

2003-02-28

An EQCM Study of Water Adsorption and Oxidation on Pt Electrodes in Sulfate Acid Solutions

Heng LIN

Sheng-pei CHEN

Jin-mei LIN

Ai-lan LIN

Guo-liang CHEN

Recommended Citation

Heng LIN, Sheng-pei CHEN, Jin-mei LIN, Ai-lan LIN, Guo-liang CHEN. An EQCM Study of Water Adsorption and Oxidation on Pt Electrodes in Sulfate Acid Solutions[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(1): 47-53.

DOI: 10.61558/2993-074X.1483

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss1/9>

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(2003)01-0047-07

硫酸溶液中 Pt 电极表面过程的 EQCM 研究

林 珩*¹, 陈声培², 林进妹¹, 林爱兰¹, 陈国良¹

(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: 应用电化学循环伏安和石英晶体微天平(EQCM)方法研究了 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中 Pt 电极表面的吸附和氧化过程。从电极表面质量变化的结果分析, 可认为正向电位扫描时氢区表面质量的增加是由于水分子取代 H_{ad} 引起的, 而双电层区的质量增加则是由于水的吸附模式逐渐由氢端吸附转向氧端吸附所致。根据频率变化和电量数据, 进一步推算出水在双电层区是以低放电吸附形式出现的, 1 mol Pt 原子和水分子只发生 0.054 mol 的电荷转移。本文结果可为认识 Pt 电极表面过程提供定量的新数据。

关键词: 电化学石英晶体微天平; Pt 电极; 水; 表面过程

中图分类号: O 646.54; O 433

文献标识码: A

水分子对电极/电解质水溶液界面的双电层结构以及发生在双电层中的各种电极过程都有着深刻的影响。众多作者采用多种实验技术(如原位红外(FTIR)^[1]、X 射线散射(XRS)^[2]和电化学石英晶体微天平(EQCM)^[3,4]等研究了水在电极表面的吸附, 取向和结构。Iwasita 等人^[5]用 FTIR 反射吸收光谱研究了 Pt(111) / $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 界面水分子结构随电位的变化, 认为 Pt 在该体系的 PZC 是 0.35 V 。当电位由负跨越 PZC 向正移时, 水分子以 H 端朝向电极转化为以 O 端吸附于电极表面。Shimazu 和 Kita^[6]应用 EQCM 原位技术研究了 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中水在 Pt 电极上的吸附, 认为正向电位扫描中氢区和双电层区质量的增大主要是由于水在 Pt 电极表面吸附引起的, 但此观点与 Watanabe 等^[7]的结论并不完全一致。Watanabe 在测量双电层区单位面积质量变化与其电量之间关系时发现, Pt 电极上双电层区的质量变化应归因于特性吸附或 SO_4^{2-} 或 HSO_4^- 离子的共吸附, 而不是水的吸附。Glauguen 等^[8]用 EQCM 研究了酸性和碱性介质中 Pt 电极上氢的欠电位沉积, 认为酸性溶液中 SO_4^{2-} 或 HSO_4^- 离子的特性吸附不是由于频率变化引起。此外, 还观察到在 HClO_4 和 H_2SO_4 溶液中, 电极的电化学预处理对氢区频率响应有很大的影

收稿日期: 2002-09-16, 修订日期: 2002-11-04

* 通讯联系人, (86-596) 2591240, E-mail: cheng1259@263.net

国家自然科学基金(29833060), 福建省教委科研基金(K2001101)项目资助

响 可见每个研究小组对水分子和阴离子在电极表面的吸附和氧化过程的认识并不一致 本文联用 CV 和 EQCM 方法,从定量的角度研究了 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中铂电极表面过程随电位的变化,为加深认识水在多晶铂表面上吸附和氧化过程提供了新的数据

1 EQCM 原理

电化学石英晶体微天平是一种多功能研究电极表面过程的方法 其测量原理乃依据石英晶振频率随电极表面质量纳克级变化存在线性关系而进行的 可用于研究水、有机分子等在电极上发生吸脱附、氧化还原等反应过程 由于 EQCM 能同时测量电极表面质量、电流和电量随电位的变化,从而可以定量地研究电化学反应机理以及电极表面微结构的变化

