

甲酸在 Pt 旋转圆盘电极上的氧化机理

郑秋容 (无锡轻工大学化工系, 无锡 214036)

沈培康 (浙江湖州市三阳化工有限公司, 湖州 313000)

何丹若 (无锡无线电工业学校, 无锡 214061)

摘要 研究了不同实验条件下甲酸在旋转圆盘 Pt 电极上氧化的循环伏安图, 发现在循环伏安图上的阴极扫描过程出现了 2 个峰取代了通常观察到的单峰, 解析了这些峰产生的原因是由于羧基吸附物的氧化, 并提出了新的机理

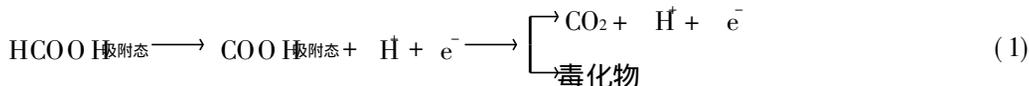
关键词 甲酸; 阳极; 伏安法

分类号 O646.55

0 前 言

由于燃料电池的迅速发展, 促使有机小分子在 Pt 或含 Pt 电极上氧化的研究得到不断进展。通常, 燃料电池反应的中间体是甲醇或者甲酸的氧化态。某些中间体强烈地吸附在电极的表面, 最后使电极表面无能力吸附反应物而中毒。这些毒化物的形态和结构, 可通过电化学和现场电子光谱技术进行研究

甲酸在 Pt 电极上的氧化机理已有许多报道^[1,2]。Capon 和 Parsons^[3,4]所提出的机理是: 甲醇或甲酸氧化过程所形成的毒化物, 形式为 COH ($x = 0 \sim 1$)。在反应过程中, 甲酸首先生成 COOH_{吸附态} 的反应中间体。这个中间体要么直接氧化成 CO₂, 要么经历进一步的表面反应而形成很强的吸附毒化物。



Capon 和 Parsons 认为毒化物是 COH_{吸附态}, 而 COH_{吸附态} 键合在 Pt 电极表面。这个强吸附毒物只有在高电位区才能被氧化。

最近 Okamoto^[5] 用循环伏安法研究了 Pt 电极上甲酸的氧化过程并假定峰 1 是强吸附态 CO 的氧化, 而峰 2 是 CO 和邻近吸附水的氧化反应。

笔者在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中使用旋转圆盘 Pt 电极测定甲酸的氧化过程, 并提出可以解释实验事实的新机理。

1 实 验

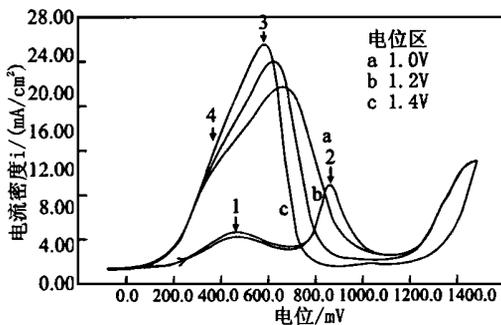
在三电极体系中, 用几何面积为 0.4 cm² 的旋转圆盘 Pt 电极作为研究电极, 铂片为辅

助电极,饱和甘汞电极为参比电极。测量系统为 EG& GPAR273A 恒电位仪及由 270 电化
学研究软件控制的记录仪。所有电位均换算成相对于标准氢电极电位。溶液用二次蒸馏水
配制,所有试剂均为分析纯。实验温度 25 °C。

Pt 电极表面用 0.3 μm 的氧化铝抛光,然后用麂皮磨至镜面。再将电极放进 0.5 mol/L
 H_2SO_4 溶液中超声波洗涤 15 min 以溶解电极表面上残余的氧化铝,最后用二次蒸馏水冲
洗。每次测量前电极用 1.5 V 的方波脉冲电位预极化 60 s 再返回到 0 V 停留 5 s,最后将电
极浸入纯的甲酸溶液中 60 s,取出后用蒸馏水冲洗,在 25 °C 下 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中测
量,同时以 50 mL/min 的速度通氮气。

