

· 论文 ·

异丙醇在 Pt 微盘电极上的电化学氧化

固体表面物理化学国家重点实验室 (厦门 361005) 宋永红 尤金跨 林祖庚¹⁾
厦门大学化学系物理化学研究所

摘要 采用微电极伏安技术,研究异丙醇在 Pt 微盘电极 ($r_d = 10\ \mu\text{m}$) 上氧化的稳态和暂态的电化学行为, 得出一系列重要的动力学参数: 异丙醇氧化反应的反应电子数 n 为 1.95, 扩散系数 D 为 $3.22 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$, 传递系数 β 值为 0.12, 电极体系的交换电流密度 J_0 为 $3.0 \times 10^{-4}\ \text{A}/\text{cm}^2$, 标准速度常数 K_s 为 $1.60 \times 10^{-4}\ \text{cm}/\text{s}$ 。由计算结果我们可以推测, 异丙醇在 Pt 微盘电极上酸性水溶液体系中的氧化过程由稳态传质扩散及电化学极化联合控制, 其中, 异丙醇分子到电极表面的扩散吸附为快速步骤, 吸附的异丙醇分子在电极表面脱氢为慢步骤; 异丙醇在 Pt 微盘电极上的电化学氧化为异丙醇脱氢生成丙酮的 2 电子转移反应, 并由此推测其可能的反应途径。

关键词 异丙醇, 微盘电极, 电化学氧化

分类号 TM911.4

Electrochemical oxidation of iso-propanol on Pt micro-disc electrode

Song Yonghong, You Jinkua and Lin Zugeng

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

Abstract The stable and transient electrochemical behavior of iso-propanol oxidation on Pt micro-disc electrode ($r_d = 10\ \mu\text{m}$) were investigated by voltammetric microelectrode technique. A series of an important dynamic parameters were obtained $n = 1.95$, $D = 3.22 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$, $\beta = 0.12$, $J_0 = 3.0 \times 10^{-4}\ \text{A}/\text{cm}^2$, $K_s = 1.60 \times 10^{-4}\ \text{cm}/\text{s}$ (n — number of electrons involved in oxidation process; D — diffusion coefficient; β — transfer coefficient; J_0 — exchange current density; K_s — standard rate constant). From the results, it can be considered that the processes of iso-propanol oxidation on Pt micro-disc electrode in the acidic aqueous solution were simultaneously controlled by steady state mass transfer diffusion and electrochemical polarization. In the case of the processes of iso-propanol diffuses and absorbs to the surface of electrode are fast step, and the processes of the absorbed iso-propanol dehydrogenate on the surface of the electrode are slow step. The results show that the main oxidation reaction is a two electrons transfer reaction of iso-propanol hydrogenation to acetone. The probable electrochemical oxidation mechanism were proposed.

Keywords iso-propanol, micro-disc electrode, electrochemical oxidation

在直接燃料电池的基础研究中,有机小分子电催化氧化的研究始终是一个非常活跃的领域。异丙醇作为最简单的二级醇,由于在燃料电池中潜在的应用前景,其电催化氧化已被广泛研究。研究结果一致认为,异丙醇在 Pt 电极上的吸附不存在 C-C 键的断裂,没

有解离吸附反应发生;主要的电氧化产物是 CO_2 和丙酮^[1-3]。然而对这些产物的出现提出了各种不同的反应途径,这些可能的反应途径又依赖于各自采用的研究方法。由于各种电化学研究方法本身的局限性,依据各种实验手段所得出的结论有些差异。因而至今对异丙醇在酸性介质 Pt 电极上的氧化机理仍然众说纷坛。为进一步理解异丙醇在 Pt 电极上的氧化反应机理,本文采用微电极伏安技术(包括线性电位扫描与电位阶跃(研究了异丙醇在 Pt 微盘电极 ($r_d = 10\ \mu\text{m}$) 上氧化的稳态和暂态的电化学行为

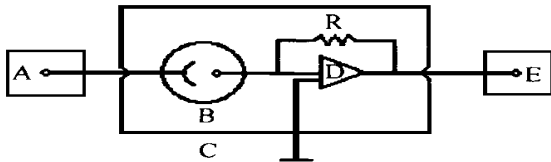
第一作者简介:宋永红,女,1968年生,博士研究生;导师:林祖庚,男,教授,博士生导师,厦门大学校长

Song Yonghong, female, born in 1968, PhD student; supervisor Lin Zugeng, male, professor, president of Xiamen University

¹⁾通讯联系人

1 实验

微电极伏安技术采用双电极体系。研究电极采用 Pt 微盘电极 ($r_d = 10 \mu\text{m}$), 对电极及参比电极采用饱和甘汞电极 (SCE)。实验前, Pt 微盘电极依次用 $3 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 、 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉抛光, 然后置于三次蒸馏水中超声波清洗。实验所用的电解液为 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 异丙醇 / $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , 由分析纯的异丙醇、优级纯的 H_2SO_4 及三次蒸馏水配制, 并在实验前通入高纯 N_2 除 O_2 。文中所有的电极电位均相对于饱和甘汞电极。实验在 20°C 下进行。异丙醇的电氧化产物由上海 103 型色谱仪进行检测。微电极测试系统如图 1 所示。



