

2010-08-28

Electrochemical SERS Studies on the Adsorption of Benzoimidazole and Derivative in Nonaqueous Solution

Ya-xian YUAN

Feng-zhu YANG

Wei LIU

Ping-jie WEI

Jian-lin YAO

Ren-ao GU

Recommended Citation

Ya-xian YUAN, Feng-zhu YANG, Wei LIU, Ping-jie WEI, Jian-lin YAO, Ren-ao GU. Electrochemical SERS Studies on the Adsorption of Benzoimidazole and Derivative in Nonaqueous Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2010 , 16(3): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3362

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol16/iss3/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

非水体系苯并咪唑及衍生物吸附的电化学表面增强拉曼光谱研究

袁亚仙, 杨凤珠, 刘伟, 韦萍洁, 姚建林*, 顾仁教

(苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123)

摘要: 应用电化学现场表面增强拉曼光谱(SERS)以及直接电化学合成技术分别研究了非水体系中苯并咪唑及2-巯基苯并咪唑在铜电极表面的吸附行为及其与三苯基膦(pph_3)共存的表面过程. 在较负电位区间苯并咪唑主要以分子形式吸附在电极表面. 在较正电位区间, 电极表面生成类高分子(CuBIM)_n膜, 具有缓蚀作用, 对含有 pph_3 的该体系, Cu^+ 首先与 pph_3 配位形成稳定的阳离子, 进入溶液之后与BIM配位生成稳定的配合物, 导致不能在表面有效地成膜而破坏了苯并咪唑的缓蚀作用. 2-巯基苯并咪唑在Cu表面主要通过自组装单层方式在电极表面吸附, 且在实验测试的电位区间内, MBI均是以S端与金属表面作用, 其吸附取向随电位正移由倾斜逐渐向接近垂直过渡, 并在金属表面形成MBI单分子层膜. pph_3 的加入不影响MBI在Cu电极表面的成膜行为. 电化学现场模拟合成及产物结构组成解析为推断表面反应过程提供了直接证据.

关键词: 铜电极; 苯并咪唑; 非水体系; 表面增强拉曼光谱; 三苯基膦

中图分类号: O646

文献标识码: A

非水体系电化学往往由于其电化学窗口较宽而倍受电化学家青睐. 目前非水体系电化学研究主要集中在以有机物, 或以离子液体作溶剂以及熔盐体系等. 有机分子在电极表面的吸附及其表面配位过程在表面科学众多领域中具有重要意义^[1-3], 如电镀添加剂、金属缓蚀剂、表面催化剂等相关的作用机理都涉及到分子(配体)与金属的相互作用. 此外现代电池工业也已大量使用非水溶剂作介质, 因此研究非水体系中有机配体在金属表面的吸附或配位作用(通常形成表面配合物)必将有助于更高效更全面地认识表面过程, 发挥有机配体的特殊功能. 但是非水体系往往较水溶液复杂, 主要是非水溶剂和电解质等直接和电极表面接触有可能影响溶液中主要物种的表面行为, 如三苯基膦(Triphenylphosphine, pph_3)在与其他配体共存时, 其在不同的金属上具有不同的表面反应过程, 如与苯并三氮唑共存时, 则在铜银表面会参与反应过程, 而在铁锌等电极表面并不影响苯并三氮唑的吸附过程^[4]. 研究有机配体与部分缓蚀剂共存时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有有机配体与溶剂共存时的表面过程, 更深入了解此类配体的表面配位化学机理及其对金属缓蚀作用的机理. 以往研究主要从宏观水平上研究特殊功能有机配体的表面吸附行为. 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)可从分子水平上提供有机分子(配体)等在贵金属和过渡金属电极表面的吸附和配位过程的详细信息^[5-9]. 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, 若在电极表面相似环境下直接制备表面配合物, 则便于从分子水平上深入研究它们以及中性配体共存时的表面吸附行为^[4], 为有机配体吸附方式及构型研究提供直接的证据.

