

非水体系中吡啶在银电极表面的表面增强喇曼散射

顾仁敖 宗亚平 冷永章
(苏州大学物理系)

提 要

本文测定了吡啶在甲醇溶液中吸附在银电极表面的表面增强喇曼散射 (SERS) 光谱, 及其随电位的变化, 同时还测定了电极经不同氧化-还原循环 (ORC) 预处理时的 SERS 谱, 对所得结果进行了分析比较, 并进一步研究了非水体系和水体系 SERS 谱之间的关系。实验结果表明: 吡啶在甲醇体系中比在水体系中 SERS 谱的增强因子要小, 并且它们的 SERS 谱线随电位的变化也有一定的差别。

关键词: 表面增强喇曼散射; 氧化-还原循环预处理; 银电极表面吸附。

一、引 言

表面增强喇曼散射 (SERS), 已开辟了了在腐蚀、催化、痕量分析等方面的应用研究, 目前已拓宽到了非水领域^[1~4]。以溶剂的性质而言, 已开展的非水体系 SERS 研究大体分为两类: 1. 质子性非水溶剂 (如醇) 中的 SERS 研究。结果表明, 与水体系中的 SERS 现象很相似, 仅仅是强度有一定的差别。2. 非质子性溶剂如 DMF 中的 SERS 研究。结果表明, 与水体系中的 SERS 现象有一定的差别, 如谱线的强度、位置及随电位的变化情况等。总的来说, 非水体系中要比水体系中物质的 SERS 增强因子小 10~100 倍。到目前为止, 在这方面的研究尚不多, 国内还未曾见这方面的报道。本文测定了吡啶在甲醇溶液中吸附在银电极表面上的 SERS 谱及随电位的变化, 同时还测定了银电极经不同 ORC 预处理时的 SERS 谱。对所得的 SERS 谱进行了分析、比较, 并进一步研究了非水体系和水体系 SERS 谱之间的关系。

二、实验及装置

采用的仪器及装置见文献[5]。实验是在一个特制的三电极电化学池^[6]中进行的。银电极为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。实验前银电极先用 0/5 号金相砂皮打磨, 然后用麂皮磨光, 水洗并吹干。装好研究体系后, 样品池通氮气 10 分钟。研究体系为 0.10 M 吡啶/0.10 M LiCl/甲醇/银电极。所用的药品均为无水、分析纯试剂。用 RDE4 恒电位仪控制电位, 对银电极进行不同 ORC 处理和电位扫描, 记录其 SERS 谱, 同时还用 OSMA 测试 SERS 谱。

收稿日期: 1988年6月3日; 收到修改稿日期: 1989年5月7日

* 本课题为国家自然科学基金资助的项目。

三、实验结果和讨论

我们首先测定了 0.10 M LiCl /甲醇/Ag 电极和 0.10 M 哌啶/ 0.10 M LiCl /甲醇/Ag 电极体系在 $-1.3\text{ V}\sim+1.3\text{ V}$ (vs. SCE) 范围内的循环伏安(cv) 曲线。

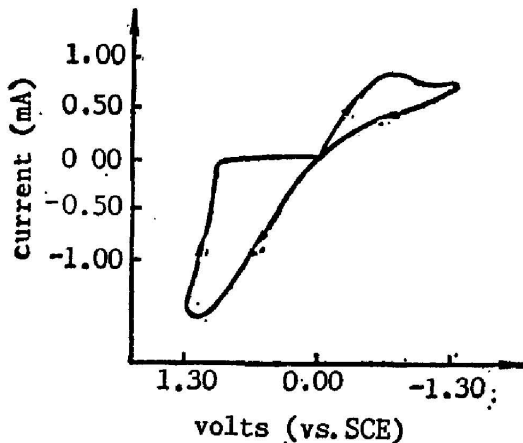


Fig. 1 Cyclic voltammogram of a Ag electrode in 0.10 M LiCl /methanol. Scan rate = 50 mV/sec , auxiliary electrode: Pt, reference electrode: saturated calomel (SCE)

