

钴岛膜上对巯基苯甲酸的表面增强红外吸收光谱

闫月荣^{a,b} 高成庄^b 张艳青^a 褚文娅^c 李双双^c 赵伟^c 周群^c 李晓伟^{a*}

(^a苏州大学物理与光电·能源学部 江苏 苏州 215006; ^b焦作师范高等专科学校理工学院 河南 焦作 454000;

^c苏州大学材料与化学化工学部 江苏 苏州 215123)

摘要 通过置换反应在金属铝表面制备了表面没有任何保护剂且具有红外增强作用的钴岛膜,用 SEM、XRD 和表面增强红外光谱对其形貌和性质进行表征。结果表明,铝片上沉积出的钴呈岛状结构,钴岛膜由二次钴粒子和一次钴粒子通过密堆积的方式构成;首次发现具有这种特殊结构的钴对吸附于其表面的有机分子的红外吸收光谱有较大的增强作用,用此钴岛膜对 1 mmol/L 的对巯基苯甲酸的红外光谱研究时得到很好的红外增强信号,使得表面增强红外光谱可以用于痕量分析、检测。

关键词 钴岛膜;对巯基苯甲酸;表面增强红外吸收光谱

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)02-0221-04

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.02.140177

众所周知,当分子通过某种作用吸附到固体基底上的金属纳米粒子膜上时,其红外吸收光谱会得到增强,这种现象就是表面增强红外吸收(SEIRA)^[1-3]。这种现象是 Hartstein 等 1980 年在研究对硝基苯甲酸沉积在通过蒸镀法沉积的银纳米粒子上时首次发现的^[4]。自从表面增强红外吸收光谱发现以来,就引起人们极大的兴趣。与普通的红外吸收光谱相比,在红外增强光谱中,有些吸收峰得到增强,而另一些吸收峰却消失了,这一现象和反射吸收光谱相似,这引起人们对表面选律应用的研究。Owasa 等^[5]研究了间、对位硝基苯甲酸的 SEIRA 谱,他们比较了块体银上这两种硝基苯甲酸盐的反射吸收光谱和 SEIRA 谱,在对硝基苯甲酸钾的 SEIRA 谱和反射吸收谱中羧基的不对称伸缩振动都没有出现,而在透射谱中确有,据此他们得出红外增强的表面选律结果,只有那些振动偶极距的变化垂直于金属膜表面的才被允许,而那些偶极距变化平行于金属膜表面的则被禁阻,因为电场垂直于表面阻止了任何与平行于金属表面的偶极距改变的相互作用。

由于表面增强红外光谱具有高的灵敏度和简单的表面选律,被看做重要的光谱分析工具。但目前表面增强红外的基底主要集中在金、银、铂等贵金属上,限制了它的应用。如果能用钴、镍等相对廉价的过渡金属作为表面增强红外吸收光谱的基底,那么表面增强红外分析技术就能变成比较实用的、普通的光谱分析工具。本文报道了在铝基底上通过置换反应制备的钴岛膜及用这种方法制备的钴表面上吸附物的表面增强红外光谱。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

对巯基苯甲酸(PMBA)购自 Acros Organics 化学品公司,使用前未经进一步的纯化,其它试剂均为国产分析纯。所用溶液均用超纯水或无水乙醇配制。Rigaku Rint 100 型 X 射线粉末衍射仪(荷兰帕纳科公司),使用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线辐射源, λ 为 0.15418 nm,采用的管压为 40 kV,管流为 40 mA,扫描速度为 2°/min,扫描范围是 10°~80°。EVO18 型扫描电子显微镜(德国蔡司公司)。Burker-7.0 型傅里叶变换显微红外光谱仪(德国 Burker 公司),使用外反射的测试方法,样品和背景的扫描次数均为 64 次,检测器用液氮冷却。

2014-05-12 收稿,2014-09-28 修回,2014-10-28 接受

河南省科技厅基础与前沿基金(112300410326);焦作市科技局基础与前沿项目(208,211)

