

一甲基硫脲与支持电解质的阴离子在银电极上共吸附的拉曼光谱研究^{*}

钟起玲⁺ 刘峰名⁺ 黄群健⁺ 粟晓琼 施财辉⁺ 王仲权⁺ 田中群⁺

(江西师范大学化学系 南昌 330027)

(⁺厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 化学系

物理化学研究所 厦门 361005)

摘要 本文用电化学现场表面增强拉曼散射光谱(SERS)技术研究了MTU在HClO₄、H₂SO₄和HNO₃介质中分别与一种或两种无机阴离子的共吸附行为,发现ClO₄⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻等弱吸附无机阴离子均能被MTU诱导物理吸附在其质子化了的氨基(NH₃⁺)上,这三种无机阴离子被MTU诱导物理吸附的强弱顺序是:在电极电位位于-0.2V~-0.7V区间时,SO₄²⁻>ClO₄⁻>NO₃⁻,在电位位于-0.8V~-1.2V区间时,ClO₄⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻.

关键词 一甲基硫脲 无机阴离子 共吸附 表面增强拉曼光谱

Raman Spectroscopy Study on Coadsorption of 1-Methyl-2-Thiourea with Electrolyte Anions at Silver Electrodes

Zhong Qiling, Liu Fengming⁺, Huang Qunjian⁺

Su Xiaoping, Shi Caihui[†], Wang Zhongquan⁺, Tian Zhongqun⁺

(Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

([†] State Key Lab for Phys. Chem. of Solid Surf., Dept. of Chem.,

Inst. of Phys. Chem., Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Using surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), we have studied the coadsorption of 1-methyl-2-thiourea (MTU) with one or two kinds of inorganic anions in perchloric acid, sulphuric acid, nitric acid medium respectively at silver electrodes. The results indicate that inorganic anions with weak coadsorbability such as ClO₄⁻, SO₄²⁻ and NO₃⁻ can be physically induced to absorb through the protonated amino group of MTU. It was found that the coadsorbability of these anions with MTU is in the order of SO₄²⁻>ClO₄⁻>

收稿日期 1996年8月22日 修改稿收到日期 1996年10月28日

^{*} 国家自然科学基金和江西省自然科学基金资助项目

NO_3^- in the potential region from -0.2V to -0.7V and $\text{CD}_4 > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ in the potential region from -0.8V to -1.2V .

Key Words 1-methyl-2-thiourea, inorganic anion, coadsorption, surface enhanced Raman spectroscopy

引 言

一甲基硫脲是具有催化性缓蚀作用的硫脲衍生物。用传统电化学方法研究硫脲及其衍生物在电极上的吸附行为已有报道^[1]。然而,传统电化学研究方法主要通过电信号作为激励和检测手段,用电流、电位和电荷测量来获得有关电极/电解质溶液界面的结构、电极过程的机理和动力学性质。虽具有很高的灵敏度并取得了大量有关电极表面的信息,但传统电化学方法亦有一定的局限性,如:它不具备表征具体分子的能力,不能适应当代电化学日益扩大的研究对象的需要。必须采用各类谱学方法和电化学联用系统才有可能现场监测电化学界面的结构信息和从分子水平深度解释电极反应过程的机理和动力学信息。

自从 1974年 Fleischnann 等人首次在电化学体系获得表面增强拉曼散射 (SERS)谱以来^[2],由于 SERS 技术对于检测表面物种具有极高的检测灵敏度,它已发展为可从分子水平提供电化学界面结构信息的重要的谱学电化学技术^[3,4]。1991年田中群首次提出电位平均表面增强拉曼散射 (PASERS)新方法^[5],并利用 SERS、时间分辨 SERS 和 PASERS 技术与电化学方法相结合,较详细、系统地研究了以 SCN^- 和硫脲 (TU) 与 CD_4 、 Cl^- 等无机阴离子为代表的不同类型的共吸附体系,并将共吸附体系分为竞争共吸附、物理诱导共吸附和化学诱导共吸附^[6]。然而,在电化学研究中,共吸附是一种普遍而又复杂的界面现象,参与共吸附的物种之间以及它们与表面之间的作用在不同的体系中存在本质的不同。一甲基硫脲 (MTU) 与三种弱吸附无机阴离子 (CD_4 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 的共吸附行为的电化学现场拉曼光谱研究尚未见报道。本文用常规拉曼光谱和电化学现场 (原位)表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 技术较系统地研究了 MTU 在酸性介质中分别与 CD_4 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 以及它们的混合物在电极表面的共吸附行为。对进一步研究硫脲及其衍生物在过渡金属表面的吸附机理,解释它对改变析氢反应的历程,分析缓蚀作用机制创造了条件。

