



Pt电极表面有机小分子毒化中间体CO覆盖度的有效调控

连小兵, 陈怡婷, 许妙琼, 孙雪娇, 肖春妹, 陈文杰, 黄妙龄, 吴启辉*

泉州师范学院化工与材料学院, 泉州 362000

*通讯作者, E-mail: qhwu@qztc.edu.cn

收稿日期: 2016-11-28; 接受日期: 2017-03-02; 网络版发表日期: 2017-04-24

教育部新世纪优秀人才计划(编号: NCET-13-0879)、福建省闽江学者特聘教授计划、泉州市桐江学者特聘教授计划和福建省自然科学基金(编号: 2016J01069)资助项目

摘要 燃料电池因高能量利用率和环境友好等优点成为最有发展前途的一种能量利用方式, 但有机小分子中间产物(CO)导致催化剂中毒一直是困扰燃料电池阳极催化剂的重要问题. 本文利用可控电位高效更换溶液的电解池研究了不同电位下甲醛(HCHO)在Pt电极上解离CO的过程. 实验结果表明, 随着电位正移, HCHO在Pt上产生的CO覆盖度由-0.2 V的71%逐渐下降到0.25 V的60%. 0.3 V起覆盖度急剧下降, 在0.35 V时控电位的覆盖度仅有8%, 远小于开路电位(ocp)下的64%. 这预示着可以利用CO覆盖度的区别, 提出一种新的电极操作方法以降低CO对电极的毒化. HCHO验证实验表明, 控电位0.35 V时加入甲醛稳定300 s后, 起始氧化电流为 3×10^{-4} A, 接近峰值电流 4×10^{-4} A, 远大于ocp实验的 3×10^{-5} A. 控制工作电极电位0.35 V时加入甲醛, 有效地降低了CO毒化对电极的影响.

关键词 甲醛, 高效流动电解池, 一氧化碳, 燃料电池, 铂

1 引言

能源与环境问题是21世纪人类面临的主要挑战之一, 燃料电池具有能量转化率高、环境友好和节能等优点, 对解决资源合理利用和环境污染治理这两大困扰国民经济可持续发展的重大问题具有重要实际价值, 广受世界各国政府和科学界的重视^[1-5]. 铂(Pt)是一种最具活性的贵金属催化剂, 被广泛应用于燃料电池中. 有机小分子在氧化过程中易产生一氧化碳(CO)中间体, 由于其特殊的电子特性, 具有强吸附化学能力. CO吸附在Pt电极表面会降低其催化剂活性, 使催化剂中

毒失活, 严重影响燃料电池的性能. 为了解决CO毒化问题, 一种思路是氧化吸附在催化剂表面的CO, 这需要表面氧化物种OH_{ad}参与^[6], Pt解离出OH_{ad}的电位约在0.8 V, 过电位太高, 研究者通常采用能在低电位下获得高覆盖度的OH_{ad}的金属与Pt构成多元催化剂, 如PtRu^[7]、PtSn^[8,9]、Pt₃Ni^[10]等. 另一种思路是合成具有特定晶体结构的纳米材料以尽可能减少反应过程中CO的量, 如二十四面体Pt^[11]、Pt-Au双金属纳米颗粒等^[2]. 研制新型催化剂中最重要的是解决燃料反应机理问题, 特别是毒性中间物CO在Pt上的产生、吸附和氧化. 研究者在超高真空(UHV)^[12]、单晶电极^[13-15]

引用格式: 连小兵, 陈怡婷, 许妙琼, 孙雪娇, 肖春妹, 陈文杰, 黄妙龄, 吴启辉. Pt电极表面有机小分子毒化中间体CO覆盖度的有效调控. 中国科学: 化学, 2017, 47: 647-654

Lian XB, Chen YT, Xu MQ, Sun XJ, Xiao CM, Chen WJ, Huang ML, Wu QH. An efficient method in manipulating CO coverage dissociated from small organic molecules on the Pt electrode surface. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 647-654, doi: 10.1360/N032016-00209

