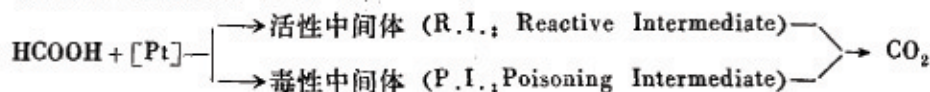


吸附原子电催化机理的研究—— 铂单晶(100)晶面上Pb、Cd吸附原子在 甲酸电氧化中的助催化特性

孙世刚

(厦门大学化学系)

七十年代以来,大量文献报道了某些金属原子的欠电位吸附(UPD)对电催化剂特性的影响^[1-3]。一个典型的例子是甲酸氧化中Pt电极上Pb²⁺的UPD可增强电催化活性^[4]。已知甲酸在铂电极上可经两条平行途径氧化至CO₂^[5-7],



此处[Pt]表示铂表面格点。作者的研究工作曾指出,P.I.主要为甲酸在铂上解离吸附产物,也可经电化学途径产生,经红外鉴定为链式或桥式吸附于铂上的CO^[7,8]。P.I.可在0.5~1.0V/RHE内完全氧化^[9,10],电位低于0.5V时则累积并稳定地吸附在Pt上使其毒化。所以在循环伏安(CV)研究中甲酸的氧化在正向电位扫描过程首先被抑制,当P.I.在较高电位氧化脱附后,甲酸经P.I.的氧化才得以在[Pt]上进行,从而在负向电位扫描过程中给出一个较大的氧化电流^[6,7]。

Angerstein-Kozłowska等人曾提出“第三体效应”来解释吸附原子增强铂电催化活性^[11]。Adzic^[12,13]和Pletcher^[14]等认为Pb吸附原子在Pt电极上的复盖度(以氢吸附量标定)为0.5时活性最高。Motoo及其合作者^[15]则将吸附原子区分为氧吸附和Bi组吸附原子,以为对于后者来说Pt电催化活性的升高系表面几何结构效应。徐政久等^[16]则推论UPD铅的主要功用是一种电子效应。

本文以铂单晶(100)面为电极,采用修饰的吸附方法研究Pb、Cd饱和吸附原子层的结构、电化学稳定性以及不同表面浓度对甲酸氧化的电催化特性。

实验部分

溶液以三次蒸馏水、优级纯高氯酸、以及分析纯甲酸、硫酸镉和醋酸铅等配制而成。

测量前Pt(100)电极经氢-氧焰处理,转移过程则在一滴三次水或溶液保护下完成^[17]。测量在氮气气氛保护下进行。

1988年11月21日收到初稿,1989年5月30日收到修改稿。
国家青年科学基金资助项目

金属原子的吸附过程如下: Pt(100)首先转移到 $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 金属离子酸性溶液中, 吸附一分钟后转移到电解池, 控制电位在 0.2V 时将电极插入电解液, 通氮搅拌驱散转移过程带入的微量金属离子 ($<10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 在实验条件下, 这些微量金属离子的 UPD 不干扰测量信号, 可忽略不计。

实验结果表明当电位接近 1.0V 时 Pt(100) 上的 Pb、Cd 吸附原子均完全氧化脱附, 故在 CV 研究中扫描电位上限控制为 1.0V , 从而也避免当电位过高时氧的过量吸附导致 Pt(100) 晶面结构重组^[18]。本实验以可逆氢电极 (RHE) 为参比电极, 电位扫描速率恒定为 $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 所有的测量均在常温常压下完成。

