

苯在光滑铂电极上的电化学还原行为的共焦显微拉曼研究

顾仁敖^{1*}, 刘国坤¹, 仇立群¹, 陈惠¹, 姚建林², 任斌², 田中群^{2**}

1. 苏州大学化学系, 江苏 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, 福建 厦门 361005

摘要 本文利用共焦显微拉曼仪系统研究了苯在光滑铂电极上的电化学还原。研究结果表明: 苯在电化学体系中可直接还原为不溶于水的环己烷液滴, 附在电极表面构成第三相, 随着电位的正移, 表面液滴中苯和环己烷的相对含量会发生变化。

关键词 苯; 铂; 电化学还原; 共焦显微拉曼

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2003)02-0297-03

引言

有机化合物和金属之间相互作用和键合机理一直是人们研究的热点, 而芳环分子与过渡金属表面间键合结构则是表面科学的研究兴趣所在。苯作为最简单而典型的芳香族分子也就成为人们研究的重点。对苯的研究主要从吸附(化学和物理吸附)、加氢还原、氧化三个方面着手。许多方法如EELS, HREELS, DEMS, TDS等的研究表明苯通常情况下以平躺或略倾斜方式吸附于过渡金属表面^[1-3]。以往电化学研究表明, 不同电极上苯的氧化产物有所不同: 苯在Pt, Rh, Pd等过渡金属电极上主要氧化为二氧化碳^[2,4,5], 在玻碳电极上却氧化为醌或者氢醌等一些类醌化合物^[6]。而电化学体系酸性溶液中苯一般直接加氢还原成环己烷, 虽然也有人用DEMS检测到痕量的环己烯^[2]。为了深入对苯还原过程的认识, 本实验中, 我们利用拉曼仪具有三维分辨的特点现场监测苯的还原过程。

1 实验

拉曼光谱检测采用法国Dilor公司的LabRam I型共焦显微拉曼系统。该谱仪采用632.8 nm的He-Ne激光为光源, 谱仪的狭缝宽度为200 μm, 针孔为800 μm, 显微镜头为50倍的长焦镜头。工作电极是直径约为2 mm的多晶铂电极, 辅助、参比电极分别为铂环和饱和甘汞电极(SCE), 所用溶液均用分析纯试剂和超纯水配制。

工作电极的处理如下: 依次用6#砂纸、3、1和0.3 μm的Al₂O₃粉将电极抛光至镜面后超声除去表面Al₂O₃粉, 以0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄为支持电解质在-0.25~1.25 V区间

多次循环扫描至CV图稳定以清洗电极表面, 经过这样处理后得到实验用光滑铂电极。

2 结果与讨论

图1给出光滑铂电极在0.1 mol·L⁻¹ HClO₄溶液中的循环伏安图, 其中虚线为溶液中不含苯, 实线为含有6 mmol·L⁻¹的苯, 可以观察到苯的加入明显降低了氢吸/脱附区的电流, 并且在氧化区出现苯的氧化峰, 这说明苯的存在严重影响了铂在0.1 mol·L⁻¹ HClO₄溶液中的电化学行为。从传统电化学方法中得到的信息非常有限, 无法对体系进行更深入的研究。

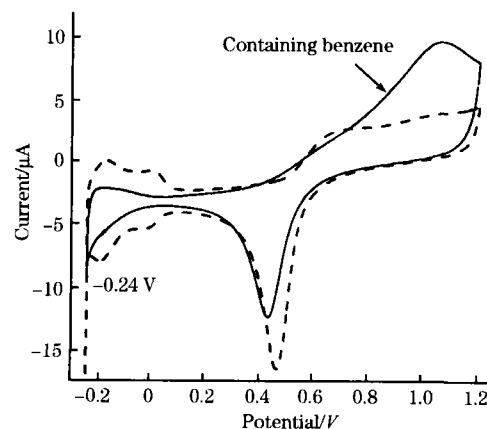


Fig.1 Cyclic voltammogram of a smooth Pt electrode in 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ with and without 6 mmol·L⁻¹ benzene. Scan rate: 0.05 V·s⁻¹