通讯联系人:李晓伟,高级工程师;Tel:0512-67586075;Fax:0512-67586056;E-mail:lixiaowei@suda.edu.cn;研究方向:光谱电化学,锂离子电池材料

1.2 实验方法

红外增强基底钴岛膜的制备:首先对约2 cm长、1 cm宽的铝片表面进行清洗,然后在氢氧化钠中处理;经氢氧化钠处理过的铝片放入0.2 mol/L硝酸钴溶液中,铝与钴离子发生置换反应,反应时间8 h左右,置换出的钴岛状膜附着在铝表面。将得到的SEIRA钴基底放入1 mmol/L PMBA的乙醇溶液中浸泡6 h;将吸附有PMBA的钴基底放在显微镜下聚焦,然后用外反射法测PMBA的表面增强红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜测试

图1为Al基底在0.2 mmol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中沉积8 h左右的表面形貌。由SEM图可以看出,在上述实验条件下通过置换反应沉积在铝表面的钴呈岛状结构。并且构成钴岛膜的粒子并不均匀,既有纳米级(100 nm ~ 1 μm)的近似球形的钴粒子,也有微米级(1 ~ 3 μm)的不规则饼状结构钴粒子。小粒径的球形钴数量较少,它们是铝通过置换反应得到的一次钴粒子,随反应进行,大量的钴被置换出来,这些一次粒子之间随着粒子数量的增加,彼此之间的距离越来越远,甚至聚集在一起,形成二次粒子。二次粒子的形成对吸附在钴表面有机分子的表面增强红外光谱的作用是重要的。Dominik Enders等^[6]在研究金岛膜上十八硫醇的表面增强红外光谱时发现,单个金纳米粒子周围有一个增强的电磁场,但这个电磁场只是一个近粒子场,这个增强的近粒子场随距粒子表面距离的增加而呈指数级衰减。有表面增强拉曼光谱(SERS)活性的孤立金属纳米粒子阵列虽然对拉曼光谱有极大的增强作用,但对红外光谱的增强效果却不明显,这可能是在孤立金属纳米粒子阵列中,近粒子场迅速衰减造成的。由于孤立的纳米粒子表面的电磁场随着离粒子表面距离的增加而迅速衰减,因此,当探针分子吸附在孤立的金属纳米粒子上,或纳米粒子间的距离比较大时,探针分子的红外光谱信号得到有限的增强,其信号难以检测到。而当纳米粒子彼此靠近时,粒子相互结合的部位由于近场耦合效应而产生极大的电磁场增强,粒子间的耦合效应使得处于粒子间的探针分子的红外信号得到极大地增强。在我们制备的钴基底上,当多个纳米粒子之间因距离的靠近而彼此连接成二次粒子,形成岛膜状结构,在二次粒子中,多个一次粒子间的距离足够近时,彼此相邻的一次粒子的电磁场因为相互耦合作用而叠加,因此多个一次粒子间形成的狭小空间的电磁场强度就会得到极大的增强,形成所谓的热点。当功能分子吸附在这些热点中时,它的红外信号就可以得到增强。因此合成具有众多热点的金属岛状膜是其具有SEIRA活性的重要条件。

