ингибированию процессов на поверхности меди в широкой области потенциалов. Наибольший эффект ингибирования проявляется при выдержке Cu электрода

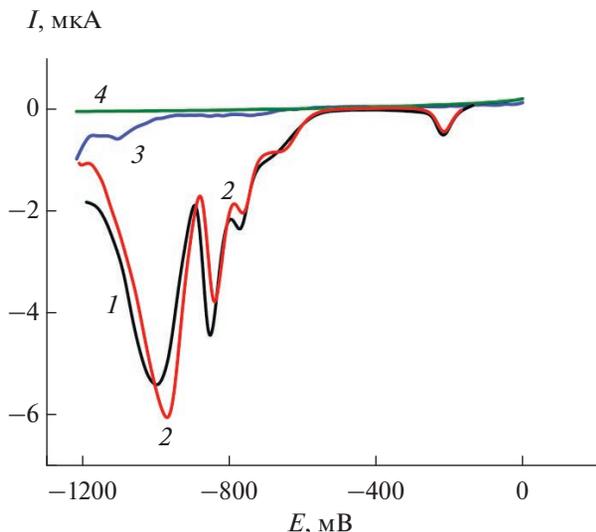


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые на Cu в растворе 0.1 М КОН без (1) и в присутствии 0.1 мМ ДДТ (2–4) после выдержки 1200 с при разных потенциалах E , мВ: (1, 2) –400, (3) –600, (4) –800.

с раствором ДДТ при $E = -0.8$ В, поэтому процесс формирования SAMs AT на безоксидной поверхности Cu следует проводить при потенциалах отрицательнее -0.8 В, препятствующих образованию оксидов (под “катодной защитой”).

Изучение динамики формирования SAMs

Методом хроноамперометрии исследована динамика самоорганизации AT на Cu. На рис. 3 приведены зависимости тока от времени контакта электрода с раствором при разных концентрациях ДДТ. На I, t -кривых можно выделить 3 участка: в первые секунды наблюдается резкое уменьшение тока, после чего следует отрезок времени со сложным характером изменения тока, свидетельствующим о преобразованиях в составе и структуре нанопленки. На третьем участке наблюдается постепенный спад тока, когда формируется плотный слой тиола с медленным “залечиванием” дефектов монослоя, который полностью блокирует электронный перенос через межфазную границу. Время формирования плотного слоя ДДТ на Cu зависит также от состава раствора. Как видно из рис. 3, время формирования плотных изолирующих SAMs (t_{SAMs}) зависит от концентрации ДДТ в растворе: с увеличением концентрации в диапазоне 0.1–1.0 мМ t_{SAMs} резко уменьшается – с 400 до 60 с.

На рис. 4 представлены I, t -кривые, показывающие влияние способа получения безоксидной поверхности меди на время формирования изолирующего слоя ДДТ. Если обновление поверхности металла проводить при разрыве цепи, а за-

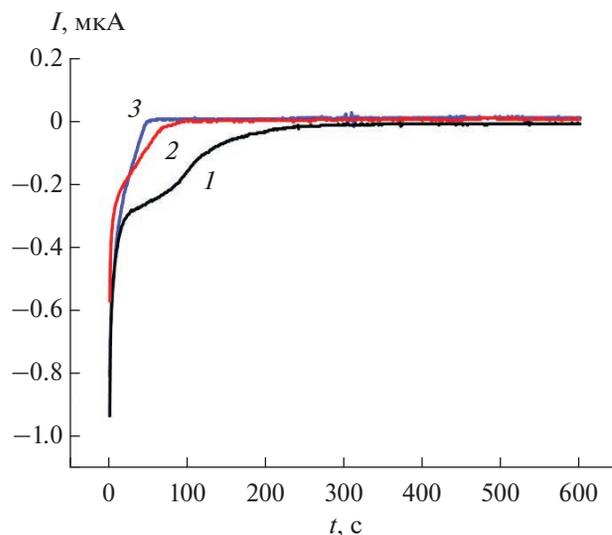


Рис. 3. I, t -кривые, полученные при адсорбции ДДТ на Cu при $E = -800$ мВ в растворе 0.1 М КОН при разных концентрациях ДДТ, мМ: (1) 0.1, (2) 0.5, (3) 1.0.

