

2016-02-29

Adsorption Behavior of Rhodamine 6G on Silver Surfaces Studied by Electrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

Chan-juan CHEN

Cheng ZONG

Guo-kun LIU

Bin REN

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;
bren@xmu.edu.cn

Recommended Citation

Chan-juan CHEN, Cheng ZONG, Guo-kun LIU, Bin REN. Adsorption Behavior of Rhodamine 6G on Silver Surfaces Studied by Electrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(1): 32-36.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150819

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss1/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150819

Artical ID:1006-3471(2016)01-0032-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(1): 32-36

Http://electrochem.xmu.edu.cn

银表面罗丹明 6G 的电化学表面增强拉曼光谱研究

陈婵娟¹, 宗 铖¹, 刘国坤², 任 斌^{1*}

(1. 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005;
2. 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学环境与生态学院, 福建 厦门 361102)

摘要: 罗丹明 6G(Rhodamine 6G, R6G)是单分子表面增强拉曼光谱(SM-SERS)研究中最常用的探针分子之一, 对 R6G 分子在表面吸附行为的研究有助于了解 R6G 分子和表面的相互作用. 本文应用电化学和电化学表面增强拉曼光谱技术, 研究不同电位下 R6G 的银电极表面的吸附行为. 结果表明, 随着电位负移罗丹明 6G 在银表面上从垂直吸附转为倾斜吸附, 该变化和碱性条件下吸附于金纳米粒子上 R6G 的吸附构象一致. 这说明, 在部分单分子实验中所发现的 R6G 反常光谱其来源是单个 R6G 分子在表面吸附取向变化. 本研究对后续详细分析 SM-SERS 研究中单分子 SERS 谱峰变化的机制有一定的参考价值.

关键词: 罗丹明 6G; 吸附取向; 电化学; 电化学表面增强拉曼光谱

中图分类号: TM912; O646

文献标识码: A

表面增强拉曼光谱 (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) 具有超高的表面灵敏度, 可以获得吸附在特定金属表面上(亚)单层分子甚至单分子的振动信号, 广泛应用于表面科学、生物医药以及环境监测等领域^[1].

作为第一个被用于实现 SERS 单分子检测的明星分子^[2], 罗丹明 6G(R6G)在可见光区具有强的共振拉曼效应, SERS 信号强, 在大量实验和理论研究中被选为探针分子开展单分子 SERS 研究^[3-8]. 在单分子 SERS 检测中, 已经发现单分子 R6G 的光谱会出现不同于常规 SERS 光谱特征, 如峰宽变窄^[3]、闪烁^[4-6]、峰相对强度变化^[7-8]、甚至新峰出现^[7-8]等现象. 通常将相对强度变化或者新峰出现的现象归因于单个 R6G 分子在表面吸附、表面微环境改变以及分子与表面相互作用的差异. 虽然已有大量的利用 R6G 作为探针分子的工作, 但仅有少量文章讨论 R6G 分子在表面的吸附行为, 尚不能详细描述 R6G 分子和表面的相互作用机制和吸附行为, 更无法将这些谱峰的变化和单个分子的行为直接关联. Hildebrandt 估算没有 Cl⁻ 时每个银

纳米粒子 (35 nm) 最多可吸附 1.8×10^4 个 R6G 分子, 而有 Cl⁻ 存在时, 每个银纳米粒子上仅仅有 3.3 个 R6G 分子处于 SERS 活性位, 但 SERS 信号却提高 10 倍^[9]. Nie 等发现, 当存在 Cl⁻ 时 R6G 在银纳米粒子表面的 SERS 信号增强了 $10^2 \sim 10^3$ 倍, 他们认为是化学增强的影响^[10]. 而 Futamata 等系统地研究阴离子对 R6G 的 SERS 信号影响后发现, 强吸附 Cl⁻ 和 Br⁻ 等阴离子会帮助 R6G 吸附在银表面, 提高 SERS 信号, 而过强吸附的 CN⁻ 和 S₂O₃²⁻ 却会降低 R6G 的 SERS 信号^[11]. 此外, 他们还发现碱性条件下 R6G 在金表面吸附的构象会发生变化^[12]. 需要特别指出, R6G 的 SERS 前期工作主要关注 R6G 吸脱附对 SERS 信号强度的影响, 尚缺乏对 R6G 吸附构型对谱峰相对强度和新峰生成的影响的研究. 对 R6G 在表面的吸附行为的深入研究, 有助于理解单分子 SERS 中光谱变化的机理.

