

专题报告

正丁醇在 Pt 及其修饰电极上氧化的 EQCM 研究^X

孙世刚, 吴启辉, 陈声培, 陈 治, 甄春花

(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: 运用电化学石英晶体微天平(EQCM)研究了正丁醇在 Pt、Pt/Sb_{ad}和 Pt/S_{ad}电极上的电氧化过程, 结果表明正丁醇的氧化与电极表面氧化物有着密切的关系。Pt 电极表面 Sb 修饰原子能在较低的电位下吸附氧, 催化正丁醇的氧化在较低电位下进行。相反, Pt 电极表面 S 修饰原子的氧化会消耗表面氧化物种, 从而抑制正丁醇的电氧化。

关键词: 石英晶体微天平; 修饰电极; 正丁醇

中图分类号: TQ223. 124 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003- 5214(2000)S0- 0013- 04

电化学石英晶体微天平(EQCM)可检测电极表面纳克级的质量变化, 对于深入认识电化学反应机理十分重要。但是, 迄今只有少数的文献报道了用 EQCM 研究甲醇^[1]、糖^[2, 3]在 Pt 电极上的氧化。已知醇的氧化与电极表面形成的一些不稳定氧化物密切相关^[4, 5], 所以用 EQCM 可以从表面质量变化研究电催化反应过程, 对于认识醇参与的有机电合成有重要意义。作者运用 EQCM 方法研究了在多晶 Pt 和以 Sb 及 S 吸附原子修饰的 Pt 电极上正丁醇的氧化过程。

1 实验

溶液由优级纯 HClO₄、分析纯正丁醇和超纯水 (18 MΩ·cm) 配制。工作电极为 Al2cut 石英晶体铂电极 (SEIKO EG & G), 基频 f₀ = 9 MHz, 在溶液中 f₀ = 8188 MHz, 几何面积约为 0.12 cm²。根据 Sauerbry 方程^[6] 频率变化 Δf < 2% f₀ 时, Δf (Hz) 与电极表面

的质量变化 Δm (g·cm⁻²) 有如下关系:

$$\Delta m = - S \Delta f \quad (1)$$

其中 S 为质量灵敏因子, 在溶液中 S = 5162 @ 10⁻⁹ g·cm⁻²·Hz⁻¹。参比电极为饱和甘汞电极, 为防止 Cl⁻、K⁺ 等离子对测试的干扰, 它通过盐桥与工作电解池连通。辅助电极为铂片 (1 cm @ 1 cm)。QCA917 型 EQCM (SEIKO EG & G 公司) 通过自行开发的软件和 SC- 11020 接口卡 (北京方圆公司) 与计算机、XHD - 2 型恒电位仪 (厦门大学化学系) 相连接, 完成数据同步采集及分析。实验均在室温 (约 20 e) 下进行。

2 结果与讨论

2.1 正丁醇在 Pt 电极上的电氧化

Pt 电极在 c(正丁醇) = 0.1 mol/L 和 c(HClO₄) = 0.1 mol/L 溶液中的循环伏安 (CV) 曲线 (a) 和表面质量 (Δm) 变化曲线 (b) 见图 1。

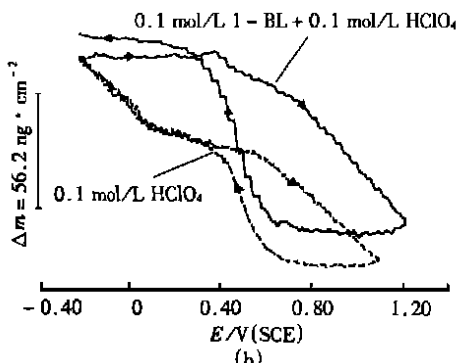
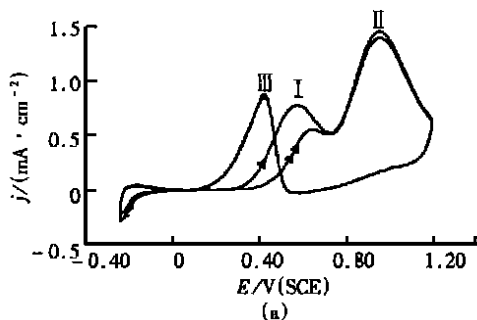