тем накладывать катодный потенциал $E = -0.8$ В, то процесс самоорганизации занимает более 200 с (срез 1), а если обновление поверхности проводить под “катодной защитой” (срез 2–4), то формирование плотной нанопленки ДДТ значительно ускоряется. Эти данные свидетельствуют о быстром окислении поверхности меди при проведении операции среза и включении программы эксперимента (~1–2 с).

Данные по влиянию кислорода на процесс формирования и блокирующие свойства SAMs

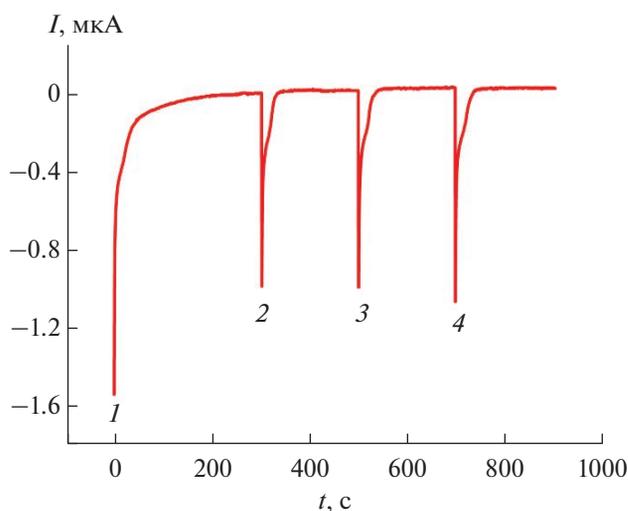


Рис. 4. I, t -кривые, полученные при адсорбции ДДТ на Cu при $E = -800$ мВ в растворе 0.1 М КОН + 1.0 мМ ДДТ при многократном обновлении поверхности. Цифрами указан номер среза электрода.

тиолов на благородных металлах противоречивы и обычно связаны с изучением влияния степени окисления поверхности металла на адсорбцию тиола [22, 23, 29, 30]. Поэтому представляло интерес сравнить поведение SAMs ДДТ в присутствии растворенного кислорода и в деаэрированном растворе. Сравнение динамики формирования плотных SAMs ДДТ на Cu показало, что наличие кислорода в растворе приводит к небольшому замедлению этого процесса (примерно в 1.5 раза). Влияние pH раствора в диапазоне от 6 до 13 на процессе формирования SAMs ДДТ на Cu также оказалось слабо выраженным.

Влияние длины углеродной цепи тиолов на процесс самоорганизации и электрохимическую устойчивость SAMs

Полученные на безоксидной поверхности Cu плотные нанопленки исследованных тиолов электрохимически стабильны в широкой области потенциалов. На рис. 5 для примера представлена ЦВА Cu/ДДТ электрода, при сравнении которой с ЦВА на чистой меди видно, что потенциалы начала окисления Cu и выделения водорода (так называемое “окно потенциалов”) смещаются в положительную и отрицательную сторону, соответственно. Процесс восстановительной десорбции тиолов на меди протекает в области потенциалов восстановления молекул воды, и десорбционный пик тока не фиксируется вплоть до -1.8 В. Определение катодного предела стабильности SAMs на поверхности благородных металлов методом вольтамперометрии является непростой задачей, решаемой, например, при использовании апротонного растворителя [31] или диска с кольцом [14]. В работе [14] для ДДТ в водном растворе 0.1 М КОН получена величина потенциала катодной десорбции ДДТ $E_{\text{дес}} = -1.67$ В, причем $E_{\text{дес}}$ смещается в отрицательную область с ростом длины цепи.

