

不同介质中甲醛在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极上氧化的原位 SERS 研究

饶贵仕^{1,2}, 章 磊¹, 柯慧贤³, 钟起玲¹, 任 斌³, 田中群³

(1. 江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022; 2. 江西省安全生产科学技术研究中心, 南昌 330046;

3. 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 应用化学还原法合成了 $Au_{core}@Pt_{shell}$ 纳米粒子, 并用扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散光谱 (EDS) 对其进行了表征; 采用电化学原位表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱技术研究了不同介质中甲醛在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极上的电催化氧化行为, 获得了不同介质中甲醛在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极上电催化氧化行为的原位 SERS 谱. 研究表明, 不论在酸性、中性还是碱性介质中, 甲醛均能在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极上自发氧化解离出强吸附中间体 CO, 只是在碱性介质中桥式吸附 CO 的比例明显增大, 且桥式吸附比线形吸附 CO 更易被氧化, 使 CO 在碱性介质中基本氧化完毕的电位比在中性及酸性介质中提前了约 950 mV. 分子水平的研究结果表明, CO 和甲醛在碱性介质中比在中性和酸性介质中更易被氧化.

关键词 表面增强拉曼散射光谱; 甲醛; 电催化; 氧化; $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)06-1205-05

甲醛作为直接甲醇燃料电池的主要中间产物之一, 进一步研究其在电极表面的反应行为, 不仅对间接探讨直接甲醇燃料电池的反应机理具有重要的理论研究意义, 而且具有开发直接甲醛燃料电池的潜在应用价值^[1-3]. 几十年来, 人们对甲醛电催化氧化行为进行了大量研究^[4-11]. 但由于研究方法、电极材料及溶液组成等诸多因素的不同, 迄今对甲醛吸附氧化过程的相关细节还不清楚.

拉曼散射光谱因其信号弱而制约了其在电催化体系研究中的应用. 我们采用特殊的电极粗糙方法, 获得了吡啶、硫氰酸根离子、一氧化碳、甲醇、甲醛和甲酸等物种在过渡金属上的表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱信号^[12-15]. 近年来, 我们还设计合成了一系列粒径可控、壳厚可调, 且无“针孔”的核-壳结构纳米粒子^[16-18], 利用金核电磁场增强 SERS 的长程效应, 使吸附在壳层上的过渡金属表面物种的拉曼信号得到增强.

本文采用电化学原位 SERS 技术研究了 $Au_{core}@Pt_{shell}$ 纳米粒子修饰 Pt 电极 ($Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$) 在不同介质中对甲醛的电催化氧化行为, 为探讨甲醛在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极上电催化氧化的反应机理提供了一些分子水平信息.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电化学循环伏安 (CV) 实验在 CHI631b 型电化学工作站 (上海辰华仪器厂) 上进行; 研究电极为 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极, 辅助电极为铂丝环电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 拉曼光谱实验采用法国 Dibr 公司的 LabRam 型共焦显微拉曼仪, 激光光源为氩 氦离子激光器, 激发线波长 632.8 nm; 电化学原位拉曼光谱实验的电位由 XHD- 型恒电位仪 (厦门大学制造) 控制; 德国 LEO 公司生产的

收稿日期: 2008-08-28

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20663002)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金 (批准号: 200511) 和江西省自然科学基金 (批准号: 0620025) 资助.

联系人简介: 钟起玲, 男, 教授, 主要从事表 (界) 面电化学、光谱电化学和纳米电化学研究. E-mail: zhqiling@163.com

任 斌, 男, 博士, 教授, 主要从事表面增强光谱、针尖增强拉曼光谱和界面电化学研究. E-mail: bren@xmu.edu.cn

LEO1500场发射扫描电镜；电化学循环伏安和原位拉曼光谱实验均在常温下进行。

实验中所用试剂均为分析纯，所用溶液均用电阻率为 $18.2 \text{ M} \cdot \text{cm}$ 的超纯水配制。

1.2 电极的制备

1.2.1 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}$ 纳米粒子的制备 将 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ HAuCl_4 溶液加热至沸腾，迅速加入一定量质量分数为 1% 的柠檬酸钠溶液，保持沸腾约 40 min 后，冷却至室温，即可制得金溶胶^[19]；取上述金溶胶 30 mL，加入 0.48 mL 1.0 mmol/L H_2PtCl_6 溶液，在搅拌条件下，使用步进电机控制的注射器，将 0.24 mL 浓度为 10 mmol/L 抗坏血酸均匀地滴入上述溶液中，在 80°C 下反应 30 min，即可制得 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}$ 纳米粒子。

