

不同温度下乙醇电氧化过程的原位红外光谱研究

朱复春, 涂昆芳, 李 广, 姜艳霞*

厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

摘 要 直接乙醇燃料电池因其优异的性能备受关注。乙醇的电催化氧化并非简单的燃烧, 涉及多种催化反应过程。乙醇的 C—C 键断裂选择性低, 以及乙醇氧化中间产物 C1 分子由于没有及时氧化离开催化剂表面而造成的催化剂中毒, 是制约其应用的瓶颈问题。电化学原位红外光谱是在电化学反应的同时, 原位采集反应物种特定官能团的振动信息, 可在分子水平揭示反应过程, 推测反应机理。不同温度条件下乙醇电氧化过程的研究, 有助于合理的设计高性能乙醇燃料电池催化剂。选用高性能的 PtRh/RGO 催化剂, 结合同位素示踪法和电化学原位红外光谱技术, 研究了不同温度下乙醇的电氧化过程。循环伏安研究表明, 乙醇电氧化性能及其 C—C 键断裂的程度为 PtRh/RGO (45 °C) > PtRh/RGO (25 °C) > 商业 Pt/C。电化学原位红外光谱从分子水平跟踪了乙醇的电氧化过程, 观察到随着电位的增加, CO₂, CO, —CH₃, —C—O 特征峰的强度逐渐增加。CO₂ 和 CH₃COOH 分别归属于乙醇完全氧化和不完全氧化的终产物, 因此红外光谱中两种物质特征峰积分面积的比值 [CO₂]/[CH₃COOH] 可做为 CO₂ 选择性的量度。用来定量标定 CH₃COOH 的特征峰是位于 1 280 cm⁻¹ 的 —C—O 振动峰, 但对于 PtRh/RGO 催化剂的红外光谱而言, 它的乙酸特征峰振动峰位于 1 280 cm⁻¹ 附近出现 1 214 cm⁻¹ 甲醇衍生物的振动峰, 通过一种反射红外光谱与标样透射红外光谱差减扣除叠加峰方法, 定量计算了叠加峰中 1 280 cm⁻¹ 特征峰的积分强度, 从而计算出 PtRh/RGO 的 CO₂ 选择性。结果表明对比 25 °C 时, 45 °C 下 PtRh/RGO 具有更高的选择性, 0.3 V 时提高 48.1%, 0.5 和 0.6 V 时略有提高, 0.4 V 时降低, 这可能是乙醇中 β-C 和水中 OH 竞争吸附所致。在两种反应温度条件下, CO₂ 选择性都在电位高于 0.4 V 时呈现下降趋势。为了进一步研究 CO₂ 来源于 α-C 或 β-C 的完全氧化, 使用同位素标记的 ¹³CH₃ ¹²CH₂OH 做为探针分子, 通过电化学原位红外光谱研究了 25 和 45 °C 下 PtRh/RGO 电极上乙醇电氧化过程。结果表明, β-C 完全氧化为 CO₂ 的起始电位与温度无关, 都为 0.3 V。通过用 ¹³CO₂/¹²CO₂ 积分面积的比值定量分析, 发现 45 °C 下, 该比值在电位 0.3~0.5 V 时相比于 25 °C 下分别增加 0.11, 0.18 和 0.22, 表明随着温度或电位的增加, β-C 完全氧化的选择性增加。

关键词 PtRh; 乙醇电氧化; 原位红外反射光谱; 同位素示踪法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0142-05

引 言

目前人类社会所面临的化石能源枯竭和严重的环境污染问题, 使得清洁、无污染的绿色新能源成为国际研究热点之一^[1]。在可替代的环境友好能源中, 燃料电池是一种可直接且连续地把化学能转化为电能的发电装置^[2]。燃料经过催化反应, 而不是燃烧过程, 具有启动快、比功率高、结构简单、工作温度低等众多优点。对于燃料的选择而言, 乙醇不仅来源广泛、低毒性、能量密度高(8.1 kW·h·kg⁻¹)、易储存

