

# 电化学体系中苯甲酸的表面增强喇曼散射

王荫庭 李郁 马光

(上海科技大学物理系)

黄明东

(中国科学院福建物质结构所)

## Surface enhanced Raman scattering of benzoic acid in electrochemical systems

Wang Yinting, Li Yu, Ma Guang

(Department of Physics, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai)

Huang Mingdong

(Fujian Research Institute on Matter Structure, Academia Sinica, Fuzhou)

**Abstract:** Surface enhanced Raman scattering (SERS) effect of benzoic acid adsorbed at silver electrode surface is investigated, and SERS spectra of  $\text{Ag}/0.02 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{COOH}+0.1 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  have been recorded. Enhancement factor is estimated at  $1.1 \cdot 10^6$ . The pretreating of electrode and the pH of solution which affect enhancement are discussed. SERS spectra of benzoic acid recorded from various SERS active systems are compared. Experimental results can be qualitatively explained by surface active site and surface carbon model.

### 一、引言

表面增强喇曼散射(SERS)效应<sup>[1]</sup>,能提供吸附在金属表面上的分子结构信息,日益受到人们的重视。在研究SERS的诸多体系中<sup>[2]</sup>,以电解池内经电化学氧化还原循环(ORC)处理的电极表面作为SERS活性表面,迄今仍是人们感兴趣的。本文采用典型的三电极电解池及传统的ORC处理,测量吸附在银电极上的苯甲酸的喇曼光谱。实验研究了电极预处理和溶液pH值对SERS效应的影响,与银胶<sup>[3]</sup>和银膜<sup>[4]</sup>上吸附苯甲酸的SERS光谱比较,本实验得到了频移为 $1284 \text{ cm}^{-1}$ 的C-OH伸缩振动模的SERS光谱。用表面活性中心和表面碳模型可定性解释本文的实验结果。

### 二、实验

采用三电极配置的玻璃电解池,窗口为石英玻璃片。工作电极为嵌于聚四氟乙烯棒内的多晶银棒,固定于电解池内。辅助电极为铂环,参考电极为饱和甘汞电极,工作电极电位相对于此参考电极电

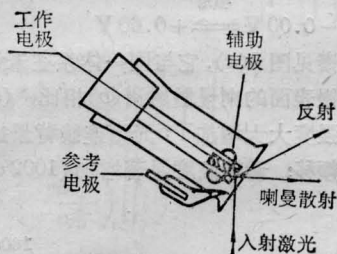


图1 电解池

位。

工作电极电位由JH2C晶体管恒电位仪供给,外部信号由XFD-8型超低频信号发生器供给。对电极施以双阶跃矩形脉冲进行ORC处理。

银电极表面用04#和06#金相砂纸依次打磨,去离子水冲洗,干后放入电解池。电极表面距窗口约1mm。

实验在SPEX RAMALOG激光喇曼光谱仪上进行。1403双光栅单色仪的入射和出射狭缝设置均为 $400 \mu\text{m}$ ,采用 $90^\circ$ 方向散射配置。

用光谱物理公司的164-08型氩离子激光器,激

发波长 514.5 nm, 样品处激光功率约 25 mW。

研究体系为  $\text{Ag}/0.02 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , 所用试剂均为分析纯, 溶液用去离子水配制。

### 三、实验结果和讨论

#### 3.1 电极表面预处理对 SERS 的影响

一般认为, 当对电解质溶液中的工作电极进行一次或多次氧化还原循环处理, 能够增加吸附分子的数量或增大吸附分子的散射截面, 即使电极表面具有 SERS 活性, 从而获得喇曼散射的增强。进行苯甲酸的 SERS 实验时, 我们发现 ORC 条件的选择至关重要。

我们进行了以下几种情况的实验研究:

对同一体系分别进行不同电压范围的双阶跃矩形脉冲 ORC 处理, 脉冲宽度相同, 得到的增强效果不同。

(a)  $-0.20 \text{ V} \rightleftharpoons +0.20 \text{ V}$

结果是氧化电流很小, ORC 前后谱图无显著变化。

(b)  $-0.20 \text{ V} \rightleftharpoons +0.40 \text{ V}$

结果是仅苯环振动 ( $1002 \text{ cm}^{-1}$ ) 得到中等增强。

(c)  $-0.10 \text{ V} \rightleftharpoons +0.50 \text{ V}$

结果是:  $840 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1002 \text{ cm}^{-1}$  和  $1600 \text{ cm}^{-1}$  三个振动模式有较大增强。

