

对氨基苯甲酸分子在银表面多相吸附及 氯离子影响的 SERS 研究

傅石友 王明吉 刘业厚

(大庆石油学院电子工程系, 安达 151400)

张鹏翔

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1995年1月26日收到; 1995年3月22日收到修改稿)

研究对氨基苯甲酸(PABA)在银表面上的吸附动力学过程以及氯离子对其的影响, 发现 PABA 在银表面上呈多相吸附. 与匀相吸附的情况相似^[1], 表面形态的差异较大地改变吸附速率常数, 而对多相因子的影响不明显. 氯离子的竞争吸附改变 PABA 吸附的多相性质, 随着氯离子浓度的增加, PABA 分子从多相吸附逐渐转变为匀相吸附. 根据吸附等温线估算了 PABA 的吸附能, $U \approx -9.6 \text{ kJ/mol}$. 结果分析进一步证实: 化学吸附时多相吸附意味着表面上存在非单一的吸附形式.

PACC: 3220F; 7830; 8265

1 引 言

吸附动态过程的研究虽起步较早, 但由于缺乏合适的实验手段, 故进展缓慢, 目前绝大部分的工作集中于物理吸附的研究^[2]. 化学吸附动力学, 尤其液固界面的化学吸附动态过程, 实验研究极为困难, 目前还没有合适的实验手段和较为理想的理论模型. 表面增强喇曼散射(SERS)是近十几年发展起来的光谱技术^[3], 对表面物理化学过程的研究有独到的优势. 利用 SERS 效应, 我们提出了研究固体表面化学吸附动态过程的方法^[4], 并详细研究匀相吸附的情况^[1]. 本文以 PABA 为吸附分子, 讨论其在银表面的多相吸附动力学, 结合 SERS 谱分析, 研究氯离子对吸附动态过程的影响, 进一步讨论化学吸附时各吸附参量的物理意义.

2 实 验

选择银胶和银镜为 SERS 衬底. 银镜是用化学还原方法在清洁玻璃片上沉积银膜制成的. 银胶由硝酸银和柠檬酸钠配制而成, SERS 衬底的制备和性质以及实验方法参阅文献[1].

3 结果与讨论

研究亚单层吸附时, 利用 SERS 研究吸附动力学的理论方程为^[4]

$$d\theta/dt = K_a C(t)(1 - \theta)^{1/m} - K_d \theta^{1/m}, \quad (1)$$

$$\theta(t) = \frac{I(t)}{I_{\max}}, \quad (2)$$

m 称为多相因子, 取值范围为 0 到 1, m 愈小, 吸附多相性效应越强. K_a , K_d 分别为吸附、脱附速率常数. θ 为吸附分子的表面覆盖度. $I(t)$ 和 $I_{\max}$ 分别为开始吸附后 t 时刻及最大的 SERS 强度. $C(t)$ 为 t 时刻体系中分子的体相浓度, 本实验条件下初始浓度 C_0 很大, 可以忽略因吸附引起的体相分子浓度的降低, 取 $C(t) = C_0$.

3.1 PABA 分子在银镜和银胶表面的吸附

PABA 属羧基类化合物, 有较强的氢键作用. 根据 Moskovits 等人的研究^[5], PABA 在银胶粒子表面同时存在两种吸附状态, 吸附分子之间无相互作用的类气相吸附以及存在氢键作用的类固相吸附. 类气相吸附类似于气体在表面上单体吸附, 类固相吸附相当于在表面上形成由氢键连接的岛膜, 与多层吸附相似. 当 PABA 浓度很低时, 随体相浓度增加, 类气相吸附的分子数目增加较快而类固相吸附分子增加较慢; PABA 的浓度较大时, 类气相吸附分子的数目随浓度增加基本不变或略有减少, 此时主要发生类固相吸附. 鉴于 PABA 的这种性质, 我们研究 PABA 在银表面的吸附动态过程, 验证我们所提出的理论模型^[4], 并进一步讨论化学吸附时各吸附动力学参数的意义.

将表面用去离子水润湿的银镜放在样品池中, 加入 PABA(0.02 mol/L) 水溶液, 测量 1600 cm⁻¹ 模的 SERS 强度随时间的变化关系 $I(t)$, 由方程(2)得到的实验数据见表 1. 根据方程(1)拟合表 1 的数据, 得到 PABA 在银镜表面的吸附动力学参数 m , K_a 和 K_d . $m = 0.42$, $K_a = 1.85 (\text{mol/L})^{-1} \text{s}^{-1}$, $K_d = 0.0$. 实验测量了 PABA 在银胶中的吸附动力学参数, 重复测量三次, 计算结果见表 2.