В положительной области потенциалов нарушение целостности и удаление SAMs в процессе окислительной десорбции в щелочных растворах для ДДТ начинается при ~ 0.4 В. Как видно из рис. 5, при переходе от БТ к ОТ и ДДТ “окно потенциалов” Cu/АТ электрода расширяется в анодную сторону, и этот эффект составляет ~ 50 мВ на один атом углерода. Это, как и в случае с Au и Ag [32–34], свидетельствует об увеличении электрохимической стабильности SAMs на меди при удлинении цепи АТ (n_c) за счет увеличения зоны действия сил Ван-дер-Ваальса между соседними молекулами тиола. С ростом n_c на вольтамперных кривых Cu/АТ электродов фиксируется уменьшение токов в области потенциалов окисления-восстановления оксидов, что свидетельствует об усилении ингибирующей способности пленок за

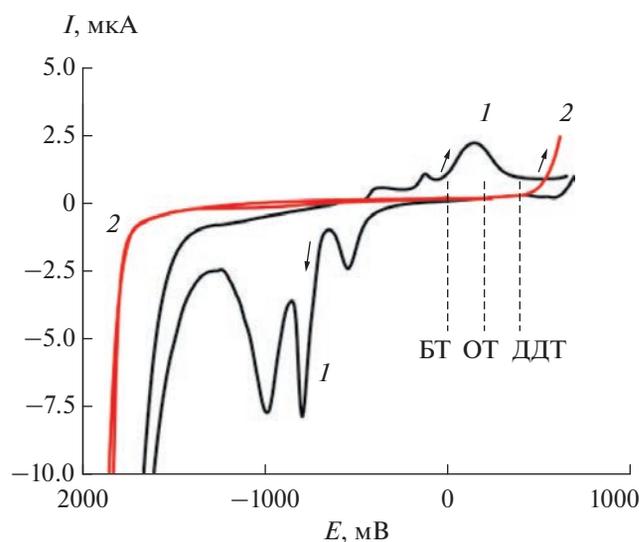


Рис. 5. ЦВА Cu электрода (1) в растворе 0.1 М КОН и Cu/ДДТ электрода (2) в растворе 0.1 М КОН +1 мМ ДДТ (после выдержки в этом растворе 600 с при $E = -800$ мВ). Пунктиром показана анодная граница устойчивости Cu/БТ и Cu/ОТ электродов.

счет образования более плотных SAMs при удлинении цепи тиола.

Влияние добавок этанола в водный раствор на формирование и стабильность SAMs

Известно, что природа растворителя оказывает существенное влияние на кинетику формирования, механизм самоорганизации и изолирующие свойства монослоев тиола [8, 35, 36]. В наших предыдущих работах [8, 15, 16] при смене водной среды на водно-спиртовую зафиксировано ускорение процесса самоорганизации адсорбированных слоев октантиола на золоте, никеле и кобальте. Представляло интерес проверить, будет ли наблюдаться аналогичный эффект на меди при добавлении этанола в водный раствор АТ.

Для характеристики исходного состояния поверхности медного электрода и получения информации об области потенциалов формирования и удаления оксидов в водно-спиртовых растворах были получены циклические ЦВА на чистой поверхности меди (рис. 6). Как видно из рис. 6а, ЦВА, полученная на Cu в аэрированном водно-спиртовом растворе, также как и в водном растворе, характеризуется наличием пиков тока, связанных с образованием и восстановлением оксидов меди. Катодные пики немного смещены в отрицательную область потенциалов относительно пиков в водном растворе. Хотя водно-этанольные растворы характеризуются повышенным содержанием кислорода в растворе (по данным [37] растворимость кислорода в воде составляет 3.1, а в этаноле —

