

# 甘氨酸修饰的 Pt(111)电极上的氧还原

李明芳<sup>1</sup>, 康 婧<sup>1</sup>, 廖玲文<sup>1</sup>, 陈艳霞<sup>1\*</sup>, 叶 深<sup>2</sup>

(1. 中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室, 化学与材料科学学院化学物理系, 安徽 合肥 230026;

2. 北海道大学催化化学研究中心, 日本 札幌)

**摘要:** 利用单晶旋转圆盘电极技术 (Hanging Meniscus Rotating Disk Electrode, HMRD) 在硫酸和高氯酸溶液中, 分别研究了甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极表面氧分子的电催化还原反应. 实验发现: 在硫酸溶液中, 经甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极表面的氧还原活性明显提高, 其中氧还原的半波电位与 Pt(111) 电极的相比正移约 0.1 V, 而在高氯酸溶液中, 甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极的活性几乎没有发生变化. 该实验结果表明: 甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极一方面抑制了  $\text{SO}_4^{2-}$  在电极表面的吸附, 另一方面又能在电极表面提供相邻的空位供氧分子吸附. 通过与文献中报道的  $\text{CN}^-$  修饰的 Pt(111) 电极上的氧还原结果的对比, 可以推测甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极表面氧还原活性提高, 是由于甘氨酸在 Pt(111) 表面可能先被氧化成  $\text{CN}^-$  后吸附在电极表面, 进而促进了氧分子的电催化还原反应.

**关键词:** Pt(111) 单晶电极; 氧还原; 甘氨酸修饰; 几何效应

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

燃料电池因具有高效能、低排放等优点, 被认为是 21 世纪重要清洁能源技术之一<sup>[1]</sup>. 目前, 其阳极氢氧化化的超电势只有几十毫伏, 但阴极氧还原的超电势却较大, 即使在铂电极上 (氧还原最好的单质催化剂) 其超电势也大于 0.3 V. 如此高的电位损失是导致燃料电池能效降低的主要因素之一<sup>[2-4]</sup>. 因此, 提高阴极催化剂的氧还原活性一直是低温质子交换膜燃料电池电催化研究的重要目标.

最近, Strmcnik 等<sup>[5]</sup>报道了一种利用小分子在电极表面自组装形成有序的吸附层结构, 从而选择性地抑制某些阴离子以及  $\text{O}_{\text{ad}}/\text{OH}_{\text{ad}}$  的吸附从而改善氧还原催化剂的催化活性的新方法. 他们发现在硫酸或磷酸溶液中, 在不可逆吸附亚单层 (约 0.5 ML)  $\text{CN}^-$  的 Pt(111) 电极表面, 0.85 V 左右氧的还原活性较纯 Pt(111) 电极上的分别提高了 25 与 10 倍, 其性能基本与未修饰的 Pt(111) 电极在高氯酸溶液中的结果接近. 他们认为  $\text{CN}^-$  在 Pt(111) 电极表面发生强吸附并形成稳定的惰性结构, 该结构一方面可以抑制溶液中的硫酸根和磷酸根等四面体结构的阴离子在电极表面的吸附, 同时在较高电位下还能提供足够的位点给氧气吸附与反应.

虽然  $\text{CN}^-$  修饰的 Pt(111) 电极在硫酸与磷酸溶

液中可以提高氧还原的活性, 但是  $\text{CN}^-$  有剧毒, 尤其在酸性介质中生成易挥发的 HCN, 可使人发生急性中毒, 严重时甚至导致死亡. 因此在实验中非常危险, 需要特别注意. 另外  $\text{CN}^-$  对环境的危害性也非常大. 所以作者在实验中尝试了多种阴离子与有机小分子修饰的 Pt 电极上的氧还原行为, 试图寻找一种或是几种可以取代  $\text{CN}^-$ , 修饰到 Pt 电极上后可以通过类似的几何效应提高氧还原活性的方法. 实验发现, 甘氨酸 ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) 修饰 Pt(111) 电极后, 在硫酸溶液中其氧还原活性较之 Pt(111) 电极明显提高, 其氧还原活性与高氯酸溶液中的结果十分相近.

