

2017-12-28

Kinetics and Mechanism toward Electrochemical Reductions of Sodium Bromide and Methanol over Iron Electrodes

Qun LIAO

Shu-feng ZHANG

Wen-hua LENG

lengwh@zju.edu.cn

Recommended Citation

Qun LIAO, Shu-feng ZHANG, Wen-hua LENG. Kinetics and Mechanism toward Electrochemical Reductions of Sodium Bromide and Methanol over Iron Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(6): 161017.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161017

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/13>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161017

Article ID: 1006-3471(2017)06-0645-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 645-653

Http://electrochem.xmu.edu.cn

铁电极电还原溴化钠甲醇溶液 反应动力学和机理

廖 群, 张曙枫, 冷文华*

(浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 研究溴化钠(NaBr)甲醇溶液在铁电极上电还原反应动力学和机理对于二茂铁电化学制备、非水体系中二氧化碳(CO₂)的电还原和有机电合成等领域具有实用价值和科学意义,但对此未见详细报道. 本文采用极化曲线和电化学阻抗谱等技术详细地研究了该体系的电还原动力学和机理. 结果表明,反应物为甲醇,而 Na⁺ 只起导电作用,电极电位是该体系中唯一状态变量,其对甲醇电还原速率常数的影响符合阿仑尼乌斯唯象方程式,电还原过程不受扩散极化控制,溶液欧姆极化是主要极化形式,甲醇电还原依法拉第定律计量地产生氢气,反应活化能约为 26.2 kJ·mol⁻¹.

关键词: 甲醇; 电还原; 溴化钠; 电化学阻抗谱; 铁电极

中图分类号: O646

文献标识码: A

研究有机醇溶液在 Fe 电极上电化学还原反应动力学和机理具有实用价值和科学意义. 首先是二茂铁的电化学制备. 二茂铁在医药、航天、节能、环保等行业具有广泛应用^[1-5]. 目前,其制备方法主要有化学合成和电解合成两大类方法. 前者大都要求在水、无氧条件下分多步完成,反应条件苛刻,工艺复杂,三废多. 后者所得产品纯度高,副产物少,易分离,工艺简单,产品收率高,三废少,是其发展方向^[2]. 二茂铁电解合成时以铁为阴阳极,含无机钠盐的小分子有机醇溶液(如甲醇)为电解质溶液. 电解过程中,阳极产生的 Fe²⁺、阴极还原产物金属醇盐与环戊二烯生成二茂铁. 已有文献对阴极过程工艺条件进行过研究^[1-2,4],但其动力学和机理尚不清楚,如高颖等^[3]认为在乙醇 NaBr 甲醇溶液中的阴极过程为钠离子的还原,且受电化学和扩散混合控制,而马黎明等^[1]认为无机盐可能具有催化作用. 二茂铁电解合成专利报道亦有不少,但很少有文献对其阴极过程进行详细报道. 其次是 CO₂ 的电化学还原. CO₂ 电还原是其转化的重要方法^[6-9],水体系 CO₂ 电还原电位窗口窄,且溶解度不高易受浓度扩散控制;非水体系具有 CO₂ 溶解度高,电位窗口宽等优点,近年来也受到重

视^[6-9]. 但文献主要是关注 CO₂ 本身的还原,对溶剂(如醇)的反应很少提及^[6-9].

与水体系相比,非水醇体系可供选择的电解质较少(因溶解度低). 电解质通常是锂和钠的卤化物,其中 NaBr 在甲醇的溶解度较高且价格相对较低,是工业中常用导电物种. 考虑到上述原因,本文以 Fe 为工作电极,含 NaBr 甲醇为电解质溶液,采用极化曲线和电化学阻抗谱等方法详细地研究了阴极还原反应动力学和机理.

1 实 验

1.1 试剂和仪器

铁片(AR,天津博迪化工有限公司),使用前依次用丙酮、乙醇和去离子水在超声条件下清洗各 15 min,然后用高纯氮气吹干待用. 溴化钠(AR,上海国药集团有限公司),溴化钾(AR,上海国药集团有限公司),无水甲醇(AR,上海国药集团有限公司),四丁基溴化铵(TBAB,AR,阿拉丁试剂),高纯氮气(纯度 > 99.99%,杭州电化集团气体有限公司),饱和甘汞电极(饱和 LiCl 甲醇溶液,上海雷磁公司),铂网电极(天津艾达恒晟公司),706 单组分硅胶(无锡姐妹花胶黏剂厂). 其它化学试剂均为分析纯,高纯水(Millipore Corp., 25 °C 时电阻为

18.2 MΩ)配制溶液。

CHI660A 电化学工作站 (上海辰华公司), 电导率仪 (上海雷磁公司), 直流稳流稳压电源 (杭州远方光电信息公司), 电化学工作站 VMP2 (Princeton Applied Research, USA), 红外光谱仪 Nicolet iS10 FTIR (美国尼高力仪器公司)。

1.2 电极制备与电解质溶液配制

面积 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 、长约 1 cm 的 Fe 铁片用环氧树脂固化于聚四氟乙烯管中, 依次用 #400 和 #1000 金刚石砂纸打磨, 用铜线连接铁片得几何面积为 1 mm^2 铁工作电极。用 706 硅胶封涂已有的小铂片电极, 露出大约 1 mm^2 的表观面积, 自然固化后即可得 1 mm^2 Pt 电极。

