

碱性介质中正丁醇在铂电极上吸附和氧化的 电化学原位 FTIR 反射光谱和 EQCM 研究

陈国良^{1, 2}, 林 珩², 文 莉¹, 郑子山², 周建章¹, 陈声培¹, 林仲华¹

1. 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
2. 漳州师范学院化学系, 福建 漳州 363000

摘 要 运用电化学循环伏安(CV)、原位 FTIR 反射光谱和电化学石英晶体微天平(EQCM)等方法研究了碱性介质中正丁醇在 Pt 电极表面吸附和氧化行为。结果表明: 正丁醇电氧化过程与溶液酸碱性有着密切的关系。酸性介质中正丁醇在 Pt 电极上的 CV 曲线有 2 个正向氧化峰, 而碱性介质中只有 1 个正向氧化峰, 第 2 个氧化峰的消失可能是由于碱性介质中 Pt 电极表面钝化引起的。原位 FTIR 反射光谱检测到, 在实验条件下, 碱性介质中正丁醇电氧化过程的最终产物只有丁酸根。EQCM 研究还从电极表面质量定量变化的角度提供了正丁醇反应机理的新数据。

主题词 原位 FTIR 反射光谱; EQCM; Pt 电极; 正丁醇; 碱性介质; 氧化

中图分类号: O646.5, O433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)10-1829-04

引 言

开展正丁醇吸附和电催化氧化过程的研究不仅对理解电催化中分子结构效应^[1-3], 而且对推动直接甲醇燃料电池的研制和有机电合成产品的设计^[4] 都具有重要意义。Takky 等^[1-3] 采用电化学循环伏安(CV)方法系统研究了碱性介质中各种 C₄ 醇异构体在 Pt 单晶和多晶电极以及 Au, Pd, Rh 等电极上的电氧化过程, 指出正丁醇具有最高的催化活性, 尽管其自毒化现象最明显。吴启辉^[5] 等采用原位 FTIR 反射光谱研究了酸性介质中多种 C₄ 二元醇在 Pt 电极上的电氧化机理。在其他一些涉及小分子醇的文章^[6, 7] 中, 正丁醇只是作为一种初级脂肪醇被用于比较其吸附活性。就我们所知, 采用电化学原位 FTIR 反射光谱和电化学石英晶体微天平(EQCM)研究碱性介质中正丁醇在 Pt 电极上吸附和电氧化过程, 至今未见报道, 其电氧化机理尚未清楚。本文运用原位 FTIR 反射光谱和 EQCM 技术考察了碱性介质中正丁醇在铂电极上吸附和电催化氧化过程, 并与酸性介质中得到的结果相比较^[8], 试图进一步从分子水平和定量角度揭示其反应机理。

1 实 验

电化学原位红外光谱实验在 NICOLET 870 红外仪上进行, 配备液氮冷却的 MCT-B 型检测器和 Gopher 红外光源。实验装置参见文献[9]。于研究电位 E_s 和参考电位 E_R 采集单光束光谱($R(E_s)$, $R(E_R)$), 所得谱图示出电极反射率的相对变化, 即 $\Delta R/R = [R(E_s) - R(E_R)]/R(E_R)$ 。循环伏安和电化学石英晶体微天平实验在 QCA917 型 EQCM 仪(SEIKO EG&G 公司)上进行, 通过 M270 软件和 GPIB 接口卡(EG&G)与计算机和 PARG-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), 基频 $f_0 = 9$ MHz, 在溶液中 $f_0 = 887$ MHz, 几何面积约为 0.2 cm²。EQCM 原理和实验方法参阅文献[10]。与酸性介质中研究正丁醇在铂电极上电催化氧化过程的方法类似, 实验在室温下进行, 电位扫描速度 50 mV · s⁻¹, 对电极为铂黑电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。实验开始前通高纯氮气 20 min 以除去溶液中的氧, 实验过程中液面由高纯氮气加以保护。溶液由分析纯正丁醇(上海化学试剂一厂), 优级纯 NaOH(上海山海工学团实验二厂)和超纯水($K = 18$ M Ω · cm)配制。

收稿日期: 2005-09-18, 修订日期: 2005-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(20433040), 福建省自然科学基金计划项目(E0310026) 和福建省教委科研基金项目资助

