

文章编号: 0253-2409(2003)04-0367-05

Pt 电极上 Sb, S 吸附原子对正丁醇电催化氧化性能的影响

林 珩¹, 陈声培², 卢江红¹, 陈国良¹

(1. 漳州师范学院 化学系, 福建 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, 福建 厦门 361005)

摘要: 运用电化学循环伏安和石英晶体微天平研究了 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中正丁醇(1-BL)在 Pt 电极和以 Sb, S 吸附原子修饰的 Pt (Pt/Sb_{ad} 和 Pt/S_{ad}) 电极上电催化氧化过程。从电极表面质量变化表明正丁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, 可显著提高正丁醇电催化氧化活性。与 Pt 电极相比较, Sb 吸附原子修饰的 Pt 电极使正丁醇氧化的峰电位负移了 0.33 V, 峰电流增大了近一倍。相反, Pt 电极表面 S 吸附原子的氧化会消耗表面氧化物, 抑制了正丁醇的电氧化。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; 铂电极; 修饰电极; 正丁醇; 电催化氧化

中图分类号: 0646.54.0433 **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, 而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]。含四个碳原子的醇具有较多的异构体, 对电催化中分子结构效应的研究具有特殊的意义。因此, 近年来正丁醇电氧化的研究获得了很大进展^[2], 但对其电催化氧化机理的认识尚待深入。Sb 和 S 能在开路条件下不可逆吸附于铂电极表面, 结合电化学剥离方法可以方便地制备不同覆盖度的电催化剂, 受到了较广泛关注^[3]。电化学石英晶体微天平 (EQCM)^[4] 是研究电极表面过程的一种新方法, 它可探测电极表面纳克级质量变化的信息。在电化学反应过程中, EQCM 能同时测量电极表面质量、电流和电量随电位的变化, 从而可以深入研究电化学反应机理及电极表面微结构的变化。然而, 由于有机小分子氧化的复杂性, 迄今只有少数的文献报道了用 EQCM 研究有机小分子醇类在 Pt 电极上的氧化^[5], 对正丁醇在 Pt 和以 Sb 及 S 吸附原子修饰的 Pt 电极上的研究至今尚未见报道。本文运用电化学循环伏安 (CV) 和 EQCM 研究正丁醇在多晶 Pt 和以 Sb 及 S 吸附原子修饰的 Pt 电极上的解离吸附和电催化氧化过程, 从表面质量定量变化的角度提供了认识电极反应机理的新数据。

1 实验部分

电化学循环伏安实验 (CV) 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。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) 与计算机和恒电位仪相连接, 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^[6], 当频率变化 $f < 2\% f_0$ 时, f (Hz) 与电极表面质量变化 m (g·cm⁻²) 关系如下:

$$m = -S f$$

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 以除去溶液中的氧, 测试过程中液面由高纯氮气加以保护。实验在室温下进行。溶液由分析纯正丁醇、NaOH、Na₂S、Sb₂O₃, 优级纯硫酸和超纯水 (电阻率 = 18 MΩ·cm) 配制。Sb() 或 S() 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: AT-cut 石英晶体 Pt 电极经 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液 6 在 0.25 V ~ 1.20 V 电位区间循环伏安扫描至稳定后, 移到 10⁻³ mol/L Sb³⁺ + 0.1 mol/L H₂SO₄ 或 10⁻³ mol/L S²⁻ + 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 在不加电位情况下, 吸附 10 min 后取出, 用

收稿日期: 2002-08-16; 修回日期: 2003-03-17

基金项目: 国家自然科学基金 (29833060) 和福建省科研基金 (K2001101)

作者简介: 林 珩 (1963-), 女, 福建闽清人, 大学本科, 化学专业。E-mail: chengl259@263.net

超纯水冲洗后转移到 0.1 mol/L H_2SO_4 的电解池中, 在低电位范围内 (-0.25 V ~ 0.1 V) 进行电化学还原, 以便形成吸附 Sb 或 S 原子。未修饰和修饰 Sb 或 S 原子的 Pt 电极在 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的溶液中进行电催化实验时, 电极电位控制在 -0.25 V ~ 1.25 V 间循环扫描。

