

Pt 和 Sb、S 吸附原子修饰的 Pt 电极上 正丙醇氧化的 CV 和 EQCM 研究*

陈国良¹ 林 珩¹ 郑杏红¹ 陈声培² 孙世刚²

(漳州师范学院化学系, 漳州 363000;

²厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 运用电化学循环伏安法和石英晶体微天平研究了正丙醇在 Pt 电极和以 Sb、S 吸附原子修饰的 Pt (Pt/Sb_{ad} 和 Pt/S_{ad}) 电极上的吸附和氧化过程. 从电极表面质量变化角度指出正丙醇的氧化与电极表面氧化物有着极其密切的关系. Pt 电极表面 Sb 吸附原子能在较低的电位下吸附氧, 可显著提高正丙醇电催化氧化活性, 与在 Pt 电极上相比较, 正丙醇氧化的峰电位负移了 0.29 V, 峰电流增加了近 2 倍. 相反, Pt 电极表面 S 吸附原子的氧化会消耗表面氧化物, 饱和吸附 S 原子的 Pt 电极上正丙醇的电氧化受到抑制. 本文从表面质量变化提供了吸附原子电催化作用的新数据.

关键词: 石英晶体微天平 (EQCM), Pt 电极, 修饰电极, 正丙醇, 循环伏安 (CV)

中图分类号: O646.54, O433

研究正丙醇的电催化氧化过程, 对认识电催化反应机理有着重要的意义. 以金属单晶电极作为模型电催化剂的研究表明, 有机小分子解离吸附及其产物的氧化是一个对电极表面结构极其敏感的过程, 研究发现铂电极表面结构对其催化活性具有决定性的影响. 采用欠电位吸附 (UPD)^[1] 原子和不可逆吸附 (IRD)^[2] 原子修饰铂电极, 可以方便地改变铂表面的组成和结构, 从而改变铂电极的催化活性. Sb 和 S 能在开路条件下以不可逆方式吸附于铂电极表面, 结合电化学剥离方法可以方便地制备不同覆盖度的修饰电催化剂^[3-4]. 电化学石英晶体微天平 (EQCM)^[5-6] 是一种表面分析的新方法, 可检测电极表面纳克级的质量变化. 它从一个新的角度研究电极表面的变化和反应历程, 提供深入认识电化学反应机理的定量数据. 然而, 迄今只有少数的文献报导用 EQCM 研究甲醇^[7]、乙醇^[8] 和葡萄糖^[7,9] 等分子在 Pt 电极上的氧化, 对正丙醇的研究至今尚未见报导. 本文联用 CV 和 EQCM 技术, 研究在多晶 Pt 和以 Sb 及 S 吸附原子修饰的 Pt 电极上正丙醇的

氧化机理.

1 实验部分

电化学循环伏安 (CV) 实验采用 M270 软件控制的 PARC-263A 型 (EG&G) 恒电位仪, 在三电极玻璃电解池中进行. 扫描速度为 50 mV·s⁻¹. 对电极为 Pt 黑电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). EQCM 实验在 QCA917 型 EQCM 仪 (SEIKO EG&G 公司) 上进行, 通过 M270 软件和 GPIB 接口卡 (EG&G) 与计算机和 PARC-263A 型恒电位仪 (EG&G) 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 $f_0 = 9$ MHz, 在溶液中 $f_0 = 8.87$ MHz, 几何面积约为 0.2 cm². 根据 Sauerbrey 方程^[10], 当频率变化 $\Delta f < 2\%$ f_0 时, Δf (Hz) 与电极表面质量变化 Δm (g·cm⁻²) 关系如下:

$$\Delta m = -S\Delta f$$

其中, S 为质量灵敏因子, 在溶液中, $S = 5.62 \times 10^{-9}$ g·cm⁻²·Hz⁻¹. 实验前通高纯氮气 20 min 除去溶

液中的氧,测试过程中液面由高纯氮气加以保护.实验在室温下进行.溶液由分析纯正丙醇、NaOH、Na₂S、Sb₂O₃、优级纯硫酸和超纯水($\kappa = 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制.Sb(III)或S(II)溶液是将Sb₂O₃溶于热浓硫酸中或将Na₂S溶于NaOH溶液中配制而成.