表 1 PABA 在银镜表面上吸附的 SERS 测量数据

t/s	$\theta(t)$	t/s	$\theta(t)$	t/s	$\theta(t)$	t/s	$\theta(t)$
3.00	0.049	31.0	0.483	100	0.748	220	0.909
5.00	0.105	33.0	0.497	105	0.759	230	0.916
7.00	0.140	35.0	0.503	110	0.769	240	0.923
9.00	0.203	45.0	0.566	115	0.776	250	0.930
11.0	0.245	50.0	0.587	120	0.783	260	0.939
13.0	0.294	55.0	0.612	125	0.789	270	0.951
15.0	0.322	60.0	0.629	130	0.797	280	0.958
17.0	0.364	65.0	0.650	150	0.818	290	0.968
19.0	0.385	70.0	0.668	160	0.832	300	0.976
21.0	0.406	75.0	0.685	170	0.846	310	0.986
23.0	0.427	80.0	0.699	180	0.860	320	0.993
25.0	0.441	85.0	0.713	190	0.874	340	0.999
27.0	0.455	90.0	0.727	200	0.888		
29.0	0.469	95.0	0.738	210	0.895		

表 2 PABA 在银胶中的吸附动力学参数($C_0=0.01\text{mol/L}$)

实验次数	m	$K_a/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	K_d/s^{-1}
第一次	0.43	1.5×10^2	0.00
第二次	0.46	1.6×10^2	0.00
第三次	0.62	1.0×10^2	0.00

比较 PABA 在银镜和银胶上的结果,得到下面的结论:

在银镜和银胶表面上,PABA 分子均是多相吸附,多相因子在 0.4—0.6 之间.银胶中的实验重复三次,多相因子的平均值为: $\bar{m}=0.5$,与银镜的结果很相近,表明表面形态的差异尽管影响吸附速率常数,但不决定吸附多相性,吸附多相性主要是由吸附分子以及金属自身的化学性质决定的.银胶的三次实验中,吸附速率常数基本相同,较银镜上的吸附速率常数大将近两个数量级,除了表面形状的影响外,银镜体系中溶液分子扩散的影响较大,也可能是银镜上吸附速率较慢的一个重要原因.另外,比较银镜和银胶表面的吸附动力学参量可以发现,胶体凝聚对多相因子影响很小,但可能影响吸附速率常数.

PABA 分子在银表面上非匀相吸附,说明它在银镜表面上不单单是一种吸附状态,这个结果与 Moskovits 等人通过光谱研究得到的结论是一致的^[5].

3.2 氯离子参与的吸附

先将一定量的 KCl 加入到 PABA 溶液中,再加入银胶,测量 1600cm^{-1} 模的强度-时间关系,计算结果见表 3.

表 3 存在氯离子时 PABA 的吸附动力学参数($C_0=0.01\text{mol/L}$)

氯离子浓度	m	$K_a/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	K_d/s^{-1}
$\sim 2\times 10^{-5}$	0.72	0.23×10^2	9.6×10^{-2}
$\sim 2\times 10^{-4}$	0.56	0.13×10^2	8.7×10^{-4}
$\sim 1\times 10^{-2}$	1.00	0.16×10^2	0.00

我们详细研究过氯离子对银胶中 PABA 分子 SERS 效应的影响,通过 SERS 谱和光吸收谱以及 SERS 强度随时间变化的分析发现^[6]:氯离子的存在破坏表面上的类固相吸附并导致部分吸附分子脱附:随着体系氯离子浓度增加,类固相吸附分子的数目逐渐减少,当氯离子浓度足够大时,银胶表面仅存在单体(类气相)吸附形式.

从表 3 发现,氯离子参与吸附时,PABA 的吸附速率常数比没有氯离子时小约一个数量级,即氯离子的存在,降低了 PABA 的吸附速率,而脱附速率不为零说明有吸附分子脱附.随着氯离子加入量的增加,多相因子增大,最后达到 1,表明 PABA 吸附的多相性质逐渐减弱,最后变为匀相吸附.上述结果与 SERS 谱分析得到的结果^[6]是一致的.

分子的吸附量由 SERS 强度确定,而 SERS 强度来自化学吸附的分子贡献,所以上面所求的吸附动力学参数描述化学吸附的动力学过程.多相因子的概念是研究物理吸附时

引入的:如果吸附分子在固体表面所有吸附位置上的吸附能均相同,吸附是匀相的,反之则为多相吸附.物理吸附借助于分子间的 Van der Waals 力形成,该力受表面形貌的影响较大,使吸附能有一个较宽的分布,因而物理吸附的多相性效应表现得较为强烈.化学吸附类似化学反应,吸附分子和表面之间形成相互作用较强的化学键,键强一般由分子和表面的电子结构决定,表面形状对其无必然的、决定性的影响.因此可以认为:描述化学吸附时,多相因子表示分子在表面是否只有单一的吸附状态, $m=1$ 表示吸附是匀相的,只有一种吸附状态; $m<1$ 表明分子在表面上存在不止一种的吸附状态,即多相吸附.

