

表面增强拉曼光谱研究银电极/ 乙腈界面微量水的吸附行为

顾仁敖¹, 孙玉华¹, 曹佩根¹, 姚建林², 任 斌², 田中群²

(1. 苏州大学化学系, 苏州 215006; 2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门 361005)

摘要 利用表面增强拉曼散射技术研究了含微量水的乙腈溶液中银电极/乙腈界面水分子的吸附行为, 详细考察了随电极电位的改变及微量水浓度对其的影响。研究表明, 银电极双电层中存在多种吸附模式下的水分子结构。在较正电位下, 水分子主要与乙腈形成弱的氢键共吸附于电极表面上, $\nu(\text{O—H})$ 伸缩振动出现在 $3\,487\text{ cm}^{-1}$ 左右, 一定范围内增加体相水的浓度对其影响较小; 在较负电位下, 随着乙腈解离反应的进行, 水分子转为与表面配合物 $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{(n-1)-}$ 作用而共吸附于电极表面, 其有序性地增加导致 $\nu(\text{O—H})$ 频率出现在更高的波数 $3\,583\text{ cm}^{-1}$ 。增加水的浓度加强了界面水分子间的氢键作用, 致使 $\nu(\text{O—H})$ 红移; 在极负电位下, 水分子发生解离, $\nu(\text{O—H})$ 的振动主要来自 LDH 微晶, 其波数为 $3\,665\text{ cm}^{-1}$ 。随着体相水含量的增加, 电极表面进一步形成水合 $\text{LDH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 特征 $\nu(\text{O—H})$ 的波数为 $3\,563\text{ cm}^{-1}$ 。

关键词 表面增强拉曼散射; 非水体系; 乙腈; 解离吸附; 水

中图分类号 O657.37

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)10-1960-05

表面增强拉曼散射(SERS)作为迄今为止最灵敏的表面检测技术之一, 可从分子(原子)水平探测固/液界面的结构、性质和界面活性分子的吸附取向变化等。在水溶液中由于固/液界面被网状的水膜所覆盖, 直接影响界面的介电常数、吸附物种的吸附模式, 更为重要的是其对界面电荷转移反应的影响。因此, 针对电化学界面水的结构、取向及其反应的研究一直是电化学基础研究中的热点问题之一。而借助SERS技术考察界面水的结构是一项有意义的课题, 目前已有多篇报道^[1~3]。一般认为, 水分子之间以及水分子与其它物种之间的氢键越强, $\nu(\text{O—H})$ 的波数越低。对于极端的情况, 高波数的 $\nu(\text{O—H})$ 谱带代表几乎没有氢键作用的水, 而在低波数的 $\nu(\text{O—H})$ 则说明是氢键强烈作用下形成的二聚物或多聚物形式的水的准晶态。若水合离子或水分子与电极表面相互作用, 则会破坏界面水之间的氢键作用, 可以测得不同情况下 $\nu(\text{O—H})$ 的SERS光谱。利用SERS测试过 $\nu(\text{O—H})$ 的水溶液包括各种阳离子(Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})和各种阴离子(Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , OH^-)^[4,5], 而含有弱吸附离子(F^- , CD_4^- , SO_4^{2-} 等)的溶液中 $\nu(\text{O—H})$ 的SERS却较少报道^[2,3]。

然而, 长期以来绝大多数关于界面水结构的研究均在水体系中进行, 溶液中大量存在的溶剂水分子对界面水分子信息的干扰无疑会使研究变得困难。利用在有机溶液即通常所说的非水体系中特意加入一定量的水, 进而利用SERS技术来检测其在界面区的吸附行为无疑是一个有意义的设想^[6]。事实上, 很多在电化学合成中实际采用的非水体系并非绝对无水, 因此研究其中存在的痕量水对表面反应过程的影响很有必要。Irish等^[7,8]分别在含有I的碳酸丙烯酯和乙腈溶液中在银电极上得到来自溶液痕量的 H_2O 和 OH^- 的 $\nu(\text{O—H})$ 的SERS光谱。另外, 含有各种锂盐的丁醇异构体溶液^[9,10]中也有些关于其中痕量水的SERS研究。本文选择广为使用的有机溶剂乙腈, 研究含有不同浓度水的乙腈溶液中, 银电极表面吸附层水分子的结构、分子取向及其与乙腈分子在电极表面解离吸附的相互作用等。

