

DOI: 10.13208/j.electrochem.160568

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(6): 602-606

Artical ID:1006-3471(2016)06-0602-05

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Au 单晶电极上 H_2O_2 的氧化反应研究

郑勇力, 魏 杰, 陈艳霞*

(中国科技大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 安徽 合肥 230026)

摘要: 本文利用旋转圆盘电极系统研究了酸性介质中 H_2O_2 在 Au(100)和 Au(111)电极表面的电化学反应. 实验发现在 Au 电极上 H_2O_2 难以发生还原, 但是当电位稍微正于 H_2O_2 氧化为 O_2 的平衡电势时即可发生氧化. 在 Au(111)上 H_2O_2 氧化的起始电位比在 Au(100)正 0.1 V 左右. Au(100)上的双桥位点能增强反应中间体 $^*\text{OOH}$ 的吸附, 可能是导致 Au(100)上 H_2O_2 氧化反应超电势比 Au(111)低的主要原因. 在较正电位区 ($E > 1.2 \text{ V}$), 当电极表面被氧化物覆盖时, H_2O_2 在两个电极上的氧化都会受到一定程度的抑制, 这种影响在 Au(111)上比 Au(100)上更加明显, 这与 Au(111)上氧化物生成与逆向还原可逆性差的趋势一致. 最后还将 Au 与 Pt 单晶电极上 H_2O_2 氧化的行为进行了对比分析.

关键词: 过氧化氢氧化; Au 单晶电极; 旋转圆盘电极

中图分类号: O646

文献标识码: A

氧还原反应只能在超电势较高时才能进行一直是抑制燃料电池商业化的瓶颈之一. 人们研究了各种单质金属、双金属以及多种合金材料上的氧还原行为^[1-5]. 研究人员发现, 在酸性介质中 Au 电极表面, 氧还原反应的活性很差, 并且在很宽的电位范围内只发生 2 电子还原反应生成 H_2O_2 (反应式 1)^[2-3].



为了揭示氧还原在 Au 表面只能进行 2 电子反应及其反应动力学很慢的原因, 有必要对其产物 H_2O_2 在 Au 表面的电化学反应行为进行深入研究. 一般而言, 在电极表面 H_2O_2 可能发生氧化反应(反应式 1 的逆过程)或还原反应(反应式 2).



Pt 电极上的研究表明^[6-9], 在 Pt 表面, 反应(2)与反应(1)中的逆过程均能以很快的动力学进行, 在部分电势范围内, 两个反应可同时发生. 最终测到的总电流为氧化电流与还原电流的加和. 在 Pt 表面, 净电流为 0 的“混合电势”为 0.9 V 左右. 这个电势远离 H_2O_2 的氧化(式 1)和还原(式 2)两个反应的平衡电极电势, 显示了较大的表观超电势. 作者之前对 H_2O_2 在 Au(100)表面的研究发现^[10], 在平

衡电势附近 H_2O_2 即可在 Au(100)表面发生氧化反应, 其与生成 H_2O_2 的氧还原反应组成一对可逆的反应(即反应式 1), 导致在酸性介质中 Au(100)面上的氧分子的起始还原表观超电势较高, 只能在 H_2O_2 能发生氧化反应以负的电位才能进行.

为了深入理解 H_2O_2 的电化学氧化与还原行为及其与电极基底的电子与几何结构之间的关系, 本文作者对比研究了 H_2O_2 在 Au(111)和 Au(100)表面的氧化反应, 并与 Pt(111)电极上的行为进行了对比分析.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

所用的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液由 70%的高氯酸溶液(高纯, Sigma-Aldrich)、30%的过氧化氢溶液(国药)和超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制. 实验前溶液内通入高纯 N_2 (99.999%)15 min. Au(100)和 Au(111)电极(直径约为 2.5 mm)是由金丝(直径为 0.8 mm, 纯度是 99.99%)通过 Clavilier 方法烧制^[11]. 每次实验之前电极都要在火焰上进行退火处理. 实验的对电极和参比电极分别是高纯度(99.99%)的 Au 箔和 Ag/AgCl 电极. 参比电极置于电解池外, 通过 Luggin 毛细管等附件与电解池

相连. 电化学实验中电极都是利用特别加工的电极套悬挂在旋转圆盘上, 采用悬挂弯液面的构型以保证只有待研究晶面与溶液接触, 以一定转速, 在三电极电化学体系中进行的. 文中所有的电势值都相对于可逆氢参比电极.