## 1 实验

### 1.1 实验条件

Pt(111) 工作电极制备方法: 首先用氢氧焰将铂线 (99.99%,  $\phi \approx 0.8 \text{ mm}$ , Tanaka Noble Metal Corp.) 熔化为铂球, 然后利用 Clavilier 的方法确定铂球晶面, 并进行机械抛光处理<sup>[6-8]</sup>; 最后用氢氧焰退火处理. 每次单晶电化学实验前, 先用氢焰退火, 氢气 + 氩气气氛中冷却, 再在通入氢气 + 氩气的超纯水中淬火, 然后在有水珠保护的条件下, 控制

电极电势约为 0.4 V (相对于可逆氢参比, RHE), 将 Pt(111) 电极转移到装有支持电解质溶液的电解池. 通过调节电极的高度使 Pt(111) 电极表面与电解质溶液之间形成一弯月形的液层, 利用循环伏安法对电极进行表征.

所有的电化学测量都在两腔室的玻璃电解池中进行, 其中参比电极与对电极分别为可逆氢参比电极与铂丝, 支持电解质溶液为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  溶液. 电极电势由恒电位仪 (Hokuto Denko Ltd., POT/GAL HAB-151) 控制, 文中所有电位都相对于可逆氢参比电位.

## 1.2 实验过程

1) 实验前向电解质溶液通入氩气(99.99%, Hokkaido Air & Water Inc.) 20 多分钟直至饱和, 确认得到 Pt(111) 的特征循环伏安曲线.

2) 然后取出电极, 用超纯水润洗后, 在开路电压下把电极转移到含有  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  修饰阴离子的溶液中(如  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  甘氨酸溶液或  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCN 溶液), 吸附约 25 min (保证吸附离子能够稳定均一地吸附在电极上).

3) 用大量超纯水润洗后, 控制电压为 0.06 V, 将电极转移到 Ar 饱和的电解质溶液中, 得到阴离子修饰的 Pt(111) 的特征循环伏安曲线.

4) 向溶液中通入饱和的氧气(99.99%, 北海道气体公司), 时间为 15 min 以上使之达到饱和. 利用单晶旋转圆盘电极系统(HMRD)进行氧还原反应的测试, 所有实验均在室温下进行(约为 20 °C). 工作电极的转速利用旋转马达 (Hokuto Denko Ltd.) 来控制.

## 2 结果与讨论

### 2.1 甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极的循环伏安表征

图 1 给出了 Ar 饱和的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  与  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极的循环伏安曲线, 作为对比, 图中还给出了 Pt(111) 电极在高氯酸与硫酸溶液中的循环伏安曲线. 其中, Pt(111) 电极在高氯酸与硫酸溶液中的结果与文献中的十分类似<sup>[9-11]</sup>. 在  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,  $0.05 \sim 0.3 \text{ V}$  区间, 曲线存在一对可逆的氢的吸脱附的方波峰;  $0.3 \sim 0.6 \text{ V}$ , 由于  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附曲线存在一对蝴蝶峰, 其尖峰位置大约在 0.53 V; 当电位继续正向扫描时, 在  $0.68 \sim 0.85 \text{ V}$  出现一对

$\text{OH}^-$  的吸脱附峰. 高氯酸溶液中, 同样在  $0.05 \sim 0.4 \text{ V}$  电位区间内, 循环伏安曲线有一对非常对称的氢的吸脱附峰; 随着电位正移, 在  $0.5 \sim 0.9 \text{ V}$  区间内也出现一对对称的“蝴蝶峰”, 其尖峰位置在 0.8 V, 这是由于 OH 在电极表面的吸附, 其中尖峰的出现是因为  $\text{OH}_{\text{ad}}$  吸附层在 Pt(111) 电极表面的从无序到有序的相变.

甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极在硫酸溶液中的循环伏安曲线与 Pt(111) 电极相比有以下几个特征: 1) 在  $0.05 \sim 0.5 \text{ V}$  氢的欠电位区间内, 氢开始吸附的电位正移了 0.1 V 左右, 这说明甘氨酸(或由甘氨酸分解的碎片)在电极表面吸附后使氢更容易在电极表面发生吸附(吸附变强), 但是氢的吸脱附电流明显降低很多, 表明可用于氢吸附的活性位点明显减少; 2)  $\text{SO}_4^{2-}$  吸附的尖峰基本消失, 仅在 0.5 V 左右观察到一对很小的电流峰, 表明甘氨酸修饰后的 Pt(111) 电极很大程度上抑制了  $\text{SO}_4^{2-}$  在 Pt(111) 电极表面的吸附; 3)  $\text{OH}^-$  在电极表面开始吸附的电位正移到 0.9 V 左右, 这同样说明甘氨酸在电极表面的吸附后阻碍了其邻近 Pt 空位的  $\text{OH}^-$  的吸附, 这很可能是由于甘氨酸修饰电极表面后导致其邻近的空位的电子性质发生了变化. 甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极在高氯酸溶液中的结果与硫酸溶液中的结果非常近似, 其中  $0.05 \sim 0.5 \text{ V}$  氢的欠电位区间内, 两种溶液中得到的曲线几乎重合. 在高电位区,  $\text{OH}^-$  在电极表面的吸附尖峰同样消失, 且其吸

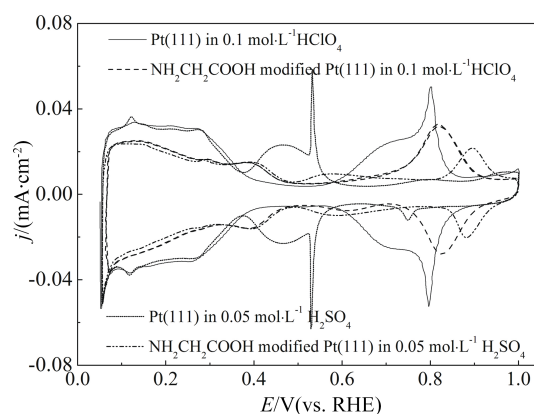


图 1 Ar 饱和的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  或  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, Pt(111) 与甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极的循环伏安曲线(扫描速率  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Pt(111) and glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) modified Pt(111) electrodes in Ar saturated  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  or  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solutions(scan rate  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

附电位正移到 0.85 V 左右, 表明高氯酸溶液中甘氨酸在电极表面的吸附同样会抑制  $\text{OH}^-$  在电极表面的吸附。

## 2.2 甘氨酸修饰的 Pt(111)电极上的氧还原

图 2a 给出了不同转速下硫酸溶液中甘氨酸修饰的 Pt(111)电极上氧还原的极化曲线。从图中可以看出, 氧还原的起始电位在 0.93 V 左右。随着电位负移, 氧还原的电流密度增加, 且在 0.7 ~ 0.9 V 时进入由动力学与扩散共同控制的混合电位区。当电位继续负移至 0.7 V 以负时, 氧还原开始进入极限扩散电流区, 此区间内氧还原活性完全由氧气传质控制。在 0.3 V 以负时, 由于氢的吸附氧还原极限扩散电流开始减小。据旋转环盘电极测到的 Pt(111)电极的氧还原结果显示, 在  $E < 0.3$  V 的区间内有  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成<sup>[9-10,12]</sup>, 这是因为氢的吸附致使铂表面供  $\text{O}_2$  吸附的相邻空位数有限, 从而导致吸附的氧分子中的 O—O 键还未来得及被打断前已还原生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 并迅速从表面脱附。从图中还可以看出, 在氢区氧还原极限扩散电流降低的程度随着转速的升高而增加。这是因为在低转速下, 电极表面生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  有一部分将会继续发生还原生成  $\text{H}_2\text{O}$ ; 但转速升高时, 生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  会快速扩散到溶液中, 不能进一步发生还原, 所以氢区内氧还原极限扩散电流降低的程度会随着转速的升高而增加。