1.2.2 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 电极的制备 将上述合成的 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}$ 纳米粒子离心清洗后，将其浓缩液组装到直径为 2 mm 的铂盘电极上，置于真空干燥器中干燥，即得到 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 电极。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}$ 纳米粒子的 SEM 及 EDS 表征

图 1 为 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}$ 纳米粒子的扫描电镜 (SEM) 和能量色散光谱 (Energy dispersive spectroscopy, EDS)。从图 1(A) 可以看到，纳米粒子的形状和粒径分布比较均匀、表面光滑，说明此时铂在金纳米粒子上主要是以外延方式生长。统计结果显示， $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}$ 纳米粒子的平均粒径约为 70 nm。由图 1(B) 可知，在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}$ 纳米粒子中，金与铂的原子个数比为 30:1，由此推测铂壳厚约为 2 nm。

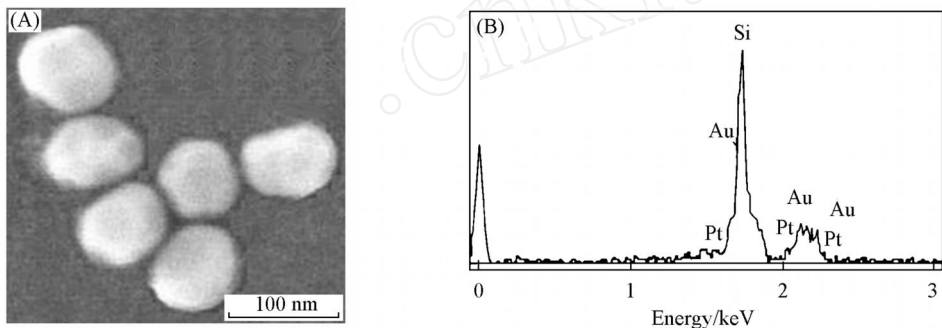


Fig 1 SEM image (A) and EDS (B) of $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}$ nanoparticles (94.11%Si 0.19%Pt 5.69%Au)

2.2 甲醛在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 电极上自发氧化解离吸附行为

图 2 为开路电位下， $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 电极分别在不同介质的甲醛溶液中浸泡 5 min 后，表面用超

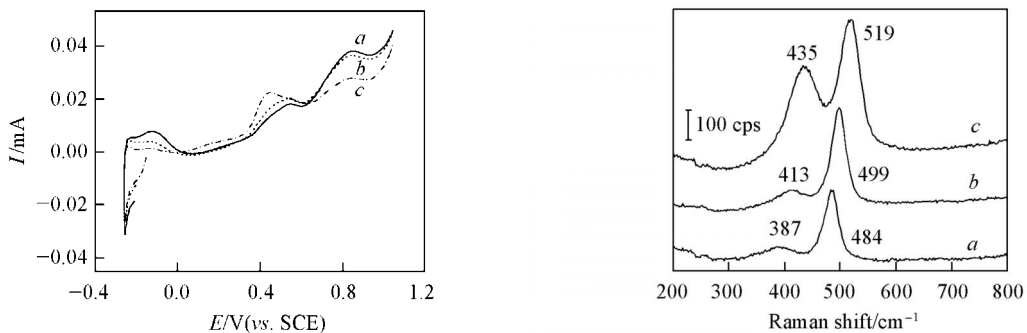


Fig 2 Cyclic voltammograms of a $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ electrode in 0.5 mol/L H_2SO_4 after immersed in formaldehyde solutions for 10 min at open circuit potential

a 0.1 mol/L $\text{HCHO} + 0.5 \text{ mol/L}$ H_2SO_4 ; b 0.1 mol/L $\text{HCHO} + 0.5 \text{ mol/L}$ Na_2SO_4 ; c 0.1 mol/L $\text{HCHO} + 0.3 \text{ mol/L}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.3 \text{ mol/L}$ NaOH . Scan rate: 10 mV/s

