

Sb和S修饰Pt电极上1,3-丁二醇氧化的原位红外反射光谱研究*

吴启辉 杨毅芸 周志有 肖晓银 陈声培 孙世刚*

厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物化所, 361005 厦门

陈国良

漳州师范大学化学系, 363000 漳州

摘要 运用电化学原位 FTIR 反射光谱研究了1,3-丁二醇在以 Sb 和 S 修饰的 Pt 电极上的氧化过程。结果表明 Sb 和 S 修饰都能抑制 1,3-丁二醇的解离吸附。红外数据指出 Sb 的存在使 1,3-丁二醇氧化产物同时含有羰基物种和 CO₂, 而 S 修饰的 Pt 电极上以羧物种为主。

主题词 原位 FTIRS, 1,3-丁二醇, 电氧化

电极的表面结构是影响电催化活性的重要因素, 以亚单层吸附原子修饰电极可以方便地改变表面(几何、电子)结构, 从而改变电极的性能。Sb 和 S 能在开路条件下不可逆吸附在 Pt 电极表面, 结合电化学剥离方法可以方便地制成不同覆盖度的电催化剂, 受到了较广泛关注^[1,2]。有机小分子醇在 Pt 电极上的吸附和氧化过程, 既有基础理论研究价值, 又有潜在的电化学能源前景和电化学合成方面的应用。我们已用电化学石英晶体微天平(EQCM)研究了 Pt/Sb_{ad} 电极的表面过程及对 CO 吸附和氧化影响^[3], 本文运用电化学红外反射光谱方法研究 Pt、Pt/Sb_{ad} 和 Pt/S_{ad} 电极对 1,3-丁二醇的吸附和氧化, 以进一步在分子水平上深入认识其电催化作用机理。

1 实验部分

红外实验在 Nicolet 730 FTIR 光谱仪上进行, 分别在参

考电位 E_R (-0.2 V, 在此电位下 1,3-丁二醇不发生氧化反应) 和研究电位 E_S 采集单光束光谱 $R(E_R)$ 和 $R(E_S)$, 电位差谱定义为 $\Delta R/R = [R(E_S) - R(E_R)]/R(E_R)$ 。所有溶液均用 Milipore 超纯水($k = 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 配制, 文中电极电位均参比饱和甘汞电极(SCE)。

2 结果与讨论

1,3-丁二醇在 Pt 电极上的氧化过程及机理在文献[4]中已经有详细的报道。图 1 是 1,3-丁二醇在 Pt、Pt/Sb_{ad} 和 Pt/S_{ad} 电极上的原位红外光谱, 图 1(a) $E_S = 0.1 \text{ V}$ 。三种电极上光谱特征的主要区别在于, 在 Pt 电极上有 CO 红外吸收峰 (2046 cm^{-1}) 产生, 而在 Pt/Sb_{ad} 和 Pt/S_{ad} 电极上不出现 CO 峰。这说明在 Pt 电极上 1,3-丁二醇在较低电位下就会发生解离

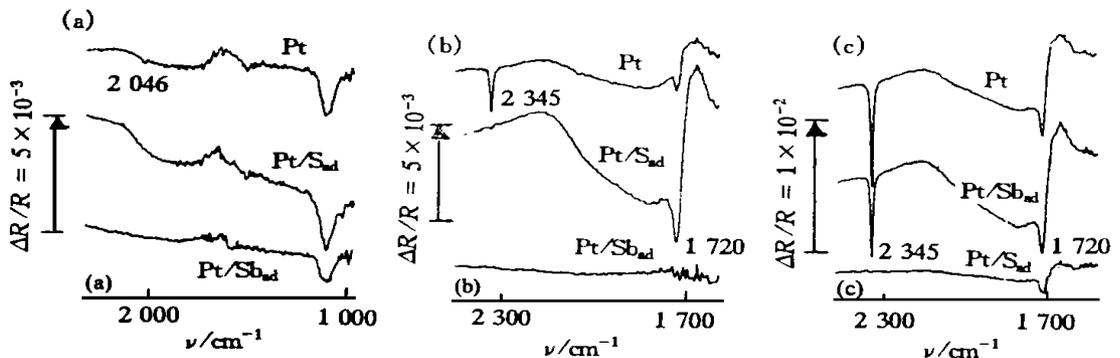


Fig 1 In Situ FTIR spectra, in 0.1 mol L^{-1} 1,3-BD+ 0.1 mol L^{-1} HClO₄, $E_R = -0.2 \text{ V}$; $E_S = 0.1 \text{ V}$ (a), 0.4 V (b), and 0.7 V (c)