结 果 与 讨 论

一、Pt(100) 上 Pb、Cd 饱和吸附原子层氧化脱附-还原再吸附的 CV 特性

1. Cd 吸附原子—— $(\text{Cd})_{\text{ad}}$

在实验条件下, Pt(100) 上预先生成的金属原子饱和吸附层随电位循环扫描而不断氧化脱附-还原再吸附并逐渐扩散至本体溶液中去。

图 1 指出, 当循环扫描电位上限从 0.24V 逐步增加到 0.52V 时, CV 曲线只给出一对称而平稳的双电层充放电电流 ($\sim 29\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), 说明在此电位区间 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 饱和吸附层是稳定的并完全抑制了氢的吸脱附过程。当电位高于 0.55V 时 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 开始氧化脱附, 于 0.64V 处给出一尖锐的电流峰。随扫描圈数 n 的增加 Pt(100) 上 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 逐渐减少, 脱附峰电位 E_{des} 从 $n=1$ 的 0.64V 负移至 $n=5$ 的 0.61V , 脱附峰电流 i_{des} 则从 $388\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下降为 $57\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。CV 曲线还指出, 正向电位扫描中 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 氧化脱附形成的 Cd^{2+} , 其中一部分在 Pt(100) 上的还原再吸附可发生在三个电位区间, 即 $1.0\sim 0.78\text{V}$, $0.65\sim 0.55\text{V}$ 和 $0.45\sim 0.05\text{V}$ 。在这最后一个区间 Cd^{2+} 的吸附是与 H^+ 的吸附同步进行的。

随 n 增加, Pt(100) 上 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 减少, H^+ 的吸附得以进行。从图 1 可知 H_{ad} 的脱附峰电位从 $n=2$ 的 0.38V 负移至 $n=5$ 的 0.33V , 说明 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 的存在使 H_{ad} 的脱附在较高能量下进行。当 $n=20$ 时, $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 的脱附及 Cd^{2+} 的再吸附电流完全从 CV 曲线中消失, 但比较此时氢的吸脱附曲线与氢在干净 Pt(100) 上的吸脱附曲线 (图中虚线), 仍有约 30% 的 Pt(100) 表面格点被其它杂质占据。

2. Pb 吸附原子—— $(\text{Pb})_{\text{ad}}$

如图 2 所示, 在 $0.05\sim 0.52\text{V}$ 区间第一圈电位扫描中氢的吸脱附被完全抑制, CV 曲线给出的双电层充放电电流约为 $16\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这一电流小于 Pt(100) 上形成 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 饱和层和干净 Pt(100) ($\sim 21\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的双电层充放电电流。

在正向电位扫描中当电位高于 0.6V 时 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 开始氧化脱附, 在 0.73V 和 0.95V 处各给出一个电流峰。随 n 增加, 在负向扫描中 Pb^{2+} 还原再吸附于 Pt(100) 上的量逐渐减少, 氢的吸脱附电流逐渐增大, $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 的氧化脱附峰电流 (0.73V 处) 从 $n=1$ 的 357 降为 $n=4$ 的 $119\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

CV 曲线负向电位扫描分支指出, $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 氧化脱附的 Pb^{2+} 中一部分在 Pt(100) 上的还原再吸附主要发生在 $1.0\sim 0.5\text{V}$, 在 0.73V 附近给出一个平缓的电流峰。

经过 20 圈扫描后, $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 的氧化脱附和 Pb^{2+} 的还原再吸附电流均从 CV 曲线中消失。与

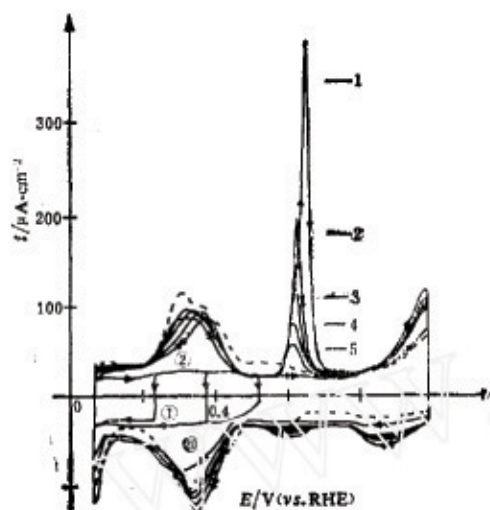


图1 Pt(100)上(Cd)_{ad}饱和层在 0.1mol.L⁻¹ HClO₄中氧化脱附-还原再吸附的 CV 特性
 Fig.1 The CV behaviours of (Cd)_{ad} desorption-readsorption on Pt(100) in 0.1 mol.L⁻¹ HClO₄. (①, ②, ③) 1st, 2nd, and 20th cycle, the successive (Cd)_{ad} oxidation-desorption peak is indicated in figure, (---) the voltammogram of hydrogen adsorption-desorption on clean Pt(100). $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

