

# 非水电化学体系表面增强喇曼散射光谱 中影响增强效应因素的实验研究\*

顾仁敖 宗亚平 胡晓焜  
(苏州大学化学系, 215006)

**提要:** 本文测定了咪唑在甲醇溶液中吸附在电化学粗糙后的银电极表面上的表面增强喇曼散射(SERS)光谱, 及其随电位和激光照射时间的变化, 同时还观察了银电极表面的结构形态, 并研究了非水体系中咪唑吸附在银电极上产生 SERS 效应的一些机理。

**关键词:** 非水电化学体系, 表面增强喇曼散射(SERS), 咪唑

## Experimental study of factor affecting enhancement of SERS spectra in nonaqueous electrochemical system

*Gu Renao, Zong Yaping, Hu Xiaokun*  
(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou)

**Abstract:** We present in this paper the study of surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra of imidazole adsorbed on the electrochemical roughened silver electrode surface in nonaqueous methanol and the potential and laser luminous time dependence of the SERS spectra. We also detected the morphology of the silver electrode surface and studied some mechanism of SERS effect of imidazole adsorbed on the silver electrode in nonaqueous system.

**Key words:** nonaqueous electrochemical system, surface enhanced Raman scattering (SERS), imidazole

到目前为止, 有关水体系的表面增强喇曼散射(SERS)效应研究已做了大量的工作<sup>[1,2]</sup>, 而有关非水体系的 SERS 研究文献报道甚少。国内这方面的研究除哌啶在非水体系的 SERS 效应研究<sup>[3]</sup>外, 尚未见其它报道。但非水体系的 SERS 效应研究对于拓宽 SERS 的应用研究具有十分重要的意义。咪唑具有重要的质子传递作用, 它与一些过渡金属形成的配合物具有重要的生物意义, 并且咪唑还可作为比较合适的氧化-还原催化剂而受到人们的重视。本文首次通过 SERS 来研究甲醇体系中咪唑在粗糙银电极表面的一些性质, 并用扫描电镜(SEM)观察了非水体系甲醇溶液中银电极表面经氧化-还原循环(ORC)预处理后的粗糙情况, 及激光照射对电极表面的结构形态的影响, 分析了 SERS 谱随外加电位及激光照射时间的变化的改变情况。

收稿日期: 1990年4月19日。

• 国家自然科学基金资助课题。

## 实验及仪器装置

本实验所采用的仪器见文献[4],并用OSMA多道喇曼光谱仪进行电位扫描及测定不同激光照射时间的SERS谱。采用日本Hitachi S-570型扫描电镜观察银电极表面的粗糙情况。

研究体系为0.05M咪唑/0.10M LiCl/甲醇/Ag电极。对银电极进行的ORC预处理为： $-0.6V \sim +0.4V(5s) \sim -0.6V$ (vs. SOE)。

图1、2分别是咪唑固体的正常喇曼(NR)谱和0.05M咪唑/0.10M LiCl/甲醇体系的正常喇曼(NR)谱。比较图1和图2,可以发现咪唑固体的正常喇曼谱中有较多强度较大的谱带,如 $1150\text{ cm}^{-1}$ (环伸缩振动模)、 $1268\text{ cm}^{-1}$ (C—H面内变形振动模)、 $1328\text{ cm}^{-1}$ (环伸缩振动模)、 $1452\text{ cm}^{-1}$ (环伸缩振动模)、 $1190\text{ cm}^{-1}$ (N—H面内变形振动模)和 $1102\text{ cm}^{-1}$ (C—H面内变形振动模)等,而在0.05M咪唑/0.10M LiCl/甲醇体系的正常喇曼谱中咪唑的振动谱带消失了,只存在溶剂甲醇的喇曼谱带。

