

• 研究论文 •

## 苯乙炔吸附在金电极上的现场表面增强拉曼光谱研究

徐敏敏 邹文君 姚建林\* 范晓敏 顾仁敖

(苏州大学化学化工学院 苏州 215123)

**摘要** 采用电化学现场表面增强拉曼光谱研究了苯乙炔在金电极上的吸附行为及表面反应过程. 负电位下拉曼光谱的变化表明, 苯乙炔分子的炔端碳与金属电极成键, 分子垂直吸附于金电极表面. 在所研究的负电位区间内, 分子在电极表面的吸附取向并未随电位发生改变. 电化学现场光谱研究表明, 苯乙炔分子随电位负移, 碳碳叁键被加氢还原. 通过对比苯乙烯的现场表面增强拉曼光谱发现, 在  $-0.6\text{ V}$  至  $-1.2\text{ V}$  的电位区间内, 苯乙炔经过中间步骤生成苯乙烯, 最终被完全加氢为苯乙烷.

**关键词** 苯乙炔; 金电极; 吸附; 表面增强拉曼光谱; 表面反应

## *In Situ* Surface-enhanced Raman Spectroscopic Studies of Phenylacetylene Adsorbed on Gold Electrode

Xu, Minmin Zou, Wenjun Yao, Jianlin\* Fan, Xiaomin Gu, Renao

(Department of Chemistry, Soochow University, Suzhou 215123, China)

**Abstract** The surface reaction and adsorption behavior of phenylacetylene adsorbed on a gold electrode were studied by means of *in situ* electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). The results showed that phenylacetylene would become phenylacetylide and it was perpendicular with respect to the gold surface. The adsorption mode of phenylacetylide did not prominently change in a certain potential region. The change in the spectral features of SER spectra detected at more negative potential revealed that an addition reaction occurred with the carbon-carbon triple bond of phenylacetylene. Compared with SERS of styrene on a gold electrode, during the potential region of  $-0.6\text{ V}$  to  $-1.2\text{ V}$ , there might be styrene produced on the surface of the electrode. Finally, it would be reduced to ethylbenzene.

**Keywords** phenylacetylene; gold electrode; adsorption; surface-enhanced Raman spectroscopy; surface reaction

近年来, 分子器件<sup>[1~3]</sup>尤其是分子导线的研究备受关注. 分子导线是实现分子电路的关键环节. 其中, 苯乙炔及相关聚合物具有光导、电导、顺磁、能量迁移等特性, 而成为最为常见的一类分子导线<sup>[4]</sup>. 目前, 分子器件的研究尚处于初步阶段, 对于分子导线的表征普遍采用测定分子导线的电流/电压曲线的方法获得分子导线的集合电子输运行为, 但对单个分子的结构表征还比

较困难. 表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)凭借其极高的表面检测灵敏度, 在表面吸附、表面结构以及表面反应等领域的广泛运用, 已使其成为表面科学中常用的研究工具之一<sup>[5~8]</sup>. 早期 Abrantes 等<sup>[9]</sup>和 Weaver 等<sup>[10,11]</sup>均运用 SERS 详细研究了苯乙炔在电极上的吸附和成键方式, 并对碳碳叁键区的 SERS 谱峰裂分现象给出了解释. 然而, 他们在该现象

\* E-mail: jlyao@suda.edu.cn

Received February 12, 2008; revised July 23, 2008; accepted October 28, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20503019, 20573076)、江苏省自然科学基金(Nos. BK2005032)、教育部博士点(No. 20050285019)和江苏省“六大人才高峰”基金资助项目.

