

纯锌电极上的表面增强拉曼光谱研究

顾仁敖¹, 沈晓英¹, 刘国坤², 田中群²

(1. 苏州大学化学化工学院, 苏州 215006;

2. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 通过化学刻蚀、电化学沉积和电化学氧化还原等粗糙方法, 寻找合适的条件对锌电极表面进行预处理, 以期获得吡啶在纯锌电极上的表面增强拉曼光谱(SERS)。实验证明, 电化学氧化还原处理是最佳的选择。以 0.5 mol/L NaClO₄ 中性溶液作为电解质溶液, 分别进行电化学氧化还原循环和电位阶跃两种处理结果表明, 将还原电位和氧化电位分别控制在-1.6和-0.7 V 时, 利用共焦显微拉曼系统成功地得到了粗糙锌电极表面吸附吡啶的 SERS 信号。

关键词 锌电极; 表面增强拉曼光谱; 吡啶; 粗糙方法

中图分类号 O 657.37

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2005)08-1537-04

锌作为一种应用广泛的金属材料, 在材料科学和动力电源等领域具有十分重要的应用价值^[1,2]。人们利用传统的电化学手段对锌开展了大量的研究, 如在各种介质中的电化学行为、锌的腐蚀和防腐、锌表面钝化膜的组成、结构和性质方面的研究^[3~5], 但是传统电化学方法是以电信号作为激励和检测手段的, 不具有表征具体分子的能力, 因而无法满足人们在分子和原子水平上认识电化学界面过程的要求。

表面增强拉曼光谱技术是检测电化学界面物种的现场谱学技术之一, 具有灵敏度高、不受溶剂水的干扰和容易获得低波数振动信息等优势。但是, 自 SERS 被发现以来, 其大部分研究和应用都局限于 Ag, Au 和 Cu 这 3 种贵金属上, 阻碍了 SERS 发展成为一种可普遍适用的谱学手段。

近年来通过合适的粗糙方法已经成功地在 Pt, Rh, Fe, Co 和 Ni 等纯过渡金属表面获得了 SERS 信号, 通过电化学沉积的方法也获得了 Ru 和 Pd 上的 SERS 信号, 发现过渡金属具有两至三个数量级的增强因子, 同时利用这些具有 SERS 活性的金属基底研究了一些有重要应用的有机小分子以及无机离子的表面拉曼光谱^[6~10]。上世纪 80 年代, 一些 SERS 研究者在 Cd 和 Hg 上检测到吡啶分子的 SERS 信号后曾预言锌上应该也存在 SERS 效应^[11,12], 此后 Mo 等^[13,14]得到了酞菁钴在锌上的表面增强共振拉曼光谱, 但却一直未见纯金属锌上的 SERS 研究报道。基于锌在工业应用和基础研究方面的重要性, 本文试图通过寻找合适的电极处理方法, 在锌电极上开展电化学 SERS 研究, 以期拓宽 SERS 的研究领域并使这一现场谱学技术应用于锌的腐蚀和防腐、锌表面钝化膜的组成、结构和性质研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

SERS 测量采用法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微拉曼系统, 详细的光谱电化学测量方法参见文献[6]。该谱仪采用 632.8 nm 的 He-Ne 激光为光源, 谱仪的狭缝宽度为 200 μm, 针孔为 800 μm, 显微镜头为 50 倍的长焦镜头。电化学实验采用 CHI631A 型电化学测试系统, 现场拉曼光谱实验采用 XHD-II 型恒电位仪控制电位。所用试剂均为分析纯, 溶液均用超纯水配制。

1.2 电化学实验系统

工作电极采用直径约为 2 mm 的多晶锌电极, 锌的纯度为 99.99%, 原材料采用上海新业喷涂机

收稿日期: 2004-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29873033, 200212)资助

联系人简介: 顾仁敖(1940年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光谱电化学研究。E-mail: ragu@suda.edu.cn

械有限公司的 Zn 棒, 将 Zn 棒装入聚四氟乙烯电极套内, 用粗砂纸抛成较平的金属面, 并和铜线连接制作成工作电极。以铂环电极作为辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 文中电极电位均相对于饱和甘汞电极。