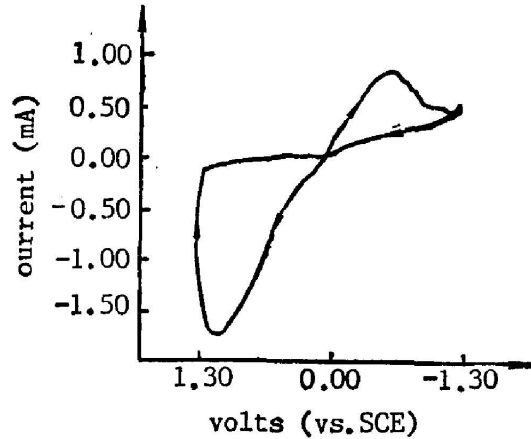


Fig. 2 Cyclic voltammogram of a Ag electrode in 0.10 M piperidine/ 0.10 M LiCl /methanol. Scan rate = 50 mV/sec , auxiliary electrode: Pt, reference electrode: saturated calomel (SCE)

从图 1 和图 2 可以看出, 在所研究的电位 (亦即光谱) 范围内, 0.10 M 哌啶/ 0.10 M LiCl /甲醇/Ag 电极体系和底液 0.10 M LiCl /甲醇/Ag 电极体系的 cv 图, 基本上是一致的, 没有新的氧化或还原峰出现, 说明在所研究的电位范围内哌啶吸附在银电极表面上没有

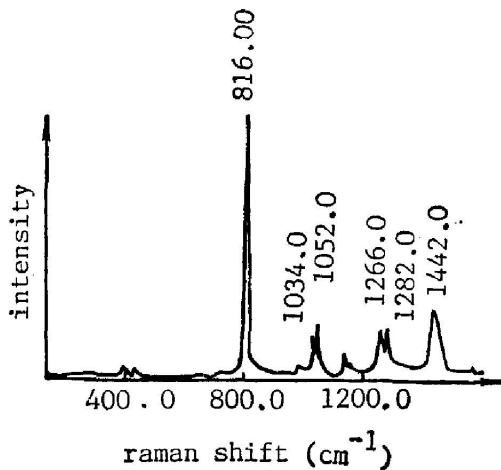


Fig. 3 Normal Raman spectrum of pure piperidine liquid

发生明显的氧化还原反应, 同时也说明在所研究的电位范围内喇曼谱的位移和强度的变化不能归结于氧化还原过程, 而只能归结于界面的 (即双电层的) 变化, 也可能是分子的取向或变形, 或者是被吸附分子或支持电解质离子的解吸附。

比较哌啶的 SERS 谱 (图 4) 和正常喇曼谱 (图 3), 可以看出 SERS 谱的谱线比正常喇曼谱的谱线要多, 并且强度较大, 说明饱和含氮杂环化合物哌啶在甲醇溶液中, 吸附在银电极表面上, 能产生巨大的表面增强喇曼散射效应。为了估算哌啶在甲醇溶液中吸附在银电极表面上的 SERS 效应的增强因子, 我们在相同 ORO

处理和其它条件一样的情况下, 测定了吡啶的 SERS 谱, 以及哌啶在水体系中的 SERS 谱和正常喇曼图, 同时根据 Van Duyne 等人^[8] 对吡啶吸附在银电极表面上的 SERS 谱的增强

