

松针枝状银上对巯基苯甲酸的表面增强红外吸收光谱研究

闫月荣^{1,2}, 冯海贵³, 李晓伟¹, 李双双⁴, 褚文娅⁴, 赵伟⁴, 周群⁴, 郑军伟^{1*}

(1. 苏州大学 化学电源研究所, 江苏 苏州 215006; 2. 焦作师范高等专科学校 理工学院, 河南 焦作 454000;
3. 河南工业和信息化职业学院, 河南 焦作 454000; 4. 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铜表面制备了表面没有任何保护剂且具有红外增强作用的松针枝状银, 并应用扫描电子显微镜、X射线衍射和红外光谱对其形貌和性质进行表征。结果表明: 虽然松针状银的松枝和松针长度都在微米级, 但松针的直径却是纳米级的; 首次发现具有这种特殊结构的银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, 使得表面增强红外光谱可以用于痕量分析、检测。

关键词: 分析化学; 松针枝状银粒子; 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:** 1004-0676(2014)03-0006-04

Surface-enhanced Infrared Absorption Spectroscopy of the Para Mercaptobenzoic Acid on the Silver with Pine Needle Dendritic

YAN Yuerong^{1,2}, FENG Haigui³, LI Xiaowei¹, LI Shuangshuang⁴,
CHU Wengya⁴, ZHAO Wei⁴, ZHOU Qun⁴, ZHENG Junwei^{1*}

(1. Institute of Chemical Power Sources, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu, China;

2. Department of Science and Technology, Jiaozuo Teachers College, Jiaozuo 454000, Henan, China;

3. Henan College of Industry & Information Technology, Jiaozuo, 454000, Henan, China;

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

Abstract: Pine needles dendritic silver, which without protective agent but has infrared enhancement effect, was prepared on the metal copper surface by replacement reaction. And the morphology and characteristics were investigated by using SEM, XRD and IR. The results showed that the length of pine branches and pine needles of silver were micron while the diameter of pine needles was nanoscale. Herein, we introduce a new finding, revealing that silver's unique structure enables a significant enhancement effect on infrared absorption spectrum of organic molecules which are adsorbed on the surface of silver particles. So the surface-enhanced infrared spectroscopy can be used for trace analysis and testing.

Key words: analytical chemistry; pine needles dendritic silver; para mercaptobenzoic acid; surface-enhanced infrared absorption spectroscopy

当分子吸附在金属纳米粒子、金属岛膜上或其附近时, 分子的光学性质会发生很大的改变, 这激起人们对表面增强光谱的极大兴趣。表面增强拉曼

光谱是最有名的^[1-3]。一个与之紧密相关和互补的表面增强光谱, 表面增强红外吸收(SEIRA)光谱通过金属结构上分子的直接中红外激发完成。在 SEIRA

收稿日期: 2013-11-18

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

第一作者: 闫月荣, 女, 副教授, 研究方向: 光谱学。E-mail: yanyuerongh@163.com

*通讯作者: 郑军伟, 男, 教授, 研究方向: 光谱电化学。E-mail: jwzheng@suda.edu.cn

中,垂直于基底表面的偶极矩发生变化的分子振动模式得到增强^[4]。因此,SEIRA能够极好地提供表面被吸附物取向的直接识别和标志,这在分子结构和动力学过程的解释方面是非常重要的信息。

自从SEIRA被发现以来,在化学分析、表征^[5]及生物传感器^[6]等方面得到广泛的应用。众所周知,SEIRA的增强因子与基底的性质有着极大的关系。据报道^[4],通过真空镀得到的金属(Ag、Au)岛膜的SEIRA的增强因子可达到 $1 \times 10^2 \sim 6 \times 10^2$ 。用湿化学方法制备的金岛膜的增强因子达到 2×10^3 ^[7]。金属岛膜^[4,6,8]的等离子吸收带的尾部延伸到中红外区,这个性质使电磁场得到增强,导致被吸附物分子的IR吸收得到增强。电磁场增强理论预测,具有特殊几何图案的能在中红外区产生强的等离子吸收带的基底能产生更高的增强。最近报道的SEIRA基底在结构设计上力求产生一个中红外等离子共振的电磁场增强^[9-10],这种设计需要用到相当复杂的,费用昂贵的无尘技术。本文利用置换反应在铜基底上制备出具有表面增强红外作用的松针枝状银,并利用功能分子对巯基苯甲酸考察了松针状银粒子对吸附于其表面分子的红外吸收光谱的表面增强作用。

