

2002-11-28

Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Molybdate-Modified Platinum Electrode

Jun-hua DU

Xue-hui XU

Hong LI

Hong-yu CHENG

Wei-shan LI

Recommended Citation

Jun-hua DU, Xue-hui XU, Hong LI, Hong-yu CHENG, Wei-shan LI. Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Molybdate-Modified Platinum Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(4): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.3308

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss4/14>

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.

文章编号: 1006-3471(2002)04-0420-07

甲酸在钼青铜修饰铂电极上的催化氧化^{*}

都君华, 许雪惠, 李红, 陈红雨, 李伟善^{*}

(华南师范大学化学系, 广东 广州 510631)

摘要: 应用循环伏安法和双电位阶跃法研究了不同浓度硫酸中钼酸盐在多晶铂电极上的电化学行为。在硫酸溶液中, 当电位负向扫描时, 钼酸盐即于铂电极上还原形成钼青铜, 吸附在电极表面; 电位正向扫描时钼青铜将再被氧化, 氧化机理受硫酸浓度的影响。铂电极因钼酸盐的还原和钼青铜的氧化而得到修饰。在硫酸钠溶液中以此修饰的铂电极对甲酸氧化有明显的催化作用, 其氧化峰电流接近未修饰铂电极上的2倍。钼青铜对铂的不完全修饰或过分修饰均会减弱甲酸氧化的催化作用。

关键词: 铂; 钼青铜; 修饰; 甲酸; 催化氧化

中图分类号: O 646

文献标识码: A

利用小分子有机化合物, 如甲醇、甲醛和甲酸等作燃料电池燃料具有很多优点, 如毒性小、易于储存、适于运输, 具有高的能量密度^[1], 而且能够容易从生物物质中得到。虽然, 这些小分子有机物在燃料电池中的燃烧反应比其它有机物简单、直接, 但其实际应用却也存在许多问题。主要是电极反应速度慢, 大多需用贵金属如铂作催化剂^[2]; 而铂的实际使用则要求燃料中尽量少含对铂有毒的物质^[3]; 可惜这些小分子燃料在反应过程中又难免形成对铂有毒的中间体^[4], 毒化催化剂; 此外, 反应的最终产物 CO₂ 也可能会阻碍燃料分子与催化剂接触, 影响电流效率^[5]。因此, 选择合适的催化剂一直是小分子有机物阳极氧化的热门课题^[6~11]。

过渡金属氧化物(如 Rh₂O₃, Nb₂O₅, Cr₂O₃, V₂O₅, WO₃ 等)由于其独特的导电性、光学性质及电化学变色性质引起了研究者的极大兴趣^[12], 特别是 WO₃ 和 MoO₃ 及其水合物的电化学性能更受研究者关注。这是因为它们除应用于电致色装置外, 还广泛地应用于催化材料^[13]、锂电池阴极材料等^[14]。最近有文献报道^[15], 在 GC 电极上电化学共沉积铂/钼氧化物对甲醇的氧化有催化作用。田立朋等人研究过钼酸盐在铂电极上的电化学行为及其对甲醇的电催化氧化作用^[16]和 Pt/H_xMoO₃ 电极上甲醇的催化氧化^[17], 发现两种电极对甲醇的氧化都有催化作用。本文采用循环伏安法和双电位阶跃法进一步研究了钼酸盐在铂电极上的电化学行为及钼酸盐还原修饰的铂电极对甲酸氧化的催化作用。

收稿日期: 2001-10-22, 修订日期: 2002-07-01

^{*} 通讯联系人, Tel: (86-20) 85216890, E-mail: Liwsh@scnu.edu.cn

基金项目: 广东省自然科学基金(970319), 回国留学人员基金, 教育部重点实验室访问学者基金(2000123)资助

1 实验方法

循环伏安实验和双电位阶跃实验采用 MODEL 553 恒电位仪、MODEL567 信号发生器 (ECO INSTRUMENTS) 结合双 X—Y 函数记录仪 (TYPE 3036, HO KUSHIN ELECTRONIC CO) 或用 EG & G273 型恒电位仪 (美国, 配以 M270 软件微机控制). 工作电极为多晶铂盘电极, 面积为 0.1256 cm^2 .

