

## 银电极表面上 C<sub>60</sub> 薄膜的表面增强拉曼光谱研究

孙玉华, 鲍芳, 顾伟, 姚建林, 顾仁敖\*

苏州大学化学系, 江苏 苏州 215123

**摘要** 在银电极表面形成一层 C<sub>60</sub> 薄膜, 分别在乙腈溶液和水溶液中进行表面增强拉曼光谱(SERS)研究并将两者进行比较, 从而消除了溶液中的 C<sub>60</sub> 干扰表面吸附 C<sub>60</sub> 的 SERS 谱图的可能性。研究表明, C<sub>60</sub> 分子对称性的降低导致 SERS 谱峰发生了分裂; 表面电磁场的作用使得光谱选律在 SERS 效应中被拓宽, 产生了新的拉曼谱峰。该结果与团簇吸附在粗糙银电极表面的 C<sub>60</sub> 分子的研究结果相似。与之不同的是在乙腈溶液和水溶液中的 SERS 谱图的低波数区内分别在 348 和 311 cm<sup>-1</sup> 左右出现一个新峰, 经过分析可认为该峰与 C<sub>60</sub>-金属基底的相互作用有关。

**关键词** 表面增强拉曼光谱; C<sub>60</sub> 薄膜; 银电极

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)04-0707-04

### 引言

C<sub>60</sub> 在半导体、超导体和医学等许多领域有着广泛的应用, 这使得近年来人们对它各种性质的研究兴趣不断增加<sup>[1, 2]</sup>, 其中 C<sub>60</sub> 与贵金属之间的相互作用是最热门的研究课题之一。利用电化学方法来讨论 C<sub>60</sub> 在金属表面发生电子转移时的热力学和动力学性质以及相应的化学反应信息是一种常用分析手段。Chlistunoff 等<sup>[3]</sup> 详细介绍了通过循环伏安法(CV)、扫描电化学显微镜方法(SECM)等多种电化学手段得到的电极表面 C<sub>60</sub> 膜的一系列电化学性质。但是如果期望能够更加清晰直观地了解 C<sub>60</sub> 膜层的结构和 C<sub>60</sub>-金属基底的相互作用, 单一的电化学方法显然是不够的。作为一种具有单分子层灵敏度的分析测试方法, 表面增强拉曼光谱(SERS)能够较为详细的描述金属电极表面吸附层的结构、吸附物电子结构的改变以及吸附分子与金属电极之间的相互作用。因此将具有高表面灵敏度的 SERS 技术与传统电化学技术结合, 对金属表面 C<sub>60</sub> 的形态及结构的研究将是一件有意义的工作。有关此类的研究已有过一些报道<sup>[4, 5]</sup>。

对于吸附在银电极表面 C<sub>60</sub> 的表面增强拉曼光谱我们作了一些研究, 得到了乙腈溶液中团簇吸附在粗糙银电极表面的 C<sub>60</sub> 分子的表面增强拉曼光谱, 分析了各谱峰归属, 并讨论了其受电极表面的电场作用和电迁移等情况的影响<sup>[6]</sup>。但是溶液中存在的 C<sub>60</sub> 可能会对吸附在银电极表面的 C<sub>60</sub> 的 SERS 谱图产生干扰, 因此在本文中我们首先在银电极表面

制备 C<sub>60</sub> 的薄膜, 再对其进行表面拉曼增强光谱实验。分别研究了乙腈溶液和水溶液中银电极表面 C<sub>60</sub> 薄膜随电极电位变化的 SERS 光谱, 并将两者进行了对照。

### 1 实验部分

#### 1.1 银电极表面粗糙

银电极经 6# 金相砂纸、1, 0.3, 0.05 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉抛光至镜面, 然后用 3 次蒸馏水超声清洗其表面。抛光处理后的银电极置入 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KCl 水溶液中, 采用非原位循环伏安法(Ex situ ORC)进行粗糙。粗糙过程完成后再次用三次蒸馏水冲洗并经氮气吹干待用。