Fig 3 Surface-enhanced Raman spectra obtained on a $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ electrode at open circuit potential in formaldehyde solutions

a 0.1 mol/L $\text{HCHO} + 0.5 \text{ mol/L}$ H_2SO_4 ; b 0.1 mol/L $\text{HCHO} + 0.5 \text{ mol/L}$ Na_2SO_4 ; c 0.1 mol/L $\text{HCHO} + 0.3 \text{ mol/L}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.3 \text{ mol/L}$ NaOH . Excitation line: 632.8 nm .

纯水冲洗干净, 置于 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线. 图 2 曲线 a, b 和 c 中均能检测到 CO 氧化的电流峰 (峰电位分别为 $0.42, 0.47, 0.49 \text{ V}$). 这一现象表明, 在不同 pH 值的介质中, 甲醛在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上均能自发氧化解离出强吸附中间体 CO, 只是在碱性介质中甲醛在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上自发氧化解离的强吸附中间体 CO 氧化的峰电位更负, 峰电流也更大. 这表明碱性介质中, 甲醛在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上自发氧化解离的强吸附中间体 CO 比在酸性和中性介质中更容易被氧化.

图 3 为在开路电位下, pH 值不同的甲醛溶液在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上所检测到的 SERS 谱. 位于约 492 cm^{-1} 的谱峰来自线形吸附 CO 的 Pt—C 伸缩振动, 而在此峰的左侧检测到一个位于约 412 cm^{-1} 的较弱谱峰则来自于桥式吸附 CO 的 Pt—C—Pt 伸缩振动^[20, 21]. 从图 3 可见, 随着 pH 值的增大, 线形吸附 CO 的 Pt—C 伸缩振动谱峰频率从 484 cm^{-1} 蓝移至 519 cm^{-1} , 桥式吸附 CO 的 Pt—C—Pt 伸缩振动谱峰也从 387 cm^{-1} 蓝移至 435 cm^{-1} , 同时, 谱峰强度也逐渐增强, 而且在碱性介质中桥式与线形吸附谱峰强度之比显著增大. 这种谱峰频率和强度随 pH 值的变化而变化的现象, 一方面可能是因为在不同 pH 值和不同支持电解质的甲醛溶液中, 电极表面状态及固/液界面组成、结构有所不同, 导致开路电位不同, 从而解离吸附和采谱的电极电位不同; 另一方面也有可能是因为 pH 值和支持电解质不同, 甲醛自发解离吸附机理有所不同所致. 图 3 从分子水平验证了图 2 的实验结果, 即不论在酸性、中性还是碱性介质中, 甲醛在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上均能自发氧化解离出强吸附中间体 CO; 图 3 还表明, 随着甲醛溶液 pH 值的增大, 其在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上更容易自发氧化解离出强吸附中间体 CO.

