

镍电极上表面拉曼光谱研究的新进展

黄群健 黄开启 田中群*

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

A New Progress of Surface Raman Spectroscopic Studies on Nickel Electrodes

Q. J. Huang, K. Q. Huang, Z. Q. Tian*

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

Abstract Surface Raman spectroscopic studies have been successfully extended to Ni electrode surface by using a highly sensitive confocal Raman microscope system. Different surface roughening procedures were carried out to obtain high-quality surface enhanced spectra. Potential dependent Raman spectra of pyridine, pyrazine, SCN^- , N_3^- and CO show that a roughened surface can not only increase the surface area but also induce a weak SERS signal. This new progress offers the possibility of extending surface Raman spectroscopic studies to Ni electrodes for the important system of electrocatalysis and provides new insight into the understanding of SERS mechanism (s).

表面增强拉曼散射 (SERS) 效应在电化学中的应用使得电化学现场拉曼光谱成为迄今最灵敏的现场检测电化学表面物种的谱学技术之一。二十多年来,由于仅可在有一定表面粗糙度的 Ag Au Cu 电极上观察到具有 10^4 至 10^6 增强因子的 SERS 信号,限制了 SERS 技术的应用。在电化学研究中,最具实际应用意义的是一些过渡金属电极如 Ni Pt 等,将 SERS 研究扩展至过渡金属不但是电化学而且是 SERS 研究领域的重要课题之一。人们曾预言在镍等过渡金属表面上存在 SERS 效应,八十年代报道了在 Ni 金属或真空镀 Ni 膜上吸附 Py 的弱的 SERS 谱图^[1],其信号如此之弱以致在任何电化学体系中 Ni 电极上的 SERS 还未见报道。为解决此关键问题,人们在具有高 SERS 活性的 Ag 和 Au 基底上沉积上极薄层的 Ni (几至几十原子层)^[2],利用 SERS 效应的长程作用机制获得 Ni 表面上吸附物种的 SERS 信号,由于该体系的 SERS 效应可能来自于基体与沉积金属边界的

* 国家教委和国家自然科学基金资助项目

贡献,较难分析 SERS谱并确切地解释物种的吸附行为,最可靠并可能在该研究方向上取得突破的手段是直接获得纯镍电极表面的拉曼谱图.新近推出的新一代共焦显微拉曼谱仪由于配置了 CCD和全息 Notch滤光片而具有很高的信号检测灵敏度,利用此拉曼系统和采用特殊的电极处理方法^[3,4],我们成功地把 SERS研究拓宽到 Ni电极上.

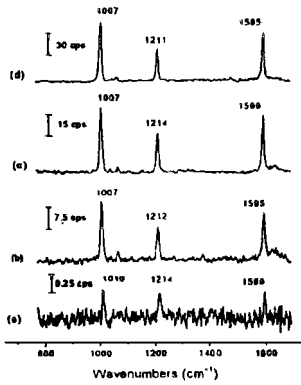


Fig. 1 Raman spectra of pyridine adsorbed on nickel surfaces with different roughening procedure in solution of 0. 01 M pyridine and 0. 1 M KCl (a) mechanically polishing, (b) chemical etching in 1 M HNO₃, (c) ex-situ ORC in 0. 1 M KCl by a double-step oxidation reduction cycle (ORC) from - 0. 4 V to + 0. 4 V where the potential was held for 3 s and then returned to - 0. 4 V, (d) in-situ ORC in 0. 01 M pyridine + 0. 1 M KCl in the spectro-electrochemical cell prior to the measurement. The excitation line was 632. 8 nm. Laser power: 15mW.

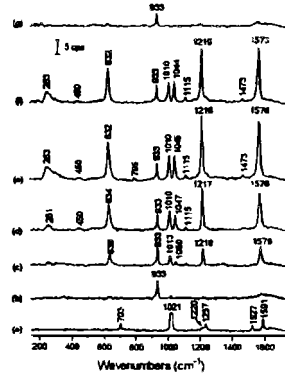


Fig. 2 Normal Raman spectrum of pyrazine in aqueous solution of 0. 1 M pyrazine + 0. 1 M NaClO₄ (a) and surface Raman spectra of pyrazine adsorbed on a bare nickel electrodes at various potential (b) - 0. 6V, (c) - 0. 8V, (d) - 1. 0V, (e) - 1. 1V, (f) - 1. 2V and (g) - 1. 4V in a solution of 0. 01 M pyrazine + 0. 1 M NaClO₄. The excitation line was 632. 8 nm. Laser power: 15mW.