A—信号发生器 (HAD-1A 恒电位仪, 延边永恒电化学仪器厂; XD30 超低频信号发生器, 宁波东风无线电厂); B—电解池; C—屏蔽罩; D—静电流计 (KEITHLEY-428 CURRENT AMPLIFIER, USA); E—记录仪 (TYPE 3033X-Y RECORDER, 中国重庆四川仪表厂); R—电阻

图 1 微电极测试系统方框图

2 结果与讨论

在微电极上通过线性电位扫描所得到的伏安曲线的峰形依赖于给定的扫描速率。在较低的扫描速率下, 伏安曲线一般呈现 S 状^[4]。这是由于电活性物种到微电极表面的传质速率非常高, 因而在微电极/溶液界面附近的浓度在缓慢的电位扫描过程中瞬间即可达到稳态。异丙醇在酸性介质 Pt 微盘电极上氧化的伏安曲线如图 2 所示。曲线形状基本呈现 S 状, 但正向电位扫描过程中, 在 0.52V 附近出现一个明显的氧化峰。这不仅表明异丙醇在酸性水溶液体系中的氧化过程由稳态传质扩散与电化学极化联合控制; 而且表明异丙醇在 Pt 微盘电极上的氧化反应为完全不可逆反应。由于微电极具有较复杂的扩散动力学过程, 在较慢的扫描速率下, 微电极体系的传质过程近似符合半无限球扩散动力学规律性。线性电位扫描伏安曲线中极限电流随扫描速率变化的关系如图 3 所示。不同的扫描速率下所得的极限电流 I_l 与扫描速率的平方根 $v^{1/2}$ 呈线性关系。符合如下关系式:

$$I_l = 0.446nFA(nFV/RT)^{1/2}D^{1/2}C + 0.752nFADC/r_d$$

式中 n —电子转移数

F —法拉第常数, $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

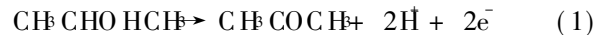
A —Pt 微盘电极面积, cm^2

r_d —Pt 微盘电极半径, cm

D —传质扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

C —溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

由直线的斜率和截距可求得反应电子数 n (1.95) 及扩散系数 D ($3.22 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$)。计算结果表明, 异丙醇在 Pt 微电极上的氧化近似为 2 电子转移反应。由于异丙醇氧化过程中不存在解离吸附, 没有 C—C 键的断裂, 因而可以认为异丙醇的氧化为脱氢反应途径。其反应式为:



这个结论与 Sun, et al^[2] 采用 in situ FTIR 研究异丙醇在 Pt 电极上电氧化的实验结果相一致。

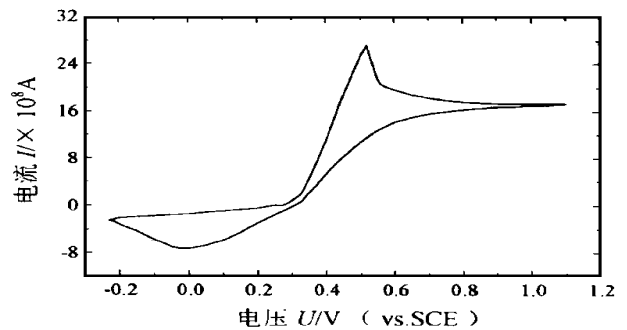


图 2 异丙醇在 Pt 微电极 ($r_d = 10 \mu\text{m}$) $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线 (扫描速率 $50 \text{mV}/\text{s}$)

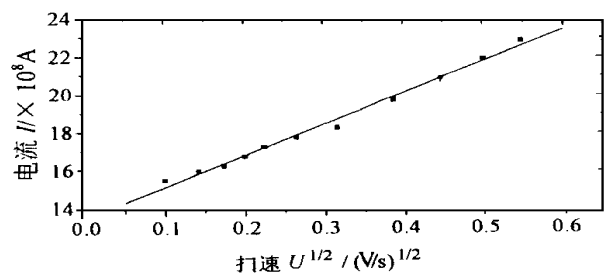


图 3 线性电位扫描伏安曲线的极限电流与扫描速率的关系曲线

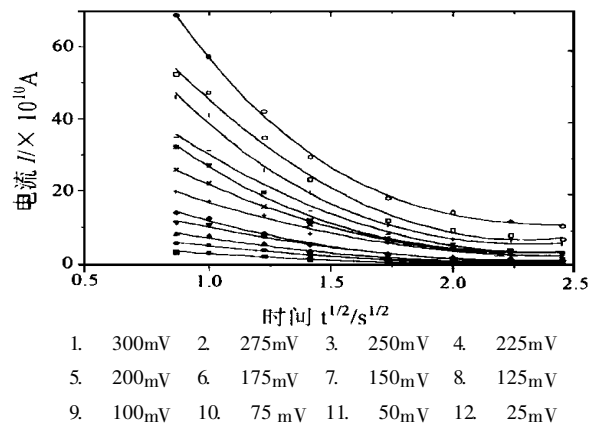


图 4 异丙醇氧化过程的阶跃电位暂态曲线 (所有电位均为阳极电位)

