

文章编号: 1004-5929(2001) 01-0008-04

现场拉曼光谱研究非水体系中 铂电极上甲醇的解离吸附

顾仁敖¹, 曹文东¹, 曹佩根¹, 孙玉华¹, 姚建林², 任斌², 田中群²

(¹苏州大学化学系, 苏州 215006; ²厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门 361005)

摘要: 本文在共焦显微拉曼系统上, 利用表面增强拉曼散射效应(SERS)初步研究了非水体系中甲醇在粗糙铂电极上的解离吸附过程。结果表明: 甲醇在粗糙铂电极上解离吸附后产生了毒性中间物 CO, 在较负的电位区间内, H 与 CO 共吸附于电极表面并影响 CO 的吸附行为, 随电位的正移, U_{Pt-C} 和 U_{C-O} 的变化可以用电化学 Stark 效应来进行解释。

关键词: 表面增强拉曼散射(SERS); 非水体系; 甲醇; 铂电极

中图分类号: O 657. 37 文献标识码: A

In situ Raman Spectroscopy Studies on the Dissociation of Methanol on a Platinum Electrode in a Nonaqueous System

GU Ren-ao^{1*}, CAO Wen-dong¹, CAO Pei-gen¹, SUN Yu-hua¹, YAO Jian-lin²
REN Bin², TIAN Zhong-qun²

(¹ Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006, China;

² State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Based on a confocal microprobe Raman system, the dissociation process of methanol on a roughened platinum electrode in a non-aqueous system was investigated by SERS. It is found that upon dissociation, carbon monoxide was produced on the surface as a poisoning intermediate. At relative negative potentials, H co-adsorbs with CO on the electrode surface, thus affecting the properties of the adsorbed CO and its spectral feature. The variation of U_{Pt-C}

收稿日期: 2000-07-03

基金项目: 国家自然科学基金和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题资助项目

作者简介: 顾仁敖(1941-), 男, 教授

通讯联系人

and ω_0 with increasing potential can be explained by the electrochemical Stark effect.

Key words: SERS; non-aqueous system; methanol; platinum electrode

引 言

由于甲醇具有高密度(6KWhr Kg⁻¹)及易于储存等优点,在燃料电池研究中备受关注。它结构简单,并具有比其它可能的有机燃料更为直接而简单的反应机理,因而常被用作模型分子来研究。目前,甲醇主要利用铂等贵金属作催化剂进行催化氧化。迄今为止,已有大量研究甲醇在铂电极上解离吸附的报道,但由于各研究小组使用的电极材料、预处理方法、溶液组成以及检测手段不同,目前对甲醇的具体解离过程细节尚无定论,一些重要的问题仍有待解决。

到目前为止,绝大部分有关甲醇解离吸附和电氧化的研究都是在水体系中进行的。如能在非水体系中开展这一方面的研究,相信可以使我们对这一反应的本质有更加深入的了解。另一方面,SERS技术可以提供宽广的光谱范围,容易获得小于600cm⁻¹的低波数区有关吸附物和表面金属间相互作用的振动信息。若能应用SERS技术研究甲醇的解离吸附,则可望进一步了解其反应机理,加深我们对这一反应本质的认识。

本文结合高灵敏度的共焦显微拉曼谱仪和特殊的铂电极粗糙方法,初步研究了非水体系中粗糙铂电极上甲醇的解离吸附行为。

实验方法

拉曼光谱测量采用Dilor公司的LabRam型共焦显微拉曼系统。该系统用陷波滤光片(notch filter)滤除瑞利线和杂散光,检测器为wright 1024×256 CCD。显微拉曼系统采用共焦装置,采样体积仅为3×3×3μm³,因此溶液相信号对电极表面吸附物种信号的影响很小,提高了检测表面物种的灵敏度。共焦显微镜为50倍的长工作距离镜头,所用谱仪狭缝为200μm,针孔直径为800μm。激发线为632.8nm的He-Ne激光。