甲醇试剂首先用 3A 分子筛脱水, 然后在含 CaH 固体粉末和 N_2 保护下蒸馏脱水后备用。NaBr 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 1 h, 趁热加入甲醇中, 溶解后得 NaBr 甲醇电解质溶液, KBr 甲醇电解质液配制同上。TBAB 甲醇电解质溶液配制除其在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温外, 其它步骤同 NaBr 甲醇溶液的配制。

1.3 电化学测试

电化学测量在标准三电极体系中进行^[10-11], 以上述铁或铂片为工作电极, 大面积 Pt 丝为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 含上述甲醇溶液 (除氧) 为电解质溶液。

EIS 测量频率范围 $100\text{ kHz} \sim 10\text{ MHz}$, 正弦扰动幅度为 10 mV , 在施加电位下平衡 30 s, 然后从高频至低频扫描。溶液电阻 R_s 为高频阻抗虚部与频率无关时的实部平均值 (通常 $\sim 100\text{ kHz}$), 用于计算溶液欧姆电位极化。

电还原产物在氮气保护气氛下风干后, 采用 KBr 压片法测其红外光谱。

除特别说明外, 测量均在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行, 文中电位均相对于 SCE。

2 结果与讨论

2.1 电还原物种的确定

Fe 电极表面通常会覆盖一层很薄的氧化膜, 甲醇电解质溶液中即使在鼓氮气下也可能残留表面吸附氧, 甲醇虽按严格脱水处理, 但 Fe 表面也可能残留吸附态水。为排除这些因素对电化学还原反应的影响, 实验首先对 Fe 电极进行多次还原极化处理, 从开路电位线性扫描至 -3.0 V (vs. SCE),

直至电流误差小于 5%, 从而获得“新鲜”Fe 电极。除特别说明外, 以下实验均进行类似预处理。

图 1A 给出了 Fe 电极在 NaBr 甲醇溶液中的循环伏安扫描曲线, 由图可见, 在不同电位扫描速率下的 $I-E$ 曲线基本重合, $I-E$ 曲线既未出现电流峰也未观察到扩散电流平台。另外, 对 Tafel 曲线分析表明, 即使在小电流时电还原过程也存在较高的过电位 (图 1B)。这可能表明, 电极反应完全不可逆且不受反应物浓度扩散控制, 即反应物浓度足够高, 因此作者推测阴极反应物可能是甲醇而非 Na^+ 。

为验证上述推测, 首先研究了 NaBr、KBr 和 TBAB 三种不同盐对 Fe 电还原甲醇溶液电流和起始电位的影响。如图 1C 所示, 三种情况下均出现阴极电流且起始电位不同。考虑到盐在甲醇中溶解度不同, 导电性差异可能是其中的原因。但经欧姆极化校正后, 三种盐的阴极反应起始电位和最低电位时的电流基本相同, 这说明它们与盐的种类基本无关。经溶液欧姆极化校正后, 阴极反应起始电位与 NaBr 浓度 (图 1D) 和电极种类 (Pt 和 Fe, 图 1E) 也基本无关。而在相同电导下的 NaBr 和 KBr 甲醇溶液中测得的 $I-E$ 曲线基本相同 (图 1F)。这些均表明反应物种应是甲醇而非 Na^+ , 这不同于文献报道的 NaBr 乙醇电解质溶液中是 Na^+ 而非乙醇被还原^[3]。

2.2 甲醇电还原动力学和机理

确定了电还原物种甲醇后, 需了解其反应动力学和机理。EIS 是一种研究电极过程动力学和机理的方法^[12-13]。图 2 给出了不同电位和 NaBr 浓度下 Fe 电极在甲醇溶液中典型 EIS 响应, 在 Nyquist 图中只呈现一个容抗弧, Bode 图中只呈现一个峰, 这说明电极反应表现为一个时间常数^[12-13]。随着阴极电位的增大, 容抗弧直径逐渐减小, 与阴极电流增大的规律一致, 这表明电极电位是该体系中唯一的变量, 在此条件下可利用 EIS 获得该反应速率常数等信息如下。