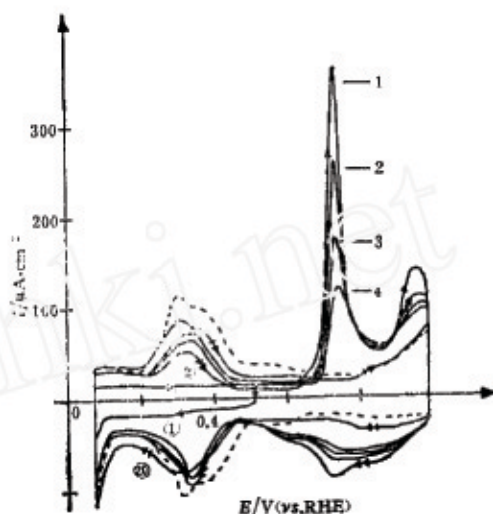


图2 Pt(100)上(Pb)_{ad}饱和层在 0.1mol.L⁻¹ HClO₄中氧化脱附-还原再吸附的 CV 特性
 Fig.2 The CV behaviours of (Pb)_{ad} desorption-readsorption on Pt(100) in 0.1 mol.L⁻¹ HClO₄. The same legends as in Fig.1. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(Cd)_{ad}的情况一样,此时仍有约30%的Pt(100)表面格点被其它杂质占据。

(Pb)_{ad}和(Cd)_{ad}在Pt(100)上的复盖度 θ 可由氢的脱附电量按下式标定,

$$\theta = \frac{Q_{\text{H}}^{\text{S}} - Q_{\text{H}}}{Q_{\text{H}}^{\text{S}}}$$

式中 Q_{H}^{S} 为在干净Pt(100)上氢的饱和吸附层脱附电量(210 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$), Q_{H} 为有(Pb)_{ad}或(Cd)_{ad}存在时吸附氢的脱附电量。

表1 吸附原子在Pt(100)上的复盖度 θ ,氧化脱附电量 Q_{des} 随扫描圈数 n 的变化

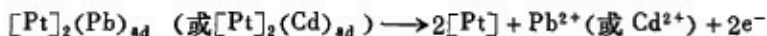
Table 1 The variation of coverage (θ , calibrated with hydrogen desorption), oxidation-desorption charge (Q_{des}) of adatoms on Pt(100) with the number of cycle (n)

n	(Pb) _{ad}		(Cd) _{ad}	
	θ	Q_{des}	θ	Q_{des}
1	1.04	219	1.02	216
2	0.80	165	0.36	124
3	0.66	128	0.34	99
4	0.57	95	0.32	74
20	0.30	---	0.30	---

$Q_{\text{des}}: \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$

表 1 中的数据表明:

a. Pt(100)上 $(Pb)_{ad}$ 、 $(Cd)_{ad}$ 饱和吸附层完全抑制氢的吸脱附过程, $\theta = 1$, $\theta_H = 0$. 此时 $(Pb)_{ad}$ 或 $(Cd)_{ad}$ 的氧化脱附电量 $Q_{d,ox}$ 接近于 Q_H^0 . 由于一个 $(Pb)_{ad}$ 或 $(Cd)_{ad}$ 的氧化脱附给出两个电子, 而一个 H_{ad} 只占据一个 Pt(100) 表面格点, 上述关系指出



即一个金属吸附原子占据两个 Pt(100) 表面格点, 形成 $C(2 \times 2)$ 桥式吸附表面结构.

b. Pt(100) 上 $(Pb)_{ad}$ 的存在不影响氢的吸脱附能量, 但成一定比例抑制氢的吸附量. 在 $(Cd)_{ad}$ 的情况下, $(Cd)_{ad}$ 的存在使氢脱附能量升高, 但除饱和层外对氢吸附量的抑制却不如 $(Pb)_{ad}$ 显著.

