

Pt(111)单晶电极上乙二醇解离吸附反应动力学*

樊友军 范纯洁 甄春花 陈声培 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, 厦门 361005)

摘要 运用电化学循环伏安和程序电位阶跃方法研究了乙二醇在 Pt(111)单晶电极上的解离吸附过程。动力学研究的定量结果指出, 乙二醇解离吸附反应的平均速率 \bar{v} 随电极电位变化呈火山型分布, 其最大值在 0.10 V (vs SCE)附近。测得在含 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙二醇的溶液中, 最大初始解离速率 v 为 $4.35 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关键词: 乙二醇, 解离吸附, Pt(111)电极, 表面反应动力学, 程序电位阶跃

中图分类号: O646.54, O433

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, 特别是在微观层次上研究电极表面吸附、成键、配位等过程以及研究有机燃料小分子与电催化剂表面的相互作用规律等方面。大量的研究表明^[1], 有机分子在电极表面的解离吸附包含吸附分子内化学键断裂和表面物种转化等表面过程, 对其进行研究可在微观层次上深入认识表面电化学和电催化的反应规律, 发展相关理论。乙二醇(EG)具有较高的化学能-电能转换效率, 在直接燃料电池的应用和基础理论研究中受到重视^[2]。然而, 早期的研究工作主要集中在对乙二醇电催化氧化反应中间体及产物的检测和反应机理方面^[3-9], 较少关注反应动力学。本文结合电化学循环伏安法和程序电位阶跃暂态方法研究乙二醇在 Pt(111)单晶面电极上的解离吸附过程, 从分子水平和以定量的反应动力学数据找出乙二醇分子与 Pt(111)单晶表面相互作用的规律。

1 实验

Pt(111)单晶电极在本室制备^[10], 溶液由优级纯硫酸、分析纯乙二醇和 Milli-Q 超纯水配制。电化学暂态实验过程由兼容 PC 微机配以 SC-11020 型过程控制接口板(北京方圆新技术发展公司)联接 XHD-I 型恒电位仪(厦门大学化学系研制)进行控制。自行研制的软件允许以最快每点 $35 \mu\text{s}$ 的速率记录数据, 并完全实现对恒电位仪各种工作状态的

实时控制, 以及按要求进行数据解析。以饱和甘汞电极(SCE)做参比。每次测量前 Pt(111)电极均用氢-氧焰进行回火和清洁处理, 并在 1 滴超纯水的保护下转入电解池中。测量在室温(20 °C)下进行。

2 结果与讨论

图 1 给出 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EG + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中在 0.10 V 极化 2 min 后扫描得到的 $j-E$ 曲线(图 1a)和随后记录的电位循环扫描至稳

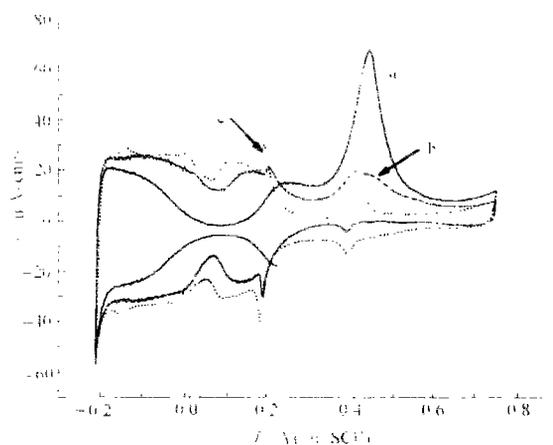


图 1 Pt(111)电极的循环伏安(CV)曲线

Fig. 1 (a) $j-E$ curve obtained after a stay of 2 min at 0.1 V, and (b) the stable CV for EG oxidation on Pt(111) in $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EG + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution; (c) the CV recorded in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution
sweep rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

2003-10-06 收到初稿, 2003-12-09 收到修改稿。联系人: 孙世刚(E-mail: sgsun@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2180181)。* 国家自然科学基金(20373059, 90206039)和教育部科学技术重点研究基金资助项目

