

# 电极表面结构及有机添加剂对 C<sub>60</sub>电还原过程的影响\*

杨 勇 蒋奕松 林祖康

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门, 361005)

**摘要** 研究了不同电极表面结构及有机添加剂对 C<sub>60</sub>电还原过程的影响. 实验结果表明, 富勒烯及其阴离子的电还原活性取决于电极表面结构的影响, 即:  $i_{pc}(\text{多晶}) > i_{pc}[\text{Pt}(111)] > i_{pc}[\text{Pt}(110)]$ , 且在 Pt(111)及 Pt(110)晶面上 C<sub>60</sub><sup>-</sup>及 C<sub>60</sub><sup>2-</sup>的还原电位均有一定的位移. 另外, 实验结果还表明当溶液中分别添加苯胺及邻氨基酚时, 其对 C<sub>60</sub>电还原过程的影响机理将有所不同.

**关键词** C<sub>60</sub>, 单晶电极, 表面结构, 苯胺及其衍生物, C<sub>60</sub>-苯胺配合物

以 C<sub>60</sub>为代表的碳原子簇及其衍生物的合成、性能与表征是近年来物理、化学和材料科学的前沿课题之一. 电化学方法是研究原子簇及其化合物氧化还原性能的有力手段, 已用于研究 C<sub>60</sub>分子多达 6 个电子的还原性能<sup>[1]</sup>, 并发现 C<sub>60</sub>及其有机衍生物的第一、第二及第三电子还原峰电位分别与它们的 LUMO 或 LUMO+1 能级线性相关<sup>[2]</sup>. 进而从还原峰电位的数值可预测原子簇分子的 LUMO 或 LUMO+1 轨道的变化及顺序.

尽管到目前为止对 C<sub>60</sub>的电化学性质已进行了不少研究, 但尚未见到关于 C<sub>60</sub>在不同单晶电极表面电化学行为的研究报道. 因此, 深入研究 C<sub>60</sub>在不同单晶电极表面的多电子还原过程, 可望了解电极表面结构对 C<sub>60</sub>电还原过程的影响, 比较发生结构畸变的 C<sub>60</sub>阴离子在结构有序电极表面还原性能的差异, 即可进一步分析溶液分子结构差异对固/液界面电荷传递过程的影响.

本文利用循环伏安法研究了 C<sub>60</sub>在不同单晶及多晶铂电极上的表面电化学性能, 并且初步研究了溶液中添加苯胺及邻苯二酚对 C<sub>60</sub>电还原过程的影响.

## 1 实 验

C<sub>60</sub>(纯度 99.9%, 北京大学化学系); 溶剂甲苯与乙腈均为分析纯并按标准文献方法<sup>[3]</sup>进行纯化. 自制支持电解质四氟硼酸合四丁基铵(TABF<sub>4</sub>)经甲醇重结晶、洗涤及真空干燥备用. 其余有机试剂也做了相应除水处理(如苯胺经减压重蒸馏及加入 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 干燥).

所采用的铂多晶电极为直径 6 mm 的圆盘电极, 铂单晶电极: Pt(111)( $A=3.52 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>), Pt(110)( $A=2.54 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>)电极由本实验室孙世刚研究员提供.

多晶电极实验前均经 5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 金相砂纸打磨, 并在三次蒸馏水中超声波清洗并干燥. 铂单晶电极实验前经氢氧焰灼烧, 退火, 随后放置于高纯氮气中保存. 采用纯银电极作为准参比电极, 电解质溶液的配制与电解池的密封安装均在厌氧干燥箱(美国 PLAS-LABS 公司)中进行. 实验前均通高纯氮除氧 30 min, 电化学实验采用 Model 273 恒电位/恒电流仪(美国 EG & GPARC 公司).

收稿日期: 1996-01-11. 联系人及第一作者: 杨 勇, 男, 33 岁, 博士, 副教授.

