

文章编号: 1007-8827(2010)05-0363-07

纳米金增强掺磷四面体非晶碳膜的电化学活性

刘爱萍^{1,2}, 朱嘉琦¹, 韩杰才¹

(1 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150089)

(2 浙江理工大学 物理系光电材料与器件中心, 浙江 杭州 310018)

摘 要: 采用电沉积法在过滤阴极真空电弧技术合成的掺磷四面体非晶碳(taC:P)薄膜表面沉积纳米金团簇, 制备纳米金修饰的掺磷非晶碳(Au/taC:P)薄膜电极。利用 X 射线光电子能谱、拉曼光谱、扫描电子显微镜和电化学伏安法表征 taC:P 和 Au/taC:P 的微观结构、表面形貌和电化学行为。结果表明, -80 V 的脉冲偏压更利于磷原子进入碳的网络, 并明显增加薄膜的电导率和电化学活性。纳米金团簇可增加 taC:P 电极的有效面积, 提高对铁氰化钾氧化还原反应的活性和电极可逆性, 增强对多巴胺的催化活性。研究结果揭示 taC:P 和 Au/taC:P 薄膜在电分析及生物传感器方面的潜在应用。

关键词: 掺磷四面体非晶碳电极; 纳米金团簇; 过滤阴极真空电弧; 电化学活性; 巴多胺; 生物传感器

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

1 前言

四面体非晶碳(taC)薄膜具有许多优良特性, 如宽的电势窗口、低的背景电流、化学稳定性、耐腐蚀以及室温沉积^[1,2], 被认为是继金刚石电极之后出现的新型炭电极材料^[3]。然而, 高 sp^3 含量的 taC 薄膜电阻率高, 导电性差, 催化活性低, 限制了其在电化学领域的应用。通常可采取热解、退火、掺杂、电化学预处理等方法来提高 taC 薄膜的导电能力和电极活性^[2-14], 并考察其在污水重金属离子检测和生物传感器等方面的应用^[3-15]。但由于薄膜制备过程中参数的选择, 如退火温度、杂质含量、基底偏压、沉积时间、预处理方式等直接影响薄膜的结构以及性能^[2-14, 16-17], 因此合理控制薄膜电极制备过程中各种参数是获得性能优良的电极材料的关键^[18]。另外, 纳米金属粒子, 尤其是纳米金粒子或纳米金团簇以其独特的量子尺寸效应, 表现出不同于体材料的优良光电和催化特性, 并被广泛用于分子催化剂和生物传感器等方面的研究^[19-21]。

目前, 掺磷四面体非晶碳(taC:P)薄膜电极, 尤其是纳米金修饰 taC:P 电极的研究鲜见报道。为此, 笔者利用过滤阴极真空电弧系统(FCVA)以磷烷(PH_3)气体为杂质源制备 taC:P 薄膜, 并研究其

的微观结构和电化学行为。重点考察了基底偏压变化及电极表面纳米金修饰对 taC:P 电极的催化活性和可逆性的影响。

2 实验

2.1 薄膜制备

taC 和 taC:P 薄膜采用 FCVA 沉积系统制备, 高纯碳靶(纯度 $> 99.99\%$ 作为碳源, H_2 (纯度 $> 99.999\%$)作为掺杂源, 实验过程和原理详见文献[14]。设定沉积 taC 的基底脉冲偏压为 -80 V 沉积 taC:P 的基底脉冲偏压分别为 -20 V 、 -80 V 、 -150 V 和 -200 V 。 PH_3 气体流量为 10 mL/min 。所制 5 个样品分别命名为 taC 、 taC:P_{20} 、 taC:P_{80} 、 taC:P_{150} 和 taC:P_{200} 。将沉积好的样品切成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 大小, 硅基底四周和背面用环氧树脂包覆, 裸露的薄膜表面大约为 $0.4\text{ cm}^2 \sim 0.5\text{ cm}^2$ 。

2.2 纳米金团簇制备

采用电沉积方法在所制 taC:P 电极表面沉积纳米金团簇, 金溶液为 1 mmol/L 的 HAuCl_4 , 用硫酸调节 $\text{pH} = 1.4$ 。电镀在 CHI660 A 型电化学工作站上进行, taC:P 薄膜为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 在 -0.4 V 的电位

收稿日期: 2008-12-30 修回日期: 2010-08-04

基金项目: 国家自然科学基金(50972031); 浙江省教育厅科研项目(Y200806012); 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室(浙江理工大学)开放基金(2009QN02)。

