

甲醇在铂微粒修饰的聚硫堇电极上的电催化氧化*

杨 辉 李长志 陆天虹

薛宽宏

(长春应用化学研究所, 长春 130022) (南京师范大学化学系, 南京 210097)

孙世刚 卢国强 陈声培

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要 利用电化学循环伏安和现场 FTIR 反射光谱等技术研究了甲醇在铂微粒修饰的聚硫堇电极上的电催化氧化。结果表明, 循环伏安法制备的铂微粒均匀分散于聚合物膜上, 其粒径大小约为 30-130nm; 复合修饰电极对甲醇电化学氧化呈现了较高的催化活性, 其催化活性的大小依赖于 Pt 载量。现场 FTIR 光谱实验揭示了线性吸附的 CO 物种是甲醇在复合电极上氧化的唯一中间体, 这种吸附的 CO 物种在复合修饰电极上更容易被氧化为最终产物 CO₂, 增强的电催化活性可归属于 Pt 微粒在聚合物膜中的高度分散和金属微粒与聚合物的协同效应。依据实验结果, 提出了甲醇在复合电极上电催化氧化可能的反应机理。

关键词: 铂微粒, 聚硫堇, 甲醇, 电催化氧化, 现场 FTIR 光谱

分散于聚合物膜客体中的金属微粒一般呈三维分布, 催化剂的活性较高。已被广泛应用于电催化研究^[1-4]。最近, 国内外一些研究者将高分散性的过渡金属微粒(如 Pt、Pd、Ru、Sn)嵌入聚苯胺^[3,5-9]、聚(3-甲基噻吩)^[10]等导电聚合物, 用于甲醇、甲酸等有机小分子电化学氧化的研究, 其结果表明修饰电极呈现了很高的电催化活性, 电催化活性的增强被认为是由于金属微粒在聚合物膜中的高度分散及金属微粒与聚合物的协同效应^[6,7]。

聚硫堇(P_{Tn})是一种氧化还原聚合物, 在酸性介质中呈现了很高的稳定性^[11], 已被广泛应用于电催化研究^[12]。本文报导嵌入了铂微粒的 P_{Tn}膜修饰的玻璃碳(GC)电极对甲醇电化学氧化的催化活性, 同时, 依据电化学和现场 FTIR 光谱的结果探讨了甲醇在复合修饰电极上电催化氧化的机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硫堇(T_n)是美国 Aldrich 公司的产品(分析纯), 氯铂酸是上海试剂一厂的产品(分析纯), 其余的试剂均为分析纯。溶液用三次蒸馏水配制。

电化学实验用 M270 电化学分析系统控制的 M273 恒电位(EC&G, PAR 公司, 美国)和三电极体系的电化学池进行, 在电化学池中, 对电极是镀铂的铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE),

1996-10-15 收到初稿, 1997-01-23 收到修改稿。联系人: 陆天虹。* 国家自然科学基金和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金资助项目

文中所列举的电位均相对于 SCE. 工作电极是修饰的 GC 电极 (直径为 2.96mm), 使用前依次经 6 号金相砂纸, 0.3 μm 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉抛光至呈镜面, 然后用超声波在三次蒸馏水中清洗 5 分钟; 其它的实验分别用 Nicolet-730 FTIR 光谱仪 (Nicolet 公司, 美国)、Model S-520 扫描电镜仪 (Hitachi 公司, 日本) 和 AA 670 原子吸收光谱 (Shimadzu 公司, 日本) 进行.

1.2 实验方法

电化学实验前通高纯氮气约 15 分钟以除去溶液中的氧气. 实验过程中通氮气加以保护, 实验温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$. 如不特别指明, 电化学循环伏安实验的扫描速率均为 $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Tn 的电化学聚合在硫酸介质中用电位扫描法在 GC 电极上进行, 电位扫描范围为 $-0.10\text{V} \sim 1.20\text{V}$, PTn 膜的厚度通过扫描电镜 (SEM) 估计. 将制得的 PTn 膜电极置于 $5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中浸泡 30 分钟, 然后通过循环伏安技术使铂的微粒分散沉积于 PTn 膜中, 电位扫描的范围为 $-0.10 \sim 0.50\text{V}$, 铂载量通过循环次数控制, 其实际量通过原子吸收技术加以测定 (火焰原子化方法, 选择的灵敏吸收线波长为 266.0nm). 甲醇在所制得的复合修饰电极上电化学氧化行为用循环伏安法研究, 测试溶液为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$.

