

文章编号: 1004-5929(2002)02-0097-04

现场拉曼光谱研究多种铂氧化物还原过程及其 对甲醇氧化的影响*

王小聪¹, 张小红¹, 钟起玲¹, 任 斌², 田中群²

(1. 江西师范大学化学系, 南昌 330027; 2. 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: 采用原位拉曼光谱技术研究方波电位循环氧化还原(ORC)过程中产生的铂氧化物的还原过程, 其中过氧化物和超氧化物消失的电位在 0.2 V 左右, 晶格氧化物和氧化铂则分别消失在 0 V 和 -0.25 V 左右。我们还初步探讨了不同还原电位下形成的铂电极表面纳米微粒对甲醇电催化活性的影响。

关键词: 铂; 氧化物; 拉曼光谱; 甲醇

中图法分类号: A657.37 文献标识码: A

In Situ Raman Spectroscopic Studies on the Reduction Process of Various Platinum Oxides and their Effect on Methanol Oxidation

WANG Xiaocong¹, ZHANG Xiaohong¹, ZHONG Qiling¹, REN Bin², TIAN Zhongqun²

(1. Department of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract: The electrochemical reduction process of four kinds of platinum oxides was studied by in-situ confocal Raman microscopy. The effect of the nanometer particles formed at different reduction potentials to methanol oxidation was also investigated.

Key words: Platinum; oxides; Raman spectroscopy; methanol

导 言

铂在许多电化学过程中都具有非常重要的电催化活性,特别是对直接甲醇燃料电池(DMFC)来说,理论研究和实际应用上都是不可缺少的。铂氧化物的形成会导致电化学反应机理的改变^[1-4],如氧的析出和氧的还原都会被铂上水合氧化物抑制^[1]。所以,铂氧化物的形成及其还原行为以及不同氧化状态下的电催化活性备受关注^[1-7]。目前较为一致的看法是,当电位正移时,铂在酸性介质中大约在 0.75V 化学吸附羟基-OH,当电位正于 0.9V 时通过位置交换机理迅速陈化^[2,7]。在 0.8V-1.5V,位置交换过程导致形成一相对紧密有序的水合氧化物层,当电位正于 1.5V,氧气开始析出,同时形成多层水合氧化物。

本文旨在通过现场拉曼光谱研究铂氧化物的物种及其随电位变化情况,进而研究不同电位下还

* 收稿日期:2001-08-10

基金项目:国家自然科学基金:20063001,29903009,29833060 教育部重点项目:99177 和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题

原产生的铂纳米微粒对甲醇电催化氧化和 SERS 的影响。

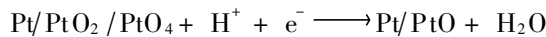
实 验

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 LabRamI 型共焦显微拉曼仪,狭缝和针孔分别设置为 200 和 800 μm ,激发线波长为 632.8 nm。到达样品的最大功率为 2.5 mw。

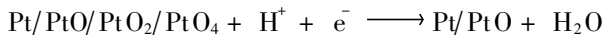
工作电极使用面积为 0.1 cm^2 的多晶 Pt 电极。使用前用聚四氟乙烯圆套包封好,分别经 3 μm 、0.3 μm 、0.05 μm 抛光粉打磨至镜面备用。辅助电极采用较大的铂环电极,参比电极为饱和甘汞电极,文中所有电位均相对于此电极。实验在室温下进行。所有化学药品均为分析纯,溶液均用超纯水配制。

结果与讨论

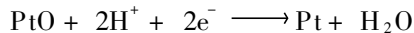
首先将预处理好的 Pt 电极置于 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 中,对其施加上、下限电位分别为 2.4 V 和 -0.2 V 且频率为 1.5KHz 的方波进行氧化还原循环(ORC)过程,之后直接进行拉曼光谱实验(电位由 1.2 V 负移),图 1(a) - (d) 是所得的系列谱图。由 1(a) 可见,在此过程中,产生了多种铂氧化物,位于 1033 cm^{-1} 处的峰归属于铂超氧化物 PtO_4 中 O-O 振动,位于 838 cm^{-1} 左右的峰归属于铂过氧化物 PtO_2 中 O-O 振动,位于 360-382 cm^{-1} 的峰来自晶格氧中 Pt-O-Pt 振动,而出现在 575 cm^{-1} 处的宽而强的峰包含了多种铂氧化物形式的 Pt-O 伸缩振动贡献,其中主要来自 PtO,而超氧化物与过氧化物中 Pt-O 伸缩振动可能是导致 494 cm^{-1} 处肩峰的出现的原因,该肩峰的强度随这两物种强度变化基本呈对应关系。由图 1(a)、(b),过氧化物和超氧化物消失的电位在 0.2 V 而晶格氧化物消失在 0 V 左右,氧化铂在 -0.25 V 才完全消失,此时,电极表面形成了具有较强氧化活性和 SERS 活性的纳米级铂微粒。但 Pt-O 振动峰在电位 > 0.6 V 时,并没有呈明显下降趋势(尽管超氧化物和过氧化物一直在减少),该过程可表示为:



晶格氧化物却是在 0.4 V 左右峰值最大,随着电位进一步负移,晶格氧化物也逐渐被还原。即在铂的各类氧化物的还原过程中,晶格氧化物在逐渐增多或者晶格氧与铂结合的方式在发生转变而导致散射截面改变引起的。其拉曼谱峰频率的漂移似乎也能证明晶格氧的形式可能发生转变。图 1c 是 0.8 V 时,峰强随时间变化图,显然,随着时间增长,其它氧化物种已达稳定状态,唯有晶格氧化物峰仍在增强。图 1d 是 0.4 V 时,峰强随时间变化图,显然,此时,晶格氧化物已达稳定,而其它氧化物种却仍在减少,可见,在电位 > 0.4 V 时有利于晶格氧化物的产生,该过程可表示为:



在电位更负的情况下,铂氧化物还原行为已很简单:



应当指出,图 1a、b 中 980 cm^{-1} 处峰来自溶液中 SO_4^{2-} 的振动,显然,在 0.2 V 以负其峰强亦比前下降很多,而 0 V 以后其峰强又基本不变。由于整个过程表面颜色的变化可以很好地通过显微镜监控。基于该结果,我们可以推测,表面在还原过程中结构与颜色的改变导致表面反射率变化,至 0 V 左右表面颜色基本稳定在灰黑色。

在上述基础上,我们还初步探讨了对于甲醇的电化学氧化行为的影响。图 2(a) - (d) 分别是上述粗糙方法所得电极表面分别在 -0.2 V、0 V、0.20 V、0.4 V 还原足够长时间后,在 0.5 M CH_3OH + 0.1 M HClO_4 中进行循环伏安扫描所得 CV 曲线。显然,还原电位越负,电极对甲醇催化氧化峰值电流越大,从图 1 可见,在 0.4 V,实际上电极表面氧化物仍大量存在,相应的活性铂微粒更少且有可能大量铂氧化物种的存在对甲醇氧化起抑制作用,所以,对甲醇氧化的峰值电流接近于零。而 -0.2 V 电位下还原的铂电极表面,对甲醇催化氧化峰值电流最大,起始氧化电位更负,说明电极表面活性更高,但峰值电

