

[综述]

自组装单分子膜包覆的金属纳米粒子的电化学研究*

李迪 李景虹

(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要 介绍了近年来自组装单分子膜包覆的金属纳米粒子这一领域的最新发展, 包括单分子层膜包裹的纳米粒子的合成、衍生化、光学和电化学性质及应用, 其中重点介绍了其量子化充电现象. 对该领域的深入研究将大大地促进化学、生物科学、材料科学和纳米电子学等前沿学科的发展.

关键词: 自组装膜, 纳米材料, 电化学, 量子化充电行为

中图分类号: O646

自组装是指自然界中存在的原子、分子、分子的聚集体, 依靠弱相互作用而自发组合形成排列有序的功能性实体的过程^[1]. 自组装膜是指分子通过化学键相互作用, 自发吸附在固/液或气/固界面而形成的单分子层, 其中, 硫醇在金基底表面上的自组装膜是最稳定和研究最详尽的体系. 自 80 年代以来, 有关自组装膜的研究渐渐成为科学研究的热点^[2]. 近年来, 由于纳米材料, 特别是 10 nm 以下的纳米材料特有的光学、电学、磁学性能, 正日益成为科学家关注的焦点, 有广泛的应用前景. 1994 年, Schiffrin 等^[3]巧妙地将自组装技术和纳米技术结合起来, 提出一种两相相转移合成法. 在制备金纳米粒子的过程中引入了硫醇自组装膜, 合成出自组装膜包裹 (monolayer protected clusters, MPCs) 的金纳米粒子. 利用这种简单的方法, 得到了直径在 5 nm 以下、非常稳定的纳米材料. 经典的柠檬酸钠还原氯金酸方法得到的金胶, 经过某些官能分子的修饰, 也可以在其表面形成单分子膜^[4-5], 然而它的有序程度远远不如 MPCs, 不在本综述介绍范围之内. 关于 MPCs 有两篇很好的综述^[6-7]. 本综述希望结合自身工作, 着重介绍近年来有关 MPCs 研究的进展, 特别是其电化学性质. 我们相信, 这种自组装膜包裹的纳米粒子, 必将在材料科学、化学、生物科学等诸多领域有广泛的应用前景.

1 有序组装纳米粒子的合成方法

Schiffrin 的两相法合成的实质在于利用相转移催化剂 (常用四辛基溴化胺) 将氯金酸转移到甲苯相. 在甲苯相中, 硫醇分子 (RSH) 与氯金酸结合, 水相的还原剂硼氢化钠再将三价金还原为零价. 将水相萃取分离除去后, 利用乙醇和水多次萃取除去残留在甲苯相中的相转移催化剂, 得到纯净的纳米粒子. 此时, 硫醇分子在金纳米粒子的表面形成了一层致密的三维自组装膜, 防止金纳米粒子的进一步团聚^[8]. MPCs 可以反复析出, 并再溶于非极性的有机溶剂, 或以粉末形式暴露于空气中, 都不会改变其尺寸和形状.

1994 年 Schiffrin 提出两相法之后, Murray 小组^[9]研究了各种反应条件对合成纳米粒子的影响. 他们认为, 该方法合成的金纳米粒子是以截断的八面体为主, 尺寸在 5 nm 以下. 影响纳米粒子的最终尺寸的因素有以下几个方面: (1) $n(\text{RSH})$ 与 $n(\text{HAuCl}_4)$ 的比例. 比例越大, 最终纳米粒子的尺寸越小. (2) 还原剂硼氢化钠加入的量与速度. 加入速度越快, 得到的纳米粒子的尺寸越均匀. (3) 将反应产物迅速冷却会得到非常小的纳米颗粒.

尽管目前 Schiffrin 的两相法已经是一种比较成熟的方法, 然而其中仍有一些基本问题没有解决. (1) Au-S 键的本质. 与二维自组装膜相似, 至今仍不清楚硫醇分子是怎样结合到金表面的. (2) 如何得到粒径单分散的纳米粒子. 对纳米粒子的性质研究要求其粒径是均匀的, 但由于 MPCs 的成核

