

酸性溶液中钯催化醇电化学氧化的研究

黄海萍, 王连芹, 沈培康*

(中山大学 广东省低碳化学与过程节能重点实验室, 光电材料与技术国家重点实验室,
广东 广州 510275)

摘要: 应用电化学循环伏安法(CV)和现场红外光谱(FIR),研究了酸性溶液中钯催化甲醇、乙二醇电化学氧化的过程.结果表明:在酸性和中性介质中,甲醇和乙二醇在多晶Pd电极上氧化须在1.5 V以上才能发生.随着溶液pH值的降低,过电位减小且峰电流密度上升.溶液的pH值以及电极表面形成的吸附含氧物种对Pd电催化氧化醇有显著的影响.现场红外光谱电化学测试显示,在高电位和强酸性介质中,乙二醇在Pd电极上的氧化产物主要是CO₂和少量的乙二酸.在酸性和中性介质中,无论在低电位或高电位,甲醇和乙二醇在Pd上氧化的主要产物是CO₂,没有发现CO的存在,说明该氧化过程CO₂是经过非毒化的路径产生的.

关键词: 电催化; 钯; 甲醇; 乙二醇; 现场电化学红外光谱

中图分类号: O646

文献标识码: A

以氢为燃料的质子交换膜燃料电池迄今已取得重大发展,然而氢气在存储、运输、安全性等方面存在一系列问题.而以醇类等小分子作燃料的直接醇类燃料电池,由于不需要燃料重整装置、易于携带等优点而引起人们极大的关注^[1].

直接甲醇燃料电池(DMFC)是以甲醇为燃料,与氢气相比,甲醇具有能量密度高、价格便宜,体积小、携带方便等优点,是便携式燃料电池主要选择之一.但DMFC的发展面临以下困难:(1)甲醇的阳极过程动力学较慢,需要寻求优良的阳极催化剂;(2)甲醇容易穿透质子交换膜,导致阴极性能降低;(3)氧化过程中由于催化剂表面CO迅速积累而易中毒^[2];(4)需要高载量贵金属,成本偏高.

在寻找新型阳极催化剂方面,Gasteiger和Shen等研究了含有与Pt且有共催化性能的Ru、Sn、W、Mo^[3-5]等催化剂,它们可以在较低的电位下引发水的分裂,提供OH_{ads}组分.OH_{ads}能使处在邻近Pt活性点的含碳吸附物更容易氧化.而在PtRu电极上甲醇氧化反应又比单Pt催化剂正移0.2~0.3 V,有利于毒性中间体在较低的电位下氧化^[6].Shen等广泛研究了Pd基催化剂的性能,因

为Pd在地球的存储量是Pt的50倍,比Pt便宜很多^[7-8].最近的研究^[9-11]表明,在碱性溶液中Pd对乙醇的氧化活性比Pt高,但是,一般认为酸性溶液中,Pd对醇氧化没有催化活性^[12].

然而,作者近期研究发现即使在酸性溶液中,Pd对醇氧化还是有催化活性的,只是过电位很高.乙二醇这一最简单的二元醇具有高沸点、高理论能量密度等特点,完全氧化可产生10个电子,可替代甲醇作为燃料.Sun^[13]等应用现场红外光谱法研究了酸性介质中乙二醇在铂电极上氧化,发现其电催化氧化过程是遵循解离吸附产物和反应中间体双途径机理的.

本文采用电化学和现场电化学红外光谱,研究了Pd电极对乙二醇、甲醇在酸性介质中氧化的电化学过程和产物,探索了酸性介质中,醇在Pd上氧化的高过电位原因.

现场电化学红外光谱电化方法是把红外光谱与电化学结合,在进行电化学反应的同时,利用红外光谱在分子水平上检测吸附在电极/溶液界面以及电极表面附近溶液的分子.利用这项技术,可以测定电化学反应过程中的最终产物以及中间产物与电极电位的关系,从而表征电化学过程的机

