

DOI: 10.13208/j.electrochem.130888

Artical ID:1006-3471(2014)03-0272-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(3): 272-276

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Au@SiO₂膜/Ti电极吸附吡啶的 表面增强拉曼光谱研究

徐敏敏, 刘 可, 郭清华, 姚建林*

(苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123)

摘要: 基于壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱技术, 合成了Au@SiO₂纳米粒子, 并对其进行了相关表征. 结果表明, 包裹的二氧化硅层连续、致密, Au@SiO₂膜/Ti电极上可获得吸附吡啶分子的高质量表面增强拉曼光谱(SERS)信号. 通过Pt, Ni电极的测试, 证实该信号源于吸附在基底表面的吡啶分子. 此外, Au@SiO₂膜/Ti电极上吸附吡啶分子的现场SERS光谱研究表明: 在-0.1 ~ -0.6 V电位区间, 吡啶分子平躺吸附; 从-0.6 V起, 吸附的吡啶分子由平躺逐渐转变为垂直; 而当电位为-1.2 V时, 电极表面析氢, 吡啶脱附.

关键词: 表面增强拉曼光谱; 钛电极; Au@SiO₂纳米粒子; 吡啶

中图分类号: O657.37

文献标识码: A

金属钛是一种重要的过渡金属, 人们已经对钛的电化学行为、腐蚀及防腐蚀、表面钝化膜等方面进行了大量研究^[1-3], 其中多数研究与金属钛的表面直接相关. 表面增强拉曼光谱(SERS)可在分子水平上获得吸附在固体表面的反应物、最终产物甚至中间产物的信息, 实时监测反应过程. Tian课题组在多种过渡金属(如Pt、Pd、Rh、Ru、Ni等)表面^[4-6]获得了表面增强信号. 作者课题组曾粗糙化处理纯钛电极表面并获得SERS光谱^[7]. 然而, 该方法获得的SERS增强效应较弱, 灵敏度较低, 不能满足高灵敏监测表面过程的需求, 从而限制了SERS在金属钛领域的应用.

最近, Tian课题组首创壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy, SHINERS)新技术^[8]. 该技术利用内核的长程增强效应, 采用Au@SiO₂纳米粒子增强基底吸附分子的信号. 因惰性壳层极薄, 既能发挥内核的强SERS效应, 又隔绝内核与待测分子的直接接触, 可获得真实来源于基底的SERS信号. 该技术使SERS光谱成为一种更通用的检测技术. SHINERS技术为钛金属表面的研究提供了切实可行的方法, 本文利用该技术深入探索了钛电极表

面吡啶分子的吸附情况.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

柠檬酸三钠、氯金酸、硅酸钠、吡啶等试剂均为分析纯. 溶液采用Milli-Q超纯水配制. 纳米粒子表征使用高分辨透射电子显微镜(TecnaiG20型, 荷兰FEI). 拉曼光谱实验使用共聚焦显微拉曼光谱仪(HR800型, 法国Jobin Yvon), 以632.8 nm的He-Ne激光作为光源, 到达样品表面功率约为1 mW, 积分时间10 s. 电化学实验在电化学测试系统(CHI631B型, 上海辰华)上完成.

1.2 Au@SiO₂核壳纳米粒子

将100 mL HAuCl₄ (1.0×10⁻⁴ g·mL⁻¹)水溶液磁力搅拌加热回流至沸腾, 并迅速加入新鲜配制的0.7 mL柠檬酸三钠(1.0×10⁻² g·mL⁻¹)水溶液, 持续搅拌回流15 min冷却至室温, 即得直径为55 nm的Au纳米粒子^[9]. 然后将30 mL Au纳米粒子在搅拌下加入404 μL氨丙基-3-甲氧基硅烷(1 mmol·L⁻¹, APTMS)溶液, 15 min后再加入3240 μL的硅酸钠(0.54%)水溶液, 继续搅拌3 min, 再转移至100 ℃的沸水浴中, 1 h后可得4 ~ 5 nm壳层厚度的Au@SiO₂纳米粒子.

