

苯在铈电极上吸附的表面增强拉曼散射光谱研究

顾仁敖¹, 刘国坤^{1,2}, 任 斌², 田中群²

(1. 苏州大学化学系, 苏州 215006;

2. 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 利用成熟的电极处理方法成功地获得了苯在粗糙铈电极上电化学吸附的拉曼谱图。详细探讨了电极电位、电解质等因素对苯的电化学吸附的影响。结果表明, 苯分子吸附到粗糙铈电极上后, 表面拉曼谱图与纯苯本体谱图的差别很大, 说明吸附后的苯分子在几何及电子结构上发生了巨大变化。苯分子可能以1,3-环己二烯的结构吸附于铈电极表面。

关键词 苯; 铈电极; 电化学; 表面增强拉曼散射

中图分类号 O 657.37

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2003)06-1056-03

有机芳环化合物在工农业生产中具有许多重要用途, 因此, 芳环化合物分子和过渡金属的键合结构一直是表面科学研究的热点之一。作为最简单的芳环化合物, 苯是该方面研究的首选分子。从20世纪70年代至今, 已有大量文献报道利用各种表面科学技术研究苯在多种过渡金属单晶表面上的吸附行为、吸附/基底化合物的电子和几何结构、功函以及振动等性质^[1-7]。研究结果表明, 气相条件下苯分子主要以平躺或略倾斜方式吸附于金属表面。然而对于更有实际意义的溶液及不规整电极表面的研究则相对较少, 只有为数不多的文章报道了苯在一些贵金属及铂系金属等表面上的吸附行为^[8-13]。由于粗糙化的金属表面具有很强的SERS活性, 因此SERS技术成为人们研究苯在粗糙化金属表面吸附行为的有力工具。我们利用成熟的电极处理方法研究了苯分子在粗糙化的铈电极表面的电化学吸附行为。研究结果表明, 苯分子吸附到电极表面之后, 其原有苯环结构被破坏, 形成类似于1,3-环己二烯结构, 以垂直或倾斜方式吸附于粗糙铈电极表面。

1 实验部分

拉曼光谱检测采用法国Dilor公司的LabRam I型共焦显微拉曼系统。内置632.8 nm的He-Ne激光, 狭缝宽度200 μm , 针孔800 μm , 实验中采用50倍长焦镜头。所用工作电极为直径约2.5 mm的多晶铈电极, 辅助和参比电极分别为铂环和饱和甘汞电极(SCE), 所用溶液均用分析纯试剂和超纯水配制。工作电极处理如下: 依次用6#砂纸及3, 1和0.3 μm Al_2O_3 粉将电极抛光至镜面后, 超声除去表面 Al_2O_3 粉, 以0.5 mol/L H_2SO_4 为支持电解质, 在-0.22~0.8 V区间多次循环扫描至稳定。通过控制限流阳极电流分别为30和50 mA, 施加200 Hz的方波, 粗糙处理1.5 min并充分还原后, 即得到实验用粗糙铈电极。根据其吸/脱附氢峰的峰面积可知其粗糙度约为5^[14]。

2 结果与讨论

图1为电位预控于-0.7 V加入含有9 mmol/L苯的0.1 mol/L KCl溶液后, 表面拉曼光谱随电位的变化。苯在铈电极上吸附的拉曼光谱的主要谱峰有326, 878, 1345和3034 cm^{-1} 以及794 cm^{-1} 附近的肩峰。在整个研究电位区间内, 这些峰都无明显位移, 说明吸附态的苯在铈电极上的电化学Stark效应不明显, 同时也表明苯的这种吸附模式基本不受电极电位的影响。其中326 cm^{-1} 处的峰在KF(弱吸附离子)为支持电解质的体系中也检测到, 排除了该峰来自于Rh—Cl振动的可能, 我们推

收稿日期: 2002-08-08

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29873033和29903009)资助

联系人简介: 顾仁敖(1941年出生)男, 教授, 博士生导师, 从事光谱电化学研究 E-mail: ragu@suda.edu.cn

测该峰归属于 Rh—C 键的振动模。随着电位正移至 0.5 V, 由于电极表面的铑颗粒开始氧化, 吸附物种脱去, 此时低波数处 Rh—C 键的振动峰 (326 cm^{-1}) 被 Rh—Cl 键的振动峰 (312 cm^{-1}) 代替。苯吸附的拉曼信号完全消失, 说明苯在铑氧化物表面上的吸附能力非常弱, 且 Rh—Cl 键的振动峰随着电位的正移而出现, 说明氯离子在铑电极上的电化吸附随着电位的正移而增强。

