

Pt(100)电极上乙二醇吸附和氧化的原位时间分辨 FTIRS 研究

樊友军 周志有 范纯洁 甄春花 陈声培 孙世刚*

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005. * 联系人, E-mail: sgsun@xmu.edu.cn)

摘要 运用原位时间分辨 FTIR 反射光谱在分子水平研究乙二醇(EG)在 Pt(100)单晶电极上吸附和氧化的动力学过程. 在 0.10 V 的时间分辨光谱中, 当 $t > 5$ s 于 2050 cm^{-1} 附近出现的红外谱峰归因于 EG 解离吸附产物线性吸附态 $\text{CO}(\text{CO}_L)$ 的红外吸收. 红外光谱特征及其变化还证实, 吸附态 CO 在 Pt(100)表面呈均匀分布; 当 $t > 70$ s 于 2342 cm^{-1} 附近出现 CO_2 的不对称伸缩振动谱峰, 指认为 EG 的直接氧化. 研究发现随着电位升高, 直接氧化逐渐成为主要反应途径, 使解离吸附反应削弱. 当电位高于 0.40 V 以后, EG 的氧化主要通过活性中间产物($-\text{COOH}$)的途径进行.

关键词 乙二醇 Pt(100)电极 解离吸附和氧化 原位时间分辨 FTIR 光谱

金属单晶面电极提供了原子排列结构明确的表面模型, 在电催化基础研究中占据十分重要的地位. 乙二醇(EG)分子的氧化可释放 10 个电子, 在直接燃料电池的应用和基础理论研究中受到重视. 在质子交换膜燃料电池(PEMFC)的强酸性环境中, Pt 是对醇类燃料电氧化活性最高的惟一稳定的金属催化剂^[1]. 大量文献报道了 EG 在各种不同表面结构 Pt 电极上的吸附和电催化氧化特性^[2~17]. 结果表明, EG 在 Pt 电极上的电催化氧化遵从双途径反应机理, 它的氧化包括一系列步骤生成几种 C1 和 C2 产物^[4~6,9]. 在酸性环境中, 若不发生 C—C 键的断裂, 乙二醇可经历一系列平行的 2 电子氧化步骤生成乙醇醛、乙二醛、乙醇酸、乙醛酸和草酸等中间产物, 最终完全氧化为 CO_2 . 与上述氧化脱氢路线平行发生的是, 吸附的乙二醇分子与 Pt 电极表面相互作用导致 C—C 键断裂(即发生解离吸附), 生成毒性中间体包括吸附态 $\text{CO}(\text{CO}_{ad})$ 和其他一些强吸附物种, 使 Pt 表面失活, 也即发生自毒化效应. 然而, 上述研究都主要集中在 Pt 电极的表面结构效应以及借助色谱^[9,12]、原位 FTIR 光谱^[2,3,6,10,12,13]和微分电化学质谱(DEMS)^[10]等方法检测 EG 电催化氧化反应的中间体和产物, 在分子水平认识 EG 在电催化剂上的表面过程亟待深入. 本文运用原位时间分辨 FTIR 反射光谱(TRFTIRS)研究 EG 在 Pt(100)单晶电极上的解离吸附和氧化过程, 获得其反应动力学的新数据.

1 实验

原位时间分辨红外光谱实验在 Nexus 870 FTIR

光谱仪(Nicolet)上进行, 配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器, 每张谱图由 10 次干涉图累加得到, 分辨率为 16 cm^{-1} . 结果光谱表示为 $\Delta R/R = (R_{E_2} - R_{E_1})/R_{E_1}$, R_{E_1} 和 R_{E_2} 分别为电位 E_1 和 E_2 下的单光束光谱. 以饱和甘汞电极(SCE)做参比. 每次测量前 Pt(100)电极均用氢-氧焰进行处理, 然后在一滴超纯水的保护下转入电解池中. 溶液由优级纯硫酸、分析纯乙二醇和 Milli-Q 超纯水配制. 所有测量均在室温(20°C)下进行.