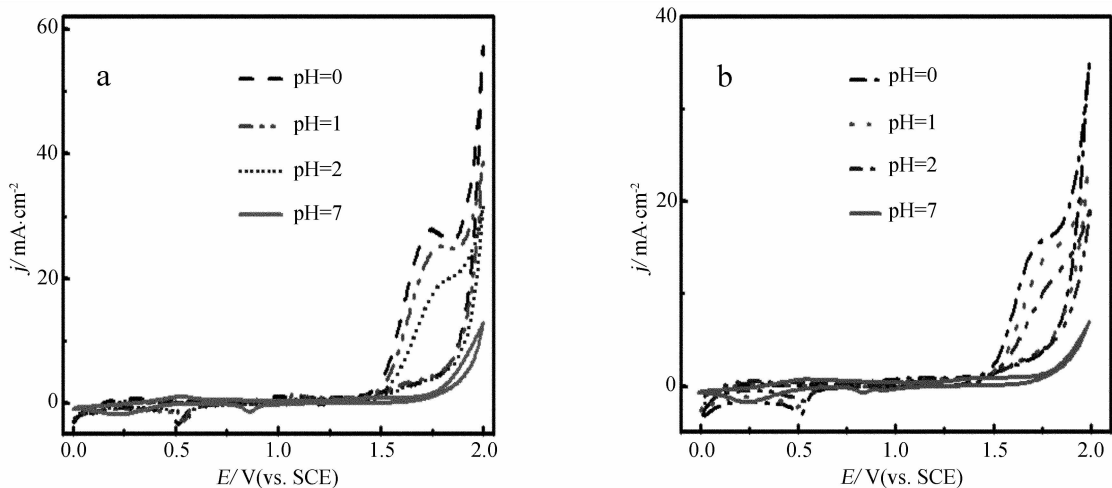


图 1 酸性及中性溶液中,乙二醇(a)和甲醇(b)于 Pd 电极上的循环伏安曲线
Fig. 1 Cyclic voltammograms of the ethylene glycol (a) and methanol (b) in acidic or neutral solutions at Pd electrode, scan rate:50 mV/s

理^[14].

1 实 验

实验溶液均由分析纯试剂与去离子水(18.3 MΩ·cm⁻¹)配制.将甲醇、乙二醇浓度固定在1.0 mol·L⁻¹,分别以 HClO₄ 和 NaClO₄ 作酸性和中性环境的电解质,并按需加入适量的 NaClO₄ 以保持各溶液的离子强度相等.

实验用的光谱电化学池是一个装有 CaF₂ 窗片的三电极电解池,工作电极为直径 6 mm 镜面钯电极,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).实验前,钯电极先用氧化铝粉抛光至光滑镜面,依次经过丙酮、乙醇、去离子水超声震荡清洗.以下所指电极电位均相对于标准氢电极(NHE).现场红外光谱由 263A 恒电位仪(Princeton Applied Research, 美国)与 Nicolet 5700 光谱仪(Thermo Electron Corporation, 美国)联用装置测试.

将钯电极置入盛醇溶液的光谱电化学池(此时电极不与 CaF₂ 窗片压紧),经循环伏安扫描后,接着把电极压紧到 CaF₂ 窗片形成薄层溶液作现场红外光谱电化学测试.光谱的分辨率为 4 cm⁻¹,每个单光束光谱由 128 个干涉谱叠加形成.参考电位 E_r 为 0 V(vs. NHE),研究电极电位 E_s 从 0 V 以 0.1 V 步长阶跃到 2.0 V.每次阶跃恒定 5 s 后开始收集光谱,最终的差谱由以下公式得出:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_s - R_{ref}}{R_{ref}} \tag{1}$$

式中,R_s和 R_{ref}分别为在 E_r 和 E_s 下获得的单光束光谱.其中下向峰代表产生的物质,上向峰代表消耗的物质.室温(20 ℃)下测试,实验之前体系均先通氮 20 min.

2 结果与讨论

2.1 酸性介质中醇在 Pd 电极上的电氧化

图 1 给出酸性和中性溶液中,乙二醇和甲醇在 Pd 电极上电氧化的循环伏安曲线.由图可见,酸性溶液中醇氧化的过电位都比较大,起峰电位约在 1.5 V,峰电位约 1.7 ~ 1.8 V,而且仅出现正向扫描的醇氧化峰.

