

DOI: 10.13208/j.electrochem.150413

Artical ID:1006-3471(2015)04-0319-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 319-325

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 碱性体系中金电极表面硫氰根离子的宽带和频光谱研究

徐 媚,王静静,皇甫至超,王 瑛,何玉韩,王朝晖\*

(厦门大学化学化工学院,固体表面物理化学国家重点实验室,  
谱学分析与仪器教育部重点实验室,福建 厦门 361005)

**摘要:** 本文使用宽带和频光谱研究不同电位下碱性溶液中多晶金电极表面硫氰根离子( $\text{SCN}^-$ )的吸附行为. 在  $-1.1\text{ V} \sim 0.2\text{ V}$  (vs. SCE), C—N 伸缩振动的 Stark 斜率的变化表明,随着电位正移, $\text{SCN}^-$  在金电极表面从 N 端吸附变为 S 端吸附. 在较正电位下, C—N 伸缩振动具有 Fano 线型. 这是因为金的费米能级随电位的正移而降低,和频过程中金的电子跃迁方式从带内跃迁( $\text{sp} \rightarrow \text{sp}$ )变为带间跃迁( $\text{d} \rightarrow \text{sp}$ ),造成金基底与表面吸附  $\text{SCN}^-$  和频信号的相对相位改变. 实验表明,通过研究和频光谱线型随电位的变化可以获取电极表面电子能级相对位置的信息.

**关键词:** 宽带和频光谱;金电极;硫氰根离子;碱性电解质

**中图分类号:** O646.5

**文献标识码:** A

硫氰根离子( $\text{SCN}^-$ )结构简单,易在多种金属电极上吸附. 同时, $\text{SCN}^-$  在界面的取向或振动频率的变化与界面的电子结构变化有关<sup>[1-4]</sup>. 因此, $\text{SCN}^-$  常被用作表面探针离子研究电极的双电层结构,或探索和验证电化学联用的新检测技术<sup>[5-6]</sup>.  $\text{SCN}^-$  在金属电极上的吸附方式主要有 3 种形式,分别为 N 端吸附<sup>[7-8]</sup>、S 端吸附<sup>[7-8]</sup>以及桥式( $-\text{SCN}-$ )平躺吸附<sup>[1,6]</sup>.

$\text{SCN}^-$  中 C—N 伸缩振动频率对  $\text{SCN}^-$  的吸附取向和电极电位的变化敏感,由于电化学 Stark 效应,在一定的电位区间下,C—N 伸缩振动频率变化与电极电位基本呈线性关系<sup>[1,3]</sup>. 研究表明,随着电位正移, $\text{SCN}^-$  在金属表面由 N 端吸附转变为 S 端吸附,还可能出现桥式吸附( $-\text{SCN}-$ )<sup>[1,5-6,9]</sup>. 而 C—N 伸缩振动的 Stark 斜率( $\text{d}\omega_{\text{CN}}/\text{d}E$ , 振动频率随电位的变化)与  $\text{SCN}^-$  取向有关<sup>[3,10]</sup>.  $\text{SCN}^-$  的 C—N 伸缩振动具有强的红外活性以及较大的拉曼散射截面,可通过各种原位振动光谱技术进行检测,如表面增强拉曼光谱(SERS)<sup>[2-3]</sup>、傅里叶变换红外光谱(FTIR)<sup>[11]</sup>、电位差傅里叶变换红外光谱<sup>[12]</sup>、衰减全反射红外光谱(ATR-IR)<sup>[13]</sup> 以及和频振动光谱

(SFG-VS)<sup>[7,14]</sup> 等都已用于电极表面  $\text{SCN}^-$  分析. 其中,红外和拉曼光谱具有检测方式简单、信息量大等显著优点,但在原位电化学体系应用中也存在一些问题. 例如,在 SERS 光谱研究中,为增强拉曼信号需要对电极进行活化处理,但电极的预处理过程较为复杂,而红外光谱容易受体相信号的干扰. 基于非线性光学效应的 SFG 光谱具有良好的表界面选择性,可有效避免体相信号的干扰,同时还有灵敏度较高、无需对电极进行活化处理等优点,是一种有效的原位振动光谱技术. SFG 光谱已被广泛用于许多电化学研究工作中,例如电极表面分子的吸附情况<sup>[15-16]</sup>、电极的电子结构<sup>[17]</sup>、电极表面的电催化中间产物<sup>[18]</sup>和离子液体的双电层<sup>[19-20]</sup>,甚至可以研究较为复杂的体系,如锂离子电池<sup>[21]</sup>.