苯并咪唑及其衍生物在化学领域中具有重要的用途^[10], 它们也是一类有效的金属缓蚀剂^[6,10]. Xue等研究认为苯并咪唑(benzimidazole, BIMH)对Cu的缓蚀效应比苯并三氮唑(BTAH)弱^[6], Walsh等应用NEXAFS(near edge X-ray absorption

fine structure) 技术研究了 BIMH 在 Cu 表面的吸附行为^[11], Wang 等由 SERS 研究了 BIMH 在 Fe 电极上的吸附与成膜行为^[12], 结果表明 BIMH 在合适的条件下于电极表面易成膜而起缓蚀剂作用, 且可能是多层膜, 其厚度能够不断增加。

本文应用电化学现场 SERS 研究了非水体系中缓蚀剂 BMIH 及 2-巯基苯并咪唑 (2-mercaptobenzimidazole, 2-MBI) 在金属电极表面的吸附行为以及与 pph_3 共存时的表面反应, 另外采用直接电化学合成技术模拟电极表面的电化学环境制备了相应的表面产物, 根据元素分析以及拉曼光谱等相关测试, 建立 BMIH、MBI 非水体系 Cu 电极表面和银电极表面的配位模型。

1 实验部分

1.1 现场光谱电化学测量

拉曼测试使用 HR800 型共聚焦显微拉曼光谱仪 (法国 LabRam), 电化学测试使用 CHI660 电化学工作站. 实验试剂均为分析纯, 乙腈预先经过标准程序除水。

现场测试光谱电化学池由 Teflon 制成, 含激发光和信号收集的石英窗口, 三电极体系, 工作电极为 0.1 cm^2 的铜盘电极, 测量前经机械抛光和清洗, 然后在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 水溶液中经双电位阶跃法多次粗糙表面以获得 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 电极作参比电极, 室温无水环境中测试。

1.2 配合物的电化学模拟合成

于 100 mL Schlenk 烧瓶加入一定量的苯并咪唑或 2-巯基苯并咪唑及少量季铵盐 (作支持电解质), 以乙腈作溶剂, 搅拌使之溶解, 通电保持电流在 10 mA, 此时溶液中产生白色浑浊, 产物经 Schlenk 漏斗过滤、洗涤及干燥后作相关测试. 元素分析 BIMCu ($M_r = 180.67$) 计算值 (%): C 46.53, H 2.79, N 15.51; 实测值 (%): C 45.94, H 2.81, N 15.62. MBICu ($M_r = 212.74$) 计算值 (%): C 39.52, H 2.37, N 13.17; 实测值 (%): C 39.94, H 2.40, N 13.29.

向上述体系加入 pph_3 , 通电反应. 此时, 阴极上有 H_2 气泡逸出, 溶液中析出淡红色沉淀, 该沉淀经溶解结晶后作相关测试. 元素分析 $(\text{pph}_3)_2(\text{BIM})\text{CuP}_2$ ($M_r = 741.71$) 计算值 (%): C 69.63, H 4.89, N 3.78; 实测值 (%): C 70.05, H 4.84, N