2.3 不同介质中甲醛在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上氧化的原位 SERS

图 4(A), (B) 和 (C) 分别是不同介质中甲醛在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上氧化的原位 SERS 谱. 通过比较可以发现, 在酸性介质中 [图 4(A)], 在 -0.20 V 检测到分别位于 484 和 392 cm^{-1} 的线形吸附与桥式吸附 CO 的 Pt—C 及 Pt—C—Pt 伸缩振动, 并且随着电极电位的正移, 谱峰位置均发生红移, 谱峰强度则逐渐减弱, 在约 0.55 V 时基本消失; 在中性介质中 [图 4(B)], 在 -0.2 V 也能检测到线形吸附与桥式吸附 CO 的 Pt—C 及 Pt—C—Pt 伸缩振动谱峰, 其谱峰强度和位置变化趋势与图 4(A) 基本相同; 在碱性介质中 [图 4(C)], 在 -1.0 V 能检测到位于 431 cm^{-1} 处桥式吸附 CO 的 Pt—C—Pt 伸缩振动谱峰与位于 517 cm^{-1} 处线形吸附 CO 的 Pt—C 伸缩振动谱峰, 且两谱峰强度的比值明显增大, 桥式吸附 CO 的量增多. 随着电极电位的正移, 其谱峰位置均逐渐红移, 谱峰强度的比值逐渐减小, 强度也逐渐减弱, 在 -0.40 V 基本消失, 即在碱性介质中, CO 基本氧化完毕的电位比在酸性和中性介质中提前了约 950 mV . 这一实验结果表明, 桥式吸附可能比线形吸附 CO 更容易被氧化, 从而导致甲醛在碱性介质中更容易被氧化. 这也可能是因为碱性介质与酸性和中性介质相比, $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极在更负的电位下能吸附更多的氧物种 (如 OH^-) 与 CO 发生电催化反应生成 CO_2 , 从而导致 CO 和甲醛在

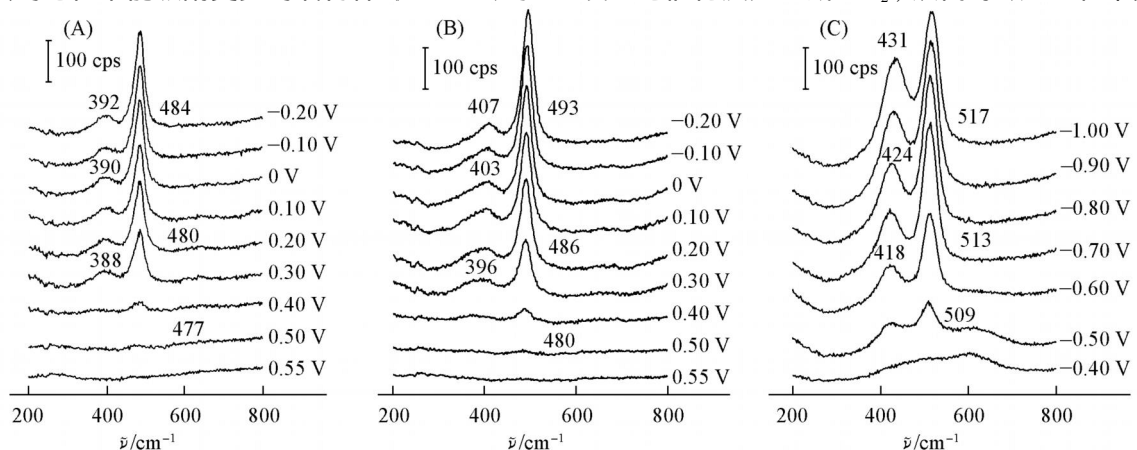


Fig 4 Potential-dependent Surface-enhanced Raman spectra of formaldehyde oxidation on a $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ electrode in different media

(A) $0.1 \text{ mol/L HCHO} + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$; (B) $0.1 \text{ mol/L HCHO} + 0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$;

(C) $0.1 \text{ mol/L HCHO} + 0.3 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.3 \text{ mol/L NaOH}$. Excitation line: 632.8 nm .

碱性介质中更容易被氧化.

