

## 循环伏安和现场 FTIR 反射光谱研究甲醛在金电极上的氧化

杨 辉 陆天虹 薛宽宏 周益明

(长春应用化学研究所, 长春 130022) (南京师范大学化学系, 南京 210097)

孙世刚 陈声培

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 甲醛, 金电极, 电催化氧化, 循环伏安, 现场红外光谱

有机小分子的电催化氧化过程是非常活跃的研究领域, 对分子水平上的电化学反应机理、表面过程等基础理论研究及燃料电池的开发应用有着重要意义. 从结构观点看, 甲醛是最简单的有机小分子, 同时, 它也是许多有机小分子氧化的中间体, 因此, 近年来甲醛电化学氧化的研究获得了很大发展<sup>[1-5]</sup>. 金是化学性较稳定的金属, 但在碱性介质中对甲醛氧化呈现了较高的活性<sup>[6-9]</sup>. 众多作者从碱性介质中金存在的物种入手, 推测解释了金电极上甲醛电化学氧化的机制<sup>[6-8,10]</sup>, 认为金表面物种的一些氧化还原电对能加速甲醛电氧化的速率. 文献<sup>[11]</sup>则依据电化学循环伏安法和电位调制红外光谱研究了金电极上甲醛氧化的机制, 认为甲醛氧化产物是吸附于金电极上的  $\text{HCOO}^-$ . 本文运用循环伏安和现场 FTIR 反射光谱考察了碱性介质中甲醛在金电极上的电催化氧化过程, 得到了一些新的结果. 试图进一步从分子水平上揭示其反应机理.

### 1 实验

实验中所有试剂均为分析纯, 溶液用三次蒸馏水配制, 电化学实验和现场红外光谱实验用的工作电极是烧结于玻璃支撑上的金片 ( $\phi=7.6\text{mm}$ ), 实验前依次用 6 号金相砂纸、 $0.3\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$  以及  $0.05\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$  抛光粉抛光至呈镜面, 并分别用超声波在三次水中清洗 5 分钟; 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 实验中电位均相对于 SCE. 电化学实验在 M270 电化学分析系统控制的 M273 恒电位仪 (EG&G, PAR 公司, USA) 上进行, 如不特别说明, 电化学循环伏安实验的扫描速率为  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . 现场 FTIR 反射光谱实验方法参见文献<sup>[12]</sup>. 红外差谱按下式获得:  $\Delta R/R = [R(E_2) - R(E_1)]/R(E_1)$ ,  $R(E_2)$  和  $R(E_1)$  分别对应于  $E_2$  和  $E_1$  电位下的单光束反射谱. 实验取的干涉图数视甲醛氧化的快慢而定, 具体数目详见正文. 实验开始前通高纯氮气 30 分钟以除去溶液中的氧气, 实验过程中通高纯氮气加以保护, 实验温度为  $25\pm 1^\circ\text{C}$ .

### 2 结果与讨论

#### 2.1 循环伏安 (CV) 结果

图 1 为碱性介质中甲醛在新抛光的金电极上氧化的 CV 曲线. 第一次正向扫描氧化电流迅速增大, 给出一个很宽的电流峰, 在约  $0.50\text{V}$  给出表观峰值电流密度为  $4.14\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 在大于  $0.80\text{V}$ , 氧化电流又下降到一个很小值. 而反向扫描过程中, 初始电流缓慢下降, 到  $0.40\text{V}$  又突

然上升, 给出一个峰电位为 0.27V 的尖峰, 后电流又迅速下降, 回扫到 -0.40V 时基本与初始扫描电流相同. 随扫描次数的增加, 正扫渐出现两个氧化峰<sup>[6,10]</sup>, 而且随扫描次数的增加, 正扫时的第一个氧化峰渐渐负移, 最后得到一个稳定的伏安图. 新抛光的金电极上的 CV 结果说明甲醛在其上氧化的复杂性, 同时也说明了甲醛的电催化氧化实际可能是电极表面存在的金的不同物种导致的.

