

1995-02-28

Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde and Formic Acid on a Pt/Sb_(ad) Electrode

Hong Li

Lincai Jiang

Xiong Jiang

Recommended Citation

Hong Li, Lincai Jiang, Xiong Jiang. Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde and Formic Acid on a Pt/Sb_(ad) Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995, 1(1): 56-64.

DOI: 10.61558/2993-074X.1264

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/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.

甲醛和甲酸在Pt/Sb_{ad}电极上的电催化氧化^①

李 红* 江琳才 蒋 雄

(华南师范大学化学系, 广州 510631)

摘要 研究了甲醛和甲酸在Pt/Sb_{ad}电极上的电催化氧化, 在甲醛的情况下, 在电位约0.7 V处出现一个氧化峰; 在甲酸的情况下, 第一氧化峰的峰电流增加约4倍. 当覆盖度为0.75±0.05时, 电极显现最高活性, 吸附铈原子在铂电极上具有催化活性的主要原因是通过几何效应阻止吸附毒物(Pt-C=O)的生成. 此外, 讨论了电解时间、沉积电位、介质等因素对Pt/Sb_{ad}电极催化活性的影响, 提出了在较低电位下, 甲醛和甲酸在Pt/Sb_{ad}电极上催化氧化的机理.

关键词 电催化氧化, 吸附铈原子, 欠电位沉积, 铂电极, 甲醛, 甲酸

由于发展燃料电池的需要, 近三十年来, 人们对甲酸、甲醛等小分子有机物阳极氧化行为进行了大量研究工作, 其中用欠电位沉积(UPD)方法制备的吸附金属原子修饰的铂电极的催化活性, 更有许多成果, 对此, Parsons 和 Vandernoot 曾发表了综合评述^[1]. 对吸附铈原子的催化活性的研究, 虽不如铅、铋、铊等深入, 但也有一些工作报导. 其中, Motoo 等人曾指出吸附铈原子修饰的铂电极对甲醛等的阳极氧化有一定的催化活性^[2], 他们对其电解氧化产物进行过检测^[3]. 此外, Fernandez-Vega 等人研究了铈的不可逆吸附行为及其对甲酸氧化的催化作用^[4]. 孙世刚等研究过非晶态的Pt₆₆Sb₃₄合金电极对甲酸的催化氧化^[5].

我们对Sb(Ⅲ)在铂电极上的UPD行为进行过系统的研究, 其结果已另报道^[6]. 在该工作的基础上, 我们用Pt/Sb_{ad}电极对一系列小分子有机物的氧化进行了催化研究. 本文报道对甲醛和甲酸的研究结果.

1 实验部分

实验用的Pt/Sb_{ad}电极的制备及其电催化活性的测定, 均采用先在盛有0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 1×10⁻⁴ mol·L⁻¹ Sb(Ⅲ)溶液(用含量为99.99%的铈粒溶于热浓硫酸中再稀释配得)的电解池中进行UPD(0.4 V, 对SHE, 下同), 然后迅速取出电极置于除氧二次重蒸水中洗净, 并转移电极到0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中, 在0.05~0.4 V的氢吸附区扫描, 借以测定吸附铈原子在铂电极上的覆盖度 θ , 然后再放进盛有含甲醛或甲酸溶液的电解池中进行阳极氧化实验.

电解实验在常规三室电解池中进行, 工作电极是几何面积约为25 cm²的铂网. 电解时用磁搅拌器搅拌溶液, 电解产物用日本岛津LC-6A高效液相色谱仪分析. 填充柱采用本系高分子研究室合成的阳离子交换树脂, 甲酸用紫外215 nm吸收, 甲醛用示差折光检测器检测. 流动相为纯水, 流速为0.5 ml·min⁻¹.

① 本文1994-06-06收到, 1994-07-31收到修改稿

本实验所用甲醛和甲酸皆为分析纯.

实验前,溶液均通入高纯氮气 20 min,彻底除氧,实验在 25 ± 2 °C 下进行.