Sb或S修饰的实验步骤如下:Pt电极经 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液在 $-0.25 \sim 1.25 \text{ V}$ 电位区间循环伏安扫描至稳定后,移到 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Sb}^{3+} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{S}^{2-} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中,在不加电位情况下,吸附10 min后取出,用超纯水冲洗后转移到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的电解池中,在 $-0.25 \sim 0.10 \text{ V}$ 电位区间进行电化学还原,以形成吸附Sb或S原子.未修饰和修饰Sb或S原子的Pt电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的溶液中进行电催化实验时,电极电位控制在 $-0.25 \sim 1.25 \text{ V}$ 间循环扫描.

2 结果与讨论

2.1 正丙醇在Pt电极上的电氧化

图1给出Pt电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 溶液中吸附和氧化的循环伏安曲线(a)和表面质量变化(Δm)曲线(b).从图1(a)可观察到,在 -0.25 V 至 0.10 V 的氢吸脱附电位区间,氢在Pt电极上的吸脱附电流几乎完全被抑制,说明在低电位时正丙醇或其解离产物会吸附在电极表面并且抑制氢吸脱附.第一周正向电位扫描

中正丙醇的氧化在 0.71 和 1.08 V 给出二个氧化电流峰(I和II),峰电流分别为 2.2 和 $15.2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.Sun^[11]等人运用电化学原位红外光谱检测到正丙醇在Pt电极上氧化可产生多种中间物种,如CO、丙酸、CH₃-CH₃等等,因此较难将峰I和II归属为某一中间物种的氧化.事实上醇的氧化与Pt表面生成不同氧物种密切相关.Li等人^[12]的研究结果指出,在不同电位区间Pt电极表面氧化形成的各种氧化物种,导致了不同醇的氧化都给出如图1(a)中的电流峰I和II,但峰值大小随着分子结构不同而改变.电位负向回扫时,首先在 0.48 V 附近出现Pt电极表面氧物种的还原电流峰,此时正丙醇也可能产生氧化.正丙醇的氧化电流峰III出现在 0.36 V ,峰电流为 $14.1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

从图1(b)在 -0.25 V 至 1.25 V 区间电位循环扫描中电极表面质量变化(Δm ,图1(b)中曲线2)曲线可以看到,在电位小于 0.30 V 时 Δm 几乎保持不变,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表面质量增加相比(图1(b)中曲线1)证明正丙醇或其解离产物在电极上的吸附抑制了H₂O及其它离子的吸脱附^[13-14].进一步升高电位, Δm 开始增大,当 $E < 0.50 \text{ V}$ 时,Pt电极表面开始氧化但不显著.当 $E > 0.50 \text{ V}$ Pt表面显著氧化,使正丙醇的氧化加速,此时表面质量增大既包含正丙醇氧化、再吸附的贡献,也含有Pt表面氧化产生吸附氧物种的贡献.当氧化产物CO₂等从表面脱附后,溶液中的正丙醇又会重新吸附在电极表面氧化,致使 Δm 不

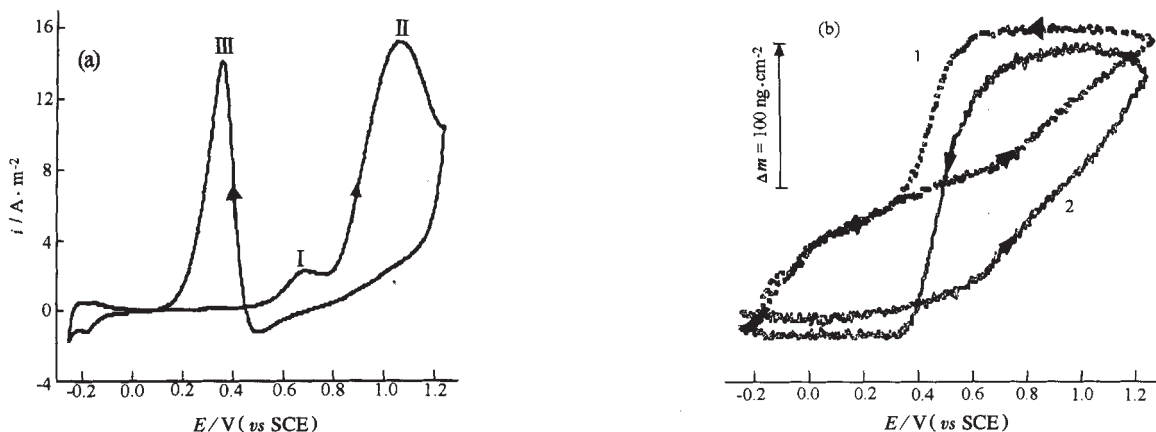


图1 Pt电极在正丙醇和硫酸溶液中的CV曲线(a)和 Δm 曲线(b)

