

• 研究论文 •

碱性介质中甲醇在铂电极表面吸附和氧化的电化学 原位 FTIR 反射光谱和 EQCM 研究

林 珩^{*,a} 陈国良^{a,b} 郑子山^a
周建章^b 陈声培^b 林仲华^b

(^a漳州师范学院化学系 漳州 363000)

(^b厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 运用电化学循环伏安、原位 FTIR 反射光谱和石英晶体微天平(EQCM)等方法研究了碱性介质中甲醇在 Pt 电极表面吸附和氧化行为。结果表明: 甲醇电氧化与溶液酸碱性有密切的关系。酸性介质中甲醇在 Pt 电极上的 CV 曲线有两个正向氧化峰, 而碱性介质中只有一个正向氧化峰, 第二个氧化峰的消失可能是由于碱性介质中 Pt 电极在高电位下形成高氧化态的氧化物毒化其表面引起的。碱性介质中甲醇解离吸附产物的数量比酸性介质的明显减少, 对甲醇氧化的第一个氧化峰表现出更高的电催化活性。目前实验条件下, 原位 FTIR 反射光谱检测到: 碱性介质中甲醇电氧化的最终产物是 CO₂ 和 CO₃²⁻, 反应中间体主要为 HCOO⁻ 物种。从电极表面质量定量变化的角度提供了甲醇反应机理的新数据。

关键词 Pt 电极; 甲醇; 碱性介质; 原位 FTIR 反射光谱; 电化学石英晶体微天平; 电氧化

EQCM and *in-situ* Reflectance FTIR Spectroscopic Studies of Adsorption and Oxidation of Methanol on Pt Electrode in Alkaline Media

LIN, Heng^{*,a} CHEN, Guo-Liang^{a,b} ZHENG, Zi-Shan^a ZHOU, Jian-Zhang^b
CHEN, Sheng-Pei^b LIN, Zhong-Hua^b

(^a Department of Chemistry, Zhangzhou Normal College, Zhangzhou 363000)

(^b State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The adsorption and oxidation of methanol on Pt electrode in alkaline media have been investigated by using cyclic voltammetry, electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and *in-situ* reflectance FTIR spectroscopy. The experimental results demonstrated that the electrooxidation of CH₃OH was closely relative to solution acidity. Only one current peak of methanol oxidation in PGPS was detected at -0.09 V, which illustrated the disappearance of the second current peak due to Pt electrode passivation in alkaline media. The magnitude of the dissociative adsorbate of methanol in alkaline media is smaller than that in acidic media. The main product, such as CO₂ and CO₃²⁻, was detected clearly and the reactive intermediates that were determined by FTIRs under experimental condition might be mainly HCOO⁻ species. The EQCM studies provide quantitative results of surface mass changes during methanol oxidation, and have thrown new light in the elucidating methanol oxidation.

Keywords Pt electrode; methanol; alkaline media; *in-situ* reflectance FTIR; EQCM; electrooxidation

* E-mail: chengl259@263.net

Received March 2, 2005; revised August 12, 2005; accepted September 24, 2005.

国家自然科学基金(No. 20433040)、福建省自然科学基金(No. E0310026)和福建省教委科研基金资助项目。

甲醇是有机小分子中结构最简单的醇, 具有能量密度高、来源丰富、储存和运输方便等优点, 可望成为未来燃料电池的最佳燃料之一^[1]. 开展甲醇电催化氧化的研究不仅对推动直接甲醇燃料电池的研制, 而且对有机电合成产品的设计、电化学传感器的开发都具有重要意义. 众多作者采用多种实验技术(如电化学循环伏安法、电位调制红外光谱、On-line MS, 同位素示踪等)深入研究了酸性介质中甲醇在单晶和多晶 Pt 电极上氧化产物和吸附物种, 并推测解释了电极上甲醇电氧化的机理^[2-6]. 一般认为酸性介质中, 甲醇电氧化按双途径机理进行, 其毒性中间体主要为甲醇解离吸附生成的与电极表面强键合的线型和桥式吸附的 CO 物种, 反应活性中间体主要为与电极表面弱键合的 COOH 物种. 然而, 这方面的工作目前仍主要集中在酸性介质中. 与酸性介质相比, 碱性介质中甲醇电氧化的研究远远未深入. 这归因于酸性介质中, 醇的长时间氧化不会产生碳酸盐化问题. 但碱性介质也有其优点, 如很多在酸性介质中催化活性很小, 甚至没有催化活性的金属(如钯), 在碱性中能表现出一定的催化活性, 尤其是已有证据表明^[7], 碱性介质中有机小分子解离吸附生成的毒性中间体的数量比酸性介质中明显减少, 表现出更高的催化活性. 可见, 若能设法解决碱性介质中的碳酸盐化问题, 碱性介质将是较为理想的电解质. Parsons 等^[8]提出直接用碳酸盐作为电解质溶液, 可望克服这一难题. 本文运用现场 FTIR 反射光谱和电化学石英晶体微天平(EQCM)技术考察了碱性介质中甲醇在铂电极上电催化氧化过程, 并与酸性介质中得到的结果相比较^[9], 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[10]. 于研究电位 E_s 和参考电位 E_R 采集单光束光谱 $[R(E_s), R(E_R)]$, 所得谱图显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 (EQCM) 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 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), 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 . EQCM 原理和实验方法参阅文献[11]. 与酸性介质中研究甲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 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 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. 溶液由甲醇(分析纯, 上海化学试剂一厂), NaOH(优级纯, 上海山海工学团实验二厂)和超纯水($S = 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配制.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安法(CV)结果