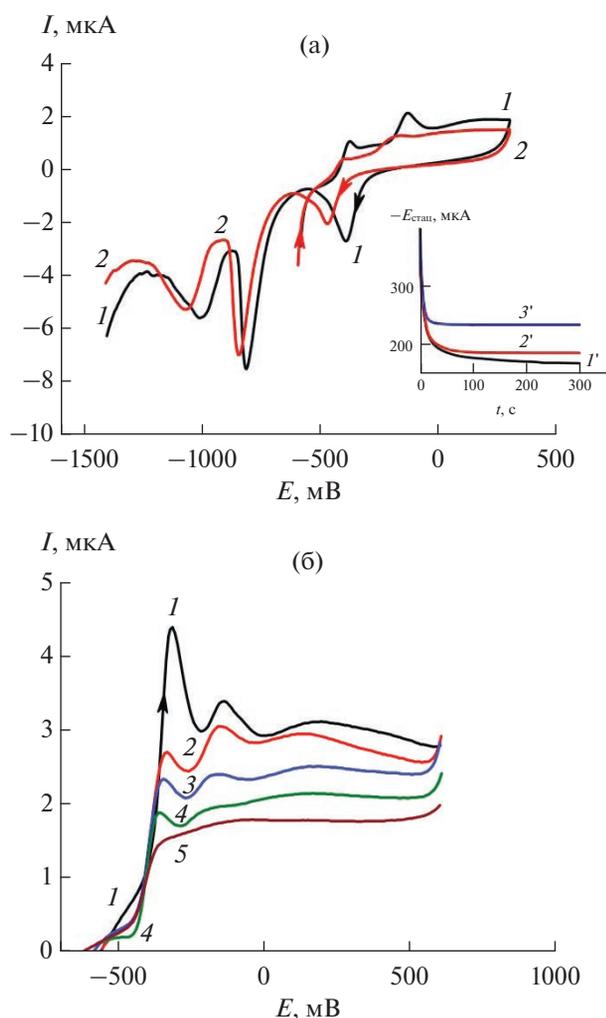


Рис. 6. (а) ЦВА Cu электрода в водном (1) и водно-спиртовом (1 : 1) (2) растворах 0.1 М КОН; программа сканирования: $-0.6 \text{ В} \rightarrow +0.3 \text{ В} \rightarrow -1.4 \text{ В}$. (б) Анодные части ЦВА на Cu в растворе 0.1 М КОН с различной концентрацией спирта, %: (1) 0, (2) 14, (3) 28, (4) 48, (5) 68; программа сканирования: $-0.0 \text{ В} \rightarrow -1.4 \text{ В} \rightarrow +0.6 \text{ В}$. Вставка: зависимость стационарного потенциала $E_{\text{стац}}$ Cu электрода от времени в растворе 0.1 М КОН с различной концентрацией спирта, %: (1') 0, (2') 14, (3') 48.

14.3 мл/100 мл растворителя), это заметно не отражается на величине катодных пиков тока. Этот факт, наряду с данными для водного раствора (рис. 1), свидетельствует о незначительной скорости протекания процесса восстановления молекул кислорода на окисленной поверхности меди.

Для анодной области наблюдается уменьшение величины пиков относительно пиков в водном растворе. Степень уменьшения величины анодных пиков зависит от концентрации этанола в растворе, что ярко проявляется на ЦВА, полученных при изменении направления сканирования (рис. 6б). Такое ингибирование процесса

окисления меди с ростом концентрации этанола может быть связано с хемосорбцией этанола [20], что используется при конверсии этанола до альдегидов, где медь является катализатором [38]. Влияние спирта на процесс окисления меди сказывается и на кривых изменения бестокового потенциала $E_{\text{стац}}$ во времени (рис. 6а, вставка). Как видно, с ростом концентрации спирта в растворе величина $E_{\text{стац}}$ смещается в отрицательную область, при этом уменьшается время выхода на плато.