图 2b 为氧还原的极限扩散电流密度对转速的平方根作图得到的 Levich 曲线。从图中可以看出,  $j_L$  与  $\omega^{1/2}$  有很好的线性关系, 斜率为  $-0.40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ 。HMRD 系统的 Levich 方程式可以表示为<sup>[13-14]</sup>:

$$I_L(\text{HMRD}) = 0.620nFD_0^{2/3} \nu^{-1/6} C_0^* \omega^{1/2} \pi R_0^2 \times [1 - 2KR_0^{-1}(\nu/\omega^{1/2})] \quad (1)$$

发生 4 电子氧还原反应的理论斜率为  $0.41 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$  (此数据是利用 Hsuen 小组给出的氧在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的参数即粘度系数  $\nu = 0.0087 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  和氧气的溶解度为  $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 扩散系数为  $3.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[15]</sup>得到的)。可见, 实验值与理论预期的斜率值非常接近, 证明在极限扩散电流区, 氧在甘氨酸修饰的 Pt(111)电极上进行的是 4 电子的还原反应。

图 2c 为  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下氧还原的 Tafel 曲线, 其中氧还原的动力学电流由  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下的极化曲线根据 Koutecky-Levich 方程式求出。即:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_k} \Rightarrow j_k = \frac{j \times j_L}{j + j_L} \quad (2)$$

图中在 0.7 ~ 0.9 V 的电位区间内, 在低电流与高电流密度区得到两个 Tafel 斜率, 分别为  $-45 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  和  $-140 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。这说明在甘氨酸修饰的 Pt(111)电极上, 其氧还原的决速步骤极有可能是单电子的转移反应, 这一点与我们在硫酸溶液中, 在 Pt(111)电极上只得到唯一的 Tafel 斜率不同, 却与 Pt(111)电极在高氯酸溶液中得到的结果类似<sup>[9-10]</sup>。表明甘氨酸在 Pt(111)电极表面吸附后, 几乎完全抑制了硫酸根在电极表面的吸附, 同时也在一定程度上抑制了  $\text{OH}^-$  在高电位下的吸附, 从而使电极表面能提供相邻的空位供氧分子吸附, 断 O—O 键, 故所得结果与高氯酸溶液中的相类似。

图 3a 给出了不同转速下, 高氯酸溶液中甘氨酸修饰的 Pt(111)电极上氧还原的极化曲线。从图中可以看出, 其氧还原的电流随电位的变化关系与硫酸溶液中的结果相似。其中, 氧还原的起始电位在 0.95 V 左右, 在 0.7 ~ 0.9 V 时, 进入由动力学与传质混合控制的电位区。1500  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  下, 这个电位区间内的 Tafel 曲线如图 3c 中所示。在低电流与高电流密度区同样得到两个 Tafel 斜率, 分别为

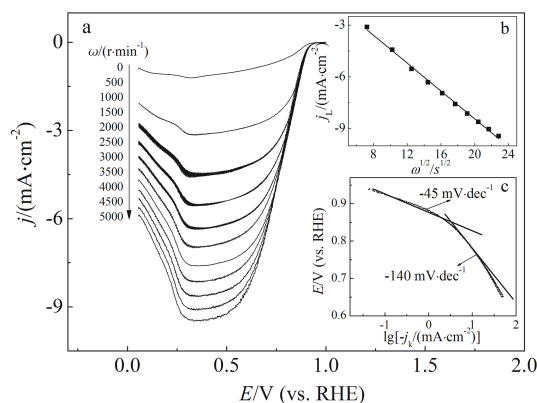


图 2 甘氨酸修饰的 Pt(111)电极在氧饱和的  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中不同转速下以  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率正电位方向扫描的氧还原极化曲线(a)、氧还原的 Levich 曲线(b)和  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下氧还原的 Tafel 曲线(c)