设甲醇 (浓度为 c_{MeOH}) 电还原反应不可逆且可用式 1 表示, 其速率常数 k 与电极电位 E 的关系遵循 Tafel 方程式 (式 2)。



$$k = k^0 \exp\left(\frac{-\alpha n F E}{RT}\right) \quad (2)$$

其中, k^0 为活化过电位为 0 时的速率常数, α 为电荷转移系数, n 为电子转移数, F 为法拉第常

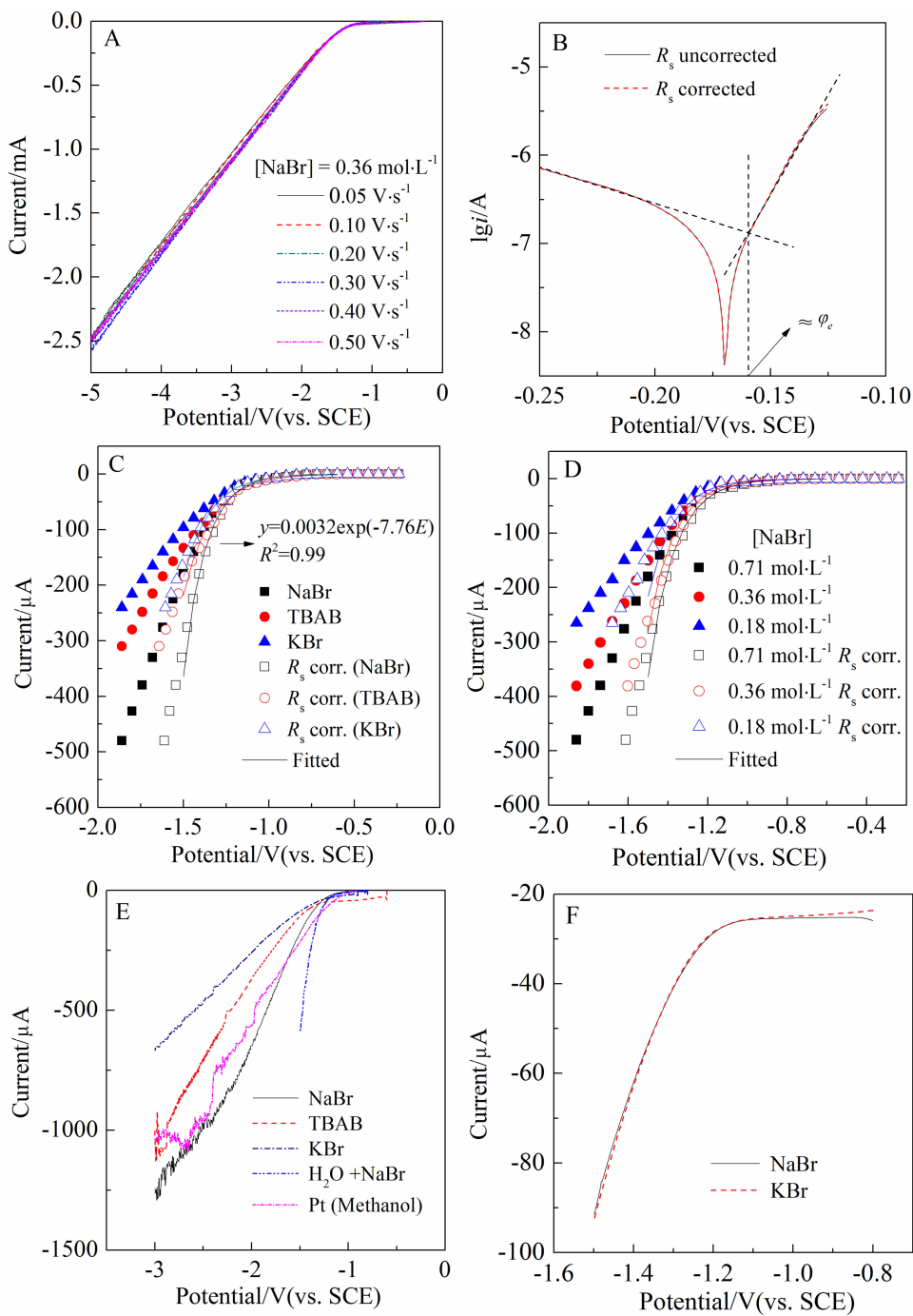


图 1 不同电解质除氧甲醇溶液中铁电极伏安曲线

Fig. 1 A-B. Cyclic voltammograms and Tafel curves of Fe electrodes in deoxygenated methanol + 0.36 mol·L⁻¹ NaBr; C. Steady-state *I-E* curves of Fe electrode in methanol solutions with [NaBr] = [TBAB] = 0.71 mol·L⁻¹, [KBr] = 0.15 mol·L⁻¹. The open symbols represent that Ohmic polarization was corrected; D. Effect of NaBr concentration on the steady-state *I-E* curves of Fe electrode in deoxygenated methanol; E. Linear scan voltammetric curves of Fe electrodes in deoxygenated methanol or water with various salts, [NaBr] = [TBAB] = 0.71 mol·L⁻¹, [KBr] = 0.15 mol·L⁻¹; F. Linear sweep voltammetric curves of Fe electrodes in NaBr and KBr methanol solutions with the same conductivity (7.02 mS·cm⁻¹).

数, R 为气体常数, T 为温度, 则阴极电流 I 可用式 (3) 表示.

$$I = nFkc_{\text{MeOH}} = nFk^0 \exp\left(\frac{-\alpha nFE}{RT}\right) c_{\text{MeOH}} \tag{3}$$

根据文献^[12-13],得到 k 与 Nyquist 图上的特征角频率 $\omega_{\max}$ 关系满足:

$$k = \frac{RTC_{dl}}{\alpha n F n F c_{MeOH}} \omega_{\max} = b \omega_{\max} \quad (4)$$

其中, C_{dl} 为电极界面双电层电容, $b = RTC_{dl}/(\alpha n F n F c_{MeOH})$ 为常数. 可见, k 与 $\omega_{\max}$ 呈正比关系, 而 $\omega_{\max}$

可以通过等效电路法拟合 Nyquist 图上的容抗弧得到: $\omega_{\max} = R_{ct} C_{dl}$ (5)

其中, R_{ct} 为容抗弧的直径.