和运输, 而且可直接氧化, 较氢气燃料使用重整制氢装置, 乙醇燃料显著降低了成本^[3]。因此, 直接乙醇燃料电池(direct ethanol fuel cell, DEFC)倍受关注^[4]。然而乙醇通常电氧化生成不完全氧化产物乙醛和乙酸, 这使得乙醇电氧化的实际能量密度大大降低。催化剂是能量转化的核心部件, 高选择性电催化剂可以有效提高燃料的利用率。

乙醇电催化氧化过程涉及多种反应途径, 产生多种不同的氧化中间物种或终产物^[5]。为了控制反应按照期望路径进行并且抑制副产物的生成, 深入认识复杂的电催化过程至关重要。从分子水平研究电催化反应过程, 对于电催化剂的合

收稿日期: 2018-11-03, 修订日期: 2019-03-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFA0206500), 国家自然科学基金项目(21773198, U1705253, 21621091)资助

作者简介: 朱复春, 1988 年生, 厦门大学化学化工学院博士研究生 e-mail: zhufuchun01@126.com

* 通讯联系人 e-mail: yxjiang@xmu.edu.cn

理设计具有重要指导意义。电化学原位傅里叶变换红外光谱 (*In-situ* Fourier transform infrared spectroscopy, *In-situ* FT-IRS) 是在电化学反应的同时, 利用指纹图谱和表面选择规律, 实时获取电极表面吸附物种化学性质和涉及电化试剂的溶液种类等信息的一种有效方法^[6], 在揭示醇类燃料电池中的氧化反应过程, 推测反应机理方面具有独到之处^[7-8]。

使用具有立方体结构, 对于乙醇电氧化具有高选择性的 PtRh/RGO 催化剂, 用循环伏安法和原位傅立叶变换红外光谱法研究了不同温度下乙醇电催化氧化机制, 定量分析了不同氧化电位下 CO₂ 的选择性。结合同位素标记示踪法与 *In-situ* FTIRS 技术, 进行了 PtRh/RGO 在不同温度下对于 α -C 和 β -C 的选择性的半定量研究, 评估了升高温度对于乙醇电催化氧化性能的提升。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用以溴化钾作为形貌调控剂的多元醇法, 还原型氧化石墨烯作为载体, 合成了 PtRh/RGO 催化剂(详细过程参见文献[8])。

1.2 电化学测试

采用三电极电解池(包含工作电极, 对电极和参比电极), 连接于 PAR-263A 型恒电位仪进行电化学测试, 溶液为 0.1 mol · L⁻¹ HClO₄ + 0.1 mol · L⁻¹ C₂H₅OH。电化学实验部分, 溶液的配制都使用超纯水, 溶液都预先经过氮气除氧预处理。

1.3 原位红外光谱技术

本工作所使用的是电化学原位红外反射光谱技术, 电解池为原位红外光谱薄层电解池。该电解池的设计构造与三电极电解池类似, 不同之处在于底端为开口设计, 检测时用圆形氟化钙窗片对底端进行封口。采谱过程中红外光源经镜面反射后穿透氟化钙窗片, 接收电极表面原位电化学测试过程中化学物质和吸附官能团的信息, 经电极表面反射并穿透氟化钙窗片后, 再经镜面反射到达红外光探测器进行光谱记录分析。

结果光谱为电位差谱, 即分别在研究电位 E_s 和参考电位 E_R 下采集单光束光谱(分别记录为 $R(E_s)$ 和 $R(E_R)$), 结果光谱根据公式 $\Delta R/R = (R(E_s) - R(E_R))/R(E_R)$ 得到。依据差谱公式定义可知, 向上的谱峰归属于参考电位下的物种, 而向下的谱峰归属于研究电位下的生成物种。

