

某些C₂-醇、醛和羧酸在Pt/Sb_{ad}电极上 电催化氧化研究

李红 江琳才* 蒋雄

(华南师范大学, 化学系, 广州 510631)

摘要 用电位扫描法和旋转电极法等研究了同液和异液UPD法制备的Pt/Sb_{ad}电极对某些C₂-醇、醛和羧酸的催化氧化作用, 证明该电极对醛基的氧化有显著的催化活性, 对羟基氧化的活性很小, 对羧基氧化没有活性。跟异液UPD法所制Pt/Sb_{ad}电极相比, 同液UPD法所制电极的活性较小。讨论了Pt/Sb_{ad}电极催化氧化作用的局限性, 认为它只能对低电位范围内受毒物抑制的电极反应产生催化效应。通过实验确定了C₂-醛类催化氧化反应的決定速度步骤是醛分子在电极表面的转化步骤, 而氧化产物则是草酸, 据此提出了相应的反应机理。

关键词 电催化氧化, 吸附锑原子, 铂电极, 小分子醇、醛和羧酸

为开发新型的燃料电池, 许多研究者对小分子有机物在欠电位沉积(UPD)吸附原子修饰的电极上的催化氧化行为进行过多方面的研究, Parsons等曾有过很全面的综述^[1]。并对这种方法的前景进行了讨论, 指出它还存在许多问题有待解决, 如覆盖度的易变性、吸附原子层的稳定性、催化反应的选择性、吸附原子分布的均匀性、催化机理的微观认识等。

通常, 用UPD制备吸附原子修饰电极的方法可分为两大类^[1], 一类是把金属离子加进含有机底物的溶液内, 在同一溶液中进行UPD和有机物的氧化(以下称为同液UPD法)。此法的优点是方法简便, 且电极可以不断更新复制, 缺点是覆盖度难以控制。另一类是预先在只含金属离子的溶液里进行UPD, 再把预制好的已知覆盖度的修饰电极转移到含有机物的溶液中应用(以下称为异液UPD法)。这种方法的优点是覆盖度可以准确控制, 缺点是电极稳定性难以维持。

我们在研究Sb(III)UPD行为的基础上^[2], 曾用异液UPD法制得活性颇佳的Pt/Sb_{ad}电极, 并报导了这种电极对甲醛和甲酸的氧化行为^[3]。本文继续报道这种电极对一系列C₂-醇、醛和羧酸的催化氧化行为, 并对异液和同液UPD法所得电极活性进行比较, 以期探讨Pt/Sb_{ad}电极催化现象的规律及其应用范围。

1 实验部分

实验所用的仪器为EG&G公司的M 173恒电位仪、M 175信号发生器、M 179数字库仑

本文1995-09-20收到, 1995-11-24收到修改稿; 本文的主要内容曾在第46届国际电化学会议(1995, 8, 厦门)上报告。

计, 旋转电极实验用 Pine 公司的 AFA SR 2E 电极装置和 AFRDE4E 双恒电位仪, 并用 YEW 3086X-Y 仪记录

实验在常规三室电解池中进行, 研究电极为铂丝, 几何面积 0.24 cm^2 . 进行异液 UPD 时, 先把电极放在盛有 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Sb(III)}$ 溶液里在 0.4 V (对 RHE, 下同) 下维持一定时间进行 UPD, 然后将电极迅速转移至经彻底除氧的二次重蒸馏水内洗净, 再在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中通过吸附氢量的测定, 确定电极的覆盖度^[2], 最后放进含有机物的溶液中使用. 进行同液 UPD 时, 把电极直接放进盛有 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Sb(III)} + \text{有机物的溶液}$ 中使用

实验所用药品皆为分析纯, 实验温度 25 ± 2 . 其它实验条件及产物分析方法同前文^[3].

2 结果与讨论

2.1 C_2 -醇的催化氧化

图 1a 为异液 UPD 法所制 Pt/Sb_{ad} ($\theta = 0.75$) 电极在含乙醇或乙二醇溶液中的伏安曲线, 曲线 b 为纯铂电极上的对照曲线. 从图中可见, 在低电位区 ($E < 0.8 \text{ V}$), Pt/Sb_{ad} 电极对 C_2 -醇的氧化有一定的催化活性, 表现在起波电位负移, 并在 0.75 V 处出现一个氧化峰, 而原来纯铂电极上在 0.90 V 出现的吸附毒物的氧化峰^[3,4]则受到抑制. 但所得氧化峰电流不大, 因而它的催化活性是很不显著的.