通讯作者: 朱嘉琦, 博导。Tel: +86-450-86417970 E-mail: zhujq@hit.edu.cn

作者简介: 刘爱萍(1979-), 女, 吉林榆树人, 博士, 讲师, 主要从事非晶碳半导体薄膜材料的制备及性能研究。Tel: +86-571-86843468

E-mail: liuaiping979@gnail.com

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

下电镀 15 s 得到的电极用去离子水清洗并保存在氮气环境下备用。

2 3 性能表征

利用 PHI ESCA 5700 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析薄膜成分, AlK α 射线能量为 1486.6 eV, 能量分析器的通过能为 30 eV。利用 Labram HR 800 型共聚焦 A \ddagger 激光 (波长为 458 nm) 拉曼光谱 (Raman) 评测薄膜结构, 激光输入功率为 20 mW, 测试步长为 1.4 cm^{-1} , 在 800 cm^{-1} ~ 2000 cm^{-1} 范围内采样 100 s。薄膜厚度由德国 SENTECH SE400 型椭圆偏仪 (波长为 632.8 nm) 测定并拟合计算, 值为 80 nm ~ 100 nm。采用四探针法测定薄膜在绝缘玻璃上的电阻并计算电阻率。电化学实验在 CHI660A 型电化学工作站上进行, 以 0.5 mol/L H $_2$ SO $_4$ 和 0.2 mol/L 的磷酸缓冲溶液 (PBS) 为支持电解质测定 ta-C:P 和 Au/ta-C:P 电极的电势窗口和背景电流, 扫描速率为 0.1 V s $^{-1}$; 以 0.01 mol/L K $_3$ Fe(CN) $_6$ 和 1 mol/L KC 的混合液为体系考察电极的可逆性, 扫描速率为 0.02 V s $^{-1}$; 通过方波伏安法 (SWV) 检测 ta-C:P 和 Au/ta-C:P 电极对 10 $^{-4}$ mol/L 多巴胺 (DA) 的催化活性, 频率为 15 Hz。采用 FEI Sirion 200 扫描电镜 (SEM) 观察薄膜的表面形貌。

3 结果与讨论

3 1 薄膜微观结构

图 1 为 ta-C、ta-C:P 和 Au/ta-C:P 薄膜的 XPS 光谱。从图中看到, ta-C:P 薄膜的 XPS 谱在 132.4 eV \pm 0.2 eV 和 189.5 eV \pm 0.2 eV 位置出现两个新峰, 分别代表磷的 2P 和 2S 谱线 $^{[23]}$, 表明 ta-C:P 薄膜中确实存在磷元素。在 285.4 eV \pm 0.2 eV 的峰为 C1 峰 $^{[24]}$, 在 533.2 eV \pm 0.2 eV 的峰为 O1 峰 $^{[25]}$,

这是样品在试验和运输中暴露于空气的结果。Au/ta-C:P 薄膜在 86.4 eV \pm 0.2 eV、335.0 eV \pm 0.2 eV 和 353.2 eV \pm 0.2 eV 位置出现了三个新峰, 分别代表金的 4f $_3$ d 和 4d 谱线 $^{[26]}$ 。不同偏压下所制 4 个 ta-C:P 薄膜中磷的原子含量 (P/(C+P)) 列于表 1。表中数据显示, 在 -80 V 偏压下制备的 ta-C:P $_{80}$ 薄膜中磷杂质的含量最高, 说明该偏压最利于磷的掺入。根据 ta-C 薄膜的浅注入生长模式, 采用 100 eV 的能量即对应于基底偏压为 -80 V 时, 薄膜的密度最大, sp^3 含量最高 $^{[27]}$ 。ta-C:P 薄膜也表现出相似的生长趋势: 在较低能级下 (偏压为 -20 V), 碳和磷的混合等离子体不能克服基底表面的束缚, 薄膜表现为表面的生长; 在适中的能级下 (偏压为 -80 V), 等离子体具有足够的能量直接进入薄膜内层; 在较高的能级下 (偏压大于 -80 V), 过高的能量可使原子离开其的平衡位置, 返回薄膜表面并伴随热能的释放 $^{[28]}$ 。因此, 高能撞击的等离子体又减小了薄膜中磷的含量 $^{[28-29]}$ 。

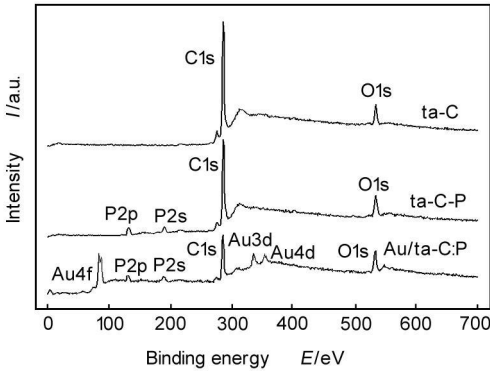


图 1 ta-C、ta-C:P 和 Au/ta-C:P 薄膜的 XPS 全谱
Fig. 1 XPS spectra of ta-C, ta-C:P and Au/ta-C:P films