实验用三电极体系, 对电极为铂片电极; 参比电极为 Ag/AgCl 电极. 文中电位值均为相对于参比电极电位.

钼酸钠、甲酸、硫酸、硫酸钠等试剂均为分析纯, 用去离子水经二次蒸馏后配制溶液, 实验在室温条件下进行.

2 实验结果与讨论

2.1 多晶铂电极在含和不含钼酸盐溶液中的循环伏安行为

图 1 分别示出多晶铂电极在 H_2SO_4 溶液及于硫酸中加入 Na_2MoO_4 后的循环伏安图, 扫描 200 mV/s .

图 1 中虚线部分为该电极在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中的伏安扫描曲线, 峰 a_1 、 a 对应于电极上吸附氢的氧化与还原, 峰 b_1 、 b 对应于铂氧化物的氧化与还原, 与文献 [18] 基本一致. 此处吸附氢的峰形、峰数和峰高峰宽均与暴露出的铂晶面、电极的预处理、溶液杂质以及支持电解质等有关 [18].

2.2 钼酸盐在硫酸溶液中的还原及还原产物氧化特性

图 1 实线部分是多晶铂电极在 $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4 + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图. 比较图 1 两曲线可知, 电位低于 0.3 V 时, 实线阴极向的扫描电流明显比虚线的大, 表明钼酸盐能在铂电极表面发生还原. 还原产物又分步氧化, 即除了于 $+0.3 \text{ V}$ 处所显示的氧化峰 c_1 外, 在 1.0 V (铂氧化物的形成电位) 左右处也同时出现还原钼酸盐的氧化电流. 钼酸盐在硫酸溶液中的还原与还原产物的氧化行为与硫酸浓度有关. 图 2 示出, 当硫酸浓度为 2.5 mol/L 时, 伏安图出现两个比较明显的氧化峰, 第 1 氧化峰 () 处在 0.3 V , 第 2 氧化峰 () 位于铂氧化物峰附近. 实验表明, 随着硫酸浓度的增大, 于 0.75 V 左右处逐渐明显出现另一氧化峰 (). 图 3 给出当 H_2SO_4 浓度增至 5.4 mol/L 时的结果. 图 2、图 3 中, 氧化峰、峰和 部分峰 各对应于钼酸盐还原产物的分步氧化, 峰和 部分峰 对应于铂电极上铂氧化物的形成与还原.

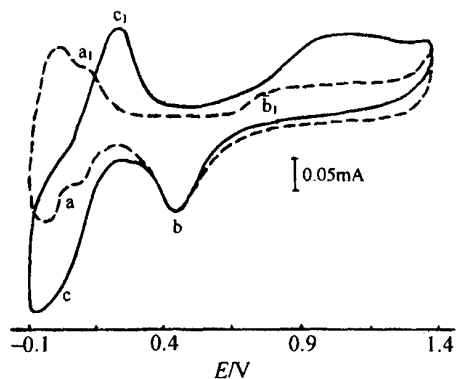


图 1 多晶铂电极在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (虚线) 及 $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4 + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (实线) 溶液中的循环伏安图曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of platinum electrode in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (dash line) and $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4 + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (solid line) solutions, scan rate: 200 mV/s

图 3 峰 的出现表明钼酸盐还原产物的氧化因硫酸浓度的增大变得更加复杂.

