

乙醇在粗糙铂电极上解离吸附与氧化的原位 SERS 研究*

钟起玲 张兵 章磊 杨熊元 黄芃

(江西师范大学化学学院, 南昌 330027)

摘要 采用循环伏安法和原位表面增强拉曼光谱(SERS)研究了乙醇在粗糙铂电极上的吸附和氧化行为, 获得了乙醇在粗糙铂电极上解离吸附的表面增强拉曼光谱. 研究表明, 在酸性介质中, 乙醇能在粗糙铂电极上自发地解离出强吸附物种 CO, 在低波数区检测到桥式和线性吸附 CO 的铂碳键的伸缩振动信息; 乙醇在粗糙铂电极上的氧化反应受扩散步骤控制; 从分子水平初步证实乙醇的氧化是通过双途径机理进行的.

关键词: 乙醇, 铂电极, 解离吸附, 电氧化, 原位表面增强拉曼光谱

中图分类号: O646

长期以来, 醇类小分子的氧化有望成为新型燃料电池的阳极过程而倍受研究者的关注^[1]. 直接甲醇燃料电池(DMFC)是目前研究和开发的热点, 但甲醇的毒性大, 且易透过离子交换膜从而降低燃料电池的性能, 而乙醇毒性较小, 可通过农作物发酵大量生产, 具有可再生、绿色环保的特点. 同甲醇相比, 乙醇具有较高的理论能量密度(比甲醇高 $1.93 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[1], 而且对高聚物隔膜的渗透性较弱^[2], 有利于提高燃料电池的性能. 但因其分子结构中较甲醇增加了一个碳原子, 使得乙醇氧化过程更复杂, 因此, 对其电催化机理的探讨增添了一定的困难.

迄今为止, 人们已采用多种方法(如循环伏安(CV)^[3]、电位调制反射光谱^[4]、微分电化学质谱^[5]及各种红外谱学技术^[5-6])研究乙醇在铂电极上的吸附和氧化过程, 得到了一些有益的信息, 但对乙醇解离吸附和氧化过程中的具体细节尚无定论. 在所采用的电化学原位谱学检测手段中, 使用最广泛的是原位红外光谱技术. 但该技术所用的电极通常局限于单晶及光滑或低粗糙度的多晶电极, 且无法检测到低波数区的振动信息, 难以全面准确地获取电极表面与吸附物种的相互作用的信息. 而 SERS 技术可以在一定程度上弥补 IR 技术的不足^[7-9]. 本文采用 CV 法和 *in-situ* SERS 技术考察了乙醇在粗糙铂电极上解离吸附和电催化氧化行为.

1 实验部分

硫酸为优级纯, 其它药品均为分析纯, 所用溶液均用超纯水($\kappa \leq 5.6 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)配制.

电化学测量采用 CHI631 型电化学工作站(上海辰华仪器厂)在三电极体系的拉曼电解池^[8]中进行, 铂丝作对电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 工作电极为嵌在聚四氟乙烯棒内的铂盘电极(面积 0.077 cm^2), 使用前依次用 6 号金相砂纸, 3、0.3 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末抛光至呈镜面, 然后用超纯水超声清洗以除去留在电极表面的 Al_2O_3 , 冲洗干净后进行粗糙化处理. 铂盘电极的电化学粗糙实验在 PAR 173 型恒电位仪和 GFG-8016G 型信号发生器上进行, 具体见文献[7-8].

拉曼光谱实验采用 LabRam I 型共焦显微拉曼谱仪(法国 Dilor 公司), 采样体积为 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, 该显微拉曼系统采用 Olympus BX40 显微镜, 物镜为 50 倍的长焦距镜头, 狭缝宽度和针孔分别为 200 和 $800 \mu\text{m}$, 激光波长为 632.8 nm, 到达样品的功率为 3 mW. 原位拉曼测试使用 XHD-II 型(厦门大学)恒电位仪. 文中所用电位均相对于饱和甘汞电极, 所有实验均在室温($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)下进行.