3.24. 但 2-巯基苯并咪唑的反应产物并没有变化。

电化学反应的计量关系由电流效率 E_f 确定, 在以上配合物的电合成中, E_f 接近于 1.0 mol/F, 说明 Cu 以一价形式存在。

2 结果与讨论

2.1 非水溶液中苯并咪唑在 Cu 电极表面的电化学现场 SERS 光谱

BIMH 固体的拉曼谱如图 1 所示, 相关谱峰指认见表 1^[6,12]. 实验记录从负电位开始, 继之逐渐正移, 最后取出电极, 冲干溶液测量表面膜的光谱 (见图 2a). 在 $-0.8 \text{ V} \sim -0.5 \text{ V}$ 区间, 除溶剂信号外 BIMH 的信号极弱, 仅检测到位于 778 cm^{-1} , 1008 cm^{-1} 的谱峰, 可分别指认为苯环的呼吸振动以及苯环面内变形振动, 说明在该电位区间 BIMH 在 Cu 电极表面的吸附能力较弱, 不可能与表面发生配位成膜作用. 电位正移, 在 920 cm^{-1} 处出现的谱峰可指认为来自溶剂乙腈, 因而其强度随电位变化并不明显, 图中与 BIMH 相关的谱峰强度明显增强, 如 1271 cm^{-1} 处的苯环面内变形振动. 此外还检测到位于 1293 cm^{-1} 处的肩峰, 该峰可指认为咪唑环 CH 变形振动, 而位于 1355 cm^{-1} 处的是咪唑环的伸缩振动, 以上谱峰的半峰宽与固体谱峰相比明显增大. 由此可见与咪唑环相关的振动模式随电位的变化十分明显, 且有不同程度的增强. 电位进一步正移, 原来位于 1293 cm^{-1} 的肩峰逐渐成为主峰, 而且较宽的谱峰包含了 1285 cm^{-1} 以及 1271 cm^{-1} 两谱峰. Lewis 等曾从水相以及非水相中合成了 Cu^{2+} 离子与 BIMH 的配合物, 但事先确定的 Cu 价态显然与实际的电极体系不符. 若在有机相混合过量的 Cu 粉, 则可得到稳定的 Cu(BIM), 该产物的形成主要借助于空气中氧的作用. Lewis 依据光谱显示分析了以上 3 种产物的结构, 发现它们之间存在较大差别, 特别是位于 1000 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} 附近的谱峰明显不同. 对于 Cu(BIM), 可检测到位于 1032 cm^{-1} 以及 1298 cm^{-1} 处较宽且包含 3 个谱峰的光谱特征^[6].

实验表明, BIMH 的 SERS 谱峰强度和谱峰频率等均随电位变化十分明显, 在 1000 cm^{-1} 附近随电位正移谱峰逐渐变宽, 在 -0.2 V 下检测到位于 1020 cm^{-1} 的肩峰 (在 BIMH 的固体谱峰中并没有检测到此峰), 该谱峰可指认为咪唑环面内变形振动模式, 其相对强度随电位正移逐渐增强, 频率蓝

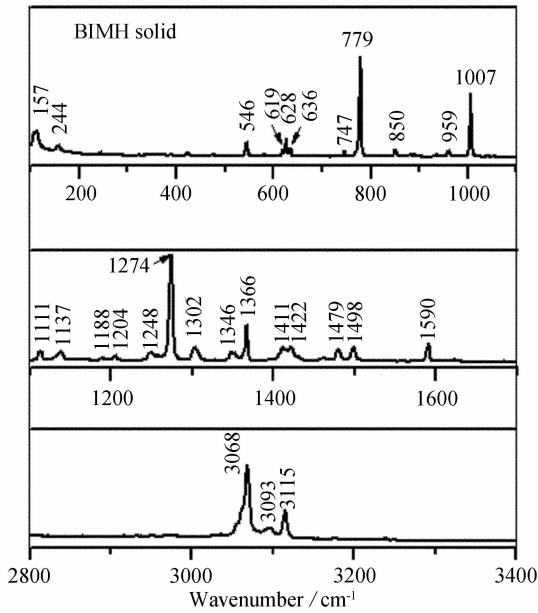


图1 苯并咪唑固体的拉曼光谱

Fig. 1 Normal Raman spectrum of the BIMH solid

移,说明 BIMH 与金属表面发生配位作用. 当电位移至 0 V 以正时,所有谱峰强度均降低,这主要是由于在此电位区间内电极表面快速氧化而失去 SERS 活性所致. 为了证实表面发生的变化,将电极从溶液中取出,观察到电极表面颜色发生较大变化,冲洗后表面膜略带紫色,测得拉曼光谱如图 2a 所示. 该光谱特征与在 0 V 时现场测得的 SERS 光谱相似,并且与文献报道的 Cu(BIM) 光谱特征

一致,由此推断随电位正移, BIMH 逐渐在电极表面成膜,最后膜的结构为 Cu(BIM),而在较负电位区间, BIMH 与金属表面的作用极弱,主要以中性分子形式吸附.