流电位更正,可能是电极表面欧姆电阻增大所引起的。有关此研究正在系统进行。

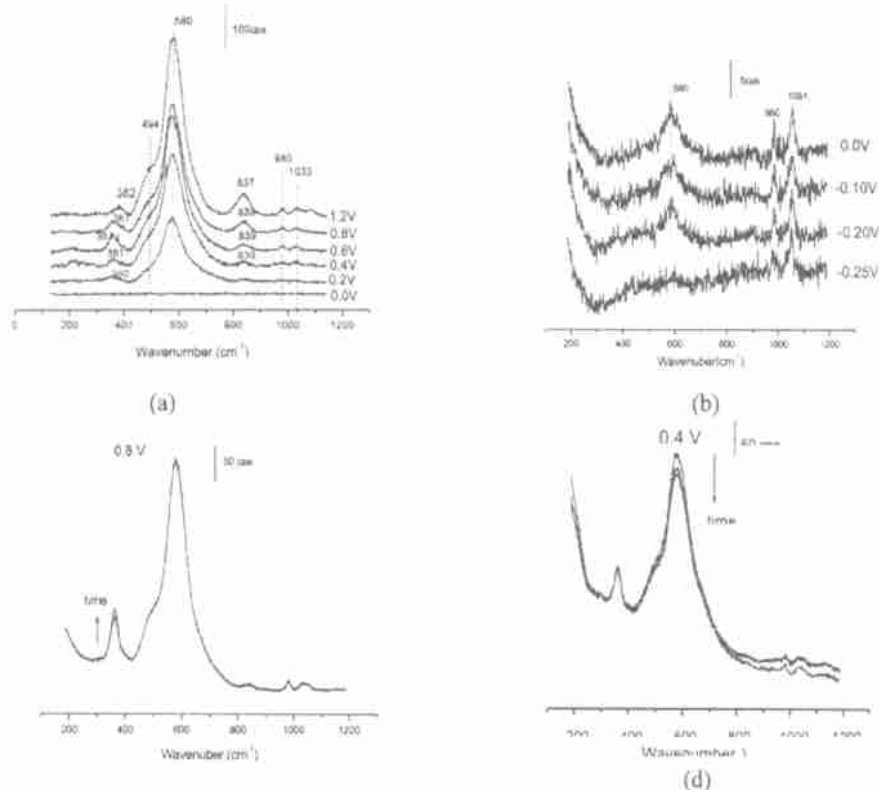


Fig 1 In situ Raman Spectra of the reduction process of Platinum oxides in 0.5 M H₂SO₄.

(a)、(b) reducing process from 1.2 V to -0.25 V, 0.4 V (d) 0.8 V

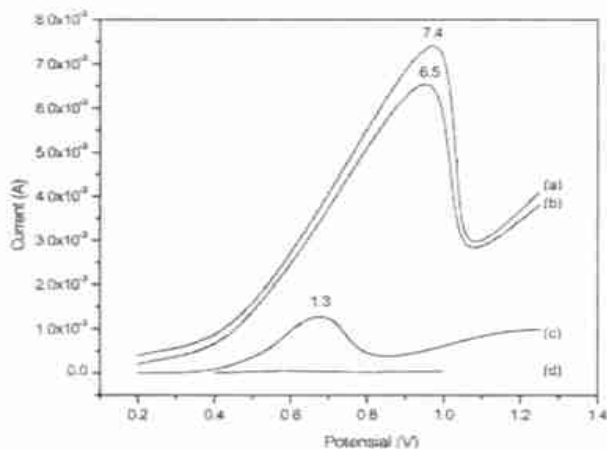


Fig 2 cyclic voltammograms of Methanol Oxidation on different surfaces formed at different reduction potential

(a) at -0.2 V (b) at 0 V
(c) at 0.2 V (d) at 0.4 V

结 论

共焦显微拉曼技术为在检测铂氧化物的同时观察电极表面形貌的变化提供了便利。通过现场拉曼光谱获得了许多铂氧化物物种的多样性及其电化学还原过程的价值信息,研究了过氧化物、超氧化物、晶格氧化物和氧化铂分别还原的情况。还观察了不同还原过程获得的铂电极表面对甲醇氧化具有明显不同的电催化活性。大量铂氧化物的存在对甲醇的氧化起抑制作用。

参考文献:

- [1] V. I. Birss, A. Damjanovic, A study of the transition from oxide growth to O₂ evolution at Pt electrodes in acid solutions[J]. J. Electrochem. Soc., 1983, 130: 1688.
- [2] C. C. Hu, K. Y. Liu, Voltammetric investigation of platinum oxides I. Effect of ageing on their formation reduction behavior as well as catalytic activities for methanol oxidation[J]. Electrochim. Acta, 1999, 44: 2727- 2738.
- [3] L. D. Burke, J. F. Rohan, Generation of hydrous oxide species at carbon- supported finely divided platinum surface[J]. J. Electrochem. Soc, 1992, 139: 1600.
- [4] S. Shibata, M. P. Sumino, Effect of heat- treatment of the oxidizability of smooth platinum anodes [J]. Electrochim. Acta, 1972, 17: 2215.
- [5] L. D. Burke, M. B. C. Roche, W. A. O. Leary, The role of hydrous oxide in the electrochemical behavior of platinum[J]. J. Appl. Electrochem, 1988, 18: 781.
- [6] S. Zou, H. Y. H. Chan, C. T. Williams, et al., Michael Formation and stability of oxide films on platinum- group metals in electrochemical and related environments as probed by surface enhanced Raman spectroscopy: dependence on the chemical oxidant[J]. Langmuir, 2000, 16: 754- 763.
- [7] M. Peuxkert, F. P. Coenen, H. P. Bonzel, XPS study of the electrochemical surface oxidation of platinum in 1N H₂SO₄ acid electrolyte[J]. Electrochim. Acta, 1984, 29: 1305.