#### 1.2 C<sub>60</sub> 薄膜的制备

为了减少溶液中 C<sub>60</sub> 对谱图的干扰, 以便更好地考察 C<sub>60</sub> 在银电极表面的光谱电化学特征, 我们设法在电极表面形成一层 C<sub>60</sub> 薄膜。首先取两滴含有 10 mmol · L<sup>-1</sup> C<sub>60</sub> 的甲苯溶液, 滴在粗糙好的银电极表面, 在氮气氛围下待甲苯完全蒸发后, 将电极分别移入无水乙腈和水溶液中待用。同时, 由于四丁基铵阳离子有助于 C<sub>60</sub><sup>n-</sup> 的稳定, 因此这里的乙腈溶液使用了 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 的 N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Br 作为支持电解质。

#### 1.3 实验仪器

拉曼光谱实验采用法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微拉曼系统, 激发线为 632.8 nm 的 He-Ne 激光, 电位控制使用 EG&G 公司的 PAR-173 型恒电位仪。采用三电极体系, 以铂环电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比

收稿日期: 2006-02-08, 修订日期: 2006-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(29873033)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室项目

作者简介: 孙玉华, 1976 年生, 苏州大学化学系硕士研究生 \* 通讯联系人 e-mail: ragu@suda.edu.cn

电极,并以盐桥与电解池相连。

所用试剂均为分析纯,所有电位皆相对于 SCE。

## 2 结果与讨论

### 2.1 含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}$ 的乙腈溶液中银电极上 $\text{C}_{60}$ 薄膜的 SERS

如图 1 所示,在开路电位下,仅得到了少量  $\text{C}_{60}$  的特征谱峰且强度较弱。此时,在氮气氛下甲苯蒸发后形成的  $\text{C}_{60}$  膜层较薄且只能简单地覆盖在电极表面, $\text{C}_{60}$  与电极表面作用较弱且更趋向于简单的物理吸附,所以得到的谱峰较少且强度小。随电位负移到  $-0.6 \text{ V}$ ,  $\text{C}_{60}$  谱峰突然消失,而在  $\sim 348 \text{ cm}^{-1}$  出现一宽而强的峰,这与乙腈溶液中  $\text{C}_{60}$  的悬液在银电极表面的 SERS 谱图存在很大的差异。Garrell 等<sup>[4]</sup>在金电极上得到  $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$  的新峰, Moscovits 等<sup>[5]</sup>在  $341 \text{ cm}^{-1}$  也观察到一新峰,并且都把它们归因于  $\text{C}_{60}$  与金属基底的直接作用。因此可以认为本实验中出现在  $348 \text{ cm}^{-1}$  左右的峰同样也可能与  $\text{C}_{60}$  与金属基底的作用有关。当电位逐渐回到  $-0.1 \text{ V}$  时(如图 1 所示,其中“R”指电位第一次返回),  $\text{C}_{60}$  的谱峰又重新出现,并且其强度也略有提高。在该体系中,按照上面的实验进程把电位重新负扫,在  $-0.2 \text{ V}$  时(如图 2 所示),意想不到的得到了高质量的  $\text{C}_{60}$  表面拉曼光谱图。这可能是因为在第一圈的循环伏安扫描过程中,  $\text{C}_{60}$  膜先溶解后又获得电子沉积在电极表面,同时该电位区间的循环过程中也会伴有表面银原子的氧化还原发生。这就相当于一次原位的电化学 ORC 粗糙过程,部分  $\text{C}_{60}$  会作为配体与电极表面的银原子共同组成具有高 SERS 活性的团簇。将此时  $\text{C}_{60}$  的

