

DOI: 10.13208/j.electrochem.131177

Artical ID:1006-3471(2014)05-0395-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(5): 395-400

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Sn/Pt 纳米立方体对乙醇电催化氧化的 原位 FTIR 光谱研究

饶 路, 张斌伟, 李艳艳, 姜艳霞\*, 孙世刚

(厦门大学 化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用循环伏安电沉积方法制备了 Sn 修饰的铂纳米立方体, 并研究其对乙醇的电催化氧化. 结合传统的电化学方法和原位电化学红外光谱技术研究了 Sn 的作用机理. 循环伏安研究表明, Sn 修饰后使其对乙醇氧化的起始电位显著负移, Sn 覆盖度  $\sim 0.90$  时乙醇氧化的起始电位为  $-0.1$  V. 原位红外光谱结果表明, 修饰 Sn 后极大地促进了乙酸的生成, 更利于乙醇的直接氧化途径, 但对乙醇的 C—C 键断裂促进作用不大.

**关键词:** Sn 修饰; 铂立方体; 乙醇; 电催化; 原位红外光谱

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

直接醇类燃料电池 (Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC) 具有理论比能量高、工作温度低、环境污染小、燃料资源丰富、便于储存携带以及结构简单等优点<sup>[1-4]</sup>. 而乙醇燃料因具有易储存和携带、较高的能量密度 (乙醇  $8.1 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 甲醇  $6.09 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ )、低渗透率以及无毒性等优势而备受关注<sup>[5-8]</sup>. 乙醇完全氧化成二氧化碳涉及 12 个电子转移、C—C 键断裂及更多的吸附中间体, 与甲醇相比其反应更加复杂. 新型高活性和耐 CO 的高效阳极催化剂仍是直接乙醇燃料电池 (DEFC) 探索的重点<sup>[9-12]</sup>. 目前 DEFC 催化剂一般采用 Pt, 而 Pt 的乙醇电催化氧化是一个自中毒反应, 乙醇氧化生成的中间产物易使 Pt 催化剂中毒, 通常可添加第 2 或第 3 种元素 (如 Ru、Sn 等) 制备多元催化剂, 提高乙醇氧化的电催化活性和抗 CO 等中间产物中毒的能力. Ru 和 Sn 可在较低的电位下为 Pt 提供毒性中间体 CO 氧化所需要的活性氧物种, 通过双功能机理提高乙醇氧化的电催化活性<sup>[13-16]</sup>.

Lamy 等<sup>[17]</sup>采用溶胶凝胶法合成了不同配比的 PtSn 合金, 通过原位红外光谱研究不同配比合金的乙醇氧化选择性. Sn 可以显著提高乙醇的起始氧化电位和燃料电池的输出功率, 其最大输出功率系纯铂的 3 倍左右. 合金中 Sn 的最佳配比为 10%~20% 时其乙醇电催化活性最高. Felu 小组<sup>[18]</sup>

利用经典电化学方法和电化学原位红外光谱技术研究了 Sn 原子修饰 Pt(554) 晶面的乙醇电催化氧化. 研究结果表明, Sn 主要有两个作用: Sn 覆盖度较低, 即 Pt 有足够的台阶位点断裂 C—C 键, Sn 主要是通过双功能机理促进 CO 的氧化; Sn 还可促进乙醇直接氧化途径转变为乙酸. 本文采用电化学方法和原位红外光谱技术研究 Sn/Pt 纳米立方体对乙醇电催化氧化以及不同覆盖度 Sn 的修饰作用.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

氯铂酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , A. R. 级)、二水合氯化亚锡 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , A. R. 级)、硫酸 (G. R. 级)、高氯酸 (G. R. 级)、无水乙醇 (A. R. 级) 均购于国药集团化学试剂有限公司. 所有溶液均用 Mili-Q 超纯水 ( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) 配制.

PAR 263 恒电位仪电化学工作站, 配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器的 Nexus 870 傅立叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet).

