

## 非水体系中甲醇在粗糙铂电极上解离吸附的 表面增强拉曼光谱研究

顾仁敖\* 曹文东 曹佩根 孙玉华

(苏州大学化学系 苏州 215006)

姚建林 任斌 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 厦门 361005)

**摘要** 利用共焦显微拉曼系统和表面增强拉曼散射(SERS)效应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.随电位正移, $\nu_{\text{H}-\text{C}}$ 的变化可以用电化学 Stark 效应进行解释,而 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 的变化则是由于电化学 Stark 效应和CO偶极耦合的共同作用所引起的.

**关键词** 表面增强拉曼散射(SERS),非水体系,甲醇,铂电极

## SERS Investigation on the Dissociation of Methanol on a Roughened Pt Electrode in Nonaqueous System

GU Ren - Ao\* CAO Wen - Dong CAO Pei - Gen SUN Yu - Hua

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou, 215006)

YAO Jian - Lin REN Bin TIAN Zhong - Qun

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

**Abstract** By utilizing SERS (Surface - enhanced Raman Scattering) technique and a confocal microprobe Raman system, the dissociation of methanol on a roughened platinum electrode in nonaqueous system was investigated. It is found that upon the dissociation of methanol on a roughened platinum electrode, carbon monoxide exists on the surface as the poisoning intermediate. At relative negative potentials, H may coadsorb with CO on the electrode surface, and thus influence the spectral feature of CO signal. Positive movement of the potential, the variation of  $\nu_{\text{H}-\text{C}}$  can be explained by the electrochemical Stark effect while the change of  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  can be interpreted by the combination of the electrochemical Stark effect and the dipole - dipole coupling effect.

**Keywords** SERS, nonaqueous system, methanol, platinum electrode

\* E - mail: ragu@suda.edu.cn

收稿日期:2000-07-12,修回日期:2000-10-12,定稿日期:2000-11-13,国家自然科学基金(29873033)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题(9710)资助项目

(Received July 12, 2000. Revised October 12, 2000. Accepted November 13, 2000)

在燃料电池研究中,甲醇因具有高能量密度( $6 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ )、抗爆性能好及易于储存等优点而备受关注。目前,直接甲醇燃料电池使用的阳极主要为铂基材料。一般认为,甲醇在铂电极上的电氧化经过两种步骤,即生成毒性中间体(CO)或活性中间体,最终生成 $\text{CO}_2$ ,并且,CO和活性中间体的生成与电位有关<sup>[1]</sup>。CO的毒化作用是甲醇燃料电池研究中的关键问题。迄今为止,已有大量研究甲醇解离吸附的报道,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,一些重要的问题仍待解决。例如,在反应条件下吸附物的特性及它们在反应中起的作用(毒性中间体或活性中间体)、电极表面结构和粗糙度的特殊影响等。

在研究甲醇解离吸附的各种检测手段中,应用得最为广泛的是红外光谱技术,并为人们深入理解其反应机理作出了重大贡献<sup>[2~6]</sup>。但是应当指出的是,应用于红外技术中的电极通常为单晶、光滑或低粗糙度的多晶电极,与实际应用的高粗糙度的电极有较大的差别。而表面增强拉曼光谱(SERS)则适用于粗糙的电极体系,在这方面恰好可以弥补红外技术的不足。并且,与红外技术相比,SERS技术可以提供更宽广的光谱范围,容易获得小于 $600 \text{ cm}^{-1}$ 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,弥补红外技术的不足。另一方面,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体系的研究,相信可以使我们对这一反应的本质有更加深入的了解。在水体系中的研究,由于受到析氢和析氧的限制,研究的电位范围比较有限。而在非水体系中的研究工作则可以在一个比较宽广的电位区间内进行,能够获得更多有价值的信息。但是,对非水体系来说,一般拉曼谱仪的检测灵敏度低,受溶剂的影响大,某种程度上限制了非水体系SERS的进一步研究。最近,新一代共焦显微拉曼谱仪<sup>[7]</sup>利用共焦装置有效地抑制了溶剂的干扰,大大提高了检测灵敏度,为非水体系SERS研究注入了新的活力。

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,首次在一个宽广的电位区间研究了非水体系中粗糙铂电极上甲醇的解离吸附行为。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