2 结果与讨论

2.1 乙醇在粗糙铂电极上的氧化和解离吸附行为

2.1.1 乙醇的氧化

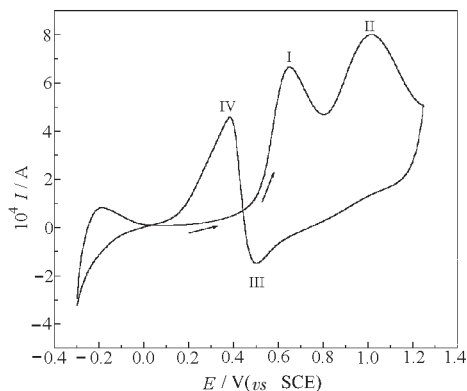


图1 乙醇在粗糙铂电极上氧化的 CV 曲线

Fig. 1 CV curve of ethanol at a roughened Pt electrode

in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$;
scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; rough factor (R): 40

图1是粗糙铂电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。其形状与乙醇的酸性溶液在单晶铂、光滑铂和异种原子修饰的铂电极上的氧化相似^[10-12]。在负电位区,由于乙醇的解离物种吸附在电极的表面而使氢的吸脱附峰受到了抑制。正向扫描时,当电位为 0.13 V 时,电流开始增大,在 0.65 V 出现氧化电流峰 I,随后因粗糙铂电极表面氧化物的生成而减少了表面活性位,导致电流降低,当电位升高至 1.02 V 时,出现了乙醇的氧化电流峰 II。当电位负移时,先出现了表面氧化物的还原峰 III,可能因铂氧化物还原成为活性铂原子,导致在 $+0.3 \text{ V}$ 附近出现新氧化峰 IV。

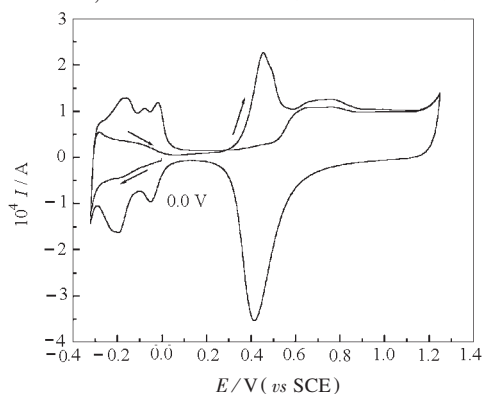


图2 粗糙铂电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中浸泡 5 min 后,用超纯水冲洗干净,置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的 CV 曲线

Fig. 2 CV of a roughened Pt electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ after immersed in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at open circuit potential for 5 min

scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; rough factor (R): 40

进一步研究氧化峰 I、II、IV 的峰电流与扫描速率的关系发现:在扫描速率低于 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,峰电流与电位扫描速率的平方根成正比,说明乙醇在粗糙铂电极上的氧化反应是受扩散步骤控制的。

2.1.2 乙醇的解离吸附

图2是开路电位下粗糙铂电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中浸泡 5 min 后,用超纯水冲洗干净,置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线。从图2可见,当电位小于 0.0 V 时,氢的吸脱附受到了很大的抑制,正向扫描时在 0.08 V 左右开始起峰, 0.42 V 时峰电流达到最大,经过一圈 CV 扫描后,呈现铂在硫酸中的标准 CV 曲线。将该 CV 曲线同光滑铂电极在 CO 饱和的酸性溶液中电催化氧化行为相比较,发现它们基本一致。该结果表明,在开路电位下,乙醇在粗糙铂电极上会自发地解离出强吸附物种 CO。

图3是不同电位下粗糙铂电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中浸泡 2 min 后,用超纯水冲洗干净,在小水滴的保护下移至 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的 CV 曲线。从图3可见,电位控制在 -0.3 V 浸泡 2 min,就能检测到粗糙铂电极上乙醇解离吸附的强吸附中间体 CO 的氧化峰,其解离电位比光滑铂电极上产生强吸附中间体 CO 的