收稿日期: 2013-09-13, 修订日期: 2013-11-29 * 通讯作者, Tel: (86-512)65880359, E-mail: jlyao@suda.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21073128, No. 21033007, No. 20973120, No. 21303115) 和江苏省自然科学基金项目 (No. BK2012187)资助

1.3 Ti/Au@SiO₂膜电极

将直径约为2 mm的电极按以下方法处理: 用6#砂纸、3 μm、1 μm和0.5 μm的Al₂O₃粉依次抛光多晶钛圆柱电极(φ = 2 mm)呈镜面, 超声清洗, 将Au@SiO₂纳米粒子浓缩液滴于Ti电极表面, 真空抽干即可。

1.4 现场SERS实验

三电极系统由膜电极、饱和甘汞参比电极(SCE)、铂环辅助电极、0.01 mol·L⁻¹吡啶探针分子、0.1 mol·L⁻¹ KCl支持电解质溶液组成。调控恒电位仪电位, 现场检测, 并记录电位-SERS谱图。

2 结果与讨论

2.1 Au@SiO₂核壳纳米粒子的表征

图1为Au@SiO₂纳米粒子的透射电镜照片(TEM)。从照片中可以看出, Au核直径约50 nm, SiO₂层厚度约4 nm。图2是Au纳米粒子和Au@SiO₂纳米粒子/GC电极的循环伏安曲线。Au纳米粒子/GC电极在0.9 V左右出现了1个典型的金氧化物还原峰, 而Au@SiO₂纳米粒子/GC电极的循环伏安曲线没有该峰, 说明Au@SiO₂纳米粒子内核的Au不与电极直接接触, 因此无金的氧化还原峰, 这可视为Au表面包裹了一层连续致密的SiO₂。

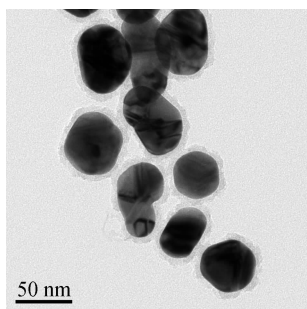


图1 Au@SiO₂纳米粒子的透射电镜图

Fig. 1 TEM image of Au@SiO₂ nanoparticles

2.2 Au@SiO₂膜/Ti电极上吡啶的SERS

图3给出以吡啶为探针分子、Au@SiO₂膜/Ti电极在0.01 mol·L⁻¹吡啶 + 0.1 mol·L⁻¹ KCl溶液中得到的SERS信号。由图3所知, 该膜电极得到了高质量的吡啶的SERS信号, 表明吡啶分子在Ti电极上存在较强的吸附, 较强的峰位于1008 cm⁻¹、1036 cm⁻¹、1066 cm⁻¹和1593 cm⁻¹, 其分别归属为全对称环呼吸振动、三角环呼吸振动、C—H键面内弯曲振动

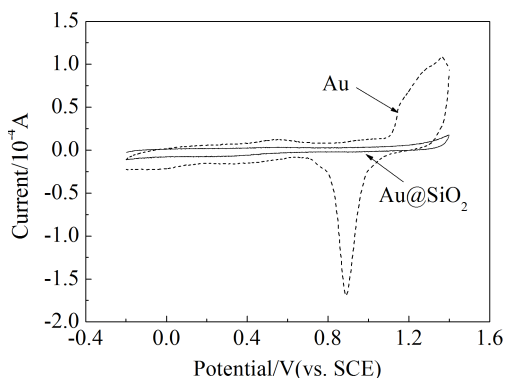


图2 Au和Au@SiO₂纳米粒子/GC电极在0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄中的循环伏安曲线(扫速0.1 V·s⁻¹)

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Au and Au@SiO₂ on glassy carbon electrode in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution (scan rate: 0.1 V·s⁻¹)