2 结果与讨论

由电化学暂态动力学研究得到^[18], EG 在 Pt(100)电极上解离吸附反应的平均速率(\bar{v})随电位(E_{ad})变化呈火山形分布, 其最大值位于 0.10 V 附近, 当电位大于或小于该电位时 \bar{v} 均下降, 而当电位小于 -0.22 V 或大于 0.40 V 时, \bar{v} 趋近于零.

图 1(a)~(d)分别给出 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EG + $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中 Pt(100)电极在研究电位(E_2)为 0.10, 0.25, 0.40 和 0.90 V 时所得到的 TRFTIR 光谱. 从图 1(a)中 5 s 以后于 2050 cm^{-1} 附近观察到一个负向谱峰, 对应于 EG 在 Pt(100)电极上解离吸附产生的线性吸附态 CO (CO_L)的红外吸收^[2,3,6], 谱峰的强度随着反应时间(t)的推移逐渐增加, 当 $t > 100$ s 以后谱峰强度逐渐趋于稳定. 图中的负向单极谱峰及其变化指出, EG 在 Pt(100)单晶电极上于 -0.22 V 不发生解离吸附(否则将出现双极谱峰), CO_L 均在 0.10 V 下解离产生. 随着 t 的增加, 谱峰强度增加, 指示 CO_L