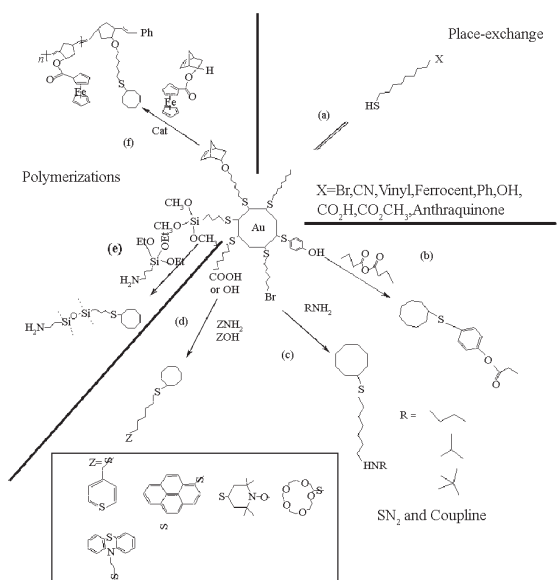


图 1 在 MPCs 表面衍生化的方法^[4]

Fig. 1 Reactivity of monolayer-protected clusters

(a) place-exchange, (b) reaction of *p*-mercaptophenol with propionic anhydride, (c) SN₂ reaction of ω -bromoalkane-thiolated MPCs with primaryalkylamines, (d) amide and ester coupling reactions, (e) siloxane formation reactions, and (f) transition-metal-catalyzed ring-opening metathesis polymerization (ROMP)

和增长过程是在两相界面上发生的, 纳米粒子的粒径分布距离单分散仍有一定差距. 目前, 分离粒径均匀的纳米粒子的方法包括逐级沉淀法^[9]和色谱法^[10]等. 这些方法的技巧性比较高, 样品的需要量大, 因此仍需要发展其它简单的分离单分散纳米粒子的方法. (3) 相转移催化剂的清除. 研究发现, 即使是多次萃取后的 MPCs 中仍含有相转移催化剂, 且它在体系中的作用仍有争议^[11]. 如何除去体系中多余的相转移催化剂, 得到纯净的 MPCs, 仍是急需解决的问题. (4) 得到水相中稳定的纳米粒子. 在生物分析和生物标记等领域所要求的金纳米粒子是水溶的, 但两相法制备的纳米粒子一般是非水溶的. 尽管可以用水溶性的短链硫醇在水相中制备短链硫醇自组装膜包裹的纳米粒子, 但它的缺陷较多, 其稳定性与两相法制备的纳米粒子有很大差距.

2 已合成的有序组装纳米粒子

近年来, 已经有大量的利用两相法合成纳米粒子的文献. 对这些有序组装的纳米粒子, 可以按照纳米粒子的种类和纳米粒子表面的成膜组分的不同来进行介绍. 从纳米粒子的种类来看, 可以分为

贵金属纳米粒子和半导体纳米粒子两类. 其中, 贵金属纳米粒子以 Au^[12-15]、Ag^[16]、Pd^[17] 为主, 半导体纳米粒子包括 PbS^[18]、CdSe^[19]、CdTe^[20] 等.

在纳米粒子表面构建自组装膜的分子, 也早已不仅仅局限于直链硫醇类分子, 还包括不同端基官能团的硫醇分子^[21]、硒醇^[22]、异氰^[23]、脂肪酸^[24]、氨基化合物^[25]、氨基酸^[26] 分子等.

在这一领域必须提及两个小组的开创性工作. Mirkin 等^[27-31] 将巯基官能化的单链 DNA 组装到金纳米粒子表面. 利用 DNA 的碱基配对将纳米粒子组装成二维或三维的体系, 这是一个方兴未艾的领域. Caruso 等^[32-33] 将聚电解质修饰在纳米粒子的表面, 以这种纳米粒子为模板, 在上面覆盖 TiO₂^[34], 得到壳-核结构的半导体纳米粒子.

然而, 在纳米粒子表面上的自组装膜与二维自组装膜有很大不同. 以硫醇分子的自组装膜为例, 在二维自组装膜中, 硫醇分子通过头部的巯基键合在 Au(111) 上, 硫原子呈六方堆积, 键合于表面金 fcc 的三维空穴中, 以 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 结构覆盖金表面^[35]. 在 MPCs 中的情形并非如此. 首先, 金纳米粒子中有更多的表面金原子. 其次, 金纳米粒子的曲率半径很大. 另外, 金纳米粒子表面的硫醇分子中有大约 30% 是属于偏转构像^[8]. 前两个因素使得金纳米粒子表面有更多可以键合硫醇的活性位点. 与二维自组装膜相比, 纳米粒子表面的三维自组装膜更加致密^[8]. 为了得到无偏转构像的三维自组装膜, 需要采用结构刚性的硫醇分子, 这样的分子不会发生构像变化. 为此, 我们采用了巯基-三苯基甲烷这样一种由三个苯环刚性基团的硫醇分子在金纳米粒子表面组装三维自组装膜^[36]. 差热分析证明了这种三维自组装膜的刚性, 无从偏转构像变为交叉构像的过程, 将在分子识别等诸多方面有应用.