现场 FTIR 光谱实验方法参见文献^[13], 红外差谱按下式获得:

$$\Delta R/R = [R(E_2) - R(E_1)]/R(E_1)$$

式中 $R(E_2)$ 和 $R(E_1)$ 分别对应于 E_2 和 E_1 电位下的单光束反射谱. 实验中 E_1 固定在 -0.20V , 然后改变 E_2 的值, 实验取的干涉图谱数为 400.

2 结果和讨论

2.1 Tn 的聚合及铂微粒在 PTn 膜中的分散

图 1 为 Tn 在 H_2SO_4 溶液中, 在 GC 电极上聚合的循环伏安曲线. 由图看出, 在约 0.22V 处出现了一对氧化还原峰, 峰电流随循环次数的增加而增大, 这清楚表明 Tn 在 GC 电极上发生聚

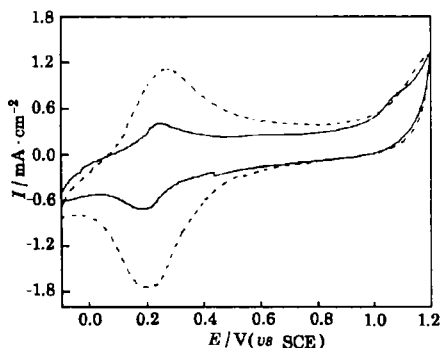


图 1 硫堇在 GC 电极上聚合的循环伏安曲线
Fig.1 The cyclic voltammograms of $5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ thionine + $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 on the GC electrode
Solid line: first cycle, dotted line: 35th cycle

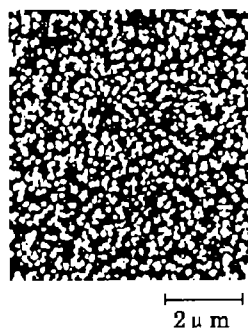


图 2 铂担载量为 $92.5\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 PTn(Pt)/GC 电极的扫描电镜图
Fig.2 The SEM micrograph of PTn(Pt)/GC electrode with $92.5\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ of platinum

合而形成了 PTn 膜。SEM 的测量表明在经历了 35 次循环后所得膜的厚度约为 $0.70\mu\text{m}$ 。这样制得的 PTn 膜在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中在 $-0.20 \sim 1.0\text{V}$ 的电位范围内经历约 6 小时循环扫描后, 峰电流下降小于 10%, 表明 PTn 膜在酸性介质中呈现了很高的稳定性。需要提及的是每次制备好的膜电极都置于沸水中浸泡 1-2 分钟, 以溶解可能吸附于电极表面或包埋于膜中的 Tn 单体, 否则, PTn 在空白液中的伏安图可能会在 0.22V 左右也出现单体的氧化还原峰。图 2 是载量为 $92.5\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的铂微粒修饰电极的 SEM 图。由图可见, 大部分铂超微粒的粒径在 130nm 左右, 少部分微粒的粒径在 $30\sim 60\text{nm}$ 。它们都较均匀地分布于 PTn 膜中。

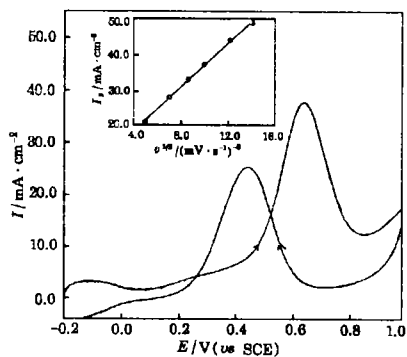


图 3 甲醇在铂载量为 $60.5\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的修饰电极上氧化的伏安图