实验方法

拉曼光谱测量使用法国 Dilor 公司 LabRaman I 型共焦显微拉曼系统,该系统配置的 Notch Filter 可以高效地滤除瑞利线,所以只需要一个单色器,并利用低噪声 CCD 为检测器,因而有很高的检测灵敏度。共焦显微镜采用 50倍长焦距镜头,所用狭缝和针孔的大小分别为 $100\mu\text{m}$ 和 $600\mu\text{m}$ 。激光波长 632.8nm ,到达样品池上的激光功率为 16mW 。电位控制使用 PARC 公司的 173型恒电位仪。工作电极面积为 0.1cm^2 的银电极,辅助电极为铂环电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),银电极的电化学 ORC 粗糙预处理与文献 [7] 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。

结果与讨论

图 1 为 MTU 分别在 HClD_4 、 H_2SO_4 和 HNO_3 介质中的溶液谱和 SERS 谱。其谱峰指认见表 1

Table 1 Assignments of band for Methyl thourea and CD_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-

(Raman spectroscopy)			- 0.2V (SERS)			Assignment
Aqueous solution of MTU			Aqueous solution of MTU			
CD_4^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	CD_4^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	
463		492	483	482	483	N-CN bending+ CO ₂ deformation
629	592	696	625			SCNN out plane deformation + CD_4^- deformation
696	697	716	682	680	684	C-S stretching
780	776	779	766	768	768	C=S stretching
934			931			CD_4^- symmetric stretching
	987			978		SO_4^{2-} symmetric stretching
		983	970		975	NH ₂ bending
		1049			1047	NO_3^- symmetric stretching
	1053					HSO_4^- symmetric stretching
1160	1161	1161	1161	1163	1162	NH ₂ rocking+ N-CN symmetric stretching
1306	1304		1295	1297	1296	CH ₂ in-plane bending
			2804	2810		CH ₃ stretching
			2878	2880		CH ₃ stretching
3251			3226			NH ₂ symmetric stretching
3391			3341			NH ₂ antisymmetric stretching

图 1a 主要有以下三个特点: 一, 检测到位于 934cm^{-1} CD_4^- 离子强的 SERS 谱峰, 说明 MTU 与支持电解质中 CD_4^- 离子在电极表面发生了共吸附。必须指出的是, 在只有 NaCD_4 支持电解质的体系中, 由于 CD_4^- 离子与银电极作用十分微弱, 仅能检测到 CD_4^- 离子在溶液本体中很弱的信号, 但检测不到 CD_4^- 离子在电极表面上的强 SERS 信号^[10], 若将 MTU 加入到该体系中, 在一定的电位区间 (-0.2V - 1.4V) 可以检测到 MTU 和 CD_4^- 离子强的 SERS 谱峰。考虑到位于 932cm^{-1} 的 CD_4^- 离子的全对称伸缩振动谱峰强度随电极电位变化而变化的现象, 更进一步说明该谱峰确实来自于电极表面的吸附物种, 而并非是溶液本体物种的光谱信号。正如文献 [6] 指出的那样, 弱吸附物种仅在强吸附物种共存的情况下才能给出其 SERS 信号的现象, 可称为诱导共吸附。另外, 根

