

# 表面增强拉曼光谱研究硫脲及其衍生物 在银电极上的共吸附行为

钟起玲\* 粟晓琼

(江西师范大学化学系 南昌 330027)

刘峰名 姚建林 王仲权 黄群健

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

**摘要** 用表面增强拉曼光谱技术(SERS)研究了 $\text{HClO}_4$  介质中硫脲(TU), 一甲基硫脲(MTU)和烯丙基硫脲(ATU)在银电极表面的共吸附行为。首次报道了它们的混合物在银电极表面上竞争共吸附随电极电位变化的行为以及在所研究的共吸附体系中作为支持电解质的弱吸附 $\text{ClO}_4^-$  离子被诱导物理共吸附的现象。

**关键词** 硫脲及其衍生物, 共吸附, 表面增强拉曼光谱, 银电极

表面共吸附是一种常见而又复杂的界面现象, 它不仅涉及吸附物种和基底的作用, 而且涉及吸附物种间的相互作用。根据它们之间的作用方式, 共吸附可分为平行共吸附和诱导共吸附, 其中诱导共吸附又可分为诱导物理共吸附和诱导化学共吸附<sup>[1,2]</sup>。这种涉及多种吸附形式的界面现象用传统的电化学方法较难研究和区分其细节。由于表面振动光谱可以提供分子水平的信息, 尤其是表面增强拉曼光谱(SERS)技术<sup>[3]</sup>具有极高的检测表面的灵敏度, 能够获得高质量的绝对谱, 因而在研究表面共吸附上具有较大的优势。它不仅能较详细地探讨吸附物种与电极表面之间的吸附行为, 而且有可能区分吸附物种间的平行、诱导共吸附现象, 在分子水平上获得吸附物种在电极表面的空间取向和吸脱附过程。

硫脲及其衍生物是一类众所周知的金属缓蚀剂和电镀添加剂, TU 在银电极上的共吸附研究已有较多的讨论<sup>[1,2,4-11]</sup>, 十分有趣的是, 人们发出 TU 可以诱导作为支持电解质的阴离子共吸附在电极表面<sup>[1,2,8,10]</sup>, 但其细节和本质却尚未有系统的研究, 亟待作进一步探讨。本文应用 SERS 技术比较了 TU、MTU 和 ATU 各自与作为支持电解质的  $\text{ClO}_4^-$  离子的共吸附行为, 并且进一步研究了它们相互之间的共吸附现象。

## 1 实验部分

实验使用 Jobin-Yvon 公司的 U 1000 型拉曼谱仪, 入射光采用 Coherent-Innova 公司的 200 型  $\text{Ar}^+$  离子激光器, 激发线波长为 514.5 nm, 到达样品池上的激光功率为 40 mW, 测试谱

图的带通为  $5 \text{ cm}^{-1}$ , 电极电位控制使用 PARC 公司 173 型恒电位仪, SERS 所使用的电解池、银电极以及电极的电化学 ORC 粗糙预处理皆与文献[10]相同, 所有化学药品均为分析纯试剂, 溶液用三次蒸馏水配制, 文中电极电位皆相对于饱和甘汞电极(SCE).

## 2 结果与讨论

### 2.1 TU、MTU 和 ATU 各自在 $\text{HClO}_4$ 介质中的共吸附行为

图 1a, b 和 c 分别为 TU、MTU 和 ATU 各自在  $\text{HClO}_4$  介质中的 SERS 谱, 其谱峰指认见表 1. 从图中可以发现, 它们的 SERS 谱峰强度不仅随电极电位发生变化, 而且有的峰位置也随着变化. 这些现象表明, 所得到的谱图确实是 SERS 谱而不是来自电解质溶液的常规拉曼谱. 另外, 我们发现在所研究的溶液浓度下能得到的常规拉曼谱非常微弱, TU、MTU、ATU 的特征谱峰基本被  $\text{ClO}_4^-$  离子和水的谱峰掩盖, 难以区分, 这也恰好说明了所得到的谱确实是 SERS 谱. 由于 ATU 在稀溶液下较难得到分辨率高的 SERS 谱峰, 为了方便说明问题, 所用浓度比 TU 和 MTU 大 100 倍.