本文使用宽带和频光谱(Broadband Sum Frequency Generation, BB-SFG)研究碱性溶液中多晶金电极表面  $\text{SCN}^-$  随电位的变化. 在 BB-SFG 测量中,可以直接得到线宽  $> 160\text{ cm}^{-1}$  区域的振动光谱信号,与窄带和频光谱相比,不需要对红外光进行逐点扫描,有效缩短了测量时间. BB-SFG 中使用的是皮秒的可见光,可见光的线宽  $< 7\text{ cm}^{-1}$ ,由于还

使用了飞秒红外光,因此,BB-SFG 具有较高的时间分辨能力( $\sim 2$  ps),有利于研究电极反应动力学。

## 1 实验

### 1.1 SFG 基本原理

BB-SFG 的原理如图 1 所示,将一束飞秒红外光和一束皮秒可见光同时作用在样品的同一位置,收集反射方向上产生的频率为上述两束光频率之和的频信号光。

SFG 是一种二阶非线性光谱。SFG 信号来自于红外光和可见光的光诱导产生的二阶非线性极化

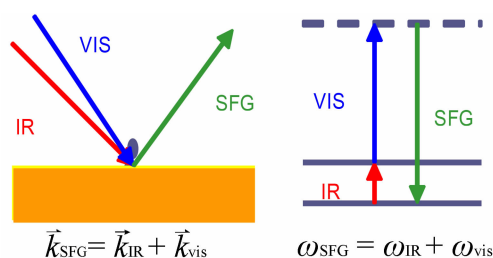


图 1 BB-SFG 原理示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of BB-SFG principles

$P_{SFG}$ 、SFG 信号强度  $I_{SFG}$  表达如式(1)所示<sup>[22-24]</sup>:

$$I_{SFG} \propto |P_{SFG}|^2 = \left| \chi^{(2)} : E_{IR} E_{VIS} \right|^2 \quad (1)$$

式中,  $\chi^{(2)}$  为二阶非线性极化率,  $E_{IR}$  和  $E_{VIS}$  分别为红外光和可见光的光电场强度。在电偶极近似(Electric-Dipole Approximation)下,在具有反演对称性的均匀体相中  $\chi^{(2)}$  为零,而在均匀两相的界面上,  $\chi^{(2)}$  不为零,因此 SFG 具有界面选择性<sup>[24-26]</sup>。  $\chi^{(2)}$  可以表示为基底的二阶极化率  $\chi_{sub}^{(2)}$  和分子的二阶极化率  $\chi_m^{(2)}$  之和。  $\chi_m^{(2)}$  与界面分子吸附取向有关,当界面上分子的取向无序时,  $\chi_m^{(2)}$  为 0,此时 SFG 光谱检测不到界面上的分子信号。因此当基底信号较强时,往往把  $I_{SFG}$  表示为<sup>[23-24]</sup>:

$$I_{SFG} \propto \left| \chi_{sub}^{(2)} + \chi_m^{(2)} \right|^2 = \left| \chi_{sub}^{(2)} \right|^2 + \left| \chi_m^{(2)} \right|^2 + 2 \left| \chi_{sub}^{(2)} \right| \left| \chi_m^{(2)} \right| \cos(\varepsilon) \quad (2)$$

式(2)中,等号右侧的第一项是基底和频信号,第二项为分子信号,第三项为信号交叉项,包含基底信号和分子和频信号信息。本文把第二项与第三项之和作为分子和频信号。交叉项的相位角  $\varepsilon$  为  $\chi_{sub}^{(2)}$  和  $\chi_m^{(2)}$  之间的相位差,与基底的种类、