### 1.2 修饰和测试

铂纳米立方体按文献<sup>[19]</sup>制备. 锡的修饰过程采用电化学循环伏安沉积方式:  $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SnCl}_2 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  修饰溶液即配即用, 电位区间为  $-0.2$

$\sim 0.3$  V, 起始电位为 0.0 V, 扫描速率为  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 控制沉积循环伏安周期以得不同覆盖度的锡 ( $\text{Sn}_{\text{ad}}$ ). 在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液标定  $\text{Sn}_{\text{ad}}$  覆盖度 ( $\theta_{\text{Sn}}$ ) 后, 转移至乙醇溶液 ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇 +  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ ) 测试其电催化氧化性能.

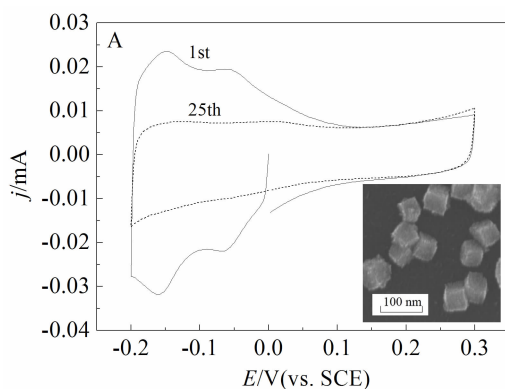
### 1.3 电化学原位红外光谱测试

用圆形  $\text{CaF}_2$  红外窗片在红外薄层电解池中, 测试电化学原位红外光谱. 采谱方式为多次电位改变 FTIR 光谱 (MS-FTIRS), 每张谱图采集 400 个干涉图, 分辨率  $8 \text{ cm}^{-1}$ . 电位差谱  $\Delta R/R = (R(E_s) - R(E_R))/R(E_R)$ ,  $R(E_s)$  和  $R(E_R)$  分别为研究电位  $E_s$  ( $0.15 \text{ V} \sim 0.4 \text{ V}$ ) 和参考电位  $E_R$  ( $-0.2 \text{ V}$ ) 采集的单光束光谱, 采谱间隔  $50 \text{ mV}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 Sn 在 Pt 纳米立方体上的修饰

Pt 纳米立方体电极在  $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SnCl}_2 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的 Sn 循环伏安电沉积曲线如图 1A 所示. 因溶液中  $\text{SnCl}_2$  浓度很低, 传质速率极慢, 沉积过程受扩散控制, 循环伏安电沉积曲线没有呈现 Sn 沉积峰. 电沉积 25 周, Pt 表面氢的吸脱附完全被抑制, 通过电沉积周数可控制  $\text{Sn}_{\text{ad}}$  覆盖度. 图 1B 为 Sn/Pt 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中宽电位的循环伏安曲线, 从图中可以看出, 在高电位氧化下, Sn 氧化脱附, Pt 表面氢的吸脱附逐渐呈现出来,  $\text{Sn}_{\text{ad}}$  氧化峰电位  $0.55 \text{ V}$  左右. 故为防止 Sn 的氧化, 该电极电化学测量应将电位上限设置于  $0.4 \text{ V}$ .



### 2.2 Sn/Pt 纳米立方体电极的乙醇电催化氧化

图 2 给出不同覆盖度 Sn/Pt 纳米立方体电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的循环伏安曲线. 从图中可以看出, 随  $\text{Sn}_{\text{ad}}$  覆盖度增加, 氢吸脱附逐渐受抑制,  $\text{Sn}_{\text{ad}}$  覆盖度根据氢吸脱附电量计算  $\theta_{\text{Sn}} = 1 - Q_{\text{H}}/Q_{\text{H}_0}$ , 其中  $Q_{\text{H}_0}$  和  $Q_{\text{H}}$  分别指修饰 Sn 前后氢的吸脱附峰电量.