反应,而且主要产物是 CO。但在 Pt/Sb_{ad}和 Pt/S_{ad}电极上 Sb 和 S 吸附原子的存在抑制了 1,3-丁二醇的解离反应。图 1 (b)中 $E_s = 0.4$ V, 从图中可以看到, Pt 电极上的光谱中有 CO、CO₂(2345 cm^{-1}) 和羰基 C=O(1720 cm^{-1}) 的红外吸收峰, 在 Pt/Sb_{ad}电极上只有 C=O 的红外吸收峰, 而在 Pt/S_{ad}电极上既没有观察到 CO₂ 也没有观察到 C=O 峰。可见在此电位下, 1,3-丁二醇在 Pt 和 Pt/Sb_{ad}电极上已经开始氧化, 在 Pt 电极上同时还有解离反应发生, 但在 Pt/S_{ad}电极上还没有开始氧化。在 Pt 电极上的氧化产物有 CO₂ 和一些含 C=O 基团的有机氧化物, 在 Pt/Sb_{ad}电极上只有 =O 基氧化物产生。以上结果说明在较低电位下, Sb 吸附原子的存在可使 1,3-丁二醇在 Pt 电极上的氧化朝生成含有 C=O 化合物的方向进行, 而 S 的吸附会抑制 1,3-丁二醇的氧化。图 1(c) $E_s = 0.7$ V, 在此电位下, Pt 电极上的光谱中出现比图 1(b) 中更强的 CO₂ 和 C=O 吸收峰。在 Pt/Sb_{ad}电极上的光谱中也出现了 CO₂ 吸收峰, 但与图 1(b) 比较, 相应的 C=O 峰却相应减弱。在 Pt/S_{ad}电极上的光谱中出现了 C=O 吸收峰, 而没有 CO₂ 吸收峰产生。上述结果说明三种电极表面对于 1,3-丁二醇氧化的途径有不同的选择性, 可以用 $A_{\text{CO}_2}/A_{\text{C=O}}$ (积分强度之比) 代表反应中生成 CO₂ 与羧酸产物的比例, 图 2 是 Pt、Pt/Sb_{ad}和 Pt/S_{ad}电极上 $A_{\text{CO}_2}/A_{\text{C=O}}$ 随电位的变化曲线。对于

Pt 电极, 此值在 1 左右波动。Pt/Sb_{ad}电极, 其比值从低电位到高电位不断增大, 但总小于 Pt 电极上的值。对于 Pt/S_{ad}电极, 其比值也随电位增大从 0 增加到 0.48, 但要远小于 Pt 和 Pt/Sb_{ad}电极的值。从上述结果, 我们可以得出如下结论, Sb 和 S 原子的吸附均可以抑制 1,3-丁二醇的解离反应, 在低电位下, 1,3-丁二醇在 Pt/Sb_{ad}电极上的氧化会趋向于生成羧酸, 但随着电位的升高, CO₂ 产物的比例逐渐增大。S 的吸附在较低电位抑制 1,3-丁二醇的氧化, 在高电位 (> 0.8 V), 1,3-丁二醇可以氧化, 但其产物以羧酸为主。

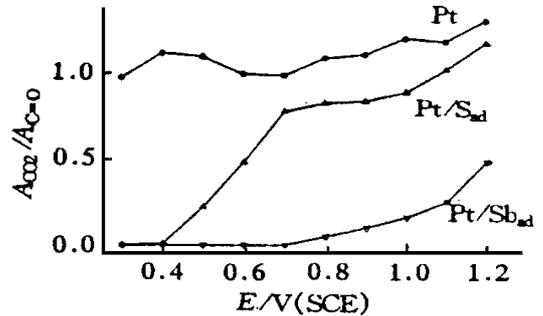


Fig 2 Variation of $A_{\text{CO}_2}/A_{\text{C=O}}$ versus potential on different electrodes

参 考 文 献

- 1 N Kizhakevariam and M J Weaver. *Surf. Sci.*, 1994, **310**: 183
- 2 S G SUN, J Lipkowski and Z Altounian. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**: 2443
- 3 Qihui WU, Shigang SUN, Xiaoyin XIAO et al. *Electrochim. Acta*, in press
- 4 N H LI and S G SUN. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **448**: 5

In Situ FTIR Spectroscopic Investigations of 1,3-Butanediol Oxidation on Sb and S Modified Pt Electrodes

Qihui WU, Yiyun YANG, Zhiyou ZHOU, Xiaoyin XIAO, Shengpei CEHN and Shigang SUN*

Dept. of Chem., State Key Lab for Phys. Chem. of the Solid Surf., Xiamen University, 361005 Xiamen

Guoliang CHEN

Dept. of Chem., Zhangzhou Normal College, 363000 Zhangzhou

Abstract In the present paper, we studied the surface structure effect of Pt electrode modified with antimony and sulfur adatoms towards 1,3-Butanediol oxidation. The results demonstrated that the modification of Sb and S both inhibited the dissociative adsorption of 1,3-Butanediol into CO, which is the main source of self poisoning in electrocatalysis of small organic molecules. At lower potentials, the principal oxidation pathway of 1,3-Butanediol on Pt/Sb_{ad} electrode is towards the production of C=O. However, at higher potentials, the products of CO₂ increased. The presence of S_{ad} inhibited the oxidation of 1,3-BD at low potentials (< 0.8 V), and yield mainly acid species as products at higher potentials (> 0.8 V).

Keywords 1,3-Butanediol, Pt, In Situ FTIRS

(Received Jan. 30, 2000; accepted May 9, 2000)