作者简介: 陈国良, 1964 年生, 漳州师范学院化学系教授

2 结果与讨论

2.1 循环伏安法 (CV) 结果

图 1 给出 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 溶液中正丁醇在 AT-cut 石英晶体铂电极上吸附和氧化过程的循环伏安 (CV) 曲线。从图 1 可观察到, 正向电位扫描中正丁醇的氧化只在 -0.23 V 给出 1 个氧化电流峰(I), 峰电流密度为 $3.89 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 而相同浓度的正丁醇在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液中氧化有 2 个正向氧化峰^[8], 峰电流密度分别为 4.5 和 $22.9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。可见, 碱性介质中得到的实验结果与酸性介质中的不同。对于碱性介质中第 2 个氧化峰的消失, Park^[11] 等研究了 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3$ 支持电解质中, 乙醇在铂多晶电极上的氧化反应, 观察到类似的现象, 认为是由于碱性介质中电极表面钝化引起的。电位负向回扫时, 只在 -0.35 V 附近出现 1 个较小的对应于 Pt 电极表面氧物种的还原电流峰, 未观测到对应正丁醇的氧化电流峰, 这也与酸性介质中得到的结果不同。酸性介质中正丁醇在 Pt 电极上电氧化过程在反向电位扫描到 0.40 V 时出现 1 个氧化峰^[8]。可见, 正丁醇电氧化过程与溶液介质有着密切的关系。

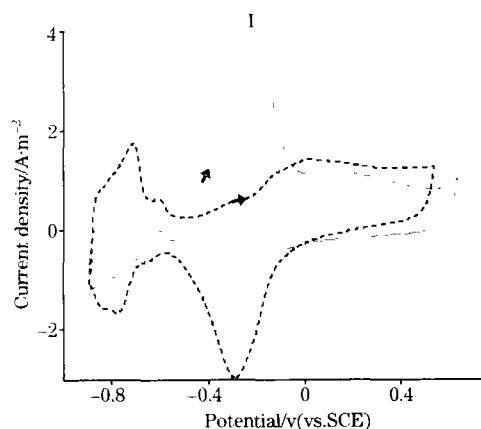


Fig 1 Cyclic voltammogram of Pt electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-butanol and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ solution

2.2 原位 FTIR 反射光谱结果

电化学原位 FTIR 反射光谱是分子水平上检测电化学反应过程中间体和产物的强有力的手段^[12], 采用该技术已取得许多分子水平上很有价值的结果, 极大地推进了对电氧化过程的理解。图 2 给出了在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 溶液中, 固定 $E_R = -0.90 \text{ V}$, E_S 从 -0.80 V 起逐步升高到 0.40 V , 获得的一系列 FTIR 光谱图(分辨率为 16 cm^{-1} , 每张谱图由 400 张干涉图累加而成)。其特征可归纳如下: (1) 在 2100 和 1800 cm^{-1} 波数范围内, 几乎观察不到对应于 CO 的 IR 吸收谱峰, 表明碱性介质中正丁醇几乎不能与 Pt 表面作用解离产生 CO 物种, 这与碱性介质中乙醇在 Pt/C 电极得到的结果类似^[13]; (2) 当 E_S 小于 -0.5 V 时, 几乎观察不到任何谱峰, 说明在

较低的电位下, 碱性介质中正丁醇在 Pt 电极表面发生解离吸附, 产生的毒性中间体的数量比酸性介质中显著减少, 这与正向扫描时, 从 CV 曲线观察到的碱性介质中正丁醇电氧化电流密度比酸性介质大的实验事实相一致; (3) 当 $E_S \geq -0.4 \text{ V}$ 时, 在 1035 和 1073 cm^{-1} 附近出现二个正向峰, 暗示在 E_S 时正丁醇电氧化过程中薄层内正丁醇浓度减少, 即正丁醇在高电位下氧化消耗; (4) 在实验条件下, 未在 2340 cm^{-1} 附近检测到负向的对应于 CO_2 不对称伸缩振动峰, 说明在 $E_S \leq 0.4 \text{ V}$ 范围内, 碱性介质中正丁醇在 Pt 电极表面难以断键、氧化成 CO_2 , 而相反, 酸性介质中正丁醇在 Pt 电极上易氧化成 CO_2 ^[5]; (5) 在指纹区, 可观测到一些谱峰^[5, 14], 1545 和 1313 cm^{-1} 的谱峰可分别指认为 $-\text{COO}^-$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 对称和反对称伸缩振动峰; 1409 cm^{-1} 附近的谱峰可指认为 $-\text{COO}^-$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 面内弯曲振动; 1265 和 1213 cm^{-1} 附近谱峰可分别指认为 $\text{O}-\text{H}$ 变形和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰。值得提出的是, 这些谱峰强度随电位的增加, 先是逐渐增大, 到 E_S 为 $-0.30 \sim -0.10 \text{ V/SCE}$ 时达到最大值后, 再逐步减小。

