[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201604144

www.whxb.pku.edu.cn

Pb²⁺促进乙醇氧化C—C键断裂的在线电化学透射红外光谱研究

万昭敏 魏 星 彭 伟 尹征磊 肖 丽 庄 林*

(武汉大学化学与分子科学学院, 化学电源材料与技术湖北省重点实验室, 武汉 430072)

摘要: 近些年来, 直接乙醇燃料电池(DEFEC)凭借其能量密度高、绿色环保、毒性低等诸多优点受到了广泛关注, 相关的机理研究重点关注的是如何高效地催化乙醇C—C键的断裂。本文通过建立电化学在线透射红外方法, 对碱性体系下Pb²⁺对Pt催化乙醇氧化反应(EOR)的影响进行了研究。结果发现, 在不同温度、催化剂载量和电势条件下, Pb²⁺的加入都有利于Pt催化EOR活性的提高, 同时能够提高乙醇氧化电流的稳定性。我们利用电化学在线透射红外光谱(ETIRS)方法对Pt催化EOR的反应产物进行了检测, 发现Pb²⁺存在时产物碳酸根的电流效率明显高于Pb²⁺不存在时的结果, 这一结果说明了Pb²⁺存在下Pt催化EOR中C—C键断裂比例的提高可能是反应活性提高的重要原因。

关键词: 乙醇电氧化; 碱性介质; C—C键断裂; Pb²⁺添加; 透射红外光谱
中图分类号: O646

On-Line Electrochemical Transmission Infrared Spectroscopic Study of Pb²⁺ Enhanced C—C Bond Breaking in the Ethanol Oxidation Reaction

WAN Zhao-Min WEI Xing PENG Wei YIN Zheng-Lei XIAO Li ZHUANG Lin*

(Hubei Key Laboratory of Electrochemical Power Sources, College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China)

Abstract: Direct ethanol fuel cell (DEFEC) has received much attention because of its high energy density, environmental friendliness, and low toxicity. Mechanism studies have focused on improving the breaking ratio of the C—C bond during the ethanol oxidation reaction (EOR). We establish an on-line electrochemical transmission infrared spectroscopic (ETIRS) method for electrochemical reactions. The new method is applied to study the effect of the addition of Pb²⁺ on the EOR catalyzed by Pt in an alkaline solution. We perform a series of electrochemical experiments at different temperatures, different catalyst loadings, and different potentials. The addition of Pb²⁺ is shown to improve the reaction rate of EOR in each experiment. Additionally, the anodic current becomes more stable with Pb²⁺ addition in the solutions. By using ETIRS, the products of the EOR are detected. The results show that the current efficiency of the carbonate is obviously higher in the presence of Pb²⁺ than that without Pb²⁺. This indicates that Pb²⁺ may improve the breaking ratio of the C—C bond during the EOR, which results in an increase of the EOR current.

Key Words: Ethanol electrooxidation; Alkaline medium; C—C bond breaking; Pb²⁺ additive; Transmission infrared spectroscopy

1 引 言

在面临能源与环境危机的今天, 燃料电池作

为一种新型清洁高效的能源转换装置在全球备受
关注^[1]。其中乙醇由于燃料来源广泛、绿色环保、

Received: March 1, 2016; Revised: April 14, 2016; Published on Web: April 14, 2016.

*Corresponding author. Email: lizhuang@whu.edu.cn; Tel: +86-27-68753833.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (91545205).

国家自然科学基金(91545205)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

便于存储和运输、毒性低、比能量密度高等优点,使得直接乙醇燃料电池(DFEC)在近些年成为了研究热点³⁻⁸。Pt由于其较高的催化活性,是目前应用最广泛的乙醇氧化催化剂⁹⁻¹²。但是,DFEC研究的进展较为缓慢,主要是由于阳极动力学过程缓慢,反应机理复杂¹³。乙醇氧化过程主要存在两种路径:第一条路径为不完全氧化,生成的终产物为乙酸根,总共释放4个电子;第二条路径为完全氧化路径,终产物为碳酸根,总共可释放12个电子¹⁴。由于第二种路径发生的比例很小,乙醇分子中的较大一部分化学能都未被释放,氧化不够完全,致使燃料利用率低、DFEC成本高,阻碍了其商业化进程。若要充分利用乙醇分子的能量,则需要打断键能较高的C—C键,而这一步的完成需要克服很大的能垒¹⁵⁻¹⁸。因此如何高效打断C—C键成为了DFEC最具有挑战性的研究热点之一¹⁹⁻²²。