催化剂在 45 °C 条件下的电化学原位红外光谱采用南京金慧策仪器科技有限公司的升温电极实现。升温电极是通过传统聚四氟乙烯包裹的玻碳电极进行加工, 通过内置微加热器和温度传感器, 实现加热和控温功能, 使得电极保持在不同温度下的电化学原位红外光谱的采集得以实现。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的循环伏安表征

PtRh/RGO 为还原氧化石墨烯负载的粒径约为 10 nm,

表面具有缺陷位的立方体形貌合金纳米颗粒^[8]。电极通过预处理以后, 用电化学循环伏安法研究了 PtRh/RGO 催化剂分别在 25 和 45 °C 条件下的乙醇电氧化性能, 如图 1 所示。正向扫描时出现两个乙醇氧化峰, 峰 1(Peak 1) 归于乙醇不完全氧化生成的乙醛和乙酸, 以及完全氧化生成 CO₂; 而峰 2(Peak 2) 归于乙醇不完全氧化生成的乙醛和乙酸, Peak 1/Peak 2 的比值可用于表征乙醇 C—C 键断裂的程度^[9]。在 25 °C 时, PtRh/RGO 的 Peak 1 电流密度达到 0.67 A · mgPt⁻¹ 而 Peak 2 则为 0.62 A · mgPt⁻¹, Peak 1/Peak 2 为 1.08, 优于商业碳载铂的 0.82^[10]。这表明 Rh 的加入能显著提升 Pt 对于乙醇氧化的选择性。在 45 °C 时, Peak 1 电流密度达到 1.46 A · mgPt⁻¹ 而 Peak 2 为 1.07 A · mgPt⁻¹, Peak 1/Peak 2 为 1.36, 比 25 °C 条件下的比值提升了 25.9%。这表明, 随着温度的升高, PtRh/RGO 催化剂对于乙醇 C—C 键断裂的选择性有所提升。

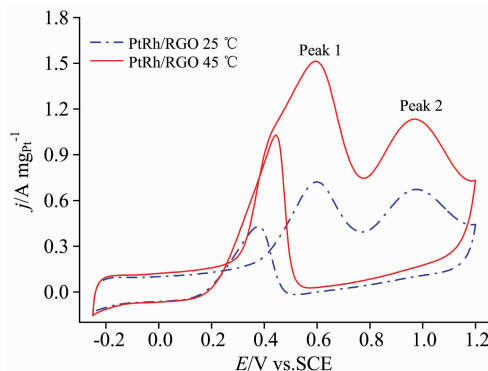


图 1 PtRh/RGO 分别在 25 和 45 °C 条件下乙醇电氧化的循环伏安曲线图(溶液为 0.1 mol · L⁻¹ HClO₄ + 0.1 mol · L⁻¹ C₂H₅OH, 扫描速率为 50 mV · s⁻¹)

Fig. 1 Cyclic voltammetric (CV) curves of PtRh/RGO for the electro-oxidation of ethanol at 25 and 45 °C, respectively (0.1 mol · L⁻¹ HClO₄ + 0.1 mol · L⁻¹ C₂H₅OH, scanning speed 50 mV · s⁻¹)

2.2 电化学原位红外光谱表征

传统的电化学研究只能得到纳米电催化剂在电催化反应过程中整体的信息, 例如 Peak 1 和 Peak 2 都包含了多种氧化产物的叠加信息, 从而无法从分子水平深入理解电催化过程。为了进一步论证升温使得催化剂对于乙醇完全氧化的选择性有所提升, 并研究乙醇在不同温度下的氧化过程, 我们引入升温电极, 结合电化学原位红外光谱技术, 详细研究了反应分子与纳米电催化剂表面相互作用的动态过程, 监测整个反应过程中的中间产物信息, 揭示电催化反应在不同反应温度下对不同产物的选择性。

图 2 为 PtRh/RGO 在 45 °C 条件下, 参考电位为 -0.25 V, 研究电位为 0~0.6 V 时的原位多步阶跃红外光谱图。2 343 cm⁻¹ 为乙醇完全氧化产物 CO₂ 的 O=C=O 振动峰, 一个乙醇分子分别含有一个 α -C 和一个 β -C, 因此该二氧化碳可能同时包含两种 C 源完全氧化后的产物, 可以通过同位素示踪法对上述两种 C 源进行区分。根据差谱公式, 研究电

