

DOI: 10.13208/j.electrochem.190709

Artical ID:1006-3471(2019)06-0731-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(6): 731-739[Http://electrochem.xmu.edu.cn](http://electrochem.xmu.edu.cn)

暂态电化学表面增强拉曼光谱研究对 硝基苯硫酚分子的电化学还原过程

凌 云^{1,2*}, 汤 傲^{2*}, 刘国坤³, 宗 铖⁴

(1. 福建省现代分离分析科学与技术重点实验室, 污染监测与控制省高校重点实验室, 闽南师范大学化学化工与环境学院, 福建 漳州 363000; 2. 食品安全与生物分析教育部重点实验室, 福州大学化学学院, 福建 福州 350116; 3. 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; 4. 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)

摘要: 对硝基苯硫酚是表面增强拉曼光谱研究中最常用的探针分子之一, 对硝基苯硫酚在电极表面电化学还原反应的研究有助于对芳香族硝基化合物还原机理的认识. 本文应用暂态电化学-表面增强拉曼光谱技术, 研究了对硝基苯硫酚在循环伏安和计时电流法过程中的表面增强拉曼光谱. 结果表明, 实验实现了完全与电化学检测时间分辨率同步的表面增强拉曼光谱检测, 以最快 5 毫秒的时间分辨率研究了对硝基苯硫酚分子在金电极表面的还原过程. 结果分析推测其此反应过程极快, 在 5 毫秒的时间分辨率下仍难以捕获其中间物种. 本研究为人们更深层次研究和认识硝基苯类化合物电化学还原过程提供了参考和方向.

关键词: 暂态电化学-表面增强拉曼光谱; 时间分辨表面增强拉曼光谱; 循环伏安法; 计时电流法; 对硝基苯硫酚
中图分类号: O646 **文献标识码:** A

硝基苯还原在工业生产苯胺和水污染处理中是一个非常重要的反应^[1-3], 其还原反应途径主要有电化学的阴极极化、光催化或催化加氢等. 硝基苯的电化学还原作为最经典的模型体系之一, 常被用于研究电化学还原反应的机理, 如多电子转移和质子转移、各种反应中间物种和产物, 以及不同的反应路径等^[4-7].

目前, 被普遍接受的芳香族硝基化合物还原过程是基于 Haber 提出的电化学模型^[8-9]. 如图 1 所示, 其推测有两种不同的反应路径. 第一种路径为: 芳香族硝基化合物先被还原为亚硝基化合物, 再被还原为羟胺化合物, 最后还原为苯胺化合物(图 1 水平方向路径); 第二种路径为: 亲核的羟胺化合物同亲电子的亚硝酸化合物反应生成氧化偶氮化合物, 然后依次生成偶氮化合物、氢偶氮化合物和苯胺化合物(图 1 垂直方向路径), 第二种路径更倾向于在碱性条件下进行. 从图 1 可以看

出, 硝基苯的电化学还原是极其复杂的, 具有多种中间物种, 用传统电化学方法很难表征每个单反应的物种信息.

对硝基苯硫酚(p-nitrothiophenol, PNTP)分子, 可以通过硝基苯对位上的巯基与金属成键, 自组装单分子层在金属表面和金属纳米粒子表面. 已有各种光谱方法研究其电化学还原和光化学还原的报道, 如 XPS (X 射线光电子能谱技术, X-ray photoelectron spectroscopy)^[11-13]、SERS(表面增强拉曼光谱, surface-enhanced Raman spectroscopy)^[14-19]、SEIRA(表面增强红外光谱, surface-enhanced infrared absorption)^[17, 20]等. 原位傅立叶红外光谱方法推断 PNTP 在金电极和银电极上硝基被还原为氨基, 产物为对氨基苯硫酚(p-aminothiophenol, PATP), 另外结合循环伏安法和原位 SERS 对硝基苯的电化学还原反应亦有报道, 虽然其结论都指向同一产物苯胺, 但在金电极^[9]和银电极^[17]的 SERS

收稿日期: 2019-07-09, 修订日期: 2019-09-18 * 通讯作者, Tel: (86-596)2591445, E-mail: lingyun@mnnu.edu.cn; jingtang@fzu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21573043, No. 21473140)、福建省自然科学基金面上项目(No. 2019J01746)以及食品安全与生物分析教育部重点实验室开放基金(No. FS18019)资助

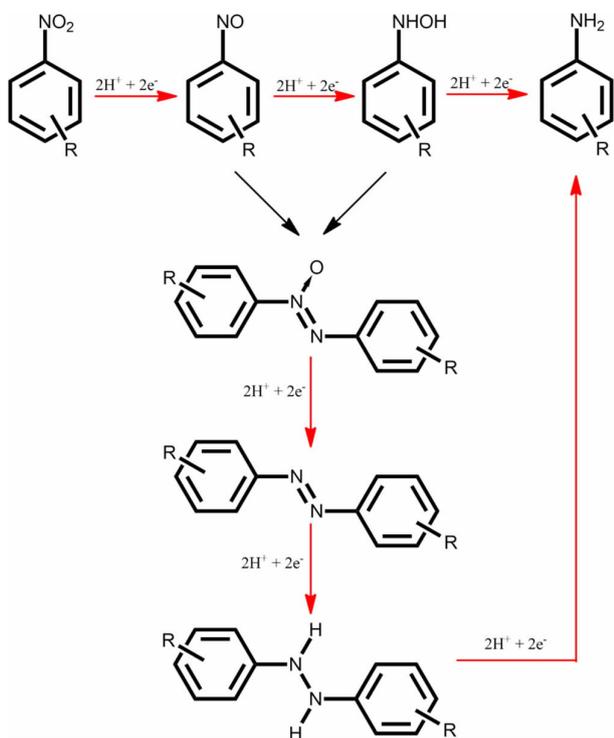


图 1 芳香族硝基化合物电化学还原为苯胺化合物的路径示意图^[10]

