

# 粗糙铂电极上甲醛电氧化行为及其现场表面拉曼光谱研究

王小聪<sup>1,2</sup>, 栗晓琼<sup>2</sup>, 钟起玲<sup>2\*</sup>, 黄喜根<sup>2</sup>, 任斌<sup>3</sup>, 向娟<sup>3</sup>, 田中群<sup>3</sup>

1. 天津科技大学基础科学系, 天津 300222
2. 江西师范大学化学系, 江西 南昌 330027
3. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

**摘要** 利用循环伏安法研究了酸性介质中甲醛在粗糙铂电极上电氧化行为, 考察了支持电解质浓度, 电极表面结构等因素对甲醛氧化行为的影响, 发现了甲醛在粗糙铂电极上的自发解离现象。采用共焦显微拉曼技术研究了甲醛在粗糙铂电极上解离吸附行为, 获得了甲醛在该电极表面解离吸附的分子水平信息, 并且从分子水平验证了甲醛在粗糙铂电极上的自发解离现象。

**关键词** 甲醛; 解离吸附; 铂电极; 电氧化; 拉曼光谱  
**中图分类号**: O647.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2004)03-0299-04

C1 有机小分子如 CH<sub>3</sub>OH, HCOOH, HCHO 等在过渡金属电极上的吸附与反应, 由于在基础理论和实际应用中都具有重要意义, 长期以来一直受到众多研究者的青睐<sup>[1-7]</sup>。近 30 年发展起来的谱学电化学技术, 如各种红外光谱 (EMIRS, SNIFTIR, IRAS, SEIR, SIR)、二次谐波 (SHG) 及合频技术 (SFG) 等都可以在反应条件下从分子水平原位表征电化学固/液界面的吸附与反应过程。这些技术特别是红外技术的广泛应用为人们深入认识这一领域做出了重要贡献。但由于红外技术只适用于单晶、光滑或低粗糙度多晶电极, 不适于研究粗糙电极表面, 而且很难得到低波数区金属与吸附物种作用的信息, 表面拉曼光谱技术恰好可以弥补以上两个缺陷。

遗憾的是, 表面拉曼光谱也有其自身的缺陷, 那就是拉曼散射过程中量子效率非常低, 特别是拉曼散射截面很小的分子 (如 CO), 通常由于拉曼散射太弱而无法得到表面 (界面) 信号。尽管表面增强拉曼散射 (SERS) 的发展极大地提高了表面检测灵敏度并已在电化学中得到应用, 但只有 Ag, Au 和 Cu 三种金属的表面能极大地增强信号。令人感兴趣的是如何将 SERS 技术拓宽至具有重要催化应用背景的过渡金属。

近年来, 我们发展了特殊的电极表面粗糙方法, 已将 SERS 研究拓展到包括 Pt, Ni, Co 和 Fe 等的系列纯过渡金属上, 获得了关于纯 Pt 电极上的甲醇解离吸附 SERS 谱<sup>[7]</sup>, 为我们进一步研究其他有机分子解离吸附开辟了一条新路。本文在传统电化学方法研究甲醛电催化氧化的基础上进一步采用拉曼光谱研究甲醛在铂电极上解离吸附行为, 并从分子水

平证实了甲醛在铂电极上自发解离现象。

## 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 型共焦显微拉曼仪, 狭缝和针孔分别设置为 200 和 800 μm。实验中, 激光器使用 LabRam 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, 文中所有电位均相对于此电极。所有实验过程都是在室温下进行的。所有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<sup>2</sup> 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<sup>-1</sup> 的 HClO<sub>4</sub> 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

图 1(a), (b) 分别是粗糙铂电极在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> HCHO + 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 和 0.5 mol · L<sup>-1</sup> HCHO + 0.5 mol · L<sup>-1</sup>

收稿日期: 2002-10-11, 修订日期: 2003-02-22

基金项目: 教育部重点项目基金 (地方 02080)、江西省自然科学基金 (9920003) 和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金资助项目 (9606)

作者简介: 王小聪, 1972 年生, 江西师范大学化学学院硕士研究生, 现分配到天津科技大学基础科学系工作 \* 通讯联系人

HClO<sub>4</sub> 溶液中循环伏安扫描所得循环伏安曲线 (CV)。由图 1 (a) 可见当电位负扫描时出现明显的电流振荡现象, 提高支持电解质浓度电流振荡现象消失[图 1(b)], 这说明, 支持电解质浓度对 CV 的行为有较大的影响。而在光滑铂电极上以上体系也没有电流振荡现象, 这说明电极表面结构对 CV 的

行为也影响很大。结合 Beden 等<sup>[6]</sup>的解释, 我们认为, 振荡是由于吸附物种(包括毒化物种)循环累积和消耗所引起的, 如此周而复始的循环必然存在稳态下的不稳定性, 而这种不稳定性是由于自催化和自阻碍过程以及该过程与该体系中其他过程的耦合所引起的。

