

• 研究论文 •

具有纳米结构的铂电极表面的电化学制备及其性能

王小聪^{*,a} 任斌^b 曹婧^a 颜佳伟^b 钟起玲^c 田中群^{*,b}

(^a天津科技大学理学院 天津 300222)

(^b厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

(^c江西师范大学化学学院 南昌 330027)

摘要 采用控电位方波氧化还原法和控电流方波氧化还原法分别成功地制备了控电位粗糙铂(CPRPt)和控电流粗糙铂(CCRPt)纳米级铂电极表面. 通过考察两类电极表面对甲醇电催化氧化的性能, 发现 CPRPt 和 CCRPt 纳米级铂电极表面催化氧化甲醇峰值电流密度分别是光滑铂电极的约 1.35 倍和 2.50 倍. 采用现场拉曼光谱技术考察了两电极表面的表面增强拉曼(SERS)效应, 发现两电极表面对吡啶吸附均有较高 SERS 活性, CPRPt 电极表面还对有机小分子的解离吸附的拉曼光谱具有特殊的增强效应. 本文初步探讨了两电极表面的 SERS 机理.

关键词 铂; 纳米; 制备; 表面增强拉曼; 电催化氧化

Preparation of Nano-Structured Platinum Electrode Surfaces by Electrochemical Methods and Its Properties

WANG, Xiao-Cong^{*,a} REN, Bin^b CAO, Jing^a YAN, Jia-Wei^b

ZHONG, Qi-Ling^c TIAN, Zhong-Qun^{*,b}

(^a College of Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222)

(^b State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

(^c Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract The nano-sized constant potential roughened platinum (CPRPt) and constant current roughened platinum (CCRPt) electrode-surfaces have been prepared successfully by oxidation-reduction-cycle method. Many regularly shaped triangle-cones of the size of 10~30 nm were observed on the CPRPt electrode surface by the scan electron microscopy (SEM) technology. The electro-oxidation of methanol on the nano-CPRPt and the CCRPt electrode-surfaces was used to investigate the performances with the results of the peak current density 1.35 and 2.50 times greater than those of smooth Pt respectively. The *in situ* Raman spectra of these two kinds of electrode-surfaces indicated their high surface enhanced Raman spectrum (SERS) effects for pyridine adsorption. The CPRPt electrode surface has extraordinarily enhanced effect for adsorption-dissociation of small organic molecules. The mechanism of SERS on these platinum electrode-surfaces has been also discussed.

Keywords platinum; nano-particle; preparation; surface enhanced Raman spectrum; electro-oxidation

铂作为一种应用广泛的金属材料, 在电化学和催化领域都有重要的应用价值. 特别是其对有机小分子的高

催化性能, 在直接甲醇燃料电池中的重要意义, 引起了人们的极大兴趣, 许多研究者发展了高表面积铂催化剂

* E-mail: wangxiaobc@yeah.net

Received January 14, 2005; revised July 21, 2005; accepted September 9, 2005.

国家重点基础研究发展规划(973)(No. 2001CB610506)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金(No. 9906)和天津科技大学自然科学基金(No. 0218152)资助项目.

的制备方法以提高其催化性能和应用效率^[1~4]. 我们在原有基础上^[5]改进和创新了铂电极制备方法, 成功地用控电位或控电流方波氧化还原法制备了具有纳米结构的铂电极控电位粗糙铂(CPRPt)或控电流粗糙铂(CCRPt). 经扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)等技术应用于电极表面的表征, 发现 CPRPt 电极表面的铂微粒呈具有一定形状规整性的纳米结构状态. 两电极的电催化氧化甲醇的活性均较高. 尤其可贵的是两种电极表面均获得了较强的吡啶吸附 SERS 谱. 长期以来, SERS 技术因其极高的表面检测灵敏度而在电化学中得到应用, 但只有 Ag, Au 和 Cu 三种金属表面能极大地增强信号, 而铂族金属却不能. 近年来, 厦门大学田中群小组通过特殊的电极表面粗糙方法, 首次在 Fe, Co, Ni, Rh 和 Pt 等一系列纯过渡金属电极上获得并研究了吡啶、硫氰根离子和一氧化碳等多种有机分子和无机离子的高质量的表面拉曼谱图^[5~9], 发现这些金属体系具有弱的表面增强效应, 增强因子为 1~3 个数量级. 我们在该文所报告的新的铂电极纳米表面制备技术发展和创新了铂电极表面粗糙方法, 较大地提高了铂电极表面的增强效应, 进一步将 SERS 技术拓展到具有重要催化应用背景的过渡金属上.

