

文章编号:1006-3471(2001)01-0096-06

乙醇在碳载 Pt 纳米薄膜电极上吸附和氧化过程研究——II. 酸性介质中 EQCM 和原位 FTIR 反射光谱

陈国良

(漳州师范学院化学系,福建 漳州 363000)

陈声培,周志有,甄春花,孙世刚*

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

摘要: 运用电化学循环伏安,石英晶体微天平(EQCM)和原位 FTIR 反射光谱等方法研究了酸性介质中乙醇在碳载纳米 Pt 膜电极上吸附和氧化行为.结果表明,乙醇的电氧化与溶液酸碱性及电极表面氧化物有密切的关系,并指出乙醇电催化氧化是通过解离吸附产物和反应中间体双途径机理进行的.在实验条件下,经原位 FTIR 反射光谱检测,解离吸附产物为 CO,反应中间体主要有 CH_3COOH 和 CH_3CHO 等物种.

关键词: 纳米薄膜电极;电催化氧化;乙醇;原位 FTIRS;EQCM

中图分类号: O 646.54; O 433

文献标识码: A

有机小分子醇类的电化学吸附、脱附和氧化,不仅具有表面分子过程和反应物结构效应等基础理论研究价值,且由于醇类的氧化可望作为燃料电池的阳极过程而具有能源转换方面的应用前景^[1].乙醇是最简单的链醇分子,虽已得到较广泛研究^[2~3],但对其电催化氧化机理的认识尚待深入.电化学石英晶体微天平(EQCM)^[4]是一种非常有效的电极表面分析方法,可检测电极表面纳克级的质量变化.它从一个新的角度对电极表面的变化和反应历程提供定量的数据,具有其它方法所不能比拟的优点.已知醇的氧化与电极表面形成的氧化物种密切相关^[5,6],应用 EQCM 从表面质量变化研究电催化过程,对于认识醇参与的电催化反应显得尤为重要.前文报道了碱性介质中乙醇在碳载纳米薄膜电极上吸附和氧化过程的红外研究结果^[7].本文进一步运用电化学循环伏安, EQCM 和原位 FTIR 反射光谱等方法研究酸性介质中乙醇在碳载 Pt 纳米薄膜电极上的吸附和氧化过程.

1 实验

nm-Pt/ GC 电极的制备及表征参见文献[7].循环伏安实验在 M270 软件控制的 263A 型

收稿日期:2000-08-08

* 通讯联系人: E mail: sgsun @ xmu. edu. cn

基金项目: 国家自然科学基金(29833060),国家教育部科学技术重点研究(99177)资助项目

(EG&G)恒电位仪上进行,扫描速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 对电极为铂黑电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE). 电化学原位红外光谱实验在 NICOLET 730 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[8]. 于研究电位 E_s 和参考电位 E_R 采集单光束光谱 ($R(E_s)$, $R(E_R)$), 所得谱图示出电极反射率的相对变化,即 $R/R = [R(E_s) - R(E_R)] / R(E_R)$. 电化学石英晶体微天平实验在 QCA917 型 EQCM 仪(SEIKO EG&G 公司)上进行,通过自行开发的软件和 SC-11020 接口卡(北京方园公司)与计算机和 XHD-2 型恒电位仪(厦门大学化学系)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 $f_o = 9 \text{ MHz}$,溶液中 $f_o = 8.87 \text{ MHz}$,几何面积约为 0.2 cm^2 . 实验开始前通高纯氮气 20 min 以除去溶液中的氧,实验过程中以高纯氮气气氛保护液面. 所有实验均在室温下进行. 溶液由分析纯乙醇(上海化学试剂一厂),优级纯硫酸(上海振兴化工二厂)和超纯水($K = 18 \text{ M} \cdot \text{cm}$)配制.

2 结果与讨论

2.1 电化学循环伏安(CV)结果

图 1 示出 nm-Pt / GC 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中吸附和氧化的 CV 曲线. 在 -0.25 V 至 0.0 V 的氢吸脱附电位区间,只观察到很小的吸脱附电流 ($\sim 0.01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),与纯电解质 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$) 中氢在 nm-Pt/GC 上吸脱附电流 ($\sim 0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 相比较,可知在低电位下乙醇或其解离产物将吸附在电极表面抑制氢吸脱附. 正向电位扫描过程中,当电位高于 0.15 V 时开始检测到氧化电流. 随电位升高,氧化电流迅速增加,在 0.57 V 和 1.0 V 处给出两个电流峰(I和II),峰值分别为 1.18 和 $1.35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;负向电位扫描时,首先在 0.54 V 附近出现 Pt 表面氧化物种的还原电流峰,但还原电量比溶液不含乙醇时显著减少,说明在正向电位扫描过程乙醇的氧化会消耗 Pt 表面氧化物种,紧接着在 0.37 V 出现一个乙醇的氧化电流峰(III),峰值为 $1.82 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 上述正向电位扫描所出现的两个氧化电流峰,其峰值电流均比负向电位扫描中的小,这与碱性介质中乙醇在 nm-Pt/GC 电极上电催化氧化的循环伏安特征不同^[8],说明乙醇氧化机理与溶液酸碱性密切相关. 此外,负向电位扫描的 $j-E$ 曲线还示出乙醇的氧化电流于 0.13 V 减少至零. 这是因为在正负向电位扫描过程中 Pt 电极表面状态和吸附物情况不同, 0.13 V 可指认为乙醇在 nm-Pt/GC 电极上的起始氧化电位.

