

Ispitivanje katalitičke aktivnosti teških metala i uticaja ultrazvuka na elektrohemijsku oksidaciju metanske kiseline na Pt/RuO₂ elektrodama

Cilj ovog rada je ispitivanje katalitičke aktivnosti teških metala, uticaja ultrazvuka i određivanje najefikasnijeg katalizatora za elektrohemijsku oksidaciju metanske kiseline na Pt/RuO₂ elektrodama. Kao radne elektrode korišćene su modifikovane platinske elektrode jer su prethodna istraživanja pokazala da se pomoću njih ostvaruje bolji katalitički efekat. Za ispitivanje korišćena je metoda direct current voltometrije (voltometrija jednosmerne struje), u prisustvu i bez prisustva ultrazvuka. Formiranje adatoms Bi, Cu, Pb, Sn i Mo omogućeno je dodavanjem rastvora njihovih soli Bi(NO₃)₃, CuCl₂, PbCl₂, SnCl₂ i (NH₄)₆Mo₇O₂₄ u osnovni elektrolit, u rasponu koncentracija od 10⁻³ do 10⁻⁵ mol/L. Dejstvo ultrazvuka praćeno je potapanjem sistema sa radnom i pomoćnom elektrodom u ultrazvučno kupatilo. Svi korišćeni metali pokazali su najbolji katalitički uticaj pri koncentraciji od 10⁻⁴ mol/L. Najbolju katalitičku aktivnost pokazuje kalaj, što se manifestuje je prvim strujnim skokom na nižem potencijalu nego kod ostalih korišćenih metala. Najmanji katalitički efekat ima bakar, što je posledica formiranja oksidne čestice na visokim potencijalima.

Uvod

Gorivne ćelije su hemijski izvori u kojima se vrši direktna konverzija hemijske u električnu energiju. Prednost direktne konverzije je visok stepen iskorišćenja energije, pri čemu ne dolazi do zagađenja čovekove okoline. Kao gorivo koristi se vodonik ili neke druge supstance pogodne za elektrodnu oksidaciju, kao što su metanol, metanal i metanska kiselina. To su goriva velikog energetskog kapaciteta za gorivne ćelije, pogodne za transport i skladištenje, a lako se dobijaju iz biomase. Metanska kiselina nastaje kao međuprodukt oksidacije metanola i metanala na platinskim elektrodama u kiseloj sredini, zbog čega je oksidacija metanske kiseline na platini predmet ispitivanja mnogih istraživača (Spasojević *et al.* 1980).

Najveći problem u razvoju gorivnih ćelija je pronalaženje katalizatora dobre korozivne stabilnosti i velike katalitičke aktivnosti za elektrohemijsku oksidaciju goriva. U prethodnim istraživanjima na gorivnim ćelijama korišćeni su katalizatori od čiste platine. Cena platine je izuzetno visoka, a

Irena Slijepčević
(1990), Čačak,
Dobračina 1, učenica
3. razreda Gimnazije
u Čačku

Nikola Lijeskić (1990),
Čačak, Braće Novičića
11, učenik 4. razreda
Medicinska škole u
Čačku

osim toga početna struja oksidacije goriva naglo opada jer se na površini formiraju čvrsto adsorbovane čestice katalitičkog otrova koje blokiraju površinske atome platine i time uslovljavaju gubitak prvobitnih katalitičkih svojstava.

Platina modifikovana sa rutenijum (IV) oksidom ima bolju katalitičku aktivnost za oksidaciju nižih alkohola i organskih kiselina od čiste platine (Ribić-Zelenović *et al.* 1995). U prethodnim istraživanjima (Ribić-Zelenović *et al.* 1994, 1995) depozicijom adsorbovanih atoma (adatoms) Bi i Pb na potencijalima pozitivnijim od reverzibilnog povećana su katalitička svojstva platine. Poznato je i da ultrazvuk u elektrohemijским sistemima značajno utiče na procese koji se odigravaju unutar sistema, kao što su: povećanje pokretljivosti prisutnih vrsta i ubrzavanje transporta mase (Holt *et al.* 2001), zatim menjanje koncentracionih gradijenata, kontinualno aktiviranje površine, čišćenje površine elektrode i uticaj na desorpciju nastalih reakcionih proizvoda (Suslick 1989).

Cilj ovog rada je ispitivanje katalitičke aktivnosti teških metala, uticaja ultrazvuka i određivanje najefikasnijeg katalizatora za elektrohemijšku oksidaciju metanske kiseline na Pt/RuO₂ elektrodama.