和多元金属^[16]等方面研究了CO的吸附和氧化. Cuesta等^[17,18]采用控电位通CO气体和去除CO的方法研究了电位对CO吸附行为的影响. 但是这种实验方法存在着CO极难完全去除的问题, 只能用于难溶气态物种的研究, 无法研究甲醇、甲醛、甲酸等液态溶质. Sun等^[19]通过阶跃电位实验研究了不同电位下甲醛解离CO的过程, 由于表面解离吸附CO的氧化电量比扩散过来的HCHO大很多, 即使未去除溶液中的HCHO, 仍可把微小的HCHO氧化电流作为背景信号. 但是仍可能存在以下问题: (1) 无法做高浓度体系的实验; (2) 电极由0.7 V阶跃至吸附电位过程中, 可能产生一系列电极充电经过的电位区间所解离吸附的产物, CO吸附形态会发生改变. 本文利用可控电位高效更换溶液的电解池, 研究不同电位下HCHO在Pt电极上解离出CO的过程, 尝试研究甲醛解离出CO的机理, 从源头降低CO生成量和电极表面覆盖度, 探讨催化剂新的使用方法.

2 实验部分

2.1 可控电位高效更换溶液的流动电解池

图1是本文采用的可高效更换溶液的流动电解池, 从左入口开始分别为工作电极(Pt电极)、参比电极(Ag/AgCl电极)和对电极(粗糙Pt电极). 电解池腔体由1 mm直径孔道组成, 体积约20 μL , 溶液流动速度可以达到2 mL/s, 相当于每秒清洗电解池100次, 具有极高的溶液更换效率. 更换溶液时, 不需要取出电极, 可防止空气污染影响实验结果.

铂电极依次用800目、1200目、1500目、2000目、5000目、7000目的砂纸打磨, 每次打磨间隔都进行超声清洗1 min. 在0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, 控制阶跃电位-0.2和2.4 V, 以1000 Hz的频率阶跃240000次下对Pt

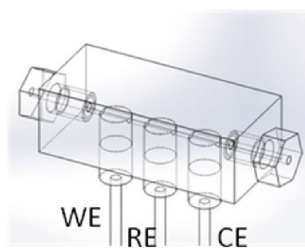


图1 高效流动电解池. WE: 工作电极; RE: 参比电极; CE: 对电极

电极进行粗糙, 得到粗糙因子(RF)约68的Pt电极作为工作电极^[5].

2.2 电化学测试

配制0.5 mol/L H_2SO_4 溶液和0.1 mol/L HCHO+0.5 mol/L H_2SO_4 溶液, 分别放置在四氟储液罐中通高纯 N_2 除氧1 h. 实验开始前, 在0.5 mol/L H_2SO_4 溶液以0.5 V/s的速度在-0.25~1.25 V扫描100次除去电极表面杂质.

通入0.5 mol/L H_2SO_4 溶液, 设置quiet time为300 s, 保证实验前电极的状态为洁净的铂电极. (1) 开始实验, 控制电位为所需电位(如-0.2 V), 转动四通阀, 更换空白溶液为研究溶液, 此时甲醛不断地在Pt电极上解离出CO并吸附在Pt电极上, 形成毒化中间物种. 经过一段时间, 甲醛在Pt电极上解离吸附CO的量达到平衡状态. (2) 再转动四通阀, 切换回空白溶液, 保证完全去除溶液中的HCHO. 扫描速度0.05 V/s, 电位区间-0.24~1 V下扫描循环伏安曲线(CV), 以确定在特定电位下解离吸附在Pt电极上的CO的量和性质.

保证开始实验前Pt电极具有高洁净度, 可以确定HCHO解离的起始状态, 通过CV确定HCHO在Pt电极上解离的最终状态, 整个解离过程控制电极电位, 可以研究特定电位下HCHO解离CO的过程.

为了进行对比, 做了开路电位(ocp)下甲醛在Pt电极上解离CO的实验. 保证实验前电极的状态为洁净的铂电极, 转动四通阀, 更换空白溶液为研究溶液, 计时300 s, 切换回空白溶液, 此时甲醛在Pt电极上解离吸附CO的量达到平衡状态. 设置quiet time为20 s, 再开始以相同条件扫描CV.

需要注意的是, 细小的电解质溶液管道不能使用Luggin毛细管, 导致高溶液电阻, 有部分电压施加到溶液上, 导致实际工作电极电压与施加电压存在一定偏差, 在实验中必须使用溶液电压(IR)降补偿, 经测试, IR降约为220 Ω .

