

Fe(CN)₆^{3-/4-} 在金电极上氧化还原过程的拉曼光谱研究*

顾仁敖 姚建林 袁亚仙

田中群 任斌

(苏州大学化学化工学院, 苏州, 215006) (厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室、化学系, 厦门, 361005)

摘要 用电化学现场表面增强拉曼散射光谱研究了 Fe(CN)₆^{3-/4-} 在金电极表面的氧化还原过程及吸附行为. 结果表明, Fe(CN)₆³⁻ 相对于 Fe(CN)₆⁴⁻ 能更强烈地吸附在金电极表面上, 并通过配体 CN⁻ 的 N 端吸附在电极表面.

关键词 表面增强拉曼光谱, 氧化还原对, 吸附, 电极表面

分类号 O657.37

氧化还原及吸附是最基本的电化学过程. 一般的研究方法是运用各类传统的电化学方法, 近年来尽管采用振动光谱(主要是红外光谱)进行现场研究已有报道^[1], 但由于水溶液对红外光的强烈吸收, 人们不得不使用薄层电解池, 这又给电化学研究造成了困难. 自从 Fleischmann 等^[2]发现表面增强拉曼散射(SERS)效应以来, SERS 技术以其高表面灵敏度为电化学体系电极/电解质界面结构的现场研究提供了大量分子水平的信息^[3,4].

本文利用高灵敏度的共聚焦显微拉曼系统和电化学粗糙电极方法, 选用典型的氧化还原反应体系 K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆, 运用 Raman 光谱研究了不同电位下在金电极表面的氧化还原过程和吸附行为.

1 实验方法

拉曼光谱测量在 LabRam I 型共聚焦显微拉曼系统(Dilor 公司)中完成, 该系统利用 Notch Filter 高效地滤除瑞利线, 仅需 1 个单色器, 另外配置了低噪声 CCD 检测器, 因而具有很高的灵敏度.

共聚焦显微镜物镜为 50 倍长焦距镜头, 所用狭缝和针孔的大小分别为 100 μm 和 600 μm, 激发光波长 623.8 nm, 到达样品的功率为 15 mW, 电位控制使用 173 型恒电位仪(PARC 公司).

工作电极是面积为 0.1 cm² 的纯金盘电极, 辅助电极为铂环电极, 饱和甘汞电极作参比. 工作电极首先用氧化铝粉进行机械抛光, 然后在三次蒸馏水中超声清洗, 其表面粗糙方法与 Weaver 等^[5]的粗糙方法相似. 电极放在 0.1 mol/L KCl 溶液中, 起始电位 -0.3 V, 终止电位 1.2 V, 扫描速度 500 mV/s, 其中, 在 1.2 V 时停留 1 s, -0.3 V 时停留 30 s, 如此氧化还原循环多次即得到具备 SERS 活性的粗糙金电极.

光谱电化学测量方法参见文献^[6]. 实验中所用药品均为分析纯, 溶液用三次蒸馏水配制.

2 结果与讨论

Fe(CN)₆^{3-/4-} 是交换电流大、可逆性好的体系, 是研究氧化还原反应的典型体系, 近来

收稿日期: 1996-09-06. 联系人及第一作者: 顾仁敖, 男, 56 岁, 教授.

* 国家自然科学基金和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助课题.

的研究发现其络合物离子可能直接吸附在电极上^[1].

图 1 是支持电解质为含 0.1 mol/L KCl 的 0.01 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 在粗糙金电极表面随电位变化的表面拉曼光谱图(初始电位为 400 mV). 从图 1 可见, 在电位较正的区域(100 ~ 400 mV)出现了 $\sim 2186 \text{ cm}^{-1}$ 较强峰及 2102 cm^{-1} 、 2134 cm^{-1} 较弱峰. 2186 cm^{-1} 峰随电位的负移逐渐变弱, 而电位较正时 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 尚未被还原, 溶液中只存在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. 因此, 上述 3 个峰归属于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 中 CN^- 的特征振动^[7], 同时也表明在较正电位下 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 在金电极表面的吸附能力较强. 电位进一步负移, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 逐渐被还原成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 2186 cm^{-1} 峰位移至 2176 cm^{-1} 处, 且强度随电位负移逐渐变弱, 至 -1.0 V 时该吸附信号消失; 而随电位负移时 2102 cm^{-1} 和 2134 cm^{-1} 峰在 -0.1 V 时开始逐渐变弱, 至 -0.5 V 时消失, 出现了 $\sim 2120 \text{ cm}^{-1}$ 的较强峰. 根据 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 在金电极上的氧化还原循环伏安结果, 当电极电位处在约 -0.1 V 时, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 开始被还原为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 因此在 -0.5 V 时新出现 2120 cm^{-1} 峰应归结于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 中 CN^- 的特征振动. 该峰随电位的负移强度逐渐增强, 且向低波数方向移动, -0.8 V 时达到最强(波数为 2110 cm^{-1}), 而在 -1.0 V 时强度又减弱(位移至 2100 cm^{-1}). 这说明 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在金电极上的吸附强弱与电位有关, 在 -0.8 V 附近趋于饱和, 电位更负则 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的吸附能力反而减弱. 当 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 被还原成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 时, CN^- 的振动频率降低是由于 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} 使得氧化数减少, 因而 σ 键合减弱, 从而导致 CN^- 的振动频率向低波数方向移动^[8].