电化学 SERS (EC-SERS) 可以很容易通过改变电极电位、溶液组分等方法来改变分子和电极的相互作用^[13]. 通过分析特征谱峰的频率和强度随电位变化的情况以及谱峰的生成与消失, 可获取

收稿日期: 2015-08-19, 修订日期: 2015-09-28 * 通讯作者, Tel: (86-592)2186532, E-mail: bren@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21227004, No. 21321062, No. J1310024, No. 21473140), 科技部 973 项目 (No. 2013CB933703, No. 2011YQ03012406) 以及教育部创新团队基金 (No. IRT13036) 资助

界面物种的分子结构、表面的成键方式、吸附构型和取向等信息^[14]. 因此, EC-SERS 技术已经成为从分子水平上研究各种界面的结构和过程的重要电化学界面研究技术之一, 但迄今未有 EC-SERS 详细研究 R6G 在电极表面吸附行为的报道. 为深入理解 R6G 在表面上的吸附和反应行为, 本文采用电化学粗糙的银电极, 利用电化学 SERS 研究 R6G 在银电极表面的吸附构象, 以理解 R6G 复杂的单分子 SERS 行为.

1 实验

1.1 试剂与仪器

罗丹明 6G、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、氢氧化钠(NaOH)、丙酮、乙醇、 α - Al_2O_3 抛光粉、超纯水. 拉曼光谱仪器为 inVia 共聚焦显微拉曼光谱仪(英国, Renishaw, 632.8 nm 激光光源). 恒电位仪为 CHI 电化学测试系统(上海辰华). 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 文中所有电位均以 SCE 为参照.

1.2 SERS 活性银电极制备方法

用 6# 金相砂纸将直径 2 mm 的银电极打磨至表面平整、光亮, 然后依次在水、丙酮、乙醇、水中超声清洗, 每次超声 5 min. 接着依次用 1、0.3、0.05 μm 的 α - Al_2O_3 粉末抛光至镜面光亮, 每个尺寸抛光结束后用超纯水超声清洗 3 次, 每次超声 5 min, 得到平整、洁净的银电极. 将抛光的银电极置于 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液中进行电化学氧化还原粗糙处理. 电化学粗糙条件如下: 控制工作电极电位先以 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率从 -1.3 V 扫描至 0.2 V, 再以 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率从 0.2 V 扫描至 0.5 V, 接着迅速从 0.5 V 跃回 -1.3 V, 最后以 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描至 -1.5 V, 获得 SERS 活性银电极备用.

1.3 R6G 的电化学 SERS 实验

将粗糙银电极放置于 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ R6G + $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中吸附 2 h, 然后用大量超纯水冲洗表面, 除去物理吸附的 R6G 分子. 将电极装配入电化学拉曼光谱电解池中, 以不含 R6G 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 作为支持电解质溶液. 控制工作电极表面至窗片下表面的液层厚度约为 500 μm . 电解池为三电极系统, 工作电极为 SERS 活性银电极, 参比电极为饱和甘汞(SCE)电极, 对电极为铂环对电极. 电化学 SERS 实验中, 工作电极电位以 0.1 V 为步长, 从 -0.1 V 往 -1.0 V 逐渐阶跃. 每次阶跃至设定电位后, 等待电位稳定 3 min 后开始采谱, 连续采集 5 张光谱.