2 结果与讨论

2.1 正丁醇在 Pt 电极上的电氧化 图 1 给出 Pt 电极在 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L 1-BL 溶液中吸附和氧化的循环伏安 (CV) 曲线 (a) 和表面质量变化 (m) 曲线 (b)。从图 1(a) 可观察到, 在 -0.25 V 至 0.1 V 的氢吸脱附电位区间, 由于正丁醇的存在, 氢在 Pt 电极上的吸脱附电流几乎完全被抑制, 说明在低电位时正丁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丁醇的氧化在 0.73 V 和 1.05 V 给出二个氧化电流峰 (I 和 II), 峰电流密度分别为 4.5 A/m^2 和 22.9 A/m^2 。Li^[2] 等人运用电化学原位红外光谱检测到正丁醇在 Pt 电极上氧化可产生多种中间物种, 如 CO , COH ,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, CO_2 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^[7] 的研究结果进一步指出, 在不同电位区间在 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 1a 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 0.53 V 附近出现一个较小的 Pt 电极表面氧物种的还原电流峰, 该还原峰的电量明显要比溶液中没有正丁醇 (图略) 时小, 说明正丁醇的氧化要消耗 Pt 电极表面的吸附氧物种, 进而推测正丁醇的氧化要有表面吸附氧物种参与。紧接着在 0.41 V 出现一个正丁醇的氧化电流峰 III, 峰电流密度为 13.4 A/m^2 。从图中还观察到, 同样在 0.18 V ~ 0.48 V 电位区间内, 负向电位扫描中正丁醇的氧化电流明显比正向电位扫描的大。这一差异被归结为有机小分子电氧化中的自毒化现象^[8], 即正丁醇解离吸附生成的毒性中间体在较低电位稳定吸附在电极表面占据活性位使电极毒化, 只有当它们在较高电位被氧化以后才使电极恢复活性。

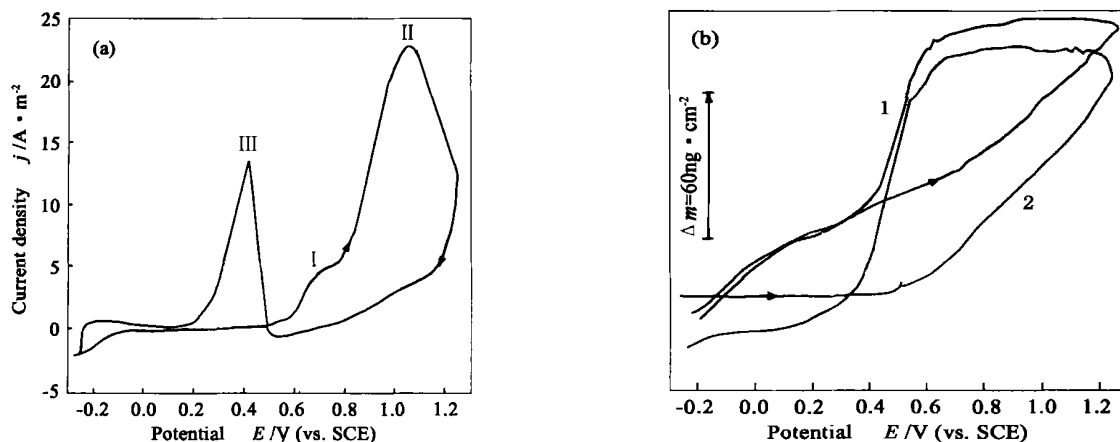


图 1 Pt 电极在 0.1 mol/L 正丁醇 + 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线 (a) 和 m 曲线 (b), 扫速 50 mV/s

Figure 1 Cyclic voltammogram (a) and m variation (b) of Pt electrode in 0.1 mol/L 1-BL + 0.1 mol/L H_2SO_4 solution, sweep rate 50 mV/s

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 (m) 曲线可以看到, 在电位小于 0.5 V 时 m 几乎保持不变, 与 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中相同电位区间 Pt 表面质量增加相比 (图 1(b) 中虚线 1) 证明正丁醇或其解离产物在电极上的吸附抑制了 H_2 、 H_2O 及其它离子的吸脱附^[9,10]。当 $E > 0.50$ V, Pt 表面显著氧化, 使正丁醇的氧化加速, 此时表面质量增大既有正丁醇氧化、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 CO_2 等从表面脱附后, 溶液中的正丁醇又会重新吸附在电极表面氧化, 致使 m 不会因为正丁醇的进一步氧化而突然减少。从 0.5 V 到 1.25 V 表面质量共增加 91.8 ng/cm^2 。负向电位扫描中从 1.25 V 到 0.60 V, m 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, m 减小。同时对应电流峰 II 的正丁醇氧化进一步消耗电极表面的氧物种, 致使 m 进一步减少。在 $E < 0.30$ V 的