Fig.3 Voltammogram of CH_3OH oxidation on PTn(Pt)/GC electrode in $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{OH}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$. Insert: the variation of the peak current density in the positive-going sweeping with the square root of scan rate, Pt loading: $60.5\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$

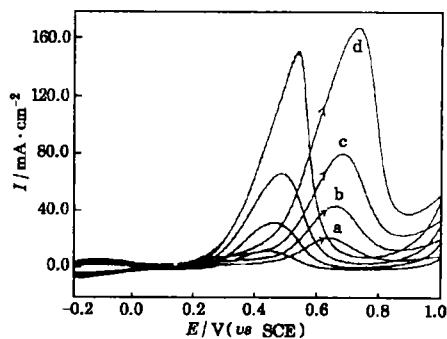


图 4 甲醇在不同 Pt 担载量的复合修饰电极上氧化的循环伏安曲线

Fig.4 The cyclic voltammograms of CH_3OH oxidation on PTn film modified with different Pt loadings
Pt loading: a) 38.3 ; b) 60.5 ; c) 92.5 ; d) $128\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$

2.2 甲醇在铂微粒修饰的聚硫董电极上的电催化氧化

图 3 为甲醇在铂载量为 $60.5\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的复合修饰电极上的循环伏安图, 内插图为在正向扫描过程中甲醇氧化峰电流密度与电位扫速平方根的线性关系, 说明甲醇在 Pt 微粒修饰的 PTn 膜电极上的氧化过程受液相传质过程的控制。同时也说明复合电极内电子传递是快步骤。

图 4 是甲醇在不同 Pt 载量的复合修饰电极上的循环伏安图。由图可看出, 甲醇在复合电极上的正扫峰电位在 0.62V 和 0.72V 之间, Pt 载量增加而引起的峰电位正移可能是由于金属超微粒在不同沉积量下的分散程度不同而导致的^[7]。图 5 清楚地显示了甲醇氧化峰峰电流密度与 Pt 载量的变化关系。由图可见, 在低载量 ($0 \sim 72.0\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) 时, 峰电流密度随载量的增加而缓慢增大; 在载量为 $72.0 \sim 128.9\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 峰电流密度随载量的增加而显著增大; 当载量大于 $128.9\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 可能由于 Pt 超微粒的部分聚集, 峰电流密度反而有所下降。作为比较, 同样条件下制备的铂微粒修饰的 GC 电极对甲醇氧化的活性同样依赖于铂载量, 但最高活性仅为铂微粒修饰的 PTn 电极上的 $1/10$ 。以上结果说明了甲醇在复合电极上的氧化呈现了很高的电催化活性。

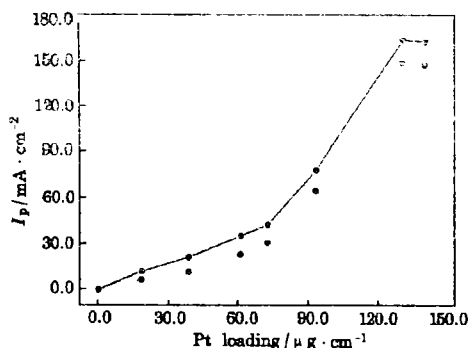


图5 复合电极上甲醇氧化的峰电流密度与铂担载量的关系
Fig.5 The variation of the current density of the oxidation peak as a function of Pt loading

solid line: in the positive-going sweeping,
dotted line: in the negative-going sweeping

的红外性质可被归属于红外发射特征^[15]。除此之外，线性吸附的CO物种吸收带的强度随 E_2 的增加而增大，在约0.10V达到最大值后又渐渐减小，直到约0.50V消失。

