

纳米薄膜合金电极上二氧化碳电催化还原的红外光谱研究*

陈声培 夏盛清 孙世刚**

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

摘要 运用电化学循环伏安和原位 FTIR 反射光谱, 研究 CO₂ 的电催化还原过程。结果表明, 纳米薄膜合金材料 Sb-Pb-Pt/GC 对 CO₂ 还原具有较高的活性。还原产物以小分子羧酸和伯醇为主。

关键词 原位 FTIRs, CO₂, 电催化反应, Sb-Pb-Pt/GC

二氧化碳的催化还原是近年来普遍受到关注的前沿课题, 尤其在以 Pt, Rh 等过渡金属作为电催化剂, 对 CO₂ 电催化还原过程进行了较多的研究^[1,2]。在这些电极的催化还原产物中, 一氧化碳仍为主要的产物。据报道 Cu 上可有效地还原二氧化碳至烃类分子^[3]。然而, 其还原电位亦在 -1.0 V 以后, 且无法避免 CO 副产物的生成。本文采用电化学共沉积方法制备 (Sb-Pb-Pt/GC) 多元表面合金催化剂, 通过电化学循环伏安和电化学原位红外光谱技术, 对该催化剂的活性及还原产物进行研究, 结果表明该催化剂对二氧化碳的加氢还原表现出较高的催化活性。二氧化碳还原主要生成羧酸和醇类小分子, 且避免了一氧化碳副产物的生成。

1 实验部分

电化学原位红外反射光谱实验在配备液氮冷却的 MCT-B 型检测器和 Gopher 光源的 Nicolet 730 红外仪上进行, 由自

行编制的基于 OMINIC 系统的软件控制。自行研制纳米薄膜合金电催化剂, 即在 GC 表面沉积纳米 Pt 薄膜或者纳米 (Sb-Pb-Pt) 薄膜合金, 分别记为: (Pt/GC) 和 (Sb-Pb-Pt/GC)。参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。测量在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 纳米薄膜电催化剂还原 CO₂ 的循环伏安特征

CO₂ 在 (Sb-Pb-Pt/GC) 电极上还原后, 产物氧化的循环伏安曲线如图 1a 所示, 在正向和负向电位扫描中, 都在 -0.1、0.18 和 0.3 V 出现三个氧化电流峰。其中 -0.1 V 的电流峰在负向扫描中迅速减小, 而其余两个电流峰在正向和负向电位扫描中均给出较强的氧化电流。说明 CO₂ 在表面合金电极上还原的主要产物为在 0.18 V 与 0.3 V 的发生氧化的产物。

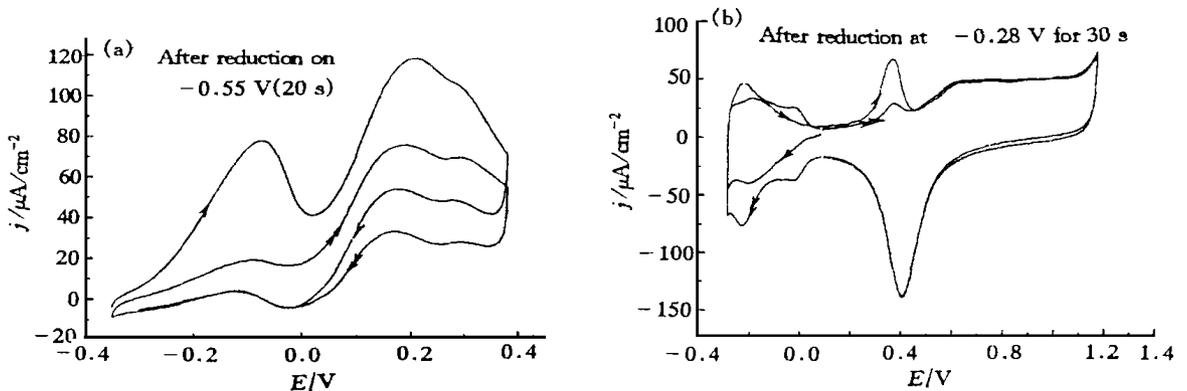


Fig 1 Cyclic voltammograms of oxidation of CO₂ reduced products on (a) Sb-Pb-Pt/GC electrode and (b) Pt/GC electrode, in the solution of 0.1 mol L⁻¹ HClO₄+ CO₂ (saturated), sweep rate 50 mV s⁻¹

据有关文献 [2] 报道, CO₂ 在 Pt 表面的主要还原产物是 CO, 而在我们制备的纳米薄膜合金电极上, CO₂ 的还原

2000-01-30 收, 2000-05-09 接受; 陈声培, 1954 年生, 厦门大学化学系副教授

* 国家自然科学基金 (29973035) 和福建省基金 (E9910003) 资助 ** 通信联系人

产物却表现出典型的有机小分子氧化峰形, 明显不同于一氧化碳产物的氧化。为了便于比较, 做了 Pt/GC 上 CO_2 还原产物的氧化循环伏安曲线, 如图 1b 所示。可观察到一个位于 0.4 V 附近的 CO_{ad} 氧化峰, 说明 CO_2 在 Pt/GC 上主要是还原为一氧化碳, 一氧化碳吸附在 Pt/GC 电极表面, 从而毒化了表面, 抑制了其他产物的生成。

