

DOI: 10.13208/j.electrochem.130891

Artical ID:1006-3471(2014)04-0333-010

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(4): 333-342

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Pt 电极上甲酸电催化氧化机理研究进展

徐 杰,江道传,梅 东,何政达,陈艳霞*

(中国科技大学 化学物理系,合肥微尺度物质科学国家实验室(筹),安徽 合肥 230026)

摘要: 本文综述了甲酸在铂电极上电催化氧化机理的实验和理论研究进展. 铂电极甲酸的电催化氧化主要有两种途径:1)间接途径,甲酸经由 CO 中间物氧化为最终产物 CO₂,室温下该途径对总电流贡献不超过 1%;2)直接途径,甲酸直接氧化生成 CO₂. 作者对文献中桥式吸附甲酸根是否是甲酸氧化反应直接途径的反应中间物的争论进行了详细的分析和探讨,认为桥式吸附的甲酸根不是间接途径中生成 CO 的前驱体,也不是甲酸直接氧化途径的中间物. 作者还指出了支持甲酸自由基是甲酸直接氧化途径的反应中间物的推论的问题所在.

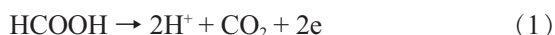
关键词: 甲酸氧化;铂电极;双途径机理;间接途径;直接途径;甲酸根途径

中图分类号: O646

文献标识码: A

甲酸分子结构简单,对电催化剂的电子、几何结构高度敏感,在金属电极表面的电催化氧化反应常被视为研究电催化剂的结构-性能关系和理解电催化作用基本原理的重要模型反应^[1-2]. 甲酸分子本身作为反应物或醇类有机小分子氧化的中间产物,对其电催化氧化的机理和影响其反应动力学各因素的认识也是指导理性设计低温质子交换膜燃料电池(PEMFCs)高效阳极催化剂的前提.

在酸性介质中甲酸氧化的反应式如下:



在过去 60 年中,人们利用各种电化学技术对甲酸的电催化氧化机理以及甲酸氧化动力学与电极电势、反应温度、催化剂的组成与结构之间的关系开展了广泛的研究,获得大量原子、分子水平的信息^[1,3-11]. 此外,随着计算机硬件技术以及计算方法学的快速发展,基于 DFT 理论的计算也被用于甲酸氧化的研究^[12-16].

早在 1973 年,Parsons 等就提出在 Pt 电极上甲酸氧化可能遵循“双途径机理”^[1],即所谓的直接途径与间接途径(图 1):

在直接途径中甲酸发生两步脱 H 并同时向电极转移电子生成 CO₂ 和 H⁺. 而在间接途径中甲酸先发生脱水反应生成 CO 强吸附在电极表面,在较高电位下,CO 再进一步被氧化生成 CO₂,其反应

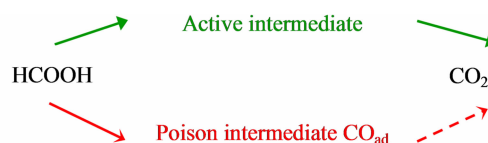
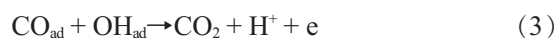


图 1 甲酸在铂电极上氧化的双途径机理

Fig. 1 Dual-path mechanism of formic acid oxidation on Pt

式如下:



对于间接途径中甲酸如何分解为 CO 以及在直接途径中甲酸是否在电极上形成弱吸附的反应中间物,目前尚存争议^[17-26]. 本文结合作者课题组近年在该领域的研究工作,系统小结了 Pt 电极上甲酸氧化反应机理的最新研究进展,详细讨论了当前对甲酸电催化机理存在的分歧及其可能的原因.

1 甲酸电催化氧化机理

1.1 间接途径

电化学红外光谱实验证实甲酸在铂电极上的间接氧化途径中,可生成强吸附中间物 CO_{ad}^[19-25,27-29]. 甲酸脱水生成 CO_{ad} 的过程是一个对电极表面结构高度敏感的反应,在 3 个基础铂晶面上,其反应速率为 Pt(110) > Pt(100) > Pt(111)^[30-31]. 其中,Pt(110)对甲

酸电氧化催化活性与制备 Pt(110)过程有很大的关系,推测认为 Pt(110)的表面原子排布与其制备过程密切相关^[32]. Pt(100)上甲酸氧化的循环伏安实验中,正向扫描电流较小,反应几乎被低电位下产生的 CO_{ad} 完全抑制,而反扫时由于 CO_{ad} 在高电位下被氧化,相同电位下的电流要大很多(即“延迟效应”)^[33-35]. 而在晶面完美的 Pt(111)上,几乎没有延迟效应,推测认为只能在 Pt(111)电极的缺陷位上才能发生甲酸脱水生成 CO_{ad} 的反应^[36-38]. 铂单晶电极上甲酸氧化的脉冲伏安研究表明,常温下当电位负于零电荷电位(PZC,不同晶面 Pt 的 PZC 约为 (0.4 ± 0.1) V vs. RHE)时, CO_{ad} 的生成速率随电位的升高而增大,而当电位正于 PZC 时, CO_{ad} 的生成速率随电位增加反而减小^[30,39-40]. 这一点可由图 2 中甲酸氧化电流随反应时间衰减的斜率证实. 因为 CO_{ad} 生成的速率越快,电极被毒化速率越大, $i-t$ 斜率越大. 该结果与电化学红外光谱观察到的现象一致^[19-20],可能的原因是甲酸脱水反应对电极吸附物非常敏感,吸附的 H 原子、阴离子或水会抑制甲酸的吸附与脱水. 当处于 PZC 时,这些物种的覆盖度最低(或水的偶极定向排列程度最低),甲酸几乎无需竞争吸附,因此脱水生成 CO 的速率最快. 另外,在相同电位下 CO_{ad} 的生成速率也随着温度上升而增加.