1 实验部分

1.1 试剂和实验方法

对巯基苯甲酸(PMBA)购自Acros Organics化学公司,使用前未经进一步的纯化,其它试剂都为国产分析纯。所用溶液都用超纯水或无水乙醇配制。

红外增强基底松针枝状银的制备:首先对铜表面进行清洗,清洗干净的铜片在浓硝酸中粗糙处理5 s;粗糙过的铜片放入6 mmol/L的盐酸中浸泡10 min,然后用超纯水清洗;经盐酸处理过的铜片放入15 mmol/L的硝酸银溶液中,铜与银离子发生置换反应,反应时间30 min左右,然后用超纯水清洗,再用氮气吹干,这样就得到SEIRA银基底;把按上述方法得到的SEIRA银基底放入1 mmol/L对巯基苯甲酸(PMBA)的乙醇溶液中浸泡6 h;用吸附有PMBA的银基底来测PMBA的反射红外光谱。

1.2 表征技术

采用荷兰帕纳科公司的Rigaku Rint 100型X射线粉末衍射仪对松针状银的晶体结构进行分析,使用Cu靶 K_α 射线辐射源($\lambda=0.15418$ 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20°~80°。采用日本日立公司的H2570

型扫描电子显微镜来观察材料的形貌和尺寸。松针枝状银上对巯基苯甲酸的表面增强红外光谱采用德国Burker-7.0型傅里叶变换显微红外光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜观察

图1为Cu基底在15 mmol/L AgNO₃溶液中沉积半小时左右后的表面形貌。由图1可以看出,在上述实验条件下通过置换反应沉积在铜表面的银呈松针枝状结构,松枝银长度在20~30 μm 之间,松针银的长度在1~10 μm 之间,松针银的直径在纳米级。通过红外实验发现,这种形貌的银对吸附其表面的功能分子的红外吸收光谱有显著的增强作用。

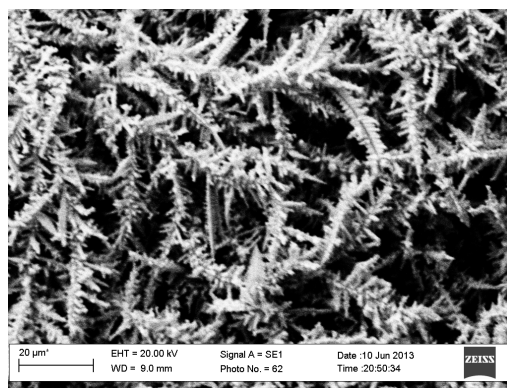


图1 松针枝状银的SEM图

Fig.1 SEM images of pine needle dendritic Ag

本课题组制备的银纳米粒子二维有序阵列^[11]对吸附分子的拉曼信号有极大的增强作用,但对红外吸收光谱的增强作用却很小,这可能是由于组成二维有序阵列的银是100 nm左右的球形结构,并且银粒子之间彼此是孤立的,这种形貌的银对拉曼信号的增强是有效的,对红外信号的增强作用却有限。利用活泼金属置换反应制备的银的形貌与反应速度有很大的关系,在硝酸银浓度低的条件下,置换反应的速度缓慢,银的生长主要是沿着银核的表面长大,但随着银离子浓度的增大,反应速度加快,银的生长就沿一定的方向优先生长,呈松枝状,若进一步增加银离子的浓度,银的生长就会在银的枝晶上再生长,长出几乎对称的松针。所以控制银离子的浓度,调节银的沉积速度是合成具有特殊形貌的红外增强基底的关键。