Fig. 1 Cyclic Voltammogram (a) and Δm variation (b)

1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; 2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; Pt electrode; sweep rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

会因为正丙醇的进一步氧化而突然减少. 从 0.50 到 1.25 V 表面质量共增加 $39.4 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$. 负向电位扫描中从 1.25 到 0.60 V Δm 基本保持恒定, 与 CV 曲线没有氧化还原电流相对应. 进一步降低电位 Pt 表面氧物种还原脱附, 电极表面质量减少 Δm 减小. 同时对应电流峰 III 的正丙醇氧化进一步消耗电极表面的氧物种, 致使 Δm 进一步减少. 在 $E < 0.35 \text{ V}$ 的区间, 正丙醇的存在使表面质量减小, 说明 Pt 表面有正丙醇再吸附. 另外还可观察到电位循环一周后, 在 H_2SO_4 溶液中的终点频率与起点频率重复 (即表面质量不变), 而在含正丙醇的溶液中终点频率比起点频率增大 1.1 Hz (即表面质量减少了 $5.8 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$), 说明经过一周电位循环后, 正丙醇 (或其解离产物) 的吸附量有所减少.

2.2 正丙醇在 Pt/Sb_{ad} 电极上的电氧化

图 2 为 Pt/Sb_{ad} 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 溶液中吸附和氧化的循环伏安 (CV) 曲线 (a) 和表面质量变化 (Δm) 曲线 (b). 从 CV 曲线 (三次扫描) 可观察到, 在第一周电位扫描中氧化电流峰 I 的峰电位为 0.42 V , 比 Pt 电极上正丙醇氧化峰电位 I 负移了 0.29 V , 且峰电流显著增加 ($6.3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$). 在 1.00 V 附近观察到电流峰 II, 与图 1(a) 相比, 峰 II 电位负向移动了约 0.08 V , 峰电流却降为 $3.8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. 在负向电位扫描中, 在 0.48 V 出现 Pt 电极表面氧物种的还原峰, 紧接着在

0.36 V 出现正丙醇的氧化峰 III. 第二周电位扫描中, Pt 电极表面吸附的 Sb 已经部分脱附, 正丙醇起始氧化电位正移, 在 0.61 V 给出氧化电流峰 I, 峰电流增加为 $7.1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 但峰 II 的电位几乎不变, 峰电流却显著增大 ($16.2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$). 在电位负向扫描中, 峰 III 的电位略有正移, 峰 III 电位的变化与 Δm 的电位变化相对应, 峰电流基本保持不变. 上述结果说明, Sb 在 Pt 上饱和吸附会催化峰 I 的氧化, 却抑制峰 II 的氧化; 而当 Sb 部分脱附后正丙醇的氧化电流峰 I 的峰电位向正向移动但峰电流增大, 峰 II 的电位几乎不变但电流显著增大. 这可能是因为 Sb 的吸附是一个 Sb 吸附原子占三个 Pt 表面位^[15-16], 所以即使在饱和吸附情况下 Sb 没有完全覆盖 Pt 表面位, 又由于 Sb 能在较低的电位下氧化, 使电极表面在较低的电位下就具有氧物种, 使正丙醇在电极上的氧化提前. 但 Sb 原子饱和吸附时, 对正向氧化的第二个氧化峰有很大的抑制作用.