电化学实验在上海辰华仪器公司的CHI631A型电化学实验测试系统上进行。

拉曼光谱测量采用Dilor公司的LabRam I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 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ,因此溶液相的信号对电极表面吸附物种信号的影响很小,提高了对表面物种的检测灵敏度。共焦显微镜为50倍的长工作距离镜头,所用谱仪狭缝为 $200 \mu\text{m}$ ,针孔直径为 $800 \mu\text{m}$ ,激发线为 $632.8 \text{ nm}$ 的He-Ne激光。

### 1.2 试剂

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。 $\text{LiClO}_4$ 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、 $1 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。

### 1.3 铂电极的粗糙方法

将经过机械抛光后的铂电极置于 $0.5 \text{ mol/L}$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行电化学清洗,待得到重现性较好的循环伏安图后对其进行电化学粗糙。在 $0.5 \text{ mol/L}$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,对其施加频率为 $1.5 \text{ kHz}$ 、上、下限电位分别为 $+2.4 \text{ V}$ 和 $-0.2 \text{ V}$ 的方波电位。一定时间后,将电位停在 $-0.2 \text{ V}$ 直到电极表面被完全还原为止,依粗糙时间的不同电极表面为均匀的浅灰色至黄褐色。最后将电极再放入 $0.5 \text{ mol/L}$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行循环伏安扫描,电位区间为 $-0.3 \text{ V}$ 到 $+1.2 \text{ V}$ ,以除去表面不稳定的原子或原子簇,直到得到一重现性很好的循环伏安曲线,用这种方法得到的粗糙Pt电极很稳定,每次使用前只需在 $0.5 \text{ mol/L}$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行循环扫描以除去表面上的杂质,就可进行电化学和拉曼实验。

## 2 结果与讨论

图1为 $0.1 \text{ mol/L LiClO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ 在粗糙铂电极上的循环伏安图,扫描速度为 $10 \text{ mV/s}$ ,扫描起始电位为 $-2.0 \text{ V}$ 。这一曲线与“绝对甲醇”<sup>[8]</sup>中光亮铂电极上的循环伏安图有所不同。Love等在研究光亮Pt电极在 $0.1 \text{ mol/L NaClO}_4$ 的“绝对甲醇”溶液中的循环伏安行为时,发现以 $\text{N}_2$ 饱和体系时存在一对甲醇

的不可逆氧化还原峰,而以 CO 饱和体系时峰消失. 在我们的实验中采用了类似的体系,仅支持电解质由  $\text{NaClO}_4$  换成  $\text{LiClO}_4$ . 从图 1 中可以看出,除了极负电位时的还原电流和极正电位时的氧化电流外,再无其它明显的电流峰. 因此我们初步推测,由于在粗糙的 Pt 电极表面,甲醇发生了解离吸附毒化表面,产生了大量毒性中间体 CO, CO 又强烈吸附于粗糙的铂电极表面,影响了体系的电化学响应,导致无法观察到甲醇的氧化还原峰,进一步的 SERS 实验证实了这一猜想.

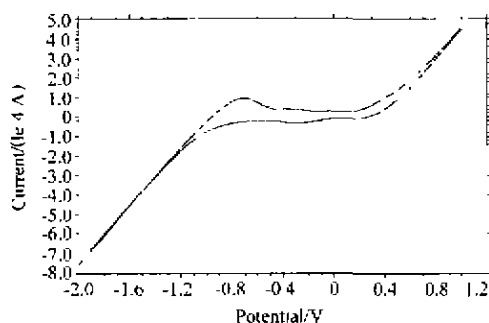
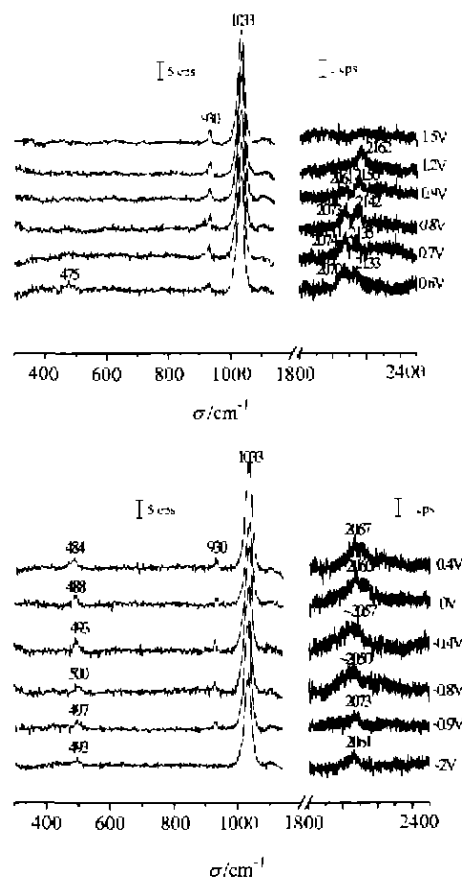