收稿日期: 2002-03-11, 修订日期: 2002-07-23

基金项目: 国家自然科学基金(29873033)和江苏省自然科学基金资助项目

作者简介: 顾仁敖, 1940年生, 苏州大学教授, **, **均为通讯联系人

为了从微观尺度和分子水平上获取信息, 我们对此体系进行了现场电化学拉曼研究。当电位负移至析氢区时, 从拉曼谱仪显微镜的监视器上可以发现电极表面开始出现微小的液滴 (见图 2) 并且液滴大小及分布都比较均匀, 这些液滴将随停留时间的延长或电位的负移而逐渐长大。图 3 为在 -0.325 V 时这些液滴的拉曼谱图, 图中的强峰 (800 , 1026 cm^{-1} 以及所有标星号的峰) 基本上都是环己烷分子的振动, 图中 990 cm^{-1} 为苯的环呼吸振动, 933 cm^{-1} 为支持电解质 ClO_4^- 的峰。众所周知, 分子中某一振动拉曼信号的强度不但与分子的浓度相关, 还与该振动的拉曼散射截面密切相关, 因而仅根据某一样品中不同分子拉曼信号强度比并不能直接获得物质的含量。为得到液滴中苯和环己烷的相对含量, 我们首先将环己烷和苯按比例混合得到标准溶液, 测其拉曼信号, 得到每个分子对信号的贡献比。通过对标准溶液的溶液谱的积分计算, 可知当二者摩尔比为 1:1 时, 环己烷 1026 cm^{-1} 处峰面积与苯 990 cm^{-1} 处峰面积比为 1:6.90。取苯的 990 cm^{-1} 峰相对强度的最高的电位 0.6 V 为例, 此时液滴谱中环己烷与苯的峰面积比为 5.13:1。由此可以算出表面液滴中环己烷与苯的摩尔比为 39.5:1。据此我们可以认为在整个实验电位窗口内, 电极表面液滴的主要成分为环己烷。

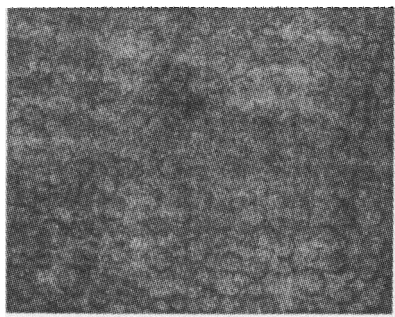


Fig. 2 The morphology of surface drops on a smooth Pt electrode (the area: 120×95 μm) during the reduction in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bz}$, electrode potential -0.325 V.

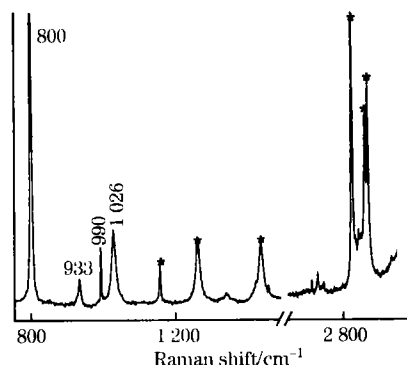


Fig. 3 The corresponding Raman spectra of surface drops on a smooth Pt electrode during the reduction in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bz}$, electrode potential -0.325 V.

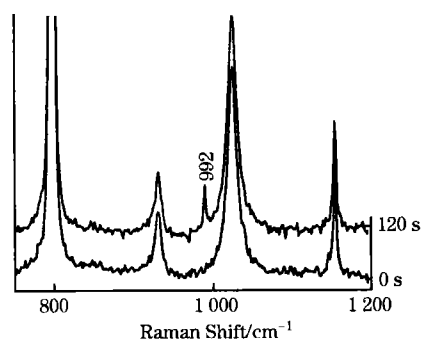


Fig. 4 Raman spectra of benzene with time shift at potential: -0.325 V on a smooth Pt electrode

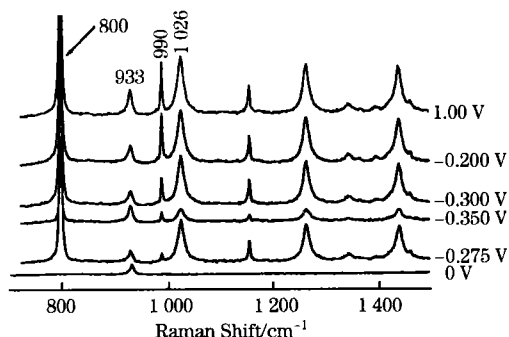


Fig. 5 The dependence of Raman signal of surface drops on a smooth Pt electrode on electrode potential