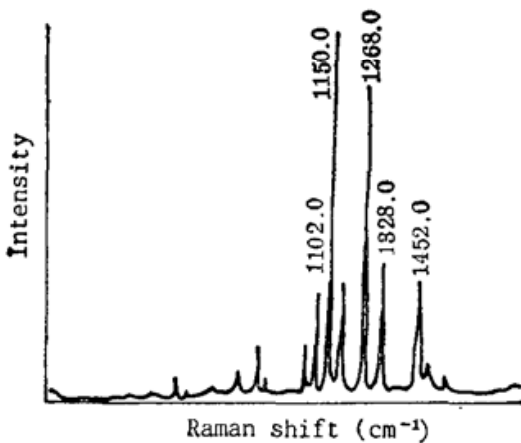


Fig. 1 Normal Raman spectrum of solid state imidazole

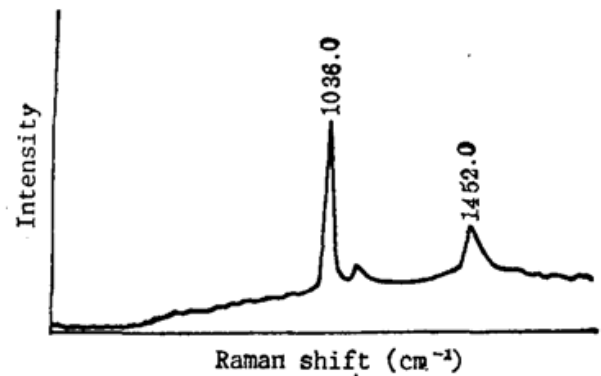


Fig. 2 Normal Raman spectrum of 0.05 M imidazole / 0.10 M LiCl / methanol system

图3是0.05M咪唑/0.10M LiCl/甲醇体系在电化学粗糙后的银电极表面上的SERS谱。比较图3和图1、2,可以发现咪唑吸附在电化学粗糙后的银电极表面上确实存在较强的SERS效应,而同样的研究体系在未经电化学粗糙处理的光滑银电极表面上未发现增强效应,所观察到的喇曼谱与图2一样。将电化学粗糙处理后的银电极置于电镜下观察,此时可看到银电极的表面上发生了相当大程度的粗糙,银端面上的银呈椭球状微粒(见图4),并且此时银电极端面外表是呈浅棕褐色。以上表明相当大程度的银表面粗糙对非水体系中产生SERS效应极为重要。

银电极在ORC预处理过程中发生了氧化-还原反应,产生了 $\text{Ag}^+$ 离子和Ag吸附原子,使银电极端面粗糙,达到SERS要求的粗糙度,产生了SERS活性位,能观察到咪唑/LiCl/甲醇体系在银电极表面上的SERS谱。在SERS谱中较强的振动谱带有 $1162\text{ cm}^{-1}$ (C—H面内变形振动模)、 $944\text{ cm}^{-1}$ (环面内变形振动模)、 $1030\text{ cm}^{-1}$ (C—H面内变形及部分甲醇的振动模)和 $1262\text{ cm}^{-1}$ (C—H面内变形振动模)等。同时与NR谱比较一些SERS谱带的位置发生了不同程度的位移。这一切表明咪唑和电化学粗糙的银表面之间发生了一定程度的相互作

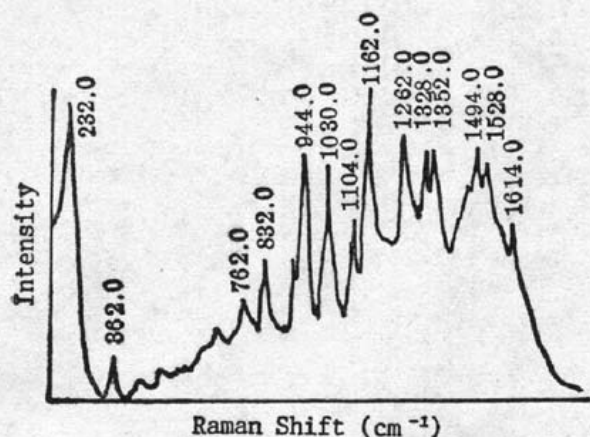


Fig. 3 Surface enhanced Raman scattering spectrum of 0.05 M imidazole/0.10 M LiCl/methanol/Ag electrode system.  $V = -0.50$  V (vs. SCE)