Fig. 2 Polarization curves of the positive-going scan for ORR on the glycine( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) modified Pt(111) electrode in  $\text{O}_2$  saturated  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution at various electrode rotation speeds and a scan rate of  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a), Levich plots of ORR(b) and Tafel plots of ORR at  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (c)

$-50 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  和  $-80 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 其数值略小于硫酸溶液中的结果. 同样表明氧分子在甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极上, 在高氯酸溶液中, 其决速步骤极有可能也是单电子的转移反应. 随电位继续负移, 在  $0.3 \sim 0.7 \text{ V}$  的电位区间内, 进入由氧气控制的极限扩散电流区, 根据氧还原的 Levich 曲线(见图 3b) 的斜率  $-0.39 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ , 得到氧还原过程中转移的电子数同样为“4”.

图 4 比较了  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  转速下  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  与  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  溶液中 Pt(111) 与甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极上氧还原的极化曲线. 从图中可以看出,  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 甘氨酸修饰 Pt(111) 电极后, 氧还原活性明显提高, 其中氧还原的半波电位正移了约  $0.1 \text{ V}$ , 这可能是修饰在电极上的甘氨酸可抑制硫酸根在 Pt(111) 电极表面的吸附(这点可以从图 1 中看出), 同时又使电极表面相邻的空位可供  $\text{O}_2$  吸附, 断  $\text{O}-\text{O}$  键, 发生 4 电子反应. 而在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  溶液中, 甘氨酸修饰前后的 Pt(111) 电极上的氧还原活性非常相似, 只是在低电流密度区, 甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极上的氧还原活性略小于 Pt(111) 电极上的. 当阴离子在电极表面吸附后会占据电极表面的活性位点, 实验结果明显表明, 甘氨酸碎片与  $\text{OH}^-$  在电极表面

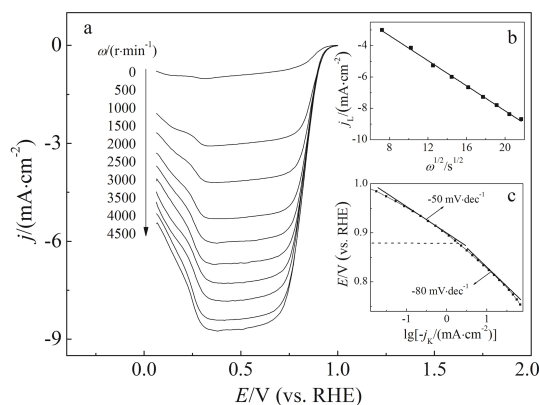


图 3 甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极在氧饱和的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  溶液中于不同转速下  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  向电位正方向扫描的氧还原极化曲线(a)、氧还原的 Levich 曲线(b)和  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下氧还原的 Tafel 曲线(c)

Fig. 3 Polarization curves of the positive-going scan for ORR on the glycine( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) modified Pt(111) electrode in  $\text{O}_2$  saturated  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  solution at various electrode rotation speeds and a scan rate of  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (a), Levich plots of ORR(b) and Tafel plots of ORR at  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  (c)