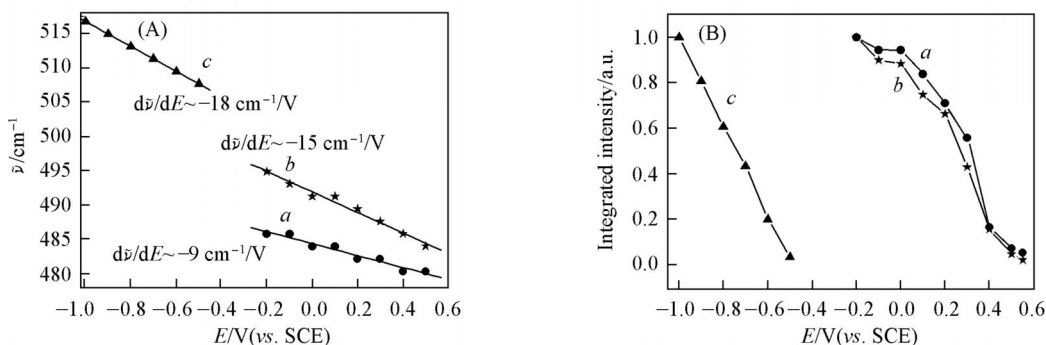


Fig 5 Potential dependence of Pt—C vibration frequencies(A) and vibration intensity (B) on $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ electrode

a 0.1 mol/L HCHO + 0.5 mol/L H_2SO_4 ; b 0.1 mol/L HCHO + 0.5 mol/L Na_2SO_4 ;

c 0.1 mol/L HCHO + 0.3 mol/L Na_2SO_4 + 0.3 mol/L NaOH

图 5(A)为在不同介质中甲酸氧化解离的中间产物 CO在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上线形吸附的 Pt—C 伸缩振动谱峰频率随电极电位变化的关系曲线. 由图 5(A)可知, 不论在酸性、中性还是碱性介质中, 谱峰频率均随电极电位的变化而变化, 这一现象可归因于电化学 Stark效应^[22]. 从图 5(A)还可看出, 随着甲醛溶液 pH值的增大, 其解离的强吸附中间体 CO的谱峰频率随电极电位变化的绝对值也随着增大, 从 $9 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ 上升至 $18 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$. 这可能是由于在不同介质中, 电极表面结构和电子状态不同, Pt—C键合作用强弱程度不同所致.

图 5(B)为在不同介质中甲酸氧化解离的中间产物 CO在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上线形吸附的 Pt—C 伸缩振动谱峰强度随电位变化的关系曲线. 图 5(B)曲线 a和 b的形状相似, 变化趋势基本相同. 在 $-0.20 \sim 0 \text{ V}$ 的电位区间, 谱峰强度基本不变; 然后随着电位的升高, 谱峰强度变化幅度逐渐增大, 当电位升至 0.55 V 时谱峰强度趋近于零. 由此可知, 在 $-0.20 \sim 0 \text{ V}$ 电位区间, 基本上没有发生 CO氧化成 CO_2 的反应; 随着电位的进一步升高, CO开始被氧化消耗, 吸附在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极表面上的 CO迅速减少, 当电位为 0.55 V 时, CO基本被氧化完毕. 图 5(B)曲线 c中谱峰强度则呈现直线下降趋势, 至 -0.40 V 时趋近于零, 表明在碱性介质中 CO在 -0.40 V 就已基本氧化完毕.

综上所述, 应用 SERS技术研究了不同介质中甲醛在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上的吸附与氧化行为. 研究表明, 溶液酸碱性对甲醛在 $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Pt}_{\text{shell}} / \text{Pt}$ 电极上的吸附与氧化行为有较大的影响, 甲醛在碱性介质中比在中性和酸性介质中更容易被氧化. 研究结果还表明, 利用 Au核电磁场增强 SERS的长程效应, 可以提高从分子水平研究甲醛等有机小分子在 Pt壳催化剂上自发解离吸附并进一步氧化过程的灵敏度, 有望将拉曼光谱拓展成为研究电催化反应体系的有效谱学工具.