SERS 谱峰位置与常规拉曼光谱相比较(如表 1 所示),可以发现,与银电极表面  $\text{C}_{60}$  悬液的 SERS 研究结果相似,由于表面  $\text{C}_{60}$  分子对称性的降低导致了  $H_g$  振动模式 5 重简并态的失去,从而使谱峰发生了分裂<sup>[7]</sup>(如  $1575 \text{ cm}^{-1}$  分裂为  $1541$  和  $1577 \text{ cm}^{-1}$ ;  $739 \sim 877 \text{ cm}^{-1}$  的多个峰是  $774 \text{ cm}^{-1}$  分裂的结果;  $1026, 1056$  和  $1103 \text{ cm}^{-1}$  的出现也许与  $1099 \text{ cm}^{-1}$  的分裂有关)。同时,由于表面电磁场的作用,光谱选律在 SERS 效应中被拓宽,使得在拉曼活性中被禁阻的振动模式获得拉曼活性,产生了新的拉曼谱峰(如  $999, 1126, 1273, 1367, 1389 \text{ cm}^{-1}$  等)。

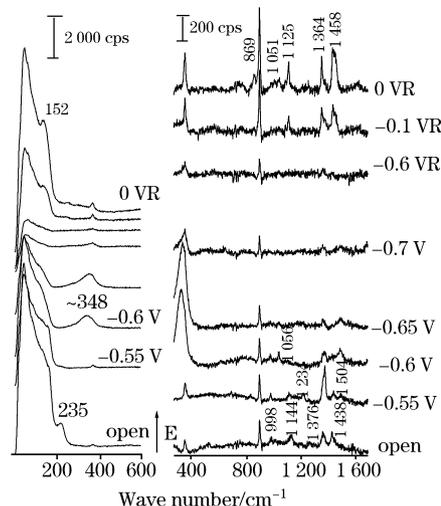


Fig. 1 The SERS spectra of the  $\text{C}_{60}$  film on Ag electrodes in the  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{Br}$  acetonitrile

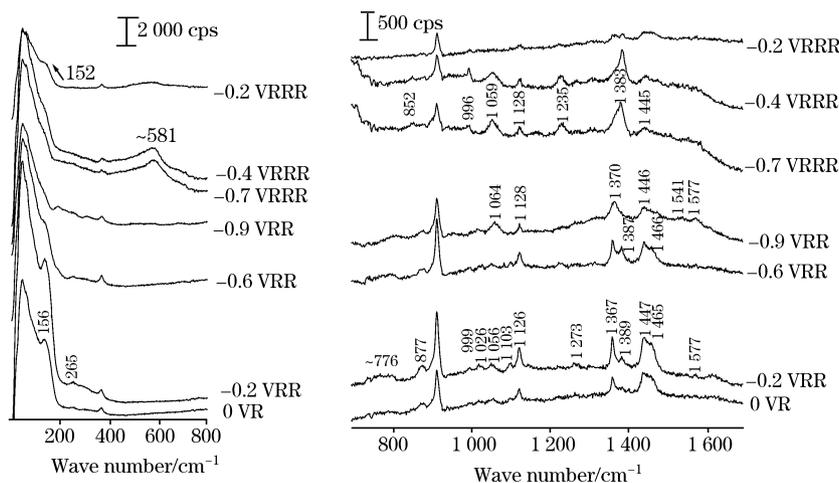


Fig. 2 The SERS spectra of the  $\text{C}_{60}$  film on Ag electrodes in the  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{Br}$  acetonitrile solution after *in-situ* ORC

与第一次电位负移过程中在  $-0.7 \text{ V}$  时其表面信号基本消失相比(如图 1),经现场粗糙后的电极的电位继续直至负移到  $-1.7 \text{ V}$  时,拉曼谱峰才基本消失,这个实验现象也进一步证明了  $\text{C}_{60}$  会作为配体与电极表面的银原子共同组成具有 SERS 活性团簇的可能性。另外,为了更清晰地分辨银电

极表面吸附的  $\text{C}_{60}$  各峰,在较正的电位下取出电极,并用氮气吹干其表面,测得的表面拉曼光谱如图 3,所得各谱峰的强度更大,由此也说明了在电极经历氧化还原过程中  $\text{C}_{60}$  与基底作用而再生成了稳定的表面膜。

