

# Pt(110)/Sb电极上甲酸的电催化氧化特征和动力学

杨毅芸 周志有 吴启辉 郑明森 谷艳娟 陈声培 孙世刚

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005)

**摘要** 研究了Sb在Pt(110)晶面上不可逆吸附电化学特性及甲酸在Sb<sub>ad</sub>修饰Pt(110)电极[Pt(110)/Sb]上的电催化氧化特征及其反应动力学。发现当扫描电位的上限 $E_u = 0.45\text{ V}$ 时, Sb<sub>ad</sub>可稳定地吸附在Pt(110)表面上, 从而有效地抑制了甲酸的解离吸附。与未修饰的Pt(110)上的结果相比, 在Pt(110)/Sb上甲酸氧化的峰电位负移了0.35 V。当 $\Theta_b = 0.126$ 时, Pt(110)/Sb电极对甲酸的电催化活性最高。还研究了Pt(110)/Sb上甲酸氧化反应的动力学, 定量解析了不同 $\Theta_b$ 下甲酸氧化的速度常数 $k_f$ 和传递系数 $\beta$ 。

**关键词** Pt(110)单晶电极; Sb不可逆吸附; 吸附原子; 甲酸氧化反应动力学

**中图分类号** O641

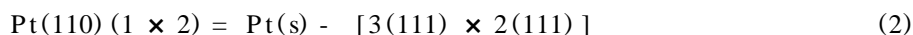
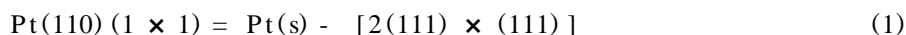
**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2001)07-1201-04

在金属电极表面修饰异种原子已被广泛用于提高其电催化性能, 而以金属单晶面作为电极开展研究, 可在原子排列结构层次上探讨电催化剂表面的结构(表面组成, 几何和电子结构)与性能的关系, 并且可作为模型电催化剂深入认识表面活性位和反应位的本质和作用规律。采用欠电位方式<sup>[1]</sup>和不可逆吸附方法<sup>[2,3]</sup>吸附原子修饰电极, 可方便地改变表面的组成和结构, 从而改变电极的催化活性<sup>[4,5]</sup>。已知在过渡金属电极上甲酸是通过双途径机理氧化至CO<sub>2</sub>的<sup>[6]</sup>, 采用吸附原子修饰电极可以抑制毒性中间体的生成, 从而改变反应的途径, 实现甲酸经过活性中间体直接氧化至CO<sub>2</sub>。Feliu等<sup>[7-9]</sup>曾研究了甲酸在经Sb<sub>ad</sub>修饰的Pt(100)及Pt(111)晶面上氧化的循环伏安特性。本文以铂单晶(110)晶面为电极, 采用不可逆吸附方法以Sb吸附原子修饰其表面结构, 研究Sb<sub>ad</sub>的电化学稳定性和与氢共吸附的表面过程以及不同覆盖度Sb<sub>ad</sub>对甲酸氧化的电催化特性和反应动力学。

## 1 实验部分

铂单晶(110)晶面电极为本实验室制备<sup>[10,11]</sup>。程序电位阶跃实验控制和暂态电流记录由微机经SC-11020过程接口卡(北京方圆计算机公司)联接XHD-2型恒电位仪(厦门大学化学系)实现, 经AD转换并记录的最高速率可达每实验点44  $\mu\text{s}$ 。实验过程控制、数据采集和解析软件用Borland C++和汇编语言自行编制。参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。(110)晶面可视为阶梯晶面, 其(1 $\times$ 1)结构含两个(111)排列原子宽度平台和一个(111)排列原子高度的台阶; 当(110)晶面在电化学条件下重组后形成(1 $\times$ 2)结构时, 含三个(111)排列原子宽度平台和两个(111)排列原子高度台阶。其构型可表示<sup>[12]</sup>,