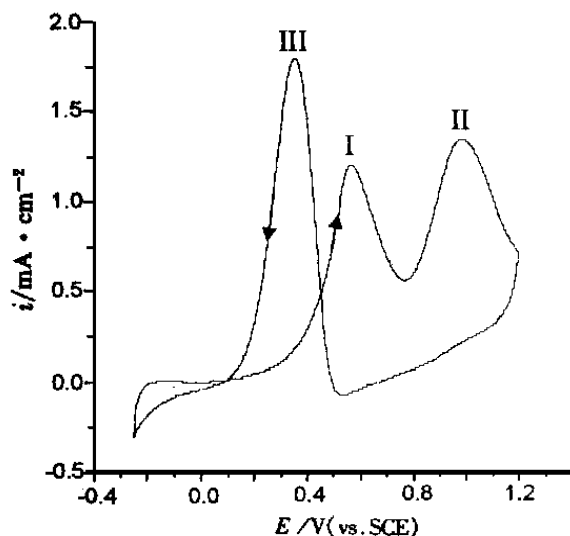


图 1 乙醇在 nm-Pt/GC 电极上氧化的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic Voltamogram of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Oxidation on nm-Pt/GC electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ solution, sweep rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

2.2 原位 FTIR 反射光谱结果

图 2 为在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中 nm-Pt/ GC 电极上,固定参考电位 $E_R = -0.25 \text{ V}$, 研究电位 E_S 从 0.0 V 逐步升高到 1.0 V 后得到的一系列 FTIR 光谱图(每张谱图由 400 张干涉图累加而成,分辨率为 16 cm^{-1}). 其特征可归纳如下:1) 当 $E_S = 0.0 \text{ V}$ 时,只在 2055 cm^{-1} 处出现一正向峰,随着电位升高,谱峰波数正移,而强度不断减少,给出斜率为 $30 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 的线性关系,这是典型的 Pt 电极表面 CO 线性吸附峰的特征^[9]. 说明在较低的电位下,乙醇解离产生的中间体 CO 可稳定地吸附在 nm-Pt/ GC 电极表面上,导致 nm-Pt/ GC 电极“毒化”,表现为当 $E < 0.4 \text{ V}$ 时正向电位扫描中测得电流小于负向电位扫描中相同电位下的氧化电流(图 1). 当 $E_S > 0.4 \text{ V}$, 该谱峰基本消失,表明吸附于 nm-Pt/ GC 电极表面的

CO 已被完全氧化,从而又使 nm-Pt/ GC 表面重现活性,这与从正向扫描 CV 曲线观察到的当 $E > 0.4 \text{ V}$ 时氧化电流迅速增大的实验事实一致. 值得强调的是,由于 CO 等吸附物种在纳米薄膜电极上的异常红外增强效应^[10](亦即与本体金属电极比较,其吸附在纳米薄膜电极上的 CO 分子的红外吸收被显著增强),并且红外谱峰方向倒反. 故在 2055 cm^{-1} 处观察到的谱峰是正向峰,其强度较多晶 Pt 电极上^[11]的显著增强;2) 当 $E_S = 0.3 \text{ V}$ 时, 2345 cm^{-1} 处出现负向峰,对应于 CO_2 的不对称伸缩振动,随着电位升高谱峰强度不断增大;3) 当 $E_S = 0.2 \text{ V}$ 时, 1724 (羰基中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动)、 1367 (醛中 CH_3 对称变形振动)、 1113 cm^{-1} (醛中 $\text{C}-\text{H}$ 摇摆振动)附近出现负向峰^[11], 示出在所施加的电位下,乙醇氧化生成乙醛;当电位进一步升高到 0.4 V 时, 1390 cm^{-1} (羧基中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动)和 1278 cm^{-1} (羧基中 $\text{O}-\text{H}$ 变形振动)处又出现两个负向峰^[11], 表明当在 $E_S > 0.4 \text{ V}$ 下,乙醇氧化除生成乙醛外,还生成乙酸;4) 当 $E_S = 0.4 \text{ V}$ 时, 1059 和 1191 cm^{-1} 处出现 2 个负向峰,对应于电极附近溶液 SO_4^{2-} 的红外吸收,该峰的强度随电位升高,不断增大;5) 当 $E_S = 0.2 \text{ V}$ 时,在 1045 cm^{-1} 附近还观察到一正向峰,可指认为伯醇中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动^[12], 对应于乙醇的氧化消耗. 综上所述,乙醇在 nm-Pt/ GC 表面发生了解离、氧化和断键等反应,其反应中间体有乙醛和乙酸,解离吸附产物为 CO.