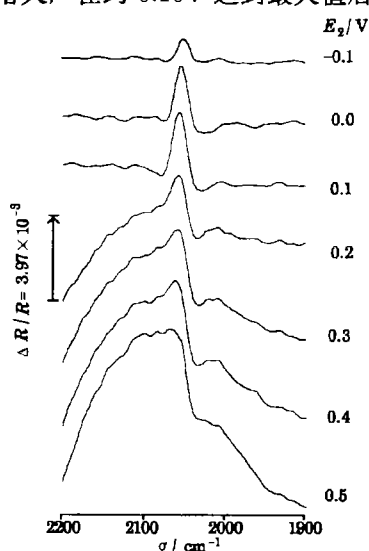


图6 甲醇在复合电极上氧化产生的CO的现场FTIR差谱

Fig.6 *In-situ* FTIR spectra of linearly adsorbed CO species produced in the oxidation of methanol at the PTn(Pt)/GC electrode

Pt loading: $104.6 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, E_1 : -0.20V , E_2 : as indicated in the figure, solution is the same as in Fig.3

2.3 现场 FTIR 光谱结果

现场 FTIR 光谱技术是研究有机小分子电催化机理的一种重要手段。为了表征甲醇在复合电极上氧化产生的中间体，探讨氧化反应的机理，进行了一系列现场红外光谱实验。其结果表明线性吸附的CO物种是甲醇在PTn(Pt)/GC电极上氧化的唯一中间体。

图6是甲醇氧化在线性吸附的CO物种波数范围内的电位依赖的红外差谱。众所周知^[13]，对正常的红外双极峰，低波数下的正向峰归属于参考电位 E_1 下吸附物种的吸收，而高波数下的负向峰则对应于同样的吸附物种在 E_2 下的吸收，但图6显示的甲醇氧化产生的线性吸附CO物种的双极峰方向却相反。这种非常规

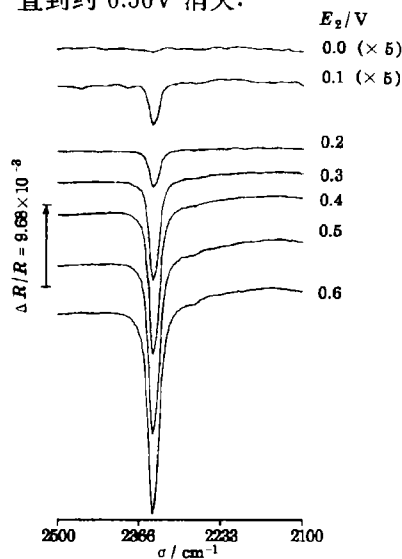


图7 甲醇在复合电极上氧化产生的CO₂的现场FTIR谱

Fig.7 *In-situ* FTIR spectra of CO₂ produced in the oxidation of methanol at the PTn(Pt)/GC electrode

Other conditions are identical to those of Fig.6.

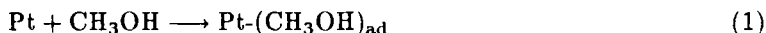
图7为甲醇在复合修饰电极上氧化过程中在CO₂吸收带波数范围内电位依赖的红外差谱。

依图 6 和图 7, 吸附的 CO 物种在约 -0.10V 开始形成, 在 0.50V 消失. 同时, CO 氧化生成 CO₂ 从约 0.10V 开始, CO₂ 吸收带强度在 ≥0.50V 达到最大. 依据实验结果, CO₂ 在复合电极上的形成电位为 0.10V, 较在镀 Pt 的金电极上负移了大约 0.20V^[16], 这说明甲醇解离 - 吸附产生的 CO 物种在复合电极上更容易被氧化. 电化学和现场红外光谱的结果说明: 复合修饰电极对甲醇氧化呈现了较高的电催化活性, 其高的催化活性是由于铂微粒在聚合物膜中的高度分散及聚合物膜和铂微粒协同作用的结果.

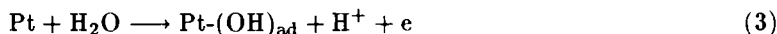
2.4 甲醇在 PTn(Pt)/GC 电极电化学氧化的机理

众所周知, 甲醇在铂电极上的氧化经历一系列解离 - 吸附的中间步骤, 导致了吸附的羰基物种, (CH_xO)_{ad} (x=0-3) 的形成. 要进一步氧化生成 CO₂, 吸附的羰基物种必须与邻近吸附的含氧物种反应. 依据文献^[7], 结合本文的现场红外光谱结果, 甲醇在复合电极上的氧化机理可推测如下.