据 MTU 有关特征振动谱峰位置随电极电位负移, 其频率亦发生某种程度的位移, 但位于 932cm^{-1} CD_4^- 离子的特征振动谱峰频率却不随电极电位负移而变化, 以及与 MTU 的 NH_2 基有关的谱峰位置发生明显位移的实验事实推测, CD_4^- 离子在 MTU 体系中不是直接吸附在电极表面上, 很有可能被 MTU 诱导物理吸附在其质子化的氨基 (NH_3^+) 上。二, 在溶液谱中位于 778cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{S}$ 伸缩振动谱带, 位于 696cm^{-1} 的 $\text{C}-\text{S}$ 伸缩振动谱带在 -0.2V 的 SERS 谱中分别向低波数方向位移至 766cm^{-1} 和 682cm^{-1} , 即分别向低频方向位移了 12 至 14 个波数, 同时随着电极电位的负移, 前者向高频方向移动了 $1\sim 2\text{cm}^{-1}$, 后者向低频方向移动了 $1\sim 2\text{cm}^{-1}$, 而且位于 970cm^{-1} , 1161cm^{-1} , 1294cm^{-1} 的特征振动谱带亦分别向低频方向移至 966cm^{-1} , 1158cm^{-1} 和 1285cm^{-1} 。以上实验结果表明, HClO_4 介质中, MTU 与 TU 在银电极表面的吸附行为基本相同, 是以垂直于银电极表面的模式通过 S 端化学吸附在电极表面上。三, MTU 位于高波数段 ($2700\sim 3600\text{cm}^{-1}$) 的 SERS 谱峰不但强度随电位变化而变化, 而且代表甲基 CH 伸缩振动的四个谱带 ($2804\ 2878\ 2942\ 3018\text{cm}^{-1}$) 随电极电位的负移, 它们的频率分别向低频方向移动 $4\sim 6\text{cm}^{-1}$ 。位于 3341cm^{-1} 代表 NH 反对称伸缩振动谱带的频率随着电位的负移也有所变化, 这一实验结果则进一步表明 MTU 在 HClO_4 介质中是以 S 原子与电极表面发生化学吸附, 使整个分子垂直作用在电极表面上。而 CD_4^- 离子是被 MTU 诱导物理共吸附在质子化了的氨基 (NH_3^+) 上。从图 1b、c 可以看出, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子和 CD_4^- 离子一样与 MTU 产生了诱导物理共吸附。它们各自的对称伸缩振动谱带 (978cm^{-1} , 1047cm^{-1}) 的强度均随电极电位变化而变化, 但谱带位置却不随电位变化而变化, 同时根据 H_2SO_4 和 HNO_3 介质中 MTU 上与 NH_2 基有关的 SERS 谱峰明显发生位移的实验事实可以推测, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子和 CD_4^- 离子一样, 同样很有可能被 MTU 诱导物理吸附在其质子

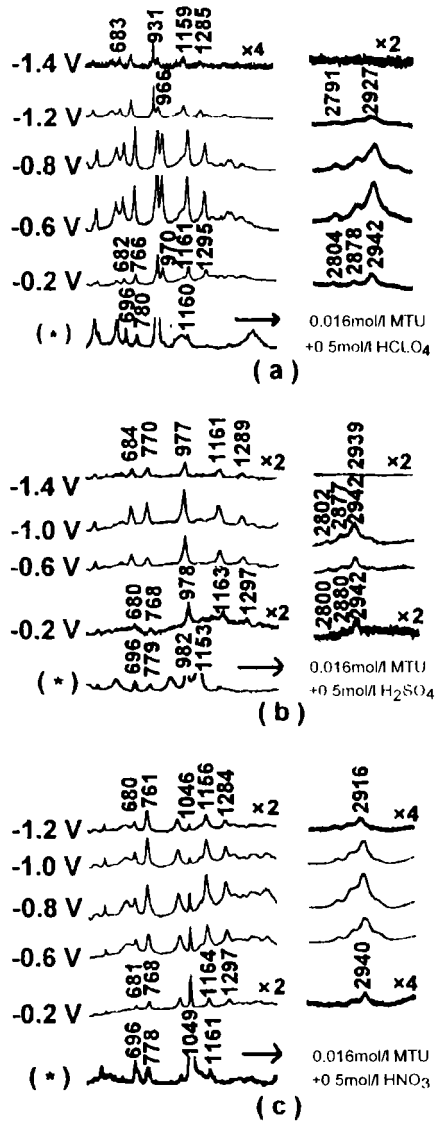


Fig 1 Raman spectra of various solution (*) and potential dependent SERS spectra of MTU adsorbed at silver electrode in solutions of (a) $0.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{HClO}_4 + 0.016\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{MTU}$ (b) $0.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.016\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{MTU}$ (c) $0.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{HNO}_3 + 0.016\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{MTU}$