图 2 给出了醇氧化起峰电位、电流密度和溶液 pH 值的变化关系.由图可见,随着溶液 pH 值增大,醇氧化峰强度减小,峰电位往高电位移动.酸性介质中乙二醇和甲醇氧化的起峰电位接近 1.4 V.同一 pH 值下,乙二醇氧化的电流密度比甲醇的大高达 2 倍.pH = 0、1、2 时,乙二醇氧化峰电流密度依次是 32、24、21 mA·cm⁻²,甲醇氧化峰电流密度依次为 16.2、14.6、12.4 mA·cm⁻².中性溶液中,乙二醇氧化起峰电位高达 1.75 V,而甲醇为 1.65 V,即其氧化过电位比乙二醇的低,两者氧化的电流密度都比较小.可见中性条件不利于醇氧化.

尽管前期研究认为 Pd 在碱性溶液中有催化活性,而在酸性溶液中没有活性^[14],这包含着溶液 pH 值的影响.但从上面的结果看,在酸性溶液中,醇还是可以在 Pd 电极上氧化,但过电位很高.

图 3 给出乙二醇和甲醇于 Pd 电极上的循环伏

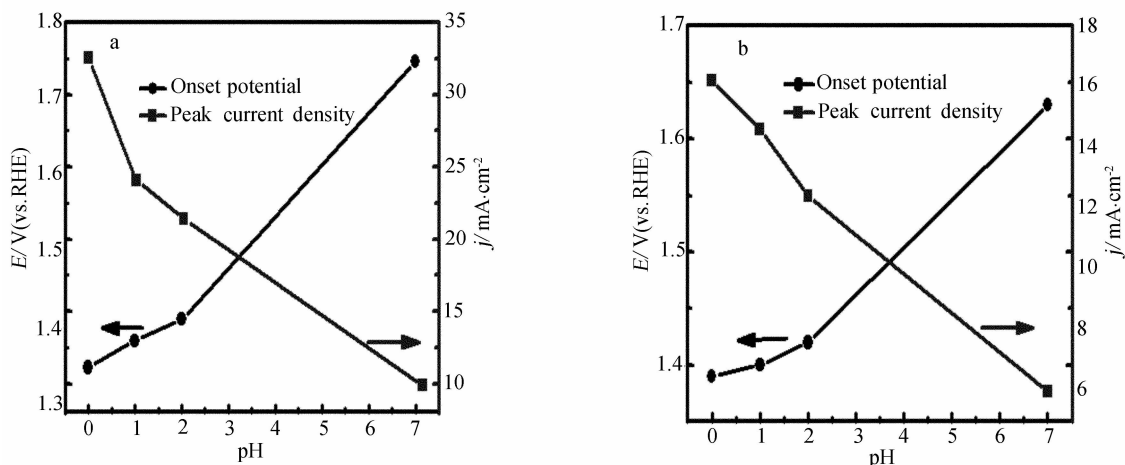


图2 乙二醇(a)和甲醇(b)电化学起峰电位、电流密度随溶液 pH 值变化

Fig.2 Solution pH effect on the onset potential and peak current density for ethylene glycol (a) and methanol (b) electrooxidation at Pd electrode

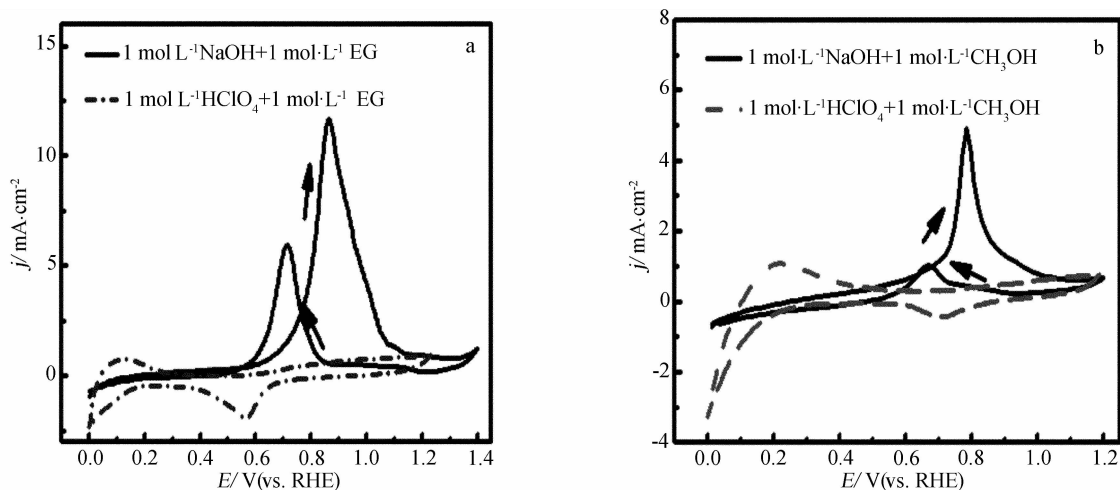
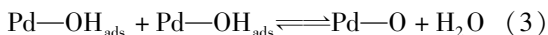
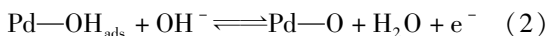
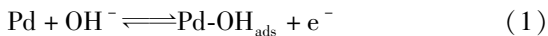