2 结果与讨论

2.1 吸附 R6G 的银电极电化学响应

考虑到没有 Cl^- 存在时, R6G 与银表面作用弱无法获得可靠的 SERS 信号^[10-11], 因此, 实验中使用 NaCl 作为电解质进行实验. 图 1A、1B 分别是粗糙银电极和吸附 R6G 分子的粗糙银电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中的循环伏安曲线(CV). 对比二者的循环伏安曲线, 并不能看出明显的差异. 吸附 R6G 的银电极的 CV 并未出现新的电流峰, 表明在银电极表面吸附的 R6G 在该电位区间并没有发生氧化还原反应. 据文献报道^[15], -0.5 V 出现的氧化还原峰来源于氯离子诱导的电极表面结构重构. 但从电化学 SERS 中作者却发现, 该分子在所研究的电位区间有着明显的谱峰变化. 如果一个表界面的过程仅涉及分子吸附构型改变而不涉及电荷转移时, 在 CV 上就没有电流峰产生, 也就无法仅仅通过 CV 研究分子在表面的电化学行为. 也

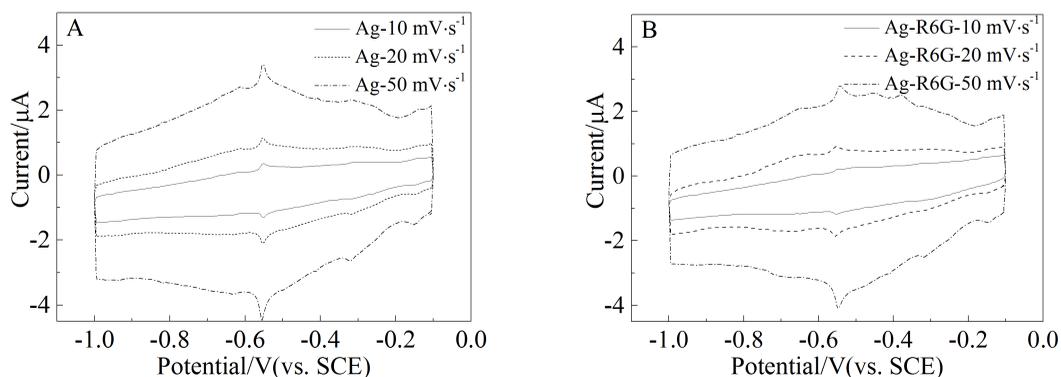


图 1 粗糙银电极(A)和吸附了 R6G 分子的粗糙银电极(B)在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中的循环伏安图

Fig. 1 The cyclic voltammograms of a rough silver electrode (A) and a R6G-adsorbed silver electrode (B) in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution (scan rates are indicated in the figure)

因此,能够提供分子指纹信息的 EC-SERS 方法在研究 R6G 在银电极上的行为时具有突出的优势.

2.2 R6G 在银电极上的原位 EC-SERS 研究

图 2 是不同电位下 R6G 在银电极表面的原位 EC-SERS 谱图. 从开路电位 (-0.1 V) 开始一直到 -0.6 V, 谱峰的位置和相对强度都没有明显变化. 但是, 当电位继续负移至 -0.7 V 时, 1575 和 1600 cm^{-1} 相对强度发生反转. 451 cm^{-1} 谱峰强度出现明显增强. 随着电位进一步负移, 1575 cm^{-1} 逐渐消失而 1600 cm^{-1} 逐渐增强. 同时, 其他谱峰也发生明显变化, 1511 cm^{-1} 峰强度逐渐减弱直至消失, 1127、1088、774、608 cm^{-1} 峰强逐渐减弱. 同时, 出现了位于 1478、1446、1406、1339、1293、1241、1218 和 592 cm^{-1} 等新峰且逐渐增强. 1183 cm^{-1} 处的谱峰位移动到 1189 cm^{-1} . 将 -1.0 V 的光谱与 -0.1 V 的光谱对照, 可以看出 R6G 谱峰发生了实质性的变化, 表明分子在表面的吸附行为有了根本的改变. 电位反扫的实验表明 R6G 在银电极的吸附变化是可逆的 (如图 2B). 为从谱峰随电位的变化分析分子在表面的吸附行为, 需要细致分析谱峰的归属. Kawata 等针对 R6G 开展了细致的 DFT 计算, 并对不同的谱峰进行很好的归属^[6]. 将所获得的光谱与其计算结果对照, 可以发现, 强度减弱的谱峰如 1575 和 1088 cm^{-1} 等主要归属于 R6G 苯环的面内振动, 1511、1127、774、608 cm^{-1} 等归属于 R6G(夹)氧杂蒽环的面内振动, 而强度增强的谱峰如 1600、1446、1218 cm^{-1} 归属于 R6G 苯环的面外振动, 1478、1401 cm^{-1} 归属于与 N 相连乙基 ($\nu_{\text{C}-\text{CCH}}$). 这些明显的面内和面外振动峰的相对强度的变化表