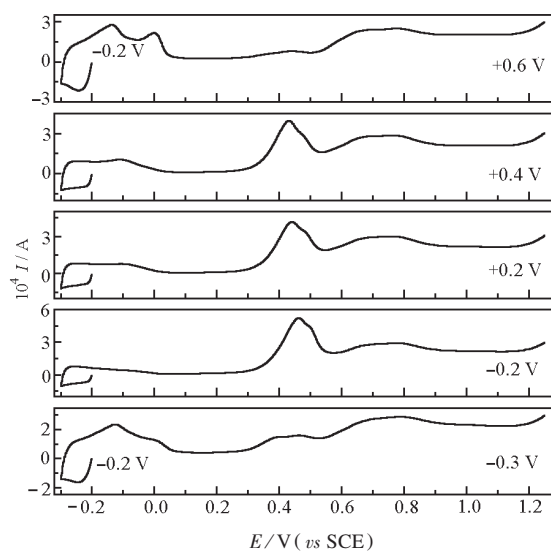


图3 不同电位下粗糙铂电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中浸泡 2 min 后,用超纯水冲洗干净,置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的 CV 曲线

Fig. 3 CVs of a roughened platinum electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ after immersed in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at different potentials for 2 min

scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; rough factor (R): 40

电位 (0.17 V vs RHE)^[4]要负 200 mV , 这可能与电极粗糙化处理后存在的表面效应有一定的关系. 更有趣的是, 当电位控制在 -0.2 V 浸泡 2 min 后, 所检测到的 CO 氧化峰的强度 (积分面积) 达到最大; 在电位 $\geq 0.2 \text{ V}$ 控电位下浸泡 2 min 后, 所检测到解离吸附 CO 的氧化峰强度逐渐减弱, 峰电位负移; 在控电位 0.6 V 时 CO 的氧化峰基本消失. 这表明, 当电位控制在 0.2 V 以上时, 乙醇解离吸附在粗糙铂电极上的 CO 已有一部分发生了氧化. 当解离吸附电位小于其氧化峰电位 (约 0.42 V) 时, CO 在电极表面的吸附速率大于其氧化速率; 当电位控制在 CO 的氧化峰电位时, 吸附速率等于氧化速率, 即吸附和氧化达到了动态平衡; 高于 CO 的氧化峰电位时, CO 吸附速率小于氧化速率, 以至于在 $+0.6 \text{ V}$ 控电位下, CO 吸附的瞬间就被氧化完毕, 此时已难以检测到 CO 的氧化电流. 也许正因为如此, 在吸附电位高于 $+0.2 \text{ V}$ 时, 乙醇解离吸附的 CO 已有部分开始氧化, 使得 CO 在电极表面的覆盖度比起始氧化电位前的覆盖度有所降低. 当 CO 覆盖度较低时, 由于吸附在电极表面的 CO 间相互作用相对较弱, 使得其氧化电位也要相应地负移.

2.2 乙醇在粗糙铂电极上解离吸附的原位 SERS

图 4 是硫酸介质中乙醇在粗糙铂电极 (粗糙因子为 40) 上解离吸附的电化学原位 SERS 图. 从图 4 可见, 当电位为 -0.3 V 时, $\sim 2046 \text{ cm}^{-1}$ 处检测到线性吸附 CO 的振动谱峰, 同时在 490 cm^{-1} 出现线性吸附的铂碳伸缩振动, 在该峰的左侧是桥式吸