2 结果与讨论

2.1 Pt/Sb_{ad}电极的电催化活性

图1中的a和b分别给出Pt/Sb_{ad}电极对甲醛和甲酸氧化的催化活性的伏安曲线,其中虚线相应于纯铂电极.由图可见,对甲醛的氧化,Pt/Sb_{ad}电极的催化活性表现为在电位约0.7 V处出现一个氧化峰.对甲酸,其第一氧化峰峰电流明显增大(较Pt电极约增大4倍),而且两种情况下,纯铂电极上原来在约0.9 V处出现的氧化峰都基本消失.由于电位高于0.8 V会发生吸附铈原子的脱附^[6],它对该电位后出现的氧化过程不可能再有影响,因此本文所说的Pt/Sb_{ad}电极的催化活性只是指电位小于0.8 V以下的氧化过程而言.

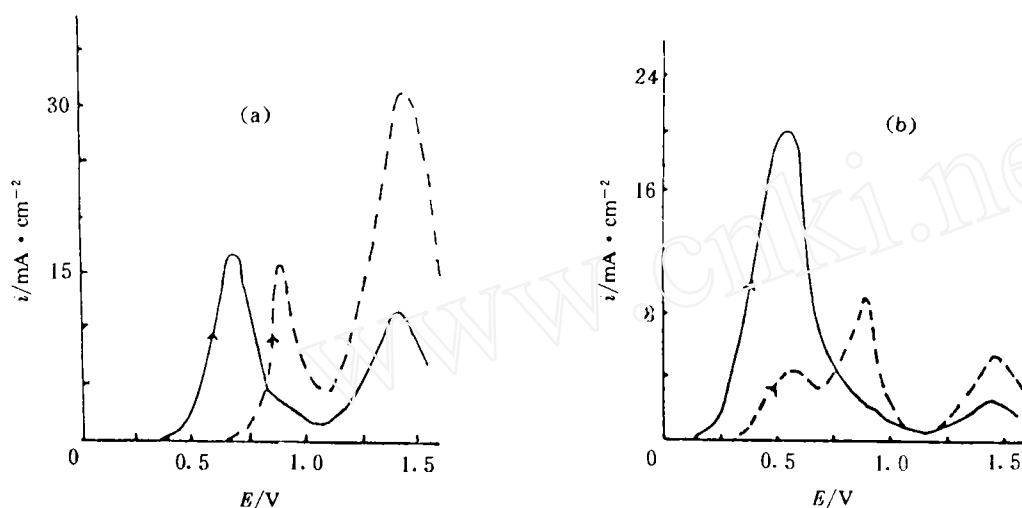


图1 Pt/Sb_{ad}($\theta=0.75$)电极(----)和Pt电极(.....)对a)甲醛和b)甲酸氧化的电催化活性的电位扫描图

溶液: a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCHO} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

b) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 1 Voltammograms showing the electrocatalytic activity for the oxidation of formaldehyde (a) and formic acid (b) on Pt/Sb_{ad}($\theta=0.75$) electrode (----) and Pt (.....)

