

甲酸解离吸附的动力学和时间分辨 FTIR 特征 *

孙世刚 卢国强

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005)

摘要 运用电化学暂态(电位阶跃)方法和时间分辨 FTIR 反射光谱研究甲酸在 Pt 电极上的解离吸附过程, 揭示了这一表面分子过程的反应速率在 -0.25 至 0.25V vs SCE 区间呈火山形变化的规律, 还测得在含 $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH}$ 的溶液中最大的初始解离速率 (-0.06V 时) 为 $9.33\times 10^{-11}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

关键词: 甲酸, 解离吸附, 表面动力学, 电位阶跃, 时间分辨红外光谱

电化学条件下有机分子的解离吸附涉及到反应物与电极表面的相互作用. 电化学现场红外光谱检测到甲酸在 Pt 表面解离吸附产物 (DA: Dissociative Adsorbate) 为 CO 物种^[1], 说明发生了吸附分子内化学键断裂、表面物种转化等步骤. 对这类表面过程进行研究, 可在微观层次上深入认识电化学表面的反应规律. 早期的研究主要是宏观和唯象的^[2], 自红外光谱成功地用于固/液界面现场研究以来则进入分子水平, 但大量的工作集中在鉴别表面物种, 较少关注反应动力学. 显然, 对上述表面过程反应动力学的研究必将进一步深化对反应机理的认识, 同时有助于建立表面微观反应模型^[3,4]. 本文结合电化学暂态(电位阶跃)方法和时间分辨 FTIR 反射光谱研究甲酸在 Pt 电极上的解离吸附过程, 给出表面反应动力学的新信息.

1 实验

以兼容 AT-286 微机通过电化学体系控制实验过程并收集暂态数据和进行分析^[3], 电化学现场时间分辨 FTIR 反射光谱在 Nicolet 730 FTIR 仪(配备液氮冷却的 MCT-B 型检测器)上进行^[5], 时间分辨检测时谱图分辨率 16cm^{-1} , 动镜扫速 $3.16\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 每张谱图由 20 次干涉图累加得到. 溶液由 Milli-Q 超纯水 ($\kappa=18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) 和超纯 H_2SO_4 及分析纯 HCOOH 试剂配制, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 每次测量前电极表面均在氢-氧焰上进行清洁处理, 并在一滴超纯水的保护下转入电解池中^[6]. 实验前向溶液通高纯氮除氧, 实验中则保持高纯氮气流过液面防止大气中杂质干扰. 测量在室温 ($25\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) 下进行.

1993-12-20 收到初稿, 1994-05-04 收到修改稿. 联系人: 孙世刚. * 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助项目

2 结果与讨论

图 1 给出含 $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH}$ 溶液中在 0.0V 停留两分钟后扫描获得的 $i \sim E$ 曲线和所记录的稳定的循环伏安 (CV) 曲线, 以及纯电解质溶液 ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$) 中获得的表征 Pt 电极上氢吸脱附特征的 CV 曲线. 由于 HCOOH 浓度低, 稳定的 CV 曲线仅给出较小的氧化电流 ($<160\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). 当电位在 0.0V 停 2 分钟, Pt 电极表面产生并累积一定量的 DA, 使得 -0.25 至 0.10V 区间氢的吸附过程被抑制 (可从该电位区间曲线 a 和 c 的比较清楚地看出), 当扫描电位高于 0.33V 后给出明显的氧化电流, 表现在 0.45V 附近观察到的肩峰和 0.48V 处尖锐的电流峰 ($335\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

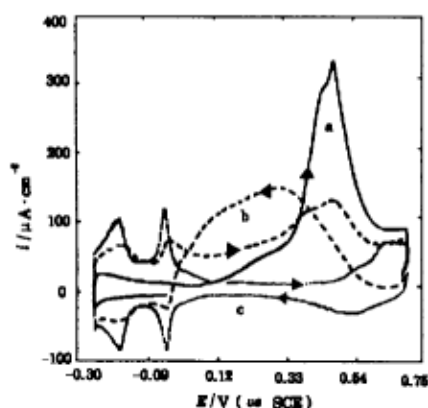


图 1 循环伏安 (CV) 曲线

Fig.1 (a) $i-E$ curve obtained after a stay of 2 min. at 0.0V and (b) the stable CV curve for HCOOH oxidation, on Pt electrode in $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH}+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ solution. (c) the CV curve recorded in pure electrolyte ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$).

