

铂电极上甲酸吸附和氧化过程的 EQCM 研究

卢江红, 林进妹, 林爱兰, 李鲤燕, 黄如莺, 陈国良

(漳州师范学院 化学系, 福建 漳州 363000)

摘要:运用电化学循环伏安和电化学原位石英晶体微天平方法,研究了 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中甲酸在 Pt 电极上的吸附和氧化过程。结果表明:甲酸电氧化行为与电极表面物种有着密切的关系,正向电位扫描中甲酸在 Pt 电极上氧化产生 3 个氧化电流峰,与有机小分子醇类的氧化特征不同;负向电位扫描中出现甲酸氧化电流峰,表明甲酸在 Pt 电极上氧化遵循双途径过程。从表面质量定量变化的角度,提供了甲酸反应机理的新数据。

关键词:EQCM; Pt 电极; 甲酸; 电催化氧化

中图分类号:O646.54; O433 **文献标识码:**A

文章编号:1000-274 X (2003)04-0421-04

20 世纪 60 年代以来,有机小分子电催化氧化一直是活跃的研究课题,对分子水平上的电化学机理、表面过程等基础理论研究和燃料电池、有机电合成的开发应用有着重要意义。甲酸经较少的步骤即可氧化成 CO₂。在有机小分子直接燃料电池中,常借助甲酸的氧化行为来研究甲醇等其他有机小分子的电催化氧化机理。由于甲酸的氧化是表面反应,对电催化剂的表面结构(表面化学组成、原子排列及相应电子结构)非常敏感,也常以这一反应为探针来研究电催化剂不同表面结构的催化性能^[1]。电化学石英晶体微天平(EQCM)是一种表面分析新方法,在电化学吸附和氧化的机理研究中得到越来越广泛的应用。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^[2],对甲酸在 Pt 电极上氧化的研究少见报道。本文联用循环伏安(CV)和 EQCM 方法研究甲酸在多晶 Pt 电极上的解离吸附和电氧化过程,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 EQCM 原理

电化学石英晶体微天平是一种多功能的研究电极表面过程的方法。其测量原理是依据石英晶振频

率随电极表面质量纳克级变化存在线性关系而进行的,可用于研究水、有机分子等在电极上发生吸脱附、氧化还原等反应过程。由于 EQCM 能同时测量电极表面质量、电流和电量随电位的变化,从而可以定量地研究电化学反应机理以及电极表面微结构的变化。

根据 Sauerbrey 方程^[3],当与电极相接触的溶液粘度和密度保持不变时,单位面积上电极表面质量变化 Δm (g/cm²)与晶振频率变化 Δf (Hz)之间的关系如下式所示

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

式中 S 为质量灵敏度因子,相当于晶振频率每改变 1Hz 时,电极上单位面积的质量变化,本实验中 S 为 5.62 ng/cm²Hz; $\Delta f = f - f_0$,为石英晶振频率变化值; f_0 表示石英晶体的基频。

电化学体系中引起质量变化的往往是氧化还原反应,与此对应的两个基本参数是电量 Q (C/cm²)和电流(A/cm²)。根据 Faraday 定律

$$\Delta m = \Delta QM / (nF), \quad (2)$$

结合式(1),即得电量与频率变化之间关系

$$-\Delta f = (M/nSF)\Delta Q, \quad (3)$$

或

$$M/n = (-\Delta f/\Delta Q)SF. \quad (4)$$

式中: M 表示吸附物质的摩尔质量; n 是电子的转移数; F 是法拉第常数; $\Delta f/\Delta Q$ 是单位电量上频率的

收稿日期: 2003-02-18

基金项目: 福建省科技三项费用资助项目(K2001101); 漳州师范学院科研基金重点资助项目。

作者简介: 卢江红(1964-),女,福建福州人,漳州师范学院实验师,从事有机小分子电催化氧化研究。

改变量。据式(3)以 Δf 对 ΔQ 做图,从直线斜率可得 (M/n) 值,此即电极表面每 1 mol 电子转移时引起表面质量的变化量。利用 (M/n) 的值还可以确定电极表面沉积物种和脱附物种的摩尔质量,为判断电极反应机理提供丰富的信息。

2 实验

电化学循环伏安实验采用 M270 软件控制的 PARC-263A 型(EG&G)恒电位仪,三电极玻璃电解池,研究电极为 Pt 电极,对电极为 Pt 黑电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),扫描速度 50 mV/s。E-QCM 实验采用 QCA917 型 EQCM 仪(SEIKO EG&G 公司),通过 M270 软件和 GPIB 接口卡(EG&G)与计算机和 PARC-263A 型恒电位仪(EG&G)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 Pt 电极(SEIKO EG&G),几何面积约为 0.2 cm^2 ,基频 $f_0 = 9 \text{ MHz}$,于溶液中 $f_0 = 8.87 \text{ MHz}$ 。实验中使用的电极都预先在 H_2SO_4 溶液中进行循环电位扫描,直到给出稳定的 CV 曲