3 结果与讨论

典型的实验结果如图2所示, 扫描CV前, 控电位-0.2 V下HCHO在Pt电极上解离吸附CO达到平衡, 工作电极为吸附平衡量CO的铂电极. 当正扫至电位达到0.7 V时, CO完全被氧化, 电极重新变为洁净的Pt电极, 之后所得的数据与Pt在硫酸溶液的CV曲线重合, 可以用来表征电极性质以及溶液更换效率.

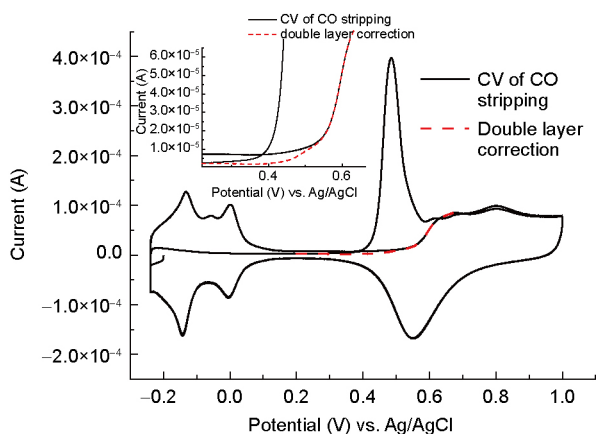


图2 -0.2 V下HCHO在Pt电极上解离出的CO消除伏安曲线, 虚线为校正的双层电流(网络版彩图)

-0.24~0.05 V为氢的吸脱附区. 在0和-0.13 V附近出现两对氧化还原峰, 分别对应氢的强吸附峰和弱吸附峰. 通过计算H的吸脱附峰面积所得的H的电量可计算Pt的表面积并进一步计算电极的粗糙度, 从而确定电极表面的实际状态.

$$RF = \frac{A_{\text{real}}}{\pi r^2} = \frac{Q_{\text{H}}}{210 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \times \pi r^2} = 68.18 \quad (1)$$

其中, A_{real} 是粗糙Pt电极实际表面积, πr^2 是光滑电极表面积, 在0.532 V时, Pt开始被氧化, 计算CO氧化峰电流时应扣除Pt氧化电流.

CO的氧化曲线中, 在-0.25~0.2 V即欠电位沉积氢区间(UPD-H), 几乎无电流. 与空白溶液的CV图对比, 氢的吸脱附峰消失, 这是因为Pt电极表面被强吸附的CO覆盖而失去洁净的Pt表面. H吸附电量的降低值与CO的覆盖度呈正相关, 但不完全成线性, 可能与不同覆盖度下CO的吸附模式有关, 有待下一步研究.

0.4~0.7 V为CO氧化峰. 在0.42 V时, CO开始被氧化, 峰值电位为0.51 V; 在0.62 V时, CO完全被氧化. 通过计算, CO峰面积所得的CO氧化电量可计算甲醛在-0.2 V下解离出CO物质的量, 并通过其与H吸脱附电量对比, 进一步计算CO的覆盖度.

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{Pt}}} = \frac{Q_{\text{co}}/2F}{Q_{\text{H}}/F} = \frac{Q_{\text{co}}}{2Q_{\text{H}}} \quad (2)$$

计算CO峰面积时考虑的因素影响了计算所得覆盖度 θ 的准确度, Gómez等^[20]计算CO峰面积时考虑了CO吸附时产生的电量, 但这种方法只适用于CO体系,

不能用于在不同电位下发生电化学反应的HCHO体系. 如图2中插图所示, 当电极表面吸附了HCHO解离出的CO时, 双层电流由空白溶液中的7.36 μA 下降为2.33 μA . 随着CO氧化, 双层电流逐渐升高, 以洁净Pt电极或吸附了CO的Pt电极在空白 H_2SO_4 溶液中的CV曲线作为双层电流基线可能带来较大的误差. 假设随着CO的氧化双层电流线性增加, 某电位下的双层电流为

$$I_{\text{双层}} = I_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \alpha \times \Delta I \\ = I_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \alpha \times (I_{\text{H}_2\text{SO}_4, 0.2\text{V}} - I_{\text{CO}, 0.2\text{V}}) \quad (3)$$

其中, $\alpha = \frac{Q_{\text{总}} - Q_{\text{已氧化}}}{Q_{\text{总}}} = 1 - \frac{Q_{\text{已氧化}}}{Q_{\text{总}}}$ 为某电位下电极表面剩余CO与起始CO的比例, $Q_{\text{总}}$ 为校正前CO峰面积, $Q_{\text{已氧化}}$ 为起峰电位至此电位下CO氧化峰面积. 校正后的双层电流曲线如图2中虚线所示.