Sweep rate $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

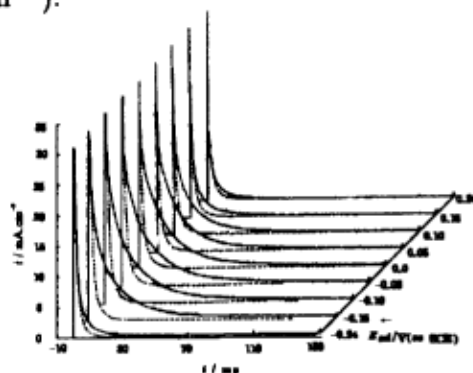


图 2 $T_{\text{ad}}=0.0\text{s}$ (虚线) 和 $T_{\text{ad}}=60.0\text{s}$ (实线) 时各个吸附

• 电位 E_{ad} 下的 $i-t$ 曲线

Fig.2 3-D plots of $i-t$ curves recorded with $T_{\text{ad}}=0.0\text{s}$ (dotted line) and $T_{\text{ad}}=60.0\text{s}$ (solid line) at different E_{ad} , Pt electrode, $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH}+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ solution, $E_{\text{ox}}=0.60\text{V}$

根据图 1 的结果, 暂态实验过程由计算机控制如下进行: 1. 电位设置在 0.7V 并停 2s 以清除表面吸附物; 2. 电位负向阶跃到吸附电位 E_{ad} 并保持一定吸附时间 T_{ad} ; 3. 电位再阶跃至氧化电位 E_{ox} (本文固定为 0.60V), 同时记录 $i-t$ 曲线. 图 2 给出时间窗口为 150ms , 一系列 E_{ad} 下对应 $T_{\text{ad}}=60.0\text{s}$ 和 0.0s 的 $i-t$ 曲线. 显然 $T_{\text{ad}}=0.0\text{s}$ 时的电流主要包含双电层充电, E_{ox} 下 Pt 表面氧吸附和 HCOOH 的氧化 (由于 HCOOH 浓度小, 其氧化电流为 HCOOH 的浓差极限电流并在 $t < 30\text{ms}$ 时趋近于零). 而 $T_{\text{ad}}=60.0\text{s}$ 的电流除上述几部分外还包含在 E_{ad} 生成并积累于电极表面的 DA 的氧化, 其特征是当电位从 E_{ad} 阶跃至 E_{ox} , 双层充电以后在 110ms 的时间窗口内其氧化电流明显大于 $T_{\text{ad}}=0.0\text{s}$ 时的电流, 而 $t > 110\text{ms}$ 以后趋近于零. 此外还注意到随 E_{ad} 增大, $T_{\text{ad}}=60.0\text{s}$ 的氧化电流经历了一个从小到大再减小的过程.

对图 2 每个 E_{ad} 下对应 $T_{ad}=60.0$ 和 $0.0s$ 的 $i-t$ 曲线积分得到对应这两个吸附时间的氧化电量 Q_{60} 和 Q_0 , 它们都是 E_{ad} 的函数 (图 3). 由前可知,

