

2014-04-28

Electrocatalytic Oxidation of Glycerol at the Platinum Electrode Modified with an Nd-Fe-MoO₄²⁻ Cyano-Bridged Mixed Coordination Polymer

Yong-jun MA

Key Laboratory of Ecological Environment Related Polymer Materials of Education Ministry, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;
mayj@nwnu.edu.cn

Yu-xiu TIAN

Jing LIU

Min ZHOU

Jing DING

Zhi-meimei JIN

Xiang-meimei WANG

Recommended Citation

Yong-jun MA, Yu-xiu TIAN, Jing LIU, Min ZHOU, Jing DING, Zhi-meimei JIN, Xiang-meimei WANG. Electrocatalytic Oxidation of Glycerol at the Platinum Electrode Modified with an Nd-Fe-MoO₄²⁻ Cyano-Bridged Mixed Coordination Polymer[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014, 20(2): 150-155.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130723

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss2/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130723

Artical ID:1006-3471(2014)02-0150-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 150-155

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Nd-Fe-MoO₄²⁻氰桥混配聚合物修饰铂电极的丙三醇电催化氧化

马永钧*, 田玉秀, 刘婧, 周敏, 丁静, 金芝梅, 王向梅

(西北师范大学 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 利用软模板结合电沉积法制备了一种有序化氰桥混配聚合物修饰铂电极(Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt), 用循环伏安法研究了在该化学修饰铂电极的丙三醇电催化氧化, 并重点讨论了支持电解质的 H⁺ 和 SO₄²⁻ 浓度、丙三醇浓度、扫速等因素对丙三醇电催化氧化活性的影响. 结果表明, 在弱酸性硫酸钠支持电解质中, 适当量 SO₄²⁻ 的存在有助于提高 Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt 电极的丙三醇电催化氧化电流; -0.2 ~ 0.3 V 电位区间内, 其丙三醇氧化峰 1 电流与循环伏安曲线扫描速率的平方根之间呈现良好的线性关系, 体现了扩散控制的反应特性; Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt 电极的丙三醇电催化氧化电流密度值约为裸铂电极的 4 倍, 而丙三醇电催化氧化反应的表现活化能相对较小, 修饰电极的电催化氧化呈现了明显的协同效应, 其电催化氧化活性高、电流响应快、催化稳定性好.

关键词: 丙三醇; 电催化氧化; 氰桥混配聚合物; 化学修饰电极

中图分类号: O646

文献标识码: A

直接醇类燃料电池(DAFCs)使用的甲醇燃料具有毒性和易挥发性, 而乙醇、多羟基醇类和多羟基醇类衍生物毒性小、沸点相对较高且不易挥发. 其中生物燃料丙三醇(甘油)也可直接作为 DAFCs 的燃料使用^[1-2]. 在强碱性溶液, 许多金属电极对丙三醇有电催化活性(例如 Au、Pd、Pt 等^[3-6]); 在酸性介质, 则常采用 Pt 及其复合物电极^[2,7-8]. 目前, 已有一些研究 Pt 电极的丙三醇电氧化反应产物分布与反应机理的报道^[9-13]. 同时发现, 若在 Pt 催化界面上存在有其它金属元素时, 不仅能促进铂电极电催化氧化活性, 还能极大地改变其氧化产物分布, 提高丙三醇燃料的有效能量密度^[14-17]. 此外, 丙三醇完全电氧化为 CO₂ 会涉及多个 C—C 键断裂^[5], 所以寻找更为高效的助催化物质与金属铂复合是一条有效的研究途径.

稀土氧化物-铂复合电极(CeO₂-Pt)的丙三醇电催化氧化有较好的性能^[17]. 此前, 作者课题组曾开展含稀土钆离子的氰桥混配聚合物修饰铂电极的甲醇、乙醇电催化氧化^[18-19]. 本文用溶致液晶软模板结合电沉积法制得一种氰桥混配聚合物铂电极

(Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt), 并研究了该修饰电极的丙三醇电催化氧化性能.