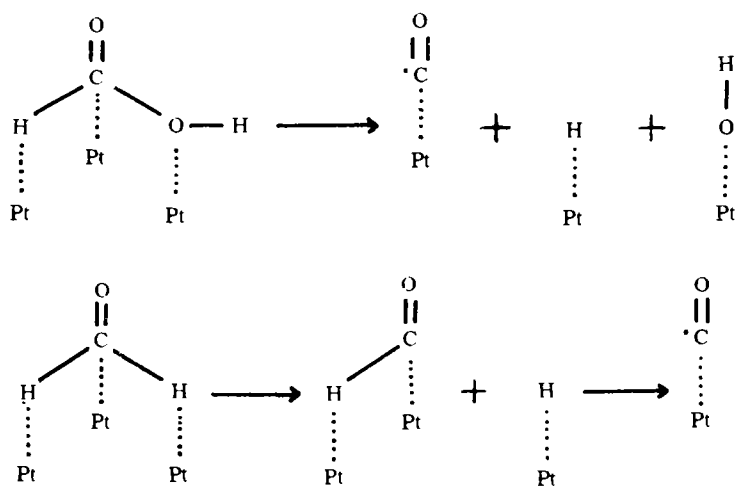
2.2 影响Pt/Sb_{ad}电极催化活性的因素

2.2.1 覆盖度

图2给出铂电极上吸附铈原子的覆盖度对电极催化活性的影响.实验记录以 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 从 0.05 V 扫描至 0.8 V (即第一氧化峰的电位范围,见图1)的总电量,以此作为活性大小的量度.从图可见,覆盖度对Pt/Sb_{ad}电极催化活性的影响是十分明显的.

在甲醛氧化的情形下,当覆盖度约为0.76时,电极显现最高的活性,而对甲酸氧化,则当覆盖度约为0.70时,电极显现最高的活性.大于或小于 0.75 ± 0.05 都将导致电极活性的迅速

降低. 这一结果和吸附铈原子的催化行为相似^[7]. 目前已有光谱学数据证明, 导致纯铂电极上甲醛等氧化活性降低的原因是因为化学解离所生成的一氧化碳的吸附, 而这种解离过程必定要求表面铂原子和甲醛或甲酸分子在空间位置上相互适应^[8~10]. 例如, 对下述过程:



要防止表面铂原子因生成“Pt·C=O”吸附毒物而失去活性, 最有效的办法就是掩蔽部分表面铂原子, 使其丧失发生上述过程必须的几何构型. 我们的研究证明: 每个吸附铈原子占据三个表面铂原子^[6], 从而使那些被占据的铂原子的表面剩余价力饱和. 当表面覆盖度 θ 为 0.75 时, 每 4 个表面铂原子中便有 3 个铂原子被吸附铈原子占据. 图 3 表示它们的理想排列. 其表面上仍具有剩余价力的活性铂原子彼此分隔, 在几何位置上不适于生成 Pt·C=O, 即吸附毒物不再生成, 因而电极表现出最高的催化活性, 否则, 由于部分表面铂原子失去掩蔽, 有利于生成毒物的三个或四个原子活性中心得以形成, 电极的活性便迅速降低. 据此推论, 吸附铈原子能提高铂电极催化活性的原因, 主要是几何阻碍效应.

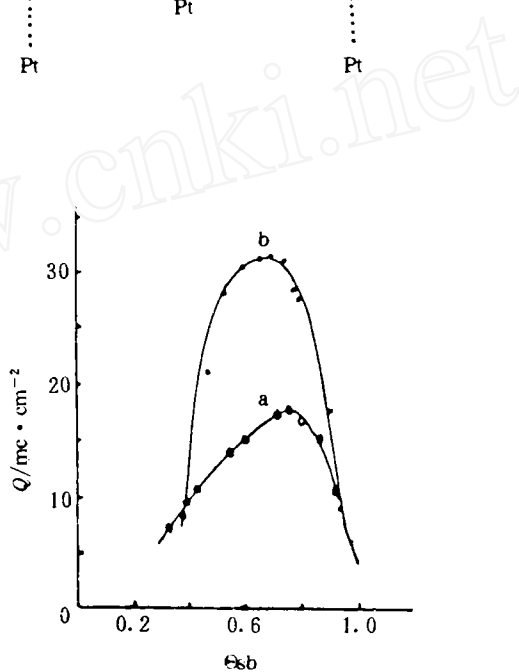


图 2 吸附铈原子覆盖度对 a) 甲醛和 b) 甲酸氧化电催化活性的影响

溶液: a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCHO} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, b) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

Fig. 2 Effects of the coverage of antimony ad-atoms on the electrocatalytic activity for the oxidation of formaldehyde(a) and formic acid(b)

