

EQCM 技术对电化学振荡机理的探索

王芳, 吴霞琴, 金龙, 李和兴

(上海师范大学 生命与环境科学学院, 上海 200234)

摘要: 利用石英晶体微天平技术对 H_2O_2 在硫酸、高氯酸和盐酸等酸性介质中铂电极上还原反应产生的电化学振荡行为进行了较为系统的研究, 得到了对应于 H_2O_2 还原过程中两类不同电流振荡的频率响应曲线, 讨论了可能的电化学振荡机制。

关键词: 电化学振荡; 石英晶体微天平; 过氧化氢; 酸性溶液

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2001)02-0053-05

0 引言

石英晶体微天平技术^[1](EQCM)自80年代中叶诞生以来, 备受电化学和电分析化学工作者的瞩目。其中, 最引人注目的是其高质量响应灵敏度, 即通过测量电化学反应过程中电极表面的质量变化, 或是反应物或产物在电极表面的直接吸脱附导致的频率变化, 可为反应机理方面的分析研究等提供重要依据。

MATSUDA T^[2-4]等报道了高浓度的 H_2O_2 一酸性介质中铂电极上发生还原反应时观察到一类新的电化学振荡。本实验室也已在各种酸溶液中进行了相关的研究, 得到了 H_2O_2 还原过程中 A、B 两类不同的电化学振荡现象, 并提出了可能的反应机制^[5]。

本实验通过测定 H_2O_2 在酸性介质中的电化学振荡现象的同时, 获取频率响应方面的信息。此外, 应用 EQCM 技术考察了不同酸性介质中相应的阴离子在铂电极上的吸附情况, 以及对 H_2O_2 在铂电极上还原时产生振荡的影响, 从而对其中的作用机制进行相应的解释。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

实验在美国 EG&G 公司的 M273 电化学测试系统以及 QCA917 石英晶体微天平测试仪上进行 (操作软件为 M270)。电解池用 EG&G 公司的 (Dip-type holder) 测量池。EQCM 测量中以 9MHz AT-cut 的金晶振电极为工作电极, 其铂金电极面积为 0.2cm^2 (EG&G 公司)。铂金晶振电极先经硫酸-30% H_2O_2 (7:3) 溶液中浸泡; 取出后依次经二次蒸馏水、乙醇清洗, 晾干待用。铂片电极作辅助

收稿日期: 2001-01-12

基金项目: 上海市科委启明星追踪计划资助项目 (98QMA1402)

作者简介: 王芳 (1977-), 女, 上海师范大学生命与环境科学学院研究生; 吴霞琴 (1951-), 女, 上海师范大学生命与环境科学学院教授。

电极,参比电极为饱和甘汞电极,故以下文中所示的电位均相对于饱和甘汞电极的电位.

实验中所用试剂均为分析纯,研究溶液用二次蒸馏水配制.

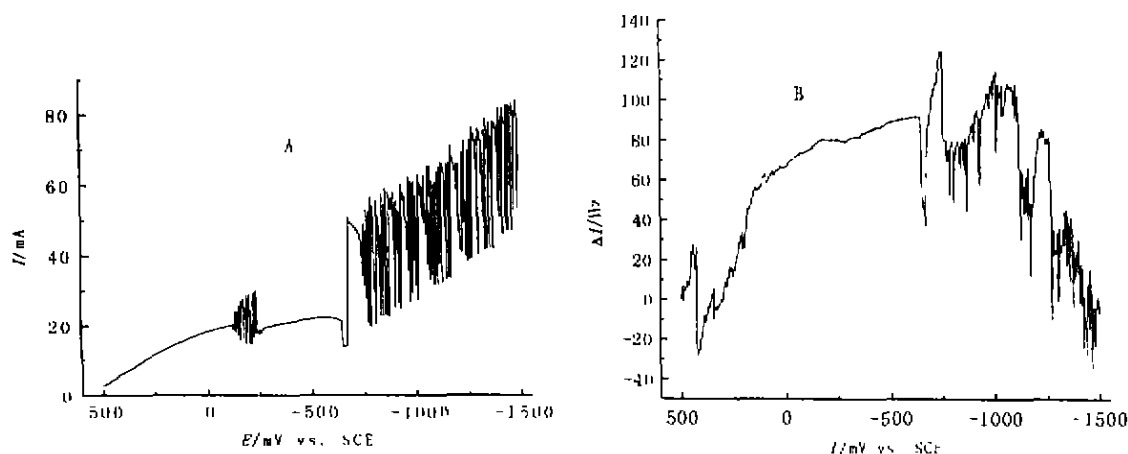
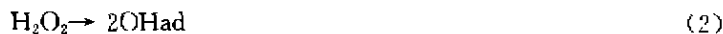
1.2 测试方法