作为对比,溶液中加入 pph_3 后,其表面吸附与成膜行为发生了明显变化(见图 2b),主要表现在:于 -0.8 V 至 -0.3 V 区间内,基本上只检测到溶剂的信号, -0.3 V 处出现较弱的 BIMH 信号,而在不含 pph_3 的体系中,则在 -0.5 V 下出现弱的 BIMH 信号. 0.2 V 时含 pph_3 体系的表面信号突然增强,并且出现位于 1030 cm^{-1} 处谱峰,同时 1292 cm^{-1} 谱峰在此电位下已成为主峰,其半峰宽较宽,并在较低波数方向存在两个肩峰,此处谱峰信号增强的电位区间比不含 pph_3 体系的明显正移,由此可见 pph_3 之存在影响了 BIMH 的表面成膜行为. 但如将电极从溶液中取出,则其表面膜的拉曼信号又与不含 pph_3 体系的十分接近,因此仅从现场光谱数据难以判别体系含与不含 pph_3 中两者表面反应的差别.

2.2 2-巯基苯并咪唑在铜电极表面的吸附

BIMH 主要以其 N 原子与金属 Cu 的表面作用而成膜,此类配体在较负电位区间主要以分子形式吸附. 正电位区间易成膜,成膜时 N 与金属作用占明显的优势, pph_3 可改变此类配体的表面配位化学行为. 这里以 2-巯基苯并咪唑(MBI)为例,

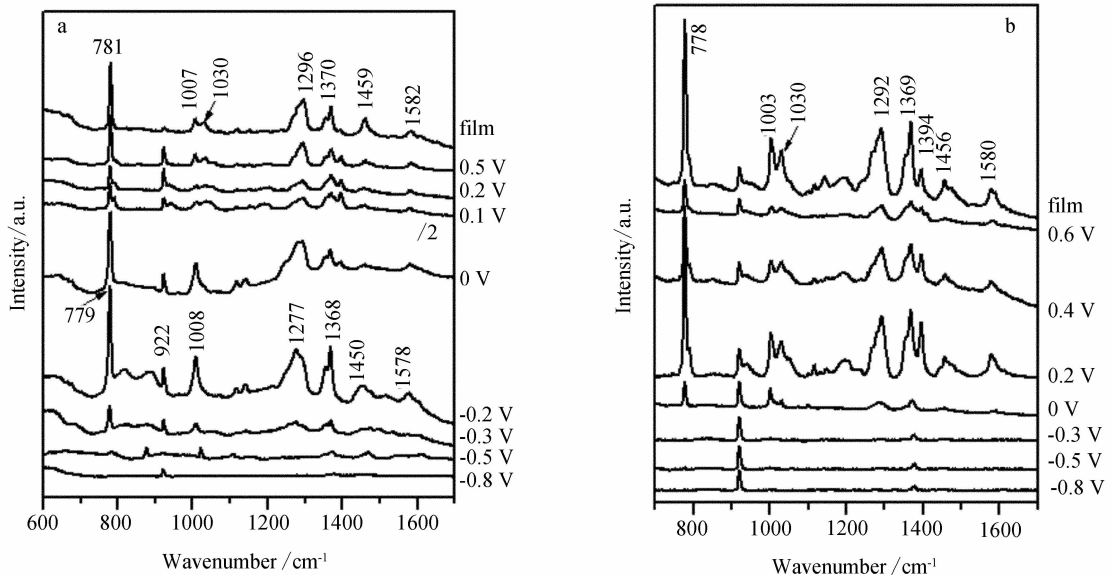


图2 乙腈体系苯并咪唑吸附在 Cu 电极表面随电位变化的 SERS 光谱

Fig. 2 Potential dependent of the BIMH adsorbed at Cu electrode surface in CH_3CN solution containing $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BIMH and $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Et_4NClO_4 a. without pph_3 , b. with $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pph_3

表 1 苯并咪唑的普通拉曼以及 SERS 光谱主要谱峰指认

Tab. 1 Main normal Raman and SERS bands of the BIMH and their assignments

Solid	SERS (-0.2 V)	Film	Complex	Assignments
546			549	bz ring bending (i. p.)
628			619	NH + CH bending (o. p.)
779	779	781	780	bz ring breathing
1007	1008	1007/1032	1002/1032	bz ring deformation (i. p.)
1248			1255	im ring stretching
1274	1277		1273	bz ring deformation (i. p.)
1302		1296	1304	im CH deformation
1347			1327	im ring stretching
1366	1368	1370	1357	bz ring stretching
1412			1439	bz ring stretching
1461	1450	1459	1464	C—C + C=N stretching
1479			1489	G=N + C—C stretching
1499				C—C stretching
1590	1578	1582	1587	bz ring stretching
3068				C—H stretching
3093				C—H stretching
3115				C—H stretching