图1 Pt 电极在 c(正丁醇) = 0.1 mol/L 和 c(HClO₄) = 0.1 mol/L 溶液中的 CV 曲线 (a) 和 Δm 变化曲线 (b), 扫描速度 50 mV·s⁻¹

X 收稿日期: 2000- 06- 15

基金项目: 国家自然科学基金 (29833060) 和教育部博士点专项科研基金 (1999038403) 资助项目

从图 1 可见,从 -0.125 到 0.10 V 的循环伏安曲线中观察到由于正丁醇的存在,氢在 Pt 电极上的吸脱附电流被显著抑制,说明在低电位时正丁醇或其解离产物会吸附在电极表面抑制氢吸脱附,同时也抑制 H₂O 在 Pt 电极表面的吸附。正向电位扫描中正丁醇的氧化在 0.160 和 0.195 V 处给出两个氧化电流峰(\tilde{N} 和 \tilde{O}),峰电流大约分别为 0.180 和 1.150 mA#cm⁻²。

电位负向回扫时,首先在 0.54 V 附近出现 Pt 电极表面氧化物种的还原电流峰,但还原电量明显要比溶液中没有正丁醇时小很多,说明醇的氧化会消耗 Pt 电极表面的吸附氧化物种。紧接着在 0.141 V 出现一个正丁醇的氧化电流峰 \tilde{O} 。在第二圈循环电位扫描中,氧化峰 \tilde{N} 的电流明显减少,而且峰电位向正向移动。而氧化峰 \tilde{O} 和 \tilde{O} 的峰电流和峰电位基本没有变化,已知氧化峰 \tilde{N} 归因于吸附物种和正丁醇的氧化,在第二圈扫描中累积的吸附物种较少(可从 CV 中出现较大的氢吸附电流峰知道),从而使氧化电流减小。

从 Δm 变化曲线(b)也可以看到,正向电位扫描中在电位小于 0.125 V 时 Δm 基本没有变化,与 c(HClO₄) = 0.11 mol/L 溶液中 Pt 表面质量增加相比(图 1b 中虚线)进一步证明了正丁醇及其解离产物在电极上的吸附抑制了 H 和 H₂O 的吸脱附。正向电位扫描从 0.25 到 0.35 V 可观察到 Δm 略有减小,可能由于醇解离碎片氧化脱离电极表面使电极表面质量减少。进一步升高电位, Δm 开始增加,但当 E < 0.15 V 时,Pt 电极表面还没有开始氧化,质量增加的主要原因可能是由于吸附在电极表面的部分解离产物氧化脱附后,正丁醇再吸附的结果。当 E > 0.150 V,Pt 表面开始氧化,使正丁醇的氧化加速,此时表面质量的增加既有正丁醇氧化、再吸附的贡献,也有 Pt 表面氧化产生吸附氧化物种的贡献。原位红外光谱检测到正丁醇的氧化产物主要为正丁醛或正丁酸^[7],还有少量断链的解离碎片,它们在高电位下都可能进一步氧化为 CO₂。当氧化产物 CO₂ 等从表面脱附后,溶液中的正丁醇分子又会重新吸附在电极表面并氧化,致使 Δm 不会因为正丁醇的进一步氧化而出现突然减少。电位负向扫描中在电位 1.120 到 1.160 V 处, Δm 基本保持恒定,与 CV 曲线没有氧化还原电流相对应。但进一步降低电位使 Pt 表面氧化物种还原,电极表面质量减少, Δm 下降。E < 0.110 V 时没有出现类似 Pt 电极在 HClO₄ 溶液中

H 取代 H₂O 导致表面质量减少的过程, Δm 仅保持很小幅度的下降趋势,说明 Pt 表面有正丁醇的吸附。比较循环一周后的终点频率与起点质量可知表面质量减少了 911 ng#cm⁻²,证明了表面吸附物(或解离碎片)比起点少的推测。