Fig. 1 Schematic illustration of reaction route for electroreduction of an aromatic nitro compound to the corresponding aniline^[10]

光谱却明显不同. 由文献报道可知, 在银电极上 PNTp 或 PATp 在激光照射下会迅速转化为二巯基偶氮苯 (*p, p'*-Dimercaptoazobenzene, DMAB), 因此金电极上的产物主要为 PATp, 在银电极上的产物主要为 DMAB. 关于 PATp 在 SERS 中生成 DMAB 而出现的异常信号被误认为 PATp 的 CT (电荷转移, charge transfer) 增强部分, 已成 SERS 研究中的经典案例.

从上面可以看出, PNTp 在金电极或银电极上的电化学还原产物已经可以定性, 但其机理过程却仍不明晰, 最主要的就是缺乏反应过程中的光谱数据. SERS 技术具有高时间分辨、高空间分辨、高能量分辨、高灵敏度、界面选择性等优势, 能提供指纹光谱特征, 在物种鉴定与检测方面具有广泛的应用. 高时间和空间分辨能力, 赋予 SERS 连续监测特定区域反应过程的能力. 虽然传统的电化学 SERS (electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy, EC-SERS) 方法已经表明了 SERS 在跟踪和监测电化学反应过程方面的优势, EC-SERS

方法也已经在电化学界面、反应过程和机理研究中取得了一些研究成果. 但传统的 EC-SERS 实验通常是先将电极阶跃至预设电位, 等待电流到达稳态后再采集光谱, 是一种稳态的实验方法, 时间分辨率低, 难以满足快速、动态研究电化学反应过程及其动力学要求.

在电化学电位变化的条件下能够实时获得电化学界面的指纹光谱信息, 一直以来都是电化学研究中极具挑战性的课题. 厦门大学任斌课题组从提高传统 EC-SERS 时间分辨率角度出发, 将电化学暂态技术和 SERS 检测结合, 发展了 EMCCD (电子倍增电荷耦合器件, electron multiplied CCD, EMCCD)-恒电位仪同步方法提高检测灵敏度和时间分辨率, 结合化学计量学方法提高数据的信噪比, 实现了完全与电化学检测时间分辨率同步的 SERS 检测. 以短于电极表面双电层充电时间的分辨率研究了分子电极表面氧化还原反应, 发现了常规稳态 SERS 技术无法获得的动力学信息. 同时该技术适用于可逆和不可逆电化学体系, 突破了以往电化学时间分辨拉曼光谱技术仅适用于可逆稳定体系的限制^[21]. 本文利用暂态电化学 SERS (transient electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy, TEC-SERS) 技术研究 PNTp 在金电极上的电化学还原过程, 在毫秒级别的时间分辨率下, 力求得到 PNTp 还原过程中间物种的光谱信息.

1 实验

1.1 试剂与仪器

PNTp, 高氯酸钠, 硫酸, 丙酮, 乙醇, Al_2O_3 抛光粉, 超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

电化学分析仪 CHI 832 C (上海辰华) 用于常规 EC-SERS 实验, Autolab PGSTAT101 型电化学工作站 (Metrohm Autolab B.V. 公司) 用于 TEC-SERS 实验控制. 对电极为直径 0.5 mm、纯度为 99.999% 的 Pt 丝绕成的环形电极 (自制), 参比电极为雷兹 222 型饱和甘汞电极 (SCE). Renishaw InVia 倒置共聚焦显微拉曼光谱仪器主要用来实现常规 EC-SERS 实验, WITec Alpha 300 R 高分辨共聚焦拉曼光谱仪主要用来实现 TEC-SERS 实验.

1.2 SERS 活性金电极的制备方法

由于银电极和银纳米粒子在较低的正电位下就会发生氧化, 同时考虑到 PNTp 在银纳米粒子表

面极易被光化学催化还原为 DMAB, 因此实验选用聚四氟乙烯包封的圆盘金电极作为工作电极(直径 2 mm)。

先将金电极分别用丙酮和乙醇超声 10 min, 用超纯水洗净, 用 $1\ \mu\text{m}$ 、 $0.3\ \mu\text{m}$ 、 $0.05\ \mu\text{m}$ Al_2O_3 抛光粉抛光至镜面洁净光亮(只有抛光至金电极表面洁净光亮, 金纳米粒子才能均匀附着在其表面), 然后用超纯水超声 10 min, 置于 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中析氢处理 2 min, 取出用超纯水超声 10 min, N_2 吹干, 备用。

取 3 根 1.5 mL 离心管, 向 3 根离心管中分别加入粒径大小范围为 $100\sim 120\ \text{nm}$ 的金纳米粒子溶胶(本实验中采谱时间短, 为了取得好的分子拉曼信号, 特地选择增强信号更好的 $100\sim 120\ \text{nm}$ 大粒子金纳米粒子作为 SERS 基底), 在 $3000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min, 取出, 移去上清液, 加超纯水后再次离心, 重复 2 次后, 移去上清液, 待用。

