

1998-05-28

In◇Situ Raman Spectroscopic Study of the Oxidation and Reduction of Ag Electrode in Na₂SO₄ solution

Chen Y X

Huang K Q

Tian Z Q

Recommended Citation

Chen Y X, Huang K Q, Tian Z Q. In◇Situ Raman Spectroscopic Study of the Oxidation and Reduction of Ag Electrode in Na₂SO₄ solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(2): Article 6.

DOI: 10.61558/2993-074X.2686

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss2/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

银电极在 Na_2SO_4 溶液中氧化还原过程的原位拉曼光谱研究

陈燕霞 黄开启 田中群*

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

摘要 采用原位拉曼光谱结合循环伏安法研究银电极在 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中不同电位下的氧化还原过程, 在电位扫描过程中, 实时记录的拉曼光谱表明, 电极表面在 0.2 V 开始生成吸附的原子氧物种; 当电位正于 0.4 V, 部分吸附的原子氧扩散进入电极的亚表面区, 而另一些则通过强的化学吸附与银表面成键; 同时部分银氧化为 +1 价. 各谱带的产生和消失与氧化还原电流峰有很好的对应关系, 表明电化学原位拉曼光谱能在分子水平上提供电极在法拉第过程中表面物种成键性质的细节.

关键词 原位拉曼光谱, 银电极, 氧化还原过程

银及其氧化物由于具有较高的催化活性而被广泛应用于化工生产中, 例如银是乙烯环氧化、甲醇氧化及其它有机小分子的催化氧化的一种重要催化剂, 在电池工业中银氧化物是碱性银锌电池的重要组成部分. 为了了解金属银的催化及电催化作用机制及银氧化物在电池中的氧化还原机理, 人们对在空气中银与氧的相互作用和银的氧化、在碱性溶液中银电极溶液界面物种的吸附行为及银电极本身的氧化还原反应进行了广泛的谱学及电化学的研究^[1~9], 结果表明银与氧物种之间的相互作用及银氧化物成核生长的结构和形貌因金属银表面的预处理及实验条件的不同而各不相同^[10~15]. 拉曼光谱及其它谱学研究表明氧物种与银有四种不同的相互作用形式, 其中两种是以分子的形式吸附在银表面; 第三种是以原子氧的形式与银表面形成强成键的化学吸附态; 还有一种是原子氧扩散进入银的亚表面区. 上述第三种物种在甲醇催化环化反应中起着重要作用, 且这四种物种可在一定条件下相互转化^[6,7]. 有关中性介质中银电极在氧化还原过程的拉曼光谱仅有一篇初步研究的报道, Sasaki 等曾获得 SO_4^{2-} 的较弱的信号但未观察到有关银氧化物的谱带^[2]. 利用高灵敏度的拉曼谱仪, 能将采集光谱的积分时间降至 1~10 s, 使得同时实现拉曼光谱的采集与电化学暂态技术的测量成为可能, 例如在电化学循环伏安扫描时实时依次进行光谱采集, 使得由于电位变化而发生的法拉第、非法拉第表面过程及所导致的界面成键性质的变化可通过宏观的电流电压特性曲线和相应的拉曼振动信息来表征. 本文利用原位拉曼光谱结合循环伏安法对银在 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中不同的极限氧化电位下的氧化还原过程进行了初步的研究, 并从分子水平上提供在表

本文 1997-10-11 收到; 国家自然科学基金资助项目

* 通讯联系人

面氧化还原过程中表面成键性质的有关信息.

1 实验部分

工作电极为纯度为 99.99 % 的多晶银电极, 其面积为 0.1 cm^2 , 电极预处理方法是先将银电极用 0.3 及 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 抛光粉仔细抛光, 然后进行化学抛光^[16], 最后用超纯水洗净, 并迅速转入待测溶液, 以防新抛光的银在空气中氧化. 由于每次循环伏安扫描后, 银电极表面的结构形貌及性质都将发生变化, 因此每次实验前, 电极都得按上述方法进行预处理, 以保证电极的初始状态一致, 并且溶液预先通 N_2 气 60 min , 以除去溶液中的溶解 O_2 . 拉曼光谱测量采用 LabRam I 型共焦显微拉曼谱仪, 共焦显微镜采用 50 倍的长工作距离 (8 mm) 物镜, 所用狭缝的宽度及针孔的大小分别为 100 和 $1000 \mu\text{m}$, 激发线波长为 632.8 nm , 到达样品池上的激光功率约为 10 mW . 电化学测试采用 CHI 660 电化学综合测试仪, 实验中同时记录拉曼光谱和电化学循环伏安图, 起始电位为 -1.3 V , 电位扫描速度为 20 mV s^{-1} , 采谱积分时间皆为 3 s , 所对应的拉曼谱图为 60 mV 内的平均谱, 图上所标出的电位为起始采谱时的电位. 实验采用三电极体系的拉曼光谱电解池, 辅助电极为铂环电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 文中所引用的电位皆相对于饱和甘汞电极的电位 (SCE). 所用的 Na_2SO_4 为分析纯, 溶液用超纯水 (Milli-Q) 配制.