对 MPCs 的表面进行衍生化, 可以进一步增强它的表面信息. 衍生化的方法有很多种, 如表面配体交换, 表面聚合, 亲核取代等(图 1). 其中比较常见的是配体交换反应, 将另外一种配体与 MPCs 混合一段时间后, 新的配体可以部分取代 MPCs 上原有的配体, 而 MPCs 上的配体总数目保持恒定. 须注意, 不能用与纳米粒子结合力弱的配体去取代 MPCs 上结合力强的配体. 例如, 不能用脂肪酸去取代硫醇 MPCs 上的硫醇配体. 反之, 可以用结合能力强的配体取代 MPCs 上结合力弱的配体.

3 有序组装纳米粒子的性质

3.1 光学性质

与柠檬酸钠还原氯金酸得到的金胶相同, 两相法得到的金纳米粒子也是暗红色, 在可见光区域有显著的吸收, 这种吸收属于表面等离子体共振 (surface-plasmon resonance, SPR) 吸收. Mie^[37-39] 理论认为, 当球状颗粒的尺寸小于光波长的 1/10 时, 它的等离子共振吸收是由略高于费米能级的导带中的自由电子在光激发下产生的偶极振荡引起的. 对金胶而言, 颗粒尺寸对吸收光谱影响较大, 颗粒尺寸变小时, 吸收峰蓝移, 同时谱带变宽. 而 MPCs 却不同, 它的紫外吸收总是在 520nm 附近, 这是因为 MPCs 的粒径在 5 nm 以下, 粒径变化不大. 另外, 不同溶剂对这种纳米粒子的紫外吸收同样影响不大.

MPCs 也是表面增强拉曼 (SERS) 的良好基底. 目前, 有文献^[30] 报道将这种纳米粒子作为拉曼标记物, 应用在免疫检测中, 检测限可达到 10^{-15} mol. 将 DNA 固定在纳米粒子表面后, 可以利用 SERS 检测 DNA 或研究 DNA 的折叠情况^[40-41].

3.2 电化学性质

3.2.1 纳米粒子的量子化充电行为

当金属粒子的尺寸减小到纳米尺度时 (< 20 nm), 金属费米能级附近的电子能级因量子效应由准连续变为离散能级. 与体态的金属不同, 在量子效应的作用下, 纳米尺寸的金纳米粒子中有导带和价带, 表现出从金属到绝缘体的过渡.

纳米粒子的电容非常小 ($< 10^{-18}$ F), 充电能量 ($E_c = e^2 \cdot C^{-1}$) 远大于热能 ($k_B T$). 因此, 纳米粒子的充放电是一个量子化的过程. 检测每一次充放电所改变的电位值, 就可以得到纳米粒子的电容值 ($C = e \cdot (\Delta V^{-1})$).

MPCs 粒径小, 分布范围窄, 是研究量子化充放电行为的最佳体系. Murray 等^[42-47] 在这一领域做了很多开创性的工作. 他们首次利用微分脉冲伏安 (DPV) 技术观测到了这种量子化充电现象. 将 MPCs 当成导电同心球解释这种现象, 并给出了计算金纳米粒子电容的理论公式.

$$C_{\text{CLU}} = 4\pi\epsilon_0\epsilon \frac{r(r+d)}{d} \quad (1)$$

其中 C_{CLU} 为金纳米粒子的电容, ϵ 是硫醇保护层的介电常数, ϵ_0 是真空介电常数, r 是金粒子核的半径, d 是硫醇分子的链长. 以此公式可推导出公

式(2).

