

Pt 和 Sb、S 吸附原子修饰的 Pt 电极上 1, 3 - 丁二醇吸附和氧化过程*

林 珩¹, 陈声培², 卢江红¹, 林进妹¹, 薛 琿¹, 林爱兰¹, 陈国良^{1*}

(1. 漳州师范学院化学系, 福建 漳州 363000;

2. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

Adsorption and Oxidation of 1,3 - Butanediol on Pt and Sb,S Modified Pt Electrodes

Lin Heng¹, Chen Sheng - Pei², Lu Jiang - Hong¹, Lin Jin - Mei¹, Xue Hun¹, Lin Ai - Lan¹,
Chen Guo - Liang¹

(1. Department of Chemistry, Zhangzhou Normal College, Zhangzhou, Fujian 363000, China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract : The processes of adsorption and oxidation of 1,3 - butanediol on Pt and Pt modified with Sb and S in saturation (Pt/Sb_{ad} and Pt/S_{ad}) electrodes were studied by using cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The results demonstrated that the oxidation of 1,3 - butanediol depended strongly on oxidation states of electrode surface. Sb adatoms on Pt surface could adsorb oxygen at relatively low potentials, and exhibited catalytic effects for 1,3 - butanediol oxidation. In comparison with the case of Pt electrode, the oxidation peak potential of 1,3 - butanediol on Pt surface modified with Sb in saturation was negatively shifted about 250 mV with peak current being doubly increased. In a contrary, the oxidation of S adatoms consumed oxygen species of Pt electrode surface. As a consequence, the oxidation of 1,3 - butanediol was inhibited on Pt surface modified with S in saturation. The EQCM studies provided quantitative results of surface mass changes during 1,3 - butanediol oxidation, and threw new light in elucidating different effects of adatoms Sb_{ad} and S_{ad} on Pt electrode surface towards 1,3 - butanediol oxidation.

Key words : electrochemistry; 1,3 - butanediol; EQCM; modified electrode; Pt electrode

摘 要: 应用电化学循环伏安和石英晶体微天平 (EQCM) 研究了 1,3 - 丁二醇 (1,3 - BDL) 在 Pt 电极和以 Sb、S 吸附原子修饰的 Pt (Pt/Sb_{ad} 和 Pt/S_{ad}) 电极上的吸附和氧化过程。从电极表面质量变化的结果分析, 可认为 1,3 - 丁二醇的氧化与电极表面氧化物有着极其密切的关系。Pt 电极表面 Sb 吸附原子能在较低的电位下吸附氧, 可显著提高 1,3 - 丁二醇电催化氧化活性。与 Pt 电极相比较, 饱和吸附 Sb 原子的 Pt 电极, 1,3 - 丁二醇氧化的峰电位负移了 0.25V, 峰电流增加了近 1 倍。相反, Pt 电极表面 S 吸附原子的氧化会消耗

* 收稿日期: 2002-10-14 基金项目: 国家自然科学基金 (29833060)、福建省教委科研基金资助项目 (K2001101)