Colmati等人通过对三种Pt基础晶面催化乙醇氧化的在线电化学反射红外研究发现,Pt(110)表面最容易催化C—C键断裂¹⁴,并且在(111)表面引入(110)台阶位原子亦可有效促进C—C键断裂过程的发生²³。另外,多元催化剂的制备和合金元素的引入,如Rh、Ir、Ru、Os等²⁴⁻²⁸,可有效降低反应活化能,也可提高C—C键断裂的效率。de Souza等²⁹利用差分电化学质谱(DEMS)和在线电化学反射红外系统对PtRh催化乙醇氧化进行了研究,发现Rh的引入可以促进C—C键断裂,明显提高了产物中CO₂的比例。Behm等³⁰利用可控温的DEMS系统研究了Pt/C在不同实验条件下催化乙醇氧化产物CO₂的电流效率,发现温度和电势都对C—C键的断裂效率有影响。Mukerjee等³¹利用X射线吸收光谱(XAS)和DEMS研究Pb(II)和Pb(IV)分别加入到0.25 mol·L⁻¹ KOH + 1 mol·L⁻¹ CH₃CH₂OH溶液中对C—C键断裂的影响,发现Pb(II)和Pb(IV)离子可以与乙醇分子形成络合物改变其靠近电极表面时的取向从而提高C—C键断裂比例。

本文工作研究在碱性体系中Pb²⁺对Pt催化乙醇氧化反应(EOR)的影响,并利用电化学透射红外光谱(ETIRS)方法对其完全氧化产物的比例进行了定性和定量的测定分析。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

实验中所用药品信息如下:氢氧化钠

(NaOH)、浓硫酸(H₂SO₄)为优级纯,碳酸钠(Na₂CO₃)、对苯酚(C₆H₆O₂)、无水乙醇(C₂H₆O)、醋酸铅(C₄H₆O₄Pb)为分析纯,以上均为国药集团化学试剂有限公司产品;对苯醌(C₆H₄O₂)为化学纯,为E-TEK公司产品;碳载铂(质量分数为60%的Pt/C)为Johnson-Matthey公司产品;质量分数为5%的Nafion溶液(美国杜邦公司)。艾柯超纯水机、电化学工作站(CHI600A型,上海辰华仪器有限公司)、傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet6700, ThermoFisher)、氟化钙红外窗片(30 mm × 5 mm, 天津博天胜达有限公司)、多孔钛片(24 mm × 0.6 mm, 宝鸡市金凯科工贸有限公司)、蠕动泵(BT-200, 上海青浦沪西仪器厂)、硅胶管(4 mm × 0.8 mm, 保定创锐泵业有限公司)、喷枪(LiPai-130)、玻碳电极(5 mm, 天津艾达恒晟科技发展有限公司)。

2.2 工作电极的制备

称取5 mg 60% Pt/C催化剂,按5 mg·mL⁻¹的比例加入质量分数为0.05%的Nafion溶液超声分散30 min,配制成墨水。将多孔钛片置于真空加热板上,将墨水转移至喷枪中,喷涂在多孔钛片基底上,该工作电极用于电化学流动透射红外系统中;取一定量墨水均匀滴在玻碳电极上,在红外灯下使溶剂完全挥发,该工作电极用于普通五口电解池中的电化学测试。

2.3 电化学光谱联用测试

Pt/C催化剂分别在0.1 mol·L⁻¹ NaOH + 1 mol·L⁻¹ CH₃CH₂OH溶液和0.1 mol·L⁻¹ NaOH + 1 mol·L⁻¹ CH₃CH₂OH + 10⁻³ mol·L⁻¹ Pb(CH₃COO)₂溶液中进行电化学测试,碳纸为对电极,可逆氢电极(RHE)为参比电极。在电化学实验开始之前,红外光谱仪先采集开路电势(OCP)条件下的溶液的单光束文件作为实验的背景光谱,连续光谱采集开始后,进行电化学电解。光谱测量采用光电导检测器(MCT),每个光谱为64次采样的平均,光谱分辨率为16 cm⁻¹。

3 结果与讨论

图1为电化学流动透射红外光谱系统的示意图。该系统主要由电解池部分,流动系统和透射池部分组成。电化学过程中在工作电极上生成的产物被蠕动泵输送到透射池中进行实时检测,得到的吸光度信号与产物浓度之间遵循Lambert-Beer定律。