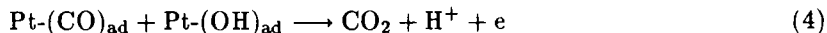
甲醇分子首先吸附于铂表面, 然后在低电位下脱氢. 由于在低电位下质子和水分子在 PTn 膜中的嵌入^[17], 大大加快了吸附于铂表面的甲醇分子的完全脱氢, 以致线性吸附的 CO 物种是甲醇在复合电极上氧化检测到的唯一中间体.



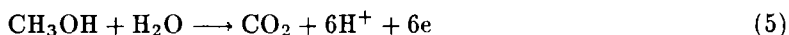
同时, 也正是由于低电位下质子和水分子在 PTn 膜中的嵌入, 导致了含氧物种在复合电极上的吸附.



然后吸附的羰基物种和邻近吸附的含氧物种反应生成最终产物 CO₂.



总反应式可表示为



参 考 文 献

- 1 Kao W H, Kawana T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106:473
- 2 Stalder C J, Chao S, Wrighton M S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106:3673
- 3 Kost K M, Bartak D E, Kazee B, Kuwana T. *Anal. Chem.*, 1988, 60:2379
- 4 Kost K M, Bartak D E, Kazee B, Kuwana T. *Anal. Chem.*, 1990, 62:151
- 5 Esteban P O, Leger J M, Lamy C. *J. Appl. Electrochem.*, 1989, 19:462
- 6 钟起铃, 吴文, 李五湖, 田中群. *物理化学学报*, 1994, 9:813
- 7 Laborde H, Leger J M, Lamy C. *J. Appl. Electrochem.*, 1994, 24:219
- 8 Laborde H, Leger J M, Lamy C. *J. Appl. Electrochem.*, 1994, 24:1019
- 9 吴婉群, 万本强, 罗维忠. *应用化学*, 1994, 11:40

- 10 Swathirajon S, Mikhail Y M. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139:2105
- 11 Torstensson A, Gorton L. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 130:199
- 12 Ohsaka T, Tanaka K, Tokuda K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993:222
- 13 孙世刚, 杨东方, 田昭武. 自然科学进展, 国家重点实验室通讯, 1991, 1:40
- 14 Vielstich W, Christensen P A, Weeks S A. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 242:327
- 15 Lu G, Chen S, Sun S, et al. 189th ECS meeting, Los Angeles, May 5-10, 1996, p1115
- 16 Shen P, Chen K, Tseung C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, 90:3089
- 17 Bruckenstein S, Wilde C P, Hillman A R. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97:6853

Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Polythionine Film Modified with Pt Microparticles

Yang Hai Li Changzhi Lu Tianhong ¹Xue Kuanhong ²Sun Shigang ²Lu Guoqiang ²Chen Shengpei

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022; ¹Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097; ²Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The electrocatalytic oxidation of methanol on polythionine(PTn) film modified with Pt microparticles has been studied by means of cyclic voltammetry and *in-situ* FTIR spectroscopy. The Pt microparticles produced by cyclic voltammetry were highly dispersed in and on the PTn film. The modified electrodes exhibit significant electrocatalytic activity for the oxidation of methanol and the catalytic activity was found in dependence on the Pt loading. The linearly adsorbed CO species is the only intermediate in the oxidation of methanol and the abnormal IR spectra for adsorbed CO were observed. On such modified electrodes, adsorbed CO species derived from methanol can be readily oxidized. The enhanced electrocatalytic activity may be ascribed to the high dispersion of Pt microparticles in and on the PTn film and the synergistic effect between Pt microparticles and the polymer. From the above results, a possible reaction mechanism was proposed.

Keywords: Platinum microparticles, Polythionine, Methanol, Electrocatalytic oxidation, *In-situ* FTIR