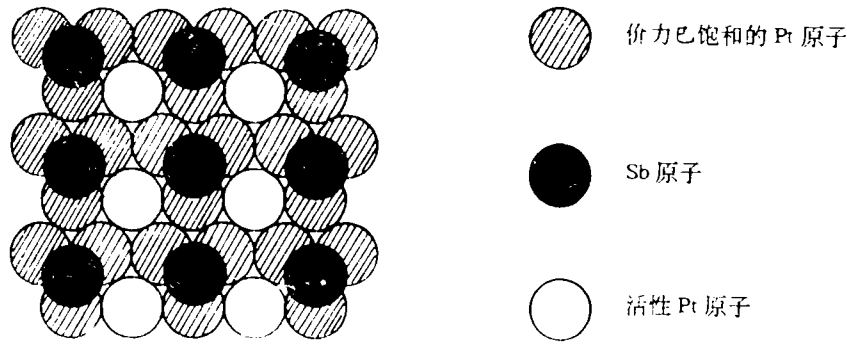


图3 $\theta=0.75$ 时吸附锑原子在铂表面上的理想排列

Fig. 3 A diagram showing the arrangement of the antimony ad-atoms on the platinum surface layer when $\theta=0.75$

2.2.2 电解时间

为了研究Pt/Sb_{ad}电极的稳定性及其活性是否会随电解时间而变化,我们用旋转Pt/Sb_{ad}电极进行了电位阶跃实验,记录电流随时间的变化,结果如图4所示.由于使用旋转电极,保证了质量传输过程的稳定性,电流的改变主要是由于电极活性改变而引起的.如图,Pt/Sb_{ad}电极的活性会因电解时间的增加而有所减小,但减小的趋势比较平缓,不象纯铂电极那样迅速失去活性.值得注意的是在开始电解的约2 min内,Pt/Sb_{ad}电极的电流不仅不减小,反而有所增加.这可能是因为0.6 V电位下,吸附锑原子会发生部分氧化而生成吸附SbO⁺离子^[6],这带正电荷的SbO⁺可能具有授予氧原子的能力或吸引电子的能力,因而有助于甲醛的氧化,导致催化活性有所增加.随着电解时间的增长,可能发生部分吸附锑原子的脱附,改变电极的覆盖度,因而催化活性逐渐降低.当然,溶液的猛烈流动和冲刷,也可能是造成覆盖度改变的另一因素.

2.2.3 沉积电位

已经证实,当电位高于0.8 V时,在铂电极上不发生锑的吸附沉积.而在0.45~0.8 V范围内,吸附沉积量随电位降低而增大,在0.20~0.45 V ($E_{Sb^{3+}/Sb} = 0.12$ V)的区间内,可得到稳定的吸附锑原子层^[6],为了表明沉积电位对催化

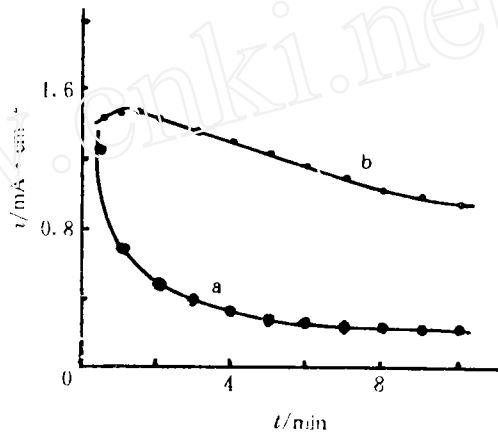


图4 Pt/Sb_{ad}电极的催化活性随电解时间的变化曲线

溶液: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCHO} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, $\omega = 900 \text{ r/min}$
 $E = 0.6 \text{ V}$

Fig. 4 Current-time curves showing the change of catalytic activity of the rotating Pt (a) and Pt/Sb_{ad} ($\theta = 0.70$) electrode (b) with the electrolytic time

活性的影响,在0.2~0.5 V 分别进行UPD,制备相同覆盖度的Pt/Sb_{ad}电极,然后置于0.1 mol · L⁻¹HCOOH + 0.5 mol · L⁻¹H₂SO₄ 溶液内,在0.1~0.8 V 范围内进行电位扫描($v=0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$),同时记录通过电解池的总电量,作为各电极活性大小的量度.结果表明,在所研究电位范围内,沉积电位基本上不影响Pt/Sb_{ad}电极的催化活性(表1).