图 2 (b) 为在 -0.25 V 至 1.25 V 区间电位循环扫描中电极表面质量变化 (Δm) 曲线. 可以看到, 在 -0.25 到 0.00 V 电位区间, Δm 基本保持不变, 与图 1(b) 类似. 不同的是, 当 $E > 0.10 \text{ V}$ 时, Δm 开始上升, 归因于 Pt 电极表面吸附的 Sb 原子已经开始氧化使电极表面质量增加, 同时由于 Sb 的氧化提供了正丙醇氧化所需的表面氧物种, 催化正丙醇的氧化. 还观察到电位从 0.80 V 正扫到 1.25 V 以及

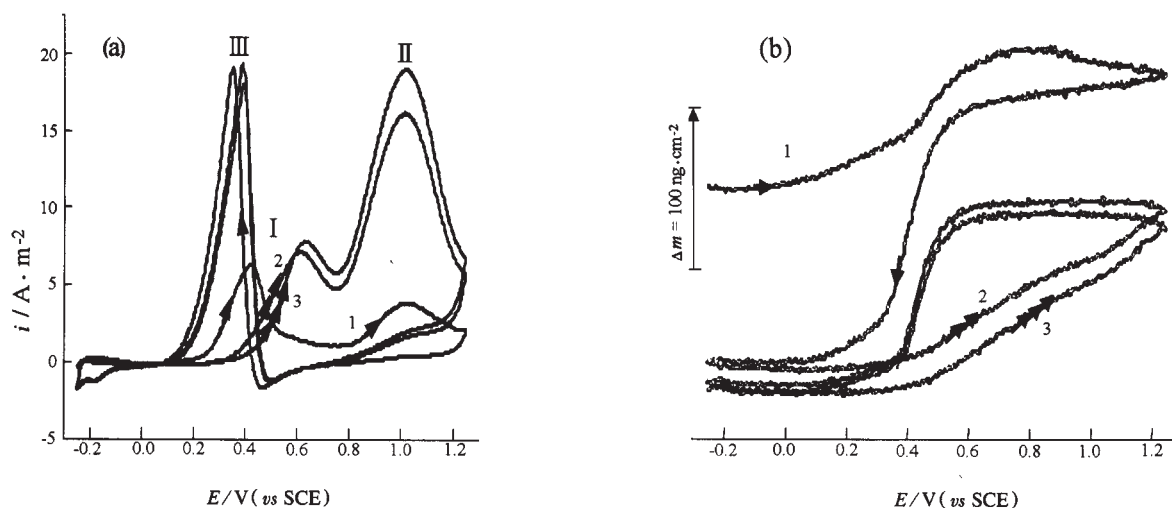


图 2 Pt/Sb_{ad} 电极在正丙醇和硫酸溶液中的 CV 曲线 (a) 和 Δm 曲线 (b)

Fig. 2 Cyclic Voltammogram (a) and Δm variation (b) of Pt/Sb_{ad} electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

1) first week, 2) second week, 3) third week; sweep rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

从 1.25 V 负扫到 0.52 V 时, Δm 呈微弱减小的趋势, 表明在高电位下电极表面吸附的 Sb 原子进一步氧化且从电极表面脱附. 从 0.60 V 负扫到 0.20 V, Δm 急剧减小, 是由于 Pt 电极表面氧化物和 Sb 氧化物种的还原以及部分 Sb 原子脱附. 经过一周电位扫描后, 测得终点频率比起点频率增大 19.0 Hz, 即表面质量减少了 $106.9 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$, 进一步证明部分 Sb 原子已从电极表面脱附.

2.3 正丙醇在 Pt/S_{ad} 电极上的电氧化

Pt/S_{ad} 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 溶液中吸附和氧化的循环伏安(CV)曲线(a)和表面质量变化(Δm)曲线(b)如图 3 所示. 在 Pt/S_{ad} 电极上, 由于 S 原子的饱和吸附, 在第一周电位扫描中, 仅在 1.10 V 附近观察到 S 原子的氧化电流峰, 在第一周电位负向扫描中观察不到氧的还原峰和正丙醇的氧化峰, 说明吸附 S 原子的氧化几乎完全消耗了 Pt 电极表面的氧化物种, 使正丙醇在 Pt 上的氧化被完全抑制. 在第二周正向电位扫描(这时电极表面吸附的 S 原子已经部分脱附, 可以从 Δm 曲线(b)中得出结论), 在 0.77 和 1.06 V 附近出现两个较大的氧化电流峰(I, II), 峰电流分别为 12.7 和 $16.4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 且在电位负扫中观察到一个小的对应于 Pt 电极表面氧化物种的还原峰, 接着在 0.36 V 附近出现正丙醇氧化峰 III, 峰电流为 $9.8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. 在第三周电位扫描中, 由于又有部分 S_{ad}