的解释上存在争议. Kim 等<sup>[12,13]</sup>通过同位素替换法对吸附在金、银溶胶和电极上的苯乙炔 SERS 进行比较研究, 认为苯乙炔以炔基碳成键并垂直吸附于电极表面, 并分析了叁键区的谱峰分裂现象. 最近, Tian 等<sup>[14]</sup>通过常规电化学方法及机械可控断裂法(MCBJ)构建了分子尺度间隙的金属电极对, 研究了分子在纳米间隔电极对中的 SERS 效应以及 SERS 强度与激光偏振方向和间隔宽度的关系. Zou 等<sup>[15]</sup>采用 SERS 研究了 PDI 分子吸附在单层金薄膜上和夹在两层金属薄膜之间信号的变化情况以及分子夹在两层金薄膜之间时 SERS 信号随外加电压变化的行为研究. 事实上, 部分不饱和烃在电极表面的行为与电极的种类和电极电位有关, 如一定的负电位下苯分子在铂电极表面可发生氢加成反应而生成环己烷<sup>[16]</sup>, 因此考察分子的表面反应行为对于选择合适的分子导线具有指导意义. 本文以苯乙炔为探针, 采用现场 SERS 研究其在金电极上随施加电位变化的表面行为, 并对可能的反应机理进行了初步探索.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

苯乙炔(phenylacetylene), 苯乙烯(Styrene)及其他试剂均为分析纯, 使用前未进一步纯化, 溶液采用三次蒸馏水, 按  $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的浓度配制. 其中电解质为氯化钾, 浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . 电化学粗糙电极在上海辰华仪器公司的 CHI631A 型电化学系统上进行. 现场拉曼光谱实验采用法国 Jobin Yvon 公司的 LabRam HR-800 型共焦显微拉曼仪, 激发光波长为 632.8 nm, 到达样品表面功率约为 1 mW.

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 金电极粗糙

采用氧化铝粉末机械抛光至光亮, 多次超声清洗后进行电化学清洗. 电解质溶液为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的硫酸, 电位区间为  $-0.2 \sim 1.2 \text{ V}$ , 扫描速度为  $100 \text{ mV/s}$ , 待氧化还原循环伏安特征稳定以后, 换用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 溶液进行电化学粗糙<sup>[16]</sup>.

#### 1.2.2 现场 SERS 光谱检测

SERS 光谱电解池采用三电极系统, 工作电极为金电极, 辅助电极为铂环电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 拉曼光谱检测时, 采用50倍长焦镜头, 记录随电位变化的 SERS 光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯乙炔在电极上的吸附

图1为吸附在金电极表面的苯乙炔随电极电位变化

的 SERS 光谱, 部分主要谱峰的指认列于表1. 其中位于  $998 \text{ cm}^{-1}$  的苯环呼吸振动峰和  $1591 \text{ cm}^{-1}$  的环伸缩振动峰在所测电位区间内未发生明显位移, 表明苯环与电极并未成键. 而图1中在  $-0.6 \text{ V}$  出现的位于  $2094 \text{ cm}^{-1}$  的  $\text{C} \equiv \text{C}$  键伸缩振动, 其频率随电位负移发生红移, 说明炔基端碳与电极表面成键的可能性较大.

Abrantes 等<sup>[9]</sup>通过在银电极上的研究, 观察到位于  $3181 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰, 认为是  $3332 \text{ cm}^{-1}$  炔端  $\text{C}-\text{H}$  振动吸收峰位移所致, 由此判断苯乙炔平躺吸附在金属表面, 其叁键的  $\pi$  电子进入金属空轨道, 同时金属电子进入苯乙炔分子空轨道, 形成  $\sigma-\pi$  键. Weaver 等<sup>[10,11]</sup>通过烯烃和炔烃的对比, 也认为苯乙炔是通过碳碳叁键的  $\pi$  电子与金属表面相互作用. Kim 等<sup>[12]</sup>通过氘代苯乙炔的端基氢的实验发现苯乙炔失去了端基氢, 成为苯乙炔基, 炔基碳再与金属成键. Kim 等<sup>[13]</sup>在金溶胶体系中, 检测到位于  $3060 \text{ cm}^{-1}$  的苯环  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动, 推断苯乙炔垂直吸附在金属表面.