从图 2 可以看出, 采用 R_{ct} 和 C_{dl} 并联来拟合 EIS 效果良好, 进一步表明阴极反应为一个时间常数的电极过程. 图 3A 给出了 25 °C 下与外加电位

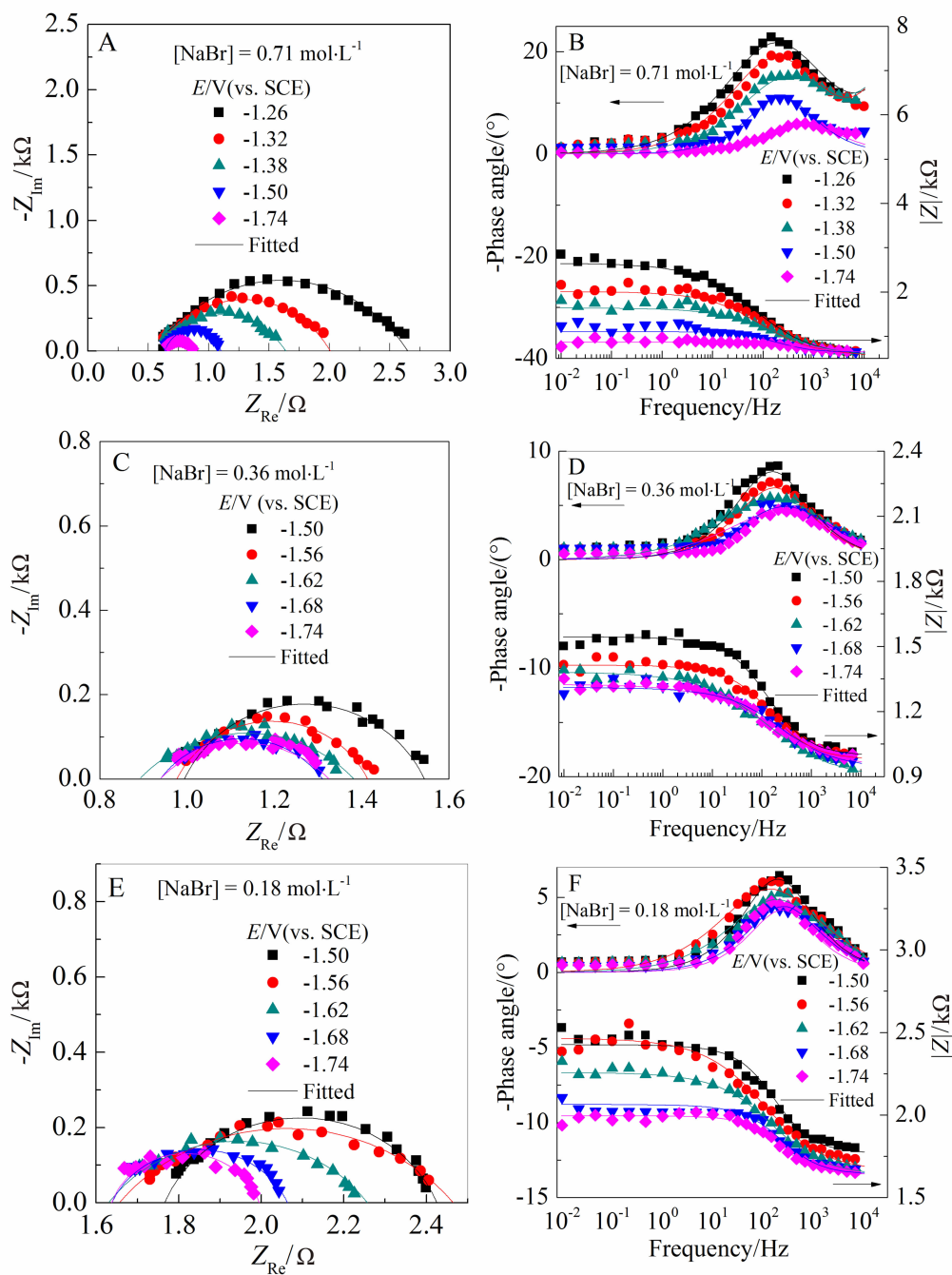


图 2 不同电位下铁电极在不同除氧 NaBr 浓度甲醇溶液中的典型 EIS 响应

A, C, E. Nyquist 图; B, D, F. Bode 图

Fig. 2 Typical EIS responses of Fe electrodes in different deoxygenated NaBr methanol solutions