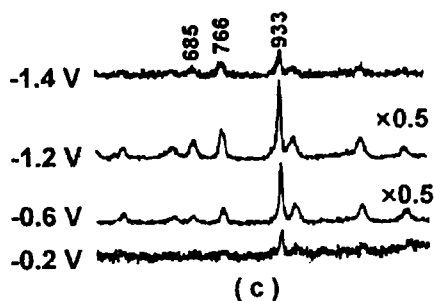
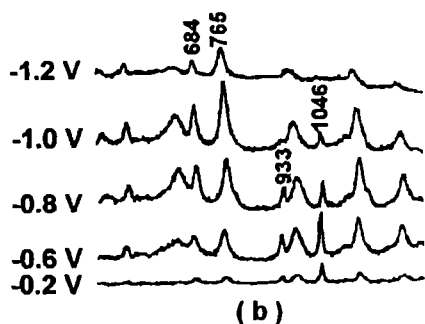
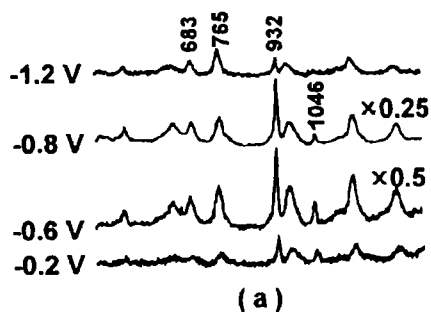
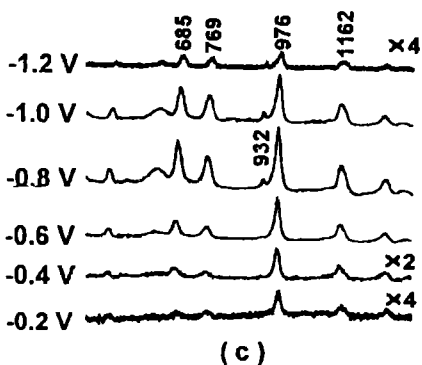
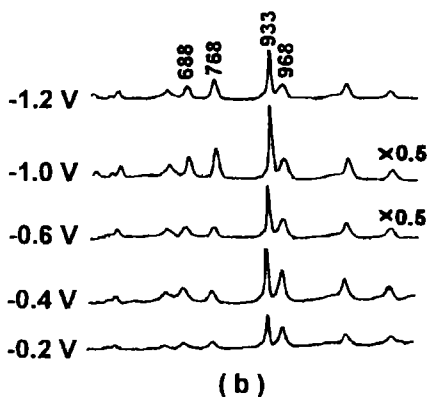
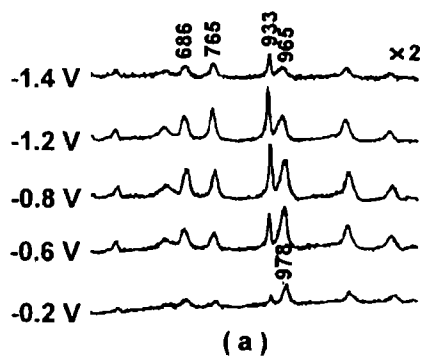


Fig 2 Potential dependent SER spectra of MTU adsorbed at silver electrode in solutions of

- (a) $0.1 \text{ mol/L HClO}_4 + 0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.017 \text{ mol/L MTU}$
- (b) $0.1 \text{ mol/L HClO}_4 + 0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.017 \text{ mol/L MTU}$
- (c) $0.1 \text{ mol/L HClO}_4 + 0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.017 \text{ mol/L MTU}$

Fig 3 Potential dependent SER spectra of MTU adsorbed at silver electrode in solutions of

- (a) $0.1 \text{ mol/L HClO}_4 + 0.1 \text{ mol/L HNO}_3 + 0.017 \text{ mol/L MTU}$
- (b) $0.1 \text{ mol/L HClO}_4 + 0.1 \text{ mol/L HNO}_3 + 0.017 \text{ mol/L MTU}$
- (c) $0.1 \text{ mol/L HClO}_4 + 0.1 \text{ mol/L HNO}_3 + 0.017 \text{ mol/L MTU}$