表 1 硫脲、一甲基硫脲、烯丙基硫脲在  $\text{HClO}_4$  中的主要 SERS 谱峰指认

Tab. 1 Assignments of bands for TU, MTU and ATU in  $\text{HClO}_4$  solution

硫 脲		甲 基 硫 脲		烯 丙 基 硫 脲	
$\nu/\text{cm}^{-1}$	Assignment	$\nu/\text{cm}^{-1}$	Assignment	$\nu/\text{cm}^{-1}$	Assignment
702~ 706	C=S stretching	~ 764	C=S stretching	~ 760	C=S stretching
1 098~ 1 090	NH <sub>2</sub> rocking	966~ 970	NH <sub>2</sub> bending	1 116~ 1 118	NH <sub>2</sub> rocking
	NCN symmetric stretching				NCN rocking
		1 160~ 1 164	NH <sub>2</sub> rocking NCN stretching	1 292	-CH in plane deformation
		1 286~ 1 298	-CH in plane deformation	~ 1 644	C=C stretching
		2 942~ 2 944	-CH <sub>3</sub> antisymmetric stretching	2 928~ 2 930	-CH <sub>2</sub> antisymmetric stretching
3 340~ 3 352	NH <sub>2</sub> antisymmetric stretching	3 340~ 3 350	NH <sub>2</sub> antisymmetric stretching	3 346~ 3 348	NH <sub>2</sub> antisymmetric stretching

\*  $932 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{ClO}_4^-$  的 symmetric stretching

Tian 等<sup>[1,2]</sup>发现单有  $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等支持电解质的溶液, Raman 光谱仅能检测到支持电解质阴离子在溶液体相中很弱的信号, 无法检测到它们在银电极表面的 SERS 信号, 当在上述支持电解质溶液中加入 TU 等一些强吸附物种后, 在一定的电位区间能同时观测到 TU

等强吸附物种和支持电解质阴离子的 SERS 信号, 这种弱吸附物种只有在强吸附物种共存的情况下才能给出 SERS 信号的现象被称为诱导共吸附。图 1b、c 显示出 MTU、ATU 具有与 TU 一样的性质, 即亦能诱导  $\text{ClO}_4^-$  离子共吸附于电极表面上。同时, 从图 1a、b、c 可看出, 位于  $932\text{ cm}^{-1}$   $\text{ClO}_4^-$  离子的全对称伸缩振动谱带的位置在三个体系中不仅不随电极电位的变化而变化, 而且其谱峰位置与溶液中的位置亦一致, 这说明: 1)  $\text{ClO}_4^-$  离子不是直接吸附在电极表面上, 它受电场的影响可以忽略; 2)  $\text{ClO}_4^-$  离子同 TU、MTU、ATU 的作用亦较弱。

一般认为, 脂肪胺中引入一个烷基后, 由于烷基的超共轭效应常使脂肪胺的碱性增强, 因而更易质子化。所以对于体系中的 MTU 和 ATU, 我们也认为在具有取代基 ( $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 一端的氮原子上更易质子化。Fleischmann 等<sup>[7]</sup>和 Tian 等<sup>[8]</sup>曾指出  $\text{ClO}_4^-$  离子与 TU 间的作用有可能通过静电引力的作用, 以较弱的化学力将  $\text{ClO}_4^-$  离子诱导吸附在质子化的氨基上。在此我们推断  $\text{ClO}_4^-$  离子在 MTU 和 ATU 中是被诱导吸附在具有取代基一端的氨基上。

Loo<sup>[4]</sup>, Fleischmann 等<sup>[7]</sup>和 Tian 等<sup>[8]</sup>认为 TU 是通过 S 端以垂直或以倾斜的方式吸附在电极表面上, TU 与 TU 间以阴离子  $\text{ClO}_4^-$  作为桥梁, 但由于表面覆盖度受到电极电位变化的影响, 吸附物种将发生重构的现象。根据图 1a、b、c: 1) MTU 和 ATU 的  $\text{C}=\text{S}$  的特征谱峰(见表 1)和 TU 一样, 从常规拉曼谱到 SERS 谱均降低了  $\sim 20$  个波数, 造成降低的原因不可能是 S 端的质子化的原因, 因为在实验中并没有发现  $-\text{SH}$  的特征峰; 2) ATU 中“ $\text{C}=\text{C}$ ”的特征峰  $\sim 1644\text{ cm}^{-1}$ , 在 SERS 谱中和常规拉曼溶液谱中谱峰位置基本一致, 其谱峰位置不随电极电位的变化而变化, 因此可认为“ $\text{C}=\text{C}$ ”同电极表面没有直接作用, 同时也不受阴离子的影响; 3) 代表氨基和 MTU、ATU 中氮端取代基的谱峰(如图 1b 中的  $\sim 1294\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 3346\text{ cm}^{-1}$  和图 1c 中的  $\sim 3348\text{ cm}^{-1}$ ) 随电极电位的变化而变化的原因可能为这些基团对环境的影响很敏感, 特别是由于阴

