

文章编号: 0253-9837(2002)02-0157-05

Pt 电极上吸附原子对仲丁醇电催化氧化性能的影响

陈国良¹, 林 珩¹, 林 洵¹, 许振芳¹, 陈声培²

(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)

摘要: 运用电化学循环伏安和石英晶体微天平研究了 HClO₄ 溶液中仲丁醇在 Pt 电极及以 Sb 和 S 吸附原子修饰的 Pt(Pt/Sb_{ad} 和 Pt/S_{ad}) 电极上的电催化氧化过程. 从电极表面质量变化可以看出, 仲丁醇的氧化与电极表面的氧物种有着极其密切的关系. Pt 电极表面 Sb 吸附原子可在较低的电位下吸附氧, 明显提高仲丁醇的氧化活性. 与 Pt 电极相比, Sb 吸附原子修饰的 Pt 电极使仲丁醇氧化的峰电位负移约 100 mV. 相反, Pt 电极表面 S 吸附原子的氧化会消耗表面氧物种, 抑制仲丁醇的氧化. 从电极表面质量变化提供了吸附原子电催化作用的数据.

关键词: 石英晶体微天平, 铂电极, 修饰电极, 仲丁醇, 电催化氧化

中图分类号: O643/O646 文献标识码: A

Study on Electrocatalytic Oxidation of *sec*-Butyl Alcohol on Pt Electrode Modified with Adatoms

CHEN Guoliang^{1*}, LIN Heng¹, LIN Xun¹, XU Zhenfang¹, CHEN Shengpei²

(1 Department of Chemistry, Zhangzhou Normal College, Zhangzhou 363000, Fujian, China;

2 State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The processes of adsorption and oxidation of *sec*-butyl alcohol on Pt electrode and Pt electrodes modified with Sb and S (Pt/Sb_{ad} and Pt/S_{ad}) were studied by using cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The results demonstrated that the oxidation of *sec*-butyl alcohol depends strongly on oxidation states of electrode surface. Sb adatoms on Pt surface can adsorb oxygen at relatively low potentials, and exhibit catalytic effects for *sec*-butyl alcohol oxidation. In comparison with the case of Pt electrode, the oxidation peak potential of *sec*-butyl alcohol on Pt surface modified with Sb was negatively shifted about 100 mV. On the contrary, the oxidation of S adatoms consumes oxygen species on Pt electrode surface. As a consequence, the oxidation of *sec*-butyl alcohol was inhibited by the presence of S_{ad}. The EQCM studies provided quantitative results of surface mass changes during *sec*-butyl alcohol oxidation, and have thrown new light on elucidating different effects of adatoms Sb_{ad} and S_{ad} on Pt electrode towards *sec*-butyl alcohol oxidation.

Key words: electrochemical quartz crystal microbalance, platinum electrode, modified electrode, *sec*-butyl alcohol, electrocatalytic oxidation

电极的表面结构是影响其电催化活性的重要因素, 采用欠电位吸附(UPD)原子^[1]和不可逆吸附(IRD)原子^[2]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 可在开路条件下不可逆吸附于铂电极表面, 结合电化学剥离方法可以方便地制备不同覆盖度的电催化剂, 受到了较广泛的关注^[3,4]. 20 世纪 60 年代以来, 有机小分子的电催化氧化一直是个比较活跃的研究课题之一. 有机小分子醇类在铂电极上的吸附

和氧化过程既具有基础理论研究价值又有潜在的电化学能源(如直接燃料电池)及合成方面的应用前景^[5,6]. 含四个碳原子的醇具有较多的异构体, 因而对电催化中分子结构效应的研究具有特殊的意义^[7]. 电化学石英晶体微天平(EQCM)^[8,9]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. 它从一个新的角度对电极表面的变化和反应历程提供定量的数据, 对于深入认识电化学反应机理十分重要, 具有其它方法所不能比拟的优点. 然而,

收稿日期: 2001-09-06. 第一作者: 陈国良, 男, 1964 年生, 硕士, 副教授.

联系人: 陈国良. Tel: (0596) 2591240; Fax: (0596) 2026037; E-mail: cheng259@263.net.

基金项目: 国家自然科学基金(29833060)、教育部博士点专项科研基金(1999038403)和福建省教委科研基金资助项目(K2001101).