定的曲线(图 1b), 以及纯电解质溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$)中获得的表征 Pt(111)单晶电极上氢吸脱附特征的循环伏安曲线(图 1c). 从 -0.21 至 0.07 V 电位区间曲线 a 和 c 的比较可知, 控制电位在 0.10 V 极化 2 min 期间, 乙二醇在 Pt(111)电极表面发生解离吸附并累积一定量的解离吸附产物(DA: dissociative adsorbates), 抑制了氢的吸脱附电流. 曲线 a 中, 在 0.25 V 处首先给出一个较小的电流宽峰($15 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 可归因于溶液中阴离子(SO_4^{2-} , HSO_4^-)的吸脱附电流. 由于电极表面上存在 DA 和阴离子的竞争吸附, 与曲线 c 比较, 阴离子的吸脱附峰的形状和位置均发生变化. 接着在 0.45 V 处给出一个较大的氧化电流峰($68 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 可归属于 EG 产生的吸附态 CO 的氧化^[3-4, 10-11], 说明 EG 在 Pt(111)表面的解离吸附产物为 CO_{ad} 和 H_{ad} , H_{ad} 在较低电位区间($E < 0.2 \text{ V}$)即可氧化脱附, 而 CO_{ad} 的氧化给出位于 0.45 V 处的电流峰. 另外, 从曲线 b 和 c 的比较可以看出, 在负向电位扫描中, 可在 0.22 V 至 0.67 V 的较宽电位区间观察到微弱的氧化电流, 对应溶液中乙二醇的直接氧化. 在随后的电位扫描中, -0.21 至 0.2 V 区间的电流增加且几乎恢复到曲线 c 的状态, 说明累积的 DA 已在第一周正向电位扫描中完全氧化, 如稳定的 CV 曲线 b 所示. 我们从曲线 b 中仅观察到较小的 DA 氧化电流峰($19 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 说明在连续电位扫描中仅有很少的 DA 生成.

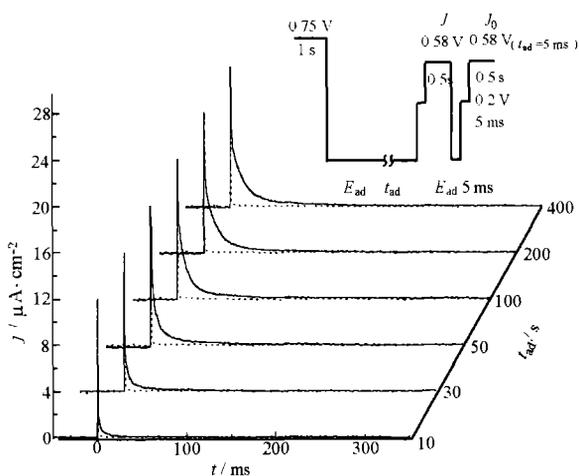


图 2 $E_{\text{ad}} = 0.10 \text{ V}$ 时几个不同吸附时间 t_{ad} 下的 $j-t$ 暂态曲线

Fig. 2 $j-t$ transients obtained with Pt(111) electrode in $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EG} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at fixed $E_{\text{ad}} = 0.10 \text{ V}$ for a series of t_{ad}

为了定量研究乙二醇在 Pt(111)电极表面的解离吸附动力学, 我们根据上述结果设计了如下的程序电位阶跃暂态实验(如图 2 中插图所示): (1) 电位首先设置在 0.75 V 极化 1 s 以清除表面吸附物; (2) 电位负向阶跃到吸附电位 E_{ad} 并保持一定吸附时间 t_{ad} ; (3) 电位阶跃至 0.2 V 并保持 5 ms 以完全氧化电极表面上的 H_{ad} 物种; (4) 电位进一步阶跃至氧化电位 $E_{\text{ox}} = 0.58 \text{ V}$, 同时记录 $j-t$ 曲线; (5) 在相同的吸附电位 E_{ad} 下, 记录 $t_{\text{ad}} = 5 \text{ ms}$ 时的背景 $j(t_{\text{ad}} = 5 \text{ ms}) - t$ 曲线. 图 2 为 $E_{\text{ad}} = 0.1 \text{ V}$ 时在不同 t_{ad} 下所获得的 $j-t$ 暂态曲线, 虚线为 $t_{\text{ad}} = 5 \text{ ms}$ 时相同吸附电位下对应的 $j(t_{\text{ad}} = 5 \text{ ms}) - t$ 曲线. $t_{\text{ad}} = 5 \text{ ms}$ 时的电流主要包含双电层充电, E_{ox} 下 Pt(111) 表面氧的吸附和乙二醇的氧化, 由于乙二醇的浓度很低, 其氧化电流为乙二醇的浓差极限扩散电流并很快趋近于零. 随着 t_{ad} 逐步增加, 乙二醇解离产生的吸附于 Pt(111)上的 CO 增多, $j-t$ 暂态曲线首先为双电层充电电流, 当双电层充电完成(电流急骤下降)以后才给出吸附态 CO 的氧化电流, 氧化电流随 t_{ad} 增大而增加, 当 $t > 150 \text{ ms}$ 以后氧化电流趋近于零. 每个 t_{ad} 下吸附态 CO 的氧化电量 Q_{ad} 可从 $j-t$ 曲线积分(1)式得到.