$$I_{\text{CO}}^{\text{real}} = I_{\text{CO}} - I_{\text{双层}} = I_{\text{CO}} - I_{\text{H}_2\text{SO}_4} + \alpha \times \Delta I \quad (4)$$

其中, $I_{\text{CO}}^{\text{real}}$ 是某电位下真实的CO脱附电流, I_{CO} 是实验测得的CO电流, $I_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 是相同电位下空白溶液的电流, α 是剩余CO的比例. ΔI 是0.2 V时洁净Pt电极和吸附定量CO的Pt电极双层电流的差值. 校正后CO峰面积约比校正前大1.2%.

当流动体系中存在死角、泄露等问题时, 第三圈数据与空白溶液不重合, 在CO氧化区间有小峰存在. 经过多次改进装置后, 本实验在0.3~0.7 V没有残留甲酸产生的小峰, 说明该体系更换溶液的效果极佳.

在此基础上做了在一系列电位下甲醛解离出CO的研究. 如图3所示, 不同电位的结果, 除CO氧化峰外, CV图基本重合, 说明实验条件控制较好, 具有较高的重现性. CO峰值电位基本不变, 为0.51 V, 未出现Cuesta等^[17]观测到的0 V前吸附CO的肩峰, 可能与采用HCHO体系相关.

如图3(a)所示, -0.2~0.2 V区间, 不同电位下甲醛解离出的CO性质变化极小. CO覆盖度最高的电位为-0.15 V, 对应的电量大约为300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (9.36×10^{15} 分子/ cm^2), 大约71.5% (0.715 mL, 单层), 稍小于吸附在普通多晶上的CO的325 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 介于Pt(100)的0.78 mL和Pt(111)的0.68 mL之间, 远低于Cuesta等^[21]所得的388 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (0.923 mL). 这说明HCHO解离需要多个位点协同, 使得吸附量大幅度下降.

随着电位正移, 产生的CO覆盖度有略微下降, 由-0.2 V的71%逐渐下降到0.2 V的64%, 起峰电位由

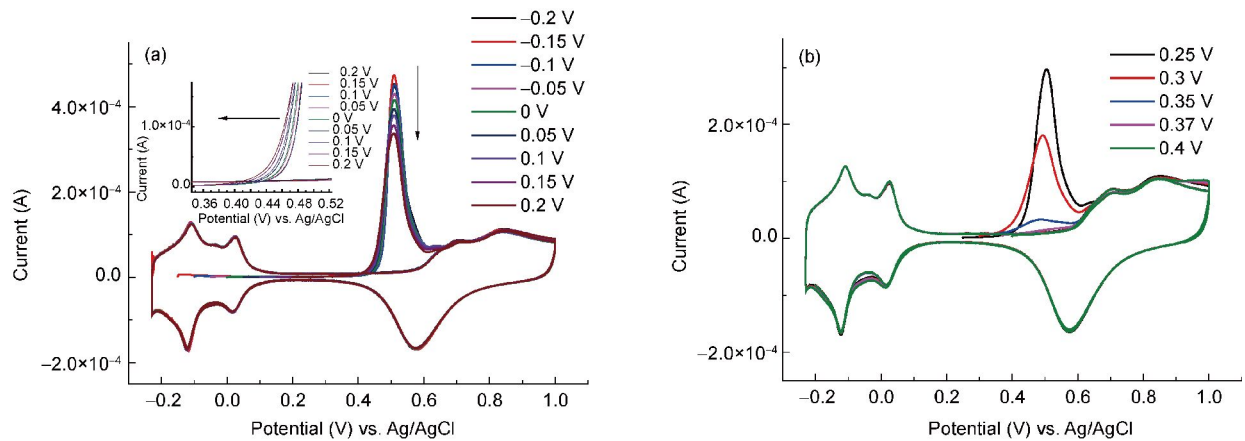


图3 不同电位下HCHO在Pt电极上解离出的CO消除伏安曲线. (a) $-0.2\sim0.2\text{ V}$; (b) $0.25\sim0.4\text{ V}$ (网络版彩图)

-0.2 V 的 0.437 V 逐渐负移到 0.2 V 的 0.405 V . CO覆盖度越低,起峰电位越小,说明低覆盖度的CO更容易被氧化.

