

文章编号 1000-5013(2005)04-0436-03

磷钼酸化学修饰电极用于亚磷酸盐电化学合成

倪海霞 崔 磊 王维德 赵 鹏

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 利用磷钼酸化学修饰电极的电催化性能, 研究将亚磷酸盐通过电化学反应转变为次磷酸盐. 通过循环伏安扫描分析, 研究磷钼酸修饰电极的电催化特性. 研究表明, 磷钼酸修饰电极 H_2PO_3^- 还原为 H_2PO_2^- 具有明显的催化作用. 在研究循环伏安法的基础上, 以镍板为阳极, 磷钼酸修饰电极为阴极, 在一定条件下进行亚磷酸盐电解还原成次磷酸盐的实验. 实验结果表明, 阴极室亚磷酸盐在一定程度上被转化为次磷酸盐, 但是由于受电解电压的制约, 转化率较低.

关键词 化学修饰电极, 亚磷酸盐, 次磷酸盐, 磷钼酸

中图分类号 TQ 150.1; TQ 126.3⁺5

文献标识码 A

电化学反应具有污染少、产物收率和纯度高、工艺流程较短、反应条件温和等优点. 近 20 年来, 国内外都在加紧电化学反应研究和技术开发^[1,2]. 化学修饰电极是通过化学修饰的方法, 在电极表面进行分子设计, 将具有优良化学性质的物质固定在电极表面, 赋予电极某种特定的化学和电学性质, 以便高选择性地实现所期望的反应^[3~6]. 本文利用磷钼酸化学修饰电极的电催化性, 将亚磷酸盐通过电化学反应转变为次磷酸盐.

1 磷钼酸修饰电极制备和电催化特性

1.1 实验材料和方法

实验以 Pt 为辅助电极, 磷钼酸薄膜修饰电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极进行循环伏安扫描. CHI800 电化学分析仪接收 3 个电极的电压和电流信号后, 经数模转换, 输送到计算机并显示出电流和电压关系的循环伏安曲线图(CV 图).

1.2 电极制备

1.2.1 电极预处理与活化 先将石墨基体电极在 4 # 金相砂纸上打磨, 用二次蒸馏水冲洗干净后, 分别用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液、1 : 1 硝酸、丙酮及二次蒸馏水中浸泡 10 min. 然后, 将处理过的石墨基体电极作为工作电极, 插入 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸水溶液中, 在 $+0.8 \sim -0.3 \text{ V}$ 电位区间内循环扫描 5 min, 取出电极, 用二次蒸馏水冲洗后待用.

1.2.2 磷钼酸薄膜修饰电极的制备 将预处理过的石墨基体电极作为工作电极, 放入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷钼酸 ($\text{H}_7[\text{P}(\text{MoO}_4)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 溶液中, 在 $+0.8 \sim -0.3 \text{ V}$ 电位区间内循环扫描 10 周. 扫描速率为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 灵敏度为 0.001. 扫描完毕后取出电极, 用蒸馏水冲洗即可得磷钼杂多酸修饰电极.

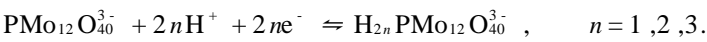
1.3 磷钼酸修饰电极的电催化特性

将磷钼酸修饰电极放置在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液中进行循环伏安曲线扫描(CV 图), 如图 1 所示. 由图 1 可以看到, 在 $-0.1 \sim 0.4 \text{ V}$ 间出现了 3 对可逆性很好的稳定的氧化还原峰. 峰电位分别是, $E_{\text{pc1}} = 0.358 \text{ V}$, $E_{\text{pc2}} = 0.203 \text{ V}$, $E_{\text{pc3}} = -0.015 \text{ V}$; $E_{\text{pa1}} = 0.387 \text{ V}$, $E_{\text{pa2}} = 0.230 \text{ V}$, $E_{\text{pa3}} = 0.012 \text{ V}$. 这 3 对氧化还原峰的电化学反应方程式可表示为^[7]

收稿日期 2005-05-21

作者简介 倪海霞(1979-), 女, 硕士研究生, 主要从事电化学工程的研究. E-mail: fishfly_1@chinaren.com

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(E0210021); 福建省重点科研基金资助项目(2002H043)



研究表明,磷钼酸修饰电极对 H_2PO_3^- 还原为 H_2PO_2^- 具有明显的催化作用,其还原作用伴随着质子的参与.实验还表明,磷钼酸薄膜在酸性介质中有较好的稳定性,因此实验研究应在酸性条件下进行.图 2,3 分别为空白电极和磷钼酸修饰电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸和 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚磷酸钠溶液中,进行循环伏安扫描所得的 CV 图.由图 2 可以看到,在 $+0.2\sim-0.7\text{ V}$ 电位区间内没有出现峰电流;当电位低于 -0.7 V 后,产生还原峰.观察还发现,此时电极表面有大量气泡产生,可以判断此现象为析氢现象.由图 3 可看到,在 $E_{\text{pc}}=-0.323\text{ V}$ 有一个很大的还原峰.电极反应



