

表面合金电催化剂上甲酸氧化的原位 FTIR 反射光谱研究

陈声培, 黄桃, 甄春花, 张麒, 贡辉, 孙世刚*

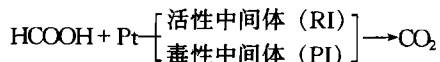
厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物化所, 福建 厦门 361005

摘要 运用原位红外反射光谱 (FTIRS) 和电化学循环伏安法 (CV) 研究了甲酸在三种不同电极上的电催化特性。结果表明甲酸在碳载铂电极 (Pt/GC) 上的电催化氧化机理与本体铂电极 (Pt) 相类似, 即可以通过活性中间体或毒性中间体氧化至 CO_2 。Pt/GC 对甲酸的氧化比 Pt 具有更高的电催化活性。Pt/GC 表面以 Sb 吸附原子修饰的电极 (Sb-Pt/GC) 上, 甲酸氧化的起始电位 (E_i) 提前至 -0.10 V, 氧化电流峰电位 (E_p) 提前至 0.34 V, 氧化峰电流 (j_p) 值增加了 7.28 倍, 半峰宽 (FWHM) 为 0.30 V。同样, Surface alloy/GC 电极上, E_i 为 -0.12 V, E_p 为 0.32 V 和 j_p 为 $7.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 相对 Pt/GC 分别负移了 0.22 , 0.02 V 和增大了 8.15 倍, 半峰宽 (FWHM) 为 0.5 V。表明 Sb-Pt/GC 和 Surface alloy/GC 电极不仅能够有效地抑制毒性中间体 CO 的生成, 而且还可以显著地提高其对活性中间体的氧化的电催化活性。

主题词 甲酸氧化; 表面合金电催化剂; 原位红外反射光谱

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2003)02-0273-03

甲酸经较少的步骤即可氧化成 CO_2 。在直接小有机分子燃料电池中, 常借助甲酸的氧化行为而研究甲醇、乙二醇等其他小有机分子的电催化氧化机理。已知甲酸在铂电极上通过双途径机理氧化至 CO_2 ^[1]



毒性中间体经电化学原位红外光谱指认为是 CO, 为强吸附物种, 来源于甲酸在铂电极上发生的解离吸附。在较低电位区 CO 稳定吸附在电极表面, 阻碍了甲酸经活性中间体的氧化过程; 只有当 CO 物种在高电位下从电极表面氧化脱附后, 甲酸经活性中间体的氧化才得以实现。研究发现, 以 Bi, Sb 和 Pb 等修饰的 Pt 电极可以抑制毒性中间体的生成^[2,3]。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_2 。本文通过对玻碳表面沉积高分散铂及合金电催化剂的结构与电极的修饰行为, 以及对甲酸氧化的电催化性能的研究, 在微观层次上对实用型电催化剂表面结构及性能进行探讨。

1 实验部分

自制的玻碳电极 (GC), 采用聚四氟材料封装制备, 几何面积约为 0.283 cm^2 , 表面用 1~6 号金相砂纸和 $5\sim 0.05 \mu\text{m}$ Al_2O_3 粉抛光并用超声波水浴清洗, 然后在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

H_2SO_4 溶液中通过电化学循环伏安进一步清洁表面。应用型电催化剂的制备方法见文献 [4, 5, 6]。研究电极包括在玻碳表面形成纳米级厚度的 Pt 膜 (Pt/GC) 和合金膜 (Surface alloy/GC) 以及将 Pt/GC 置于含有 Sb^+O 离子的高氯酸溶液中进行修饰而形成的 Sb-Pt/GC 电极, 辅助电极为铂黑电极, 电位参考饱和甘汞电极 (SCE)。电化学循环伏安测量在 PARC-263A 型恒电位仪 (美国 EG&G 公司) 上进行, 电位扫描速率恒定为 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 电化学原位 FTIR 反射光谱在配备液氮冷却 MCT-A 型检测器的 Nexus 870 红外仪 (Nicolet) 上完成。采用多步电位阶跃红外实验程序 (MS-FTIRS), 即先在参考电位 (E_R) 采集反射单光束光谱 ($R(E_R)$), 然后电位阶跃至研究电位 (E_S) 采集反射单光束光谱 ($R(E_S)$), 结果光谱表示为

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_S) - R(E_R)}{R(E_R)}$$

单光束光谱由 400 张干涉图迭加平均, 光谱分辨率为 8 cm^{-1} 。在结果谱图中负向峰代表在 E_S 下产物的生成, 而正向峰则表示该电位下反应物的消耗。电化学实验前先通高纯氮气 10 min 以除去溶液中氧, 测量过程液面始终处于氮气保护。所有实验均在室温下进行。