电化学振荡曲线的测量采用线性电位扫描法和恒电位计时电流法,记录相应的电流随电位($I-E$)及时间($I-t$)、频率随电位($\Delta f-E$)及时间($\Delta f-t$)变化的响应曲线.

2 结果与讨论

2.1 $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中不同振荡行为的研究

图1是在 $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中测得的线性扫描曲线,从中可以清楚地看到,在两个不同的电位区域出现了明显的电流振荡行为.即在约 $-0.12\sim-0.27\text{V}$ 处产生了文献[3]称作 A 振荡的电流振荡波形(见图1A),此时电极表面没有观察到气体放出,可以认为振荡行为是由氢离子在 Pt 电极表面欠电位沉积(upd H)与 H_2O_2 还原反应竞争而引起的(见反应式(1)~(4));而在约 -0.7V 左右开始较负的电位区域出现了 B 振荡行为,此时可观察到电极表面有周期性放出气体的现象,可认为 B 振荡主要是由于吸附在电极表面的氢(on top H)生成氢气释放的过程与 H_2O_2 在电极上还原的竞争所致(见反应式(2)~(6))^[3].



扫描速度:20 mV/s

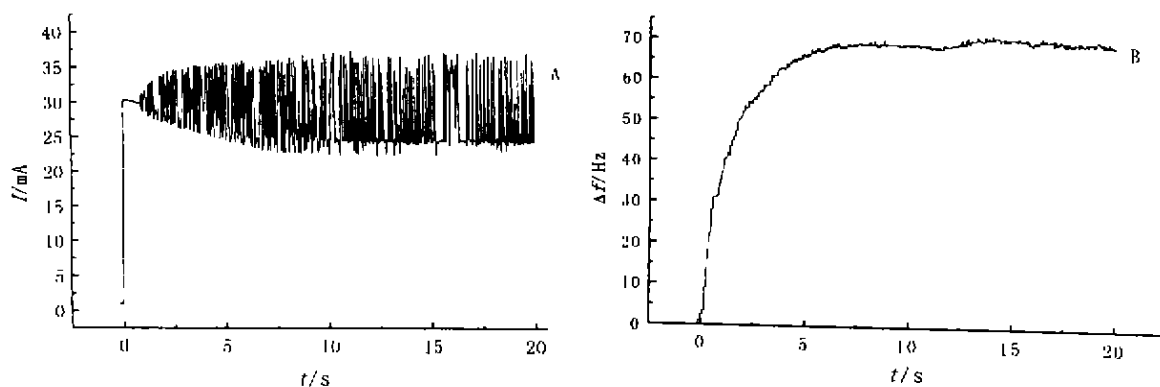
图1 $\text{HClO}_4(0.3\text{mol/L})\text{-H}_2\text{O}_2(0.7\text{mol/L})$ 混合溶液中 Pt/QCA 上的线性扫描曲线(A)及其相应的频率响应曲线(B)

而从线性扫描伏安曲线($I-E$)所对应的频率随电位的变化曲线($\Delta f-E$)来看,在发生 A 振荡的 $-0.12\sim-0.27\text{V}$ 电位范围内没有出现明显的频率振荡行为,表明金晶振电极上基本上没有质量变化.从 -0.7V 左右开始,即产生 B 型电流振荡的电位区域内,发现有明显的频率振荡(图

1B), 这可归因于放氢过程与 H_2O_2 还原反应的竞争. 即当 on top H 复合形成氢气放出的过程中, 伴随电极表面有物质的吸脱附引起的质量变化, 从而导致金晶振电极的频率变化.