\* 国家自然科学基金资助课题.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同电极表面结构对 C<sub>60</sub> 电化学还原性能的影响

图 1 示出了 C<sub>60</sub> 在多晶铂电极、Pt(111) 和 Pt(110) 电极以及多晶电极上无 C<sub>60</sub> 情形下的 3 电子还原过程的循环伏安图; 溶液体系为: 1 × 10<sup>-3</sup> mol/L C<sub>60</sub> + 0.2 mol/L TABF<sub>4</sub> + Toluene/MeCN (5 : 1). 表 1 则示出了相应的还原半波电位 ( $E_{1/2}$ ) 及峰-峰电位差 ( $\Delta E_p$ ).

从图 1 及表 1 可以看出, C<sub>60</sub> 在多晶及单晶电极上的电还原过程表现出一定的差异; 如在单晶电极 Pt(111)、Pt(110) 上第一电子还原峰电位与多晶电极差别很小, 而第二与第三电子还原的半波电位在单晶电极上比多晶电极有较多的负移(最高多达近 30 mV), 相应峰-峰电位差  $\Delta E_p$  ( $E_{pa} - E_{pc}$ ) 也增大. 表明单晶面上电荷传递过程变得较为困难, 相应电荷过程的可逆性也降低.

另外, 还考察这 3 个电子还原过程在不同晶面电极的  $i_{pc}$  (阴极峰电流密度, 即考虑电极的几何面积因素影响). 实验结果则显示, C<sub>60</sub> 在不同表面的电化学还原活性按以下顺序排列:  $i_{pc}$  (多晶) >  $i_{pc}$  [Pt(111)] >  $i_{pc}$  [Pt(110)]. 据此, 我们初步认为不同晶面上 C<sub>60</sub> 电化学还原活性的差异可能是由于电极表面裸露的阶梯晶面不同, 因而表现出结构敏感效应. 以上体系由于不同扫描速度下,  $i_{pc}$  或  $i_{pa}$  与扫描速度 ( $v$ )<sup>1/2</sup> 为一直线关系 (传质过程控制), 因此我们的实验结果还可能暗示 C<sub>60</sub> 在得电子还原后, 由于发生结构畸变 (即 Jahn-Teller 效应), 如 C<sub>60</sub><sup>2-</sup> 其结构对称性由 C<sub>60</sub> 的  $I_h$  降为  $D_{5d}$ <sup>[4]</sup>, 此时结构畸变的富勒烯负离子在不同的规整电极表面可表现出不同的电荷传递行为.

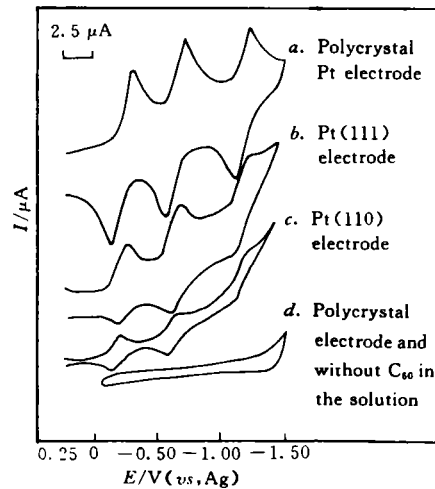


Fig. 1 CV Curves of three-electron reduction of fullerene at different electrode surfaces at room temperature

The solution: 1 × 10<sup>-3</sup> mol/L C<sub>60</sub> + 0.2 mol/L TABF<sub>4</sub> + Toluene/MeCN (5 : 1). Potential scan rate: 100 nV/s. The reference electrode is quasi-Ag electrode.

Table 1 Reduction potential ( $E_{1/2}$ ) and peak-peak potential difference ( $\Delta E_p/V$ ) of fullerene (C<sub>60</sub>) at different Pt electrode surfaces\*

Electrode	C <sub>60</sub> <sup>0/1-</sup>		C <sub>60</sub> <sup>1-/2-</sup>		C <sub>60</sub> <sup>2-/3-</sup>	
	$E_{1/2}/V$	$\Delta E_p/V$	$E_{1/2}/V$	$\Delta E_p/V$	$E_{1/2}/V$	$\Delta E_p/V$
Pt polycrystal	-0.244	0.088	-0.650	0.090	-1.187	0.097
Pt(111)	-0.250	0.078	-0.667	0.107	-1.213	0.101
Pt(110)	-0.245	0.090	-0.660	0.130	-1.203	0.095

\* All potentials are referenced to quasi-Ag electrode.