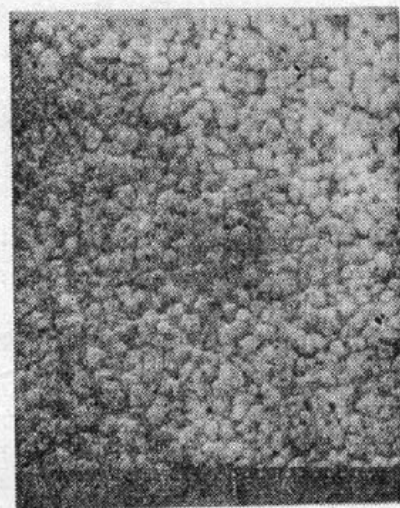


Fig. 4 The SEM photograph of Ag-electrode in 0.05 M imidazole/0.10 M LiCl/methanol system after ORC treatment

用,咪唑分子和银表面之间发生了电荷迁移,即咪唑分子化学吸附在银电极上<sup>[5]</sup>。对于 SERS 谱中  $362\text{ cm}^{-1}$  左右的谱带,强度随着外加电位的变化而变化,并且发生了  $2\sim 10\text{ cm}^{-1}$  的位移,这是咪唑吸附在银电极表面上形成的咪唑、氯离子和银之间的表面络合物的骨架振动谱带<sup>[6]</sup>。随着外加电位的变化,SERS 谱带的强度也随之发生改变。有关咪唑环伸缩振动谱带的强度随着外加负电位的增加而增加,并且在外加电位为  $-0.6\text{ V}$  (vs. SCE) 左右强度达到最大。同样  $1162\text{ cm}^{-1}$  (N—H 面内变形振动模) 也在外加电位  $-0.60\text{ V}$  (vs. SCE) 左右强度达到最大,而有关 N—H 面外振动谱带如  $924\text{ cm}^{-1}$  随着外加负电位的增加,其强度逐渐减弱。在 SERS 谱随外加电位变化时,谱中出现了一些新的谱带如  $1352\text{ cm}^{-1}$ 、 $1528\text{ cm}^{-1}$  和  $1614\text{ cm}^{-1}$  等。这可能是由于多晶银电极表面上不同活性位的作用结果<sup>[7]</sup>,同时在相应的外加电位下,这些谱带的喇曼散射截面得到了极大程度的增加。当外加负电位更负于  $-0.7\text{ V}$  (vs. SCE) 时,SERS 谱的强度逐渐不可逆地淬灭。这可能是咪唑分子吸附在粗糙银表面上形成的表面络合物逐渐解体,银电极表面的 SERS 活性位不断失去所致。根据水体系的 SERS 效应有关研究<sup>[1,8,9]</sup>,我们认为在甲醇介质中产生 SERS 效应时,吸附物体是由于咪唑与银吸附原子或银离子形成了难溶于甲醇介质的表面络合物,而它们的 SERS 谱与这些银的络合物或银盐的络合物的正常喇曼谱相似,因而可以认为电极表面上难溶于甲醇溶剂中的咪唑与银形成的表面络合物构成了 SERS 的活性位。对电极进行 ORC 预处理不仅导致了电极表面一定程度的粗糙,而且产生了银离子和对产生较强的 SERS 效应极为重要的 Ag 吸附原子,作为 SERS 的活性中心,同时 SERS 的活性位又被  $\text{Cl}^-$  离子的共吸附所稳定。对于  $\text{Cl}^-$  的共吸附这一点可以从较强的  $232\text{ cm}^{-1}$  Ag—Cl 振动谱带的出现得以进一步说明。

我们还用 OSMA 研究了 0.05 M 咪唑/0.10 M LiCl/甲醇/Ag 电极体系的 SERS 谱随着激光照射时间增加时的变化情况。实验结果表明,随着激光照射时间增加,在 ORC 处理后 20 分钟左右其 SERS 强度逐渐开始下降,到 90 分钟时,咪唑在银电极表面的 SERS 强度已相当弱(见图 5),并且接近淬灭。这是我们在非水电化学体系 SERS 研究<sup>[3]</sup>中未曾观察到过的现象。这可能是由于咪唑和银之间形成的表面络合物随着激光照射时间的增加,越来越变得不