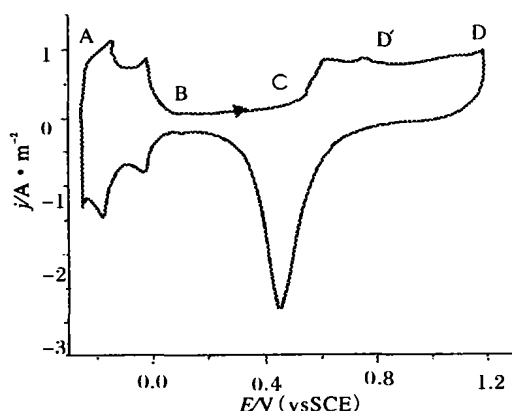


图 1 Pt 电极在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线

Fig. 1 Cyclic voltammogram of Pt electrode in 0.1 mol/L H_2SO_4 solution, sweep rate 50 mV/s

图 2 给出 Pt 电极在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的频率变化(df)随电位变化的曲线。在正向电位扫描中,也可分为 3 个区间, A-B, B-C, C-D, 分别对应 CV 图中的氢吸脱附区、双电层区和氧化区。每个区间都有不同的频率变化特征,说明发生了不同的表面过程。

从图 2 可观察到:经过一周的电位扫描循环后, Pt 电极的振动频率都回到起始值,说明在给定电位区间内循环电位扫描后 Pt 电极表面质量没有发生变化。F. Gloaguen 等^[4]运用 EQCM 研究酸性介质

线。实验在室温下进行,实验前通高纯氮气 20 min 以除去溶液中的氧和 CO_2 ,测试过程中液面由高纯氮气氮保护。溶液由硫酸(A. R. 广西西陇化工厂)和 Mili-Q 超纯水($\kappa = 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制;所用玻璃器皿包括容量瓶、移液管、电解池等使用前均用铬酸洗液浸泡,再用 Mili-Q 超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)充水清洗。电化学实验数据用 EG&G 的 M270 程序进行积分等处理,然后用 Origin6.1 软件对所得结果做图。

3 结果与讨论

3.1 Pt 电极在硫酸溶液中的 CV 和 EQCM 行为

图 1 是 Pt 电极在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中吸附和氧化的循环伏安(CV)曲线。根据 CV 曲线的变化可以分为 3 个电位区间,即 -0.25 V 到 0.1 V 的氢吸脱附区, 0.1 V 到 0.5 V 的双电层区和 0.5 V 到 1.20 V 的氧化区。在氢区,可以看到两个氢吸脱附电流峰,在双电层区,只有双电层充电电流,而在氧化区有一个宽的 Pt 氧化电流峰和电流平台。

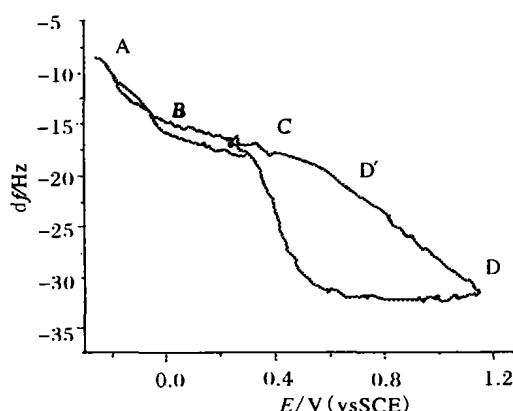


图 2 Pt 电极在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的频率变化(df)

Fig. 2 The frequency variation (df) of Pt electrode in 0.1 mol/L H_2SO_4 solution, sweep rate 50 mV/s

中 Pt 电极上氢的吸附和阴离子吸附,认为氢吸脱附电位区($0.05 \sim 0.4 \text{ V vs. HESS}$)质量变化是由于水分子取代 H_{ad} ,而双电层区($0.4 \sim 0.8 \text{ V vs. HESS}$)的质量变化则是由于阴离子吸附所引起的。从图 2 中 df 曲线即可推测,正向电位扫描中氢脱附电位区间的频率减少 7.0 Hz (电极表面质量相应增加 39.4 ng/cm^2),说明电极表面确有 H_2O 分子取代 H_{ad} 的吸附。当电位正向扫描至双电层区,电量基本不变,但频率继续下降,即表面质量进一步增加,说明 H_2O 分子的吸附在此电位区间仍在进行^[4]。进一