$$Q_0 = Q_{d1} + Q_{ad}^0 + Q_{ox}^{HCOOH} \quad (1)$$

(1) 式中 Q_{d1} 为双层充电电量, Q_{ad}^0 代表在 E_{ox} 下 Pt 电极表面氧吸附电量, Q_{ox}^{HCOOH} 为 E_{ox} 下溶液中的甲酸在 Pt 电极表面氧化电量. 在实验中 E_{ox} 固定为 $0.60V$, 因此 Q_{ad}^0 和 Q_{ox}^{HCOOH} 不随 E_{ad} 变化, 则图 3 中 Q_0 随 E_{ad} 的增加而递减的变化应归结为 $Q_{d1}(=C_{d1} \times \Delta E)$ 的变化. 由于 $\Delta E(=E_{ox}-E_{ad})$ 逐渐减小, Q_0 也随之下降. 显然, E_{ad} 下甲酸在 Pt 电极上产生并在 T_{ad} 时间窗口内累积的 DA 的氧化电量 (Q_{DA}) 为

$$Q_{DA} = Q_{60} - Q_0 \quad (2)$$

Q_{DA} 也代表了 E_{ad} 下 $T_{ad}=60.0s$ 时 Pt 表面累积的 DA 的量. Q_{DA} 随 E_{ad} 的变化为火山形曲线, 其最大值位于 $-0.06V$ 附近. 因为每个 E_{ad} 下 T_{ad} 均恒定为 $60.0s$, Q_{DA} 随 E_{ad} 的变化实际上代表了各个 E_{ad} 下 HCOOH 在 Pt 电极表面解离吸附反应速率随 E_{ad} 的变化 (可从图 5 的结果进一步证实). 以 $E_{ad}=-0.06V$ 分界, 无论当 E_{ad} 逐渐减小或增大, Q_{DA} 都下降并且当 $E_{ad} < -0.24V$ 或 $> 0.24V$ 均接近于零, 说明在此条件下, HCOOH 在 Pt 电极上解离吸附很慢.

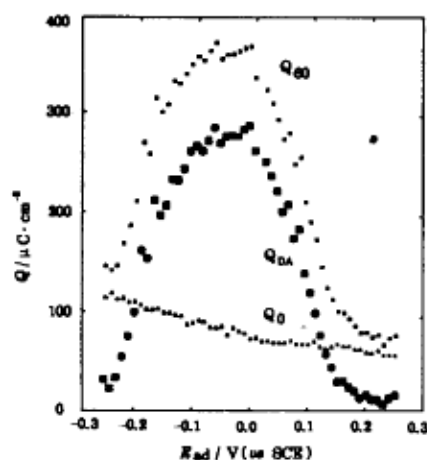


图 3 $T_{ad}=60.0$ 和 $0.0s$ 的氧化电量 Q_{60} 和 Q_0 , 及 DA 的氧化电量 Q_{DA} 随 E_{ad} 的变化

Fig.3 Variations of Q_{60} , Q_0 and Q_{DA} with E_{ad}

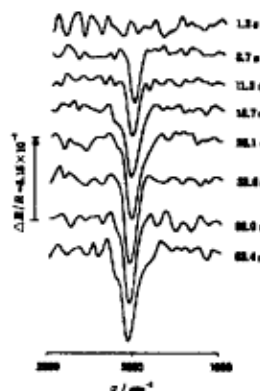


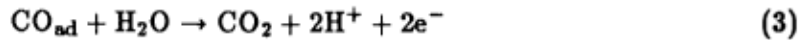
图 4 $E_1=-0.25$, $E_2=-0.05V$ 的时间分辨 FTIR 谱图

Fig.4 *in situ* time resolved FTIR spectra obtained with $E_1=-0.25$ and $E_2=-0.05V$ other conditions are the same as indicated in Fig.2

上述甲酸在 Pt 电极上解离吸附反应速率随 E_{ad} 的变化可从图 4 的电化学现场时间分辨红外光谱结果进一步证实. 与上述暂态动力学研究中的电位极化程序一致, 电位首先设置在 $0.7V$ 除去表面吸附物, 然后阶跃回到 $-0.25V$ 进行红外对光并采集参考单光束光谱, 最后阶跃到 $-0.05V$ 开始记录时间分辨红外光谱 ($\Delta R/R=R(E_2)/R(E_1)-1$). 可清楚地