二、Pt(100)上 $(Cd)_{ad}$ 、 $(Pb)_{ad}$ 在甲酸氧化中的助催化特性

以下的讨论中分别以 E_p^0 、 i_p^0 和 E_N^0 、 i_N^0 表征第 n 次正向和负向扫描中甲酸氧化电流的峰电位和峰电流.

1. $(Cd)_{ad}$ 对 Pt(100) 的助催化特性

图 3 为 Pt(100) 上预先生成 $(Cd)_{ad}$ 饱和层后进入溶液所得 CV 曲线. 测得 $E_p^0 = 0.65V$, $i_p^0 = 4.9mA \cdot cm^{-2}$. 随 n 增大 E_p 负移, i_p 减小. 在负向电位扫描中甲酸的氧化给出一个较大的电流峰, $E_N = 0.52V$, $i_N^1 = 24.7mA \cdot cm^{-2}$. i_N 随 n 增加略为增大, $i_N^2 = 26.0mA \cdot cm^{-2}$, $i_N^3 = 26.8mA \cdot cm^{-2}$. 当 $n = 20$ 时 Pt(100) 上的 $(Cd)_{ad}$ 基本完全脱附扩散至本体溶液, 此时即为甲酸在 Pt(100) 上氧化的 CV 曲线^[7]. 甲酸的氧化在正向电位扫描中被 Pt(100) 上的 P.I. 抑制, 电流为零, 当 P.I. 在较高电位氧化除去后, 在负向电位扫描中甲酸的氧化给出 $i_p = 24.1mA \cdot cm^{-2}$.

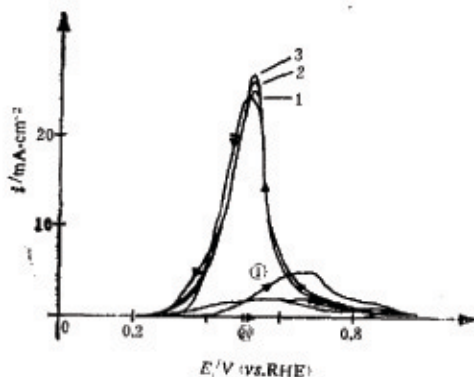


图 3 甲酸在 Pt(100)/(Cd)_{ad} 上氧化的 CV 曲线
Fig. 3 Voltammograms of 1st, 2nd, 3rd, and 20th cycle for formic acid oxidation on Pt(100)/(Cd)_{ad} in 0.1 mol·L⁻¹ HCOOH + 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄. (①, ②) HCOOH oxidation current of 1st and 20th cycle, current peaks in the negative sweep of 1st, 2nd, and 3rd cycle are indicated in the figure. $v = 100 mV \cdot s^{-1}$.

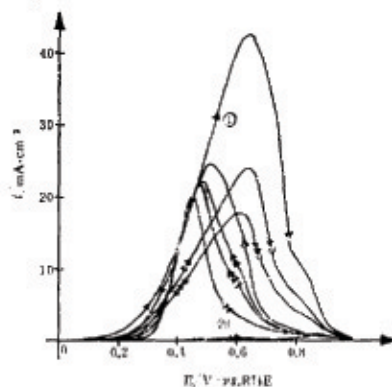


图 4 甲酸在 Pt(100)/(Pb)_{ad} 上氧化的 CV 曲线
Fig. 4 Voltammograms of 1st, 2nd, 3rd, and 20th cycle for formic acid oxidation on Pt(100)/(Pb)_{ad} in 0.1 mol·L⁻¹ HCOOH + 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄. The same legends as in Fig. 3. $v = 100 mV \cdot s^{-1}$.