图 1c 曲线为同液 UPD 法所制 Pt/Sb_{ad} 电极的伏安图, 它对醇的氧化表现出一定的抑制效应, 氧化电流比纯铂电极还小.

对甲醇也曾进行过类似实验, 其结果与 C_2 -醇类相同.

据此可以认为: Pt/Sb_{ad} 电极对醇类中的羟基的氧化只有很小的催化活性. 在同液 UPD 法制备的 Pt/Sb_{ad} 电极的情况下, 甚至表现为抑制效应. 这和 M. Shibata 等人对 2-羟基乙醛的催化研究所得到的结论是一致的^[5].

2.2 C_2 -羧酸的氧化

对乙酸和草酸的实验表明 (图略), 无论用异液还是同液 UPD 法制得的 Pt/Sb_{ad} 电极, 在吸附铈原子能稳定存在的低电位范围内, 都没有催化氧化现象发生. 用纯铂电极的实验表明, 在这二种羧酸溶液中, 仍可观察到十分典型的吸附氢峰, 其吸附氢量接近硫酸溶液. 这表明 C_2 -羧酸在所研究的低电位范围内, 在铂电极表面上只发生很弱的吸附, 并且不会发生羧基的氧化反应. 只当电位高于 1.1 V 时, 才开始出现因脱羧而产生的氧化波.

图 1 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2$ -醇溶液的伏安曲线

a) 异液 UPD 法 Pt/Sb_{ad} ($\theta = 0.75$) 电极; b) 纯铂电极;
c) 同液 UPD 法 Pt/Sb_{ad} 电极, 扫速: $0.10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 1 i - E curves for the solution of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_2$ -alcohol

2 3 C_2 -醛的催化氧化

图 2a 为异液 U PD 所得 Pt/Sb_{ad} ($\theta = 0.75$) 电极在含乙醛、乙二醛和乙醛酸溶液中的伏安

图 2 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} C_2$ -醛溶液的伏安曲线

a) 异液 U PD 法 Pt/Sb_{ad} ($\theta = 0.75$) 电极; b) 纯铂电极; c) 同液 U PD 法 Pt/Sb_{ad} 电极, 扫速: $0.10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 2 i - E curves for the solution of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} C_2$ -aldehyde

曲线, 曲线 b 为在纯铂电极上的对照曲线。从图可见, 在低电位区 ($E < 0.8 \text{ V}$) 都有一个比较显著的催化氧化波, 而原来在纯铂电极上出现的吸附

毒物, 即一氧化碳中间物的氧化波 (峰电位为 0.90 V)^[3] 则消失。这表明吸附锑原子确实能有效地抑制吸附毒物的生成, 从而使醛基在较低电位区得以氧化, 这跟甲醛、甲酸的催化氧化情况十分类似^[3]。催化氧化峰电流以乙二醛为最大, 乙醛酸次之, 乙醛较小。

此外, 图 2c 为同液 U PD 所得实验结果, 此时在溶液中加入有 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Sb(III)}$ 离子。由图可见, 用同液 U PD 法修饰的铂电极, 虽然对 C_2 -醛类的氧化有一定的催化活性, 但其活性远较异液 U PD 法所得 Pt/Sb_{ad} 电极小。对甲醛和甲酸的催化氧化情形也类似。

出现这种现象的原因, 很可能是在同液 U PD 法制备 Pt/Sb_{ad} 电极时, 存在有机物分子和 Sb(III) 离子的竞争吸附, 因而必然影响 Sb(III) 的欠电位沉积, 结果无法得到最佳的覆盖度和有效的二维分布模式去修饰铂电极, 因而所得电极活性较差。

用异液 U PD 法改变 Pt/Sb_{ad} 电极的覆盖度, 发现 C_2 -醛的氧化峰电流随覆盖度的改变而显著变化, 且

图 3 表征 Pt/Sb_{ad} 电极催化活性和覆盖度关系的 $i_p \sim \theta$ 图 (溶液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
a) CHOCHO ; b) CHOCOOH ;
扫速: $0.10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 3 A plot of i_p vs θ showing the effect of coverage on the catalytic activity of the Pt/Sb_{ad} electrode