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由于有机小分子氧化的复杂性,迄今只有少数文献报道了用 EQCM 方法研究甲醇^[10]和葡萄糖^[10,11]等分子在 Pt 电极上的氧化.我们曾用原位 FT-IR, CV(电化学循环伏安实验)和 EQCM 等方法研究了酸性和碱性介质中乙醇、甲醇和正丙醇等在 Pt, 纳米 Pt/GC 及其修饰电极上的吸附和氧化^[12~15]. 本文报道用 CV 和 EQCM 技术,从定量的角度研究仲丁醇在多晶 Pt 和以 Sb 及 S 吸附原子修饰的 Pt 电极上的吸附和氧化,获得了吸附原子电催化作用的新数据.

1 实验部分

电化学循环伏安实验采用 M270 软件控制的 PARC-263A 型(EG&G 公司)恒电位仪在三电极玻璃电解池中进行.扫描速度为 50 mV/s.对电极为 Pt 黑电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).EQCM 实验在 QCA917 型 EQCM 仪(EG&G 公司)上进行,通过 M270 软件及 GPIB 接口卡(EG&G 公司)与计算机及 PARC-263A 型恒电位仪(EG&G 公司)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(EG&G 公司),基频 $f_0 = 9$ MHz,在溶液中 $f_0 = 8.87$ MHz,几何面积约为 0.2 cm^2 .根据 Sauerbrey 方程^[8],当频率变化 $\Delta f < 2\%$ f_0 时, Δf (Hz) 与电极表面的质量变化 Δm (g/cm^2) 之间的关系为 $\Delta m = -S\Delta f$.其中 S 为质量灵敏因子,在溶液中 $S = 5.62 \times 10^{-9} (\text{g}/\text{cm}^2)/\text{Hz}$.实验前通高纯氮气 20 min 以除去溶液中的氧,测试过程中液面由高纯氮气加以保护.溶液由分析纯仲丁醇, NaOH, Na_2S , Sb_2O_3 , HClO_4 , 优级纯硫酸和超纯

水($\kappa = 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制. Sb(III) 或 S(II) 溶液是将 Sb_2O_3 溶于热浓硫酸中或将 Na_2S 溶于 NaOH 溶液中配制而成.

Sb 或 S 修饰的实验步骤如下: AT-cut 石英晶体 Pt 电极经 HClO_4 溶液(0.1 mol/L)在 $-0.25 \sim 1.20 \text{ V}$ 电位区间循环伏安扫描至稳定后,移到 Sb^{3+} (1 mmol/L)- H_2SO_4 (0.1 mol/L) 或 S^{2-} (1 mmol/L)- NaOH (0.1 mol/L) 溶液中,在不加电位的情况下,吸附 10 min 后取出,用超纯水冲洗后转移到 HClO_4 (0.1 mol/L) 的电解池中,在低电位范围 ($-0.25 \sim 0.1 \text{ V}$) 内进行电化学还原,以便形成吸附的 Sb 或 S 原子.未修饰的及 Sb 或 S 原子修饰的 Pt 电极在 HClO_4 (0.1 mol/L)-*sec*-BuOH (0.1 mol/L) 溶液中进行电催化实验时,电极电位控制在 $-0.25 \sim 1.20 \text{ V}$ 间循环扫描.

2 结果与讨论

2.1 仲丁醇在 Pt 电极上的电氧化 图 1 给出 Pt 电极在 HClO_4 (0.1 mol/L)-*sec*-BuOH (0.1 mol/L) 溶液中吸附和氧化的循环伏安曲线和表面质量变化曲线.从图 1(a) 可以看出,在 $-0.25 \sim 0.1 \text{ V}$ 的氢吸脱附电位区间,由于仲丁醇的存在,氢在 Pt 电极上的吸脱附电流几乎完全被抑制.这说明在低电位时仲丁醇或其解离产物会吸附在电极表面并抑制氢的吸脱附.第一周正向电位扫描时,仲丁醇的氧化在 0.48 和 1.08 V 处给出两个氧化电流峰(I 和 II),峰电流分别为 16.7 和 $12.8 \text{ A}/\text{m}^2$. Li 等^[16] 的研究结果指出,在不同的电位区间,在 Pt 电极表面氧化形成的各种氧化物种,导致不同醇的氧化都给