图 4 为 Pt 微盘电极在异丙醇的酸性水溶液体系

中电位阶跃的暂态曲线。由图可看出,由于微电极体系具有相当快的电极响应速度,因而电流快速达到稳态,且随着时间的延长电流值保持恒定不变。由图 4 中的曲线外推可得异丙醇酸性水溶液体系中零时刻的极限电流相对于阶跃电位的半对数关系曲线,如图 5 所示。由图 5 可求得电极体系在纯电化学极化控制下的一系列重要的动力学参数。结果如表 1 所示。

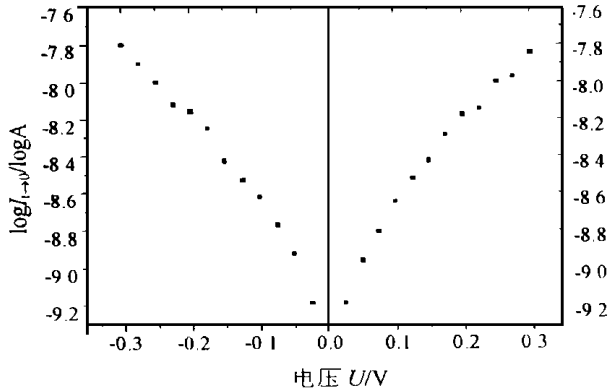


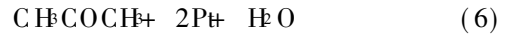
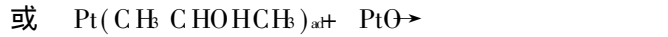
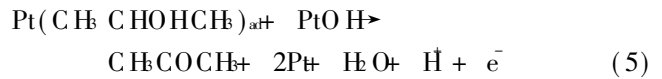
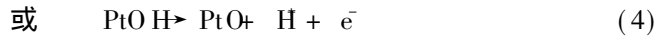
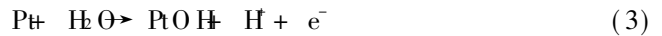
图 5 异丙醇酸性水溶液体系中 $\log I_t - I_\infty / \log I_\infty$ 对阶跃电位关系曲线

表 1 异丙醇在 Pt 微盘电极 ($r_d = 10 \mu\text{m}$) 上 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 异丙醇 / $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中测定的动力学参数

醇	反应电子数 n	传质扩散系数 $D / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	阳极传递系数 U	交换电流 $J_0 / \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	标准速度常数 $k_s / \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHOHCH}_3$	1.95	3.22×10^{-5}	0.12	3.0×10^{-4}	1.60×10^{-4}

由表 1 所求得的动力学参数,如异丙醇氧化反应的传递系数 U 值为 0.12,电极体系的交换电流密度 J_0 为 $3.0 \times 10^{-4} \text{A} / \text{cm}^2$,标准速度常数 k_s 为 $1.60 \times 10^{-4} \text{cm} / \text{s}$ 等,并结合文献^[2]的实验结果,我们可以推测,异丙醇在 Pt 微盘电极上酸性水溶液体系中的氧化过程由稳态传质扩散及电化学极化联合控制,其中,异丙醇分子到电极表面的扩散吸附为快速步骤,吸附的异丙醇分子在电极表面脱氢为慢步骤;异丙醇在 Pt 微盘电

极上的氧化过程为完全不可逆过程,主要的氧化反应为异丙醇脱氢生成丙酮的 2 电子转移反应。可能的反应途径可表示如下:



对异丙醇在 Pt 电极 H_2SO_4 介质中的电解液用色谱仪进行检测,所能检测到的异丙醇的氧化产物只有丙酮。进一步证实异丙醇在 H_2SO_4 介质中 Pt 电极上主要的氧化反应是异丙醇脱氢生成丙酮的 2 电子转移反应。

由以上初步结果可以看出,应用微电极伏安技术,由于可有效地降低未补偿电阻 IR 降,可减小充电电流和仪器及电解池的时间常数,对于有机小分子电氧化动力学过程的测定有着特殊的优越性,它必将为这一领域更深入的研究提供更为重要的信息。

参考文献

1. Sumodjo P T A, Da Silva E J, Rabockai T, et al. J Electroanal Chem, 1989; 271: 305
2. Sun Shigang, Yang Dongfang, Tian Zhaowu. J Electroanal Chem, 1990; 289: 177
3. Pastor E, Gonzalez S, Aniva A J. J Electroanal Chem, 1995; 395: 233
4. Jonathon O Howell, Mark Wightman. R Anal Chem, 1984; 56: 524
5. 田昭武,周绍民,林祖赓编著.电化实验方法进展,第八章. 1987: 233- 259

收稿日期: 1997-05-20