位下产生物种的谱峰方向向下, 由于 CO 吸附在纳米材料上表现出了异常红外效应^[11], 使得 CO 的谱峰倒反, 在 2 050 cm^{-1} 附近出现了向上的归属于研究电位下产生的线性吸附 CO(CO_L) 的振动峰和向下的参考电位下 CO 的振动峰。可以看出 Rh 的加入并没有消除中间毒化物种 CO(2 050 cm^{-1} 附近), 在电位为 0 V 时就已经有向上的研究电位下产生的 CO_2 , 证明乙醇中 C—C 键的断裂已经发生, 并且随电位的增加, CO_2 产量逐渐增大。这表明, 45 $^\circ\text{C}$ 时 Rh 的加入还可以在 0 V 电位下提供 OH 物种, 使得毒化物种 CO 被进一步氧化为 CO_2 。因此, Rh 的加入不仅促进 Pt 对于乙醇 C—C 键断裂, 还可以使得毒化物种进一步完全氧化为 CO_2 , 这与循环伏安法得出的结论一致。1 720 和 1 370 cm^{-1} 的振动峰分别为乙醛或乙酸的 —C=O 和 —CH_3 。1 280 cm^{-1} 的振动峰归属于 CH_3COOH 中的 —C—O 的振动峰, 因此可用 1 280 cm^{-1} 特征峰(—C—O) 定量计算 CH_3COOH 。

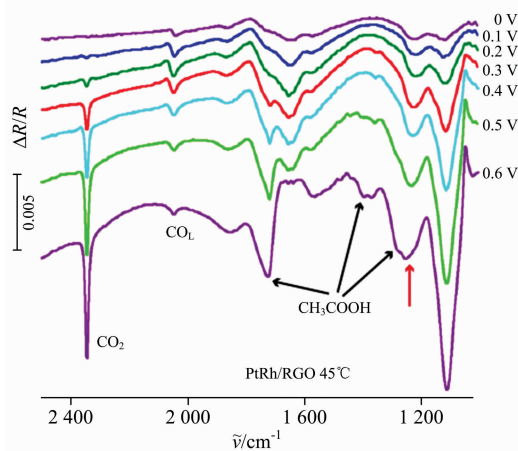


图 2 温度为 45 $^\circ\text{C}$ 时, PtRh/RGO 在研究电位区间 0~0.6 V 内的原位多步阶跃红外光谱图, 参考电位为 -0.25 V
Fig. 2 *In-situ* MSFTIR spectra of PtRh/RGO at 45 $^\circ\text{C}$ in the potential range from 0 to 0.6 V, $E_R = -0.25$ V

2.3 叠加峰扣除法

通过对红外光谱的特征峰进行面积积分只能作为半定量分析指标, 想要直接对比催化剂在不同温度下对于乙醇完全氧化产生 CO_2 的选择性, 通常用产物 CO_2 和乙酸特征峰的积分面积比值 ($A_{\text{CO}_2} / A_{\text{CH}_3\text{COOH}}$) 进行定量分析^[12]。从图 2 中可以看到, 对于 PtRh/RGO 而言, 用以对乙酸积分的 1 280 cm^{-1} 特征峰与 1 214 cm^{-1} (箭头所示) 的甲醇衍生物特征峰叠加^[13], 无法进行乙酸单一峰的积分。因此, 本文将反射红外光谱与乙酸标样的透射红外光谱进行差谱, 将叠加的峰进行区分, 如图 3(a) 所示。