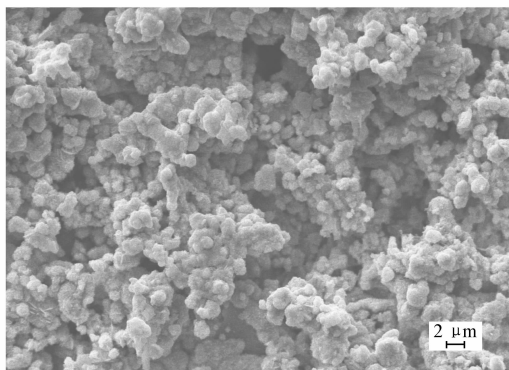


图1 钴岛膜的SEM图

Fig. 1 SEM image of cobalt-island film

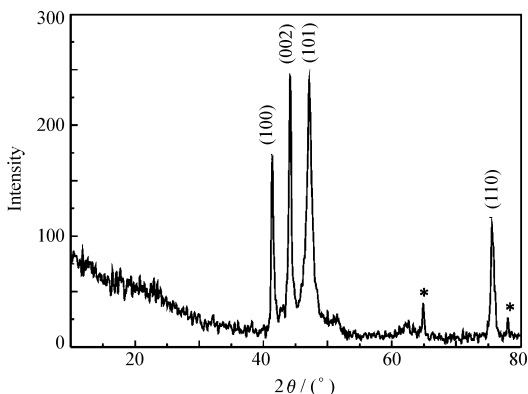


图2 钴岛膜的XRD图

Fig. 2 XRD pattern of cobalt-island film

2.2 晶体分析

图2为岛状钴膜的XRD图。从图2可以看出,有4个比较强的钴衍射峰清晰可见,分别是41.361°处的衍射峰,对应于钴的(100)面,晶面间距为0.21812 nm;而44.180°处,对应于钴的(002)面,晶面间距为0.20483 nm;47.240°处,对应于钴的(101)面,晶面间距为0.19225 nm;75.698°处,对应于钴的(110)面,晶面间距为0.12554 nm。图中带*的衍射峰是来自基底铝的信号。XRD结果说明通过置换反应成功得在铝上沉积了一层钴膜。另外,XRD图中除了单质钴和铝(较弱)的特征峰外,没有钴的氧

化物等杂项峰的出现,说明铝片上沉积的钴单质在空气中相当稳定,不会被空气中的氧所氧化。

2.3 表面增强红外吸收光谱

图3为PMBA吸附在钴基底上的表面增强红外光谱图。对照图4中PMBA的标准红外谱峰^[7],可以清楚地看出:PMBA红外谱峰的分布从指纹区一直到官能团区,某些红外吸收峰被增强,而有些谱峰变小甚至消失,这说明,钴对吸附其上的功能分子红外峰的增强是有选择性的。在PMBA的标准红外谱图的官能团区,1681.5和1429.3 cm^{-1} 这两个位置峰的强度非常大,它们分别对应于羰基C—O键的伸缩振动和苯环上不对称C—C伸缩振动(以 C_1 和 C_4 为中心),但在PMBA的SEIRA图中却完全消失。根据表面红外增强选律^[8],只有振动偶极矩的变化垂直于金属钴表面的那些分子振动的红外谱峰能够得到增强,而偶极矩的变化如果与金属钴的表面平行,那么这些分子的振动红外谱峰是禁阻的。据此,我们认为PMBA在钴表面的吸附方式是通过巯基的硫原子与钴之间形成钴硫键,以直立的方式吸附在钴的表面(图5),只有这样羰基C—O键的伸缩振动和苯环上不对称C—C伸缩振动(以 C_1 和 C_4 为中心)才会与钴表面平行,它们的红外振动峰在SEIRA中因被禁阻而完全消失。