图 1 给出 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 溶液中甲醇在 AT-cut 石英晶体铂电极上氧化的循环伏安(CV)曲线. 从图 1 可观察到, 正向电位扫描中甲醇的氧化只在 -0.09 V 给出一个氧化电流峰 I, 峰电流为 $34.9 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 而相同浓度的甲醇在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液中氧化有两个正向氧化峰^[9], 峰电流分别为 15.0 和 $5.78 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. 若以正向电位扫描的第一个氧化峰的电流密度作为其电催化活性大小的度量, 那么碱性介质中甲醇的电催化活性显然比酸性介质的高, 显示出更广阔的应用前景. 对于碱性介质中第二个氧化峰的消失, Park 等^[12]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. 可见, 碱性介质对甲醇电氧化的第一个正向氧化峰有提高催化活性作用, 而对第二个正向氧化峰有抑制作用. Li 等^[13]的研究结果指出, 醇在不同电位区间在 Pt 电极表面氧化形成的各种氧化物种, 根据其对醇氧化的影响, 可分为两类, 低电位下形成的具有较低氧化态的铂氧化物种, 如 PtOH, Pt(OH)₂ 和 PtO 等对醇的氧化有促进作用, 视为活

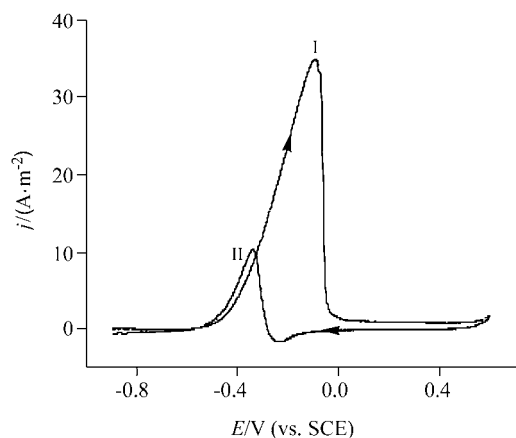


图 1 Pt 电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇 + $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的 CV 曲线

Figure 1 Cyclic voltammogram of Pt electrode in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ solution
Sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

性物种; 而高电位下形成的具有较高氧化态的铂氧化物种, 如 $\text{Pt}(\text{OH})_3$ 和 PtO_2 等对醇的氧化又有抑制作用, 视为毒性物种. 由此可较好解释碱性介质中甲醇电氧化特性. 电位负向回扫时, 首先在 -0.24 V 附近出现一个较小的对应于 Pt 电极表面氧物种的还原电流峰, 紧接着在 -0.34 V 观测到一个甲醇的氧化电流峰 II, 峰电流为 $10.4\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. 反向电位扫描中得到的实验结果与酸性介质中的基本相同, 即它们的循环伏安图中都出现阳极支与阴极支相互交错的伏安行为. 值得强调的是, 电位低于 -0.3 V 时, 碱性介质中正向电位扫描中记录的 $I-E$ 曲线几乎与负向扫描的重叠. 在有机小分子电氧化研究中, 一般认为具有这类 CV 特征的, 其自毒化反应小, 即碱性介质中甲醇电氧化产生的毒性中间体比酸性介质的少, 这与下面要讨论的原位 FTIR 反射光谱结果一致.