$$E_{z,z-1}^0 = E_{\text{PZC}} + (Z-1/2)e/C_{\text{CLU}} \quad (2)$$

其中 $E_{z,z-1}^0$ 是指相对与 MPCs 的零电荷电势 (E_{PZC} 一般为 -0.2 V, 相对 Ag/AgCl) z 到 $z-1$ 次充电的式量电位^[47]. 近年来, 他们尝试用计算机模拟这种量子化的充电现象^[48]; 还研究了温度对量子化充电现象的影响. 发现在 263 K 时, 对于由 140 个金原子组成的金纳米粒子, 在 DPV 中有 13 对充放电峰^[49]. 然而, Quinn 等^[50] 在常温下同样利用 DPV 技术, 发现 147 个金原子组成的金纳米粒子有 15 对明显的充放电峰. 我们预计, DPV 实验中能观测到的充放电次数不仅与粒子大小、电位窗的宽度有关, 也与大气压与温度有关. Chen^[51] 等利用外加磁场改变金纳米粒子表面的能级, 通过 DPV 观测到了更为明显的量子化充电现象. 最近, Murray^[52] 和 Chen^[53] 分别研究了亚纳米尺度 (subnanometer) 的金纳米粒子, 他们发现由 11 个和 38 个金原子组成的纳米粒子, 同样具有这种量子化的充放电现象.

Murray 等的研究工作主要集中在有机相, 对水相中纳米粒子的量子化充电现象涉及的较少. 这是由于水的介电常数比较大, 即公式 (1) 中 ϵ 数值增大, 导致 C_{CLU} 很大, 因此在水相中不容易看到量子化的充放电现象. Chen 等^[54] 将这种硫醇自组装膜包裹的金纳米粒子组装到电极表面, 在水相中观测到了量子化充电现象. 他们发现, 某些疏水的电解质离子, 例如 PF_6^- , 对这种充放电现象有放大作用. 然而, 这也并非真正溶液相中的量子化充放电行为. 我们选择 3- 巯基甘油分子作为配体, 在金纳米粒子表面构建了 3- 巯基甘油的三维自组装膜^[55]. 相邻的 3- 巯基甘油配体之间的氢键相互作用, 使得这种三维自组装膜的内部很致密, 水分子无法进入其中, 避免了水的介电常数的影响. 我们用 DPV 技术观测到了 3- 巯基甘油三维自组装膜包裹的金纳米粒子在水相中的量子化充电行为 (图 2a), 试验得到的双电层电容值 (1.13 aF) 与导电同心球模型预测的理论值 (1.32 aF) 比较接近. 与公式 (2) 预测的结果相同, 式量电位与充电次数呈现很好的线形关系 (图 2b), 表明这种 3- 巯基甘油三维自组装膜包裹的 MPCs 符合导电同心球模型.

3.2.2 含氧化还原活性官能团的 MPCs 的电化学行为

将含有电活性官能团的自组装膜组装在纳米粒子表面, 对于理解电子在三维空间中的转移规律将有重要的意义. 目前, 已将卟啉^[56]、紫精^[57]、聚噁醌^[58] 等电活性官能团组装在金纳米粒子表面, 得到

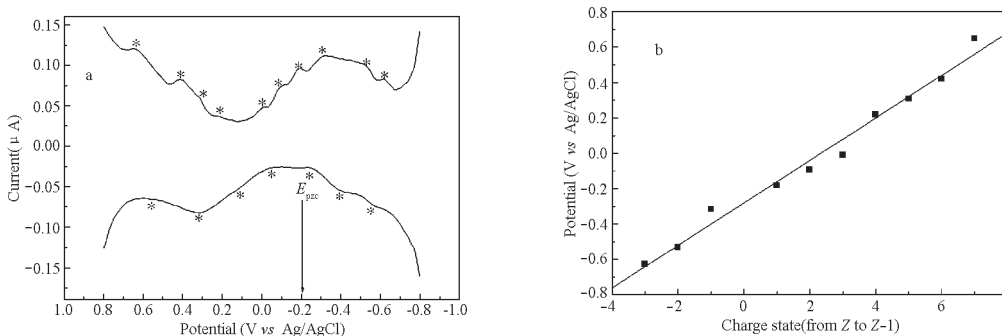


图2 3-巯基甘油包裹的 MPCs 在水溶液中的 DPV 曲线 (a) 及式量电位与充电次数的关系曲线 (b)
 Fig. 2 Differential pulse voltammogram (DPV) of 0.1 g·L⁻¹ MPD-MPCs in 0.1 mol·L⁻¹ KCl solution (a) and the relationship between formal potentials of charging events and the cluster charge states (from Z to Z-1) (b)^[55]

working electrode: gold disk electrode ($\phi = 2$ mm); reference electrode: Ag/AgCl (saturated KCl); counter electrode: Pt coil. DPV parameters: pulse amplitude, 0.02 V; pulse width, 50 ms; pulse period, 200 ms