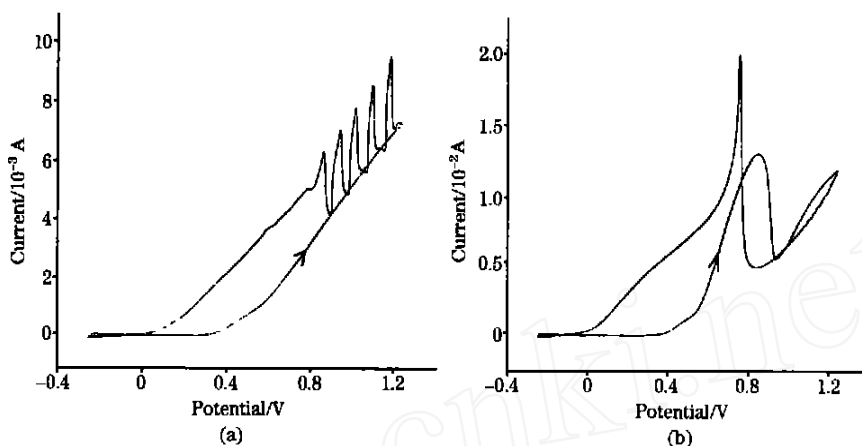


Fig. 1 CV of a roughened Pt

(a), 0.5 mol L<sup>-1</sup> HCHO + 0.1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub>; (b), 0.5 mol L<sup>-1</sup> HCHO + 0.5 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> solution

图 2 是粗糙铂电极浸泡在 0.5 mol L<sup>-1</sup> HCHO + 0.5 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 溶液中 5 min 后, 表面用水冲洗干净 (3 次), 置于 0.5 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 中循环伏安扫描所得 CV 曲线。由图显然可见, 经过浸泡, 铂电极表面吸附了一层强吸附物种, 阻碍了氢的吸脱附。经过一圈扫描以后, 该物种完全氧化, 回复到粗糙铂电极在高氯酸中的标准循环伏安图。该 CV 曲线与铂电极浸泡在饱和 CO 溶液以后, 所得到的 CV 图基本一样<sup>[8]</sup>, 只是氧化峰电位稍负, 由此可见, 甲醛在粗糙铂电极上在开路就能自发解离产生 CO。该 CO 氧化峰在 0.2 V 左右开始起峰, 在 0.48 V 左右峰电流达最大值, 0.54 V 左右 CO 完全被氧化。

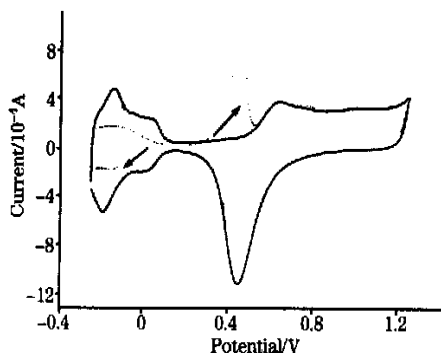


Fig. 2 CV of Pt in 0.5 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> solution after immersed in 0.5 mol L<sup>-1</sup> HCHO + 0.5 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> for 5 min

图 3(a), (b) 分别为粗糙铂电极在 5 mol L<sup>-1</sup> HCHO + 0.5 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 溶液中随电位变化的低波数区与高波数区的原位表面拉曼光谱。其中 (a), (a') 谱带为未添加甲醛时

在 1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 中控制电位在 -0.35 V 时的谱带, 位于 462, 630 cm<sup>-1</sup> 左右的峰归属于溶液体相中 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 变形振动, 而位于 932 cm<sup>-1</sup> 的峰归属于 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 对称伸缩振动, 约 2 089 cm<sup>-1</sup> 处归属于 Pt—H 伸缩振动峰<sup>[9]</sup>。在控制电位于 -0.35 V 情况下, 等体积滴入 1 mol L<sup>-1</sup> 甲醛, 我们发现在低波数区位于 462 cm<sup>-1</sup> 处的溶液峰基本被线形吸附的 CO 的 Pt—C 峰掩盖 (约 470 ~ 491 cm<sup>-1</sup>), 同时也使 Pt—C 峰形变宽而不对称, 且频率整体后移了几个波数。而高波数区 Pt—H 振动基本消失, 出现了线形吸附 CO 的 C—O 振动 (2 022 ~ 2 056 cm<sup>-1</sup>), 可见甲醛的加入使得表面吸附的氢基本被 CO 取代。在低波数区约 409 cm<sup>-1</sup> 处我们还发现桥式吸附 Pt—C—Pt 振动的弱峰。遗憾的是我们未能检测到约 1 810 cm<sup>-1</sup> 左右相对应的峰, 可能是信号太弱的原因。以上事实从分子水平证实了甲醛在粗糙铂电极上发生了自发解离吸附, 解离产物 CO 强吸附于电极表面。有趣的是, 当电极电位从 -0.35 V 正移至 +0.1 V 时, 电极表面上 CO 伸缩振动峰强度基本不变, 而频率却蓝移了约 10 个波数。前者说明在低于 0.1 V 时 CO 能稳定吸附在电极表面, 后者可能主要应归因于电化学 Stark 效应<sup>[1]</sup>。当电极电位正移至 0.2 V 时, 谱峰转向低频方向移动且峰形逐渐变宽, 强度随着减弱。可能是由于吸附在电极表面的 CO 因氧化成 CO<sub>2</sub> 而脱附, 导致表面覆盖度降低, CO 之间耦合作用减弱, 导致谱峰频率红移、峰形变宽。电位进一步正移至 0.5 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, CO 在被氧化过程中, Pt—C 振动频率逐渐向低频移动。值得指出的是, 解离产物 CO 完全氧化电位与电极表面形貌、支持电解质浓度等因素都是相关的。进一步比较低频区和高频区谱峰强度变化情况, 发现高