区间正丁醇的存在使表面质量减小,说明 Pt 表面有正丁醇再吸附。另外还可观察到电位循环一周后, 0.1 mol/L 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),而在含正丁醇的溶液中终点频率比起点频率增大约 3.1 Hz(即表面质量减少 19.5 ng/cm^2),说明了经过一周电位循环后,正丁醇(或其解离产物)的吸附量有所减少。

2.2 正丁醇在 Pt/Sb_{ad} 电极上的电氧化 图2为 Pt/Sb_{ad} 电极在 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L 1-BL 溶液中吸附和氧化的循环伏安(CV)曲线(a)和表面质量变化(m)曲线(b)。从 CV 曲线可观察到,在第一周电位扫描中氧化电流峰 I 的峰电位为 0.40 V,峰电流为 8.9 A/m^2 ,比 Pt 电极上正丁醇氧化的峰电位()负移了 0.33 V,峰电流增大了近一倍。在 1.04 V 附近观察到电流峰 II,与图 1(a)相比,峰电位几乎不变,但峰电流却显著下降。在负向电位

扫描中,首先在 0.47 V 出现一个小的 Pt 电极表面氧物种的还原峰,紧接着在 0.34 V 出现正丁醇的氧化峰,峰电位比图 1(a)中负移了约 0.08 V,而峰电流略有增大。第二周电位扫描中,Pt 电极表面吸附的 Sb 已经部分脱附,此时可观察到氧化峰(和)的峰电位正移,峰电流减少,而峰 II 的峰电位几乎不变,峰电流却显著增大。上述结果说明:Sb 在 Pt 上饱和和吸附会催化峰 I 的氧化,却抑制峰 II 的氧化;而当 Sb 部分脱附后正丁醇的氧化电流峰 II 的峰电位会向正向移动,但峰 II 的电流显著增大。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^[11],所以即使在饱和和吸附情况下 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,使正丁醇在电极上的氧化提前。但 Sb 原子饱和和吸附时,对正向氧化的第二个氧化峰有很大的抑制作用。

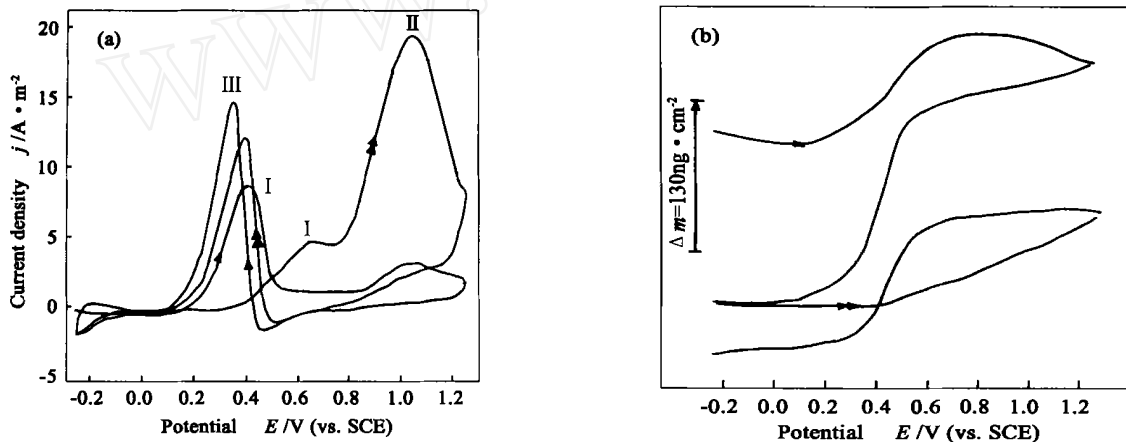


图 2 Pt/Sb_{ad} 电极在 0.1 mol/L 正丁醇 + 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线(a)和 m 曲线(b),扫速 50 mV/s

Figure 2 Cyclic voltammogram (a) and m variation (b) of Pt/Sb_{ad} electrode in 0.1 mol/L 1-BL + 0.1 mol/L H_2SO_4 solution, sweep rate 50 mV/s

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(m)曲线,可以看到,在 -0.25 V 到 0.2 V 电位区间 m 基本保持不变,与图 1(b)类似。不同的是当 $E > 0.2 \text{ V}$ 时, m 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 的氧化提供了正丁醇氧化所需的表面氧物种,催化正丁醇的氧化。还观察到电位从 0.80 V 正扫到 1.25 V 以及从 1.25 V 负扫到 0.57 V 时, m 呈微弱减小的趋势,归因于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 0.57 V 负扫到 0.2 V m 急剧减小,是由于 Pt 电极表面氧物种和 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 24.3 Hz,即表面质量减少了 153.3 ng/cm^2 ,进一步证明部分 Sb 原子已从电极表面脱附。

