

非水体系中金电极表面增强拉曼光谱研究新进展*

顾仁敖¹ 曹文东¹ 曹佩根¹ 孙玉华¹ 姚建林² 任斌² 田中群²

¹ 苏州大学化学系, 215006 苏州

² 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 361005 厦门

摘要 利用共焦显微拉曼系统, 进行了甲醇溶液中硫氰酸根离子(SCN^-)在金电极上吸附行为的表面增强拉曼光谱(SERS)研究, 结果表明: SCN^- 与电极之间的相互作用非常强烈, 在整个研究电位范围内都可以检测到其SERS信号。在 $-0.1\text{ V} \sim -0.6\text{ V}$ 区间内, SCN^- 主要是以S端吸附在电极表面; 而在 $-0.7\text{ V} \sim -1.2\text{ V}$ 区间内, SCN^- 主要是以N端吸附在电极表面。

关键词 非水体系, 金电极, 表面增强拉曼散射, 甲醇, 硫氰酸根离子

引言

电化学研究中最普遍和最重要的溶剂是水, 绝大部分表面增强拉曼光谱(SERS)研究都是在水体系中进行的。但是在水体系中的研究, 由于受到析氢和析氧的限制, 研究的电位范围比较有限。另一方面, 一些有机电化学氧化还原反应、电有机合成等则需要非水条件下进行, 要获得非水体系中电极表面吸附分子的构型、取向及键合等信息, 势必要拓宽SERS的研究范围。早在八十年代, Hester等就率先开展了N,N'-二甲基甲酰胺溶液中吡啶在银电极表面的SERS研究^[1]。随后, 世界上许多研究小组包括我们小组在内相继开展了非水体系中的SERS研究^[2,3]。但是, 对非水体系来说, 一般拉曼谱仪的检测灵敏度低, 受溶剂的影响大, 某种程度上限制了非水体系SERS的进一步研究。最近新一代共焦显微拉曼谱仪的出现, 大大提高了检测灵敏度, 有效抑制了溶剂的干扰, 为非水体系SERS研究注入了新的活力。

硫氰酸根离子(SCN^-)是一种简单而又重要的无机离子, 由于具有结构简单的特性吸附能力强等特点, 所以采用谱学电化学方法开展 SCN^- 在金属电极上的吸附研究, 不仅可以研究双电层动力学, 还可以对分子的振动谱峰进行明确的指认, 通过考察吸附以后谱峰发生位移情况以及谱峰随电位变化情况还可以获得有关吸附模式和表面与吸附物种相互作用的信息。虽然人们已经采用SERS技术深入研究了 SCN^- 在Au, Ag和Pt电极表面上的吸附^[4,5], 但是对这种吸附物种在电极表面上随电位变化的吸附行为人们还没有取得一致的意见。如能在非水体系中进一步进行研究, 相信会对 SCN^- 的吸附行为有更加深入的认识。据我们所知, 在非水体系中, 只有Guzonas等曾进行过 SCN^- 吸附在银电极表面的SERS

研究^[6]。

本文结合高灵敏度的共焦显微拉曼谱仪初步研究了甲醇溶液中 SCN^- 在金电极表面的吸附行为。

1 实验部分

拉曼光谱测量采用Dilor公司的LabRam I型共焦显微拉曼系统。该系统用陷波滤光片(Notch filter)滤除瑞利线和杂散光, 检测器为Wright 1024×256 CCD。显微拉曼系统采用共焦装置, 采样体系仅为 $3 \times 3 \times 3 \mu\text{m}^3$, 因此溶液相的信号对电极表面吸附物种信号的影响很小, 提高了对表面物种的检测灵敏度。共焦显微镜为50倍的长工作距离镜头, 所用谱仪狭缝为 $200 \mu\text{m}$, 针孔直径为 $800 \mu\text{m}$ 。激发线为 632.8 nm 的He-Ne激光。

所用药品均为分析纯。水溶液由超纯水配制, 非水实验用的甲醇为分析纯试剂并经镁除水。NaSCN、LiClO₄经干燥后用于配制溶液。工作电极为多晶金电极, 面积为 0.1 cm^2 , 实验前分别经 $1 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \mu\text{m}$ Al₂O₃ 粉抛光至镜面, 在超纯水中超声清洗后备用; 辅助电极为铂环电极。参比电极Ag/AgCl的制作参见文献^[7]。实验采用的电解池是全封闭的, 以石英为窗片, 以硅橡胶为垫圈加以密封。

