

2001-11-28

Adsorption and Oxidation of Methanol on Pt and Sb, S Modified Pt Electrodes Using Cyclic Voltammetry and EQCM

Guo-liang CHEN

Sheng-pei CHEN

Heng Lin

Xing-hong ZHENG

Shi-gang SUN

Recommended Citation

Guo-liang CHEN, Sheng-pei CHEN, Heng Lin, Xing-hong ZHENG, Shi-gang SUN. Adsorption and Oxidation of Methanol on Pt and Sb, S Modified Pt Electrodes Using Cyclic Voltammetry and EQCM[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2001 , 7(4): 452-458.

DOI: 10.61558/2993-074X.1438

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol7/iss4/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2001)04-0452-07

Pt 及其修饰电极上甲醇吸附和氧化的 CV 和 EQCM 研究

陈国良¹, 陈声培², 林珩¹, 郑杏红¹, 孙世刚^{2*}

(1. 漳州师范学院化学系, 福建 漳州 363000; 2. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 运用电化学循环伏安和石英晶体微天平 (EQCM) 研究了 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中甲醇在 Pt 电极和以 Sb, S 不可逆吸附原子修饰的 Pt (Pt/Sb_{ad} 和 Pt/S_{ad}) 电极上的吸附和氧化过程. 结果表明甲醇的氧化与电极表面氧化物有着极其密切的关系. Pt 电极表面 Sb 吸附原子能在较低的电位下吸附氧, 可显著提高甲醇电催化氧化活性. 与 Pt 电极相比较, Sb 吸附原子修饰的 Pt 电极使甲醇氧化的峰电位负移了 0.13 V. 相反, Pt 电极表面 S 吸附原子的氧化会消耗表面氧化物, 抑制了甲醇的电氧化. 本文从表面质量变化提供了吸附原子电催化作用的新数据.

关键词: 石英晶体微天平; Pt 电极; 修饰电极; 甲醇

中图分类号: O646.54; O 433

文献标识码: A

研究甲醇的电化学吸附、脱附和氧化, 不仅具有表面分子过程等基础理论研究意义, 而且可为直接燃料电池和电有机合成等方面的应用提供依据^[1,2]. 以亚单层吸附原子修饰的电极可以方便地改变电极表面 (几何、电子) 的结构, 从而改变电极的催化活性^[3,4]. Sb 和 S 能在开路条件下不可逆地吸附于铂电极表面, 结合电化学剥离方法可方便地制备不同覆盖度的 Pt/Sb_{ad} 和 Pt/S_{ad} 电极. 电极表面由于 Sb 的吸附而对有机小分子的氧化具有明显的催化效应, 因而以 Sb 修饰的电极受到了极大的关注^[5,6]. 电化学石英晶体微天平 (EQCM)^[7,8] 是一种表面分析新方法, 可检测电极表面纳克级的质量变化, 而且还能和电量变化相结合计算出电极表面物种的价态变化, 为研究电极表面过程提供了十分有用的信息. 然而, 迄今只有少数文献报道了应用 EQCM 研究甲醇^[9] 和葡萄糖^[9,10] 分子在 Pt 电极上的氧化, 对在 Sb、S 修饰的 Pt 电极上甲醇氧化的研究至今尚未见报道. 我们曾用原位红外反射光谱、EQCM 和 CV 等方法研究了酸性和碱性介质中乙醇在 Pt、nmr-Pt/GC 及其修饰电极上吸附和氧化^[11~14]. 本文报道用 CV 和 EQCM 等技术, 研究甲醇在多晶 Pt 和以 Sb 及 S 吸附原子修饰的 Pt 电极上的吸附

收稿日期: 2001-05-17

* 通讯联系人: 孙世刚, E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (29833060), 教育部博士点专项科研基金 (1999038403) 和福建省教委科研基金资助项目

和氧化,获得了表面质量变化的新数据.