收稿日期: 2001-07-27

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29873033)资助

联系人简介: 顾仁敖(1941年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事光谱电化学研究。E-mail: ragu@suda.edu.cn

1 实验部分

所用 CH_3CN 为优级纯, 使用前用 CaH_2 在氮气环境下回流数小时再蒸馏, LiClO_4 经干燥后使用。本实验采用全封闭的聚四氟电解池和石英窗片, 电解池为三电极体系, 辅助电极为铂丝, 参比电极为非水体系的 Ag/Ag^+ 电极(一根光亮的银丝插入含有 $0.1 \text{ mol/L LiClO}_4 + 0.01 \text{ mol/L AgNO}_3$ 的乙腈溶液, vs. SCE: 0.268 V)^[11], 文中所引用电位均相对于该电极。银电极的预处理采用先机械抛光, 后在 0.1 mol/L KCl 溶液中进行电化学氧化还原(ORC)的粗糙方法。拉曼光谱采集使用法国 Dibr 公司的 LabRam I 型共焦显微拉曼系统, 激发光是波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光。

2 结果与讨论

2.1 含有 $0.1 \text{ mol/L LiClO}_4$ 的乙腈溶液中痕量水的 SERS 光谱

图 1 给出了 $0.1 \text{ mol/L LiClO}_4$ 的乙腈溶液中(痕量水的浓度小于 10^{-5} mol/L), $1800 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$, $3300 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 波数区间银电极表面的拉曼光谱。采谱时间为 3 s , 电位的变化方向由正到负。我们曾详细讨论过银电极表面乙腈解离吸附的拉曼光谱行为^[12], 图 1(A) 中 2112 cm^{-1} 可归属为来自表面配合物 $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{(n-1)-}$ 中 C-N 的振动^[13], 此峰的频率随电位负移而近乎线性降低, 经计算获得其电化学 Stark 效应值为 $16 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ 。图 1(B) 中, -0.3 V 时可清楚地看到 3487 cm^{-1} 的强峰和一个明显的肩峰 3586 cm^{-1} 。随电位负移, 3487 cm^{-1} 处峰强度逐渐减弱并在 -0.5 V 之后即消失, 而肩

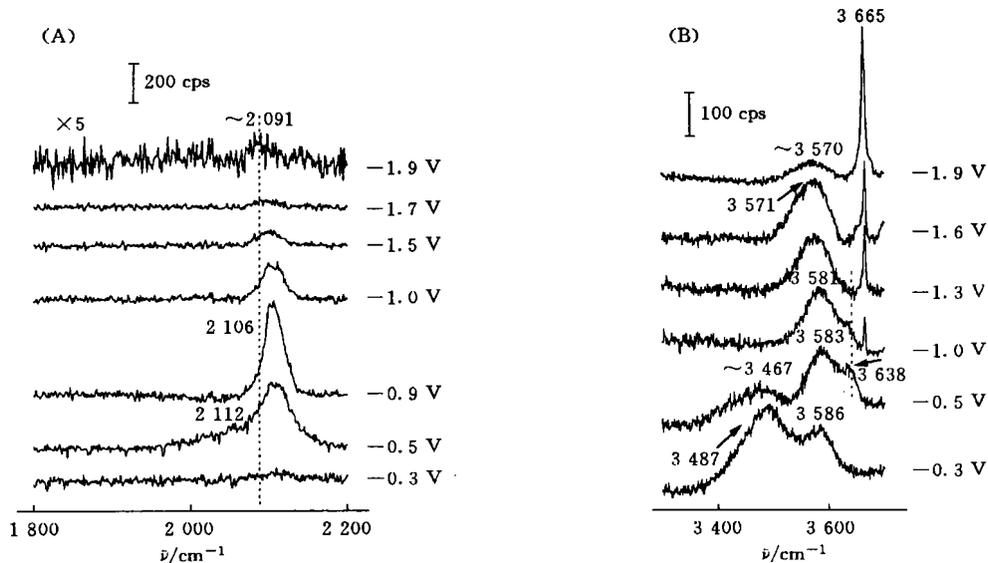


Fig 1 Potential-dependent SERS spectra from silver electrode in acetonitrile solution containing $0.1 \text{ mol/L LiClO}_4$

Concentration of contaminated water is less than 10^{-5} mol/L .