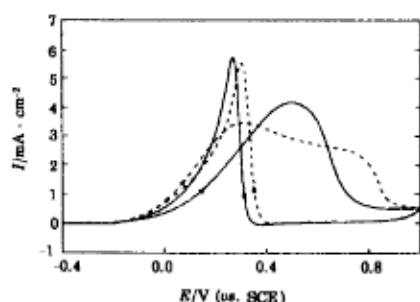


图 1 甲醛在金电极上氧化的循环伏安曲线

Fig.1 Voltammograms of HCHO oxidation on Au electrode in  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCHO}$ .

solid line: first cycle, dotted line: stabilized curve

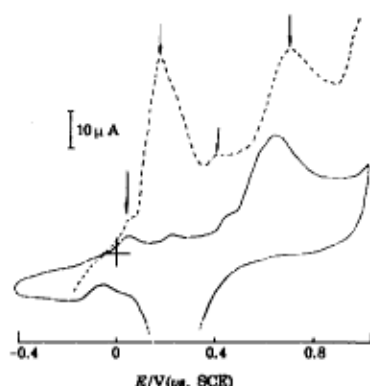


图 2 金电极在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$  中的伏安曲线

Fig.2 Voltammograms of Au electrodes in solution containing  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$

Solid line: newly polished Au electrode,  $v=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; Dotted line: Au electrode prepared by vacuum evaporation,  $v=200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

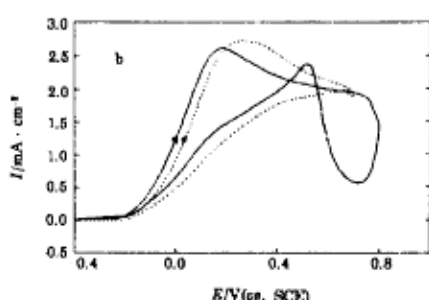
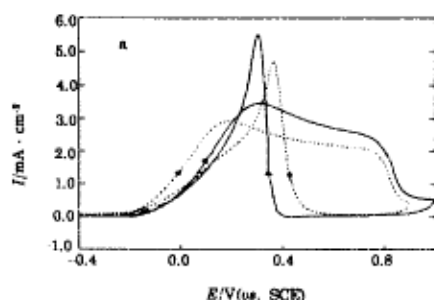


图 3 不同电位范围下甲醛在金电极上氧化的伏安图

Fig.3 Voltammograms of HCHO oxidation at different potential range

The solution used is the same as in Fig.1, upper limit: (a) solid line: 1.0V, dotted line: 0.9V; (b) solid line: 0.8V, dotted line: 0.7V

图 2 为新抛光金电极 (实线) 和真空蒸发得到的金电极 (虚线) 在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$  中的循环伏安曲线. 从图上可以看出金电极在碱性介质中分别在 0.04V, 0.20V, 0.40V 和 0.61V 出现了四个比较明显的氧化峰, 而且真空蒸发得到的电极上金的氧化峰更明显, 在大于 0.70V 后渐渐形成了氧化物层, 这和文献<sup>[10]</sup>报导的金在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$  溶液中的结果相类似. 说明在甲醛氧化过程中电极表面实际也存在不同价态的金物种.

金电极在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$  溶液中扫描 (电位范围:  $-0.40\text{V}\sim$

1.0V) 得到稳定图形后转到含 HCHO 的溶液中扫描 (条件同图 1), 如图 3(a) 所示, 第一次循环就在正扫方向出现了两个氧化峰, 这说明 HCHO 氧化的第二个峰是由于电极表面存在相对高价的金物种之故. 为了更好地了解金表面物种对 HCHO 氧化的影响, 进行了如下实验: 金电极在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$  中恒电位 (从 1.20V 到 -0.20V, 每次降低 50mV) 氧化达到稳定电流 (大约 10 分钟) 后转到含甲醛溶液中扫描 (条件同图 1), 发现在空白溶液中经  $\geq 0.20\text{V}$  恒电位氧化处理后的电极上甲醛氧化第一圈就出现了两个氧化峰. 依据图 1,2 和文献 [10] 的结果, 作者认为甲醛在金电极上在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$  溶液中氧化达稳定图时, 正扫时第一个峰对应于 Au/Au\* 电对 (Au\*: 金的表面活化态), 而第二个峰对应于 Au/Au<sup>+</sup> 电对. 这和文献 [8,9] 推测的结果不同, 不同的原因可能是由于介质差异导致的 pH 的变化.