2 结果与讨论

2.1 锌电极的粗糙化预处理

金属电极表面的粗糙化预处理是获得 SERS 效应的前提条件, 到目前为止尚未见到纯锌电极的粗糙方法和表面增强拉曼光谱研究的报道。锌是 IB 族元素, 位于第三周期, 在金属活性顺序中位于铁之前, 非常活泼。借鉴 Fe, Co 和 Ni 表面的 SERS 研究^[7-9], 我们尝试用化学刻蚀、电化学沉积和电化学氧化还原等三种粗糙方法, 以吡啶作为探针分子, 检测不同方法的粗糙效果。

首先, 使用硫酸将锌进行化学刻蚀, 实验发现, 较高浓度的硫酸($> 2 \text{ mol/L}$)会使锌大块溶解无法得到宏观上比较平整的表面, 降低 H_2SO_4 浓度能够得到较均匀的灰白色粗糙表面, 但是在这种表面上未能检测到吡啶的 SERS 信号。

然后在光滑的玻璃碳电极上恒电位沉积金属锌, 根据循环伏安图(图 1)中出现锌沉积峰 c1 附近控制不同的沉积电位(-1.1, -1.2 和 -1.3 V)分别沉积 30 s 后, 再将处理后的电极小心冲洗, 并立即转移至含 0.01 mol/L 吡啶的 NaClO_4 溶液中进行拉曼光谱实验, 在 -1.0 V 到 1.6 V 电位区间内改变不同的电位值, 未检测到吡啶在电极表面吸附的 SERS 信号。虽然从肉眼看沉积的一薄层黑色的锌比较均匀, 但是它与基底的作用力很弱, 经水冲洗容易脱落。

最后寻找合适的条件对锌电极进行电化学氧化还原处理。根据金属锌的性质, 尝试使用 0.5 mol/L NaClO_4 中性溶液作为电解质溶液, 分别进行了电化学氧化还原循环和电位阶跃两种处理过程(图 2)。实验表明, 当电位负于 -1.6 V 时, 锌电极表面开始析氢, 因而将还原电位控制在 -1.6 V。多次实验结果显示, 氧化电位为 -0.7 V 时所得的粗糙锌电极能得到较好的吡啶的 SERS 信号。

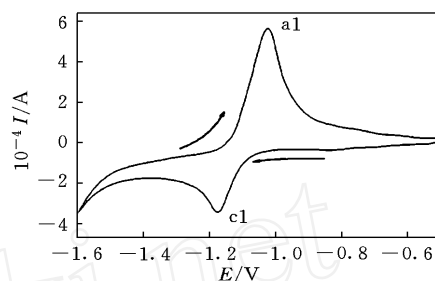


Fig 1 The cyclic voltammogram of a glass carbon electrode in 0.01 mol/L $\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ mol/L}$ Na_2SO_4 solution

Scan rate: 0.05 V/s a1: anode peak potential; c1: cathode peak potential

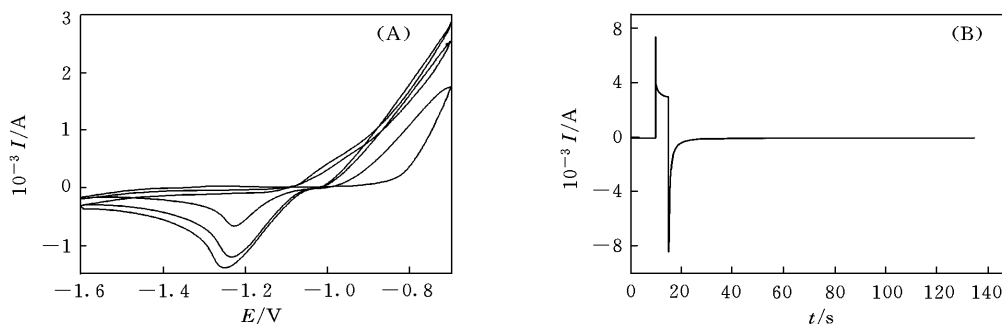


Fig 2 Two electrochemical roughening procedures for Zn electrode in 0.5 mol/L NaClO_4 solution

(A) Linear sweep oxidation-reduction cycling; Scan rate: 50 mV/s ;