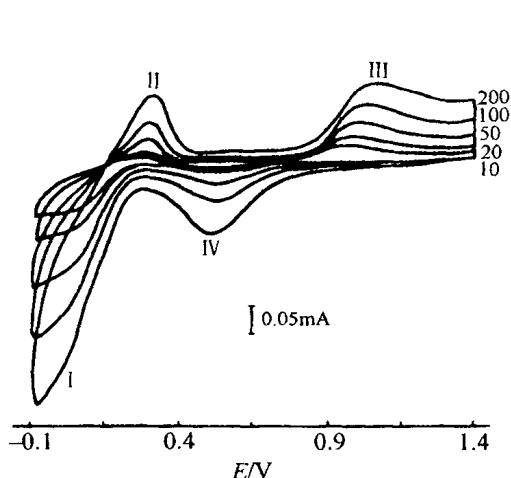


图 2 多晶铂电极在 2.5 mol/L H₂SO₄ + 0.05 mol/L Na₂MoO₄ 溶液中于不同扫描速度下的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of polycrystalline platinum electrode in 2.5 mol/L H₂SO₄ + 0.05 mol/L Na₂MoO₄ solution at different scan rates: 10, 20, 50, 100, 200 mV/s

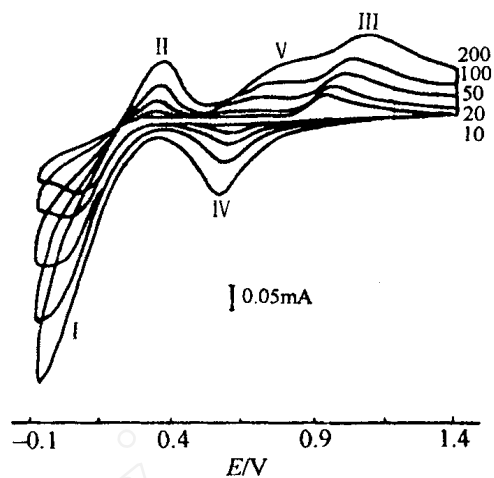


图 3 多晶铂电极在 5.4 mol/L H₂SO₄ + 0.05 mol/L Na₂MoO₄ 溶液中于不同扫描速度下的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of polycrystalline platinum electrode in 5.4 mol/L H₂SO₄ + 0.05 mol/L Na₂MoO₄ solution at different scan rates: 10, 20, 50, 100, 200 mV/s

图 4 给出 0.05 mol/L Na₂MoO₄ 于 0 V 处的还原电流随硫酸浓度变化关系. 如图所见, 硫酸浓度为 3.7 mol/L 时, 还原电流最大, 之后还原电流呈下降趋势, 直至硫酸浓度超过 4.5 mol/L, 还原电流基本不再变化. 这一现象的产生可能原因如下: 酸性溶液中 MoO₄²⁻ 能缩聚成多酸根离子, 多酸根离子的形成和溶液的 pH 值密切相关^[19, 20], 在不同浓度的硫酸溶液中, MoO₄²⁻ 以不同程度的多聚形式存在, 并于电极上表现出不同的还原活性. 当钼() 酸根离子在电极上被还原时, 氢离子的结合使 MoO₄²⁻ 结构稍有改变并生成具有颜色的 H_xMoO₃ 氢钼青铜, 反应式为:

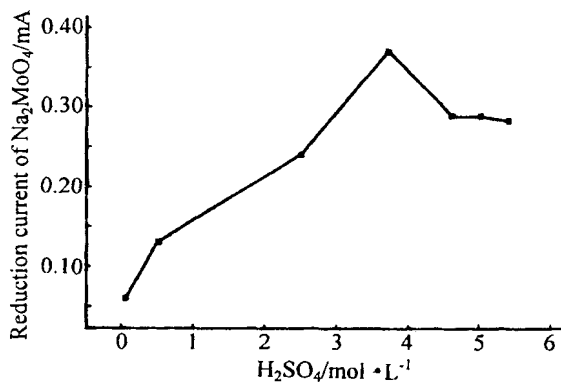
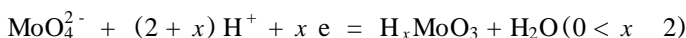


图 4 Na₂MoO₄ 还原电流随硫酸浓度的变化关系

Fig. 4 Relationship between reduction current of 0.05 mol/L Na₂MoO₄ and H₂SO₄ concentration