Введение этанола в додекантиол-содержащий раствор КОН привело к существенному ускорению процесса самоорганизации ДДТ на меди (рис. 7а). Так, например, для формирования изолирующей пленки в водном растворе, содержащем 5×10^{-4} М додекантиола, требуется ~ 160 с, а в водно-спиртовом растворе достаточно 60 с. При этом лучшие изолирующие свойства нанопленок были получены на Cu/ДДТ электродах, сформированных в водно-спиртовых растворах с концентрацией этанола 20–60%. В дальнейших исследованиях мы использовали водно-спиртовой раствор с концентрацией этанола 48%. Изучение влияния потенциала адсорбции, времени адсорбции, кислорода и концентрации ДДТ на формирование SAMs в водно-этанольных растворах (1 : 1) и их блокирующие свойства показало, что тенденции влияния этих факторов подобны наблюдаемым в водных растворах, но процесс самоорганизации в водно-спиртовых растворах всегда значительно более быстрый.

Такое ускорение процессов адсорбции ДДТ в водно-спиртовой среде можно объяснить увеличением количества доступных для адсорбции частиц тиола в спиртовом растворе, так как ДДТ хорошо растворим в спирте, тогда как в водных растворах щелочей для него характерна низкая растворимость (0.1 г/л [39]). Однако, эффект ускорения может быть связан не только с ростом растворимости ДДТ в спирте, но и с адсорбцией молекул этанола на поверхности электрода и их влиянием на процесс формирования SAMs. Для проверки этого предположения мы изучили динамику формирования нанопленок в водно-спиртовой среде для ОТ и БТ, отличающихся от ДДТ по степени растворения в щелочи (ОТ – 8.0 г/л, БТ – >500 г/л [39]). Как видно из рис. 7, для ОТ с большей растворимостью в щелочи, чем у ДДТ, влияния спирта на время формирования нанопленок не наблюдается. Для БТ с очень высокой растворимостью в щелочных растворах получена обратная зависимость: в водно-спиртовой среде происходит замедление процесса самоорганизации тиола. Такое влияние этанола на процесс формирования нанопленок тиолов с разной длиной цепи может быть связано как с резко отличающейся адсорбционной способностью тиолов на