表1 沉积电位对电极催化活性的影响

溶液: 0.1 mol · L⁻¹HCOOH + 0.5 mol · L⁻¹H₂SO₄

Tab. 1 The electrocatalytic activity of the Pt/Sb_{ad}($\theta=0.73$) prepared at various deposition potentials E_{UPD}

E_{UPD}/V	0.2	0.3	0.4	0.5
activity/mC	43.1	45.4	44.4	41.6

2.2.4 碱性介质

实验证明,在碱性介质中,Pt/Sb_{ad}电极的催化活性比在酸性介质中表现得更加显著(图5).由图可见,氧化峰电流不仅比铂电极的大,而且也比酸性介质中第一氧化峰的峰电流大(图1)对甲酸溶液,表现更为明显,说明甲酸根比甲酸分子更加容易在电极上吸附和氧化.

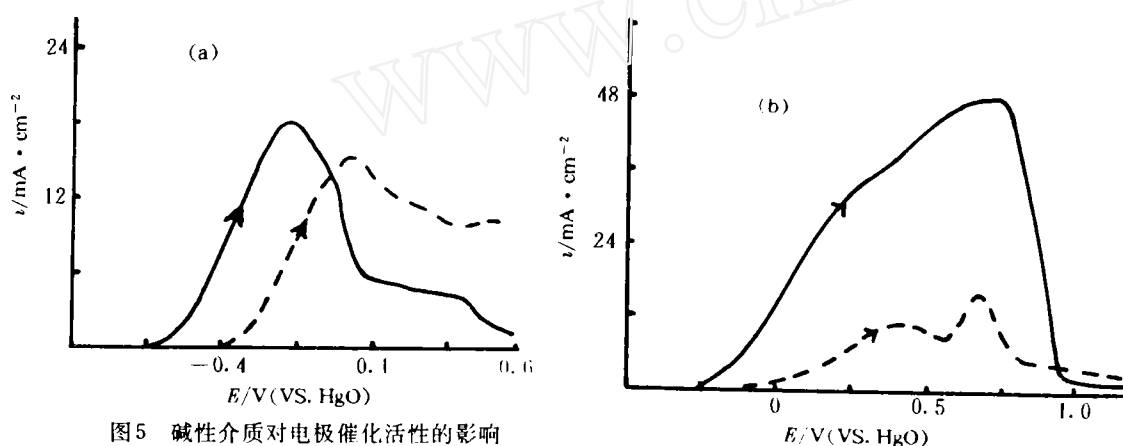


图5 碱性介质对电极催化活性的影响

Fig. 5 $i \sim E$ curves showing the effect of the alkaline media on the catalytic activity of the electrode Pt/Sb_{ad}($\theta=0.8$) (—) and Pt(-----)

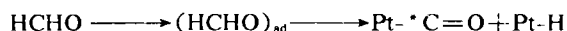
The solution were 0.1 mol · L⁻¹HCHO + 0.1 mol · L⁻¹NaOH(a) and 0.1 mol · L⁻¹HCOOH + 0.1 mol · L⁻¹NaOH(b)

$v=0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

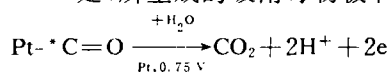
2.3 反应机理

甲醛和甲酸等在铂电极表面会发生化学解离,结果生成表面吸附一氧化碳,从而使铂电极

中毒, 活性降低^[8~10].



