

磷钼酸修饰铂电极的电化学行为及对甲醇氧化的电催化作用

魏杰^{*1} 杨红¹ 杨玉光² 张忠林²⁽¹⁾ 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)⁽²⁾ 贵州航天电源科技有限公司, 遵义 563003)

通过循环伏安扫描法制备了 PMo_{12} 修饰 Pt/Pt 电极, 并研究了该修饰电极在硫酸溶液中的电化学行为。研究表明: 虽然磷钼酸具有较大的分子尺寸, 但在 Pt/Pt 电极上仍能发生吸附作用, 并且由于 PMo_{12} 在电极上的吸附, 降低了 Pt/Pt 电极上氢区和氧区的荷电量, 另外在 0.02V 左右还观察到磷钼酸的氧化-还原峰。

通过稳态极化曲线和循环伏安曲线研究了 PMo_{12} 修饰 Pt/Pt 电极对甲醇氧化的电催化作用。测试结果表明: PMo_{12} 修饰铂基电极不但对甲醇的电氧化具有较高的活性, 而且还有一定的抗 CO 中毒性。该修饰电极还具有较高的稳定性。

关键词: 磷钼酸 电催化 修饰电极 甲醇氧化
分类号: O614.61+2 O614.82+6

0 引言

有机小分子的电催化氧化过程是非常活跃的研究领域, 特别是研究有机小分子醇类的电化学吸附、脱附和氧化, 不仅具有表面分子过程等基础理论研究价值, 而且对直接醇类燃料电池的开发应用具有重要意义。

对于酸性介质中有机小分子(尤其是甲醇)的电催化氧化, 铂是公认的最有效的催化剂, 然而其催化性能还达不到实用的要求。这主要表现在: 一方面有机小分子在铂电极上氧化的表观电流密度较小, 贵金属催化剂铂的用量较大; 另一方面铂催化剂容易被产生的吸附 CO 物种所毒化。近年来, 一些新的复合催化剂, 如 Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-WO₃, Pt-Ru-WO₃ 等^[1-3] 已见报道, 其中 Pt-WO₃, Pt-Ru-WO₃ 催化剂对甲醇氧化的电催化活性远高于 Pt、Pt-Sn 和 Pt-Ru 等催化剂。但这类催化剂在酸性介质中的长期稳定性还有待进一步改进。因此, 进一步研究既具有较高的电催化活性又能抗毒化的甲醇阳极氧化的电催化剂是十分必要的。

近年来以杂多化合物为基础的催化体系受到广泛的关注, 其中也包括对杂多酸修饰电极的研究^[4],

但目前对杂多酸修饰电极的功能研究大部分限于其对电还原反应的催化作用, 如电催化还原 BrO_3^- 、 HNO_2^- 等^[5]。关于杂多酸对有机小分子的电催化氧化作用, 目前国内尚未见报道, 国外也只有为数不多的几篇文献。Arico 等人^[6] 研究了在硅钨酸的溶液中碳载铂锡合金电极上甲醇的电氧化行为, 研究表明, 该硅钨酸的存在对甲醇的电氧化具有促进效应。文献^[7] 通过研究在磷钨酸溶液中碳载铂钨催化剂上 CO 电氧化的动力学参数, 发现在磷钨酸溶液中 OHads 在电极表面的吸附得到加强, 并通过竞争吸附原理说明了这种现象产生的原因。

本文报道了磷钼酸在铂电极上的电化学行为及其修饰铂电极对甲醇氧化的电催化作用。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所有电化学实验均采用上海辰华仪器公司 CHI630A 型电化学分析仪。采用三电极体系, 研究电极、辅助电极均为镀铂黑电极, 参比电极为硫酸亚汞电极, 文中所有电位均相对于这一参比电极。