1 实验部分

电化学循环伏安实验(CV)采用 M270 软件控制的 PARC-263A 型(EG&G)恒电位仪在三电极玻璃电解池中进行. 扫描速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 对电极为 Pt 黑电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE). EQCM 实验在 QCA917 型 EQCM 仪(SEIKO EG&G 公司)上进行,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 石英晶体铂电极(SEIKO EG & G),基频 $f_0 = 9 \text{ MHz}$ (溶液中 $f_0 = 8.87 \text{ MHz}$),几何面积约为 0.2 cm^2 . 根据 Sauerbrey 方程^[7],当频率变化 ($\Delta f < 2\% f_0$) 时, Δf (Hz) 与电极表面质量变化 Δm (g cm^{-2}) 关系如下:

$$\Delta m = -S \Delta f$$

式中 S 为质量灵敏因子,在溶液中 $S = 5.62 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$. 实验前通高纯氮气 20 min 以除去溶液中的氧,测试时液面以高纯氮气保护. 实验在室温下进行. 溶液由分析纯甲醇、NaOH、 Na_2S 、 Sb_2O_3 , 优级纯硫酸和超纯水 ($k = 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 配制. Sb (III) 或 S (II) 溶液是将 Sb_2O_3 溶于热浓硫酸中或将 Na_2S 溶于 NaOH 溶液中配制而成.

Sb 或 S 修饰的实验步骤如下: Pt 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液于 $-0.25 \sim 1.25 \text{ V}$ 电位区间经循环伏安扫描至稳定后,移到 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Sb}^{3+} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{S}^{2-} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中,在不施加电位情况下,浸渍 10 min 后取出,用超纯水冲洗后转移到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的电解池中,于低电位范围内 ($-0.25 \sim 0.1 \text{ V}$) 进行电化学还原,以便形成吸附 Sb 或 S 原子. 然后再转入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中进行电催化研究.

2 结果与讨论

2.1 甲醇在 Pt 电极上的电氧化

图 1 给出 Pt 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 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 1(a)可观察到,在 -0.25 V 至 0.1 V 的氢吸脱附电位区间,由于甲醇的存在,氢在 Pt 电极上的吸脱附电流几乎完全被抑制,说明在低电位时甲醇或其解离产物会吸附在电极表面抑制氢的吸脱附,同时也抑制了 H_2O 在 Pt 电极表面的吸附. 第一周正向电位扫描中甲醇的氧化在 0.58 和 1.14 V 给出二个氧化电流峰(I 和 II),其峰电流分别为 15.0 和 $5.78 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. 众多作者^[15]运用电化学原位红外光谱检测到甲醇在 Pt 电极上氧化可产生多种中间物种,如 CO 、 HCHO 、 HCOOH 、 HCOOCH_3 等,其最终产物为 CO_2 . 当前要将峰 I 和 II 指认为某中间物种的氧化仍相当困难. 事实上醇的氧化与 Pt 表面生成不同的氧物种密切相关. Li 等人^[16]的研究结果指出,不同的醇在不同电位区间于 Pt 电极表面氧化形成的各种物种,都导致给出如图 1a 中的电流峰 I 和 II,但其峰值大小随着分子结构的不同而改变. 电位负向回扫时,首先在 0.52 V 附近出现 Pt 电极表面氧物种的还原电流峰,但还原电量明显要比溶液中没有甲醇(图略)时的小,说明甲醇的氧化消耗 Pt 电极表面的吸附氧物种,进而推测甲醇的氧化要有表面吸附氧物种参与. 紧接着在 0.42 V 出现

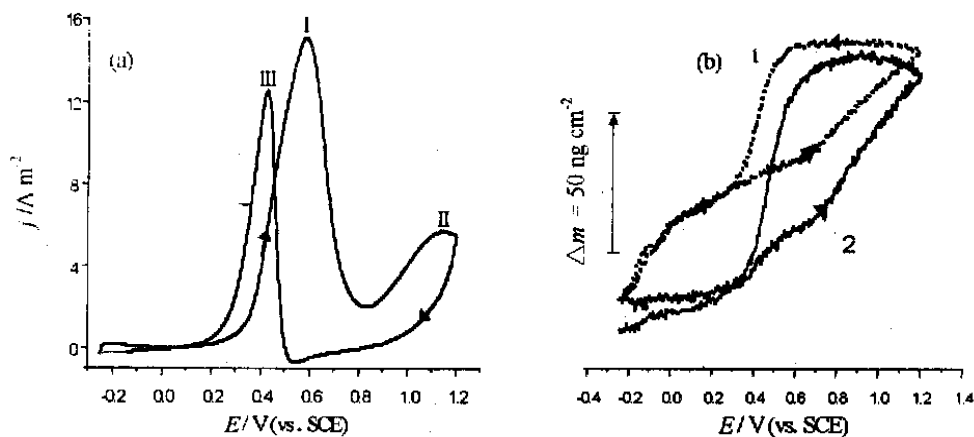


图 1 Pt 电极在 0.1 mol L^{-1} 甲醇 $0.1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线 (a) 和 Δm 曲线 (b)

Fig. 1 Cyclic voltammogram (a) and Δm variation (b) of Pt electrode in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution, sweep rate 50 mV s^{-1}

一个甲醇的氧化电流峰 III, 峰电流为 12.5 A m^{-2} .