Teorijske osnove

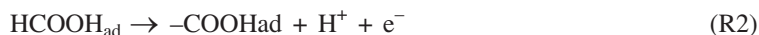
Elektrohemijška oksidacija HCOOH

Metodom ciklične voltametrije utvrđeno je da se reakcija elektrohemijške oksidacije HCOOH na Pt/RuO₂ elektrodama odvija po sledećem mehanizmu (Ribić-Zelenović *et al.* 1994):

Reakcija započinje adsorpcijom:



Adsorbovani molekuli HCOOH_{ad} se potom dehidrogenizuju:



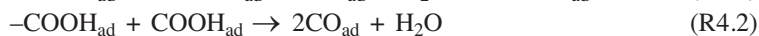
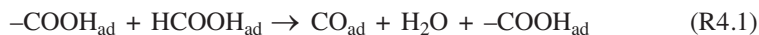
Adradikal -COOH_{ad} je slabo vezan za površinu Pt. Vrlo je reaktivan i reaguje dalje na dva načina. Prvi način predstavlja glavni reakcioni put po kome se -COOH_{ad} oksiduje do CO₂:



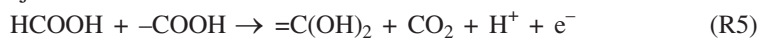
Po drugom paralelnom reakcionom putu čestica -COOH_{ad} u vodoničnoj oblasti, najverovatnije, reaguje sa vodonikom koji je adsorbovan na površini elektrode (H_{ad}) formirajući CO_{ad} i H₂O:



U dvoslojnoj oblasti gde ne postoji H_{ad}, katalitički otrov (čestice CO_{ad}) nastaje reakcijama:



Čestice CO_{ad} su jako vezane za elektrodnu površinu. Sporednim putem nastaju čestice vezane slabim dvostrukim vezama $=\text{C}(\text{OH})_2$ prema reakciji:



Oksi čestice, najverovatnije Pt-OH koje se na tim potencijalima formiraju na slobodnim Pt atomima i oksidišu čestice otrova:



Zbog formiranja oksid-čestica na nižim potencijalima od platine mnogi teški metali mogli bi imati katalitički efekat za reakciju elektrohemijske oksidacije HCOOH (Ribić-Zelenović *et al.* 1995). Zbog nižih elektrodnih potencijala koji se nalaze u opsezima pozitivnijim od reverzibilnog za elektrohemijsku oksidaciju HCOOH (-0.2 do 1.8 V), za rad su korišćeni: Cu ($E = +0.34$ V), Pb ($E = -0.13$ V), Mo ($E = -1.05$ V), Sn ($E = -0.14$ V) i Bi ($E = +0.32$ V).

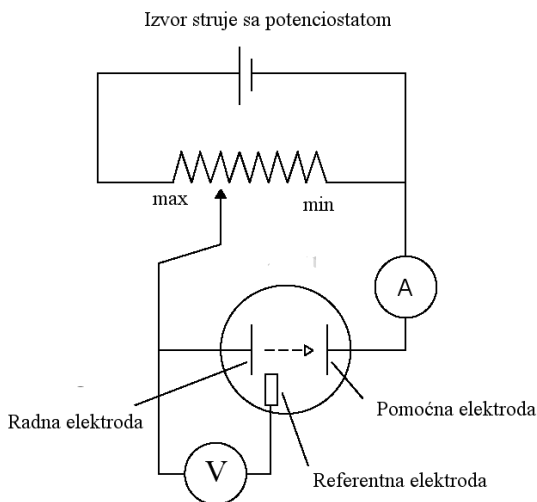
Ultrazvuk

Ultrazvuk koji se koristi u hemiji ima frekvenciju od 20 do 100 kHz. Zbog talasne dužine on ne deluje direktno na molekule već izaziva kavitacije u male i izrazito nestabilne mehure (unutar kojih je vazduh ili skoro idealni vakuum, i oni izazivaju jaču imploziju koja je važna za čišćenje elektroda) u tečnosti. Kavitacije koje se formiraju pod dejstvom ultrazvuka rastu do kritične veličine koja zavisi od frekvencije primenjenog ultrazvuka, a zatim naglo implodiraju dovodeći do ekstremnih vrednosti pritiska (nekoliko stotina atmosfera) i temperature (5500°C za gas u kavitaciji, odnosno 2100°C za tečnost oko kavitacije).