以 0.6 V 电位下 PtRh/RGO 的原位多步阶跃红外光谱的叠加峰扣除法为例, 首先对 20 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸标样溶液进行透射红外采谱, 然后将 PtRh/RGO 在 0.6 V 条件下的原位多步阶跃红外光谱与乙酸透射红外光谱进行差减, 使得位于 1 280 cm^{-1} 的乙酸特征峰被差减掉, 仅留下位于 1 214 cm^{-1} 的甲醇衍生物特征峰。然后通过差谱前后, 叠加峰总面积与 1 214 cm^{-1} 峰的积分面积进行差减, 即可得到被差

减掉的位于 1 280 cm^{-1} 的乙酸特征峰积分面积, 进而通过公式对 CO_2 选择性进行定量分析。

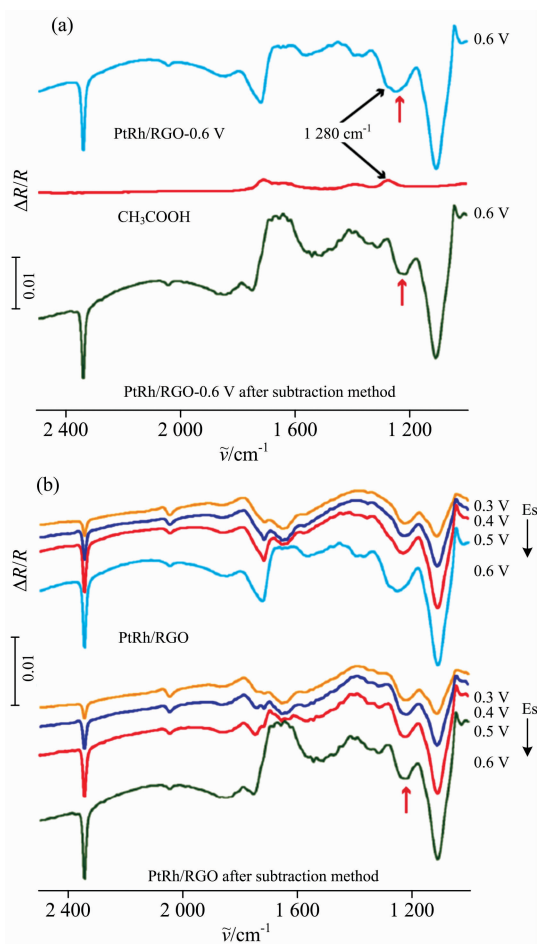


图 3 (a) 原位多步阶跃红外光谱图的叠加峰扣除法; (b) PtRh/RGO 叠加峰扣除前后的原位多步阶跃红外光谱图 (研究电位为 0.3~0.6 V)
Fig. 3 (a) *In-situ* MSFTIR subtraction method; (b) *In-situ* MSFTIR spectra of PtRh/RGO before and after subtraction method (ES range from 0.3 to 0.6 V)

Fig. 3 (a) *In-situ* MSFTIR subtraction method; (b) *In-situ* MSFTIR spectra of PtRh/RGO before and after subtraction method (ES range from 0.3 to 0.6 V)

图 3(b) 为 PtRh/RGO 在 45 $^\circ\text{C}$ 条件下, 研究电位 0.3~0.6 V 范围叠加峰扣除前后的原位多步阶跃红外光谱图。从图中可以明显看到, 叠加峰在扣除 1 280 cm^{-1} 的乙酸特征峰以后, 仅剩下箭头所示 1 214 cm^{-1} 的甲醇衍生物特征峰。通过公式 $A_{\text{CO}_2} / A_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, 可以得到 45 $^\circ\text{C}$, 0.3~0.6 V 研究电位下 PtRh/RGO 的乙醇电氧化 CO_2 选择性, 结果如表 1 所示(对比之前工作, 25 $^\circ\text{C}$ 条件下 PtRh/RGO 的 CO_2 选择性^[8])。从表中可以看出, 研究电位为 0.3 V 时, 当温度从 25 $^\circ\text{C}$ 升高至 45 $^\circ\text{C}$, PtRh/RGO 的 CO_2 选择性从 2.91 提升为 4.31, 提高 48.1%。研究电位为 0.5 和 0.6 V 时, CO_2 选择性也都比 25 $^\circ\text{C}$ 的高。在 0.4 V 时, 选择性显著降低, 这可能归因于 45 $^\circ\text{C}$ 条件下, 0.4 V 时水中的 OH 吸附于催化剂表面活性 Rh 位点的量提升, 使得乙醇中只有少量 $\beta\text{-C}$ 吸附于 Rh 位点, 从而使得 C—C 键断裂需要更高的能量。可以看到在两种温度条件下, PtRh/RGO 的 CO_2 选择性都在电位高