2.2 电化学原位红外光谱研究结果

CO_2 在 Sb/Pb/Pt/GC 电极上还原的时间分辨红外光谱如图 2a 所示, 从图中可看出: (1) CO_2 能显著地被还原, 因此在 2345 cm^{-1} 产生正向吸收峰, 代表还原过程中 CO_2 的消耗; (2) 在还原产物中, 没有一氧化碳的生成, 在

$2035, 1900\text{ cm}^{-1}$ 等位置均观察不到吸收峰; (3) 由于还原反应消耗水, 在 1640 cm^{-1} 产生水的正向峰; (4) 还原的产物以小分子的羧酸和伯醇类为主, 在 1210 和 $1030, 1020\text{ cm}^{-1}$ 区间产生数个负向吸收峰, 分别代表羧酸和醇的 C—O 伸缩振动。

比较 CO_2 在 Pt/GC 电极上还原的时间分辨红外光谱 (图 2b), 电极上主要的还原产物是一氧化碳, 因此在 2035 cm^{-1} 产生吸收峰。在纳米薄膜 Pt 层电极上, 存在异常红外效应^[4] 给出 CO 的正向峰。其他的加氢还原产物也可能存在, 因此在 1640 cm^{-1} 出现水的消耗峰, 1590 cm^{-1} 有产物生成的负向峰。

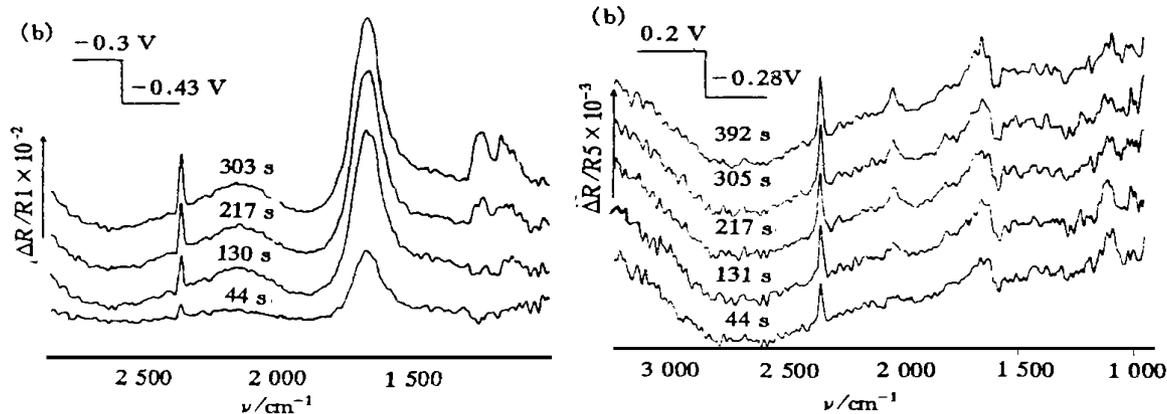


Fig 2 Time resolved FTIR spectra for CO_2 reduction on (a) Sb/Pb/Pt/GC and (b) Pt/GC, in solution of $0.1\text{ mol L}^{-1}\text{ HClO}_4 + \text{CO}_2$ (saturated)

参 考 文 献

- 1 Johann Desilvestro and Stanley Pons. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, **267**: 207
- 2 B Z Nikolic, H Huang, D Gervasio, A Lin, C Fierro, R R Adzic and E B Yeager. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **295**: 415
- 3 Y Terunuma, A Saitoh, Y Momose. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, **434**: 69
- 4 Guoqiang LU et al (卢国强等). *Chem. J. Chinese Univ.* (高等学校化学学报), 1997, **18**: 1491

In Situ FTIRS Studies of CO_2 Reduction on Thin Film Alloy Electrodes

Shengpei CHEN, Shengqing XIA and Shigang SUN

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, 361005 Xiamen

Abstract The nanometer thin film alloy electrode (Sb/Pb/Pt/GC) was prepared by electrochemical methods. Excellent catalytic effect was observed on these film alloy material in the electroreduction of carbon dioxide (CO_2). The reduction can take place at potentials as high as -0.4 V . The oxidation of reduced products of CO_2 on Sb/Pb/Pt/GC yielded current peaks at around $-0.08, 0.2$ and 0.3 V , while the oxidation of reduction products on a nmr Pt/GC electrode gave rise a current peak near 0.4 V . The in situ FTIR spectroscopic studies confirmed at a molecule level that the products of CO_2 reduction on Sb/Pb/Pt/GC are mainly organic acid and alcoholic compounds, while on a nmr Pt/GC electrode the production of CO_2 is mainly CO species.

Keywords CO_2 , Reduction, Sb/Pb/Pt/GC, In situ FTIRS

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