综上所述, 周期性的频率变化表面上看是对应于气泡形成和放出的过程, 实质是与 H_2O_2 还原和放氢反应的竞争, 因而振荡频率的周期长短也反映了两者间竞争激烈的程度. 从图1中可以看到, 随着电位的负移, 放氢过程逐渐加快. 另一方面, 随着反应中 H_2O_2 的不断消耗, 即 H_2O_2 浓度逐渐下降, 反应的剧烈程度相应降低. 此消彼长, 当复合放氢和 H_2O_2 的放电反应的速度不断接近, 进而达到势均力敌之时就会引起振荡频率的加剧.

为了进一步对振荡 A 和振荡 B 的行为进行考察, 选择 -0.26V (发生 A 振荡的电位) 下测量电流随时间和频率随时间的变化曲线, 结果示于图2.

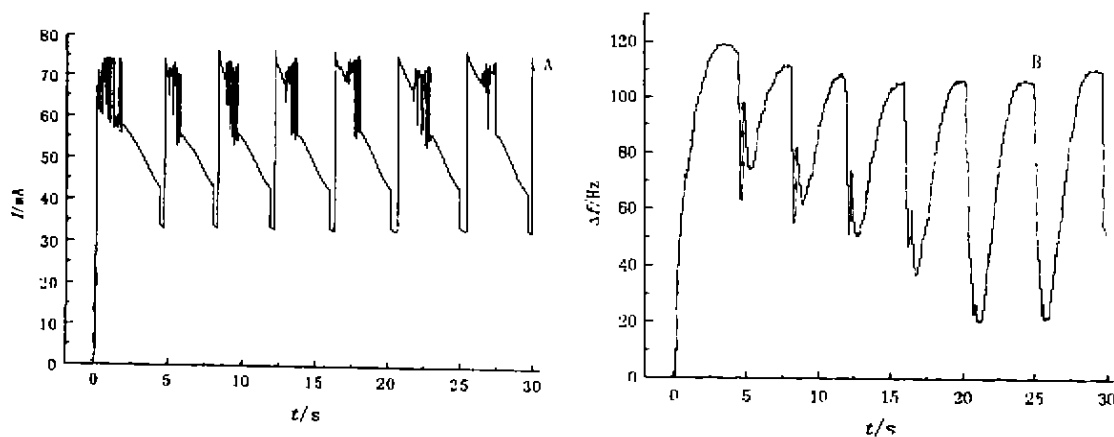


扫描速度: 20mV/s

图2 $\text{HClO}_4(0.3\text{mol/L})-\text{H}_2\text{O}_2(0.7\text{mol/L})$ 混合溶液中 Pt/QCA 上的计时电流曲线(A)及其相应的频率响应曲线(B)

从图2A 的计时电流曲线中可以清楚地看到剧烈的电流振荡, 而频率响应曲线上没有出现类似的振荡现象(图2B), 表明发生欠电位沉积时在电极上没有引起质量变化, 这一实验结果与作者对 A 振荡机制的解释相吻合.

当电位恒定于 -1.05V 处(图3), 即发生振荡 B 的电位, 计时电流曲线上则可观察到明显的振荡现象(图3A), 相应的频率随时间的变化曲线也呈现相同的周期性振荡(图3B).



扫描速度: 20mV/s

图3 $\text{HClO}_4(0.3\text{mol/L})-\text{H}_2\text{O}_2(0.7\text{mol/L})$ 混合溶液中 Pt/QCA 上的计时电流曲线(A)及其相应的频率响应曲线(B)