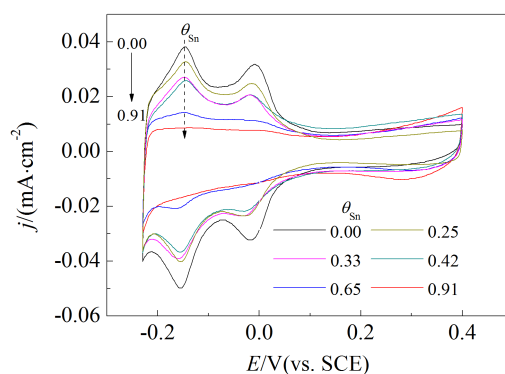


图 2 不同覆盖度 Sn/Pt 纳米立方体电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的循环伏安曲线

Fig. 2 CVs of PtSn with different Sn coverages in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution

图 3 给出不同覆盖度 Sn/Pt 纳米立方体对乙醇电催化氧化的循环伏安曲线, 其插图为乙醇起始氧化电位- $\text{Sn}_{\text{ad}}$  覆盖度曲线. 铂纳米立方体上  $\text{Sn}_{\text{ad}}$  覆盖度增加, 其起始氧化电位逐渐负移. 与无 Sn

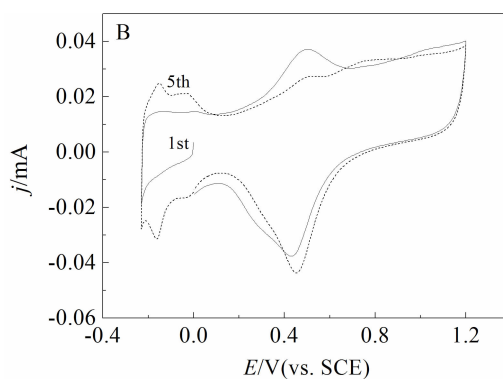


图 1 A. Pt 纳米立方体电极在  $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SnCl}_2 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 (第 1 周和第 25 周) 的循环伏安电沉积曲线 (插图为铂纳米立方体的扫描电镜图); B. Sn/Pt 纳米立方体电极 (第 1 周和第 5 周) 在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 A. CVs of Sn decoration on cubic Pt in  $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SnCl}_2 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution (inset is SEM of cubic Pt); B. CVs of Sn modified cubic Pt in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution

纯铂纳米立方体电极相比,  $\theta_{\text{Sn}} = 0.91$  时, 其乙醇氧化起始电位为  $-0.1\text{ V}$ , 该电极的乙醇氧化起始电位负移约  $300\text{ mV}$ , 说明修饰 Sn 后铂纳米立方体对乙醇电催化氧化的毒化作用降低.  $\theta_{\text{Sn}}$  增加, 其乙醇氧化的峰电位逐渐负移, 且峰电流减小, 修饰 Sn 改变了 Pt 电极的乙醇电氧化过程. 这可能归因于  $\text{Sn}_{\text{ad}}$  覆盖度增大更易提供含氧物种, 使其 CO 毒化作用降低, 同时更有利于乙醇发生 4 电子转移生成乙酸, 即氧化电位负移. Sn 的吸附还占据了 Pt 的表面位, 减少表面乙醇吸附位, 延缓解离吸附过程, 致使乙醇氧化电流减小.

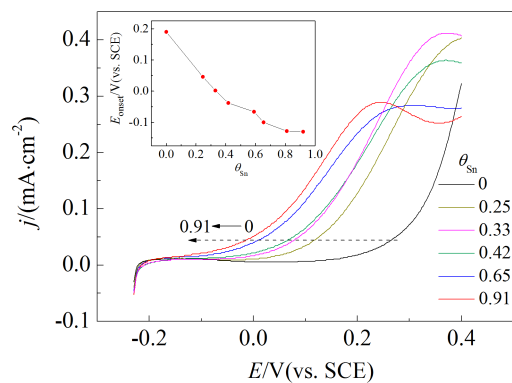


图 3 不同覆盖度 Sn/Pt 纳米立方体电极的乙醇电催化氧化循环伏安曲线, 电解液:  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4 + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Fig. 3 CVs of PtSn with different Sn coverages in  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4 + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solution