$n=1$ 与 $n=20$ 相应 CV 曲线的比较指出, Pt(00) 上 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 的存在部分抑制了 P.I. 的生成, 使甲酸的氧化在正向电位扫描中也能进行。但随 n 增加, Pt(100) 上 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 减少而 i_N 增大则说明 Pt(100) 上 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 的存在仍部分抑制甲酸经 R.I. 的氧化。

2. $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 对 Pt(100) 的助催化特性

如图 4, 第一圈正向电位扫描中, 当电位低于 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 的起始氧化脱附电位 ($\sim 0.6\text{V}$) 时, 甲酸的氧化电流随电位升高而急剧增大, 在 0.64V 处取得极大值 $42.6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 然后减小。随 n 增加, Pt(100) 上 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 浓度下降, i_p 减小, 测得 $i_p^2 = 24.2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $i_p^3 = 17.8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在负向电位扫描中测得 $E_N = 0.51\text{V}$, $i_N = 24.8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。随 n 增加, E_N 负移, i_N 减小。当 $n=20$ 时, 与 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 的情况一样又得到甲酸在 Pt(100) 上氧化的 CV 曲线。

图 4 的结果说明 Pt(100) 上 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 的存在不仅抑制 P.I. 的生成, 同时还增强甲酸经 R.I. 的氧化, 而且 Pt(100) 上 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 浓度越高其电催化活性越高。当 Pt(100) 上为 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 饱和层, 即表面结构为 $\text{C}(2\times 2)$ 时其电催化活性最高。

图 5 指出, 在 Pt(100) 上为 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 饱和层情况下, 当电位在 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 稳定存在区间 ($0.05\sim 0.55\text{V}$) 扫描时, 对甲酸氧化的电催化活性也保持稳定。正、负向扫描中伏安曲线变化趋势一致。但随 n 增加氧化电流仍有小幅度减小, 说明在此条件下仍有少量 P.I. 生成并累积于电极表面使活性降低。

Pt(100) 对甲酸氧化反应的电催化活性随表面 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 浓度升高而增强也为 Pb^{2+} 的 UPD 实验结果验证。当在上述溶液中加入 $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 后, CV 曲线给出: $E_p = 0.61\text{V}$, $i_p = 7.4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $E_N = 0.52\text{V}$, $i_N = 29.7\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。如果在 0.2V 处停止扫描 1 分钟, 让更多由 UPD 产生的 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 累积于 Pt(100) 上, 然后再继续正向扫描, 测得 $E_p = 0.65\text{V}$, $i_p = 21.0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以及 $E_N = 0.55\text{V}$, $i_N = 32.9\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

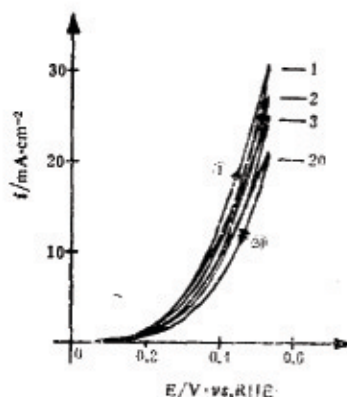


图 5 当电位扫描区间为 $0.05\sim 0.55\text{V}$ 时, 甲酸在 Pt(100)/ $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 上氧化的 CV 曲线

Fig. 5 Voltammograms of 1st, 2nd, 3rd, and 20th cycle for formic acid oxidation on Pt(100)/ $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ in $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{HCOOH} + 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 , the potential sweep range is limited between 0.05 and 0.55V . The current for each cycle is indicated in figure. $v = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

结 论

以上研究结果指出, Pt(100) 因表面吸附原子不同而具有不同的电化学界面特征和电催化特性。在甲酸氧化中, 虽然 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 、 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 均可程度不同地抑制甲酸的解离吸附, 但只有 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 显著增强 Pt(100) 的催化活性。当 Pt(100) 上形成 $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 饱和层 (以氢脱附量标定的 $\theta = 1$), 表面结构为 $\text{C}(2\times 2)$ 时其活性最高。显然这里已不能用“第三体效应”来解释。比较 Pt、Pb、Cd 三种元素不同的外层电子结构和原子半径, 以上研究结果还指出, $(\text{Pb})_{\text{ad}}$ 、 $(\text{Cd})_{\text{ad}}$ 对 Pt(100) 的助催化作用不仅在于表面几何结构效应, 更重要的还在于吸附金属原子与 Pt(100)