图3 酸性和碱性溶液中,乙二醇(a)和甲醇(b)在Pd电极上循环伏安扫描比较

Fig.3 Comparison of the cyclic voltammograms for ethylene glycol (a) and methanol (b) oxidation in acidic and alkaline solutions at Pd electrode scan rate: 50 mV/s

安曲线. 显示碱性溶液中 Pd 对醇的催化活性很高,且乙二醇氧化的电流密度比甲醇大,约是 2.5 倍. 但是,在酸性溶液中,醇的氧化过电位很高,在图 2 指定的电位范围内不发生氧化. 碱性溶液中 Pd 表面的含氧物种在较低的电位下就能形成并可能存在如下反应^[15]:



而在酸性溶液中,含氧物种的形成受到抑制,只在较高的电位下(0.7 V 以上)才可能发生.

综上所述,醇在 Pd 电极上的氧化过程与溶液

的酸碱性和 Pd 电极表面形成的吸附含氧物种密切相关. 碱性溶液有利于含氧物种的生成,可在低电位下催化醇的氧化. 而在酸性溶液中,含氧物种产生需要较高的过电位.

2.2 酸性介质中醇在 Pd 电极上氧化的现场红外光谱

图 4 为醇在酸性、中性溶液中, Pd 电极上电氧化的红外光谱图. 其中上向的峰是醇消耗引起的,而下向的峰则表示产物的红外光谱峰.

如图, pH=0 时(a)、在 1.4 V 以下, Pd 对乙二醇氧化无催化活性. 1.4 V 时, 在 2343 cm^{-1} 出现明显的 CO_2 的特征峰和较弱的乙二酸 ($\text{HOOC}-$