于 0.4 V 时呈现降低趋势,这可能归因于当电位高于 0.4 V 时,Rh 与 OH 吸附物种结合较强,使得催化剂表面缺乏活性 Rh 位点^[14],进而降低了 C—C 键断裂效率,而温度更高时,虽然提高了整体反应速率,但是活性 Rh 位点的占比降低,使得乙醇氧化时 C—C 键断裂选择性降低,从而导致 CO₂ 选择性降低或增加缓慢。

表 1 不同温度下 PtRh/RGO 的 CO₂ 选择性

Table 1 CO₂ selectivity of PtRh/RGO under different temperatures

温度/°C	0.3 V	0.4 V	0.5 V	0.6 V
25	2.91	6.16	0.95	0.46
45	4.31	1.91	1.05	0.66

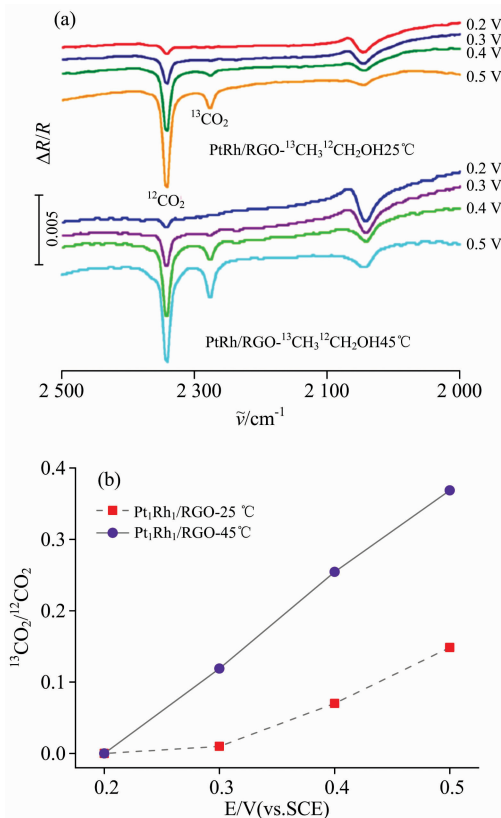


图 4 PtRh/RGO 分别在 25 和 45 °C 条件下, (a) 电位区间 0.2~0.5 V 范围内的同位素示踪(¹³CH₃¹²CH₂OH)原位多步阶跃红外光谱图,参考电位为-0.25 V; (b) 不同研究电位下的¹³CO₂/¹²CO₂ 比值

Fig. 4 (a) Isotopic tracer method (¹³CH₃¹²CH₂OH) *in-situ* MSFTIR spectra of PtRh/RGO at 25 and 45 °C in the potential range from 0.2 to 0.5 V, E_r = -0.25 V; (b) The ratio of ¹³CO₂/¹²CO₂ for PtRh/RGO at 25 and 45 °C under different potentials

2.4 同位素示踪电化学原位红外光谱表征

对于乙醇电氧化研究而言,如何提高产物 CO₂ 产率是研究重点。前面介绍了,乙醇分子中分别含有 α-C 和 β-C 两种可以被完全氧化为 CO₂ 的 C 源,为了更进一步研究 PtRh/RGO 催化剂在不同温度下电催化乙醇产生 CO₂ 的过程,使用 C 源标记的同位素示踪电化学原位红外光谱表征方法进行研究,如图 4(a) 所示。以同位素标记的乙醇(¹³CH₃¹²CH₂OH)作为探针分子,进行电化学原位红外光谱研究,从图中可以看出,无论测试温度为 25 °C 或是 45 °C,来自 β-C 完全氧化的终产物¹³CO₂ 均在电位达到 0.3 V 时才开始产生。这表明,在上述研究温度条件下,对于-CH₃ 的完全氧化而言,起始氧化电位与温度无关。