和环伸缩振动^[10]。据上文分析, Au@SiO₂纳米粒子壳层致密, 因此, 该信号只能来自钛电极表面吸附的吡啶分子。与其它过渡金属上的SERS谱图相比, 吡啶吸附的主要特征谱峰相似, 与以往文献报道相符, 从而反映了钛电极表面的吡啶吸附情况。

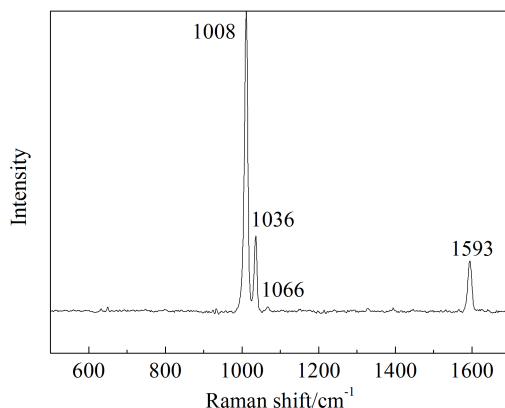


图3 Ti/Au@SiO₂膜电极在0.01 mol·L⁻¹吡啶 + 0.1 mol·L⁻¹ KCl溶液开路电位下的SERS光谱

Fig. 3 SERS spectrum of pyridine adsorbed on Au@SiO₂/Ti electrode at open circuit potential in solution of 0.01 mol·L⁻¹ pyridine and 0.1 mol·L⁻¹ KCl

2.3 Au@SiO₂膜

为了确认吡啶信号是否真实地源于钛电极表面, 可用常用金属基底的膜电极与传统电化学粗糙的电极的SERS光谱进行对比。在SERS检测中, 铂是采用较多的金属电极, 其粗糙方法也较成熟。

图4A给出了Au@SiO₂纳米粒子在铂电极上, 0.01 mol·L⁻¹吡啶 + 0.1 mol·L⁻¹ KCl溶液的现场SERS光谱(参见文献^[4]). 从图4A可以看出, Pt膜电极SERS光谱与传统电化学粗糙Pt电极的SERS光谱基本一致, 且其SERS信号更强, 说明Au核长程增强效应更明显. 若换成Ni电极, 吡啶探针分子的SERS谱如图4B所示. 其结论与Pt电极的相似, 即Au@SiO₂仅作为SERS信号的增强体, 对分子在待测电极的吡啶吸附行为不产生直接的影响.^[4]

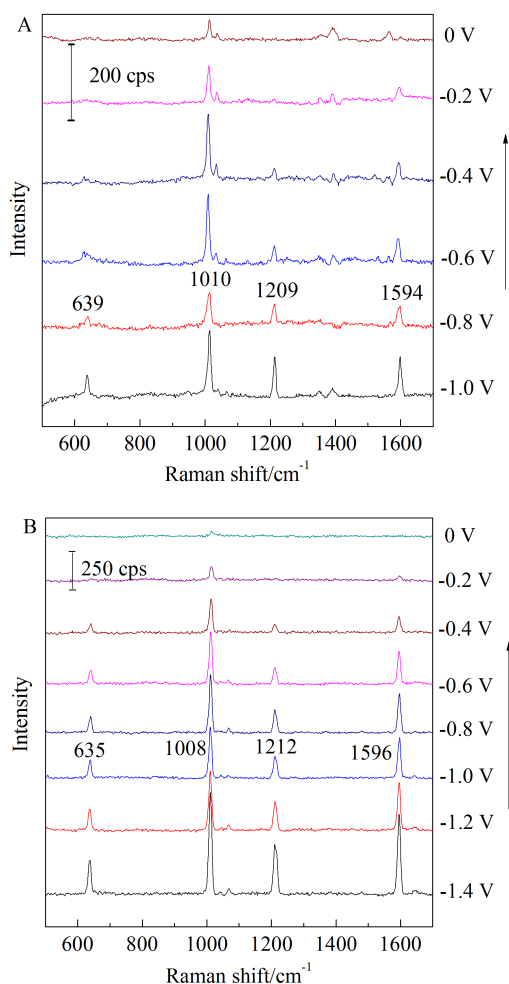


图4 Au@SiO₂/Pt(A)和Au@SiO₂/Ni(B)电极吡啶吸附的电位变化-现场SERS光谱曲线

Fig. 4 Potential dependent SERS spectra of Py adsorbed at the surface of Au@SiO₂ film/Pt (A) and Au@SiO₂ film/Ni (B) electrodes