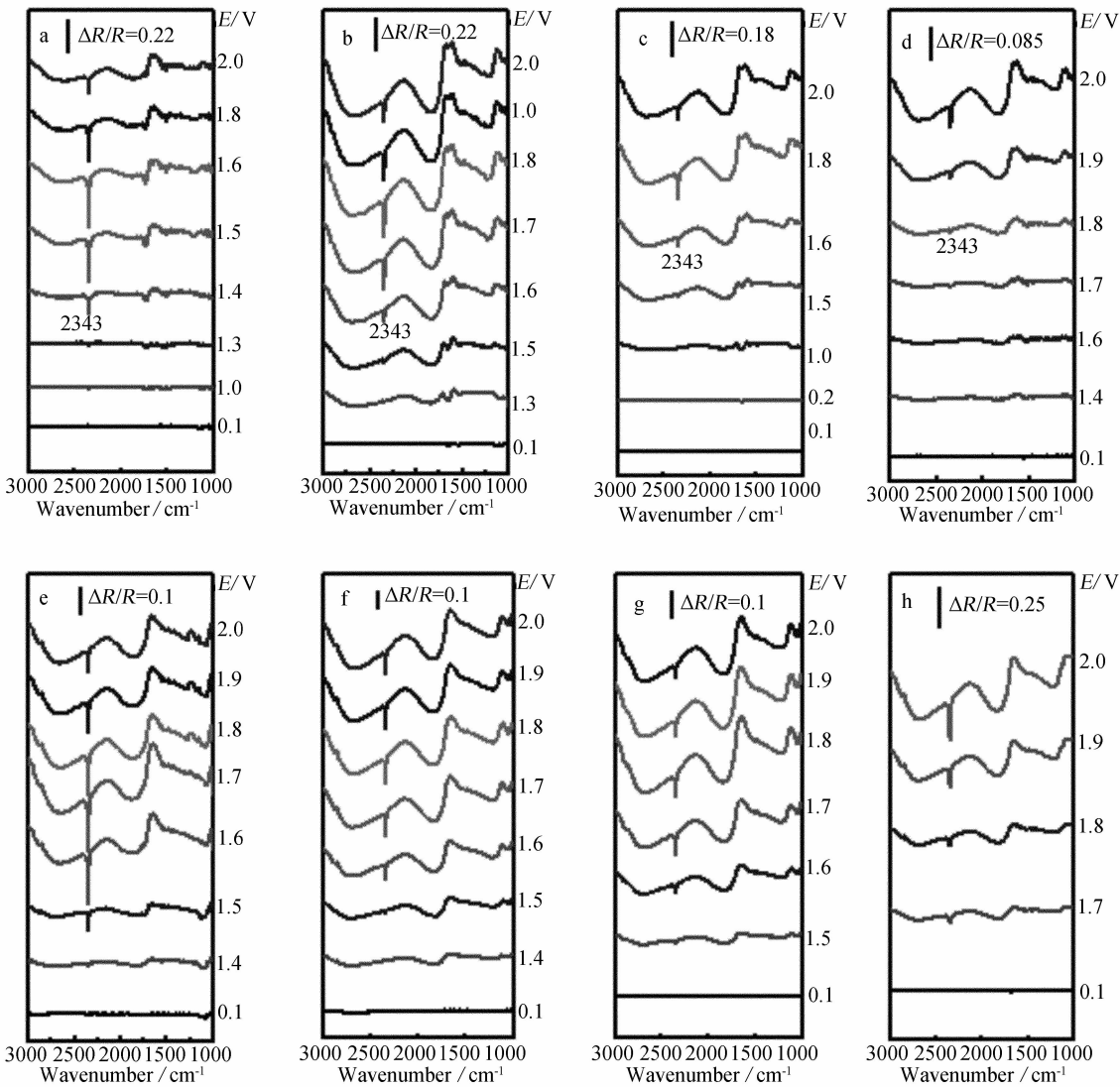


图 4 乙二醇(a~d)和甲醇(e~h)在 Pd 电极上电氧化氧化现场红外光谱
Fig. 4 *In situ* FTIR spectra of the EG (a~d) and methanol (e~h) electrooxidation at Pd electrode
solution pH: a. 0, b. 1, c. 2, d. 7, e. 0, f. 1, g. 2, h. 7, $E_r = 0.0\text{ V}$

COOH)羧基特征峰(1740、1233 cm^{-1}),表明此时乙二醇氧化形成 CO_2 和少量的乙二酸.

而 $\text{pH} = 1$ 时(b),在更高的电位(1.8 V)下才出现明显的 CO_2 特征峰(2343 cm^{-1})且无乙二酸产生.说明由于酸性减弱,乙二醇氧化成 CO_2 的电位更高. $\text{pH} = 2$ 时(c)变化类似.在中性介质中,也只产生 CO_2 ,但电位更高,达 1.9 V(d).这与图 1a 乙二醇在 Pd 电极上氧化的 CV 是一致的.

此外,当 $\text{pH} = 1、2、7$ 时,高电位下在 1056 cm^{-1} 附近还出现一个小下向的新峰,有人认为这是伯醇的 C—O 伸缩振动^[16].说明乙二醇氧化还伴随微量伯醇的产生.

如上,不论是酸性或中性溶液,甲醇在不同电位下的氧化(图 4e~h),均只产生 CO_2 ,无其他产物.而且其出现氧化电位随 pH 值增加而往正移,在 $\text{pH} = 0、1、2、7$ 时,依次为 1.5、1.6、1.7、1.8 V.这和图 1b 甲醇在 Pd 电极的 CV 曲线相符.

而在酸性和中性介质中,无论在低电位或高电位,甲醇和乙二醇于 Pd 上氧化的产物只检测到 CO_2 或 CO_2 及微量伯醇.没有发现 CO 的存在,这说明该氧化过程 CO_2 是通过非毒化的路径产生的.