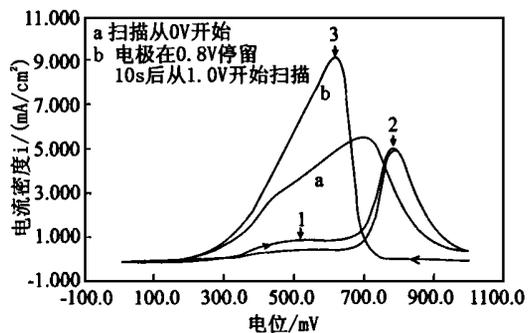
2 结果与讨论

研究发现,酸性溶液中甲酸氧化的循环伏安曲线取决于实验条件的控制。在 1 mol/L
 $\text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,静止光亮圆盘 Pt 电极(即未旋转),以 50 mV/s 的速
度,从 0 V 开始扫描不同的高电位区甲酸的循环伏安图,见图 1。由图 1 可见,回扫峰的形状
取决于阳极电位。随着回扫阳极电位的降低,回扫峰变宽最终变成 2 个峰(图 1a,图 1b),且
两峰重叠而高度降低。另外,如果在较低的阳极电位回扫,氧化电流出现较早(图 1a,图 1b);
而在较高的阳极电位回扫,氧化电流峰出现较迟(图 1c)。如果在阳极电位区,循环从高电位
到低电位进行,与 0 V 开始扫描(图 2a)进行比较,曲线只出现一个尖峰(图 2b),且峰电位向
低电位方向移动大约 200 mV。这是由于在低电位区铂氧化物被还原以前,吸附物的氧化一
直被抑制,因此在阳极区有更多的氧化物形成,对于甲酸的氧化不利。



扫描速度 50 mV/s

图 1 1 mol/L $\text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$
溶液中 Pt 电极上甲酸氧化的循环



扫描速度 50 mV/s

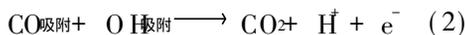
图 2 0.5 mol/L $\text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$
溶液中 Pt 电极上甲酸氧化的循环伏安图

不同扫描速率下,2 mol/L $\text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中甲酸氧化的典型循环伏
安图见图 3。由图 3 可见,峰 3 随扫描速率的增加而增高,而峰 2 则随扫描速率的增加而降
低。但峰 2 的峰电位却随扫描速率的增加而逐渐向高电位区移动。

不同 HCOOH 浓度的溶液中,峰 2 的峰值电位对扫描速率对数 $\lg v$ 图见图 4,所有线都
呈直线关系。且 HCOOH 浓度越高,峰值电位也越高。

不同扫描速率下,峰 2 的峰值电流对 HCOOH 浓度所作的图见图 5。由图 5 可见,峰 2
的峰值电流取决于扫描速率,并且峰电流与扫描速率成反比。

图 3 图 4 图 5 的实验现象可解析为: 当 HCOOH 浓度为 1 mol/L 时, 电极表面已经被吸附态的 HCOOH 所饱和。峰 2 的峰值在高扫描速率下, 或者在 HCOOH 浓度大于 1 mol/L 的高浓度下降低的现象可根据 Capon 和 Parsons 提出的机理解析为: 峰 2 是由于在 $\text{O}_{\text{H}}_{\text{吸附}}$ 存在条件下强吸附毒化物的氧化, 其反应可表示为:



在低电位区, 当电极表面被吸附态的羰基所饱和时, 羰基的氧化取决于 $\text{O}_{\text{H}}_{\text{吸附}}$ 的吸附情况。当电位足够高时, 吸附态羰基大量

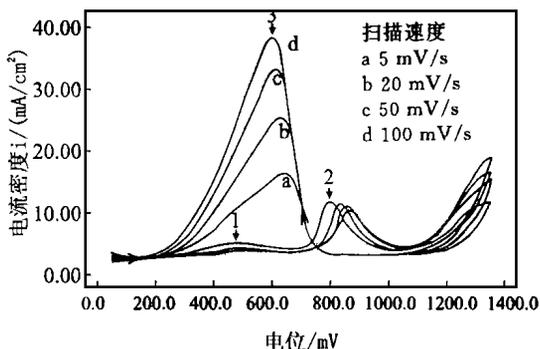


图 3 $2 \text{ mol/L HCOOH} + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 Pt 电极上甲酸氧化的循环伏安图