峰则不断加强逐渐上升为主峰, 直至 -1.9 V 该峰仍可清晰分辨。有意思的是, 尽管两谱峰的强度彼此消长, 但两者的频率变化一致, 都随电位负移而发生红移。另外, 值得关注的是, -0.5 V 处在前述两谱峰强度逆转的同时, 恰好可观察到较低波数区 2112 cm^{-1} 谱峰的出现, 说明这三个谱峰所代表的物种之间必然存在某种相互作用或转化。同一电位下, 在高波数区还出现一较弱谱峰 3638 cm^{-1} , 随电位负移其强度逐渐减弱且被 3581 cm^{-1} 的谱峰所掩盖而难以分辨。约在 -1.0 V 开始出现的一尖锐细长峰 3665 cm^{-1} , 除了强度随电位负移而显著增强外, 其频率基本不随电位的改变而改变, 极可能是由于表面物种量的增加所致。

在所研究的体系中, 高波数区出现的谱峰显然与溶液中存在痕量的水有关, 这些代表着各种 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 的谱峰与溶液中的 CH_3CN 分子, Li^+ , CN^- 等表面物种以及电位的改变等都有很大关系。在水溶液中^[5], 当含有特性吸附阴离子 Cl^- , Br^- , I^- 时, 水会通过这些特性吸附离子间接与电极表面作

用。而本实验中, 溶液中大量存在的溶剂乙腈分子以及弱吸附的 CD_4 有效地破坏了水分子之间的氢键, 因此在较正的电位下获得了直接与电极表面作用的水分子的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 的拉曼光谱, 该谱峰频率($3\,487\text{ cm}^{-1}$)相对体相水($3\,407\text{ cm}^{-1}$)蓝移了近 80 cm^{-1} 。此时, 溶液中痕量的水分子通过O端相对“独立”地直接与带有正电荷的电极表面作用, $\nu(\text{O}-\text{H})$ 的振动较强从而对应着较高的波数。由于界面双电层区存在大量的乙腈分子, 而荷正电的表面强烈排斥着 Li^+ , 因此电极表面内亥姆霍兹面(IHP)内水分子与乙腈分子之间形成某种较弱的作用(如氢键)是不可避免的。Stanley Pons等^[14]曾在非水 CH_3CN 溶液中记录到波数比水溶液中高得多的水分子O—H伸缩振动的FTIR谱, 并将其归因为形成了 $(\text{CH}_3\text{CN})_2-\text{H}_2\text{O}$ 而破坏了水分子之间的氢键。因此, 可以认为较正电位下水与乙腈分子之间通过共吸附的方式作用于电极表面。

电位负移至 -0.5 V , 由于乙腈的不断解离致使水与乙腈分子间的作用减弱, 且静电排斥作用会使水分子的氧端远离电极表面, 导致 $3\,487\text{ cm}^{-1}$ 的强度迅速降低, 并代之以更高波数的谱峰 $3\,583\text{ cm}^{-1}$ 。故高波数谱峰的归属存在一定的困难。Fleischmann等^[15]在水体系的银电极上研究了 CN^- 与 H_2O 的共吸附, 结果发现, H_2O 不是直接与电极表面作用而是与表面吸附的 CN^- 静电键合, 但他们所观察到的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 的最高频率为 $3\,521\text{ cm}^{-1}$ (-1.1 V)。

本实验中, 在 -0.5 V 处乙腈可解离生成 CN^- , 但若据此把该高波数谱峰归属为来自与 CN^- 共吸附的水分子的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 振动, 则难以解释如此大的相对于体相水的频率位移(近 176 cm^{-1})。我们以为, 此时水分子并非与 CN^- 发生静电作用或者至少在一定程度上与表面生成的配合物 $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{(n-1)-}$ 发生了相互作用, 形成较弱的氢键。由于表面配合物一定程度的有序性排列, 致使共吸附水分子的有序性增加, 频率向高波数方向移动。据此, 可进一步解释 $\nu(\text{C}-\text{N})$ 和 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 随电位负移都发生红移的现象(见图1)。