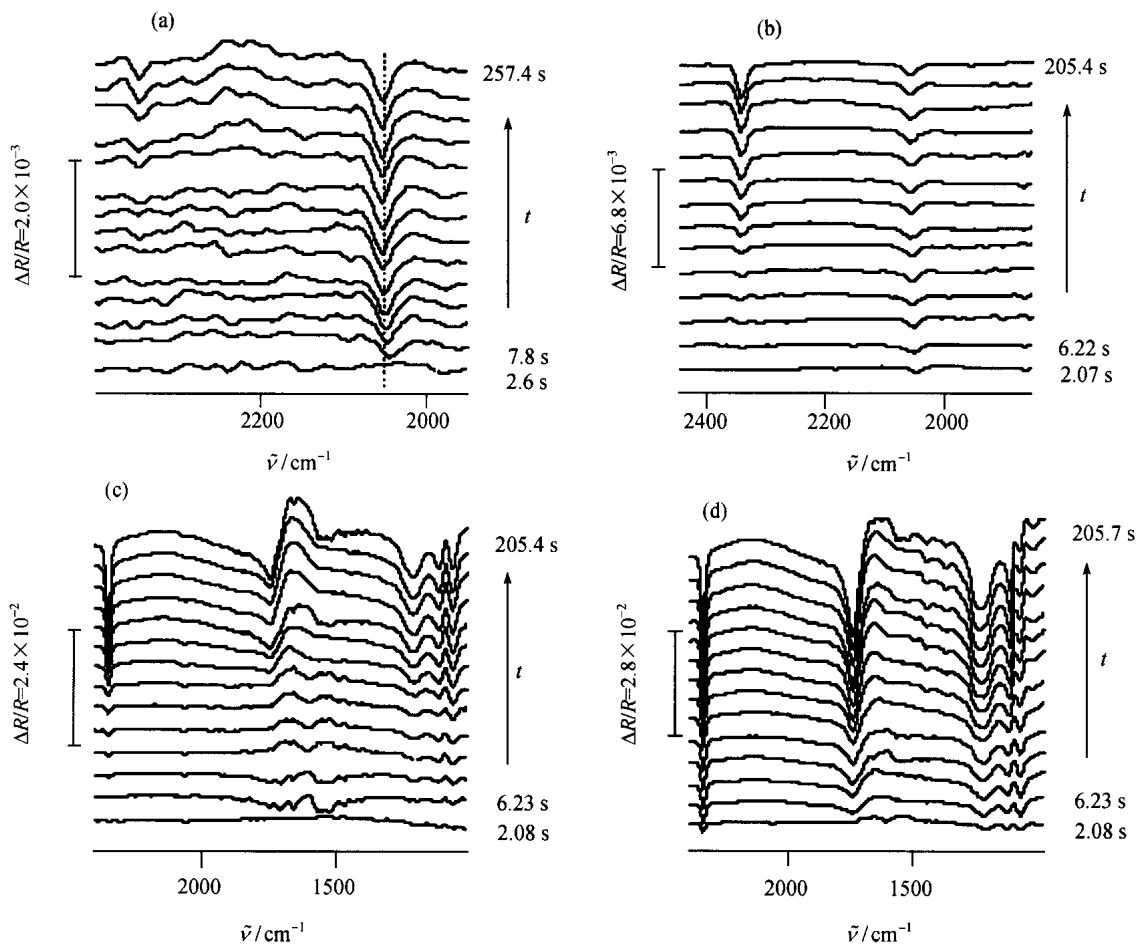


图1 Pt(100)电极上EG解离吸附和氧化的TRFTIR谱
 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EG} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4, E_1 = -0.22 \text{ V}, E_2 = 0.10 \text{ (a)}, 0.25 \text{ (b)}, 0.40 \text{ (c)}$ 和 0.90 V (d)

的量不断增加并累积于Pt(100)表面,当 t 达到一定值后表面 CO_L 的量趋于饱和.此外,观察到谱峰中心(ν_{CO})在反应初始阶段随着 t 的增加发生蓝移(从7.8 s时的 2042 cm^{-1} 移动到257.4 s时的 2054 cm^{-1}).显然,这是由于 CO_L 的覆盖度增加所引起,说明解离吸附产生的 CO_L 并未聚集成岛,在Pt(100)表面的吸附呈均匀分布.还发现图1(a)中除了主要存在的线性吸附态CO的谱峰外,在 $t > 70 \text{ s}$ 以后于 2342 cm^{-1} 附近还可观察到一个较小的负向谱峰,对应于EG直接氧化产物 CO_2 的红外吸收^[3-6],其强度随着 t 的增加逐渐增强. CO_2 谱峰的出现表明,即使在出现最大 $\bar{\nu}$ 值的电位下(即 0.10 V 附近)EG也能够被直接氧化,是解离吸附的竞争反应.图2(a)给出在该电位下电极表面上CO和 CO_2 谱峰的积分强度(I)随反应时间 t 的变化,可以看到此时电极表面上解离吸附产物 CO_L 的量明显大于EG直接氧化产物 CO_2 的量.

图1(b)中($E_2 = 0.25 \text{ V}$),同样观察到两个吸收谱峰,即位于 2050 cm^{-1} 附近的 CO_L 峰和 2342 cm^{-1} 附近对应薄层溶液中 CO_2 的红外吸收谱峰.可以看到 CO_L 谱峰强度仍然随着 t 增加而增大并很快趋于稳定,并且初始阶段时 ν_{CO} 也随着 t 的增加发生蓝移.与图1(a)中的结果相反,在反应初期就出现 CO_2 谱峰,其强度亦随着 t 的增加而逐渐增大,到反应后期其谱峰强度已明显大于 CO_L 的红外吸收.此电位下得到电极表面上CO和 CO_2 谱峰的积分强度(I)随反应时间 t 的变化如图2(b)所示,从图中可知,在所记录的时间窗口内, CO_2 谱峰的强度随着反应时间 t 的增加呈线性较快增长, CO_L 谱峰的强度随 t 的变化规律与 0.10 V 时的结果类似.另外,我们可以看到,大约当 $t > 60 \text{ s}$ 后,EG的直接氧化产物 CO_2 谱峰的强度开始明显高于 CO_L 谱峰的强度.