图 3 显示了金电极经在空白溶液中扫描 (电位范围: -0.40~1.0V) 达到稳定图后转到含甲醛溶液中, 扫描下限定在 -0.40V, 而上限为 1.0V, 0.9V, 0.8V, 0.7V 时的伏安结果. 由图可见: 随扫描上限的负移, 负扫的氧化峰正移; 当上限  $\leq 0.70\text{V}$  时负扫则基本不出现氧化峰, 这有力说明负扫时的氧化峰与金的高价物种存在有关, 可能特别与 +3 价物种有关.

综上所述, 金电极上甲醛氧化在正扫和负扫时的氧化峰分别对应于金电极的不同表面物种, 即甲醛在金电极上氧化起催化作用的是不同价态的金表面物种而不是本体金.

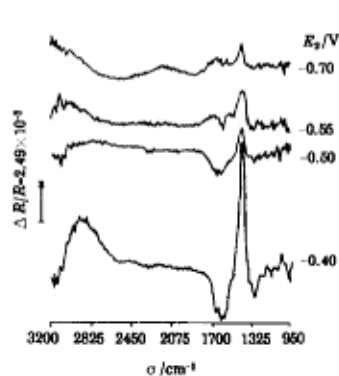


图 4  $E_1 = -0.80\text{V}$ ,  $E_2$  从  $-0.70\text{V}$  升高到  $-0.40\text{V}$  的红外谱

Fig.4 *In-situ* FTIR spectra on Au electrode acquired by fixing  $E_1 = -0.8\text{V}/\text{SCE}$  and varying  $E_2$  from  $-0.7$  to  $-0.4\text{V}/\text{SCE}$ .  $E_2$  are indicated in the Fig. for each spectrum, the solution is the same as in Fig.1

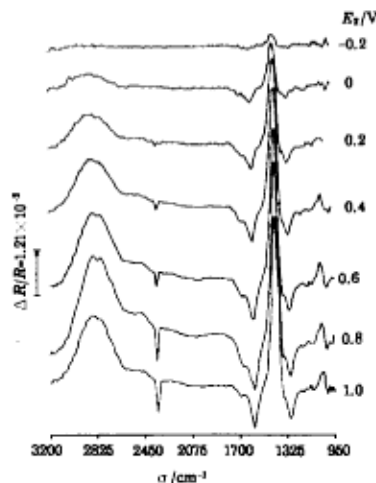
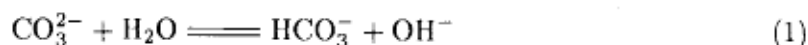


图 5 甲醛在金电极上氧化的现场 FTIR 谱  
Fig.5 *In-situ* FTIR spectra of HCHO oxidation on Au electrode obtained by fixing  $E_1 = -0.8\text{V}$  and varying  $E_2$  from  $-0.2\text{V}$  to  $1.0\text{V}$ . Other conditions are identical to those of Fig.4

## 2.2 现场 FTIR 反射光谱结果

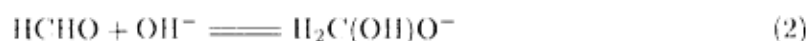
在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCHO}$  溶液中, 固定金电极  $E_1$  为  $-0.80\text{V}$ , 逐步升高  $E_2$ , 可得一系列 FTIR 光谱图. 如图 4 所示 (干涉图数目为 200), 在  $E_2 < -0.55\text{V}$  时, 在  $1410\text{cm}^{-1}$  出现了一个正向峰, 在  $980\text{cm}^{-1}$  出现一个负向峰, 而其它位置的谱峰基本不随  $E_2$  变化.  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$  溶液的 FTIR 光谱证实这两个峰分别归属于  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$ . 在这么低的电位下尚未发生 HCHO 的氧化反应, 但可