具有氧化还原活性的纳米粒子. 我们将 4-二茂铁苯硫酚自组装膜组装到金纳米粒子表面, 得到了具有氧化还原活性的 MPCs^[59]. 这种纳米粒子由 490 个金原子组成. 循环伏安试验表明, 这种纳米粒子的氧化还原行为受表面波控制, 即在电极表面的电子传递过程为速度决定步骤.

此外, 双硫醇化合物与具有氧化还原活性的纳米粒子发生配体交换后可以将这种氧化还原活性纳米粒子组装到金电极表面^[60], 在电极表面的覆盖度只有 10% (图 3). 它在电极表面的式量电位为 0.28 V, 与溶液中相比发生了负移, 可能是由于金纳米粒子的极性以及这种纳米粒子自组装膜的多孔性所导致的.

Uosaki 等^[61]基于静电吸附的技术构建了二茂铁官能化的金纳米粒子多层膜. Nishihara 等^[62]制备了含双二茂铁官能团配体的 MPCs, 循环伏安结果表明这种 MPCs 的电化学行为是两电子氧化还原过程, 其中第二个电子的氧化还原导致 MPCs 在电极

表面组装成电活性的膜. Fujihara 等^[63]通过配体交换反应制备了 C60 衍生的 MPCs 并将其组装到金电极表面, 在循环伏安曲线中只看到两对氧化还原峰.

4 自组装膜保护的纳米粒子的应用

金纳米粒子特有的性能, 使其在化学、生物、材料科学的诸多领域有广泛的应用. 例如, 其生物相容性使其可以作为标记物, 应用于生物样品分析. 金纳米粒子作为标记物在免疫检测方面已经比较成熟^[64-66]. 最近有文献报道, 利用金纳米粒子为标记物, 可以利用光学成像检测细胞中的蛋白质^[67]. 环境分析方面, 用 11-巯基十一酸自组装膜包裹的金纳米粒子, 利用简单的比色试验, 就可以检测铅、镉、汞等重金属离子环境污染物的^[68]. 值得关注的是已经有研究发现, 非常小的金纳米粒子 (几个金原子) 可以发光^[52, 69-70], 甚至有文献报道, 8 个原子组成的金纳米粒子可以发蓝光^[71]. 这使金纳米粒子有

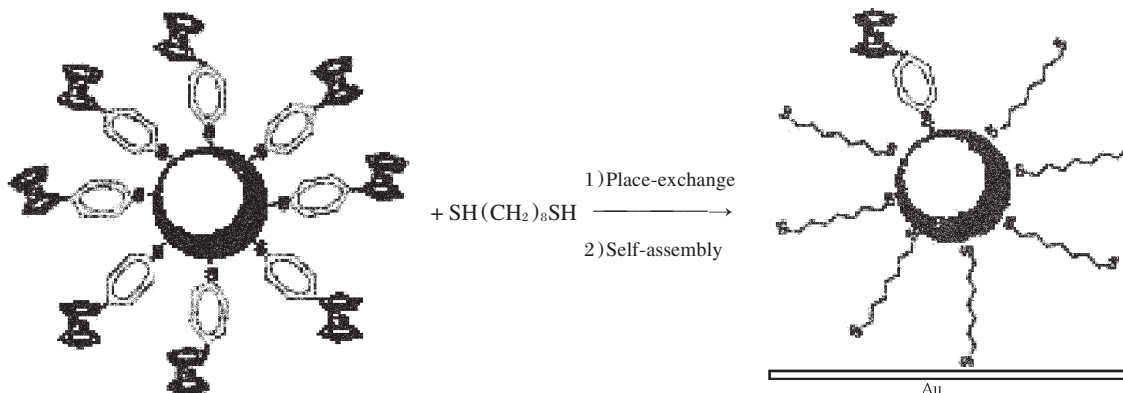


图3 4-二茂铁苯硫酚包裹的金纳米粒子与 1,8-辛二硫醇配体交换后组装到金电极表面的过程示意图
 Fig. 3 Schematics of place-exchange and self-assembly processes of Fc-MPCs onto gold electrode^[69]

可能应用于纳米发光元件, 或作为荧光标记物应用于生物检测, 将大大拓宽金纳米粒子的应用前景.