图 1 非水体系中甲醇(0.1 mol/L  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ )在粗糙铂电极上的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammogram of  $\text{CH}_3\text{OH}$  at a roughened Pt electrode in a nonaqueous system of 0.1 mol/L  $\text{LiClO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$  scan rate: 10 mV/s

图 2 为 0.1 mol/L  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$  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  $930\text{ cm}^{-1}$  和  $1033\text{ cm}^{-1}$  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, 在  $-2.0\text{ V}$  至  $+0.6\text{ V}$  的电位范围内可检测到一个中心波数约为  $490\text{ cm}^{-1}$  的谱峰,  $-2.0\text{ V}$  时, 它的位置为  $493\text{ cm}^{-1}$ , 随着电位的正移, 其位置向高波数方向移动,  $-0.8\text{ V}$  时, 其位置达到  $500\text{ cm}^{-1}$ , 电位进一步正移, 其位置又向低波数方向移动, 到  $+0.7\text{ V}$  时, 这一谱峰基本消失. 在高波数区,  $-2.0\text{ V}$  时, 我们观察到一个中心波数为  $2061\text{ cm}^{-1}$  的谱峰, 电位正移至  $-0.9\text{ V}$  时, 其位置为  $2073\text{ cm}^{-1}$ , 当电位正移至  $-0.8\text{ V}$  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, 其中心波数先向高波数方向移动接着又向低波数方向移动, 到  $+1.2\text{ V}$  时, 其信号基本消失; 有趣的是, 在  $+0.6\text{ V}$  时, 在  $2070\text{ cm}^{-1}$  处谱峰的高波数方向, 我们又观察到了一个中心波数为  $2133\text{ cm}^{-1}$  的新的谱峰, 随着电位的正移, 这两个谱峰的变化呈消长的趋势, 并且新谱峰的频率随电位也有所变化, 到  $+1.2\text{ V}$  时, 前

面的谱峰完全消失, 只剩下中心位置在  $2162\text{ cm}^{-1}$  的新谱峰, 电位继续正移至  $1.5\text{ V}$  时, 新谱峰的信号也完全消失了.



认为线性吸附 CO 的 Pt—C 和 C—O 伸缩振动<sup>[1,6]</sup>. 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.从图中可以看出,Pt—C 峰的谱峰强度明显强于相应的 C—O 伸缩振动谱峰,究其原因有两个原因:原因之一是当激发光波长为 632.8 nm 时,谱仪检测器在低波数区的量子效率高于高波数区;其次,有可能这两个振动具有不同的增强机制及散射截面.

从图 2 采得的 SERS 谱可见,在 -2.0 V 时可观测到线性吸附 CO 的 Pt—C 伸缩振动.这里有必要指出的是,实验中 Pt 电极是在开路电位下浸入甲醇溶液的,因此谱图中在 -2.0 V 出现的谱峰可这样来解释:甲醇在开路电位下在 Pt 表面发生解离吸附,产生吸附态 CO 毒化表面,即使电位负移至 -2.0 V 时仍未完全脱附,因此图 2 中极负电位下观察到的  $\sim 2060\text{ cm}^{-1}$  谱峰极可能来自未脱附的 CO,这也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.另一方面,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  $2050 \sim 2090\text{ cm}^{-1}$ <sup>[9]</sup>.所以,在我们得到的 SERS 谱中,也可能有 Pt—H 的贡献.Peremans 和 Tadjeddine<sup>[10]</sup>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于电极表面.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 -2.0 V 到 -0.9 V 的电位区间内,H 与 CO 共吸附于铂电极表面.