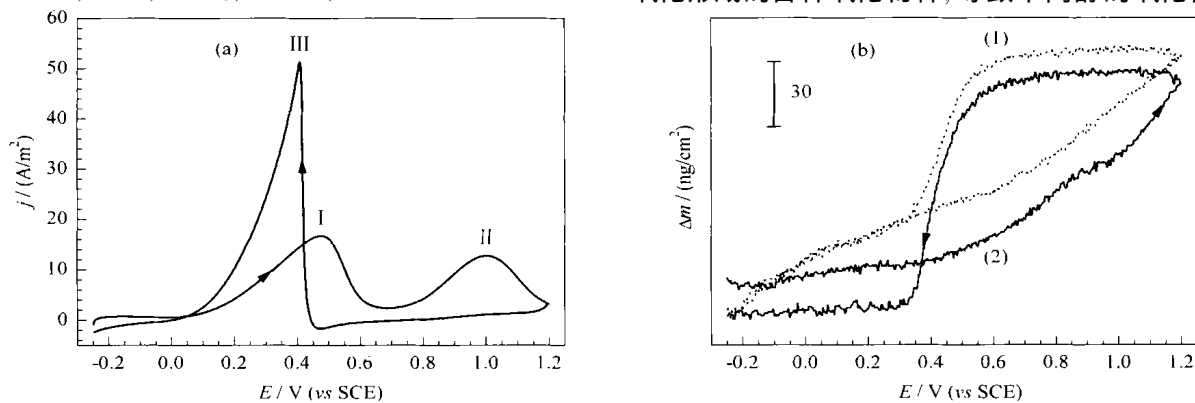


图 1 Pt 电极在 HClO_4 (0.1 mol/L)-仲丁醇(0.1 mol/L) 溶液中的 CV 曲线和 Δm 曲线

Fig 1 Cyclic voltammogram (CV) (a) and Δm variation (b) of Pt electrode in HClO_4 (0.1 mol/L)-*sec*-BuOH (0.1 mol/L) solution (Sweep rate 50 mV/s)

出如图 1(a) 中的电流峰 I 和 II, 但峰值大小随着醇分子结构的不同而改变. 因此, 较难将峰 I 和 II 归属为某一中间物种的氧化. 事实上, 醇的氧化与 Pt 表面生成不同的氧物种密切相关. 负向电位回扫时, 首先在 0.47 V 附近出现一个较小的 Pt 电极表面氧物种的还原电流峰. 该还原峰的电量明显要比溶液中没有仲丁醇时(图略)小, 说明仲丁醇的氧化需消耗 Pt 电极表面的吸附氧物种, 从而可推测仲丁醇的氧化需有表面吸附氧物种参与. 紧接着在 0.41 V 出现一个仲丁醇的氧化电流峰 III, 峰电流为 51.4 A/m².

由图 1(b) 可以看出, 在电位小于 0.3 V 时, Δm 出现微小的上升趋势. 与 HClO₄ 溶液(0.1 mol/L) 中相同电位区间 Pt 表面质量的增加相比(图 1(b) 中虚线(1)), 证明仲丁醇或其解离产物在电极上的吸附抑制了 H, H₂O 及其它物种的吸脱附^[17, 18]. 进一步升高电位, Δm 开始增大: 当 $E < 0.5$ V 时, Pt 电极表面开始氧化但不显著; 当 $E > 0.50$ V 时, Pt 表面显著氧化, 使仲丁醇的氧化加速, 此时表面质量的增加既包含有仲丁醇氧化、再吸附的贡献, 也包含有 Pt 表面氧化产生吸附氧物种的贡献. 当氧化产物 CO₂ 等从表面脱附后, 溶液中的仲丁醇又会继续吸附在电极表面而氧化, 致使 Δm 不会因为仲丁醇的进一步氧化而突然减少. 在 0.5~1.20 V 区间, 表面质量共增加 76.6 ng/cm². 负向电位扫描时, 在 1.20~0.60 V 区间, Δm 基本保持恒定, 与 CV 曲线没有氧化还原电流相对应. 进一步降低电位时, Pt 表面氧物种还原脱附, 电极表面质量减少, Δm 减小. 同时, 对应电流峰 III 的仲丁醇氧化进一步消耗

电极表面的氧物种, 致使 Δm 进一步减小. 在 $E < 0.30$ V 区间, 仲丁醇的存在使表面质量减少, 说明 Pt 表面有仲丁醇再吸附. 另外, 还可观察到电位循环一周后, HClO₄ 溶液(0.1 mol/L) 中的终点频率与起点频率重复(即表面质量不变). 而在含仲丁醇的溶液中, 终点频率比起点频率增大 2.5 Hz(即表面质量减少 13.2 ng/cm²). 这说明经过一周电位循环后, 仲丁醇(或其解离产物)的吸附量有所减少.