### 2.2 溶液中苯胺及其衍生物对 C<sub>60</sub> 电还原过程的影响

C<sub>60</sub> 已被证实是一种较弱的电子受体, 可与不同的电子给体<sup>[5,6]</sup> (如胺类分子) 发生相互作用. 而 C<sub>60</sub><sup>-</sup> 则是一种弱的质子受体, 可与不同的质子给体形成相应的化合物<sup>[7]</sup>, 因而利用电化学方法不仅可以研究 C<sub>60</sub> 与溶液中不同电子给体相互作用的强弱, 而且还可以现场研究 C<sub>60</sub> 负离子与质子给体的相互作用. 我们在研究中发现随着溶液中添加的苯胺及其衍生物的不同,

即随着溶液添加物的电子或质子给予特性的差异,  $C_{60}$  的电还原过程表现出不同的循环伏安特征.

为了更清楚地比较溶液中添加苯胺前后的电化学性能的变化, 将其有关的  $E_{1/2}$  和  $\Delta E_P$  列于表 2 中.

**Table 2** The effects of addition of aniline on the reduction potential and peak-peak potential difference of fullerene ( $C_{60}$ )

Electrode	$C_{60}^{0/1-}$		$C_{60}^{1-/2-}$		$C_{60}^{2-/3-}$	
	$E_{1/2}/V$	$\Delta E_P/V$	$E_{1/2}/V$	$\Delta E_P/V$	$E_{1/2}/V$	$\Delta E_P/V$
$C_{60}$ + aniline	-0.194	0.088	-0.498	0.155	-1.143	0.105
Pure $C_{60}$	-0.238	0.075	-0.649	0.078	-1.163	0.075

\*  $c_{C_{60}} = 1 \times 10^{-3}$  mol/L,  $c_{\text{aniline}} = 10^{-2}$  mol/L.

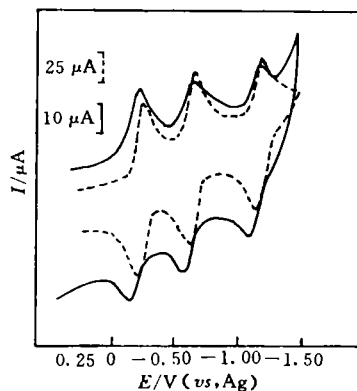
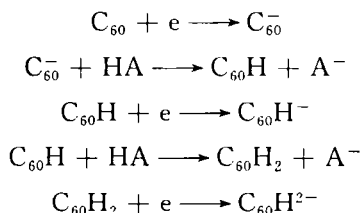
图 2 示出了溶液中添加苯胺前后的循环伏安图. 从图 2、表 2 可见, 苯胺的加入使  $C_{60}$  还原半波电位正移及相应峰-峰电位差增大. 我们认为均相溶液中  $C_{60}$  还原半波电位正移的原因可能是由于  $C_{60}$  和苯胺的络合. 苯胺为电子的给予体,  $C_{60}$  为电子受体, 接受电子后的  $C_{60}$  还原变得相对容易.

另外, 若从还原过程的  $E_{pc}$  与逆扫过程的  $E_{pa}$  比较(数据略), 则  $E_{pa}$  的变化比  $E_{pc}$  的变化更大, 表明此时苯胺分子与  $C_{60}$  仍有一定的相互作用.

Lim 等<sup>[7]</sup>在  $C_{60}$  掺杂的聚苯胺(化学法制备)膜体系中也观察到  $C_{60}$  还原电位“正移”, 而我们的结果是在均相溶液中观察到的, 因此非晶固态膜体系中复杂结构因素可以排除. 然而, 当体系中添加了  $4 \times 10^{-3}$  mol/L 邻氨基酚时, 由于其苯环上羟基的加入, 使得邻氨基酚较苯胺的电子给体性能下降, 而此时可能主要表现出质子给予性质. 因此, 我们可以观察到加有邻氨基酚的体系,  $C_{60}$

的第一还原电流峰下降, 并略有负移; 而第二、第三个还原峰则增大 4 倍. 若体系中单纯添加  $4 \times 10^{-3}$  mol/L 的邻苯二胺, 也可以发现有类似邻氨基酚的循环伏安行为; 但此时第一还原峰的比纯  $C_{60}$  的大, 且  $C_{60}^{3-}$  后仅观察到 1 个逆扫氧化峰(峰电位位置靠近纯  $C_{60}$  的第一逆扫还原峰).