1 实验

1.1 电极制备

将 Pt 基底(直径 $\phi = 2$ mm)用 1200 目的金相砂纸打磨, 依次用 0.3 μm 和 0.05 μm Al₂O₃ 乳液抛光至镜面, 用麂皮擦拭, 再将电极依次于 HNO₃(1:1)、50%丙酮和二次蒸馏水超声清洗各 2 min, 最后用蒸馏水冲洗备用. 据文献^[18]制备方法, 将 Pt 基底表面旋涂一层二-(2-乙基)己基磺基琥珀酸钠(AOT)-卵磷脂-异辛烷溶液为液晶软模板, 晾干后置入修饰液(按 Nd³⁺: MoO₄²⁻: Fe(CN)₆³⁻: Fe³⁺: C₆H₄(COO)HK = 12:3:1.33:0.33:1, by mole), 扫描速率 83 mV·s⁻¹、-0.28 ~ 0.54 V (起扫电位 0.50 V)的电位范围循环扫描 4 周可得氰桥混配聚合物修饰层, 再将该电极在 0.10 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.10 mol·L⁻¹ EtOH + 0.55 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液、-0.40 ~ 1.20 V 电位范围循环扫描一定周数, 以析氢法脱除电极表面的模板分子, 最后电极用蒸馏水冲洗置于 0.20 mol·L⁻¹ 一氯乙酸缓冲溶液, 0 ~ 1.2 V 电位范围循

收稿日期: 2013-07-23, 修订日期: 2013-11-11 * 通讯作者, Tel: (86-931)7970806, E-mail: mayj@nwnu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21174114)资助

环扫描 10 周直至循环伏安曲线稳定, 二次蒸馏水冲洗备用。以上实验过程均采用饱和甘汞为参比电极。

1.2 仪器与循环伏安测试条件

三电极系统由 Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt(或 Pt)工作电极、辅助电极、硫酸亚汞参比电极组成。以含丙三醇、0.001 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.50 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 支持电解液为测试液。起扫电位 -0.6 V, 静置时间 14 s, 扫速 100 mV·s⁻¹, 每个测试样在记录循环伏安图前必须先先在 -0.6 ~ 0.9 V 电位范围预活化扫描 12 周, 使其循环伏安曲线稳定后记录数据。

CHI832 电化学工作站(上海辰华); SK2200HP 超声波清洗器; PB-10 酸度计。

2 结果与讨论

2.1 丙三醇循环伏安曲线

图 1 为铂电极(a)和 Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt 电极(b)的丙三醇电催化氧化循环伏安曲线。由图 1 可见, 铂电极的丙三醇氧化峰电流较小, 亦不明显, 而 Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt 电极的氧化峰电流显著增大, 其氧化峰电流密度较铂电极的增大约 4 倍。比较曲线 a 和 b, 正向电位扫描过程, 丙三醇均有两个氧化电流峰(峰 1 和峰 2), 修饰前后峰 1 和峰 2 电位移动小; 反向电位扫描过程, 在 0.0 ~ -0.4 V 电位区也有

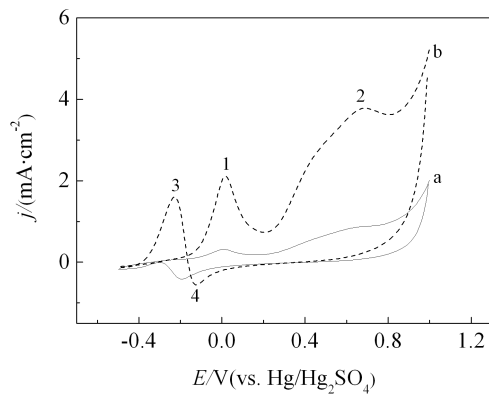


图 1 铂电极(a)和 Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt 电极(b)的丙三醇电催化氧化循环伏安曲线

电解液: 0.50 mol·L⁻¹ C₃H₈O₃ + 0.001 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.50 mol·L⁻¹ Na₂SO₄

Fig. 1 The cyclic voltammograms of glycerol at a bare platinum electrode (a) and the Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt electrode (b)

Electrolyts: 0.50 mol·L⁻¹ C₃H₈O₃ + 0.001 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.50 mol·L⁻¹ Na₂SO₄

两个电流峰(峰 3 和峰 4), 修饰前后峰 3 和峰 4 电位移动大, 且 b 曲线中这两个反扫峰似乎更尖锐。参考文献^[12,14], 丙三醇的氧化峰(峰 1 和峰 2)可能涉及多种氧化物的形成, 而逆向扫描时, -0.16 V 处的峰 4 可能为电极表面含氧物种的还原峰, 且与峰 3 和峰 4 的变化规律有相关性。据文献^[19]报道, 乙醇分子在此类电极上也有类似的电催化循环伏安特性, 故将 -0.22 V 处的峰 3 归属为丙三醇以某种特殊机理脱氢氧化较为合理。图中 b 曲线 4 个伏安峰电流值明显增大, 这也许能说明催化剂具有明显的协同催化作用。此外, 据文献解释^[6,14,20], 峰 1 电位与丙三醇电氧化生成 CO₂ 的电位区间相近, 所以本文仅将丙三醇正向扫描氧化峰 1 视为主要研究目标峰。