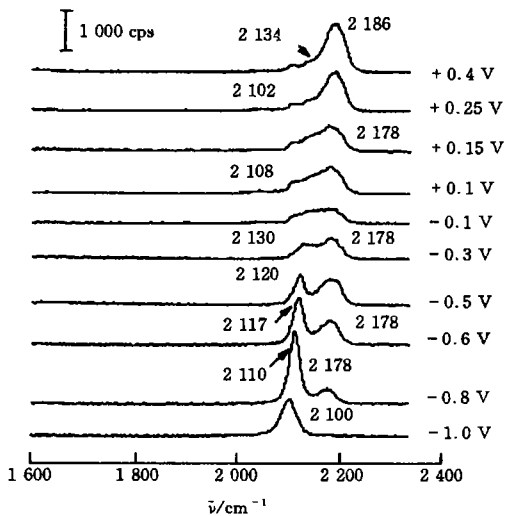


Fig. 1 Potential dependent surface Raman spectra of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ at roughened gold electrode in 0.01 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ + 0.1 mol/L KCl

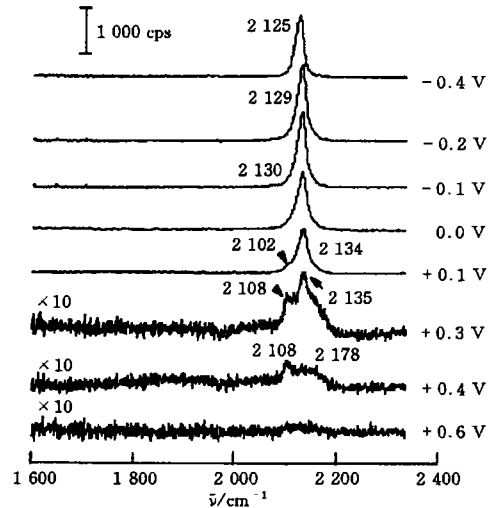


Fig. 2 Potential dependent surface Raman spectra of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ at roughened gold electrode in 0.01 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ + 0.1 mol/L KCl

图 2 是支持电解质为 0.1 mol/L KCl 的 0.01 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在粗糙金电极表面随电位变化的表面拉曼光谱图, 初始电位为 -400 mV . 从图 2 可知, 在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 未发生氧化的较负电位区, 即 -400 mV 时存在波数为 2125 cm^{-1} 的峰, 该位置与图 1 中的结果一致, 因此该峰是 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 中 CN^- 的振动造成的. 随电位正移, 该振动频率的位置向高波数方向移动, 在 $\sim 100 \text{ mV}$ 时位移至 2134 cm^{-1} 处, 同时出现在 2102 、 2178 cm^{-1} 处, 与图 1 结果对比可知, 这些峰应对应于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的吸附信号. 与图 1 不同的是在电位较 400 mV 正时,

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的吸附信号强度逐渐减弱至几乎消失. 这主要是因为随电位的正移, 金电极表面不断地氧化而失去了 SERS 活性, 即 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 并不能很强地吸附在电极表面金的氧化物上.

对比图 1 和图 2 可见, 在具备 SERS 活性的粗糙金电极表面上, 当电极电位不太高(小于 400 mV)时, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的吸附信号很强, 以致于在其应完全被还原的较负电位(-0.8 V)区域内, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的吸附信号还未消失. 这说明部分与电极表面作用的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 并不能立即被还原, 直至电极电位达到 -1.0 V 时 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的吸附信号才完全消失, 即此时电极表面仅有 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 物种.

图 2 表明, 在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的氧化电位区域内, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 迅速氧化成为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 物种, 未出现图 1 中因 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 与电极表面作用强而导致还原滞后的现象. 两者的差别说明了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 相对于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 物种与电极表面存在较强的作用, 这种与电极的相互作用是通过 CN^- 中的 N 原子垂直于电极表面而成键的^[9].

参 考 文 献

- 1 Pons S., Datta D., Mcaleer J. F. *et al.*. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **160**: 369
- 2 Fleischmann M., Hendra P. J., Mcquillan A. J. *Chem. Phys. Lett.* 1974, **26**: 163
- 3 Pemberton J. E. *In situ Studies of Electrochemical Interfaces: A Prospectus*, Berlin: VCH, 1991: 328
- 4 Perttinger B. *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, New York: VCH, 1992: 285
- 5 Leung L. W. H., Weaver M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**: 5 113
- 6 Tian Z. Q., Ren B., Mao B. W. *J. Phys. Chem., B*, 1997, **101**(8): 1 338
- 7 Lowry R. B. *J. Raman Spectrosc.*, 1991, **22**: 805
- 8 Lowry R. B. *Spectrochim. Acta*, 1993, **49A**: 831
- 9 Korzeniewski C., Severson M. W., Schmidt P. P. *et al.*. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**: 5 568

Raman Spectroscopic Studies of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ Redox Process at Gold Electrode Surfaces

GU Ren-Ao*, YAO Jian-Lin, YUAN Ya-Xian

(*Department of Chemistry Suzhou University, Suzhou, 215006*)

TIAN Zhong-Qun, REN Bin

(*State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surfaces; Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005*)

Abstract By using surface-enhanced Raman spectroscopy, we studied the redox process of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ couple on a roughened gold electrode surface. The results show that the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ is much more strongly adsorbed on the gold electrode surface, and it is via CN^- ligands interacting with gold electrode surfaces.

Keywords Surface-enhanced Raman spectroscopy, Redox couple, Adsorption, Electrode surface

(Ed.: Y, A)