呈火山峰形(见图 3). 活性最大的峰顶所相应的覆盖度为 0.75 ± 0.05 , 这跟甲醛和甲酸的变化情形完全一致^[3]. 由此可见, 对于醛基的氧化来说, Pt/Sb_{ad} 电极呈现催化活性的主要原因是通过几何阻碍效应, 抑制铂表面吸附毒物的生成

2.4 醇、醛和羧酸分子在电极表面的吸附对催化活性的影响

表面吸附对有机物分子的催化氧化有很大影响, 一方面有机物分子必须通过吸附才能进入双电层的内层, 在电极表面上实现电子交换反应; 另一方面吸附在电极表面上的有机物分子有可能发生化学解离反应, 从而生成吸附毒物, 使电极失去活性^[1].

我们测定了纯铂电极在含和不含有机物的硫酸溶液中的吸附氢量(分别表示为 Q_H 和 Q_H^0). 在吸附氢区的电位范围($0.05 \sim 0.4$ V)内, 由于吸附在铂电极表面的有机物分子基本是稳定的, 按下式可估计它们的平均覆盖度 θ

$$\theta = (Q_H^0 - Q_H) / Q_H^0$$

结果发现, 在该电位范围内, C₂-醛的吸附量最大, C₂-醇次之, C₂-羧酸的吸附量最小(表 1).

表 1 某些有机物分子在铂电极表面的吸附覆盖度(电位范围 0.05 V 至 0.4 V, 溶液为 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.10 mol·L⁻¹ 有机物)

Tab. 1 The coverage θ of some organic molecules on a platinum electrode in the potential region of 0.05 V ~ 0.4 V

有机物分子	乙二醛	乙醛酸	乙醛	乙二醇	乙醇	草酸	乙酸
θ	0.75	0.67	0.66	0.51	0.31	0.18	0.08

对醛类化合物来说, 它们在铂电极上的吸附最强, 而且在吸附氢区, 会因化学解离而生成一氧化碳等吸附毒物^[1,3], 因而在低电位下, 本来应该可以进行的醛基的氧化反应受到抑制. 在经吸附铈原子修饰的铂电极上, 吸附毒物籍以生成的活性中心被破坏, 一氧化碳等吸附毒物不能存在, 结果使醛基在低电位区的氧化反应得以进行, 因而出现催化氧化波

实际上, 从 Pt/Sb_{ad} 电极上含醛基化合物的钟形伏安图(图 2)看, 也已表明它们是某种吸附物种的氧化波^[6].

旋转电极实验证明在 Pt/Sb_{ad} 电极上, C₂-醛的氧化电流与转速无关(图 4), 这是动力电流的特征, 从而证明醛分子的表面转化是反应过程的决定速度步骤

至于羧酸类化合物, 由于它们在低电位范围内吸附性能差, 因而没有表现出被催化氧化的特性. 由此可以认为, 有机物分子的表面吸附, 是它们在电极上得以进行氧化反应的前提

2.5 Pt/Sb_{ad} 电极催化氧化作用的局限性

首先, Pt/Sb_{ad} 电极只能在吸附铈原子能稳定存在的电位范围内使用, 即在电位小于 0.9 V 的条件下使用. 高于此电位, 将发生铈原子的氧化和脱附溶出, 从而使 Pt/Sb_{ad} 电极失去活性^[2]. 实际上, 许多欠电位沉积所得吸附金属原子的稳定存在的电位都小于 0.9 V, 如铅为 0.74 V, 镉为 0.65 V, 铟为 0.9 V, 铋为 0.9 V^[7]. 因此, 由这些吸附金属原子修饰的电极的可使用性必然受到其溶出电位的限制, 即只能在低电位范围(一般来说, 小于 0.9 V)内使用

其次, Pt/Sb_{ad} 电极显现催化活性的原因主要是吸附铈原子在电极表面上的某种有序的二

维分布, 从而通过几何障碍作用去抑制吸附毒物的生成, 使在该电极上原来被毒物所抑制的反应得以顺利进行^[3].