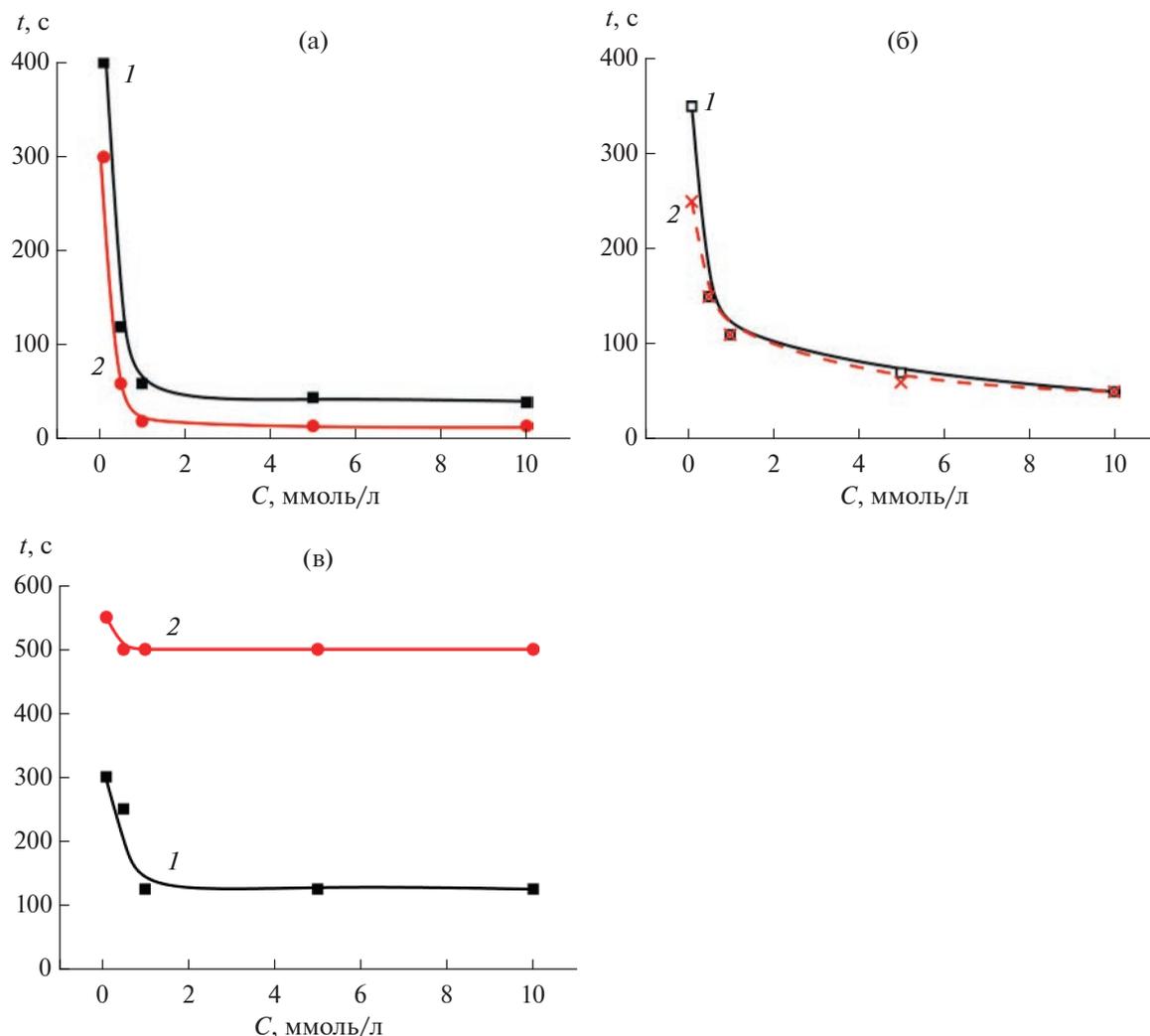


Рис. 7. Зависимость времени формирования изолирующей пленки (а) ДДТ, (б) ОТ, (в) БТ на Cu электроде в (1) водном и (2) водно-спиртовом (1 : 1) растворах 0.1 М КОН от концентрации тиола в растворе.

поверхности меди, так и особенностями взаимодействия между молекулами тиола и спирта, и требует дополнительного изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методами вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии показано, что оксидный слой на поверхности Cu препятствует адсорбции изученных АТ из водных щелочных растворов. После удаления оксидного слоя его восстановлением при потенциалах отрицательнее -0.8 В, АТ адсорбируются на безоксидной поверхности Cu под электрохимическим контролем. Электрохимическая самоорганизация АТ на Cu и блокирующие свойства SAMs зависят от времени контакта электрода с тиолсодержащим раствором, концентрации АТ в растворе, добавок этанола в раствор и наличия

растворенного кислорода. Показано, что увеличение концентрации АТ в диапазоне 10^{-4} – 10^{-2} М сокращает время образования плотных SAMs и повышает ингибирующую способность нанопленок в широком диапазоне потенциалов. Наличие в растворе растворенного кислорода приводит к замедлению этого процесса и незначительному снижению ингибирующих свойств. Введение этанола в водный раствор КОН приводит к значительному ускорению процесса самоорганизации додекантиола на меди, но сильно тормозит процесс самоорганизации бутантиола. Свойства получаемых в таких условиях монослоев АТ стабильны в широкой области потенциалов от $+1.0$ до -2.0 В и защищают металлы от образования оксидов и протекания других электрохимических реакций.