在约0.75 V处, 所生成的吸附毒物被氧化, 从而出现一个很尖的氧化峰.



我们已证明, 上述解离反应不仅在开路的铂电极上会发生, 而且在氢吸附区(如0.3 V)也可以发生. 于0.3 V停留时间增加, 在约0.9 V处的氧化峰的峰值也随之增加(图6). 即解离所生成的Pt·C=O的量相应增加. 从图中还可看到, 在电位约0.6 V处有一个小氧化峰, 这是因为铂电极表面在该电位之前已有吸附毒物形成, 该氧化峰受到抑制. 改用Pt/Sb₂O₃电极, 该处(0.6 V)的小氧化峰即被大大的催化增加, 而在0.9 V处却观察不到吸附一氧化碳的氧化峰(图7).

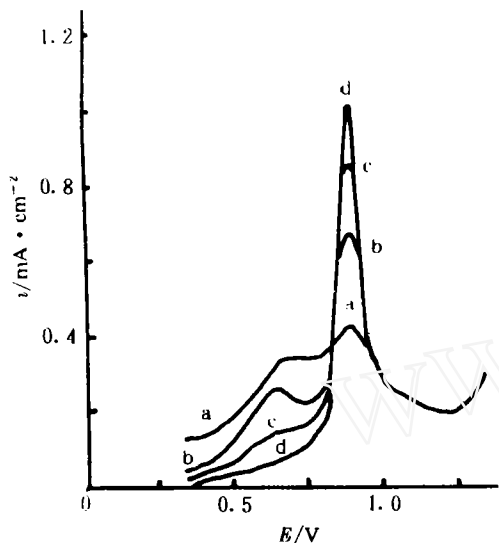


图6 在电位0.3 V的停留时间对Pt电极催化活性的影响

溶液: $\nu = 0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

a) 3 s, b) 20 s, c) 60s, d) 180 s

Fig. 6 Voltammograms 0.1 mol · L⁻¹HCOOH + 0.5 mol · L⁻¹H₂SO₄ of the Pt electrode obtained after holding at 0.3 V for various time

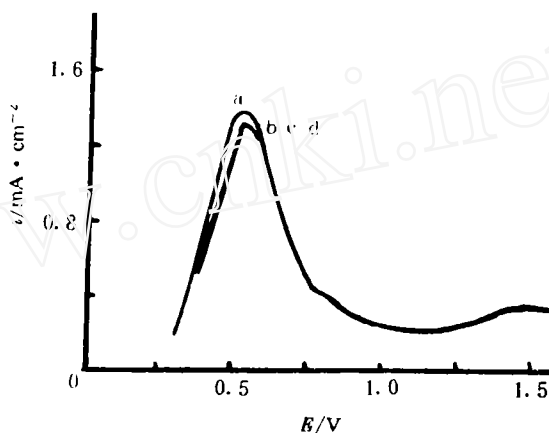


图7 在电位0.3 V的停留时间对Pt/Sb₂O₃电极催化活性的影响

Fig. 7 Same as Fig. 6, but Pt/Sb₂O₃(θ=0.8) in stead of Pt electrode

这一事实表明, 吸附铈原子确定能很好地抑制解离反应的发生, 防止吸附毒物的生成. 据此可以推论, 若设法使铂电极的电位在到达0.4~0.7 V之前, 不经过发生解离反应的氢吸附区而减少电极的中毒, 则在该电位区间应该出现较明显的氧化峰. 这个推论在循环伏安图上得到证实. 当对铂电极进行反向扫描时, 电位从高电位向低电位变化, 扫描至0.7~0.4 V区间时, 果然出现了正向扫描时被抑制的氧化峰(图8). 这个峰的位置和形状跟Pt/Sb₂O₃电极上出现的催化峰完全吻合.