作者简介: 林 珩 (1963 年~), 女, 高级实验师, 现从事有机小分子电催化研究。

*联系人: 陈国良, E-mail: Cheng1259@263.net

表面氧化物, 饱和吸附 S 原子的 Pt 电极上 1,3 - 丁二醇的电氧化受到抑制。本文从表面质量变化提供了吸附原子电催化作用的新数据。

关键词: 电化学; 1,3 - 丁二醇; 石英晶体微天平; 修饰电极; 铂电极

中图分类号: O646.54, O433 文献标识码: A 文章编号: 1004 - 0676 (2003)01 - 0015 - 06

研究 1,3 - 丁二醇的电催化氧化过程, 对从反应物的分子结构效应认识电催化反应机理有着重要意义。以金属单晶电极作为模型电催化剂的研究表明, 有机小分子解离吸附及其产物的氧化是一个对电极表面结构极其敏感的过程, 发现铂电极表面结构对其催化活性具有决定性影响。采用不可逆吸附 (IRD)^[1]原子修饰铂电极, 可以方便地改变铂表面的组成和结构, 从而改变铂电极的催化活性。Sb 和 S 能在开路条件下以不可逆方式吸附于铂电极表面, 结合电化学剥离方法可以方便地制备不同覆盖度的修饰电催化剂^[2]。电化学石英晶体微天平 (EQCM)^[3,4]是一种表面分析新方法, 可检测电极表面纳克级的质量变化。它从一个新的角度研究电极表面的变化和反应历程, 提供深入认识电化学反应机理的定量数据。作者已用电化学红外反射光谱方法研究了 Pt 电极上 Sb 及 S 吸附原子对 1,3 - 丁二醇吸附和氧化的影响^[5], 本文报道用 CV 和 EQCM 技术, 从定量角度研究 1,3 - 丁二醇在多晶 Pt 和以 Sb 及 S 吸附原子修饰的 Pt 电极上的吸附和氧化, 获得了表面质量变化的新数据。

1 实验部分

电化学循环伏安实验 (CV) 采用 M270 软件控制的 PARC - 263A 型 (EG&G) 恒电位仪, 三电极玻璃电解池, 研究电极为 Pt 电极, 对电极为 Pt 黑电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 扫描速度 50mV/s。EQCM 实验采用 QCA917 型 EQCM 仪 (SEIKO EG&G 公司), 通过 M270 软件和 GPIB 接口卡 (EG&G) 与计算机和 PARC - 263A 型恒电位仪 (EG&G) 相连接, 完成数据同步采集及分析。工作电极为 AT-cut 石英晶体铂电极 (SEIKO EG&G), 几何面积约为 0.2cm², 基频 $f_0 = 9\text{MHz}$, 于溶液中 $f_0 = 8.87\text{MHz}$ 。根据 Sauerbrey 方程^[3], 当频率变化 $f < 2\% f_0$ 时, $f(\text{Hz})$ 与电极表面质量变化 $m(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$ 关系如下:

$$m = - S f$$

式中 S 为质量灵敏因子, 本实验中 $S = 5.62 \times 10^{-9} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$ 。实验在室温下进行, 实验前通高纯氮气 20min 以除去溶液中的氧和 CO₂, 测试过程中液面由高纯氮气气氛保护。溶液由分析纯 1,3 - 丁二醇、NaOH、Na₂S、Sb₂O₃、优级纯硫酸和超纯水 ($k = 18\text{M} \cdot \text{cm}$) 配制。Sb() 或 S() 溶液是将 Sb₂O₃ 溶于热浓硫酸中或将 Na₂S 溶于 NaOH 溶液中配制而成。

Sb 或 S 修饰的实验步骤如下: Pt 电极经 0.1mol/L H₂SO₄ 溶液在 - 0.25 ~ 1.20V 电位区间循环伏安扫描至稳定后, 移到 10⁻³mol/L Sb³⁺ + 0.1mol/L H₂SO₄ 或 10⁻³mol/L S²⁻ + 0.1mol/L NaOH 溶液中, 在不加电位情况下, 吸附 10min 后取出, 用超纯水冲洗后转移到 0.1mol/L H₂SO₄ 的电解池中, 在 - 0.25 ~ 0.1V 电位区间进行电化学还原, 以形成吸附 Sb 或 S 原子。未修饰和修饰 Sb 或 S 原子的 Pt 电极在 0.1mol/L H₂SO₄ + 0.1mol/L 1,3 - BDL 的溶液中进行电催化实验时, 电极电位控制在 - 0.25 ~ 1.20V 间循环扫描。