金电极的粗糙方法: 采用和Weaver等人^[8]类似的方法, 经超声清洗后的电极进行电化学清洗, 电解质溶液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 扫描电位区间为 $-0.2 \text{ V} \sim 1.4 \text{ V}$, 扫描速度 $50 \sim 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 得到一稳定的氧化还原循环伏安图后转移入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl溶液中开始电化学氧化还原粗糙, 起始电位为 -0.3 V , 然后以 $1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度扫描至上限电位 1.2 V , 电位处于上限值时停留 1 s , 然后再以 $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度扫描至下限电位 -0.3 V , 在下限时保持 30 s ,

让电极表面的氧化物得到充分的还原。如此循环20次左右,最后在电位处于下限时取出电极即可得到一紫红色的具有SERS效应的表面。

3 结果与讨论

图1是 SCN^- 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaSCN} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ 的甲醇溶液中吸附在粗糙金电极上随电位变化的拉曼光谱。金电极的初始外加电位为 -0.1 V ,采谱顺序由此电位向负电位方向移动。从图中可以看出, SCN^- 可在一个较宽广的电位区间($-0.1 \sim -1.4 \text{ V}$)吸附在金电极上。 -0.1 V 时,我们观察到一个位于 2125 cm^{-1} 的谱峰,随电位负移,其位置向低波数方向移动, -1.2 V 时,在 2029 cm^{-1} 处出现一新谱峰,该谱峰随电位进一步负移也向低波数方向移动。

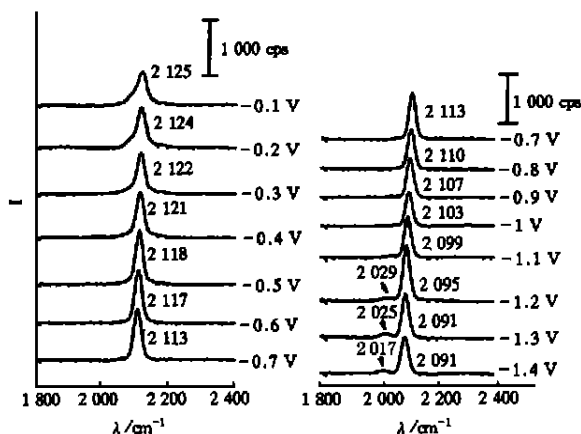


Fig 1 Potential-dependent SERS spectra of a roughened gold electrode in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaSCN} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ methanol solution

由图可见,在很负电位如 -1.4 V , SCN^- 在金表面吸附的SERS光谱仍能观察到,说明 SCN^- 在很负电位下仍不脱附。应该指出的是,正是由于非水体系的使用,使得我们能够在—个较为宽广的电位范围内展开研究。根据水体系的研究结果^[4], -0.1 V 时位于 2125 cm^{-1} 处的谱峰指认为S端吸附的 SCN^- 的 $\text{C} \equiv \text{N}$ 伸缩振动。这一谱带较宽且不对称,低波数方向有拖尾,说明其中包含多种成分的贡献: SCN^- 的不同吸附方式或 SCN^- 吸附在不同的SERS活性位上。随电位负移其频率的下降可以用电化学 Stark 效应进行解释^[9]。 SCN^- 吸附以后,整个吸附体系发生了电荷转移,N上的 π 电

