

# 硬脂酸镍L-B膜对甲醇的电催化氧化

华炳增 胡文云 陈衍珍

(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系 厦门 361005)

张韫宏

(北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

**摘要** 硬脂酸镍L-B膜电极对甲醇具有良好的电催化作用,膜中镍离子主要以 $-\text{COONi}(\text{OH})$ 形式存在,电催化过程受 $\text{OH}^-$ 浓度的影响,也涉及甲醇分子在膜内的穿透

**关键词** 硬脂酸镍L-B膜,电催化氧化,甲醇

甲醇等有机小分子的电催化氧化已得到了广泛的研究,在碱性溶液中,镍及其合金是有机小分子氧化的重要的催化剂。嵌入镍离子的导电聚合物膜电极对醇类有机小分子也有较高的电催化活性,反应不产生毒化催化剂的中间物,电催化活性中心是镍过氧化物 $\text{NiO}(\text{OH})$ <sup>[1]</sup>。本文首次选用L-B膜将镍离子一层层地固定在铂基底上,研究在碱性溶液中,L-B膜对醇类有机小分子的电催化氧化。

## 1 硬脂酸镍L-B膜的电极制备

L-B膜制备仪为吉林大学研制的JD-200型拉膜机,亚相为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的硝酸镍二次水溶液,铺展液为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 硬脂酸的氯仿溶液,Pt片为基底,用垂直法挂膜,膜压控制在 $(25 \sim 30) \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ,挂膜速度为 $0.2 \sim 1.0 \text{ mm/min}$ ,温度为 $23^\circ\text{C}$ 左右。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硬脂酸镍L-B膜电极的伏安特性

图1给出了4层硬脂酸镍L-B膜电极在碱性溶液中的循环伏安曲线。首次电位扫描,镍离子的氧化还原电位出现在 $0.43 \text{ V}$ 和 $0.33 \text{ V}$ 处(图1a);第二次扫描,氧化还原电位分别负移( $0.38 \text{ V}$ 、 $0.32 \text{ V}$ ), $\Delta E_p$ 约为 $60 \text{ mV}$ ,峰形变窄,电流增大,电化学反应表现较好的可逆性(图1b);电位扫描 $60 \text{ min}$ 后,氧化电位正移约 $10 \text{ mV}$ 左右,而在 $0.45 \text{ V}$ 左右出现一个小的氧化峰(图1c),还原电位基本不变;再继续 $60 \text{ min}$ 扫描,氧化电位又正移了 $10 \text{ mV}$ , $\Delta E_p$ 约为 $80 \text{ mV}$ , $0.45 \text{ V}$ 处的小峰仍无变化(图1d)。

KOH浓度增加,氧化还原电位负移, $\Delta E_p$ 减小,峰形变尖(表1)。为了保持膜内的电中性,反应还与 $\text{OH}^-$ 的传质过程有关。

表 1 KOH 浓度对 L-B 膜中镍离子的电化学行为的影响

Tab 1 Effect of concentration of KOH on the electrochemical behavior of stearate-NiL-B films

KOH 浓度 (mol/L)	0.01	0.1	1	2
氧化电位 (V)	0.52	0.51	0.42	0.36
还原电位 (V)	0.39	0.38	0.32	0.27
$\Delta E_p$ (mV)	130	130	100	90

(0.25 mol/L CH<sub>3</sub>OH, 膜厚度 4 层, 扫描速度 50 mV/s)

硬脂酸镍 L-B 膜排列有序致密, 经过电位扫描, 膜的有序性和致密性受到一定程度的破坏, 结构也可能发生变化, 使得离子在膜中的传输也更易进行, 因此第一次循环伏安图与随后的有很大差异。这可能与镍氢氧化物形态的转化有关。

二价镍氢氧化物有两种形态: 水合的  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  和无水的  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。在碱性溶液中, 当  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  进一步氧化为  $\text{NiOOH}$  时, 前者的氧化电位比后者更负。若将  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  用化学的方法修饰到玻碳电极上, 在  $\text{NaOH}$  溶液中进行电位扫描, 120 min 后, 氧化还原电位也发生正移<sup>[2]</sup>; 而镍离子嵌入的导电聚合物膜电极(如 POAP 膜), 在碱性溶液中进行电位扫描, 却没有电位移动<sup>[1]</sup>。本实验中, 镍离子处在 L-B 膜硬脂酸层间, 与上述两种形式不同, 电位扫描时,  $\text{OH}^-$  会扩散到膜内, 与镍离子相作用, 而镍离子还可与 L-B 膜中的硬脂酸根作用。膜中的镍离子可能主要以  $\text{COONi}(\text{OH})$  形式存在。这与硬脂酸银 L-B 膜主要是以  $\text{AgOOC}^-$  和  $\text{Ag}_2\text{O}$  的形式存在相类似。