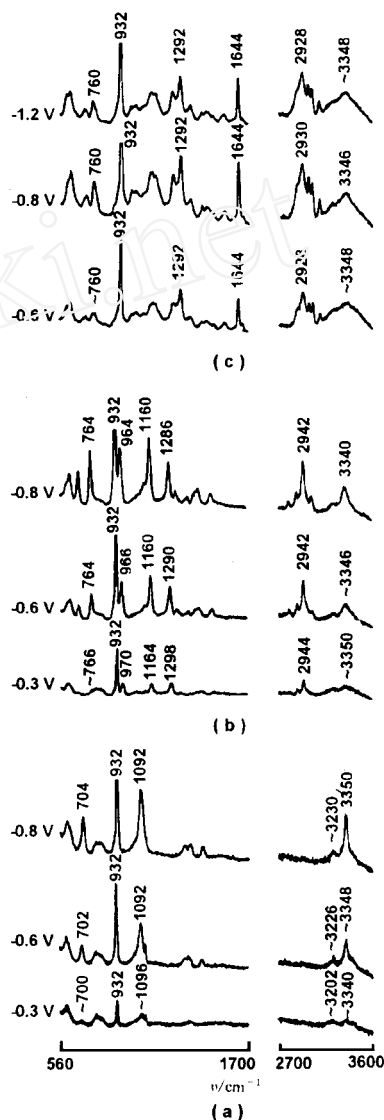


图 1 银电极在分别含有 TU、MTU 和 ATU 的  $\text{HClO}_4$  溶液中的 SERS 谱 (由于  $\text{ClO}_4^-$  的  $932\text{ cm}^{-1}$  峰强远大于其它谱峰, 本文各图中已截去一部分)  
a)  $0.01\text{ mol/L}$  TU +  $1.0\text{ mol/L}$   $\text{HClO}_4$   
b)  $0.01\text{ mol/L}$  MTU +  $1.0\text{ mol/L}$   $\text{HClO}_4$   
c)  $1.00\text{ mol/L}$  ATU +  $1.0\text{ mol/L}$   $\text{HClO}_4$

Fig. 1 SERS spectra from a silver electrode in solution

离子的共吸附作用 鉴于上述理由, 我们认为M TU 和A TU 与TU 一样, 亦是S 端被吸附在电极表面上, 但由于取代基的影响, 质子化的氮端有可能更靠近电极, 使分子斜躺在电极表面 其吸附的具体模式和细节的进一步研究将另文讨论

## 2 2 在 HClO<sub>4</sub> 介质中, TU、M TU、A TU 两两混合后的共吸附行为

图 2、图 3 和图 4 分别为 TU + M TU、TU + A TU 和M TU + A TU 在 HClO<sub>4</sub> 介质中的 SERS 谱 从

图 2 中可见, 位于~ 708 cm<sup>-1</sup>、1 092 cm<sup>-1</sup>、3 230 cm<sup>-1</sup>的有关 TU 的特征振动谱带(指认见表 1)的强度和位置随电极电位变化的趋势与 TU 单独在 HClO<sub>4</sub> 介质中的 SERS 谱基本相似; 同时, 位于~ 764 cm<sup>-1</sup>、960 cm<sup>-1</sup>、1 162 cm<sup>-1</sup>、1 288 cm<sup>-1</sup>、2 944 cm<sup>-1</sup>的有关M TU 的特征振动谱带(指认见表 1)的强度和位置随电极电位变化的趋势与M TU 单独在 HClO<sub>4</sub> 介质中的 SERS 谱亦基本相同 这说明: TU 和M TU 能同时独立共吸附于电极表面; 混合后它们与电极的作用与它们单独时与电极的作用相同, 即通过 S 端以某一角度吸附在电极表面; 阴离子 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 仍然被 TU 和M TU 诱导物理共吸附在它们质子化的氨基上 图 3 和图 4 表现出与图 2 相似的性质, 即两物种混合后 SERS 谱基本上象是两个物种单独时的 SERS 谱的叠加 因而, 可以得出这样的结论: 1) TU、M TU 和A TU 皆可同时共吸附于电极的表面, 它们的吸附方式为平行共吸附, 而且三者之中没有占主导地位的物种; 2) 作为支持电解质的阴离子 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在 TU、M TU 和A TU 的混合体系中仍然属于诱导共吸附行为, 阴离子和电极表面不发生直接的作用, 而被 TU、M TU 和A TU 诱导吸附在它们质子化的氨基上; 3) TU、M TU 和A TU 在混合体系中相互之间的作用非常弱, 诱导吸附的阴离子 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在它们之间以静电作用的方式起

