

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01D 69/12

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98118150.3

[43]公开日 2000年3月1日

[11]公开号 CN 1245735A

[22]申请日 1998.8.25 [21]申请号 98118150.3
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号
[72]发明人 程 龙 董绍俊 牛 利

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 多金属酸盐的单层和多层分子组装体系

[57]摘要

本发明提供一种普适的方法来修饰不同种类的多金属酸盐(POMs)到电极表面上去,形成 POMs 的单层和多层分子组装体系。即在末端基团可离子化为带正电荷或负电荷的烷基硫醇自组装单分子基膜上,把各种 POMs 与大阳离子物质交替沉积成单层和多层修饰膜。根据此法制得的 POMs 单层膜和多层膜电极的厚度可控,组成可调,层状结构均匀有序,重现性好,而且稳定性高。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种多金属氧酸盐(POMs)的单层和多层分子组装体系的制备方法,其特征在于采用以下三个步骤:

(1) 硫醇(thiol)单分子基膜的制备:在室温下把干净的金电极浸入到0.05~500 mM thiol的水或乙醇溶液中0.5~50小时,取出冲洗得到硫醇自组装单分子膜修饰的金电极Au/thiol,所用的硫醇是末端基团可离子化为带正电荷的HS-R-NH₂、或负电荷的HS-R-COOH,其中R代表具有2~20个碳原子的烷基,或苯基及其衍生物;

(2) POMs单层膜的制备:对于末端基团可离子化为带正电荷的硫醇单分子基膜Au/thiol⁺,将其浸泡在0.01~1.0 M POMs溶液中0.5~48小时,或循环伏安扫描0.1~3小时,或恒电位0.1~3小时,取出冲洗得到POMs单层膜Au/thiol⁺/POMs;对于末端基团可离子化为带负电荷的硫醇单分子基膜Au/thiol⁻,利用与上面同样的修饰方法,先在大阳离子物质(CS)的溶液中修饰一层CS膜,取出冲洗后再在POMs溶液中修饰得到POMs单层膜Au/thiol⁻/CS/POMs;所用的POMs有:(a)同多化合物(IPA):同多钼酸盐、同多钨酸盐、同多钒酸盐和混配金属同多阴离子,(b)杂多化合物(HPC):钼系列HPC、钨系列HPC和混配型HPC,其它POMs亦能通过此法来修饰;所用的CS是那些能与POMs形成沉淀的带正电荷的大分子化合物:(a)正一价的表面活性剂分子:R(R')₃NH₄⁺(R代表1~22个碳原子的烷基,R'代表1~5个碳原子的烷基)和含1~16个碳原子的烷基吡啶阳离子;(b)高价金属配合物阳离子:Fe(phen)₃²⁺、Ru(bpy)₃²⁺、Os(bpy)₃²⁺和水溶性阳离子卟啉、酞菁化合物;(c)带正电荷的聚合物:季铵化聚四乙烯吡啶(QPVP),聚乙烯亚胺(PEI)和聚丙烯胺(PAH),聚吡咯(PPy),聚甲基吡咯(PMPy);

(3) POMs多层膜的制备:把根据步骤(2)制备的POMs单层膜电极交替地在CS和POMs溶液中进行静电沉积修饰,修饰过程同步骤(2),通过选择交替沉积的次数便可以精确地控制多层膜的厚度,通过选择不同种类的POMs和CS及其沉积顺序,便可以方便地得到不同组成和不同结构的POMs多层膜。

说明书

多金属氧酸盐的单层和多层分子组装体系

本发明属于多金属氧酸盐的单层和多层分子组装体系的制备方法。

多金属氧酸盐(Polyoxometallates, POMs)是一类范围很广、发展很快的化合物。POMs 具有许多独特的分子性质, 包括分子组成, 大小, 形状, 电荷密度, redox 电位, 酸性和溶解性等, 因而它在催化, 医药和材料科学等领域有着重要的理论研究价值和广泛的应用前景(*Chem. Rev.* 1998, 18, 1-387)。把各种 POMs 修饰到电极表面制成化学修饰电极(CME), 不但简化了对它们理化性质的研究, 而且促进了它们广泛的应用。而现有的一些修饰方法, 主要包括电沉积法、吸附法和聚合物掺杂法(Shiu, K.-K.; Anson, F. C. *J. Electroanal. Chem.* 1991, 309, 115), 都具有有一些缺陷, 如使被修饰物变性、稳定性差、结构不明确和修饰量难以精确控制等。最近 Faulkner 和 Anson 等人利用 POMs 与水溶性大阳离子交替吸附的方法制备了多层分子组装体系(Ingersoll, D.; Kulesza, P. J.; Faulkner, L. R. *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, 140. Kuhn, A.; Anson, F. C. *Langmuir*, 1996, 12, 5481.)。其中 POMs 的第一吸附层对于后续的多层沉积是至关重要的基础, 能直接吸附到电极基底上去的 POMs 仅限于数量较少的一些钼氧酸盐, 而大多数 POMs 不能直接吸附, 因而不能用此法来修饰。