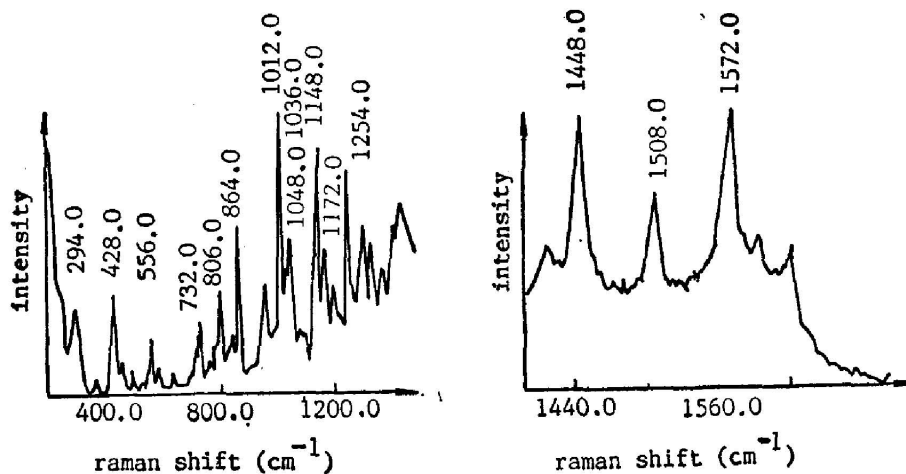


Fig. 4 SERS spectrum of 0.10 M piperidine/0.10 M LiCl/methanol/Ag electrode at -1.0 V (vs. SCE). ORC -0.6 V \sim $+0.6$ V \sim -0.6 V (vs. SCE)

因子的估算方法, 估算了哌啶在甲醇溶液中吸附在银电极表面上的 SERS 谱的增强因子约为 10^5 左右。比水体系中哌啶的 SERS 谱的增强因子要小大约 10 倍左右。我们认为非水体系和水体系中哌啶的 SERS 效应的增强因子存在差别的原因, 可能在于卤离子在甲醇和水中的活性不同。在 ORC 过程中, 银电极表面被氧化成 AgCl, Ag^+ 在还原过程中被溶解, 然后再被沉积到银电极表面, 产生 SERS 所需的原子量级的表面粗糙度^[9,10]。由于氯化银在水中的溶解度比甲醇中大, 也就是银离子在两种溶剂中的化学位不同, 这样在这两种不同溶剂中经过 ORC 过程得到的表面粗糙程度不一样。此外从电磁增强的角度^[11] 来看, 可能是因为甲醇($\epsilon=32$)和水($\epsilon=78$)介电常数之间存在的差别, 使得电极经 ORC 处理时, 产生原子量级的粗糙度和对 SERS 极为重要的大尺度凹凸不平的粗糙度^[15] 存在差别, 导致非水体系中和水体系中哌啶的 SERS 谱的增强因子存在差别。

在非水体系哌啶的 SERS 谱中, 发现在 220 cm^{-1} 左右有一条谱线, 强度和位置随着外加电位而变化, 在外加电位为 -0.6 V (vs. SCE) 时强度达到最大, 在 -1.0 V (vs. SCE) 时, 220 cm^{-1} 处的谱线几乎完全消失。可以确认它为 Ag-Cl 振动带^[7,14]。在 294 cm^{-1} 左右的谱线强度也随着外加电位而变化, 位置发生一定程度的位移。Pettinger 等人^[15] 认为, 在银电极的 ORC 处理过程中可能形成由吡啶、氯离子和银吸附原子组成的配合物, 这种配合物的骨架振动会在光谱中出现低频谱线。对照非水体系哌啶的情况, 我们认为 294 cm^{-1} 谱线相应于哌啶-氯离子-银吸附原子配合物的骨架振动带。这和水体系哌啶在 307 cm^{-1} 处的谱线^[16] 相似。

我们认为图 4 哌啶的 SERS 谱中, 806 cm^{-1} 是 A' 骨架伸缩振动带, 1048 cm^{-1} 是 $A''\text{CH}_2$ 面外摇摆振动带, 1254 cm^{-1} 是 $A'/A''\text{CH}_2$ 扭转振动带, 1448 cm^{-1} 是 $A'\text{CH}_2$ 剪式振动带 (部分是甲醇的振动带)。比较哌啶的 SERS 与正常喇曼谱图, 发现 1572 cm^{-1} 、 1012 cm^{-1} 、 864 cm^{-1} 、 1508 cm^{-1} 等谱线在正常喇曼图中没有出现, 1012 cm^{-1} 、 1148 cm^{-1} 、 1572 cm^{-1} 等谱线的强度比较大, 并且谱线一般约有 15 cm^{-1} 左右的位移。可以认为当吡啶吸附在银电极表面后, 1508 cm^{-1} 、 1572 cm^{-1} 、 1012 cm^{-1} 、 1148 cm^{-1} 等振动带的喇曼极化率得到了极大的增强, 因而在 SERS 谱中能出现这些振动带的谱线。这表明哌啶分子和粗糙银