2 结果与讨论

图 1 为实验所用 Au(111)和 Au(100)电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中的循环伏安测试结果. 其各特征峰与文献中报道的结果一致^[2-3]. 正向扫描时从 $0.3 \sim 1.2 \text{ V}$ 处于双电层区域, 只有双电层充放电的电流, 在 $1.2 \sim 1.6 \text{ V}$ 的区域内, Au(100)于 1.27 V 、 1.3 V 和 1.39 V 附近出现特征峰; Au(111)于 1.51 V 附近出现特征峰. 这些电流峰是由于 H_2O 分子分解产生含氧物种吸附在电极表面产生. 在负向扫描的过程中, Au(100)于 1.3 V 至 0.85 V 范围内产生还原电流峰, 峰电位在 1.17 V 附近; 而 Au(111)于 1.3 V 至 0.88 V 范围内产生还原电流峰, 峰电位在 1.15 V 附近. 这些峰是在正向扫描的过程中生成的吸附态氧物种还原产生的电流. 比较两个电极上特征峰的电位, Au(111)(氧化峰位于 1.51 V , 还原峰位于 1.15 V) 比 Au(100)(1.27 V 、 1.3 V 和 1.39 V , 还原峰位于 1.17 V) 表面更易被氧化, 而 Au(111)表面形成的氧物种的还原难于 Au(100)表面形成的氧物种, 可逆性较差.

为了研究 H_2O_2 在 Au 单晶电极表面的电化学行为, 作者利用旋转圆盘系统测试了不同转速下

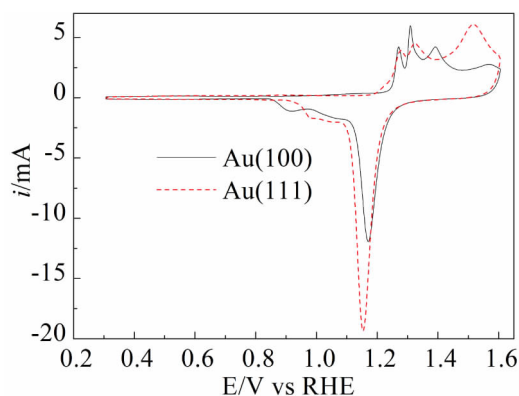


图 1 Au(100)(实线)和 Au(111)(虚线)单晶电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线, 扫描速度: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Au(100) (solid line) and Au(111) (dotted line) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ solutions, scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Au(111)和 Au(100)在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中的循环伏安曲线. 图 2A 和 2B 分别为 Au(111)和 Au(100)电极在不同转速下正向扫描的测试结果. 从图中可看出, H_2O_2 的氧化反应在 Au(111)和 Au(100)上分别在 $E > 0.8 \text{ V}$ 和 $E > 0.7 \text{ V}$ 时发生; 随着电势正向扫描, 反应电流迅速增大, 两个电极分别在 1.1 V 和 1.0 V 附近达到极限扩散电流; 随后, 当两电极分别扫描到 1.28 V 和 1.22 V 附近时电极活性被抑制从而导致反应电流减小. Au(111)上在 $E > 0.25 \text{ V}$ 的电势范围内均未观察到 H_2O_2 还原生成水的反应的阴极电流, 而在 Au(100)上当 $E < 0.55 \text{ V}$ 时也仅观察到了微弱的还原电流(图 2B)^[10].

根据 O_2 在水中的饱和浓度, 假设电极附近生成 O_2 的浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据能斯特方程, 可以计算出在该实验条件下, H_2O_2 氧化反应的平衡电极电势约为 0.63 V . 由图 2 可知 H_2O_2 的氧化反应在 Au(111)和 Au(100)上均在很接近该平衡电势时

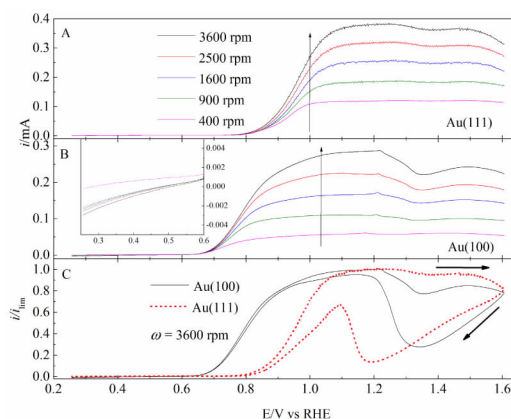


图 2 Au(111)(A)和 Au(100) (B)电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中正向扫描的循环伏安曲线, 以及对极限扩散电流归一化以后的 Au(111) (虚线)和 Au(100) (实线)电极上 3600 rpm 的转速下正向和逆向扫描的循环伏安曲线(C); (B)的嵌入图为 Au(100)上 $0.25 \sim 0.6 \text{ V}$ 范围内曲线的放大图.