2 结果与讨论

图 1 给出 Pt/GC, Sb-Pt/GC 和 Surface alloy/GC 电极在

收稿日期: 2002-08-08, 修订日期: 2002-12-28

基金项目: 厦门市科技攻关项目基金 (3502E2001)、福建省自然科学基金 (E9910003) 和国家自然科学基金资助项目 (20021002, 90206039)

作者简介: 陈声培, 1954 年生, 厦门大学化学系副教授 * 通讯联系人

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线, 从图中可以看出甲酸在不同电极上给出各自的氧化特征。在未经 Sb 吸附的碳载铂电极 (Pt/GC) 上 (曲线 a), 正向电位扫描时, 可观察到甲酸的起始氧化电位 (E_i) 在 0.10 V 左右, 并在 0.35 V 附近给出一个氧化电流峰 ($j_p = 0.89 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。在 Sb-Pt/GC 上 (曲线 b), 甲酸氧化的 E_i 提前至 -0.10 V , 即相对 Pt/GC 负移了 0.2 V ; 氧化电流峰电位 (E_p) 提前至 0.34 V , 负移了 0.01 V , 同时 j_p 增大了 7.28 倍, 半峰宽 (FWHM) 为 0.30 V 。在 Surface alloy/GC 上 (曲线 c), 可以观察到甲酸氧化的 E_i 出现在 -0.12 V 附近, E_p 为 0.32 V , 半峰宽 (FWHM) 为 0.5 V , j_p 增加到 $7.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 相对 Pt/GC 增大了 8.15 倍。此外, 逆向电位扫描时, 在三种电催化剂上均可观察到较大的氧化电流。上述结果表明, Sb-Pt/GC 和 Surface alloy/GC 电催化剂不仅可以有效地抑制毒性中间体 CO 的生成, 而且还对甲酸氧化的电催化活性具有相当显著的提高。

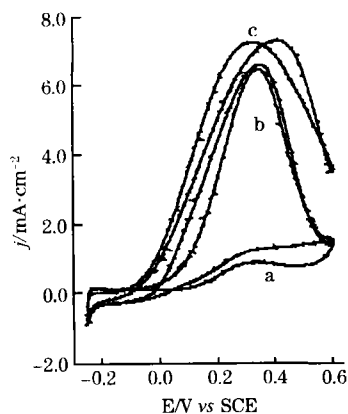


Fig. 1 Cyclic voltammograms, in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution, on Pt/GC (a), Sb-Pt/GC (b) and surface alloy/GC (c) electrodes

图 2 给出甲酸在 Pt/GC 电极上电催化氧化的电化学原位 FTIR 反射光谱。从图中可观察到位于 2043 cm^{-1} 附近的谱峰, 指认为线性吸附的 CO 不对称伸缩振动。此外, 还可观察到三个谱峰, 即 2345 cm^{-1} 对应于甲酸氧化生成 CO_2 不对称伸缩振动谱峰; 1726 cm^{-1} 的正向谱峰归属反应消耗甲酸引起羰基变化和 1652 cm^{-1} 附近归因于薄层内甲酸氧化引起 H_2O 变化的谱峰。谱峰强度均随 E_s 上升而增强, 其中位于 2043 cm^{-1} 附近的谱峰变化可观察到, $E_s = 0.0 \text{ V}$ 时表现为正向谱峰, 而过度到 $E_s = 0.3 \text{ V}$ 的双极谱峰, 再到 $E_s = 0.6 \text{ V}$ 的负向谱峰。它是甲酸在低电位下发生解离产生的 CO 吸附物种并在电极表面累积, 随 E_s 正移而逐渐被氧化的结果。图 3 为甲酸在 Sb-Pt/GC 电极上电催化氧化的电化学原位 FTIR 反射光谱。谱图中除了可观察到位于 2345 cm^{-1} 对应甲酸氧化生成 CO_2 的不对称伸缩振、 1726 cm^{-1} 的正向谱峰归属反应消耗甲酸引起羰基变化和 1652 cm^{-1} 附近归因于甲酸氧化引起薄层内 H_2O 变化的三个谱峰以外, 观察不到位于 2043 cm^{-1} 附近归属于 CO 的谱峰。这是因为 Pt/GC 表面经修饰后的 Sb-Pt/GC 能够有效地抑制甲酸的解

离吸附反应, 实现甲酸经活性中间体的氧化。进一步研究还发现, 当其他条件相同时, Sb-Pt/GC 上 CO_2 和羰基谱峰强度均比在 Pt/GC 上的更大, 表明甲酸在 Sb-Pt/GC 电催化剂上具有更高的催化活性, 这与循环伏安的研究结果相当吻合。

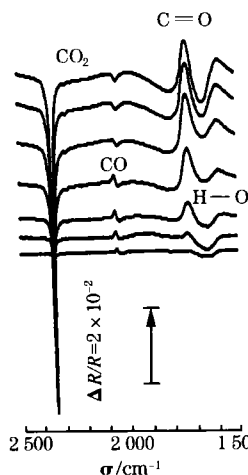


Fig. 2 In situ MSFTIR spectra, in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ on Pt/GC electrode, $E_R = -0.1 \text{ V}$, $E_S = 0 \sim 0.6 \text{ V}$