2 结果与讨论

2.1 1,3 - 丁二醇在 Pt 电极上的电氧化

图 1 给出 Pt 电极在 0.1mol/L H₂SO₄ + 0.1mol/L 1,3 - BDL 溶液中吸附和氧化的循环伏安 (CV) 曲线 (a) 和表面质量变化 (m) 曲线 (b)。从图 1 (a) 可观察到, 在 - 0.25V 至 0.1V 的氢吸脱附电位区间, 氢在 Pt 电极上的吸脱附电流几乎完全被抑制, 说明在低电位时 1,3 - 丁二醇或其解离产物会吸

附在电极表面并且抑制氢吸脱附。第一周正向电位扫描中, 1,3 - 丁二醇的氧化在 0.71V 和 1.02V 给出 2 个氧化电流峰(和), 峰电流分别为 2.6 和 $9.9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。作者已用电化学原位红外光谱检测到 1,3 - 丁二醇在 Pt 电极上氧化可产生多种中间物种^[5], 如 CO 、 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 等等, 因此较难将峰 和 归属为某一中间物种的氧化。事实上醇的氧化与 Pt 表面生成不同氧化物密切相关。Li 等^[6]的研究结果指出, 在不同电位区间在 Pt 电极表面氧化形成的各种氧化物, 导致了不同醇的氧化都给出如图 1a 中的电流峰 和 , 但峰值大小随着分子结构不同而改变。电位负向回扫时, 首先在 0.54V 附近出现 Pt 电极表面氧化物种的还原电流峰, 此时 1,3 - 丁二醇也可能产生氧化。1,3 - 丁二醇的氧化电流峰 出现在 0.39V, 峰电流为 $10.6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。从图中还观察到, 同样在 0.20 ~ 0.50V 电位区间内, 负向电位扫描中 1,3 - 丁二醇的氧化电流明显比正向电位扫描的大, 且只在负向扫描中出现电流峰()。这一异常被归结为有机小分子电氧化中的自毒化现象, 即 1,3 - 丁二醇解离吸附生成的毒性中间体在较低电位稳定吸附在电极表面占据活性位使电极毒化, 只有当它们在较高电位被氧化以后才使电极恢复活性。

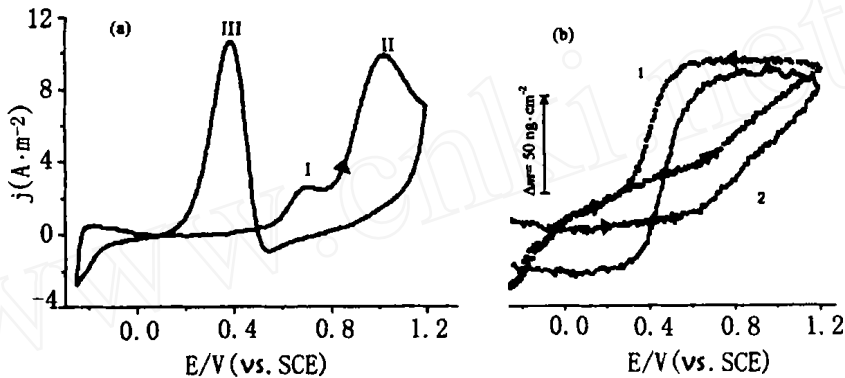


图 1 Pt 电极在 1,3 - 丁二醇和硫酸溶液中的 CV 曲线 (a) 和 m 曲线 (b)

Fig. 1 Cyclic voltammogram (a) and m variation (b) of Pt electrode in 1,3 - BDL and H_2SO_4 solution
[$\text{C}(1,3 - \text{BDL}) = 0.1 \text{ mol/L}$, $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$, Sweep rate 50 mV/s]