(无色) (有色)

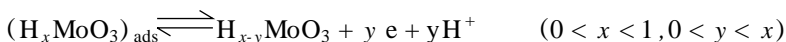
在较低的硫酸浓度下,钼酸盐还原较难,生成的钼青铜 H_xMoO_3 , x 值较低;随着硫酸浓度的增大, x 值渐次增加;最终可能形成氢饱和的氢钼青铜 H_2MoO_3 ,至此钼酸盐的还原电流不再随硫酸的浓度而变化。因为,此时的 MoO_4^{2-} 可部分地以 $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式存在,并影响钼酸盐在电极上的还原,导致还原电流随硫酸浓度的变化出现最大值现象。

双电位阶跃法实验:分别将多晶铂电极置于 $2.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4$ (体系 1) 或 $5.4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4$ (体系 2) 溶液中在 $+0.3 \text{ V}$ 下还原,经开路停留一定时间后再于 $+0.9 \text{ V}$ 电位下氧化,记录的电量~时间变化关系如图 5 所示。图中,10 s 之前的曲线为铂电极于 $+0.3 \text{ V}$ 电位下 Na_2MoO_4 的还原电量变化,曲线 a, b, c 与 a_1, b_1, c_1 依次表示在已沉积钼酸盐的铂电极上于开路电位下分别停留 0 min、2 min 和 30 min 后,再将

电位阶跃至 0.9 V 时的氧化电量变化。如图可见,对相同的还原时间,开路电位停留时间越长氧化电量越小,说明了酸性条件下钼酸盐还原产物于铂电极上不稳定,可能发生了随后的化学反应。相关实验还表明,钼酸盐的电氧化速度及其化学分解速度均随硫酸浓度的增大而加快。但还原后其产物的化学分解速度却随时间的延长而逐渐变小。

2.3 钼青铜修饰铂电极对甲酸的电催化作用

硫酸溶液中钼酸盐于铂电极上还原形成的吸附物先是高氢钼青铜,其后可再氧化成不同形式的低氢钼青铜。



这一高氢~低氢钼青铜氧化还原电对虽对甲醇在铂电极上氧化能起催化作用^[21],但在硫酸溶液中却不稳定。为此,本文改用中性硫酸钠溶液研究其对甲酸氧化的催化。

将铂电极置于 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 10^{-4} \text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4$ 溶液中,于 0.3 V 下恒电位还原进行钼青铜修饰。经 10 s 立即取出铂电极,用二次蒸馏水冲洗后放入 $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L HCOOH}$ 溶液中进行循环伏安扫描,结果如图 6 曲线 a 所示。图 6 中 a_0, a 分别为未修饰铂电极在不含甲酸的 $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液和在含甲酸的 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中伏安扫

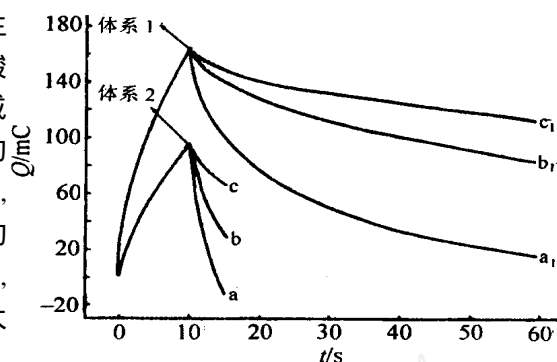
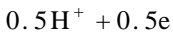
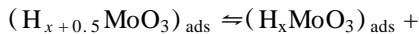
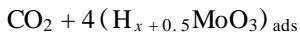


图 5 多晶铂电极在 $2.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4$ (1) 与 $5.4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4$ (2) 溶液中还原~氧化的时间~电量图

开路停留时间 a) 0 min, b) 2 min, c) 30 min

Fig. 5 Redox coulomb quantity of polycrystalline platinum electrode in $2.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4$ (1) and $5.4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4$ (2) solutions pause time at OCP a) 0 min, b) 2 min c) 30 min