2.3 正丁醇在 Pt/S_{ad} 电极上的电氧化 Pt/S_{ad} 电极在 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L 1-BL 溶液中吸附和氧化的循环伏安(CV)曲线(a)和表面质量变化(m)曲线(b)如图 3 所示。在 Pt/S_{ad} 电极上,由于 S 原子的饱和和吸附,在第一周正向电位扫描中,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丁醇的氧化峰,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 m 曲线(b)中得到结论,在 0.74 V 和 1.03 V 附近出现两个较大的氧化电流峰(,),峰电流分别为 23.9 A/m^2 和 16.8 A/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 0.37 V 附近出现正丁醇氧化峰,峰电流为 6.9 A/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,正丁醇的氧化峰(、)的峰电流增大,但峰电位几乎不变;

而峰 的峰电位负移,峰电流减少。可见 Pt 电极表面部分覆盖 S 原子时,其对正丁醇氧化的影响比 Sb 原子更复杂。另外从氧化峰 的变化可以进一步说明正丁醇的氧化同电极表面物种有着密切的关系。这是因为在低电位下 S_{ad} 毒化 Pt 电极表面,抑制正丁醇的氧化,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 电极上的物种能参与正丁醇的氧化。

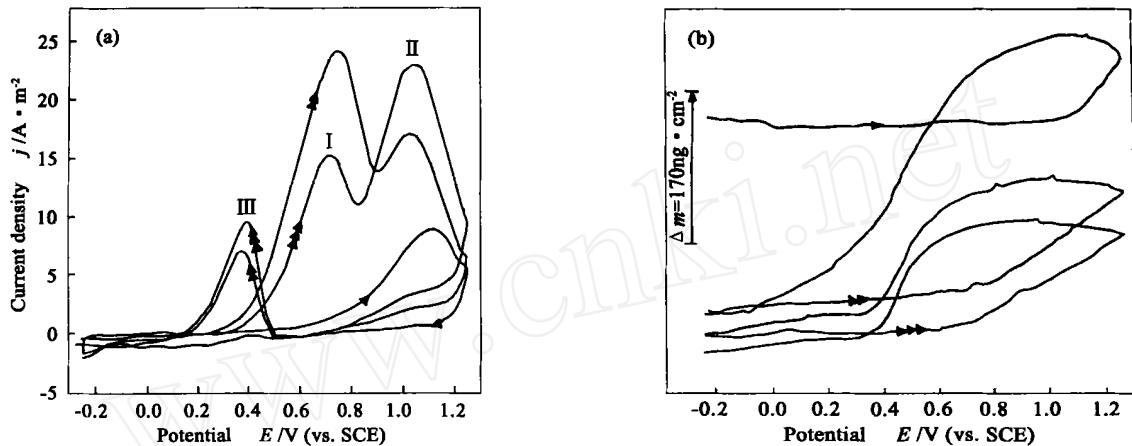


图3 Pt/ S_{ad} 电极在 0.1 mol/L 正丁醇 + 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线(a)和 m 曲线(b),扫速 50 mV/s

Figure 3 Cyclic voltammogram (a) and m variation (b) of Pt/ S_{ad} electrode in 0.1 mol/L 1-BL + 0.1 mol/L H_2SO_4 solution, sweep rate 50 mV/s

在图 3(b)相应的 m 变化曲线中,第一周正向电位扫描从 -0.25 V 到 1.00 V 区间, m 基本保持不变,而从 1.00 V 开始 m 逐渐增加。从 CV 曲线可以看到, S_{ad} 的氧化大约从 0.5 V 开始,可能由于在 0.5 V ~ 1.00 V 电位区间, S_{ad} 的氧化电流很小,基本没有引起电极表面质量的变化。 E 大于 1.00 V,由于 S_{ad} 的氧化(吸附氧)而使电极表面质量增加,从 1.00 V 至 1.25 V 相应质量增加了 64.9 ng/cm^2 。在电位负向扫描中,虽然没有 Pt 电极表面物种的还原,

但 m 仍不断下降,与 Pt/ Sb_{ad} 电极上的特征相似,这也是由于 S_{ad} 氧化物种在电位负移时逐渐从电极表面脱附,使电极表面质量减少,其中氢区中的质量下降可能是由于 S_{ad} 氧化物种还原引起的。经过一周电位循环后,频率增加了 32.9 Hz,对应表面质量减少了 185.6 ng/cm^2 ,说明此时表面吸附的 S 原子已从电极表面部分脱附,导致表面质量减少。第二周和第三周电位扫描中的 m 变化与第一周电位扫描中的变化相似,只是 m 数值不同而已。