Ako je kavitacija formirana na površini čvrste faze uronjene u tečnost, implozija kavitacije nije simetrična i u ovom slučaju dolazi do formiranja mlaza tečnosti usmerenog ka površini čvrste faze koji se kreće brzinom od oko 400 km/h. Kao krajnji rezultat ponovo dolazi do lokalnog zagrevanja i visoke vrednosti pritiska. Na opisan način pod dejstvom ultrazvuka dolazi do čišćenja površina elektroda (Suslick 1989). Pretpostavljeno je da će čestice otrova biti uklonjene i omogućena veća površina za odvijanje reakcije.

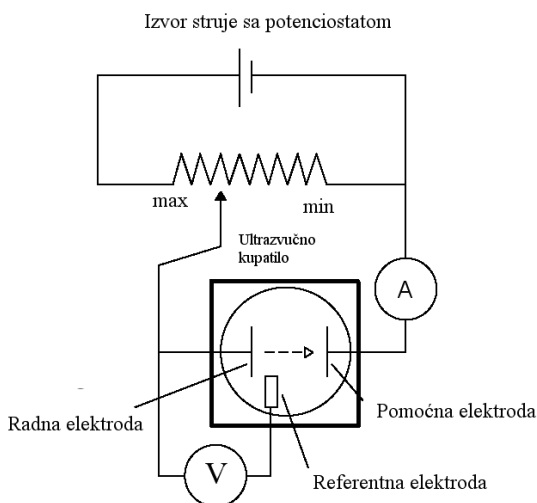
Ekspiriment

Tokom elektrohemijskih merenja korišćeno je standardno električno kolo sastavljeno od izvora struje sa potencijostatom (Voltcraft universal



Slika 1.
Šema aparature korišćene tokom prvog dela eksperimenta

Figure 1.
Scheme of equipment used in the first part of the experiment



Slika 2.
Šema aparature korišćene tokom drugog dela eksperimenta

Figure 2.
Scheme of equipment used in the second part of the experiment

system MS-9150), voltmetra (Voltcraft 1015B) i digitalnog ampermetra (DT-8300 Digital Multimeter) (slika 1).

Kao radna elektroda korišćena je platinska pločica modifikovana rutenijum (IV)-oksidom. Kontraelektroda bila je žica od čiste platine. Kao referentna elektroda upotrebljena je zasićena kalomelova elektroda. Rastvori su pripremani rastvaranjem p.a. reagenasa u destilovanoj vodi. Kao osnovni elektrolit korišćena je H_2SO_4 (p.a. Merck) koncentracije 0.5 mol/L, u koju je dodavana čista HCOOH (98-100% p.a. Merck) do koncentracije 0.1 mol/L. Formiranje adatoms Bi, Cu, Pb, Sn i Mo omogućeno je dodavanjem rastvora njihovih soli $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (p.a. Laphoma Skoplje), CuCl_2 (p.a. Kemika Zagreb), PbCl_2 (p.a. Kemika Zagreb), SnCl_2 (p.a. kemika

Zagreb) i $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (p.a. Kemika Zagreb) u osnovni elektrolit u rasponu koncentracija od 10^{-3} do 10^{-5} mol/L. Radi praćenja dejstva ultrazvuka, sistem sa radnom i pomoćnom elektrodom potopljen je u ultrazvučno kupatilo bez narušavanja geometrije aparature tj. bez promene položaja elektroda u rastvoru.

Rezultati

Katalitičko dejstvo teških metala

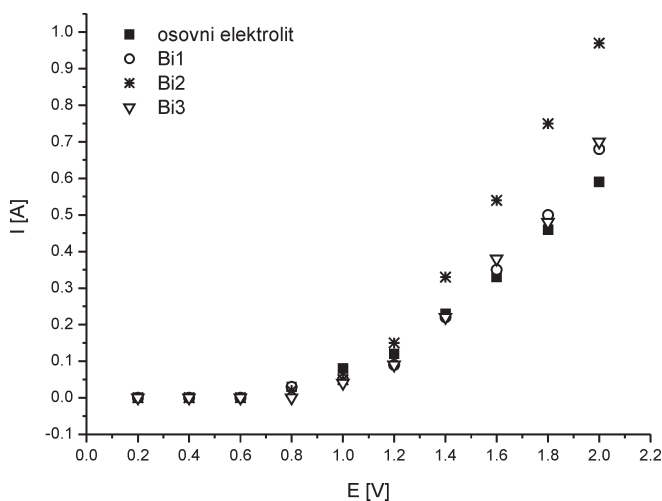
Na graficima (slike 3 – 8) prikazani su snimci osnovnog elektrolita sa dodatkom rastvora odgovarajućih jona teških metala.