2.3 电化学原位红外光谱研究

传统的电化学技术只能得到纳米粒子电催化的整体信息, 而电化学原位红外光谱技术可在分子水平建立反应分子与电催化剂表面相互作用的模型, 监测反应中间物, 从而更深刻地认识电化学催化的反应机理. 图 4 给出不同覆盖度 Sn/Pt 纳米立方体电极的乙醇电催化氧化电化学原位红外光谱图.

其谱峰归属列于表 1. 谱图中  $2343\text{ cm}^{-1}$  处的负向峰归属为乙醇完全氧化生成  $\text{CO}_2$  的非对称伸缩振动, 该峰强度体现了乙醇经 12 个电子转移生成  $\text{CO}_2$  的能力,  $1720\text{ cm}^{-1}$  处的负向峰归属于乙醛和乙酸中羰基  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动,  $1387$  和  $1370\text{ cm}^{-1}$  的两个负向峰分别归属于乙酸和乙醛的甲基 ( $\text{CH}_3$ ) 变形振动.  $1280\text{ cm}^{-1}$  处对应于乙酸中的  $\text{C}-\text{O}$  键伸缩振动, 该峰常用于乙酸的定量分析.  $1047\text{ cm}^{-1}$

附近的谱峰归属于乙醇的  $\text{C}-\text{O}$  键的伸缩振动吸收峰, 该峰方向朝上对应于薄层中甲醇的消耗.  $1100\text{ cm}^{-1}$  对应于支持电解质的  $\text{ClO}_4^-$  的吸收峰<sup>[20-21]</sup>. 此外,  $2050\text{ cm}^{-1}$  处还观察到乙醇解离吸附生成的线性吸附态的  $\text{CO}(\text{CO}_\text{L})$  双极峰, 其高波数谱峰为向上谱峰, 对应于高电位下产生的  $\text{CO}$  (即研究电位); 低波数谱峰为向下谱峰, 对应于低电位下产生的  $\text{CO}$  (即参考电位). 据差谱定义, 向下谱峰归于研究电位下产生的物种, 向上谱峰归于参考电位下的物种, 而此时谱峰方向倒反, 说明  $\text{CO}$  吸附于 Sn/Pt 纳米立方体电极产生异常红外现象<sup>[22]</sup>, 即负向谱峰归属于参考电位下乙醇氧化生成  $\text{CO}_\text{L}$ , 正向谱峰归属于研究电位下乙醇氧化生产  $\text{CO}_\text{L}$ . 修饰 Sn 前,  $\text{CO}_\text{L}$  波数随电位升高先增大后减小 (即峰位先蓝移后红移), 红移则为  $\text{CO}_\text{L}$  氧化导致 Pt 表面  $\text{CO}_\text{L}$  覆盖度降低<sup>[23]</sup>. 修饰 Sn 后,  $\text{CO}_\text{L}$  波数随电位升高先增大, 之后基本不变, 表明电位升高时  $\text{CO}_\text{L}$  氧化的同时即可产生  $\text{C}-\text{C}$  断裂补充新的  $\text{CO}_\text{L}$ . 当覆盖度达到  $0.89$  时基本上观察不到  $\text{CO}$  的信号.