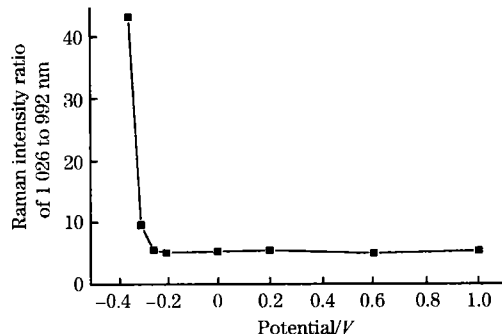


Fig. 6 The dependence of Raman intensity ratio of 1026 to 992 cm^{-1} on a smooth electrode on electrode potential

从表面液滴谱图中可以发现在所研究电位区间内无论电位如何负移或加长时间, 电极表面的液滴谱中始终都有苯的信号, 且其强度明显强于来自溶液的苯信号。有趣的是, 当电位负移至一定时, 苯的信号随在该处的停留时间的延长并非减弱而是增强, 该现象随实验所用溶液中苯浓度的增加愈加明显。图 4 给出了在 -0.325 V 时表面液滴中苯的信号随着时间的变化, 可以明显观察到苯的 990 cm^{-1} 峰随停留时间的延长从无到有。这可能由于电位刚负移至 -0.325 V 时, 苯的还原速度迅速增加, 而本体溶液中的苯未能及时补充界面区被还原的苯, 使得表面液滴谱中检测不到苯的信号; 随着时间的延长体系趋于稳定, 此浓度、电位下, 由于形成的液滴覆盖了部分的铂表面, 导致苯在光滑铂电极上的还原速度小于苯从溶液到表面的扩散速度, 因而苯的信号随着时间的延长又出现。实验中还发现, 表面液滴中苯的信号随着电位

的正移逐渐增强(见图 5, 图 6)给出了相应的环己烷 1026 cm^{-1} 峰与苯 992 cm^{-1} 峰的相对强度比随电位的变化曲线, 苯的含量在 $-0.325\sim -0.2\text{ V}$ 区间迅速增加, 0.6 V 时达到最大。我们将环己烷加入到 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ 溶液中, 同样条件下即使电位加至 1.2 V 也未能检测到苯的信号, 说明溶液中苯的信号增强应该不是由于环己烷的脱氢氧化, 而可能是来自于溶液中苯的扩散、环己烷对苯的萃取以及电极表面电场的共同作用的结果。电位正移至 1.0 V 后, 由于苯的氧化将导致苯的信号有所降低。从电化学循环伏安图中可以明显观察到在 1.0 V 左右开始出现苯的氧化峰, 遗憾的是, 目前我们未能检测到苯的氧化物种的拉曼信号, 可能是

表面液滴的拉曼信号太强淹没了极其微弱的氧化物种信号。

3 结 论

在光滑铂电极上, 苯可能在析氢电位区直接加氢还原为不溶于水的环己烷液滴, 附着在电极表面构成第三相。苯在铂电极上的电化学还原并不完全, 表面液滴中始终含有苯, 液滴中苯和环己烷的相对含量将随着电极电位改变而变化。有关电极粗糙度和电极材料对苯的电化学还原的影响还在研究中。

参 考 文 献

- 1 Lehwald S, Ibach H, Demuth J E. *Sur. Sci.*, 1978, **78**: 577.
- 2 Rodriguez J L, Pastor E. *Electrochi. Acta*, 2000, **45**: 4279.
- 3 Tsai M C, Muetterties E L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**: 2534.
- 4 Schmiemann U, Jusys Z, Baltruschat H. *Electrochi. Acta.*, 1994, **39**(4): 561.
- 5 Montilla F, Huerta F, Morallon E, et al. *Electrochi. Acta*, 2000, **45**: 4271.
- 6 Kim K W, Kuppuswamy M, Savinell R F. *J. Appl. Electrochem.* 2000, **30**: 543.

Confocal Microprobe Raman Spectroscopic Study of Electrochemical Reduction of Benzene on a Platinum Electrode

GU Ren-ao¹, LIU Gou-kun¹, QIU Li-qun¹, CHEN Hui¹, YAO Jian-lin², REN Bin² and 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 The electrochemical reduction of benzene on a smooth Pt electrode has been studied by confocal microprobe Raman spectroscopy. The results show that benzene can be reduced directly to cyclohexane, which is insoluble in water, adhered onto the electrode surface to form the third phase. After the drops have been formed on the electrode surface, the relative concentration of benzene to cyclohexane in the drops will rather increase with prolonging the time at a certain electrode potential, although it decreases with the negative shift of the electrode potential at first.

Keywords Benzene; Platinum; Electrochemical reduction; Confocal microprobe Raman spectroscopy

(Received March 11, 2002; accepted July 23, 2002)