2.2 正丁醇在 Pt/Sb_{ad} 电极上的电氧化

Pt/Sb_{ad} 电极在 c(正丁醇) = 0.1 mol/L 和 c(HClO₄) = 0.11 mol/L 溶液中的 CV 曲线(a)和 Δm 变化曲线(b)如图 2 所示。从 CV 曲线观察到,在第一圈电位扫描中氧化电流峰 I 的峰电位为 0.141 V,比 Pt 电极负移了 0.19 V,峰型变得比较狭窄,但峰电流略有降低(0.175 mA#cm⁻²)。从 0.15 到 0.185 V 出现一电流平台。在 1.104 V 附近观察到一个微弱的电流峰 \tilde{O} ,比图 1(a)中峰 \tilde{O} 的峰电位正向移动了约 0.1 V,峰电流仅为 0.25 mA#cm⁻²。在负向电位扫描中,在 0.48 V 处出现 Pt 电极表面氧化物种的还原峰,0.33 V 处出现正丁醇的氧化峰 \tilde{O} ,峰电位比图 1(a)中的负移了约 0.1 V。在第二圈电位扫描中,Pt 电极表面吸附的 Sb 已经部分脱附^[8],峰 I 的起始氧化电位往正向移动,且峰型变宽,峰电流进一步减小(0.142 mA#cm⁻²)。但峰 \tilde{O} 的峰电流却显著增大(0.99 mA#cm⁻²)。在电位负向扫描中,峰 \tilde{O} 的峰电位正向移动但峰电流基本保持不变。上述结果说明 Sb 在 Pt 上的饱和吸附会催化峰 \tilde{N} 的氧化,却抑制峰 \tilde{O} 的氧化。当 Sb 部分脱附后正丁醇的氧化电流峰的峰电位会正向移动,且峰 \tilde{O} 的电流显著增大。

从图 2(b)中 Δm 变化可以看到,从 -0.125 到 0.110 V 时 Δm 基本保持不变,与图 1(b)类似。不同的是当 E > 0.11 V 时, Δm 就开始上升,这归因于 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化物种,催化了正丁醇的氧化。还观察到电位从 0.170 V 正扫到 1.12 V 及从 1.12 V 负扫到 0.16 V,此时 Δm 呈现减小的趋势,可归因于在高电位下电极表面吸附的 Sb 原子会进一步氧化且从电极表面脱附^[8]。从 0.16 V 负扫到 0.12 V 时, Δm 有较大的减小,是由于 Pt 电极表面氧化物种和 Sb 氧化物种的还原,使得电极表面质量减少。经过一周电位扫描后,测得终点频率比起点频率增大 1819 Hz,即表面质量减少了 10612 ng#cm⁻²,证明在高电位下部分 Sb 氧化物种从电极表面脱附引起电极表面质量减少。

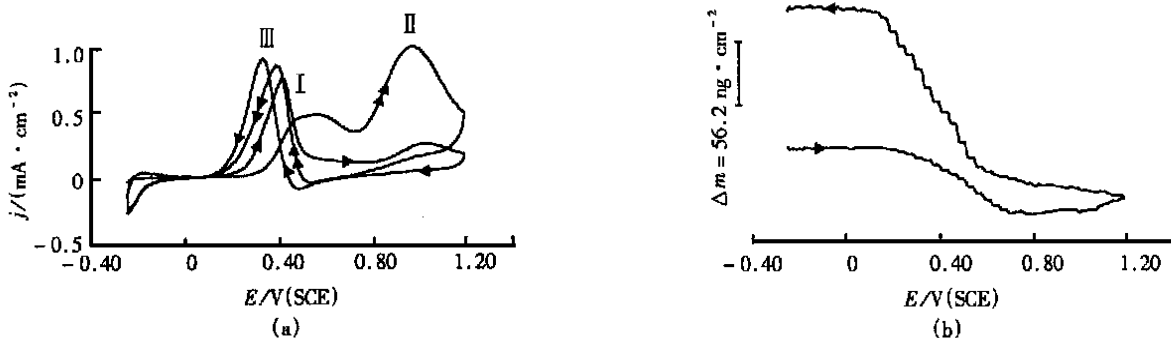


图2 Pt/S_{bad}电极在 c(正丁醇) = 0.1 mol/L 和 c(HClO₄) = 0.1 mol/L 溶液中的 CV 曲线(a) 和 Δm 变化曲线(b), 扫描速度 50 mV#s⁻¹