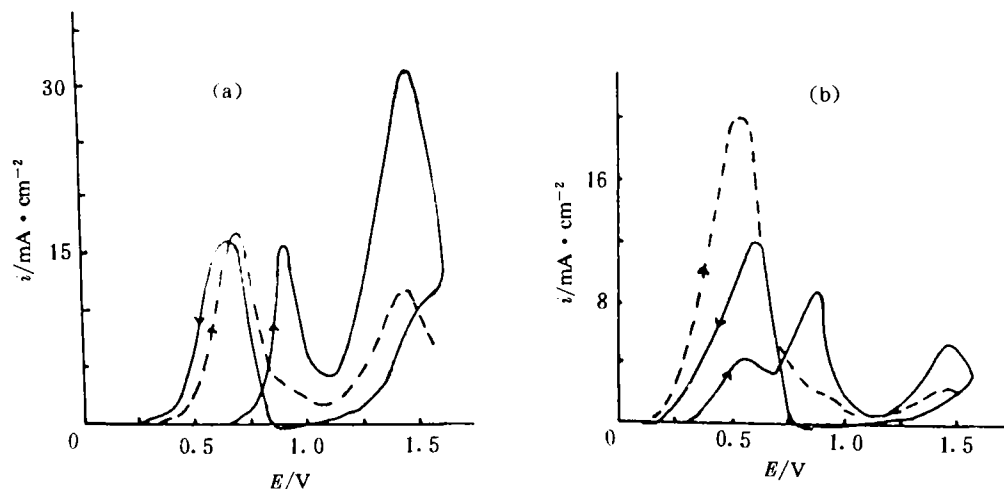


图8 说明第一氧化峰变化情况的电位扫描图

Fig. 8 Cyclic voltammograms showing the change of the first oxidation peak for the solutions (a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCHO} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, (b) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at Pt electrode(-), scan rate $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. For comparison, voltammograms of Pt/Sb_{ad} ($\theta = 0.75$) for the same solutions are given(---)

为了阐明Pt/Sb_{ad}电极上发生的催化氧化反应机理,进行了恒电位电解实验. 阳极室溶液为15 ml. 电解甲酸时,以甲酸转化为二氧化碳的消耗量计算电流效率 η ; 电解甲醛时,以产物为甲酸计算电流效率(η_{HCOOH} 和 η_{CO_2} ,表2).

表2 甲酸和甲醛在Pt/Sb_{ad}电极上阳极氧化的电流效率

Tab. 2 Current efficiencies η for the anodic oxidation of HCHO and HCOOH at Pt/Sb_{ad}

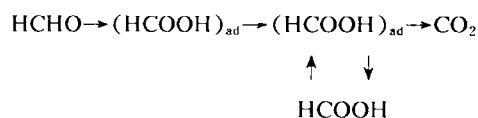
solution	θ	E/V	Q/C	$-\Delta m / \text{m mol}$	η
0.05 mol · L ⁻¹ HCOOH					
+	0.75	0.6	62.8	0.31	100%
0.05 mol · L ⁻¹ H ₂ SO ₄					
0.05 mol · L ⁻¹ HCHO					
+	0.75	0.6	69.2	0.26	η_{HCOOH} η_{CO_2}
0.05 mol · L ⁻¹ H ₂ SO ₄					43% 57%

* $-\Delta m$ 代表电解后甲酸或甲醛的消耗量

由表2可知,在0.6 V 电位下,甲酸在Pt/Sb_{ad}电极上催化氧化反应的产物全是二氧化碳,而甲醛在0.6 V 电位下催化氧化反应的产物一部分是甲酸,此外,所生成的甲酸有一部分可继续被氧

化为二氧化碳.

根据上述实验结果, 可以推想在Pt/Sb_{ad}电极上甲醛和甲酸在较低电位(小于0.7 V)下的催化氧化机理如下:



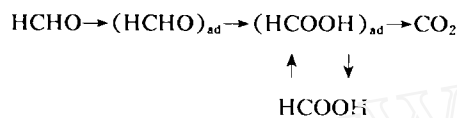
2.4 结 论

1) Pt/Sb_{ad}电极对甲醛和甲酸的阳极氧化表现出较好的催化活性. 在甲醛的情况下, 在电位约0.7 V处出现一个氧化峰; 在甲酸的情况下, 第一氧化峰的峰电流增加约4倍.