本实验研究中, 炔基特征谱峰对电位变化较苯环更为敏感的实验事实说明前者与电极表面成键. 同时, 根据 SERS 选律, 苯环的面内振动模式得到较大增强说明整个分子以苯环垂直方式吸附在金属表面.

值得注意的是, 苯乙炔的普通拉曼在  $2111 \text{ cm}^{-1}$  处仅有一个归属为碳碳叁键的振动谱峰<sup>[9~11]</sup>, 而在 SERS 中该区域却有多个谱峰出现, 如图1中检测到的 1969, 2013,  $2094 \text{ cm}^{-1}$  等谱峰. 以往的研究认为这是分子吸附在金属不同的晶面上所致<sup>[9]</sup>, 或由于在电极表面反应生成了炔化物、环状或开链的低聚物<sup>[10,11]</sup>, 或认为这是受费米共振效应影响以及在电极表面存在两种不同的吸附位, 其中一种吸附位苯乙炔吸附较牢, 另一种则是苯乙炔分子与支持电解质阴离子发生竞争吸附, 由此产生了叁键区的多峰现象<sup>[12,13]</sup>. 在我们的实验中, 位于  $2013 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰先略有加强, 然后随电位负移逐渐减弱直至  $-1.0 \text{ V}$  时消失, 整个过程中没有发生明显的位移. 而位于  $2094 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰在  $-0.6 \text{ V}$  时出现, 并随电位负移逐渐增强, 频率随电位负移出现红移, 这与 Kim 等<sup>[12,13]</sup>的结果相吻合. 图2为一定电位区间该谱峰频率随电位变化的线性关系, 其斜率约为  $30 (\text{cm}^{-1})/\text{V}$ . 说明分子的叁键与电极表面作用, 吸附方式在该电位区间内未发生改变, 这与前面分析一致. Kim 等<sup>[13]</sup>研究苯乙炔吸附在金溶胶上时, 发现位于 1962 和  $1985 \text{ cm}^{-1}$  两处肩峰. 而我们只观察到位于  $1969 \text{ cm}^{-1}$  谱峰, 这与 Kim 的研究结果略有不同. 究其原因, 一方面溶胶和粗糙电极表面存在差异; 另一方面, 不同的环境条件(诸如不同的激光频率和功率, 不同的电解质等)可能导致苯乙炔发生聚合, 甚至生成了金属炔化物.

表1 苯乙炔、苯乙烯和苯乙烷的主要谱峰归属<sup>[13,19,20]</sup>

Table 1 The assignment of main Raman and SERS bands of phenylacetylene, styrene and ethylbenzene

| Phenylacetylene |               |               | Styrene |            |               | Ethylbenzene | Assignment <sup>a</sup>                                           |
|-----------------|---------------|---------------|---------|------------|---------------|--------------|-------------------------------------------------------------------|
| Raman           | SERS (-0.4 V) | SERS (-1.4 V) | Raman   | SERS (OCP) | SERS (-1.2 V) | Raman        |                                                                   |
| 2111            | 2013          |               | 1631    | 1532       |               |              | ethynyl $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$                             |
|                 |               |               |         |            |               |              | vinyl $\nu(\text{C}=\text{C})$                                    |
| 1599            | 1591          | 1585          | 1601    | 1595       | 1584          | 1606         | $\nu(\text{C}-\text{C})$                                          |
| 1489            | 1482          | 1481          | 1495    |            | 1479          | 1497         | $\nu(\text{C}-\text{C})$                                          |
|                 |               |               | 1412    | 1403       |               |              | Vinyl $\delta(\text{=CH}_2)$                                      |
| 1194            | 1200          | 1202          | 1203    | 1196       | 1201          | 1202         | $\nu(\text{C}-\text{X})$                                          |
| 1177            | 1175          | 1178          | 1181    | 1179       | 1178          | 1184         | $\beta(\text{C}-\text{H})$                                        |
|                 |               | 1100          |         |            | 1100          | 1093         | $\beta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{C})$               |
|                 |               | 1062          |         |            | 1062          | 1066         | $\beta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$                               |
| 1027            | 1025          | 1035          | 1033    | 1031       | 1030          | 1031         | $\beta(\text{C}-\text{H})$                                        |
| 1000            | 998           | 1002          | 999     | 999        | 1001          | 1004         | Ring breathing                                                    |
|                 |               | 976           |         |            | 974           | 966          | $\gamma(\text{C}-\text{H})$                                       |
|                 |               | 911           | 909     |            | 912           | 906          | $\gamma(\text{C}-\text{H})$                                       |
|                 |               | 884           |         |            | 889           | 846          | $\gamma(\text{C}-\text{H})$                                       |
| 762             | 787           | 768           | 774     | 774        | 768           | 770          | $\alpha(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ X-sens                       |
| 622             | 620           | 621           | 620     |            | 618           | 620          | $\alpha(\text{C}-\text{C}-\text{C}) + \gamma(\text{CC}-\text{H})$ |
|                 |               | 560           |         |            | 560           | 556          | $\beta(\text{C}-\text{H})$                                        |