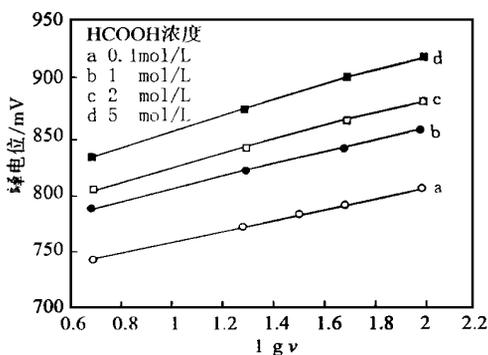


图 4 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中峰 2 电位与 $\lg v$ 图

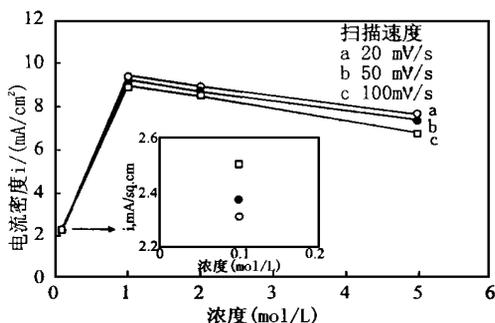
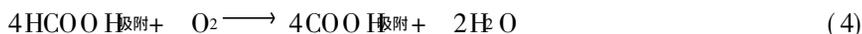


图 5 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中峰 2 电流与 HCOOH 浓度图

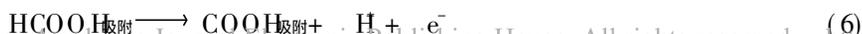
地被氧化成二氧化碳, 此时, 电极上的活性点被 $\text{O}_{\text{H}}_{\text{吸附}}$ 所充分利用, 使氧化过程得以连续进行。提高扫描速率等于减少 $\text{O}_{\text{H}}_{\text{吸附}}$ 吸附时间, 结果使峰 2 电流峰值降低。另一方面, HCOOH 本体溶液浓度的增加使得羰基吸附的竞争能力提高, 同时也限制 $\text{O}_{\text{H}}_{\text{吸附}}$ 的吸附, 同样也引起电位升高而峰 2 电流降低的现象。

3 反应机理

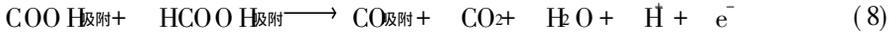
根据实验结果我们提出如下反应机理: HCOOH 分子首先进行预吸附 (式 3), 紧接着与氧的化学反应而形成羧基 (式 4)。吸附的羧基要么停在电极表面, 要么在氢存在条件下形成毒化物 (为了简化讨论, 现假设 $\text{CO}_{\text{吸附}}$ 为唯一的毒化物) 见式 (5)



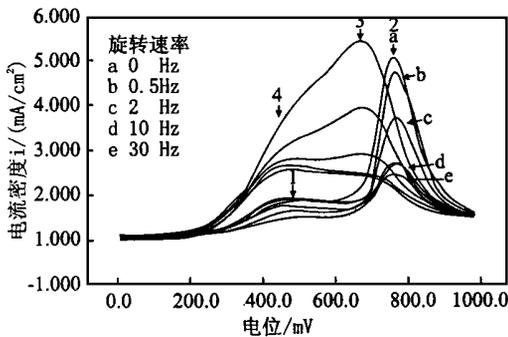
下面我们分析循环伏安曲线中 4 个峰的来源。峰 1 可能是预吸附的甲酸分子的单电子氧化过程



即: 甲酸分子一旦从本体溶液中扩散而吸附在电极上, 这些分子将直接和金属接触而电离成羧基和氢。式 (6) 产生的 $\text{COOH}_{\text{吸附}}$ 可以以下面两种方式进一步反应



按照这个机理, 当电极从静止状态到低速旋转时, 图 6 中峰 1 的峰值降低; 而在较高的旋转速率下, 电流峰值却随着旋转速率的提高而增高 (图 7)。这种峰高与旋转速率依赖关系的现象可以解释为: 低旋转速率下的峰高比静止状态下低是由于旋转时吸附在电极表面上的反应物减少的缘故。随着旋转速率的进一步提高, 更多的预吸附的 $\text{CO}_{\text{吸附}}$ 被甩离电极, 从而为甲酸的吸附提供更多的活性位置, 结果形成更高的电流峰。峰高与旋转速率的依赖关系, 同时揭示出电极的旋转导致电极上吸附物的解吸, 电化学过程是由反应物的吸附所控制, 而不



扫描速率 5 mV/s

图 6 0.5 mol/L $\text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$

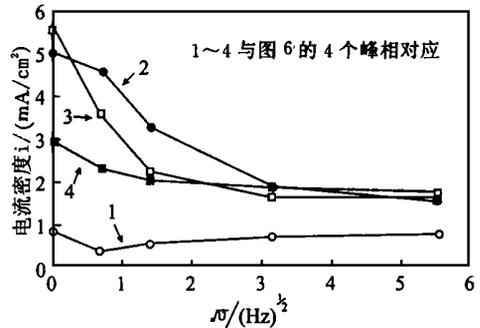


图 7 峰值电流与旋转速度的平方根

溶液中, Pt 电极上甲酸氧化的循环伏安图。

是受甲酸从本体溶液中的扩散过程所控制。文献 [3] 认为式 (2) 与峰 2 相对应。如果是这样的话, 峰 2 值应小于峰 1, 因为从第 1 个单电子反应中只能部分产生吸附态的 CO 。然而, 恰恰相反, 峰 2 的峰值比峰 1 大得多。因此, 笔者认为: 本体溶液中的甲酸与 $\text{CO}_{\text{吸附}}$ 是通过多层吸附机理直接氧化成 CO_2 峰值才有可能极大地提高。