表 1 不同基底偏压下制备的 ta-C:P 薄膜中磷的含量及 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的电阻率

Table 1 Phosphorus contents in ta-C:P $_x$ films obtained from XPS analysis and resistivities calculated from electrical measurements for ta-C and ta-C:P $_x$ films prepared under different substrate biases

Sample	PH $_3$ flow rate / $\text{q}_v/\text{mL s}^{-1}$	Substrate bias /V	P content / $N_{\text{at}}/\%$	Resistivity / $\rho/\Omega \cdot \text{cm}$
ta-C	0	-80	0.00	$10^7 \sim 10^8$
ta-C:P $_{20}$	10	-20	5.40	76.21
ta-C:P $_{80}$	10	-80	6.84	23.10
ta-C:P $_{150}$	10	-150	4.61	30.45
ta-C:P $_{200}$	10	-200	4.55	36.03

图 2 (a) 为 ta-C 和 ta-C:P $_x$ (x=20、80、150、200) 薄膜的 Raman 光谱, 表现出两个特征峰: 在 900 cm^{-1} ~ 1000 cm^{-1} 的峰为硅的二阶峰 $^{[30]}$; 中心在

1560 $\text{cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 的不对称宽峰是碳的一阶峰 $^{[31]}$ 。对碳的一阶峰进行高斯拟合, 其中 D 峰代表无序环状 sp^3 碳的呼吸振动, G 峰代表环状和/或短链状 sp^3

碳的伸缩振动^[32]。结果显示: 磷的掺入没有引起薄膜非晶结构的明显变化, 但是使 G 峰向低波数方向移动, 半峰宽减小, 而 D 峰的位置和半峰宽变化不大。磷的掺入也增加了 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 。随着偏压的增长, I_D/I_G 表现出先增加后减小的趋势, 最高值在 -80 V 偏压下得到 (图 2 (b))。根据 A. C. Ferrari 的研究^[32], G 峰的位置、半峰宽及

I_D/I_G 都是反应薄膜结构变化的因素。 α -C 薄膜 sp^3 含量较高, I_D/I_G 相对较小 (约为 0.28)。而磷的掺入增大了 I_D/I_G 值, 即增加了 sp^3 杂化碳原子的含量。由于环状碳碳键长比链状碳碳键长大, 振动频率低, 因此 G 峰的下移表明 sp^3 杂化碳原子构型从链状向芳香环状转变, 薄膜的有序程度提高^[33]。

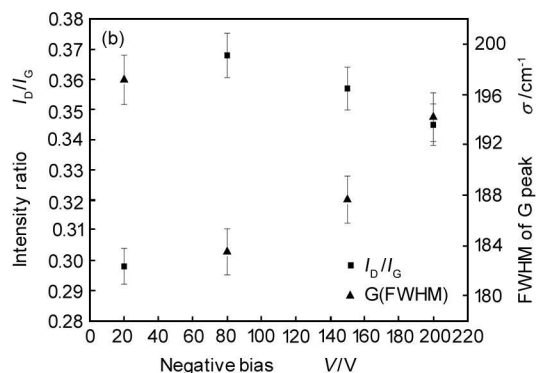
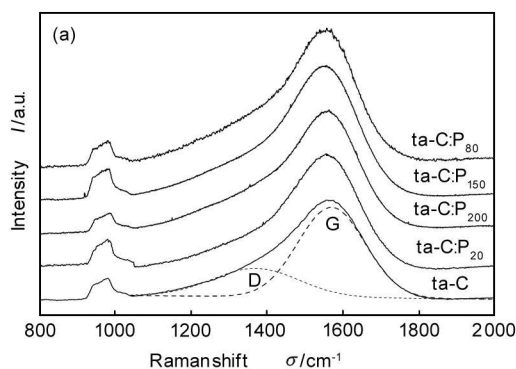


图 2 (a) α -C 和 α -C:P 薄膜的 Raman 光谱 (实线是测试值, 虚线是拟合的 D 峰和 G 峰),

(b) D 峰和 G 峰的强度比及 G 峰半峰宽与基底偏压的函数关系

Fig. 2 (a) Raman spectra of α -C and α -C:P_x films deposited at different substrate biases (solid lines are the measurements, dash lines are fitted D and G peaks), (b) Intensity ratio of D and G peaks and FWHM of G peak as a function of substrate bias