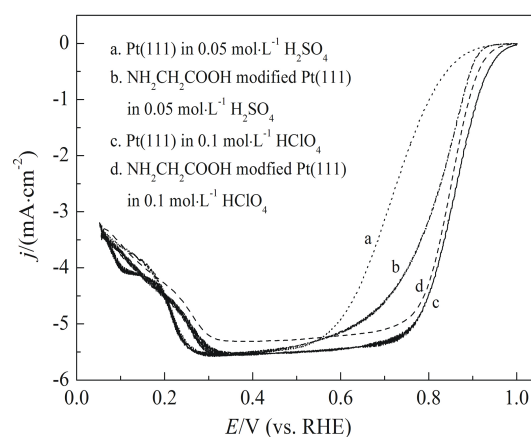


图 4 Pt(111) 与甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极在  $\text{O}_2$  饱和的  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  及  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  溶液中于  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  转速下  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  向电位正方向扫描的氧还原极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of the positive-going scan for ORR on the Pt(111) and glycine( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) modified Pt(111) electrodes in  $\text{O}_2$  saturated  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  or  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  solutions with a scan rate of  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  and electrode rotation speed of  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

的覆盖度略大于只有  $\text{OH}^-$  时的覆盖度, 致使甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极的氧还原活性略偏小.

以上甘氨酸修饰的 Pt(111) 电极在硫酸与高氯酸溶液中的氧还原实验结果与 Strmcnik 等报道的  $\text{CN}^-$  修饰的 Pt(111) 电极的氧还原结果非常类似<sup>[5]</sup>. 为了深入理解 Pt(111)- $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  电极上的氧还原, 作者还在 Pt(111) 电极表面修饰亚单层的  $\text{CN}^-$  来研究氧还原, 结果如图 5 所示. 其中图 5A 中实线表示的是 Pt(111)- $\text{CN}$  电极在  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的特征循环伏安曲线, 其结果与文献中报道的相类似. 简要说明如下:

1)  $0.05 \sim 0.6 \text{ V}$  氢的欠电位吸附区内, 氢吸附的起始电位正移至  $0.6 \text{ V}$  左右, 与 Pt(111) 电极相比正移了约  $0.2 \text{ V}$ , 这是由于  $\text{CN}^-$  修饰后使氢更容易在电极表面吸附. 同时,  $0.3 \sim 0.6 \text{ V}$  的区间内, 硫酸根的吸附峰消失, 表明  $\text{CN}^-$  在电极表面的吸附几乎完全抑制了硫酸根的吸附, 但是整个氢区的活性面积却大大降低, 氢在电极表面的覆盖度只有原来的  $1/2$ .

2)  $0.6 \sim 1.0 \text{ V}$   $\text{OH}^-$  吸附的区间内, Pt(111)- $\text{CN}_{\text{ad}}$  电极上  $\text{OH}^-$  吸脱峰正移至  $0.9 \text{ V}$  左右. 与高氯酸溶液中 Pt(111) 的 CV 曲线相比,  $\text{OH}^-$  在电极表面的



吸附峰正移了约 0.1 V, 峰电流也大大降低. 电位正移至 1.2 V 时, 电极表面也没有  $\text{OH}^-$  等氧物种的吸附, 表明在  $\text{CN}^-$  修饰的电极表面  $\text{OH}^-$  等氧物种的吸附变弱.

从图中还可以看出,  $\text{Pt-NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  电极的循环伏安曲线与  $\text{Pt(111)-CN}$  电极的非常类似, 只是由于  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  碎片在电极表面的覆盖度较之  $\text{CN}^-$  的覆盖度低, 所以电极表面仍然会有少量的硫酸根吸附. 另外在氢欠电位区, 氢开始吸附的电位比  $\text{Pt(111)-CN}$  电极负移约 0.1 V, 氢吸脱附的电流降低的程度也较  $\text{Pt(111)-CN}$  上的小. 据 Huerta 小组报道的结果, 甘氨酸在电极表面会被氧化, 并以  $\text{CN}^-$  的方式吸附在电极表面上<sup>[19]</sup>:

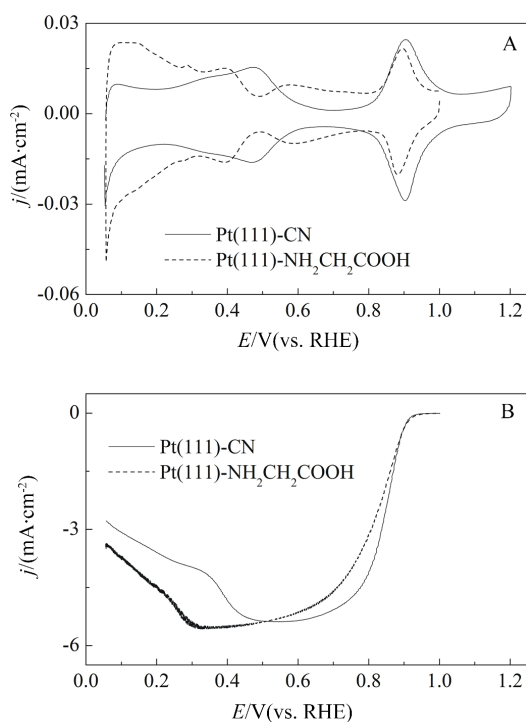
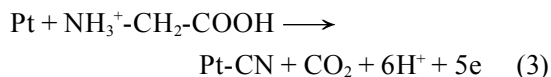


图5 甘氨酸修饰的 Pt(111)电极(虚线所示)与  $\text{CN}^-$  修饰的 Pt(111)电极(实线所示)分别在 Ar 饱和的(A)和  $\text{O}_2$  饱和的(B)  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线(A)和极化曲线(B)(B图中, 向电位正方向扫描, 电极转速  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Fig. 5 Cyclic voltammograms(A) and polarization curves(B) of glycine( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) modified Pt(111) (dashed line) and  $\text{CN}^-$  modified Pt(111)(solid line) electrodes in Ar saturated(A) and  $\text{O}_2$  saturated(B)  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution (Fig. 5B, positive-going scan, electrode rotation speed  $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )

所以, 我们推测当甘氨酸在  $\text{Pt(111)}$  电极表面吸附后, 会被氧化生成  $\text{CN}^-$ , 并在电极表面发生吸附, 吸附的  $\text{CN}^-$  抑制了硫酸根在电极表面的吸附, 从而促进氧还原活性的提高.

### 3 结 论

本文在硫酸与高氯酸溶液中, 分别研究了甘氨酸修饰的  $\text{Pt(111)}$  电极上的氧还原行为. 实验结果发现, 在硫酸溶液中经甘氨酸修饰的  $\text{Pt(111)}$  电极表面极大程度地抑制了硫酸根的吸附, 使得氧还原的半波电位较  $\text{Pt(111)}$  电极正移约 0.1 V, 其氧还原活性与高氯酸溶液中的结果相近. 结合文献中报道的  $\text{CN}^-$  修饰的  $\text{Pt(111)}$  电极上的氧还原现象, 以及对甘氨酸修饰的  $\text{Pt(111)}$  电极的循环伏安曲线的分析, 作者认为硫酸溶液中甘氨酸修饰的 Pt 电极较  $\text{Pt(111)}$  电极氧还原活性提高的原因是由于甘氨酸在电极表面发生氧化生成  $\text{CN}^-$  吸附在电极表面, 从而抑制了硫酸根在电极表面的吸附, 并促进氧还原活性的提高. 因此, 可以用甘氨酸替代剧毒的  $\text{CN}^-$  修饰  $\text{Pt(111)}$  电极, 改善  $\text{Pt(111)}$  电极的氧还原活性.