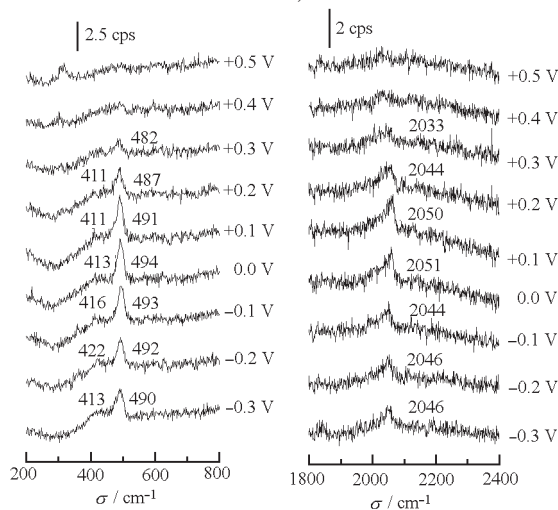


图 4 乙醇在粗糙铂电极上解离吸附的电化学原位 SERS

Fig. 4 Potential-dependent surface Raman spectra of ethanol at a roughened Pt electrode

in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$;
rough factor (R): 40; excitation line: 632.8 nm

附的 Pt-C-Pt 伸缩振动谱峰, 说明此电位下乙醇在粗糙铂电极上就会解离出 CO, 并且线性桥式吸附在电极表面. 应该指出的是, 在高波数区并未检测到桥式吸附的 C-O 伸缩振动, 这可能是由于桥式吸附的 CO 的 C-O 伸缩振动较弱所致. 进一步分析图 4 的实验结果发现, 随电位的正移, 线性吸附 CO 的 C-O 伸缩振动谱峰逐渐蓝移至 2051 cm^{-1} , 其谱峰强度也在 0.0 V 时增至最强. 当电位继续正移时, 该谱峰却逐渐地红移, 谱峰强度亦逐渐减弱以至在 0.5 V 时基本消失. 与此同时位于 490 cm^{-1} 的 Pt-C 伸缩振动谱峰也有类似的变化趋势. 值得指出的是, 图 4 所给出的电化学原位表面增强拉曼光谱不仅从分子水平上印证了本文在控制电位吸附下的常规电化学实验结果, 而且提供了乙醇在粗糙铂电极上解离吸附的更为详细的信息.

图 5 是粗糙铂电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中线性吸附 CO 的 Pt-C 伸缩振动谱峰强度和记录稳态电流随电位的变化关系. 在 -0.3 V 至 0.1 V 的电位区间内, 随着电位的正移, Pt-C 伸缩振动谱峰强度明显增大, 此时尽管电流也在逐渐增加, 但其变化幅度较小, 这表明强吸附物种 CO 开始氧化前, 占据着电极表面的大多数活性位, 抑制了乙醇的氧化, 只有少部分弱吸附的活性中间体在电极表面发生氧化, 因而氧化电流较小. 当电位高于 $+0.1 \text{ V}$ 时 Pt-C 伸缩振动谱峰的强度开始下降, 此时氧化电流却开始迅速增大. 这表明当电位高于 $+0.1 \text{ V}$ 时, CO 开始氧

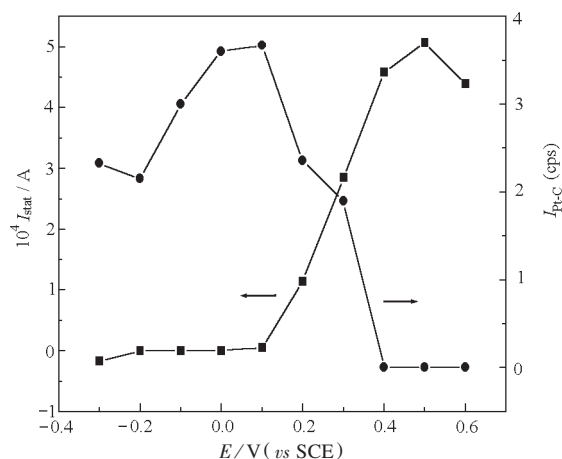


图 5 稳态电流和 Pt-C 谱峰的强度与电位的关系曲线

Fig. 5 Dependence of static state current I_{stat} and band intensity $I_{\text{Pt-C}}$ on the electrode potential

in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$;
These data come from Fig. 4.