如图3(b)所示,当点位为 0.3 V 时,解离出的CO量明显减少,覆盖度仅为 44% ,起峰电位明显负移.到 0.37 V 时CO峰基本消失,覆盖度仅为 8% .此时尚未到CO氧化电位,CO量的大幅度降低的主要原因是HCHO主要通过直接过程氧化,而几乎不生成间接过程中间物种CO.

以上研究的是电位对甲醛解离出CO的影响,但不能排除扫描伏安法中起始电位对已经吸附在电极上的CO的影响.为此改变起始电位,做了一系列ocp的实验,在控制电位前,甲醛已经在开路电位下解离成相同覆盖度的CO吸附在Pt电极表面,此时开路电位约为 0.1 V ,再控制电位,以校正起始电位对甲醛解离CO的影响.

如图4所示,ocp下, $-0.2\sim0.3\text{ V}$ 的覆盖度不随电位变化,约为 67% .数据重合度极高,说明所控电位对已吸附在电极表面上的CO无影响.控电位条件所得的实验结果变化来源于电位对甲醛解离过程的影响. 0.3 V 时,CO量仍无变化,保持在 67% ,说明 0.3 V 以负的起始电位对已吸附在电极表面上的CO并无影响.而此时控电位解离的覆盖度已经由 0 V 的 70% 大幅度下降到 0.3 V 的 44% ,进一步证明了 0.3 V 时甲醛解离主要通过直接过程.而在 0.35 V 时,CO覆盖度下降到 64% ,这与扫CV过程中 0.35 V 前电流略微上升有关,说明CO在 0.35 V 前已经有部分被氧化.

表1和图5更直观地比较了甲醛在不同电位下解离

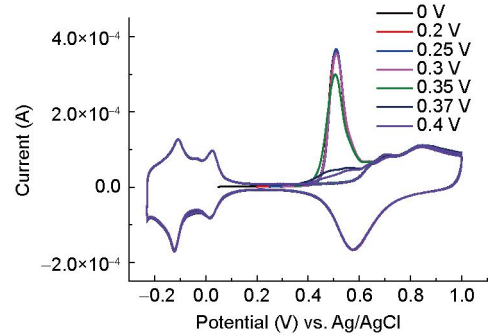


图4 开路电位下HCHO在Pt电极上解离出的CO在不同电位下的消除伏安曲线(网络版彩图)

表1 不同电位下控电位和开路电位下解离HCHO产生的CO覆盖度

电位	控电位解离 θ_{CO}	ocp解离的 θ_{CO}
-0.2	0.70711	0.69712
-0.15	0.71587	0.67421
-0.1	0.71027	0.67348
-0.05	0.70716	0.68122
0	0.69913	0.69266
0.05	0.68999	0.67623
0.1	0.69044	0.69622
0.15	0.67565	0.67772
0.2	0.63999	0.67414
0.25	0.59975	0.67073
0.3	0.44043	0.6682
0.35	0.08021	0.63992
0.37	0.01779	0.16044
0.4	0.00112	0.10467

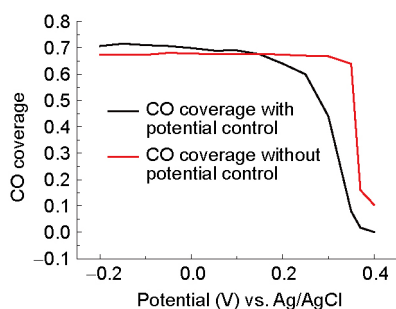


图5 不同电位下控电位和开路电位下解离HCHO产生的CO覆盖度曲线(网络版彩图)

出CO量的变化. 如表1所示, 控电位下, $-0.2 \sim 0.15$ V, 随着电位正移, 产生的CO覆盖度有略微下降, 约从71%下降到68%. 到0.25 V时, 覆盖度下降到60%, 0.35 V时已经仅剩8%. 起峰电位从0.437 V一直负移, 0.2 V覆盖度64%时为0.405 V. ocp下, 覆盖度在67%~68%, 到0.35 V仍有64%, 说明起始电位对已吸附的CO影响不大, 控电位下的CO覆盖度变化来源于电位对甲醛解离过程的影响. 0.35 V时HCHO更倾向于通过直接过程进行反应.