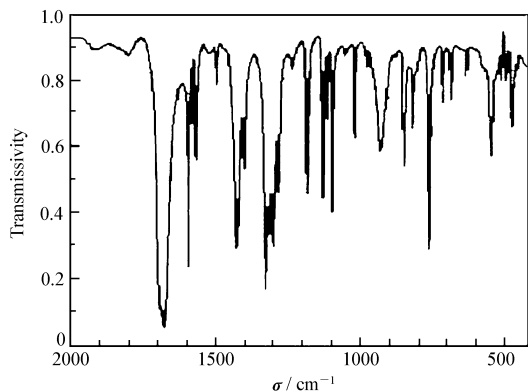


图4 PMBA的标准红外峰

Fig. 4 Standard IR spectrum of PMBA

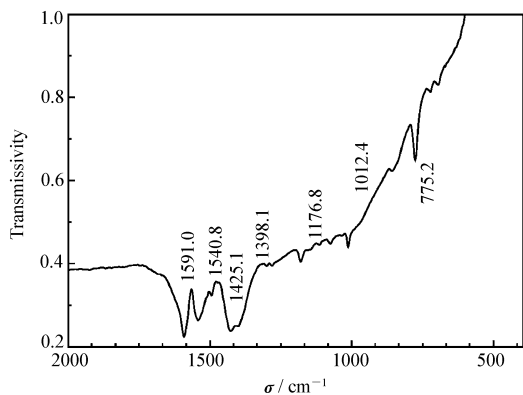


图3 吸附在钴岛膜上PMBA的表面增强红外吸收光谱

Fig. 3 SEIRA spectrum of PMBA on Co-island film

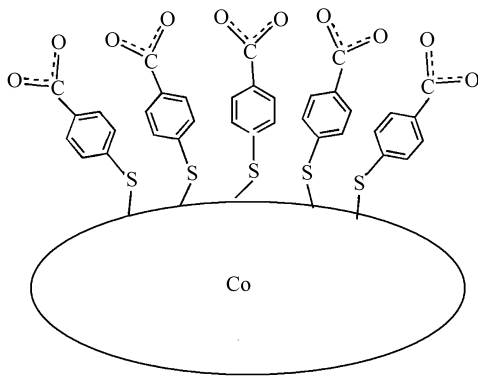


图5 对巯基苯甲酸吸附在钴粒子上的示意图

Fig. 5 Model for adsorption of *p*-mercaptobenzoic acid to a Co particle

在SEIRA图中PMBA有3个峰被显著增强,分别位于1591.0、1540.8和1425.1 cm^{-1} 处。根据Mona Wells等^[9]对PMBA谱峰的归属,SEIRA图中1591.0 cm^{-1} 的峰(标准谱图中的1595.1 cm^{-1} 处)和1425.1 cm^{-1} 的峰(标准谱图中的1429.3 cm^{-1} 的峰)均归属于苯环上 C_2 与 C_3 之间、 C_5 与 C_6 之间的伸缩振动峰,其中1591.0 cm^{-1} 谱峰来自于伸缩振动方向一致的 C_2 — C_3 与 C_5 — C_6 ,而1425.1 cm^{-1} 的峰则来自于振动方向相反的 C_2 — C_3 和 C_5 — C_6 的伸缩振动。1540.8 cm^{-1} 的峰(标准谱图中的1550.2 cm^{-1} 的峰),是苯环上对称的C—C伸缩振动(以 C_1 和 C_4 为中心)。1398.1 cm^{-1} 的峰(标准谱图中的1402.5 cm^{-1} 的峰),是羰基C—O键对称的伸缩振动,只有当苯环与钴垂直时,这些伸缩振动的偶极矩的变化方向才会与钴表面垂直,对应的红外吸收峰才会得到增强。因此这3个谱峰的显著增强进一步说明PMBA在钴上的吸附是通过硫原子与钴之间形成钴硫键,以直立的方式吸附在钴表面。

3 结论

在铝基底上通过置换反应合成了具有表面增强红外作用的钴岛膜,并以PMBA作为功能分子对钴的表面红外增强作用进行研究。研究结果表明,PMBA分子与钴之间形成Co—S键,以直立的方式吸附