1. Bi^{+3} i Cu^{+2} joni. Dobijeni rezultati pokazuju da sa porastom koncentracije Bi^{+3} raste katalitička aktivnost elektrode za oksidaciju HCOOH . Pri koncentracijama većim od 10^{-3} mol/L katalitička aktivnost opada (slika 3). Prvi porast struje pri koncentraciji bizmuta od 10^{-4} mol/L u odnosu na osnovni elektrolit iznosi 0.11 A. Zabeležen je pri naponu od 1.4 V i eksponencijalno raste sa porastom napona do potencijala od 2 V.

Prema rezultatima prikazanim na slici 4, primećeno je da adatom bakra nema ozbiljniji katalitički efekat koji se može detektovati korišćenom metodom. Pri porastu napona bakar neznatno utiče na povećanje struje.

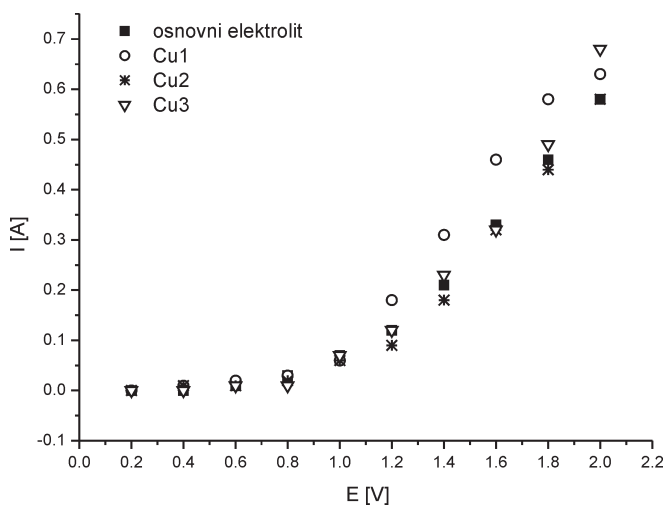
Redoks potencijali ovih metala ne razlikuju se značajno, međutim katalitičko svojstvo bakra je znatno slabije od katalitičkog dejstva bizmuta.

2. $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ joni. Najbolju katalitičku aktivnost ispoljava adatom molibdena deponovan u koncentraciji 10^{-4} mol/L (slika 5). Prvi porast jačine struje zabeležen je pri naponu od 1.2 V i iznosi 0.02 A. Jačina struje eksponencijalno raste sa porastom napona do potencijala od 2 V.



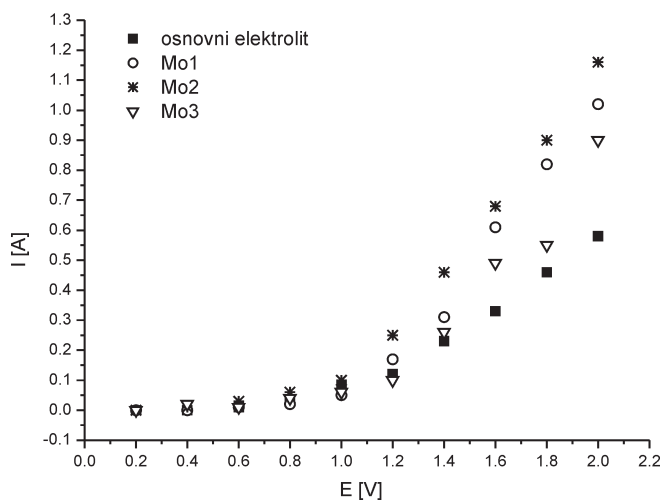
Slika 3.
Osnovni elektrolit sa dodatkom Bi^{+3} jona,
Bi1 ($c = 10^{-3}$ mol/L),
Bi2 ($c = 10^{-4}$ mol/L),
Bi3 ($c = 10^{-5}$ mol/L)

Figure 3.
Basic electrolyte with solution of Bi^{+3} ions,
Bi1 ($c = 10^{-3}$ mol/L),
Bi2 ($c = 10^{-4}$ mol/L),
Bi3 ($c = 10^{-5}$ mol/L)



Slika 4.
Osnovni elektrolit sa dodatkom Cu^{+2} jona,
Cu1 ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L),
Cu2 ($c = 10^{-4}$ mol/L),
Cu3 ($c = 10^{-5}$ mol/L)