磷钼酸为分析纯, H₂SO₄ 为优级纯, 甲醇为色谱纯。所有溶液的配制均使用超纯水。

收稿日期: 2003-04-22。收修改稿日期: 2003-06-30。

哈尔滨工业大学校基金资助项目 (No. HIT2000.12)。

* 通讯联系人。E-mail: weij@hit.edu.cn

第一作者: 魏杰, 女, 39岁, 副教授; 研究方向: 化学电源。

1.2 实验方法

1.2.1 研究电极的制备

研究电极采用镀铂黑电极, 镀铂黑电极的几何面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$, 其真实面积由氢吸附电量 (Q_H) 计算, 即通过 CV 曲线积分求得 Q_H 后, 除以 $210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 得到 (也即假定表面氢吸附位与多晶铂电极相同)。这样计算所制得的研究电极的比表面积为 $11.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.2.2 修饰电极的制备

将 1.2.1 中所得到的 Pt/Pt 先进行预处理, 即在 20 mA 恒电流下先阴极极化, 再进行阳极极化, 去除表面吸附的杂质, 并活化电极表面。据文献^[8]报道, 经过阳极极化处理后的电极表面可以形成许多表面势阱, 这些势阱可以有效地提供杂多酸在电极表面的活性吸附点。然后将电极浸入含 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (以下简称为 PMo_{12}) 的 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行循环伏安扫描, 制得杂多酸修饰 Pt/Pt 电极。随着扫描次数的增加, 杂多酸在电极表面的吸附量不断增大, 直到达到饱和吸附为止, 所以杂多酸在电极表面的吸附量可由扫描次数控制。研究电极分为以下几种: 1# 电极为未修饰的 Pt/Pt 电极, 2# 电极为在 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PMo}_{12} + 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中循环扫描 1 次制得, 3# 电极为在 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PMo}_{12} + 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中循环扫描 5 次制得, 4# 电极为在 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PMo}_{12} + 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中循环扫描 10 次制得。

1.2.3 电化学测试

电化学测试前通高纯氮气 30 min, 以除去溶液中溶解的氧气。实验过程中始终保持溶液界面有氮气流过。实验温度均为室温。电化学循环伏安的电位扫描范围均为 $-0.45 \sim 1.0 \text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PMo_{12} 修饰电极在硫酸溶液中的循环伏安行为

PMo_{12} 修饰电极和 Pt/Pt 电极在硫酸溶液中的循环伏安行为如图 1 所示。比较图 1 中的三条曲线可以看出, 经过 PMo_{12} 修饰后的 3# 和 4# Pt/Pt 电极在氢区和氧区的峰面积明显小于 1# 未修饰的电极, 并且在 4# 修饰电极上相应峰面积的减少大于 3# 修饰电极。这是因为修饰电极表面上吸附的 PMo_{12} 占

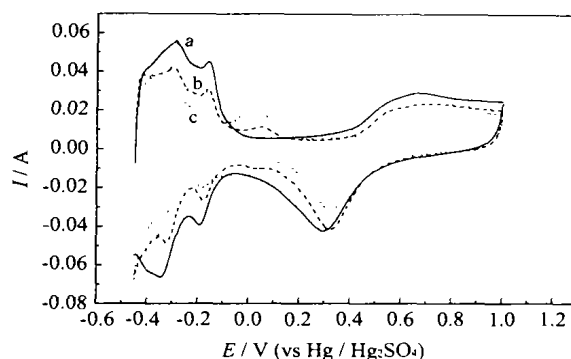


图 1 未修饰与 PMo_{12} 修饰 Pt/Pt 电极在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of PMo_{12} modified Pt/Pt electrode and Pt/Pt electrode in $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution
a: 1# electrode; b: 3# electrode; c: 4# electrode,
 $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

据了表面的 Pt 原子, 阻止了氢在其上的吸脱附反应。随着制备修饰电极时扫描次数的增加, PMo_{12} 在电极表面的吸附量增大, 这种阻止效应就越明显。实验发现当扫描 20 次时所制得的修饰电极在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的伏安曲线与扫描 10 次的基本重合, 说明扫描 10 次时电极表面已基本达到吸附饱和。通过氢区和氧区吸附前后峰面积的变化可计算出 PMo_{12} 在镀铂黑电极上达到饱和吸附时的覆盖度分别为 0.50、0.47, 表明 PMo_{12} 在电极表面达到吸附饱和时占据电极的面积接近 50%, 并且在氢区的吸附略强于在氧区的吸附。