由图5可知, 开路电位下HCHO产生的CO覆盖度

转折点在0.35 V, 而控电位解离HCHO所得CO的覆盖度转折点约在0.25 V. 利用控电位与开路电位下HCHO产生CO量的区别, 可大幅度降低CO对催化剂的影响.

这一结论与Sun等^[19]得到的CO覆盖度随电位火山型的变化规律不同, 可能是因为: (1) 电极为粗糙度约68的Pt电极, 与单晶Pt(111)不同; (2) 高浓度HCHO在电极上解离速率较快, 且吸附时间长达300 s, 文中的结果可能是吸附时间不足, 导致不同电位覆盖度差异较大.

图6直观地比较了相同起始电位下, 控电位与开路电位下解离HCHO产生的CO之间的区别.

如图4所示, 0.35 V前开路电位下解离的CO覆盖度几乎不发生改变, 即图6中红色曲线基本完全重合, 可用开路电位下解离的CO峰作为基准, 比较控电位下HCHO解离出CO的变化. 如图6所示, 在 -0.15 V时, 控电位解离HCHO产生的CO峰比相同起始电位的开路电位下HCHO解离出的CO峰大, 两者的CO覆盖度分别为71%和67%; 0.1 V时两者相当, 曲线几乎完全重合; 0.3 V时控电位下产生的CO量大幅度下降, 到0.35 V时已经仅剩8%, 而此时ocp解离吸附的CO基本未被氧化, 覆盖度仍有64%. 电位对HCHO解离吸附CO过

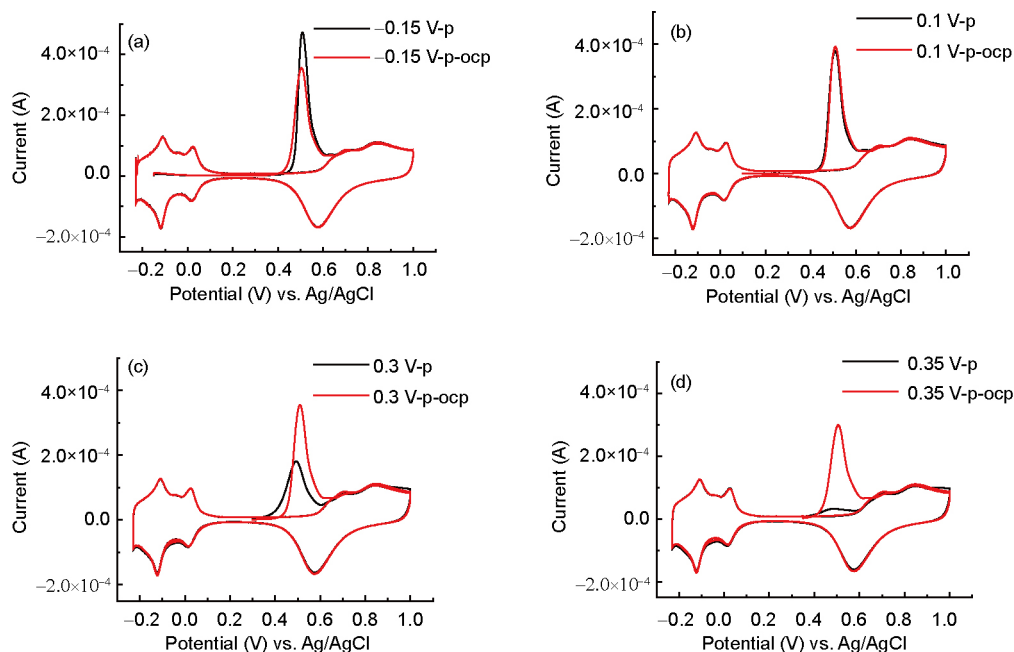


图6 相同电位下控电位与ocp下HCHO在Pt电极上解离出的CO的对比CV曲线. (a~d)分别对应 -0.15 、 0.1 、 0.3 、 0.35 V. 扫描速度50 mV/s (网络版彩图)