建立了电化学流动透射红外方法后,需要评估

该方法的实时性。我们利用对苯酚在该套体系中的电氧化来评估该方法的有效性, 因为对苯酚(BQH)/

图1 电化学流动透射红外光谱装置示意图

Fig.1 Schematic illustrations of the setup for electrochemical flowing transmission IR spectrometry

IR: infrared; WE: working electrode

对苯醌(BQ)在酸性体系中是一对反应简单、机理明确、快速可逆的电对³², 同时其红外光谱特征峰区别很明显。

图2是对苯酚氧化为对苯醌的循环伏安(CV)曲线和线性扫描伏安(LSV)测量过程中对应的红外光谱信号的变化图。由图2(a)可以看到, 在系统没有流动的情况下, 对苯酚-对苯醌电对的氧化还原非常可逆; 给系统施加了 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速后, 对苯酚氧化得到的产物均被抽走, 因此在回扫过程中并未出现还原电流。说明该系统物种更新速度快, 实时性很好。图2(b)为对苯酚和对苯醌的红外光谱图, 其中 1512 cm^{-1} 吸收峰可作为 BQH 的特征峰,

图2 对苯酚(BQH)电氧化循环伏安(CV)曲线和线性扫描伏安(LSV)对应的红外光谱信号变化图

Fig.2 Cyclic voltammetry (CV) of hydroquinone (BQH) oxidation and infrared spectroscopy signal corresponding to linear sweep voltammetry (LSV)

(a) BQH oxidation at different flowing rates; (b) standard spectra of BQH and *p*-benzoquinone (BQ); (c) working curve of BQ; (d) working curve of BQH; (e) absorbance- t curves corresponding to LSV of BQH oxidation; (f) $c-t$ curves corresponding to LSV of BQH oxidation

1315 cm^{-1} 吸收峰可作为BQ的特征峰。图2(c)为 1315 cm^{-1} 波数下BQ的标准曲线,图2(d)为 1512 cm^{-1} 波数下BQH的标准曲线。图2(e)为线性扫描过程中对应的BQ和BQH的吸光度随时间的变化,其中BQH的初始浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,BQ的初始浓度为0,LSV的范围为 $0.1\text{--}1.0\text{ V}$ (vs RHE),扫描速率为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,通电时间段为第 $2.0\text{--}3.5\text{ min}$;在第 2.75 min 时刻,BQH开始被氧化,且电流逐渐增大,至第 3.5 min 时刻停止电解时电流达到最大值,期间BQH不断被氧化消耗,BQ不断生成达到最大浓度;此后不断更新新鲜电解液使得检测池中BQH的浓度得到补充同时BQ被带走至达到初始浓度的水平。通过标准曲线的转换,即可得到线性扫描过程中对应的图2(f)所示的BQ和BQH浓度随时间的变化。由此可以看出该套电化学红外联用系统作为在线检测电化学产物的实时性很好。

图3为不同温度和载量下 Pb^{2+} 的添加对EOR活性的影响。由图3(a)可以看到,随着温度的升高,空白组和添加组呈现相同的规律,即EOR起波提前且峰电流增大;每一组温度下,添加组相对于空白组起波均有所提前,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下不仅起波

提前且峰电流增大,这是因为温度的上升加快了反应速率,从而提升反应电流。由图3(b)可以看到,随着载量的增加,EOR起波略有提前;比较每一组载量下添加了 Pb^{2+} 的溶液和空白组溶液可以发现, Pb^{2+} 的加入使得电流起波明显提前,同时在 $15\text{ }\mu\text{L}$ 载量条件下,峰电流亦有明显增大,这应该这是由于催化层厚度越大,越有利于中间产物继续被氧化。综合这两组结果可以看出, Pb^{2+} 的加入的确可以促进EOR。

图4为不同电势下 Pb^{2+} 对计时电流的影响。比较图4(a)和4(b)中的电流大小,可以看到,添加了 Pb^{2+} 后,对应电势下其电流相比于空白组有所提高,这说明了在不同动力学区间 Pb^{2+} 对EOR都有所促进。图5为添加 Pb^{2+} 与否的稳定性测试,可以看出,空白组电流衰减幅度较大,而添加了 Pb^{2+} 后,不仅稳态电流更大,也可有效抑制电流的衰减。

图6为EOR过程中的产物红外谱图和碳酸钠、乙酸钠的标准红外光谱图及二者的标准曲线。可以看到,在 $1250\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ 区间这两种产物的吸收峰有重叠,故将 1550 cm^{-1} 处吸光度作为乙酸钠的特征峰用于产物中乙酸钠的浓度定量校