依据图3可以作如下的分析:反应初期电极表面的 H_2O_2 浓度较高,因而反应电流较大,随着 H_2O_2 还原的不断进行,电极表面的 H_2O_2 不断消耗,随之出现了电流减小的趋势.另一方面,电极表面吸附的 on top H 的复合也在进行,继而出现了释放氢气的现象.一旦放氢,电极表面的 H_2O_2 浓度又得以恢复,因此就出现了电流周期性的振荡.而上述电极表面 H_2O_2 还原与 H^+ 吸附和放氢过程的周而复始就呈现频率振荡.图中还可看到,相对来说 H_2O_2 的还原过程进行的时间比放氢过程来得长,这是由于 H_2O_2 的浓度本来较高,因而要完全消耗所需时间较长;而放氢时间较短,是由于放氢的同时扩散作用使电极表面的 H_2O_2 浓度很快得以恢复,这样 H_2O_2 的还原过程又成为主导地位.当电位恒定为 -1.30V 时,得到与图3极其类似的图形,只是随着所选恒定电位值的负移,电流和频率振荡的周期缩短,振荡频率加快.

综上所述,振荡 A 和 B 确实属于两种不同类型的振荡,对应于两类不同的反应机理;且随着电位的负移, B 振荡中放氢过程与 H_2O_2 的还原竞争越来越激烈.

2.2 H_2O_2 在不同酸性介质中振荡行为的比较

作者初步的考察表明, H_2O_2 在浓度同为 0.3mol/L 的不同酸性介质中振荡行为不同, H^+ 浓度不是主要原因^[5]. 为了进一步考察不同的阴离子对 H_2O_2 振荡的影响,选择 0.3mol/L H_2SO_4 或 HCl (图4)代替 HClO_4 分别与 H_2O_2 组成研究体系进行了 EQCM 的测量.

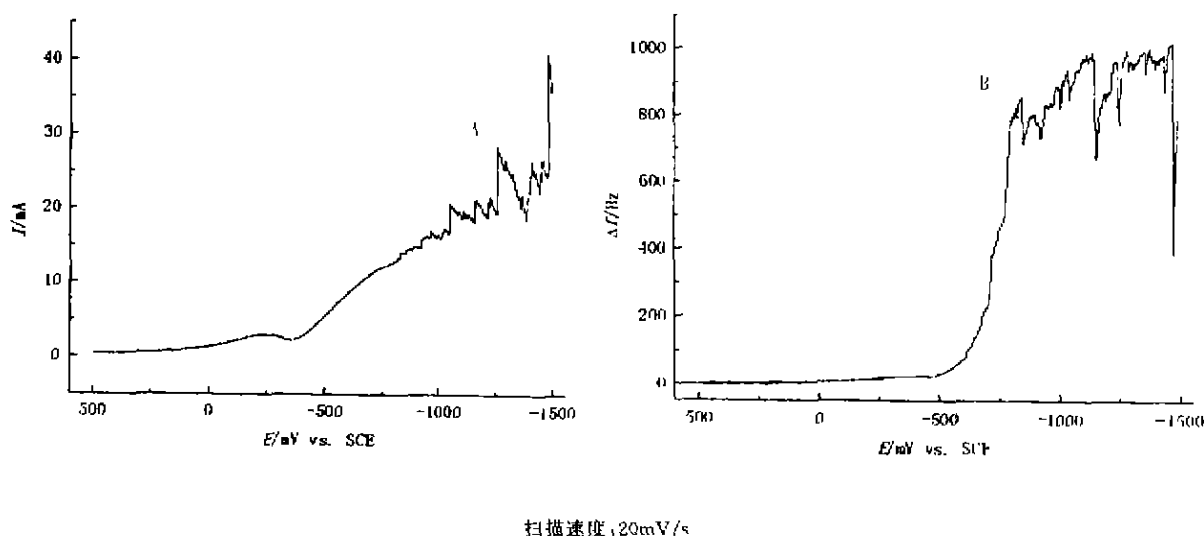


图4 $\text{HCl}(0.3\text{mol/L})-\text{H}_2\text{O}_2(0.7\text{mol/L})$ 混合溶液中 Pt/QCA 上线性扫描曲线(A)及其相应的频率响应曲线(B)