A, C, E. Nyquist plot; B, D, F. Bode plot

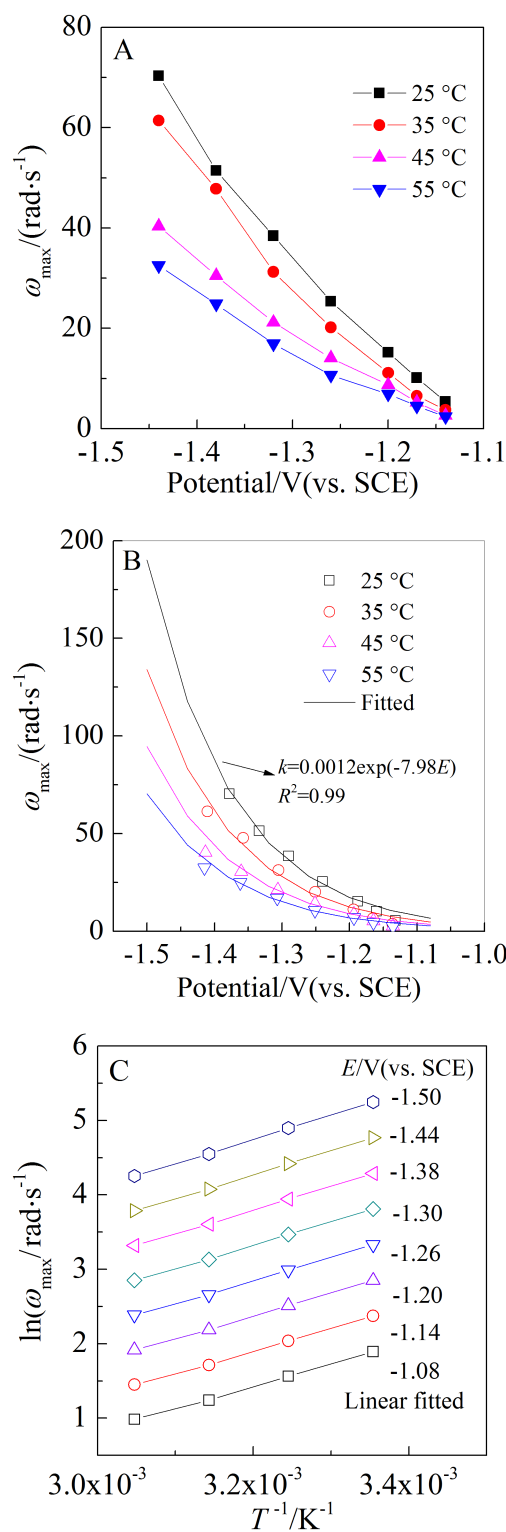


图 3 铁电极电还原甲醇 EIS 特征频率 $\omega_{\max}$ 与电位(A、B)及温度(C)的关系

Fig. 3 Influences of applied potential (A, B) and temperature (C) on the EIS characteristic frequency ($\omega_{\max}$) of methanol electro-reduction over Fe electrodes. A. Uncorrected Ohmic polarization; B. Corrected Ohmic polarization. $c_{\text{NaBr}} = 0.71 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

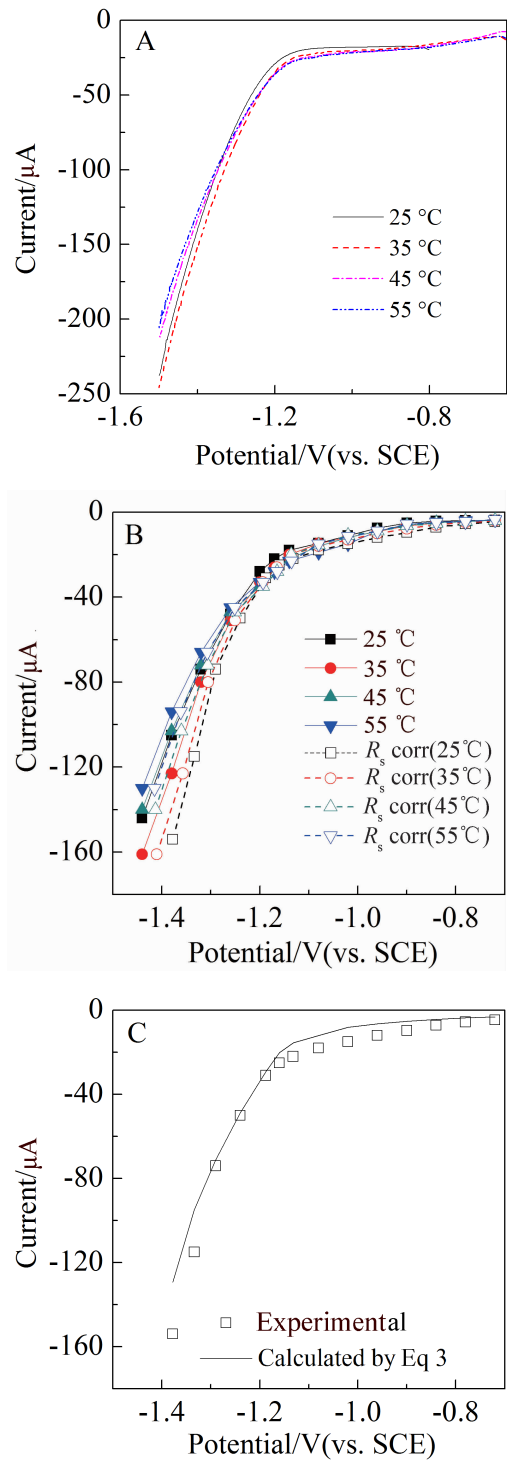


图 4 温度对铁电极电还原甲醇极化曲线的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the polarization curves of deoxygenated methanol electro-reduction over Fe electrodes. A. Linear scan voltammetric curves; B. Steady-state $I-E$ curves. The open symbols represent the Ohmic corrected polarization curves; C. Comparison of $I-E$ curves obtained by the measured steady-state polarization data and the calculated line by Eq. 3, $c_{\text{NaBr}} = 0.71 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