Astruc 等^[72-74]将二茂铁官能化的 MPCs 组装在电极上, 制备了 H_2PO_4^- , HSO_4^- 和 ATP^{2-} (Adenosine triphosphate) 的电化学传感器. 已经有人将 MPCs 应用在色谱^[75-76], 毛细管电泳^[77]中.

在催化领域中, Zhong 等^[78-79]发现表面活性剂自组装膜包裹金纳米粒子, 对甲醇和 CO 的电化学氧化仍有明显的催化活性. 对于一些重要的有机反应 (如加氢或水合), 利用树枝状化合物^[80-82]或聚合物^[83]包覆的 Pt、Pd 纳米粒子作为催化剂, 催化活性有明显的提高.

5 研究展望

有序组装的纳米粒子出现已有近十年的历史. 伴随着纳米时代的到来, 本领域近年来有了突飞猛进的发展. 目前, 科学家们已经基本达成共识, 纳米材料将是未来电子元器件的基本单元. 为此, 将纳米粒子组装成所需要的形状 (纳米棒, 纳米管, 纳米网络等), 将大大促进分子电子学的发展, 并有巨大的现实应用背景. 目前, 已有文献报道利用表面活性剂为保护剂, 在水相中合成金纳米棒^[84-86]. 如何找到可以选择性的组装到纳米晶体的某些晶面的保护剂, 从而促使晶体沿着未被保护的晶面生长, 得到所预期的形状, 是需要迫切解决的问题. 如果将 MPCs 的成核、增长、钝化机理弄清楚, 我们相信本领域将迎来下一个发展高峰, 将极大地促进化学、生物科学、材料科学和纳米电子学等前沿领域的发展^[87].

References

- Kuhn, H.; Ulman, A.; Ed. Thin films. New York: Academic Press, 1995: 20
- Li, J. H. Electrochemistry of self-assembled monolayers. Beijing: Higher Education Press, 2002 [李景虹. 自组装膜电化学. 北京: 高等教育出版社, 2002]
- Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801:
- Zhu, T.; Vasilev, K.; Kreiter, M.; Mittler, S.; Knoll, W. *Langmuir*, **2003**, **19**: 9518
- Cumberland, S. L.; Strouse, C. F. *Langmuir*, **2002**, **18**: 269
- Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, **33**: 27
- Whetten, R. L.; Shafiqullin, M. N.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Vezmar, I.; Alvarez, M. M.; Wilkinson, A. *Acc. Chem. Soc.*, **1999**, **32**: 397
- Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C. J.; Harries, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir*, **1998**, **14**: 17
- Hicks, J. F.; Templeton, A. C.; Chen, S. W.; Sheran, K. M.; Jasti, R.; Murray, R. W.; Debord, J.; Schaaf, T. G.; Whetten, R. L. *Anal. Chem.*, **1999**, **71**: 3703
- Jimenez, V. L.; Leopold, M. C.; Mazzitelli, C.; Jorgenson, J. W.; Murray, R. W. *Anal. Chem.*, **2003**, **75**: 199
- Water, C. A.; Mills, A. J.; Johnson, K. A.; Schiffrin, D. J. *Chem. Comm.*, **2003**, 540:
- Chen, S. W.; Murray, R. W. *Langmuir*, **1999**, **15**: 682
- Templeton, A. C.; Hostetler, M. J.; Kraft, C. T.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**: 1906
- Templeton, A. C.; Cliffel, D. E.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 7081
- Chen, S. W.; Templeton, A. C.; Murray, R. W. *Langmuir*, **2000**, **16**: 3543
- Sandhyarani, N.; Resmi, M. R.; Unnikrishnan, R.; Vidyasagar, K.; Ma, S. G.; Antony, M. P.; Selvam, G. P.; Visalakshi, V.; Chandrakumar, N.; Pandian, K.; Tao, Y. T.; Pradeep, T. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 104
- Chen, S. W.; Huang, K.; Stearns, J. A. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 540
- Chen, S. W.; Truax, L. A.; Sommers, J. M. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 3864
- Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Gao, M. Y.; Eychmuller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 3065
- Zhang, H.; Zhou, Z.; Yang, B.; Gao, M. Y. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 8
- Johnson, S. R.; Evans, S. D.; Brydson, R. *Langmuir*, **1998**, **14**: 6639
- Yee, C. K.; Ulman, A.; Ruiz, J. D.; Parikh, A.; White, H.; Rafailovich, M. *Langmuir*, **2003**, **19**: 9450
- Kim, H. S.; Lee, S. J.; Kim, N. H.; Yoon, J. K.; Park, H. K.; Kim, K. *Langmuir*, **2003**, **19**: 6701
- Aoki, K.; Chen, J.; Yang, N.; Nagasawa, H. *Langmuir*, **2003**, **19**: 9904
- Kumar, A.; Mandal, S.; Selvakannan, P. R.; Pasricha, R.; Mandale, A. B.; Sastry, M. *Langmuir*, **2003**, **19**: 6277
- Zhang, F. X.; Han, L.; Israel, L. B.; Daras, J. G.; Maye, M. M.; Ly, N. K.; Zhong, C. J. *Analyst*, **2002**, **127**: 462
- Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. *J. Nature*, **1996**, **382**: 607
- Storhoff, J. J.; Mirkin, C. A. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**: 1849
- Park, S. J.; Taton, T. A.; Mirkin, C. A. *Science*, **2002**, **295**: 1503
- Cao, Y. W. C.; Jin, R. C.; Mirkin, C. A. *Science*, **2002**, **297**: 1536
- Li, Z.; Chung, S. W.; Nam, J. M.; Ginger, D. S.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2003**, **42**: 2306
- Gittins, D. I.; Caruso, F. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 6846
- Caruso, F. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**: 11