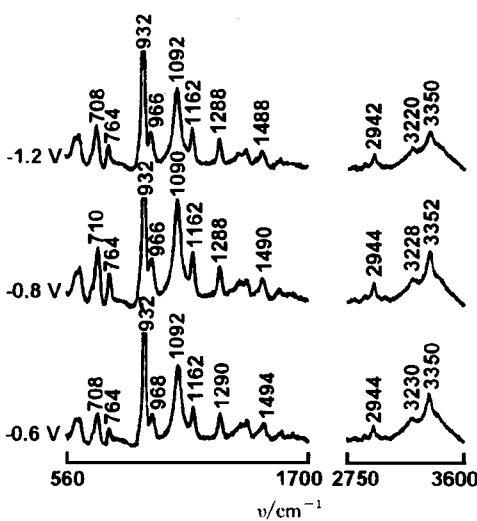


图 2 银电极在含有 TU、M TU 的 HClO<sub>4</sub> 体系中的 SERS 谱

Fig 2 SERS spectra from a silver electrode in a solution of 0.1 mol/L TU + 0.1 mol/L M TU + 1.0 mol/L HClO<sub>4</sub>

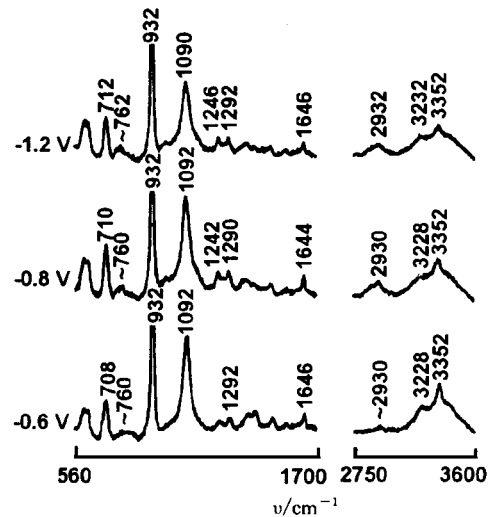


图 3 银电极在含有 TU、A TU 的 HClO<sub>4</sub> 体系中的 SERS 谱

Fig 3 SERS spectra from a silver electrode in a solution of 0.1 mol/L TU + 0.1 mol/L A TU + 1.0 mol/L HClO<sub>4</sub>

着桥梁的作用,但它们和电极的相互作用仍然和单独时一样,即通过 S 端以  $\sigma$  配键的形式与银电极形成配键,以化学吸附的形式作用于电极表面,显然后者的作用远大于前者

从图 2~4 可见, TU、MTU 和 ATU 各自的特征峰的强度差别很大(如  $\nu_{\text{C-S}}$  的峰强度: TU > MTU > ATU)。但应指出,由于谱峰的绝对强度与众多因素有关,它并不一定能直接反映其吸附能力的大小。另外,图中各物种的谱峰强度随电极电位的变化并不完全同于其单独体系,如图 1 可见,单独存在的各物种谱峰强度有一个由小到大再减小的趋势,而图 2 和图 4 中位于  $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$  的谱峰从  $-0.6 \text{ V}$  到  $-0.8 \text{ V}$  谱峰强度基本不变,图 3 中位于  $\sim 3352 \text{ cm}^{-1}$  的谱峰强度则从  $-0.6 \text{ V}$  到  $-0.8 \text{ V}$  略有减小。导致上述现象的原因可能为:在所研究的电位区间,虽然各混合物种均能平行共吸附和成膜,但由于各物种体系的开路电位、空间位阻的不同以及相互作用导致了谱峰强度的峰值电位发生变化,因而相互混合后,呈现出与单独时的 SERS 谱不完全一致的现象。TU、MTU 和 ATU 吸附能力的大小比较以及诱导共吸附的本质将进一步用电化学微分电容和时间分辨拉曼光谱方法进行系统的研究