2.2 支持电解质的影响

图 2 是固定丙三醇和硫酸钠浓度(均为 0.5 mol·L⁻¹), 仅改变支持电解质中硫酸浓度时, 丙三醇电催化氧化峰 1 的峰电位和峰电流密度曲线。由图 2 可知, 氧化峰 1 的电流密度随硫酸浓度增加先升后降, 当 0.001 mol·L⁻¹ 硫酸时, 峰 1 电流达到最大值。同时, 氧化峰 1 电位随硫酸浓度增大而缓慢增加, 且 -lg(2C_{H₂SO₄}) 在 (0 ~ 2) 范围内呈线性关系, 线性方程: $E_p = 0.1612 - 0.0636[-\lg(2C_{H_2SO_4})]$ ($r^2 = 0.9915$), 若将 -lg(2C_{H₂SO₄}) 数值视为支持电解质中加一定量强酸时的 pH 值, 据能斯特方程, 其斜率值为 -0.0636, 说明丙三醇峰 1 电位处的氧化反应本质上为失质子数和失电子数完全相等的脱氢氧化过程, 这与酸性介质中丙三醇脱氢氧化反应机理的预期相一致^[9-10]。

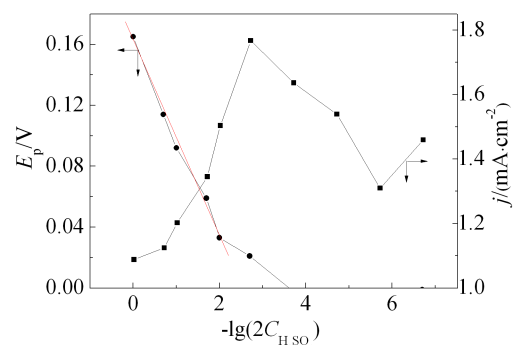


图 2 硫酸浓度变化对丙三醇氧化峰 1 峰电位和峰电流的影响

Fig. 2 The effect of sulfuric acid concentration on the potential and current of Peak 1 for glycerol electro-oxidation at the modified electrode

图 3 是 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸 + $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 丙三醇溶液中,丙三醇循环伏安氧化峰 1 电流密度与硫酸钠浓度的关系曲线.其峰电流随硫酸钠浓度增加先升后降,硫酸钠浓度为 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时峰 1 电流达到最高点.这说明,用氰桥混配聚合物修饰铂电极时, H^+ 和 SO_4^{2-} 浓度是支持电解质中影响丙三醇电催化氧化的主要因素,在适量 SO_4^{2-} 浓度、pH 约 3 的弱酸性电解液介质中对丙三醇电催化氧化反应更有利.

文献报道,常需在支持电解质添加 $0.05 \sim 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的强酸来研究酸性介质中的丙三醇电氧化反应^[7-9,12-14],而用氰桥混配聚合物修饰铂电极时,在这种弱酸性硫酸钠支持电解质中,丙三醇的氧化峰 1 却最大,故本实验选用 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ + $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解质为宜.

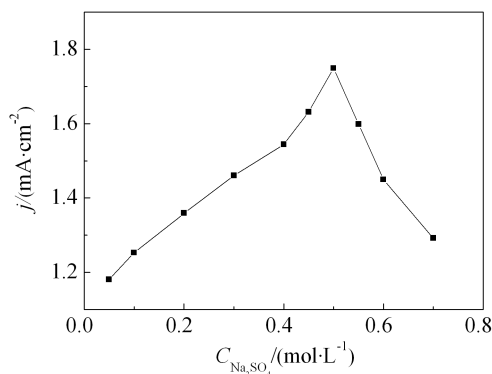


图 3 硫酸钠浓度变化对丙三醇氧化峰 1 电流的影响
Fig. 3 The effect of sodium sulfate concentration on the current of Peak 1 for glycerol electro-oxidation at the modified electrode