Weaver 等^[13]曾利用 SERS 的长程效应, 借助于粗糙金的 SERS 活性, 研究了苯分子在薄层金属铑上的电化吸附行为。所得的谱图与本文结果基本类似, 但其未检测到高波数区的 C—H 振动峰, 并将其作为苯分子平躺吸附的一个重要依据。我们在高波数区清楚地检测到 C—H 振动峰, 因此可认为 Weaver 等^[13]有关苯分子在铑电极上平躺吸附模式的指认是不妥当的。为了便于实验结果的讨论, 图 2 给出液体苯的常规拉曼谱图。从图 2 可见, 最强峰为 991 cm^{-1} 的环呼吸全对称振动模式, 其次是 3062 cm^{-1} 处的 C—H 振动峰。对比图 1 可以发现, 苯分子吸附到粗糙铑电极上后, 其拉曼谱峰发生了明显变化。与苯的纯液体谱相比, 苯在铑电极上的吸附谱图中环呼吸全对称振动从 991 cm^{-1} 红移至 878 cm^{-1} , C—H 振动峰也从 3062 cm^{-1} 红移至 3034 cm^{-1} , 并且两种振动模式的相对强度发生了明显变化, C—H 振动模式的相对强度比自由苯分子强很多。以上实验结果表明, 苯分子吸附到金属铑表面后, 由于与基底的相互作用, 可能使其原有的苯环结构发生某种变形, 而不再维持原来的 D_{6h} 全对称结构。根据 SERS 的表面选择律, 垂直方向的振动模式获得最大增强。所检测到的拉曼峰基本为面内振动模式, 因此推断苯分子垂直吸附于铑电极表面。根据 SERS 增强机理的短程效应, 振动模式的增强程度与靠近电磁场距离成指数性衰减^[15,16]。从图 1 可见, Rh—C 键获得了最大增强, 而其它振动模式的增强都弱于该振动模式, 说明 Rh—C 键距表面最近, 这也从另一方面反映了苯环分子倾向于垂直或倾斜吸附于铑电极表面。

为了进一步了解苯在铑电极上的电化吸附行为, 将支持电解质改为 0.1 mol/L KF, KI 和 KBr。在氟离子体系中, 苯的吸附信号和在氯离子体系中的基本类似。-0.7 V 时苯在溴离子体系中的吸附谱图和其它两种体系中基本相同。但相同电位下苯的吸附信号明显比在氟离子和氯离子体系中的弱, 且电位正移至 -0.4 V 时苯已发生了明显的碳化(图 3), 这可能是由于溴离子与苯在铑电极上的竞争吸附阻止了苯的吸附所致。在碘离子体系中(图 4), 相同电位下苯的吸附信号更弱, 此时的信噪比较差, 这进一步说明具特性吸附的离子在铑电极上的竞争吸附阻止了苯分子的吸附, 从而导致苯吸附信号的减弱。但是随着电位的正移, 可发现位于 990 cm^{-1} 处苯的拉曼峰随着电位的正移而逐渐增强, 直至电位正移至 0.3 V 时, 该信号才随着 E 的出现而脱附。该峰的出现并未伴随有低波数的 Rh—C 振动峰, 推测可能是碘离子的诱导共吸附所引起的苯分子的物理吸附。在粗糙铂电极上同样观察到更明显的苯分子和特性吸附离子的竞争和诱导共吸附(将另文详细分析)。

比较苯在不同阴离子体系中于铑电极上的拉曼谱图可以发现, 随着阴离子特性吸附能力的增强, 吸附的苯在铑电极上的拉曼信号逐渐下降, 表明由于阴离子的竞争吸附导致苯分子在铑电极上的吸附能力大大削弱。在碘离子体系中, 990 cm^{-1} 处苯的拉曼峰随着电位的正移而逐渐增强的现象表明, 电位正移至一定时, 强特性吸附阴离子可诱导苯分子通过其吸附于铑电极表面。但 990 cm^{-1} 峰出现后,

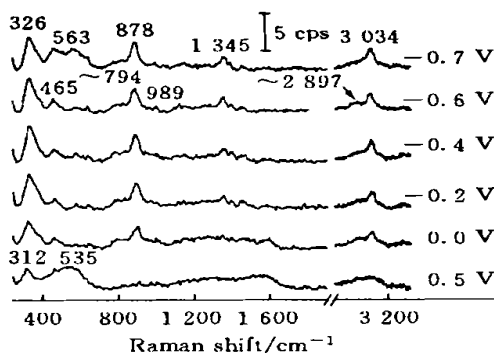


Fig. 1 Potential dependent surface Raman spectra of benzene on a roughened Rh electrode in 0.1 mol/L KCl+ 9 mmol/L benzene