CN^- 的C端与银离子配位, 而N端则与水分子的H形成氢键。由于该体系中, CN^- 离子 5σ 反键轨道上有1个电子, 若电极电位正移, 电子趋向于离开该反键轨道, 从而加强C—N的振动, 使其频率增加。反之, 随电位负移, 电子从金属银的 d 轨道转移至该反键轨道的程度增加, 削弱C—N的振动, 使其频率减小; 同时, 由于N端电荷密度的增加致使其与水分子的H端作用加强, 导致 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 振动减弱, 频率降低。另外, 值得注意的是, $3\,583\text{ cm}^{-1}$ 谱峰在 -1.6 V 时中心波数红移至 $3\,571\text{ cm}^{-1}$, 其半峰宽有所增加(达 60 cm^{-1})且峰形不对称, 说明该谱峰可能存在多种成分的贡献。一种可能的解释是: 荷负电的银电极表面倾向于吸附体系中的 Li^+ , 于是IHP内部水分子可能通过氢端与电极表面作用, 而氧端则与外亥姆霍兹面(OHP)水合能较大的 Li^+ 发生强烈的溶剂化作用, 导致出现较宽且不对称的谱峰。

当电位为 -0.5 V 时(图1), 在 $3\,638\text{ cm}^{-1}$ 处得到的肩峰其频率已接近 OH^- 的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 振动, 很可能来自吸附于电极表面的 H_2O 还原得到的 OH^- 。随电位负移, OH^- 与 Li^+ 结合导致该谱峰消失, 代之以 -1.0 V 处 $3\,665\text{ cm}^{-1}$ 的尖锐谱峰。该尖锐谱峰是由表面产生LDH微晶的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 而引起^[8], 并且随电位进一步负移, 表面水分子大量析氢, 产生更多的 OH^- 致使表面LDH微晶层厚度增加, 表现在谱图上即为谱峰强度逐渐增加。

2.2 含有 $0.1\text{ mol/L H}_2\text{O}$ 和 0.1 mol/L LiClO_4 的乙腈溶液的SERS光谱

增加乙腈溶液中水的浓度对于详细研究界面水分子之间、水分子与表面其它物种间的相互作用是有意义的。为此, 研究了 $0.1\text{ mol/L H}_2\text{O}+0.1\text{ mol/L LiClO}_4$ 的 CH_3CN 溶液中银电极表面的拉曼光谱[如图2(A)]。代表各种结合状态的 H_2O 的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 随电位变化情况与图1(B)相比基本一致, 所不同的是, 除LDH微晶的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 频率不变外, 同一电位下所有相应的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 频率均向低波数方向移动。这是由于双电层区水的数量增加导致双电层中的 H_2O 分子之间的氢键作用增强, 所以 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 出现在较低的波数, 半峰宽也较大。随着电位变化, 几种 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 的波数改变较图1(B)略有减少。Irish等^[7]通过实验证明在 $0.1\text{ mol/L H}_2\text{O}+1\text{ mol/L LiCl}$ 的碳酸丙烯酯溶液中, Ag电极表面双电层中确实存在水分子, 但是在OH伸缩的波数范围却没有得到 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 的拉曼信号; 如果把支持电解质换成NaI, 则能够清楚地看到来自 H_2O 和 OH^- 的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 谱峰, 并把其归因于水分子发生水合作用时具有

一定的选择性 另外, 由于LDH在水和乙腈中的溶解度不同, 此时代表LDH微晶的 $\nu(\text{O—H})$ 的 $3\ 665\ \text{cm}^{-1}$ 在更负的电位($-1.6\ \text{V}$)才出现

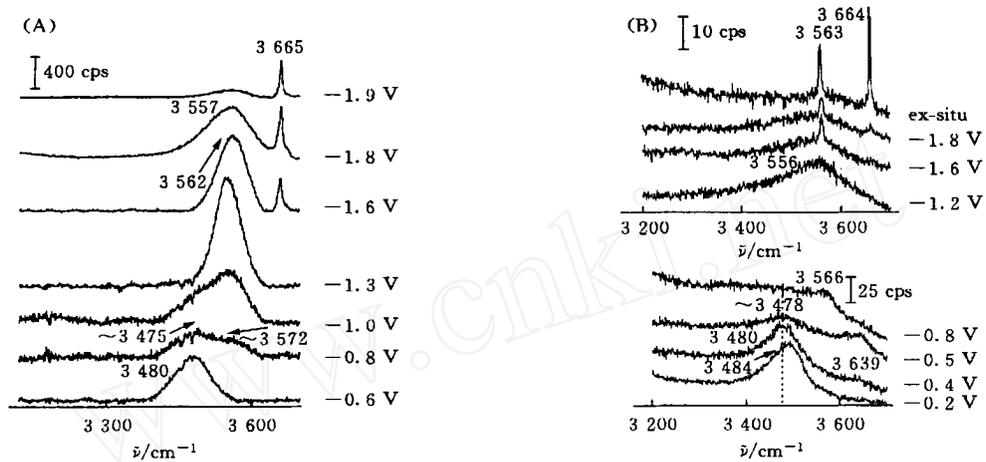


Fig 2 Potential-dependent SERS spectra from a silver electrode in the acetonitrile solution