$$Q_{\text{ad}}(E_{\text{ad}}, t_{\text{ad}}) = \int_{t_{\text{el}}}^{150 \text{ ms}} [j(E_{\text{ad}}, t_{\text{ad}}, t) - j(E_{\text{ad}}, t_{\text{ad}} = 5 \text{ ms}, t)] dt \quad (1)$$

式中 t_{el} 为双层电容充电完成的时间.

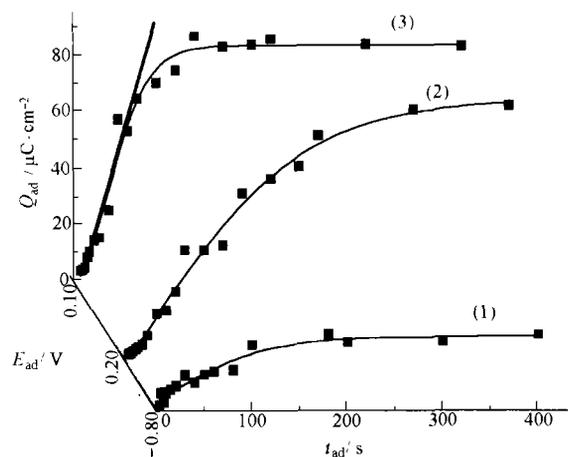


图 3 几个不同 E_{ad} 下 Q_{ad} 随 t_{ad} 的变化

Fig. 3 Three-dimensional plots of Q_{ad} vs t_{ad} at a few selected E_{ad} for Pt(111) in $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EG} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution E_{ad}/V : (1) -0.08 ; (2) 0.20 ; (3) 0.10

表 1 Pt(111)电极上乙二醇解离吸附的动力学参数

Table 1 List of kinetics parameters of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt(111) electrode

E_{ad}/V (vs SCE)	$S_i/\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{12}v_i/\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$Q_{ad}^{max}/\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	θ_{DA}
-0.08	0.22	1.14	25.82	0.084
0.10	0.84	4.35	80.94	0.262
0.20	0.60	3.11	84.83	0.275

S_i : the slope of linear relationship in the initial part of Q_{ad} vs t_{ad} curve; v_i : the initial rate of EG dissociative adsorption on Pt(111);

Q_{ad}^{max} : the maximum of DA oxidation charge at a given E_{ad} ; θ_{DA} : the saturated coverage of DA.

图 3 给出三个吸附电位下 Q_{ad} 随 t_{ad} 的变化规律. 在同一吸附电位 E_{ad} 下, 一定吸附时间 t_{ad} 内, Q_{ad} 首先呈线性较快增长, 随 t_{ad} 进一步增加, Q_{ad} 增长速率渐慢, 最后趋向于饱和值. 显然 Q_{ad} 随 t_{ad} 线性增长部分的斜率 (S_i , 如图中 0.10 V 的 $Q_{ad} - t_{ad}$ 曲线所示) 表征了乙二醇在洁净 Pt(111) 表面解离吸附的初始反应速率 (v_i). 原位红外反射光谱研究结果指出, 乙二醇在 Pt 电极上解离吸附产生的吸附态产物为 CO 物种^[3-4], 其氧化给出两个电子, 因此可由(2)式计算 v_i ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

$$v_i = S_i \times 10^{-6} / 2F \quad (2)$$

式中 F 为法拉第常数 ($9.64846 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). 从图 3 中还可以看到, 当 $t_{ad} > 300 \text{ s}$, 在所有的 E_{ad} 下 Q_{ad} 几乎都趋近于相应电位的饱和值 (Q_{ad}^{max}), 由各个吸附电位下的 Q_{ad}^{max} 值依(3)式可获得相应的 DA 饱和覆盖度 θ_{DA} .