添加邻氨基酚及邻苯二胺体系, 对  $C_{60}$  的第二、第三个还原峰增大这一实验事实的解释, 我们认为此时的  $C_{60}$  的还原过程可能遵循 Bard 等<sup>[8]</sup>提出的 ECE 机理:



**Fig. 2** Electroreduction CV curves of fullerene at polycrystal electrode (dash line) and without (solid line) aniline in solution at room temperature

Solution: 0.2 mol/L  $TABF_4$  + Toluene/MeCN (5 : 1);  $c_{C_{60}} = 1 \times 10^{-3}$  mol/L,  $c_{\text{aniline}} = 1 \times 10^{-2}$  mol/L. Potential scan rate is 100 mV/s.

在以上反应式中, HA(质子给体)为邻氨基酚(*o*-AP)或邻苯二胺; 由于 C<sub>60</sub><sup>-</sup>与质子给体发生后续化学反应, 因而使得其第二、第三个还原峰增大。

另外, 我们还探索了利用电化学聚合(循环伏安扫描)的方法合成 C<sub>60</sub>与邻氨基酚、邻苯二胺和苯胺混聚膜的可能性, 并获得了一些初步的结果(将另文报道)。电化学混聚膜在 C<sub>60</sub>的溶液中仍可观察到 C<sub>60</sub>的 2 个还原峰, 混聚膜在空白溶液中第一圈循环伏安扫描也可观察到 C<sub>60</sub>还原峰, 之后的扫描曲线则呈现膜电阻的特征, 实验上初步证实了电化学混聚的可能性。

感谢孙世刚研究员提供单晶电极及实验帮助。

### 参 考 文 献

- 1 Xie Q., Perez-Cordero E., Echegoyen L.. J. Am. Chem. Soc., 1992, **114**(10): 3 978
- 2 Suzuki T., Maruyama Y., Akasaka T. *et al.*. J. Am. Chem. Soc., 1994, **116**: 1 359
- 3 LI Shu-Wen (李述文), FAN Ru-Lin (范如霖). Handbook of Practical Organic Chemistry (实用有机化学手册), Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981: 156
- 4 Lawson D. R., Feldhelm D. L., Foss C. A. *et al.*. J. Electrochem. Soc., 1992, **139**(7): L68
- 5 Wang Y.. J. Phys. Chem., 1992, **96**: 764
- 6 Sibley S. P., Campbell R. L., Silber H. B.. J. Phys. Chem., 1995, **99**(15): 5 274
- 7 Lim H. Y., Jeong S. K., Suh J. S. *et al.*. Synthetic Metals, 1995, **70**(1~3): 1 341
- 8 Cliffel D. E., Bard A. J.. J. Phys. Chem., 1994, **98**: 8 140

## Influences of Electrode Surface Structure and Organic Additives on the Electroreduction of Fullerene

YANG Yong\*, JIANG Yi-Song, LIN Zu-Geng

(State Key Lab. for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

**Abstract** The influences of electrode surface structure and organic additives such as aniline and *o*-aminophenol on the electroreduction of fullerene are investigated in this paper. It is found that the activity of electroreduction of fullerene and fulleride anions is dependent on the electrode surface structure. The reduction current of fullerene at polycrystal electrode is higher than those at Pt(111) and Pt(110). Some negative shifts of reduction potential of C<sub>60</sub><sup>-</sup> and C<sub>60</sub><sup>2-</sup> at Pt(111) and Pt(110) are observed. In addition, the effects of some organic additives, such as aniline and *o*-aminophenol on the reduction of fullerene are also investigated. Different reduction mechanisms are proposed for these two systems, *i. e.* one is due to the formation of C<sub>60</sub>-aniline complex, the other is due to chemical reaction between C<sub>60</sub><sup>-</sup> with *o*-aminophenol in the reduction process.

**Keywords** C<sub>60</sub>, Single-crystal electrodes, Surface structure, Aniline and derivatives, C<sub>60</sub>-aniline complex

(Ed.: U, S)