

苯并三唑表面配位化学的电化学现场拉曼光谱研究

袁亚仙, 韦萍洁, 姚建林*, 顾仁敖

苏州大学化学化工学院, 江苏 苏州 215006

摘要 用电化学现场表面增强拉曼光谱(SERS)研究了非水体系中苯并三唑(BTAH)在银电极表面的吸附及成膜行为, 结果表明非水体系中 BTAH 的吸附行为随电位变化而不同。较负区间主要以中性分子形式吸附; 中间电位区间主要以 BTA^- 吸附并不可逆成膜。采用直接电化学合成技术模拟电极表面过程制备了苯并三唑与 Cu, Ag, Fe, Ni 和 Zn 等金属的配合物, 并研究了中性配体三苯基膦(pph_3)对其配位过程的影响, 所得产物的元素分析以及拉曼光谱研究表明 pph_3 的加入影响了 Cu 和 Ag 与 BTAH 的配位过程, 并出现在最终产物中, 而对 BTAH 与 Ni, Fe 和 Zn 的配位过程未产生影响, 产物未出现 pph_3 。

主题词 苯并三唑; 拉曼光谱; 表面配位; 电化学

中图分类号: O657.3, O641.4 **文献标识码**: A

文章编号: 1000-0593(2006)11-2035-04

引言

长期以来苯并三唑(Benzotriazole, BTAH)一直作为铜及其合金的有效缓蚀剂, 迄今为止已有大量报道关于 BTAH 在金属表面的吸附与成膜行为, 普遍认为在水体系中 BTAH 通过去质子形式与金属发生表面配位过程并生成了致密的类聚合物膜, 该表面膜可有效地抑止金属的腐蚀^[1-4]。最近我们实验室研究发现, BTAH 的缓蚀作用与其所处的环境有关, 特别在非水体系中 BTAH 在金属表面的配位化学行为受其他有机配体的影响, 譬如在金属铜表面, 乙腈体系中的三苯基膦可破坏 BTAH 在表面的成膜行为, 其与金属离子配位生成阳离子, 随后在溶液中该配位阳离子继续与 BTAH 配位生成产物, 由此导致 BTAH 无法在铜表面有效成膜, 即降低了其缓蚀性能^[5, 6]。由于非水体系的研究较水体系复杂, 特别是部分溶剂本身就on能参与表面配位过程, 或与其他有机配体共存时对 BTAH 的表面过程的影响十分明显, 因此有必要研究 BTAH 与有机配体共存时在不同金属电极表面的吸附与配位过程, 有助于详细分析非水体系中 BTAH 与溶剂或有机配体共存时的表面过程, 更深入了解 BTAH 的表面配位化学机理及其对金属缓蚀作用机理, 为缓蚀剂的筛选提供实验依据。

以往对其研究通常采用常规电化学手段结合现代分析技术, 以及采用无机合成方法辅助研究金属离子与配体作用的方式等, 从宏观水平上研究 BTAH 的吸附行为。近年来作为

具有极高表面灵敏度的表面增强拉曼光谱技术(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)在电极表面吸附、配位过程等研究中已得到广泛应用, 特别是电化学现场 SERS 光谱以其极高的表面检测灵敏度的优势, 从分子水平上提供了有机分子、有关特定有机配体在贵金属和过渡金属电极表面的吸附以及配位过程的详细信息^[7, 8]。但对于电极表面吸附物种与金属作用后产物或配合物的组成及结构等并没有直接的证据, 因此迫切需要在电极表面相似环境下直接制备相关的表面配合物, 以便从分子水平上深入研究 BTAH 以及中性配体共存时的表面吸附行为。直接电化学合成作为配合物合成的便捷手段已得到广泛应用, 更为重要的是所得产物与电化学环境下配体在电极表面的配位过程及生成的相应表面产物具有一定可比性^[9, 10], 由此为 BTAH 吸附方式及构型研究提供直接的证据。