由于是多层吸附, 甲酸分子与电极之间的键合力较弱, 所以这些分子可以被旋转的电极甩走 (见图 6)。值得注意的是 $\text{CO}_{\text{吸附}}$ 的存在限制了甲酸的吸附, 从而导致较低的氧化电流。而吸附态 $\text{CO}_{\text{吸附}}$ 的迁移速率是受 $\text{OH}_{\text{吸附}}$ 所控制。这就可以解释为什么峰 2 的高度反比于扫描速率 (见图 4)。

峰 3 的产生可以解释为: 由于在电位足够高时所有吸附物都被氧化, 且在回扫过程中铂电极上的氧化物都被还原之后, 电极上所有活性中心都为吸附反应物空闲着。因此峰 3 是没有 $\text{CO}_{\text{吸附}}$ 干扰的情况下, 吸附甲酸的直接氧化。所以峰 3 的电流比峰 2 高得多。而且在高电位下有利于含氧物的形成, 因此 $\text{CO}_{\text{吸附}}$ 可以稳定地被氧化。

然而, 甲酸直接氧化的电极活性在低电位下减弱, 在低电位下反应过程逐渐转向单电子反应。因而给毒化物的形成提供了机会。在某些条件下, 反应可以混合进行, 结果导致峰 3 与峰 4 的交叠。而在非常高的电位区和非常快的扫描速度下的循环伏安图无法揭示包含 Pt 电

极上甲酸氧化的精确机理

4 结 论

研究表明,甲酸在 Pt 电极上的氧化循环伏安图上有 4 个峰而不是通常认为的 3 个峰。峰 1 主要是吸附态甲酸的单电子氧化形成甲酸盐,同时,在吸附态氢存在下或者由于歧化反应而形成毒化物。在很高的电位下毒化物才能被氧化而形成峰 2,而峰 2 与 $\text{CO}_{\text{吸附}}$ 的氧化和甲酸多层吸附的氧化有关。于是形成很高的氧化电流,这与原先只与 $\text{CO}_{\text{吸附}}$ 的氧化的解释有所不同。

循环伏安图的回扫过程出现 2 个峰。这 2 个峰能否完全分开取决于实验条件。回扫的峰 3 相应于 Pt 电极上氧化物还原之后干净 Pt 电极表面上吸附态的甲酸的氧化,预吸附 CO 的存在导致峰电流高于峰 4。回扫过程的峰 4 通常被峰 3 所掩盖,机理类似于峰 3。

参 考 文 献

- 1 Breiter M W. Electrochemical Processes in Fuel Cells. Berlin: Springer-Verlag, 1969
- 2 Kunimatsu K. Electrooxidation of methanol and formic acid on a platinum electrode and the role of the strongly adsorbed species. *Shokubai*, 1987, 29(2): 158
- 3 Parsons R, VanderNoot T. The oxidation of small organic molecules. *J Electroanal Chem*, 1988, 257: 9
- 4 Capon A, Parsons R. Oxidation of formic acid at noble metal electrodes. *J Electroanal Chem*, 1973, 44(1); 1973, 44: 239
- 5 Okamoto H. Mechanistic studies of the potential oscillation and induction period in the oxidation of formic acid on platinum. *Electrochim Acta*, 1992, 37, 37

Mechanism of Formic Acid Oxidation on a Rotating Pt Disc Electrode

Zheng Qirong (Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Shen Peikang (Huzhou Sanyang Chemical Co. Ltd., Huzhou 313000)

He Danruo (Wuxi School of Radio Industry, Wuxi 214061)

Abstract The cyclic voltammogram of formic acid oxidation on a rotating Pt disc electrode has been found to be significantly affected by experimental conditions. There are actually two peaks on the cathodic cycle in the cyclic voltammogram instead of usually observed single peak. The origin of various peaks in relation to the oxidation of carbonyl species is explained and a new mechanism is proposed.

Key words formic acid; anode; cyclic voltammetry

(责任编辑:陈 娇)