从图 1(b) 在 - 0.25V 至 1.20V 区间电位循环扫描中电极表面质量变化(m , 图 1(b) 中曲线 2) 曲线可以看到, 当 $E < 0.40 \text{ V}$ 时 m 几乎保持不变, 与 0.1mol/L H_2SO_4 溶液中相同电位区间 Pt 表面质量增加相比(图 1(b) 中曲线 1), 证明 1,3 - 丁二醇或其解离产物在电极上的吸附抑制了 H 、 H_2O 及其它离子的吸脱附^[7]。进一步升高电位, m 开始增大, 当 $E < 0.60 \text{ V}$ 时, Pt 电极表面开始氧化但不显著。当 $E > 0.60 \text{ V}$, Pt 表面显著氧化, 使 1,3 - 丁二醇的氧化加速, 此时表面质量的增大既包含 1,3 - 丁二醇氧化和再吸附的贡献, 也含有 Pt 表面氧化产生吸附氧化物物种的贡献。当氧化产物 CO_2 等从表面脱附后, 溶液中的 1,3 - 丁二醇又会重新吸附在电极表面氧化, 致使 m 不会因为 1,3 - 丁二醇的进一步氧化而突然减少。E 从 0.60V 到 1.20V 表面质量共增加 $60.5 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。负向电位扫描中 E 从 1.20V 到 0.60V, m 基本保持恒定, 与 CV 曲线没有氧化还原电流相对应。进一步降低电位, Pt 表面氧化物物种还原脱附, 电极表面质量减小, m 减小; 同时对应电流峰 的 1,3 - 丁二醇氧化进一步消耗电极表面的氧化物物种, 致使 m 进一步减小。在 $E < 0.35 \text{ V}$ 的区间, 1,3 - 丁二醇的存在使表面质量几乎保持不变, 说明 Pt 表面有 1,3 - 丁二醇再吸附。另外还可观察到电位循环一周后, 在 H_2SO_4 溶液中的终点频率与起点频率重复(即表面质量不变), 而在含 1,3 - 丁二醇的溶液中终点频率比起点频率增大约 4.7 Hz(即表面质量减少 $26.4 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$), 说明了经过一周电位循环后, 1,3 - 丁二醇(或其解离产物)的吸附量有所减少。

2.2 1,3 - 丁二醇在 Pt/Sb_{ad} 电极上的电氧化

图 2 为 Pt/Sb_{ad} 电极在 0.1mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L}$ 1,3 - BDL 溶液中吸附和氧化的循环伏安 (CV)

曲线(a)和表面质量变化(m)曲线(b)。从 CV 曲线(2 次扫描)可观察到,在第一周电位扫描中氧化电流峰 的峰电位为 0.44V,比 Pt 电极上 1,3 - 丁二醇氧化峰电位()负移了 0.25V,且峰电流显著增加($4.9\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)。在 1.03V 附近观察到电流峰 ,与图 1(a)相比,峰 电位正向移动了约 0.01V,峰电流却降为 $4.6\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 。在负向电位扫描中,在 0.52V 出现 Pt 电极表面氧物种的还原峰,紧接着在 0.35V 出现 1,3 - 丁二醇的氧化峰 。第二周电位扫描中,Pt 电极表面吸附的 Sb 已经部分脱附,1,3 - 丁二醇起始氧化电位正移,在 0.65V 给出氧化电流峰(),峰电流增加为 $3.6\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,但峰 的电位几乎不变,峰电流却显著增大($10.9\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)。在电位负向扫描中,峰 的电位略有正移,峰 电位的变化与 m 的电位变化相对应,峰电流略有下降。上述结果说明:Sb 在 Pt 上饱和吸附会催化峰 的氧化,却抑制峰 的氧化;而当 Sb 部分脱附后 1,3 - 丁二醇的氧化电流峰 的峰电位向正向移动但峰电流减少,峰 的电位几乎不变但电流显著增大。这可能是因为 Sb 的吸附是 1 个 Sb 吸附原子占 3 个 Pt 表面位^[8],所以即使在饱和吸附情况下 Sb 没有完全覆盖 Pt 表面位,又由于 Sb 能在较低的电位下氧化,使电极表面在较低的电位下就具有氧物种,使 1,3 - 丁二醇在电极上的氧化提前。但 Sb 原子饱和和吸附时,对正向氧化的第 2 个氧化峰有很大的抑制作用。