观察到当 $t < 3s$ 时, 谱图上观察不到 CO 的 IR 吸收峰, $t > 3s$ 后在 2054cm^{-1} 观察到一负向峰, 对应甲酸解离吸附产物 CO_{ad} 在 -0.05V 的红外吸收, 随 t 增大, 谱峰强度亦增大, 但当 $t > 50s$ 后趋于恒定. 如果在开路电位 ($\approx 0.0\text{V}$) 下让 Pt 电极在含 HCOOH 的溶液中停 2 分钟, 使其表面形成一定覆盖度的 DA 后再测量 -0.25V 和 -0.05V 的红外差谱, 则可观察到线性吸附 CO_{ad} 的双极谱峰, 表征 CO_{ad} 在这两个电位下的红外吸收 (如文献 [1,3,7]). 图 4 的结果说明两点: (1) 所检测到的 DA 主要在 -0.05V 生成; (2) 解离吸附产物为吸附态的 CO, 随时间增长其量缓慢增加最后趋于恒定.

Q_{DA} 随 T_{ad} 在某一 E_{ad} 下的变化规律如图 5. 为了进一步证实图 3 中 $Q_{\text{DA}}(T_{\text{ad}}=60.0s)$ 随 E_{ad} 的变化规律代表甲酸解离吸附速率的变化, 给出图 3 中 Q_{DA} 最大 (-0.06V), 适中 (-0.18 和 0.08V) 以及很小 (-0.24 和 0.15V) 时对应电位下的 Q_{DA} 随 T_{ad} 变化曲线. 当 $E_{\text{ad}}=-0.06\text{V}$ (对应图 3 中 Q_{DA} 最大值), $T_{\text{ad}} < 10.0s$ 时, Q_{ad} 线性增长, T_{ad} 进一步增加, Q_{DA} 减慢其增长速率, 当 $T_{\text{ad}} > 60s$ 后趋于饱和值 ($304.6\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$). 显然 Q_{DA} 随 T_{ad} 线性增长部分的斜率 (S_i) 表征了 HCOOH 在于净 Pt 表面 (即除 H_{ad} 外无其它吸附物) 解离吸附的初始反应速率 (v_i), 从图中得到 $S_i=18.0\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. 图 4 的结果指出 HCOOH 在 Pt 电极上解离吸附产物为吸附态的 CO, 其氧化给出两个电子:



$$v_i = S_i \times 10^{-6} / 2F (\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) \quad (4)$$

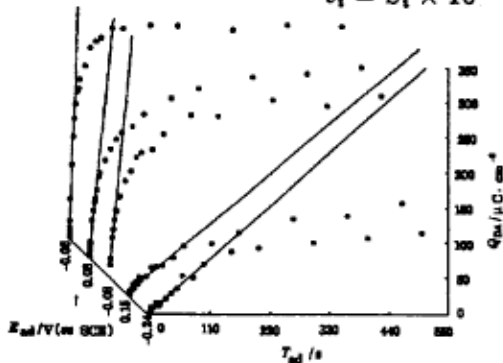


图 5 Q_{DA} 随 T_{ad} 的变化

Fig.5 The variation of Q_{DA} with T_{ad} at $-0.06, 0.15, -0.18, 0.08$ and -0.24V

(4) 式中 F 为法拉第常数 ($9.64846 \times 10^4 \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), 得到 $E_{\text{ad}}=-0.06\text{V}$ 时 HCOOH 在 Pt 电极表面解离吸附反应初始速率为 $9.33 \times 10^{-11} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. 同样得到图 5 中其它几个 E_{ad} 下的 v_i 分别为 3.50×10^{-12} (-0.24V), 3.98×10^{-11} (-0.18V), 3.70×10^{-11} (0.08V) 和 3.31×10^{-12} (0.15V) $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. 显然 v_i 随 E_{ad} 的变化类似图 3 中的火山形规律. v_i 的数值表明即使在干净铂电极表面甲酸解离吸附也是一较慢的表面过程, 因为其间包含吸附、分子键断裂等步骤. 从图 5 中还观察到,