从图 1 中循环伏安曲线中可以看出,随着温度的升高,CO₂ 的总产量在相同电位下是显著增加的。为了更进一步区分其中分别来自 α-C 和 β-C 完全氧化为¹²CO₂ 和¹³CO₂ 的占比,分别对 25 和 45 °C 反应条件下的¹³CO₂/¹²CO₂ 比值进行定量分析,结果如图 4(b) 所示。从图中可以看到,当电位达到 0.3 V 以后,都开始产生¹³CO₂。随着电位的增加,¹³CO₂/¹²CO₂ 比值均逐渐增大。这表明,相同温度条件下,随着电位的增加,β-C 完全氧化为¹³CO₂ 的占比逐渐增大。另一方面,对比相同电位下,不同温度条件下的¹³CO₂/¹²CO₂ 比值,0.3~0.5 V 研究范围内该比值的增加量分别为 0.11, 0.18 和 0.22。可以发现,在更高温度条件下该比值更大,并且电位越高增加量也越大。这表明随着温度的升高或电位的增加,β-C 完全氧化为 CO₂ 的效率更高。

3 结论

研究了高选择性 PtRh/RGO 催化剂在不同温度下的乙醇电催化性能,结合电化学原位红外光谱表征技术和同位素示踪法,对不同温度下的乙醇氧化过程进行深入分析。发现 PtRh/RGO 催化剂在温度为 45 °C 时,C—C 键断裂产生 CO₂ 的能力较 25 °C 时高。为了对 CO₂ 选择性进行定量分析,阐述了一种叠加峰扣除法,用以区分 1 280 cm⁻¹ 的乙酸特征峰和 1 214 cm⁻¹ 的甲醇衍生物叠加峰,分别进行峰面积积分计算,从而计算出 CO₂ 选择性。在 0.3 V 条件下,提升温度时 CO₂ 的选择性显著增加。两种反应温度下,当电位高于 0.4 V 时,选择性都开始下降。进一步通过同位素示踪电化学原位红外光谱表征,发现 25 和 45 °C 条件下 PtRh/RGO 乙醇电氧化过程中 β-C 完全氧化的起始电位与温度无关,都为 0.3 V。随着温度升高或者电位增加,β-C 完全氧化的选择性增加。乙醇电氧化在燃料电池中做负极,低电位下的阳极氧化使得燃料电池输出电压更高;而燃料电池的实际工作温度通常高于 85 °C,本研究表明低电位下升高温度有利于乙醇完全氧化,并且乙醇中 β-C 完全氧化的占比增加。该研究结果对燃料电池阳极催化剂的设计具有指导意义。

References

- [1] Chen X B, Li C, Gratzel M, et al. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 7909.
- [2] Antolini E. *Journal of Power Sources*, 2007, 170: 1.
- [3] Zhu F C, Ma G S, Bai Z C, et al. *Journal of Power Sources*, 2013, 242: 610.
- [4] Antoniassi R M, Silva J C M, Neto A O, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 91.
- [5] Manuel J S F, William C, Auro A T, et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9: 1206.
- [6] HAO Hua-hua, YUAN Hui, XU Guang-tong, et al (郝花花, 袁 蕙, 徐广通, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(3): 761.
- [7] Ye J Y, Jiang Y X, Sheng T, et al. *Nano Energy*, 2016, 29: 414.
- [8] Zhu F C, Tu K F, Huang L, et al. *Electrochimica Acta*, 2018, 292: 208.
- [9] Yuan Q, Zhou Z Y, Zhuang J, et al. *Chemistry of Materials*, 2010, 22: 2395.
- [10] Rao L, Jiang Y X, Zhang B W, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 13662.
- [11] Lu G Q, Sun S G, Cai L R, et al. *Langmuir*, 2000, 16: 778.
- [12] Zhou Z Y, Wang Q, Lin J L, et al. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 7995.
- [13] Gomes J F, Bergamaski K, Pinto M F S, et al. *Journal of Catalysis*, 2013, 302: 67.
- [14] Yang G X, Namin L M, Deskins N A, et al. *Journal of Catalysis*, 2017, 353: 335.