从 Pt 表面脱附, 正丙醇的三个氧化峰的峰电流都显著增大, 并且峰 I 的峰电位降低了 0.11 V. 第四周及其后各循环正丙醇的三个氧化峰电流又减小(图 3 中未给出). 可见 Pt 电极表面部分覆盖 S 原子时, 其对正丙醇氧化的影响比 Sb 原子更复杂. 另外从氧化峰 III 的变化可以进一步说明正丙醇的氧化同电极表面氧化物种有着密切的关系. 这是因为在低电位下饱和和吸附 S_{ad} 毒化 Pt 电极表面, 抑制正丙醇的氧化. 随着电位升高和扫描次数的增加, S 从电极表面氧化逐渐脱附, 从而使得 Pt 电极上的氧化物种能参与正丙醇的氧化.

在图 3(b)相应的 Δm 变化曲线中, 第一周正向电位扫描从 -0.25 到 0.90 V 区间 Δm 基本保持不变, 电位大于 0.90 V, 由于 S_{ad} 的氧化(吸附氧)而使电极表面质量增加, 从 0.90 V 至 1.25 V 相应质量增加了 $53.2 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$. 在电位负向扫描中, Δm 不断下降, 与 Pt/S_bad 电极上的特征相似. 经过一周电位循环后, 频率增加了 21.3 Hz, 对应表面质量减少了 $119.8 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$, 进一步说明表面部分吸附的 S 原子已从电极表面部分脱附. 第二周和第三周电位扫描中的 Δm 变化与第一周电位扫描中的变化相似, 只是 Δm 数值不同而已.

3 结 论

本文在 Pt 电极表面, 采用不可逆吸附的方法以

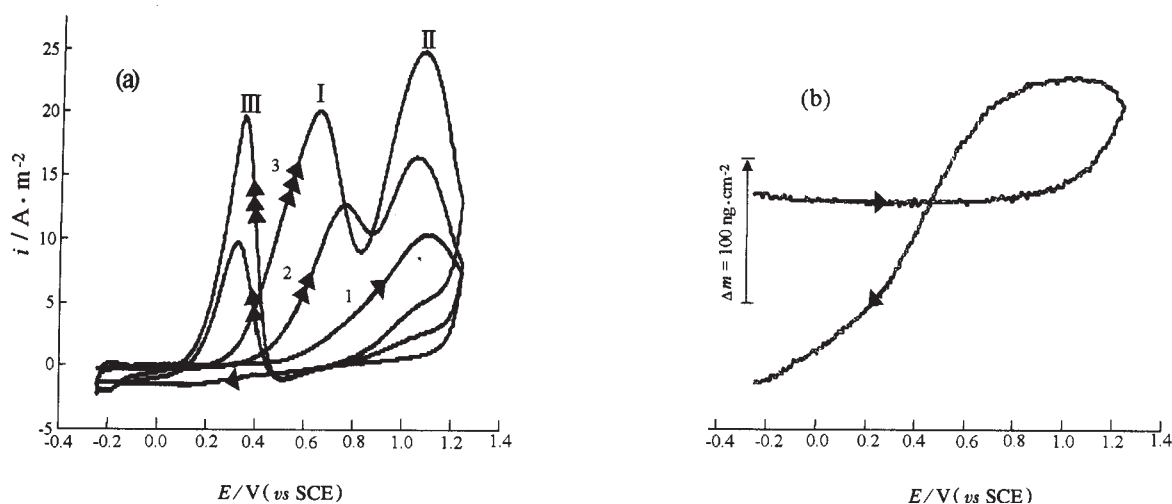


图 3 Pt/S_{ad} 电极在正丙醇和硫酸溶液中的 CV 曲线(a)和 Δm 曲线(b)

Fig. 3 Cyclic Voltammogram (a) and Δm variation (b) of Pt/S_{ad} electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

1) first week; 2) second week; 3) third week; sweep rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Sb_{ad} 和 S_{ad} 吸附原子修饰其表面结构, 运用电化学循环伏安(CV)和石英晶体微天平(EQCM)技术研究了酸性介质中正丙醇的吸附和氧化, 获得了电极表面质量变化新的实验数据. 得到以下结论:

(1)Pt 电极表面 Sb 修饰的原子能在较低的电位下吸附氧, 催化正丙醇氧化. 与 Pt 电极相比较, 饱和吸附 Sb 原子的 Pt 电极使正丙醇氧化的峰电位负移了 0.29 V, 峰电流增加了近 2 倍.