Figure 4.
Basic electrolyte with solution
of Bi^{+3} ions,
Cu1 ($c = 10^{-3}$ mol/L),
Cu2 ($c = 10^{-4}$ mol/L),
Cu3 ($c = 10^{-5}$ mol/L)

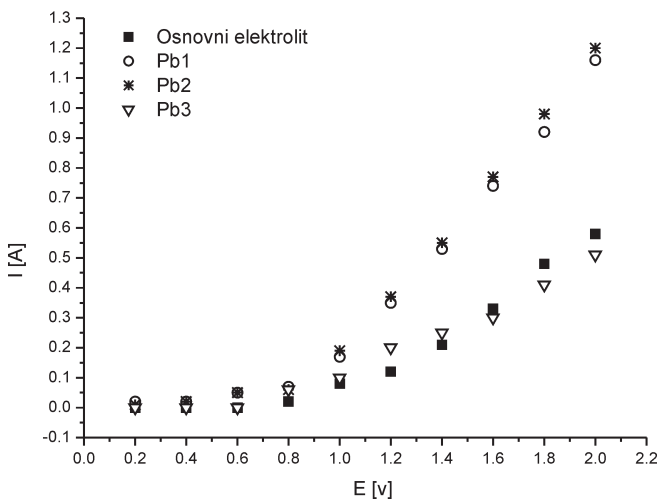


Slika 5.
Osnovni elektrolit sa dodatkom Mo^{+6} jona,
Mo1 ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L),
Mo2 ($c = 10^{-4}$ mol/L),
Mo3 ($c = 10^{-5}$ mol/L)

Figure 5.
Basic electrolyte with solution
of Mo^{+6} ions,
Mo1 ($c = 10^{-3}$ mol/L),
Mo2 ($c = 10^{-4}$ mol/L),
Mo3 ($c = 10^{-5}$ mol/L)

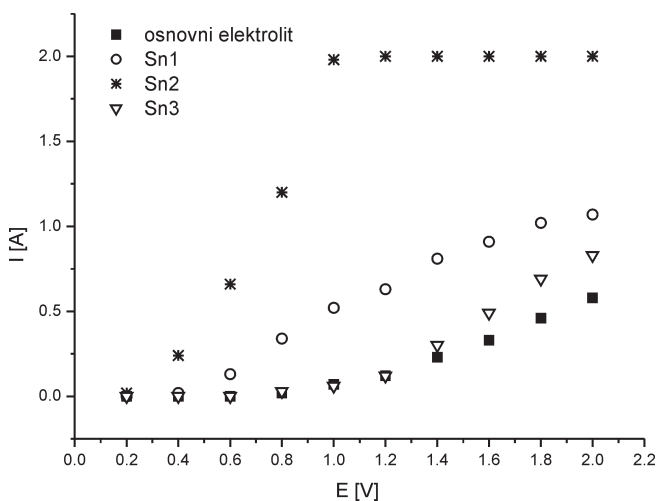
3. Pb^{+2} i Sn^{+2} joni. Na osnovu slike 6 primećeno je da je najbolja katalitićka aktivnost olova pri koncentraciji od 10^{-4} mol/L. Primećeno je da olovo ima dobar katalitićki efekat i pri koncentraciji od 10^{-3} mol/L. Na ovim koncentracijama Pb^{+2} jona prvi porast struje zapažen je na potencijalu od 1 V. Najveći skok struje je 0.11 A ($c = 10^{-4}$ mol/L) i ona dalje eksponencijalno raste sa porastom napona do potencijala od 2 V.

Sa slike 7 vidi se da je pri svim koncentracijama kalaja pokazan izvesni katalitićki efekat. Najveća katalitićka aktivnost postignuta je pri koncentraciji kalaja od 10^{-4} mol/L. Na toj koncentraciji Sn^{+2} jona prvi porast struje je uoćen na potencijalu od 0.4 V i iznosi 0.24 A. Maksimum struje



Slika 6.
Osnovni elektrolit sa dodatkom Pb^{+2} jona,
Pb1 ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L),
Pb2 ($c = 10^{-4}$ mol/L),
Pb3 ($c = 10^{-5}$ mol/L)

Figure 6.
Basic electrolyte with solution of Pb^{+2} ions,
Pb1 ($c = 10^{-3}$ mol/L),
Pb2 ($c = 10^{-4}$ mol/L),
Pb3 ($c = 10^{-5}$ mol/L)