2.2 X 射线衍射表征

图 2 为松针枝状银的 XRD 图。

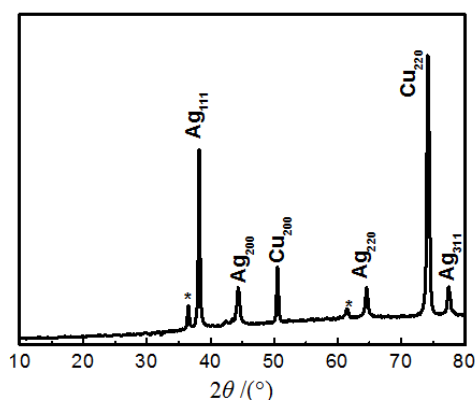


图 2 松针枝状银的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of pine needle dendritic Ag

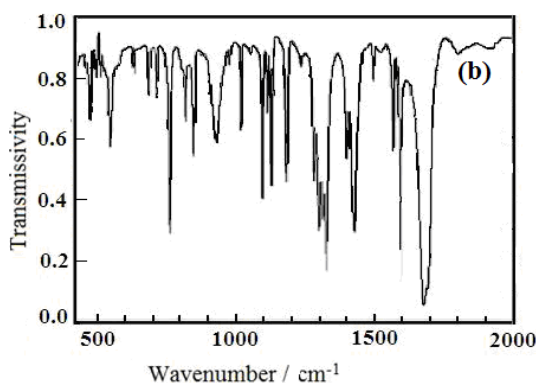
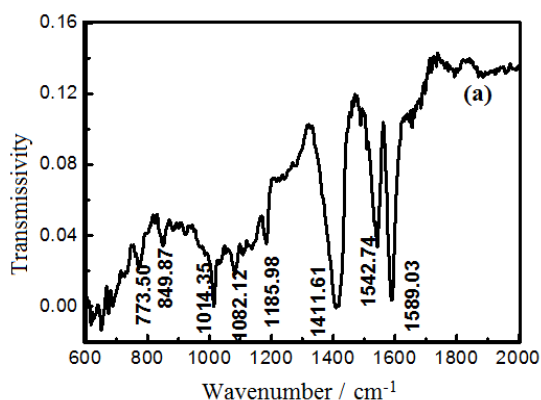


图 3 吸附在松针状银上对巯基苯甲酸的表面增强红外吸收光谱(a)和巯基苯甲酸的标准红外吸收光谱(b)

Fig.3 SEIRA spectra of PMBA on pine needle dendritic Ag (a) and standard IR spectra of PMBA (b)

对照图 3 (a)、(b)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, 银对吸附于其表面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 cm^{-1} 和 1429.29 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^[13], 只有振动偶极矩的变化垂直于金属银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银的表面平行, 那么这些分子的振动红外谱峰是禁阻的。据此, 我们认为 PMBA 在银表面的吸附方式是通过巯基的硫原子与银之间形成银硫键, 以直立的方式吸附在银的表面, 只有这样羰基 C-O 键的伸缩振动和苯环上不对称

从图 2 可以看出, 银的衍射峰清晰可见, 在 38.200° 处出现一个强的衍射峰, 对应于银的(111)面, 晶面面间距为 0.2359 nm ; 而 44.260° 处, 对应于银的(200)面, 面间距为 0.20440 nm ; 64.520° 处, 对应于银的(220)面, 晶面面间距为 0.1445 nm ; 77.460° 处, 对应于银的(311)面, 晶面面间距为 0.12310 nm 。当然 XRD 图中出现基底铜的峰也是正常的; 在 50.520° 位置出现的峰, 对应于铜的(200)面, 晶面面间距为 0.1808 nm ; 在 74.200° 位置出现的峰, 对应于铜的(220)面, 晶面面间距为 0.1278 nm 。图中还有弱的氧化铜的峰, 这是基底在空气中少量铜被氧化的缘故。