溶液由分析纯甲酸(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(18M $\Omega \cdot \text{cm}$ )配制。Sb(III)溶液是将Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(上海化学试剂厂)溶于热浓硫酸中而成。

实验步骤如下: 将Pt(110)经H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>火焰处理后在滴超纯水的保护下先转移到0.001 mol/L Sb<sup>3+</sup> + 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中, 吸附1 min取出, 用超纯水冲洗后转移到电解池, 在0.0 V使电极进入0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解液中, 在低电位范围内进行电化学还原形成吸附Sb原子, 控制电位扫描上限和扫描圈数控制Sb<sub>ad</sub>的覆盖度。在0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中标定Sb<sub>ad</sub>的覆盖度( $\Theta_b$ )后, 加一定量的0.15 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液形成0.01 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的研究体系。

收稿日期: 1999-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29973035)资助

联系人简介: 孙世刚(1954年出生), 男, 法国国家博士, 教授, 博士生导师, 从事表面电化学催化研究



## 2 结果与讨论

### 2.1 Pt(110)上Sb与H共吸附的电化学特性

图1给出Pt(110)/Sb的循环伏安曲线,其中虚线对应于无Sb<sub>ad</sub>修饰的Pt(110)电极。由图1中实线观察到,在0.15~0.75 V电位区间内吸附在Pt(110)上的Sb<sub>ad</sub>可给出多对氧化还原电流峰。当Sb<sub>ad</sub>饱和吸附时,在-0.22 V至0.10 V的电位区间内氢的吸脱附电流几乎完全受到抑制;当电位扫描上限( $E_u$ )低于0.45 V时,氢的吸脱附电流不发生变化。说明当 $E_u = 0.45$  V时,Sb<sub>ad</sub>可稳定吸附在Pt(110)表面上。随着 $E_u$ 进一步升高,Sb<sub>ad</sub>逐渐脱附,释放表面位使氢的吸脱附峰电流逐渐增大。当Sb<sub>ad</sub>完全脱附后,氢的吸脱附电流峰与未修饰Sb的Pt(110)电极上记录的氢吸脱附电流峰几乎重合。说明(110)晶面吸附Sb后,其原子排列结构并未被扰乱,Sb<sub>ad</sub>仅仅是取代氢占据氢吸附的铂表面位。

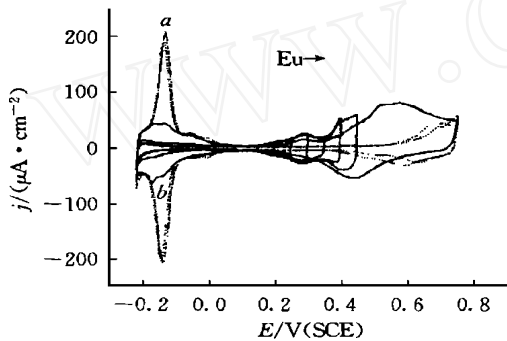


Fig 1 Cyclic voltammograms of Pt(110) (dashed lines) and Pt(110)/Sb (solid lines) electrodes in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

a. Initial voltammetric profile; b. recovery of adsorptive properties of the electrode after stripping Sb<sub>ad</sub>. Scanning rate: 50 mV/s

Sb在电极表面吸附后先在低电位下还原形成Sb原子,而Sb既具有孤对电子又有外层空d轨道,使得Sb一方面向过渡金属Pt原子提供孤对电子形成σ键,同时又以本身外层空的d轨道接受Pt原子的d电子形成反馈π键<sup>[13]</sup>,在Pt-Sb<sub>ad</sub>之间形成d-π反馈键。Sb<sub>ad</sub>对Pt单晶电极表面的修饰可由氢的覆盖度 $\theta_H$ 和Sb<sub>ad</sub>的覆盖度 $\theta_{Sb}$ 来表征:

$$\theta_H = N_H / N_{Pt} = Q_H^{Sb} / Q_H^S \quad (3)$$

$$\theta_{Sb} = N_{Sb} / N_{Pt} = Q_{Sb} / (3Q_H^S) \quad (4)$$

式中 $N_H$ ,  $N_{Sb}$ 和 $N_{Pt}$ 分别为吸附氢,吸附Sb和表面Pt原子数。 $Q_H^S$ 为在无Sb<sub>ad</sub>修饰的Pt(110)电极上氢的饱和吸附层的脱附电量, $Q_H^{Sb}$ 为有Sb<sub>ad</sub>存在时吸附氢的脱附电量, $Q_{Sb}$ 为Sb<sub>ad</sub>的氧化电量。电化学石英晶体微天平(EQCM)和其它研究结果表明,Sb<sub>ad</sub>在铂电极表面的氧化是一个3电子传递过程<sup>[14,15]</sup>,故在式(4)中 $Q_{Sb}/3$ 正比于 $N_{Sb}$ 。图2给出Pt(110)/Sb上 $\theta_H$ 与 $\theta_{Sb}$ 的对应关系。从图2可观察到当Sb<sub>ad</sub>与H<sub>ad</sub>共吸附在电极表面时, $\theta_H$ 随 $\theta_{Sb}$ 的变化在Pt(110)电极上近似成双曲线下降。当 $\theta_{Sb} < 0.10$ 时,对 $\theta_H$ 的影响非常显著,而当 $\theta_{Sb} > 0.10$ 时,对 $\theta_H$ 的抑制比较平缓。从式(4)中得到饱和吸附的Sb的覆盖度仅0.35(即1/3满单层)左右。进一步的分析还可得到Pt(110)单晶电极上Sb<sub>ad</sub>与H<sub>ad</sub>共吸附的表面模型。如文献[13,16]指出,图1中虚线-0.14 V处的电流尖峰对应于氢在(110)晶面上(111)的台阶上吸附,而-0.10~0.10 V间的电流对应于氢在(111)平台上的吸附。对图1曲线a中-0.21~0.10 V电位区间进行积分得到吸附氢的脱附电量为233.02  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (已扣除双电层电量),与Pt(110)的(1×2)结构上吸附氢的脱附电量的理论值222.0  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 很接近,说明在吸附Sb前(110)晶面已经是(1×2)结构,而不是(1×1)结构(146.6  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。

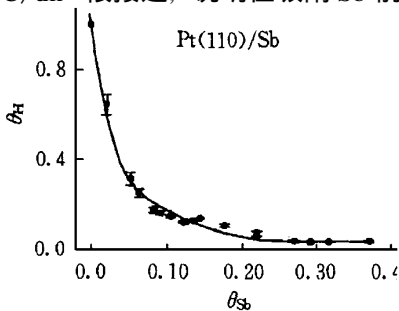


Fig 2 Relationship between  $\theta_H$  and  $\theta_{Sb}$  on Pt(110) electrode in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

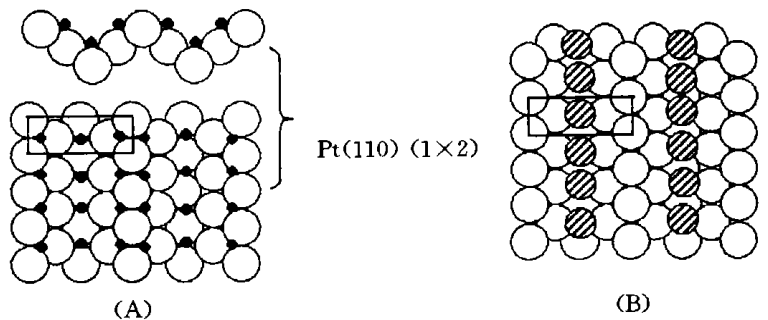


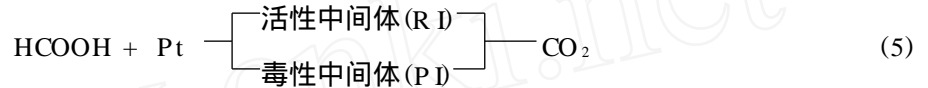
Fig 3 Atomic arrangement of Pt(110)/H<sub>ad</sub> (A) and Pt(110)/Sb<sub>sat</sub> (B)  
Hydrogen; Sb atom.