因此, 只有本来就存在被吸附毒物所抑制的反应的前提下, 在 Pt/Sb_{ad} 电极上才会出现催化氧化现象. 反过来说, 如果在该电位范围内本来就没有被毒物抑制的反应存在, 则在 Pt/Sb_{ad} 电极上便不可能出现催化氧化现象. 上述观点, 可用以下实验再加证实. 用纯铂电极进行电位扫描实验时, 让电位从高向低作负向扫描, 使铂电极在到达可发生醛基氧化的低电位区间 (0.3 V 至 0.7 V) 之前, 不经过可能生成吸附毒物的氢吸附区 (0.05 V 至 0.4 V). 由于醛基在高电位区发生氧化所生成的产物羧酸等不会在低电位区发生还原, 因而当电位扫描到低电位范围时, 可观察到明显的醛基的氧化波. 其波形, 甚至峰电位皆与用 Pt/Sb_{ad} 电极从低向高电位作正向扫描所得醛基的催化氧波十分类似, 如图 5 所示. 甲醛和甲酸的实验结果也证实了这点^[3]. 另一方面, 从图中曲线 a 和 b 的比较还可以看出, Pt/Sb_{ad} 电极的活性毕竟要比表面没有吸附毒物的铂电极高. 这表明吸附锑原子显现催化活性的原因, 除通过几何障碍效应防止表面吸附毒物生成之外, 很可能还有其他效应^[1].

图 4 旋转 Pt/Sb_{ad} ($\theta = 0.75$) 电极上, 醛的氧化电流与转速无关 (电位: 0.65 V, 溶液: 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.10 mol·L⁻¹)

a) 乙醛; b) 乙醛酸; c) 乙二醛

Fig. 4 The oxidation current of the C₂-aldehydes on a Pt/Sb_{ad} ($\theta = 0.75$) RDE is independent on the rotating velocity, $E = 0.65$ V

图 5 溶液 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.10 mol·L⁻¹) 1) CHOCHO; 2) CHOCOOH 的伏安曲线

a) 在光滑铂电极上进行负向电位扫描所得; b) 在 Pt/Sb_{ad} ($\theta = 0.75$) 电极上进行正向电位扫描所得, 扫速: 0.1 V·s⁻¹

Fig. 5 The voltammograms for the solutions of 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.10 mol·L⁻¹ 1) CHOCHO, 2) CHOCOOH

实验还表明, 在低电位范围内, 铂电极上本来就不可能发生羧基的氧化反应, 因此在 Pt/Sb_{ad} 电极上这些化合物当然也就不会有催化氧化现象产生. 至于甲酸 (HO-CHO), 因其结构的特殊性, 并显现醛基化合物的特点, 因而可产生催化氧化电流. 据此看来, 用吸附原子修饰的铂电极的催化氧化作用, 不仅受吸附原子脱附溶出电位的限制, 而且还将局限在低电位范围内在活性铂电极上本可进行的电极反应, 例如醛基的氧化反应.

2 6 电解实验

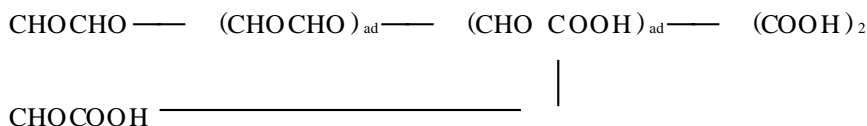
为确定在 $\text{Pt}/\text{Sb}_{\text{ad}}$ 电极上 C_2 -醛类催化氧化反应的产物, 进行了控制电位电解实验, 电位恒定在 0.60 V , 溶液体积为 15 cm^3 , 组成为 $0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二醛或乙醛酸。电解后, 用液相色谱法测定醛类化合物的消耗量 $-\Delta m$ 。由于实验已证明在 0.6 V 电位下草酸不会发生氧化反应, 因此以草酸为最终产物计算电流效率。结果如下表所列:

表 2 用 $\text{Pt}/\text{Sb}_{\text{ad}}$ ($\theta = 0.75$) 电极对 C_2 -醛类进行电解氧化的电流效率 (电位: 0.60 V , 溶液为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二醛或乙醛酸)