2.3 正丁醇在 Pt/S_{ad} 电极上的电氧化

Pt/S_{ad} 电极在 c(正丁醇) = 0.1 mol/L 和 c(HClO₄) = 0.1 mol/L 溶液中的循环伏安曲线(a) 和 Δm 变化曲线(b) 如图3所示。在 Pt/S_{bad} 电极上, 由于 S 原子的饱和吸附, 在第一圈电位循环中, 只在 111 V 附近观察到 S 原子的氧化电流峰, 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, 使得正丁醇在 Pt 上的氧化被完全抑制。在第二圈正向电位扫描[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) 中得到结论], 在 0.175 V 和 1.10 V 附近出现两个较大的氧化电流峰(\bar{N} , \bar{O}), 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, 接着出现一个微弱的正丁醇氧化峰 \bar{O} 。在第三圈电位扫描中, 由于又有部分 S_{ad} 从 Pt 表面脱附, 正丁醇的三个氧化峰的峰电流都显著增大, 且峰 I 的峰电位也有所降低。上述结果说明 S_{ad} 的氧化会消耗 Pt 电极上的氧化物种而抑制正丁醇的氧化, S_{ad} 和正丁醇产生竞争氧化, 但由于 S 是直接吸附在 Pt 电极表面, 所以 S 的氧化处于优先地位。随着 S_{ad} 逐渐脱附, 使正丁醇的氧化逐渐成为主要反应。从氧化峰 \bar{O} 的变化可以进一步说明正丁醇的氧化同电极表面氧化物物种有着密切的关系。

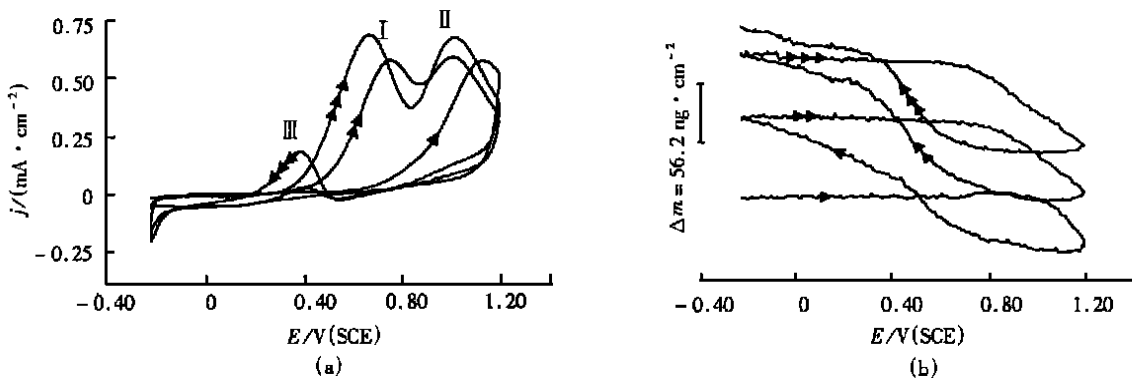


图3 Pt/S_{ad}电极在 c(正丁醇) = 0.1 mol/L 和 c(HClO₄) = 0.1 mol/L 溶液中的 CV 曲线(a) 和 Δm 变化曲线(b), 扫描速度 50 mV#s⁻¹

在图3(b)的 Δm 变化曲线中。第一圈正向电位扫描从 -0.125 到 0.19 V 处, Δm 基本保持不变, 而从 0.19 V 开始 Δm 逐渐增加。从 CV 曲线可以看到, S_{ad} 的氧化从 0.16 V 开始, 可能由于在 0.16~0.19 V 处 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 > 0.19 V 时, 由于 S_{ad} 的氧化吸附氧而使电极表面质量增加, 频率下降为 8.2 Hz, 相应质量增加了 46.1 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 Δm 仍不断下降, 与 Pt/