当 $T_{\text{ad}} > 400s$ 后几乎在所有的 E_{ad} 下 Q_{DA} 都达到饱和值 ($Q_{\text{DA}}^{\text{max}}$), 分别为 114.6 (-0.24V), 253.9 (-0.18V), 304.6 (-0.06V), 268.5 (0.08V) 和 130.5 (0.15V) $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 它们随 E_{ad} 的变化趋势与 v_i 一致. 由于甲酸解离吸附快慢还与本体浓度、表面覆盖度等有关 [4], 上述 $Q_{\text{DA}}^{\text{max}}$ 的最大值与最小值的比值较之相应 v_i 的比值要小得多. 结合图 1 给出的纯支持电解质中氢吸脱附 CV 结果, 可以得知甲酸的解离吸附既与 Pt 电极表面氢吸附竞争 (当 E_{ad} 小于 -0.24V 时解离吸附速率小, 主要是由于这时 Pt 表面为满单层氢吸附, HCOOH 较难再吸附上去), 同时也在一定程度上需要表面吸附氢的参与 (E_{ad} 大于 -0.06V 后解离吸附速

率的迅速减小, 与吸附氢的覆盖度逐渐趋近于零有关).

3 结论

甲酸在 Pt 电极上的解离吸附反应与电极电位密切相关, 这一表面反应的速率在 -0.25 到 0.25V 区间随电极电位的改变呈火山形变化, 其最大值位于 -0.06V 附近. 在 $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCOOH 溶液中测得甲酸在 Pt 电极表面解离吸附反应的初始速率为 $9.33\times 10^{-11}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. 当电位小于 -0.24V 时 Pt 电极表面氢的覆盖度趋近于 1 与甲酸的吸附发生强烈竞争, 而当电位大于 0.20V 后 Pt 电极表面氢的覆盖度趋近于零, 在一定程度上使吸附态甲酸的解离过程难以进行, 在这两种条件下甲酸在 Pt 电极表面解离吸附反应初始速率均比在 -0.06V 下的 v_i 至少小一个数量级以上. 时间分辨红外光谱证实了上述结论.

参 考 文 献

- 1 Beden B, Bewick A, Lamy C. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 148:147
- 2 Damasio Boris B, Detrii oleg A, Batrakov Valerii V. "Adsorption of Organic Compounds on Electrodes", Plenum Press, 1971
- 3 孙世刚, 王津建, 穆纪千. 物理化学学报, 1992, 8(6): 732
- 4 Sun Shigang, Lin Yan, Li Nanhai, et al. *J. Electroanal. Chem.*, in press.
- 5 孙世刚, 林 岩. 第七届全国电化学会议论文集, E12, 长春, 1993, 9
- 6 Clavilier J, Faure R, Guinet G, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 107:205
- 7 Sun Shigang, Chen Aicheng. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 323:319

Kinetics and Time Resolved FTIR Spectroscopic Characters of Dissociative Adsorption of HCOOH on Pt Electrode

Sun shigang Lu Guoqiang

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

Abstract The surface molecular process of dissociative adsorption of formic acid on Pt electrode has been investigated by using potential step technique and *in situ* time resolved FTIR spectroscopy. The results demonstrated that the rate of dissociative adsorption of HCOOH on Pt electrode depends on electrode potentials, yielding a volcanic relationship with the maximum located near -0.06V vs SCE. From the variation of the quantity of products of the dissociative adsorption, detected by electrochemical transient technique, with different adsorption time the initial rate (v_i) of this surface reaction has been evaluated, the maximum of v_i was evaluated at $9.33\times 10^{-11}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ for a solution containing $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCOOH and at -0.06V . The *in situ* time resolved FTIR spectroscopic results confirmed both the volcanic variation of v_i with E_{ad} and the kinetic properties of the dissociative adsorption of HCOOH on Pt electrode.

Keywords: Formic acid, Dissociative adsorption, Surface reaction kinetics, Potential step technique, Time resolved infrared spectroscopy