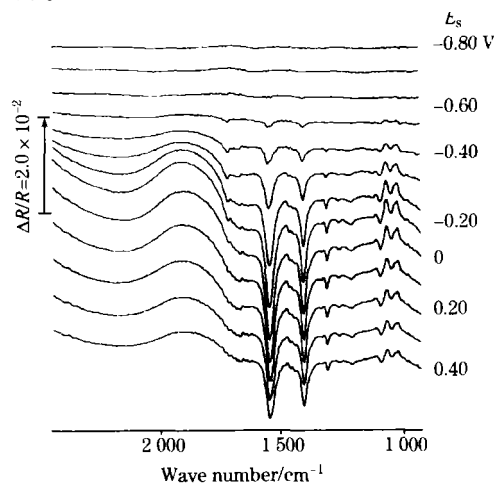
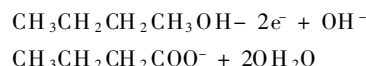


Fig 2 Difference spectra obtained with a Pt electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-butanol + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ solution. The reference potential E_R was at -0.90 V and the value of potential E_S for each spectrum is indicated in the figure

综上所述, 在实验条件下, Pt 电极上正丁醇电催化氧化, 经电化学原位 FTIR 反射光谱检测, 其最终产物为丁酸根离子, 即



2.3 EQCM 研究结果

图 3 为在 -0.90 至 0.60 V 区间电位循环扫描中电极表面质量变化 (Δm) 曲线。从图 3 可以看到, 在电位小于 -0.22 V 时 Δm 呈下降趋势, 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中相同电位区间 Pt 表面质量增加相比[图 3 中虚线 (b)], 说明正丁醇或其吸附产物抑制了 H_2O 在电极上的吸附^[15, 16]。虽然原位 FTIR 反射光谱检测不到 CO 等吸附物种的红外吸收峰, 但这并不能排除碱性介质中正丁醇在 Pt 电极表面发生解离吸

附的可能, 由此也说明 EQCM 是一种研究界面电化学过程高灵敏的手段。进一步升高电位, Δm 开始增大, 此时表面质量增大既有正丁醇氧化、再吸附的贡献, 也有 Pt 表面氧化产生吸附氧物种的贡献。从 -0.22 到 0.60 V 表面质量共增加

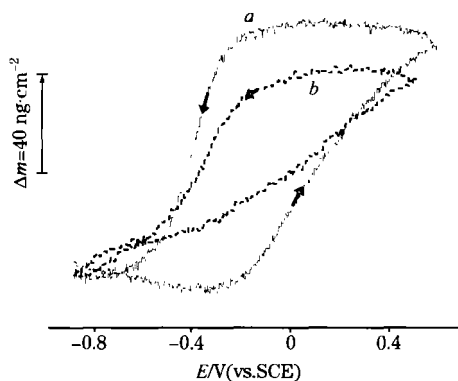


Fig 3 Δm variation of Pt electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-butanol and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution; sweep rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

$103.1 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$. 负向电位扫描中从 0.60 到 -0.20 V, 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 Pt 表面氧物种还原脱附, 电极表面质量减少, Δm 减小。在 $E < -0.70$ V 的区间正丁醇的存在使表面质量几乎不变, 暗示正丁醇再吸附于 Pt 表面。