Fig. 2 RDE polarization curves of Au (111) (A) and Au (100) (B) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ solutions recorded toward the positive-going potential scan. (C) The normalized CV curves for Au(111) (dotted line) and Au(100) (solid line) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ solutions at 3600 rpm . Insert in (B) shows the zoomed curves at Au(100) electrode between 0.25 V and 0.6 V

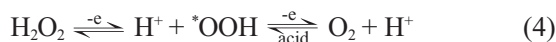
就可以发生,这说明 H_2O_2 在 Au 表面氧化的超电势较低. 与之相反,而 H_2O_2 还原生成水的反应在电位负于 0.2 V 时还不能发生,这比 Au 电极上氧还原生成 H_2O_2 反应的起始电位还要负 0.4 V 以上^[10]. 这可能与 H_2O_2 还原反应需要打断 H_2O_2 中的 O-O 键,这一步骤存在很高的能垒有关^[2-3, 10, 12]. 这与之前的文献研究结果一致,即在酸性介质中, Au 电极上很难发生 4 电子的氧还原反应. 根据反应式(1)和(2)以及 H_2O_2 在 Au 表面易于氧化而难以还原可以推断,在酸性介质中,当 H_2O_2 与 Au 电极表面接触时 O-O 键断裂是个能垒很高的过程,与之相对,断 O-H 键的能垒却很低. 值得指出的是,在 0.7 ~ 1.6 V 的电位区间内,所施加的电极电势都负于 H_2O_2 而还原生成水反应的平衡电势 ($E_{\text{H}_2\text{O}_2}|\text{H}_2\text{Oeq} = 1.6 \text{ V}$, $a_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $a_{\text{H}^+} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),但由于 O-O 键断裂是个能垒很高的过程, O-O 键无法被打断并还原生成水. 所以在 $E > 0.7 \text{ V}$, 观察到的主要是 H_2O_2 氧化为氧气的阳极电流. 只有当电势负于 0.55 V 时,才在 Au(100)电极上缓慢地发生 H_2O_2 还原生成水的反应,这很可能是因为电势负移提高了吸附 H 原子以及反应中间物的吸附稳定性,让它们有足够长的时间在表面发生成键与构型变化,最后实现 O-O 键的断裂.

H_2O_2 的氧化反应在 Au(100)上的起始电位比 Au(111)负 0.1 V 左右. 这与两个面上零电荷电势 (PZC) 的差别一致 (分别约为 0.4 V 和 0.5 V)^[13]. 由于 Au(100)面的 PZC 较低,在相同电位下, Au(100)面上电子的正电荷密度高于 Au(111)面,这可能是 Au(100)面上的 H_2O_2 氧化活性比 Au(111)好的原因之一,但是 PZC 的差别导致电荷密度的不同这一因素却不能解释 Au(100)面上 H_2O_2 还原生成水的反应活性也比 Au(111)面要好. 另一方面, Au(100)具有较特殊双桥位点 (Square Sites), Koper 组的 DFT 研究表明正交的双桥位可以极大的促进一些对催化剂的几何结构敏感的分子 (反应物, 中间体或者产物) 的吸附,进而促进其成键或断键,最终降低反应过程的能垒^[14]. 在关于 Au(100)面上氧还原活性的研究中,推断认为吸附的过氧化物中间体 $^*\text{OOH}$ 是决定 Au 电极上氧还原反应历程的最重要的中间体^[15],其可能的关键反应步骤如下:



在碱性介质中,由于质子浓度低,第一步的逆过程可以忽略. DFT 计算表明, Au(100)的双桥位点能极大地促进 $^*\text{OOH}$ 的吸附以及 O-O 键断裂后

$^*\text{O}$ 和 $^*\text{OH}$ 的共吸附,从而降低了碱性介质中 $^*\text{OOH}$ 发生 O-O 键还原成水的能垒,并提高了 Au(100)上氧还原的活性^[14]. 基于上述研究结果作者推测认为,在 H_2O_2 的氧化反应中, Au(100)的双桥位点能够促进反应中间体 $^*\text{OOH}$ 的结合,从而进一步降低氧化过程中 O-H 键断裂反应的能垒,可能是 Au(100)上比 Au(111)上 H_2O_2 的氧化反应超电势更低的主要原因. 整个反应历程可以理解反应(4)