的关系,可见 $\omega_{\max}$ 随外加电位变负而增大. 如前所述,由于 k 与 $\omega_{\max}$ 呈正比关系,故图 3A 中的 $\omega_{\max}$ - E 反映了 k - E 关系. 但电位欧姆极化未校正时 k - E 不满足指数关系, 而经欧姆极化校正后则符合式 2 (图 3B). 由于溶液电阻高达数百欧姆, 产生了较大的欧姆极化. 25 °C 时 $\omega_{\max} = 0.0012\exp(-7.98E)$, 其

电位前常数(7.98)与图 1C 中的电流-电位中的常数(7.76)非常接近,表明双电层电位降确实用于改变反应速率常数,从而改变电流,但与式 2 理论预期值($\alpha = 0.5$ 及单电子反应为 19.5^[12-13])小很多. 上述稳态和暂态两种方法得到结论相同, 表明式 2 和 3 是合理的. 结合式 2 或 3 可得到 $\alpha n = 0.2$, 因

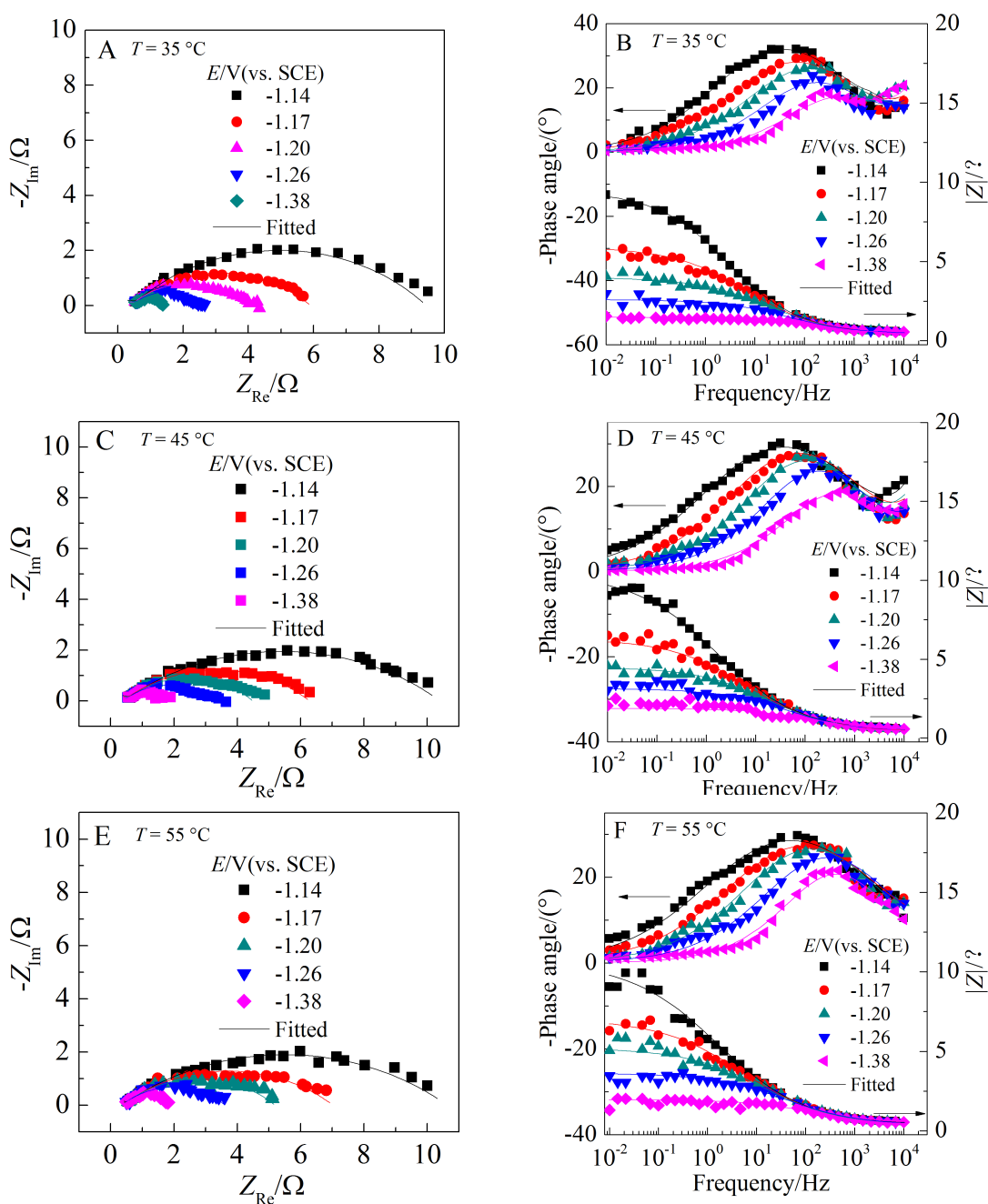


图 5 温度对铁电极电还原甲醇 EIS 的影响

A,C,E. Nyquist 图; B,D,F. Bode 图 $c_{\text{NaBr}} = 0.71 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 5 Effect of temperature on the EIS responses of deoxygenated methanol electro-reduction over Fe electrodes

A,C,E. Nyquist plot; B,D,F. Bode plot $c_{\text{NaBr}} = 0.71 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