应用电化学现场 SERS 及电化学合成技术研究了它与 Cu 表面的作用. MBI 的固体拉曼光谱及其吸附在 Cu 电极表面随电位变化的 SERS 光谱分别如图 3, 图 4 所示. 由于迄今 MBI 相关振动光谱的报道较少, 且其谱峰亦较复杂, 甚难就谱峰作详细指认. 但根据部分特殊振动模式的谱峰相对强度以及频率等随电位的变化关系仍然可以初步推断该电极表面的吸附及配位过程. 由图 3 可见 815 cm^{-1} 附近的谱峰可指认为环的面外振动模式, 该谱峰随电位正移强度增加, 而其他谱峰的相对强度亦有不同程度的变化. 对比之下, 在固体拉曼谱中, 该谱峰强度与 1022 cm^{-1} 谱峰强度相近, 但在 SERS 谱(图 4) 中前者强度明显较后者高. 根据 SERS 的表面选律, 在垂直金属表面的方向电场强度增加最为明显, 相应的分子极化率包含垂直方向分量的振动模式增强效应最大. 据此, 即可直接判断分子在金属表面的吸附取向. 若 MBI 以完全垂直吸附在电极表面, 则面外振动模式的增强并不明显, 当分子倾斜吸附于表面时, 面外振动增强逐渐变强, 随着电位正移, 分子的可能取向将发生一定的变化. 已有文献报道了水体系中 MBI 在金表面的倾斜吸附方式, 并根据表面选律及 IR 光谱的定量分析得到其与表面倾斜的角度约 60° (MBI 分子 C2 轴与金属表面的法线方向的夹角), 此角

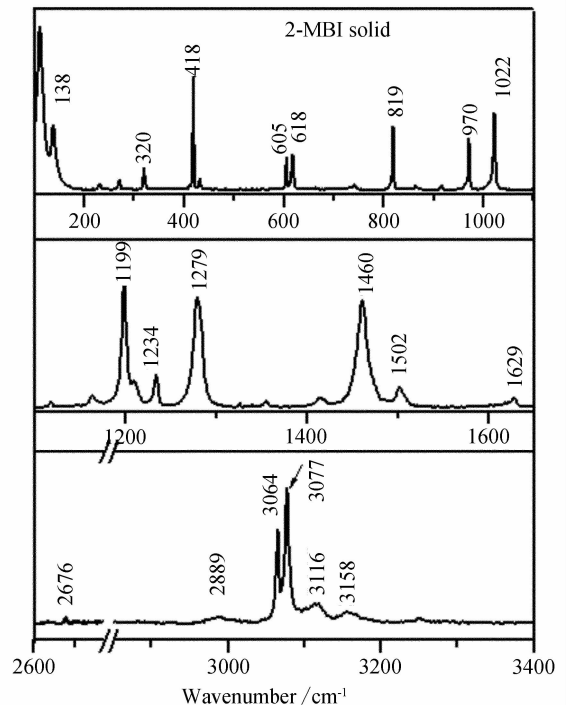


图 3 2-巯基苯并咪唑的固体拉曼光谱

Fig. 3 Normal Raman spectrum of the 2-MBI solid

度在正电位区间随电位变化的程度很小, 在负电位区间倾斜角增至约为 80° , 此时的分子属于平躺吸附, 由此可见在正电位区间 MBI 分子与金属表面之间的作用较强^[13-14]. 目前研究中, 除了面外振

