

硫脲在硝酸介质中的拉曼光谱研究*

钟起玲 粟晓琼 刘峰名* 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 厦门 361005)

Raman Spectroscopic Studies of Thiourea in Nitric Acid Medium

Zhong Qiling, Su Xiaojiong, Liu Fengming*, Tian Zhongqun*

(Dept. of Chem., Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

(* State Key Lab. for Phys. Chem. of solid Surfaces, Dept. of Chem.,
Inst. of Phys. Chem., Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Using normal Raman and surface enhanced Raman (SERS) spectroscopies, we have studied the behaviours of thiourea (TU) adsorbed on the surface of silver electrode in the nitric acid medium and in the mixed medium of nitric acid and perchloric acid. It was found that TU can be vertically chemisorbed on the surface of silver electrode through the S and can induce-coadsorbed NO_3^- through its protonated amino of TU. The SERS active centers of the surface of silver electrode are very stable since the SERS signals of TU can be observed even at the negative potential of -2.0V .

硫脲 (TU) 是有效的吸附型金属缓蚀剂和电镀添加剂^[1]。早在二十年代人们就开始用常规电化学方法开展了对硫脲在不同金属电极表面吸附行为的研究^[2]。随着光谱电化学技术的建立,特别是七十年代以来电化学表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 技术的应用,人们对 TU 在 HClO_4 、 H_2SO_4 和 NaClO_4 等酸性或中性介质中吸附在银电极表面的行为进行了比较广泛、深入的研究^[3-5]。本文用常规 Raman 谱和 SERS 技术研究了 TU 分别在 HNO_3 和 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 介质中吸附在银电极表面的行为 (图 1 图 2), 并对 TU 在 HClO_4 介质中吸附在银电极表面的行为以及对 ClO_4^- 和 NO_3^- 离子诱导物理共吸附的强弱进行了比较, 得出以下三点初步结论:

一、 NO_3^- 离子和 ClO_4^- 离子一样也能被 TU 诱导物理共吸附在 TU 的质子化氨基上。它们被 TU 诱导物理共吸附的强弱顺序为: 在 $\geq -0.6\text{V}$ 的较正电位区间, $\text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$;

* 国家自然科学基金和江西省自然科学基金资助项目

在 $\leq -0.8\text{V}$ 的较负电位区间, $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^-$ 。

二、通过比较常规 Raman 谱和 SERS 谱中 CS 伸缩振动谱峰位置的变化和分析 ClO_4^- 和 NO_3^- 离子被 TU 诱导物理共吸附的强弱顺序可以推测: TU 在 HNO_3 介质中吸附在银电极上的空间取向与在 HClO_4 介质中相似, 在 $\geq -0.6\text{V}$ 的较正电位区间, 以 S 端按 σ 配位键的方式垂直化学吸附在银电极表面上, 而在 $\leq -0.8\text{V}$ 的较负电位区间, 则从垂直逐渐向倾斜甚至平躺吸附在银电极表面上。

三、在 HNO_3 介质中, 即使在 -2.0V 的较负电位下仍然能够检测到 TU 吸附在银电极表面的 SERS 信号。这一方面说明银电极用电化学 ORC 粗糙预处理后所制得的 SERS 活性中心有可能在 HNO_3 介质中比在其它酸性介质 (如 HClO_4 , H_2SO_4) 中更稳定。另一方面也有可能因 HNO_3 对银电极的化学刻蚀作用, 产生了新的 SERS 活性中心, 而且这种新的 SERS 活性中心在较负电位下依然较稳定。有关 HNO_3 介质中银电极的 SERS 活性中心的稳定性等电极表面态的结构问题有待于作进一步研究, 这将为解释 SERS 机理提供了新的实验途径。

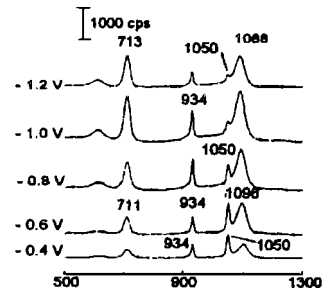
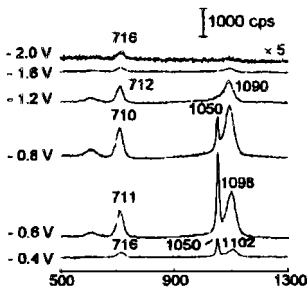


Fig. 1 SERS spectra of 0.1 mol/l TU+ 0.1 mol/l HNO_3 on silver electrode Fig. 2 SERS spectra of 0.1 mol/l TU+ 0.1 mol/l HNO_3 + 0.1 mol/l HClO_4 on silver electrode

参考文献

- 1 Wunsche M, Nichols R J, Schumacher R et al. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(5): 647
- 2 Frumkin A. *Ergeb. Exakt. Naturw.*, 1928, 7: 235 *Coll. Symp. Ann.*, 1930, 7: 89
- 3 田中群. *物理化学学报*, 1988, 4(4): 344
- 4 Hajji A, Chartier P, Goetz-Grandmont G et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 227: 159
- 5 Fleischmann M, Hill I R, Sundholm G. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 157: 359