3.2 偏压对电化学性能的影响

由表 1 可知 α -C:P 薄膜在绝缘玻璃上的电阻率均小于 $80 \Omega \cdot \text{cm}$, 远远低于 α -C 的电阻率 ($2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$), 其原因归因于 sp^3 杂化碳原子含量的增加。另外磷可能通过取代掺杂形成 C-P 键, 多余的电子参与导电, 从而大大降低薄膜的电阻率^[34-35]。因此 α -C:P 薄膜可适于作为电极材料使用。电极材料最重要的性能之一就是要有较宽的电势窗口^[18]。图 3 (a) 为 α -C:P_x 电极在 H_2SO_4 溶液中的电势窗口, 其值在 2.0 V ~ 2.2 V 范围内变化, 背景电流在很大的电势范围内 $0.6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \pm 0.1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而 α -C 电极由于其不良的导电行为没有表现出明显的电化学响应。图 3 (b) 为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 氧化还原对在 α -C:P_x 电极表面的伏安响应。当扫描速率为 0.1 V s^{-1} 时, α -C 电极几乎没有电化学活性, 而 α -C:P₈₀ 电极均表现出明显的响应电流。氧化峰电势和还原峰电势之差 (ΔE_p) 介于 110 mV ~ 119 mV 之间, 氧化峰电流和还原峰电流的比值 (I^{oxp}/I^{redp}) 介于 0.91 ~ 0.96 之间, 且 α -C:P₈₀ 电极的 ΔE_p 最小为 110 mV, I^{oxp}/I^{redp} 最接近 1, 为 0.96。这表明 α -C:P₈₀ 电极的可逆性最好, 电极活性最强。这是由于薄膜沉积过程中 -80 V 的偏压能引入更多的磷杂质原

子和 C-P 活性点, 从而使 α -C:P₈₀ 薄膜表现出更为突出的导电能力和电极活性^[14]。

3.3 纳米金团簇对电化学性能的影响

为了进一步提高电极的催化活性, 采用纳米金团簇修饰电极表面, 试图利用其大的比表面积、高的表面反应速度和良好的催化能力以达到提高电极活性的目的^[21-22]。图 4 为纳米金团簇修饰前后 α -C:P₈₀ 电极的表面形貌。从图 4 (a) 看到, 新制备的 α -C:P₈₀ 电极表面十分光滑; 镀金以后, 纳米金粒子均匀分散在电极的表面并伴有一定程度的团簇 (图 4 (b))。纳米团簇直径分布在 10 nm ~ 80 nm 之间, 平均粒径为 41.2 nm, 且集中分布在 20 nm ~ 60 nm 的范围内。

图 5 (a) 给出了 α -C:P₈₀ 和 Au/ α -C:P₈₀ 电极在 pH 值为 7.4 的 PBS 溶液中的伏安曲线。从图中看到, α -C:P₈₀ 电极在 PBS 溶液中的背景电流很小, 而表面纳米金团簇增大了 α -C:P₈₀ 电极的背景电流和析氢析氧反应的电流。曲线在 0.06 V 和 0.83 V 左右出现的峰分别代表金的还原峰和氧化峰, 证明 α -C:P₈₀ 电极表面的粒子确系纳米金粒子^[21]。电极在铁氰化钾溶液中的伏安曲线也表明 (图 5), 表面修饰纳米金团簇后, α -C:P₈₀ 电极的有效面积增加,

电流增大, ΔE_p 减小到 63 mV, 电极的催化活性和可逆性进一步增强。以上分析证明, 纳米金团簇确实

提高了 ta-C:P 电极的催化活性。

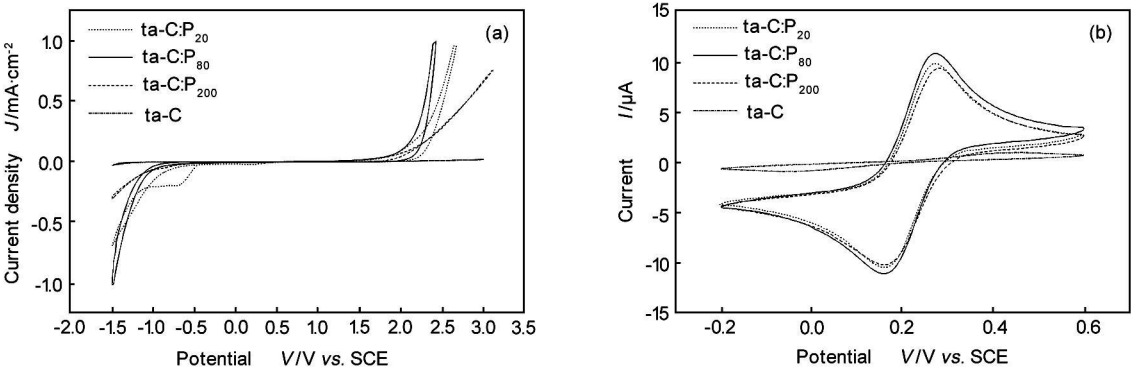


图 3 ta-C 和 ta-C:P 电极在 (a) 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液 (b) 0.01 mol/L K₃Fe(CN)₆ 和 1 mol/L KCl 混合溶液中的循环伏安曲线
Fig 3 Cyclic voltammogram curves of ta-C and ta-C:P_x electrodes in (a) 0.5 mol/L H₂SO₄
(b) 0.01 mol/L K₃Fe(CN)₆ and 1 mol/L KCl aqueous solution