明, 在 -0.7 V 时 R6G 分子的吸附取向可能发生了改变. 在较正电位区, 氧杂蒽环面内振动峰均得到增强而苯环面外振动峰均较弱, 表明 R6G 分子是通过(夹)氧杂蒽环垂直吸附于金属表面 (如图 4A 所示). 而在负电位下, 苯环面外振动峰都得到了增强, 但氧杂蒽环面内振动峰减弱, 表明 R6G 分子是以氧杂蒽环倾斜地吸附于金表面, 使得苯环平行于表面. 在负电位区的光谱特征与 Futamata 报道的在碱性条件下 R6G 吸附在金纳米粒子上的谱峰极为类似^[12], 如图 2B. 为探讨各种因素对吸附行为的影响, 作者同时开展了不同 pH 和电位下的 SERS 研究.

图 3 是在不同 pH 和电位条件下 R6G 吸附于银和金表面的 SERS 光谱, 所有光谱以最大值做归一化. 从图 3 中可以看出, pH = 6 时, 不论在银还是金表面, 其光谱特征基本一致 (如图 3 中 c、g), 表明在中性环境下 R6G 在金表面和银电极表面吸附行为一致. 由于测到的信号中, 氧杂蒽环面内振动峰都得到增强而苯环面外振动峰都较弱, 表明 R6G 分子是通过(夹)氧杂蒽环垂直吸附于金属表面 (如图 4A 所示). 银表面在碱性条件下很容易发生氧化^[17], 使得表面情况非常复杂, 结果重现性较差, 因此在本文中作者不讨论碱性条件下 R6G 的吸附. 而碱性条件下在金表面的 R6G 给出的光谱特征与金和银在 -1.0 V 下的光谱特征高度一致 (如图 3 中 h、e、a). 从其光谱特征发现苯环面外振动峰都得到了增强, 而氧杂蒽环面内振动峰减弱, 根据这一光谱特征, 作者认为, 在碱性条件下 R6G 分子是以氧杂蒽环倾斜地吸附于金表面, 使得苯

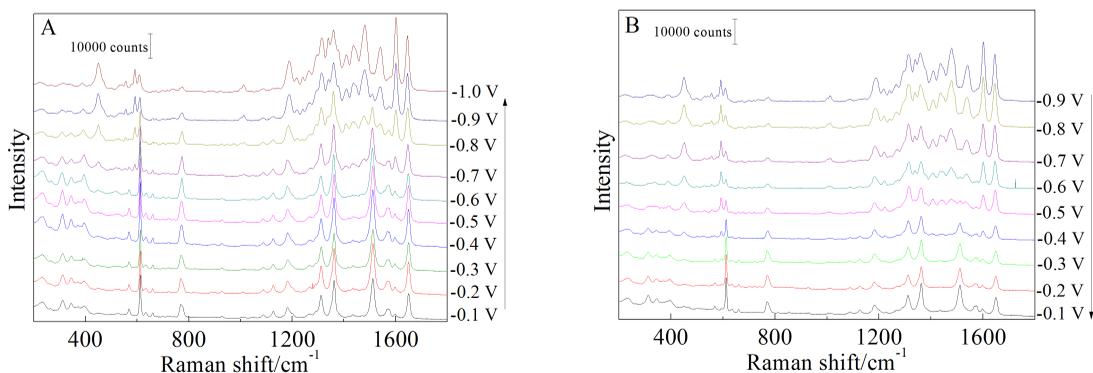


图 2 不同电位下 R6G 在银电极的 SERS 光谱

A. 电位从 -0.1 V 到 -1.0 V; B. 电位反扫从 -0.9 V 到 -0.1 V

Fig. 2 The potential-dependent SERS spectra of R6G adsorbed on a rough silver electrode