参 考 文 献

- [1] Korzeniewski C., Childers C. L. J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**(3): 489—492
- [2] Wang H., Wingender C., Baltuschat H., et al. J. Electroanal. Chem. [J], 2001, **509**(2): 163—169
- [3] Batista E. A., Malpass G. R. P., Motheo A. J., et al. J. Electroanal. Chem. [J], 2004, **571**(2): 273—282
- [4] Buck R. P., Griffith L. R. J. Electrochem. Soc [J], 1962, **109**: 1005—1013
- [5] Hunger H. F. J. Electrochem. Soc [J], 1968, **115**: 492—497
- [6] Xu Y., Schell M. J. Phys. Chem. [J], 1990, **94**(18): 7137—7143
- [7] Schell M., Albadily F. N., Safar J., et al. J. Phys. Chem. [J], 1989, **93**(12): 4806—4810
- [8] Yang H., Lu T. H., Xue K. H., et al. J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 1999, **144**: 315—321
- [9] Okamoto H., Tanaka N., Naito M. J. Electrochem. Soc [J], 2000, **147**: 2629—2635
- [10] Nakabayashi S., Uosaki K. Chem. Phys. Lett [J], 1994, **217**(1/2): 163—166
- [11] Miki A., Ye S., Senzaki T., et al. J. Electroanal. Chem. [J], 2004, **563**(1): 23—31
- [12] Tian Z. Q., Ren B., Mao B. W. J. Phys. Chem. B[J], 1997, **101**(8): 1338—1346
- [13] Tian Z. Q., Ren B., Wu D. Y. J. Phys. Chem. B[J], 2002, **106**(37): 9463—9483

- [14] WANG Xiao-Cong(王小聪), SU Xiao-Qiong(粟晓琼), ZHONG Qi-Ling(钟起玲), *et al.* Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析) [J], 2004, **24**(3): 299—302
- [15] LI Xiao-Qin(李筱琴), REN Bin(任斌), TAN Zhong-Qun(田中群). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1998, **19**(1): 120—122
- [16] Zhang B., Li J. F., Zhong Q. L., *et al.* Langmuir[J], 2005, **21**(16): 7449—7455
- [17] Li J. F., Yang Z. L., Ren B., *et al.* Langmuir[J], 2006, **22**(25): 10372—10379
- [18] Fan F. R., Liu D. Y., Wu Y. F., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2008, **130**(22): 6949—6951
- [19] Frens G. Nature Phys. Sci. [J], 1973, **241**(105): 20—22
- [20] Zou S., Weaver M. J. J. Phys. Chem. [J], 1996, **100**(10): 4237—4242
- [21] Park S., Yang P., Corredor P., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**(13): 3680—3681
- [22] Lambert D. K. Solid State Commun. [J], 1984, **51**(5): 297—300

In situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Investigation of Formaldehyde Oxidation on Au_{core}@Pt_{shell} Nanoparticles Coated Platinum Electrode in Different Media

RAO Gui-Shi^{1, 2}, ZHANG Lei¹, KE Hui-Xian³, ZHONG Qi-Ling^{1*}, REN Bin^{3*}, TIAN Zhong-Qun³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China;

2. Jiangxi Institute of Safety Science and Technology, Nanchang 330046, China;

3. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemistry Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Au_{core}@Pt_{shell} nanoparticles were synthesized by chemical reduction method. The samples were characterized by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). *In situ* surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) was utilized to investigate the electro-oxidation behavior of formaldehyde in different media adsorbed on Au_{core}@Pt_{shell} nanoparticles coated platinum electrode. Surface-enhanced Raman scattering spectra with high quality were acquired. The results show that formaldehyde can dissociate spontaneously to produce strongly adsorbed intermediate, CO, in acidic, neutral, and alkaline media on a Au_{core}@Pt_{shell} nanoparticles coated platinum electrode. However, the bridge adsorbed CO were increased more significantly in alkaline media. In addition, the bridge adsorbed CO could be oxidized more easily than the linear adsorbed CO. The Raman signal of CO disappeared at -0.4 V in alkaline media, it shifted negatively about 950 mV than in acidic or neutral media. The study demonstrates that Au_{core}@Pt_{shell} nanoparticles coated on platinum substrate as electrode exhibited better electrocatalytic properties for the oxidation of formaldehyde in alkaline media than in acidic or neutral media.

Keywords Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS); Formaldehyde; Electrocatalytic; Oxidation; Au_{core}@Pt_{shell}/Pt electrode

(Ed : S, D)