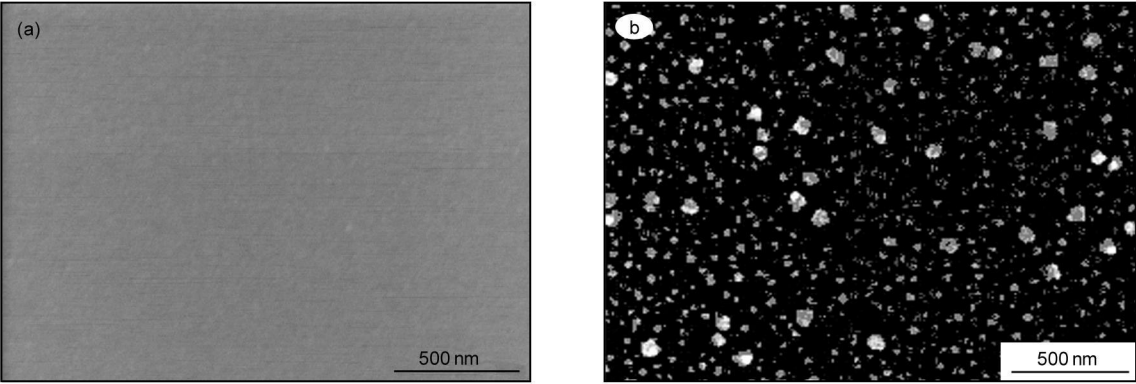


图 4 (a) ta-C:P₈₀ 和 (b) Au/ta-C:P₈₀ 电极表面的 SEM 形貌
Fig 4 SEM images of (a) ta-C:P₈₀ and (b) Au/ta-C:P₈₀ electrodes

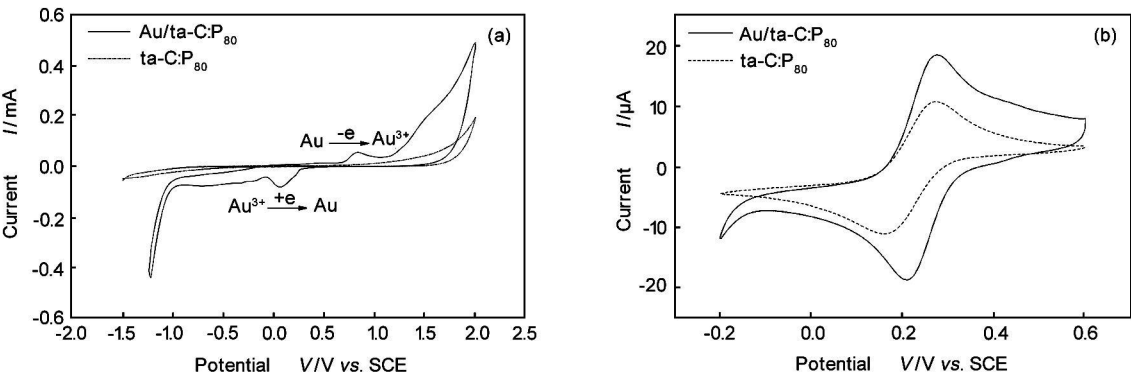


图 5 ta-C:P₈₀ 和 Au/ta-C:P₈₀ 电极在 (a) pH 值为 7.4 的 PBS 溶液 (b) 0.01 mol/L K₃Fe(CN)₆ 和 1 mol/L KCl 混合溶液中的循环伏安曲线
Fig 5 Cyclic voltammogram curves of ta-C:P₈₀ and Au/ta-C:P₈₀ electrodes in (a) PBS solution (pH=7.4)
(b) 0.01 mol/L K₃Fe(CN)₆ and 1 mol/L KCl aqueous solution