子密度向C,S端移动,S上的非键 π 电子和C,S间弱成键的 σ 电子向金原子转移,这种电荷转移有利于 SCN^- 与金表面的成键作用,也使得吸附态的 SCN^- 的 $\text{C} \equiv \text{N}$ 键增强,从而 ν_{CN} 较溶液物种 SCN^- 的 ν_{CN} 升高,电极电位负移会阻止上述电荷转移,削弱 SCN^- 的吸附作用,使得 $\text{C} \equiv \text{N}$ 键削弱,因此 ν_{CN} 随电位负移而下降。从图2可以看出, $d\nu_{\text{CN}}/dE$ 在不同的电位区间具有不同的数值: $-0.1 \text{ V} \sim -0.6 \text{ V}$, $d\nu_{\text{CN}}/dE = 17 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$; $-0.7 \text{ V} \sim -1.2 \text{ V}$, $d\nu_{\text{CN}}/dE = 36 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 。其中, $-0.1 \text{ V} \sim -0.6 \text{ V}$ 区间内的 $d\nu_{\text{CN}}/dE$ 值与水体系中的结果(S端吸附 SCN^- 的 $d\nu_{\text{CN}}/dE = 19 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)基本吻合^[10],说明在这一段电位区间内, SCN^- 主要是以S端吸附在电极表面。水体系中的研究都认为^[4,10,11],在较负的电位区间内, SCN^- 在金电极上的吸附方式会由S端吸附转变为N端吸附。而根据Ashley等的观点^[12],N端吸附时 $d\nu_{\text{CN}}/dE$ 的数值应比S端的吸附时的大,因此此时 $\text{C} \equiv \text{N}$ 距离表面更近,受电场的影响也就更大。因此,我们认为,在 $-0.7 \text{ V} \sim -1.2 \text{ V}$ 的电位区间内, SCN^- 主要是以N端吸附在电极表面。很遗憾的是,我们没有能够在低波数区得到 SCN^- 吸附构型转变的有力证据。这可能是由两方面的原因所造成的:一方面,低波数区 SCN^- 的 δ_{NCS} 和 ν_{CS} 谱带本身就比较弱;另一方面,低波数区的信号很容易受到一些杂质的干扰。应该指出,在较负电位时所出现的新谱峰的重现性不是非常好。根据Luo和Weaver最新一篇报道^[13],由于较负电位下,大量 Li^+ 被吸引到电极表面,它们会与电极表面的 SCN^- 形成 $\text{Li}^+ \cdot \text{SCN}^-$ 离子对,所以,这一新的谱峰很可能是由于 $\text{Li}^+ \cdot \text{SCN}^-$ 离子对中的 $\text{C} \equiv \text{N}$ 伸缩振动所引起的。

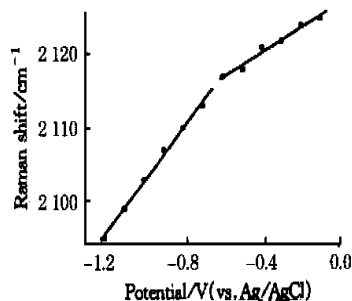


Fig 2 The frequency-potential profile of the SERS spectra of SCN^- adsorbed on gold surface in methanol solution containing $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaSCN} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, potential range: $-0.1 \text{ V} \sim -1.2 \text{ V}$

参 考 文 献

- 1 K Hutchinson, A J Mcquillan and R E Hester. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **98**: 27
- 2 R A Gu et al (顾仁敖等). *Chinese Journal of Lasers* (中国激光), 1991, **18**: 357
- 3 Renao GU et al (顾仁敖等). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1993, **13**(1): 47
- 4 P Gao and M J Weaver. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 4057
- 5 Z Q Tian, B Ren and B W Mao. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**: 1338
- 6 D A Guzonas, G F Atkinson and D E Irish. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **107**: 193
- 7 C S Brossia and R G Kelly. *Electrochimica Acta*, 1996, **41**: 2579
- 8 P Gao, D Gosztola, L W Leung and M J Weaver. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, **233**: 211

- 9 D K Lambert. *Electrochimica Acta*, 1996, **41**: 623
10 M Bron and R Holze. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **385**: 105
11 K Ashley and S Pons. *Chem. Rev.*, 1988, **88**: 673
12 K Ashley, M G Samant, H Seki and M P Philpott. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **270**: 349
13 H Luo and M J Weaver. *Langmuir*, 1999, **15**: 8743

New Progress of Surface Enhanced Raman Spectroscopic Studies on a Gold Electrode in a Nonaqueous System

Ren'ao GU¹, Wendong CAO¹, Peigen CAO¹, Yuhua SUN¹, Jianlin YAO², Bin REN² and Zhongqun TIAN²

¹Department of Chemistry, Suzhou University, 215006 Suzhou

²State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, 361005 Xiamen

Abstract Based on a highly sensitive new generation confocal microprobe Raman system, the adsorption behavior of thiocyanate (SCN^-) on a gold electrode in methanol solution was investigated by SERS for the first time. Preliminary results demonstrated that the interaction between SCN^- and the electrode is so strong that its SERS signal can be detected in the whole research potential region (-0.1 V — -1.4 V). The orientation change may occur in the potential range -0.6 V — -0.7 V . From -0.1 V to -0.6 V SCN^- is adsorbed mainly through S end onto Au surface while in the potential range of -0.7 V to -1.2 V it is oriented mainly through N end. The potential dependence of the Raman frequency of ν_{CN} resulted in two different values of electrochemical Stark effect, suggesting the existence of molecular orientation change.

Keywords Nonaqueous system, Gold electrode, SERS, Methanol, Thiocyanate

(Received Jan. 9, 2000; accepted May 16, 2000)