本文主要采用电化学现场 SERS 研究了非水体系中 BTAH 在银电极表面的吸附成膜行为, 采用直接电化学合成技术制备了 BTAH 与 Ag, Cu, Fe, Ni 和 Zn 等金属的配合物, 采用拉曼光谱表征了产物组成, 并研究了三苯基膦对配位过程的影响。有关 SERS 的论述, 还可参阅文献^[11]。

1 实验部分

拉曼光谱采集使用法国 LabRam HR800 型共聚焦显微拉曼光谱仪, 电位控制采用 CHI 630B 恒电位仪, 带石英窗口的光谱电化学池由 Teflon 制成, 采用三电极体系, 工作电

收稿日期: 2006-02-10, 修订日期: 2006-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(20503019)和江苏省自然科学基金(BK2005032)资助项目

作者简介: 袁亚仙, 女, 1971 年生, 苏州大学化学化工学院讲师 * 通讯联系人

极为 0.1 cm^2 的银盘电极, 测量前经机械抛光和清洗, 然后在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 水溶液中采用电化学 ORC 粗糙以获得 SERS 活性, 最后经氮气干燥。铂环电极作为对电极, 自制固态 Ag/AgCl 电极作为参比电极。所有测量均在室温无水环境下进行。

表面配合物合成过程如下: 将 BTAH 配体及少量季铵盐(作支持电解质)溶于无水乙腈中。以待研究金属为阳极, 铂片为阴极。通电后阴极上有 H_2 气泡冒出, 在阳极表面先生成白色膜状物, 随后膜状物向溶液中扩散, 产物经过滤, 洗涤及干燥后作相关测试; 含 pph_3 体系的合成方法同上。元素分析采用意大利 Carlo Erba MOD-1106 元素分析仪。苯并三唑, 乙腈, 三苯基膦, 季铵盐, 氯化钾, 高氯酸锂和氯仿等所用试剂均为分析纯, 溶剂使用前经标准程序除水。

2 结果与讨论

2.1 非水溶液中 BTAH 在 Ag 电极表面的电化学现场 SERS 光谱

图 1 为随电极电位变化的 BTAH 在银电极表面吸附和成膜行为的 SERS 光谱, 由于具备一定粗糙度的电极表面往往是获得理想 SERS 效应的条件, 其次根据以前在水溶液体系中的相关研究报道, BTAH 在较正电位区间极易与表面配位而在表面不可逆地形成致密的膜, 因此目前的研究中为了避免以上因素对 BTAH 整个吸附行为的观察与研究的影响, 起始电极电位控制在 -0.9 V , 随后电位不断正移并记录相应的 SERS 光谱。由图可见, 苯并三唑的光谱强度以及部分谱峰频率随电位变化十分明显, -0.9 V 时 SERS 光谱和苯并三唑固体的常规拉曼光谱十分相似, 如常作为判断苯并三唑吸附构型重要证据的谱峰(位于 1022 cm^{-1} 附近的三唑环以及苯环伸缩振动模式)频率并未发生变化, 此外其他谱峰的变化亦不明显, 而早期研究表明表面成膜后去质子化的苯并三唑离子的三唑环以及苯环伸缩振动模式的频率明显蓝移至约 1040 cm^{-1} , 由此可推断在该电位区间苯并三唑主要以中性分子的形式吸附在电极表面, 并且三唑环接近电极表面, 即形成化学吸附层。电位正移至 -0.6 V , SERS 谱峰强度及频率变化并不明显, 而至 -0.4 V 时谱峰强度明显减小, 但谱峰频率的变化仍不明显, 故在较宽的电位区间, BTAH 均以中性分子的形式吸附在电极表面, 而 -0.4 V 处 SERS 光谱强度的减少主要由于此时电极表面 SERS 活性逐渐消失所致。随电位正移至 0.0 V , 表面 SERS 信号变得更弱, 但随电位进一步正移, 电极表面颜色由具有 SERS 活性的淡黄色逐渐转变为灰棕色, BTAH 谱峰强度逐渐增大, 并且频率亦发生明显的位移, 如 0.4 V 时的 SERS 强度约为 0.2 V 的 20 倍, 且与 BTAH 中性分子相比该电位区间三唑环以及苯环伸缩振动模式谱峰频率位移至约 1042 cm^{-1} 处。根据以往银电极表面 SERS 研究实验, 在中性条件下 0.4 V 电位区间已经发生较剧烈的表面氧化, 最终导致 SERS 活性完全消失。因此 0.4 V 时 BTAH 的 SERS 信号增加主要由于 BTAH 以质子化形式在表面配位后形成致密的膜, 并且膜随时间延长而不断增厚所致, 该行为与非水体系中 BTAH 在

