

# 有机小分子在粗糙铂电极上表面拉曼光谱的初步研究\*

李筱琴 任 斌 余春兴 田中群

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

## The Surface Raman Spectroscopic Study of Small Organic Molecules at Roughened Platinum Electrodes

X. Q. Li, B. Ren, C. X. She, Z. Q. Tian

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,

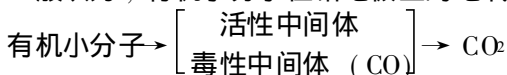
Institute of Physical Chemistry and

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Combining a confocal Raman microscope with specific roughening procedure, we are able to obtain surface Raman spectra of dissociative adsorption of small organic molecules at roughened Pt electrodes. The results reveal that the electrocatalytic oxidation mechanisms for these molecules at roughened Pt electrodes are different from those at single crystalline or smooth Pt electrodes.

有机小分子在燃料电池中具有广泛的应用性。自60年代以来,对于它们在过渡金属电极,特别是铂电极上的电催化氧化的研究一直是活跃的研究领域。多年来,人们通过各种各样的手段研究它们的电氧化机理,其中主要的贡献来自现代谱学技术,如红外等。通常,应用于红外技术中的电极为单晶或光滑多晶电极,与实际应用的较高粗糙度的电极有较大的差别。本文结合高灵敏度的共焦显微拉曼谱仪及特殊的铂电极粗糙方法,首次获得了更接近于实际应用的高粗糙度的铂电极上一些有机小分子如甲醇、乙醇和甲醛解离吸附的表面拉曼谱图。

一般认为,有机小分子在铂电极上的电氧化有两种过程,即



并且CO和活性中间体的生成与电位有关。图1-2-3分别是粗糙铂电极在0.1M甲醇、乙醇和甲醛的硫酸水溶液中随电位正移的表面拉曼谱图。与单晶或光滑多晶电极在红外<sup>[1-3]</sup>等其它谱学技术所得到的结果相比较主要存在以下不同:(1)除了能检测到位于

\* 国家自然科学基金委和国家教委资助项目

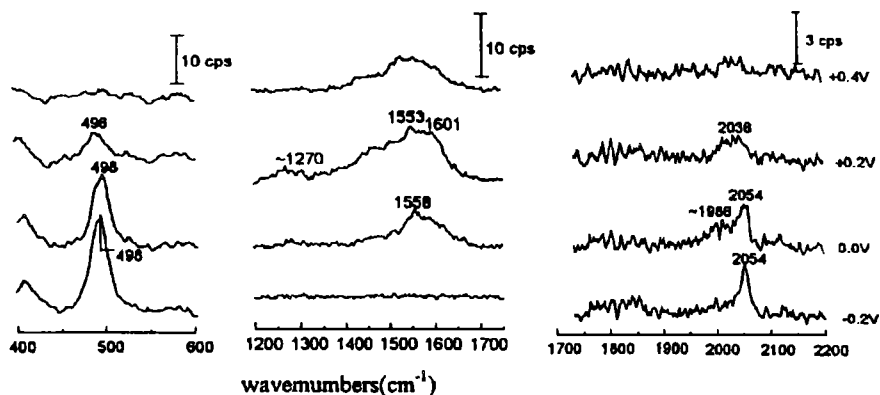


图 1 粗糙铂电极在 0.1M CH<sub>3</sub>OH+ 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中随电位变化的表面拉曼光谱

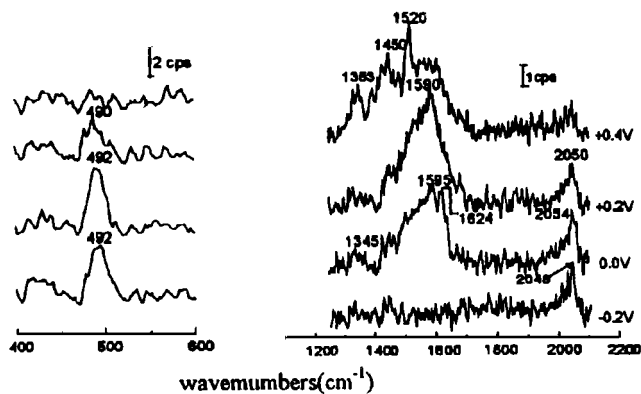


图 2 粗糙铂电极在 0.1M CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH+ 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中随电位变化的表面拉曼光谱

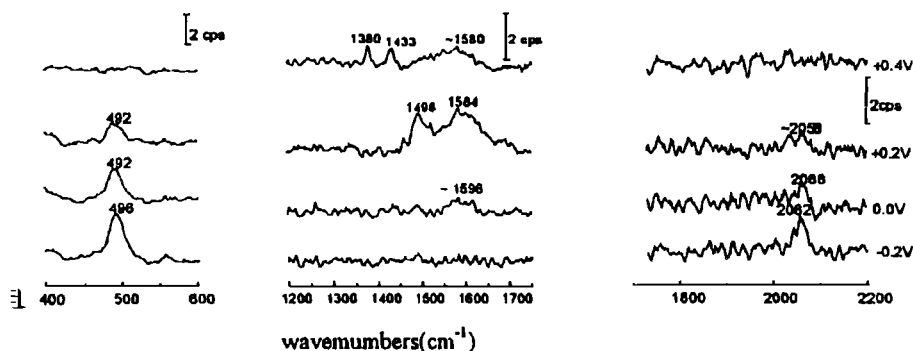


图 3 粗糙铂电极在 0.1M CH<sub>2</sub>O+ 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中随电位变化的表面拉曼光谱

2050 $\text{cm}^{-1}$ 左右线性吸附 CO的伸缩振动外,还能获得相应的490-498 $\text{cm}^{-1}$  Pt-C伸缩振动峰.在0V以上,线性吸附的 $\nu_{\text{CO}}$ 有一约1986 $\text{cm}^{-1}$ 的肩峰,红外的一些结果<sup>[1]</sup>把该峰归属于桥式吸附的CO,而我们在低波数区没有检测到对应的Pt-C振动,因此,我们认为该峰不是桥式吸附的CO振动,而可能是由于阴离子的共吸附导致了线性吸附CO的谱峰红移.(2)0-0.4V电位区间内,在1200-1650 $\text{cm}^{-1}$ 的波数范围内有一峰包,可能含丰富的活性中间体信息,这在单晶或光滑多晶电极上是检测不到的,推测是由于受电极表面结构的影响,在高粗糙度的铂电极表面上,这些有机小分子的电催化氧化机理与单晶或光滑多晶电极上的不同.甚至,我们还发现粗糙度的大小也影响有机小分子的解离吸附行为.在负电位区间,这些有机小分子解离生成强吸附的CO,毒化电极表面,随着电位正移,CO开始氧化,在表面上的覆盖度减小,使得活性中间体能吸附到电极上进一步发生多渠道的电氧化反应,生成了除CO<sub>2</sub>以外的其它一些氧化产物.初步结果表明,表面拉曼光谱技术可以应用于研究有机小分子在一些重要的具有催化作用的过渡金属上的电催化氧化机理.进一步的研究正在进行中.

### 参考文献

- 1 T. Iwasita and F. C. Nart, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 317, 291
- 2 Teresa. Iwasita and Elena Pastor, *Electrochemi. Acta*, 1994, 39 (4), 531
- 3 P. Olivi, L. O. S. Bulhoes, J. -M. Leger, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 370, 241