Isotopically-Labeled *in-situ* FTIR Study of PtRh Catalyst under Different Temperatures

ZHU Fu-chun, TU Kun-fang, LI Guang, JIANG Yan-xia*

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract Direct ethanol fuel cells are attracting much attention due to their excellent performance. Electro-oxidation of ethanol is not a combustion process, which involves multiple reaction processes. The low C—C bond cleavage ability and the poisoning caused by ethanol oxidation intermediate C1 molecules adsorb on the surface of catalysts are bottlenecks which restrict its application. Electrochemical *in-situ* fourier transform infrared spectroscopy (*in-situ* FTIRS) is to collect the vibration information of the specific functional groups of the reaction species in situ and reveal the reaction process at the molecular level, helping to understand the reaction mechanism. High performance PtRh/RGO catalyst was used, to investigate the electro-oxidation of ethanol at different temperatures through the combination of isotope tracer and electrochemical *in-situ* FTIRS. Cyclic voltammetry studies revealed that the electro-oxidation properties of ethanol and the selectivity of C—C bond cleavage ability decreased in the order of: PtRh/RGO (45 °C) > PtRh/RGO (25 °C) > commercial Pt/C. Electrochemical *in-situ* FTIRS revealed the electro-oxidation process at the molecular level. It was found that CO₂, CO, —CH₃ and —CO characteristic bands increased gradually with the increase of potential. CO₂ and CH₃COOH are the products of complete oxidation and incomplete oxidation of ethanol, respectively. Therefore, the ratio of the integrated area of the characteristic bands in the infrared spectrum [CO₂]/[CH₃COOH] is the measurement of CO₂ selectivity. The band at 1 280 cm⁻¹ was used to quantitatively calibrate CH₃COOH, but for the infrared spectra of PtRh/RGO catalyst, the superposition of band CH₃COOH at 1 280 cm⁻¹ and methanol derivative appeared at 1 214 cm⁻¹. The superposition band subtraction method was developed to calculate the CO₂ selectivity of PtRh/RGO. The selectivity of CO₂ on PtRh/RGO at 45 °C was improved compared with that at 25 °C, increased 48.1% at 0.3 V, slightly increased at 0.5 and 0.6 V, but decreased at 0.4 V, which might ascribe to the competitive adsorption of β-C in ethanol and —OH in water. At both reaction temperatures, CO₂ selectivity show a downward trend at potentials above 0.4 V. To further investigate the complete oxidation of CO₂ derived from α-C or β-C, isotopically-labeled ¹³CH₃ ¹²CH₂OH was used as the probe molecule, combined with electrochemical *in-situ* FTIRS to study the electro-oxidation of ethanol on PtRh/RGO electrodes at 25 and 45 °C. The results show that the initial potential of complete oxidation of β-C is independent of temperature, both of which are 0.3 V. By quantitatively analyze the ratio of the integrated area of ¹³CO₂/¹²CO₂, it was found that the ratio under 0.3~0.5 V at 45 °C increased 0.11, 0.18 and 0.22 compared with that at 25 °C, which indicated that the selectivity of β-C increased with the increase of temperature or potential.

Keywords PtRh; Ethanol electro-oxidation; *In-situ* FTIR reflection spectroscopy; Isotopically-labeled method

* Corresponding author

(Received Nov. 3, 2018; accepted Mar. 12, 2019)