表 1 乙醇氧化原位红外光谱的谱峰归属  
Tab. 1 Assignment of the IR frequencies in the spectra for ethanol oxidation

$\nu/\text{cm}^{-1}$	Direction	Assignment
2980	Positive	$-\text{CH}_3$ of ethanol
2900	Positive	$-\text{CH}_2$ -of ethanol
2343	Negative	$\text{CO}_2$
2050	Bipolar	Linearly adsorbed CO
1720	Negative	$\text{C}=\text{O}$ of $-\text{COOH}$ and $-\text{CHO}$
1280	Negative	$\text{C}-\text{O}$ of $-\text{COOH}$
1100	Negative	$\text{Cl}-\text{O}$ of $\text{HClO}_4$
1047	Positive	$\text{C}-\text{O}$ of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

为评价乙醇在 Sn/Pt 纳米立方体上完全氧化为  $\text{CO}_2$  和部分氧化为乙酸的能力以及 Sn 的作用机理, 可将图 4 中  $2343\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{CO}_2$  谱峰的积分强度和  $1280\text{ cm}^{-1}$  处乙酸谱峰的积分强度与电位作图, 如图 5 所示. 从图 5A 可以明显看出, 修饰 Sn 后在  $0.05\text{ V}$  就可观察到  $\text{CO}_2$  的生成, 较无修饰电极 ( $0.15\text{ V}$ ) 提前约  $100\text{ mV}$ . 覆盖度增加,  $\text{CO}_2$  生成