2 结果与讨论

图 1a 是银电极在 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图, 电位扫描的起始方向由负向正, 最高氧化电位为 0.4 V . 随着电位由负向正扫描至约 0.2 V 时, 开始出现氧化电流, 并随着电位的正移而明显增大. 在电位反向扫描的过程中, CV 图上出现分别位于 0.18 和 -0.25 V 的两个还原峰. 本体系最有可能发生以下两种反应, 其相应的标准电极电位列在右边:

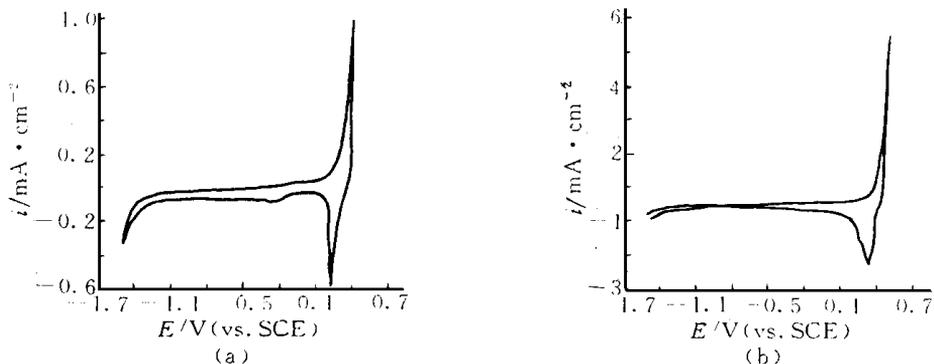
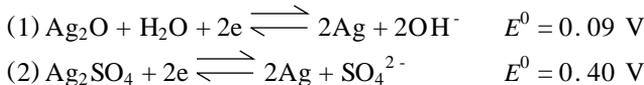


图 1 银在 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图, 扫描速率为 0.02 V/s , 氧化电位上限分别为 (a) 0.4 V 和 (b) 0.5 V

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Ag in $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ solution at the scan rate 0.02 V/s with upper limit potential 0.4 V (a) and 0.5 V (b)

根据反应物和产物浓度换算,在本体系中反应(1)和(2)对应的氧化电位分别为 0.52 和 0.44 V. 在氧化上限电位为 0.4 V 的实验中,随着电位的正向扫描,当电位负于 0.3 V 时,拉曼光谱仅观察到峰频率为 982 cm^{-1} ,来自溶液中 SO_4^{2-} 的谱峰;而当电位正于 0.3 V,在低于 400 cm^{-1} 的区间内仅出现了一条以 350 cm^{-1} 为中心的宽谱带,该峰归属为以原子氧与银表面弱成键的 $\text{Ag}^0 - \text{O}_{\text{ad}}$ 振动峰(见表 1). 从上面列出的两反应的电极电位可知,当氧化上限电位为 0.4 V 时,这些反应皆尚未发生,拉曼光谱未观察到有关 Ag_2O 及 Ag_2SO_4 的谱带也证实了这一点(文中未给出谱图).