为了获得 Ni电极表面吸附分子的拉曼光谱,我们对 Ni电极表面进行了预处理,获得了具有一定粗糙度的电极表面.图 1表示的是吡啶 (Py)吸附在用不同方法处理后的 Ni电极上在相同电位下的表面拉曼光谱.图中的三个谱峰分别指认为 Py的环呼吸振动峰 ($\sim 1007\text{cm}^{-1}$), C-H面内变形振动峰 ($\sim 1211\text{cm}^{-1}$)和环伸缩振动峰 ($\sim 1595\text{cm}^{-1}$).图 1a是光亮 Ni电极上得到的 Py的表面拉曼光谱,由图可见吡啶吸附分子的最强振动峰的强度仅为 0. 5cps; 经过化学刻蚀后在粗糙的电极表面上得到的拉曼信号信噪比明显得到

改善, 最强振动峰的强度可达 21CPS (见图 1b); 而对刻蚀后的电极进行非现场电化学 ORC 处理, 得到最强谱峰强度可达 40CPS (见图 1c); 从在 P_y 存在情况下对电极进行现场电化学处理后采集的谱图 (图 1d) 可见, 信号最强的谱峰强度可达 80 cps, 在这种情况下低波数区间出现了位于 259cm^{-1} 的弱而宽的谱峰, 这个峰被指认为 Ni-N 伸缩振动峰。经过比较发现表面拉曼信号的提高与表面粗糙度的增大有很大的关系, 表面粗糙度的增加不仅增大了电极的表面积, 而且还有可能诱导出弱的 SERS 效应。

在得到成熟的镍电极粗糙方法以后, 我们还开展了其它一些体系如: Ni/Pz , Ni/SCN^- , Ni/N_3^- 等体系的研究。研究吡嗪 (Pz) 在镍电极上随电位变化的拉曼谱图 (见图 2) 发现, 吸附后的 Pz 分子的拉曼谱图与溶液谱相比变化非常大。表现在: (一) Pz 的几个主要谱峰的相对强度发生极大的变化, 如: Pz 的全对称环呼吸振动峰 ($\sim 1021\text{cm}^{-1}$, ν_1) 的强度为环伸缩振动峰 ($\sim 1591\text{cm}^{-1}$, ν_{8a}) 的 1 倍, 而吸附以后相对强度比减小为 0.5; (二) 表面拉曼谱图出现了几个新的谱峰, 这些峰被指认为 Pz 的拉曼禁阻谱峰, 这些谱峰是溶液谱所没有的。进一步与 Pz 吸附在其它贵金属 (Ag , Au 和 Cu) 的谱图比较发现, 拉曼禁阻谱峰的出现与不同的电极体系有关, 特别是与 Pz 和金属基底之间相互作用的强弱有关。研究结果为更好地解释 SERS 选律对拉曼禁阻谱峰出现的作用机理提供了新的证据。最近, 我们得到了 CO 吸附在粗糙镍电极上的表面拉曼光谱, 这个结果的获得使得我们可以进一步采用电化学现场拉曼光谱技术研究 CO 及 CO_2 在镍电极表面上的电催化过程和作用机理。以上结果表明我们已经成功地把电化学现场表面拉曼光谱研究拓宽到过渡金属镍上, 对 Ni/Py , Ni/Pz , Ni/SCN^- 及 Ni/CO 等体系进行的详细研究结果将另文报道。

参考文献

- 1 W. Krasser, A. J. Renouprez, *J Raman Spectrosc.*, 1981, 11, 425
- 2 M. Fleischmann, Z. Q. Tian, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217, 411
- 3 Z. Q. Tian, B. Ren and B. W. Mao, *J Phys. Chem. B*, 1997, 101, 338
- 4 B. Ren, Q. J. Huang, W. B. Cai, B. W. Mao, F. M. Liu and Z. Q. Tian, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 415, 175