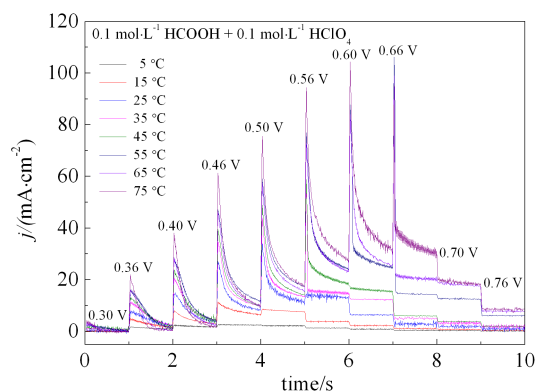


图 2 不同温度下甲酸在 Pt(100)表面电催化氧化的脉冲伏安图溶液: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$

Fig. 2 The transients in the pulsed voltammetry experiments for Pt(100) electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ at temperatures ranging from 15 °C to 75 °C

利用流动电解池与衰减全反射红外光谱的联

用技术以及借助相关的校正曲线,陈等实现了由红外光谱数据定量地估算甲酸等有机小分子氧化过程中 CO 的生成和氧化速率^[19-21,27]. 经定量分析发现,室温下, $0 \sim 1.3$ V 电位区间, CO 途径对甲酸氧化总电流的贡献小于 0.1%,即便温度高达 70 °C 也不超过 5%^[20,27]. 在低电位时(< 0.6 V), CO 的氧化速率慢,而当电位高于 0.6 V 时,尽管 CO 的氧化速率不慢,但几乎不发生甲酸脱水生成 CO 的反应^[19,24,26]. 值得指出的是, CO 作为甲酸间接氧化途径的反应中间物, 尽管生成速率并不快(室温下, $\leq 10^{-3} \text{ molecules site}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),在低电位其在电极表面的富集可在较短时间内($1 \sim 5 \text{ min}$)将 Pt 电极表面完全毒化^[28],而严重抑制直接途径的进行.

最近, Cuesta 通过红外光谱观测到电极表面 CO 的初始生成速率与甲酸根的覆盖度呈线性关系(图 3). 由此他提出甲酸分解生成 CO 前必须经过中间物甲酸根, 并认为桥式吸附的甲酸根需要邻近的空位才能还原生成 CO^[17]. 而作者在相似条件下使用流动电解池的红外光谱实验显示^[19], 尽管甲酸根吸附强度随时间的变化与 Cuesta 的结果一致, 但 CO 的生成速率在刚切换溶液时最快, 而不是在前 5 秒随时间递增(图 4). CO 的生成速率在刚切换溶液时最快, 表明 CO 途径的进行需要电极表面空位, 而这时表面的甲酸根覆盖度接近 0, 这些结果揭示了甲酸根吸附与 CO 的生成并不在同一条路径, 且说明至少有一条不通过吸附甲酸根生成 CO 的路径存在, 很可能甲酸根并没有参加间接途径生成 CO^[41]. 作者认为两组结果区别来源于实验技术, Cuesta 使用静态光谱电解池技术, 甲酸溶液通过毛细管注射进入红外电解池中. 最初 5 秒内他所观察到的 CO 的生成速率随桥式吸附甲酸根覆盖度增加而增加是因为二者都随表面附近甲酸的浓度增加而增加所造成的, 电极表面附近甲酸的浓度由加入到电解池中的甲酸缓慢扩散因而不断增加. 此外, Cuesta 的结论无法解释图 3 中 5 秒以后 CO 的生成速率不再随甲酸根的覆盖度增加而增加的实验现象^[3].

1.2 直接途径

第一个关于甲酸氧化存在 CO 途径以外的直接途径的证据来自电化学微分质谱实验. Willsau 等研究发现, 当 Pt 电极表面在含 H^{13}COOH 溶液中生成 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}$ 饱和和吸附层后, 将其切换到含 H^{12}COOH 的溶液中, 由低电位开始进行正向伏安扫描时质谱

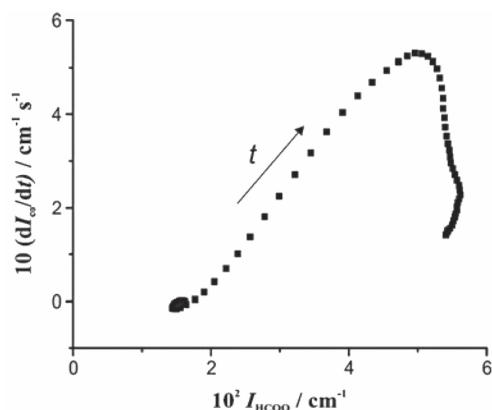


图3 0.405 V下甲酸在Pt薄膜电极上氧化过程中CO的谱带强度随反应时间的变化率与桥式吸附甲酸根的谱带强度之间的函数关系^[17]

Fig. 3 Dependence of the rate for CO_{ad} formation from formic acid decomposition (dI_{co}/dt) at Pt film electrode on formate band intensity (I_{HCOO}) during the initial stages of the reaction at 0.405 V, data deduced from time-resolved ATR-SEIRA spectra^[17]

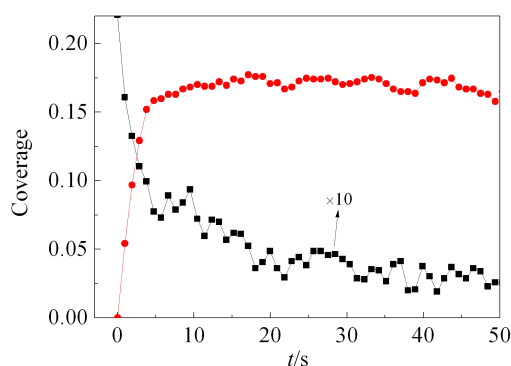


图4 0.4 V下Pt薄膜电极上甲酸脱水生成CO的速率 dI_{co}/dt (黑色, 正方形)与桥式吸附甲酸根覆盖度(红色, 圆形)随时间的变化^[3]

Fig. 4 Formate band intensity I_{formate} (red) and the rate of formic acid dehydration to CO_{ad} on Pt electrode at 0.4 V (dI_{co}/dt , black) as a function of reaction time, deduced from time-resolved ATR-SEIRA spectra recorded during HCOOH oxidation on Pt at 0.4 V^[3]

测量首先观察到的生成产物是 $^{12}\text{CO}_2$, 只有当电位继续扫描至 $E > 0.5 \text{ V}$ 时, 才观察到 $^{13}\text{CO}_2$ 的生成(图5)^[42]. 该结果进一步支持, 在CO不能被快速氧化的电位区间内直接途径对甲酸氧化的电流起着主要的贡献. 但目前对直接途径的反应机理尚存争议.