2.3 EQCM 研究结果

图 3 给出在 $-0.22 \text{ V} \sim 1.20 \text{ V}$ 电位循环扫描中电极表面的质量变化 (dm) 曲线,可以看到,当电位小于 0.3 V 时, dm 表现出微小的下降趋势,虽然未能从图 1 中观察到相应的电流

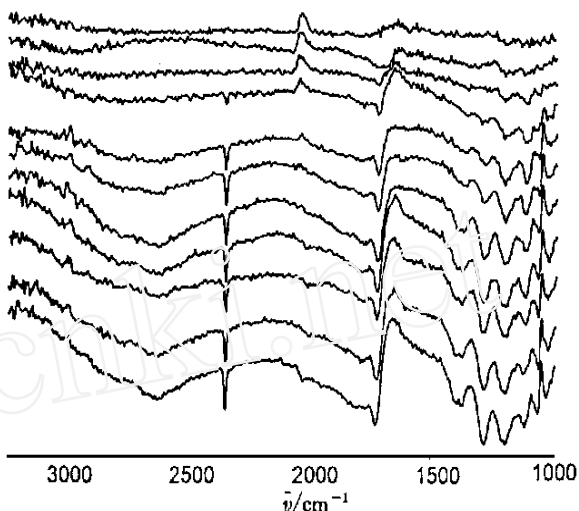


图 2 $E_R = -0.25 \text{ V}$, E_S 从 0.0 V 升高到 1.0 V 的原位 FTIR 反射光谱

Fig. 2 In-situ FTIR spectra recorded on nm-Pt/ GC electrode. $E_R = -0.25 \text{ V}$, E_S varies from 0.0 to 1.0 V and is indicated in the figure for each spectra. The solution is the same as that of Fig. 1

峰,但说明电极表面质量却不断减小,这与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中相同电位区间 Pt 表面的质量增加相比(图 3),也证明乙醇及其解离产物在电极上的吸附抑制了 H 和 H_2O 的吸脱附. 进一步升高电位 dm 开始增大,但当 $E < 0.5 \text{ V}$ 时, Pt 电极表面还没有明显氧化,表面质量增加的主要原因可能是由于吸附在电极表面部分解离产物氧化脱附后乙醇再吸附的结果. $E > 0.50 \text{ V}$ 时, Pt 表面开始氧化,使乙醇的氧化加速,此时 dm 增大既有乙醇氧化、再吸附的贡献,也有 Pt 表面氧化产生吸附氧物种的贡献. 原位红外光谱检测到乙醇的氧化产物和中间体主要为 CO_2 乙醛和乙酸. 当氧化产物 CO_2 等从表面脱附后,溶液中的乙醇分子又会重新吸附在电极表面氧化,致使 dm 不会因为乙醇的进一步氧化而突然减少. 从 $E = 0.5$ 至 1.2 V , 其表面质量共增加 $80.6 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$. 但负向电位扫描中, E 从 1.20 V 到 0.60 V , dm 基本保持恒定,这与 CV 曲线未出现氧化还原电流相对应. 进一步降低电位以使 Pt 表面氧物种还原,则电极的表面质量减少,即 dm 减小. 因而可观察到与图 1 中电流峰 III 相对应的因乙醇氧化而进一步消耗电极表面的氧物种. 但在 $E < 0.10 \text{ V}$ 的区间没有出现类似 Pt 电极在 H_2SO_4 溶液中 H 取代 H_2O 导致表面质量减少 dm 下降的过程, dm 仅呈现很小幅度的上升趋势,说明 nm-Pt/ GC 表面有乙醇的再吸附. 相应地可观察到经电位循环一周后在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的终点频率与起点频率重复(即表面质量不变),对含乙醇的溶液,其终点频率比起点频率却增大大约 1.06 Hz (即表面质量减少 $5.8 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$),从而证明了表面吸附物(或解离碎片)比起点少的推测.

3 结 论

1) 乙醇氧化反应的主要中间体是乙醛和乙酸,解离吸附产物为 CO ; 2) 乙醇的电氧化与溶液酸碱性和电极表面氧物种有着密切的关系; 3) 对纳米薄膜 Pt 电极上吸附物种的异常红外效应,其鉴别溶液相物种和电极表面吸附物种有独到之处. 4) EQCM 作为一种有力的研究工具,从电极表面质量变化提供了乙醇电氧化过程的信息.