当 $E_2 = 0.40 \text{ V}$ 时,如图1(c)所示,可以观察到红

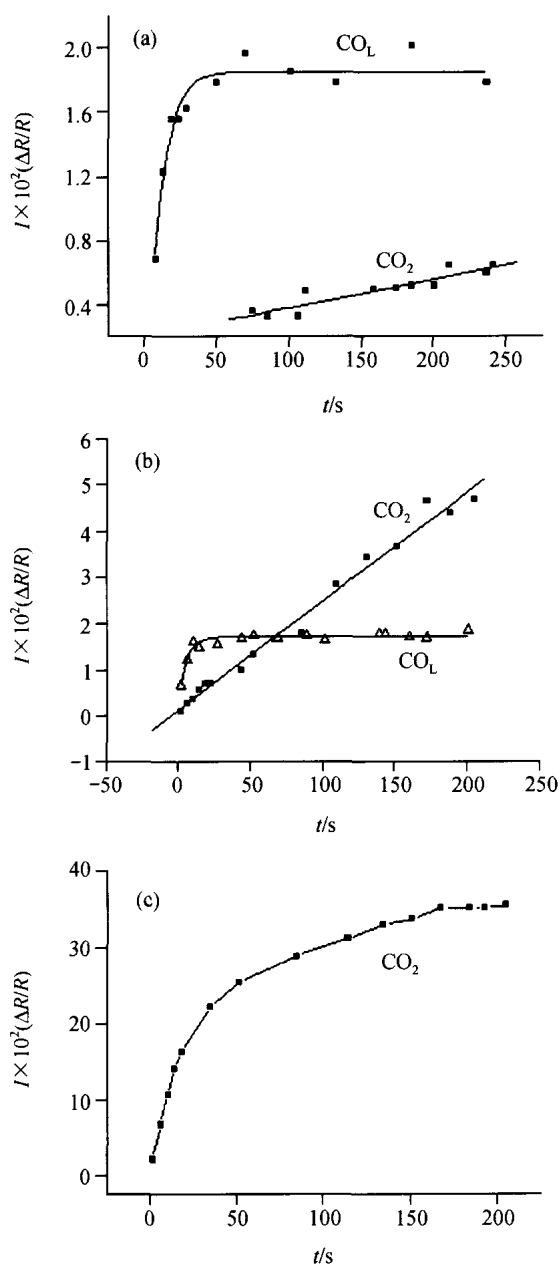


图 2 不同 E_2 电位下 Pt(100) 电极上 CO_L 和 CO_2 吸收峰的积分强度 (I) 随反应时间 t 的变化
(a) $E_2 = 0.10 \text{ V}$; (b) $E_2 = 0.25 \text{ V}$; (c) $E_2 = 0.75 \text{ V}$

外谱峰的数量明显增加, 并且所有的红外吸收均为负向谱峰, 除 CO_L 和 CO_2 谱峰外, 对其他谱峰的指认如下: 1740 和 1230 cm^{-1} 附近谱峰对应于羧酸中羧基的红外吸收^[4]; 1100 cm^{-1} 对应于溶液中 SO_4^{2-} 阴离子的伸缩振动^[19]; 1059 cm^{-1} 对应于伯醇中 C-O 的伸缩振动^[4]. 其中, 羧酸中的羧基和 CO_2 的谱峰强度随着 t 的增加而逐渐增大, 并且明显大于 $E_2 = 0.25 \text{ V}$ 时的谱峰强度, 表明当电位在 0.40 V 时 EG 直接氧化反应

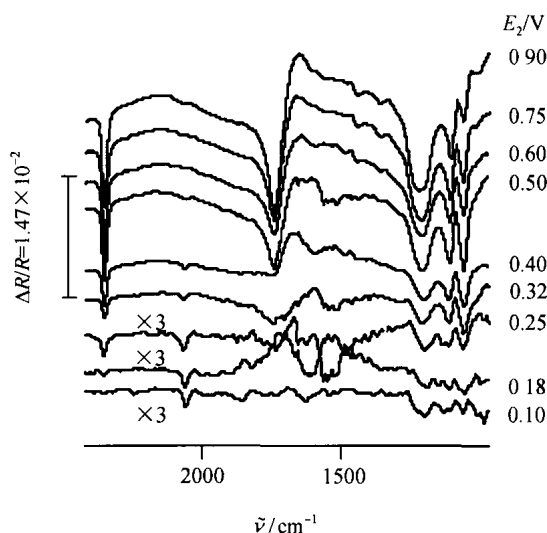


图 3 反应时间 $t = 60 \text{ s}$ 时 Pt(100) 电极上 EG 解离吸附和氧化的 TRFTIR 谱
 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EG} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4, E_1 = -0.22 \text{ V}, E_2$ 从 $0.10 \sim 0.90 \text{ V}$