从图 1(b) 电极表面质量变化 (Δm) 曲线可以看到, 当电位小于 0.3 V 时, Δm 几乎保持不变, 与 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中相同电位区间内 Pt 表面质量增加相比较 (图 1(b) 中虚线 1), 则可证明甲醇解离产物在电极上的吸附抑制了 H_2O 的吸附^[17,18]. 进一步升高电位, Δm 开始增大, 至 $E < 0.5 \text{ V}$, Pt 电极表面尚未见有明显氧化, 此时, 表面质量增加的主要原因可能是电极表面部分解离产物氧化脱附后甲醇再吸附的结果. 当 $E > 0.50 \text{ V}$ 时, Pt 表面开始氧化, 促使甲醇的氧化加速, 即 E 从 0.5 扫到 1.2 V , 其表面质量共增加 60.5 ng cm^{-2} . 此时表面质量的增大既有甲醇氧化、再吸附的贡献也有 Pt 表面氧化产生吸附氧物种的贡献. 原位红外光谱检测到甲醇的氧化产物和中间体主要为 CO_2 、 CH_xO ($x = 0 \sim 3$)^[12,13]. 当氧化产物 CO_2 等从表面脱附后, 溶液中的甲醇又会重新吸附在电极表面氧化, Δm 不会因为甲醇的进一步氧化而突然减少. 这表现在负向电位扫描从 1.20 到 0.60 V , Δm 基本保持恒定, 与 CV 曲线中氧化还原电流相对应. 但进一步降低电位使以 Pt 表面氧物种还原脱附, 则电极表面质量减少, Δm 也同时减小. 在 $E < 0.10 \text{ V}$ 区间并未出现类似 Pt 电极在 H_2SO_4 溶液中 H 取代 H_2O 吸附导致表面质量减少的过程, 且 Δm 仅保持很小幅度的下降趋势, 说明 Pt 表面有甲醇再吸附. 另外还可观察到电位循环一周后 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的终点频率与起点频率重复 (即表面质量不变), 而在含甲醇的溶液终点频率比起点频率增大 1.9 Hz (即表面质量减少 10.1 ng cm^{-2}), 证明了表面吸附物 (或解离碎片) 比起点少的推测.

2.2 甲醇在 Pt/Sb_{ad} 电极上的电氧化

图 2 为 Pt/Sb_{ad} 电极在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 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 CV 曲线可观察到, 其第一周电位扫描的氧化电流峰 I 之峰电位为 0.45 V , 比 Pt 电极上甲醇的氧化峰电位 (I) 负移了 0.13 V ,

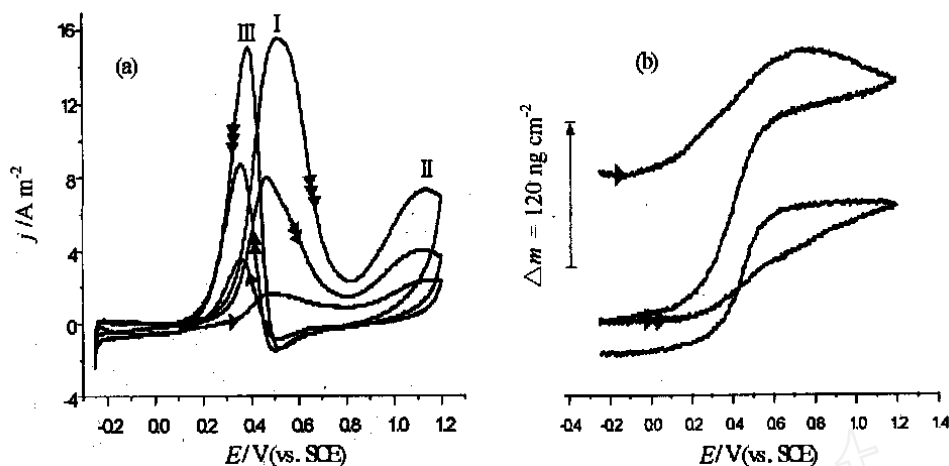


图2 Pt/Sb_{ad}电极在0.1 mol L⁻¹甲醇-0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄溶液中的CV曲线(a)和 Δm 曲线(b)