频区线形 C—O 谱峰强度变化与低频区 Pt—C 谱峰强度变化并不呈对应关系。在 0.1~0.3 V 电位区间内, Pt—C 谱峰强度减小, 而对应的线形吸附 CO 的谱峰强度并没有随之减

小。导致这一现象的原因可能主要与强吸附的 CO 在该电位区间被氧化成 CO<sub>2</sub> 时, Pt—C 键被削弱。而 CO 的键强并没有随之而减小有关。

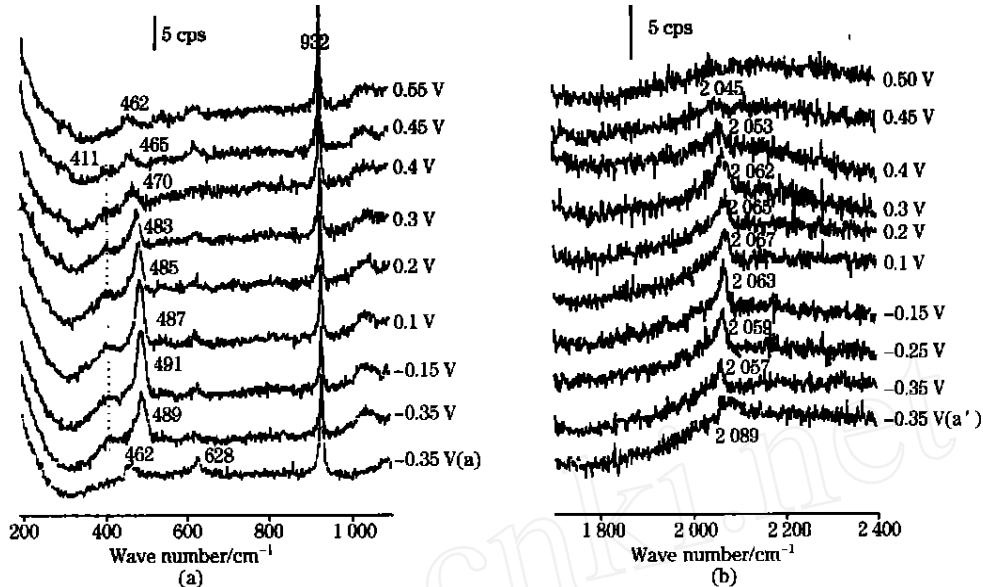


Fig. 3 In-situ Raman spectra of HCHO dissociative adsorption on a roughened platinum electrode

### 3 结 论

甲醛在粗糙铂电极表面将发生自发解离, 解离产生的强吸附物种 CO 在约 0.2 V 的电极电位下开始氧化, 到 0.5 V 左右时基本氧化完毕, 现场表面拉曼光谱从分子水平证实了这一结果。低波数区谱峰的获得能更灵敏地反应表面物种的存在及其吸附方式。这充分说明了拉曼光谱在研究有机小分子电氧化体系中有其独特的优越性。

要得到甲醛在粗糙 Pt 电极上的更具体的解离吸附细节, 关键必须得到活性中间体的信息。遗憾的是, 至今我们仍无法通过拉曼光谱获得这些关键信息。原因可能是因为活性中间体很不稳定、寿命短或是这些活性中间体与铂电极吸附作用很弱甚至不吸附。但我们有理由相信通过实验方法的改进, 如高 SERS 活性铂电极表面的制备、合适的二元电极的选择、或合适体系的选择等有望得到这些物种较详细的信息, 目前这方面的工作正在进行中。