S_{bad} 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。经过一周电位循环后, 频率增加了 11.3 Hz, 对应表面质量减少了 63.5 ng#cm⁻², 说明此时表面部分吸附的 S 原子已从电极表面部分脱附, 使表面质量减少。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, 只是在正向电位扫描时 Δm 在较负的电位上升, 且上升的数值增大, 表面质量分别增加了 6118 和 9915 ng#cm⁻²。

Sb 的吸附是一个 Sb 原子占三个 Pt 原子位, 而一个 S 原子基本上占一个 Pt 原子位, 所以即使在饱和和吸附情况下, Sb 也没有完全覆盖 Pt 表面, 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化物种, 这使正丁醇在电极上的氧化提前。但在 Sb 原子饱和吸附的状态下, 对正向氧化的第二个氧化峰有很大的抑制作用。而 S 原子在较高的电位下氧化, 且由于 S 的吸附使得正丁醇不能直接和 Pt 电极表面接触, 这样正丁醇的氧化就受到抑制, 随着 S 从电极表面逐渐脱附, 使得 Pt 电极上的氧化物种能与溶液中正丁醇作用而氧化。上述研究结果进一步证明了正丁醇的氧化和电极表面的氧化物种有着极其密切的关系, 从电极表面修饰的角度为研制高性能电催化剂提供了新的数据。

参考文献:

- [1] Wilde C P, Zhang M. Chemisorption and oxidation of methanol at polycrystalline Pt in acid solutions [J]. *Electrochim Acta*, 1994, 39: 347- 354.
- [2] Wilde C P, Zhang M. Oxidation of glucose at electrodeposited platinum electrodes [J]. *J Electroanal Chem*, 1992, 340: 241- 258.
- [3] Wilde C P, Zhang M. Oxidation of glucose at electrodeposited platinum electrodes in alkaline solution [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1993, 89: 385- 389.
- [4] Burke L D. Unusual postmonolayer oxide behavior of gold electrodes in base [J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139: 399- 406.
- [5] Burke L D, Lee B H. An investigation of the electroscopic studies of the electrooxidation of gold in aqueous media [J]. *J Electroanal Chem*, 1992, 330: 637- 661.
- [6] Sauerbrey G G. The use of a quartz crystal oscillator for weighing thin layers and for microweighing applications [J]. *Z Phys*, 1959, 155: 206- 212.
- [7] Li N H, Sun S G. In situ FTIR spectroscopic studies of the electrooxidation of C₄ alcohol on a platinum electrode in acid solutions, Part Ⅱ. Reaction mechanism of 2butanol oxidation [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, 436: 65- 72.
- [8] 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*, in press.

作者简介: 孙世刚(1954-), 男, 1986 年获法国国家理学博士学位, 现为厦门大学教授、博士生导师, 从事表面电化学、电化学催化、谱学电化学、有机电化学和能源电化学等方面的研究。

EQCM Studies of Oxidation of 2-Butanol on Pt and Modified Pt Electrodes

SUN Shigang, WU Qihui, CHEN Shengpei, CHEN Zhi, ZHEN Chunhua

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

Abstract: The oxidation processes of 2-butanol (2BL) on Pt, Pt/Sb_{ad} and Pt/S_{ad} electrodes were studied using an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The results demonstrated that the oxidation of 2BL depended strongly on the oxidation state of the electrode surface. At Pt/Sb_{ad} electrode, Sb atoms which were irreversibly adsorbed on Pt electrode surface could be oxidized at relatively low potential, so it could catalyze the oxidation of 2BL. On the contrary, at Pt/S_{ad} electrode, the oxidation of S atoms which were irreversibly adsorbed on Pt electrode surface consumed oxygen species on electrode surface. As a consequence the oxidation of 2BL was inhibited by the presence of S_{ad}.

Key words: electrochemical quartz crystal microbalance; modified electrode; 2-butanol

Foundation item: Granted by the natural science fund of China (29833060) and the scientific research fund of doctor by the ministry of education (1999038403)