表面物种的种类及其吸附取向等条件相关。相位角  $\varepsilon$  的取值将会直接影响表面分子和频信号的强度和谱峰形状。

### 1.2 BB-SFG 光谱装置

实验使用的 BB-SFG 光谱装置如文献<sup>[27]</sup>中所示,以飞秒激光器(Coherent Inc., Legend Elite Duo)作为产生飞秒红外光和皮秒可见光的泵浦源。一部分泵浦光通过红外光学参量放大器(Topas-C)和差频器(NDFG)产生飞秒红外光,其连续可调谐的波长范围为  $2.6 \sim 20 \mu\text{m}$ ,脉宽 150 fs,线宽大于  $160 \text{ cm}^{-1}$ 。而另一部分泵浦光经过倍频带宽压缩器(SHBC)和可见光学参量放大器(Topas-400-WL)产生皮秒可见光,其可连续调谐的波长范围为  $380 \sim 900 \text{ nm}$  ( $< 480 \text{ nm}$  需经过倍频),脉宽  $\sim 2.5$  ps,线宽  $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$ 。飞秒红外光和皮秒可见光分别经透镜聚焦,以相对于样品的法线  $60^\circ$  夹角入射到样品表面同一位置,将 SFG 信号收集至光谱仪(Andor, SR-303i-B),由 CCD 相机(Andor, DU920P-BR-DD)记录光谱。

使用的可见光为  $800 \text{ nm}$ ,红外光为  $4750 \text{ nm}$ ,所用的红外光波长范围可以覆盖 C—N 伸缩振动的红外吸收范围。红外和可见光的单脉冲能量分别为  $6 \mu\text{J}$  和  $3 \mu\text{J}$ ,脉冲重复频率为  $1000 \text{ Hz}$ 。SFG 信号、可见光及红外光的偏振组合为 PPP,因此当振动的偶极矩与金电极界面平行时,无法观察到该振动的 SFG 信号。

工作电极为直径  $5 \text{ mm}$  的多晶圆盘金电极(99.99%,天津艾达恒晟科技发展有限公司),实验前将金电极物理抛光至镜面,再进行电化学清洗,并在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中使用循环伏安法对金电极进行表征。图 2 是多晶 Au 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安图,扫描电位区间为  $-0.2 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$  (vs. SCE),扫速为  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,CV 图与文献<sup>[28]</sup>相符。最后将电极放入光谱电解池进行和频光谱实验。为减小红外光的吸收,要将电极稍稍压紧窗片后才采集 SFG 信号。实验使用三电极体系,电极电位由电化学工作站(CHI604D)采用恒电位计时电流法进行控制,在电位变化后,当电流趋于稳定时开始采谱,采谱时间为  $80 \text{ s}$ 。文中所述电位均是相对于饱和甘汞电极。

实验所用试剂 NaSCN ( $\geq 98.0\%$ , Sigma-Aldrich),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、NaOH 均为分析纯,未作进一步处理,实验用水为 Millipore Milli-Q 高纯水。

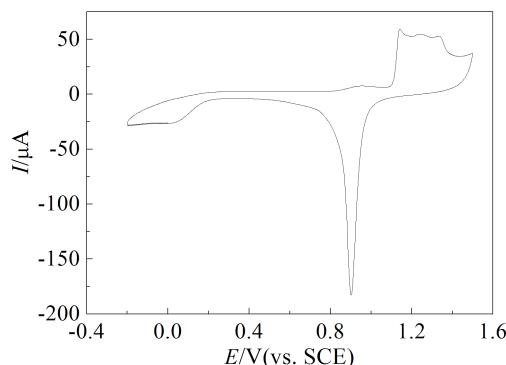


图2 多晶 Au 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中扫速为  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时的循环伏安图

Fig. 2 A typical cyclic voltammogram of poly-Au electrode in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  with  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  sweep rate

## 2 结果与讨论

图3是多晶 Au 电极在  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaSCN}$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液中的循环伏安图,扫速为  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,电位扫描范围是  $-1.6 \text{ V} \sim 0.3 \text{ V}$ .在阴极扫描中,在  $\sim -1.3 \text{ V}$  开始出现明显的析氢反应,从图3发现阴极扫描和阳极扫描过程并不完全相同.

图4是不同电位下  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaSCN}$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液在多晶金电极上的 BB-SFG 光谱,电位变化的顺序如图中箭头所示,电位间隔为  $0.1 \text{ V}$ .所选择的电位区间  $-1.1 \text{ V} \sim 0.2 \text{ V}$  处于体系的双电层充放电区,该电位范围内电极表面未发生明显的析氢反应和氧化反应.所得的 BB-SFG 光谱大多是由1个“大包裹”和1个尖锐的峰组成.

