

电极

Sb-Pb-Pt/GC 电极上二氧化碳还原过程研究^{*}

夏盛清, 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 物化所, 福建 厦门 361005)

摘要: 研制纳米薄膜合金电极(Sb-Pb-Pt/GC 电极)用于二氧化碳电催化还原。运用循环伏安、电化学原位红外反射光谱和微电极技术对二氧化碳的电还原过程和还原产物进行研究。结果表明: 二氧化碳在此电极上的起始还原电位为 -0.43 V, 主要还原产物为有机羧酸。

关键词: 电催化还原; 二氧化碳; Sb-Pb-Pt/GC; 原位红外反射光谱

中图分类号: TQ150.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2000)S0-0084-03

CO₂ 在大多数电催化剂上的还原都需要相当高的过电位。以 Pt 为代表的过渡金属电极能够在氢吸脱附电位区间催化还原 CO₂, 表现出良好的催化活性^[1,2], 然而在此类电极上的催化还原产物仍以 CO 为主, 并且占据电极表面反应位, 最终可能导致反应终止。文献报道在 Cu 电极上可有效地还原二氧化碳至烃类^[3], 但还原电位亦在 -1.0 V 以后, 且无法避免 CO 副产物的生成。作者采用电化学共沉积方法制备的碳载 Sb-Pb-Pt 纳米薄膜电极(Sb-Pb-Pt/GC 电极)通过循环伏安和电化学原位红外光谱技术对该电极的活性及 CO₂ 还原产物进行了研究。

1 实验

Sb-Pb-Pt/GC 电极采用电化学沉积方法制备^[4]。辅助电极为铂黑电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 实验中所有电位均相对于该电极标度。电化学实验在 PARC-263A 型恒电位仪(美国 EG & G 公司)上进行, 采用三电极玻璃电解池, 参比电极室通过双通活塞及毛细管与电解池主体连接。实验前先向溶液通高纯 N₂ 气 10 min 除氧, 测量过程液面始终处于 N₂ 气氛保护下, 所有实验均在室温下进行。使用的化学药品高氯酸介质为优级纯, 其余药品均为分析纯试剂。

电化学原位红外光谱实验在 NICOLET 730 红外仪上进行, 配备液氮冷却的 MCT-B 型检测器和

Gopher 红外光源。红外实验中首先在参考电位 E_R 处采集反射单光束光谱, 然后阶跃至研究电位 E_S 处采集反射单光束光谱, 结果光谱表示为 $\Delta R/R = [R(E_S) - R(E_R)]/R(E_R)$, 在谱图中负向峰代表在 E_S 下产物的生成, 正向峰代表该电位下反应物的氧化消耗。

2 结果与讨论

2.1 CO₂ 在 Sb-Pb-Pt/GC 电极上还原的循环伏安特征

CO₂ 在 -0.55 V 还原 20 s 后, 其产物氧化的循环伏安曲线如图 1 所示。在正向和负向电位扫描中均可在 -0.1 、 0.18 和 0.3 V 处观察到三个氧化电流峰。在 -0.1 V 处氧化的产物在第一圈的正向电位扫描中基本被完全氧化, 从而在负向电位扫描中氧化电流峰基本消失, 因此对应于该电位可能被氧化的是还原过程中吸附在电极表面的中间物或还原产物。对应 0.18 V 与 0.3 V 的氧化产物在正负向电位扫描中均给出较强的氧化电流, 可能为 CO₂ 还原的主要产物。从图 1 的氧化电流峰形状可以看出, CO₂ 还原产物可能以有机小分子化合物为主, 且产物与电极吸附作用较弱, 容易扩散至电极附近, 累积形成较高的浓度, 在多圈电位扫描中仍保持较大的氧化电流。

据文献报道, CO₂ 在 Pt、Ru 电极上被催化还原

* 收稿日期: 2000-06-15

基金项目: 福建省自然科学基金(E9910003)和教育部博士学科点专项基金(1999038403)资助课题

生成的产物主要也是 $\text{CO}^{[2]}$ 。图 2 为 CO_2 在 Pt/GC 电极上催化还原的循环伏安曲线, 从图中可以看出, CO_2 在 Pt/GC 上电还原后, 产物 CO 吸附在电极表面, 氢吸脱附电流峰面积明显减小。由于 Pt 表面的活性位被 CO 占据, 电极被毒化, 因此进一步的催化还原反应被抑制, 无法生成其他还原产物。电位正扫至 0.4 V 后, 表面的吸附产物 CO 开始被氧化, 出现一个尖锐的氧化峰, 至第二圈, CO 已基本被完全氧化。