早期, Wilhelm 等认为 COH 或 CHO 可能是直

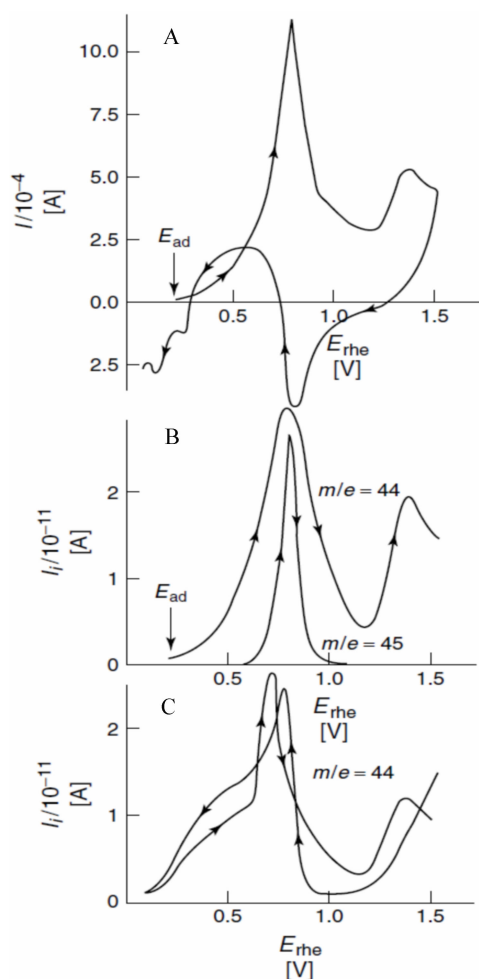


图5 甲酸氧化过程中的循环伏安曲线(CV)图(A)及反应生成的 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的质谱信号与电极电势的关系(MSCV)图(B, C), 实验前先将电极暴露于含 H^{13}COOH 的溶液直至吸附饱和的 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}$, 其后切换到溶液 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ^[42]

Fig. 5 Cyclic voltammogram CV(A) and MSCV(B, C) for mass signal of both $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ recorded during formic acid oxidation at Pt electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, electrode was first exposed to H^{13}COOH in order to form a labeled adsorbate up to saturation coverage, followed by oxidation of H^{12}COOH at the $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}$ covered surface^[42]

接途径的反应中间物^[43], 但是光谱上并未能观察到这两个中间物. 后来 Sun 等根据外反射红外光谱在 1750 cm^{-1} 测量到的宽峰, 曾认为 $-\text{COOH}$ 是反应的中间物^[8, 44], 但是这些谱带却未能在 90 年代后期利用衰减全反射红外光谱技术观察到. 另一方面, 衰减全反射红外光谱研究却观察到了位于 1320 cm^{-1} 附近的 1 个来自桥式垂直吸附于 Pt 电极

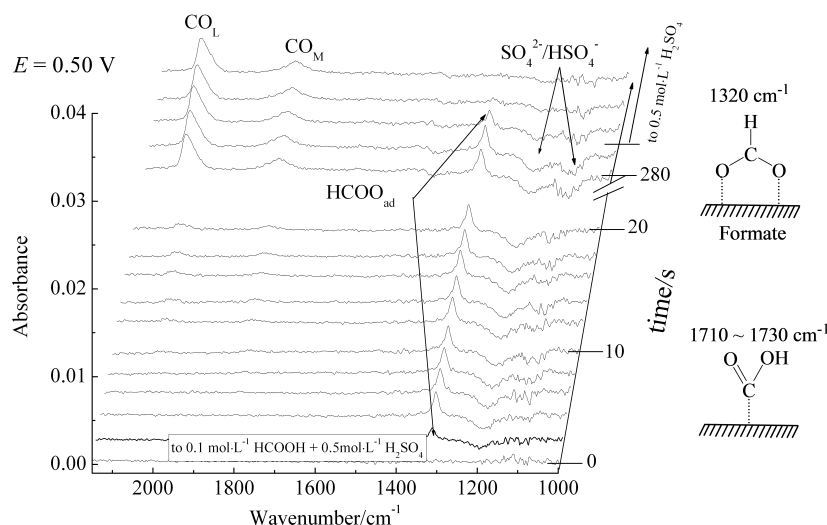


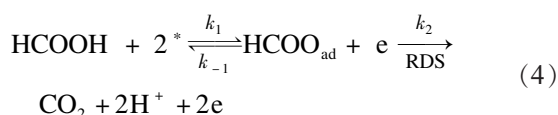
图 6 甲酸在铂膜电极上 0.5 V 恒电位氧化的红外光谱(溶液在 0 s 从 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 切换到 0.1 mol·L⁻¹ HCOOH + 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄, 4.5 min 后切换回来. 流速: 50 μL·s⁻¹, 电解池体积: 10 ~ 20 μL^[19])

Fig. 6 Selected IR spectra recorded during adsorption/oxidation of formic acid on a Pt thin film electrode at 0.5 V. Electrolyte exchange at $t = 0$ s from 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ to 0.1 mol·L⁻¹ HCOOH + 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ and back after ca. 4.5 min. Electrolyte flow rate: 50 μL·s⁻¹, cell volume: 10 ~ 20 μL·s⁻¹^[19]

表面的桥式吸附甲酸根的谱带(图 6), 该谱带也曾 在其它 C1 小分子氧化的实验中检测到^[19-21].

1) 桥式吸附甲酸根途径

在利用红外光谱技术与流动电解池的联用实验中发现, 在恒电位下从不含甲酸的支持电解质溶液切换至含甲酸的溶液时, 桥式吸附甲酸根的红外谱带的出现与消失与甲酸氧化电流随溶液切换的变化几乎是同步关系^[16, 19]. 另外, 在循环伏安实验中观察到桥式吸附甲酸根的谱带强度与甲酸的氧化电流随电势的变化趋势也大致类似(图 7, 与甲醇在 Pt 电极上的氧化现象类似^[45]). 基于上述事实, Osawa 等最初推断认为桥式吸附的甲酸根就是甲酸与甲醇氧化过程中直接途径的反应中间物, 而且甲酸根的氧化脱氢是直接途径中的决速步骤并服从一级反应的动力学行为. 具体反应步骤如下:



最近, Feliu 等利用快速扫描法($E \geq 50 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$)也观察到在 Pt(111) 和 Pt(555) 电极上 $0.3 \text{ V} < E < 0.6 \text{ V}$ 时, 甲酸的氧化电流($i(E)$)与桥式吸附甲酸根的覆盖度($\theta_{\text{formate}}(E)$)成线性比例关系, 因此他们也认为桥式吸附甲酸根就是直接途径的中间物^[18]. 但仔细分

析可发现, 若甲酸途径遵循一级反应机理, 则电流应该正比于速率常数和桥式吸附甲酸根覆盖度, $i_{\text{formate}} \propto k(E) \cdot \theta(E)$. Feliu 等虽发现甲酸氧化电流($i(E)$)正比于 $\theta_{\text{formate}}(E)$ ^[18], 但他们的推论“认为桥式吸附甲酸根途径就是直接途径对甲酸氧化的电流起绝大贡献的结论”只有在 $k(E)$ 不随电位变化的情况下才成立, 但由于方程式(4)中的决速步骤涉及电荷转移, $k(E)$ 不随电势变化的可能性很小. 最近有关甲酸氧化的 DFT 计算表明, 桥式吸附甲酸根路径能垒随电极电势变化值大概为 $0.2 \text{ eV} \cdot \text{V}^{-1}$ ^[12-13], 据此, 可以粗略估计室温下 $k(E)$ 将变化约 8 倍. 因此, 这种覆盖度与电流成线性比例关系并不能作为桥式吸附的甲酸根为反应中间物的证据.

经过进一步深入研究甲酸氧化的恒电流、恒电势振荡后, Osawa 等^[22-26]注意到, 即使在恒定的电位下甲酸的氧化电流与桥式吸附甲酸根的谱带强度之间也不存在简单的线性对应关系, 这与陈等利用恒电位技术切换从不含甲酸的溶液中至含甲酸的溶液中所观察到的甲酸的谱带强度不随反应时间而变化但甲酸的氧化电流却随反应时间的延长而单调地降低等现象一致^[16].

Osawa 等认为桥式吸附甲酸根途径可能遵从二级反应的机制, 即反应除了需要甲酸根的参与外还需要一个邻近的空位辅助才能进行^[46-47]. 据这一

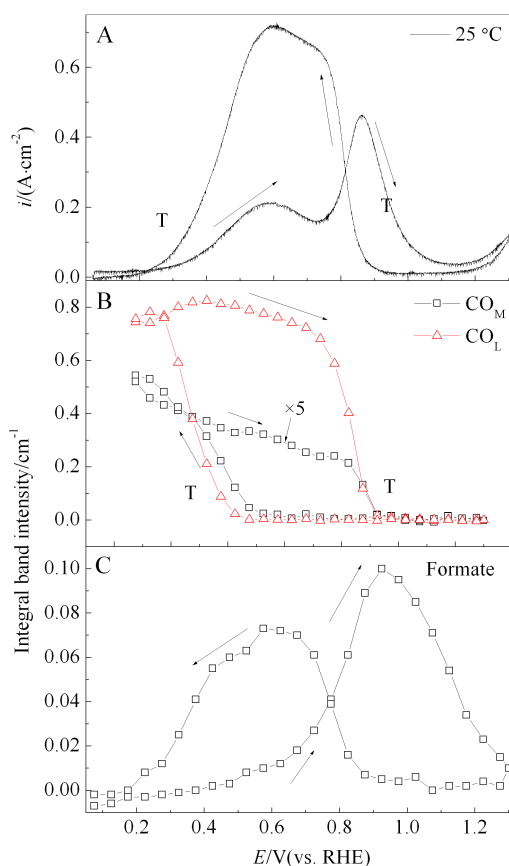


图7 铂膜电极在 25 °C 下 0.1 mol·L⁻¹ HCOOH + 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 中循环伏安图(A)和 CO_L、CO_M(B)以及 HCOO_{ad} (C)随电位变化的积分谱带强度^[18]

Fig. 7 Cyclic voltammogram of the Pt thin-film electrode in 0.1 mol·L⁻¹ HCOOH + 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ at 25 °C (A) and dependence of the integral band intensities of CO_L and CO_M (B) and HCOO_{ad} (C) on the electrode potential^[18]

假设,甲酸氧化的法拉第电流与桥式吸附甲酸根覆盖度之间的关系可表示为^[22-26]:

$$i \propto k_2 \theta_{\text{formate}} (1 - 2\theta_{\text{formate}} - \theta_{\text{CO}_L} - 2\theta_{\text{CO}_B}) \quad (5)$$

桥式吸附甲酸根在电极表面的覆盖度由其吸附脱附的速率以及氧化分解的速率共同决定,假设甲酸根的吸附脱附速率远大于桥式吸附甲酸根的氧化速率,桥式吸附甲酸根之间的作用较弱符合 Langmuir 型吸附,当吸附的硫酸根以及 OH 的表面覆盖度可以忽略时,甲酸氧化的反应电流可以近似表示为^[26]:

$$i \propto k_2 i_{\text{formate}} k_2 \theta_{\text{formate}} (1 - 2\theta_{\text{formate}}) = \frac{k_2}{\sqrt{(k_1/k_{-1}) - C_{\text{HCOOH}}}} \theta_{\text{formate}}^{3/2} \quad (6)$$

利用 i_{tot} 对 $\theta_{\text{formate}}^{3/2}/C_{\text{HCOOH}}$ 作图(图8),发现当甲酸根的浓度在 0.1 ~ 1 mol·L⁻¹ 之间时有很好的线性关系,据此,Osawa 等认为这是支持桥式吸附甲酸根为甲酸氧化的直接反应途径的反应中间物而且桥式吸附甲酸根的氧化服从二级反应动力学的直接证据。

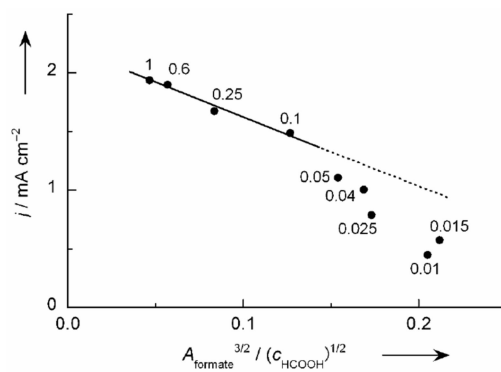


图8 反应总电流 i 与 $\theta_{\text{formate}}^{3/2}/C_{\text{HCOOH}}$ 之间的关系(图中标示的各浓度数字的单位为 mol·L⁻¹)^[26]