A. -0.1 V ~ -1.0 V; B. -0.9 V ~ -0.1 V

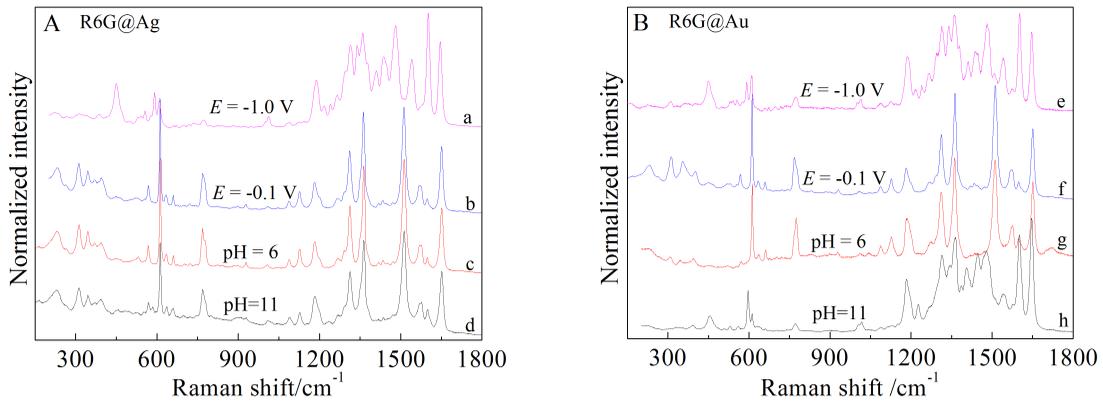


图 3 不同 pH 和不同电位下吸附在银(A)和金(B)表面的 R6G 的 SERS 光谱(所有光谱以最大值做归一化)

Fig. 3 The normalized SERS spectra of R6G adsorbed on Ag (A) and Au (B) surfaces (All the spectra were normalized by the maximum peaks)

环平行于表面,面外振动得到增强.发生此吸附取向改变的根本原因可能是由于 R6G 在碱性条件下其 $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 会失去 H,在 N 上产生 1 个孤对电子,诱导 R6G 平躺在表面,但由于 N 上乙基的位阻效应,使得 R6G 只能倾斜吸附于金表面^[12](如图 4B).通过对碱性条件下光谱特征的分析及其与负电位下的光谱一致性,作者认为在负电位下 R6G 都是倾斜吸附在银和金表面.取向从正电位区的垂直取向改变为倾斜取向的关键原因在于,当电位负移时,R6G 带正电的 N 端受到静电吸引作用,靠近表面,从而导致 R6G 倾斜吸附.

作者在实验中观察到的 1575 和 1600 cm^{-1} 相对强度发生反转以及 592 cm^{-1} 出现新峰的现象也出现在其他研究组的银表面 R6G 单分子 SERS 研究中^[7-8].文献对 R6G 反常 SERS 光谱有两种可能解释:1)局域环境的差异导致 R6G 共振发生变化;2)分子吸附取向改变.依据前面的实验结果,可以认为这些在单分子实验中出现的反常谱图特征是来源于 R6G 在表面吸附取向的改变,而不是之前

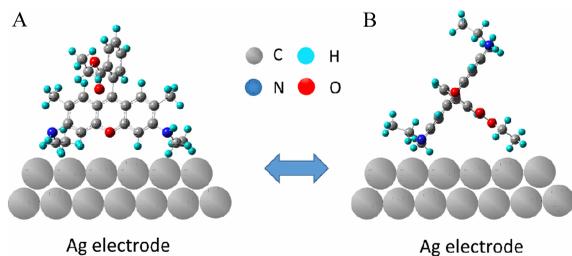


图 4 R6G 在表面垂直(A)和倾斜(B)吸附的示意图

Fig. 4 The scheme illustrates the perpendicular (A) and inclined (B) orientations of R6G on the surface

认为的表面微环境对分子共振效应的影响.

3 结论

本文利用 electrochemical 表面增强拉曼光谱研究了粗糙银电极表面的 R6G 的吸附行为以及不同 pH 和电位下金和银表面 R6G 的吸附行为.作者认为,在常规条件下(中性或开路电位时),R6G 分子垂直吸附于银和金表面.在 $-0.7 \sim -1.0\text{ V}$ 电位区间,R6G 分子由于静电作用,逐渐倾斜吸附于银表面.这种吸附取向和 -1.0 V 以及碱性条件下 R6G 在金表面吸附取向相同.研究结果表明,在部分研究组的单分子 SERS 实验中所发现 R6G 的反常光谱是来源于单个 R6G 分子在表面吸附取向变化,这有助于将单分子 SERS 光谱变化与单个 R6G 的表面行为相关联,并有助于解读不同于常规 R6G 信号的单分子信息,这一工作将是未来开展单粒子或单分子 electrochemical 表面增强拉曼光谱研究的重要支撑.