1.3 PNTP 的电化学 SERS 实验

将金纳米粒子滴加于制备好的金电极上, 抽真空或自然晾干。在暂态电化学实验中, 由于采谱时间极短, 为了尽可能获得强的分子信号, 将纳米粒子滴加 3 次, 每次 $1.5\ \mu\text{L}$ 。之后取 $5\ \text{mL}$ $1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PNTP 乙醇溶液于干净称量瓶中, 将滴加了金纳米粒子的金电极插入, 电极悬空静置吸附 2 h, 然后取出分别用乙醇和超纯水小心多次冲洗电极表面, 洗去多余的物理吸附的分子, 然后置于拉曼电解池中, 浸泡在 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 支持电解质溶液中, 立刻进行实验。

2 结果与讨论

2.1 PNTP 的常规 EC-SERS 研究

由于 PNTP 在电化学下和光化学下都可以发生还原反应, 为了消除在 SERS 测量过程中光对反应的影响, 避免得出错误的结论, 在实验中对反应条件的控制非常重要。

图 2A 为 PNTP 在 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 支持电解质溶液中的循环伏安图, 可以看出, 其 PNTP 在金电极上的还原电位在 $-0.67\ \text{V}$ 附近, 其还原反应的最终产物为 PATP。PNTP 分子吸附在金或银 SERS 基底上, 在激光照射下, 纳米粒子表面产生的 SPR 会驱动表面等离子体催化反应生成 DMAB^[22-28], 这个反应与激光功率大小有着密切的联系。如图 2B 所示, 当用 $1\ \text{mW}$ 的激光功率照射样品时, 会出现 $1140\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1388\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1435\ \text{cm}^{-1}$ 三个新的特征峰, 其属于生成的 DMAB 的“ag”模, 其 $1140\ \text{cm}^{-1}$ 归属为 $\nu(\text{C-N})$, $1388\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1435\ \text{cm}^{-1}$ 归属为 $\nu(\text{N=N})$ 。而当用 $0.1\ \text{mW}$ 的低功率激光照射样品时, 即使照射 300 s 也没有 DMAB 生成。因此, 在本实验中, 通过低激光功率, 可有效地避免激光引起的表面吸附物种的转化。

基于图 2A 对 PNTP 的循环伏安行为的研究, 作者确定了 PNTP 还原反应特征和电位窗口。通过图 2B, 作者确定了 PNTP 的常规拉曼和 SERS 的主要特征峰及合适的激发光功率。在此基础上, 在 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 溶液中对组装在金纳米电极上的 PNTP 进行了常规的 EC-SERS 研究, 图 3 是组装在金纳米电极上的 PNTP 的 EC-SERS 实验结果。

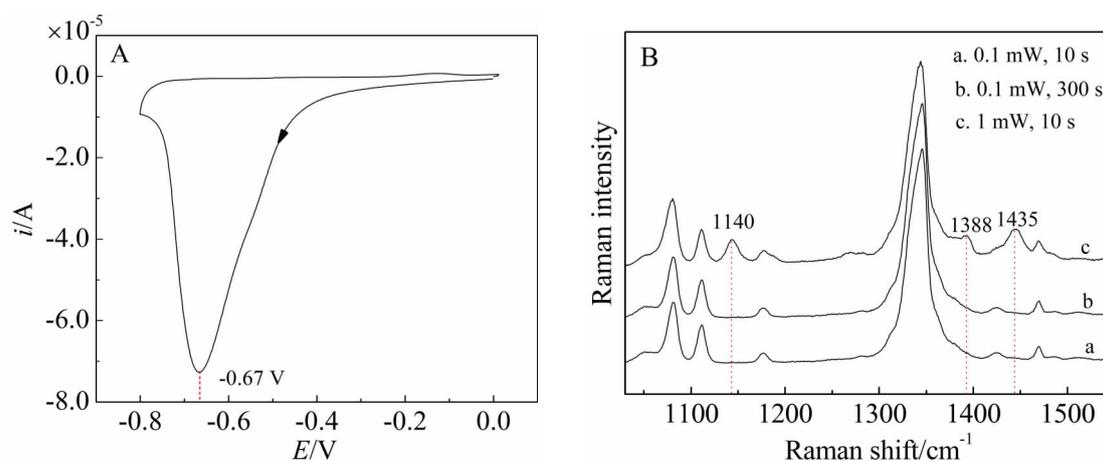


图 2 PNTP 在 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 支持电解质溶液中的循环伏安图(A)和不同激光功率下的 SERS 谱图(B)。

Fig. 2 (A) Cyclic voltammogram of PNTP in $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 at $50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Scanning range: $0\ \text{V}$ to $-0.8\ \text{V}$, (B) SERS spectra of PNTP with different laser powers in $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 .

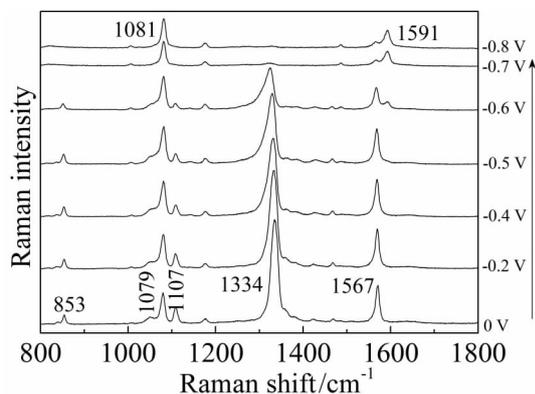


图3 吸附在金纳米电极上的PNTP的传统EC-SERS谱图. 633 nm, 0.1 mW, 10 s.

