

文章编号: 1004- 5929(2000) 02- 087

铁电极表面拉曼光谱的初步研究

曹佩根¹, 姚建林², 徐浩元¹, 顾仁敖^{1*}, 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: 本文成功地把表面 Raman 光谱研究拓宽到重要的过渡金属之一的铁电极上。实验尝试了多种粗糙处理方法, 如: 化学蚀刻、现场和非现场电化学氧化还原等法对铁电极表面进行处理, 并首次获得吸附在粗糙铁电极上的吡啶分子的高质量表面拉曼光谱。经过比较发现表面拉曼光谱信噪比的提高与电极表面粗糙度有很大的关系, 合适的表面粗糙度极有可能诱导出弱的表面增强拉曼散射效应。

关键词: 拉曼光谱; 铁电极; 吡啶; 吸附

中图分类号: O657. 37

文献标识码: A

Preliminary Surface Raman Spectroscopic Studies on Iron Electrodes

CAO Pei-gen¹, YAO Jian-lin², XU Hao-yuan¹, GU Ren-ao^{1*}, TIAN Zhong-qun²

(¹Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

(²State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Surface Raman spectroscopic studies have been successfully extended to Fe electrode by using a highly sensitive confocal microscope system. Different surface roughening procedures were used to obtain high-quality surface enhanced Raman spectra of pyridine adsorbed on iron electrode. Results show that proper surface roughness can not only increase the surface area but also induce a weak SERS effect. The success of obtaining surface Raman spectra from iron electrode enables us to understand the mechanism of SERS from a new point of view and to study the practical significance of corrosion and inhibition for iron.

Key words: Raman spectroscopy; iron electrode; pyridine; adsorption

收稿日期: 1999-04-27; 修改稿收到日期: 1999-07-12

基金项目: 国家自然科学基金、江苏省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项目

* 通讯联系人

引 言

1974年表面增强拉曼散射(SERS)现象发现以来,SERS技术便以其高的表面检测灵敏度和易与电化学技术相结合而成为迄今为止最灵敏的现场检测界面吸附物种的谱学技术之一。然而,强的SERS效应仅在Ag、Au、Cu三种金属上发现。尽管过渡金属不论在电化学还是在催化学方面都起着相当重要的作用,但它们的SERS效应却很弱。

八十年代初,人们经理论推算铁等过渡金属存在 $10^2 \sim 10^3$ 的SERS增强因子,但一直未能在实验上给予证实^[1]。为了获得铁表面吸附分子的拉曼散射信号,通常采用在具有强SERS活性的Ag、Au表面沉积薄层铁或在铁表面沉积银或金微粒,利用SERS电磁场机理的长程效应,获得某些吸附物种的拉曼信号^[2-4]。由于长程效应作用的距离有限,沉积的薄层铁仅为1-5个单原子层,很难均匀覆盖整个表面,于是可能出现研究的吸附质不是在过渡金属上,而是在尚未覆盖的基底金属甚至二者的联接边界上,给谱图的准确解释带来困难。最可靠并可能在该研究方向取得突破的手段是直接获得纯铁电极表面的拉曼光谱。最近我们利用新一代共焦显微拉曼谱仪和采用特殊的电极处理方法成功地把SERS研究拓宽到Fe电极上。

实验方法

拉曼光谱的测量采用Dilor公司的LabRam型共焦显微拉曼系统,详细的光谱电化学测量参见文献[5]。电位控制使用EG&G公司的PAR-173型恒电位仪。采用三电极体系,以铂环电极作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,所用试剂均为分析纯,溶液以超纯水配制。铁电极在使用前分别经6#金相砂纸、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 和 $0.05\mu\text{m}$ Al_2O_3 粉抛光至镜面,超声清洗后移入研究体系。铁电极的粗糙分别采用化学刻蚀,电化学氧化还原方法进行(见图1说明),后用超纯水冲洗,转移至光谱电解池待测。