描曲线. 比较曲线 a 和 a' 可以看出, 在钼青铜修饰的电极上, 其氧化峰电流为 (0.071 mA), 几为未修饰电极 (0.038 mA) 之 2 倍. 可见经钼青铜修饰的铂电极对甲酸氧化具有很强的催化作用. 相关催化机理可解释为在甲酸的氧化过程中高低氢钼青铜电对起了对铂电极的清洗作用. 对未经钼青铜修饰的电极, 甲酸氧化生成的吸附中间体 CO 会毒化铂电极; 而在修饰电极上, 中间产物 (CO)_{ads} 可以通过如下反应得以清除:



实验还表明, 甲酸在钼青铜修饰铂电极上的催化氧化与钼青铜修饰量有关, 欠修饰或过修饰均会降低修饰铂电极的催化活性.

3 结 论

(1) 硫酸浓度影响钼酸盐还原产物的氧化机理. 硫酸溶液中钼酸盐能在铂电极上还原, 形成吸附的钼青铜. 在 0.05 mol/L ~ 2.5 mol/L H₂SO₄ 范围内, 循环伏安图出现两个比较明显的氧化峰; H₂SO₄ 浓度大于 2.5 mol/L 时, 逐渐出现第 3 个氧化峰.

(2) 还原钼酸盐形成的高氢钼青铜及其还原产物氧化形成的低氢钼青铜对铂均起修饰作用, 这种修饰的铂电极对甲酸的氧化有显著的催化作用, 其催化作用与钼青铜的修饰量有关, 过分修饰或欠修饰均会降低催化活性.

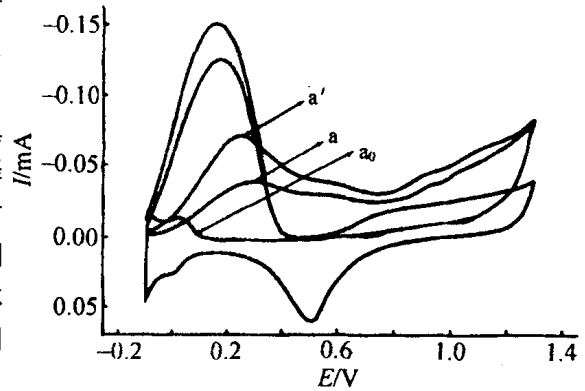


图 6 甲酸在钼青铜还原修饰和未修饰铂电极上的催化氧化, 200 mV/s
a₀) 铂电极在 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线; a) 铂电极预先在不含钼酸盐的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中还原修饰 10 s; a') 铂电极预先在含 10⁻⁴ mol/L Na₂MoO₄ 的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中还原修饰 10 s

Fig. 6 Electrocatalysis of formic acid on platinum electrode modified with or without hydrogen molybdenum bronzes

a₀) Cyclic voltammogram of platinum electrode in 0.5 mol/L Na₂SO₄ solution; a) The platinum electrode was pre-reduced for 10s in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution without molybdate; a') The platinum electrode was pre-reduced for 10s in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution with 10⁻⁴ mol/L Na₂MoO₄

Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Molybdate-Modified Platinum Electrode

DU Jun-hua ,XU Xue-hui ,LI Hong ,CHENG Hong-yu ,LI Wei-shan *

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

Abstract : The electrochemical behavior of molybdates on a platinum electrode in H_2SO_4 solutions with different H_2SO_4 concentrations was studied by cyclic voltammetry and double chronoamperometry. Molybdates were reduced to adsorb hydrogen molybdenum bronzes on the platinum electrode in H_2SO_4 solutions during cathodically potential sweep. The hydrogen molybdenum bronzes were oxidized to different forms of hydrogen molybdenum bronzes with less hydrogen, depending on the H_2SO_4 concentration. Platinum electrode was modified by these hydrogen molybdenum bronzes. However, this modified electrode was not stable in H_2SO_4 solutions. The modified electrode was used to study the oxidation of formic acid in Na_2SO_4 solutions. It was shown that there was a strong catalysis on the oxidation of formic acid on the modified electrode. The peak current of formic acid on the modified electrode was about two times that on unmodified electrode. It was also found that the catalysis was weakened when the platinum electrode was under- or over-modified.