(B) A double-step oxidation-reduction cycling

(1) 电化学氧化还原循环(ORC)法的具体步骤: 将锌电极进行机械抛光至镜面, 置于超纯水中超声清洗后, 转移至 0.5 mol/L NaClO_4 溶液中, 控制下限电位为 -1.6 V、上限电位为 -0.7 V, 进行 2~3 圈的循环, 最后在 -1.6 V 下还原几分钟, 直至表面呈现较均匀的灰黑色。

(2) 电化学阶跃法的具体步骤: 将锌电极进行机械抛光后置于超纯水中超声洗净, 然后转移至 0.5 mol/L NaClO_4 溶液中, 先在电位 -1.6 V 停留几分钟, 然后将电位阶跃到 -0.7 V 并停留 5 s, 最

后再阶跃回-1.6 V, 直至锌氧化物完全被还原

2.2 锌电极上的表面增强拉曼光谱

上述两种方法所得到的锌电极的粗糙表面均呈现较均匀的灰黑色, 在这两种表面检测到了吡啶吸附的 SERS 谱图(图 3).

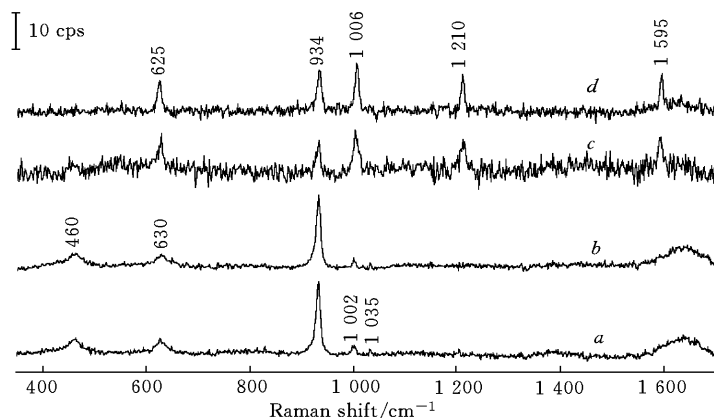


Fig 3 Raman spectra of pyridine in bulk solution of 0.01 mol/L pyridine + 0.1 mol/L NaClO₄ and adsorbed on Zn surfaces at -1.35 V with different treatments(a), mechanically polishing(b), ex-situ ORC by a double-step function(c), ex-situ ORC by linear sweep ORC(d)

Acquisition time are 200 s(a, b) and 20 s(c, d).

从图 3 中可看出, 经机械抛光处理后, 锌电极表面的吡啶信号基本上来自本体溶液, 可见这种光滑的锌电极表面没有表面增强拉曼效应。在经电化学粗糙处理后的锌电极表面检测到了吡啶的 SERS 信号(图 3 谱线 c 和 d), 它们都是在吡啶吸附信号达到最强的电位下得到的。位于 625, 1006, 1210 和 1595 cm⁻¹ 的 4 个谱峰分别指认为吡啶的环面内变形振动、全对称环呼吸振动、C—H 面内变形振动和环伸缩振动^[16]。460, 630 和 934 cm⁻¹ 来自溶液中的 NaClO₄。

以上两个电化学处理过程设定的氧化还原电位都相同, 这可能导致吡啶在这两种电极上吸附的表面增强拉曼信号强度基本相同。仔细研究图 3 谱图可以发现, 在线性扫描 ORC 处理的锌电极上, 吡啶吸附的拉曼信号(谱线 d)较阶跃 ORC 处理的拉曼信号(谱线 c)略强, 信噪比也较好, 这可能与电极表面的微观结构有关, 需要进一步研究加以佐证。

综上所述, 通过寻找合适的条件对锌电极进行了电化学氧化还原预处理, 首次检测到了吡啶在纯锌电极表面的 SERS 信号。根据共焦显微拉曼光谱仪的工作原理发展的普遍应用于增强因子计算的公式^[9]粗略估算, 在粗糙度为 2 左右的锌表面 SERS 增强因子约为两个数量级。