Fig. 8 The relationship between the current density of formic acid oxidation and $\theta_{\text{formate}}^{3/2}/C_{\text{HCOOH}}$ (values on the plot are in mol·L⁻¹)^[26]

事实上,当甲酸浓度大于 0.1 mol·L⁻¹ 时,甲酸根吸附强度已经接近饱和.从式(6)可以推断此时桥式吸附甲酸根途径的电流密度值应该随着甲酸浓度的增加而减小(图8,虚线),这与实验观察的总反应电流随甲酸浓度增加而增加相矛盾(图8,实线+圆点)。

支持桥式吸附甲酸根途径不是直接途径的证据还有:在 DCOOH 与 HCOOH 氧化的对比实验中发现,当溶液中的 DCOOH 与 HCOOH 浓度相同时,反应电流前者却比后者低两倍.另外,在甲酸与醋酸的混合溶液中,桥式吸附甲酸根的覆盖度因醋酸根的竞争吸附明显降低甚至消失,但是甲酸的氧化电流仅略减小,最小值也大于不含醋酸时的 1/3^[16],这也支持直接途径不经过甲酸根中间物。

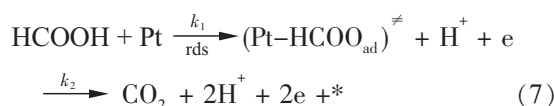
综上所述,桥式吸附的甲酸根可能不是甲酸直接氧化反应的主要中间物.甲酸根路径一级和二级反应都不能很好地解释实验结果.作者最近利用快速扫描法研究了不同浓度的甲酸在 Pt(111) 电极上的氧化电流与甲酸根覆盖度的关系,结果也证实无论是一级、还是二级甲酸根直接反应机理都

与实验观察到的事实不符合^[48]. 最近, Osawa 等也通过系统改变溶液的 pH 值, 发现甲酸氧化的电流在溶液的 pH 与甲酸的 pK_a 接近时最大, 由此他们推测真正发生反应的并不是桥式吸附的甲酸根^[49]. 上述近期结果都表明, 对直接途径来说甲酸根可能为占据活性位点的毒化物, 而不是其反应中间物^[19-21, 27].

2) 甲酸直接氧化途径的可能机理

研究表明, DCOOH 比 HCOOH 的氧化速率约低 2 倍, 但是 DCOOH_{ad} 与 HCOOH_{ad} 的谱带强度几乎一致^[19, 21]. 因此推测断 C—H 和 C—D 键为直接途径的决速步骤. 而实验中除 CO 以及桥式吸附的甲酸根以外, 并无检测到其他物种 (包括前驱体 HCOOH_{ad}), 说明这类前驱体与反应中间物的寿命很短, 而且在电极表面的覆盖度很低. 基于以上事实, 作者推测甲酸氧化的机理很可能是 HCOOH_{ad} 的 C—H 端首先碰撞电极并被活化, C—H 和 O—H 键先后断开, 并转移 2 个 H⁺ 和电子, 这与 H₃O⁺ 和 HER 放电过程类似, H⁺ (在水溶液中可能形成 H₃O⁺ 或 H₅O₂⁺) 的放电在 OHP 且放电进行时可能正好 O—H 键断开^[50]. 基于上述模型的反应机制可用

下式表示:



其中 $(\text{Pt-HCOO}_{\text{ad}})^{\neq}$ 为 HCOOH 活化物, 以 C—H 与 Pt 表面接触, 与 DFT 计算一致^[51]. 在该条件下, 低浓度的甲酸溶液中, 第一步反应同时受到动力学以及传质的限制. 当电极表面吸附的 CO_{ad}、OH_{ad} 和硫酸根阴离子等覆盖度可以忽略时, 甲酸氧化的反应电流和甲酸的浓度、吸附甲酸根的表面覆盖度之间的函数关系可表示如下:

$$i \propto k_1 c_{\text{HCOOH}} (1 - 2\theta_{\text{formate}}) \quad (8)$$

式(8)可以较好地拟合 Pt(111)上甲酸氧化电流与浓度的关系(图 9). 徐杰等的结果^[48]表明甲酸氧化反应可以很好地用非甲酸根的直接途径机制解释, 而且该过程为一级反应. 该机制表明甲酸根直接氧化可能只需要 1 个 Pt 原子位点用来断开 C—H 或 O—H 键, 与最近的 DFT 计算相吻合^[12-13]. 另外, 在这种机制下 HCOOH_{ad} 寿命极短, 因此并不能被红外光谱检测到, 符合之前文献报道^[19-27, 52]. 应

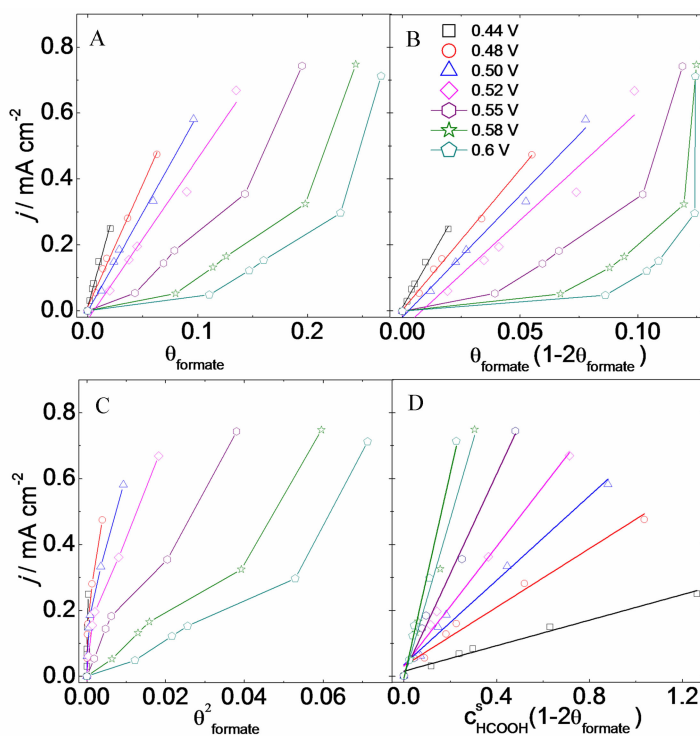


图 9 Pt(111)上不同电势下甲酸氧化电流密度与对应 θ (A), $\theta(1-2\theta)$ (B), θ^2 (C), 和 $c^*(1-2\theta)$ (D)的关系图^[48]