2.2 原位 FTIR 反射光谱结果

在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{OH}$ 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 , 可得一系列 FTIR 光谱图(图 2, 分辨率为 16 cm^{-1} , 每张光谱图由 400 张干涉图累加而成). 其特征可归纳如下:

(1) 当 E_s 小于 -0.50 V 时, 几乎观察不到任何谱峰, 说明在较低的电位下, 碱性介质中甲醇在 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甲醇电氧化电流密度比酸性介质大的实验事实相一致.

(2) 当 $E_s \geq -0.40\text{ V}$ 时, 在 1385 cm^{-1} 处(HCOO^- 中 $\text{C}-\text{O}$ 对称伸缩振动吸收), 1584 cm^{-1} 处(HCOO^- 中 $\text{C}-\text{O}$ 反对称伸缩振动吸收)和 1365 cm^{-1} 处(CO_3^{2-} 中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收)附近出现三个负向峰^[13,14], 指示在所加的电位下, 甲醇氧化生成 HCOO^- 和 CO_3^{2-} ; 随着 E_s 值增大, 1385 和 1585 cm^{-1} 处的峰强度先逐渐增大, 当 E_s 为 $-0.2\sim-0.3\text{ V}$ 时达到最大值后, 反而减小, 当 E_s 为 0.0 V 时, 几乎观察不到该峰的存在; 同样, 1365 cm^{-1} 处的峰强度也是先随 E_s 值逐渐增大后, 再逐步减小.

(3) 当 $E_s \geq -0.20\text{ V}$ 时, 2341 cm^{-1} 处出现一个负向峰, 归结为 CO_2 的反对称伸缩振动吸收^[14], 随着电位升高, 该峰强度迅速增大.

(4) 当 $E_s \geq -0.40\text{ V}$ 时, 还在 1023 cm^{-1} 附近观察到一正向峰, 可指认为伯醇中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动^[15], 对应于甲醇在高电位下的氧化消耗.

综上所述, 在实验条件下, Pt 电极上甲醇电催化氧化, 经电化学原位 FTIRs 反射光谱检测, 其产物为 CO_2 和碳酸根离子, 检测到的主要中间体为甲酸根离子. 故甲醇的氧化反应可表示为:

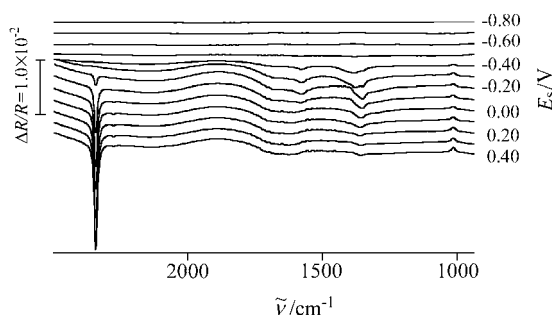
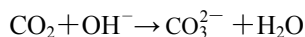
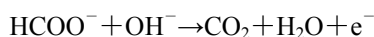
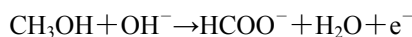


图 2 Pt 电极在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇 + $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的现场红外光谱

Figure 2 *In-situ* FTIRs of Pt electrode in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{OH} + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ solution

2.3 EQCM 研究结果

从图 3 在 $-0.90\sim0.60\text{ V}$ 区间电位循环扫描中电极表面质量变化(Δm)曲线可以看到, 在电位小于 -0.07 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(图略), 说明甲醇或其吸附产物抑制了 H_2O 在电极上发生吸附^[16,17]. 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甲醇在 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反应高灵敏的手段. 进一步升高电位, Δm 开始增大, 当 $E < -0.40\text{ V}$ 时, Pt 电极表面开始氧化但不显著. 当 $E > -0.40\text{ V}$, Pt 表面显著氧化, 使甲醇的氧化加速, 此时表面质量增大既包含甲醇氧化、再吸附的贡献, 也含有 Pt 表面氧化产生吸附氧物种的贡献. 电化学原位 FTIRs 反射光谱检测到, 甲醇的氧化产物和中间体主要为 CO_2 , CO_3^{2-} 和 HCOO^- . 当氧化产物 CO_2 等从电极表面脱附后, 溶液中的甲醇又会重新吸附在电极表面氧化, 致使 Δm 不会因为甲醇的进一步氧化而突然减少. 从 $-0.07\sim0.60\text{ V}$ 表面质量共增加 $88.9\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$. 负向电位扫描中从 $0.60\sim-0.18\text{ V}$, 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. 同时对应电流峰 II 的甲醇氧化进一步消耗电极表面的氧物种, 致使 Δm 进一步减少. 在 $E < -0.40\text{ V}$ 的区间甲醇的存在使表面质量略有增加, 说明 Pt 表面有甲醇再吸附. 另外还可观察到电位循环 1 周后, $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中石英晶体 Pt 电极的终点频率与起点频率重复(即表面质量不变, 图略), 而在含甲醇的溶液中终点频率比起点频率增大约 7.81 Hz (即表面质量减少 $43.9\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$).

cm⁻²), 说明经过 1 周电位循环后, 甲醇(或其解离产物)的吸附量有所减少.