图 1b 是氧化极限电位为 0.5 V 的循环伏安图. 随着电位由负向正扫描至约 0.4 V 时,电流急剧上升,在电位反向扫描的过程中, CV 图上出现分别位于 0.34 和 0.24 V 的两个还原峰, -0.25 V 左右的小的还原峰依然存在. 图 2 是实时记录的相应时间分辨拉曼谱图. 为了更清楚地分辨和讨论各拉曼谱峰,图 2 中的部分谱图以二维的形式表示在图 3 中,在正向扫描过程中,当电位负于 0.3 V 时各电位的谱图与 0.3 V 时的一致,故未给出. 为了能清楚地看

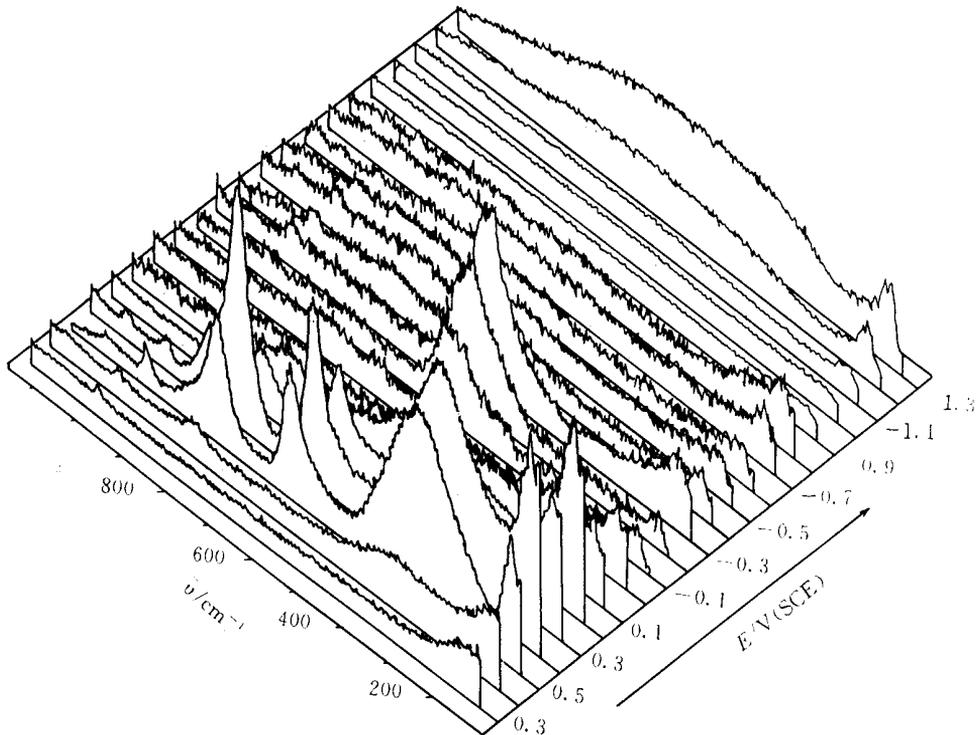


图 2 银在 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液中在电位由 -1.3 到 0.5 V 间进行循环伏安扫描时的时间分辨拉曼谱图,扫描速度为 0.02 V/s. 图中扫描电位在 0.4 V 0.5 V 0.3 V 区间的谱图强度均缩小了十倍

Fig. 2 Temporal evolution of the Raman spectra of Ag in 0.1 mol/L Na_2SO_4 solution during the cyclic potential scan from -1.3 to 0.5 V and then reverse, the scan rate is 0.02 V/s. the intensity in the potential region from 0.4 V 0.5 V 0.3 V are divided by 10

到其它较弱的谱峰以便于比较,图 2 及图 3 中扫描区间在 0.4 V 到 0.5 V 和 0.5 V 到 0.3 V 区间的谱图强度均缩小十分之一. 当电位正向扫描至正于 0.4 V, 谱图上除了 350 cm^{-1} 谱带外, 又在 634、805、955 cm^{-1} 等处出现新谱峰. 为便于指认, 将有关氧物种与银相互作用的有关振动谱带的频率列表 1. 其中以 350 cm^{-1} 为中心的宽峰为银与表面吸附的原子氧和氧化生成的 Ag_2SO_4 之 Ag - O 振动峰的叠加^[1,9]. Bao 等在 UHV 下也观察到位于 634 和 805 cm^{-1} 两峰, 并将其分别归属为吸附的原子氧扩散到亚表面区所