铜电极表面的成膜行为一致。随电位向更正方向位移, 观察到一层棕色的膜从电极表面脱落, 导致表面信号急剧下降(如图所示)。虽然采用电化学现场 SERS 可推断 BTAH 的可能吸附以及成膜方式, 但是对于获得 BTAH 与金属作用的直接信息还需借助其他手段, 如为了研究吸附分子的表面构型, 往往采用金属离子与吸附分子配位形成配合物, 由该配合物的结构推断分子的表面行为。本实验室曾采用电化学合成方法成功模拟了 BTAH 在铜电极表面的行为^[6], 因此有必要继续采用该方法研究 BTAH 在不同金属表面的配位化学行为。

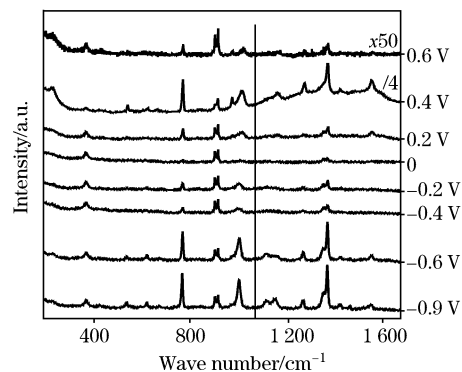


Fig. 1 Potential-dependent SERS spectra of BTAH adsorbed on Ag electrode in acetonitrile solution with $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BTAH and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO_4 .

2.2 非水溶液中电化学方法制备 BTAH 与 Cu, Ag, Zn, Ni 和 Fe 的配合物

在电化学合成过程中, 由于电极表面极可能生成导电性较差的沉淀状附着物, 因此电解池上所加的槽压较高, 实际电化学反应的电位并不高, 整个反应过程中的电流密度亦不高, 因此直接电化学合成所得产物与电化学现场表面增强拉曼光谱研究中所得表面产物具有可比性。在 Cu 和 Ag 配合物的合成过程中的电化学效率(每通过单位法拉第电量所溶解金属的物质的量)接近于 $1 \text{ mol} \cdot \text{F}^{-1}$ 的实验事实可推断配合物中心离子分别为 Cu^+ 与 Ag^+ 。在不含 pph_3 的体系中, 在铜和银电极表面以及溶液中均生成了膜状物及沉淀, 且沉淀在绝大部分常规溶剂中难溶, 经元素分析证实组成为 $\text{Cu} : \text{BTA} = 1 : 1$ 及 $\text{Ag} : \text{BTA} = 1 : 1$, 其拉曼光谱如图 2 所示, 与三唑环和苯环相关的振动谱峰发生明显位移的光谱特征与电化学现场 SERS 研究获得的表面膜的光谱一致, 由此可推断电极表面生成的产物与电化学合成产物结构一致。当溶液中加入 pph_3 后电化学合成所得产物有明显的变化, 产物在部分有机溶剂中可溶, 经单晶培养后测定获得相应的晶体结构, 与铜生成的产物为 $\text{Cu}_5(\text{BTA})_5(\text{pph}_3)_4\text{Cl}$, 与银生成的产物为 $\text{Ag}_2(\text{BTA})_2(\text{pph}_3)_4$, 其拉曼光谱如图 2 所示, 产物中包含了 pph_3 的相关振动谱峰。由此可见 pph_3 的加入改变了表面膜的形成功程, 事实上在铜的表面配合物合成过程中若减少 BTAH 的量, 反应过程中可分离出配合物 $\text{Cu}(\text{pph}_3)_3\text{Cl}$, 该产物溶于溶剂中, 说明 pph_3 存在的情况下配位过程较不含 pph_3 的体系复杂, 生成的一价铜离子或银