步升高电位, Pt 表面开始氧化(或发生氧的吸附), 表面质量增加了 76.6 ng/cm^2 , 相应 df 减小 13.5 Hz , 而当电位从 1.20 V 负向扫描至 0.55 V 时, 频率基本恒定。电位低于 0.55 V , Pt 电极表面氧化物开始还原, 频率很快上升; 继续负扫描时, 又发生 H_{ad} 取代 Pt 电极表面的 H_2O 分子吸附物种, 表面质量减小, 回到起始频率。

3.2 甲酸在 Pt 电极上的电氧化

图 3 给出 Pt 电极在 $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L HCOOH}$ 溶液中吸附和氧化的循环伏安(CV)曲线(a)和表面质量变化(Δm)曲线(b)。从图 3(a)可观察到: 在 -0.25 V 至 0.0 V 的氢吸脱附电位区间, 氢在 Pt 电极上的吸脱附电流几乎完全被抑制, 说明在低电位时甲酸或其解离产物会吸附在电极表面并且抑制氢吸脱附; 正向电位扫描中甲酸的氧化在 $0.30, 0.63$ 和 1.22 V 给出 3 个氧化电流峰(I, II 和 III), 峰电流分别为 $4.15, 27.7$ 和 $17.7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由此可见: 甲酸氧化行为与相同条件下有机小分子醇类氧化的特征不同; 正向电位扫描中有机小分子醇类氧化通常只有 2 个氧化峰, 且峰 I 和峰

II 分别位于 0.6 V 和 1.0 V 附近^[5]。电化学原位红外光谱和在线质谱(on line MS)检测到, 甲酸在 Pt 电极上氧化可产生多种中间物种, 如 $\text{CO}_{\text{ad}}, \text{COOH}_{\text{ad}}$ 等^[6]。因此, 较难将峰 I, II 和 III 归属为某一中间物种的氧化。与图 1 相比, 电位负向回扫时, 在 0.48 V 附近并未观察到 $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 Pt 电极表面氧物种的还原电流峰, 但此时甲酸可能产生氧化, 甲酸的氧化电流峰 IV 出现在 0.44 V , 峰电流为 57.7 A/m^2 。电位负向回扫时, Pt 电极表面氧物种还原电流峰的消失, 说明甲酸的氧化消耗了 Pt 电极表面的吸附氧物种, 进一步推测甲酸氧化与 Pt 表面生成的氧物种关系密切。从其中还观察到, 同样在电位 $0.0 \sim 0.45 \text{ V}$ 电位区间内, 负向电位扫描中甲酸的氧化电流明显比正向电位扫描的大。这一异常被归结为有机小分子电氧化中的自毒化现象^[6], 即甲酸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, 说明甲酸在 Pt 电极上氧化遵循双途径过程, 这与文献报道一致^[6]。

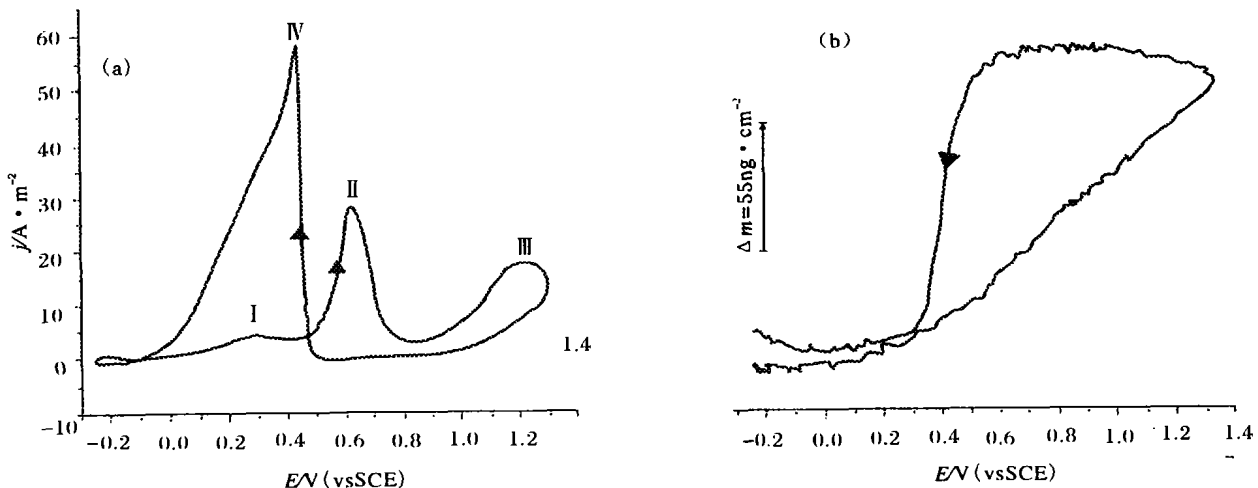


图 3 Pt 电极在 $0.1 \text{ mol/L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线(a)和 Δm 曲线(b)