H_2SO_4 体系得到的实验结果与 HClO_4 很相似,比较两者可以发现共同点是 $I-E$ 曲线上都可观察到较明显的 A 和 B 两类电流振荡波形;对应于 A 振荡的电位区域内未见相应的频率振荡,而 B 振荡的电位区域内则可见频率振荡,且两者的振荡都随电位的负移而加剧.但两者的不同之处在于发生电流振荡 B 时,在 HClO_4 介质中的振荡比 H_2SO_4 体系中剧烈.由于影响 B 振荡的主要因素是放氢和 H_2O_2 的还原反应间的竞争所致,故而引起振荡频率不同的原因可归因于不同阴离子在电极表面吸附行为不同.这里 SO_4^{2-} 在电极上的吸附比 ClO_4^- 强^[5],从而使得电极表面 H_2O_2 的实际浓度相对低一些,同时电极表面吸附的 H^+ 也相对减少,就使放氢与 H_2O_2 的还原竞争的剧烈程度降低,表现为振荡频率减缓.此外, HCl 体系与前两种体系相比较,在 $I-E$ 图中也出现了电流振荡 B 的行为(图4A),并且在相应的电位区域内也可观察到频率的变化(图4B).而最显著的差异就是没有出现 A 振荡行为,而且在产生 B 振荡之前的电位区域内有一个电流下降过程.所有这些差异可归结为

Cl^- 在电极上具有较强的吸附所致.在扫描的初始阶段,即电位较正时就会有较多的 Cl^- 吸附在电极上,随着 H_2O_2 还原反应进行,电极表面的 H_2O_2 不断消耗使浓度下降,因而出现了电流减小的趋势.测得相应的频率响应曲线清楚地表明,开始阶段电极表面由于吸附了 Cl^- 的缘故,电极表面质量增大,频率较之基频低.此外,由于电极表面吸附较多 Cl^- ,从而阻碍了 upd H 的形成,因此就没有出现电流振荡A.此后电流呈现增大的趋势,说明 H_2O_2 浓度在逐渐恢复.在频率响应曲线上也看到了类似的现象,即电极表面 Cl^- 的吸脱附引起的质量变化引起了频率的振荡.当电位扫描至较负电位时出现电流振荡B.

3 结 论

从EQCM的研究结果可知,产生A电流振荡时并没有出现频率的振荡;而出现B电流振荡的同时,出现了频率的振荡,表明A,B两种电化学振荡是属于两种不同性质的振荡,且对应于不同的振荡机制.

此外,不同阴离子在电极上的吸附情况不同也对振荡行为产生不同的影响,更详细的机理分析有待于进一步的实验结果.

参考文献:

- [1] 谢青季,姚守拙.压电石英晶体传感器在电化学中应用[J].化学传感器,1994,14:180.
- [2] HONDA M, KODERA T, KITA H. Electrochemical behavior of H_2O_2 at Ag in HClO_4 aqueous solution[J]. *Electrochemical Acta*, 1986, 31(3):377-383.
- [3] HOMMURA H, MUKOUYAMA Y, MATSUDA T, YAE S, et al. New Electrochemical Oscillations in Reduction Reactions on a Platinum Electrode in Hydrogen Peroxide Containing Sulfuric Acid Solutions[J]. *Chemistry Letters*, 1996, (5):391-392.
- [4] MATSUDA T, HOMMURA H, MUKOUYAMA Y, YAE S, NAKATO Y. New Current and Potential Oscillations for Reduction Reactions on Platinum Electrodes in Acid Solutions Containing High Concentration Hydrogen Peroxide[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(6):1988-1994.
- [5] 吴霞琴,王芳,李和兴.酸性介质中 H_2O_2 在铂电极上还原过程的电化学振荡行为[J].化学研究与应用,2000,12(6):592.

An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on the Mechanism of Electrochemical Oscillation

WANG Fang, WU Xia-qin, JIN Long, LI He-xing

(College of Life and environment Sciences, Shanghai Teachers University, Shanghai 200234, China)

Abstract: Electrochemical oscillations, which occurred on the platinum electrode in the acidic aqueous solution (such as H_2SO_4 , HClO_4 and HCl) containing hydrogen peroxide and were studied with electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The frequency response curves corresponding to two types of electrochemical oscillations during the linear scanning were investigated. The mechanism is also discussed.

Key words: electrochemical oscillation; EQCM; Hydrogen peroxide; acidic solution