Fig. 3 Traditional EC-SERS spectra of PNTP adsorbed on a Au electrode in 0.1 mol·L⁻¹ NaClO₄. The excitation laser was 633 nm with a power of 0.1 mW, and the acquisition time was 10 s.

从图3可以看出,在0 V时,PNTP的主要SERS谱峰位置为:1079 cm⁻¹、1107 cm⁻¹、1334 cm⁻¹和1576 cm⁻¹,分别归属于ν(C-S)、ν(C-N)、ν(NO₂)及苯环上的ν(C=C).而随着电位的负移,PNTP分子上的ν(NO₂)峰1334 cm⁻¹的强度逐渐减弱,并最终消失;同时,归属于PNTP分子苯环上的ν(C=C)1576 cm⁻¹的峰位置发生了蓝移,这些特征峰的变化说明PNTP发生了电化学还原反应,硝基被还原为氨基,产物为PATP.在电化学还原过程中,由于作者严格控制0.1 mW的低功率激光采谱,在整个实验过程中并没有1140 cm⁻¹、1388 cm⁻¹和1435 cm⁻¹峰的出现,即没有DMAB的生成,有效避免了等离子光催化反应对实验的影响.但由于常规EC-SERS采集的是稳态过程的谱图,因此并没有看到有中间物种的拉曼信号.

2.2 PNTP分子电化学还原的理论光谱研究

要想清楚了解PNTP和电极表面的相互作用以及还原过程中电极表面的分子构型转变过程,对PNTP的SERS谱峰进行正确指认和振动归属分析是必不可少的.厦门大学吴德印课题组对PNTP电化学还原的拉曼光谱作了详尽的理论计算^[10,29],结合文献,作者对PNTP在Au NPs电极上还原过程中可能出现的中间物种的SERS谱图进行分析,结果如下.

图4为PNTP电化学还原为PATP的基元反应步骤,这是一个六电子和六质子的还原过程,中

间物种主要为对应的亚硝基化合物(PNSTP)和羟胺化合物(PHATP).如图4所示,PNTP分子接受两个电子和两个质子后,发生不可逆脱水反应形成PNSTP,PNSTP再接受两个电子和两个质子形成PHATP,之后再接受两电子和两质子并脱去一个水,得到最终还原产物PATP,此过程同样为不可逆过程.

从上面可以看出,PNTP在金电极上电化学还原为PATP的过程中,其中间物种主要为PNSTP和PHATP,理论计算的拉曼光谱为图5所示.从理论计算可以看出,由PNTP到PNSTP,硝基被还原为亚硝基,拉曼谱图发生了很大的变化,1339 cm⁻¹处的硝基峰消失不见,对应苯环的ν(C=C)峰发生了大的红移,从1586 cm⁻¹红移到1527 cm⁻¹,而随着还原反应的继续进行,至中间物种PHATP时,苯环的ν(C=C)峰又蓝移到1605 cm⁻¹,继续还原至最终产物PATP时,谱图变化不大.由于在整个过程中,硝基峰和苯环的特征峰都发生了明显的变化,特别是苯环峰的红移和蓝移分别达到了60和80个波数,因此,通过暂态电化学表面增强拉曼光谱是有可能得到其中间物种的拉曼光谱信息.

2.3 循环伏安法-表面增强拉曼光谱联用研究PNTP电化学还原过程

常规EC-SERS是一种稳态的EC-SERS研究.

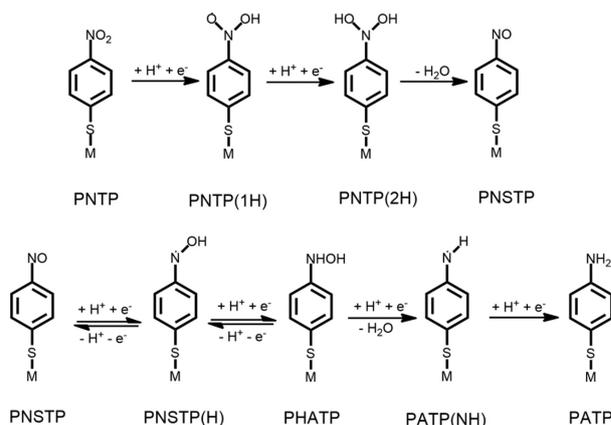


图4 PNTP在电极上还原的基元反应步骤. PNTP, 对硝基苯硫酚;PNSTP,对亚硝基苯硫酚;PHATP,对羟胺苯硫酚;PATP,对胺基苯硫酚^[10].

Fig. 4 Elementary reaction steps for electroreduction of PNTP to PATP. PNTP, p-nitrothiophenol; PNSTP, p-nitrosothiophenol; PHATP, p-hydroxylaminothiophenol; PATP, p-aminothiophenol^[10].