参考文献

- [1] 隋升,朱新坚,曹广益. 熔融碳酸盐燃料电池的制作和性能研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(1): 64-66.
(SUI Sheng, ZHU Xinjian, CAO Guangyi. Manufacture of molten carbonate fuel cell and an investigation on its performance [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(1): 64-66.)
- [2] Li N H, Sun S G. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of C_4 alcohol on platinum electrode. Part Reaction mechanism of 1,3-butanediol oxidation [J]. J Electroanal Chem, 1997, 436(1): 65-72.
- [3] Lin W F, Sun S G, Tian Z W. Investigation of coadsorption of carbon monoxide with S or Bi adatoms at platinum electrode by in situ FTIR spectroscopy and quantum chemistry analysis [J]. J Electroanal Chem, 1994, 364(1): 1-7.
- [4] Bruckenstein S, Shay M. Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution[J]. Electrochim Acta, 1985, 30(6): 1295-1301.
- [5] Wilde C P, Zhang M. Oxidation of glucose at electrodeposited platinum electrodes in alkaline solution[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1993, 89(3): 385-392.

- [6] Wu Q H, Sun S G, Xiao X Y, *et al.* An EQCM study of Sb adsorption and coadsorption with CO on Pt electrode in perchloric acid solutions[J]. *Electrochim Acta*, 2000, **45**(12) : 2897-2903.
- [7] Li N H, Sun S G, Chen S P. Studies on the role oxidation states of the platinum surface in electrocatalytic oxidation of small primary alcohols[J]. *J Electroanal Chem*, 1997, **430**(1) : 57-64.
- [8] Iwasita T, Rasch B, Cattaneo E, *et al.* A SNIFTIRS study of ethanol oxidation on platinum[J]. *J Electrochimica Acta*, 1989, **34**(8) : 1073-1080.
- [9] Gloaguen F, Leger J M, Lamy C. An electrochemical quartz crystal microbalance study of the hydrogen underpotential deposition at a Pt electrode [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **467**(2) : 186-191.
- [10] Shimazu K, Kita H. In situ measurements of water adsorption on a platinum electrode by an electrochemical quartz crystal microbalance[J]. *J Electroanal Chem*, 1992, **341**(3) : 361-366.
- [11] 陈国良, 孙世刚, 陈声培, 等. 负载 Pt/Sb_{ad} 电极上乙醇电催化氧化特征和原位 FTIR 反射光谱研究[J]. *应用化学*, 2001, **18**(6) : 432-435.
(CHEN Guo-liang, SUN Shi-gang, CHEN Sheng-pei, *et al.* In-situ FTIR spectroscopic studies of electrocatalytic oxidation of CH₃CH₂OH on nm-Sb_{ad}/ Pt/ GC electrode[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2001, **18**(6) : 432-435.)

EFFECT OF ADATOMS Sb AND S ON Pt ELECTRODE TOWARDS 1-BUTANOL ELECTROOXIDATION

LIN Heng¹, CHEN Sheng-pei², LU Jiang-hong¹, CHEN Guo-liang¹

(1. Department of Chemistry, Zhangzhou Normal College, Zhangzhou 363000, China;

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

Abstract: The processes of adsorption and oxidation of 1-butanol on Pt electrode and Pt electrodes modified with Sb and S (Pt/Sb_{ad} and Pt/S_{ad}) were studied by cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The results demonstrated that the oxidation of 1-butanol depends strongly on the oxidation states of electrode surface. Sb adatoms on Pt surface can adsorb oxygen at relatively low potentials, and exhibit catalytic effects for 1-butanol oxidation. In comparison with the case of Pt electrode, the oxidation peak potential of 1-butanol on Pt surface modified with Sb was negatively shifted about 330 mV and the peak current was doubly increased. On a contrary, the oxidation of S adatoms consumes oxygen species of Pt electrode surface. As a consequence, the oxidation of 1-butanol was inhibited by the presence of S_{ad}. The EQCM studies provided quantitative results of surface mass changes during 1-butanol oxidation, and have thrown new light on elucidating different effects of adatoms Sb_{ad} and S_{ad} on Pt electrode towards 1-butanol oxidation.

Key words: EQCM; Pt electrode; modified electrode; 1-Butanol; electrocatalytic oxidation

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (29833060) and the Science Foundation of Fujian Province (K2001101).

Author introduction: LIN Heng (1963-), female, Undergraduate, chemistry specialist. E-mail: cheng1259@263.net