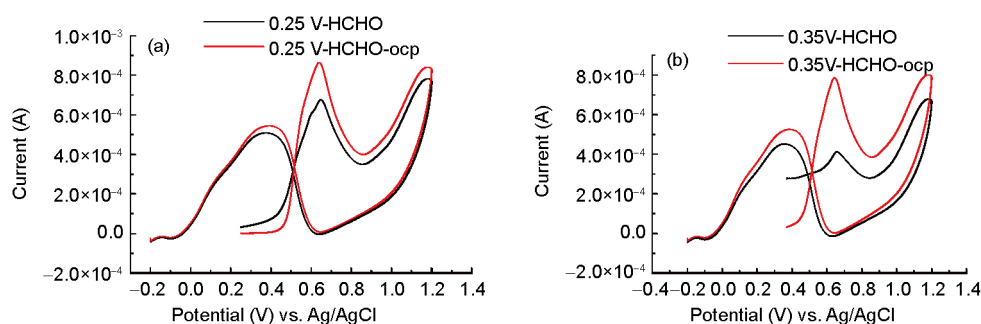


图7 相同电位下控电位与ocp下加入HCHO在Pt电极上的对比CV曲线. (a, b)分别对应0.25和0.35 V. 扫描速度50 mV/s (网络版彩图)

程影响较大,特别是0.3 V以上,甲醛更多地通过直接途径进行氧化.实际应用中,采用控电位0.35 V时加入甲醛,产生的CO量较少,而更少的CO意味着更多的活性位点,可防止催化剂中毒.

我们做了控电位加入甲醛的实验,以验证以上猜想.图7比较了控电位与开路电位下加入甲醛, HCHO在Pt电极上的CV图.实验开始前电极为洁净的铂电极,控制电位为0.25 V,转动四通阀,更换空白溶液为研究溶液,计时300 s,扫CV. ocp实验在加入HCHO 300 s后再控制电位,过程与实际电池工作状态相似.

在0.25 V时,控电位与ocp加入HCHO的结果类似,0.4 V之前HCHO的氧化电流都在 10^{-5} A数量级,与双层电流在同一数量级.由表1可知,此时CO覆盖度分别为60%和67%,CO基本完全覆盖电极表面,Pt电极被毒化,在CO被氧化前没有活性位点来氧化HCHO.

0.35 V时,ocp加入HCHO与0.25 V类似,在0.4 V前CO被氧化前电流 3×10^{-5} A;控电位加入甲醛稳定300 s后,起始氧化电流仍有 3×10^{-4} A,且较稳定.由表1可知,此时CO覆盖度分别为64%和8%,ocp加入HCHO后,产生的CO基本完全覆盖在电极表面,Pt电极被毒化失去催化活性,在CO被氧化前没有活性位点来氧化HCHO;而控电位0.35 V时加溶液,表面CO覆盖度极小,HCHO在此过程中采用直接反应的方式,催化剂仍具有极高

催化活性.

采用相同的催化剂,控制工作电极电位0.35 V时加入甲醛,就可以有效地降低CO毒化对电极的影响.这一实验结果从抑制CO生成量的角度出发,提出了一种可有效降低甲醛催化氧化过程中CO毒化的方法.

4 结论

本课题组利用可控电位高效更换溶液的电解池研究了不同电位下HCHO在Pt电极上解离CO的过程.在-0.2~0.25 V,随着电位正移,HCHO产生的CO量有微小的降低;0.3 V开始CO量急剧下降,说明此电位下HCHO主要通过直接过程进行反应.开路电位下HCHO解离CO的结果,说明所控电位对已吸附在电极表面上的CO无影响,控电位条件所得的实验结果变化来源于电位对HCHO解离过程的影响.通过比较ocp和控电位条件下HCHO解离出CO的覆盖度变化,发现在覆盖度的转折点区别较大,在0.35 V时控电位的覆盖度仅有8%,远小于ocp的64%.通过比较控电位0.35 V和开路电位时加入甲醛的结果,发现控制工作电极电位0.35 V加入甲醛,就可以有效地降低CO毒化对电极的影响.该研究从抑制CO生成量的角度出发,提出了一种可有效降低HCHO催化氧化过程中CO毒化的方法.

参考文献

- 1 Tian N, Zhou ZY, Sun SG, Ding Y, Wang ZL. *Science*, 2007, 316: 732-735
- 2 Suntivich J, Xu Z, Carlton CE, Kim J, Han B, Lee SW, Bonnet N, Marzari N, Allard LF, Gasteiger HA, Hamad-Schifferli K, Shao-Horn Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 7985-7991
- 3 Farias MJS, Camara GA, Feliu JM. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 20272-20282