3.4 多巴胺的催化氧化

多巴胺 (DA) 是一种重要的脑内神经递质, 对大脑中枢神经系统、肾脏以及激素分泌等机能起着重要的作用^[36]。因此对 DA 的检测和反应机理的探讨一直是生物化学和医学领域研究的重点问题之一^[21, 37-38]。图 6 给出了 ta-C:P₈₀ 和 Au/ta-C:P₈₀ 电极在 10^{-4} mol/L 多巴胺的磷酸缓冲溶液 (PBS) 溶液中的方波伏安曲线。从图中看到, DA 在 ta-C:P₈₀ 电极表面发生氧化反应的电位约为 0.47 V 而在 Au/ta-C:P₈₀ 电极表面的氧化电位明显负移, 在 0.13 V 左右, 表明 DA 在 Au/ta-C:P₈₀ 电极表面更易氧化; 此时氧化电流也增大为原来的 3 倍, 说明 Au/ta-C:P₈₀ 电极的有效面积更大, 催化能力更强。这可以认为: DA 是一种带正电荷的物质^[21]; ta-C 薄膜掺入磷杂质后, 薄膜的电负性提高, 导电能力增强; 表面沉积了带负电的纳米金团簇后, 电负性进一步提高, 使其更易吸附带正电的 DA^[21], 进而起到催化氧化的作用。显然 ta-C:P 和 Au/ta-C:P 电极有望用于电化学分析和生物传感器领域。

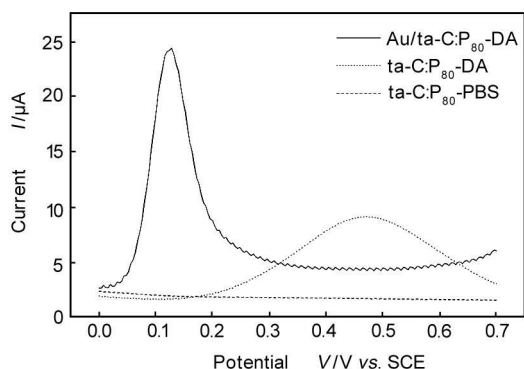


图 6 ta-C:P₈₀ 和 Au/ta-C:P₈₀ 电极在含有 10^{-4} mol/L 多巴胺的磷酸缓冲溶液 (pH=7.4) 中的方波伏安曲线

Fig 6 Square wave voltammogram curves of ta-C:P₈₀ and Au/ta-C:P₈₀ electrodes in PBS solution (pH=7.4) with 10^{-4} mol/L DA

4 结论

(1) 采用过滤阴极真空电弧和电沉积技术可制备 ta-C:P 和 Au/ta-C:P 薄膜电极。

(2) 磷的掺入没有改变薄膜的非晶结构, 只是增加了 sp³ 杂化碳原子的含量, 提高了薄膜有序程度。同时提高了 ta-C 薄膜的导电能力和电化学活性。

(3) -80 V 的偏压更适于磷的掺入, 在此条件下制备的薄膜电极活性也更强。

(4) 纳米金团簇可以提高 ta-C:P 电极的催化活性和可逆性。

(5) ta-C:P 和 Au/ta-C:P 电极对多巴胺都有检测活性, 而电负性更强的纳米金团簇对多巴胺的催化和检测活性也更强。

(6) ta-C:P 和 Au/ta-C:P 薄膜有望用于电分析和生物传感器领域。

参考文献

- [1] 魏爱香, 周友国. 四配位非晶碳薄膜的研究进展 [J]. 新型炭材料, 2000, 15(4): 75-79
(WEI Aixiang, ZHOU Youguo. Review of the tetrahedral amorphous carbon films [J]. New Carbon Materials, 2000, 15(4): 75-79.)
- [2] Yoo K S, Miller B, Kalish R, et al. Electrodes of nitrogen-incorporated tetrahedral amorphous carbon: A novel thin film electrocatalytic material with diamond-like stability [J]. Electrochem Solid-State Lett, 1999, 2(5): 233-235.
- [3] Zeng A, Liu E, Tan S N, et al. Stripping voltammetric analysis of heavy metals at nitrogen doped diamond-like carbon film electrodes [J]. Electroanalysis, 2002, 14(18): 1294-1298.
- [4] Brett C M A, Angnes L, Liess H D. Carbon film resistors as electrodes: Voltammetric properties and application in electroanalysis [J]. Electroanalysis, 2001, 13(8-9): 765-769.
- [5] Pradhan D, Shaon M. Electrochemical behavior of amorphous carbon obtained from camphor [J]. Electrochim Acta, 2005, 50(14): 2905-2910.
- [6] Evsteeva Y E, Pleskov Y V, Kutsav A M, et al. Electrode properties of tetrahedral amorphous carbon [J]. Russ J Electrochem, 2005, 41(7): 772-777.
- [7] Kima G K, Brett M J. Effect of thermal annealing on structural properties and electrochemical performance of carbon films with porous microstructure [J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(5): E194-E198.
- [8] Benkisen H, Cachet S, Charvet C, et al. Improvement and characterization of the electrochemical reactivity of amorphous carbon nitride electrodes [J]. Electrochem Commun, 2005, 7(5): 496-499.
- [9] Hadi M, Rouhollahi A, Yousefi M, et al. Electrochemical characterization of a pyrolytic carbon film electrode and the effect of anodization [J]. Electroanalysis, 2006, 18(8): 787-792.
- [10] Pleskov Y V, Evsteeva Y E, Kirova M D, et al. Electrochemical behavior of amorphous carbon films: kinetic and impedance spectroscopy studies [J]. Diam Relat Mater, 1999, 8(1): 64-72.
- [11] Lagrèni A, Despuis C, Cachet H, et al. Elaboration and electrochemical characterization of nitrogenated amorphous carbon films [J]. Electrochem Commun, 2004, 6(3): 245-248.
- [12] Cachet H, Despuis C, Chouki M, et al. Electrochemistry of nitrogen-incorporated hydrogenated amorphous carbon films [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(7): E233-E241.