化了的氨基(NH_3^+)上。更有趣的是,比较 MTU 在 H_2SO_4 介质中的溶液谱和 SERS 谱发

现, 溶液谱中位于 1053cm^{-1} HSO_4^- 离子的对称伸缩振动谱带在 SERS 谱中完全消失。这有可能表明, MTU 的 NH_2 基有较强的亲质子能力, 促进 HSO_4^- 进一步电离成 SO_4^{2-} 离子, 并使其被诱导物理吸附在 MTU 质子化了的氨基 (NH_3^+) 上, 导致在 SERS 谱中只检测到位于 978cm^{-1} SO_4^{2-} 离子的对称伸缩振动谱带。有关 H_2SO_4 、 HNO_3 介质中 MTU 在电极表面吸附的空间构型将另外行文讨论。

为了进一步掌握 MTU 与无机阴离子的共吸附行为, 有必要更深入地研究 MTU 在两种无机阴离子的混合体系中共吸附和探讨 MTU 对某些无机阴离子诱导物理共吸附的强弱顺序。一般来说阴离子被诱导物理吸附的强弱可能与两个因素有关: 一是被诱导物理共吸附的两种无机阴离子的散射截面和特征振动谱峰的相对强度。二是除了受电位影响更主要是受无机阴离子影响的表面吸附物种的有关特征振动谱峰的相对强度的变化。应该指出的是: 图 1 中 MTU 在 HClO_4 和 HNO_3 体系的 SERS 谱从所检测的整个电位区间看, 位于 682cm^{-1} 和 766cm^{-1} 的谱峰强度前者小于后者 (即 $h_{682\text{cm}^{-1}} < h_{770\text{cm}^{-1}}$)。而在 H_2SO_4 体系的 SERS 谱中, 在 $-0.2 \sim -0.6\text{V}$ 的电位区间, $h_{680\text{cm}^{-1}} > h_{768\text{cm}^{-1}}$ 。当电位为 -0.8V 时 $h_{682\text{cm}^{-1}} \approx h_{769\text{cm}^{-1}}$ 。在 $-1.0 \sim -1.4\text{V}$ 的电位区间, $h_{682\text{cm}^{-1}} < h_{770\text{cm}^{-1}}$ 。图 2 为 MTU 在不同浓度配比的 ClO_4^- 和 SO_4^{2-} 两种离子混合体系中共吸附的 SERS 谱。该图表明, ClO_4^- 和 SO_4^{2-} 在 MTU 上同时产生物理诱导共吸附。随着两种阴离子混合浓度配比的不同, 各自在 MTU 上物理诱导共吸附时所占优势地位的电位区间有所不同。当浓度比 $[\text{ClO}_4^-] : [\text{SO}_4^{2-}] = 1 : 1$ 时, 在 $> -0.6\text{V}$ 的较正电位区间, SO_4^{2-} 离子占优势, 而在 $\leq -0.8\text{V}$ 的较负电位区间, 则 ClO_4^- 离子占优势; 而当 $[\text{ClO}_4^-] : [\text{SO}_4^{2-}] = 10 : 1$ 时, 即在 SO_4^{2-} 只有 ClO_4^- 离子浓度的十分之一的条件下, 比较 MTU 位于 680cm^{-1} 和 766cm^{-1} 两个谱峰的相对强度, 在 $> -0.4\text{V}$ 的较正电位区间, MTU 对 SO_4^{2-} 离子的吸附行为影响较大。在 $< -0.6\text{V}$ 的较负电位区间, MTU 对 ClO_4^- 离子的吸附行为影响较大; 当 $[\text{ClO}_4^-] : [\text{SO}_4^{2-}] = 1 : 10$ 时, 在 $\geq -0.4\text{V}$ 的较正电位区间, ClO_4^- 离子基本上被 SO_4^{2-} 离子所取代, 在 $\leq -0.6\text{V}$ 的较负电位区间, ClO_4^- 与 SO_4^{2-} 虽能被 MTU 诱导平行物理共吸附, 但仍然是 SO_4^{2-} 离子占优势。分析图 2 的实验结果, 比较 ClO_4^- 和 SO_4^{2-} 被 MTU 诱导物理吸附的强弱顺序可以看出: 在 $\geq -0.6\text{V}$ 的较正电位区间, $\text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$; 而在 $\leq -0.8\text{V}$ 的较负电位区间, 则 $\text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。