Fig. 3 Cyclic voltammogram (a) and Δm variation (b) of Pt electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution, Sweep rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

从图 3(b)在 -0.25 V 至 1.30 V 区间电位循环扫描中电极表面质量变化(Δm)曲线可以看到, 在电位小于 0.0 V 时 Δm 呈微小下降, 与 $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中相同电位区间 Pt 表面质量增加相比(见图 2), 证明甲酸或其解离产物在电极上的吸附抑制了 $\text{H}, \text{H}_2\text{O}$ 及其他离子有吸脱附^[4,7]。进一步升高电位, Δm 开始增大, 当 $E < 0.40 \text{ V}$ 时, Pt 电极表面开始氧化但不显著; 当 $E > 0.40 \text{ V}$ 时, Pt 表面显著氧化, 使甲酸的氧化加速, 此时表面质量增大既包

含甲酸氧化、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, 溶液中的甲酸又会重新吸附在电极表面氧化, 致使 Δm 不会因为甲酸的进一步氧化而突然减少。从 $0.40 \sim 1.30 \text{ V}$ 表面质量共增加 89.4 ng/cm^2 。负向电位扫描中从 $1.30 \sim 0.50 \text{ V}$, Δm 基本保持恒定, 与 CV 曲线没有氧化还原的电流相对应。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, Δm 减小。同时, 对应电流峰 IV 的甲酸氧化进一

步消耗电极表面的氧物种,致使 Δm 进一步减少,在 $E < 0.30$ V 区间甲酸的存在使表面质量减小,说明 Pt 表面有甲酸再吸附。另外,还可观察到电位循环一周后,在 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),而在含甲酸的溶液中终点频率比起点频率增大约 2.5 Hz(即表面质量减少 14.1 ng/cm^2),说明经过一周电位循环后,甲酸(或其解离产物)的吸附量有所减少。

4 结 论

本文在 Pt 电极表面,运用循环伏安法和石英晶体微天平技术研究了酸性介质中甲酸的吸附和氧化,得到以下结论:

- 1) 正向电位扫描中甲酸在 Pt 电极上氧化产生 3 个氧化电流峰,与有机小分子醇类的氧化特征不同;
- 2) 甲酸在 Pt 电极上氧化遵循双途径过程;
- 3) 甲酸氧化与电极表面氧物种的关系密切;
- 4) EQCM 提供电极表面质量变化的定量结果,有助于深入认识有机小分子电氧化过程。

参考文献:

[1] SUN S G, CLAVILIER J, BEWICK A. The mecha-

nism of electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt (100) and Pt (111) in sulphuric acid solution[J]. *J Electroanal Chem*, 1988, 240: 147-159.

- [2] 陈国良,林 珩,郑杏红,等. Pt 和 Sb,S 吸附原子修饰的 Pt 电极上正丙醇氧化的 CV 和 EQCM 研究[J]. *物理化学学报*, 2002, 18(2): 147-150.
- [3] RUCKENSTEIN S, SHAY M, BRUCKENSTEIN S, *et al.* Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution[J]. *Electrochim Acta*, 1985, 30: 1 295-1 301.
- [4] 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): 186-191.
- [5] 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): 57-65.
- [6] SUN S G, YANG Y Y. Studies of kinetics of HCOOH oxidation on Pt (100), Pt(111), Pt(510) and Pt(911) single crystal electrodes [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, (467): 121-131.
- [7] 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): 361-366.

(编辑 姚 远)

Adsorption and oxidation of formic acid on Pt electrode using cyclic voltammetry and EQCM

LU Jiang-hong, LIN Jin-mei, LIN Ai-lan,

LI Li-yan, HUANG Ru-ying, CHEN Guo-liang

(Department of Chemistry, Zhangzhou Normal College, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: The processes of absorption and oxidation of formic acid on Pt electrode was studied by using cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). CV curves illustrated that the oxidation of formic acid occurs in three oxidation peaks in the positive-going potential sweep and one large oxidation peak in the negative-going potential sweep. It was revealed that the oxidation of formic acid depends mainly on oxidation states of electrode surface and formic acid was oxidized on Pt electrode in acidic media via a dual path reaction mechanism. The EQCM studies provided quantitative results of surface mass variation during formic acid oxidation, and have thrown new light on elucidating Pt electrode surface towards formic acid oxidation.

Key words: EQCM; Pt electrode; formic acid; electrocatalytic oxidation