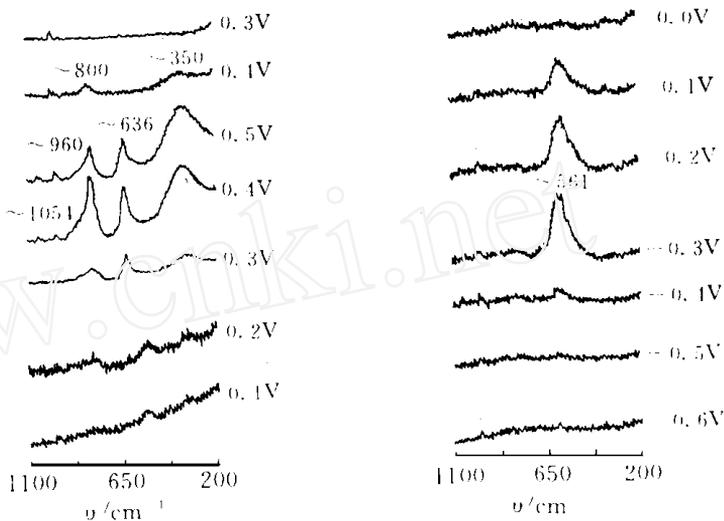


图 3 图 2 中不同电位下部分谱图的二维表示. 图中扫描电位为 0.4 V 0.5 V 0.3 V 的谱图强度缩小了十倍

Fig. 3 2D presentation of some selected spectra from Fig. 2 with different potentials, the spectral intensity in the potential region from 0.4 V 0.5 V 0.3 V are divided by 10

表 1 部分银氧物种的震动频率

Tab. 1 The vibration frequency of some oxygen species on silver surface

频率(cm^{-1})	240	350	430	525	560	636	636	800	1 056
表面物种	Ag-O_2	Ag-O_{ad}	Ag-O	Ag_2O	Ag-OH	Ag-O_2^{2-}	Ag-O	Ag-O	Ag-O_2^-
文 献	7	9,10	3	6	9,10	7,8	9,10	9,10	7,8

Ag-OH : 吸附在银上的 OH 或扩散到银晶格中的 OH Ag-O : 原子氧扩散进入电极的亚表面区

Ag_2O : 通过强的化学吸附与银表面成键的原子氧

形成的氧物种及通过强的化学吸附与银表面成键的氧物种的信号^[9]. Deng 等则将在 UHV 下观察到的 624 cm^{-1} 弱峰指认为 Ag-O_2^{2-} 中 O - O 的振动^[6]. 本实验中溶液都经过预先通 N_2 除去溶液中的溶解 O_2 , 且所观察到的谱带峰形及相对强度皆与 Bao 等的研究结果相似, 因此倾向于将 636 和 800 cm^{-1} 左右的峰归属为吸附的原子氧扩散到亚表面区所形成的氧物种及通过强的化学吸附与银表面成键的氧物种的信号. 960 cm^{-1} 为表面生成的 Ag_2SO_4 中的 S - O 的全对称伸缩振动, 这与 Ag_2SO_4 粉末在 969 cm^{-1} 的 S - O 的振动相近^[2]. 在由 0.5 到 0.4 V 的反向扫描过程中, 电极表面仍在继续氧化, 上述谱带明显增强并在 1056 cm^{-1} 出现一新峰. 银原子和分子氧的基质隔离实验的红外光谱研究则将于 1 080 cm^{-1} 观察到的峰归属为吸附在银上的超氧离子 $\text{Ag}^+ - \text{O}_2^-$ 中的 O - O 振动^[10]. Deng 等也在 UHV 下研究银与氧的相互作用