### 参考文献(References):

- [1] Carrette L, Friedrich K A, Stimming U. Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications [J]. Chemphyschem, 2000, 1(4): 162-193.
- [2] Kinoshita K. Electrochemical oxygen technology[M]. New York: Wiley, 1992.
- [3] Ross P N. Oxygen reduction reaction on the single crystal electrodes [M]//Vielstich W, Lamn A, Gasteiger H A (Eds.). Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology, applications. New York: Wiley, 2003, 2: 465-480.
- [4] Gottesfeld S. Electrocatalysis of oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells: A brief history and a critical examination of present theory and diagnostics[M]//Koper M T M (Eds.). Fuel cell catalysis: A surface science approach. Chichester: Wiley&Sons, 2009: 1-30.
- [5] Strmcnik D, Escudero-Escribano M, Kodama K, et al. Enhanced electrocatalysis of the oxygen reduction reaction based on patterning of platinum surfaces with cyanide[J]. Nature Chemistry, 2010, 2(10): 880-885.
- [6] Clavilier J, Armand D, Sun S G, et al. Electrochemical adsorption behavior of platinum stepped surfaces in sulfuric-acid- solutions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1986, 205(1/2): 267-277.

- [7] Clavilier J, Faure R, Guinet G, et al. Preparation of mono-crystalline 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.
- [8] Clavilier J. Role of anion on the electrochemical-behavior of a (111) platinum surface-unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1980, 107(1): 211-216.
- [9] Markovic N M, Adzic R R, Cahan B D, et al. Structural effects in electrocatalysis: Oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, 377 (1/2): 249-259.
- [10] Markovic N M, Gasteiger H, Ross P N. Kinetics of oxygen reduction on Pt(*hkl*) electrodes: Implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144 (5): 1591-1597.
- [11] Wang J X, Markovic N M, Adzic R R. Kinetic analysis of oxygen reduction on Pt(111) in acid solutions: Intrinsic kinetic parameters and anion adsorption effects[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108 (13): 4127-4133.
- [12] Markovic N M, Gasteiger H A, Ross P N. Oxygen reduction on platinum low index single crystal surfaces in sulfuric acid solution-rotating ring-Pt(*hkl*) disk studies [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(11): 3411-3415.
- [13] Villullas H M, Teijelo M L. The hanging meniscus rotating-disk(HMRD). 1. Dependence of hydrodynamic behavior on experimental variables[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, 384(1/2): 25-30.
- [14] Villullas H M, Teijelo M L. The hanging meniscus rotating-disk(HMRD). 2. Application to simple charge transfer reaction kinetics[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, 385(1): 39-44.
- [15] Hsueh K L, Gonzalez E R, Srinivasan S. Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum-a rotating-ring disk electrode analysis [J]. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(5): 691-697.
- [16] Huerta F, Morallon E, Cases F, et al. Electrochemical behaviour of amino acids on Pt(*h, k, l*): A voltammetric and in situ FTIR study. 1. Glycine on Pt(111)[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 421(1/2): 179-185.

## Oxygen Reduction Reaction on Glycin Modified Pt(111) Electrode

LI Ming-fang<sup>1</sup>, KANG Jing<sup>1</sup>, LIAO Ling-wen<sup>1</sup>, CHEN Yan-xia<sup>1\*</sup>, YE Shen<sup>2</sup>

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

2. *Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan*)

**Abstract:** Oxygen reduction reaction (ORR) on glycin(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) modified Pt(111) electrode has been investigated using hanging meniscus rotating disk electrode system(HMRD) in 0.05 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> solutions, respectively. Cyclic voltammogram of the NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH modified Pt(111) electrode measured in 0.05 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution is similar to that of CN<sup>-</sup> modified Pt(111) electrode, demonstrating that sulfate adsorption is strongly inhibited at the NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH modified Pt(111). From the polarization curve of ORR recorded in 0.05 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, it is found that the ORR activity at the NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH modified Pt(111) is greatly enhanced with the half wave potential (*E*<sub>1/2</sub>) of ORR shifted ca. 0.1 V positively, which is close to the activity of ORR at the unmodified Pt(111) in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> solution. The improved ORR activity is explained by geometric effect due to the formation of well organized CN<sup>-</sup> adlayer at Pt(111) from the oxidative decomposition of NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, which effectively inhibits the adsorption of sulfate anions.

**Key words:** Pt(111) electrode; oxygen reduction reaction; NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH modified electrode; geometric effect