氢在(110)晶面上的吸附模型可由图3(A)表示。图3中标出了(1×2)结构单元,每个单元含三个氢吸附原子。由图2可知,当 $Sb_{ad}$ 饱和吸附在(110)电极表面时,一个吸附Sb原子平均抑制了三个铂表面位。Pt(110)上Sb饱和吸附可能的表面模型如图3(B)所示。

## 2.2 甲酸在Pt(110)/Sb上的电催化氧化特性

图4给出0.01 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>在不同覆盖度的Pt(110)/Sb上电氧化的正向电位扫描的伏安曲线。当电位低于0.45 V时,在经火焰处理后的Pt(110) ( $\theta_{b0} = 0.0$ )晶面上甲酸的氧化几乎完全受到抑制,仅在电位高于0.45 V后才出现明显的氧化电流并在0.6 V附近给出电流峰。

电化学原位红外光谱研究已经证明甲酸在铂单晶表面的氧化是经过如下的双途机理进行的<sup>[6]</sup>:



式(5)中毒性中间体为甲酸在铂单晶电极表面解离吸附产生的CO物种,在较低电位下稳定吸附在电极表面,占据表面活性位,使甲酸经活性中间体(—COOH物种)氧化途径受到抑制。在较高电位下CO物种氧化脱附释放表面位,使甲酸经活性中间体的氧化得以进行。即在 $\theta_{b0} = 0.0$ 的Pt(110)上获得的*j*~*E*曲线中的氧化电流峰应为CO物种和甲酸直接氧化(经活性中间体)两者的贡献。从图4可见,当 $Sb_{ad}$ 存在时,在0.25~0.40 V之间即给出甲酸的氧化电流峰(*i<sub>p</sub>*),显然,这是 $Sb_{ad}$ 的存在抑制了毒性中间体CO的生成,使甲酸经活性中间体的氧化得以实现。即使在 $\theta_{b0}$ 很小(0.027 4)时,也能部分抑制甲酸的解离吸附。比较峰电流值的大小可知,Pt(110)/Sb电极对甲酸的电催化性能与 $\theta_{b0}$ 密切相关,饱和覆盖度时(0.372)时,*i<sub>p</sub>*较小,随着 $Sb_{ad}$ 的减小,*i<sub>p</sub>*逐渐达到一个最大值( $\theta_{b0} = 0.126$ ),然后逐渐下降。当 $Sb_{ad}$ 从电极表面脱尽后,电极对甲酸的催化活性恢复到未吸附Sb前的状态。从图4还可以看到,甲酸在Pt(110)/Sb上氧化的峰电位与在Pt(110)晶面上相比负移了0.35 V,显示出明显的催化活性。

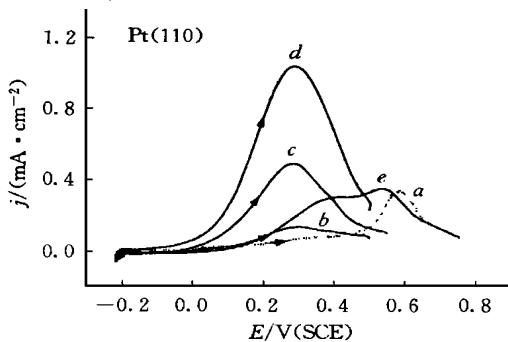


Fig 4 *j*~*E* curves of electrocatalytic oxidation of HCOOH on Pt(110) electrode modified with  $Sb_{ad}$  of different coverages