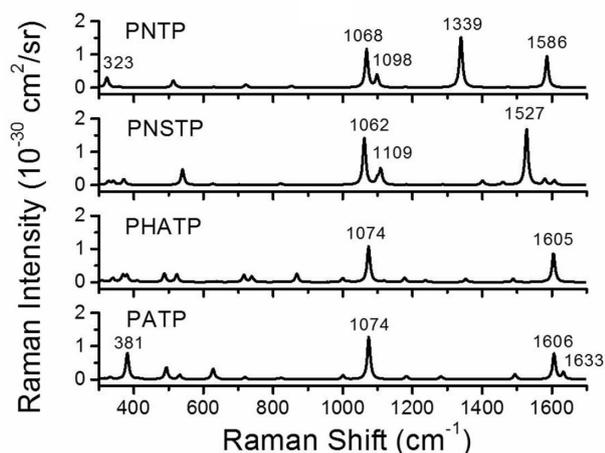


图 5 理论模拟的 PNTP、PNSTP、PHATP 和 PATP 在金电极上的表面拉曼光谱^[10]

Fig. 5 Simulated surface Raman spectra of PNTP, PNSTP, PHATP and PATP adsorbed on gold surfaces^[10]

而电化学反应大部分都是暂态、瞬时的变化过程,大部分经典电化学方法中比如循环伏安、电流、电位阶跃技术等都是暂态研究技术.循环伏安技术是最常用的电化学研究方法,作为经典的暂态电化学技术,其在电极过程动力学研究中有着重要的应用.研究动态的电化学反应过程变化,涉及到检测短寿命、不稳定的反应中间体和过渡态时,稳态的 EC-SERS 技术将无法满足要求.如在图 3 中,利用稳态的 EC-SERS 研究 PNTP 电化学还原时,只能得到 PNTP 和还原产物 PATP 的谱图,无法获得中间产物的谱图信息.

PNTP 分子含有一个苯环和一个硝基,可以通过巯基组装在金属表面,具有很强的拉曼信号,有文献报道可以得到其单分子 SERS 信号^[30].因此,PNTP 是可以作为 TEC-SERS 的研究对象的.作者用暂态循环伏安法-表面增强拉曼光谱(cyclic voltammetry surface-enhanced Raman spectroscopy, CV-SERS)技术来研究 PNTP 的电化学还原过程.在上面图 2 中,作者已研究了 PNTP 的电化学循环伏安行为,确定了 PNTP 在 NaClO_4 溶液中的电化学行为以及安全的电化学反应窗口,PNTP 的电化学反应是不可逆反应,还原电位在 -0.67 V 左右.即使金纳米粒子表面有少量未洗净的柠檬酸根保护剂,也不会干扰 PNTP 的电化学 CV 检测.

根据以上研究结果,作者在 NaClO_4 溶液中开展了 PNTP 的 CV-SERS 研究,由于采谱时间为毫

秒级,为了尽可能获得好的拉曼信号,实验中用水镜进行信号收集以进一步提高检测灵敏度.图 6 为 PNTP 在 $-0.3 \text{ V} \sim -0.8 \text{ V}$ 的 CV-SERS 实验结果.

从图 6 可以看出,在 CV 记录过程中,PNTP 的 SERS 同步、动态发生变化,展示了很好的同步动态跟随关系.CV-SERS 获得的实时光谱是暂态光谱,和电流一样反映的都是实时、暂态的电极表面及附近的物种反应和界面结构变化过程,提供的是实时的电极表面光谱变化.图 6 给出的是 PNTP 谱峰的连续变化过程,结合上面的理论计算和文献的谱峰归属,可以看出,电位从 -0.3 V 负扫到 -0.6 V 时,谱峰没有发生明显的变化;而从 -0.6 V 扫到 -0.7 V 时, 1334 cm^{-1} 处的硝基峰峰强急剧减弱消失.上面理论计算认为,在这个过程中,硝基先被还原为亚硝基(PNSTP),再被还原为羟胺化合物(PHATP),直到 PATP.这其中最为明显的是当生成中间物种 PNSTP 时,苯环的 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 峰会发生比较大的红移(将近 60 个波数),可是作者在图 6 中并没有在红移区域发现新峰.在此过程中,对应的苯环的 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 峰从 1576 cm^{-1} 蓝移到 1591

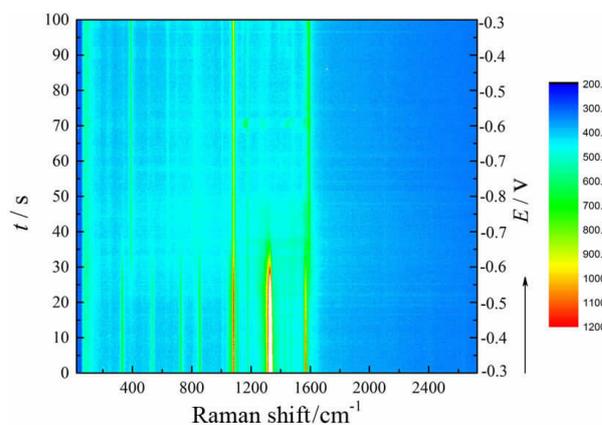


图 6 PNTP 的 CV-SERS 实验:同步的 SERS 时间序列光谱(contour 图). SERS: 633 nm , 0.1 mW , 单张 SERS 积分时间 200 ms ; CV: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 起始电位 -0.3 V , 负向扫描,扫描范围: $-0.3 \text{ V} \sim -0.8 \text{ V}$.

Fig. 6 CV-SERS of PNTP: corresponding SERS spectra contour map during CV measurement. The excitation laser was 633 nm with a power of 0.1 mW . Both the acquisition time of SERS and CV record interval were 200 ms . CV of PNTP adsorbed on a Au NP electrode recorded at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ starting at -0.3 V with a negative scan to -0.8 V then toward more positive potentials.

cm^{-1} , 这意味着 PNTP 被还原为 PATP, 拉曼谱图上并没有出现中间物种 PNSTP 的特征峰. 没有观察到中间物种谱图信号的原因, 作者分析可能是 200 ms 的采谱时间仍太慢, 时间分辨率不够, 也有可能是由于采谱激光功率过低, 中间物种的信号被噪声掩盖了.