所用药品均为分析纯。水溶液由超纯水配制,非水实验用的甲醇为分析纯试剂并经镁除水。LiClO₄经干燥后用于配制溶液。工作电极为多晶铂盘电极,实验前分别经6金相砂纸、1μm、0.3μm Al₂O₃粉抛光至镜面,在超纯水中超声清洗后备用;辅助电极为铂环电极。文中所引用电位均相对于饱和甘汞电极。实验采用的电解池是全封闭的,以石英为窗片,以硅橡胶为垫圈加以密封。

铂电极的粗糙方法参见文献^[1]。

结果与讨论

图1为0.1M LiClO₄/CH₃OH在粗糙铂电极表面随电位变化的SERS谱。从图中我们可以观察到这样一些实验现象:图中930cm⁻¹和1033cm⁻¹两处谱峰的位置和强度随电位没有明显的变化。在低波数区,我们检测到一个中心波数约为490cm⁻¹的谱峰,-2V时,它的位置为493cm⁻¹,随着电位的正移,其位置向高波数方向移动,-0.8V时,其位置达

到 500cm^{-1} , 电位进一步正移, 其频率又向低波数方向移动。在高波数区, -2V 时, 我们观察到一个中心波数为 2061cm^{-1} 的谱峰, 电位正移至 -0.9V 时, 其位置为 2073cm^{-1} , 当电位正移至 -0.8V 时, 谱峰的位置和形状都有明显的变化, 随着电位进一步正移, 其位置又向高波数方向移动。

图中位置和强度随电位都没有明显变化的 930cm^{-1} 和 1033cm^{-1} 处的谱峰, 分别对应于溶液中 ClO_4^- 的全对称伸缩振动和 CH_3OH 的C-O伸缩振动。尽管我们使用了高灵敏度的共焦显微拉曼谱仪以及有增强效应的铂电极, 但由于铂电极的表面增强因子远远小于银、金、铜等电极, 所以在实验过程中, 为了得到高质量的谱图, 我们必须延长采谱时间和增加采谱次数。这样, 在焦点区内($3 \times 3 \times 3\mu\text{m}^3$)的溶液物种的信号同样可以被采集到, 并叠加在单层吸附物种的SERS谱上。应当指出, 这种研究对于常规拉曼系统是无法开展的。

在低波数区和高波数区观察到的两个位于 $\sim 490\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 2060\text{cm}^{-1}$ 的谱峰, 根据我们小组的水体系的研究结果和以往的红外光谱研究, 可分别指认为线性吸附CO的Pt-C和C-O伸缩振动^[2,3]。这一现象说明甲醇在粗糙铂电极上发生了解离吸附, 并产生了毒性中间体CO。

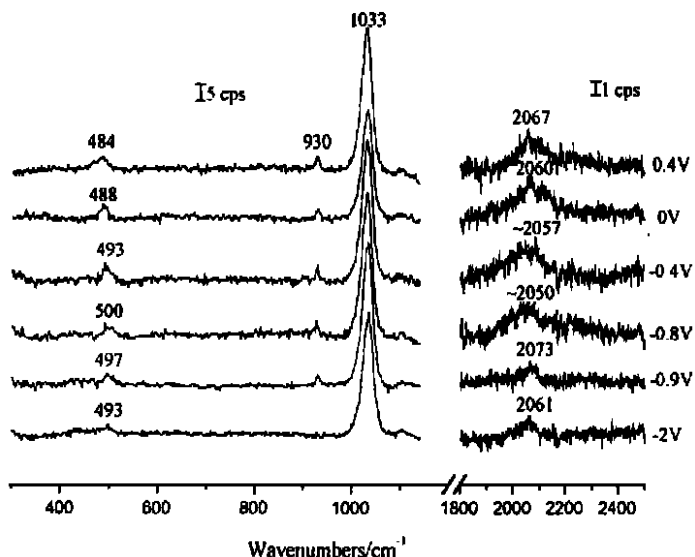


Fig. 1 Potential-dependent SERS spectra of a roughened platinum electrode in methanol solution containing 0.1M LiClO_4

在 -2V 时, 我们就已经可以观测到线性吸附CO的Pt-C伸缩振动。这说明甲醇在粗糙铂电极上解离吸附产生的CO与粗糙铂电极的作用非常强烈, 以致于在如此负的电位下仍不脱附。在此电位下, 从电化学研究结果可以知道, 表面已经有弱的析氢过程发生。而在我们以往的研究中已经发现, Pt-H的伸缩振动峰依不同的介质, 可能位于 $2050 \sim 2090\text{cm}^{-1}$ ^[4]。所以, 在我们得到的SERS谱中, 也可能有Pt-H的贡献。Peremans和