2.2 仲丁醇在 Pt/Sb_{ad} 电极上的电氧化 图 2 为 Pt/Sb_{ad} 电极在 HClO₄(0.1 mol/L)-*sec*-BuOH(0.1 mol/L) 溶液中吸附和氧化的循环伏安曲线和表面质量变化曲线. 从 CV 曲线(三次扫描)可以看出, 在第一周电位扫描中, 氧化电流峰 I 的峰电位为 0.38 V, 比 Pt 电极上仲丁醇氧化峰电位 I 负移了 0.10 V. 在 0.96 V 处附近观察到电流峰 II, 与图 1(a) 相比, 峰 II 电位负移了约 0.05 V. 在负向电位扫描中, 首先在 0.43 V 出现一个小的 Pt 电极表面氧物种的还原峰, 紧接着在 0.32 V 出现仲丁醇的氧化峰 III, 峰电位比图 1(a) 中负移了约 0.09 V. 随后的电位扫描中, Pt 电极表面吸附的 Sb 已部分脱附, 此时可观察到氧化峰(I 和 II)的峰电位几乎不变, 而峰 III 的峰电位正移. 上述结果说明: Sb 在 Pt 上的吸附使仲丁醇的 3 个氧化峰峰电位均负移, 表现出明显的电催化活性. 这可能是由于吸附一个 Sb 原子占据 3 个 Pt 表面位, 故即使在饱和吸附的情况下, Sb 也没有完全覆盖 Pt 表面位; 又由于 Sb 可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, 故使仲丁醇在电极上的氧化提前.

由图 2(b) 可以看出, 在 -0.25~0.1 V 电位区

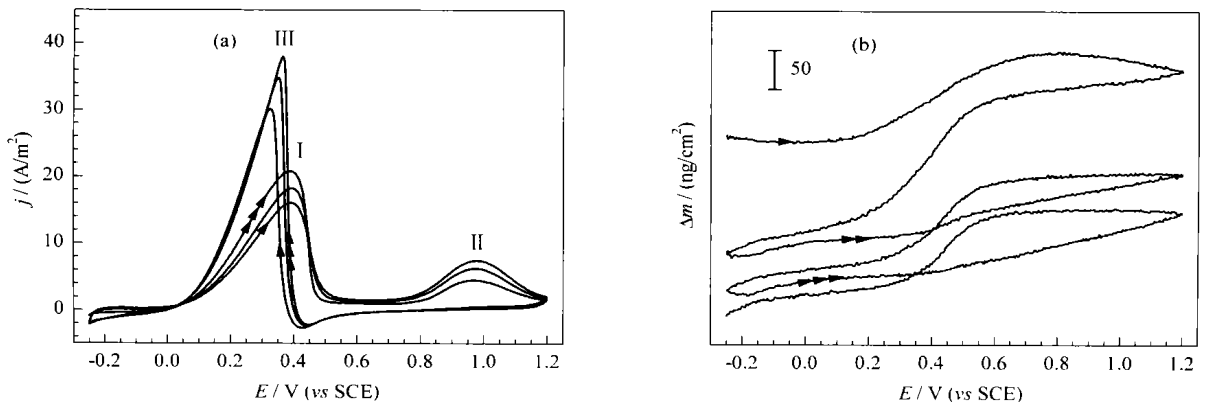


图 2 Pt/Sb_{ad} 电极在 HClO₄(0.1 mol/L)-仲丁醇(0.1 mol/L) 溶液中的 CV 曲线和 Δm 曲线
Fig 2 CV (a) and Δm variation (b) of Pt/Sb_{ad} electrode in HClO₄(0.1 mol/L)-*sec*-BuOH(0.1 mol/L) solution
(Sweep rate 50 mV/s)

间, Δm 基本保持不变, 与图 1(b) 类似. 但是, 当 $E > 0.1 \text{ V}$ 时, Δm 开始增大. 这归因于 Pt 电极表面吸附的 Sb 原子已开始氧化, 使电极表面的质量增加. 同时, 由于 Sb 的氧化提供了仲丁醇氧化所需的表面氧物种, 从而催化仲丁醇发生氧化. 还可以看出, 当电位从 0.80 V 正扫到 1.20 V 以及从 1.20 V 负扫到 0.56 V 时, Δm 仅呈微弱变化的趋势. 这可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 0.56 V 负扫到 0.2 V 时, Δm 急剧减小. 这是由于 Pt 电极表面氧物种与 Sb 氧化物种的还原以及部分 Sb 原子的脱附之故. 经过一周电位扫描后, 终点频率比起点频率增大 16.0 Hz , 即表面质量减少了 101.1 ng/cm^2 . 这进一步证明部分 Sb 原子已从电极表面脱附.