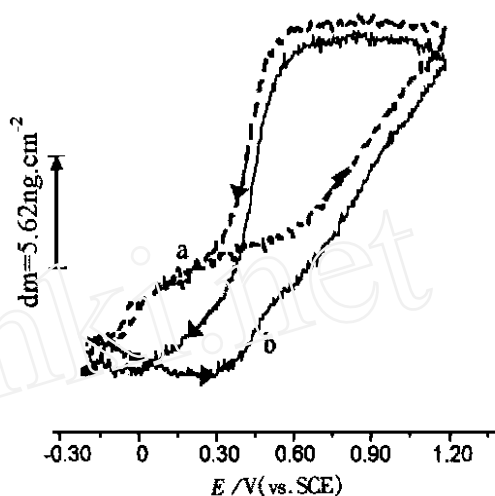


图 3 nm-Pt/ GC 电极表面质量变化曲线

Fig. 3 The dm variation of nm-Pt/ GC electrode in (a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ and (b) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ solution, sweep rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Adsorption and oxidation of ethanol on nm-Pt/ GC electrode

II. EQCM and In-situ FTIR spectroscopic studies in acid media

CHEN Guo-lian

(Dept. of Chem., Zhangzhou Normal College, Zhangzhou 363000)

CHEN Sheng-pei, ZHOU Zhi-you, ZHEN Chun-hua, SUN Shi-gang *

(State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surfaces, Dept. of Chem.,
Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: The adsorption and oxidation of ethanol on nm-Pt/ GC electrode in acid solutions containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ was investigated by using cyclic voltammetry, EQCM and in-situ FTIR spectroscopy. The experimental results demonstrated that the oxidation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ is closely related to solution acidity and oxygen species on electrode surface; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ was oxidized on nm-Pt/ GC electrode in acidic media via a dual path reaction mechanism, i. e. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ may be oxidized into CO_2 through the dissociative adsorbate (CO) and the reactive intermediates that were determined by FTIRS as mainly CH_3CHO and CH_3COOH species.

Key words: nm-Pt/ GC, Electrooxidation, Ethanol, In-situ FTIRS, EQCM

References:

- [1] McNicol B D, Electrocatalytic problems associated with the development of direct methanol-air fuel cells[J]. J. Electroanal. Chem Interfacial Electrochem, 1981, 118:71.
- [2] Caram J A, Gutierrez C. Cyclic voltammetric and potential-modulated reflectance study of the electroadsorption of CO methanol and ethanol on a palladium electrode in acid and alkaline media[J]. J. Electroanal. Chem., 1993, 344:313.
- [3] Souza J P I, Meshbeshier T M, Floyd S et al. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy[J]. J. Electroanal. Chem., 1997, 420:17.
- [4] Buschmann H W, Wilhelm S, Vielstich W. On the study of methanol oxidation by electrochemical. SIMS [J]. J. Electrochim. Acta, 1986, 31:939.
- [5] Burke L D. Unusual postmonolayer oxide behavior of Gold electrode in base[J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139:399.
- [6] Burke L D, Lee B H. An investigation of the electrocatalytic behavior of gold in aqueous media[J]. J. Electroanal. Chem 1992, 330: 637.
- [7] Chen G L, Sun S G, Chen S P et al. Cyclic voltammograms and in-situ FTIR spectroscopic studies of adsorption and oxidation of ethanol on nm-Pt/ GC electrode[J]. Electrochemistry, (in chinese), 2000, 6(4): 406.

- [8] Sun S G, Yang D F, Tian Z W. In Situ FTIR Studies on the Adsorption and Oxidation of n - propanol and iso - propanol at a Pt Electrode in Sulphuric Acid Medium[J]. J. Electroanal. Chem. ,1990 , 289 :177.
- [9] Nichols R J , Bewick A. SNIFTIRS with a flow cell: the identification of the reaction intermediates in methanol oxidation at Pt electrode[J]. J. Electrochim. . Acta , 1988 ,33:1 691.
- [10] Lu G Q , Sun S Q , Cai L R , et al. In situ FTIR spectroscopic studies of adsorption of CO , SCN - and Poly (o - phenylenediamine) on electrodes of nanometer thin films of Pt , Pd and Rh: The abnormal infrared effects (AIREs) [J]. LANGMUIR ,2000 ,16(12) :778.
- [11] Iwasita T , Rasch B , Cattaneo E , et al. A SNIFTIRS study of ethanol oxidation on Platinum[J]. J. Electrochimica Acta , 1989 , 34 :1 073.
- [12] Dong Qing-nian. The methods of Infrared Spectroscopy[M] ,Beijing ; Chemical Industry Press , 1979 ,104 , 128.