从图 1 还发现, 对于 3# 和 4# Pt/Pt 修饰电极在 0.02 V 电位下出现一对氧化还原峰, 并且 4# 电极较 3# 电极的峰电流值大, 这说明随着修饰电极时扫描次数的增加, PMo_{12} 在电极上的吸附量增大。因此用于氧化还原的电量也增加。另外在制备修饰电极时也发现, 镀铂黑电极在含 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PMo}_{12}$ 的 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中进行循环伏安扫描时, 电极附近的溶液会逐渐变成蓝色, 文献^[8]也报道了相同的实验现象 (在玻碳电极上), 并认为溶液变蓝的原因是生成了 PMo_{12} 的还原物质杂多蓝 (如 $\text{H}_2\text{PMo}_{12}$) 所致。图 1 中 PMo_{12} 的氧化还原峰的峰电位差为 31 mV , 这与文献^[9]报道的结果相一致。根据该峰电位差 $\Delta E_p (= E_{pc} - E_{pa}) = 59/n \text{ mV}$ (n 为转移电子数)^[10], 可推断此峰是 2 电子转移反应, 反应方程式如下:

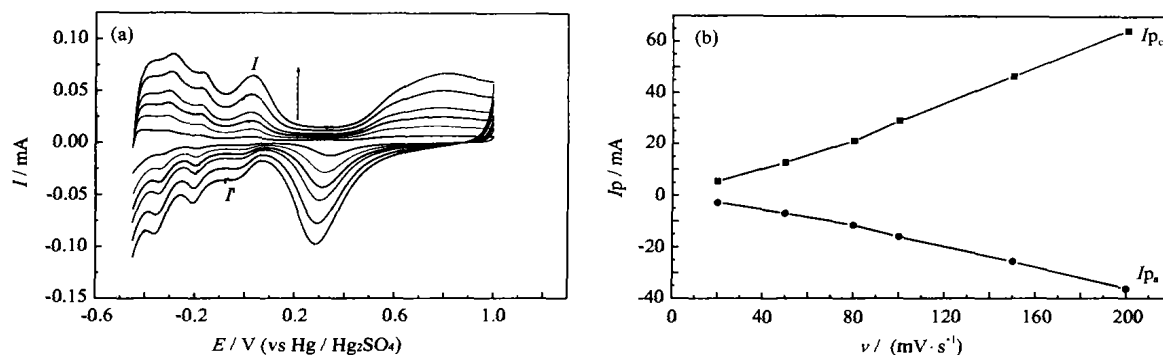


图2 2#修饰 Pt/Pt 电极在 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安(a)及峰电流与扫速的关系(b)

Fig. 2 Cyclic voltammograms of PMo_{12} modified electrode in $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at different scan rate (a), relation between peak current and scan rate (b)

Scan rate ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$): 20; 50; 80; 100; 150; 200 (down to up).

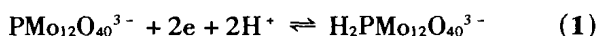


图2(a)为2# PMo_{12} 修饰电极在 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同扫速下的循环伏安图。相应于反应(1)的氧化还原峰(I , I')的峰值电流值与扫速呈线性关系,如图2(b)所示,且峰电位不随扫速而变化,说明这对氧化还原峰是一个表面过程控制的反应。

图3描绘了图2(a)中所对应的氧化还原峰(I , I')在不同浓度的硫酸溶液中的峰电流与扫速的关系。从图3可以看出, PMo_{12} 的氧化还原峰的峰电流值与氢离子浓度有关,氢离子浓度越大,氧化还原峰的峰值越高。说明 PMo_{12} 在铂电极上的电化学行为是有 H^+ 参与的反应。这同时也从侧面证明了反应式(1)的正确性。而且酸度改变后,峰电流仍与扫速成正比,这说明酸度的改变并不改变控制步骤,只是改