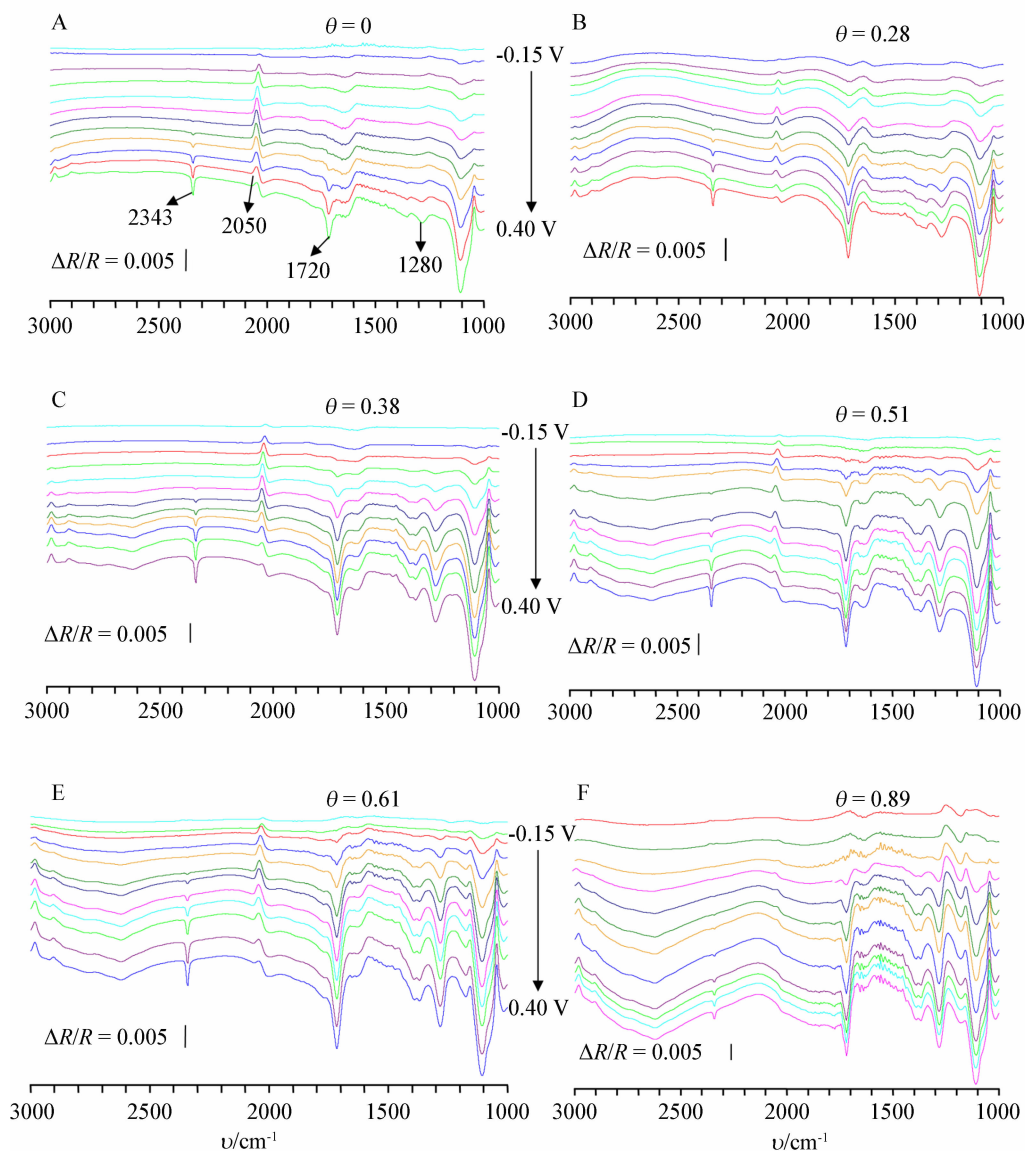


图 4 不同覆盖度 Sn/Pt 纳米立方体的乙醇电催化氧化多步电位阶跃红外光谱图,  $E_R = -0.2$ ,  $E_S = -0.15 \sim 0.4$  V, 分辨率:  $8 \text{ cm}^{-1}$ , 电位间隔:  $50 \text{ mV}$ , 溶液:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Fig. 4 Multi-step FTIRS,  $E_R = -0.2$ ,  $E_S = -0.15 \sim 0.4$  V, 800 scans, Resolution:  $8 \text{ cm}^{-1}$ , potential interval:  $50 \text{ mV}$ , Solution:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

量先增后减, 覆盖度 0.38 时,  $\text{CO}_2$  量最大. 覆盖度约 0.90 时, 乙醇氧化生成的  $\text{CO}_2$  量与无修饰相比反而减小. 这可归因于  $\text{CO}_2$  来源于低电位下乙醇分子中 C—C 键断裂产生的 CO 氧化. Sn 覆盖度大于 0.38, 乙醇分子中 C—C 键断裂的趋势小于乙醇发生直接氧化生成乙酸, 覆盖度继续增加, 乙醇氧化主要发生直接氧化生成乙酸, Sn 覆盖度达到 0.9 时其产生的 CO 量很少. Sn 修饰不仅影响了  $\text{CO}_2$  的生成量 (即 12 电子途径), 同时也影响了乙酸的生成 (即 4 电子途径). 从图 5B 可以看出, 修

饰 Sn 后, 在很低电位 ( $-0.05 \text{ V}$ ) 下即可观察到乙酸的生成, 乙酸生成量随着覆盖度增加而增多. Sn 在低电位下提供含氧物种促使 CO 氧化为  $\text{CO}_2$ , Sn 还促进乙醇通过直接氧化途径转变为乙酸, 后者占主导地位. 其循环曲线的起始电位提前约  $200 \sim 300 \text{ mV}$  主要可能是因修饰 Sn 后在低电位下就可以将乙醇氧化为乙酸.

### 3 结 论

Sn/Pt 纳米立方体可以显著提前乙醇氧化的起始电位,  $\theta_{\text{Sn}}$  约为 0.90 时, 其电位提前  $300 \text{ mV}$ . 随覆