- 34 Mayya, K. S.; Gittins, D. I.; Caruso, F. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 3833
- 35 Finklea, H. O. *Electroanalytical chemistry*. Vol. 19. Edited by Bard, A. J.; and Rubinstein, I.; New York: Marcel Dekker: 1996: 109
- 36 Li, D.; Li, J. H. *New J. Chem.*, **2003**, **27**: 498
- 37 Mie, G. *Ann. Phys.*, **1908**, **25**: 377
- 38 Kreibig, U.; Vollmer, M.; *Optical properties of metal clusters*. Berlin: Springer, 1995
- 39 Doremus, R. H. *Langmuir*, **2002**, **18**: 2436
- 40 Grubisha, D. S.; Lipert, R. J.; Park, H. Y.; Driskell, J.; Porter, M. D. *Anal. Chem.*, **2003**, **75**: 5936
- 41 Gearheart, L. A.; Ploehn, H. J.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 12609
- 42 Chen, S. W.; Murray, R. W.; Feldberg, S. W. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 9996
- 43 Hicks, J. F.; Templeton, A. C.; Chen, S. W.; Sheran, K. M.; Jasti, R.; Murray, R. W.; Debord, J.; Schaaff, T. G.; Whetten, R. L. *Anal. Chem.*, **1999**, **71**: 3703
- 44 Chen, S. W.; Murray, R. W.; Feldberg, S. W. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**: 9898
- 45 Chen, S. W.; Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Schaaff, T. G.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L. *Science*, **1998**, **280**: 2098
- 46 Miles, D. T.; Murray, R. W. *Anal. Chem.*, **2003**, **75**: 1251
- 47 Hicks, J. F.; Miles, D. T.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 13322
- 48 Miles, D. T.; Leopold, M. C.; Hicks, J. F.; Murray, R. W. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, **554**: 87
- 49 Miles, D. T.; Murray, R. W. *Anal. Chem.*, **2003**, **75**: 1251
- 50 Quinn, B. M.; Liljeroth, P.; Ruiz, V.; Laaksonen, T.; Kontturi, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 6644
- 51 Chen, S. W.; Yang, Y. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 5280
- 52 Lee, D.; Donkers, R. L.; DeSimone, J. M.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 1182
- 53 Yang, Y.; Chen, S. *Nano. Lett.*, **2003**, **3**: 75
- 54 Chen, S. W.; Pei, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 10607
- 55 Li, D.; Li, J. H. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **372**: 668
- 56 Yamada, M.; Kuzume, A.; Kurihara, M.; Kubo, K.; Nishihara, H. *Chem. Comm.*, **2001**: 2476
- 57 Templeton, A. C.; Cliffler, D. E.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 7081
- 58 Pietron, J. J.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 4440
- 59 Li, D.; Zhang, Y. J.; Jiang, J. G.; Li, J. H. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2003**, **264**: 109
- 60 Li, D.; Li, J. H. *Surf. Sci.*, **2003**, **522**: 105
- 61 Song, W. B.; Okamura, M.; Kondo, T.; Uosaki, K. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, **554**: 385
- 62 Horikoshi, T.; Itoh, M.; Kurihara, M.; Kubo, K.; Nishihara, H. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, **473**: 113
- 63 Fugihara, H.; Nakai, H. *Langmuir*, **2001**, **17**: 6393
- 64 Schneider, B. H.; Dickinson, E. L.; Vach, M. D.; Hojjer, J. V.; Howard, L. V. *Biosens. Bioelectron.*, **2000**, **15**: 597