2.3 丙三醇浓度与氧化峰 1 电流的关系

图 4 是 Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt 电极氧化峰 1 电流-丙三醇浓度曲线.由图 4 所见,丙三醇浓度增大,氧化峰 1 电流也相应增大,当浓度 > $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其电流密度趋于稳定,而后略有降低,这可能电极表面异相催化已达到极限.此外,由于丙三醇浓度的增加也可能导致电极表面一些毒性中间体(CO、CH₂、OHCCHCHO、CH₂CHO)浓度的相应增加,它们在电极上不断地聚集并吸附,占据了部分活性位点,减小了有效反应面积,从而抑制了丙三醇在电极表面的电催化活性^[20].同时,当溶液中丙三醇浓度过大时,也能使分子之间的缔合作用加大,不利

于丙三醇分子从溶液本体正常扩散到达电极表面,从而影响到电催化氧化电流密度的增加.所以,本文综合以上因素,选择以含 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度水平的丙三醇试样溶液来进行修饰电极上伏安性能的研究.

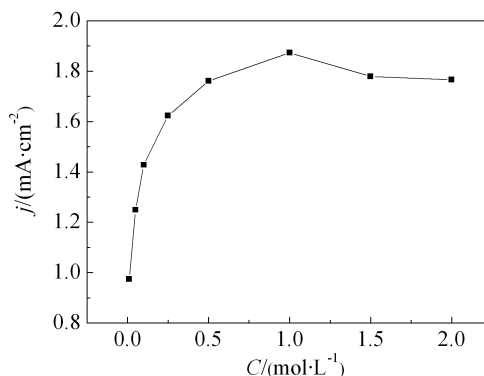


图 4 修饰电极上丙三醇浓度与其氧化峰 1 电流密度值之间的关系
Fig. 4 The relationship between the electro-oxidation current density of Peak 1 and the concentration of glycerol at the modified electrode

2.4 循环伏安扫描速率的影响

图 5 是氰桥混配聚合物修饰铂电极不同扫描速率时丙三醇的循环伏安曲线.由图 5 可知,扫速增大,循环伏安曲线的 4 个峰电流均增大,尤其正扫氧化峰 1 和峰 2 电位也同步正移,这表明丙三醇

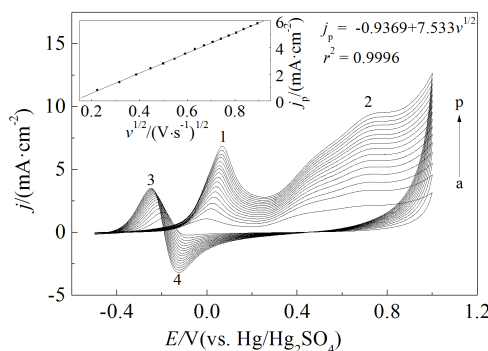


图 5 修饰电极上不同扫速时丙三醇的循环伏安曲线
Fig. 5 The cyclic voltammograms of glycerol at different scan rates: $0.05 \sim 0.80 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (a → p) (inset curves show the relationship between the electro-oxidation current density of Peak 1 and the square root of scan rate at the modified electrode)

的电催化氧化可能涉及多步连续不可逆氧化. 由图 5 内插图, 0.15 ~ 0.80 V·s⁻¹ 扫速范围, 扫速的平方根值与氧化峰 1 电流呈良好的线性关系, 拟合线性方程: $j_p = -0.9369 + 7.5329v^{1/2} (V \cdot s^{-1})$, (相关系数 $r^2 = 0.9996$). 由此可见, 在此弱酸性介质中丙三醇氧化峰 1 的电氧化过程系扩散控制.

2.5 反应温度的影响

据阿仑尼乌斯公式: $\ln j_p = -E_a/RT + \ln A$ (式中 j_p 为峰电流密度, R 为气体常数, T 为反应温度, E_a 为表观活化能, A 为指前因子). 图 6 是不同温度下由丙三醇在氟桥混配物修饰电极上峰 1 的循环伏安数据绘制的阿仑尼乌斯曲线. 从图 6 可观察到, 25 ~ 75 °C 的范围, 反应温度上升, 丙三醇氧化峰 1 电流总体上持续增加, 这说明丙三醇电催化氧化表观速率随温度增加而增大. 但在 25 ~ 45 °C 和 50 ~ 70 °C 两段温度区间, 其电流密度对数值与温度倒数呈现不同斜率的两段直线, 这也许与在氧化峰 1 电位区丙三醇氧化产物不止一种有关^[14]. 据这两段阿仑尼乌斯曲线的斜率可估算出不同温区丙三醇反应的表观活化能分别为 14.60 和 24.51 kJ·mol⁻¹, 其低温区值明显小于丙三醇在 Pt/C 电极的文献值 (20 kJ·mol⁻¹), 而高温区的表观活化能 24.51 kJ·mol⁻¹ 却明显变大, 这表明高温时氧化峰 1 所包含的各氧化产物比例会随温度区间的变化而略有不同^[22].