Table 1 Raman frequencies of C<sub>60</sub>

Raman/cm <sup>-1</sup> [A]	SER Spectra(Acetonitrile solution)[B]	SER spectra(Water Solution)[C]	Assignment
273	265		H <sub>g</sub> squashing
		311	
437		381, 392	H <sub>g</sub>
496		504, 522	A <sub>g</sub> breathing
527	~585	600, 611	F <sub>1u</sub>
577			F <sub>1u</sub>
710	711vw	712	H <sub>g</sub>
774	739~877	763vw, 802, 821vw, 854	
	999	999	
1 099	1 026, 1 056, 1 103	1 088	H <sub>g</sub>
	1 126	1 128	
1 183		1 157vw	F <sub>1u</sub> (An infrared active mode)
1 250	1 229vw	1 234	H <sub>g</sub>
	1 273, 1 367, 1 389	1 273, 1 315, 1 392	
1 428			H <sub>g</sub> , F <sub>1u</sub>
1 470	1 447, 1 465	1 449, 1 468	A <sub>g</sub> pentagonal pinch
1 575	1 541, 1 577	1 557, 1 586	

[A]: data from ref 8; [B]: in our work 2. 1, at -0. 2 V(after in-situ ORC); [C]: in our work 2. 2, at -0. 1V(vw-very weak)

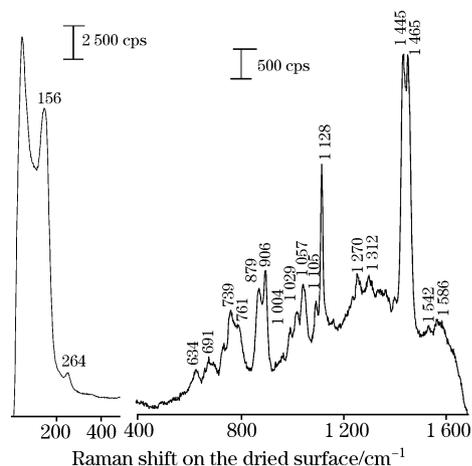


Fig. 3 The SER spectra of the C<sub>60</sub> film formed at more positive potential on Ag electrodes after being dried by N<sub>2</sub>

## 2.2 含有 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KCl 的水溶液中银电极上 C<sub>60</sub> 薄膜的 SERS

为了与 2.1 中所述的结果相比较, 我们研究了 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KCl 水溶液中银电极表面的 C<sub>60</sub> 薄膜随电位变化的吸附行为, 结果如图 4 所示。其中在 -0.1 V 所得的谱峰列在表 1 中的 [C]。以往 Garrell 等<sup>[4]</sup> 在 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KCl 水溶液中的金电极上考察了 C<sub>60</sub> 拉曼谱峰的变化, 由于没有得到 Cl<sup>-</sup> 与电极作用的表面拉曼谱峰, 因此认为其对 C<sub>60</sub> 的吸附没有影响。然而图 4 中可以清楚地观察到位于 220 cm<sup>-1</sup> 极强的 Ag-Cl<sup>-</sup> 谱峰, 这是因为在 Garrell 研究体系中电极表面吸附 C<sub>60</sub> 的量较多, 所以当吸附的 C<sub>60</sub> 较少时, 特性吸附离子依然会对 C<sub>60</sub> 的吸附产生较大的影响。

电位由 -0.1 V 而负移的过程中, 拉曼谱峰强度先稍有增加, 后逐渐减小, 至 -1.1 V 时各峰仍清晰可见。电位重

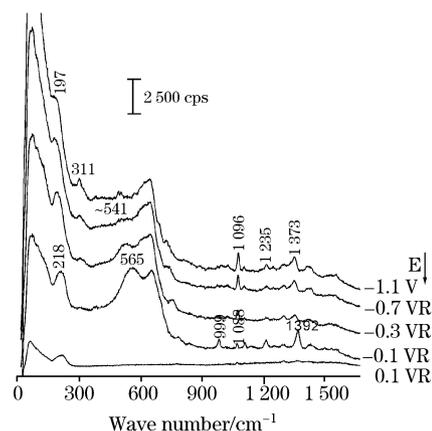
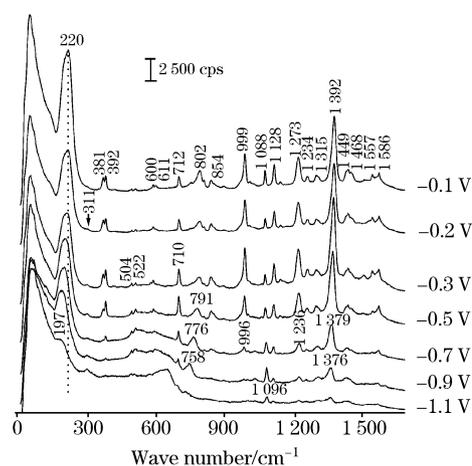