(d)  $-0.00 \text{ V} \xrightarrow{40\text{s}} +0.60 \text{ V}$

获得的光谱见图 2(a), 它与同一体系在未经 ORC 处理的清洁银表面的喇曼散射谱(b)相比, (a) 中苯甲酸的散射强度大大增加了: 光谱连续背景提高; 部分振动模式频移; 谱峰高度显著增加 ( $1002 \text{ cm}^{-1}$  峰高

增加约 15 倍,  $1606 \text{ cm}^{-1}$  峰高增加约 30 倍)。

根据增强因子的一般定义,

$$EF = \left( \frac{I_{\text{surf}}}{N_{\text{surf}}} \right) / \left( \frac{I_{\text{NR}}}{N_{\text{NR}}} \right)$$

假设银电极表面为单层吸附, 吸附量估计为  $1 \times 10^{14}$  个分子/ $\text{cm}^2$ , 表面粗糙因子为 10, 分别以表面吸附的苯甲酸分子和  $0.1 \text{ M}$  苯甲酸水溶液的喇曼光谱中  $1002 \text{ cm}^{-1}$  谱线的峰高作为散射强度, 本实验中增强因子经粗略估算可达  $1.1 \times 10^6$ 。银电极经过 ORC 处理, 其表面上将沉积上相当数量被还原的银原子, 从而形成具有原子大小粗糙度的新表面<sup>[5]</sup>, 另外, 表面还可能存在部分未还原的  $\text{Ag}^+$ <sup>[6,7]</sup> 它们与被吸附的苯甲酸分子之间相互作用, 类似吡啶在银电极表面的情况, 可能形成特殊的  $\text{Ag}$ (或  $\text{Ag}^+$ )-苯甲酸络合物, 即苯甲酸分子弱化学吸附于银电极表面, 从而导致其散射截面增大。

用  $-0.2 \text{ V} \rightleftharpoons +0.2 \text{ V}$  脉冲对电极进行 ORC 时, 由于氧化电位较低, 金属银难以失去电子而进入溶液, 在还原电位时, 电极表面没有足够数量的还原银原子沉积而构成新的表面, 也就不能与苯甲酸分子形成足够数量的特殊络合物, 因而, 谱图上苯甲酸的特征峰增强不明显。增加对电极施加的氧化电位, 使电极的表面结构发生变化, 随后就能测得 SERS 光谱了。

采用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作支持电解液, 而不采用  $\text{KCl}$ , 是考虑到  $\text{Cl}^-$  在电极表面有特性吸附。在没有  $\text{Cl}^-$  的化学环境中进行, 只要对电极进行足够大电量的 ORC 处理, 电极表面就可能存在相当大量沉积银原子和部分未还原的  $\text{Ag}^+$ , 使表面具有 SERS 活性, 就可获得高质量的 SERS 光谱, 沉积银原子和未还原的  $\text{Ag}^+$  可能就是 SERS 的活性中心。

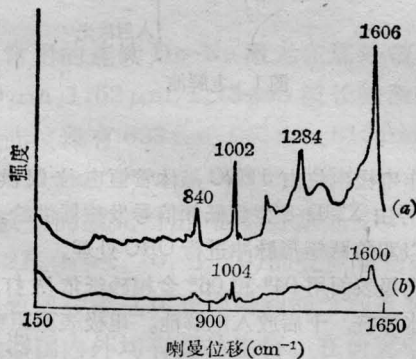


图 2  $\text{Ag}/0.02 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  体系的喇曼光谱。pH 7。

$\alpha \times 1$ : ORC 后的 SERS 光谱,  $E = 0.00 \text{ V}$ 。  
 $\beta \times 5$ : ORC 前的喇曼光谱