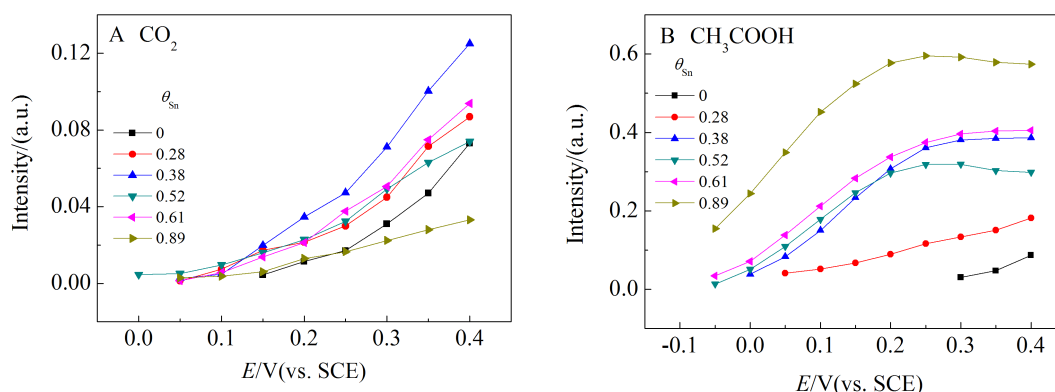


图5 Sn/Pt 纳米立方体电极  $CO_2$ (A)和  $CH_3COOH$ (B)红外谱图强度-电位曲线

Fig. 5 Variations in the integrated intensities of  $\sim 2343\text{ cm}^{-1}$   $CO_2$  band (A) and  $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$   $-COOH$  band (B) with applied potential

盖度  $\theta_{Sn}$  增加,  $CO_2$  生成量先增后减, 覆盖度  $\theta_{Sn}$  为 0.38 时, 其  $CO_2$  生成量最大. 修饰 Sn 后, 该电极在很低电位  $-0.05\text{ V}$  就可以观察到乙酸的生成, 乙酸生成量随覆盖度增大而增加, Sn 可极大促进乙酸的生成, 更利于乙醇的直接氧化途径, 而对 C—C 键断裂促进作用不大. 传统的电化学方法与原位红外光谱技术联用是评估催化剂对有机小分子电催化氧化性能的极佳手段.

## 参考文献(References):

- [1] Annett Rabis P R, Thomas J, Schmidt A. Electrocatalysis for polymer electrolyte fuel cells: Recent achievements and future challenges[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(5): 864-890.
- [2] Hu C G, Cheng H H, Zhao Y, et al. Newly-designed complex ternary Pt/PdCu nanoboxes anchored on three-dimensional graphene framework for highly efficient ethanol oxidation[J]. Advanced Materials, 2012, 24(40): 5493-5498.
- [3] Brouzgou A, Tsiakaras P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: A current status comparative review[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2013, 43(2): 119-136.
- [4] Santasalo Aarnio A, Tuomi S, Jalkanen K, et al. The correlation of electrochemical and fuel cell results for alcohol oxidation in acidic and alkaline media[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87(20): 730-738.
- [5] Song S Q, Tsiakaras P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2006, 63(3/4): 187-193.
- [6] Cui G F, Song S Q, Shen P K, et al. First-principles considerations on catalytic activity of Pd toward ethanol oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(35): 15639-1564.
- [7] Wu H X, Li H J, Zhai Y J, et al. Facile synthesis of free-standing Pd-based nanomembranes with enhanced catalytic performance for methanol/ethanol oxidation[J]. Advanced Materials, 2012, 24(12): 1594-1597.
- [8] Du W X, Deskins N A, Su D, et al. Iridium-ruthenium alloyed nanoparticles for the ethanol oxidation fuel cell reactions[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(6): 1226-1231.
- [9] Wang F W, Liu Z P. Comprehensive mechanism and structure-sensitivity of ethanol oxidation on platinum: New transition-state searching method for resolving the complex reaction network[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(33): 10996-11004.
- [10] He Q G, Shyam B, Macounova K, et al. Dramatically enhanced cleavage of the C—C bond using an electrocatalytically coupled reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(20): 8655-8661.
- [11] Dutta A, Datta J. Outstanding catalyst performance of PdAuNi nanoparticles for the anodic reaction in an alkaline direct ethanol (with Anion-Exchange Membrane) fuel cell[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(49): 25677-25688.
- [12] Li M, Cullen D A, Sasaki K, et al. Ternary electrocatalysts for oxidizing ethanol to carbon dioxide: Making Ir capable of splitting C—C bond[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(1): 132-141.
- [13] Wang X D, Stover J, Zielasek V, et al. Colloidal synthesis and structural control of PtSn bimetallic nanoparticles[J]. Langmuir, 2011, 27(17): 11052-11061.
- [14] Zhou W J, Song S Q, Li W Z, et al. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: The effect of Sn content on the fuel cell performance[J]. Journal of Power Sources, 2005, 140(1): 50-58.
- [15] Colle V D, Berna A, Tremiliosi-Filho G, et al. Ethanol