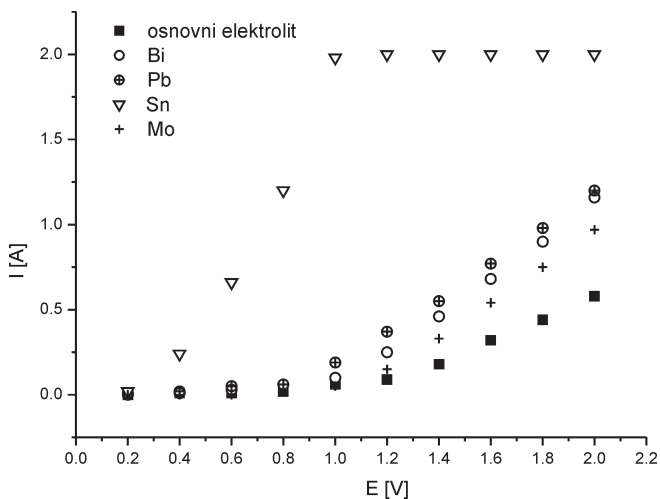


Slika 7.
Osnovni elektrolit sa dodatkom Sn^{+2} jona,
Sn1 ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L),
Sn2 ($c = 10^{-4}$ mol/L),
Sn3 ($c = 10^{-5}$ mol/L)

Figure 7.
Basic electrolyte with solution of Sn^{+2} ions,
Sn1 ($c = 10^{-3}$ mol/L),
Sn2 ($c = 10^{-4}$ mol/L),
Sn3 ($c = 10^{-5}$ mol/L)

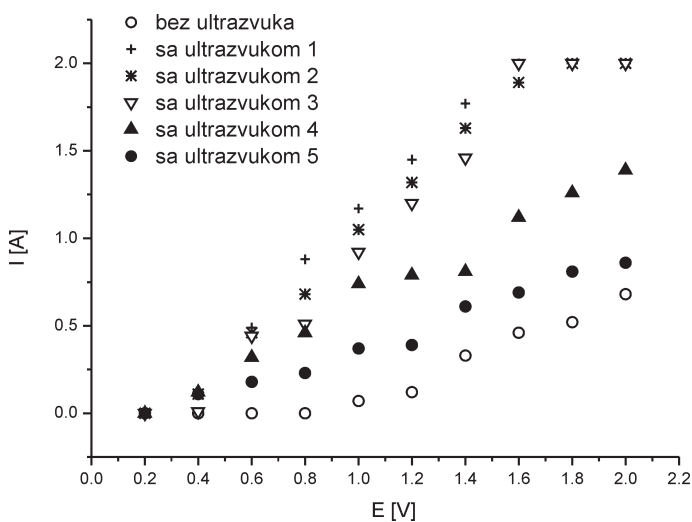
(2 A) je postignut na naponu od 1 V. Prvi strujni skok od 0.13 A zabeležen je pri naponu od 0.6 V ($c = 10^{-3}$ mol/L). Koncentracija Sn^{+2} jona od 10^{-5} mol/L utiče na povećanje katalitičke aktivnosti. Prvi skok jačine struje javlja se pri naponu od 1.4 V i iznosi 0.07 A.

Analizom grafika sa slika 3 – 8 utvrđeno je da najbolji katalitički efekat za reakciju elektrohemijske oksidacije HCOOH pokazuje Sn. Prvi skok struje javlja se na najnižem potencijalu (0.4 V). Nešto manji porast jačine struje, odnosno katalitički efekat zapaža se kod elektrode modifikovane atomima Pb. Mo i Bi pokazuju slična katalitička svojstva, koja su daleko slabija od svojstava Pb i Sn.



Slika 8.
Optimalne vrednosti osnovnog elektrolita, Bi^{+3} , Cu^{+2} , Mo^{+7} , Pb^{+2} i Sn^{+2} jona

Figure 8.
Optimal values of basic electrolyte, Bi^{+3} , Cu^{+2} , Mo^{+7} , Pb^{+2} i Sn^{+2} ions



Slika 9.
Elektrohemijski sistem sa osnovnim elektrolitom i metanskom kiselinom izlagan dejstvu ultrazvuka: 1 – 5 min, 2 – 10 min, 3 – 15 min, 4 – 20 min, 5 – 25 min i bez dejstva ultrazvuka.

Figure 9.
Electrochemical system of basic electrolyte and formic acid exposed to the influence of ultrasound: 1 – during 5 minutes, 2 – 10 minutes, 3 – 15 minutes, 4 – 20 minutes, 5 – 25 minutes and without influence of ultrasound.