$\theta_{b0}$ : a 0.00; h 0.372; c 0.271; d 0.126; e 0.027 4  
Solution: 0.01 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Scanning rate: 50 mV/s

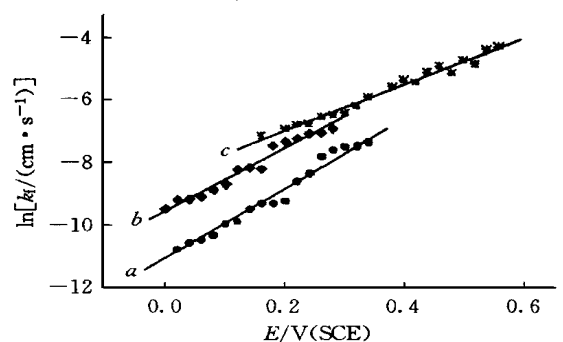


Fig 5 Plot of  $\ln k_f$  versus *E* for HCOOH oxidation on Pt(110)/Sb electrodes of different coverages of Sb

$\theta_{b0}$ : a 0.372; h 0.126; c 0.  
 $\ln$  0.01 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 2.3 Pt(110)/Sb上甲酸氧化的反应动力学

从以上研究中可知,由于铂单晶电极表面 $Sb_{ad}$ 的存在能抑制甲酸的解离吸附,使得甲酸在电极表面经RI直接氧化成CO<sub>2</sub>。我们可运用电位阶跃方法定量研究甲酸经活性中间体氧化的动力学。根据我们发展的方法<sup>[17~19]</sup>,我们对电位阶跃的电流-时间暂态数据进行积分变换数据解析,获得了在一定 $\theta_{b0}$ 下甲酸在Pt(110)/Sb电极上直接氧化的反应速度常数 $k_f$ 和传递系数 $\beta$ 。图5a和b分别给出0.01 mol/L HCOOH在Pt(110)/Sb上氧化的 $\ln k_f$ 对*E*的变化曲线,其中图5c对应未经Sb修饰Pt(110)电极。从图5可见,甲酸在Pt(110)电极上氧化的速度比在Pt(110)/Sb电极上快,但氧化电位比在Pt(110)/Sb电极上更正。在Pt(110)晶面上,当氧化电位从0.15 V增加到0.55 V时, $k_f$ 值从 $0.70 \times 10^{-3}$ 逐渐增大到 $1.47 \times 10^{-2}$  cm/s;在Pt(110)/Sb电极上,当 $\theta_{b0} = 0.372$ 时, $k_f$ 值从 $2.11 \times 10^{-5}$ 逐渐增大到

$6.51 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ , 对应的电位变化范围是  $0.0 \sim 0.35 \text{ V}$ ; 当  $\theta_{\text{b}} = 0.126$  时,  $k_{\text{r}}$  值从  $7.59 \times 10^{-5}$  逐渐增大到  $1.07 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$  从  $\ln(k_{\text{r}})$  与  $E$  呈线性关系曲线的斜率还可算出传递系数  $\beta$  表 1 列出甲酸在不同  $\theta_{\text{b}}$  下 Pt(110)/Sb 电极上氧化的传递系数  $\beta$  值

Table 1 Variation of  $\beta$  versus  $\theta_{\text{b}}$  for HCOOH oxidation on Pt(110)/Sb

$\theta_{\text{b}}$	0.372	0.306	0.178	0.126	0.114
$\beta$	0.151	0.114	0.112	0.130	0.111