当 Au(111)和 Au(100)电极分别正向扫描到 1.28 ~ 1.22 V 附近时电极活性被抑制从而导致反应电流减小. 而根据图 1 中的基本循环伏安曲线, 1.2 ~ 1.6 V 范围内正是表面吸附的氧物种形成的区域. Au 表面氧物种的生成将抑制 H_2O_2 的氧化活性. 为了进一步探究该现象, 图 2C 给出了对 Au(111)和 Au(100)电极上 3600 rpm 的转速下正向和逆向扫描的循环伏安曲线, 为了排除电极面积不一致导致的数据数值的差别, 作者将曲线对极限扩散电流的值进行了归一化. 对比两电极上的结果, 可以看到在从上限电势负向扫描的过程中, 电流首先会持续减小直到电位分别到达 1.2 V (Au(111)) 和 1.35 V (Au(100)) 附近. 这是因为在该电势范围内, 氧物种并不会发生还原, 因此表面的氧物种覆盖度几乎是不变的, 随着电势降低反应电流也降低, 说明在氧物种覆盖度较大的 Au 表面上反应是受到动力学控制的. 而 Au(111)被氧物种抑制的电势范围比 Au(100)更广, 被抑制的程度更深, 这是因为 Au(111)上的氧物种更难以还原 (见图 1).

有趣的是, Pt 电极上的相关研究表明^[6-9], Pt 表面的吸附态氧物种可以参与甚至促进 H_2O_2 的氧化过程, 氧物种抑制 H_2O_2 氧化的现象只在 Pt(111)电极上 OHad 转变为 Oad 的特定的电势范围内出现. Pt 表面 H_2O_2 的电化学反应与 Au 表面有很大的不同, Pt 表面 H_2O_2 的氧化和还原反应均具有较低的能垒, 在部分电势范围内两个反应可同时在表面进行, 最终测到的电流实际上是两个反应电流的总和, 而总电流为 0 的电势即为所谓的“混合电势”. 实际上, Mayrhofer 等^[8]认为 Pt 表面的氧物种不仅不会抑制氧化反应, 还是 H_2O_2 向氧化或还原方向进行的决定因素, 从而决定了反应的“混合电势”. H_2O_2 在 Pt 电极表面反应的“混合电势”约为 0.9 V, 而根据 Au(111)和 Au(100)上的实验结果, H_2O_2 在略正于平衡电极电势 (0.63 V) 的区域内就

可以发生氧化反应. 可推断在对大部分反应都具有更高活性的 Pt 电极表面, H_2O_2 的氧化在 $E > 0.63 \text{ V}$ 时就应当可以发生了. 另外, 在氧覆盖的电极表面, 随着氧物种覆盖度的增加, Pt 电极上的 H_2O_2 的氧化活性增加 (抑制 H_2O_2 的还原) 或不变 (较高电位区), 而在金电极上却出现明显的抑制, 这很可能是因为金电极上的 O 物种导致 H_2O_2 及其反应中间物的吸附大为减弱, 从而提高了反应能垒的缘故.

3 结论

作者利用旋转圆盘电极系统研究了酸性介质中 H_2O_2 在 Au(111) 和 Au(100) 表面的电化学反应. 作者发现: 1) 在 Au 电极上 H_2O_2 难以发生还原, 但是在很接近平衡电势的电位下即可发生氧化. 这是因为在 Au 表面 O-H 键断裂的能垒较低而 O-O 键断裂能垒较高; 2) 在正向扫描过程中, Au(100) 的起始电位比 Au(111) 正 0.1 V 左右. 这与两个面上零电荷电势的差别一致 (约 0.1 V), 但作者推测认为 PZC 所导致的表面电荷密度的差别不是调控其活性的关键. 而 Au(100) 上的双桥位点能极大地促进反应中间体 $^*\text{OOH}$ 的吸附, 从而降低反应的能垒很可能是导致 Au(100) 上 H_2O_2 氧化反应超电势比 Au(111) 低的最主要原因. 3) 在被氧物种覆盖的表面 (高电位), 两个电极上的 H_2O_2 氧化都会受到一定程度的抑制, 说明 Au 表面的氧物种的吸附对反应是不利的. 这种影响在 Au(111) 上比 Au(100) 上更加明显, 因为 Au(111) 上氧物种更难还原. 而在 Pt 表面, 该现象只在 Pt(111) 电极上 OH_{ad} 转变为 O_{ad} 的特定的电势范围内出现; 4) 可以推断在大部分反应都具有更高活性的 Pt 电极表面, H_2O_2 的氧化在 $E > 0.69 \text{ V}$ 时就可以发生了, 之所以在超过 0.9 V 才测到氧化电流, 是由于该电势区域同时发生 H_2O_2 还原电流的叠加效应所致.