1 实验

电化学循环伏安实验在 CHI 631a 型电化学测试系统上进行, 无特别说明, 扫描速率为 100 mV/s. 拉曼光谱实验主要采用法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微拉曼谱仪, 谱峰强度一般以每秒钟光子数(counts per second, cps)表示. 该仪器的显微镜系统采用 Olympus B×40 显微镜, 物镜为 50 倍的长焦距镜头(Olympus), 工作距离为 8 mm, 因此在测定溶液中电极表面物种的信号时镜头不会因浸泡在溶液中而受腐蚀损坏. 实验中, 使用了激光器为 LabRam I 型共焦显微拉曼仪所配置的 He-Ne 激光器, 激发线波长为 632.8 nm. 到达样品的最大功率为 2.5 mW. 扫描电子显微镜(SEM)实验在 LEO 1530 场发射扫描电子显微镜上进行, 该仪器加速电压为 0.1~30 kV, 最大放大倍数为 900 万倍.

2 结果与讨论

2.1 铂电极表面的制备方法及其结构表征

电极制作: 将接好外导线的金属圆片(面积为 0.1 cm²)塞入比其外径稍小的热聚四氟圆套中, 使用前电极分别经 6#金相砂纸、1, 0.3, 0.05 μm 氧化铝抛光粉抛光至象镜面一样光滑, 在超纯水中经超声清洗后备用.

2.1.1 控电位方波氧化还原粗糙法制备纳米铂电极表面(CPRPt)

将电极置于 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中, 对其施加频率为 1.5 kHz, 上、下限电位分别为 +2.4 和 -0.2 V 的方波电位. 制备过程中, 电极表面上有大量气体(O₂)析出, 表面从边缘到中心慢慢变为黄褐色, 再变成均匀的深褐色, 这是由于电极表面积了一定厚度的铂氧化物. 一定时间后, 将电位停在 -0.2 V 直到电极表面被完全还原为止, 依粗糙时间的不同电极表面为均匀的浅灰色至黄褐色(本文使用电极粗糙时间为 120 s). 最后将电极再放入 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中进行循环伏安扫描, 电位区间为 -0.3~+1.25 V, 以除去表面不稳定的原子或原子簇, 直至得到重现性很好的循环伏安曲线. 用这种方法得到的粗糙 Pt 电极很稳定, 每次使用前只需在 H₂SO₄ 溶液中进行循环扫描至恢复 Pt 电极的特征 CV 图, 就可进行电化学和拉曼实验. 图 1(a)是控电位方波氧化还原制备的纳米铂电极表面(CPRPt)的 SEM 图, 由图可见该法制备的铂电极表面形成的是一些直径约为十几纳米到几十纳米大小的三角锥体, 每个锥体均有明显的尖端. 这些三角锥体纳米颗粒呈较为规整的分布状态.

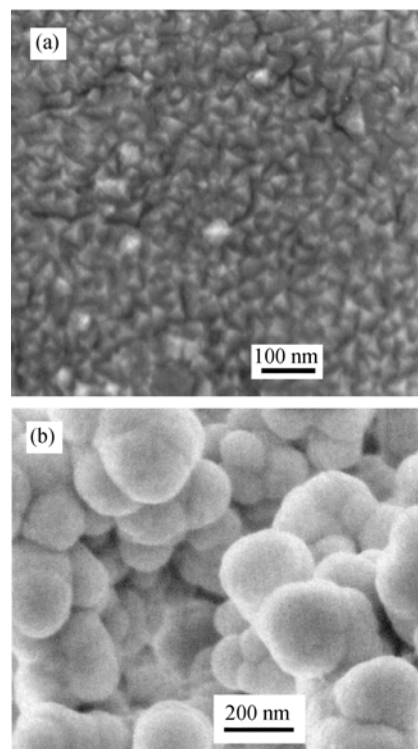


图 1 CPRPt (a)和 CCRPt (b)电极表面扫描电镜(SEM)图
Figure 1 SEM images of the surfaces of CPRPt electrode (a) and CCRPt electrode (b)

2.1.2 控电流方波氧化还原循环粗糙法制备铂电极(CCRPt)

将电极置于 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中, 对其施加频

率为 350 Hz, 上、下限电流分别为 ± 70 mA 的方波电流. 粗糙过程中, 电极表面显蓝绿色, 还原后电极表面呈深蓝色, 由其 SEM 结果可清楚地发现其纳米颗粒呈椭球状, 大部分颗粒粒径约为 100~300 nm [图 1(b)]. 以上方法制备的电极, 可控制不同的电流大小, 施加电流时间得到表面颜色由浅蓝到蓝黑的系列电极(本文使用的电极粗糙时间为 100 s). 制备好的电极使用前只需在 H_2SO_4 溶液中进行循环扫描至恢复 Pt 电极的特征 CV 图, 就可进行电化学和拉曼实验.

2.2 两电极表面对甲醇的催化氧化活性比较

图 2(a)和(b)分别是 CPRPt, CCRPt 和光滑铂电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 中循环伏安(CV)图, 根据传统电化学研究结果, CV 曲线中氢吸脱附电量恰好等于电极表面氢满单层脱附的电量, 理想的光滑多晶 Pt 电极的氢吸附电量约为 $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 基于此, 表面粗糙度, 即表面几何面积与电极实际面积之比, 可以通过粗糙 Pt 电极氢吸附区的电量与 $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之比计算而得, 结果 CPRPt 和 CCRPt 电极的表面粗糙度分别为 140 和 4. 可见两电极表面粗糙度差别很大.

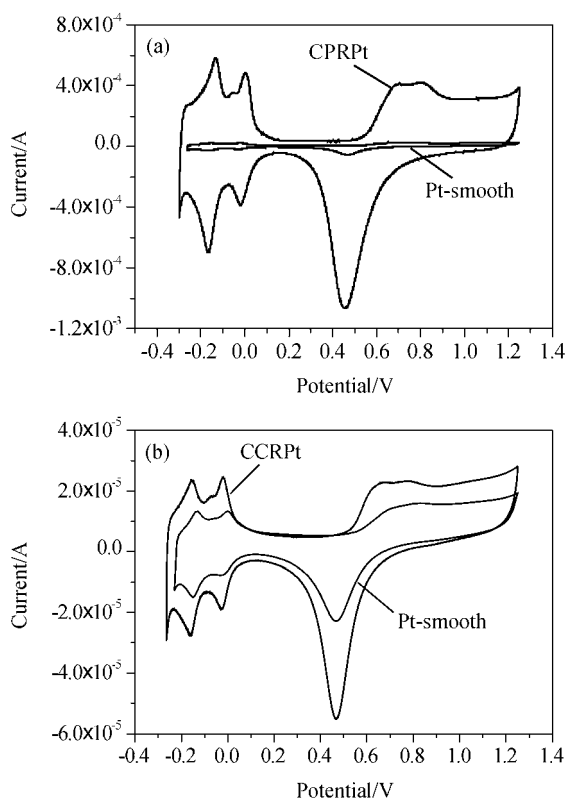


图 2 不同电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安图
Figure 2 CVs patterns of different electrodes scanning in 0.5 mol/L H_2SO_4

图 3(a)和(b)是对应的各电极在 0.5 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中循环伏安(CV)图. 其对应的峰

值电位分别是 1.01 和 0.58 V, 峰值电流分别是 9.3 和 0.47 mA. CCRPt 电极的表面积(粗糙度为 4)比光滑铂电极(本文使用的光滑铂电极与理想的光滑多晶 Pt 电极相比, 粗糙度为 2)增加了一倍, 但其电催化氧化甲醇的峰值电流比光滑电极提高了约五倍, 可见, 峰值电流密度是光滑铂电极的约 2.50 倍. 其催化活性很高. 虽然 CPRPt 电极电氧化甲醇峰值电流最大, 比光滑铂电极提高了近百倍, 但表面积比光滑电极增大了 70 倍, 所以其铂粒子平均活性并没有 CCRPt 电极的高, 峰值电流密度是光滑铂电极的约 1.35 倍. CPRPt 电极另一显著特点是其峰值电流电位 CCRPt 电极正移了约 420 mV, 这可能是因为其粗糙度很大, 电极表面欧姆降较大, 导致甲醇氧化电位正移.