在钴表面。在 PMBA 的红外光谱,只有那些振动偶极矩的变化方向与钴表面垂直的分子振动模式能够得到增强,而与钴表面平行的振动模式在红外光谱中却变弱甚至消失。

参 考 文 献

- [1] Osawa M. Dynamic Processes in Electrochemical Reactions Studied by Surface-enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS)[J]. *Bull Chem Soc Jpn*,1997,**70**(12):2861-2880.
- [2] Osawa M, Ikeda M. Surface-enhanced Infrared Absorption of *p*-Nitrobenzoic Acid Deposited on Silver Island Films: Contributions of Electromagnetic and Chemical Mechanisms[J]. *J Phys Chem*,1991,**95**(24):9914-9919.
- [3] Aroca R F, Ross D J, Domingo C. Surface-enhanced Infrared Spectroscopy[J]. *Appl Spectrosc*,2004,**58**:324A-338A.
- [4] Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C. Enhancement of the Infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers[J]. *Phys Rev Lett*,1980,**45**(3):201-204.
- [5] Osawa M, Ataka K I, Yoshii K, *et al.* Surface-enhanced Infrared Spectroscopy: the Origin of the Absorption Enhancement and Band Selection Rule in the Infrared Spectra of Molecules Adsorbed on Fine Metal Particles[J]. *Appl Spectrosc*,1993,**47**(9):1497-1502.
- [6] Dominik Enders, Tadaaki Nagao, Annemarie Pucci. Tomonobu Nakayama and Masakazu Aono, Surface-enhanced ATR-IR Spectroscopy with Interface-grown Plasmonic Gold-island Films Near the Percolation Threshold[J]. *Phys Chem Chem Phys*,2011,**13**:4935-4941.
- [7] Kinugasa S, Tanbe K, Tamura T. Spectral Database for Organic Compounds[DB/OL][2014-06-03]. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng.
- [8] Merklin G T, Griffiths P R. Effect of Microscopic Surface Roughness in Surface-enhanced Infrared Absorption Spectrometry[J]. *J Phys Chem B*,1997,**101**(30):5810-5813.
- [9] Wells M, Dermody D L, Yang H C, *et al.* Interactions between Organized, Surface-confined Monolayers and Vapor-phase Probe Molecules. 9. Structure/Reactivity Relationship between Three Surface-confined Isomers of Mercaptobenzoic Acid and Vapor-phase Decylamine[J]. *Langmuir*,1996,**12**(8):1989-1996.

Surface-enhanced Infrared Absorption Spectroscopy of the Para-mercaptopbenzoic acid on the Cobalt-island Film

YAN Yuerong^{a,b}, GAO Chengzhuang^b, ZHANG Yanqing^a, CHU Wengya^c,

LI Shuangshuang^c, ZHAO Wei^c, ZHOU Qun^c, LI Xiaowei^{a,*}

(^aCollege of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China;

^bDepartment of Science and Technology, Jiaozuo Teachers College, Jiaozuo, He'nan 454000, China;

^cCollege of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science,

Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract Protective agent free cobalt-island film with infrared enhancement effect was prepared on aluminum metal surface by replacement reaction. Its morphology and characteristics were investigated by using SEM, XRD and IR. Cobalt deposited on aluminum surface emerged as an island structure. Cobalt island films were formed by a large number of secondary cobalt particles and a small amount of cobalt particles through a close packing pattern. Cobalt's unique structure enables a significant enhancement effect on infrared absorption spectrum of organic molecules which are adsorbed on the surface of silver particles. The infrared spectroscopy of 1 mmol/L para-mercaptopbenzoic acid has been greatly enhanced on the cobalt-island film. Therefore, the surface-enhanced infrared spectroscopy can be used for trace analysis and testing.

Keywords cobalt-island films; para-mercaptopbenzoic acid; surface-enhanced infrared absorption spectroscopy

Received 2014-05-12; Revised 2014-09-28; Accepted 2014-10-28

supported by the Foundation and Frontier Project of the Science and Technology Hall of He'nan Province (No. 112300410326), the Foundation and Frontier Project of the Science and Technology Bureau of Jiaozuo (No. 208, 211)

Corresponding author: LI Xiaowei; Tel: 0512-67586075; Fax: 0512-67586056; E-mail: lixiaowei@suda.edu.cn; Research interests: spectroscopic electrochemistry, lithium ion battery materials