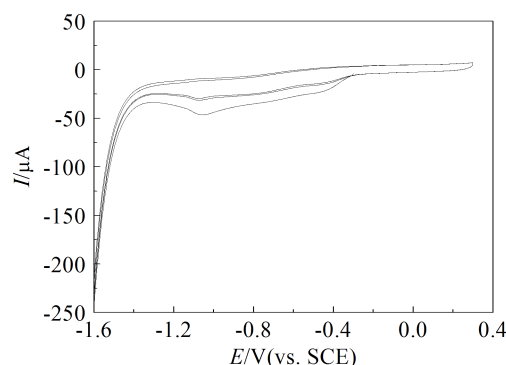


图3 多晶 Au 电极在  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaSCN}$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液中的循环伏安图,扫速为  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 3 Typical cyclic voltammograms of poly-Au electrode in  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaSCN}$  and  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  with  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  sweep rate

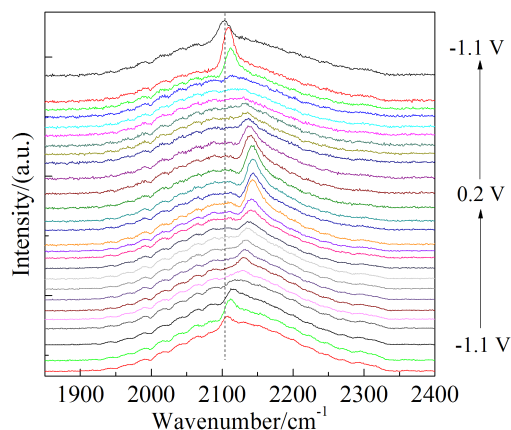


图4 不同电位下  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaSCN}$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液在多晶金电极上的 BB-SFG 光谱

Fig. 4 Potential-dependent BB-SFG spectra of  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaSCN}$  in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  solution at poly-Au electrode

“大包裹”是金电极产生的基底信号,而尖锐的峰则是由于金电极界面上吸附的  $\text{SCN}^-$  引起.随着电位正移,  $\text{SCN}^-$  离子的 C—N 伸缩振动峰 ( $\nu_{\text{CN}}$ ) 受电化学 Stark 效应影响发生蓝移.

图5是在阳极扫描和阴极扫描下,  $\omega_{\text{CN}}$  随电位的变化.由图5发现,随着电位正移,获得两个 Stark 斜率 ( $d\omega_{\text{CN}}/dE$ ): 1) 较负电位范围,  $-1.1 \sim -0.9 \text{ V}$ ,  $d\omega_{\text{CN}}/dE = 50 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  (阴极扫描) 和  $45 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  (阳极扫描); 2) 较正电位范围,  $-0.5 \sim 0.2 \text{ V}$ ,  $d\omega_{\text{CN}}/dE = 12.8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  (阴极扫描) 和  $16.2 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  (阳极扫描). 阳极扫描和阴极扫描之间的差异,可能是由于  $\text{SCN}^-$  在 Au 上的吸附改变了 Au 表面的结构. Stark 斜率的不同说明  $\nu_{\text{CN}}$  受电场影响发生改变,金电极上  $\text{SCN}^-$  吸附方式发生改变.从图4发现,无论阳极扫描还是阴极扫描下,  $-0.8 \text{ V}$  附近, BB-SFG 观察不到  $\nu_{\text{CN}}$  信号.可以认为在该电位范围内,吸附方式开始发生变化,  $\text{SCN}^-$  吸附取向变混乱,或者  $\text{SCN}^-$  平躺于电极界面,使得式(2)中  $\chi_m^{(2)}$  显著减小,观察不到  $\nu_{\text{CN}}$  信号.

一般认为,较负电位下,  $\text{SCN}^-$  吸附方式主要是 N 端吸附,而在较正电位下, S 端吸附为主要吸附方式<sup>[7-8,13,29-31]</sup>. N 端吸附时,电极表面双电层电场直接作用于 C—N 键, S 端吸附时, S 原子的强极化屏蔽了部分作用于 C—N 键的电极表面双电层电场<sup>[3,10]</sup>,使 C—N 键受电场变化影响大. N 端吸附时, C—N 键直接与电极作用成键,当电位正移, Fermi 能级降低,更多的 C—N 的反键轨道电子会

转移到电极上,使 C—N 成键作用变化大<sup>[3]</sup>. 综上所述, N 端吸附下的  $\nu_{\text{CN}}$  的 Stark 斜率大于 S 端吸附时的值. 尽管在较正电位下还会发生桥式吸附 ( $-\text{SCN}^-$ ), 但是桥式吸附时,  $\nu_{\text{CN}}$  的 Stark 斜率为负值<sup>[1]</sup>, 且只有当  $\text{SCN}^-$  浓度在  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  级才可能观察到桥式吸附下  $\nu_{\text{CN}}$  信号<sup>[1,6]</sup>. 同时, ppp 偏振组合条件, BB-SFG 难以检测到桥式吸附的  $\text{SCN}^-$ . 因此, 作者认为 Stark 斜率变化是由于 Au 电极上  $\text{SCN}^-$  的吸附方式由 N 端吸附向 S 端吸附的转变过程.