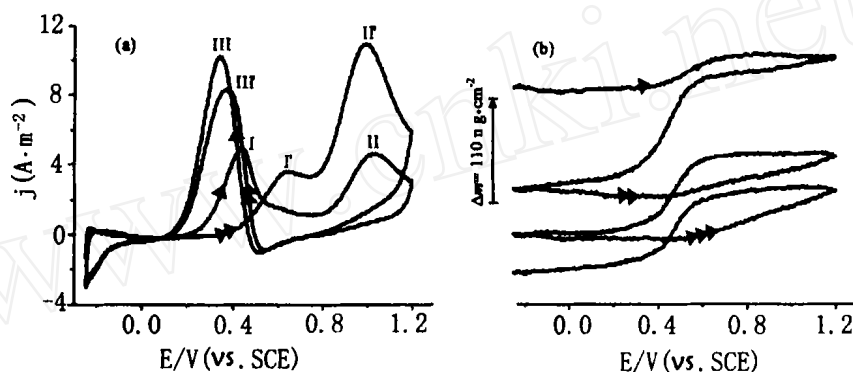


图 2 Pt/Sb_{ad}电极在 1,3 - 丁二醇和硫酸溶液中的 CV 曲线(a)和 m 曲线(b)

Fig. 2 Cyclic voltammogram (a) and m variation (b) of Pt/Sb_{ad} electrode in 1,3]-BDL and H₂SO₄ solution

[C(1,3 - BDL) = 0.1mol/L, C(H₂SO₄) = 0.1mol/L, Sweep rate 50mV/s]

图2(b)为在 - 0.25V 至 1.20V 区间电位循环扫描中电极表面质量变化(m)曲线。第一周正向电位扫描从 - 0.25V 到 0.40V 区间, m 基本保持不变,与图1(b)类似。不同的是当 $E > 0.4\text{V}$ 时, m 就开始迅速上升,这与 CV 曲线上观察到电流峰()相对应,归因于 Pt 电极表面吸附的 Sb 原子已经开始氧化使电极表面质量增加,同时由于 Sb 的氧化提供了 1,3 - 丁二醇氧化所需的表面氧物种,催化 1,3 - 丁二醇的氧化。还观察到电位从 0.80V 正扫描到 1.20V 以及从 1.20V 负扫描到 0.60V 时, m 呈微弱减小的趋势,这归因于在高电位下电极表面吸附的 Sb 原子进一步氧化且从电极表面脱附。从 0.60V 负扫描到 0.22V 时 m 急剧减小,这是由于 Pt 电极表面氧物种和 Sb 氧化物种的还原以及部分 Sb 原子脱附。经过一周电位扫描后,测得终点频率比起点频率增大 19.0Hz,即表面质量减少了 $106.9\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$,进一步证明部分 Sb 原子已从电极表面脱附。第二周和第三周电位扫描中的 m 变化与第一周电位扫描中的变化相似,只是 m 数值不同而已。

2.3 1,3 - 丁二醇在 Pt/S_{ad}电极上的电氧化

Pt/S_{ad}电极在 0.1mol/L H₂SO₄ + 0.1mol/L 1,3 - BDL 溶液中吸附和氧化的循环伏安(CV)曲线(a)和表面质量变化(m)曲线(b)如图 3 所示。在 Pt/S_{ad}电极上,由于 S 原子的饱和吸附,在第一周电位扫描中,仅在 1.10V 附近观察到 S 原子的氧化电流峰,在第一周电位负向扫描中观察不到氧的还原峰和 1,3 - 丁二醇的氧化峰,说明吸附 S 原子的氧化几乎完全消耗了 Pt 电极表面的氧物种,使 1,