根据 Sauerbrey 方程^[9],当与电极相接触的溶液粘度和密度保持不变时,单位面积上电极表面质量变化 m ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)与晶振频率变化 f (Hz)之间变化关系如下式所示:

$$m = -S f \quad (1)$$

式中, S 为质量灵敏度因子,相当于晶振频率每改变 1 Hz 时,电极上单位面积的质量变化,本实验中 S 为 $5.62 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$. $f = f - f_0$,为石英晶振频率变化值, f_0 表示石英晶体的基频

电化学体系中引起质量变化的往往是氧化还原反应,与此对应的两个基本参数是电量 Q (C/cm^2)和电流 j (A/cm^2). 根据 Faraday 定律:

$$m = Q M / (nF) \quad (2)$$

结合式(1),即得电量与频率变化之间关系:

$$-f = (M / nSF) Q \quad (3)$$

$$\text{或 } M / n = (-f / Q) S F \quad (4)$$

式中 M 表示吸附物质的摩尔质量, n 是电子的转移数, F 是法拉第常数, f / Q 是单位电量上频率的改变量 据式(3)以 f 对 Q 作图,从直线斜率可得 (M / n) 值,此即电极表面每 1 mol 电子转移时引起的表面质量变化量 利用 (M / n) 的值还可以确定电极表面沉积物种和脱附物种的摩尔质量,为判断电极反应机理提供丰富的信息

2 实 验

电化学循环伏安实验(CV)采用 M 270 软件控制的 PARC-263A 型(EG&G)恒电位仪,三电极玻璃电解池,研究电极为 Pt 电极,对电极为铂黑电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),扫描速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. EQCM 实验采用 QCA 917 型 EQCM 仪(SEIKO EG&G 公司),通过 M 270 软件和 GP B 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),几何面积约为 0.2 cm^2 ,基频 $f_0 = 9 \text{ MHz}$,如置于溶液中,则 $f_0 = 8.87 \text{ MHz}$ 实验中使用的电极均预先在 H_2SO_4 溶液中进行循环电位扫描直到给出稳定的 CV 曲线 实验在室温下进行,实验前通高纯氮气 20 min 以除去溶液中的氧和 CO_2 ,测试过程中液面由高纯氮气氛围保护 溶液由硫酸(A. R. 广西西陇化工厂)和 M ili-Q 超纯水($k = 18 \text{ M} \Omega \cdot \text{cm}$)配制;所用玻璃器皿包括容量瓶、移液

管、电解池等使用前均用铬酸洗液浸泡,再用 Milli-Q 超纯水($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)充分清洗. 电化学实验数据用 EG&G 的 M 270 程序进行积分等处理, 然后用 Origin 6.1 软件对所得结果作图

3 结果与讨论

3.1 多晶 Pt 电极在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的 CV 行为

图 1 是 Pt 电极在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中吸附和氧化的循环伏安(CV)曲线. 根据 CV 曲线的变化可以分为 3 个电位区间, 即 -0.25 V 到 0.1 V 的氢吸脱附区, 0.1 V 到 0.5 V 的双电层区和 0.5 V 到 1.2 V 的氧化区. 在氢区, 可以看到两个氢吸脱附电流峰, 在双电层区, 只有双电层充电电流, 而在氧化区有一个宽的 Pt 氧化电流峰和电流平台. 应指出, 单从 CV 曲线无法分辨随着电位的变化, 水在 Pt 电极表面经历了什么样的吸附状态及其转变.

对图 1 CV 曲线进行电量积分得到: 正向电位扫描时, 氢区和氧区的电量分别为 $Q^{\text{H}}=391.0\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $Q^{\text{O}}=946.5\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. 负向电位扫描时, 氧的还原电量为 $Q^{\text{O}^{\ominus}}=895.0\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. 据 $N_{\text{Pt}}=Q_{\text{H}}/nF$ (N_{Pt} 为每 cm^2 Pt 电极表面的活性位数), 可得 $N_{\text{Pt}}=4.05\times 10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. 即每 cm^2 Pt 表面有 $4.05\times 10^{-9}\text{ mol}$ 个 H 原子的吸附. 以 $210\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 为基准, 进一步计算得出 EQCM Pt 电极的粗糙度为 $391.0/210=1.86$.