- electrooxidation onto stepped surfaces modified by Ru deposition: Electrochemical and spectroscopic studies[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10 (5): 3766-3773.
- [16] Camara G A, de Lima R B, Iwasita T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: The influence of catalyst composition[J]. *Electrochemistry Communications* 2004, 6(8): 812-815.
- [17] Vigier F, Coutanceau C, Hahn F, et al. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: Electrochemical and *in situ* IR reflectance spectroscopy studies[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 563(1): 81-89.
- [18] Del Colle V, Souza-Garcia J, Tremiliosi-Filho G, et al. Electrochemical and spectroscopic studies of ethanol oxidation on Pt stepped surfaces modified by tin adatoms [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(50): 12163-12173.
- [19] Li Y Y(李艳艳), Rao L(饶路), Jiang Y X(姜艳霞), et al. Electrooxidation of ethanol on platinum nanocubes supported on multi-walled carbon nanotubes[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2013, 34(2): 408-413.
- [20] Giz M J, Camara G A, Maia G. The ethanol electrooxidation reaction at rough PtRu electrodeposits: A FTIRS study [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 (8): 1586-1589.
- [21] García-Rodríguez S, Rojas S, Peña M A, et al. An FTIR study of Rh-PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation: Effect of surface composition[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(3/4): 520-528.
- [22] Lu G Q, Sun S G, Chen S P, et al. Novel properties of dispersed Pt and Pd thin layer supported on GC for CO adsorption studied using *in situ* MS-FTIR spectroscopy [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 421 (1/2): 19-23.
- [23] Yan Y G, Yang Y Y, Peng B, et al. Study of CO oxidation on polycrystalline Pt electrodes in acidic solution by ATR-SEIRAS[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(33): 16378-16388.

## Electrochemical and Spectroscopic Studies of Ethanol Oxidation on Nano-Cubic Pt Modified by Tin Adatoms

RAO Lu, ZHANG Bin-wei, LI Yan-yan, JIANG Yan-xia\*, SUN Shi-gang

(*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

**Abstract:** The nano-cubic Pt modified by tin (Sn) was synthesized and used to investigate the role of this adatom played in the ethanol oxidation. The onset potential of ethanol oxidation was significantly shifted negatively which can be forward about 300 mV when the coverage of Sn ( $\theta_{\text{Sn}}$ ) was 0.9. The electrochemical *in situ* FTIR result demonstrated that the amount of  $\text{CO}_2$  increased first, and then decreased with  $\theta_{\text{Sn}}$  increased, and reached the maximum when  $\theta_{\text{Sn}}$  was 0.38. Furthermore, the formation of acetic acid could be observed at very low potential (-0.05 V) after modifying Sn adatom, and the amount of acetic acid increased with  $\theta_{\text{Sn}}$  increased. That is, Sn deposited on Pt surfaces has a double effect on the ethanol oxidation. First, it facilitates the oxidation of CO coming from the cleavage of the C—C bond in ethanol by a bifunctional mechanism. Second, the Pt-Sn ensemble catalyzes the oxidation of ethanol to acetic acid. This means that the main product in the oxidation of ethanol for the Pt-Sn system should be acetic acid unless the Pt surface structure has some special sites able to break the C—C bond.

**Key words:** tin modified; nano-cubic Pt; ethanol; electrocatalysis; *in situ* FTIR