时观察到此峰,且发现随着温度的升高其频率降低^[8]。根据本实验仅在 0.5 到 0.4 V 的反向扫描过程中才出现此峰而认为其来源于 $\text{Ag}^+ - \text{O}_2^-$,似不太合理,因为随着氧化的加深氧以原子态形式与银电极作用的可能性更大,同时在循环伏安图上也无相应的氧化还原电流峰与其对应。因此有必要考虑此峰的其他来源。已知 HSO_4^- 物种的 S - O 的振动峰频率恰好也在 $1\ 056\ \text{cm}^{-1}$,但 HSO_4^- 一般只在酸性介质中才大量存在^[13]。应当指出,界面区局部的 pH 值在电化学反应过程中可发生明显变化,我们曾在研究阴极析 H_2 过程中发现界面区的 pH 值可升高近 4 个单位^[17]。在中性介质中和较正的电位区下,有可能因电极的氧化须夺走界面层水分子中的氧原子,导致界面区局部的 pH 值降低而生成 HSO_4^- 。但在本实验中,银电极的阳极氧化时间相对较短,界面区 pH 值的变化远不如析 H_2 实验中那么明显。为此我们改变了支持电解质,并在 $1.0\ \text{mol/L}\ \text{LiClO}_4$ 中研究银的氧化还原也观察到了 $1\ 056\ \text{cm}^{-1}$ 的峰,说明此峰来源于 HSO_4^- 的可能性不大。因此对此峰的指认还有待于进一步作系统和深入的研究。在电位的反向扫描过程中,于 0.4 V 时氧化电流开始转变为还原电流以前,此时各谱带的峰强达最大。随着电位的继续往负方向扫描,首先是 960 和 $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 的峰在 0.3 V 时消失,接着 350 、 630 和 $800\ \text{cm}^{-1}$ 的谱带在 0.2 V 时急剧降低,从而利用原位拉曼光谱数据直接从分子水平上证实了 0.34 和 0.24 V 对应的还原电流峰分别是 Ag_2SO_4 和表面氧物种的还原。当电位负于 0.1 V,还原电流趋近于零,相应的各有关银氧化物的峰随之也消失。随着电位的继续往负方向扫描,在 - 0.1 V 时开始出现 $570\ \text{cm}^{-1}$ 的峰,此峰在 - 0.3 V 达最大,随后随着电位的负移,此峰逐渐减弱最后在 - 0.6 V 左右消失。它的出现与 - 0.25 V 的还原电流峰有很好的对应。Bao 等在 UHV 下用拉曼光谱研究氧在银表面吸附时发现,引入少量水蒸汽后也在 $570\ \text{cm}^{-1}$ 左右观察到了类似的峰,他们将其指认为 Ag - OH 的伸缩振动,并推测 Ag - OH 是由于水分子与吸附在银表面的氧发生反应生成的^[9]。我们也依此将这一谱带初步指认为吸附在电极上的 OH^- ,其出现的原因还有待于进一步研究。以上初步结果表明,银表面在电化学氧化过程中所生成的氧化物是相当多样和复杂的。这与 Sasaki 等所得到的银电极在 $0.1\ \text{mol/L}$ 的 Na_2SO_4 体系的拉曼光谱实验结果有明显不同^[2]。Sasaki 的实验过程是,首先将银电极在 - 1.0 到 0.6 V (相对于 Ag/AgCl 参比电极)进行循环伏安扫描数圈,将电极进行表面 SERS 活化后,再从 - 1.0 到 0.7 V 以 $5\ \text{mV}\ \text{s}^{-1}$ 进行 CV 扫描,并同时记录拉曼光谱。研究中的阳极氧化电流高达 $32\ \text{mA}/\text{cm}^2$,表明阳极氧化确已发生,但他们没有观察到任何谱峰,仅在电位负向扫描过程中的一定电位区间内才观察到位于 $965 - 970\ \text{cm}^{-1}$ 的谱峰,并将其指认为吸附的 SO_4^{2-} 或生成的 Ag_2SO_4 中 S - O 的振动。总之,他们没有观察到任何有关银氧化物和表面氧物种(吸附的原子氧及生成的亚表面氧物种),如此之大的区别似乎不能仅仅归因为拉曼谱仪灵敏度的高低,也许更直接的是因为 Sasaki 等的电极预处理条件不同。

近期我们还研究了一些过渡金属如 Pt、Ni 等的电化学氧化行为^[18],均未能得到本文中如此强的氧化物物种的信号,表明平滑光亮的银电极在氧化过程中,达到一定氧化程度时电极表面产生了某种表面增强作用,其增强作用机制将另文讨论。虽然本研究仍属定性水平,但已表明,高灵敏度的拉曼谱仪具有原位和实时研究表(界)面电化学系统的优势以及研究金属表面成键性质的潜力。特别是利用表面增强拉曼光谱技术获取电极表面氧化初期(仅氧化几个

单分子层)界面成键性质变化的有关信息,这对有关理论和实际应用皆具有重要的意义,有关制备具有 SERS 活性的基底材料的工作正在开展之中。

In-Situ Raman Spectroscopic Study of the Oxidation and Reduction of Ag Electrode in Na₂SO₄ solution

Chen Y X Huang K Q Tian Z Q *

(State Key Lab. for Phy. Chem. of Solid Surfaces, Inst. of Phy. Chem. and Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract In-situ Raman spectroscopy combined with cyclic voltammogram measurements was used to investigate formation of oxygen species at Ag electrode surfaces during the oxidation and reduction process in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solution. The time dependent Raman spectra show that at potentials positive of 0.2 V, adsorption of oxygen atom occurs, while at the potentials positive of 0.4 V, some oxygen atoms migrate into subsurface of the Ag electrode and the other form strongly bound oxygen on the surface through chemical bond. At the same potentials, part of the silver atoms are oxidized and form Ag₂SO₄. During the negative potential excursion, the band centered at 960 and 1 054 cm⁻¹ respectively at about 0.3 V, indicates that the reduction current peak at 0.34 V is resulted from the reduction of the Ag₂SO₄. Another reduction current peak at 0.24 V, which corresponds to the decomposing of the surface oxygen species.

