

苯胺在 SnO_2/Ti 电极上的电化学氧化研究

——(I) 苯胺溶液中 SnO_2/Ti 电极的循环伏安特性

王玉玲 蔡乃才* 霍耀东 陈浩

(武汉大学化学与环境科学学院 武汉 430072)

摘 要 本文报道了苯胺溶液中 SnO_2/Ti 电极的循环伏安特性,发现 SnO_2/Ti 电极对苯胺电化学氧化有良好的电催化作用。但是,随着扫描次数的增加,氧化电流减小,最终达到一个稳定值。经观察,此间电极表面发生了膜的生长过程,最后形成了一个厚度稳定的黑色薄膜。此时整个反应速度受控于膜的特性。文中对膜的特性进行了分析。

关键词 电化学氧化 SnO_2/Ti 苯胺 循环伏安特性

Study of Electrochemical Oxidation about the Degradation of Aniline on the SnO_2/Ti Anode

Part I: Characteristic of cyclic voltammetry on the SnO_2/Ti anode in aniline solution

WANG Yuling, CAI Naicai, HUO Yaodong, CHEN Hao

(College of Chemistry and Environment Science Wuhan University Wuhan 430072)

Abstract In this paper, the characterization of cyclic voltammetry on SnO_2/Ti anode in aniline solution is reported. It is found SnO_2/Ti anode plays a wonderful electrocatalytic role on the electrochemical oxidation of aniline. With the improvement of cyclic numbers, the oxidation current decreased and reached a stable value in the end. The SnO_2/Ti anode experienced a course of film growing. Finally, on the anode formed an organic stable black thin film. At this moment, the whole reaction was controlled by the properties of the film. The film properties is analyzed.

Key words Electrochemical oxidation, SnO_2/Ti , Aniline, Characteristic of cyclic voltammetry

目前,对于有机污水的净化处理方法主要有物理吸附法、化学氧化法、生物降解法、光化学氧化降解法等。近年来,应用电化学催化降解有机污染物的研究明显增多。已有的研究表明:采用 PbO_2/Ti , SnO_2/Ti 阳极能够有效的电催化氧化废水中许多难于被其它方法降解的有机污染物。R.Kotz 等^[1]将 Pt , PbO_2/Ti , SnO_2/Ti 阳极的电催化性能作了比较,发现当选用 SnO_2/Ti 或 PbO_2/Ti 作阳极时,对有机物的催化效率优于 Pt 电极,其中 SnO_2/Ti 最佳。他们认为,金属氧化电极的效果与 H_2O 分子在其表面生成高氧化性的 $\text{HO}\cdot$ 自由基有关,通过 $\text{HO}\cdot$ 对有机分子的强氧化作用使有机分子降解。与此同时,大多数的研究都集中在苯酚^[2-4], 卤苯酚^[5], 苯磺酸^[6]的降解上,对于苯胺的降解研究却很少见有报道。最近我们采用掺杂 F 元素的 SnO_2/Ti 作阳极,研究了它对苯胺的电化学氧化行为。本文报道了苯胺溶液中 SnO_2/Ti 电极的循环伏安特性,并揭示苯胺在 SnO_2/Ti 电极的氧化过程中所发生的各种现象。

1 实验部分

王玉玲 女, 26 岁, 硕士研究生, 主要从事电催化的研究。*联系人
国家自然科学基金资助项目(20071026)。

2000-11-27 收稿, 2001-12-15 修回

1.1 SnO_2/Ti 电极的制备

用高纯钛片作为 SnO_2 的载体。将钛片打磨后, 置于 10% 的草酸溶液中煮沸 2h, 以除去表面的氧化膜并使表面均匀粗糙。经冲洗干净、干燥后, 将 SnCl_4 饱和乙醇溶液 (组成为 10g SnCl_4 , 0.1g NH_4F , 100mL 乙醇) 涂刷在处理过的钛片上, 置于酒精焰上加热 10 余秒。如此反复涂刷和加热 10 次。最后放入马弗炉中于 600°C 下加热 1h, 在钛基上形成一层附着良好的掺 F 的 SnO_2 催化膜。

1.2 电极的循环伏安测量

采用槽中安置三电极的玻璃电解槽。 SnO_2/Ti 作工作电极(WE), Ti 片作辅助电极(CE), 饱和甘汞电极(SCE)作参比电极(RE)。

用 RDE4 型恒电位仪测量电极在不同溶液、不同条件下的循环伏安特性。用 LZ3-304 型记录仪记录循环伏安曲线。电位扫描速度为 20mv/sec。所有的测量在室温下完成。空白溶液为 0.5mol/L 的 K_2SO_4 溶液。溶液的 pH=9.0(用 KOH 调节)。