电极表面之间存在着短程的相互作用。

从哌啶的 SERS 谱 1172 cm^{-1} , 和 1148 cm^{-1} , 即 $A''\text{OH}_2$ 扭转振动和 $A'\text{CH}_2$ 扭转振动的相对强度随外加电位而变化来看, 在外加电位达到 -0.80 V (vs. SCE) 前。其强度 $I_{1148} > I_{1172}$, 在外加电位达到或比 -0.80 V (vs. SCE) 更负时, $I_{1148} < I_{1172}$, 并且 1012 cm^{-1} 和 1036 cm^{-1} 谱线的强度也随外加电位而变, 即 I_{1012}/I_{1036} 是外加电位的函数, 在外加电位达到 -0.70 V (vs. SCE) 前, $I_{1036} > I_{1012}$, 在 $-0.70\text{ V} \sim -1.0\text{ V}$ (vs. SCE) 时, $I_{1012} > I_{1036}$, 在外加电位比 -1.0 V (vs. SCE) 更负时, $I_{1036} > I_{1012}$ 。根据 Fleischmann 等人^[17]的观点, 可以认为哌啶能直接化学吸附到银电极表面, 同时也可能存在哌啶-甲醇-银原子的吸附方式, 以及存在银电极表面特性吸附 Cl^{-1} 。实验中发现谱线 1012 cm^{-1} 、 1048 cm^{-1} 、 1148 cm^{-1} 、 1508 cm^{-1} 、 1172 cm^{-1} 、 1572 cm^{-1} 等强度均在 -0.8 V (vs. SCE) 时达到最大, 也即在零电荷电位附近哌啶在粗糙银电极表面上吸附产生的 SERS 谱的强度最大。这与水体系中哌啶吸附在粗糙银电极表面上的 SERS 谱中的相应谱带 (如 1017 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} 等) 随外加电位变化的情况^[18] 有差别, 这与质子性溶剂中 (水体系或非水体系) SERS 谱随外加电位的变化具有相似性的现象, 有一定差别。

本文还研究了 0.10 M 哌啶/ 0.10 M LiCl/甲醇/Ag 电极经过 $-0.4\text{ V} \sim +0.4\text{ V}$ (保持 40 Sec) $\sim -0.4\text{ V}$ (vs. SCE) ORC 预处理时的 SERS 谱 (见图 5) 及其随外加电位的变化情况, 并以 OSMA 对 $1460 \sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 范围的谱线进行电位扫描 (图 6)。

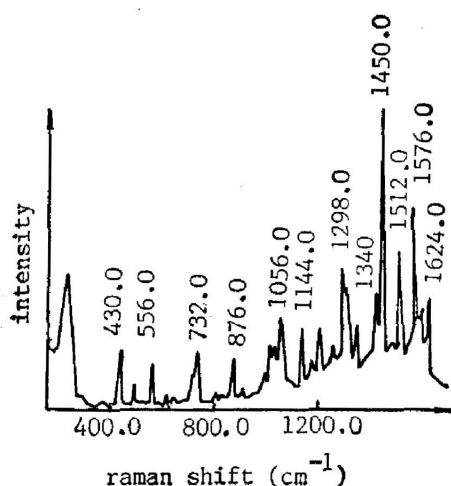


Fig. 5 SERS spectrum of 0.10 M piperidine/ 0.10 M LiCl/methanol/Ag electrode at -0.2 V (vs. SCE). ORC $-0.4\text{ V} \sim +0.4\text{ V} \sim -0.4\text{ V}$ (vs. SCE)