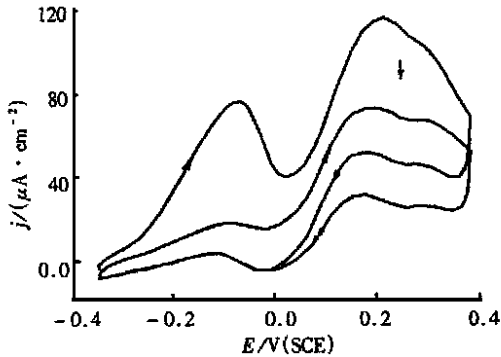


图 1 $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 溶液中 CO_2 还原产物在表面合金电极上氧化的循环伏安曲线

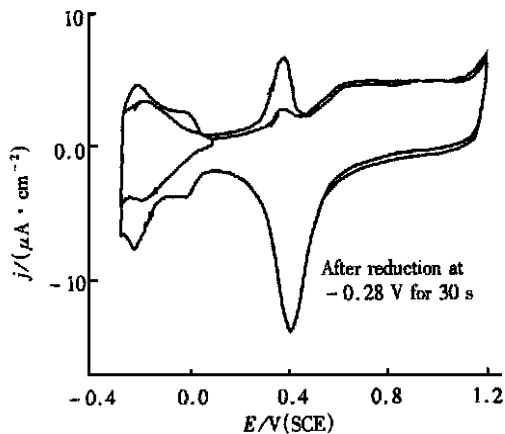


图 2 $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 溶液中 CO_2 还原产物在 Pt/GC 电极上氧化的循环伏安曲线

以上结果可以看出, CO_2 在 Sb-Pb-Pt/GC 和 Pt/GC 电极上还原后, 产物氧化的循环伏安曲线存在着明显的差异。采用纳米薄膜合金电极催化还原二氧化碳, 可以克服 Pt 表面易生成一氧化碳的缺点, 生成的产物以有机小分子化合物为主, 且产物与电极的吸附作用较弱, 因而容易离开电极表面, 利于电极上继续进行催化反应。

2.2 电化学原位红外反射光谱研究

为了进一步鉴定 CO_2 在 Sb-Pb-Pt/GC 电极上还

原的产物, 进行了一系列时间分辨原位红外光谱实验。对于纳米薄膜合金电极体系, 研究电位选在 CO_2 发生催化还原的初始电位 -0.43 V , 参考电位为 -0.2 V ; 对于 Pt/GC 电极体系研究电位选择 CO_2 在 Pt/GC 表面发生显著还原的电位 -0.28 V , 参考电位为 0.2 V ; 在参考电位下所研究的分子均不发生明显电化学反应。图中的负向峰代表还原产物的红外吸收, 正向峰对应反应物的消耗。

采用显微红外光谱技术, 以 Pt 微电极上共沉积 Sb-Pb 为研究电极, 提高检测的灵敏度后, 可以得到较清晰的产物信号, 如图 3 所示。 CO_2 在 Sb-Pb-Pt/GC 电极上还原后, 产物在 1254 和 1174 cm^{-1} 处给出两个负向吸收峰, 并在 1700 cm^{-1} 附近出现一较宽的负向吸收谱带。可指认 1254 和 1174 cm^{-1} 处的峰为羧酸的 C—O 伸缩振动峰; 1700 cm^{-1} 处的峰对应羧酸的羰基 C=O 伸缩振动, 由于在还原过程伴随着水的生成, 在 1640 cm^{-1} 附近谱峰变宽。在图 3 中没有观察到 CO 的吸收, 因此进一步证实该催化剂具有较好的活性, 产物以有机羧酸类小分子为主。由于在 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处没有观察到醇的 C—O 伸缩振动的吸收峰, 因此 CO_2 可能并没有进一步还原到醇。

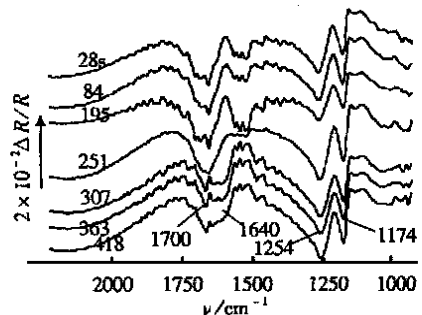


图 3 Sb-Pb-Pt/GC 电极上 CO_2 还原的时间分辨显微红外光谱

图 4 是 CO_2 在 Pt/GC 电极上还原的时间分辨红外光谱。可以明显地看出, CO_2 在 Pt/GC 表面主要的还原产物是 CO , 因此在 2035 cm^{-1} 处产生正向吸收峰, 由于采用的是纳米 Pt 薄膜电极具有异常红外效应^[5]而使吸收峰倒反, 表现为正向峰。其他的加氢还原产物也可能存在, 因此在 1640 cm^{-1} 处出现水的消耗峰, 1590 cm^{-1} 处有产物的生成峰, 对于这些物种的指认, 有待进一步验证。但是, 结合上述循环伏安曲线的佐证看来, 一氧化碳仍为主要产物。