- [13] McCann R, Roy S S, Papakonstantinou P, et al. NEXAFS study and electrical properties of nitrogen incorporated tetrahedral amorphous carbon films[J]. *Diam Relat Mater* 2005 14 (3-7): 1057-1061.
- [14] Liu A P, Zhu J Q, Han J C, et al. Influence of phosphorus doping level and acid pre-treatment on the voltammetric behavior of phosphorus incorporated tetrahedral amorphous carbon film electrodes[J]. *Electroanalysis* 2007 19(17): 1773-1778.
- [15] Schnupp R, Kuhnold R, Temmel G, et al. Thin carbon films as electrodes for bioelectronic applications[J]. *Biosens Bioelectron* 1998 13(7-8): 889-894.
- [16] Liu F B, Wang J D, Liu B, et al. Effect of electronic structures on electrochemical behaviors of surface-terminated boron-doped diamond film electrodes[J]. *Diam Relat Mater* 2007 16(3): 454-460.
- [17] 朱嘉琦, 韩杰才, 高巍, 等. 不同厚度四面体非晶碳薄膜的拉曼表征和内应力[J]. *新型炭材料*, 2006 21(1): 59-63 (ZHU Jia-qi, HAN Jie-cai, GAO Wei, et al. Raman characteristics and intrinsic stress of tetrahedral amorphous carbon films with different film thicknesses[J]. *New Carbon Materials* 2006 21(1): 59-63).
- [18] 李春燕, 潘凯, 吕宪义, 等. 掺硼多晶金刚石膜的电化学性能研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006 27(11): 2136-2139 (LI Chun-yan, PAN Kai, LU Xian-yi, et al. Electrochemical properties of boron-doped polycrystalline diamond films[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* 2006 27(11): 2136-2139).
- [19] Brown K R, Fox A P, Nairn M J. Morphology-dependent electrochemistry of cytochrome c at Au colloid-modified SnO_2 electrodes[J]. *J Am Chem Soc* 1996 118(5): 1154-1157.
- [20] Daniel M, Astruc D. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties and applications toward biology, catalysis and nanotechnology[J]. *Chem Rev* 2004 104(1): 293-346.
- [21] Weng J, Xue J M, Wang J, et al. Gold cluster sensors formed electrochemically at boron-doped diamond electrodes: Detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and thiols[J]. *Adv Funct Mater* 2005 15(4): 639-647.
- [22] Tian R H, Zhi J F. Fabrication and electrochemical properties of boron-doped diamond film-gold nanoparticle array hybrid electrode[J]. *Electrochem Commun* 2007 9(5): 1120-1126.
- [23] Fuge G M, May P W, Rosser K N, et al. Laser Raman and X-ray photoelectron spectroscopy of phosphorus containing diamond-like carbon films grown by pulsed laser ablation methods[J]. *Diamond Relat Mater* 2004 13(4-8): 1442-1448.
- [24] Leung T Y, Man W F, Lin P K, et al. Determination of the sp^3/sp^2 ratio of a-C:H by XPS and XAES[J]. *J Non-Crystal Solids* 1999 254(1-3): 156-160.
- [25] Rodil S E, Morrison N A, Robertson J, et al. Nitrogen incorporation into tetrahedral hydrogenated amorphous carbon[J]. *Phys Status Solidi A* 1999 174(1): 25-37.
- [26] Zhao L Y, Siu A C L, Petrus J A, et al. Interfacial bonding of gold nanoparticles on a H-terminated $\text{Si}(100)$ substrate obtained by electro- and electroless deposition[J]. *J Am Chem Soc* 2007 129(17): 5730-5734.
- [27] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. *Mat Sci Eng R* 2002 37(4-6): 129-281.
- [28] Liu A P, Zhu J Q, Han J C, et al. Correlation between substrate bias growth process and structural properties of phosphorus incorporated tetrahedral amorphous carbon films[J]. *Appl Surf Sci* 2007 253: 9124-9129.
- [29] Pearce S R, J. Filik J, May P W, et al. The effect of ion energy on the deposition of amorphous carbon phosphide films[J]. *Diamond Relat Mater* 2003 12(3-7): 979-982.
- [30] Prawer S, Nugent K W, Lifshitz Y, et al. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp^2/sp^3 composition[J]. *Diamond Relat Mater* 1996 5(3-5): 433-438.
- [31] Ferrari A C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy[J]. *Diamond Relat Mater* 2002 11(3-6): 1053-1061.
- [32] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B* 2000 61(20): 14095-14107.
- [33] Claeysens F, Fuge G M, Allan N L, et al. Phosphorus carbides: theory and experiment[J]. *Dalton Trans* 2004 4(19): 3085-3092.
- [34] Veerasamy V S, Amaratunga G A J, Davis C A, et al. N-type doping of highly tetrahedral diamond-like amorphous carbon[J]. *J Phys: Condens Matter* 1993 5: L69-L74.
- [35] Ruso P M, Soga T, Jimbo T. Properties of an n-C:P/p-Si carbon-based photovoltaic cell grown by radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition at room temperature[J]. *Sol Energ Mat Sol C* 2006 90(3): 291-300.
- [36] Phillips P E M, Suber G D, Heien M L A V, et al. Subsecond dopamine release promotes cocaine seeking[J]. *Nature* 2003 422(6932): 614-618.
- [37] Daner P, Hirsch E C, Agid Y, et al. The substantia nigra of the human brain. II. Patterns of loss of dopamine-containing neurons in Parkinson's disease[J]. *Brain* 1999 122: 1437-1448.
- [38] Mascia A, Fra J J, Schoonen. Dopamine and migraine: a review of pharmacological, biochemical, neurophysiological and therapeutic data[J]. *Cephalalgia* 1998 18(4): 174-182.