化,而且随着电位的正移,一方面由于 CO 的吸附速率逐渐小于氧化速率,最终在约 0.6 V 基本氧化完毕,另一方面电极表面将释放出更多的活性位从而使乙醇的氧化电流有明显的增大.由此推测,乙醇在粗糙铂电极上氧化是通过弱吸附(活性)中间体和强吸附(毒性)中间体 CO 的双途径机理^[13]进行的.

3 结 论

应用 CV 法和 *in-situ* SERS 技术研究了乙醇在粗糙铂电极上吸附和氧化行为,获得了乙醇在粗糙铂电极上的表面增强拉曼谱图,得到了以下结论:

(1)在开路电位下,乙醇在粗糙铂电极表面自发解离出强吸附中间体 CO,并以线性和桥式吸附的方式吸附在电极表面.

(2)在扫描速率低于 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,乙醇在粗糙铂电极上的氧化受扩散步骤控制.

(3)初步证实了乙醇在酸性介质中的氧化是经过强吸附中间体 CO 和某些弱吸附中间体的双途径机理进行的.

致谢 感谢厦门大学化学系田中群教授、毛秉伟教授的热情指导和有益讨论及其研究小组所给予的无私帮助.

References

- Lamy, C.; Lima, A.; Lerhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Léger, J. M. *J. Power Sources*, **2002**, *105*: 283
- Wang, J.; Wasmus, S.; Savinel, R. F. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*: 4218
- Papoutsis, A.; Léger, J. M.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, *359*: 141
- Caram, J. A.; Gutiérrez, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, *323*: 213
- De Souza, J. P. I.; Queiroz, S. L.; Bergamaski, K.; Gonzalez, E. R.; Nart, F. C. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*: 9825
- Schmidt, V. M.; Ianniello, R.; Pastor, E.; González, S. *J. Phys. Chem. B*, **1996**, *100*: 17901
- Tian, Z. Q.; Ren, B.; Wu, D. Y. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*: 9463
- Ren, B.; Li, X. Q.; She, C. X.; Wu, D. Y.; Tian, Z. Q. *Electrochim. Acta*, **2000**, *46*: 193
- She, C. X.; Xiang, J.; Ren, B.; Zhong, Q. L.; Wang, X. C.; Tian, Z. Q. *J. Korean Electrochem. Soc.*, **2002**, *5*: 221
- Leung, L. W. H.; Chang, S. C.; Weaver, M. J. *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *266*: 317
- Perze, J. M.; Beden, B.; Hahn, F.; Aldaz, A.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *262*: 251
- Fujiwara, N.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *472*: 120
- Willsau, J.; Heitbaum, J. *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, *194*: 27

In-situ SERS of Dissociative Adsorption and Oxidation of Ethanol on Roughed Platinum Electrodes*

Zhong Qi-Ling Zhang Bin Zhang Lei Yang Xiong-Yuan Huang Peng
(College of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract The behaviors of adsorption and oxidation of ethanol on a roughened platinum electrode with high SERS activity were studied by using cyclic voltammetry and *in-situ* surface enhanced Raman spectroscopy, surface Raman spectra of dissociative adsorption of ethanol on Pt electrode in acid medium have been obtained. The results show that ethanol can be dissociated on the Pt surface in acid medium to produce poisoning intermediate CO, which suppresses the further oxidation of ethanol, and some informations of Pt – C and Pt – C – Pt stretching vibration from linearly-adsorbed and bridged-adsorbed CO located in low frequency were obtained, respectively. The investigation also shows that the electro-oxidation of ethanol on the roughened platinum was a diffuse-controlled reaction in sulfuric acid. By correlating the *in-situ* SERS data with the electrochemical data, it was found that the oxidation of ethanol proceeded *via* the parallel mechanism.

Keywords: Ethanol, Platinum electrode, Dissociative adsorption, Electronic oxidation, *In-situ* SERS

Received: February 26, 2004; Revised: May 10, 2004. Correspondent: Zhong Qi-Ling (E-mail: zhqiling@163.com; Tel: 0791-8507786).

* The Project Supported by the education ministry foundation of China(02080) and State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces in Xiamen University (9905)