的速率进一步增大, 相应地羧酸中间产物和 CO_2 的量显著增加, 并且随着 t 的延长这些物种的生成量也逐渐增大. 还发现位于 1100 和 1059 cm^{-1} 处的红外吸收谱峰随着 t 的增加也有逐渐增强的趋势, 归因于在 EG 氧化时引起溶液薄层中 H_2O 的消耗. 另外, 在 2050 cm^{-1} 附近几乎检测不到 CO_L , 这可从以下三个方面得到说明: (1) 在此电位下 EG 在 Pt(100) 表面上解离吸附的速率已相当小^[18]; (2) EG 解离吸附产生的 CO_L 也开始被氧化; (3) EG 解离吸附与其直接氧化反应发生竞争, 而后者是通过活性中间产物的途径(红外检测到主要为含 $-\text{COOH}$ 物种)直接氧化完成的. 随着研究电位 E_2 的进一步升高(图 1(d)), 上述红外谱峰强度随 t 增加而增大的趋势愈来愈快, 这一点从图 3 中给出的反应时间 $t = 60 \text{ s}$ 时不同电位 (E_2) 下的原位时间分辨 FTIR 光谱的比较可以清楚地看到. 但是当电位升高到一定程度时, 在所研究的时间窗口内 EG 氧化产物的量逐渐趋于稳定. 图 2(c) 中 $E_2 = 0.75 \text{ V}$ 时 CO_2 谱峰的积分强度随反应时间 t 的变化表明, 当 $t > 100 \text{ s}$ 后, 氧化产物 CO_2 的量已开始趋于稳定, 而在此电位下, 红外光谱已检测不到 Pt(100) 表面上 CO_{ad} 的存在.

3 结论

本文的原位时间分辨 FTIR 反射光谱研究结果表明, EG 在 Pt(100) 上解离吸附产物主要为线性吸附态 $\text{CO}(\text{CO}_L)$. 当研究电位为 0.10 V 时, 在 5 s 以后于