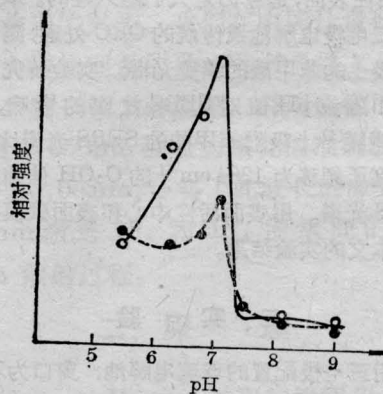


图 3 喇曼谱线强度与体系 pH 的关系

○— $1002 \text{ cm}^{-1}$  ●— $1600 \text{ cm}^{-1}$

表1 苯甲酸的SERS光谱中主要振动谱线的频率及振动模式

0.1 M 苯甲酸溶液	0.02 M 苯甲酸/Ag	苯甲酸/银胶	苯甲酸/银膜	振动模式
NR	SERS(E. F.)	SERS(E. F.)	SERS(E. F.)	
本文	本文	[3]	[4]	[3]
170	190(M)	—	203(s)	
		219(s)		Ag—O bond
406	410(M)	—	—	—COO <sup>-</sup> rock or $\phi(cc)\nu_{16a}$
436	438(M)	438(s)	440	COO <sup>-</sup> i-p rock or $\nu_{16a}$
624	624(W)	—	617	$\alpha(ccc)\nu_{bb}$ phenyl ring def.
676	696(W)	676(W)		COO <sup>-</sup> sym. def.
—	810(M)	—	—	O=C—OH i-p bending
856	840(s)	849(s)	840(s)	$\nu_{ba}$
1008	1002(s)	1001(s)	1004(s)	$\nu_{12}$ C—C—C parallel bend
1028	1026	1024	1030	$\nu_{18}$ $\beta$ (HCC)
—	1144(s)	1138(M)	1148	COO <sup>-</sup> i-p rock + $\nu_{bb}$
1152	1164	—		$\nu_{ab}$ $\beta$ (CH)
—	1284(s)	—	—	C—OH stretching
1392	1380(s)	1384(M)	1390	COO <sup>-</sup> sym. stret.
1601	1606(VS)	1600(s)	1608(s)	$\nu_{3a}$ C—C stret.
1652	—	—	—	C=O stretching

注: E. F. 指增强因子。

### 3.2 体相溶液 pH 值对增强效应的影响

在相同的电极预处理条件下, 体相溶液 pH 值对 SERS 效应影响很大。我们进行了 SERS 光谱强度随 pH 值变化的实验, 在研究体系中加入氢氧化钠改变溶液的 pH 值, 对电极进行相同的 ORC 处理, 监测 1002 cm<sup>-1</sup> 和 1600 cm<sup>-1</sup> 峰的强度, 结果如图 3 所示。

对于苯环的呼吸振动模式(1002 cm<sup>-1</sup>) 和 C—C 伸缩振动模式(1600 cm<sup>-1</sup>), pH 值增大时, 它们的谱线强度随之增大, pH 大于 6 时, 增强效应对溶液的 pH 值特别敏感; 当 pH 为 7 时, 光谱信号最强; pH 大于 7, 信号急骤下降, 继续增大 pH 对 SERS 光谱强度影响不大。

### 3.3 三种 SERS 活性体系的比较

电化学体系中苯甲酸的 SERS 光谱和银胶、银膜体系的结果由表 1 给出。

银胶中苯甲酸的 SERS 光谱中出现 —COO<sup>-</sup> 的对称伸缩振动模式<sup>[3]</sup> 而未出现 —COOH 基团的振

动模式, 表明苯甲酸分子是以 COO<sup>-</sup> 基团吸附于银胶, 起因于苯甲酸分子的特定电子结构。

本实验中 C—C 伸缩振动模式的特别显著的增强令人注目, 表 2 列出三种 SERS 活性体系中

$$I_{(1600\text{ cm}^{-1})}/I_{(1002\text{ cm}^{-1})}$$

的比值:

表 2 1600 cm<sup>-1</sup> 和 1002 cm<sup>-1</sup> 谱线的强度比

活性体系	电化学	银胶	银膜
$I_{(1600\text{ cm}^{-1})}/I_{(1002\text{ cm}^{-1})}$	2.4	0.93	0.54

由表 2 可见, 在电化学体系中, C—C 伸缩振动模式的增强明显大于后两个体系。从图 2(a) 的 SERS 光谱中, 可见 1380 cm<sup>-1</sup> 和 1606 cm<sup>-1</sup> 两谱带明显地叠加在强背景上, 这背景就是表面碳的散射谱。本实验对电极进行 ORC 处理, 对电极氧化时间较长(40s), 溶液杂质中的碳, 电极研磨后表面残留的碳, 或 ORC 过程中的激光辐照, 使苯甲酸分子光