2) 研究了覆盖度、电解时间、沉积电位、介质等因素对Pt/Sb_{ad}电极催化活性的影响. 当覆盖度为0.75±0.05时, 电极显现最高活性.

3) 吸附锑原子在铂电极上具有催化活性的原因, 主要是通过几何效应阻止吸附毒物(Pt-C=O)的生成.

4) 在较低电位下, 甲醛和甲酸在Pt/Sb_{ad}电极上催化氧化的机理为



Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde and Formic Acid on a Pt/Sb_{ad} Electrode

Li Hong Jiang Lincai Jiang Xiong

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract The electrocatalytic activity for the oxidation of formaldehyde and formic acid on a Sb-modified platinum (Pt/Sb_{ad}) was investigated. Results showed that the Pt/Sb_{ad} electrode was electrocatalytically more active than a Pt electrode in the anodic oxidation of formaldehyde and formic acid. In the case of formaldehyde, an oxidation peak appeared at a potential of ca. 0.7 V. During the oxidation of formic acid, a 4-fold increase in the 1st peak current was observed. The Sb-modified platinum electrode was found to be most electrocatalytically active at a coverage of 0.75±0.05. The electrocatalytic activity of the Pt/Sb_{ad} electrode can be best explained in terms of the geometrical effect, which may lead to the inhibition of the formation of the adsorbed poison Pt-C=O. The reaction mechanism for the catalytic oxidation of the two substances at a lower potential on a Pt/Sb_{ad} electrode

was suggested. The effects of other factors including electrolysis time, deposition potential and media on the electrocatalytic activity were also studied and discussed.

Key words Electrocatalytic oxidation, Adsorbed antimony atom, Underpotential deposition, Platinum electrode, Formaldehyde, Formic acid

References

- 1 Parsons R, VanderNoot T. A Survey of recent fuel cell related research. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 257:9~45
- 2 Motoo S, Shibata M. A fast parallel path for formaldehyde oxidation on a platinum electrode by oxygen adsorbing ad-atoms (Part II). *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 139:119~130
- 3 Shibata M, Motoo S. Selectivity by Sb and Bi ad-atoms on Pt electrodes at oxidation of HCHO in 0.5 M H₂SO₄ containing ethanol. *电气化学*, 1988, 58(6):445~446
- 4 Fernandez-Vega A., Feliu J M et al. Formic acid oxidation on the Pt(100)-Sb system (Part I). *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 258:101~113
- 5 Sun S G, Lipkowski J et al. Electrocatalytic oxidation of formic acid and methanol at the amorphous Pt₆₆Sb₃₄ electrode. *J. Electroanal. Soc.*, 1990, 137:2 443~2 451
- 6 李红, 江琳才, 蒋雄. 铋(III)在铂电极上的欠电位沉积行为. *物理化学学报*, 1994, 10(11):1 049~1 054
- 7 江琳才. 铂电极上吸附铋原子对甲酸氧化电催化的研究. *华南师范大学学报*, 1983, (2):1~9
- 8 Nishimura K, Ohnishi R et al. Surface species produced on Pt electrodes during HCHO oxidation in sulfuric acid solution as studied by IRRAS and DEMS. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 258:219~225
- 9 孙世刚, 王津建, 穆纪干. 甲酸在Pt(100)单晶电极表面解离吸附过程的动力学. *物理化学学报*, 1992, 8(6): 732~734
- 10 Cases F, Morallón E et al. Voltammetric study of the nature adsorbed residues arising from irreversible adsorption of acetaldehyde and ethanol on Pt(111) in acid media: first oxidation peak. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 350:267~277