(2)S 修饰原子的氧化消耗 Pt 表面氧物种, 饱和吸附 S 原子的 Pt 电极上正丙醇氧化受到抑制.

References

- 1 Watanabe M, Furuya Y, Motoo S. *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, **191**: 367
- 2 Feliu J M, Fernandez-Vega A, Aldaz A, Clavilier J. *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, **256**: 149
- 3 Lin W F, Sun S G, Tian Z W. *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, **364**: 1
- 4 Yang Y Y, Zhou Z Y, Sun S G. *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, **500**: 233
- 5 Bruckenstein S, Shay M. *Electrochim. Acta*, **1985**, **30**: 1295
- 6 Wu Q H, Sun S G, Xiao X Y, Yang Y Y, Zhou Z Y. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**: 2897
- 7 Wilde C P, Zhang M. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, **340**: 241
- 8 Chen GL, Chen SP, Zhou ZY, Zhen CH, Sun SG. *Acta Chimica Sinica.*, **2001**, **59**(8): 1253 [陈国良, 陈声培, 周志有, 甄春花, 孙世刚. 化学学报(*Huaxue Xuebao*) **2001**, **59**(8): 1253]
- 9 Wilde C P, Zhang M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, **89**: 385
- 10 Sauerbrey G G. *Z. Phys.*, **1959**, **155**: 206
- 11 Sun S G, Yang D F, Tian Z W. *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, **289**: 177
- 12 Li N H, Sun S G, Chen S P. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, **430**: 57
- 13 Gloaguen F, Leger J M, Lamy C. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, **467**: 186
- 14 Shimazu K, Kita H. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, **341**: 361
- 15 Chen GL, Sun SG, Chen SP, Zhou ZY. *Chinese J. of Applied Chem.*, **2001**, **18**(6): 432 [陈国良, 孙世刚, 陈声培, 周志有. 应用化学(*Yingyong Huaxue*) **2001**, **18**(6): 432]
- 16 Furuya N, Motoo S. *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, **98**: 189

Oxidation of *n*-propyl Alcohol on Pt and Sb, S Modified Pt Electrodes Using CV & EQCM

Chen Guo-Liang¹ Lin Heng¹ Zheng Xing-Hong¹ Chen Sheng-Pei² Sun Shi-Gang²

¹Department of Chemistry, Zhangzhou Normal College, Zhangzhou 363000;

²State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The adsorption and oxidation of *n*-propyl alcohol on Pt and Pt modified with saturated adsorbed Sb and S (Pt/Sb_{ad} and Pt/S_{ad}) electrodes were studied using cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The results demonstrated that the oxidation of *n*-propyl alcohol depends strongly on the oxidation states of the electrode surface. Sb adatoms on Pt surface can adsorb oxygen at relatively low potentials, and exhibit catalytic effects for *n*-propyl alcohol oxidation. In comparison with *n*-propyl alcohol oxidation at a Pt electrode, the oxidation peak potential of *n*-propyl alcohol on Pt surface modified with saturated Sb_{ad} was negatively shifted about 290 mV and the peak current was doubly increased. In contrary, the oxidation of S adatoms consumes oxygen species of Pt electrode surface. Consequently, the oxidation of *n*-propyl alcohol was inhibited on Pt surface modified with Sb_{ad} in saturation. The EQCM studies provided quantitative results of surface mass changes during *n*-propyl alcohol oxidation, and have thrown new light in elucidating different effects of adatoms Sb_{ad} and S_{ad} on Pt electrode surface towards *n*-propyl alcohol oxidation.

Keywords: Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), Pt, Sb_{ad}, S_{ad}, *n*-propyl alcohol, Cyclic voltammetry (CV)