2.3 仲丁醇在 Pt/S_{ad} 电极上的电氧化 Pt/S_{ad} 电极在 $\text{HClO}_4 (0.1 \text{ mol/L})$ -*sec*-BuOH (0.1 mol/L) 溶液中吸附和氧化的循环伏安曲线和表面质量变化曲线如图 3 所示. 由图 3(a) 可以看出, 在 Pt/S_{ad} 电极上, 由于 S 原子的饱和吸附, 在第一周正向电位扫描中, 仅在 $0.76 \sim 1.00 \text{ V}$ 间观察到一个宽的氧化电流峰; 在第一周负向电位扫描时则只观察到一个极小的氧的还原峰, 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, 使仲丁醇在 Pt 上的氧化受到抑制. 在第二周正向电位扫描(此时电极表面吸附的 S 原子已部分脱附, 这可从图 3(b) Δm 曲线得到证明)时, 在 0.71 和 1.00 V 附近出现两个较大的氧化电流峰(I 和 II), 峰电流分别为 28.8 和 9.7 A/m^2 ; 在负向电位扫描时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 0.33 V 附近出现仲丁醇氧化峰 III 峰电流为 12.5 A/m^2 . 在第三

周电位扫描时, 由于又有部分 S_{ad} 从 Pt 表面脱附, 仲丁醇的氧化峰(II 和 III) 的峰电流增大, 但峰电位不变; 而峰 I 的峰电位负移, 峰电流略有减小. 可见, Pt 电极表面部分覆盖 S 原子时, 其对仲丁醇氧化的影响比 Sb 原子的影响更复杂. 另外, 从氧化峰 II 的变化可进一步说明, 仲丁醇的氧化同电极表面的氧物种有着密切的关系. 这是因为在低电位下 S_{ad} 毒化 Pt 电极表面, 抑制了仲丁醇的氧化; 随着电位的升高和扫描次数的增加, S 从电极表面氧化并逐渐脱附, 从而使得 Pt 电极上的氧物种能参与仲丁醇的氧化.

由图 3(b) 可以看出, 第一周正向电位扫描时, 在 $-0.25 \sim 1.00 \text{ V}$ 区间 Δm 基本保持不变; 从 1.00 V 开始 Δm 逐渐增大. 从图 3(a) 可知, S_{ad} 的氧化约从 0.5 V 开始; 这可能是由于在 $0.5 \sim 1.00 \text{ V}$ 电位区间, S_{ad} 的氧化电流很小, 基本没有引起电极表面质量发生变化. $E > 1.00 \text{ V}$ 时, 由于 S_{ad} 的氧化(吸附氧)而使电极的表面质量增加; 从 1.00 V 至 1.20 V , 表面质量增加了 58.1 ng/cm^2 . 在负向电位扫描时, 虽然没有 Pt 电极表面物种发生还原, 但 Δm 仍不断下降, 与 Pt/Sb_{ad} 电极上的特征相似. 这也是由于 S_{ad} 氧化物种在电位负移时逐渐从电极表面脱附, 使电极表面质量减少, 其中氢区中的质量下降可能是由于 S_{ad} 氧化物种发生还原引起的. 经过一周电位循环后, 频率增加 21.3 Hz , 对应的表面质量减少 120.0 ng/cm^2 , 说明此时表面部分吸附的 S 原子已从电极表面脱附, 导致表面质量减少. 第二周和第三周电位扫描时的 Δm 变化与第一周电位扫描时的变化相似, 只是 Δm 数值不同而已.