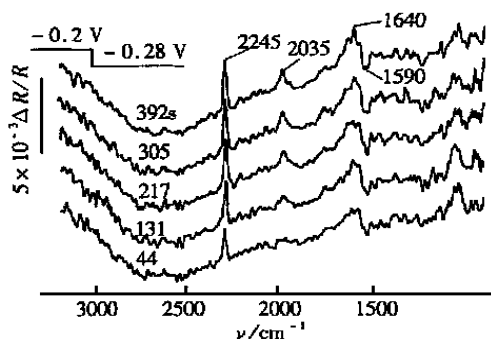


图 4 Pt/GC 电极上 CO_2 电还原的时间分辨红外光谱

3 结论

所制备的 Sb-Pb-Pt/GC 纳米薄膜合金电极, 对二氧化碳的还原有较高的活性, 结果表明: (1) 电极可以在较正电位 (-0.43 V) 催化还原二氧化碳生成小分子羧酸; (2) 反应过程避免了一氧化碳副产物的生成, 克服了 Pt 等贵金属电极易中毒的缺点。

参考文献:

- [1] Johann Desilvestro, Stanley Pons. The cathodic reduction of carbon dioxide in acetonitrile: An electrochemical and infrared spectroelectrochemical study[J]. *J Electroanal Chem*, 1989, 267: 207-220.
- [2] Nikolic B Z, Huang H, Gervasio D, *et al.* Electroreduction of carbon dioxide on platinum single crystal electrodes; electrochemical and in situ FTIR studies[J]. *J Electroanal Chem*, 1990 295: 415-423.
- [3] Tenunuma Y, Saitoh A, Momose Y. Relationship between hydrocarbon production in the electrochemical reduction of CO_2 and the characteristics of the Cu electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 434: 69-75.
- [4] 陈声培, 夏盛清, 陈宝珠, 等. 碳载 Sb-Pb-Pt 电催化纳米材料的制备与结构表征[J]. *精细化工*, 投稿(2000)
- [5] 卢国强, 孙世刚, 陈声培, 等. CO 和 SCN^- 在高分散 Pt 及 Pd 表面异常红外光学行为的电化学现场 FTIR 反射光谱研究[J]. *高等学校化学学报*, 1997, 18(9): 1491-1495.

作者简介: 夏盛清(1976-), 男, 1997年毕业于厦门大学化学系, 获学士学位, 并获保送就读厦门大学化学系硕士学位。

Study of Reduction Process of CO_2 on Sb-Pb-Pt/GC Electrode

XIA Sheng-qing, CHEN Sheng-pei, SUN Shi-gang

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

Abstract: The reduction process of CO_2 on Sb-Pb-Pt/GC electrode prepared by electrochemical co-deposition method was studied with cyclic voltammetry and in-situ FTIR spectroscopy. The results demonstrated that the prepared Sb-Pb-Pt/GC exhibited high activity for CO_2 reduction. The onset potential of CO_2 reduction was measured at -0.43 V and the main products of reduction were acid species as determined with in-situ FTIR.

Key words: electrocatalytic reduction; carbon dioxide; Sb-Pb-Pt/GC; in-situ FTIR

Foundation item: Granted by the natural science fund of Fujian province (E9910003) and the special fund for doctor of the education ministry (1999038403)

欢迎订阅 2001 年《科技情报开发与经济》

该刊是公开发行的综合性科技期刊 (双月刊, 刊号 ISSN 1005-6033, CN 14-1157/N)。主管单位: 山西省科学技术厅; 主办单位: 山西省科技情报研究所、山西省科技情报学会。1997 年被中共中央宣传部、国家科委、新闻出版署评为全国优秀科技期刊; 1998 年被评为华北地区优秀期刊。1994~1999 年, 连续六年被评为山西省一级期刊。

该刊旨在充分开发情报资源, 大力促进科技成果向现实生产力的转化。辟有决策参考、经济论坛、应用技术、情报工作研究、咨询与建议、科技风险投资、综述、信息产业、信息科学与技术、理论研讨、技术转让信息、成果推广、农村经济、他山之石等 20 多个栏目。

该刊为大 16K, 彩印四封, 2001 年起增为 96 个页码。该刊自办发行, 每期定价 5.50 元, 全年定价 33.0 元。

地址: 山西省太原市迎泽大街 366 号; 邮编: 030001; 联系人: 曹明顺; 银行开户名称: 山西省科学技术情报研究所; 开户行: 太原市工商银行新建南路分理处; 账号: 04126405218