图 3 为 MTU 与不同浓度配比的 ClO_4^- 和 NO_3^- 两种阴离子混合体系中的 SERS 谱。从该图可见, ClO_4^- 和 NO_3^- 离子在 MTU 上也同时产生了诱导物理共吸附。随着 ClO_4^- 和 NO_3^- 两种阴离子混合浓度比例的不同, 它们通过 MTU 诱导竞争物理共吸附的行为亦有所不同。当 $[\text{ClO}_4^-] : [\text{NO}_3^-] = 1 : 1$ 时, 在所研究的电位区间 ($-0.2 \sim -1.2\text{V}$) 它们均能被 MTU 诱导竞争物理共吸附, 所不同的是 MTU 对 ClO_4^- 离子的诱导物理吸附在所检测的整个电位区间均占优势; 当 $[\text{ClO}_4^-] : [\text{NO}_3^-] = 1 : 10$ 时, 即在 ClO_4^- 只占 NO_3^- 离子浓度的十分之一的条件下, 在所检测的整个电位区间仍能检测到它们被 MTU 诱导平行物理共吸附。当 $[\text{ClO}_4^-] : [\text{NO}_3^-] = 10 : 1$ 时, ClO_4^- 离子基本上取代了 MTU 对 NO_3^- 离子的诱导物理共吸附。从图 3 的实验结果可见 MTU 对 ClO_4^- 离子比对 NO_3^- 离子的诱导物理共吸附更强。

比较图 2~3 中 MTU 对 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子诱导物理共吸附的实验结果可知, 这三种无机阴离子被 MTU 诱导物理共吸附的强弱顺序是: 在电极电位 $\geq -0.6V$ 时, $SO_4^{2-} > ClO_4^- > NO_3^-$ 。这有可能是因为 SO_4^{2-} 离子带有两个负电荷, 更有利于诱导物理吸附在 MTU 中的质子化的氨基 (NH_3^+) 上, 而 ClO_4^- 与 NO_3^- 离子虽然都带有一个负电荷, 但 ClO_4^- 比 NO_3^- 离子体积大, 更容易变形与极化, 因而亦比 NO_3^- 离子更有利于诱导物理吸附在 MTU 中的质子化的氨基 (NH_3^+) 上。而在电极电位 $\leq -0.8V$ 时, 这三种无机阴离子被 MTU 诱导物理共吸附的强弱顺序为: $ClO_4^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$ 。这可能是因为 SO_4^{2-} 离子带有两个负电荷, 在较负电位区间, 电极对 SO_4^{2-} 离子的静电排斥作用较大地抵消了质子化的氨基 (NH_3^+) 对其的静电吸引作用, 所以导致其在质子化的氨基上的诱导物理吸附能力比 ClO_4^- 离子更弱些; 但 SO_4^{2-} 离子比 NO_3^- 离子体积大, 更易变形与极化。因而还是比 NO_3^- 离子更有利于诱导物理吸附在 MTU 中的质子化的氨基 (NH_3^+) 上。

以上初步研究结果表明: 多物种混合体系的共吸附行为相当复杂。借助谱学的重要手段之一——SERS 技术, 利用其极高的表面灵敏度, 完全有可能提供电极/电解质界面结构的更详细的信息, 从分子水平深化人们对电极反应过程中反应物、中间物和产物等各种微观性质的认识, 从而揭示常规电化学方法无法达到的某些本质, 并建立电化学反应模型, 使解释电化学机理成为可能。有关 MTU 与无机阴离子共吸附行为的更系统的研究正在进行之中。

参 考 文 献

- 1 董俊华, 宋光铃, 林海潮, 曹楚南. 物理化学学报, 1996 12(1): 34
- 2 Fleischmann M, Hendra P J, McDonald J. Chem. Phys. Lett., 1976 26: 163
- 3 Efrim A S. Modern Aspects of Electrochem. Vol 16 Plenum Press, 1985: 253
- 4 田中群, 李五湖. 光散射学报, 1991 3(12): 24
- 5 Tian Z Q, Lin W F, Mao B W. J Electroanal Chem., 1991 319: 403
- 6 田中群. 物理化学学报, 1988 4(4): 344
- 7 Tian Z Q, Fleischmann M. Chem. J Chinese Univ., 1989 5(3): 265
- 8 Fleischmann M, Hill I R, Sundholm G. J Electroanal Chem., 1983 157: 359
- 9 Tian Z Q, Lian Y Z, Fleischmann M. Electrochim. Acta, 1990 35(5): 879
- 10 El Hajji A, Chartier B, Goetz-grandmont G *et al*. J Electroanal Chem., 1987 227: 159