2.4 Au@SiO₂/Ti膜电极的吡啶吸附现场SERS光谱

图5为Au@SiO₂膜/Ti电极在0.01 mol·L⁻¹吡啶 +

0.1 mol·L⁻¹ KCl溶液随电位变化的现场SERS光谱曲线. 从-0.1 V电位向负电位调节, 记录SERS信号的变化. 由图5可知, 电位负移过程中, 吡啶特征峰强度逐步增强, 约-1.1 V其信号强度达到最大. -0.6 V可观察到两个新峰, 分别为635 cm⁻¹及1214 cm⁻¹, 指认为面内环变形振动及CH键面内变形振动^[11-12]. 此外, 在-0.9 V出现的664 cm⁻¹指认为环面内变形, 1500 cm⁻¹和1561 cm⁻¹指认为环伸缩振动^[13-14]. 据SERS选律^[15], 当吡啶环垂直吸附时, 其面内振动较强, 说明此时吡啶环由平躺吸附转变为垂直吸附, 如图6所示. 并且, 这两个峰的绝对强度均随着电位负移逐步增大, 更多的吡啶分子以垂直或接近垂直的方式吸附于表面. 当电位调至-1.2 V, 电极表面有气泡溢出, 开始析氢, 同时吡啶在钛电极表面脱附, 其特征峰消失. 这表明, SHINERS技术能很好地满足钛电极上现场高灵敏度检测.

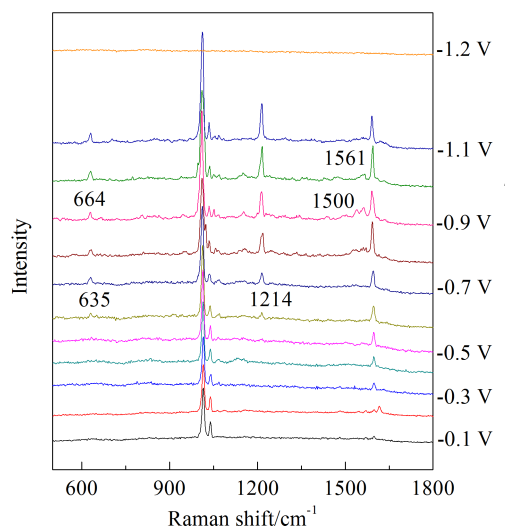


图5 Au@SiO₂膜/Ti电极在0.01 mol·L⁻¹吡啶+0.1 mol·L⁻¹ KCl溶液吡啶吸附的电位-现场SERS光谱曲线

Fig. 5 Potential dependent SERS spectra of Py adsorbed on the surface of Au@SiO₂/Ti electrode in the solution of 0.01 mol·L⁻¹ Py and 0.1 mol·L⁻¹ KCl

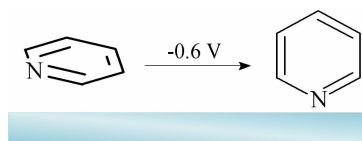


图6 吡啶吸附方式变化示意图

Fig. 6 Schematic diagram for transformation of adsorbed Py under the varying potentials

3 结 论

合成了壳层隔绝纳米粒子 Au@SiO₂, 制得 Au@SiO₂/Ti膜电极, 可获得金属钛表面吸附吡啶分子的高质量的SERS信号. 通过Pt、Ni膜电极, 证实了该膜电极能真实地获得基底表面吸附吡啶分子的信号. Au@SiO₂/Ti膜电极吸附吡啶的现场SERS光谱确证: 在-0.1 ~ -0.6 V电位区间, 吡啶分子平躺吸附; -0.6 V开始, 吸附吡啶分子由平躺逐渐转变为垂直; 而在-1.2 V, 电极表面析氢, 吡啶脱附.