3 结 论

1) 醇在 Pd 电极上电催化氧化过程与溶液的

酸碱性和电极表面含氧化物密切相关。

2) 在高电位下,无论酸性还是中性环境,醇在 Pd 电极氧化的产物均只有 CO_2 , 氧化过程并没有产生 CO。这与酸性环境中乙二醇在 Pt 电极氧化的产物多样性有很大的不同。

参考文献(References):

- [1] Wang Mei-li(黄美丽), Sang Lin(桑林), Huang Chen-de(黄成德). Electro-oxidation of methanol on PdNiO/C catalyst in alkaline medium[J]. Electrochemistry(电化学), 2007, 13(4): 377-381.
- [2] Wen Gang-yao(文纲要), Zhang Ying(张颖), Yang Zheng-long(杨正龙), et al. Investigation of methanol anode electrooxidation catalysts [J]. Electrochemistry(电化学), 1998, 4(1): 73-78.
- [3] Gasteiger H, Markovic N, Ross P. New catalyst with the property of CO tolerance[J]. Phys Chem, 1995, (99): 8290-8296.
- [4] Li Lan-lan(李兰兰), Wei Zi-dong(魏子栋), Yan Can(严灿), et al. Methanol oxidation on a Pt electrode modified by underpotential deposition of Ru [J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2007, 23(5): 723-727.
- [5] Grgur B N, Markovic N M, Ross P N J. Preparation of a CO tolerant anode catalyst for fuel cells [J]. Phys Chem, 1998, 102: 2494-2499.
- [6] Xie Fang-yan(谢方艳). Studies of facilitated mass transport in direct alcohol fuel cell [D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2005. 14-15.
- [7] Bianchini C, Shen P K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells[J]. Chem Rev, 2009, 109: 4183-4206.
- [8] Yan Zhi-yuan(严志远), Xu Chang-wei(徐常威), Shen Pei-kang(沈培康). Study of the electrooxidation of glycerol on oxide and Pd/C composite catalysts[J]. Electrochemistry(电化学), 2006, 12(4): 408-411.
- [9] Shen P K, Xu C W. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts [J]. Electrochem Commun, 2006, 8: 184.
- [10] Hu F P, Cui G F, Wei Z D. Improved kinetics of ethanol oxidation on Pd catalysts supported on tungsten carbides/carbon nanotubes [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 8341-8345.
- [11] Xu C W, Chen L Q, Shen P K, et al. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in a alkaline media [J]. Electrochem Commun, 2007, 9: 997-1001.
- [12] Cui G F, et al. First-principles considerations on catalytic activity of Pd toward ethanol oxidation[J]. J Phys Chem C, 2009: 15639-15642.
- [13] Chen Ai-cheng(陈爱成), Sun Shi-gang(孙世刚). In Situ FTIR reflection spectroscopic studies of adsorption and oxidation of ethylene glycol on Pt electrode (I) — acidic media[J]. Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 1994(15): 401-405.
- [14] Fang X. An in situ Fourier transform infrared spectro-electrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution [J]. J Power Sources, 2010, 195: 1375-1378.
- [15] Liang Z X, Zhao T S, Xu J B, et al. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media[J]. J Electrochimica Acta, 2203-2208.
- [16] Dong Qing-nian(董庆年). The methods of infrared spectroscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1979. 104-128.

An *in situ* Fourier Transform Infrared Spectroelectrochemical Study on Alcohols Electrocatalytic Oxidation at Pd Electrode in Acidic Solution

HUANG Hai-ping, WANG Lian-qin, SHEN Pei-kang*

(The Key Laboratory of Low-carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province, The State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The methanol and ethylene glycol electrooxidation on palladium electrode in acidic solution has been investigated by cyclic voltammetry and *in situ* Fourier transform infrared spectroelectrochemistry. It shows that the oxidation of methanol and ethylene glycol at Pd electrode cannot proceed until over 1.5 V in acidic and neutral media. The overpotential decreases and the peak current density increases with the reduction in pH values. The formation of the oxygen-containing species significantly affects the alcohol oxidation on Pd electrode. The *in situ* FTIR spectroscopic measurements show that the oxidation products of ethylene glycol on Pd electrode are CO₂ and oxalic acid at high potentials and concentrated acid solution. However, the dominant product is CO₂ for the oxidation of both methanol and ethylene glycol in acidic and neutral solutions, indicating that the pathway of methanol or ethylene glycol oxidation is a non-poisoning process.

Key words: electrocatalysis; Pd; methanol; ethylene glycol; *in situ* Fourier transform infrared spectroelectrochemistry