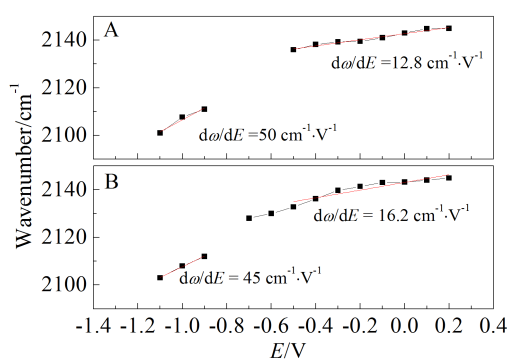


图 5 10 mmol·L<sup>-1</sup> NaSCN 和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液在多晶金电极上的 C—N 伸缩振动峰位置随电位的变化阴极扫描(A)及阳极扫描(B)

Fig. 5 The potential dependence peak positions of the C—N stretching mode for 10 mmol·L<sup>-1</sup> NaSCN and 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH at poly-Au electrode A. Cathodic scan; B. Anodic scan

图 6 是将图 3 上的 SFG 光谱扣除金基底和频信号得到  $\text{SCN}^-$  和频信号(由于图 3 无论是阳极扫描还是阴极扫描中在 -0.8 V 的光谱没有观察到  $\text{SCN}^-$  信号, 将阳极扫描和阴极扫描下的 -0.8 V 光谱分别作为阳极扫描和阴极扫描下基底信号, 用其他光谱扣除), 相当于只有式(2)等号右侧后两项, 其中 A 是阴极扫描, B 是阳极扫描. 在电位较负时,  $\text{SCN}^-$  和频信号是较为对称的线型, 但是随着电位正移,  $\text{SCN}^-$  和频信号的线型不再对称, 类似 Fano 线型.

图 7 是不同电位下 Au 在和频过程中产生的基底和频信号的原理. 图中  $E_d$  表示 d 带上最高态密度的能量(实验室测得不施加外电压时, 多晶金膜表面 d 带与费米能级的能隙约为 2.43 eV),  $E_{\text{Fermi}}$  表示费米能级. Au 的 d 带是满带并位于费

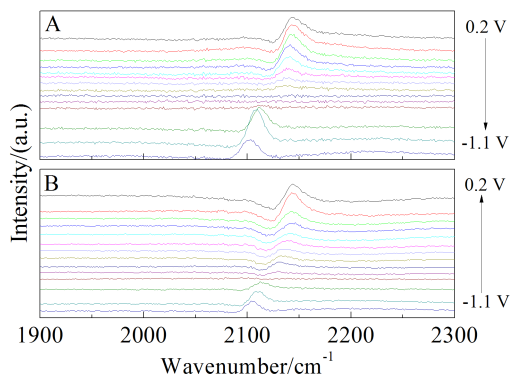


图 6 不同电位下 10 mmol·L<sup>-1</sup> NaSCN 和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液多晶金电极界面上扣除金基底信号后的 BB-SFG 光谱: A. 阴极扫描; B. 阳极扫描

Fig. 6 The potential-dependent BB-SFG spectra of  $\text{SCN}^-$  stretching mode at poly-Au electrode in 10 mmol·L<sup>-1</sup> NaSCN and 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH solution: A. Cathodic scan; B. Anodic scan

米能级的下方. 因此, 不同电位下费米能级位置不同, 随着电位正移, 费米能级位置将降低<sup>[32]</sup>. 在较负电位下, SFG 伴随的电子跃迁是带内跃迁  $\text{sp} \rightarrow \text{sp}$  (Intraband), 而在电位较正时, 是带间跃迁  $\text{d} \rightarrow \text{sp}$  (Interband), 这两种跃迁方式产生的基底和频信号与表面分子信号的相对相位相差 90 度<sup>[33]</sup>.