参考文献(References):

- [1] Schlücker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(19): 4756-4795.
- [2] Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- [3] Dieringer J A, Lettan R B, Scheidt K A, et al. A frequency domain existence proof of single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(51): 16249-16256.
- [4] Emory S R, Jensen R A, Wenda T, et al. Re-examining the origins of spectral blinking in single-molecule and single-nanoparticle SERS[J]. *Faraday Discussions*, 2006, 132:

- 249-132.
- [5] Bosnick K A, Jiang J, Brus L E. Fluctuations and local symmetry in single-molecule rhodamine 6G Raman scattering on silver nanocrystal aggregates[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(33): 8096-8099.
- [6] Futamata M, Maruyama Y, Ishikawa M. Local electric field and scattering cross section of Ag nanoparticles under surface plasmon resonance by finite difference time domain method[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(31): 7607-7617.
- [7] Vosgröne T, Meixner A. Surface- and resonance-enhanced micro-Raman spectroscopy of xanthene dyes: From the ensemble to single molecules[J]. *ChemPhysChem*, 2005, 6(1): 154-163.
- [8] Šašić S, Itoh T, Ozaki Y. Detailed analysis of single-molecule surface-enhanced resonance Raman scattering spectra of Rhodamine 6G obtained from isolated nano-aggregates of colloidal silver [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, 36(6/7): 593-599.
- [9] Hildebrandt P, Stockburger M. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of Rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(24): 5935-5944.
- [10] Doering W E, Nie S M. Single-molecule and single-nanoparticle SERS: Examining the roles of surface active sites and chemical enhancement[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(2): 311-317.
- [11] Maruyama Y, Futamata M. Anion induced SERS activation and quenching for R6G adsorbed on Ag nanoparticles[J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 448(1): 93-98.
- [12] Yajima T, Yu Y, Futamata M. Steric hindrance in cationic and neutral rhodamine 6G molecules adsorbed on Au nanoparticles[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44(3): 406-411.
- [13] Wu D Y, Li J F, Ren B, et al. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(5): 1025-1041.
- [14] Tian Z Q, Ren B. Adsorption and reaction at electrochemical interfaces as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2004, 55: 197-229.
- [15] Otsuka I, Iwasaki T. Chloride ion-induced large scale reconstruction on an electrochemically roughened Ag electrode[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1990, 8(1): 530-533.
- [16] Watanabe H, Hayazawa N, Inouye Y, et al. DFT vibrational calculations of rhodamine 6G adsorbed on silver: Analysis of tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(11): 5012-5020.
- [17] Huang Y F, Zhang M, Zhao L B, et al. Activation of oxygen on gold and silver nanoparticles assisted by surface plasmon resonances[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(9): 2353-2357.

Adsorption Behavior of Rhodamine 6G on Silver Surfaces Studied by Electrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

CHEN Chan-juan¹, ZONG Cheng¹, LIU Guo-kun², REN Bin^{1*}

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361002, Fujian, China)

Abstract: Rhodamine 6G (R6G) is one of the most common probe molecules employed in single molecule surface-enhanced Raman spectroscopy (SM-SERS). The study in adsorption behavior of R6G will help understand the interactions between R6G and surface. In this paper, we used electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) to study the potential-dependent adsorption behavior of R6G on silver electrodes. Our results show that when the potential moved negatively, the orientation of R6G on silver surface changed from vertical to inclined adsorption. This result indicates that the abnormal SM-SERS spectra of R6G observed in the former SM-SERS studies from other research groups are due to the reorientation in the R6G molecule on the surface rather than the change in resonance effect of R6G. Such a detailed study will assist the understanding for the spectral change of SERS in SM-SERS studies.

Key words: rhodamine 6G; adsorption behavior; electrochemistry; electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy