

粗糙铂电极上甲酸吸附氧化的电化学原位表面增强拉曼光谱研究

钟起玲^{*,a} 王小聪^b 章磊^a 张小红^a
向娟^c 任斌^c 田中群^{c*}

(^a 江西师范大学化学学院 南昌 330027)

(^b 天津科技大学基础科学系 天津 300222)

(^c 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)

摘要 采用循环伏安法和电化学原位表面增强拉曼光谱(SERS)技术研究甲酸的解离吸附与氧化行为. 首次报道了甲酸吸附、解离和氧化的电化学原位 SERS 谱, 发现甲酸在粗糙铂电极上能自发解离吸附; 首次成功地获得了粗糙铂电极上甲酸吸附解离的强吸附中间体 CO 和活性中间体 COOH 的表面增强拉曼光谱, 同时首次检测到甲酸氧化最终产物 CO₂ 的拉曼光谱信号, 从分子水平证实甲酸解离吸附反应的双途径机理.

关键词 甲酸, 铂电极, 解离吸附, 电氧化, 表面增强拉曼光谱

In-situ SERS Study on the Electro-oxidation with HCOOH on a Roughened Platinum Electrode

ZHONG, Qi-Ling^{*,a} WANG, Xiao-Cong^b ZHANG, Lei^a ZHANG, Xiao-Hong^a
XIANG, Juan^c REN, Bin^c TIAN, Zhong-Qun^c

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

(^b Department of Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300022)

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

Abstract The dissociative adsorption and oxidation behavior of HCOOH on Pt was investigated by cyclic voltammogram (CV) and *in-situ* surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) techniques. The *in-situ* SERS of HCOOH adsorption, dissociation and oxidation on rough Pt is reported. It is found that HCOOH can spontaneously dissociate. The surface Raman spectra of CO, the strongly adsorbed intermediate and COOH, the weakly adsorbed intermediate of the dissociative adsorption of HCOOH were successfully obtained for the first time. At the same time, the Raman spectra of the finally oxidized product CO₂ of HCOOH was also firstly detected. The dual path reaction mechanism for the oxidation of HCOOH was confirmed at molecular level.

Keywords formic acid, platinum electrode, dissociative adsorption, electro-oxidation, SERS

甲酸等有机小分子结构相对简单, 便于分析, 它们在铂电极上的吸附、解离和氧化过程不仅具有基础理论研究意义, 还具有作为燃料电池的应用研究价值, 长期以来一直是电化学工作者研究的热点之一^[1-12]. 已有的研究认为: 甲酸在铂电极上的电氧化为双途径机理, 即首先吸附在电极表面上, 解离生成毒性中间体(CO)和活性中间体(COOH), 然后

再氧化生成 CO₂^[5, 10-12, 25]. 但是, 由于各研究小组所采用的研究方法、检测手段、电极材料和预处理方法以及溶液组成等诸多因素的不同, 迄今人们对甲酸在铂电极上吸附、解离和氧化过程的具体细节尚未确定. 对其反应历程的深入认识和燃料电池中的成功应用仍有较大距离, 还有待于建立和改进有关电化学原位研究方法, 以期揭示该反应过程的本

* E-mail: zhqiling@163.com

Received January 20, 2003; revised June 9, 2003; accepted August 6, 2003.

教育部重点项目基金(No. 02080)、江西省自然科学基金(No. 9920003)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金(No. 9606)资助项目.

质。

研究甲酸在铂电极上的解离吸附和电催化氧化行为的各种研究方法中,应用电化学原位红外光谱方法较多,并作出了重大贡献^[13,14]。但是可用于原位红外光谱技术的电极通常仅局限于单晶及光滑或低粗糙度(粗糙度为7~43)的多晶电极^[11];此外溶剂水的红外光谱信号强,对待测物种的干扰大;红外光谱对低频区($< 700\text{ cm}^{-1}$)的研究在仪器的实现上有困难,难以获得吸附分子与电极基底相互作用的信息。因而,在电化学体系的研究中,红外光谱技术有其一定的局限性。然而,电化学原位表面增强拉曼光谱扫描范围宽(在 $4000\sim 4\text{ cm}^{-1}$ 光区内可一次完成),不仅能在电化学原位检测电极/溶液界面吸附物种本身的振动模式,而且能检测到吸附物种与金属基底间键合的振动模式的频率、强度随电位的变化。特别是在电化学研究体系中,溶剂水的拉曼散射特别弱,拉曼光谱测试受溶剂水的干扰小,可使研究电极远离光学窗口而减小溶液欧姆降的影响;使用高粗糙度(约为90)铂电极不但可以获得具有一定增强效应的表面增强拉曼光谱信号,而且更接近于实际应用电极。这正好可以弥补红外光谱技术在电化学研究体系中的不足。但是,二十多年来SERS技术的研究主要局限于银、金、铜电极。若能将该技术的应用扩展至其它过渡金属电极则具有重要的意义。而对甲酸等有机小分子有电催化氧化活性的铂电极却没有强的SERS效应,制约了SERS技术在电催化体系研究中的有效应用。

为了解决这一难题,近年来,田中群小组采用高灵敏度的共焦显微拉曼系统和特殊的铂电极粗糙方法^[15,16],成功地获得了吸附在铂电极上的硫氰酸根离子、一氧化碳、吡啶、氢和甲醇等物种的表面增强拉曼光谱^[17~19],使有机小分子在铂电极上的电催化氧化行为的表面拉曼光谱研究成为可能。本文用循环伏安法和电化学原位表面增强拉曼光谱技术研究甲酸在粗糙铂电极上解离吸附与氧化的行为。首次报道了在粗糙铂电极上甲酸吸附、解离和氧化的电化学原位表面增强拉曼光谱;首次发现甲酸在粗糙铂电极上解离吸附是在开路电位及其以负电位下就能进行的自发过程;首次获得了甲酸在粗糙铂电极上解离的强吸附中间体(CO)和弱吸附中间体(COOH)的SERS谱及其氧化最终产物 CO_2 的拉曼光谱信号,从分子水平证实甲酸解离吸附与氧化反应的双途径机理。

1 实验

电化学循环伏安实验采用CHI631a型电化学测试系统,电位控制使用PARC公司的173型恒电位仪。拉曼光谱实验采用法国Dilor公司的LabRam I型共焦显微拉曼仪,狭缝和针孔分别设置为200和800 μm 。使用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。

辅助电极采用较大的铂环电极。参比电极为饱和甘汞电极。所有实验过程都是在室温下进行的。化学药品均为分析

纯试剂,溶液均用超纯水配制。

工作电极使用面积为 0.1 cm^2 的多晶Pt电极。Pt电极粗糙方法同文献[7],使用前将电极再放入 0.5 mol/L 的 HClO_4 中进行循环伏安扫描,直至得到重现性很好的稳定而标准的循环伏安图,然后直接进行电化学及拉曼光谱实验。

2 结果与讨论

2.1 甲酸自发解离的电化学证据

图1是粗糙铂电极浸泡在 $0.5\text{ mol/L HCOOH} + 0.5\text{ mol/L HClO}_4$ 溶液中5 min后,表面用三次蒸馏水冲洗干净,置于 0.5 mol/L HClO_4 中的循环伏安曲线。由图可见,经过浸泡,铂电极表面吸附了一层强吸附物种,该物种在冲洗的过程中并没洗脱。经过第一圈扫描以后该物种完全氧化,在第二圈扫描时已恢复到粗糙铂电极在高氯酸中的标准循环伏安图。第一圈扫描所得CV曲线与铂电极浸泡在饱和CO溶液中所得到的CV(Cyclic voltammogram)图基本一样^[8],由此可见,甲酸在粗糙铂电极上在开路电位就能自发解离产生CO(该CO氧化峰在 0.15 V 左右开始起峰,在 0.45 V 左右峰电流达最大值, 0.50 V 左右CO完全被氧化)。

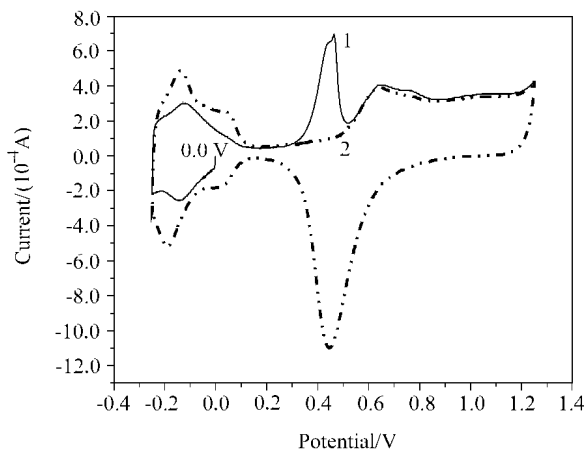


图1 粗糙铂电极在 $0.5\text{ mol/L HCOOH} + 0.5\text{ mol/L HClO}_4$ 溶液中浸泡5 min后,用三次蒸馏水冲洗干净,置于 0.5 mol/L HClO_4 溶液中的CV曲线

Figure 1 CV of roughened Pt electrode in 0.5 mol/L HClO_4 solution after immersed in $0.5\text{ mol/L HCOOH} + 0.5\text{ mol/L HClO}_4$ for 5 min

(1) For the first cycle, (2) for the second cycle

2.2 甲酸解离吸附的电化学原位表面增强拉曼光谱研究

图2a, c分别为粗糙铂电极在 $0.5\text{ mol/L HCOOH} + 0.5\text{ mol/L HClO}_4$ 溶液中随电位变化的低波数区与高波数区的原位表面增强拉曼光谱。其中a', c'的光谱图为未添加甲酸时在 1 mol/L HClO_4 中控制电位在 -0.35 V 时的谱图,位于 $461, 630\text{ cm}^{-1}$ 左右的谱峰归属于溶液中 ClO_4^- 变形振动^[20],约 2088 cm^{-1} 处归属于Pt-H伸缩振动谱峰^[21]。在控制电位

于 -0.35 V 情况下, 等体积滴入 1 mol/L 甲酸, 发现在低波数区位于 461 cm^{-1} 处的 ClO_4^- 变形振动谱峰基本被 $470\sim 492\text{ cm}^{-1}$ 线性吸附的 CO 的 Pt—C 伸缩振动谱峰掩盖, 同时也检测到低波数区约 409 cm^{-1} 桥式吸附 Pt—C—Pt 振动的弱峰. 而高波数区 Pt—H 振动基本消失, $2030\sim 2067\text{ cm}^{-1}$ 出现了线性吸附 CO 的 C—O 伸缩振动谱峰, 可见甲酸的加入使得表面吸附的氢基本被 CO 取代. 以上事实进一步证实甲酸在粗糙铂电极上在开路 (约为 $-0.10\sim -0.05\text{ V}$) 及其以负电位就能发生自发解离吸附.

从图 2c 可进一步看出, 随着电位从 -0.2 V 正移至 0.10 V , CO 伸缩振动谱峰位置从 2051 cm^{-1} 逐渐向高波数位移至 2065 cm^{-1} , 而且其强度在 -0.10 V 至 0.10 V 之间基本保持一致. Lambert^[22] 把 CO 伸缩振动频率随电位的线性位移归因于一级 Stark 效应. 而其强度基本不变则可认为在这一电位区间没有发生 CO 氧化成 CO_2 的反应. 当电位正移至 0.15 V 时, 其谱峰位置降低至 2054 cm^{-1} , 电位继续正移, 强度亦随之减弱. 电位正移至 0.50 V 附近时, 该谱峰基本消失. 这说明在 0.15 V 时, CO 开始氧化成 CO_2 , 因而电极表面所吸附的 CO 逐渐减少, 即电极表面 CO 的覆盖率逐渐降低, 线性吸附在电极表面的 CO 分子相互之间的振动耦合作用逐渐减弱而削弱了 C—O 键, 导致该谱峰位置向低波数移动. 当电位正移至 0.50 V 时, CO 基本氧化完毕.

在低频区, 发生了相似的谱峰频率变化, 先蓝移后红移. CO 在被氧化过程中, Pt—C 键逐渐削弱, 导致谱峰逐渐向低频移动. 当电位正移至 0.50 V 时, CO 实际上已经被完全氧

化, 所测到的 461 cm^{-1} 谱峰实际上是溶液中高氯酸根振动峰. 有趣的是我们首次检测到了除 CO 以外的甲酸新的解离吸附产物. 如图 2b 位于 $1367, 1397, 1380\text{ cm}^{-1}$ 各处的谱峰, 直观地说明了一些新物种的产生. 为了判定以上各峰的归属我们设计了一系列实验加以验证.

图 3 是不同 pH 的甲酸溶液的常规拉曼谱, 从图 3 可见, 随着 NaOH 量的增加, 位于 $1210, 1398$ 和 1711 cm^{-1} 谱峰强度逐渐减弱以至消失, 1379 cm^{-1} 的肩峰强度基本不变, 而 1349 cm^{-1} 谱峰却逐渐增强以至最大. 1398 cm^{-1} 谱峰归属于 HCOOH 分子中 O—H 的面内弯曲振动 (谱峰指认见表 1), 该谱峰与 HCOOH 分子的存在密切相关且其强度与甲酸分子中 C=O 伸缩振动峰 (1711 cm^{-1}) 和 C—O 伸缩振动峰 (1210 cm^{-1}) 的强度都呈对应关系. 当溶液中 HCOOH 与 NaOH 反应完全后, 其三个特征谱峰 ($1210, 1398$ 和 1711 cm^{-1}) 同时消失, 形成的 HCOO^- 离子中的 $-\text{COO}^-$ 对称伸缩振动谱峰 (1349 cm^{-1}) 显著增强. 根据计算^[23] 和以上实验结果我们认为强度保持基本不变的位于 1379 cm^{-1} 谱峰归属于 H—COO⁻ 中 C—H 面内弯曲振动, 因为只有它的振动才不受 pH 值的太大影响.

而图 2 中位于 1367 cm^{-1} 的谱峰和 CO 的相关谱峰一样, 在开路及其以负电位就已产生, 在 $\leq 0.10\text{ V}$ 的电位区间, 随着电位升高, 强度亦有所增大, 但其谱峰位置并没有移动, 可见该谱峰所对应的是一弱吸附物种, 且其被完全氧化的电位亦比 CO 低得多, 在 0.2 V 就已完全消失. 根据上述实验结果, 进一步分析甲酸解离可能产生的所有中间体, 以及可能

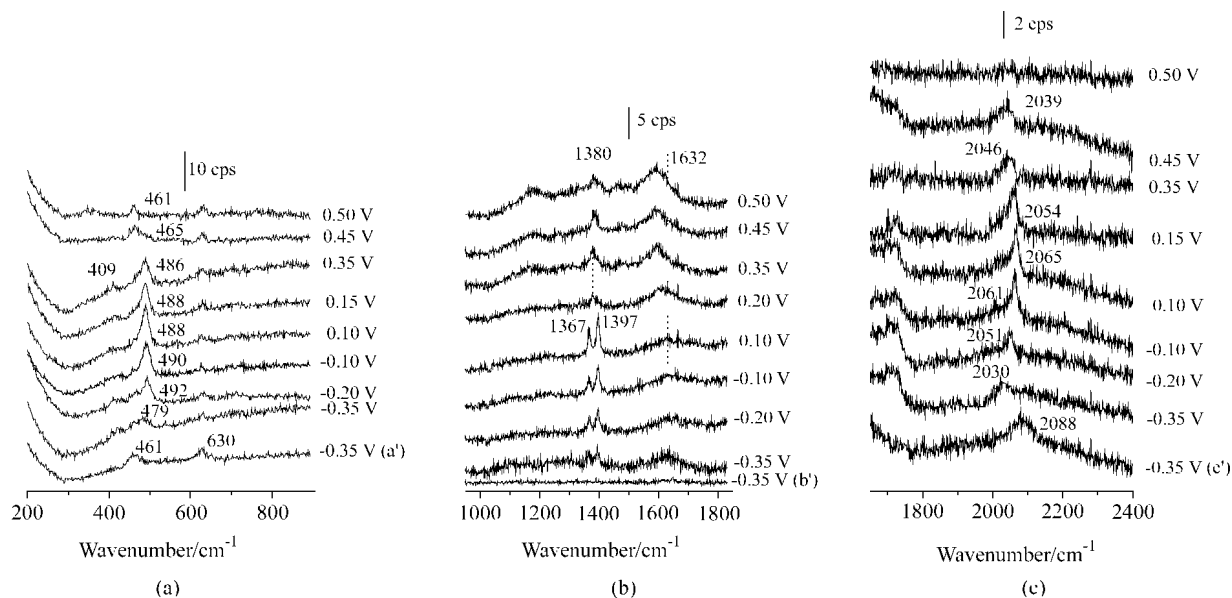


图 2 粗糙铂电极在不同溶液中的电化学原位表面增强拉曼光谱

(a, b, c): $0.5\text{ mol/L HCOOH} + 0.5\text{ mol/L HClO}_4$; (a', b', c'): 1 mol/L HClO_4 . 波数范围: (a, a') $200\sim 900$, (b, b') $1000\sim 1800$, (c, c') $1700\sim 2400\text{ cm}^{-1}$

Figure 2 SERS at the roughened Pt electrode in the 0.5 mol/L HClO_4 solution with (a, b, c) and without 0.5 mol/L HCOOH (a', b', c') at different potentials

Wavenumber range: (a, a') $200\sim 900$, (b, b') $1000\sim 1800$, (c, c') $1700\sim 2400\text{ cm}^{-1}$

表 1 甲酸和高氯酸的谱峰指认

Table 1 Band assignments for various HCOOH and HClO₄

Pure HCOOH NRS/ cm^{-1}	0.5 mol/L HCOOH + 0.1 mol/L HClO ₄		Assignment
	NRS/ cm^{-1}	0.2 V SERS/ cm^{-1}	
		412	ν_2 (bridged Pt—C)
	465	459	δ (ClO ₄ ⁻)
		492	ν (linear Pt—C)
	630	628	δ (ClO ₄ ⁻)
692	704	702	δ (O=C—O)
	933	931	ν_2 (ClO ₄ ⁻)
1205	1210	1210	ν_2 (C—O)
		1349	ν_2 (—COO ⁻)
		1367 (0.1 V)	ν_{as} (COOH)
		1379	β (C—H)
		1380	ν_2 (CO ₂)
1399	1397	1397	β (O—H)
	1634	1630	δ (H—O—H)
1683	1712	1711	ν (C=O)
		2049	ν (linear CO)
		2088	ν_2 (Pt—H)

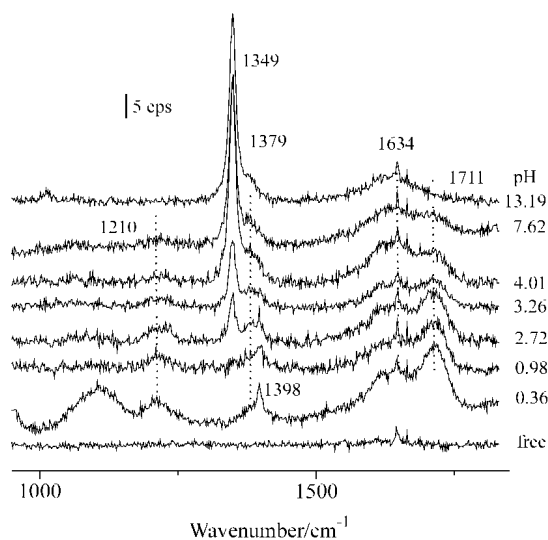
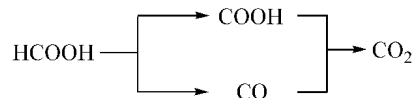


图 3 不同 pH 值的甲酸溶液的常规拉曼谱

Figure 3 Raman spectra of HCOOH solutions with different pH value

的相关振动模式, 该峰可能来自甲酸解离产生的活性中间体 COOH 的不对称伸缩振动^[24]. 而对于 1380 cm^{-1} 谱峰, 根据其在高电位(1.0 V)下依然存在的事实以及我们另设计的 CO₂ 分别通入酸性、中性和碱性溶液中的实验结果证实该峰来自于 CO₂ 的对称伸缩振动. 综上所述, 甲酸在自发解离的过程中, 除产生强吸附物种 CO 外, 同时生成弱吸附物种 COOH, 两者同时吸附于电极表面, 并最终同样被氧化成 CO₂. 以上实验数据从分子水平验证了甲酸在粗糙铂电极上的氧化是以双途径机理进行^[5, 10-12, 23, 25]. 即



3 结论

本文利用电化学原位表面增强拉曼光谱技术, 对甲酸在粗糙铂电极上的吸附进行了表面增强拉曼光谱研究, 首次发现甲酸在粗糙铂电极上能自发解离吸附; 首次检测到甲酸在粗糙铂电极上解离的强吸附中间体 CO 和弱吸附中间体 COOH 的表面增强拉曼光谱; 首次检测到甲酸氧化最终产物 CO₂ 的拉曼光谱信号, 从分子水平验证了甲酸在铂电极上的氧化是以双途径反应历程进行的.

本工作表明, 电化学原位表面增强拉曼光谱技术可以成功地用于 C₁ 分子在粗糙铂电极上解离吸附与氧化行为的研究, 并能从分子水平有效识别该体系在粗糙铂电极上电催化氧化过程中的强、弱吸附中间体, 为探索 C₁ 有机小分子氧化的反应历程提供丰富的微观信息.

References

- Schell, M.; Xu, Y.-H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12768.
- Panons, R.; Vanderncot, T. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *257*, 9.
- Beden, B.; Kalingan, F.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *127*, 75.

- 4 Sriramulu, S.; Jarvi, T. D.; Sture, E. M. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 467, 132.
- 5 Sun, S.-G.; Yang, Y.-Y. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 467, 121.
- 6 Koper, M. T. M.; Hachkar, M.; Beden, B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 3975.
- 7 Ren, B.; Li, X.-Q.; She, C.-X. *J. Electrochim. Acta* **2000**, 46, 193.
- 8 Li, X.-Q. *M. S. Thesis*, Xiamen University, Xiamen, **1998** (in Chinese).
(李筱琴, 硕士论文, 厦门大学, 厦门, **1998**.)
- 9 Zhong, Q.-L.; Xiong, L.-H.; Zhong, Z.-J.; Li, W.-H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1996**, 12(4), 346 (in Chinese).
(钟起玲, 熊丽华, 钟志军, 李五湖, 物理化学学报, **1996**, 12(4), 346.)
- 10 Yang, Y.-Y.; Sun, S.-G. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1997**, 13(7), 632 (in Chinese).
(杨毅芸, 孙世刚, 物理化学学报, **1997**, 13(7), 632.)
- 11 Lu, G.-Q. *Ph. D. Dissertation*, Xiamen University, Xiamen, **1997** (in Chinese).
(卢国强, 博士论文, 厦门大学, 厦门, **1997**.)
- 12 Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Kenedy, B. J.; Weeks, S. *J. Electrochim. Acta* **1987**, 32, 1233.
- 13 Bewick, A.; Kunimatsu, K.; Pons, S. B. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 216, 293.
- 14 Beden, B.; Lamy, C. In *Spectroelectrochemistry—Theory and Practice*, Ed.: Gale, R. J., Plenum Press, New York, **1988**, p. 189.
- 15 Ren, B.; Huang, Q.-J.; Cai, W.-B. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 415, 175.
- 16 Tian, Z.-Q.; Ren, B.; Mao, B.-W. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1338.
- 17 Cai, W.-B.; Ren, B.; Liu, F.-M.; Li, X.-Q.; She, C.-X.; Cai, X.-W.; Tian, Z.-Q. *J. Surf. Sci.* **1998**, 406, 9.
- 18 Cai, W.-B.; She, C.-X.; Ren, B.; Tian, Z.-W.; Tian, Z.-Q. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 3127.
- 19 Li, X.-Q.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, 19(1), 120 (in Chinese).
(李筱琴, 任斌, 田中群, 高等学校化学学报, **1998**, 19(1), 120.)
- 20 Gu, R.-A.; Yao, J.-L.; Yuan, Y.-X.; Zhong, Q.-L.; Tian, Z.-Q. *Acta Chim. Sinica* **1998**, 56, 692 (in Chinese).
(顾仁敖, 姚建林, 袁亚仙, 钟起玲, 田中群, 化学学报, **1998**, 56, 692.)
- 21 Tian, Z.-Q.; Ren, B.; Chen, Y.-X. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 2389.
- 22 Lambert, D. K. *J. Solid State Commun.* **1984**, 51, 297.
- 23 Richard, L. R. *J. Spectroscopy* **1977**, 65, 171.
- 24 Stefanovich, E. V.; Truong, T. N. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 2965.
- 25 Herrero, E.; Fernandez, V.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 350, 73.

(A0301208 LI, L. T.; DONG, H. Z.)