## 参 考 文 献

- 1 Watanabe M., Furuya Y., Motoo S. J. Electroanal. Chem. [J], 1985, **191**: 367—375
- 2 Jansen M. M. P., Moolhuysen J. Electrochim. Acta [J], 1976, **21**: 861—868; 869—878
- 3 Jansen M. M. P., Moolhuysen J. J. Catal. [J], 1977, **46**: 289—296
- 4 Kolb D. M.; Ed. by Gerischer H., Tobias C. V. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering [M], New York: Wiley-Interscience, 1978, **11**: 125—271
- 5 Shibata M., Motoo S. J. Electroanal. Chem. [J], 1985, **193**: 217—230; 1986, **201**: 23—32
- 6 Sun S. G., Clavilier J., Bewick A. J. J. Electroanal. Chem. [J], 1988, **240**: 147—159
- 7 Feliu J. M., Fernandez-Vega A., Aldaz A. J. Electroanal. Chem. [J], 1988, **256**: 149—163
- 8 Fernandez-Vega A., Feliu J. M., Aldaz A. J. Electroanal. Chem. [J], 1989, **258**: 101—113
- 9 Herrero E., Feliu J. M., Aldaz A. J. Electroanal. Chem. [J], 1994, **368**: 101—113
- 10 Sun S. G., Chen A. C., Huang T. S. et al. J. Electroanal. Chem. [J], 1992, **340**: 213—226
- 11 SUN Shi-Gang (孙世刚), CHEN Ai-Cheng (陈爱成), HUANG Tai-Shan (黄泰山) et al. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1992, **13**(3): 390—391
- 12 Nagahiro Hoshi, Toshitake Suzuki, Yoshio Hori Electrochim. Acta [J], 1996, **41**: 1647—1653
- 13 ZHANG Xiang-Lin (张祥麟), WANG Ceng-Juan (王曾隼). Applied Inorganic Chemistry (应用无机化学) [M], Shijiazhuang: High Education Press, 1992: 11
- 14 Wu Q. H., Sun S. G., Xiao X. Y. et al. Electrochim. Acta [J], 2000, **45**: 3683—3690
- 15 Furuya N., Motoo S. J. Electroanal. Chem. [J], 1979, **98**: 189—194
- 16 Engstrom J. R., Tsai W., Weinberg W. H. J. Chem. Phys. [J], 1987, **87**: 3104—3119
- 17 SUN Shi-Gang (孙世刚), YANG Yi-Yun (杨毅芸). Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报) [J], 1997, **13**(7): 632—636
- 18 YANG Yi-Yun (杨毅芸), SUN Shi-Gang (孙世刚). Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报) [J], 1997, **13**(8): 673—679
- 19 YANG Yi-Yun (杨毅芸), SUN Shi-Gang (孙世刚). Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报) [J], 1998, **14**(10): 919—925

## Kinetics and Characteristics of Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Pt(110)/Sb Electrodes

YANG Yi-Yun, ZHOU Zhi-You, WU Qi-Hui, ZHENG Ming-Sen, GU Yan-Juan,  
CHENG Sheng-Pei, SUN Shi-Gang\*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,  
Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** The electrochemical behavior of irreversibly adsorbed antimony on Pt(110) was studied by using cyclic voltametry. The results demonstrated that the  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  atoms are stable on Pt(110) when the electrode potentials are below 0.45 V (vs. SCE). We illustrated that various coverages of  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  can be easily obtained by controlling the number of potential cycling and the upper limit of potential scan. It was found that the dissociative adsorption of formic acid was inhibited by the presence of  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  on Pt(110) surface. The electrocatalytic effects of  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  toward HCOOH electrooxidation is demonstrated by the negative shift of oxidation potential (about 0.35 V) and the enhancement of oxidation current. The maximum current density was measured for a Sb coverage of 0.126. Based on methods developed in our previous papers, the kinetics of HCOOH electrooxidation on Pt(110)/Sb electrodes of different  $\theta_{\text{b}}$  has been studied, and both the rate constant  $k_{\text{r}}$  and transfer coefficient  $\beta$  were determined quantitatively.

**Keywords** Pt(110) single crystal electrode; Sb irreversible adsorption;  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  atoms; Kinetics of HCOOH electrooxidation (Ed: F, X)