的标准电极电位为 $E^{\circ}=-0.499\text{ V}$,本实验所用的参比电极为饱和甘汞电极,其电极电位为 $+241\text{ mV}$,则标准电极电位 $E_{\text{pc}}=-258\text{ mV}$.考虑到浓度和过电位的影响,可以推测该还原峰的电极反应即为反应式(1).下面将通过实际电解过程的溶液组成分析作进一步证实.磷钼酸修饰电极对 H_2PO_3^- 的还原作用可表示为

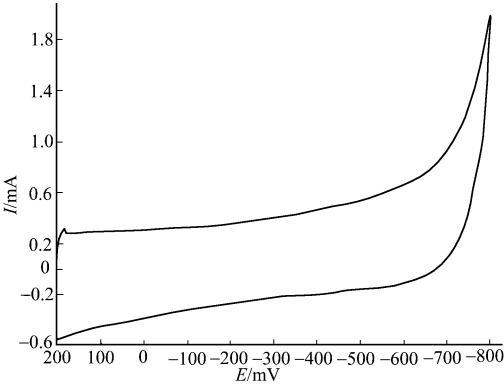


图 2 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸和 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚磷酸钠溶液中空白电极 CV 图

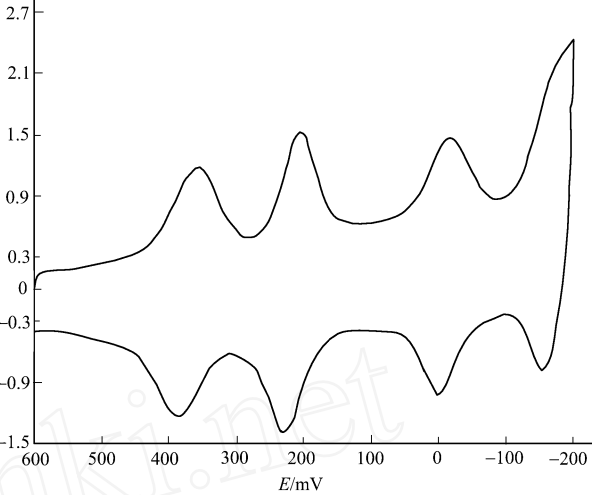


图 1 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中修饰电极的 CV 图

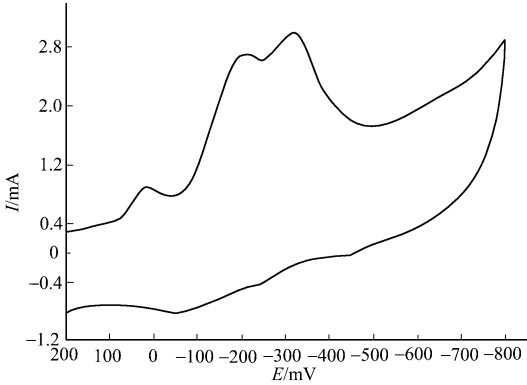
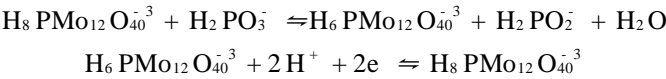


图 3 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸和 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚磷酸钠溶液中修饰电极 CV 图



由图 3 还可看到,在电位 0.013 V 处出现一小峰,这可能是磷钼酸自身少量还原引起的.实验发现,磷钼酸修饰电极具有较好的稳定性.在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中经过 50 次 CV 扫描后,磷钼酸的峰电流值仅降低了 7.21% .

2 电解实验

以镍板为阳极,磷钼酸修饰电极为阴极,在一定条件下进行亚磷酸盐电解还原成次磷酸盐的实验.实验装置如图 4 所示.为防止阳极电解产生的镍离子移动到阴极还原为金属镍,电解槽由阴离子交换膜隔成阴极室和阳极室两部分.将磷钼酸修饰电极和镍电极分别置于阴极室和阳极室中,阳极室溶液为一定浓度的硫酸溶液,阴极室溶液为一定浓度的硫酸和亚磷酸盐溶液.在设定的电解电压(电压的大小以不产生明显的析氢现象为原则)下进行电解实验,并对电解液进行取样分析,根据电解液的组成及其变化分析判断电解结果.磷钼酸修饰电极对亚磷酸盐的电解转化实验,结果为阴极室次磷酸盐为 $0.0963\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,阴极室亚磷酸盐为 $2.7349\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,阳极室次磷酸盐为 $0.0035\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,阳极室亚磷酸