3 结 论

本文运用电化学循环伏安 (CV), 电化学石英晶体微天平 (EQCM) 和原位 FTIR 反射光谱等技术研究了碱性介质中正丁醇在 Pt 电极表面的吸附和电氧化过程。得到如下结论: (1) 正丁醇的电氧化过程与溶液酸碱性有着密切的关系; (2) 酸性介质中正丁醇在 Pt 电极上的 CV 曲线有两个正向氧化峰, 而碱性介质中只有 1 个正向氧化峰, 第 2 个氧化峰的消失可能是由于碱性介质中 Pt 电极表面钝化引起的; (3) 碱性介质中, 正丁醇难于发生 C—C 键断裂、形成 CO 和 CO₂ 物种; (4) 在实验条件下, 正丁醇电氧化反应最终产物只有丁酸根物种; (5) EQCM 作为一种有力的研究工具, 从电极表面质量变化提供了正丁醇电氧化过程的新信息。

参 考 文 献

- [1] Takky D, Beden B, Leger JM, et al. J. Electroanal. Chem., 1983, 145: 461.
- [2] Takky D, Beden B, Leger JM, et al. J. Electroanal. Chem., 1985, 193: 159.
- [3] Takky D, Beden B, Leger JM, et al. J. Electroanal. Chem., 1988, 256: 127.
- [4] Chen Y L, Chou T C. J. Appl. Electrochem., 1996, 26: 543.
- [5] WU Qi-hui, YANG Yi-yun, ZHOU Zhi-you, et al(吴启辉, 杨毅芸, 周志有, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(5): 612.
- [6] Xu Y H, Amini A, Schell M. J. Electroanal Chem., 1995, 398: 95.
- [7] Cai X R, Schell M. Electrochim. Acta, 1992, 37: 673.
- [8] LIN Heng, CHEN Sheng-pei, LU Jiang-hong, et al(林珩, 陈声培, 卢江红, 等). J. Fuel Chem. and Tech. (燃料化学学报), 2003, 31: 367.
- [9] Lin W F, Sun S G. Electrochim. Acta, 1996, 41: 803.
- [10] LIN Heng, CHEN Sheng-pei, LIN Jin-mei, et al(林珩, 陈声培, 林进妹, 等). Electrochemistry(电化学), 2003, 9(1): 47.
- [11] Park S M, Chen N C, Doddapaneni N. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 40.
- [12] Lu G Q, Sun S G, Cai L R, et al. Langmuir., 2000, 16: 778.
- [13] CHEN Guo-liang, SUN Shi-gang, CHEN Sheng-pei, et al(陈国良, 孙世刚, 陈声培, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 770.
- [14] Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th ed., New York: Wiley, 1986.
- [15] Gloaguen F, Leger JM, Lamy C. J. Electroanal. Chem., 1999, 467: 186.
- [16] Shimazu K, Kita H. J. Electroanal. Chem., 1992, 341: 361.

EQCM and *in situ* FTIR Studies on the Adsorption and Oxidation of 1-Butanol at a Platinum Electrode in Alkaline Media

CHEN Guo-liang^{1, 2}, LIN Heng², WEN Li¹, ZHENG Zi-shan², ZHOU Jian-zhang¹, CHEN Sheng-peil, LIN Zhong-hua¹

1. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China

2. Department of Chemistry, Zhangzhou Normal College, Zhangzhou 363000, China

Abstract The adsorption and oxidation of 1-butanol in alkaline media on a platinum electrode were investigated mainly by EQCM and *in situ* FTIR spectroscopy. The experimental results demonstrate that the electrooxidation of 1-butanol is closely relative to solution acidity. Since no chemically adsorbed species, such as CO, were evidenced by *in situ* FTIR spectroscopy, the adsorption of 1-butanol or its dissociative products on Pt surface is suggested by EQCM and CV data. Only one current peak of 1-butanol oxidation in PGPS was detected at -0.23 V/SCE, which illustrated the disappearance of the second current peak due to Pt electrode passivation in alkaline media. The final product of 1-butanol oxidation is only butyric acid anion under experimental condition. It may therefore be suggested that the main reaction occurring at the electrode is the oxidation of 1-butanol to butyric acid anion. The EQCM studies provide quantitative results of surface mass variation and have shed light on elucidating 1-butanol oxidation.

Keywords *In-situ* FTIRS; EQCM; Pt electrode; 1-butanol; Alkaline media; Electrooxidation

(Received Sep. 18, 2005; accepted Dec. 28, 2005)

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, 英文摘要应与中文摘要一致, 且不加评论和补充解释。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括四个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 通常应有 10 个左右意义完整、语句顺畅的句子。英语词数以 150 至 200 个为宜, 不能太短; 也不要太长。用计算机单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。