氧化峰电量为  $3.5 \times 10^{-5}$  C (图 1b), 每层膜中镍离子量约相当于  $3.5 \times 10^{-5}$  mol; 根据硬脂酸镍 L-B 膜的  $\pi A$  曲线, 此时膜中每个硬脂酸分子平均占有的面积为  $2.1 \text{ nm}^2$ , 电极面积为  $0.5 \text{ cm}^2$ , 可估算出电极上每层硬脂酸的量约为  $4.0 \times 10^{-5}$  mol, 即膜中的镍离子和硬脂酸两者的比量近似为 1:1。在膜制备过程中, 亚相中的镍离子可能先水解生成  $\text{NiOH}^+$ , 再与气液界面上的硬脂酸一对一地相作用, 生在  $\text{COONi}(\text{OH})$ 。

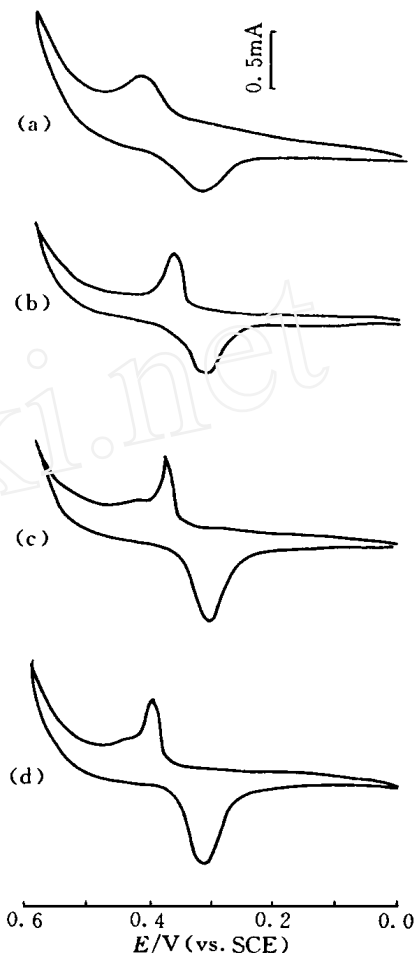


图 1 硬脂酸镍 L-B 膜电极循环伏安图

电解液 1 mol/L KOH, 扫描速度 50 mV/s, 膜厚度 4 层

- (a) 第一次扫描
- (b) 第二次扫描
- (c) 60 min 后扫描
- (d) 120 min 后扫描

Fig 1 Cyclic voltammograms of the stearate nickel L-B films

## 2.2 硬脂酸镍 L-B 膜对甲醇的电催化氧化

硬脂酸镍 L-B 膜在  $0.1 \text{ mol/L CH}_3\text{OH} + 1 \text{ mol/L KOH}$  溶液进行电位扫描(图 2), 在  $0.54 \text{ V}$  左右观察到甲醇的氧化峰, 氧化峰最后达到稳定值 L-B 膜对甲醇具有良好的电催化作用

当电位往负回归时, 图 2 中  $0.58 \text{ V}$  左右也出现了一个氧化峰, 这普遍认为也是甲醇的氧化峰 这种现象不仅在  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  电极、聚邻氨基酚-Ni 膜对甲醇的氧化以及某些贵金属电极的实验也经常出现 乙醇及其它有机化合物的氧化反应也有类似的特征<sup>[3]</sup>

Fleischman 在研究  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  电极对乙醇电催化氧化时, 发现在  $1 \text{ mol/L KOH}$  溶液中, 乙醇的氧化峰电位与镍离子氧化成  $\text{NiOOH}$  的电位是一致的, 同时  $\text{NiOOH}$  的还原峰消失, 因此,  $\text{NiOOH}$  是电催化的活性中心 POAP-Ni 膜电极的研究, 也得出了同样的结论<sup>[1]</sup> 硬脂酸镍 L-B 膜电极在甲醇氧化过程中, 镍离子的氧化还原峰( $0.42 \text{ V}$ ,  $0.32 \text{ V}$ )仍然存在, 甲醇与镍离子两者的氧化电位