3 - 丁二醇在 Pt 上的氧化被完全抑制。在第二周正向电位扫描中(这时电极表面吸附的 S 原子已经部分脱附, 可以从 m 曲线(b)中得到结论), 在 0.77V 和 1.01V 附近出现 2 个较大的氧化电流峰(,), 峰电流分别为 8.8 和 9.1A \cdot m $^{-2}$, 且在电位负扫描中观察到一个小的对应于 Pt 电极表面氧化物种的还原峰, 接着在 0.40V 附近出现 1,3 - 丁二醇氧化峰(), 峰电流为 4.0A \cdot m $^{-2}$ 。在第三周电位扫描中, 由于又有部分 S_{ad} 从 Pt 表面脱附, 1,3 - 丁二醇的 3 个氧化峰的峰电流都明显增大, 并且峰 的峰电位降低了 0.11V。第四周及其后各循环, 1,3 - 丁二醇的 3 个氧化峰电流又减少(图 3 中未给出)。可见 Pt 电极表面部分覆盖 S 原子时, 其对 1,3 - 丁二醇氧化的影响比 Sb 原子更复杂。另外从氧化峰 的变化可以进一步说明 1,3 - 丁二醇的氧化同电极表面氧化物种有着密切的关系, 这是因为在低电位下饱和吸附 S_{ad} 毒化 Pt 电极表面, 抑制 1,3 - 丁二醇的氧化, 随着电位升高和扫描次数的增加, S 从电极表面氧化逐渐脱附, 从而使得 Pt 电极上的氧化物种能参与 1,3 - 丁二醇的氧化。

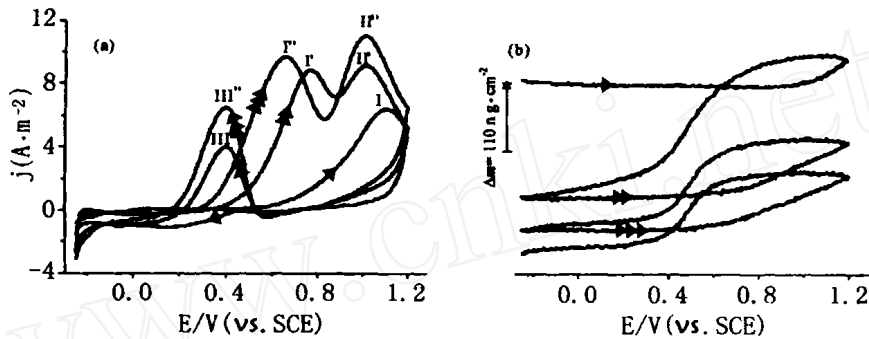


图 3 Pt/ S_{ad} 电极在 1,3 - 丁二醇和硫酸溶液中的 CV 曲线(a)和 m 曲线(b)

Fig. 3 Cyclic voltammogram (a) and m variation (b) of Pt/ S_{ad} electrode in 1,3 - BDL and H_2SO_4 solution

[C(1,3 - BDL) = 0.1mol/L, C(H_2SO_4) = 0.1mol/L, Sweep rate 50mV/s]

在图3(b)相应的 m 变化曲线中, 第一周正向电位扫描从 - 0.25 到 0.96V 区间, m 基本保持不变; 电位大于 0.96V, 由于 S_{ad} 的氧化(吸附氧)而使电极表面质量增加, 从 0.96V 至 1.20V 相应质量增加了 39.7ng \cdot cm $^{-2}$ 。在电位负向扫描中, m 不断下降, 与 Pt/ Sb_{ad} 电极上的特征相似, 经过一周电位循环后, 频率增加了 31.0Hz, 对应表面质量减少了 174.1ng \cdot cm $^{-2}$, 进一步说明表面部分吸附的 S 原子已从电极表面部分脱附。第二周和第三周电位扫描中的 m 变化与第一周电位扫描中的变化相似, 只是 m 数值不同而已。

3 结 论

在 Pt 电极表面, 采用不可逆吸附的方法以 Sb_{ad} 和 S_{ad} 吸附原子修饰其表面结构, 运用电化学循环伏安(CV)和石英晶体微天平(EQCM)技术研究了酸性介质中 1,3 - 丁二醇的吸附和氧化, 获得了电极表面质量变化新的实验数据, 并得到以下结论:

- 3.1 Pt 电极表面 Sb 修饰原子能在较低的电位下吸附氧, 催化 1,3 - 丁二醇氧化。与 Pt 电极相比较, 饱和吸附 Sb 原子的 Pt 电极使 1,3 - 丁二醇氧化的峰电位负移了 0.25V, 峰电流增加了近 1 倍。
- 3.2 S 修饰原子的氧化会消耗表面氧化物种, 饱和吸附 S 原子的 Pt 电极上 1,3 - 丁二醇氧化受到抑制。

参考文献

- [1] Herrero E, Feliu J M, Aldaz A. Poison formation reaction from formic acid on Pt (100) electrodes modified by irreversibly

- adsorbed bismuth and antimony [J]. J. Electroanal. Chem., 1994, 368: 101 - 106.
- [2] Sun S G, Lipkowski J, Altounian Z. Electrocatalytic oxidation of formic acid and methanol at the amorphous Pt₆₆Sb₃₄ electrode [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137: 2443 - 2451.
- [3] Bruckenstein S, Shay M. Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution [J]. Electrochim. Acta, 1985, 30: 1295 - 1301.
- [4] Wu Q H, Sun S G, Xiao X Y, *et al.* An EQCM study of Sb adsorption and coadsorption with CO on Pt electrode in perchloric acid solutions [J]. Electrochim. Acta, 2000, 45: 2897 - 2902.
- [5] 吴启辉, 杨毅芸, 陈国良等. Pt 电极上 Sb 和 S 修饰原子对 1, 3-丁二醇电催化氧化的原位红外反射光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 20: 612 - 614.
- [6] Li N H, Sun S G, Chen S P. Studies on the role oxidation states of the platinum surface in electrocatalytic oxidation of small primary alcohols [J]. J. Electroanal. Chem., 1997, 430: 57 - 63.
- [7] Goaguen F, Leger J M, Lamy C. An electrochemical quartz crystal microbalance study of the hydrogen underpotential deposition at a Pt electrode [J]. J. Electroanal. Chem., 1999, 467: 186 - 192.
- [8] 陈国良, 孙世刚, 陈声培等. 负载 Pt/Sb_{ad} 电极上乙醇电催化氧化特征和原位 FTIR 反射光谱研究 [J]. 应用化学, 2001, 6: 432 - 435.

中国国际有色金属材料与应用及生产设备展览会

国际有色金属工业高科技论坛

地点: (北京) 中国国际科技会展中心 时间: 2003 年 5 月 25 日

主办单位: 中国有色金属学会

协办单位: 中国铝业公司 中色建设集团有限公司 中国有色金属工程设计研究总院

主要活动: 国际有色金属工业高科技论坛; 中外投资引资、经贸合作洽谈会及签字仪式;
新技术、新材料、新工艺、新产品有效应用与合理开发研讨会; 有色金属市场推广与对策交流研讨会; 有色金属材料、设备集中采购; 专场参观。

展品范围: 有色金属原材料; 有色金属辅助材料; 有色金属生产设备与技术; 有色金属制品; 最新应用材料、制备与技术; 有色金属交易市场及代理商; 有色金属行业专业及相关媒体单位。

联系办法:

组织委员会: 中国有色金属学会 地址: 北京市复兴路乙 12 号 905 室 邮编: 100014

电话: 86 - 10 - 63971458 63971861 传真: 86 - 10 - 63965399

联系人: 杨焕文 郭铮 崔雅秋 任晓燕 郭靖茂

参展参会请联系组委会办公室: 北京企诚展览服务有限公司

电话: 86 - 10 - 64205651、64205642、64205643 传真: 86 - 10 - 64205644

联系人: 李敬宇 孙康 谢军 韩娟 李福民