Tab 2 The current efficiencies for the electrolytical oxidation of the C_2 -aldehydes on a $\text{Pt}/\text{Sb}_{\text{ad}}$ ($\theta = 0.75$) electrode

C_2 -醛	通过电量/C	$-\Delta m/\text{mmol}$	η
乙二醛	25.5	0.060	91%
乙醛酸	10.2	0.050	95%

表中数据说明, 在较低电位下, C_2 -醛类氧化的产物是草酸。结合生成表面吸附中间物的事实, 可以提出, 在 $\text{Pt}/\text{Sb}_{\text{ad}}$ 电极上, C_2 -醛类在较低电位范围内发生的氧化反应的过程是:



3 结 论

- 1) 在吸附锑原子能稳定存在的电位范围内, $\text{Pt}/\text{Sb}_{\text{ad}}$ 对 C_2 -醛类的氧化有显著的催化活性, 对 C_2 -醇类的氧化活性很小, 对 C_2 -羧酸类没有催化活性。
- 2) 异液 U PD 法制备的 $\text{Pt}/\text{Sb}_{\text{ad}}$ 电极的催化活性较同液 U PD 法制备的电极高, 且其活性与覆盖度有关, 当覆盖度为 0.75 ± 0.05 时, 它对醛基催化氧化的活性最大。
- 3) C_2 -醛在 $\text{Pt}/\text{Sb}_{\text{ad}}$ 电极上发生催化氧化反应的決定速度步骤是醛分子在电极表面的转化步骤, 它的氧化产物是草酸。

Electrocatalytic Oxidation of Some C₂ Compounds (Alcohols, Aldehydes, and Carboxylic acids) on a Pt/Sb_{ad} Electrode

Li Hong Jiang Lincui Jiang Xiong

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

Abstract The electrocatalytic oxidation behavior of some C₂ compounds (alcohols, aldehydes and carboxylic acids) on a Pt/Sb_{ad} electrode prepared in-situ or ex-situ U PD was investigated using potential sweep and rotating disc electrode methods. It is confirmed that Pt/Sb_{ad} electrode shows the most electrocatalytical activity to the oxidation of aldehyde functional group and only a little activity to the oxidation of hydroxyl group, but no activity for the oxidation of carboxyl group.

The experimental results show that the activity of the Pt/Sb_{ad} electrode prepared by ex-situ U PD is higher than that prepared by in-situ U PD.

The limitations of the electrocatalytic action of the Pt/Sb_{ad} electrode are discussed. It is believed that the electrode shows activity only to the electrode reactions which are inhibited by the poisons intermediates formed in the low potential region.

It is indicated by experiments that the surface transformation of the aldehyde molecules is the rate determining step of the electrocatalytic oxidation of the C₂ aldehydes and the product of the oxidation is oxalic acid. According to that a reaction mechanism for the oxidation is proposed.

Key words Electrocatalytic oxidation, Adsorbed antimony atom, Platinum electrode, Small organic molecules alcohols, Aldehydes, Carboxylic acids

References

- 1 Parsons R, Vandernoot T. The Oxidation of Small Organic Molecules, A Survey of Recent Fuel Cell Related Research. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 257: 9
- 2 李红, 江琳才, 蒋雄. 铈(III)在铂电极上的欠电位沉积行为. 物理化学学报, 1994, 10: 1 049
- 3 李红, 江琳才, 蒋雄. 甲醛和甲酸在 Pt/Sb_{ad} 电极上的电催化氧化. 电化学, 1995, 1: 56
- 4 孙世刚, 陈爱成. 乙二醇在铂电极上吸附和氧化过程的现场 FTIR 反射光谱研究. 高等学校化学学报, 1994, 15: 401
- 5 Shibata M, Furuya N. Selective Oxidation of the Aldehyde Functional Group in the Glycoaldehyde Molecule at Pt Electrodes Modified by Adatoms. *Electrochim. Acta*, 1994, 39: 1 877
- 6 Bard A J, Faulkner L R. "Electrochemical Methods". John Wiley & Sons, NY: 1982, 523
- 7 Fonseca I, Jiang Lincui, Pletcher D. A Potential Step Study of the Influence of Metal Adatoms and Solution pH on the Rate of Formic Acid Oxidation at Pt Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130: 2 187