Fig. 2 Cyclic voltammogram(a) and Δm variation (b) of Pt electrode in 0.1 mol L⁻¹ CH₃OH + 0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution, sweep rate 50 mV s⁻¹

峰型变宽,峰电流降为 $1.6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。与图1(a)相比,在1.11 V附近所观察到电流峰II,其峰II电位负向移动了仅约0.03 V,峰电流却降至 $2.3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。负向电位扫描中,于0.52 V出现了Pt电极表面氧物种的还原峰,紧接着在0.36 V出现甲醇的氧化峰III,峰电位较之图1(a)中的峰III负移了约0.06 V。第2周电位扫描,Pt电极表面吸附的Sb已经部分脱附,峰I的起始氧化电位正移,峰电位正移到0.47 V,峰电流增加到 $8.0 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$,而峰II的峰电位几乎不变,但峰电流却显著增大。负向电位扫描中,峰III的峰电位基本保持不变,但峰电流增加。上述结果说明:Sb在Pt上饱和吸附会催化峰I的氧化(峰电位显著负移),抑制峰II的氧化;而当Sb部分脱附后,表征甲醇氧化的峰I峰电位会朝正向移动,但峰II的电流显著增大。这可能是因为Sb的吸附是1个Sb吸附原子占3个Pt表面位,所以即使在饱和吸附情况下Sb也没有完全覆盖Pt表面,又由于Sb能在较低的电位下氧化,而使电极表面能在较低电位下产生氧物种,导致甲醇在电极上的氧化提前。但Sb原子饱和吸附时,对正向氧化的第2个氧化峰和反向氧化的峰III有很大的抑制作用。

图2(b)示出,在-0.25~1.20 V电位区间循环扫描中,从-0.25到0.0 V,电极表面质量变化(Δm)基本保持不变,与图1(b)相似。不同的是当 $E > 0.1 \text{ V}$ 时, Δm 开始上升,可归因于Pt电极表面吸附的Sb原子开始氧化引起电极表面质量增加,同时由于Sb的氧化提供了甲醇氧化所需的表面氧物种,催化甲醇的氧化。此外,还能观察到电位从0.70 V正扫到1.2 V或从1.2 V负扫到0.6 V时, Δm 呈微弱减小的趋势,这是因为在高电位下电极表面吸附的Sb原子进一步氧化并从电极表面脱附。又从0.6 V负扫到0.2 V, Δm 急剧减小,则是由于Pt电极表面氧物种和Sb氧化物种的还原。经过一周电位扫描后,测得终点频率比起点频率增大

22.5 Hz, 即表面质量减少了 126.3 ng cm^{-2} , 证明在高电位下部分 Sb 氧化物从电极表面脱附引起电极表面质量减少. 其第 2 周与第 1 周电位扫描中的 Δm 变化相似, 仅是 Δm 数值上有所不同而已.

2.3 甲醇在 Pt/ S_{ad} 电极上的电氧化

图 3 示出, Pt/ S_{ad} 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中吸附和氧化的循环伏安(CV)曲线(a)及其和表面质量变化(Δm)曲线(b). 在 Pt/ S_{ad} 电极上, 由于 S 原子的饱和吸附, 其第 1 周电位扫描, 仅在 1.06 V 附近观察到 S 原子的氧化电流峰, 未出现电极表面氧化物种的还原峰, 说明吸附 S 原子的氧化几乎完全消耗了 Pt 电极表面的氧化物种, 使得甲醇在 Pt 上的氧化被完全抑制. 第 2 周正向电位扫描(这时电极表面吸附的 S 原子已经部分脱附, 可从 Δm 曲线(b)得到结论), 于 0.75 和 1.15 V 附近出现两个较大的氧化电流峰(I, II), 峰电流分别为 9.10 和 $7.20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 且在电位负扫中观察到一个对应于 Pt 电极表面氧化物种的小还原峰, 接着在 0.42 V 附近出现甲醇氧化峰 III, 峰电流为 $8.4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. 上述结果说明 S_{ad} 的氧化会消耗 Pt 电极上的氧化物种而抑制甲醇的氧化, 从氧化峰 III 的变化可以进一步说明甲醇的氧化同电极表面氧化物种有着密切的关系. 这是因为在低电位下 S_{ad} 毒化 Pt 电极表面抑制甲醇的氧化, 随着电位升高和扫描次数的增加, S 从 Pt 电极表面氧化逐渐脱附, 从而使得其上氧化物种能参与甲醇的氧化.