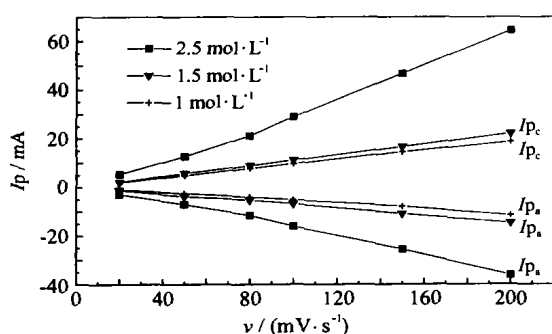


图3 不同浓度的硫酸溶液中氧化还原峰(I , I')的峰电流与扫描速度的关系

Fig. 3 Dependence of the current couple (I , I') on the potential scan rate in different concentration of sulfuric acid solutions

变了反应的速度。

2.2 PMo_{12} 修饰电极在硫酸溶液中的稳定性

修饰电极的稳定性是通过循环伏安扫描后峰电流的减少值来衡量的。由图4可以看出经过100次扫描后, PMo_{12} 的峰电流值仅降低了7.21%,这表明 PMo_{12} 修饰电极具有很好的稳定性。

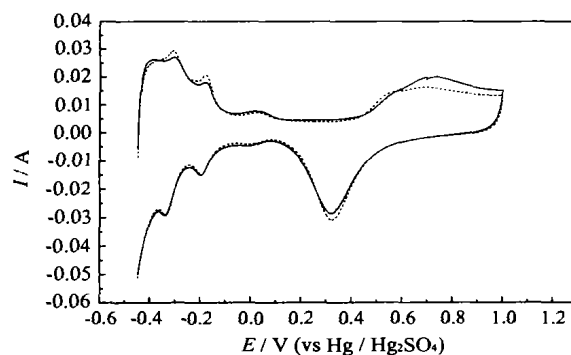


图4 PMo_{12} 修饰电极在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的不同扫描次数的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the PMo_{12} modified electrode in $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution, the solid line is the first scan, the dash line is the 101st scan, scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

2.3 PMo_{12} 修饰电极对甲醇氧化的电催化作用

图5为甲醇在未修饰(1#)与 PMo_{12} 修饰 Pt/Pt 电极(3#)上的循环伏安曲线。由图5可见,在电位正扫方向上,1#电极在 0.461 V 处可观察到一个甲醇的氧化峰,峰电流为 0.418 A ,3#电极在 0.457 V 处可观察到一个甲醇的氧化峰,峰电位值略低于1#电极,但峰电流却高出很多,为 0.707 A ,是未修饰电极的1.7倍。这表明 PMo_{12} 修饰 Pt/Pt 电极的活性明

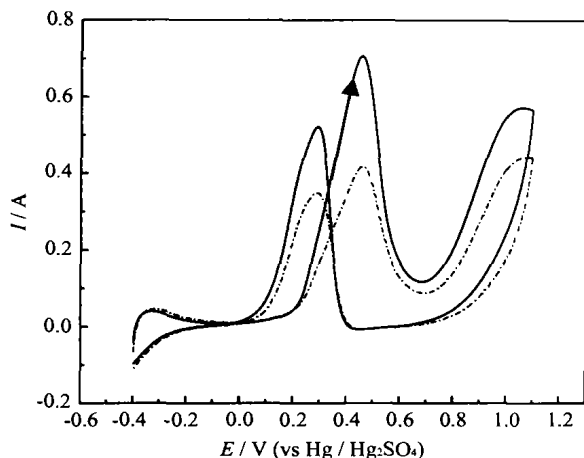


图 5 未修饰与 PMO_{12} 修饰 Pt/Pt 电极电催化氧化甲醇的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ at 3# PMO_{12} modified electrode (solid line) and 1# Pt/Pt electrode (dash line) in $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

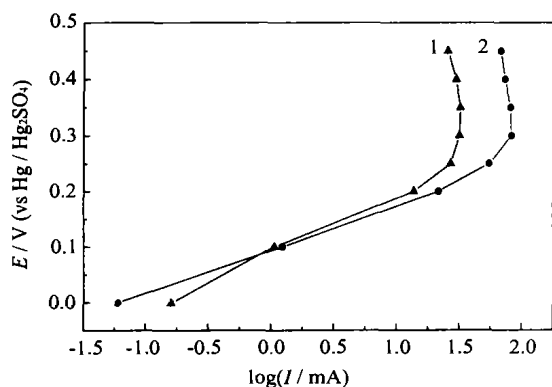


图 6 未修饰与 PMO_{12} 修饰 Pt/Pt 电极电催化氧化甲醇的稳态极化曲线

Fig. 6 Steady polarization plot of PMO_{12} modified electrode and Pt/Pt electrode, the concentration of methanol is $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the concentration of sulfuric acid is $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