- 4 Guo L, Jiang WJ, Zhang Y, Hu JS, Wei ZD, Wan LJ. *ACS Catal*, 2015, 5: 2903–2909
- 5 Tian ZQ, Ren B, Wu DY. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 9463–9483
- 6 Anderson AB, Grantscharova E. *J Phys Chem*, 1995, 99: 9143–9148
- 7 Tripković AV, Popović KD, Grgur BN, Blizanac B, Ross PN, Marković NM. *Electrochim Acta*, 2002, 47: 3707–3714
- 8 Stamenkovic V, Arenz M, Blizanac BB, Ross PN, Markovic NM. *J New Mater Electrochem Systems*, 2004, 7: 125–132
- 9 Stamenković V, Arenz M, Blizanac BB, Mayrhofer KJJ, Ross PN, Marković NM. *Surf Sci*, 2005, 576: 145–157
- 10 Becknell N, Kang Y, Chen C, Resasco J, Kornienko N, Guo J, Markovic NM, Somorjai GA, Stamenkovic VR, Yang P. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 15817–15824
- 11 Yu NF, Tian N, Zhou ZY, Huang L, Xiao J, Wen YH, Sun SG. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 216: 5097–5101
- 12 Marković NM, Gasteiger HA, Ross Jr PN, Jiang X, Villegas I, Weaver MJ. *Electrochim Acta*, 1995, 40: 91–98
- 13 Gil A, Clotet A, Ricart JM, Illas F, Álvarez B, Rodes A, Feliu JM. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 7263–7271
- 14 Chen QS, Vidal-Iglesias FJ, Solla-Gullón J, Sun SG, Feliu JM. *Chem Sci*, 2012, 3: 136–147
- 15 Chen QS, Berna A, Climent V, Sun SG, Feliu JM. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 11407–11416
- 16 Xu Q, Berná A, Pobelov IV, Rodes A, Feliu JM, Wandlowski T, Kuzume A. *Electrochim Acta*, 2015, 176: 1202–1213
- 17 López-Cudero A, Cuesta Á, Gutiérrez C. *J Electroanal Chem*, 2006, 586: 204–216
- 18 Lopez-Cudero A, Cuesta A, Gutierrez C. *J Electroanal Chem*, 2005, 579: 1–12
- 19 Sun SG, Lu GQ, Tian ZW. *J Electroanal Chem*, 1995, 393: 97–104
- 20 Gómez R, Feliu JM, Aldaz A, Weaver MJ. *Surf Sci*, 1998, 410: 48–61
- 21 Cuesta A, Couto A, Rincón A, Pérez MC, López-Cudero A, Gutiérrez C. *J Electroanal Chem*, 2006, 586: 184–195

An efficient method in manipulating CO coverage dissociated from small organic molecules on the Pt electrode surface

Xiao-Bing Lian, Yi-Ting Chen, Miao-Qiong Xu, Xue-Jiao Sun, Chun-Mei Xiao, Wen-Jie Chen, Miao-Ling Huang, Qi-Hui Wu*

School of Chemical Engineering and Materials Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China

**Corresponding author (email: qhwiu@qztc.edu.cn)*

Abstract: Fuel cells are environmentally friendly energy systems with high energy efficiency, which are expected to play important roles in the sustainable society. However, CO-caused poisoning catalysts have been important problems in fuel cells, which hinder the practical applications of fuel cells. In this study, we studied the process of HCHO dissociation on the Pt electrode under different potentials using the electrochemical cell which can control the potential and replace the solution efficiently. The experimental results showed that with the positive shift of potential, the CO coverage on Pt due to the dissociation of HCHO slightly decreases from 71% at -0.2 V to 60% at 0.25 V. A sharp decline of the coverage of CO appears at 0.3 V. The coverage of CO is only 8%, which is far less than 64% at the open-circuit potential (ocp). The experimental results indicated that we can apply different control potential to manipulate the CO coverage and thus propose a new method of operation to reduce the CO poisoning. Verification experiments in formaldehyde showed that the initial oxidation current was 3×10^{-4} A, close to the peak current of 4×10^{-4} A and far more than the current of 3×10^{-5} A at the ocp experiment, after the addition of formaldehyde with potential control at 0.35 V for 300 s. Adding formaldehyde with potential control at 0.35 V can reduce the poisoning effect of CO on the catalyst effectively. This result may practically be applied in the commercial fuel cells.

Keywords: formaldehyde, high efficient flow cell, carbon monoxide, fuel cell, platinum

doi: [10.1360.N032016-00209](https://doi.org/10.1360/N032016-00209)