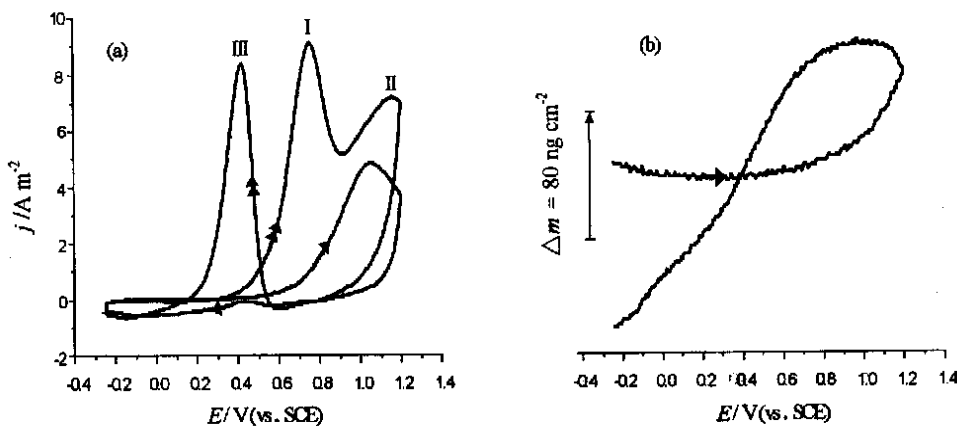


图 3 Pt/ S_{ad} 电极在 0.1 mol L^{-1} 甲醇 + $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线(a)和 Δm 曲线(b)

Fig. 3 Cyclic voltammogram (a) and Δm variation (b) Pt/ S_{ad} electrode in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution, sweep rate 50 mV s^{-1}

在图 3(b)的 Δm 变化曲线中, 对第 1 周正向电位扫描, E 从 $-0.25 \sim 0.6 \text{ V}$, Δm 基本保持不变, 至 0.6 V , Δm 急剧增加. 这与 S_{ad} 的氧化从 0.6 V 开始(从 CV 曲线可以看出)相一致. $E > 0.6 \text{ V}$ 时, 由于 S_{ad} 的氧化吸附氧而使电极表面质量增加, 从 0.6 V 至 1.2 V 相应质量增加了 62.9 ng cm^{-2} . 负向电位扫描中, 虽然没有 Pt 电极表面物种的还原, 但 Δm 仍不断下降, 与

Pt/Sb_{ad}电极上的特征相似,这也是由于S_{ad}氧化物种在电位负移时逐渐从电极表面脱附,使电极表面质量减少.经过一周电位循环后,频率增加了5.7 Hz,对应表面质量减少了31.8 ng·cm⁻²,说明此时表面部分吸附的S原子已从电极表面部分脱附,导致表面质量减少.随后的 Δm 扫描中变化与第1周扫描相似,差别只是 Δm 数值不同而已.

3.3 结 论

采用不可逆吸附方法,以Sb_{ad}和S_{ad}吸附原子修饰Pt电极表面,运用电化学循环伏安(CV)和石英晶体微天平(EQCM)技术研究了酸性介质中甲醇的吸附和氧化,获得了新的实验数据.得到以下结论:

- (1) Pt电极表面Sb修饰原子能在较低的电位下吸附氧,催化甲醇氧化.与未修饰的Pt电极相比,Sb修饰的Pt电极使甲醇氧化的峰电位负移了130 mV.
- (2) S修饰原子的氧化会消耗表面氧物种,抑制甲醇氧化.
- (3) 甲醇氧化与电极表面氧物种有着极其密切的关系.
- (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.