(A) 0.1 mol/L LiClO_4 and 0.1 mol/L H_2O ; (B) 0.1 mol/L LiClO_4 and 1.0 mol/L H_2O .

2.3 含有 1 mol/L H_2O 和 0.1 mol/L LiClO_4 的乙腈溶液的 SERS 光谱

其它条件不变, 将水的浓度提高到 1 mol/L 的原位拉曼实验结果见图 2(B). 与以上两种情况相比, 信噪比有所下降, 但仍能清楚地分辨出电极表面分别与乙腈分子及表面配合物作用状态下的水分子的 $\nu(\text{O—H})$ 振动 其随电位的变化趋势与图 1 和图 2(A) 相似, 但同一电位下增加水的浓度导致相应结合状态下的水分子的 $\nu(\text{O—H})$ 振动频率进一步降低, 表明电极表面尽管仍然存在水分子由与乙腈以氢键作用转为与表面配合物 $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{(n-1)-}$ 共吸附, 但高浓度水的影响已十分明显, 特别是对于后者影响程度更甚 从图 2(B) 可见, $-0.8\ \text{V}$ 处 $3\ 566\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰相对于低浓度水的两种情况其频率与强度均大大降低, 说明水分子之间的相互作用因体相水浓度的增加而逐渐加强 图 2(B) 中在 $-0.4\ \text{V}$ 处 $3\ 639\ \text{cm}^{-1}$ 出现一弱峰, 根据上文分析是 OH^- 的吸附 当电位负移至 $-0.8\ \text{V}$ 时, 由于 OH^- 通过负端的 O 原子与银电极的键合能不足以克服 OH^- 与电极表面负电荷之间的排斥力, 而逐渐发生脱附

电位进一步负移至 $-1.6\ \text{V}$ 和 $-1.8\ \text{V}$ 时, 分别出现两个新峰 ($3\ 563\ \text{cm}^{-1}$, $3\ 664\ \text{cm}^{-1}$). 根据固体 $\text{LDH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的 $\nu(\text{O—H})$ 的常规拉曼谱峰在 $3\ 563\ \text{cm}^{-1}$, 以及 SERS 谱峰在 $3\ 569\ \text{cm}^{-1}$ ^[18], 可将本实验中的 $3\ 563$ 和 $3\ 664\ \text{cm}^{-1}$ 分别指认为来自 $\text{LDH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 LDH 微晶中的 $\nu(\text{O—H})$. 这表明增加体相水的浓度, 有利于表面产生的 LDH 微晶进而结合水分子, 转变为 $\text{LDH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. 但是该转化反应并不彻底, 因此拉曼谱图上出现了两种表面物种共存时的特征谱峰 ($-1.8\ \text{V}$). 此时若将电极从溶液中取出后用氮气吹干, 测得非现场拉曼光谱见图 2(B).

与 $-1.8\ \text{V}$ 时的现场拉曼光谱相比, 两谱峰频率几乎没有变化, 但绝对强度均大大增加, 其原因可归于消除了溶液及电化学电解池窗片的干扰使得信号增强; 值得注意的是, 非现场拉曼谱中两特征谱峰的相对强度发生了逆转 这可能与暴露在空气中的 $\text{LDH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在激光照射下部分脱水而生成 LDH 有关, 尽管这一观点仍需进一步的实验证实, 但上述实验结果都进一步支持了电极表面生成 $\text{LDH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 LDH 微晶的观点 另外, 与图 2 相似的是, 此时双电层中的水分子更多, 所以 LDH 微晶在更负的电位 ($-1.8\ \text{V}$) 出现