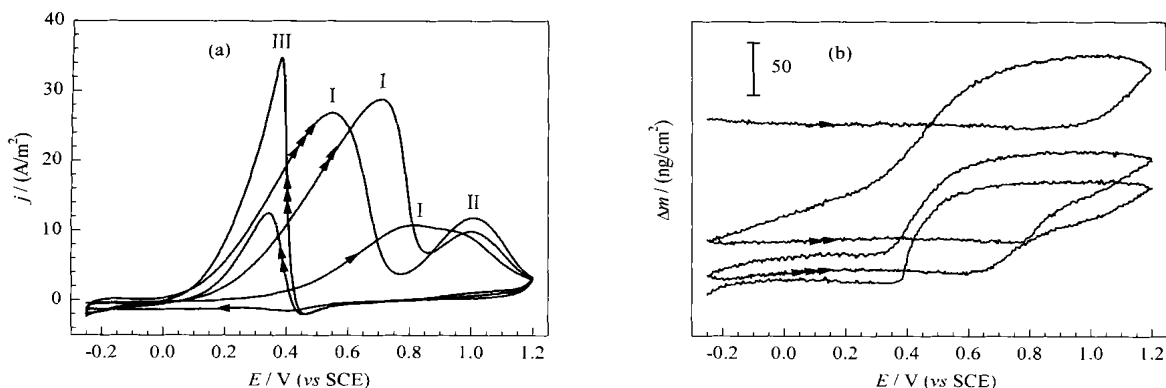


图 3 Pt/S_{ad} 电极在 $\text{HClO}_4 (0.1 \text{ mol/L})$ -仲丁醇 (0.1 mol/L) 溶液中的 CV 曲线和 Δm 曲线
Fig 3 CV (a) and Δm variation (b) of Pt/S_{ad} electrode in $\text{HClO}_4 (0.1 \text{ mol/L})$ -*sec*-BuOH (0.1 mol/L) solution
(Sweep rate 50 mV/s)

参 考 文 献

- 1 Watanabe M, Furuuchi Y, Motoo S. *J Electroanal Chem*, 1985, **191**(2): 367
- 2 Janssen M M P, Moolhuysen J. *Electrochim Acta*, 1976, **21**(7): 861, 869
- 3 孙世刚, 林岩. 自然科学进展(Sun Sh G, Lin Y. *Progr Natur Sci*), 1992, **2**(3): 235
- 4 Lin W F, Sun Sh G, Tian Zh W. *J Electroanal Chem*, 1994, **364**(1/2): 1
- 5 McNicol B D. *J Electroanal Chem*, 1981, **118**: 71
- 6 Parsons R, VanderNoot T. *J Electroanal Chem*, 1988, **257**(1/2): 9
- 7 Hilmi A, Belgsir E M, Léger J M, Lamy C. *J Electroanal Chem*, 1995, **380**(1/2): 177
- 8 Bruckenstein S, Shay M. *Electrochim Acta*, 1985, **30**(10): 1295
- 9 Wu Q H, Sun Sh G, Xiao X Y, Yang Y Y, Zhou Zh Y. *Electrochim Acta*, 2000, **45**(22/23): 3683
- 10 Wilde C P, Zhang M. *J Electroanal Chem*, 1992, **340**(1/2): 241
- 11 Wilde C P, Zhang M. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1993, **89**(2): 385
- 12 陈国良, 孙世刚, 陈声培, 周志有. 电化学(Chen G L, Sun Sh G, Chen Sh P, Zhou Zh Y. *Electrochemistry*), 2000, **6**(4): 406
- 13 陈国良, 陈声培, 周志有, 甄春花, 孙世刚. 电化学(Chen G L, Chen Sh P, Zhou Zh Y, Zhen Ch H, Sun Sh G. *Electrochemistry*), 2001, **7**(1): 96
- 14 陈国良, 孙世刚, 陈声培, 周志有. 应用化学(Chen G L, Sun Sh G, Chen Sh P, Zhou Zh Y. *Chin J Appl Chem*), 2001, **18**(6): 432
- 15 陈国良, 陈声培, 甄春花, 周志有, 孙世刚. 化学学报(Chen G L, Chen Sh P, Zhen Ch H, Zhou Zh Y, Sun Sh G. *Acta Chim Sin*), 2001, **59**(8): 1253
- 16 Li N H, Sun Sh G, Chen Sh P. *J Electroanal Chem*, 1997, **430**(1/2): 57
- 17 Gloaguen F, Léger J M, Lamy C. *J Electroanal Chem*, 1999, **467**(1/2): 186
- 18 Shimazu K, Kita H. *J Electroanal Chem*, 1992, **341**(1/2): 361

(Ed WGZh)

编辑部变更电话通知

本刊编辑部电话与传真号码现已更改, 新的电话号码为(0411) 4379240, 传真号码为(0411) 4379021, 望广大作者、读者、广告客户、审稿专家和编委周知.

《催化学报》编辑部

2002年1月