2.4 计时电流法-表面增强拉曼光谱联用研究 PNTP 电化学还原过程

常用的电化学暂态技术除了循环伏安法之外, 还有计时电流法 (chronoamperometry, CA), 即常用的电位阶跃 (potential step 或者 potential jump) 技术. 电位阶跃技术经常被用于研究电子转移过程和电化学反应机理. 因此, 在 CV-SERS 没有得到中间物种谱图信息后, 作者尝试了基于计时电流法 (电位阶跃技术) 的 TEC-SERS 实验方法, 即 CA-SERS 来研究 PNTP 的电化学还原过程. 在此过程中, 作者控制 EMCCD 的连续采谱的单次曝光时间和 CA 的电流记录时间间隔均为 5 ms, 远低于上面 CV-SERS 实验的 200 ms, 在电位阶跃过程中同步记录 SERS 光谱变化.

在此 CA-SERS 实验中, 为了提高信噪比, 避免中间物种信号弱而被掩盖, 作者加大了 SERS 的激发光功率, 从之前 CV-SERS 实验的 0.1 mW 提

高到 0.25 mW. 同时, 为了避免在高功率下 PNTP 被光化学还原为 DMAB, 作者首先控制初始电位在 0.7 V, 保持 5 s, 然后阶跃至 -0.7 V, 保持 55 s, 每隔 5 ms 恒电位仪记录一次电流数据, 而 WITec 拉曼光谱仪则以 5 ms 的积分时间连续采集同步的 SERS 光谱. 实验中之所以选择 5 ms 作为连续积分时间, 主要是考虑到所用的 EMCCD 允许的最快连续采谱时间为 3 ms, 为了保证实验结果的可靠性, 单条光谱积分时间要高于 3 ms, 因此选择了 5 ms 作为合适的时间分辨率. 由于整个实验得到的光谱数目巨大, 而作者感兴趣的光谱只落在电位阶跃前后的一小段时间内, 因此, 在对全部数据处理之后, 只展示电位阶跃前 0.5 s 和电位阶跃后 2.5 s 这段时间的数据 (即电位阶跃前后总共 3 s), 结果如图 7 所示.

从图 7A 插图中的单张 SERS 谱图可以看出, 谱图在 5 ms 采谱时间下仍具有高的信噪比, 同时由于初始电位控制在 0.7 V, 即使激光功率增加了 2.5 倍, 也没有 DMAB 生成, 故对实验中的干扰因素进行了一个很好的控制. 结合图 7A 和图 7C 可以看出, 电位从 0.7 V 阶跃至 -0.7 V 的过程中, 光谱和电流是同步瞬间响应的, 电流在 0.5 s 内基本达到稳态, 同时在光谱图上, PNTP 也基本在 0.5 s 内

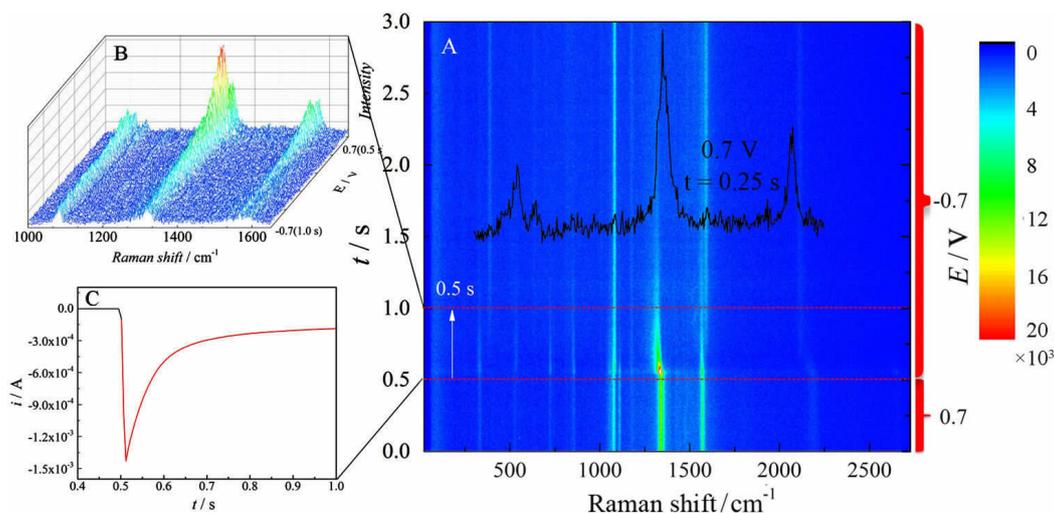


图 7 PNTP 的 CA-SERS 实验: (A) 同步的时间序列 SERS 光谱 (contour 图) 电位从 0.7 V 向 -0.7 V 阶跃 (内插图单张 SERS 谱图, 0.7 V, $t = 0.25$ s); (B) 同步的 SERS 时间 (阶跃开始 0.5 秒内) 序列光谱 (waterfall 图); (C) 电位从 0.7 V (黑色) 向 -0.7 V (红色) 阶跃过程中的电流时间曲线. SERS: 633 nm, 0.25 mW, 单条光谱积分时间和电流记录时间间隔 5 ms.