$$\theta_{DA} = Q_{ad}^{max} / Q_{CO}^{ox} \quad (3)$$

上式中 Q_{CO}^{ox} 为 Pt(111) 单晶表面上直接吸附 CO 达饱和时的氧化电量, 通过电量置换校正方法^[12] 已测得 Q_{CO}^{ox} 的值为 $308.35 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, 所得各参数的计

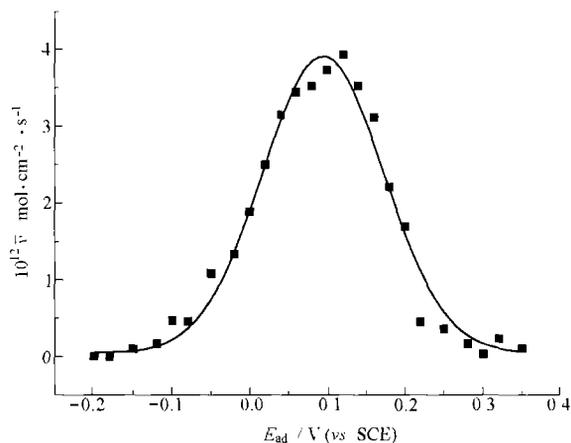


图 4 Pt(111)上 EG 解离吸附的平均速率随 E_{ad} 的分布
Fig. 4 Distribution of average rate \bar{v} (for a period of 100 s) of dissociative adsorption of EG on Pt (111) with adsorption potential E_{ad}

算结果列于表 1.

从表 1 中可知, v_i 值数量级均在 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 说明即使在洁净 Pt(111) 电极上, 乙二醇解离吸附也是一个较慢的表面过程. 因为在乙二醇和 Pt(111) 表面相互作用的过程中还包括 EG 吸附和 EG 分子中化学键的断裂等复杂步骤. 测得 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 CO 直接在 Pt(111) 表面上饱和吸附时的覆盖度 $\theta_{CO}^o = 0.642$, 这个值均远大于各个吸附电位下乙二醇解离吸附产物 DA 在 Pt(111) 表面上的饱和覆盖度 θ_{DA} , 表明乙二醇的解离吸附反应需要邻近 Pt 表面位的参与, 并且解离产生的 DA 物种均匀地分布于 Pt(111) 表面上. 因此, 由于 θ_{DA} 的增加而使满足 EG 解离所需要的邻近 Pt 表面位的数量减少到一定程度时, EG 在 Pt(111) 电极表面的解离吸附反应将停止进行^[13]. 另外, 从图 1 可知, 当电位低于 0.10 V 时, 乙二醇的解离吸附会受到与之发生竞争的氢吸附的影响, 而在电位高于 0.10 V 后又会与溶液中的阴离子吸附竞争, 这两种情况都会在一定程度上使 Pt(111) 表面上吸附态 DA 的量减小. 这从图 4 给出的吸附时间 $t_{ad} = 100.0 \text{ s}$ 时, 乙二醇在 Pt(111) 表面上解离吸附的平均速率 \bar{v} 随 E_{ad} 的变化得到进一步验证. 其中 \bar{v} ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 的值通过(4)式计算得到.

$$\bar{v}(E_{ad}) = \frac{Q_{ad}(E_{ad}, t_{ad} = 100.0 \text{ s}) \times 10^{-6}}{2F} \quad (4)$$

由图 4 可以观察到, 在 $E_{ad} = -0.20$ 和 0.35 V 范围内 \bar{v} 随 E_{ad} 的变化呈火山型分布规律, 其最大值位于 0.10 V 附近, 为 $3.90 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 以 $E_{ad} = 0.10 \text{ V}$ 为分界, 无论当 E_{ad} 逐渐减小或增大, \bar{v} 都下降, 并且当 E_{ad} 小于 -0.20 V 或大于 0.35 V 时 \bar{v} 均趋近于零.