图3 不同温度(a)和载量(b)下 Pb^{2+} 添加剂对EOR活性的影响
Fig.3 Influence of Pb^{2+} additives on the EOR activity at different temperatures (a) and catalyst loadings (b)
color online

图4 Pb^{2+} 添加剂对不同电势下氧化电流的影响
Fig.4 Influence of Pb^{2+} additives on oxidation current at different potentials
(a) blank; (b) with Pb^{2+} additives

图5 Pb^{2+} 添加剂对催化稳定性的影响Fig.5 Influence of Pb^{2+} additives on the stability of catalysis

正, 获得重叠信号中的 1396 cm^{-1} 处吸光度先差减相应的乙酸钠在此波数下的吸光度, 从而得到碳酸钠的吸光度, 用于碳酸钠的浓度定量校正。

图 7(a) 为 0.50 V 恒电势条件下总电流, 积分可以得到总电量。图 7(b) 为碳酸钠的吸光度随时间的

图6 EOR产物标准红外光谱图(a)及工作曲线(b, c)

Fig.6 Standard infrared spectra (a) and working curve (b, c) of EOR products

变化, 其中第 4 min 为电解开始时间, 此时碳酸根浓度不断增大达到饱和状态, 随后流经光谱池的碳酸钠浓度开始减少。对此吸光度扣除基线后随时间的变化值进行积分, 可以得到红外光谱检测到的碳酸根的电量:

$$f(Q(\text{CO}_3^{2-})) = \int dIt = \int dnEF \\ = \int dcVEF = \int dcvtEF$$

其中 I 为生成碳酸根贡献的法拉第电流, t 为恒电势电解时间, n 为碳酸根物质的量, E 为生成 1 分子碳酸根转移的电子数, F 为法拉第常数, c 为碳酸根浓度, V 为瞬时溶液的体积, v 为溶液流速。由前文可知碳酸根的工作曲线为 $A = ck_1$, 其中 A 为吸光度, k_1 为工作曲线斜率, 装置的收集系数为 k_2 , 则可以得到对应的 CO_3^{2-} 法拉第电量为:

$$f(Q_F(\text{CO}_3^{2-})) = \int dv t E F A / k_1 k_2$$

图7 Pb^{2+} 对完全氧化比例的影响Fig.7 Influence of Pb^{2+} additives on the complete oxidation ratio

(a) Faraday current; (b) the change of absorbance corresponding to carbonate of blank EOR at 0.50 V ; (c) the influence of Pb^{2+} additives on the complete oxidation ratio at different potentials. A : absorbance of carbonate, t : time in the figure (b), Q_{oxal} : total Faraday charge

则完全氧化的比例为 $Q_F(\text{CO}_3^{2-})/Q_{\text{total}}$ 。通过上述计算方法,可以得到未添加和添加了 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ 的溶液中 EOR 在不同电势下得到的完全氧化比例,如图 7(c)所示。在添加了 Pb^{2+} 的溶液中,完全氧化的比例相对空白溶液要高,即产生的碳酸根比例更大,说明了 Pb^{2+} 的加入有利于 C—C 键的断裂。其可能的原因是 Pb^{2+} 在溶液中会形成 Pb 水合离子与乙醇氧端发生静电相互作用促进 C 端在电极表面的吸附并断裂 C—C 键³¹。

4 结 论

本文建立了实时性较好的电化学透射红外光谱方法,并研究了碱性体系下 Pb^{2+} 促进 Pt 催化乙醇氧化的效果,发现 Pb^{2+} 的加入提高了 C—C 键的断裂效率,从而提高了乙醇完全氧化的比例,并且长时间氧化的电流输出也变得更加稳定。