2.3 表面增强红外光谱

图 3(a)是 PMBA 吸附在银基底上的表面增强红外光谱图, 图 3(b)为 PMBA 的标准红外谱图^[12]。

C-C 伸缩振动(以 C_1 和 C_4 为中心)才会与银表面平行, 它们的红外振动峰在 SEIRA 中因被禁阻而完全消失。

在 SEIRA 图中有 3 个峰被显著增强, 分别位于 1589.03 cm^{-1} 、 1542.74 cm^{-1} 和 1411.61 cm^{-1} 处。根据 Mona Wells 等^[14]对 PMBA 谱峰的归属, SEIRA 图中 1589.03 cm^{-1} 的峰(标准谱图中的 1595.13 cm^{-1} 处的峰), 是苯环上第 2、第 3 个碳及第 5、第 6 个碳之间的 C-C 伸缩振动峰。 1542.74 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)。 1411.61 cm^{-1} 的峰(标准谱图中的 1402.53 cm^{-1} 的峰), 是苯环上第 2、第 3 个碳及第 5、第 6 个碳之间的伸缩振动。只有当苯环与银垂直时, 这些伸缩振动的偶极矩的变化方向才会与银表面垂直, 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 在银

上的吸附是通过硫原子与银之间形成银硫键, 以直立的方式吸附在银表面。还有一个明显的现象是: SEIRA 中 3 个被选择性增强的振动峰的位置与标准谱峰相比都发生了一定的位移, 位移在 $6\sim 9\text{ cm}^{-1}$, 这是由于 PMBA 与银之间的结合引起的。

3 结论

在铜基底上通过置换反应合成了具有表面增强红外作用的松针状银, 并以 PMBA 作为功能分子对银的红外增强作用进行研究。研究结果表明: PMBA 分子与银之间形成 Ag-S 键, 以直立的方式吸附在银表面。在 PMBA 的红外光谱, 只有那些振动偶极矩的变化方向与银表面垂直的分子振动模式能够得到增强, 而与银表面垂直的振动模式在红外光谱中却变弱甚至消失。

参考文献:

- [1] Zhou Q, Zhao G, Chao Y, et al. Charge-transfer induced surface-enhanced Raman scattering in silver nanoparticle assemblies[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(5): 1951-1954.
- [2] Zhou Q, Li X, Fan Q, et al. Charge transfer between metal nanoparticles interconnected with a functionalized molecule probed by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Angewandte Chemie, 2006, 118(24): 4074-4077.
- [3] Zheng J, Zhou Y, Li X, et al. Surface-enhanced Raman scattering of 4-aminothiophenol in assemblies of nano-sized particles and the macroscopic surface of silver[J]. Langmuir, 2003, 19(3): 632-636.
- [4] 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]. Applied Spectroscopy, 1993, 47(9): 1497-1502.
- [5] Osawa M, Yoshii K. In situ and real-time surface-enhanced infrared study of electrochemical reactions[J]. Applied Spectroscopy, 1997, 51(4): 512-518.
- [6] Johnson S A, Pham N H, Novick V J, et al. Application of surface-enhanced infrared absorption spectroscopy as a sensor for volatile organic compounds[J]. Applied Spectroscopy, 1997, 51(9): 1423-1426.
- [7] Enders D, Pucci A. Surface enhanced infrared absorption of octadecanethiol on wet-chemically prepared Au nanoparticle films[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(18): 184104.
- [8] Nakashima H, Sasaki Y, Osozawa R, et al. Surface enhanced infrared absorption spectra on pulsed laser deposited silver island films[J]. Thin Solid Films, 2013, 536: 166-171.
- [9] Wang T, Nguyen V H, Buchenauer A, et al. Surface enhanced infrared spectroscopy with gold strip gratings[J]. Optics Express, 2013, 21(7): 9005-9010.
- [10] Brown L V, Zhao K, King N, et al. Surface-enhanced infrared absorption using individual cross antennas tailored to chemical moieties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(9): 3688-3695.
- [11] 闫月荣, 卢伟伟, 姚开胜. 对氨基苯甲酸在银纳米粒子二维有序阵列中的光谱研究[J]. 贵金属, 2012, 33(3): 1-4.
Yan Y, Lu W, Yao K. Spectroscopy study of 4-amino-benzoic acid on two-dimension ordered arrays of silver nanoparticles[J]. Precious Metals, 2012, 33(3): 1-4.
- [12] Kinugasa S, Tanbe K, Tamura T. Spectral database for organic compounds [DB/OL]. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi-lang?=eng.
- [13] Merklin G T, Griffiths P R. Effect of microscopic surface roughness in surface-enhanced infrared absorption spectrometry[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(30): 5810-5813.
- [14] 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.