Fig. 9 Variations of current density for HCOOH oxidation on Pt(111) at some selected potentials from 0.44 V to 0.6 V recorded during the positive-going potential scan of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ with θ (a), $\theta(1-2\theta)$ (b), θ^2 (c), and $c^*(1-2\theta)$ (d). Original data were measured in solutions with different HCOOH concentrations from 0.2 to $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[48]

该说明的是,式(8)仅对 $c_{\text{HCOOH}} < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 适用,在更高的浓度,反应主要是动力学控制(由表面的位点数目以及在单位位点上的反应速率决定),电流并不会随着甲酸浓度的增加而显著增加。

值得指出的是,最近 Osawa 等系统改变溶液的 pH 值,发现当溶液的 $1 < \text{pH} < 4$ 时循环伏安扫描的逆向甲酸氧化电流随溶液 pH 值增加而增加,随后又随 pH 值的增加而减小。甲酸氧化的最大电流出现的 pH 值与甲酸的 $\text{pK}_{\text{a}} = 3.75$ 接近。由于甲酸的浓度随溶液的 pH 值增加而减小,而反应电流却增大,由此他们推测真正发生反应的既不是桥式吸附的甲酸根,也不是甲酸分子,而是另一种弱吸附的甲酸离子^[49]。事实上,在他们的实验条件下,当 $\text{pH} \approx \text{pK}_{\text{a}}$ 时电极附近的甲酸浓度仍然高达 $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,此时甲酸的氧化电流主要由动力学因素决定,而随浓度增加不大。而且,由于实验是在磷酸缓冲溶液中进行的,磷酸氢根的吸附在 $\text{pH} = 1$ 时明显高于 $\text{pH} \approx 4$ 的情形,因此 $1 < \text{pH} < 4$ 时甲酸氧化电流随溶液 pH 值增加而增加很可能是因为磷酸氢根吸附减弱所致。总之,当界面 $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}}$ 时甲酸是否先发生解离然后再吸附并打断 HCOO^- 中的 C—H,还有待于进一步研究。

2 甲酸氧化的理论计算

与上述实验结果类似,DFT 理论计算对甲酸在铂电极上的电氧化机理的认识也存在严重的分歧^[12-13, 15]。Neurock 等对陈等提出的甲酸氧化到 CO_2 的 3 条可能路径(图 10)进行了计算分析^[12],他们发现对甲酸根路径来说,尽管吸附的甲酸分子转化为甲酸根是典型的放热反应(-1.0 eV),但吸附的甲酸根氧化需要克服 1.1 eV 的能垒。而在直接反应路径中,吸附的甲酸分子首先断 C—H 键,活化能为 0.47 eV ,形成不稳定的过渡态 COOH^* ,最后非常容易地断 O—H 键生成 CO_2 ;另外,对 CO 路径,无论是甲酸脱水反应和 CO 氧化都需要克服很高的能垒($> 1.0 \text{ eV}$)。由此 Neurock 等支持陈的意见^[19, 21, 27],认为直接反应(非甲酸根)路径为甲酸氧化的主要反应。刘智攀等通过计算不同吸附构型的甲酸分子反应路径的能垒,认为 C 端吸附的甲酸分子直接反应生成 CO_2 为主要电流贡献途径^[13],与 Neurock 的计算结果类似,他们的计算结果也表明桥式吸附甲酸根的氧化反应需克服很高的能垒(约 1.1 eV)。但刘智攀等认为甲酸根并非甲酸直接氧化反应的毒化物种,相反桥式吸附吸附的甲酸根

在电极表面形成了一个疏水区域,稳定了以 CH 吸附于表面的甲酸分子,从而促进了直接途径的进行,认为这可解释在循环伏安扫描中或系统改变甲酸浓度的实验中甲酸氧化电流随甲酸根覆盖度增加的现象。但这一观点并不能解释在恒电位下甲酸氧化电流随反应时间而降低,但桥式吸附甲酸根的覆盖度并不随反应时间或电流而变化的现象^[16]。与此相对, Jacob 等^[15]的计算表明桥式吸附甲酸根路径与直接氧化路径的活化能几乎相等($\sim 0.5 \text{ eV}$),由此推断两种路径机会均等,但随着电位的增加,桥式吸附甲酸根覆盖度增加,桥式吸附甲酸根途径的贡献会稍稍增加。综上,尽管目前理论计算都支持甲酸的直接反应,这一点与作者上面从实验得出的结论一致,但对桥式吸附甲酸根途径是否工作以及甲酸根途径对总反应的贡献依然存在分歧。

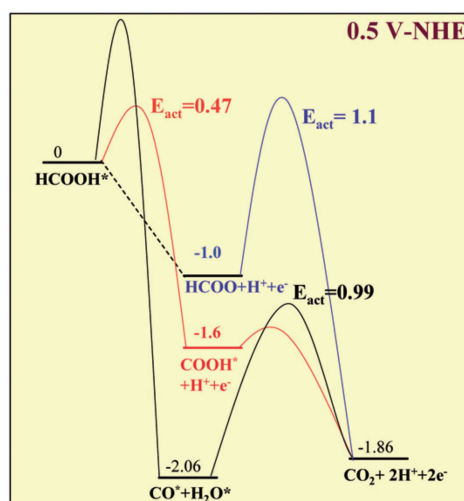


图 10 在 0.5 V , DFT 计算甲酸在 $\text{Pt}(111)$ 上氧化生产 CO_2 的直接、间接和桥式吸附甲酸根途径势能面^[12]

Fig. 10 DFT-calculated potential energy surface for the direct, indirect, and formate paths for the oxidation of formic acid over $\text{Pt}(111)$ to CO_2 held at a constant potential of 0.5 V ^[12]

应该指出的是,由于对反应模型体系选择的人为性以及计算量的限制,理论计算拟合环境与真实电极界面环境还存在差距,例如水的影响和溶液中阴离子的吸附都有可能影响反应,但模型并不能完全包括这些因素。不同计算模型对同一路径的活化能可以相差 0.5 eV 以上,很可能是模型的选择不同以及计算方法不同所致。另外,真实的反应速率不但与决速步骤的能垒有关,还和反

应的指前因子、决速步骤的反应物浓度(如反应中间物的覆盖度)等密切相关. 由于计算指前因子等参数存在一定的难度, 理论工作通常只从活化能的角度讨论反应的快慢. 因此, 要使得这类理论计算能真正对这类复杂的反应体系的机理起着预期作用仍然有很多工作要做, 作者希望本工作能对指导理论建模有一定的意义.