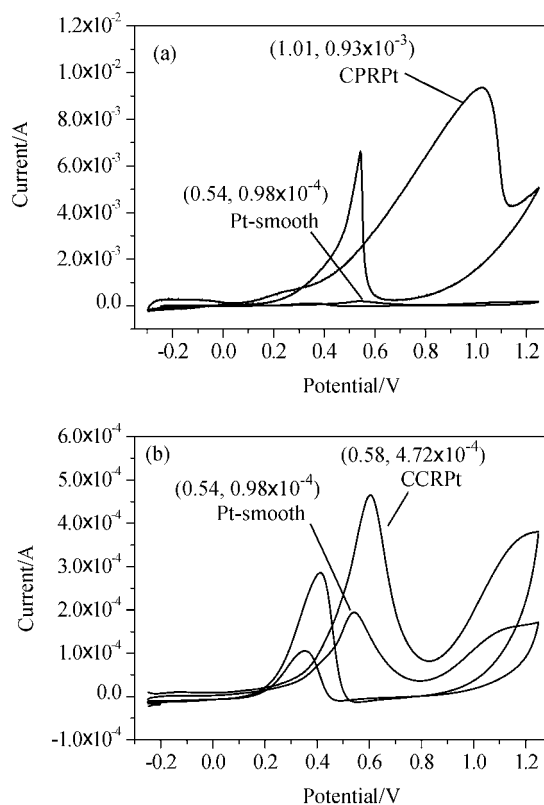


图 3 不同电极在 0.5 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安图

Figure 3 CVs patterns of different electrodes scanning in 0.5 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4

2.3 两电极表面的 SERS 活性比较

人们曾通过理论计算推测一些过渡金属可能存在弱的 SERS 效应, 厦门大学田中群等^[8]曾利用共焦显微拉曼谱仪研究了粗糙铂电极的 SERS 增强因子. 结果表明, 对表面进行粗糙后不仅因增加了表面积而提高拉曼信号, 而且不同粗糙度的电极表面将导致不同的 SERS 效应(1 至 3 个数量级).

虽然 CCRPt 电极的粗糙度远比 CPRPt 电极小, 但在

相同条件下所获得的吡啶吸附 SERS 谱无论信噪比还是强度均远高于后者[图 4(a)和(b)], 这与 CCRPt 电极表面特殊的颜色和结构是相关的. 此外, 不同的电极表面对不同的分子其 SERS 效应有很大差别, 如我们虽然在 CCRPt 电极上获得了很强的吡啶吸附 SERS 谱, 但实验证明该电极上无法获得氢和 CO 等的 SERS 谱, 而吡啶吸附 SERS 相对较弱的 CPRPt 电极上却获得了高质量的氢、CO 和有机小分子解离吸附 SERS 谱, 参见文献[9~11]. 这与 SERS 机理密切相关.

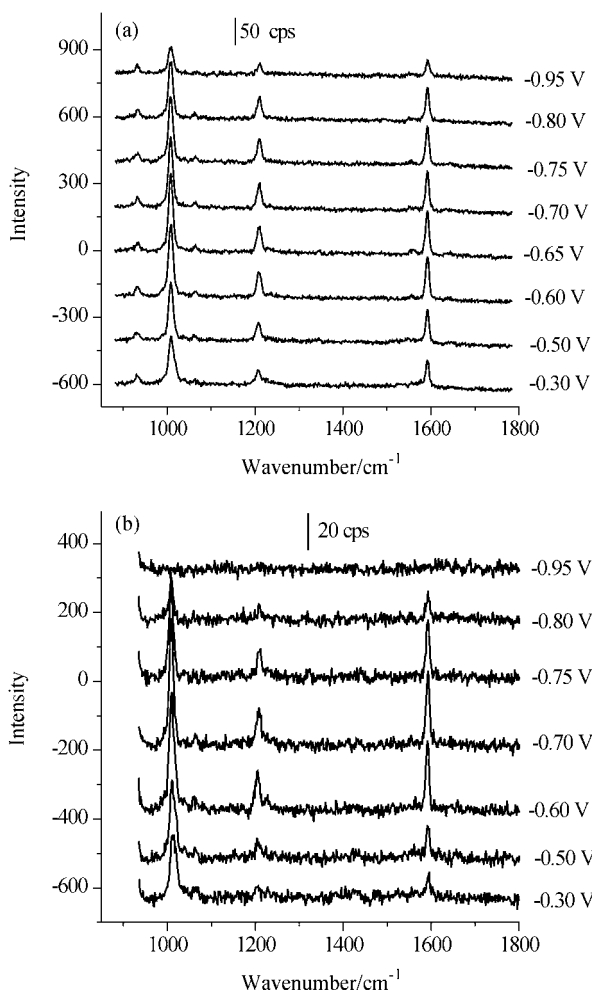


图 4 两电极表面在 0.01 mol/L Py+0.1 mol/L NaClO₄ 溶液中吡啶吸附的现场表面增强拉曼光谱图

Figure 4 In-situ SERS spectra of Py adsorption in 0.01 mol/L Py+0.1 mol/L NaClO₄ solution on the surface of CCRPt (a) and CPRPt (b)

尽管 SERS 在上世纪七十年代就已被发现, 随着 SERS 基底制备技术的不断完善其应用范围也不断被拓宽, 但在如何解释在某些金属上的吸附分子的拉曼信号可异常地增大的实验事实上仍存在许多分歧, 目前普遍认为存在电磁场增强(EM)和化学增强(CT)机理.