- 65 Xu, S. P.; Wang, L. Y.; Xu, W. Q.; Zhao, B.; Yuan, H.; Ma, L.; Bai, Y. B.; Fan, Y. G. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2003**, **24**: 900 [许抒平, 王连英, 徐蔚青, 赵冰, 袁航, 马岚, 白玉白, 樊玉国. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2003**, **24**(5): 900]
- 66 Wilson, R. *Chem. Comm.*, **2003**: 108
- 67 Cognet, L.; Tardin, C.; Boyer, D.; Choquet, D.; Tamarat, P.; Lounis, B. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, **100**: 11350
- 68 Kim, Y. J.; Johnson, R. C.; Hupp, J. T. *Nano Lett.*, **2001**, **1**: 165
- 69 Huang, T.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 12498
- 70 Negishi, Y.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 4046
- 71 Zheng, J.; Petty, J. T.; Dickson, R. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 7780
- 72 Labande, A.; Astruc, D. *Chem. Comm.*, **2000**: 1007
- 73 Labande, A.; Ruiz, J.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 1782
- 74 Daniel, M. C.; Ruiz, J.; Nlate, S.; Blais, J. C.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 2617
- 75 Gross, G. M.; Nelson, D. A.; Grate, J. W.; Synovec, R. E. *Anal. Chem.*, **2003**, **75**: 4558
- 76 O'Mahony, T.; Owens, V. P.; Murrhoy, J. P.; Guihen, E.; Holmes, J. D.; Glennon, J. D. *J. Chromatogr. A*, **2003**, **1004**: 181
- 77 Neiman, B.; Grushka, E.; Lev, O. *Anal. Chem.*, **2001**, **73**: 5220
- 78 Luo, J.; Jones, V. W.; Maye, M. M.; Han, L.; Kariuki, N. N.; Zhong, C. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 13988
- 79 Maye, M. M.; Lou, Y. B.; Zhong, C. J. *Langmuir*, **2000**, **16**: 7520
- 80 Niu, Y. H.; Yeung, L. K.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 6840
- 81 Scott, R. W. J.; Datye, A. K.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 3708
- 82 Crooks, R. M.; Zhao, M. Q.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. K. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, **34**: 181
- 83 Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 8340
- 84 Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**: 1957
- 85 Gao, J. X.; Bender, C. M.; Murphy, C. J. *Langmuir*, **2003**, **19**: 9065
- 86 Cao, L. Y.; Zhu, T.; Liu, Z. F. *Acta Phys.-Chim. Sin.*,

2004, 20(2): 211 [曹林有,朱 涛,刘忠范. 物理化学学报
(Wuli Huaxue Xuebao), 2004, 20(2): 211]

[郭向云. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), 2003, 19(2):
174]

87 Guo, X. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2003, 19(2): 174

Electrochemistry of Monolayer Protected Nanoclusters*

Li Di Li Jing-Hong

(State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract In this review, we evaluate the present state in the field of monolayer protected metal nanoclusters with regard to their synthesis, their optical and electrochemical properties and applications. Their quantum capacitance charging phenomenon and electroactive monolayer protected nanoclusters were especially stressed. Finally, we canvass some of the important remaining research opportunities in this field and present a brief outlook. We believe that progresses in this field would greatly promote the development of chemistry, biochemistry and material chemistry.

Keywords: Monolayer protected nanoclusters, Nanomaterial, Electrochemistry,
Quantum capacitance charging