3 小 结

本文综述了利用电化学红外光谱与单晶电化学对甲酸在 Pt 电极上氧化机理的最新研究进展. 目前一致公认的结论是 Pt 电极上甲酸的氧化有间接途径和直接途径, 其中间接途径(CO 路径)对总电流的贡献较小, 室温下大约为 0.1%, 但对桥式吸附甲酸根途径是否是甲酸氧化反应的直接途径存在严重的分歧. 作者认为桥式吸附的甲酸根为中间物的直接途径的贡献也很小, 吸附的 CO 和桥式吸附甲酸根占据活性位点, 为反应的毒化物, 并在此基础上提出直接途径的动力学模型并推测其可能的机理.

此外, 作者还对其他小组支持桥式吸附甲酸根是甲酸氧化直接途径反应中间物这一结论的有关论据进行了仔细的分析, 并指出了其可能存在的问题. 希望本文在谱学电化学数据分析方面的方法学以及关于甲酸反应机理与动力学的相关讨论能够对相关后续研究以及对如何由电化学或光谱电化学数据正确推断复杂电催化反应的机理提供一些借鉴作用.

参考文献(References):

- [1] Capon A, Parsons R. Oxidation of formic-acid at noble-metal electrodes. 1. Review of previous work[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1973, 44(1): 1-7.
- [2] Feliu J M, Herrero E. Fuel cell electrocatalysis[M]//Vielstich W, Lamm A, Gasteiger H A. (Eds.). Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology, applications. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2003: 625.
- [3] Zhang Z B, Xu J, Kang J, et al. Role of bridge-bonded formate in formic acid dehydration to CO at Pt electrode: Electrochemical in-situ infrared spectroscopic study[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2013, 26 (4): 471-476.
- [4] Breiter M W. A study of intermediates adsorbed on platinumized-platinum during steady-state oxidation of methanol formic acid and formaldehyde[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1967, 14(4): 407-413.
- [5] Parsons R, VanderNoot T. The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988, 257 (1/2): 9-45.
- [6] Bockris J O M, Conway B E, White R E(Eds.). Modern aspects of electrochemistry [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1992: 97-263.
- [7] Jarvi T D, Stuve E M. Fundamental aspects of vacuum and electrocatalytic reactions of methanol and formic acid on platinum surfaces[C]//Lipkowski J, Ross P N (Eds.). Electrocatalysis. New York: Wiley-VCH, 1998: 75.
- [8] Sun S G. Studying electrocatalytic oxidation of small organic molecules with *in-situ* infrared spectroscopy [C]//Lipkowski J, Ross P N (Eds.). Electrocatalysis. New York: Wiley-VCH, 1998: 243-291.
- [9] Hamnett A. Accomplishments and challenges[M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1999: 843-883.
- [10] Herrero E, Feliu J. Electrocatalysis: interfacial kinetics and mass transport[C]//Bard A J, Stratmann M (Eds.). Encyclopedia of Electrochemistry, Weinheim. Germany: Wiley-VCH, 2003: 443-465.
- [11] Waszczuk P, Crown A, Mitrovski S, et al. Electrocatalysis [C]//Vielstich W, Lamm A, Gasteiger H A. (Eds.). Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology, applications. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2003: 635-651.
- [12] Neurock M, Janik M, Wieckowski A. A first principles comparison of the mechanism and site requirements for the electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid over Pt[J]. Faraday Discussions, 2009, 140: 363-378.
- [13] Wang H F, Liu Z P. Formic acid oxidation at Pt/H₂O interface from periodic DFT calculations integrated with a continuum solvation model[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(40): 17502-17508.
- [14] Batista B C, Varela H. Open circuit interaction of formic acid with oxidized Pt surfaces: Experiments, modeling, and simulations[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(43): 18494-18500.
- [15] Gao W, Keith J A, Anton J, et al. Theoretical elucidation of the competitive electro-oxidation mechanisms of formic acid on Pt(111)[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(51): 18377-18385.
- [16] Hartnig C, Grimminger J, Spohr E. Adsorption of formic acid on Pt(111) in the presence of water[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, 607(1/2): 133-139.
- [17] Cuesta A, Cabello G, Gutierrez C, et al. Adsorbed formate: The key intermediate in the oxidation of formic