2050 cm^{-1} 附近出现的负向谱峰对应于EG在Pt(100)电极上解离吸附产生的 CO_L 的红外吸收,谱峰强度随着反应时间 t 的推移逐渐增加.并且谱峰中心在反应初始阶段随着 t 的增加发生蓝移.这一结果指出 θ_{CO} 随着 CO_L 的覆盖度而变化,并且 CO_L 在Pt(100)表面呈均匀分布.此外,在 $t > 70 \text{ s}$ 以后于2342 cm^{-1} 附近出现 CO_2 的不对称伸缩振动谱峰,归因于EG的直接氧化.显然,这是解离吸附的竞争反应.随着研究电位不断升高,EG直接氧化逐渐成为主要反应,到达电极表面的EG分子更多的是被直接氧化为 CO_2 ,使解离吸附反应削弱.当电位高于0.40 V时,到达电极表面的EG分子几乎可全部被氧化为 CO_2 ,此时EG的氧化主要通过活性中间产物(含 $-\text{COOH}$ 物种)的途径进行.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:20373059,90206039)和国家重点基础研究发展规划(批准号:2002CB211804)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Lamy C, Lima A, LeRhun V, et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cell (DAFC). *J Power Sources*, 2002, 105: 283~296
- 2 Hahn F, Beden B, Kadirgan F, et al. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol: Part III. In-situ infrared reflectance spectroscopic study of the strongly bound species resulting from its chemisorption at a platinum electrode in aqueous medium. *J Electroanal Chem*, 1987, 216: 169~180
- 3 Christensen P A, Hamnett A. The oxidation of ethylene glycol at a platinum electrode in acid and base: An in situ FTIR study. *J Electroanal Chem*, 1989, 260: 347~359
- 4 陈爱成, 孙世刚. 乙二醇在铂电极上吸附和氧化过程的现场 FTIR 反射光谱研究(I)——酸性介质. *高等学校化学学报*, 1994, 15(3): 401~405
- 5 陈爱成, 孙世刚. 乙二醇在铂电极上吸附和氧化过程的现场 FTIR 反射光谱研究(II)——碱性介质. *高等学校化学学报*, 1994, 15(4): 548~551
- 6 Wieland B, Lancaster J P, Hoaglund C S, et al. Electrochemical and infrared spectroscopic quantitative determination of the Platinum-catalyzed ethylene glycol oxidation mechanism at CO adsorption potentials. *Langmuir*, 1996, 12: 2594~2601
- 7 Horányi G, Kazarinov V E, Vassiliev Y B, et al. Electrochemical and adsorption behaviour of ethylene glycol and its oxidative derivatives at platinum electrodes: Part II. Electrocatalytic transformations under steady-state experimental conditions at a platinized platinum electrode in acid medium. *J Electroanal Chem*, 1983, 147(1-2): 263~278
- 8 Lebedeva N P, Kryukova G N, Tsybulya S V, et al. Effects of microstructure in ethylene glycol oxidation on graphite supported platinum electrodes. *Electrochim Acta*, 1998, 44(8-9): 1431~1440
- 9 Cherstiouk O V, Savinova E R, Kozhanova L A, et al. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on dispersed Pt: Determination of the reaction products. *React Kinet Catal Lett*, 2000, 69(2): 331~338
- 10 Gootzen J F E, Visscher W, Vanveen J A R. Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry. *Langmuir*, 1996, 12(21): 5076~5082
- 11 Beltowska-Brzezinska M, Luczak T, Holze R. Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum. *J Appl Electrochem*, 1997, 27: 999~1011
- 12 Dailey A, Shin J, Korzeniewski C. Ethylene glycol electrochemical oxidation at platinum probed by ion chromatography and infrared spectroscopy. *Electrochim Acta*, 1998, 44: 1147~1152
- 13 Gootzen J F E, Wonders A H, Cox A P, et al. On the adsorbates formed during the platinum catalyzed (electro)oxidation of ethanol, 1,2-ethanediol and methyl- α -D-glucopyranoside at high pH. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, 127(1-3): 113~131
- 14 Orts J M, Fernandez-Vega A, Feliu J M, et al. Electrochemical oxidation of ethylene glycol on Pt single crystal electrodes with basal orientations in acidic medium. *J Electroanal Chem*, 1990, 290(1-2): 119~133
- 15 Markovic N M, Avramov-Ivic M L, Marinkovic N S, et al. Structural effects in electrocatalysis: Ethylene glycol oxidation on platinum single-crystal surfaces. *J Electroanal Chem*, 1991, 312(1-2): 115~130
- 16 Sun S G, Chen A C, Huang T S, et al. Electrocatalytic properties of Pt(111), Pt(332), Pt(331) and Pt(100) single crystal electrodes towards ethylene glycol oxidation in sulphuric acid solutions. *J Electroanal Chem*, 1992, 340: 213~226
- 17 Sun S G, Chen A C. Effects of ethylene glycol (EG) concentration and pH of solutions on electrocatalytic properties of Pt(111) electrode in EG oxidation—a comparison study with adjacent planes of platinum single crystal situated in [110] and [011] crystallographic zones. *Electrochim Acta*, 1994, 39(7): 967~973
- 18 Fan Y J, Zhou Z Y, Zhen C H, et al. Kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt(100) electrode surface in sulfuric acid solutions. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 4659~4666
- 19 Iwasita T, Nart F C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. *Progr Surf Sci*, 1997, 55: 271~340

(2004-10-29 收稿, 2005-03-21 收修改稿)