表面原子相互作用的电子结构效应。关于这后一个方面的研究尚待进一步深入。

致谢: 本文使用的 Pt(100) 电极在法国科研中心界面电化学研究所 (L.E.I. CNRS) Clavilier, J. 研究员的实验室制造, 厦门大学化学系田昭武教授对本工作进行了有益的讨论, 在此一并表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Kolb, D.M., in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Edited by Gerischer, H. and Tobias, C.V., Vol.11, pp.125-271, 1978.
- [2] Adzic, R.R., idem, Vol.13, pp.159-260, 1984.
- [3] Furuya, N. and Motoo, S., *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 193, 217; 1986, 201, 23.
- [4] Adzic, R.R., Simic, D.N., Despic, A.R. and Drazic, D.M., *J. Electroanal. Chem.*, 1975, 65, 587.
- [5] Capon, A. and Parsons, R., *J. Electroanal. Chem.*, 1973, 45, 205.
- [6] Sun Shigang, These de Doctorat d'Etat, Paris, 1986. 孙世刚, 法国国家博士论文, 巴黎, 1986
- [7] Sun, S.G., Clavilier, J. and Bewick, A., *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 240, 147.
- [8] Sun, S.G., Clavilier, J. and Bewick, A., in Ext. Abstr. of 38th ISE Meeting, Maastricht, 1987, 1, 35.
- [9] Clavilier, J., Parsons, R. and Sun, S.G., in Ext. Abstr. of 35th ISE Meeting, Berkeley, 1984, A7-37, 445.
- [10] Clavilier, J. and Sun, S.G., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 188, 471.
- [11] Angerstein-Kozłowska, H., Macdougall, B. and Conway, B.E., *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120(6), 756.
- [12] Adzic, R.R., Simic, D.N., Despic, A.R. and Drazic, D.M., *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 80, 81.
- [13] Adzic, R.R., Tripkovic, A.V. and Markovic, N.M., *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 150, 79.
- [14] Pletcher, D. and Solis, V., *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 131, 309.
- [15] Furuya, N. and Motoo, S., *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 98, 189.
- [16] 徐政久、李作骏, 高等学校化学学报, 1986, 7(4), 345.
- [17] Clavilier, J., Faure, R., Guinet, G. and Durant, R., *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 107, 205.
- [18] Lamy, C., Leger, J.M., Clavilier, J. and Parsons, R., *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 159, 71.

THE STUDY ON THE ELECTROCATALYTIC MECHANISM OF ADATOMS

—THE ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF Pb AND Cd ADLAYER ON Pt(100) IN FORMIC ACID OXIDATION

Sun Shigang (Sun, S.G.)

(Department of Chemistry, University of Xiamen, Xiamen, Fujian)

ABSTRACT

In this work a modified adsorption method was used to form firstly a saturated Cd or Pb adlayer on platinum single crystal (100) surface, then its surface structure, the electrochemical stability and the desorption-readsorption CV properties were stu-

died. The HCOOH oxidation has been used as a probe to determine the electrocatalytic properties of Pt(100) with different surface concentration of Cd or Pb adatoms. The results show that Cd adatoms on Pt(100) inhibit both HCOOH dissociation adsorption (to form poisoning intermediates) and HCOOH oxidation via the reactive intermediate, and that Pb adatoms on Pt(100) inhibit only HCOOH dissociation adsorption but catalyse HCOOH oxidation via the reactive intermediate, in this case the more Pb adatoms on Pt(100), the higher the catalytic effect. The highest enhanced catalytic effect has been found with the saturated Pb adlayer on Pt(100) (the coverage of Pb, calibrated by hydrogen adsorption, is then equal to 1.0), i.e. with a surface structure of C(2x2)-bridged Pb. The difference of influence to the hydrogen adsorption-desorption process and the different catalytic effect on HCOOH oxidation of Cd and Pb adatoms on Pt(100) were attributed to the intrinsic properties of Cd and Pb elements and also to their interaction with Pt(100). This results indicate that the electrocatalytic mechanism of Cd and Pb adatom on Pt(100) depends on the geometrical surface structure effect and, more importantly, on the electron structure effect during the interaction of adatoms with Pt(100) surface atoms.