- acid on platinum electrodes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(45): 20091-20095.
- [18] Grozovski V, Vidal-Iglesias F J, Herrero E, et al. Adsorption of formate and its role as intermediate in formic acid oxidation on platinum electrodes[J]. *Chemphyschem*, 2011, 12(9): 1641-1644.
- [19] Chen Y X, Heinen M, Jusys Z, et al. Bridge-bonded formate: Active intermediate or spectator species in formic acid oxidation on a Pt film electrode[J]. *Langmuir*, 2006, 22(25): 10399-10408.
- [20] Chen Y X, Heinen M, Jusys Z, et al. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid—Spectroelectrochemical studies in a flow cell[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(6): 981-985.
- [21] Chen Y X, Heinen M, Jusys Z, et al. Kinetic isotope effects in complex reaction networks: Formic acid electro-oxidation[J]. *Chemphyschem*, 2007, 8(3): 380-385.
- [22] Samjeske G, Miki A, Ye S, et al. Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: A time-resolved surface-enhanced infrared study[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(49): 23509-23516.
- [23] Samjeske G, Osawa M. Current oscillations during formic acid oxidation on a Pt electrode: Insight into the mechanism by time-resolved IR spectroscopy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(35): 5694-5698.
- [24] Samjeske G, Miki A, Ye S, et al. Mechanistic study of electrocatalytic oxidation of formic acid at platinum in acidic solution by time-resolved surface-enhanced infrared absorption spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(33): 16559-16566.
- [25] Mukoyama Y, Kikuchi M, Samjeske G, et al. Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: A mathematical modeling and simulation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(24): 11912-11917.
- [26] Osawa M, Komatsu K-i, Samjeske G, et al. The role of bridge-bonded adsorbed formate in the electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(5): 1159-1163.
- [27] Chen Y X, Ye S, Heinen M, et al. Application of in-situ attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy for the understanding of complex reaction mechanism and kinetics: Formic acid oxidation on a Pt film electrode at elevated temperatures[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(19): 9534-9544.
- [28] Corrigan D S, Krauskopf E K, Rice L M, et al. Adsorption of acetic-acid at platinum and gold electrodes - A combined infrared spectroscopic and radiotracer study[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(6): 1596-1601.
- [29] Kunimatsu K, Kita H. Infrared spectroscopic study of methanol and formic acid adsorbates on a platinum electrode Part II. Role of the linear CO (a) derived from methanol and formic acid in the electrocatalytic oxidation of CH₃OH and HCOOH [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1987, 218(1/2): 155-172.
- [30] Sun S G, Lin Y, Li N H, et al. Kinetics of dissociative adsorption of formic-acid on Pt(100), Pt(610), Pt(210) and Pt (110) single-crystal electrodes in perchloric-acid solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, 370(1/2): 273-280.
- [31] Iwasita T, Xia X H, Herrero E, et al. Early stages during the oxidation of HCOOH on single-crystal Pt electrodes as characterized by infrared spectroscopy[J]. *Langmuir*, 1996, 12(17): 4260-4265.
- [32] Koper M T M, Lai S C S, Herrero E. Mechanisms of the oxidation of carbon monoxide and small organic molecules at metal electrodes [C]/Koper M T M (Ed.) *Fuel cell catalysis: A surface science approach*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, inc., 2009: 159-208.
- [33] Clavilier J, Parsons R, Durand R, et al. Formic-acid on single-crystal platinum-electrodes-Comparison with polycrystalline platinum [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1981, 124(1/2): 321-326.
- [34] Lamy C, Leger J M, Clavilier J, et al. Structural effects in electrocatalysis-A comparative study of the oxidation of CO, HCOOH and CH₃OH on single crystal Pt electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1983, 150(1/2): 71-77.
- [35] Adzic R R, O'Grady W E, Srinivasan S. Oxidation of HCOOH on (100), (110) and (111) single crystal platinum electrodes[J]. *Surface Science*, 1980, 94(2/3): L191-L194.
- [36] Macia M D, Herrero E, Feliu J M, et al. Formic acid self-poisoning on bismuth-modified stepped electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 500(1/2): 498-509.
- [37] Macia M D, Herrero E, Feliu J M, et al. Formic acid self-poisoning on bismuth-modified Pt (755) and Pt (775) electrodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 1999, 1(2): 87-89.
- [38] Smith S P E, Ben-Dor K F, Abruna H D. Poison formation upon the dissociative adsorption of formic acid on bismuth-modified stepped platinum electrodes[J]. *Langmuir*, 2000, 16(2): 787-794.
- [39] Grozovski V, Climent V, Herrero E, et al. Intrinsic activi-

- ty and poisoning rate for HCOOH oxidation on platinum stepped surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(31): 8822-8831.
- [40] Grozovski V, Climent V, Herrero E, et al. Intrinsic activity and poisoning rate for HCOOH oxidation at Pt(100) and vicinal surfaces containing monoatomic (111) steps [J]. *Chemphyschem*, 2009, 10(11): 1922-1926.
- [41] Xu J, Mei D, Yuan D F, et al. A revisit to the role of bridge-adsorbed formate in the electrocatalytic oxidation of formic acid at Pt electrodes [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2013, 26(3): 321-328.
- [42] Willsau J, Heitbaum J. Analysis of adsorbed intermediates and determination of surface potential shifts by DEMS[J]. *Electrochimica Acta*, 1986, 31(8): 943-948.
- [43] Wilhelm S, Iwasita T, Vielstich W. COH and CO as adsorbed intermediates during methanol oxidation on platinum[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1987, 238(1/2): 383-391.
- [44] Sun S G, Clavilier J, Bewick A. The mechanism of electrocatalytic oxidation of formic-acid on Pt(100) and Pt(111) in sulfuric-acid solution - an EMIRS study[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988, 240 (1/2): 147-159.
- [45] Chen Y X, Miki A, Ye S, et al. Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125 (13): 3680-3681.
- [46] Falconer J L, Madix R J. Kinetics and mechanism of autocatalytic decomposition of HCOOH on clean Ni(110) [J]. *Surface Science*, 1974, 46(2): 473-504.
- [47] Sharpe R G, Bowker M. Kinetic models of surface explosions [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1995, 7 (32): 6379-6392.
- [48] Xu J, Yuan D F, Yang F, et al. On the mechanism of the direct pathway for formic acid oxidation at a Pt(111) electrode[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(12): 4367-4376.
- [49] Joo J, Uchida T, Cuesta A, et al. Importance of acid-base equilibrium in electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(27): 9991-9994.
- [50] Bockris J O M, Reddy A K N, Gamboa-Aldeco M. *Modern electrochemistry*[M]. Kluwer Academic: Plenum Publishers, 2001: 450.
- [51] Wang H F, Liu Z P. Formic acid oxidation at Pt/H₂O interface from periodic DFT calculations integrated with a continuum solvation model[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(40): 17502-17508.
- [52] Miki A, Ye S, Osawa M. Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticles: An application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions[J]. *Chemical Communications*, 2002, (14): 1500-1501. Recent

Recent Progress in the Mechanistic Understanding of Formic Acid Oxidation on Pt Electrode

XU Jie, JIANG Dao-chuan, MEI Dong, HE Zheng-da, CHEN Yan-xia*

(*Hefei National Laboratory for Physical Science at Microscale and Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: This article reviews the recent progress in the understanding of the mechanisms for formic acid oxidation on Pt electrode. There are two pathways for formic acid oxidation on Pt electrode: (1) Indirect Pathway through which HCOOH is oxidized to CO₂ through CO_{ad} intermediate. This pathway contributes only 1% of the total current; (2) Direct Pathway where HCOOH is oxidized directly to CO₂. The results from IR Spectroscopy, single-crystal electrochemistry and DFT calculation all support that the bridge-bonded formate is neither the intermediate of direct pathway nor the precursor for CO_{ad} formation in indirect pathway. Possible mechanism in the direct pathway for formic acid oxidation is discussed.

Key words: formic acid oxidation; platinum electrode; dual-pathway mechanism; indirect pathway; direct pathway; formate pathway