Adsorption and Oxidation of Methanol on Pt and Sb, S Modified Pt Electrodes Using Cyclic Voltammetry and EQCM

CHEN Guo-liang¹, CHEN Sheng-pe², Lin Heng¹, ZHENG Xing-hong¹, SUN Shi-gang²
(1. Dept. of Chem., Zhangzhou Normal College, Zhangzhou 363000, China; 2. State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surfaces, Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: The processes of adsorption and oxidation of methanol on Pt, Pt/Sb_{ad} and Pt/S_{ad} electrodes were studied by using cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The results demonstrated that the oxidation of methanol depends strongly on oxidation states of electrode surface. Sb adatoms on Pt surface can adsorb oxygen at relatively low potentials, and exhibit catalytic effects for methanol oxidation. In contrast to Pt electrodes, the oxidation peak potential of methanol in this case negatively shifted to about 130 mV. In a contrary, the oxidation of S adatoms consumes oxygen species of Pt electrode surface. As a consequence, the oxidation of methanol was inhibited by the presence of S_{ad}. The EQCM studies provided quantitative results of surface mass variation during methanol oxidation, and have thrown new light in elucidating different effects of adatoms Sb_{ad} and S_{ad} on Pt electrode surface towards methanol oxidation.

Key words: EQCM, Pt, Sb_{ad}, S_{ad}, Methanol

References :

- [1] Lin W F, Wang J T, Savinell R F. On-line FTIR spectroscopic investigations of methanol oxidation in a direct methanol fuel cell[J]. J. Electrochem. Soc. , 1997 , 144: 1 917.
- [2] Fan Q, Pu C, Smotkin E S. In situ Fourier transform infrared diffuse reflection spectroscopy of direct methanol fuel cell anodes and cathodes[J]. J. Electrochem. Soc. , 1996 , 143: 3 053.
- [3] Watanabe M, Furuya Y, Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms part XIII. Preparation of ad-electrodes with tin ad-atoms for methanol, formaldehyde and formic acid fuel cells[J]. J. Electroanal. Chem. , 1985 , 191: 367.
- [4] Jansen M M P, Moolhuysen J. Platinum-tin catalysts for methanol fuel cells prepared by a novel immersion technique, by electrocodeposition and by alloying[J]. J. Electrochim. Acta , 1976 , 21: 861; Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methanol fuel cells[J]. J. Electrochim. Acta , 1976 , 21: 869.
- [5] Sun S G, Lipkowski J, Altounian Z. Electrocatalytic oxidation of formic acid and methanol at the amorphous Pt₆₆ Sb₃₄ electrode[J]. J. Electrochem. Soc. , 1990 , 137: 2 443.
- [6] Herrero E, Feliu J M, Aldaz A. Poison formation reaction from formic acid on Pt(100) electrodes modified by irreversibly adsorbed bismuth and antimony[J]. J. Electroanal. Chem. , 1994 , 368: 101.
- [7] Bruckenstein S, Shay M. Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution[J]. Electrochim. Acta , 1985 , 30: 1 295.
- [8] Wu Q H, Sun S G, Xiao X Y, et al. An EQCM study of Sb adsorption and coadsorption with CO on Pt electrode in perchloric acid solutions[J]. Electrochim. Acta , 2000 , 45: 3 683.
- [9] Wilde C P, Zhang M. Oxidation of glucose at electrodeposited platinum electrodes[J]. J. Electroanal. Chem. , 1992 , 340: 241.
- [10] Wilde C P, Zhang M. Oxidation of glucose at electrodeposited platinum electrodes in alkaline solution[J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans. , 1993 , 89: 385.
- [11] Chen G L, Sun S G, Chen S P, et al. Studies of Adsorption and oxidation of ethanol on nm Pt/ GC electrode I. Cyclic Voltammograms and In-situ FTIR spectroscopic in Alkaline media [J]. Electrochemistry , 2000 , 4: 406.
- [12] Chen G L, Chen S P, Zhou Z Y, et al. Adsorption and oxidation of ethanol on nm Pt/ GC electrode II. EQCM and In-situ FTIR spectroscopic studies in acid media [J]. Electrochemistry , 2001 , 1: 96.
- [13] Chen G L, Sun S G, Chen S P, et al. In-situ FTIR spectroscopic studies of electrocatalytic oxidation of CH₃CH₂OH on Sb modified nm Pt/ GC electrode[J]. Chinese J. of Applied Chem. , 2001 , 6: 432.
- [14] Chen G L, Chen S P, Zhou Z Y, et al. Adsorption and oxidation of ethanol on Pt and Sb, S modified Pt electrode using cyclic voltammetry and EQCM[J]. ACTA CHIMICA SINICA. , 2001 , 8: 1 253.
- [15] Zhou W, Wang J Y, Sheng H T, et al. Study on anodic oxidation of methanol by an in situ FTIR transmission differential spectroscopy method[J]. ACTA CHIMICA SINICA. , 2000 , 11: 1 447.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.