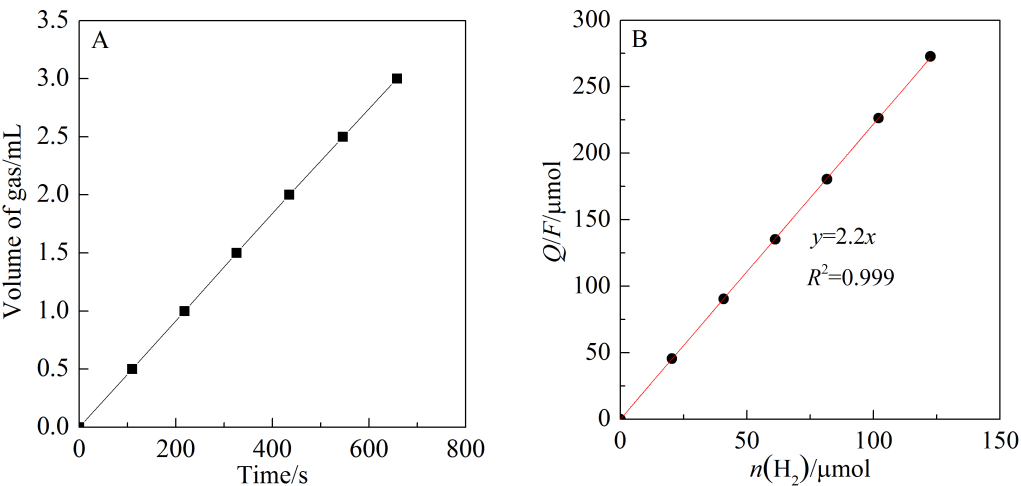


图 6 铁电极恒电流还原 NaBr 甲醇溶液产生气体 ($c_{\text{NaBr}} = 0.71 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $S_{\text{Fe}} = 2 \text{ cm}^2$)
A. 气体产生速率与电解时间的关系;B. 通过电量与产生气体物质的量作图

Fig. 6 Gas production of galvanostatical reduction toward deoxygenated methanol on Fe electrode $c_{\text{NaBr}} = 0.71 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $S_{\text{Fe}} = 2 \text{ cm}^2$)
A. Volume of gas production versus time; B. Normalized passed charge by Faraday's constant (Q/F) as a function of gas mole number n

此 2 电子反应时, $\alpha = 0.1$, 小于常见水溶液中电极反应值(通常为 0.5)^[12-13].

另外, 由于阴极过程不存在浓度扩散控制, 电极表面浓度可近似等于体相浓度 ($24.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $n = 2$ 时结合式 3 和 4 可得计算电流, 如图 4C 所示, 与实测电流基本吻合, 进一步说明上述假设是合理的.

2.3 温度对甲醇还原反应动力学的影响

图 4 给出了不同温度时, 电还原 NaBr 甲醇溶液线性扫描(图 4A)和稳态 $I-E$ 曲线(图 4B). 可见, 即使电位经溶液欧姆极化校正后, 在相同电位下反应速率随温度升高也增高. 考虑到温度改变不大时, 甲醇的浓度变化应较小, 不足以引起如此大的电流变化, 因此可能是速率常数发生了变化. 为此, 研究了不同温度下甲醇电还原 EIS 特征(图 5). 结果显示, 不同温度下的 EIS 图谱基本相似, 均表现出一个电极过程特点.

采用上述类似方法, 由 EIS 获得了不同温度下的 ω_{max} , 结果如图 3B 所示. 如前所述, $\omega_{\text{max}}-E$ 反映了 $k-E$ 关系, 随温度升高 ω_{max} 降低, 速率常数降低. 不同温度下经欧姆极化电位校正后均符合指数关系, 符合式 2. 据此可得给定电位下的 ω_{max} . 不同温度下, 在给定电位下的 $\ln(\omega_{\text{max}})-1/T$ 曲线示于图 3C. 可见它满足直线关系, 符合 Arrhenius 方程, 从直

线的斜率可求得反应活化能约为 $26.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.4 甲醇电还原产物

实验采用 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 恒电流电解 NaBr 甲醇溶液(此时阴极电位不超过 -1.2 V), 同时采集向上排水法收集气体(假设为氢气), 结果如图 6A 所示. 可见气体产生速率与电解时间呈线性关系, 意味着可能只有一种气体产生. 以通过电量与产生气体物质的量作图为线性关系, 直线斜率为 2.2, 与产氢按法拉第定律进行需 2 电子的预测结果基本一致, 即甲醇电还原电量全部用来产 H_2 而无其它

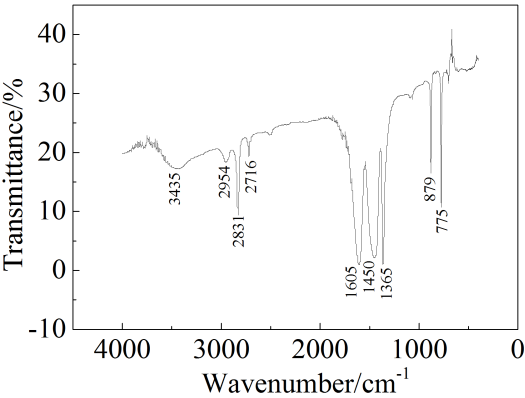


图 7 电还原产物红外光谱图谱
Fig. 7 FTIR spectrum of electro-reduction products

副产物。

图 7 中红外光谱分析表明,电还原产物在 3435 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基峰,可能是由于测试时少量水气的干扰,波数 $2954\text{ cm}^{-1} \sim 2716\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰为甲基碳氢伸缩振动, $1605\text{ cm}^{-1} \sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰为甲基碳氢变形振动, 1365 cm^{-1} 吸收峰为碳氧伸缩振动, $879\text{ cm}^{-1} \sim 775\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰为钠氧的振动。这与甲醇钠标准图谱(CAS Registry No.: 124-41-4)基本相符,表明产物中有甲醇钠生成,与文献^[1-2]报道结果一致。