本发明的目的是提供一种普适的方法来修饰不同种类的 POMs 到电极表面上去。

本发明的目的是这样实现的, 首先硫醇(thiol)化学吸附在贵金属电极表面形成一层单分子自组装膜, 然后在这层高度有序的单分子基膜上, 根据 POMs 能与大阳离子物质(CS)形成不溶性离子对的性质, 利用浸泡、循环伏安扫描或恒电位的成膜手段, 把 POMs 与大阳离子物质交替沉积到电极表面上去, 形成 POMs 的单层和多层修饰膜。

本发明的修饰方法采用以下三个步骤:

(1) 硫醇单分子基膜的制备: 在室温下把干净的金电极浸入到 0.05~500 mM 硫醇的水或乙醇溶液中 0.5~50 小时, 取出冲洗得到硫醇自组装单分子膜修饰的金电极 Au/thiol, 所用的硫醇是末端基团可离子化为带

正电荷的 HS-R-NH₂、或负电荷的 HS-R-COOH，其中 R 代表具有 2~20 个碳原子的烷基，或苯基及其衍生物；

(2) POMs 单层膜的制备：对于末端基团可离子化为带正电荷的硫醇单分子基膜 Au/thiol⁺，将其浸泡在 0.01~1.0 M POMs 溶液中 0.5~48 小时，或循环伏安扫描 0.1~3 小时，或恒电位 0.1~3 小时，取出冲洗得到 POMs 单层膜 Au/thiol⁺/POMs；对于末端基团可离子化为带负电荷的硫醇单分子基膜 Au/thiol⁻，利用与上面同样的修饰方法，先在大阳离子物质 CS 的溶液中修饰一层 CS 膜，取出冲洗后再在 POMs 溶液中修饰得到 POMs 单层膜 Au/thiol⁻/CS/POMs；所用的 POMs 有：(a) 同多化合物(IPA)：同多钼酸盐、同多钨酸盐、同多钒酸盐和混配金属同多阴离子，(b) 杂多化合物(HPC)：钼系列 HPC、钨系列 HPC 和混配型 HPC，其它 POMs 亦能通过此法来修饰；所用的 CS 是那些能与 POMs 形成沉淀的带正电荷的大分子化合物：(a) 正一价的表面活性剂分子：R(R')₃NH₄⁺ (R 代表 1~22 个碳原子的烷基，R' 代表 1~5 个碳原子的烷基) 和含 1~16 个碳原子的烷基吡啶阳离子；(b) 高价金属配合物阳离子：Fe(phen)₃²⁺、Ru(bpy)₃²⁺、Os(bpy)₃²⁺ 和水溶性阳离子卟啉、酞菁化合物；(c) 带正电荷的聚合物：季铵化聚四乙烯吡啶(QPVP)，聚乙烯亚胺(PEI)和聚丙烯胺(PAH)，聚吡咯(PPy)，聚甲基吡咯(PMPy)；

(3) POMs 多层膜的制备：把根据步骤(2)制备的 POMs 单层膜电极交替地在 CS 和 POMs 溶液中进行静电沉积修饰，修饰过程同步骤(2)，通过选择交替沉积的次数便可以精确地控制多层膜的厚度，通过选择不同种类 POMs 和 CS 及其沉积顺序，便可以方便地得到不同组成和不同结构的 POMs 多层膜。

本发明所述的 POMs 单层、多层分子组装体系的制备方法与以往方法比较，具有以下特点：

(1) 普适性。因为这个方法是基于阴、阳离子的静电相互作用，不受以前方法要求 POMs 必须先吸附到电极上的限制，所以它适用于不同种类 POMs 的修饰，与 POMs 的结构、组成和性质无关。

(2) 膜厚度精确可控。通过简单地选择沉积次数便可在分子水平上控制膜厚度；

(3) 组成可调。利用此特点可开发出含不同种类 POMs 的多组分杂结构；

(4) 层状结构均匀，有序度高，膜制备的重现性好；

(5) 稳定性高。在空气或溶液中浸泡数月或连续工作数周后，修饰物质没有发生明显地流失。

本发明提出的 POMs 单层和多层分子组装体系可以应用于涉及 POMs 的催化、分析、医药和材料领域，这个组装体系尤其适用于制备超薄型的电色器件、光电器件和传感器。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：同多钼酸(IPMA)单层膜 CME。将经过抛光和电化学处理干净的金电极浸于 10mM 半胱胺(Cyst)水溶液中 12 小时，取出冲洗后放于 0.1M 同多钼酸溶液里浸泡 48 小时，取出冲洗后即得到同多钼酸的单层膜 Au/Cyst/IPMA，它在 0.1M 硫酸中的 redox 电位分别为 0.298, 0.143 和 -0.027 V (vs. Ag/AgCl, 除非特别指出，下面的电位均是相对于 Ag/AgCl)。

实施例 2：钒取代的 1:11 钼酸盐 $XMo_{11}V$ ($X=Si, P$) 单层膜 CME。利用与实施例 1 同样的方法，在半胱胺基膜上制备出的单层膜 Au/Cyst/ $XMo_{11}V$ ，含 $SiMo_{11}V$ 的 CME 在 1.0 M 硫酸中的 redox 电位分别为 0.53, 0.33 和 0.023 V，而含 $PMo_{11}V$ 的 CME 在 1.0 M 硫酸中的 redox 电位分别为 0.55, 0.38 V。