Подход, основанный на формировании SAMs АТ на безоксидной поверхности меди при кон-

троле потенциала, позволяет использовать аэрированные растворы с низкой концентрацией тиола для получения электрохимически стабильных в широком диапазоне потенциалов, хорошо изолирующих пленок АТ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (121032500066-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K. et al.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1103.
2. *Petta J.R., Slater S.K., Ralph D.C.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 136601.
3. *Iost R.M., Crespiho F.N.* // Biosens. Bioelectron. 2012. V. 31. P. 1.
4. *Newton L., Slater T., Clark N. et al.* // J. Mater. Chem. C 2013. V. 1. P. 376.
5. *Devillers S., Hennart A., Delhalle J., Mekhalif Z.* // Langmuir. 2011. V. 27. P. 14849.
6. *Hoerts P.G., Niskala J.R., Dai P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 9763.
7. *Laibinis P.E., Whitesides G.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 1990.
8. *Овчинникова С.Н.* // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 301.
9. *Raya D.G., Madueno R., Blazquez M. et al.* // Langmuir. 2010. V. 26. P. 11790.
10. *Muglari M.I., Erbe A., Chen Y. et al.* // Electrochimica Acta. 2013. V. 90. P. 17.
11. *Byloos M., Al-Maznai H., Morin M.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 5900.
12. *Yang D.-F., Wilde C.P., Morin M.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 243.
13. *Sadler J.E., Szumski D.S., Kierzkowska A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 17987.
14. *Azzaroni O., Vela M.E., Fonticelli M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 13446.
15. *Ovchinnikova S.N.* // J. Sol. State Electrochem. 2020. V. 24. P. 987.
16. *Ovchinnikova S.N., Aleksandrova T.P.* // Nanobiotechnology Reports. 2022. V. 17. P. 758.
17. *Volmer M., Stratmann M., Viefhaus H.* // Surf. Interface Anal. 1990. V. 16. P. 278.
18. *Mekhalif Z., Riga J., Pireaux J.-J. et al.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 2285.
19. *Зелинский А.Г., Бек Р.Ю.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 66.
20. *Ron H., Cohen H., Matlis S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 9861.
21. *Sinapi F., Lejeune I., Delhalle J. et al.* // Electrochem. Acta. 2007. V. 52. P. 5182.
22. *Meticos-Hukovic M., Babic R., Petrovic Z. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. P. 138.
23. *Dilimon V.S., Denayer J., Delhalle J. et al.* // Langmuir. 2012. V. 28. P. 6857.
24. *Fonder G., Volcke C., Csoka B. et al.* // Electrochem. Acta. 2010. V. 55. P. 1557.
25. *Calderon C.A., Ojeda C., Macagno V.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 3945.
26. *Jennings G., Munro J., Yong T. et al.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 6130.
27. *Hosseinpour S., Magnus Johnson C., Leygard C.* // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. P. 270.
28. *Клетеник Ю.Б., Александрова Т.П.* // ЖАХ. 1997. Т. 52. С. 752.
29. *Wu S., Chen Z., Qiu Y. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. P. 277.
30. *Laiho T., Leiro J.A.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 6304.
31. *Maho A., Denayer J., Delhalle J. et al.* // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 3954.
32. *Salvarezza R.C., Carro P.* // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 819. P. 234.
33. *Kakiuchi T., Usui H., Hobara D. et al.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 5231.
34. *Hatchett D., Uibel C.R., Stevenson K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 1062.
35. *Dai J., Li Z., Jin J. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2008. V. 624. P. 315.
36. *Mekhalif Z., Laffineur F., Couturier N. et al.* // Langmuir. 2003. V. 19. P. 637.
37. *Никольский Б.П.* Справочник химика. М.: Химия, 1965. 1006 с.
38. *Bowker M., Madix R.* // J. Surf. Sci. 1982. V. 116. P. 549.
39. *Мурин В. И. и др.* Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник в 2 ч. М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2002. С. 517.