( $0.54 \text{ V}$ ,  $0.42 \text{ V}$ )相差  $0.12 \text{ V}$ , 甲醇氧化反应发生在二价镍离子氧化反应之后 Vertes 等人的实验也得到类似的结果 这表明镍离子对醇类小机分子的电催化氧化过程是复杂的, 且与其所处的环境有密切关系

## 2.3 甲醇电催化氧化的特征

1) 碱浓度的影响  $\text{KOH}$  的浓度由  $0.1 \text{ mol/L}$  增大到  $2 \text{ mol/L}$ , 甲醇的氧化电位也相应地由  $0.58 \text{ V}$  移至  $0.46 \text{ V}$ , 氧化峰电流却逐渐地减小 而在中性或酸性溶液中, 不出现镍离子的氧化还原峰, 膜对甲醇氧化也没有电催化活性 这表明  $\text{OH}^-$  参与了甲醇氧化

2) 膜层数的影响 甲醇的氧化峰电流随膜层数的变化很大(表 2), 当膜层数在 10 层以内时, 每增加 2 层, 氧化电流急剧地增大, 10 层后, 随层数增加, 氧化峰电流反而

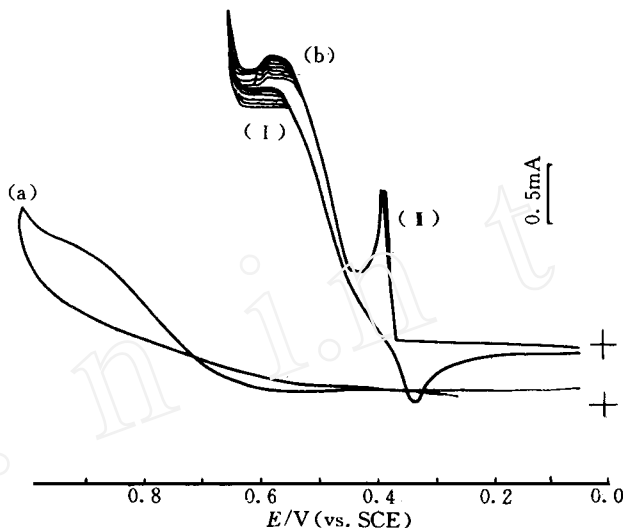


图 2 硬脂酸镍 L-B 膜电极在甲醇溶液中的循环伏安图  
电解液 (a) 空白铂电极和 (b) 4 层硬脂酸镍 L-B 膜电极  
 $1 \text{ mol/L KOH} + 0.25 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ , 扫描速度  $50 \text{ mV/s}$

Fig. 2 Cyclic voltammograms for the stearate nickel L-B film in methanol solution

表 2 膜层数对甲醇氧化电流的影响

Tab. 2 Effect of layers on the MeOH current of oxidation				
层数	2	4	6	10
$i_p/\text{mA}$	0.07	1.57	5.00	6.02

( $1 \text{ mol/L KOH} + 0.25 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ , 扫描速度:  $50 \text{ mV/s}$ )

减小, 层数增加, 电极表面镍离子数量的增多, 反应不仅在膜的外层进行, 甲醇分子还可以穿透到膜内的一定深度发生氧化。在一定层数下, 镍离子仍起着电荷传递的作用。

3) 甲醇浓度与氧化峰电流的关系 甲醇本体浓度 ( $C_0$ ) 在  $0.025 \sim 0.225 \text{ mol/L}$  范围, 与氧化电流间成良好的线性关系 (图 3)。

4) 扫描速度的影响 甲醇的氧化电位随扫描速度增加而正移, 峰电流基本上不变化 (表 3)。

综上所述, 甲醇在 L-B 膜上的电催化氧化过程动力学是复杂的。反应前甲醇分子必须穿过硬脂酸分子层, 电催化过程受  $\text{OH}^-$  离子浓度的影响, 甲醇  $\text{OH}^-$  离子需在本体溶液中传质嵌入膜内。甲醇本体浓度与响应电流成正比, 而氧化峰电流几乎不受电位扫描速度影响。