参考文献 (References):

- [1] Li M F, Liao L W, Yuan D F, et al. pH effect on oxygen reduction reaction at Pt(111) electrode[J], *Electrochimica Acta*, 2013, 110(SI): 780-789.
- [2] Strbac S, Anastasijevic N A, Adzic R R, Oxygen reduction on Au(100) and vicinal Au(910) and Au(111, 1, 1) faces in alkaline-solution—A rotating-disk ring study[J], *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, 323(1-2): 179-195.
- [3] Adzic R R, Strbac S, Anastasijevic N, Electrocatalysis of oxygen on single-crystal gold electrodes[J], *Materials Chemistry and Physics*, 1989, 22(3-4): 349-375.
- [4] Norskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode[J], *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(46): 17886-17892.
- [5] Schmidt T J, Stamenkovic V, Arenz M, et al. Oxygen electrocatalysis in alkaline electrolyte: Pt(hkl), Au(hkl) and the effect of Pd-modification[J], *Electrochimica Acta*, 2002, 47(22-23): 3765-3776.
- [6] Sitta E, Gomez-Marin A M, Aldaz A, et al. Electrocatalysis of H_2O_2 reduction/oxidation at model platinum surfaces[J], *Electrochemistry Communications*, 2013, 33: 39-42.
- [7] Sitta E, Feliu J M, The role of PtOH on H_2O_2 interactions with platinum surfaces in an electrochemical environment[J], *Chemelectrochem*, 2014, 1(1): 55-58.
- [8] Katsounaros I, Schneider W B, Meier J C, et al. Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: Towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism[J], *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(20): 7384-7391.
- [9] Gomez-Marin A M, Feliu J M, New insights into the oxygen reduction reaction mechanism on Pt (111): A detailed electrochemical study[J], *Chemsuschem*, 2013, 6(6): 1091-1100.
- [10] Zheng Y L, Mei D, Chen Y X, et al. The redox reaction of hydrogen peroxide at an Au (100) electrode: Implications for oxygen reduction kinetics[J], *Electrochemistry Communications*, 2014, 39: 19-21.
- [11] Clavilier J, Faure R, Guinet G, et al. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes[J], *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1980, 107(1): 205-209.
- [12] Mei D, He Z D, Zheng Y L, et al. Mechanistic and kinetic implications on the ORR on a Au(100) electrode: pH, temperature and H-D kinetic isotope effects[J], *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(27): 13762-13773.
- [13] Prieto A, Hernandez J, Herrero E, et al. The role of anions in oxygen reduction in neutral and basic media on gold single-crystal electrodes[J], *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2003, 7(9): 599-606.
- [14] Li H J, Li Y D, Koper M T M, et al. Bond-making and breaking between carbon, nitrogen, and oxygen in electrocatalysis[J], *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(44): 15694-15701.
- [15] Wu B L, Lei H W, Cha C S, et al. Investigation of the intermediates of the O₂ reduction reaction on Au electrodes in alkaline-solution[J], *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, 377(1-2): 227-230.

Oxidation Reactions of Hydrogen Peroxide at Au(111) and Au(100) Electrodes

ZHENG Yong-li, WEI Jie, CHEN Yan-xia*

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China)

Abstract: The oxidation reactions of hydrogen peroxide (H_2O_2) at Au(111) and Au(100) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ were investigated by using rotating disk electrode system. It was found that H_2O_2 could be readily oxidized to O_2 at both Au (100) and Au (111) surfaces with the onset potential close to its equilibrium potential. In contrast, the onset overpotential for H_2O_2 reduction was above 0.4 V, while the onset overpotential for H_2O_2 oxidation at Au (100) was ca. 0.1 V more negative than that at Au (111), this is probably due to special double bridge sites which facilitate the adsorption of OOH^* intermediates and its further splitting of the O-H bond. When the electrode potential exceeded 1.2 V, the Au surface was gradually covered by oxides, which significantly inhibit the oxidation reaction of H_2O_2 . The inhibition effect became more obvious at Au(111) than that at Au(100), which corresponds well to the worse reversibility for the formation and reduction of Au oxides at Au(111). Finally, the comparisons in the H_2O_2 oxidation behaviors at Au(100) and Au(111) with that at Pt(111) indicated that the onset potential for H_2O_2 oxidation at Pt(111) should also be quite close to its equilibrium potential, and the observed high onset anodic current was due to the mixed potential effects of both the oxidation and reduction of H_2O_2 which occurred at the interface simultaneously.

Key words: hydrogen peroxide oxidation; Au single crystal electrode; rotating disk electrode