Gold nanocluster enhanced electrochemical activity of a Phosphorus doped tetrahedral amorphous carbon film

LIU Aiping², ZHU Jiaqi¹, HAN Jiecai¹

(1. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China;

2. Department of Physics, Center for Optoelectronic Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: An electrochemical electrode of a Phosphorus doped tetrahedral amorphous carbon film modified with gold nanoclusters (Au/tAC:P) was prepared by electrodepositioning gold nanoclusters on the surface of tAC:P film synthesized by filtered cathodic vacuum arc technology. The microstructure, surface morphology and electrochemical behavior of tAC:P and Au/tAC:P films were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and electrochemical voltammetry. Results indicated that a pulse bias of -80 V was favorable for doping phosphorus into the carbon network to improve the electrical conduction and electrochemical activity of the film. Furthermore, gold nanoclusters increased the effective surface area of the tAC:P electrode, enhanced the activity and reversibility towards the ferricyanide oxidation reaction and improved the activity for the catalytic oxidation of dopamine. All of these revealed the potential applications of tAC:P and Au/tAC:P films in electroanalysis and biosensors.

Keywords: Phosphorus incorporated tetrahedral amorphous carbon electrode; Gold nanocluster; Filtered cathodic vacuum arc; Electrochemical activity; Dopamine; Biosensors

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (50972031), Scientific Research Fund of Zhejiang Provincial Education Department (Y200806012), and Open Fund of Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education (2009QN02).

Corresponding author: ZHU Jiaqi. Tel: +86-451-86417970. Email: zhuji@hit.edu.cn

Author introduction: LIU Aiping (1979—), female, Doctor, Lecturer, majoring in the investigation on preparation and properties of amorphous carbon materials. Tel: +86-571-86843468. Email: liuaiping1979@gmail.com

E&E[®]

注 册 商 标

西安诚瑞科技发展有限公司

Xi'an CHENG-RUI Science & Technology Development CO., LTD

<http://www.xacr.com.cn>

高低温炭化炉、液相(气相)沉积炉、石墨化炉

西安诚瑞科技发展有限公司是开发、设计、制造工业电炉的专业公司。设计、制造及改造各种高、中、低温感应加热式炉和电阻加热式炉及其电源,性能稳定、可靠。公司已通过 ISO9001:2000质量体系认证。

典型产品: T800碳纤维用连续式预氧炉、高低温碳化炉、高温石墨化炉;化学液相沉积炉(专利号: ZI200320109851.7)、化学气相沉积炉、高温热处理炉;感应炉的变频控制装置(专利号: ZI200820030019.0)、浸渍炉以及固化炉、干燥炉等专用设备。

电源: 中频电源;交、直流可控硅电源。可按用户要求设计、制造及改造各种低电压大电流电源。

地址: 西安市高新路 33 号新汇大厦 B1801 室 **邮编:** 710075

电话: +86-29-88339082 **传真:** +86-29-88323341 **Email:** xac@xacr.com.cn info@xacr.com.cn