Fig. 4 The SER spectra of the C<sub>60</sub> film on Ag electrodes in a 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KCl solution

新正扫, 谱峰虽然重现, 但是强度大大减小, 这可能与电位循环过程中电极表面的 SERS 活性的部分或全部不可逆消失有关, 特别是电位扫至 0.1 V 时电流突然增大并且未检测到  $C_{60}$  的谱峰, 此时银电极已被氧化而导致 SERS 活性位的彻底消失。

另外, 同样由于  $C_{60}$  分子对称性的降低使五重简并态的  $H_g$  振动模式发生分裂, 产生几个清晰可辨的谱峰, 在本实验中所得到分裂的双峰更为明显 (504 和 522  $cm^{-1}$ ; 381 和

392  $cm^{-1}$ ; 600 和 611  $cm^{-1}$ ; 1 557 和 1 586  $cm^{-1}$ )。同时, 与在乙腈溶液中相同, 表面电磁场的作用导致光谱选律在 SERS 效应中被拓宽, 从而使拉曼活性中部分被禁阻的振动模式具有了拉曼活性, 得到了新的拉曼谱峰。

与 2.1 节中相似, 在低波数区得到的位于 311  $cm^{-1}$  的弱峰同样可能归属于  $C_{60}$ -金属基底的作用。

**致谢:** 该实验在厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室完成, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Alieva E V, Kuzik L A—Yakovlev V A, et al. Chem. Phys. Lett., 1999, 302: 528.
- [2] Akers K L, Douketis C, Haslett T L, et al. J. Phys. Chem., 1994, 98: 10824.
- [3] Chlistunoff J, Cliffel D, Bard A J. Thin Solid Films, 1995, 257: 166.
- [4] Garrell R L, Herne T M, et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 6302.
- [5] Akers K L, Cousins L M, Moscovits M. Chem. Phys. Lett., 1992, 190: 614.
- [6] GU Wei, SUN Yu-hua, GU Ren-ao(顾伟, 孙玉华, 顾仁敖). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 1991.
- [7] Zhong Y, Du Y H, Shapley J R, et al. Chem. Phys. Lett., 1993, 205: 508.

## Study on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of $C_{60}$ Films on Ag Electrodes

SUN Yu-hua, BAO Fang, GU Wei, YAO Jian-lin, GU Ren-ao\*

Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215123, China

**Abstract** The thin films of  $C_{60}$  on Ag electrodes were studied by in situ surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) in acetonitrile solution and water solution respectively. The influence of  $C_{60}$  from bulk solution on the SERS of the adsorbed  $C_{60}$  was removed by pre-forming  $C_{60}$  films on the electrode. The results indicate that the split of some relevant Raman bands was attributed to the loss of vibrational degeneracy due to the lowering of the  $C_{60}$  molecular symmetry. Moreover, the surface selection rule was extended because of the influence of the surface electromagnetic field in which some forbidden modes became Raman-active. The results were similar to that of  $C_{60}$  molecules adsorbed on Ag electrode in the solution of  $C_{60}$ . A weak band at about 348 and 311  $cm^{-1}$  was observed for the  $C_{60}$  films in acetonitrile solution and in aqueous solution respectively, which could be assigned to the interaction of  $C_{60}$  and Ag electrode surface.

**Keywords** Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS);  $C_{60}$  films; Ag electrode

(Received Feb. 8, 2006; accepted May 16, 2006)

\* Corresponding author