发生氢的析出反应, 从而导致金电极 / 红外窗片薄层中  $\text{OH}^-$  量的增加, 基于碱性介质中  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  存在如下的平衡



由此平衡式可知  $\text{OH}^-$  的增加导致了  $\text{CO}_3^{2-}$  的增加和  $\text{HCO}_3^-$  的减少. 因此, 当  $E_2$  由  $-0.80\text{V}$  逐步升高时在红外差谱 ( $\Delta R/R = [R(E_2) - R(E_1)]/R(E_1)$ ) 图上出现了  $\text{CO}_3^{2-}$  的消耗峰和  $\text{HCO}_3^-$  的生成峰. 由图 4 不难发现: 尽管一些谱峰的强度随  $E_2$  而有所变化, 但各谱峰的位置基本未变, 这说明在本实验条件下甲醛的氧化并没有经过解离-吸附这一中间过程.

当电位  $E_2 \geq -0.20\text{V}$  时, 现场 FTIR 反射光谱如图 5 所示 (干涉图数目为 20). 依图 4 和 5. 当  $E_2 \geq -0.55\text{V}$  时, 在  $2860\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HCHO}$ )<sup>[13]</sup>、 $1410\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 和  $1028\text{cm}^{-1}$  (碱性介质中甲醛的一种存在形式:  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ <sup>[11]</sup>) 处出现了正向峰, 分别对应于  $\text{HCHO}$  氧化过程中  $\text{HCHO}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$  的消耗; 在  $980\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HCO}_3^-$ )、 $1296\text{cm}^{-1}$  和  $1677\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HCOOH}$ )<sup>[13]</sup>、 $1340\text{cm}^{-1}$  和  $1587\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HCOO}^-$ )<sup>[13]</sup> 处出现了负向峰, 分别对应于  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HCOOH}$ 、 $\text{HCOO}^-$  量的增加. 在  $E_2 < 0.20\text{V}$  时, 并不出现对应于  $\text{CO}_2$  的  $2343\text{cm}^{-1}$  吸收峰, 说明在  $-0.55\text{V} \leq E_2 < 0.20\text{V}$  时甲醛氧化产物仅为  $\text{HCOOH}$  而无  $\text{CO}_2$ . 当  $E_2 \geq 0.20\text{V}$  时, 除出现上述的谱峰变化外在  $2343\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$ ) 处还出现了一个负向峰, 且峰强度随  $E_2$  的增加而增加, 说明这时甲醛的氧化产物中不仅有  $\text{HCOOH}$  而且还有  $\text{CO}_2$ . 基于实验体系中除了平衡 (1) 外还存在如下的平衡



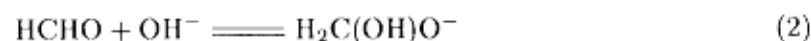
而一般认为  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$  是甲醛在金电极上氧化的反应活性物种, 甲醛氧化是经由  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$  和  $\text{OH}^-$  反应的<sup>[8,14]</sup>, 现场红外光谱实验中表现在金电极 / 红外窗片薄层中  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$  和  $\text{OH}^-$  的消耗. 薄层中  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$  和  $\text{OH}^-$  的减少又通过 (1)、(2) 式引起  $\text{HCHO}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的减少及  $\text{HCO}_3^-$  的增加, 从而在图 4 和图 5 的现场红外反射光谱中出现了  $2860\text{cm}^{-1}$ 、 $1410\text{cm}^{-1}$  和  $1028\text{cm}^{-1}$  的正向吸收峰, 及其  $980\text{cm}^{-1}$  的负向吸收峰.