Uticaj ultrazvuka

Sa slike 9 uočava se da ultrazvuk svojim dejstvom dovodi do povećanja jačine struje. To je posledica njegovog evidentno jakog uticaja na površinu elektrode koja se na taj način čisti od čestica katalitičkog otrova. Naknadno opadanje struje pri četvrtom i petom merenju posledica je oštećenja RuO_2 prevlake izazvanjem delovanjem ultrazvuka.

Diskusija

Uticao težkih metala

Analizom rezultata predstavljenih na slikama 3 – 8 utvrđeno je da je depozicijom težkih metala došlo do poboljšanja katalitičkih svojstava modifikovane platinske elektrode. Sa slika 7 i 8 uočava se da kalaj ima najbolje katalitičko dejstvo. Bizmut, molibden i olovo takođe poseduju spomenuta svojstva. Bakar je pokazao slabe katalitičke osobine.

Katalitički efekat adatomska težkih metala može se opisati sledećim procesima:

- smanjuju adsorpciju vodonika na platini i time sprečavaju reakciju formiranja glavnog katalitičkog otrova CO_{ad} (reakcija R3.1)
- efektom 'trećeg tela' sprečavaju adsorpciju intermedijera koji zahvataju dva ili više susednih slobodnih Pt atoma za svoju adsorpciju (Spasojević *et al.* 1980).

Sposobnost formiranja oksidne i oksidno-hidroksidne čestice težkih metala u elektrohemijским sistemima u direktnoj je korelaciji sa njihovim standardnim elektrodnim potencijalima (Viver *et al.* 2000). Stoga se pretpostavlja da korišćeni metali formiraju oksidne i oksidno-hidroksidne čestice na nižim potencijalima po sličnom mehanizmu kao za platinu (reakcija R6). Čestice formirane na površinama težkih metala lakše i brže oksiduju molekule katalitičkog otrova (mehanizam sličan reakciji R7).

Kalaj pokazuje najbolje katalitičke efekte iz sledećih razloga:

- ima najmanji elektrodni potencijal od korišćenih metala pa formira oksidne čestice na najnižim naponima
- oksidne i oksidno-hidroksidne čestice kalaj gradi u dva oksidaciona stanja (Viver *et al.* 2000)
- joni Sn su manjeg prečnika od jona drugih upotrebljivanih metala i ne blokiraju površinu elektrode ni pri većim koncentracijama.

Olovo formira oksidne čestice na skoro istovetnim potencijalima kao i kalaj, ali je jon olova većeg poluprečnika, i obrazuje manji broj oksidacionih stanja od jona kalaja čime se može opravdati slabije katalitičko dejstvo olova u odnosu na kalaj.

Slab katalitički efekat bakra posledica je formiranja oksidne čestice na visokim potencijalima. Bizmut i bakar formiraju oksidne čestice na sličnim potencijalima. Ipak joni bakra imaju oko tri puta manju masu, i manji poluprečnik. Stoga joni bizmuta usled veće inercije zapravo bolje čiste elektrodu od CO_{ad} , jer uleću u turbulentni sloj oko elektrode sličnom brzinom kao i joni bakra.

Ultrazvuk

Prilikom izlaganja sistema dejstvu ultrazvuka u vremenskom periodu od 20 min dolazi do čišćenja površine Pt/RuO₂ od čvrsto vezanih čestica

katalitičkog otrova, što se manifestuje povećanjem jačine struje. Njegovo dejstvo na korišćenoj frekvenciji u dužem vremenskom periodu dovodi do oštećenja površinskog sloja modifikovane elektrode pa se zbog toga verovatno može primenjivati kraći vremenski period, na drugim frekvencijama i isključivo na elektrodama od čiste platine.

Zaključak

Ispitivana je katalitička aktivnost teških metala (Bi, Cu, Mo, Pb i Sn), pri koncentracijama od 10^{-3} do 10^{-5} mol/L, za reakciju oksidacije HCOOH na Pt/RuO₂ elektrodama. Svi korišćeni metali pokazali su najbolji katalitički uticaj pri koncentraciji od 10^{-4} mol/L. Pretpostavljeno je da je koncentracija od 10^{-5} mol/L suviše mala, dok se pri koncentraciji od 10^{-3} mol/L adatomi teških metala deponuju na čitavoj površini platinske elektrode i sprečavaju procese koji se odvijaju na njoj (reakcije 1 – 7).