References

- (1) Yi, B. L. *Fuel Cell*; Beijing Chemical Industry Press: Beijing, 2000. [衣宝廉. 燃料电池. 北京: 北京化学工业出版社, 2000.]
- (2) Chu, D.; Wang, J.; Wang, S.; Zha, L.; He, J.; Hou, Y.; Yan, Y.; Lin, H.; Tian, Z. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 955. doi: 10.1016/j.catcom.2008.12.041
- (3) Chu, D. B.; Yin, X. J.; Feng, D. X.; Lin, H. S.; Tian, Z. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2006**, *22*, 1238. [褚道葆, 尹晓娟, 冯德香, 林华水, 田昭武. 物理化学学报, **2006**, *22*, 1238.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20061013
- (4) Sun, H. Y.; Zhao, L. H.; Yu, F. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 959. [孙洪岩, 赵莲花, 余凤春. 物理化学学报, **2013**, *29*, 959.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201303042
- (5) Wang, J.; Wasmus, S.; Savinell, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 4218. doi: 10.1149/1.2048487
- (6) Lamy, C.; Belgsir, E. M.; Leger, J. M. *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 799. doi: 10.1023/A:1017587310150
- (7) Lamy, C.; Lima, A.; LeRhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Léger, J. M. *J. Power Sources* **2002**, *105*, 283. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00954-5
- (8) Peled, E.; Duvdevani, T.; Aharon, A.; Melman, A. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A38. doi: 10.1149/1.1355036
- (9) Zhou, W.; Zhou, Z.; Song, S.; Li, W.; Sun, G.; Tsiakaras, P.; Xin, Q. *Appl. Catal. B-Environ.* **2003**, *46*, 273. doi: 10.1016/S0926-3373(03)00218-2
- (10) Rightmire, R. A.; Rowland, R. L.; Boos, D. L.; Beals, D. L. *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 242. doi: 10.1149/1.2426092
- (11) Lai, S. C. S.; Koper, M. T. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10446. doi: 10.1039/B913170A
- (12) Gomes, J. F.; Bergamaski, K.; Pinto, M. F. S.; Miranda, P. B. *J. Catal.* **2013**, *302*, 67. doi: 10.1016/j.jcat.2013.02.024
- (13) Li, H. Q.; Sun, G. Q.; Cao, L.; Jiang, L. H.; Xin, Q. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6622. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.056
- (14) Colmati, F.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; Berná, A.; Herrero, E.; Feliu, J. M. *Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 379. doi: 10.1039/B802160K
- (15) Hitmi, H.; Belgsir, E. M.; Léger, J. M.; Lamy, C.; Lezna, R. O. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 407. doi: 10.1016/0013-4686(94)80080-4
- (16) Iwasita, T.; Pastor, E. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 531. doi: 10.1016/0013-4686(94)80097-9
- (17) Xia, X. H.; Liess, H. D.; Iwasita, T. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *437*, 233. doi: 10.1016/S0022-0728(97)00404-X
- (18) Chang, S. C.; Leung, L. W. H.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6013. doi: 10.1021/j100378a072
- (19) Hable, C. T.; Wrighton, M. S. *Langmuir* **1993**, *9*, 3284. doi: 10.1021/la00035a085
- (20) Fujiwara, N.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *472*, 120. doi: 10.1016/S0022-0728(99)00282-X
- (21) Neto, A. O.; Giz, M. J.; Perez, J.; Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A272. doi: 10.1149/1.1446080
- (22) Léger, J. M. *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 767. doi: 10.1023/A:1017531225171
- (23) Colmati, F.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; Berná, A.; Herrero, E.; Feliu, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9114. doi: 10.1039/B907250K
- (24) de Souza, J. P. I.; Rabelo, F. J. B.; de Moraes, I. R.; Nart, F. C. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 17. doi: 10.1016/S0022-0728(96)01019-4
- (25) Santos, V. P.; Tremiliosi-Filho, G. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554*, 395. doi: 10.1016/S0022-0728(03)00311-5
- (26) Santos, V. P.; Del Colle, V.; de Lima, R. B.; Tremiliosi-Filho, G. *Langmuir* **2004**, *20*, 11064. doi: 10.1021/la040001v
- (27) Pacheco Santos, V.; Del Colle, V.; de Lima, R. B.; Tremiliosi-Filho, G. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2376. doi: 10.1016/j.electacta.2006.08.044
- (28) Bergamaski, K.; Gonzalez, E. R.; Nart, F. C. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4396. doi: 10.1016/j.electacta.2008.01.060
- (29) de Souza, J. P. I.; Queiroz, S. L.; Bergamaski, K.; Gonzalez, E. R.; Nart, F. C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9825. doi: 10.1021/jp014645c
- (30) Sun, S.; Halseid, M. C.; Heinen, M.; Jusys, Z.; Behm, R. J. *J. Power Sources* **2009**, *190*, 2. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.073
- (31) He, Q.; Shyam, B.; Macounova, K.; Krttil, P.; Ramaker, D.; Mukerjee, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8655. doi: 10.1021/ja301992h
- (32) Tang, Y.; Wu, Y.; Wang, Z. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, E133. doi: 10.1149/1.1353575