Fig. 7 CA-SERS results of PNTP. (A) Potential jump from 0.7 V to -0.7 V. (The inset is a SERS spectrum. 0.7 V, $t = 0.25$ s) (B) Corresponding SERS spectra waterfall map during CA measurement (during the first 0.5 s). Potential jump from 0.7 V to -0.7 V. (C) The current response during the potential jump from 0.7 (black line) to -0.7 V (red line). The excitation laser was 633 nm with a power of 0.25 mW. Both the acquisition time of SERS and CA record interval were 5 ms.

反应完全,转化为 PATP. 从图 7A 可以看到明显不同于图 6 的现象,当电位从 0.7 V 突变到 -0.7 V 后,光谱先经过约 20 ms 的稳定阶段,然后经历一个持续约 0.1 s SERS 强度突然增强的特殊阶段,主要表现为硝基峰的增强,而且硝基峰在增强的过程中,峰位置发生了较明显的红移,之后硝基峰强度急剧减弱并消失. 由于电极表面的分子是自组装的,溶液相中并没有 PNTP 分子,作者推断这种增强效应与 PNTP 分子在电极表面的聚焦状态无关. 猜测可能是在电位阶跃时,电极表面的电荷的急剧变化形成的双电层导致的电磁场增强所致.

为了能更加细致和直观地观察在开始阶跃 0.5 s 内的反应谱图,作者将谱图放大制作了 1000 cm^{-1} ~ 1650 cm^{-1} 波数范围内的 waterfall 图. 如图 7B 所示,在 1400 cm^{-1} ~ 1650 cm^{-1} 波数范围内,随着电位迅速从 0.7 V 阶跃至 -0.7 V, PNTP 迅速转化为 PATP,其苯环呼吸振动峰从 1576 cm^{-1} 蓝移至 1591 cm^{-1} ,并没有观察到理论计算中间物种 PNSTP 的苯环呼吸振动峰红移的现象,即没有发现中间物种新峰的出现. 推断其反应速度太快,中间物种存留时间太短,5 ms 的时间分辨率仍不能捕捉其光谱信息.

3 结论

本文结合常规的 EC-SERS,建立了循环伏安法-表面增强拉曼光谱(CV-SERS)和计时电流法-表面增强拉曼光谱(CA-SERS)两种暂态电化学-表面增强拉曼光谱(TEC-SERS),研究了 TEC-SERS 在 PNTP 电化学还原反应研究上的应用. 首先开展了 PNTP 的 CV-SERS 研究,从同步时间序列光谱上观察到动态、完整的 PNTP 随电位变化的过程. 在实验中,作者将时间分辨率提高到 200 ms,相比常规 EC-SERS 方法,CV-SERS 具有更高的时间分辨率. 虽然如此,作者没有得到 PNTP 在还原过程中的中间物种信息. 基于此,作者又建立了 CA-SERS 实验,相比 CV-SERS,进一步提高了时间分辨率,达到了 5 ms. 通过先正电位 0.7 V 稳定,然后阶跃至 -0.7 V 的方法,成功避免了高功率下光化学反应的发生. 虽然进一步提高了时间分辨率,并同时提高信噪比,但仍没有观察到中间物种的光谱信息. 猜测 PNTP 的电化学还原反应速度极快,在 5 ms 的时间分辨率下,仍难以捕获其中间物种,可能需要更高的时间分辨率才能观察到. 虽然实验结果没有得到中间物种的信息,但该方法和结果为

进一步更深层次研究硝基苯类化合物电化学还原提供了参考和方向.

致 谢

感谢厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室任斌教授,在实验指导、数据分析等给予了极大的帮助;同时感谢厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室吴德印教授在理论计算方面分析上给予的认真耐心的指导和帮助.

参考文献(References):

- [1] Blaser, Hans U. A golden boost to an old reaction[J]. *Science*, 2006, 313(5785): 312-313.
- [2] Corma A, Concepcion P, Serna P. A different reaction pathway for the reduction of aromatic nitro compounds on gold catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(38): 7266-7269.
- [3] Corma A, Serna P. Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts[J]. *Science*, 2006, 313(5785): 332-334.
- [4] Gao P, Gosztola D, Weaver M J. Surface-enhanced raman-spectroscopy as a probe of electroorganic reaction pathways. I. processes involving adsorbed nitrobenzene, azobenzene, and related species[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(25): 7122-7130.
- [5] Shi C T, Wei Z, Birke R L, et al. Detection of short-lived intermediates in electrochemical reactions using time-resolved surface-enhanced Raman-spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(12): 4766-4769.
- [6] Shi C T, Zhang W, Birke R L, et al. Time-resolved SERS, cyclic voltammetry, and digital-simulation of the electroreduction of para-nitrobenzoic acid[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(16): 6276-6285.
- [7] Sun S C, Birke R L, Lombardi J R, et al. Photolysis of para-nitrobenzoic acid on roughened silver surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(21): 5965-5972.
- [8] Haber F. About gradual reduction of the nitrobenzene with limited cathode potential. Z[J]. *Electrochem*, 1898, 4: 506-513.
- [9] Haber F, Schmidt C. On the reduction procedure in the electrical reduction of nitrobenzol[J]. *Zeitschrift fur physikalische chemie--stochiometrie und verwandtschaftslehre*, 1900, 32(2): 271-287.
- [10] Zhao L B, Chen J L, Zhang M, et al. Theoretical study on electroreduction of p-nitrothiophenol on silver and gold electrode surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(9): 4949-4958.
- [11] Medard C, Morin M. Chemisorption of aromatic thiols