### 3 结 论

- 1) MTU、ATU 和 TU 一样均能诱导吸附作为支持电解质的阴离子,并产生强的表面增强效应;
- 2) MTU、ATU 和 TU 在电极表面的共吸附方式为平行共吸附,混合后相互之间的作用力远小于同电极表面的作用;
- 3) MTU、ATU 和 TU 与阴离子的吸附方式为诱导物理共吸附,阴离子与电极表面不发生直接的作用,但很有可能是通过与吸附质的质子化的氨基的作用而接近电极表面

## Surface Enhanced Raman Spectroscopic Study on Coadsorption of Thiourea and Its Derivatives at Silver Electrodes

Zhong Qiling\* Su Xiaoqiong

(Dept. of Chem., Jiangxi Normal Univ., Nanchang 30027)

Liu Fengming Yao Jianlin Wang Zhongquan Huang Qunjian

(State Key Lab for Phys. Chem. of the Solid Surf., Dept. of Chem., Inst. of Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

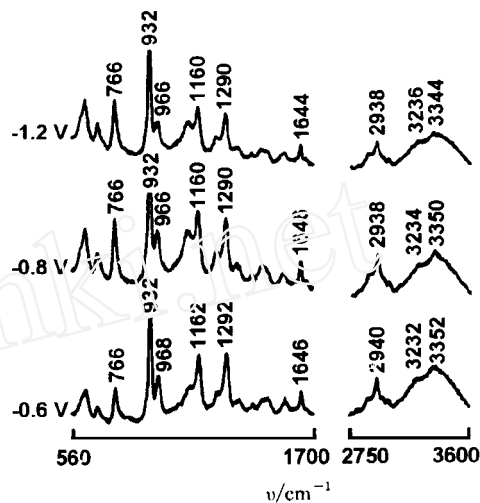


图 4 银电极在含有 MTU、ATU 的  $\text{HClO}_4$  体系中的 SERS 谱

Fig. 4 SERS spectra from a silver electrode in a solution of 0.1 mol/L MTU + 0.1 mol/L ATU + 1.0 mol/L  $\text{HClO}_4$

**Abstract** Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) has been used to study the electrochemical coadsorption of thiourea (TU), 1-methyl-2-thiourea (MTU) and 1-allyl-2-thiourea (ATU) at silver electrodes in solutions containing perchloric acid. These species are parallelly coadsorbed on the surface. The mutual interactions of the coadsorbates are weaker than the interactions with the silver surface. The physically induced coadsorption of  $\text{ClO}_4^-$  by the above species was also studied in detail.

**Key words** Thiourea and its derivatives, Coadsorption, Surface enhanced Raman spectroscopy, Silver electrodes

### References

- 1 田中群 表面增强拉曼光谱研究电化学中的共吸附现象 物理化学学报, 1988, 4(4): 344
- 2 Tian Z Q, Li W H, Qiao Z H, et al. Molecular-level investigations of different types of coadsorption at Ag electrodes by Raman spectroscopy. *Russ. J. of electrochem.*, 1995, 31(9): 935
- 3 Chang R K, Furtak T E. *Surface Enhanced Raman Scattering*. New York: Plenum Press, 1982
- 4 Loo B H. Molecular orientation of thiourea chemisorbed on copper and silver surfaces. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 89(4): 346
- 5 Macomber S H, Furtak F E. The short-range component of surface-enhanced Raman scattering: thiourea adsorbed on a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 90(1): 59
- 6 Kim H, Kim J J. Surface-enhanced Raman spectra of thiourea in acidic solution. *J. Raman Spectroscopy*, 1993, 24: 77
- 7 Fleischmann M, Hilland I R, Sundholm G. A Raman spectroscopic study of thiourea adsorbed on silver and copper electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 157: 359
- 8 Tian Z Q, Lian Y Z, Fleischmann M. In-situ Raman spectroscopic studies on coadsorption of thiourea with anion at silver electrodes. *Electrochim. Acta*, 1990, 35(5): 879
- 9 Hajbi A, Chartier P, Goetz-Gramdmont G, et al. Complexation and adsorption of thiourea in sulphate medium on electrochemically roughened silver electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 227: 159
- 10 Tian Z Q, Fleischmann M. Raman spectroscopic studies on the complexation and adsorbed behavior of thiourea. *Chin. J. Chinese Univ.*, 1989, 5(3): 265
- 11 Tian Z Q, Li W H, Mao B W, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopic studies on structural dynamics of coadsorption of thiourea and  $\text{ClO}_4^-$  at Ag electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 379: 271