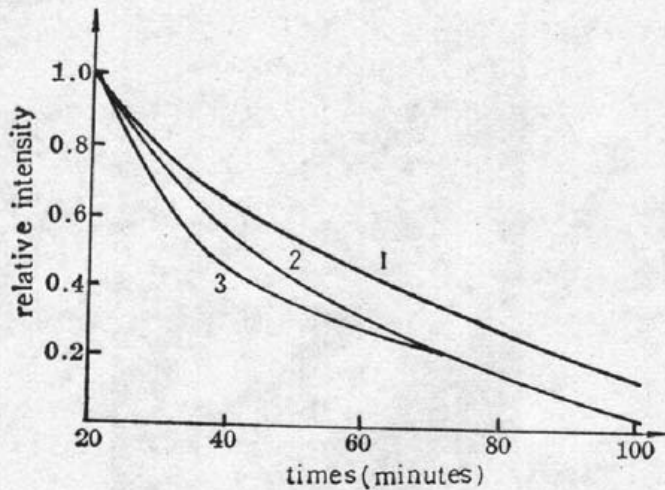


Fig. 5 Laser irradiation time -dependence of SERS intensity  $V = -0.60$  V (vs.SCE). 1—944  $\text{cm}^{-1}$ ; 2—1262  $\text{cm}^{-1}$ ; 3—1162  $\text{cm}^{-1}$

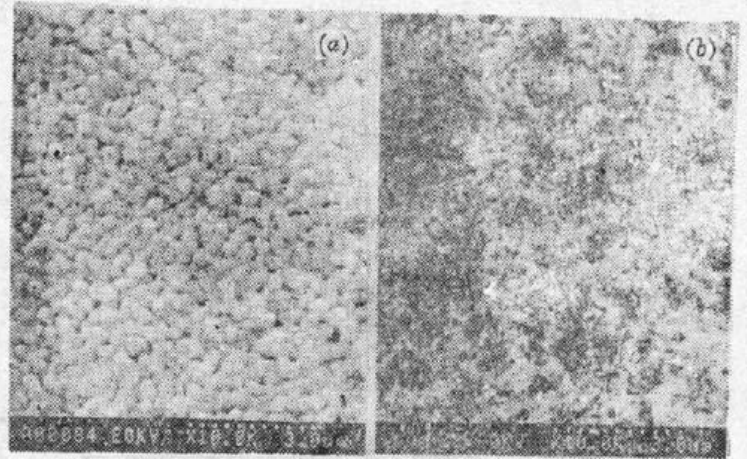


Fig. 6 SEM photographs of Ag-electrode after ORC treatment. (a) at 20 min; (b) at 90 min

稳定并逐渐分解,或咪唑、 $\text{Cl}^-$  离子及甲醇等在银表面上的分解吸附,使得  $\text{Ag}^+$  离子变得不稳定,从电极上获得电子变成 Ag 吸附原子,这些自由的银盐或银吸附原子在金属表面的放电和移动使它们最终并入金属晶格,银电极表面的结构形态及粗糙情况发生改变,这些均可能使 SERS 活性位消失,使 SERS 强度不可逆地湮灭<sup>[10,11]</sup>。图 6(a)、(b)分别是银电极表面经 ORC 处理后 20 分钟及 90 分钟时的电镜照片。由图 6(a)、(b)比较,可以看到随着激光照射时间的增加,在激光及研究体系的共同作用下,银电极表面的结构形态及粗糙情况均发生了变化。由此我们推测激光可能对研究体系咪唑/ $\text{LiCl}$ /甲醇与银之间的相互作用有着诱导或催化作用。对此,我们将作进一步的研究。

### 参 考 文 献

- 1 R. K. Chang, T. E. Furtak, ed., Surface Enhanced Raman Scattering, Plenum, 1982.
- 2 M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 783 (1985)
- 3 顾仁敖,宗亚平,冷永章,光学学报, **9**, 1041 (1989)
- 4 Gu Renao, Zong Yaping, Leng Yongzhang, *J. Suzhou Uni.*, **4**, 632 (1988)
- 5 H. Ueba, *Surf. Sci.*, **131**, 347 (1983)
- 6 B. Petterling *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **78**, 398 (1981)
- 7 B. Petterling, H. Wenning, *Chem. Phys. Lett.*, **56**, 253 (1978)
- 8 T. Watanate *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 565 (1983)
- 9 M. J. Weaver *et al.*, *Surf. Sci.*, **125**, 409 (1983)
- 10 T. E. Furtak, D. Roy, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 130 (1983)
- 11 D. Roy, T. E. Furtak, *J. Chem. Phys.*, **81**, 4168 (1984)