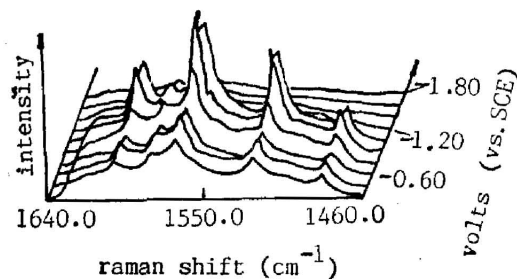


Fig. 6 SERS spectra of 0.10 M piperidine/ 0.10 M LiCl/methanol/Ag electrode at different potentials recorded by OSMA

实验结果表明: 用这种 ORC 预处理时的 SERS 谱形, 和前一种 ORC 处理时的 SERS 谱形, 基本上相似, 但强度有一定的差别。

综观两种 ORC 预处理时的 SERS 谱及随外加电位的变化情况, 发现在非水体系中哌啶的 SERS 谱比水体系中多出了 1508 cm^{-1} 、 1572 cm^{-1} 等谱线, 并且它们的强度随着外加电位而变化。我们认为这可能是和电极表面出现新的吸附活性位有关。Pettinger 等人^[12] 提出不同吸附位的观点, 认为在多晶银棒上所观察到的 SERS 谱线是不同的吸附位产生的谱

线总和, 由于不同的吸附位的存在, 将会产生不同的 SERS 谱。对照我们的实验, 同样可以认为新出现的谱线是由于不同的吸附位所致, 同时也可能在粗糙多晶银电极表面吸附甲醇后, 再吸附吡啶及氯离子所致。对于这一问题, 还需要深入地探讨。

参 考 文 献

- [1] K. Hutchinson *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **98**, No. 1 (June), 27~31.
- [2] Jong-Jean Kim *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **118**, No. 5 (Aug), 493~497.
- [3] Jeanne E Pemberton; *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **115**, No. 3 (Apr), 321~327.
- [4] C. D. Tait *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **142**, No. 3, 4 (Dec), 225~230.
- [5] 顾仁敖等;《苏州大学学报》(英文版), 1988, **4**, No. 4 (Oct), 622~636.
- [6] 顾仁敖;《化学通报》, 1986, **5**, No. 5 (May), 20~25.
- [7] L. A. Sanchez *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, No. 9 (Apr), 1762~1766.
- [8] D. L. Jeamair, R. P. Van Duyne; *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **84**, No. 1(Nov), 1~20.
- [9] J. F. Eans *et al.*; *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **106**, (Jan), 209~234.
- [10] R. K. Chang, T. E. Furtak Eds.; *Surface Enhanced Raman Scattering*, (Plenum, New York, 1982), p. 147, p. 293.
- [11] See ref. (10), p. 1.
- [12] B. Pettinger, U. Wenning; *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **56**, No. 2 (Jun), 253~257
- [13] See ref. (10), p. 147.
- [14] H. Wetzel *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **78**, No. 2 (Mar), 392~397.
- [15] B. Pettinger *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **78**, No. 2(Mar), 398~403.
- [16] 劳浦东, 郁祖湛;《复旦大学学报(自然科学版)》, 1986, **25**, No. 1 (Mar), 81~89.
- [17] See ref. (10), p. 281.
- [18] R. L. Birke *et al.*; in *Advances in Chemistry Series*, No. 201 *«Electrochemical and Spectrochemical Studies of Biological Redox Components»*, (Ed. by K. M. Kadish American Society 1982.) chapter 4, p. 81.

The surface enhanced Raman scattering of piperidine adsorbed on silver electrode surface in nonaqueous media

GU RENAO, ZONG YAPING AND LENG YONGZHANG

(Department of Physics, Suzhou University)

(Received 3 June 1988; revised 7 May 1989)

Abstract

This paper presents a study of surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra of piperidine adsorbed on a silver electrode surface in the methanol solution. The potential dependence of the SERS spectra and SERS spectra of piperidine during two kinds of the Oxidation-reduction cyclic pretreatment of the silver electrode are measured. We have studied the relationship of SERS of piperidine in the methanol and aqueous system. The experiments show that the enhancement factor of SERS of piperidine in methanol system is smaller than that in the aqueous system and their potential dependence is different.

Key words: surface enhanced Raman scattering; Oxidation-reduction cyclic pretreatment; silver electrode surface adsorb.