CCRPt 电极表面可以获得高质量吡啶吸附 SERS

谱, 与其表面粒子的纳米结构密切相关, 在该电极表面存在一些曲率半径较大的椭球状纳米级颗粒(图 1b), 这些颗粒的表面具有较强的局域表面电磁场, 由于拉曼散射强度与分子所处的光电场强度的平方成正比, 因此极大地增加了吸附在表面的分子产生拉曼散射的几率, 从而提高了 SERS 谱峰强度, 另一个原因可能是化学增强引起的, 该电极上难以检测到 CO 等拉曼信号以及 CPRPt 电极上却能检测到高质量(如 CO 散射截面小的) SERS 谱的实验事实, 说明除了以上电磁场增强(EM)机理外, 还存在化学增强(CT)机理, 即吸附物种与金属表面作用以及成键所引起的增强. 不同的分子与不同的纳米结构表面之间的相互作用也不一样, 吸附的吡啶分子很可能与 CCRPt 电极表面的铂原子形成较特殊的表面化合物, 这些表面化合物在入射光的诱导下发生电荷转移, 当入射光能量和电荷转移态的能量匹配时, 由于电荷转移的发生而导致类共振现象的激发, 引起吡啶分子的极化率被极大的增大, 拉曼信号增强.

而高粗糙度的 CPRPt 电极上高质量的(如 CO, H₂ 等散射截面小)的分子的 SERS 谱的原因主要是因为 CPRPt 电极表面比 CCRPt 电极纳米颗粒的密度更大(图 1a), 相同的激光聚焦点内, 所吸附的分子更多, 所采集的 CO 信号也就更多, 这对散射截面很小的分子来说是很重要的, 而且具有较高粗糙度的 CPRPt 电极具有更多的拐角、边缘甚至孔洞结构, 能垒匹配时, 体积和质量相对较小的分子更可能在这些部位成键. 此外, 该电极表面存在一些曲率半径较大的锥状纳米级颗粒, 大部分具有针状尖端(图 1a), 这些颗粒的表面具有较强的局域表面电磁场, 这也是能够在 CPRPt 电极表面顺利检测到散射截面小的分子 SERS 谱的重要原因. 激光、吸附分子、活性基底三者之间究竟如何导致 SERS 效应的进一步的系统理论研究仍在探索之中.

References

- 1 Parsons, R.; VanderNoot, T. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 257, 9.
- 2 Pino, L.; Recupero, V.; Beninati, S. *Appl. Catal. A* **2002**, 225, 63.
- 3 Bell, A. T. *Science* **2003**, 299, 1688.
- 4 Liang, H. P.; Zhang, H. M.; Wan, L. J.; Bai, C. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 1540.
- 5 Cai, W. B.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1996**, 12, 1071 (in Chinese). (蔡文斌, 任斌, 田中群, *物理化学学报*, **1996**, 12, 1071.)
- 6 Huang, Q. J.; Ren, B.; Mao, B. W.; Tian, Z. Q. *Surf. Sci.* **1999**, 428, 162.
- 7 Tian, Z. Q.; Ren, B.; Mao, B. W. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 1338.

- 8 Ren, B.; Lin, X. F.; Tian, Z. Q. *Electrochemistry* **2001**, 7, 55 (in Chinese).
(任斌, 林旭锋, 田中群, *电化学*, **2001**, 7, 55.)
- 9 Ren, B.; Li, X. Q.; She, C. X.; Tian, Z. Q. *Electrochim. Acta* **2000**, 46, 193.
- 10 Zhong, Q. L.; Wang, X. C.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 1960 (in Chinese).
- (钟起玲, 王小聪, 任斌, 田中群, *化学学报*, **2003**, 61, 1960.)
- 11 Wang, X. C.; Zhong, Q. L.; Su, X. Q.; Zhang, X. H.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Spectrosc. Spec. Anal.* **2004**, 24, 299 (in Chinese).
(王小聪, 钟起玲, 粟晓琼, 张小红, 任斌, 田中群, *光谱学与光谱分析*, **2004**, 24, 299.)

(A0501147 SONG, J. P.; DONG, H. Z.)