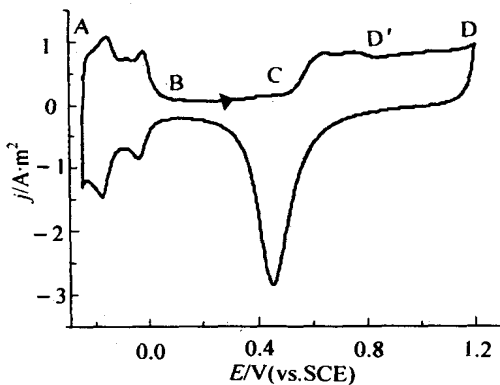


图 1 Pt 电极在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线

Fig. 1 Cyclic voltammogram of Pt electrode in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ solution, sweep rate $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

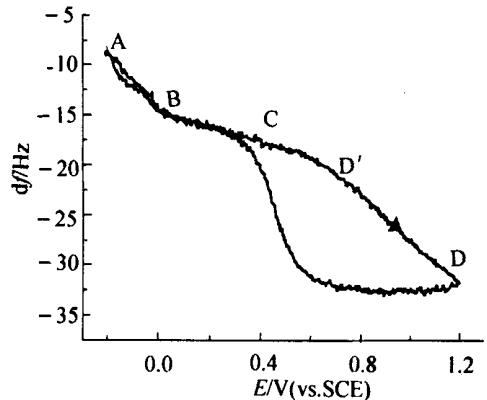


图 2 Pt 电极在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的频率变化(df)曲线

Fig. 2 The frequency variation (df) of Pt electrode in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ solution, sweep rate $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

3.2 Pt 电极表面过程 EQCM 研究

图 2 给出 Pt 电极在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的频率变化值(df)随电位变化曲线. 如图, 对正向电位扫描, 也可将 CV 曲线分为 3 个电位区间, 即 A-B, B-C, C-D, 并依次指认为对应于氢吸脱附区、双电层区和氧化区. 每个电位区间都有不同的频率变化特征, 说明发生了不

同的表面过程。

从图 2 还可观察到: 经过一周期的电位扫描循环后, Pt 电极的振动频率都回到起始值, 说明在给定电位区间内经循环扫描后, Pt 电极表面质量没有发生变化。F. Gloaguen 等^[8]运用 E-QCM 研究了酸性介质中 Pt 电极上氢的吸附和阴离子吸附, 认为氢吸脱附电位区(0.05 V ~ 0.4 V vs HESS)的质量变化是由于水分子取代 H_{ad} , 而双电层区(0.4 V ~ 0.8 V vs HESS)的质量变化则是由于阴离子吸附所引起。从图 2 中 df 曲线的变化不难推测, 正向电位扫描中氢脱附电位区间的频率减少 7.0 Hz(电极表面质量相应增加 $39.4 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$), 意味着电极表面确有 H_2O 分子取代 H_{ad} 的吸附。当电位正向扫描至双电层区, 电量基本不变, 但频率继续下降, 即表面质量进一步增加, 说明 H_2O 分子的吸附在此电位区间仍在进行^[8]。进一步升高电位, Pt 表面开始氧化(或发生氧的吸附), 表面质量增加了 $76.6 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而 df 相应减小 13.5 Hz。负向扫描时, 当电位从 1.2 V 扫至 0.55 V, 频率基本恒定, 低于 0.55 V, Pt 电极表面氧化物开始还原, 频率很快上升; 继续负扫, 又发生 H_{ad} 取代 Pt 电极表面的 H_2O 分子吸附物种, 表面质量减小, 回到起始频率。

又据图 2, 各区间的频率变化依次为, $(df)_{A-B} = -6.4 \text{ Hz}$, $(df)_{B-C} = -2.74 \text{ Hz}$ 及 $(df)_{C-D} = -13.4 \text{ Hz}$ 。设以 M_A, M_B, M_C, M_D 依次表示与图 2 中 A, B, C, D 各点相对应的吸附物种摩尔质量, 其中 $M_A (= 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$ 代表 Pt 表面吸附氢的摩尔质量^[8], Conway 和 Jerkiewicz^[10]认为电极电位较负时, 溶液中的 H_3O^+ 和 $H_9O_4^+$ ($H^+ \cdot 4H_2O$) 会释放出 H^+ 并于电极上形成电吸附 H, 即:



据式(3) $m = -S \cdot f$ ($S = 5.62 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$), 可得:

$$(M_{i+1} - M_i) \times N_{Pt} = -S \cdot (df)_{(i+1)-i} \quad (6)$$

$$\text{即 } M_{i+1} = (-S \cdot (df)_{(i+1)-i} / N_{Pt}) + M_i \quad (7)$$

将 $(df)_{A-B} = -6.4 \text{ Hz}$, $(df)_{B-C} = -2.74 \text{ Hz}$ 及 $(df)_{C-D} = -13.4 \text{ Hz}$,

$N_{Pt} = 4.05 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 及 $M_A = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 代入上式分别得到 $M_B = 9.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$M_C = 13.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_D = 32.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

利用自行设计的软件图 1 CV 曲线积分, 得到的电量(Q)对图 2 相应电位(E)下的频率变化(df)作图, 然后再分别对各区间的 df, Q 进行线性回归, 所得结果(见图 3)与文献^[8]报道一致。图中同时标出各区间对应于每 Faraday 电量的电极表面质量改变量。图 3 包含 4 个区间(I, II, III 和 IV), 由式 4 可知它们分别表示 4 个不同的 M/n 值, 意味着 Pt 电极表面经历了 4 个不同的表面过程。图 4 示出由图 1 CV 曲线积分得出的 $Q \sim E$ 曲线。据此可测得各转折点的电位分别为 0.10, 0.50 和 0.83 V, 其中 0.10 和 0.50 V 分别是氢区与双电层区及双电层区与氧化区的电位转折点, 鉴于 0.83 V 转折点落在氧化区中, 从而可进一步将图 2 中的 C-D 过程分为 C-D 和 C-D' 2 个过程。以上 4 个区间的斜率(df/Q)分别为 -1.90×10^4 , -1.30×10^5 , -1.22×10^4 和 $-1.52 \times 10^4 \text{ Hz} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ 。据式(1) $M/n = (-df/Q) \cdot F \cdot S$ 计算, 得到各个区间的 M/n 值分别为 10.30(氢区), 70.40(双电层), 6.50 和 8.24(氧化区)。由此可知对

电极上 1 mol 电子的转移在氢区引起质量变化为 10.30 g mol^{-1} , 在双电层区为 70.40 g mol^{-1} , 在氧化区为 6.50 g mol^{-1} 和 8.24 g mol^{-1} 。这更进一步地证明了在电位正向扫描的过程中, H_2O 分子取代 H 的吸附结论

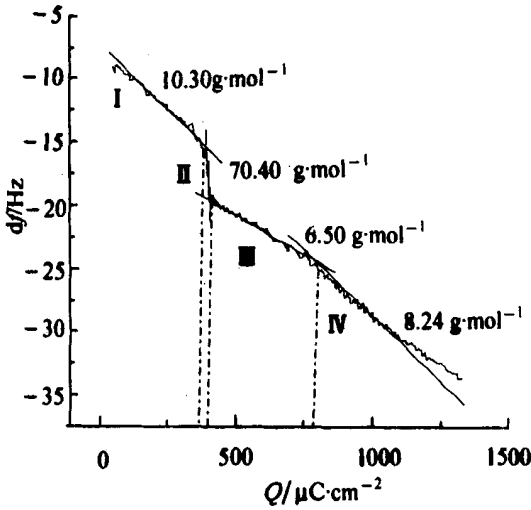


图 3 Pt 电极上的 $df \sim Q$ 曲线

Fig 3 Plot of df vs Q on Pt electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution, sweep rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

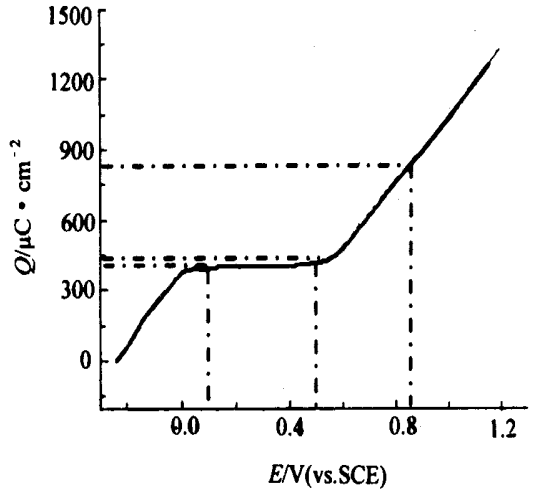


图 4 Pt 电极上的 $Q \sim E$ 曲线

Fig 4 Plot of Q vs E on Pt electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution, sweep rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