实施例 3：1:12 钼酸 XMo_{12} ($X=Si, P, As, Ge$) 单层膜 CME。将干净的金电极浸于 20 mM 4-氨基硫酚(4-ATP)的乙醇溶液中 0.5 小时，取出冲洗后放于 0.05 M XMo_{12} 溶液里，在 0.4~-0.4 伏的电位窗内循环伏安扫描 3 小时，取出冲洗后即得到 XMo_{12} 的单层膜 Au/4-ATP/ XMo_{12} ，含 $SiMo_{12}$ 的 CME 的 redox 电位分别为 0.25, 0.13 和 -0.06 V；含 PMo_{12} 的 CME 的 redox 电位分别为 0.36, 0.22 V；含 $AsMo_{12}$ 的 CME 的 redox 电位分别为 0.36, 0.24 和 0.02 V；含 $GeMo_{12}$ 的 CME 的 redox 电位分别为 0.35, 0.24 和 0.06 V。

实施例 4：1:2 型稀土硅钼钨酸杂多配合物 $Ln(SiMo_7W_4)_2$ ($Ln=La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Eu, Yb$) 单层膜 CME。利用与实施例 3 同样的方法，在 4-ATP 基膜上制备出 $Ln(SiMo_7W_4)_2$ 的单层膜 Au/4-ATP/ $Ln(SiMo_7W_4)_2$ ，它在 pH3.5 醋酸缓冲液中的 redox 电位分别为 0.08, -0.11 和 -0.33 V (vs. SCE)。

实施例 5：2:18 杂多酸 X_2M_{18} ($X=P, As, M=Mo, W$) 多层膜 CME。将干净的金电极浸于 20 mM 的巯基丙酸(MPA)的乙醇溶液里 50 小时，取出冲洗后交替地放于季铵化聚四乙烯吡啶(QPVP)和 X_2M_{18} 的溶液里，在 0.7~-0.3 伏的电位窗内循环伏安扫描 10 分钟，沉积 4 层 X_2M_{18} 后停止，得到

Au/MPA/4QPVP/4X₂M₁₈, 含 P₂W₁₈ 的 CME 在 pH3 醋酸缓冲溶液里表现出 P₂W₁₈ 的 redox 电位分别为-0.020 和-0.220 V; 含 As₂Mo₁₈ 的 CME 的 redox 电位分别为 0.48, 0.36 和 0.2 V; 含 P₂Mo₁₈ 的 CME 的 redox 电位分别为 0.46, 0.34 和 0.16 V。

实施例 6: 1:12 钨酸 XW₁₂ (X=Si, P) 多层膜 CME。将干净的金电极浸于 10 mM 4-氨基硫酚(4-ATP)的水溶液中 28 小时, 取出冲洗后交替地放于 XW₁₂ 和十二烷基三甲基铵盐 DTA⁺ 的溶液里, 在 0.3 伏恒电位 10 分钟, 沉积 16 层 XW₁₂ 后停止, 得到 Au/4-ATP/16XW₁₂/15DTA⁺, 含 SiW₁₂ 的 CME 在 pH4.6 醋酸缓冲溶液里的 redox 电位分别为-0.277 和-0.579 V; 含 PW₁₂ 的 CME 在 1 M HClO₄ 溶液里的 redox 电位分别为-0.02 和-0.2 V。

实施例 7: 过渡金属取代的 1:11 锌钨酸盐 ZnW₁₁Z (Z=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) 多层膜 CME。将干净的金电极浸于 30 mM 胱胺(Cysta)的乙醇溶液中 12 小时, 取出冲洗后交替地放于 ZnW₁₁Z 和聚吡咯 PPy 的溶液里浸泡 1 小时, 沉积 5 层 ZnW₁₁Z 后停止, 得到 Au/Cysta/5ZnW₁₁Z/4PPy, 它在 pH4.6 醋酸缓冲溶液里的 redox 电位分别为-0.37 和-0.55 V。

实施例 8: 三种 POMs 杂结构的多层膜 CME。在巯基肉桂酸(MCA)的基膜上, 首先在 Os(bpy)₃²⁺ 与同多钨酸(IPTA) 的溶液里交替地沉积四层 IPTA, 然后在 Os(bpy)₃²⁺ 与 PW₁₂ 的溶液里交替沉积二层 PW₁₂, 最后在 Os(bpy)₃²⁺ 与 Ln(SiMo₇W₄)₂ 的溶液里交替沉积四层 Ln(SiMo₇W₄)₂, 沉积过程中的方法同实施例 7, 这样就制得了 Au/MCA/10Os(bpy)₃²⁺/4IPTA/2PW₁₂/4Pr(SiMo₇W₄)₂ 的三组分杂结构, 它在 pH3 醋酸缓冲液中表现出的 redox 电位分别为 0.298, 0.149, -0.004 和-0.209 V。