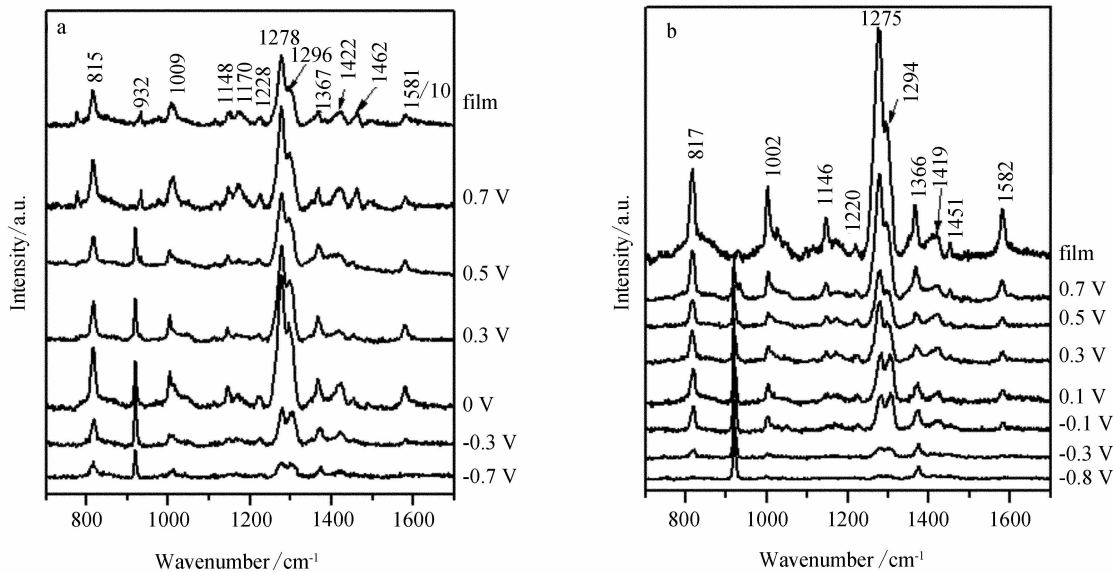


图4 乙腈体系2-巯基苯并咪唑吸附在Cu电极表面随电位变化的SERS光谱

Fig. 4 Potential dependent SER spectra of the MBI adsorbed onto Cu electrode surface in CH_3CN solution containing $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MBI and $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Et_4NClO_4

a. without pph_3 , b. with $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pph_3

动模式显示一定程度增强外,其他谱峰的频率和相对强度与固体谱峰相比也存在一定程度的变化,但在较正电位区间SERS谱峰的相对强度及频率变化较小,绝对强度的变化可能是由于电位的变化导致表面SERS活性的变化所引起。据图4,当电位正移至0.7V时,谱峰强度一定程度的增加说明此时分子吸附倾斜的角度逐渐变小而导致覆盖度增加,若将电极从溶液中取出,清洗后得到的表面拉曼谱图也与0.7V时的SERS光谱相似,由此可见MBI在表面的吸附属于不可逆过程,表面主要形成了单分子膜。综上可知MBI在较负电位区间主要以接近平躺的方式吸附,随电位正移逐渐向倾斜过渡,并最终接近于垂直吸附,两者之间乃通过Cu-S的作用。

当体系引入 pph_3 后(图4b),在较负的电位区间,仅检测到极弱的表面信号。随后信号逐渐增强,其变化趋势与不含 pph_3 的十分相似,没有出现如BIMH在Cu上吸附受 pph_3 影响的行为,在较正的电位区间都能检测到MBI的SERS信号。这是由于MBI与电极表面的作用较强,MBI作为一个自组装分子,在金属电极表面极易形成表面单层膜。而且该过程是不可逆的,在 pph_3 加入溶液初期,MBI已经在表面发生自组装行为,电位正移使相互作用增强,取向变化导致覆盖度变大,因此并没有

出现如在BIMH的非水体系中因 pph_3 之加入引起成膜电位明显正移以及表面信号突然增加的现象。此外值得说明的是,上述过程并没有明显检测到 pph_3 的特征谱峰。据此,可推断MBI主要在金属表面形成单层膜, pph_3 并没有影响MBI在金属表面的配位及成膜行为。