### 参 考 文 献

- [1] Lambert D K. Solid. State. Commun., 1984, 51: 297.
- [2] Pansons R, Vandernoot T. J. Electroanal. Chem., 1988, 257: 9.
- [3] Beden B, Kadingan F, Lamy C et al. J. Electroanal. Chem., 1981, 127: 75.
- [4] Sriramulu S, Jarvi T D, Sture E M. J. Electroanal. Chem., 1999, 467: 132.
- [5] Sun Shi-gang, Yang Yi-yun. J. Electroanal. Chem., 1999, 467: 121.
- [6] Koper M T M, Hachkar M, Beden B. J. Chem. Soc. Farad. Trans., 1996, 92(20): 3975.
- [7] Ren B, Li X Q, She C X et al. Electrochimica Acta, 2000, 46: 193.
- [8] 李筱琴. CO 和 CH<sub>3</sub>OH 在铂族金属上吸附和反应的电化学原位拉曼光谱研究: [硕士学位论文]. 厦门: 厦门大学, 1998.
- [9] Tian Z Q, Ren B, Chen Y X et al. J. Chem. Soc. Farad. Trans., 196, 92: 2389.

## In Situ Raman Spectroscopic Study on the Oxidation of HCHO on a Roughened Platinum Electrode

WANG Xiao-cong<sup>1,2</sup>, SU Xiao-qiong<sup>2</sup>, ZHONG Qi-ling<sup>2\*</sup>, HUANG Xi-gen<sup>2</sup>, REN Bin<sup>3</sup>, XIANG Juan<sup>3</sup>, TIAN Zhong-qun<sup>3</sup>

1. Department of Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300022, China

2. Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027, China

3. Department of Chemistry, State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China

**Abstract** The electrooxidation behavior of HCHO on a roughened platinum electrode was studied by cyclic voltammetry. Two factors that influence the electrooxidation behavior of HCHO, i. e. the concentration of the supporting electrolyte and the structure of the electrode surface were taken into account. The dissociative adsorption behavior of HCHO on a roughened platinum electrode was investigated by confocal microprobe Raman spectroscopy *in situ*, and the spontaneous dissociative adsorption behavior of HCHO on a roughened platinum electrode was found by CV and was confirmed at the molecule level by *in situ* Raman spectra.

**Keywords** Formaldehyde; Dissociative adsorption; Platinum electrode; Electrooxidation; Raman spectroscopy

(Received Oct. 11, 2002; accepted Feb. 22, 2003)

## 第 13 届全国分子光谱学学术会议征文通知

第 13 届全国分子光谱学学术会议由中国化学会和中国光学会联合举办预定在 2004 年 11 月在厦门召开, 会议将邀请国内外著名学者到会作报告, 同时进行专题讨论和报告交流。

1. 征文内容: 分子光谱理论研究; 红外光谱、拉曼光谱、紫外光谱、荧光光谱等在化学化工、轻工、医药卫生、环境保护、地质矿物、农业、林业等领域的应用研究和基础研究的创造性论文。已经在期刊杂志或其他全国或国际会议发表的论文不予受理。

2. 征文要求: 提交应征论文的中文详细摘要(1 500~1 800 字)两份。摘要为 A4 规格复印纸二页, 请用中文 Word 软件录入(生成 .doc 文件), 用激光打印机输出。输出的版芯规格为 245 mm ×165 mm。摘要内容应包括: 文题(三号黑体居中)、作者(四号仿宋居中)、作者单位(小四号宋体居中, 含城市名称、邮政编码和电子邮件地址(如有), 并用逗号分开)、主要学术贡献、研究的意义与结果(五号宋体字)、关键词(自版芯左起)和主要参考文献(自版芯左起)。摘要需按上述顺序撰写, 可以安排主要论据的图、表和照片。应征者需向会议提供摘要磁盘, 稿件也可以附件形式, 通过 E-mail 传送。需附中文全文及英文(不小于 800 字符)摘要。

附单位介绍信, 注明论文联系人及电话、传真、电子信箱。

3. 收稿地址及联系人, 来稿请寄: 福建厦门思明南路, 厦门大学化学化工学院, 姜艳霞博士收。信封上请注明“第 13 届全国分子光谱学学术会议征文”字样。

邮政编码: 361005 电话: 0592-2183047, 2180181

E-mail: sgsun@xmu.edu.cn 或 yxjiang@xmu.edu.cn

4. 截止日期: 2004 年 4 月 30 日, 以邮戳为凭。

5. 论文处理: 筹备组将邀请和组织国内有关专家对应征论文进行评审。对应征论文要求和正式投稿要求一样, 图注、表头一律用英文。2004 年 7 月以前将发出第二轮通知, 通知对论文的处理意见。

会议召开的具体时间和具体问题, 将在第二轮通知中公告, 您对开好会有什么建议, 请告, 010-62181070。

中国化学学会物理化学委员会  
中国光学会光谱委员会  
厦门大学

2003 年 7 月