依据循环伏安和现场 FTIR 结果, 甲醛在金电极上的氧化过程可描述为:

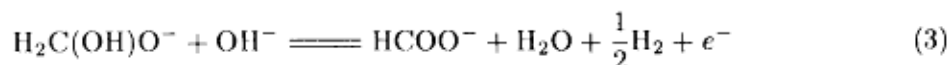
(1) 金电极上甲醛氧化正扫时的第一个氧化峰对应的催化物种为  $\text{Au}/\text{Au}^*$  电对, 第二个氧化峰对应于  $\text{Au}^*/\text{Au}^+$  电对.

(2) 金电极上甲醛的氧化在低电位下产物为  $\text{HCOO}^-$  ( $\text{HCOOH}$ ), 同时伴随着析氢反应; 在较高电位下氧化产物中有  $\text{CO}_2$ . 由于金的不完全氧化还原,  $\text{Au}^*$  和  $\text{Au}^+$  物种能同时共存, 因而伴随有  $\text{HCOOH}$  和  $\text{HCOO}^-$  的生成.

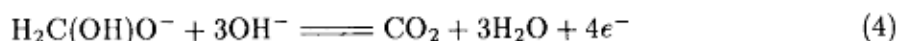
(3) 甲醛在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$  中在金电极上氧化机制可表示为



低电位下, 起催化作用的物种为  $\text{Au}/\text{Au}^*$  电对, 其氧化反应为



高电位下, 起催化作用的物种为  $\text{Au}/\text{Au}^+$  电对, 其氧化反应除 (3) 外, 还有



致谢: 感谢厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室对本课题的部分资助。

### 参 考 文 献

- 1 Buck R P, Griffith L R. *J. Electrochem. Soc.*, **1962**, **109**:1003
- 2 Bindvr P, Roldan J. *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, **132**:2581
- 3 Adzic R R, Avramov-Ivic M L, Trikovic A V. *Electrochimica Acta*, **1984**, **29**:1353
- 4 Nishimura K, Machida K, Enyo M. *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, **251**:103
- 5 Olivl P, Bulhoes L O S, Beden B *et al.* *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, **330**:583
- 6 Maria B B. *Electrochimica Acta*, **1985**, **30**:1193
- 7 Burke L D, O' Dwyer J J. *Electrochimica Acta*, **1990**, **35**:1829
- 8 Burke L D, Cunnane V J. *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, **210**:69
- 9 Avramov-Ivic M L. *Electrochimica Acta*, **1986**, **357**:25
- 10 Burke L D, Leary W A O. *J. Appl. Electrochem.*, **1989**, **19**:758
- 11 Avramov-Ivic M L, Adzic R R. *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, **240**:161
- 12 孙世刚, 杨东方, 田昭武. 自然科学进展, 国家重点实验室通讯, **1991**, **1**:40
- 13 西尔弗斯坦克 R M, 巴斯勒 G C, 莫里尔 T C 著. 姚海文译. 有机化合物光谱鉴定, 第二版, 北京: 科学出版社, 1988
- 14 Tateishi N, Nishimura K, Yahikozawa K, *et al.* *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, **352**:243

## Cyclic Voltammetry and *in-situ* FTIR Spectroscopic Studies on Electro-oxidation of Formaldehyde at a Gold Electrode

Yang Hui Lu Tianhong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022)

Xue Kuanhong Zhou Yiming

(Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Sun Shigang Chen Shengpei

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The electro-oxidation of formaldehyde on a gold electrode in a solution containing  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3+0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCHO}$  was investigated by cyclic voltammetry and *in-situ* FTIR spetroscopy. The experimental results demonstrated that the oxidation of formaldehyde at different potential range connected with different surface species of gold. At lower potentials, the main product of formaldehyde oxidation was  $\text{HCOO}^-$ , and at higher potentials, the products  $\text{HCOO}^-$  and  $\text{CO}_2$  were detected simultaneously. From the results, a possible reaction mechanism was proposed.

**Keywords:** Formaldehyde, Gold electrode, Electrocatalytic oxidation, Cyclic voltammetry, *In-situ* FTIR spectroscopy