显高于未修饰的 Pt/Pt 电极。而且该曲线是经过 10 余次扫描后的循环伏安曲线, 继续循环扫描, 曲线基本不变, 说明该电极对甲醇的氧化具有很好的稳定性。

图 6 为未修饰 (1# 电极) 与 PMO_{12} 修饰 Pt/Pt 电极 (3# 电极) 在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中电催化氧化甲醇 (甲醇浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的稳态极化曲线。从图 6 可以看出, 并且当电位高于 0.1 V 时修饰电极对甲醇电氧化的催化作用明显优于未修饰电极, 但是在电位低于 0.1 V 时未修饰电极优于修饰电

极。由于吸附在电极表面的 PMO_{12} 在 $(-0.06 \sim 0.15 \text{ V})$ 电位范围内可以发生氧化还原反应 (1), 当电位高于 0.1 V 时修饰在电极表面的 PMO_{12} 中的大多数 Mo 原子是以高价态 (+6) 的形式存在, 而电位低于 0.1 V 时 PMO_{12} 中多数 Mo 原子是以较低价态如 +5 价存在, 而从这个稳态极化曲线可以明显看出当电极电位高于 0.1 V 时, 该电极对甲醇的氧化表现出很好催化性能, 由此可得出结论: 含有较多高价态 Mo 的 PMO_{12} 对甲醇的电氧化有较好的催化作用。图 6 说明了溶液中的杂多阴离子是通过吸附到电极表面后才对甲醇的电氧化起促进作用的, 并且这种促进作用很可能是由高价态的 Mo 原子引起的。

2.4 对 PMO_{12} 修饰电极抗毒化作用及活性的评价

铂基电极氧化甲醇时, 由于 CO 中毒使甲醇在电极上的氧化电流随着时间的延长而降低, 电极中毒得越严重, 电流降得越多。为了得到修饰电极是否改善铂基催化剂电氧化甲醇时的催化剂中毒现象, 对不同电位下 $I-t$ 曲线进行处理, 将初始电流减去稳态电流 ($I-t$ 曲线中时间取 180s 时的电流值) 再

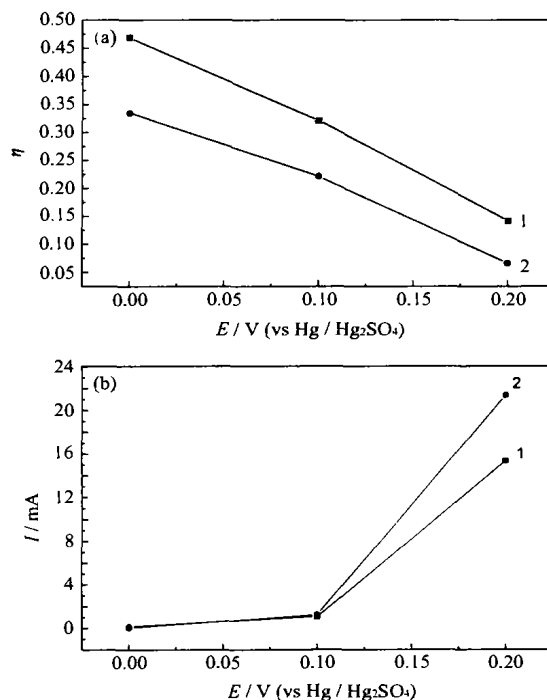


图 7 3# PMO_{12} 修饰电极与 1# 未修饰电极的电流降百分比 (η) 比较图 (a) 和稳态电流比较图 (b)

Fig. 7 Comparison plot of the current drop percentage η (a) and the comparison plot of steady current (b)