Key words In-situ Raman spectroscopy, Ag electrodes, oxidation and reduction processes

References

- 1 Savinova E R, Kraft P, Pettinger B, Doblhofer K. In situ Raman Spectroscopy studies of the interface between silver(111) electrodes and alkaline NaF electrolytes. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 430: 47
- 2 Sasaki Y, Nishina Y. Raman study of a silver electrode in electrolytes with SO₄²⁻ ions. *Surface Science*, 1991, 242: 549
- 3 Kotz R, Yeager E. Raman studies of the silver/silver oxide electrode. *J. Electroanal. chem.*, 1980, 111: 105
- 4 John M M, Droog, Huisman F. Electrochemical formation and reduction of silver oxides in alkaline media. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 115: 211
- 5 Hamilton J C, Farmer J C, Anderson R J. In-situ Raman spectroscopy of anodic films formed on copper and silver in sodium hydroxide solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133(4): 739
- 6 Pettinger B, Bao X, Wilcock I C, Muhler M and Ertl G, Surface - Enhanced Raman Scattering from Surface

- and Subsurface Oxygen Species at Microscopically Well - Defined Ag Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72 (10) : 1561.
- 7 Kondarides D I, Papatheodorou G N, Vayenas C G and Verykios X E, In situ High Temperature SERS Study of Oxygen Adsorbed on Ag: Support and Electrochemical Promotion Effects, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, 1993, 97(5) : 709.
 - 8 Deng J F, Xu X H, Wang J H. In situ surface Raman spectroscopy studies of oxygen adsorbed on electrolytic silver. *Catal. Lett.*, 1995, 32: 159
 - 9 Bao X, Muhler M, Pettinger B, Uchida Y, Lehnmpfuhl G, Schlogl R, Ertl G. The effect of water on the formation of strongly bound oxygen on silver surfaces. *Catalysis Letters*, 1995, 32: 171
 - 10 Pettinger B, Bao X, Wilcock I, Muhler M, Uchida Y, Lehnmpfuhl G, Schlogl R, Ertl G. Thermal decomposition of silver oxide monitored by Raman Spectroscopy: From Ag_2O units to oxygen atoms chemisorbed on the silver surface. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33(1) : 85
 - 11 Jiang Z Y, Huang S Y, Qian B. Semiconductor Properties of Ag_2O film formed on the silver electrode in 1 M NaOH solution. *Electrochimica Acta*, 1994, 29(16) : 2 465
 - 12 Richmond G L. Optical second harmonic generation as a surface probe of silver electrode. *Surf. Sci.*, 1984, 147: 115
 - 13 Brown G M, Hope G A. A SERS study of $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$ ion adsorption at a copper electrode in -situ. *J. Electrochimica Acta.*, 1990, 35(3) : 595
 - 14 Gomez Becerra J. Salvarezza R C, Arvia A J. Kinetic study of silver (I) oxide layer electroreduction. *Electrochimica Acta.*, 1990, 35(3) : 595
 - 15 Salvarezza R C, Gomez Becerra J, Arvia A J. Kinetics and mechanism of the silver (I) oxide to silver (II) oxide layer electrooxidation reaction. *Electrochimica Acta.*, 1988, 33(12) : 1 753
 - 16 Chen Y X, Zou S Z, Huang K Q, Tian Z Q. SERS studies of electrode/electrolyte interfacial water, II. Liberation of water correlation to hydrogen evolution reaction. *J. Raman Spectrosc.*, accepted
 - 17 陈燕霞,黄开启,田中群. 电极/水溶液界面的 SERS 研究 II. Ag/MgSO_4 体系——一种可能的检测界面 pH 值的方法. *光散射学报*, 1997, 9(2-3) : 292
 - 18 黄群健. 镍电极的表面增强拉曼光谱研究. [硕士学位论文], 厦门, 厦门大学化学系, 1997