Tadjeddine 在利用 SFG 研究甲醇在铂电极上的氧化时,也发现 CO 和氢析和 Tadjeddine 在利用 SFG 研究甲醇在铂电极上的氧化时,也发现 CO 和氢析出反应的中间体共吸附在电极表面^[5]。根据实验中发现的在负电位区 CO 频率异常高的现象,我们初步推测,在 -2V 到 -0.9V 的电位区间内, H 与 CO 共吸附于铂电极表面。

- 0.8V 以后,随着电位的正移, $\nu_{\text{Pt-C}}$ 逐渐下降, $\nu_{\text{C-O}}$ 逐渐上升,这一变化可以用电化学 Stark 效应进行解释^[6]。以 Pt₄(1,3) CO 吸附簇模拟 CO/Pt 吸附体系进行理论计算的结果表明, CO_{ads} 转移 0.252e⁻ 的 σ 电子给 Pt, 而 Pt 反馈 0.481e⁻ 的 $d\pi$ 电子给 CO_{ads} 的 $2\pi^*$ 轨道, 净结果 CO_{ads} 获得 0.209e⁻, C-O 键被削弱。进一步从 Pt、CO 之间的重叠集居 ($\pi_{\text{Pt-CO}} = 0.259$, $\sigma_{\text{Pt-CO}} = 0.059$) 以及成键轨道轮廓分析得知, Pt、CO 之间形成了较强的共价键, 这个键主要由 Pt 的 $d\pi$ CO_{ads} 的 $2\pi^*$ 轨道反馈电子作用所贡献, 而 CO 的 σ 电子给予作用则对此键贡献较小^[7]。因此, 随着电位正移, 反馈电子作用减弱, $\nu_{\text{Pt-C}}$ 逐渐下降, $\nu_{\text{C-O}}$ 逐渐上升。

总之, 我们利用 SERS 技术在检测低波数区和研究高粗糙度表面的优势, 将其成功地应用于较接近实际甲醇燃料电池的粗糙铂电极上甲醇的解离吸附研究。虽然本文所得出的结论仍然是初步的, 但这些结果已显示出 SERS 技术在研究实际反应体系的潜力和前景。我们相信, 随着对这方面工作进一步全面、系统和深入的开展, 将从实验和理论上进一步深化人们对这一反应的过程和机理的认识。

参考文献:

- [1] Cai W B, Ren B, Liu F M et al., Investigation of surface-enhanced Raman scattering from platinum electrodes using a confocal Raman microscope: Dependence of surface roughening pretreatment [J]. Surf. Sci., 1998, 406: 1-10.
- [2] 李筱琴, 任斌, 田中群, 甲醇在粗糙铂电极上解离吸附的表面拉曼光谱[J]. 高等学校化学学报, 1998年19: 14-20.
- [3] Iwasita T, Nart F C, Identification of methanol adsorbates on platinum: An in situ FT-IR investigation [J]. J. Electroanal. Chem., 1991, 317: 1-9.
- [4] Tian Z Q, Ren B, Chen Y X et al., Probing electrode/electrolyte interfacial structure in the potential region of hydrogen evolution by Raman spectroscopy [J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92: 829.
- [5] Peremans A, Tadjeddine A, Spectroscopic investigation of electrochemical interfaces at overpotential by infrared-visible sum-frequency generation: platinum in base and methanol-containing electrolyte [J]. J. Electroanal. Chem., 1995, 395: 1-13.
- [6] Korzeniewski C, Pons S, Schmidt P P et al., A theoretical analysis of the vibrational spectrum of carbon monoxide on platinum metal electrodes [J]. J. Chem. Phys., 1986, 85: 153.
- [7] Lin W F, Sun S G, Tian Z Q et al., Quantum chemistry and in situ FT-IR spectroscopy studies on potential-dependent properties of Co adsorbed on Pt electrodes [J]. Electrochim. Acta, 1993, 38: 107.