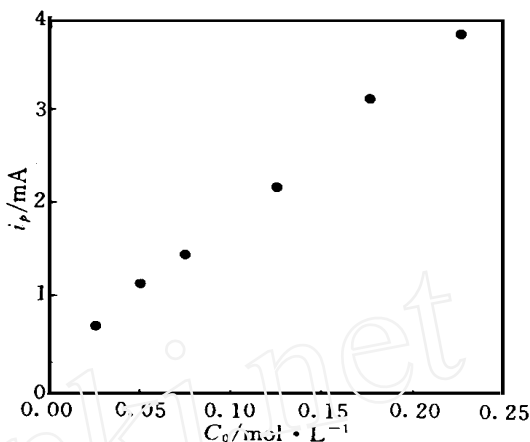


图 3 氧化峰电流与甲醇本体浓度的关系

Fig. 3 Dependence of oxidative current on the  $\text{CH}_3\text{OH}$  bulk concentration

表 3 扫描速度对甲醇氧化的影响

Tab. 3 Effect of scan rate on the  $\text{MeOH}$  oxidation

扫描速度 ( $\text{mV/s}$ )	5	10	20	50	100	200
氧化电位 $E_p/\text{V}$	0.470	0.475	0.475	0.480	0.490	0.495
峰电流 $i_p/\text{mA}$	1.38	1.38	1.38	1.37	1.37	1.36

( $1 \text{ mol/L KOH} + 0.25 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ , 膜厚度 61 层)

## 2.4 硬脂酸镍 L-B 膜对乙醇、丙醇的电催化氧化

硬脂酸镍 L-B 膜在碱性溶液中对乙醇、丙醇同样具有电催化作用, 在相同的条件下, 氧化电位值为: 甲醇 > 乙醇 > 丙醇, 即电催化氧化活性随着碳氢链的长度而增加, 这服从 Traube 规律。

## 3 结 论

1) 硬脂酸镍 L-B 膜电极在  $\text{KOH}$  溶液中进行电位扫描, 氧化电位发生正移, 并且出现了一个小的氧化峰, 膜中镍离子存在的形式不是简单的氢氧化物。

2) 膜中镍离子与硬脂酸分子数量的比为 1:1, 镍离子可能主要以  $-\text{COONi}(\text{OH})$  形式存在。

3) 膜电极对甲醇具有良好的电催化作用, 在  $0.5 \text{ mol/L KOH}$  溶液中, 氧化电位为  $0.54 \text{ V}$ , 比镍离子的氧化电位正了  $0.12 \text{ V}$ 。电催化氧化过程, 受到  $\text{OH}^-$  浓度的影响, 且甲醇分子要穿透

到膜内参与反应, 甲醇浓度和氧化峰电流有良好的线性关系, 氧化峰电流基本上不随扫描速度变化

4) 膜对乙醇、丙醇同样具有电催化作用, 其活性: 丙醇 > 乙醇 > 甲醇

## Electrocatalytic Oxidation of Methanol on the Stearate Nickel-L-B Film

Hua Benzeng      Hu Wenyan      Chen Yanzhen

(Dept. of Chem., Xiamen Univ., State Key Lab. for Phys. Chem.  
of the Solid Surf., Xiamen 361005)

Zhang Yanhong

(Univ. of Sci. and Tech. Beijing, Beijing 100081)

**Abstract** The stearate nickel-L-B film is good electrocatalyst for the oxidation of methanol in alkaline. The electrochemical behaviors of stearate nickel-L-B film is affected by the concentration of KOH. The rate of quantity of nickel ion and stearic acid in L-B film is 1:1, which means that the nickel ion may exist in  $\text{-COONi(OH)}$  form. The electrocatalytic process is influenced by the concentration of  $\text{OH}^-$ , it involves the penetration of methanol into the film. The oxidative currents of methanol are linearly dependent on the bulk concentration.

**Key words** The stearate nickel-L-B film, Electrocatalytic oxidation methanol

## Reference

- 1 张爱强 聚邻氨基酚膜修饰电极的研究: [学位论文] 厦门: 厦门大学化学系, 1992
- 2 Taraszewska J, Resłonek G. Electrocatalytic oxidation of methanol on a glassy carbon electrode modified by nickel hydroxide formed by ex situ chemical precipitation. *J. of Electroanal. Chem.*, 1994, 364: 209
- 3 Sobkowski J, Franaszczuk K, Dobrowolska J K. Effect of anions and pH on the adsorption and oxidation of methanol on a platinum electrode. *J. electroanal. Chem.*, 1992, 330: 529