- onto a glassy carbon surface[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 632(1/2): 120-126.
- [12] Nielsen J U, Esplandiú M J, Kolb D M. 4-nitrothiophenol SAM on Au(111) investigated by *in situ* STM, electrochemistry, and XPS[J]. *Langmuir*, 2001, 17(11): 3454-3459.
- [13] Tsutsumi H, Furumoto S, Morita M, et al. Electrochemical-behavior of a 4-nitrothiophenol modified electrode prepared by the self-assembly method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 171(2): 505-511.
- [14] Futamata M. Application of attenuated total reflection surface-plasmon-polariton Raman spectroscopy to gold and copper[J]. *Applied Optics*, 1997, 36(1): 364-375.
- [15] Futamata M. Surface-plasmon-polariton-enhanced raman-scattering from self-assembled monolayers of p-nitrothiophenol and p-aminothiophenol on silver[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(31): 11901-11908.
- [16] Matsuda N, Sawaguchi T, Osawa M, et al. Surface-assisted photoinduced reduction of p-nitrothiophenol self-assembled monolayer adsorbed on a smooth silver electrode[J]. *Chemistry Letters*, 1995, 24(2): 145-146.
- [17] Matsuda N, Yoshii K, Ataka K, et al. Surface-enhanced infrared and raman studies of electrochemical reduction of self-assembled monolayers formed from para-nitrothiophenol at silver[J]. *Chemistry Letters*, 1992, 21(7): 1385-1388.
- [18] Kim K, Lee S J, Kim K L. Surface-enhanced Raman scattering of 4-nitrothioanisole in Ag sol[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(41): 16208-16212.
- [19] Zhu T, Yu H Z, Wang Y C, et al. Irreversible adsorption and reduction of p-nitrothiophenol monolayers on gold: Electrochemical *in situ* surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A - Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1999, 337(1): 241-244.
- [20] Futamata M, Nishihara C, Goutev N. Electrochemical reduction of p-nitrothiophenol-self-assembled monolayer films on Au(111) surface and coadsorption of anions and water molecules[J]. *Surface Science*, 2002, 514(1/3): 241-248.
- [21] Zong C, Chen C J, Zhang M, et al. Transient electrochemical surface-enhanced raman spectroscopy: A millisecond time-resolved study of an electrochemical redox process[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(36): 11768-11774.
- [22] Hartman T, Wondergem C S, Kumar N, et al. Surface- and tip-enhanced raman spectroscopy in catalysis[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(8): 1570-1584.
- [23] Lin T W, Tasi T T, Chang P L, et al. Reversible association of nitro compounds with p-nitrothiophenol modified on Ag nanoparticles/graphene oxide nanocomposites through plasmon mediated photochemical reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(12): 8315-8322.
- [24] Kang L L, Han X J, Chu J Y, et al. *In situ* surface-enhanced raman spectroscopy study of plasmon-driven catalytic reactions of 4-nitrothiophenol under a controlled atmosphere[J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(6): 1004-1010.
- [25] Kang L, Xu P, Zhang B, et al. Laser wavelength- and power-dependent plasmon-driven chemical reactions monitored using single particle surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(33): 3389-3391.
- [26] Ling Y, Xie W C, Liu G K, et al. The discovery of the hydrogen bond from p-nitrothiophenol by Raman spectroscopy: Guideline for the thioalcohol molecule recognition tool[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 31981
- [27] Ling Y, Xie W C, Wang W L, et al. Direct observation of 4-nitrophenyl disulfide produced from p-nitrothiophenol in air by Raman spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018, 49(3): 520-525.
- [28] Wu Y F(吴元菲), Pang R(庞然), Zhang M(张檬), et al. Theoretical study of photoelectrochemical reactions and EC-SERS on SPR metallic electrodes of silver and gold [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2016, 22(4): 356-367.
- [29] Zhao L B, Zhang M, Huang Y F, et al. Theoretical study of plasmon-enhanced surface catalytic coupling reactions of aromatic amines and nitro compounds[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(7): 1259-1266.
- [30] Zhang Z L, Deckert-Gaudig T, Singh P, et al. Single molecule level plasmonic catalysis - a dilution study of p-nitrothiophenol on gold dimers[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(15): 3069-3072.

Transient Electrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Study in Electrochemical Reduction of P-Nitrothiophenol

LING Yun^{1,2*}, TANG Jing^{2*}, LIU Guo-kun³, ZONG Cheng⁴

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Modern Analytical Science and Separation Technology, Fujian Provincial Key Laboratory of Pollution Monitoring and Control, College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou, 363000, Fujian, China; 2. Key laboratory for analytical science of food safety and biology, Ministry of Education, College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, Fujian, China; 3. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian, China; 4. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: P-nitrothiophenol (PNTP) is one of the most common probe molecules studied by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). The research in electrochemical reduction behavior of PNTP will help understanding the mechanism for the nitrobenzene reduction. In this paper, we used transient electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (TEC-SERS) to study the SERS of PNTP with cyclic voltammetry and chronoamperometry on gold electrodes. The results show that the TEC-SERS provide a time resolution that equals the transient electrochemical methods, and we concluded that the reaction was so quick that we did not observe the spectral information of intermediate species described in the literatures with a 5-ms temporal resolution. Such studies will assist a deep understanding in the electrochemical reduction of nitrobenzene.

Key words: transient electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy; time-resolved electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy; cyclic voltammetry; chronoamperometry; p-nitrothiophenol