综上所述,甲醇电还原反应式可表示为: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{e} + \text{Na}^+ = \text{CH}_3\text{ONa} + 1/2\text{H}_2$ 。需要指出的是,对电极上的反应主要是溴离子的氧化,长时间实验时观察到红橙色溴生成。由于采用的是大面积对电极和三电极系统,测量时间较短,其对工作电极反应影响可忽略。

3 结 论

反应物为甲醇,钠离子仅起支持电解质作用。电极电位是该体系中唯一的变量,对甲醇还原反应速率常数的影响符合阿伦尼乌斯唯象方程。甲醇电还原不存在扩散极化控制但受溶液欧姆极化限制,还原反应依法拉第定律计量产氢,反应活化能约 $26.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。所用方法对其它金属电极电还原有机醇体系的动力学和机理研究提供了借鉴。

参考文献(References):

- [1] Ma L M(马黎明), Liu Z L(刘正禄). Studies on new process of ferrocene electrosynthesis by four steps[J]. Chemical World(化学世界), 1994, 10: 549-552.
- [2] Li Q(李琪), Qiao Q D(乔庆东), Sun Y(孙悦), et al. Studies on electrosynthesis of ferrocene[J]. Fine Chemical Intermediates (精细化工中间体), 2012, 42(4): 66-69.
- [3] Gao Y(高颖), Wu B(邬冰), Lu T H(陆天虹). The kinetic characteristics on ferrocene electrosynthesis[J]. Natural Science Journal of Harbin Normal University(哈尔滨师范大学自然科学学报), 2001, 17(3): 52-55.
- [4] Yin R Y(尹荣莹). One of the comprehensive utilization of cyclopentadiene-continuous electrosynthesis of ferrocene[J]. Speciality Petrochemicals(精细石油化工), 1986, 6: 23-25.
- [5] Fuls P F, Rodrique L, Fripiat J J. Iron alkoxide obtained by reacting iron oxides with glycerol[J]. Clays and Clay Minerals, 1970, 18(1): 53-62.
- [6] Ruiz E, Cillero D, Martí nez P J, et al. Electrochemical synthesis of fuels by CO_2 hydrogenation on Cu in a potassium ion conducting membrane reactor at bench scale[J]. Catalysis Today, 2014, 236: 108-120.
- [7] Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, et al. Electrochemical reduction of CO_2 to methane at the Cu electrode in methanol with sodium supporting salts and its comparison with other alkaline salts[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(1): 409-414.
- [8] Kaneco S, Iiba K, Katsumata H, et al. Effect of sodium cation on the electrochemical reduction of CO_2 at a copper electrode in methanol[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006, 11(4): 490-495.
- [9] Kaneco S, Iiba K, Hiei N, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene with high Faradaic efficiency at a Cu electrode in CsOH /methanol[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(26): 4701-4706.
- [10] Cheng X F, Leng W H, Liu D P, et al. Electrochemical preparation and characterization of surface-fluorinated TiO_2 nanoporous film and its enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(23): 8725-8734.
- [11] Li W(李文), Leng W H(冷文华), Niu Z J(牛振江), et al. Enhanced photoelectrochemical performance of WO_3 film electrode under visible light by electrochemical etching fluorination in aqueous solutions containing fluorine[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2009, 25(12): 2427-2432.
- [12] Leng W H, Zhang Z, Zhang J Q, et al. Investigation of the kinetics of a TiO_2 photoelectrocatalytic reaction involving charge transfer and recombination through surface states by electrochemical impedance spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(31): 15008-15023.
- [13] Cao C N(曹楚南), Zhang J Q(张鉴清). Introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2002: 1-83.

Kinetics and Mechanism toward Electrochemical Reductions of Sodium Bromide and Methanol over Iron Electrodes

LIAO Qun, ZHANG Shu-feng, LENG Wen-hua*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: It is of technological value and scientific interest to the electro-synthesis of ferrocene, conversion of carbon dioxide (CO_2) and organic electro-synthesis in non-aqueous solutions by investigating the kinetics and mechanism toward electrochemical reductions of sodium bromide (NaBr) and methanol over iron electrodes. However, few reports in the related researches are available. In this article, the kinetics and mechanism toward electrochemical reductions of NaBr and methanol over iron electrodes were examined in detail by carrying out the polarization curve and electrochemical impedance spectroscopic measurements. The results showed that methanol was the reactant, while Na^+ ions were functioned only as conducting species; the electrode potential was the only status variable, and its impact on the rate constants of the electro-reduction of methanol followed classic Arrhenius's equation; the reduction was not limited by concentration diffusion, but mainly by the Ohmic polarization; the amount of H_2 gas production obeyed the Faraday's law and the activation energy was evaluated to be $\sim 26.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words: methanol; electro-reduction; sodium bromide; electrochemical impedance spectroscopy; iron electrode