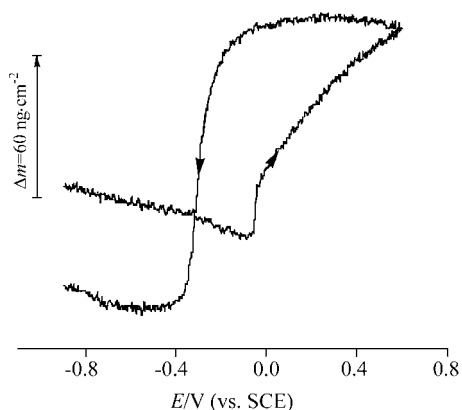


图 3 Pt 电极在 0.1 mol·L⁻¹ 甲醇+0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中的 Δm 曲线

Figure 3 Δm of Pt electrode in 0.1 mol·L⁻¹ CH₃OH+0.1 mol·L⁻¹ NaOH solution

Sweep rate 50 mV·s⁻¹

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甲醇在 Pt 电极表面的电氧化过程, 得到如下结论:

1. 甲醇的电氧化与溶液酸碱性有着密切的关系.
2. 酸性介质中甲醇在 Pt 电极上的 CV 曲线有两个正向氧化峰, 而碱性介质中只有一个正向氧化峰, 第二个氧化峰的消失可能是由于碱性介质中 Pt 电极在高电位下形成高氧化态的氧化物毒化其表面引起的.
3. 碱性介质中甲醇解离吸附产物的数量比酸性介质的明显减少, 对甲醇氧化的第一个氧化峰表现出更高的电催化活性.
4. 目前实验条件下, 甲醇电氧化反应最终产物为 CO₂ 和 CO₃²⁻, 检测到的主要中间体为 HCOO⁻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甲醇电氧化过程的信息.

References

- 1 Heinzel, A.; Holze, R.; Hamann, C. H. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 657.
- 2 Meli, G. M.; Lamy, J.; Durand, R. *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 197.
- 3 Adzic, R. R. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 13, Eds.: Gerischer, H.; Tobias, C. W., Wiley, New York, **1984**.
- 4 Adzic, R. R.; Tripkovic, A. V.; O'Grady, W. E. *Nature* **1982**, *196*, 137.
- 5 Matsui, H.; Kunugi, A. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *292*, 103.
- 6 Chandrasekaran, K.; Wass, J. C.; Bockris, J. O'M. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 518.
- 7 She, P.-L. *Ph.D. Dissertation*, Xiamen University, Xiamen, **1999** (in Chinese).
(余沛亮, 博士论文, 厦门大学, 厦门, **1999**.)
- 8 Parsons, R.; VanderNoot, T. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *257*, 9.
- 9 Chen, G.-L.; Chen, S.-P.; Sun, S.-G.; Zhou, Z.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*, 1253 (in Chinese).
(陈国良, 陈声培, 孙世刚, 周志有, 化学学报, **2001**, *59*, 1253.)
- 10 Sun, S.-G.; Yang, D.-F.; Tian, Z.-W. *Prog. Nat. Sci. Commun., State Key Lab China* **1991**, *1*, 40 (in Chinese).
(孙世刚, 杨东方, 田昭武, 自然科学进展——国家重点实验室通讯, **1991**, *1*, 40.)
- 11 Lin, H.; Chen, S.-P.; Lin, J.-M.; Chen, G.-L. *Electrochemistry* **2003**, *9*(1), 47 (in Chinese).
(林珩, 陈声培, 林进妹, 陈国良, 电化学, **2003**, *9*(1), 47.)
- 12 Park, S.-M.; Chen, N. C.; Doddapaneni, N. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 40.
- 13 Li, N.-H.; Sun, S.-G.; Chen, S.-P. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *430*, 57.
- 14 Eileen, H. Y.; Keith, S.; Robert, W. R. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *547*, 17.
- 15 Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th ed., Wiley, New York, **1986**.
- 16 Gloaguen, F.; Leger, J. M.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 186.
- 17 Shimazu, K.; Kita, H. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *341*, 361.

(A0503021 SHEN, H.; LING, J.)