<sup>a</sup>  $\alpha$  and  $\beta$ , in-plane deformation;  $\gamma$ , out-of-plane deformation;  $\nu$ , stretching; X-sens, substituent sensitive mode.

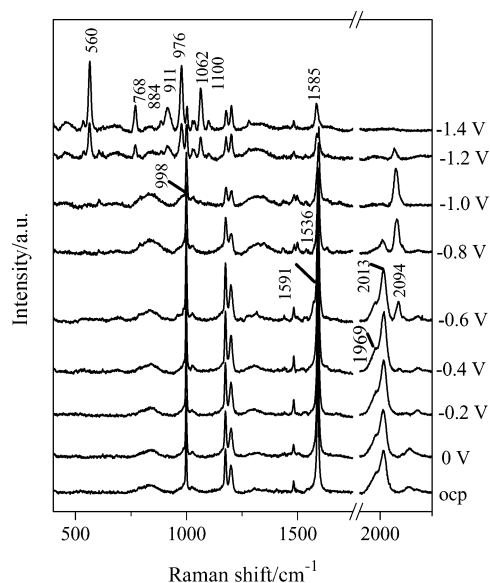


图1 吸附在金电极表面的苯乙炔随电位变化的 SERS 谱图  
Figure 1 Potential dependent SERS spectra of phenylacetylene adsorbed on the gold electrode

## 2.2 电极表面的反应及其机理

除了以上对吸附方式、表面结构及叁键区多峰现象的研究外, 苯乙炔分子在金属表面可能发生的反应对于合适分子导线的选择尤为重要, 但迄今为止相关研究却未见报道. 为此, 我们利用现场 SERS 对苯乙炔分子在金电极表面反应及机理进行了初步探讨. 图 1 中当电位逐渐负移至 -1.2 V 时, SERS 谱特征发生了明显变化,

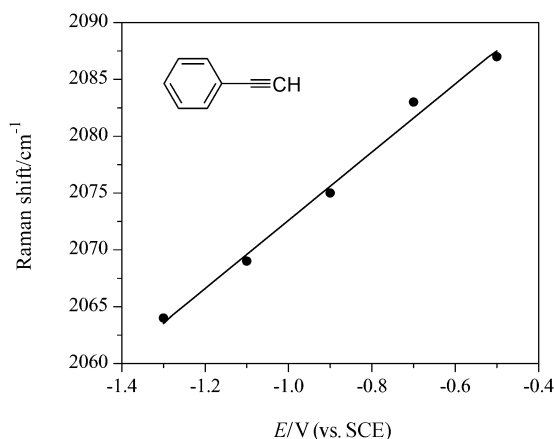


图2 2094  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰随电位的位移变化曲线  
Figure 2 Potential-Raman shift profile of the band at 2094  $\text{cm}^{-1}$

在 560, 768, 884, 911, 976, 1062, 1100  $\text{cm}^{-1}$  等多处有新峰生成, 同时观察到体系电流发生突变, 说明在此电位下, 电极表面可能发生反应生成了新物质. 由于研究体系在水溶液中进行, 且反应在极端负电位下发生, 初步推测苯乙炔分子发生了加氢还原反应, 而加氢反应可能在具有不饱和键的苯环和叁键上发生.