Adatomski teških metala suzbijaju adsorpciju vodonika, formiraju oksidne čestice na nižim potencijalima i efektom 'trećeg' tela sprečavaju formiranje čestica CO. Najbolju katalitičku aktivnost pokazuje kalaj, što se manifestuje prvim strujnim skokom na nižem potencijalu nego kod ostalih metala. Najmanji katalitički efekat ima bakar, što je posledica formiranja oksidne čestice na visokim potencijalima. Ispitano je i delovanje ultrazvuka na elektrohemijski sistem. Zaključeno je da dejstvo ultrazvuka dovodi do čišćenja elektrodne površine od čestica otrova i do povećanja jačine struje u vremenskom periodu do 15 min. Nakon tog vremenskog intervala prevlaka RuO₂, formirana na površini elektrode, je uništena.

Preporuka za dalji tok istraživanja. Rad bi se mogao dopuniti ispitivanjem dejstva ultrazvuka različitih frekvencija u opsegu od 20 do 30 kHz sa korakom od 50-100 Hz na istovetnim elektrodama. Adsorpcija kalaja i olova, metala koji pokazuju najbolja svojstva bez ultrazvuka, bila bi omogućena dodavanjem rastvora njihovih soli u osnovni elektrolit, čime bi se odredila optimalna frekvencija ultrazvuka za oksidaciju mravlje kiseline na modifikovanim platinskim elektrodama u ovakvim uslovima.

Literatura

- Adžić R. R., Simić D. N., Dražić D. M., Despić A. R. 1975. Recent progress in improving the oxidation of formic acid on high surface area platinum and palladium catalysts: Surface alloying and pH effects, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 65: 587. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **65**: 587
- Bockris J. O'M., Khan S. U. 1993. *Surface electrochemistry*. New York: Plenum
- Filipović I., Lipanović S. 1987. *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga

- Kobayashi K., Chiba A., Minami N. 2000. Effects of ultrasound on both electrolytic and electroless nickel depositions. *Ultrasonics*, **38**: 676.
- Mentus S. 2001. *Elektrohemija*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju
- Ribić-Zelenović L., Spasojević M., Adžić R. 1994. Oksidacija metanola na Pt/RuO₂ prevlakama. U *XXXVI Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd*. Knjiga izvoda radova, str. 213.
- Ribić-Zelenović L., Spasojević M., Adžić R. 1995. Oksidacija metanola na Pt/RuO₂ elektrodama u alkalnim rastvorima. U *XIII Jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji sa međunarodnim učešćem, Vrnjačka Banja*. Knjiga radova, str. 427-430.
- Spasojević M. D., Adžić R. R., Despić A. R. 1980. Electrocatalysis on surfaces modified by foreign metal adatoms: Oxidation of formaldehyde on platinum. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **109**: 261.
- Suslik S. K. 1989. The Chemical effects of ultrasound. *Scientific American*, **260** (2): 80.
- Šušić M. 1980. *Elektrohemija*. Beograd: Naučna knjiga
- Vivier V., Rgis A., Sagon G., Nedelec J-Y., Yu L. T., Cachet-Vivier C. 2001. Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi₂O₃ powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. *Electrochimica Acta*, **46**: 907.

Irena Slijepčević and Nikola Lijeskić

Catalytic Activity of Heavy Metals and Effect of Ultrasound on Oxidation of Formic Acid on Pt/RuO₂ Electrodes

The aim of this project is to investigate catalytic activity of heavy metals, effect of ultrasound and to determine the most effective catalyst for oxidation of formic acid on Pt/RuO₂ electrodes. Modified platinum electrodes are used as working electrodes due to the better catalytic effect in previous studies. Direct current voltammetric method is used for testing, with and without ultrasound.

Forming of adatoms Bi, Cu, Pb, Sn I Mo is achieved by addition of solutions Bi(NO₃)₃, CuCl₂, PbCl₂, SnCl₂ I (NH₄)₆Mo₇O₂₄ in a basic electrolyte, in a range of concentration from 10⁻³ do 10⁻⁵ mol/L. The effect of ultrasound is followed by the immersion of system with working and auxiliary electrodes in an ultrasound bath.

Basic electrolyte signals with solutions of Bi⁺³, Cu⁺², Mo₇O₂₄⁶⁻, Pb⁺² and Sn⁺² ions are shown on graphics (Figures 3 – 8). The effect of ultrasound is indicated on Figure 9. All investigated metals showed the best catalytic effect on concentration of 10⁻⁴ mol/L.

The best catalytic activity is seen in tin, which is demonstrated with a first current peak on lower potential than in other used metals.