1: 1# unmodified electrode

2: 3# PMO_{12} modified electrode

除以初始电流得到一个电流降的百分比 (η), 考虑到双电层充放电的影响, 选 20s 时的电流为初始电流, 则 $\eta = (I_{180} - I_{20}) / I_{20}$, 如图 7(a) 所示。从图中可明显看出, 经过 PMo_{12} 修饰电极的电流降的百分比比较小, 说明此电极中毒现象较小。图 7(b) 为 1#、3# 电极分别恒电位在 0V、0.1V、0.2V 时 $I-t$ 曲线稳态电流的比较图, 由图 7(b) 可看出, 相同电位下经过 PMo_{12} 修饰电极的稳态电流值较未修饰电极高, 说明该修饰电极对甲醇氧化的活性较高。 PMo_{12} 修饰电极可明显改善铂基电极电氧化甲醇时的催化剂中毒现象, 并且对甲醇的氧化具有较高的活性。

3 结 论

(1) 尽管磷钼酸具有较大的分子尺寸, 但在 Pt/Pt 电极上仍能发生吸附作用。

(2) 硫酸溶液中 PMo_{12} 修饰 Pt/Pt 电极在 0.02V 出现一对氧化还原峰, 根据实验和文献推测出了其反应式。

(3) 磷钼酸修饰电极在一定电位范围内促进了甲醇的电催化氧化, 改善了铂基电极氧化甲醇时的中毒现象, 起这种促进作用的活性粒子可能是含高价态 Mo 的杂多化合物。

(4) 磷钼酸修饰电极具有较好的稳定性。

参 考 文 献

- [1] HOU Zhong-Jun(侯中军), YU Hong-Mei(俞红梅), YI Bao-Lian(衣宝廉), HAN Ming(韩 明) *Dianhuaxue (Electrochemistry)*, **2000**, **6**(4), 379.
- [2] Shukla A. K., Ravikumar M. K., Arico A. S. et al *J. Appl. Electrochem.*, **1995**, **389**, 528.
- [3] Shen P. K., Chen K. Y., Tseung A. C. C. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, **389**, 223.
- [4] ZHANG Xiu-Mei(张秀媚), WANG Wei-Qing(王为清), CHENG Long(程 龙) *Harbin Gongcheng Daxue Xuebao (Journal of Harbin Engineering University)*, **1999**, **20**, 74.
- [5] Keita B., Girard F., Nadjo L. *Journal of Electroanal. Chem.*, **2001**, **508**, 70.
- [6] Arico A. S., Kim H., Shukla A. K., Ravikumar M. K., Giordano N. *Electrochim. Acta*, **1994**, **39**, 691.
- [7] Arico A. S., Modica E., Ferrara I., Artonucci V. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, **28**, 881.
- [8] XIN Xiao-Dan, DONG Shao-Jun *Electrochimica Acta*, **1995**, **40**, 2785.
- [9] WANG Bao-Xing, DONG Shao-Jun *Electrochimica Acta*, **1996**, **41**, 895.
- [10] JIN Li-Tong(金利通) et al *Chemically Modified Electrode (化学修饰电极)*, Changchun: East China Normal University Publishing House, **1992**, p170.

Electrochemical Behavior of Phosphomolybdic Acid Modified Platinum Electrode and Its Electrocatalysis Effect to Methanol Oxidation

WEI Jie^{*1} YANG Hong¹ YANG Yu-Guang² ZHANG Zhong-Lin²

(¹ Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(² Guizhou Aerospace Power Science & Tech. Co. LTD, Zunyi 563003)

The PMo_{12} modified Pt/Pt electrode was prepared and the electrochemical behavior of this modified electrode was studied by cyclic voltammetry. The result shows that: Phosphomolybdic acid can be adsorbed on the Pt/Pt electrode, although it is a large molecule. Because of the adsorption of PMo_{12} on the surface of the electrode, the charge quantity of hydrogen and oxygen area decreases and a pair of the oxidation-reduction peaks was observed at 0.02V.

The electrooxidation of methanol was studied on PMo_{12} modified Pt/Pt electrode by steady polarization curves and Cyclic voltammograms. It shows that the PMo_{12} modified Pt/Pt electrode not only have higher activity to methanol oxidation but also can decrease the poison effect of CO on Pt based electrode. It has a better stability.

Keywords: phosphomolybdic acid electrocatalysis modified electrode methanol oxidation