参考文献(References):

- [1] Fushimi K, Okawa T, Azumi K, et al. Oxide film on a polycrystalline titanium electrode observed with a scanning electrochemical microscope[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(2): 524-529.
- [2] Parkera E R, Thibeault B J, Aimic M F, et al. Inductively coupled plasma etching of bulk titanium for MEMS applications[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(10): C675-C683.
- [3] Riedel N A, Williams J D, Popat K C. Ion beam etching titanium for enhanced osteoblast response[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(18): 6087-6095.
- [4] Ren B, Huang Q J, Cai W B, et al. Surface Raman spectra of pyridine and hydrogen on bare platinum and nickel electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 415(1/2): 175-178.
- [5] Gao J S, Tian Z Q. Surface Raman spectroscopic studies of ruthenium, rhodium and palladium electrodes deposited on glassy carbon substrates [J]. Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1997, 53(10): 1595-1600.
- [6] Huang Q J, Yao J L, Gu R A, et al. Surface Raman spectroscopic studies of pyrazine adsorbed onto nickel electrodes [J]. Chemical Physics Letters, 1997, 271 (1/3): 101-106.
- [7] Qin W(秦维), Yao J L(姚建林), Gu R A(顾仁敖). Studies of surface-enhanced Raman spectroscopy on bare Ti electrode[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2009, 29(12): 3300-3303.
- [8] Li J F, Huang Y F, Ding Y, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature, 2010, 464: 392-395.
- [9] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. Nature Physical Science, 1973, 241: 20-22.
- [10] Bilmes S A, Rubim J C, Otto A. SERS from pyridine adsorbed on electrodispersed platinum electrodes[J]. Chemical Physics Letters, 1989, 159(1): 89-96.
- [11] Walters V A, Snavely D L, Colson S D, et al. New vibrational constants for pyridine from low-temperature and high-resolution infrared spectra[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1986, 90(4): 592-597.
- [12] Wiberg K B, Walters V A, Wong K N, et al. Azines: Vibrational force field and intensities for pyridine[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1984, 88(24): 6067-6075.
- [13] Zhao L L, Jensen L, Schatz G C. Pyridine-Ag₂₀ cluster: A model system for studying surface-enhanced Raman scattering[J]. Journal of the American chemical society, 2006, 128(9): 2911-2919.
- [14] Huang Q J, Lin X F, Yang Z L, et al. An investigation of the adsorption of pyrazine and pyridine on nickel electrodes by *in situ* surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 563(1): 121-131.
- [15] Moskovits M, Suh J S. Surface selection rules for surface-enhanced Raman spectroscopy: Calculations and application to the surface-enhanced Raman spectrum of phthalazine on silver [J]. The Journal of physical Chemistry, 1984, 88(23): 5526-5530.

Surface Enhanced Raman Spectroscopic Studies of Pyridine Adsorbed on Ti/Au@SiO₂ Film Electrode

XU Min-min, LIU Ke, GUO Qing-hua, YAO Jian-lin*

*(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University,
Suzhou 215123, Jiangsu, China)*

Abstract: This study was performed based on shell-isolated nanoparticles-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS) technology. The Au@SiO₂ nanoparticles were prepared and characterized by TEM and cyclic voltammetry. It was shown that the shell of SiO₂ was compact. The high quality signal measured by surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) was obtained from the adsorbed pyridine on Ti/Au@SiO₂ electrode. The origin of the SERS signals was further confirmed by testing Pt and Ni electrodes. In addition, potential dependent adsorption behavior was investigated. It was found that pyridine was adsorbed parallel on the surface from -0.1 V to -0.6 V, and converted to perpendicular adsorption from -0.6 V. At last, pyridine was desorbed from the electrode accompanied with hydrogen evolution when the potential moved to -1.2 V.

Key words: surface enhanced Raman spectroscopy; Ti electrode; Au@SiO₂ nanoparticles; pyridine