3.3 吸附能的估算

由吸附动力学方程(1)能够得到平衡状态($t \rightarrow \infty$)的吸附等温线.令 $d\theta/dt=0$, 可得等温吸附线方程为

$$\theta(C) = \frac{(KC)^m}{1 + (KC)^m} \quad m \in (0, 1), \quad (3)$$

$$K = (C_{H_2O})^{-1} \exp(-U/RT), \quad (4)$$

式中 C_{H_2O} 表示水的活度^[7], 约为 $C_{H_2O} = 1000/18 \text{ mol}$, $R = 8.31 \text{ J/K}$. 一般来说, 可以认为 SERS 强度正比于吸附分子数目, 即 $I(C) \propto \theta(C)$, 取两组实验数据: (I_1, C_1) , (I_2, C_2) , 可得下式:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^m \frac{1 + (KC_2)^m}{1 + (KC_1)^m}, \quad (5)$$

PABA 在银胶颗粒上的吸附是多相的, 多相因子取三次测量的平均值, $m = 0.5$. 银胶中 PABA 的 SERS 强度-浓度的两组数据为 $I_1 = 39$, $C_1 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $I_2 = 75$, $C_2 = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. $T = 290 \text{ K}$. 由方程(4)和(5)可以估计 PABA 的吸附能: $U \approx -9.6 \text{ kJ/mol}$. 吸附能为负值表明分子处于束缚状态.

银胶中 PABA 的吸附能小于结晶紫(CV)分子的吸附能 $U_{cv} \approx -44.6 \text{ kJ/mol}$ ^[11]. 计算 CV 吸附能时, CV 的体相浓度较低, 对应的表面吸附量小于一个单层, 分子直接同表面相互作用(化学吸附), 因而 CV 分子的吸附能比较大. 而测量 PABA 的吸附等温线时, PABA 的浓度较大(PABA 浓度很低时, 谱仪观测不到 SERS 谱), 约为 10^{-3} mol/L . 这个浓度下在银表面上 PABA 分子存在类固相吸附和类气相吸附两种吸附状态, PABA 浓度增加时, 类气相的单层吸附分子的数目不变或略有减少, SERS 强度的增加主要来源于类固相吸附分子数目的增加, 因此实际的测量值是类固相吸附分子的吸附能, 类似物理吸附(多层吸附), 其吸附能较小.

值得指出, 由于仪器分辨率的原因, 在测量 SERS 强度时我们只考虑了 PABA 的类固相吸附和类气相吸附形式均有的振动模式($\nu_{sa}: 1600 \text{ cm}^{-1}$). 所求的吸附动力学参数是这两类吸附相分子的平均结果.

4 结 论

本文研究了 PABA 在银胶和银镜表面上的吸附动力学过程及氯离子对其的影响, 发

现 PABA 在表面上呈多相吸附,多相因子 $m \approx 0.5$. 氯离子的竞争吸附破坏 PABA 吸附的多相性质,随着加入氯离子浓度的增加,多相因子逐渐增大直至 1,即 PABA 分子从多相吸附逐渐转变为匀相吸附,与 SERS 实验结果符合.进一步证实化学吸附多相性的意义:多相吸附意味着表面上存在多种吸附形式.实验还表明,同匀相吸附的情况一样,表面形态的差异不改变多相因子而影响吸附速率常数.PABA 类固相吸附分子的吸附能比较小,约为 9.6 kJ/mol,远低于 CV 在银表面上的吸附能,表明类固相吸附与物理吸附相类似.

吸附动力学的计算结果同 SERS 谱分析得到的结果符合得很好,证实用 SERS 研究多相吸附的理论是成功的.

- [1] Fu Shi-you *et al.*, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **4**(1995), 721.
- [2] M. Jaroniec, *Thin Solid Films*, **71**(1980), 273.
- [3] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, **57**(1985), 783.
- [4] 刘业厚、傅石友等, *物理学报*, **42**(1993), 1756.
- [5] J. S. Suh, D. P. Dilella *et al.* *J. Phys. Chem.*, **87**(1983), 1540.
- [6] 傅石友、张鹏翔、李秀英, *物理学报*, **40**(1991), 1915.
- [7] P. Hildebrandt and M. Stockburger, *J. Phys. Chem.*, **88**(1984), 5935.

STUDY OF HETEROGENEOUS ADSORPTION ON SURFACES BY SERS

FU SHI-YOU WANG MING-JI LIU YE-HOU

(Department of Electronic Engineering, Daqing Institute of Petroleum, Anda 151400)

ZHANG PENG-XIANG

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 26 January 1995; revised manuscript received 22 March 1995)

ABSTRACT

The adsorption kinetics of PABA molecules on silver surface and the influence of chloride ions to it are discussed in detail. It is found that the adsorption of PABA on the silver surfaces is heterogeneous. The adsorption rate constant is affected by the difference of surface states greatly, but the heterogeneity parameter is in less degree. The adsorption heterogeneity of PABA is changed by the competitive adsorption of chloride ions. PABA molecules with the concentration of chloride ions have turned homogeneous adsorption gradually from heterogeneous adsorption. The adsorption energy of PABA on silver surface is reckoned by the isotherms. It is further proved that the heterogeneity of chemical adsorption means the adsorption state on the surface is not only one.

PACC: 3220F; 7830; 8265