由图 1 可见, 即使电位负移至 -1.4 V, 仍能检测到苯环呼吸和伸缩振动(998, 1591  $\text{cm}^{-1}$ ), 由此说明苯环并没有被加氢, 这是由于苯环未与金属表面直接成键, 受金属表面电位以及表面吸附氢的影响较小. 同时, 可观

察到这两个峰强度有所降低, 这一方面由于极端负电位下析氢, 表面吸附分子脱附; 另一方面由于加氢产物在该电位下与电极表面作用较弱, 苯乙炔难溶于水, 因此可能以物理吸附方式在表面富集, 这与以前观察到苯的加氢现象相似<sup>[16]</sup>. 而叁键与金属表面直接成键, 其受电极表面电位影响较大, 因此可认为碳碳叁键在负电位下被加氢还原, 其加氢产物为苯乙烯或苯乙烷. 为了确认最终生成产物的组成, 以苯乙烯为探针分子进行现场 SERS 的研究(如图 3 所示). 开路电位下, 谱峰中并没有出现如图 1 在极端负电位下检测到的新峰, 可见在极端电位下电极表面生成的并不是苯乙烯. 事实上, 苯乙烯仍有可能被加氢生成苯乙烷, 为此在苯乙烯体系中将电位逐渐负移, 在  $-1.2\text{ V}$  时也观察到新峰(如图 3 所示). 图 1 中  $-1.2\text{ V}$  时检测的 SERS 光谱特征与图 3 在  $-1.2\text{ V}$  时的光谱特征相吻合, 且与苯乙烷的拉曼谱峰特征相对应(如图 4), 说明苯乙炔和苯乙烯均会在负电位下被加氢还原, 最终生成苯乙烷, 以上研究可确定最终产物为苯乙烷, 且苯乙炔的叁键可能是分步完成加氢. 图 1 中, 当电位调至  $-0.6\text{ V}$  时,  $1536\text{ cm}^{-1}$  出现一弱峰, 直至  $-1.2\text{ V}$  大量新峰生成时消失. 图 3 中苯乙烯的  $1532\text{ cm}^{-1}$  峰也在大量新峰生成时消失. 而位于  $1532\text{ cm}^{-1}$  的谱峰可能是发生红移的碳碳双键的特征谱峰<sup>[17,18]</sup>. 所以在  $-0.6\text{ V}$  至  $-1.2\text{ V}$  的电位区间内, 苯乙炔经过中间步骤生成苯乙烯, 最终被完全加氢为苯乙烷.

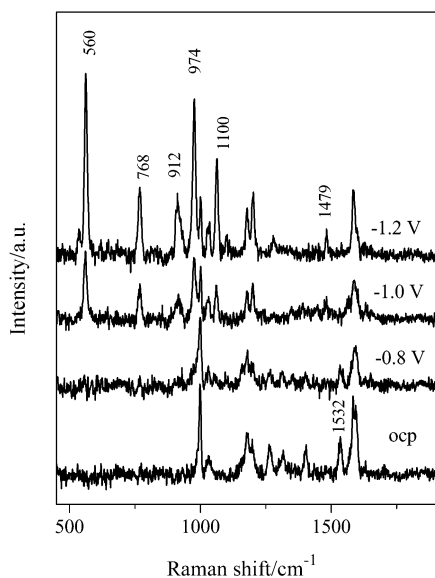


图 3 金电极表面苯乙烯现场电化学 SERS 光谱

Figure 3 Potential dependent SER spectra of styrene adsorbed on the gold electrode surface