在本文使用的偏振组合(ppp)下, 式(2)中的  $\cos(\epsilon)$ 取值只能是 +1 或 -1, 因此, 当基底与表面分子信号叠加时, 分子的 SFG 谱峰要么是正峰, 要么是负峰. 800 nm 的可见光和 4750 nm 的红外光, 产生的和频信号所具有的能量为 1.81 eV. 当电位正移, 费米能级下降, 费米能级和 d 带之间的能级差随着电位正移而减小<sup>[32]</sup>. 不同电位下  $\text{SCN}^-$  和频线型改变是因为基底与表面吸附的  $\text{SCN}^-$  和频信号的相对相位发生了改变. 在较负的电位下, SFG 过程中 Au 发生  $\text{sp} \rightarrow \text{sp}$  跃迁,  $\text{SCN}^-$  的和频谱峰表现为正峰. 而在较正电位下  $\text{d} \rightarrow \text{sp}$  和  $\text{sp} \rightarrow \text{sp}$  跃迁都可以发生,  $\text{SCN}^-$  的和频谱峰是正负峰的混合峰形, 表现为 Fano 线型. 由此可知, BB-SFG 光谱的测量, 从谱峰的线型可以获取电极表面电子能级相对位置的信息.

### 3 结 论

使用 BB-SFG 观察碱性溶液中多晶金电极上  $\text{SCN}^-$  的吸附情况时, 根据 Stark 斜率的变化, 可以判断  $\text{SCN}^-$  吸附方式的改变. 发现随着电位的正移, Stark 斜率减小, 金电极上  $\text{SCN}^-$  由 N 端吸附变



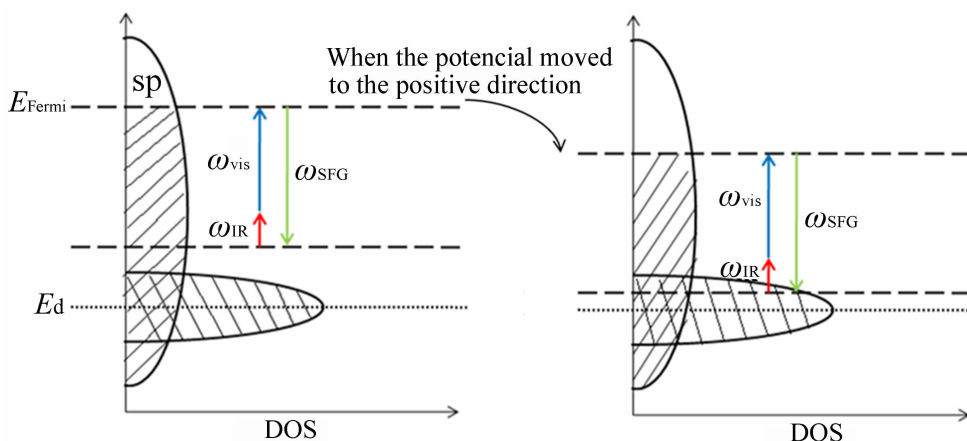


图 7 不同电极电位下 SFG 过程中 Au 发生电子跃迁的能级示意图

A.  $sp \rightarrow sp$  跃迁; B.  $d \rightarrow sp$  跃迁

Fig. 7 Illustrations in energy levels of Au and the electronic transitions during SFG process

A.  $sp \rightarrow sp$  transition; B.  $d \rightarrow sp$  transition potential

为 S 端吸附. 在 Stark 斜率发生改变的中间电位下,  $SCN^-$  处于由 N 端吸附变为 S 端吸附的过程,  $SCN^-$  在界面上吸附取向变混乱, 界面上  $SCN^-$  失去 SFG 活性,  $\nu_{CN}$  信号消失. 同时随着电位正移,  $SCN^-$  和频信号的线型发生改变. 较负电位下,  $SCN^-$  和频信号为对称线型, 而较正电位下, 由于费米能级的下移, 造成 SFG 相关的电子跃迁由  $sp \rightarrow sp$  变成  $d \rightarrow sp$ , 改变基底与  $SCN^-$  信号之间的相位, 使  $SCN^-$  和频信号变为 Fano 线型. 作者认为, 通过 SFG 光谱的测量, 可以给出电极表面电子能级相对位置的信息.