有趣的是, 双电层区 M/n 值特别大, 由双电层 $M/n = 70.4$, 将 $M = M_C - M_B = 13.6 - 9.8 = 3.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 代入, 得到 $n = 0.054$, 说明在双电层区内 1 mol Pt 原子和水分子只发生 0.054 mol 的电荷转移。这可能是由于随着电位变化, 水的吸附模式逐渐由氢端吸附转向氧端吸附, 虽引起表面质量增加但只发生非常小的电荷转移。在 C-D 区, 依次发生 2 个氧化过程, 第 1 过程(C-D)的 $M/n = 6.5$, 此时的电极很可能氧化生成 OH^- (O^-), 因为按此计算得到的 $M/n = 5$ 与实验非常接近。第 2 过程(D-D)的 $M/n = 8.24$, 似可归因为表面氧化物种的进一步氧化, 生成了更复杂的氧化物。这一点可由负向电位扫描中, Pt 表面氧化物种还原电流峰电位随电位扫描上限增加而负移的实验事实得到佐证(图略)。

4 结 论

应用电化学循环伏安(CV)法和石英晶体微天平(EQCM)技术研究了 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中 Pt 电极表面过程随电位的变化, 结果表明:

- 1) 正向电位扫描中氢区表面质量增加是由于水分子取代 H_{ad} , 而双电层区则是由于水的吸附模式逐渐由氢端吸附转向氧端吸附所引起
- 2) 水在双电层区间是以低放电吸附的, 1 mol Pt 原子和水分子只发生 0.054 mol 的电荷转移

3)EQCM 可提供电极表面质量变化的定量结果,有助于深入认识电化学反应机理及电极表面微结构的变化。

An EQCM Study of Water Adsorption and Oxidation on Pt Electrodes in Sulfate Acid Solutions

LI N Heng¹, CHEN Sheng-pei², LI N Jin-mei¹, LI N Ai-lan¹, CHEN Guo-liang¹

(1. Department of Chemistry, Zhangzhou Normal College, Zhangzhou 363000, China,

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Simultaneous frequency and current responses during potential cycling of Pt electrode were measured in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution by using EQCM. Quantitative analysis of the mass change revealed that the increase of mass in the hydrogen and double-layer regions in a positive-going potential scan was due to water adsorption on the Pt electrode, further calculation indicated that water molecules adsorbed on Pt electrode in the double-layer regions through a low discharge quomodo. The EQCM studies provided quantitative results of surface mass variation during water adsorption and oxidation, and have thrown new light in elucidating the structure of double-layer between electrode and solution.

Key words: EQCM, Pt electrode, Water, Surface process

References:

- [1] ZHANG Jiu-Jun (张久俊), LU Jun-Tao (陆君涛), FENG Zi-Gang (冯子刚), et al. In-situ FTIR reflection-absorption spectroscopic study of water on and near Pt electrode surface [J]. Acta Physicochimica Sinica (物理化学学报), 1990, 6: 318~ 32
- [2] Toney M. F., Howard J. H., Richer J. Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrolyte interface [J]. Nature, 1994, 368: 44~ 49
- [3] Shimazu K., Kita H. J. In-situ measurements of water adsorption on a platinum electrode by an electrochemical quartz crystal microbalance [J]. J. Electroanal Chem., 1992, 341: 361~ 369
- [4] Visscher W., Gootzen J. F. E., Cox A. P. Electrochemical quartz crystal microbalance measurements of CO adsorption and oxidation on Pt in various electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43: 533~ 539

- [5] Iwasita K, Xia X H. Adsorption of water at Pt(111) electrode in HClO_4 solutions. The potential of zero charge[J]. J. Electroanal Chem., 1996, 411: 95~ 103.
- [6] 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~ 367.
- [7] Watanabe M, Uchida H, Ikeda N. Electrochemical quartz-crystal microbalance study of copper ad-atom on gold and platinum-electrodes. I. Adsorption of anions in sulfuric-acid[J]. J. Electroanal Chem., 1995, 380: 255~ 261.
- [8] 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~ 192.
- [9] Bruckenstein S, Shay M. Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution[J]. Electrochim. Acta, 1985, 30: 1 295~ 1 301.
- [10] Jerkiewicz G, Zolfaghari A. Comparison of hydrogen electroadsorption from the electrolyte with hydrogen adsorption from the gas phase[J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 1 240~ 1 249.