参 考 文 献

- [1] WANG Shao-Ming(王绍明). Master Dissertation, Mechanical and Scientific Academy[D], 2001
- [2] PENG Li(彭 历), Master Dissertation, Mid-China Normal University[D], 2001
- [3] Persson D., Axelsen S., ZOU F. *et al.* *Electrochem. Solid-state Lett* [J], 2001, **4**(20): B7—B10
- [4] Zhu F., Zhang X., Persson D. *et al.* *Electrochem. Solid-state Lett* [J], 2001, **4**(5): B19—B22
- [5] Wang L., Pu J. X., Luo H. C. *Corro. Sci* [J], 2003, **45**: 677—683
- [6] Cao P. G., Yao J. L., Ren B. *et al.* *Chem. Phys Lett* [J], 2000, **316**: 1—5
- [7] Wu D. Y., Xie Y., Ren B. *et al.* *Chem. Phys Chem. Commun* [J], 2001, **18**: 1—4
- [8] Huang Q. J., Yao J. L., Gu R. A. *et al.* *Chem. Phys Lett* [J], 1997, **271**: 101—106
- [9] Cai W. B., Ren B., Mao B. W. *et al.* *Surf Sci* [J], 1998, **9**: 406—410
- [10] GU Ren-Ao(顾仁敖), LIU Guo-Kun(刘国坤), REN Bin(任 斌) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2003, **24**(6): 1056—1058
- [11] Loo B. H. *J. Chem. Phys* [J], 1981, **75**: 5955—5956
- [12] Brolo A. G., Odziemkowski M., Irish D. E. *J. Raman Spectrosc* [J], 1988, **29**: 713—718
- [13] Mo Y. J., Zhang J. S., Li T. X. *et al.* *XIV th International Conf on Raman Spectroscopy*[M], New York: John Wiley,

1994: 650

- [14] ZHANG Jiang-Sheng (张健生), SUN Chuan-Dong (孙传东), LU Di (卢 笛) *et al.* Acta Photonica Sinica (光子学报) [J], 1999, 28: 551—554
- [15] Tian Z. Q., Ren B., Mao B. W. *et al.* J. Phys. Chem. B. [J], 1997, 101: 1338—1346
- [16] Dollish F. R., Fateley W. G., Benley F. F. Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds [M], New York: John Wiley, 1974: 204

Studies on Surface-enhanced Raman Spectroscopy on Bare Zn Electrode

GU Ren-Ao^{1*}, SHEN Xiao-Ying¹, LIU Guo-Kun², TIAN Zhong-Qun²

(1. Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006, China;

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Various roughening procedures for the bare Zn electrode such as chemical etching, electrochemical deposition and the electrochemical oxidation-reduction method were tried to obtain surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) from it and electrochemical oxidation-reduction method was proved effectively. Two electrochemical oxidation-reduction methods were described. One is linear sweep oxidation-reduction cycles (ORC) and the other is a double-step ORC. By using confocal Raman microscopy, surface enhanced Raman spectra of pyridine adsorbed on the bare roughened Zn electrodes were observed for the first time, when reduction potential was controlled at -1.6 V and oxidation potential at -0.7 V.

Keywords Zn electrode; Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS); Pyridine; Roughening method

(Ed : S, X)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(高等学校化学研究, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请70位学术造诣精深的化学家组成学术阵容强大的编委会, 其中中国科学院院士占58.6%, 由国内外著名的理论化学家唐敖庆教授任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所(ISI)的数据库和《SCI Expanded》《SCI Search》《Research Alert》《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告(JCR)公布的文献计量学数据, 该刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538。刊文长期被《中国化学化工文摘》美国《化学文摘》(C.A.)、美国《EI Compendex》俄罗斯《文摘杂志》(P. . .)和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖), 2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖。

《Chemical Research in Chinese Universities》于2004年由原季刊扩为双月刊, 16开本(A4), 每期128页, 采用微机排版, 激光照排, 80g胶版纸, 胶版印刷, 装帧质量高。国内定价9元/期(54元/年), 国内外公开发行, 国际刊号ISSN 1005-9040, 国内刊号CN 22-1183/O6, 邮发代号12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(国外发行代号: 1533BM)订阅。补订者可与本刊编辑部联系。

通讯地址: 长春市解放大路117号吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部(邮政编码: 130023)

电话: 0431-8499867 传真: 0431-8925344 E-mail: cju-f@jlu.edu.cn http://www.cju.jlu.edu.cn