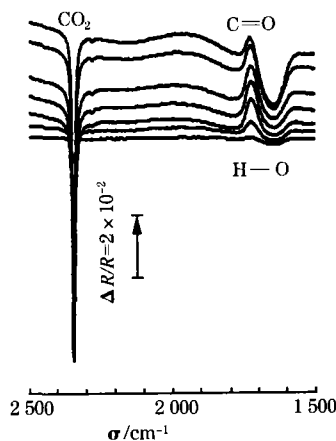


Fig. 3 In situ MSFTIR spectra, in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution on Sb-Pt/GC electrode, $E_R = -0.1 \text{ V}$, $E_S = 0 \sim 0.6 \text{ V}$

3 结论

通过电化学原位红外反射光谱 (FTIRS) 和循环伏安法 (CV) 技术, 考察了不同电位下甲酸在应用型电催化剂上的电催化特性。结果如下: (1) FTIRS 结果表明甲酸在 Pt/GC 上的电催化氧化机理类似于本体铂 (Pt), 即所谓的“双途径机理”, Sb-Pt/GC 能够有效地抑制甲酸的解离吸附反应, 实现甲酸经活性中间体的氧化; (2) Pt/GC 能在较低电位下给出较大的甲酸氧化电流, 说明 Pt/GC 比 Pt 具有更高的电催化活性。 (3) 由于铂的用量减少, 显著降低了催化剂成本; (4) Sb-Pt/GC 上甲酸氧化的起始电位 E_i 和氧化电流峰电位 E_p 提前, 半峰宽 (FWHM) 和氧化峰电流 j_p 有所增

加; (5) Surface alloy/GC 电极上, E_i 为 -0.12 V, E_p 为 0.32 V 和 j_p 为 7.25 mA·cm⁻², 相对 Pt/GC 分别负移了 0.22 , 0.03 V 和增大了 8.15 倍, 半峰宽 (FWHM) 为 0.5 V。表

明我们研制的应用型电催化剂不仅可以有效地抑制毒性中间体 CO 的生成, 而且还对甲酸氧化的电催化活性具有相当显著的提高。

参 考 文 献

- 1 SUN S G, Clavilier J and Bewick A. *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.*, 1988, **240**: 147.
- 2 SUN Shi-gang, CHEN Sheng-pei, LI Nan-hai, et al. *J. Coll. Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, **134**: 207.
- 3 Kauranen P S, Skon E, Munk J. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **404**: 1.
- 4 XIA Sheng-qing, CHEN Sheng-pei, SUN Shi-gang (夏盛清, 陈声培, 孙世刚). *Acta Physico-Chemica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17** (2): 134.
- 5 XIA Sheng-qing, CHEN Sheng-pei, SUN Shi-gang (夏盛清, 陈声培, 孙世刚) *Acta Physico-Chemica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17** (2): 140.
- 6 CHEN Sheng-pei, XIA Sheng-qing, SUN Shi-gang (陈声培, 夏盛清, 孙世刚). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2000, **20**(5):610.

In Situ FTIR Spectroscopy Studies of HCOOH Oxidation on Surface Alloy Electrocatalysts

CHEN Sheng-pei, HUANG Tao, ZHEN Chun-hua, ZHANG Qi, GONG Hui and 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 Electrocatalytic properties of three electrodes for formic acid oxidation were studied by using electrochemical in *situ* FTIR spectroscopy and cyclic voltammetry in this paper. It is demonstrated that the electrocatalytic mechanism of formic acid oxidation on platinum-dispersed carbon (Pt/GC) is similar to that on massive platinum, which involves two paths, i. e. one way through active intermediate and the other through poison intermediate to CO₂. The Pt/GC exhibits higher catalytic activity than pure platinum. The electrode of Pt/GC modified by Sb (Sb-Pt/GC) was also prepared in the work. It was observed that the onset potential (E_i) for formic acid oxidation on Sb-Pt/GC was shifted negatively for 0.20 V. The peak potential (E_p) was observed to be shifted negatively to 0.34 V and the value of oxidation current (j_p) was enhanced nearly 7.28 times. Similar results were also observed on surface alloy/GC prepared. In this case, E_i and E_p were -0.12 and 0.32 V, respectively, j_p was enhanced about 8.15 times, and FWHM (full width at half maximum) was 0.50 V. It is indicated that Sb-Pt/GC and surface alloy/GC can not only effectively restrain the formation of poison intermediate CO, but also significantly increase the electrocatalytic activities for oxidation of active intermediates.

Keywords HCOOH oxidation; Surface alloy electrocatalyst; In situ FTIR

(Received Aug. 8, 2002; accepted Dec. 28, 2002)