3 结论

本文的研究结果指出, 乙二醇在 Pt(111) 电极上的解离吸附反应与电极电位密切相关, 这一表面

反应的平均速率 \bar{v} 在 -0.20 和 0.35 V 区间内随电极电位变化呈火山型分布规律,其最大值位于 0.10 V 附近.当电位低于 0.10 V 时,乙二醇的解离吸附会受到与之发生竞争的氢吸附的影响,而在电位高于 0.10 V 后又会与溶液中的阴离子发生吸附竞争,这两种情形都会在一定程度上使 Pt(111)上吸附态 DA 的量减小.通过分析 Q_{ad} 随 t_{ad} 的变化曲线计算得到各个吸附电位 E_{ad} 下乙二醇的初始解离吸附速率 v_i , 其值在 $E_{ad}=0.10$ V 时最大, $v_i=4.35 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. v_i 值的数量级均在 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 表明乙二醇在 Pt(111)电极上的解离吸附是一个很慢的表面过程.乙二醇在 Pt(111)表面上解离吸附物种 DA 的饱和覆盖度 θ_{DA} 远小于 CO 直接在 Pt(111)表面上吸附达饱和时的覆盖度 θ_{CO} , 说明乙二醇的解离吸附反应需要邻近 Pt 表面位的参与,并且解离产生的 DA 物种均匀分布于 Pt (111)表面.

References

- 1 Sun, S. G. Studying electrocatalytic oxidation of small organic molecules with in situ infrared spectroscopy, Chapter 6 in electrocatalysis, Vol. 4 of frontiers in electrochemistry, Lipkowsky, J.; Ross, P. N. Eds. New York: Wiley-VCH Inc. 1998: 243
- 2 Sun, S. G.; Chen, A. C.; Huang, T. S.; Li, J. B.; Tian, Z. W. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, **340**: 213
- 3 Hahn, F.; Beden, B.; Kadirgan, F.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, **216**: 169
- 4 Christensen, P. A.; Hamnett, A. *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, **260**: 347
- 5 Chen, A. C.; Sun, S. G. *Chemical J. Chinese Universities*, **1994**, **15**(3): 401 [陈爱成, 孙世刚. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1994**, **15**(3): 401]
- 6 Chen, A. C.; Sun, S. G. *Chemical J. Chinese Universities*, **1994**, **15**(4): 548 [陈爱成, 孙世刚. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1994**, **15**(4): 548]
- 7 Gootzen, J. F. E.; Visscher, W.; Vanveen, J. A. R. *Langmuir*, **1996**, **12**: 5076
- 8 Dailey, A.; Shin, J.; Korzeniewski, C. *Electrochim. Acta*, **1998**, **44**: 1147
- 9 Wieland, B.; Lancaster, J. P.; Hoaglund, C. S.; Holota, P.; Tornquist, W. J. *Langmuir*, **1996**, **12**: 2594
- 10 Sun, S. G.; Clavilier, J. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, **236**: 95
- 11 Orts, J. M.; Fernandez-Vega, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J. *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, **290**: 119
- 12 Gómez, R.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Weaver, M. J. *Surf. Sci.*, **1998**, **410**: 48
- 13 Sun, S. G.; Zhou, Z. Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, **3**: 3277

Kinetics of Dissociative Adsorption of Ethylene Glycol on Pt(111) Electrode *

Fan You-Jun Fan Chun-Jie Zhen Chun-Hua Chen Sheng-Pei Sun Shi-Gang

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

Abstract The dissociative adsorption of ethylene glycol (EG) on Pt(111) electrode has been investigated with electrochemical cyclic voltammetry and programmed potential step technique. The quantitative results demonstrated that the average rate of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt(111) electrode depends on electrode potentials, yielding a distribution of volcanic shape on adsorption potentials between -0.20 and 0.35 V with the maximum value of $3.90 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ located near 0.10 V (*vs* SCE). From the variation of the quantity of dissociative adsorbates determined through the oxidation charge with adsorption time (t_{ad}), the initial rate (v_i) of this surface reaction has been evaluated quantitatively. The maximum of v_i was ascertained to be $4.35 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ at 0.10 V for a solution containing $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EG.

Keywords: Ethylene glycol, Dissociative adsorption, Pt(111) electrode, Surface reaction kinetics, Programmed potential step technique

Received: October 6, 2003, Revised: December 9, 2003. Correspondent: Sun Shi-Gang (E-mail: sgsun@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2180181).

*The Project Supported by NSFC (20373059, 90206039) and Research Grants for Science and Technology of Education Ministry of China