以下模拟电化学成膜环境,采用电化学方法合成技术进一步分析表面成膜的结构。在不含有 pph_3 的体系中,通电开始电极表面生成白色的沉淀并向溶液相扩散,该产物BIM(白色固体)与Cu的摩尔比为1:1,存在两种可能结构,即单一结构的CuBIM和聚合物结构的 $(\text{CuBIM})_n$,两种产物均可以起到保护金属表面的作用。而在含 pph_3 的体系中,由于它与表面直接作用而使BIMH的缓蚀性能急剧降低。当引入 pph_3 后,上述BIMH与Cu的反应发生了明显变化,即起始阶段电极表面未生成不溶性固体,最终产物存在于溶液相,元素分析表明产物的组成为 $(\text{BIM})\text{Cu}(\text{pph}_3)_2\text{Cl}$,可见 pph_3 参与了其中反应。根据电化学反应的效率可知,Cu均成为 Cu^+ 。但在MBI非水体系中以上反应的最终产物均为 $\text{Cu}(\text{MBI})$, pph_3 并不包含在产物中。综上所述 pph_3 能够影响BIMH的表面配位行为,这与金属及配体的性质有关。根据软硬酸碱理论^[15], Cu^+ 属于Lewis软酸,而 pph_3 是软碱,所以两者容

易生成 $\text{Cu}(\text{pph}_3)_n^+$ 阳离子^[16],并可稳定金属离子的低价态. 由于配位作用而导致金属离子周边电子密度的增加,因此 $\text{Cu}(\text{pph}_3)_n^+$ 阳离子还可与许多阴离子形成稳定的配合物. 然而,正因为体系中引入 pph_3 ,形成 $\text{Cu}(\text{pph}_3)_n^+$ 从而阻断了 BIM^- 直接与 Cu^+ 在电极表面配位,以致无法在表面成膜而导致 BIMH 的吸附行为发生改变,同时又因为表面生成可溶性的配位阳离子,致使在较宽的电位区间不能产生较强的 SERS 信号,成膜的电位也明显正移. 就 MBI 而言,由于 SH 在金属表面的自组装作用(即主要通过 S 端直接与金属表面发生作用)而导致 pph_3 无法直接参与表面配位过程,因此 pph_3 对 MBI 的表面行为基本没有影响.

3 结 论

非水体系中在较负电位区间 BIMH 主要以分子形式吸附在 Cu 电极表面,当电位处于较正区间则在金属表面生成类高分子的膜,而 pph_3 的引入影响 BIMH 表面配位行为,表面首先生成可溶性阳离子 $\text{Cu}(\text{pph}_3)_n^+$,进入溶液相而导致 Cu 表面不断溶解,从而破坏了 BIMH 的缓蚀作用. 而 MBI 在 Cu 表面主要通过自组装单层方式而吸附,且在整个测试电位区间, MBI 均通过 S 端与金属表面作用,吸附取向随电位正移由倾斜逐渐向接近垂直过渡, pph_3 的加入不影响 MBI 在 Cu 电极表面的成膜行为. 采用电化学,SERS 光谱及配合物合成技术三者结合可从分子水平解析有机配体与金属表面的配位行为,丰富表面配位化学的研究方法,可望成为研究金属特殊表面过程及机理的有效工具之一.

参考文献(References):

[1] Ferreira M G S, Melendres C A (Eds.). In electrochemical and optical techniques for the study and monitoring of metallic corrosion[M]. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991. 355.

[2] Bockris J O'M, Hobib M A, Carbajal J L. Adsorption of thiourea on passivated iron[J]. J Electrochem Soc, 1984, 131:3032-3033.

[3] Thorpe J M, Beddoes R L, Collison D, et al. Surface coordination chemistry: corrosion inhibition by tetranuclear cluster formation of iron with salicylaldehyde? [J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38:1119-1121.

[4] Yuan Y X, Wei P J, Qin W, et al. Combined studies on the surface coordination chemistry of benzotriazole at

the copper electrode by direct electrochemical synthesis and surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Eur J Inorg Chem, 2007;4980-4987.