2.6 电极的稳定性

图 7 表示在弱酸性介质中丙三醇分别在铂电极 (a) 和 Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt 电极 (b) 上连续扫描过

程的循环伏安图. 内插图表示不同循环周数时丙三醇氧化峰 1 电流值变化的趋势. 由图 7 所见, Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt 电极的丙三醇电催化氧化电流增速更快, 12 周循环伏安扫描后已基本达到稳定; 而裸铂电极的丙三醇氧化峰 1 电流增速经 100 周循环伏安扫描后才趋于稳定, 这充分说明 Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt 电极对丙三醇电催化氧化呈现明显的协同效应, 其电催化氧化活性高、电流响应快、催化稳定性好.

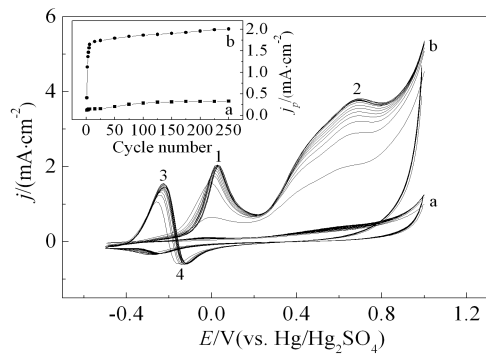


图 7 铂电极 (a) 和 Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt 电极 (b) 上丙三醇连续扫描的循环伏安图

Fig. 7 The successive cyclic voltammograms of glycerol at a bare Pt electrode (a) and the Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt electrode (b) (inset curves show the relationship between the electro-oxidation current density of Peak 1 and sweep laps)

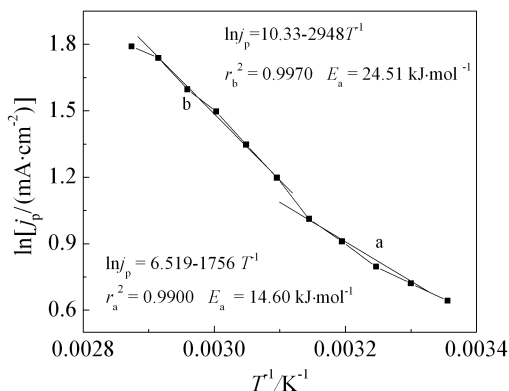


图 6 修饰电极上丙三醇氧化峰 1 的阿仑尼乌斯曲线
a. 25 ~ 45 °C; b. 50 ~ 70 °C

Fig. 6 Arrhenius plot for the electro-oxidation of glycerol (Peak 1) at the modified electrode
a. 25 ~ 45 °C; b. 50 ~ 70 °C

3 结 论

在弱酸性硫酸钠介质中, 氟桥混配聚合物修饰铂电极的丙三醇电催化氧化峰电流显著增大. 25 ~ 75 °C 温度范围, 丙三醇氧化峰 1 所涉及的电极反应速率随温度升高而增大, 其阿仑尼乌斯曲线明显分为两段线性区, 其表观活化能分别为 14.60 kJ·mol⁻¹ (25 ~ 45 °C) 和 24.51 kJ·mol⁻¹ (50 ~ 70 °C). Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt 电极的丙三醇电催化氧化呈现了明显的协同催化效应.

参考文献(References):

[1] Xuan J, Leung M K H, Leung D Y C, et al. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(6): 1301-1313.