-0.8 V 以后,随着电位的正移, $\nu_{\text{Pt—C}}$  逐渐下降.这一变化可以用电化学 Stark 效应进行解释<sup>[11]</sup>.以  $\text{Pt}_4(1,3)\text{CO}$  吸附簇模拟 CO/Pt 吸附体系进行理论计算的结果表明, $\text{CO}_{\text{ads}}$  转移  $0.252\text{ e}^-$  的  $\sigma$  电子给 Pt,而 Pt 反馈  $0.481\text{ e}^-$  的  $d\pi$  电子给  $\text{CO}_{\text{ads}}$  的  $2\pi^*$  轨道,净结果  $\text{CO}_{\text{ads}}$  获得  $0.209\text{ e}^-$ ,  $\text{C}\equiv\text{O}$  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  $d\pi$  轨道向  $\text{CO}_{\text{ads}}$  的  $2\pi^*$  轨道反馈电子作用所贡献,而 CO 的  $\sigma$  电子给予作用则对此键贡献较小<sup>[12]</sup>.因此,随着电位正移,反馈电子作用减弱, $\nu_{\text{Pt—C}}$  下降.

对于  $\nu_{\text{C—O}}$  来说, -0.8 V 以后,随着电位的正移, $\nu_{\text{C—O}}$  逐渐上升,在 CO 开始氧化后, $\nu_{\text{C—O}}$  又有所

下降.这一现象可以用电化学 Stark 效应和偶极相互作用来进行解释.在 CO 开始氧化之前, $\nu_{\text{C—O}}$  的变化主要是由电化学 Stark 效应所引起的,即随着电位的正移, $\nu_{\text{C—O}}$  升高;CO 开始氧化后, $\nu_{\text{C—O}}$  的变化主要是由偶极相互作用所引起的:随着表面覆盖度的降低,偶极相互作用减弱,导致  $\nu_{\text{C—O}}$  降低.

+0.6 V 后  $2130\text{ cm}^{-1}$  左右出现的新的谱峰有可能与表面的氧化状态有关.已有文献报道,吸附在 Rh 的氧化物或氢氧化物的表面的 CO 的 C—O 振动频率比吸附在 Rh 表面时更高<sup>[13]</sup>.所以,这一新谱峰很可能对应于吸附在 Pt 的氧化物或氢氧化物的表面的 CO 的 C—O 伸缩振动.有关这一谱峰的指认仍有待于进一步的实验研究和理论计算.

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吸附和反应研究.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.

## References

- 1 Li, X. - Q.; Ren, B.; Tian, Z. - Q. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1998**, *19*, 120 (in Chinese).
- 2 Morallon, E.; Rodes, A.; Vazquez, J. I.; Perez, J. M. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *391*, 149.
- 3 Beden, B.; Lamy, C.; Bewick, A.; Kunimatsu, K. *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, *121*, 343.
- 4 Sun, S. - G.; Clavier, J. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *236*, 95.
- 5 Munk, J.; Christensen, P. A.; Hamnett, A.; Skou, E. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *401*, 215.
- 6 Iwasita, T.; Nart, F. C. *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *317*, 291.
- 7 Chase, B. *Appl. Spectrosc.*, **1994**, *48*, 14A.
- 8 Love, J. G.; McQuillan, A. J. *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *274*, 263.
- 9 Tian, Z. - Q.; Ren, B.; Chen, Y. - X.; Zou, S. - Z.; Mao, B. - W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 3829.
- 10 Peremans, A.; Tadjeddine, A. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *395*, 313.
- 11 Korzeniewski, C.; Pons, S.; Schmidt, P. P.; Severson, M. W. *J. Chem. Phys.*, **1986**, *85*, 4153.
- 12 Liu, W. - F.; Sun, S. - G.; Tian, Z. - Q.; Tian, Z. - W. *Electrochim. Acta*, **1993**, *38*, 1107.
- 13 Lin, W. - F.; Sun, S. - G. *Electrochim. Acta*, **1996**, *41*, 803.

(Ed. PAN Bing - Feng)

(DONG Hua - Zhen)