离子立即被 pph_3 所保护而生成阳离子后扩散至溶液中, 最终与阴极产生的 BTA^- 配位, 其中伴随着配体交换过程, 即 $\text{Cu}(\text{pph}_3)_n^+$ 阳离子中部分 pph_3 被 BTA^- 取代而生成混合价态的多核配合物, 由此阻断了 BTA^- 与来自电极上的金属离子在电极表面的直接配位, 无法在表面成膜而导致 BTAH

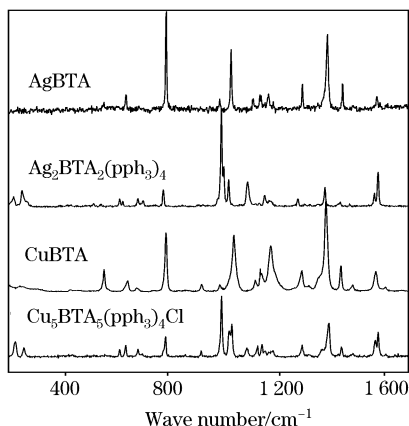


Fig. 2 Normal Raman spectra of the complexes of $(\text{CuBTA})_n$, $\text{Cu}_5(\text{BTA})_5(\text{pph}_3)_4\text{Cl}$, $(\text{AgBTA})_n$ and $\text{Ag}_2\text{BTA}_2(\text{pph}_3)_4$

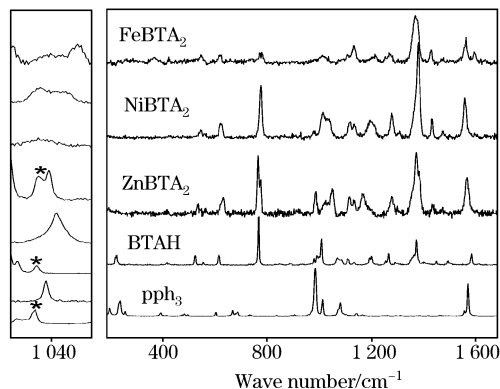


Fig. 3 Normal Raman spectra of pph_3 , BTAH solid and complexes of ZnBTA_2 , NiBTA_2 , FeBTA_2 along with the change of spectral feature in the range of 1000 to 1100 cm^{-1}

的吸附行为发生改变, 因此 pph_3 的存在改变了 BTAH 的表面配位行为。

作为对比, 采用相同的电化学合成技术在含 pph_3 的体系中合成了 Fe, Zn 和 Ni 的相关配合物, 合成过程中电流效率均约为 $0.5 \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的实验事实说明阳极溶解分别生成了 Fe^{2+} , Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 。获得的最终产物均为难溶沉淀。产物的拉曼光谱中只检测到与 BTAH 相关的谱峰, 并未观察到 pph_3 的谱峰(如图 3), 元素分析结果表明上述 3 种产物中金属与 BTA^- 阴离子的摩尔比为 $1:2$, 因此 pph_3 并未参与配位过程。图 3 左侧为 BTAH 的位于 1020 cm^{-1} 的三唑环和苯环相关的振动谱峰随配位金属离子变化的窄区光谱, 从上到下分别 $\text{Zn}(\text{BTA})_2$, $\text{Ni}(\text{BTA})_2$, $\text{Fe}(\text{BTA})_2$, $\text{Cu}_5\text{BTA}_5(\text{pph}_3)_4\text{Cl}$, CuBTA , $\text{Ag}_2\text{BTA}_2(\text{pph}_3)_4$ 以及 pph_3 固体, 标记 * 的为 pph_3 的特征谱峰, 由图可见, 仅在 Cu 和 Ag 的相关产物中出现, 在 $\text{Ag}_2\text{BTA}_2(\text{pph}_3)_4$ 中 pph_3 的特征谱峰与三唑环和苯环相关的振动谱峰几乎重合, 即 pph_3 参与配位后 1020 cm^{-1} 谱峰的位移并不如与 Cu 配位那么明显。造成配位差异的原因可能与金属离子的性质有关。根据软硬酸碱理论^[12], Ag^+ 与 Cu^+ 属于 Lewis 软酸, 而 pph_3 是软碱, 因此 Ag^+ 与 Cu^+ 易与 pph_3 发生配位作用。如 pph_3 易与 Cu^+ 配位生成 $\text{Cu}(\text{pph}_3)_n^+$ 阳离子, 由于配位作用而导致金属离子周边电子密度的增加, 从而可以提高其软度, 因此 $\text{Cu}(\text{pph}_3)_n^+$ 阳离子可与许多阴离子配位形成稳定的配合物。而 Fe^{2+} , Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子位于软硬酸的边界, 它们较难与作为软碱的 pph_3 配位, 即不管起始反应物中是否存在 pph_3 , 最终产物均生成 Ni, Zn, Fe 与 BTA 的配合物, 因此 pph_3 不会影响 BTAH 在金属 Zn, Ni 和 Fe 表面的配位和成膜行为。