总之, 在有机溶液和在水溶液中一样, 水分子与溶剂分子, 支持电解质和电极表面电荷分布等关系十分密切, 有机溶液中痕量水分子之间的氢键被有效地破坏, 利用 SERS 技术研究固液界面水分子的结构能获得丰富的信息 本文利用共焦显微拉曼系统有效地克服了溶液的干扰, 并在电位的控制下获得分辨很好的各种吸附形式下 H_2O 和 OH^- 的 $\nu(\text{O—H})$ 的 SERS 光谱 由于每种溶液中 H_2O 和 OH^- 所处的环境存在着很大的区别, 所以这些 $\nu(\text{O—H})$ 的 SERS 光谱也大不相同

参 考 文 献

- [1] Fleischmann M., Hill I R. J. Electroanal Chem. [J], 1983, **146**: 367—376
- [2] Chen T. T., Owen J. F., Chang R. K. *et al.* Chem. Phys Lett [J], 1982, **89**: 356—362
- [3] Blatchford C. G., Kerker M., Wang D. S. Chem. Phys Lett [J], 1983, **100**: 230—235
- [4] Tian Z. Q., Lian Y. Z., Lin T. Q. J. Electroanal Chem. [J], 1989, **265**: 277—282
- [5] Chen T. T., Chang R. K., Laube B. L. Chem. Phys Lett [J], 1984, **108**: 39—44
- [6] GU Ren-Ao(顾仁敖), CAO Pei-Gen(曹佩根), YAO Jian-Lin(姚建林). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析) [J], 1999, **19**: 531—234
- [7] Hill I R., Irish D. E., Atkinson G. F. Langmuir [J], 1986, **2**: 752—757
- [8] Irish D. E., Hill I R., Archambault P. *et al.* J. Solution Chemistry [J], 1985, **14**: 221—243
- [9] Pemberton J. E., Joa S. L. J. Electroanal Chem. [J], 1994, **378**: 149—155
- [10] Joa S. L., Pemberton J. E. Langmuir [J], 1992, **8**: 2301—2306
- [11] Larson R. C., Iwamoto R. T., Adams R. N. Anal. Chim. Acta [J], 1961, **25**: 371—374
- [12] Gu Ren-Ao(顾仁敖), Sun Yu-Hua(孙玉华), Cao Pei-Gen(曹佩根) *et al.* Acta Chimica Sinica(化学学报) [J], 2001, **59**(9): 1522—1526
- [13] Mernagh T. P., Cooney R. P. J. Electroanal Chem. [J], 1984, **177**: 139—148
- [14] Pons S., Davidson T., Bewick A. J. Electroanal Chem. [J], 1982, **140**: 211—216
- [15] Fleischmann M., Hill I R., Pemble E. M. J. Electroanal Chem. [J], 1982, **136**: 361—370

Investigations on the Adsorption Behavior of Water on Ag Electrode/Acetonitrile Interface by Using Surface-enhanced Raman Spectroscopy

GU Ren-Ao*, SUN Yu-Hua, CAO Pei-Gen

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

YAO Jian-Lin, REN Bin, TIAN Zhong-Qun

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectrum of the trace amount of water on the silver/acetonitrile interface was investigated as a function of the applied potential and the concentration of water. The results show that several adsorption modes of water exist in the electrochemical double layer of silver. At relatively positive potentials, the water molecule was co-adsorbed with acetonitrile through weak hydrogen bond, which was hardly affected by the increase of the concentration of water. The frequency of $\nu(\text{O}-\text{H})$ appears at 3487 cm^{-1} . When the scanning potentials were negative values, the water molecule turned to interact with the surface complex $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{(n-1)-}$ produced by the dissociation reaction of the solvent acetonitrile. The frequency of $\nu(\text{O}-\text{H})$ centered at ca. 3583 cm^{-1} which red-shifted with the increase of the concentration of water. At more negative potentials, the hydrogen evolution reaction of water occurs seriously, and the quantity of OH^- produced led to the formation of the crystallite LDH which had the vibration of $\nu(\text{O}-\text{H})$ locating at 3665 cm^{-1} . The formation of $\text{LDH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, in which the frequency of $\nu(\text{O}-\text{H})$ was at 3563 cm^{-1} , becomes possible when increasing the quantity of water to 1.0 mol/L in the bulk solution.

Keywords SERS; Nonaqueous system; Acetonitrile; Dissociative adsorption; Water

(Ed: F, X)