结果与讨论

为了获得铁电极表面吸附分子的拉曼光谱,我们对Fe电极表面进行了预处理,获得

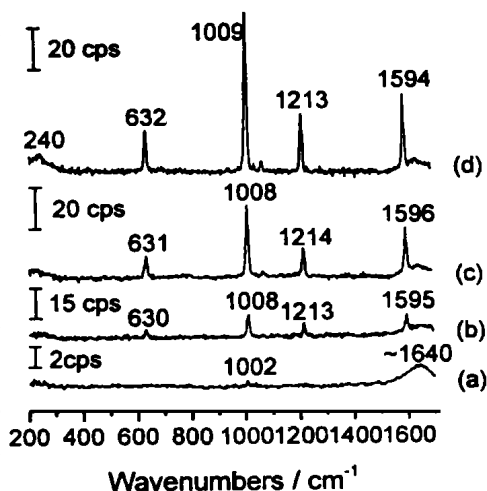


Fig. 1 Raman spectra of pyridine adsorbed on iron surfaces with different roughening procedure in solution of 0.01 M pyridine and 0.1 M KCl: (a) mechanically polishing, (b) chemical etching in 2M H_2SO_4 , (c) ex-situ ORC in 0.5 M H_2SO_4 by a double-step oxidation-reduction cycle (ORC) from -0.7 V to -0.35V where the potential was held for 15 s and then returned to -0.7 V, (d) in situ ORC in 0.01 M py + 0.1 M KCl in the spectroelectrochemical cell prior to the measurement. The excitation line was 632.8nm.

了具有一定粗糙度的电极表面。图1表示的是吡啶(Py) 吸附在用不同方法处理后的 Fe 电极上在相同电位下的表面拉曼光谱。图中的四个谱峰分别指认为 Py 的环面内变形振动 ($\sim 630\text{cm}^{-1}$)、环呼吸振动峰 ($\sim 1008\text{cm}^{-1}$)、C-H 面内变形振动峰 ($\sim 1212\text{cm}^{-1}$) 和环伸缩振动峰 ($\sim 1595\text{cm}^{-1}$)。图1a 是光亮 Fe 电极上得到的 Py 的拉曼光谱, 位于约 1640cm^{-1} 谱峰来自水的弯曲振动, Py 的环呼吸振动峰位于 1002cm^{-1} , 其值接近于溶液本体, 且未能观察到上文提到的 Py 其它三个谱峰, 因此信号实质上来自溶液本体; 经过化学刻蚀后, 表面拉曼谱峰出现且最强振动峰达 11cps (见图1b); 而在 0.5M H_2SO_4 溶液中直接非现场电化学 ORC 处理, 得到 Py 环呼吸振动峰强度可达 35cps (见图1c), 信噪比大为提高; 若在 Py 存在情况下对铁电极表面进行电化学处理, 最强谱峰强度达到 80cps 左右, 并且这时在低波数区间出现了位于 240cm^{-1} 的弱而宽的谱峰, 我们通过改变支持电解质为 NaClO_4 后仍观察到这一谱峰, 因而把它指认为 Fe-N 伸缩振动峰。经过比较发现表面拉曼光谱信噪比的提高与粗糙度的增大有很大的关系, 合适的表面粗糙度极有可能诱导出弱的 SERS 效应。

在得到成熟的 Fe 电极粗糙方法以后, 我们还开展了其他一些体系如: Fe/Pz、Fe/TU、Fe/ SCN^- 、Fe/BTAH、Fe/H 等体系的研究。这些结果表明我们已经成功地把电化学现场表面拉曼光谱研究拓宽到过渡金属铁上, 同时对铁/缓蚀体系的研究使我们能从分子水平上更好地理解缓蚀剂分子对铁的作用机理。

参考文献:

- [1] Schatz G C, Van Duyne R P. *Surf. Sci.*, 1980, 101XIV25.
- [2] Fleischman M, Tian Z Q. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217XV85.
- [3] Aramaki K, Ohi M, Uehara J. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(6) XIV525.
- [4] 顾仁敖, 邓正发, 姚建林等. *光谱学与光谱分析*, 1997, 17(6) XIV5
- [5] Tian Z Q, Ren B, Mao B W. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101XIV338.