盐为 $0.1666 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 实验的铅电极面积为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$, 电解电压为 0.5 V , 温度为 30°C , 硫酸的浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 总磷量为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电解时间为 2 h . 阴极室次磷酸盐浓度从开始的 0 增加到 $0.0963 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结果表明, 在一定条件下, 通过电化学合成方法可使亚磷酸盐在一定程度上转化为次磷酸盐. 但是在目前的实验条件下, 转化率较低, 还远远达不到工业生产的要求. 转化率较低的原因, 主要是受电解电压的制约. 在正常电解条件下, 电解电压必须大于各种组分实际浓度下的原电池电动势、可逆和由阳极、阴极过电位形成的不可逆电势 $E_{\text{不可逆}}$, 以及电解池电阻引起的电位降 $E_{\text{电阻}}$ 3 项之和. 随着电解的不断进行, 阴极室中 $[\text{H}_2\text{PO}_3^-]$ 在增加, $[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ 在减小, 使得 $[\text{H}_2\text{PO}_3^-]/[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ 在增大, 导致 $E_{\text{不可逆}}$ 可逆增大. 当 $[\text{H}_2\text{PO}_3^-]/[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ 增大到使得电解电压等于上述 3 项之和时, 达到了平衡, 相应的 $[\text{H}_2\text{PO}_3^-]$ 和 $[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ 不再变化 (假如不透过隔膜). 因此, 要提高转化率, 必须提高电解电压, 但是电解电压的增加受到限制, 当电解电压增加到超过析氢电位时, 就会产生析氢现象.

3 结束语

本文利用磷钼酸化学修饰电极的电催化性能, 通过电化学合成将亚磷酸盐转变为次磷酸盐. 循环伏安法研究表明, 磷钼酸修饰电极 H_2PO_3^- 还原为 H_2PO_2^- 具有明显的催化作用. 实际的电解实验结果表明, 阴极室亚磷酸盐确实在一定程度上被转化为次磷酸盐, 但是转化率低. 如何在较高的电解电压下进行电解能够避免析氢现象, 有待继续深入研究.

参 考 文 献

- 1 马淳安. 有机电化学合成导论[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 4~5
- 2 黄培强, 高景星. 绿色合成——一个逐步形成的学科前沿[J]. 化学进展, 1998, 10(3): 265~272
- 3 姚长斌, 景丽洁, 宫柏艳, 等. 化学修饰电极应用研究进展[J]. 河南化工, 2002, (2): 5~8
- 4 邱东方, 赵茜, 陈会香. 我国化学修饰电极研究概况[J]. 南都学坛, 1998, 18(3): 68~73
- 5 李喜仁. 化学修饰电极在环境监测中的应用[J]. 中国环境监测, 2000, 16(2): 20~22
- 6 杨辉, 卢文庆. 应用电化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 34~37
- 7 金利通, 刘彤, 孙星炎, 等. 磷钼杂多酸修饰电极催化还原测定与的液相色谱电化学研究[J]. 分析化学, 1993, 21(10): 1117~1121

Applying Molybdophosphate Chemically Modified Electrode to the Electroreduction of Phosphite

Ni Haixia Cui Lei Wang Weide Zhao Peng

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract By applying the electro-catalytic performance of molybdophosphate chemically modified electrode, the authors investigated the conversion of phosphite into hypophosphite by electrochemical/ synthesis and cyclic voltammetry technology based on electrocatalytic characteristic of molybdophosphate chemically modified electrode. Experiments showed remarkable catalytic effect of molybdophosphate modified electrode on the reduction of phosphite into hypophosphite. Based on the study of cyclic voltammetry, the experiments of the conversion of phosphite into hypophosphite was conducted under certain condition by taking nickel plate as anode and molybdophosphate modified electrode as cathode. As shown by results, phosphite in cathodal cell was really converted into hypophosphite to a certain extent but its conversion rate was low due to the confinement of decomposition voltage.

Key words modified electrode, phosphite, hypophosphite, electrolysis

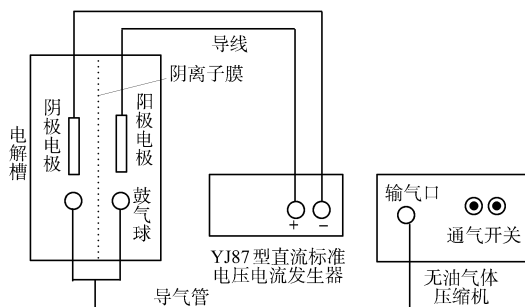


图 4 电解装置图