- [5] Musiani M M, Mengoli G, Fleischmann M, et al. An electrochemical and SERS investigation of the influence of Ph on the effectiveness of some corrosion inhibitors of copper[J]. J Electroanal Chem, 1987, 217:187-202.
- [6] Carron K T, Xue G, Lewis M L. A surface enhanced Raman spectroscopy study of the corrosion-inhibiting properties of benzimidazole and benzotriazole on copper [J]. Langmuir, 1991, 7:2-4.
- [7] Yao J L, Ren B, Cao P G, et al. Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical applications IV. A study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes [J]. Electrochim Acta, 2003, 48:1263-1271.
- [8] Gu R A, Yao J L, Yuan Y X, et al. Time-resolved surface-enhanced Raman spectroscopic studies on coadsorption of derivatives of thiourea with ClO_4^- at Ag electrodes [J]. Acta Chim Sinica, 1998, 56:692-699.
- [9] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures [J]. J Phys Chem B, 2002, 106:9463-9483.
- [10] Morsy M A, Al-Khalidi M A, Suwaiyan A. Normal vibrational mode analysis and assignment of benzimidazole by ab initio and density functional calculations and polarized infrared and Raman spectroscopy [J]. J Phys Chem A, 2002, 106:9196-9203.
- [11] Walsh J F, Dhariwal H S, Gutierrez Sosa A, et al. Probing molecular orientation in corrosion inhibition via a NEXAFS study of benzotriazole and related molecules on $\text{Cu}(100)$ [J]. Surf Sci, 1998, 415:423-432.
- [12] Wang G, Harrison A, Li X, et al. Study of the adsorption of benzimidazole and 2-mercaptobenzothiazole on an iron surface by confocal micro-Raman spectroscopy [J]. J Raman Spectrosc, 2004, 35:1016-1022.
- [13] Xue G, Lu Y. Various adsorption states of 2-mercaptobenzimidazole on the surfaces of gold and silver studied by surface enhanced Raman scattering [J]. Langmuir, 1994, 10:967-969.
- [14] Doneux T, Buess-Herman C, Hosseini M G, et al. Adsorption of 2-mercaptobenzimidazole on a $\text{Au}(111)$ electrode [J]. Electrochim Acta, 2005, 50:4275-4282.
- [15] Pearson R G. Hard and soft acids and bases [J]. J Am Chem Soc, 1963, 85:3533-3539.
- [16] Barron P F, Dyason J C, Healy P C, et al. Lewis-base

adducts of Group 11 metal(I) compounds. Part 28. Solid-state phosphorus-31 cross-polarization magic-angle spinning nuclear magnetic resonance and structural

studies on the mononuclear 3: 1 adducts of triphenylphosphine with copper(I) halides[J]. J Chem Soc, Dalton Trans. 1987:1099-1106.

Electrochemical SERS Studies on the Adsorption of Benzoimidazole and Derivative in Nonaqueous Solution

YUAN Ya-xian, YANG Feng-zhu, LIU Wei, WEI Ping-jie, YAO Jian-lin*, GU Ren-ao
(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Suzhou University,
Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: The surface adsorption of benzoimidazole (BIMH) and 2-mercaptobenzimidazole (MBI) was investigated by electrochemical *in-situ* surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) and direct electrochemical synthesis on Cu electrode. The influence of the neutral ligand of triphenylphosphine (pph_3) on the adsorption and surface coordination of BIMH and MBI were investigated respectively. BIMH interacted with metal surface by the neutral molecule to form chemical adlayer in the extremely negative potential, while it adsorbed onto metal surface through the N atoms to form a polymer film which may suppress the corrosion of the metal. The introduction of pph_3 destroyed the film formation of BIMH on Cu electrode through the production of dissoluble cation of Cu^+ and pph_3 . MBI was adsorbed onto Cu surface by self assemble monolayer through S atom at the full potential range. The orientation underwent a transformation from tilt to vertical to electrode surface when the potential was shifted in positive direction. No influence of pph_3 was placed on the adsorption behavior. The results deduced from the *in-situ* spectroscopic studies were in good agreement with the structural information from the complexes synthesized by electrochemical method.

Key words: Cu electrode; benzimidazole; nonaqueous system; surface enhanced Raman spectroscopy; triphenylphosphine

更正:2009年第4期(总第15卷第60期)发表的“Pt基催化剂对金属氧化物助催化作用”题名应为“金属氧化物对Pt基催化剂助催化作用的研究”,特此更正.