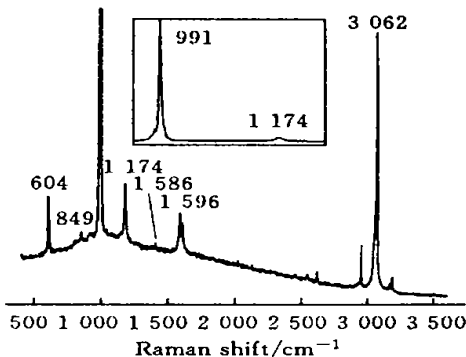


Fig. 2 Normal Raman spectrum of benzene liquid

并未检测到低波数区的Rh—C键,说明这种吸附方式属于物理吸附

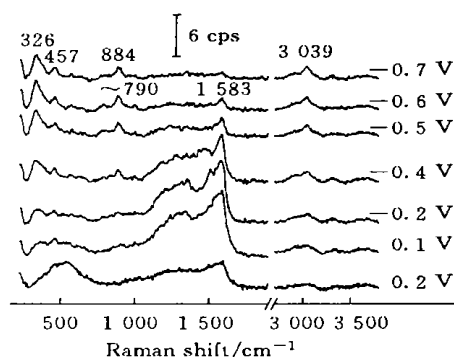


Fig. 3 Potential dependent surface Raman spectra of benzene adsorbed on roughened Rh electrode in solution of 9 mmol/L benzene+ 0.1 mol/L KBr

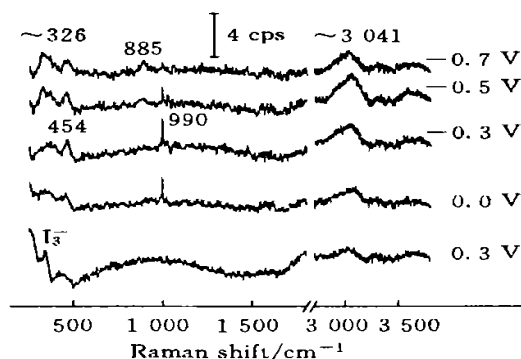


Fig. 4 Potential dependent surface Raman spectra of benzene on roughened Rh electrode in 9 mmol/L benzene+ 0.1 mol/L KI

参 考 文 献

- [1] Fischer T. E., Kelemen S. R., Bonzel H. P. *Sur Sci* [J], 1977, **64**: 157—175
- [2] Lehwald S., Ibach H., Demuth J. E. *Sur Sci* [J], 1978, **78**: 577—590
- [3] Koel B. E., Somorjai G. A. *J. Electron. Spectro. and Related Phenomena* [J], 1983, **29**: 287—292
- [4] Jakob P., Menzel D. *Sur Sci* [J], 1989, **220**: 70—95
- [5] Grassian V. H., Muettterties E. L. *J. Phys. Chem.* [J], 1987, **91**: 389—396
- [6] Mack J. U., Bertel E., Netzer F. P. *Sur Sci* [J], 1985, **159**: 265—282
- [7] Johnson K., Sauerhammer B., Timuss S. *et al.* *J. Chem. Phys.* [J], 2001: 9 539—9 548
- [8] Wan L. J., Wang C., Bai C. L. *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2001: 8 399—8 402
- [9] Schmiemann U., Jusys Z., Baltruschat H. *Electrochim. Acta* [J], 1994, **39**: 561—576
- [10] Montilla F., Huerta F., Morallon E. *et al.* *Electrochim. Acta* [J], 2000, **45**: 4 271—4 277
- [11] Rodriguez J. L., Pastor E. *Electrochim. Acta* [J], 2000, **45**: 4 279—4 289
- [12] Wolkow R. A., Moskovits M. *J. Chem. Phys.* [J], 1991, **96**: 3 966—3 980
- [13] Zou S. Z., Williams C. T., Chen E. K. Y. *et al.* *J. Phys. Chem.* [J], 1998, **102**: 9 039—9 049
- [14] Ren B., Lin X. F., Tian Z. Q. *Chin. J. Electrochem.* [J], 2001, **7**: 55—58
- [15] Gersten J. I. *J. Chem. Phys.* [J], 1980, **72**: 5 779—5 780
- [16] Gersten J. I. *J. Chem. Phys.* [J], 1980, **72**: 5 780—5 783

SERS Study of the Adsorption of Benzene on Rhodium Electrode

GU Ren-Ao^{1*}, LIU Guo-Kun^{1,2}, REN Bin², TIAN Zhong-Qun²

(1. Department of Chemistry, Soochow University, Suzhou 215006, China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The Raman spectra of benzene electrochemical adsorption on a roughened Rh electrode have been studied successfully by proper electrode treatment process. The results show that, there is a great difference between the Raman spectra of pure benzene liquid and that of benzene molecule adsorbed on the roughened Rh electrode. It is indicated that the geometry and electron structures have changed greatly after benzene molecule was adsorbed on the roughened Rh electrode. Benzene molecule may be adsorbed on the surface of the roughened Rh electrode with a structure like 1,3-cyclohexadiene. The dependence of benzene electrochemical adsorption on the electrode potential and the electrolyte has been studied in this paper.

Keywords Benzene; Rh electrode; Electrochemistry; Surface enhanced Raman scattering

(Ed: V, X)