Key words : Platinum, Hydrogen molybdenum bronze, Modification, Formic acid, Catalytic oxidation

References :

- [1] Lamy C. Electrocatalytic oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1984, 29(11) : 1 581 ~ 1 588.
- [2] Watanabe M, Uchida M, Motoo S. Application of the gas diffusion electrode to a backward feed and exhaust (bfe) type methanol anode[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 199 : 311 ~ 322.
- [3] Appleby A J. The energy crisis: The electrochemical viewpoint. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 118 : 31 ~ 50.
- [4] Srinivasa S. Fuel cell for electric utility and transportation application[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 118 : 51 ~ 69.
- [5] Watanabe M, Furuuchi Y, Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part XIII Preparation of ad-electrodes with tin ad-atoms for methanol, formaldehyde and formic acid fuel cells[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 191 : 367.
- [6] Parsons R, T. Vander Noot. The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 257 : 9 ~ 45.
- [7] Hogarth M P, Hards G A. Direct methanol fuel cells[J]. *Platinum Metals Rev.*, 1996, 40(4) : 150 ~ 1591.

- [8] Yang H, Lu T H, Xue K H, et al. Electrocatalytic oxidation of methanol on polypyrrole film modified with platinum microparticles[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(7) : 2 302 ~ 2 306.
- [9] Mcnicol B D, Rand D A J, Williams K R. Direct methanol-air fuel cells for road transportation[J]. *J. Power Source*, 1999, 83 : 15 ~ 31.
- [10] Baldauf M, Preidel W. Status of the development of a direct methanol fuel cell[J]. *J. Power Source*, 1999, 84 : 161 ~ 166.
- [11] Sattler G. Fuel cells going on-board[J]. *J. Power Source*, 2000, 86 : 61 ~ 67.
- [12] Collins G C S, Schiffrin D J. The electrochromic properties of lutetium and other phthalocyanines[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 139 : 335 ~ 369.
- [13] Li C P, Hercules D M. A surface spectroscopic study of sulfided molybdena-alumina catalysis[J]. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88 : 456 ~ 464.
- [14] Kumagai N, Kumagai N, Tanno K. Electrochemical characteristics and structural changes of molybdenum trioxide hydrates as cathode materials for Lithium batteries[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1988, 18(6) : 857 ~ 862.
- [15] Zhang H Q, Wang Y, Fachin E R, et al. Electrochemically codeposited platinum/ molybdenum oxide electrode for catalytic oxidation of methanol in acid solution[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, 2(9) : 437 ~ 439.
- [16] TIAN Li-peng, LI Wei-shan. Electrochemical behavior of molybdate and its catalysis on the methanol oxidation[J]. *J. Power Sources (in Chinese)*, 2001, 25(2) : 72 ~ 74.
- [17] TIAN Li-peng, LI Wei-shan, LI Hong. Catalytic oxidation of methanol on Pt/ H_xMoO_4 electrode[J]. *Fine Chemicals (in Chinese)*, 2000, 17 : 107 ~ 110.
- [18] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods*[M]. New York : John Wiley & Sons, 1980. 540.
- [19] Bard A J, Parsona R, Jordan J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*[M]. New York : 1985. 462.
- [20] CAO Xi-zhang, ZHANG Wan-hui, DU Rao-guo, et al. *Inorganic Chemistry*. Shanghai : Education Press, 1984. 425.
- [21] Li W S, Tian L P, Huang Q M, et al. Catalytic oxidation of methanol on molybdate-modified platinum electrode in sulfuric acid solution[J]. *J. Power Source (in Chinese)*, 2002, 104 : 281 ~ 288.