### 3 结论

负电位下苯乙炔分子现场拉曼光谱的变化研究表

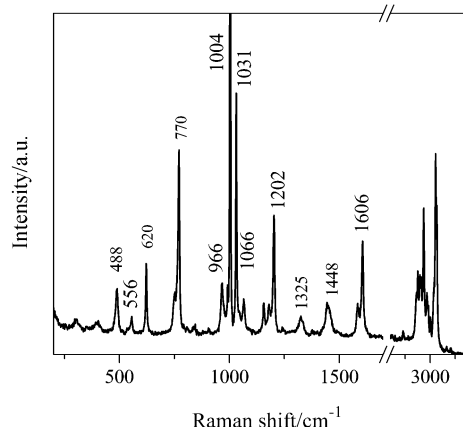


图 4 苯乙烷的普通拉曼光谱

Figure 4 Normal Raman spectrum of ethylbenzene

明苯乙炔分子垂直吸附在金电极表面, 炔基碳与电极表面成键. 一定电位区间内, 分子在电极表面的吸附方式并未发生改变. 同时, 随着电位逐渐变负, 苯乙炔的苯环没有被加氢, 而碳碳叁键被完全加氢, 且加氢过程通过中间步骤生成苯乙烯, 最终被还原成苯乙烷.

### References

- 1 Badjic, J. D.; Balzani, V.; Credi, A.; Silvi, S.; Stoddart, J. F. *Science* **2004**, 303, 1845.
- 2 Hugel, T.; Holland, N. B.; Cattani, A.; Moroder, L.; Seit, M.; Gaub, H. E. *Science* **2002**, 296, 1103.
- 3 Gittins, D. I.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *Nature* **2000**, 408, 67.
- 4 Rainer, E. M.; François, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1350.
- 5 Tian, Z.-Q.; Ren, B.; Wu, D.-Y. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9463.
- 6 Nie, S. M.; Emory, S. R. *Science* **1997**, 275, 1102.
- 7 Jiang, Y.; Cui, Y.; Yao, J.-L.; Gu, R.-A. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 240 (in Chinese).  
(蒋芸, 崔颜, 姚建林, 顾仁敖, 化学学报, **2006**, 64, 240.)
- 8 Ling, L.; Xu, M.-M.; Gu, R.-A.; Yao, J.-L. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 779 (in Chinese).  
(凌丽, 徐敏敏, 顾仁敖, 姚建林, 化学学报, **2007**, 65, 779.)
- 9 Abrantes, L. M.; Fleischmann, M.; Hill, I. R.; Peter, L. M. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 164, 177.
- 10 Patterson, M. L.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5046.
- 11 Feilchenfeld, H.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4216.
- 12 Lee, T. W.; Kim, K.; Kim, M. S. *J. Mol. Struct.* **1992**, 274, 59.
- 13 Joo, S. W.; Kim, K. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, 35, 549.
- 14 Tian, J.-H.; Liu, B.; Li, X.-L.; Yang, Z.-L.; Ren, B.; Wu,

- S.-T.; Tao, N.-J.; Tian, Z.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14748.
- 15 Jaiswal, A.; Kusha, G.; Zou, S.-Z. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 120.
- 16 Yao, J.-L. *Ph.D. Thesis*, Xiamen University, Xiamen, **2002** (in Chinese).  
(姚建林, 博士论文, 厦门大学, 厦门, **2002**.)
- 17 Paulo, J. A.; Ribeiro, C.; Amado, A. M.; Teixeira-Dias, J. J. C. *J. Raman Spectrosc.* **1996**, 27, 155.
- 18 Granadino-Rolán, J. M.; Fernández-Gómez, M.; Navarro, A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 372, 255.
- 19 Fishman, A. I.; Klimovitskii, A. E.; Skvortsov, A. I.; Remizov, A. B. *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, 60, 843.
- 20 Noda, L. K.; Sala, O. *Spectrochim. Acta, Part A* **2000**, 56, 145.

(A0802122 Chen, J.; Dong, H.)