

拉曼光谱研究粗糙铂电极表面吡啶和氢 (或含氧物种) 的共吸附*

蔡文斌 任 斌 余春兴 田中群

(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系 物理化学研究所 厦门 361005)

Raman Spectroscopic Investigation of the Coadsorption of Pyridine and Hydrogen (or Oxygen-Containing Species) at Roughened Platinum Electrodes

Cai Wenbin, Ren Bin, She Chunxing, Tian Zhongqun

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

Abstract Raman spectroscopic investigation of the competitive coadsorption of pyridine and H (or O-containing species) at a roughened Pt electrode is reported. The experimental results show that the relative Raman intensity of the two coadsorbed species depends on the potential. Pronounced irreversibility has been found for the coadsorption behavior of O-containing species, in contrast to the lack of this effect for overpotential-deposited (OPD) H.

共吸附是电化学研究中一种普遍而又复杂的界面现象,它一般可分为平行共吸附和诱导共吸附。采用常规电化学手段难于对吸附行为作详细分析,拉曼光谱技术是研究电极表面共吸附现象的有力工具。最近我们利用高灵敏度的共焦显微拉曼谱仪和独特的电极粗糙方法,获得了 Pt 电极表面吸附吡啶(Py)的高质量拉曼谱图^[1,2]。本文进一步将表面拉曼光谱方法拓展到 Py 和 H (或含氧物种) 在铂电极表面的共吸附现象的研究。

图 1 是粗糙 Pt 电极在 0.01M Py+ 0.1M KCl 溶液中获得的电位——SERS 谱。图 1 表明两共吸附物种谱峰的相对强度随电位变化而彼此消长,而吸附度的改变对各自的谱峰位置影响甚小,因而它们的共吸附可归为平行共吸附。在 -0.8V,除了很强的吸附 Py 峰外还出现了微弱的 Pt-H 峰信号,其谱峰中心约为 2048cm^{-1} 。当电位为 -1.0V 时,吸附 Py 峰大大减弱,而 H 峰明显增强;至 -1.2V, Pt-H 峰强接近于极大,而吸附 Py 峰完

* 固体表面物理化学国家重点实验室开放课题和中国博士后科学基金资助课题。

全消失。表明随电位负移, Pt-H 间作用增强, 吸附的 Py 逐步为过电位沉积 (OPD) 的 H 所取代; 而当电位为 -0.6V 时, Pt-H 的振动峰几乎消失, 说明此电位下 OPD 的 H 几乎不存在。上述共吸附 OPD 的 H 的谱峰出现和消失的电位差值约为 0.2V , 并与电化学伏安图上的氢析出阀电位较为接近。

含氧物种和 Py 共吸附的电位区深受采谱历史的影响。从比 Pt 的零电荷电位 ($pzc = -0.1\text{V vs SCE}$) 更负的一个电位, 如 -0.2V , 逐步正移检测, 则在约 $+0.6\text{V}$ 出现共吸附的含氧物种的谱峰, 而当此时电位负移, 须至 -0.2V 左右, 其吸附信号才基本消失, 同时, 吸附 Py 峰明显增强, 这反映了含氧物种的吸脱附过程强烈的不可逆性。曾有一种假设^[3]认为, 在较正的电位区间 Py 可能是吸附在含氧物种上而非直接与 Pt 原子接触, 即非与含氧物种共吸附。若此吸附模式成立, 则吸附 Py 的信号应随吸附含氧物种的信号增强而增强, 然而事实却相反: 图 2 是粗糙 Pt 电极在 $0.01\text{M Py} + 0.1\text{M NaF}$ 体系中, 由开路电位阶跃至 $+0.6\text{V}$ 过程的时间跟踪表面 Raman 谱, 随时间增加, 含氧物种吸附峰增强而相应的 Py 吸附峰却减弱; 另外在电位-SERS 谱关系中, 我们也发现, 随电位正移, 含氧物种吸附峰增强的同时, Py 吸附峰却相应地减弱了, 以上结果表明在较正的电位区间内可能主要存在着含氧物种和 Py 的竞争平行共吸附。

进一步测量同一 Pt 在不含 Py 的同一支持电解质中单独吸附或含氧物种的电位拉曼谱系列, 将有助于深入分析上述两种共吸附行为。

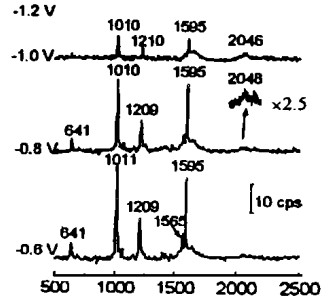


Fig. 1 Potential dependent surface Raman spectra showing the competitive coadsorption of OPD H and Py at a roughened Pt electrode ($R = 258$) in $0.01\text{M Py} + 0.1\text{M KCl}$. The excitation line is 514.5 nm , the integration time is 50 s .

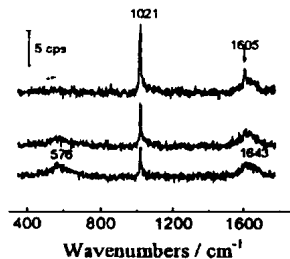


Fig. 2 Time-resolved Raman spectra showing the competitive coadsorption of oxygen-containing species and Py at a roughened Pt electrode ($R = 150$) in $0.01\text{M Py} + 0.1\text{M NaF}$ as the potential steps from the open circuit potential (ca. $+0.35\text{V}$) to $+0.6\text{V}$. Spectrum (a) $+0.35\text{V}$; (b) $+0.6\text{V}$, 1st acquisition (c) $+0.6\text{V}$, 2nd acquisition following (b). The excitation line is 514.5 nm , the integration time is 50 s .

参考文献

- 1 B. Ren, Q. J. Huang, W. B. Cai, B. W. Mao, F. M. Liu, Z. Q. Tian, *J Electroanal. Chem.*, 1996, 415, 175.
- 2 蔡文斌, 任斌, 毛秉伟, 全朝, 田中群, *化物理化学学报*, 1996, 12, 1071.
- 3 H. Yamada and Y. Yamamoto, *Surf. Sci.*, 1983, 134, 71.