## 参考文献(References):

- [1] Li X, Gewirth A A. Potential-dependent reorientation of thiocyanate on Au electrodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(38): 11674-11683.
- [2] Zhang B, Li J F, Zhong Q L, et al. Electrochemical and surface-enhanced raman spectroscopic investigation of CO and  $SCN^-$  adsorbed on Au(core)-Pt(shell) nanoparticles supported on GC electrodes[J]. Langmuir, 2005, 21(16): 7449-7455.
- [3] Fang P P, Li J F, Lin X D, et al. A SERS study of thiocyanate adsorption on Au-core Pd-shell nanoparticle film electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, 665: 70-75.
- [4] Bristow C A, Michalitsch R, Laibinis P E. Electrochemical sensing of thiocyanate using gold electrodes modified with an underpotentially deposited silver monolayer[J]. Electroanalysis, 2010, 22(2): 143-146.
- [5] Tadjeddine A, Guyot-Sionnest P. Spectroscopic investigation of adsorbed cyanide and thiocyanate on platinum using sum frequency generation[J]. Electrochimica acta, 1991, 36(11/12): 1839-1847.
- [6] Tian Z Q, Ren B, Mao B W. Extending surface Raman spectroscopy to transition metal surfaces for practical applications. 1. Vibrational properties of thiocyanate and carbon monoxide adsorbed on electrochemically activated platinum surfaces[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(8): 1338-1346.
- [7] Ong T H, Davies P B, Bain C D. Adsorption of thiocyanate on polycrystalline silver and gold electrodes studied *in situ* by sum-frequency spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(46): 12047-12050.
- [8] Bron M, Holze R. Cyanate and thiocyanate adsorption at copper and gold electrodes as probed by *in situ* infrared and surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 385(1): 105-113.
- [9] Ren B, Huang Q J, Xie Y, et al. Analyzing the adsorption behavior of thiocyanide on pure Pt and Ni electrode surfaces by confocal microprobe Raman spectroscopy [J]. Analytical sciences, 2000, 16(2): 225-230.
- [10] Hu J W, Li J F, Ren B, et al. Palladium-coated gold nanoparticles with a controlled shell thickness used as surface-enhanced raman scattering substrate[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2006, 111(3): 1105-1112.
- [11] Samant M G, Kunitatsu K, Viswanathan R, et al. *In situ* vibrational spectroscopy of contact adsorbed thiocyanate