总之, 非水体系中 BTAH 在金属电极表面的配位化学行为不仅与电极电位有关, 在不同的电位区间表现出不同的吸附或成膜行为, 而且还受金属的种类以及共存体系中其他有机配体的影响, pph_3 参与了 BTAH 与 Ag 和 Cu 的配位行为, 而在 Zn, Ni 和 Fe 电极表面则没有影响, 因此通过电化学合成以及光谱研究可更深入地了解 BTAH 的表面作用机理, 对于作为缓蚀剂的 BTAH 的作用环境的选择具有一定的指导作用。

参 考 文 献

- [1] Xue G, Ding J F, Lu P, et al. J. Phys. Chem. , 1991, 95: 7380.
- [2] Rubim J, Gutz I G R, Sala O, et al. J. Mol. Struct. , 1983, 100: 571.
- [3] Cao P G, Yao J L, Zheng J W, et al. Langmuir, 2002, 18: 100.
- [4] Yao J L, Ren B, Huang Z F, et al. Electrochim. Acta, 2003, 48: 1263.
- [5] Yao J L, Yuan Y X, Gu R A. J. Electroanal. Chem. , 2004, 573: 255.
- [6] YUAN Ya-xian, YAO Jian-lin, GU Ren-ao(袁亚仙, 姚建林, 顾仁敖). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2006, 64: 273.
- [7] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. Chem. Phys. Lett. , 1974, 26: 163.
- [8] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 9463.
- [9] Yuan Y X, Yao J L, Lu J, et al. Inorg. Chem. Commun. , 2005, 8: 1014.
- [10] YUAN Ya-xian, GU Jian-sheng, REN Zhi-gang, et al(袁亚仙, 顾建胜, 任志刚, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 686.
- [11] LUO Zhi-xun, FANG Yan(骆智训, 方 炎). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 358.
- [12] Pearson R G. J. Am. Chem. Soc. , 1963, 85: 3533.

Surface Coordination Chemistry of Benzotriazole Probed by Electrochemical Raman Spectroscopy

YUAN Ya-xian, WEI Ping-jie, YAO Jian-lin* , GU Ren-ao
Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006, China

Abstract The surface coordination chemistry of benzotriazole (BTAH) at silver electrode was investigated by *in situ* electrochemical surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) and electrochemical synthesis in the acetonitrile solution. In situ SERS studies revealed that BTAH underwent three processes of chemical adsorption of BTAH, formation of compact layer of (AgBTA)_n and the loss of SERS activity due to the oxidation of silver. The surface coordination processes of BTAH with Cu, Ag, Zn, Ni and Fe were investigated and the surface complexes prepared by direct electrochemical synthesis method were characterized by microanalysis and Raman spectroscopy. The influence of the neutral ligand of triphenylphosphine (pPh₃) on the coordination process was deduced. The introduction of pPh₃ was found to affect the surface processes of BTAH with Cu and Ag, and appeared in the final complex, while it had no influence on the coordination of BTAH with Zn, Ni and Fe.

Keywords Benzotriazole; Raman spectroscopy; Surface coordination; Electrochemistry

(Received Feb. 10, 2006; accepted Jun. 6, 2006)

* Corresponding author