- [2] Kim H J, Choi S M, Seo M H, et al. Efficient electrooxidation of biomass-derived glycerol over a graphene-supported PtRu electrocatalyst[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(8): 890-893.
- [3] Zhang J H, Liang Y J, Li N, et al. A remarkable activity of glycerol electrooxidation on gold in alkaline medium[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 59: 156-159.
- [4] Zhang X F, Shen P K. Glycerol electrooxidation on highly active Pd supported carbide/C aerogel composites catalysts[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2013, 38(5): 2257-2262.
- [5] Zhang Z Y, Xin L, Li W Z. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 119: 40-48.
- [6] Falase A, Main M, Garcia K, et al. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 66: 295-301.
- [7] Fernández P S, Martins M E, Camara G A. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 66: 180-187.
- [8] Venancio E C, Napporn W T, Motheo A J. Electro-oxidation of glycerol on platinum dispersed in polyaniline matrices[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(9): 1495-1501.
- [9] Sun S G(孙世刚), Yang D F(杨东方), Tian Z W(田昭武). Adsorption and oxidation of glycerol on platinum electrodes investigated by *in situ* FTIR spectroscopy[J]. *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 1992, 50(6): 533-538.
- [10] Roquet L, Belgsir E M, Léger J -M, et al. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(16): 2387-2394.
- [11] Gomes J F, Tremiliosi-Filho G. Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acidic and alkaline media[J]. *Electrocatalysis*, 2011, 2(2): 96-105.
- [12] Fernández P S, Martins M E, Martins C A, et al. The electro-oxidation of isotopically labeled glycerol on platinum: New information on C-C bond cleavage and CO₂ production[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 15(1): 14-17.
- [13] Schnaidt J, Heinen M, Denot D, et al. Electrooxidation of glycerol studied by combined *in situ* IR spectroscopy and online mass spectrometry under continuous flow conditions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 66(1): 250-264.
- [14] Chen G L(陈国良), Chen S P(陈声培), Lin H(林珩), et al. Adsorption and oxidation of glycerol on Pt, Sb, S-modified Pt electrodes[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)(厦门大学学报(自然科学版))*, 2002, 41(2): 211-216.
- [15] Falase A, Main M, Garcia K, et al. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 66: 295-301.
- [16] Kim H J, Choi S M, Green S, et al. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3): 366-375.
- [17] Yu L H, Xi J Y. CeO₂ nanoparticles improved Pt-based catalysts for direct alcohol fuel cells[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37(21): 15938-15947.
- [18] Ma Y J(马永钧), Liu J(刘婧), He C X(何春晓), et al. Methanol electro-oxidation on the platinum electrode modified with ordered cyanide-bridged mixed complexes [J]. *Journal of Northwest Normal University(西北师范大学学报)*, 2012, 48(1): 52-57.
- [19] Ma Y J, Du Y L, Ye W H, et al. Electrocatalytic oxidation of ethanol on platinum electrode decorated with Nd-Fe-Mo hybrid-metallic cyano-bridged mixing coordination polymer in weak acidic medium[J]. *International Journal of the Electrochemical Science*, 2012, 7(3): 2654-2679.
- [20] Martins C A, Giz M J, Camara G A. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(12): 4549-4553.
- [21] Gomes J F, Martins C A, Giz M J, et al. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 301: 154-161.
- [22] Ishiyama K, Kosaka F, Shimada I, et al. Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 225: 141-149.

Electrocatalytic Oxidation of Glycerol at the Platinum Electrode Modified with an Nd-Fe-MoO₄²⁻ Cyano-Bridged Mixed Coordination Polymer

MA Yong-jun*, TIAN Yu-xiu, LIU Jing, ZHOU Min, DING Jing,
JIN Zhi-mei, WANG Xiang-mei

(Key Laboratory of Ecological Environment Related Polymer Materials of Education Ministry, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: A platinum electrode decorated with the ordered Nd-Fe-MoO₄²⁻ cyano-bridged mixed coordination polymer was successfully prepared by electrodeposition in virtue of the lyotropic liquid crystal soft template methods, and electrocatalytic oxidation behavior of glycerol was investigated on the chemically modified electrode by cyclic voltammetry. The influences of experimental factors such as the concentrations of H⁺ and SO₄²⁻ in electrolytes, glycerol concentration and scan rate on the electrocatalytic activity of glycerol at the modified electrode were also studied. It indicated that the proper amount of SO₄²⁻ in weakly acidic electrolyte could help to improve the electro-oxidation process of glycerol at the modified electrode. In the potential range of -0.2 ~ 0.3 V, the good linear relationship between the electro-oxidation current of glycerol (Peak 1) and the square root value of the scan rate revealed the fact that the electro-oxidation of glycerol had a diffusion-controlled characteristics. The oxidation peak current density of glycerol on the modified electrode was fourfold as large as that at the platinum electrode, while the apparent activation energy of the electrode reaction for glycerol had much less value. Therefore, there existed synergistic catalytic action to electro-oxidation process of glycerol at the Nd-Fe-MoO₄²⁻/Pt electrode, and the modified electrode possessed the high electrocatalytic activity, fast current response and steady catalytic activity.

Key words: glycerol; electrocatalytic oxidation; cyano-bridged mixed coordination polymer; chemically modified electrode