- on silver electrodes: Experiment and theory[J]. *Langmuir*, 1991, 7(6): 1261-1268.
- [12] Corrigan D S, Weaver M J. Coverage-dependent orientation of adsorbates as probed by potential-difference infrared spectroscopy: Azide, cyanate, and thiocyanate at silver electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(21): 5300-5306.
- [13] Gao P, Weaver M J. Metal-adsorbate vibrational frequencies as a probe of surface bonding: Halides and pseudohalides at gold electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(17): 4057-4063.
- [14] Williams C T, Yang Y, Bain C D. Total internal reflection sum-frequency spectroscopy. A strategy for studying molecular adsorption on metal surfaces[J]. *Langmuir* 2000, 16(5): 2343-2350.
- [15] Einaga Y, Sato R, Olivia H, et al. Modified diamond electrodes for electrolysis and electroanalysis applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(22/23): 3989-3995.
- [16] Rolison D R. Zeolite-modified electrodes and electrode-modified zeolites[J]. *Chemical Reviews*, 1990, 90(5): 867-878.
- [17] Harris A, Rothberg L, Dubois L, et al. Molecular vibrational energy relaxation at a metal surface: Methyl thiolate on Ag(111)[J]. *Physical Review Letters*, 1990, 64(17): 2086-2089.
- [18] Gomes J F, Bergamaski K, Pinto M F S, et al. Reaction intermediates of ethanol electro-oxidation on platinum investigated by SFG spectroscopy[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 302: 67-82.
- [19] Baldelli S. Probing electric fields at the ionic liquid-electrode interface using sum frequency generation spectroscopy and electrochemistry[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(27): 13049-13051.
- [20] Zhou W, Inoue S, Iwahashi T, et al. Double layer structure and adsorption/desorption hysteresis of neat ionic liquid on Pt electrode surface—An *in-situ* IR-visible sum-frequency generation spectroscopic study[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(5): 672-675.
- [21] Mukherjee P, Lagutchev A, Dlott D D. In Situ probing of solid-electrolyte interfaces with nonlinear coherent vibrational spectroscopy[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159(3): A244-A252.
- [22] Bonn M, Hess C, Funk S, et al. Femtosecond surface vibrational spectroscopy of CO adsorbed on Ru(001) during desorption[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(20): 4653-4656.
- [23] Tadjeddine A, Le R A, Pluchery O, et al. Sum and difference frequency generation at the electrochemical interface[J]. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, 1999, 175(1): 89-107.
- [24] Shen Y. Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation[J]. *Nature*, 1989, 337: 519-525.
- [25] Tadjeddine A, Peremans A, Le R A, et al. Investigation of the vibrational properties of CN<sup>-</sup> on a Pt electrode by in situ VIS-IR sum frequency generation and functional density calculations[J]. *Journal of The Chemical Society-Faraday Transactions*, 1996, 92(20): 3823-3828.
- [26] Superfine R, Guyot-Sionnest P, Hunt J, et al. Surface vibrational spectroscopy of molecular adsorbates on metals and semiconductors by infrared-visible sum-frequency generation[J]. *Surface Science*, 1988, 200(1): L445-L450.
- [27] Liu Y Q(刘要强), Chen G Q(陈桂琴), Wang Z H(王朝晖). Development of femtosecond sum frequency generation spectroscopy[J]. *Journal of Xiamen University(Natural Science)(厦门大学学报 (自然科学版))*, 2013, 52(2): 149-153.
- [28] Borkowska Z, Tymosiak-Zielinska A, Shul G. Electrooxidation of methanol on polycrystalline and single crystal gold electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(8): 1209-1220.
- [29] Bron M, Holze R. The adsorption of thiocyanate ions at gold electrodes from an alkaline electrolyte solution: A combined in situ infrared and Raman spectroscopic study [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45(7): 1121-1126.
- [30] Parry D B, Harris J M, Ashley K. Multiple internal reflection Fourier transform infrared spectroscopic studies of thiocyanate adsorption on silver and gold[J]. *Langmuir*, 1990, 6(1): 209-217.
- [31] Corrigan D S, Foley J K, Gao P, et al. Comparisons between surface-enhanced Raman and surface infrared spectroscopies for strongly perturbed adsorbates: Thiocyanate at gold electrodes[J]. *Langmuir*, 1985, 1(5): 616-620.
- [32] Sato N. *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*[M]. Elsevier Science, 1998.
- [33] Dreesen L, Humbert C, Celebi M, et al. Influence of the metal electronic properties on the sum-frequency generation spectra of dodecanethiol self-assembled monolayers on Pt(111), Ag(111) and Au(111) single crystals[J]. *Applied Physics B*, 2002, 74(7/8): 621-625.

## Broadband Sum-Frequency Generation Spectroscopic Investigations of Thiocyanate on Polycrystalline Au Electrode in Alkaline Solutions

XU Mei, WANG Jing-jing, HUANGFU Zhi-chao, WANG Ying,  
HE Yu-han, WANG Zhao-hui\*

*(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, The MOE Key Laboratory of Spectrochemical Analysis and Instrumentation, and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)*

**Abstract:** Broadband sum frequency generation (BB-SFG) spectroscopy has been used to investigating the potential-dependent adsorption behaviors of thiocyanate ions on polycrystalline Au electrode in alkaline solutions. During the positive scan, a change in the Stark slope ( $d\omega_{\text{CN}}/dE$ ) for C—N stretching mode can be observed in the range of -1.1 V ~ 0.2 V (vs. SCE), which implies that the orientation of adsorbed thiocyanate ions at Au electrode surface changes from N-bound ( $d\omega_{\text{CN}}/dE = 45 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ) form to S-bound ( $d\omega_{\text{CN}}/dE = 16.2 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ) form. At more positive potentials, the electrons in Au are ongoing interband transition, from d-band to sp-band, instead of intraband transition, from sp-band to sp-band, during the SFG process, and this difference will change the relative phase between the substrate and the adsorbed SCN<sup>-</sup> SFG signals. As a consequence, when the applied potential is more positive, the lineshapes of the BB-SFG spectrum for C—N stretching mode become Fano (dispersive) lineshapes. From the potential-dependent BB-SFG lineshapes, the information about relative positions for the electric energy levels of the electrode surface can be obtained.

**Key words:** broadband sum frequency generation; Au electrode; thiocyanate ion; alkaline solution