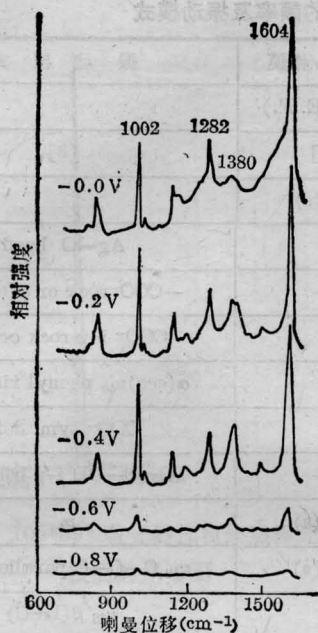


图4 Ag/0.02 M C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH+0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的 SERS 光谱电位依赖性 (pH=6.2)

分解生成的碳,沉积在电极表面而形成表面碳,使电极的有效表面积增大,从而吸附了大量苯甲酸分子,就是说表面碳也可能对 SERS 效应作出贡献。

为了观察影响增强的主要因素,我们研究了苯甲酸的 SERS 光谱电极电位的关系,获得 SERS 光谱后,电位负移至 -0.2 V,谱图中表面碳引起的背景消失(见图4),说明电极表面的碳已基本还原,1604 cm<sup>-1</sup> 峰强度下降,而 1002 cm<sup>-1</sup> 峰强度反而上升。电位移至 -0.4 V,碳峰已消失,但可见谱图中 1380 cm<sup>-1</sup> 谱线锐化,SERS 效应仍很显著,电位移至 -0.8 V,表面分子脱附,SERS 效应消失。

以上实验结果表明,在电化学体系中,用 ORC 处理电极表面来获得 SERS 效应。可能存在二种增强机理,其中由还原银原子和 Ag<sup>I</sup> 作为 SERS 活性中心对 SERS 效应的贡献是主要的,而表面碳的贡

献是次要的。

三种 SERS 活性体系中获得的光谱,其明显差别可由表 1 看出。在银胶和银膜体系中,仅出现 -COO<sup>-</sup> 基团振动模式增强(如 1384 cm<sup>-1</sup> 谱带),没有出现 -COOH 基团振动模式的增强。而本实验得到的 SERS 光谱中却同时出现了 810 cm<sup>-1</sup> 和 1284 cm<sup>-1</sup> 的增强峰,分别被指认为 O=C-OH 面内弯曲和 C-OH 伸缩振动模式。由此推测,三种活性体系中苯甲酸的吸附构型有差别。银胶中苯甲酸分子被设想为丢掉 -COOH 中的 H<sup>+</sup> 而吸附在银表面,其不同振动模式的增强依赖于吸附分子与金属之间的电荷转移。本实验中,同时出现 -COO<sup>-</sup> 基团和 -COOH 基团振动模式的增强,表明由 ORC 处理得到的 SERS 活性表面上,不但有可能形成 Ag(或 Ag<sup>I</sup>)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> 的络合物,得到 -COO<sup>-</sup> 的增强,也可能有部分苯甲酸分子以其它的形式被吸附于 Ag 电极表面,而得到 -COOH 基团振动的增强,从 810 cm<sup>-1</sup> 和 1284 cm<sup>-1</sup> 增强峰的出现,可见电极表面形貌和分子所处的化学环境对 SERS 效应影响很大。研究苯甲酸分子在银电极表面的吸附状态,尚需进一步的实验以求得确切证据。

## 参 考 文 献

- 1 Fleischmann M *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **26**(2), 163 (1974)
- 2 Moskovits M. *Rev. Modern Phys.*, **57**(3), 784 (1985)
- 3 Wan Chaozhi *et al.* *J. Molecular Structure*, **140**, 227 (1986)
- 4 Goudonnet J P *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **92**(2), 200 (1982)
- 5 Billmann J *et al.* *Surface Sci.*, **92**, 160 (1980)
- 6 黄明东 *et al.* *物理化学学报*, **3**(2), 181 (1987)
- 7 Cooney R P *et al.* *Advance in Infrared and Raman Spectroscopy*, Eds by Clark R J H, Heyden, London, Vol. 9, Chap 4(1982)

(收稿日期:1987年7月10日)