1.3 扫描电镜观察电极与膜的形态

用 X-650 型扫描电镜观察 SnO_2/Ti 电极的表面形貌及它在苯胺溶液中阳极氧化时形成的“有机膜”的形态。

2 实验结果

2.1 在空白与苯胺溶液中对 SnO_2/Ti 电极和 Pt 电极作一次性电位扫描时的循环伏安特性

图 1a 是在空白与在苯胺溶液中对 SnO_2/Ti 电极作一次性电位扫描时测得的循环伏安曲线。由图中的结果看出, 在苯胺溶液中, SnO_2/Ti 电极上开始出现明显氧化电流的电位比在空白溶液中负 0.6v。随着电位的正移, 苯胺溶液中, 在 SnO_2/Ti 电极上给出氧化电流迅速增加, 相比之下, 在空白溶液中, 由 H_2O 分子在 SnO_2/Ti 电极上氧化给出的电流却小得多。图 1b 示出了 Pt 电极在空白溶液中加入等量苯胺后对电极作一次性电位扫描时测得的循环伏安曲线。比较图 1a ②和图 1b②看出, 对于 SnO_2/Ti 电极体系, 加入苯胺后氧化电流增加幅度显著大于 Pt 电极。

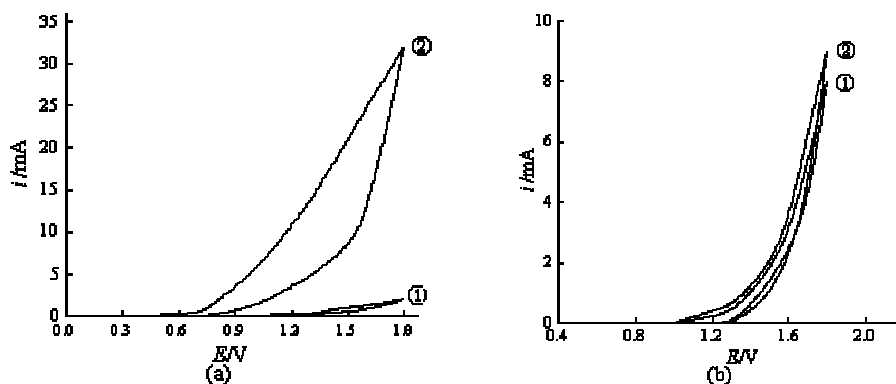


图 1 SnO_2/Ti 电极(a)和 Pt 电极(b)在空白①与苯胺溶液②中的循环伏安曲线 $C_0=1.67\text{g/L}$ (苯胺)

2.2 对 SnO_2/Ti 电极作反复电位扫描时的循环伏安特性

图 2 为 SnO_2/Ti 电极在苯胺溶液中的循环伏安曲线随电位扫描次数的变化。

由图可见, 随着电位扫描次数增加, 苯胺的氧化电流越来越小即反应速度越来越慢。经 4

次循环达到稳定。经观察,随着循环次数的增加,电极表面逐渐形成一层黑色膜。当氧化电流建立稳态值后,膜的形态和厚度也就不再发生变化。

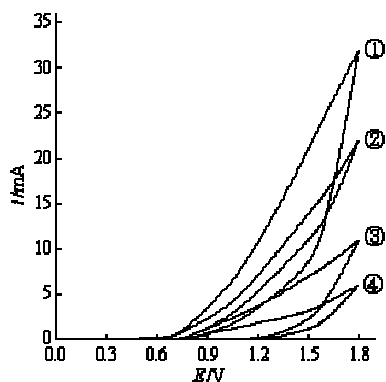


图 2 SnO_2/Ti 电极的循环伏安曲线随电位扫描次数的变化
 $C_0=1.67\text{g/L}$ (苯胺)

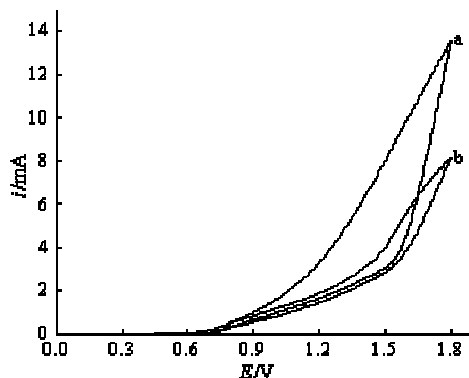


图 3 裸 SnO_2/Ti 电极在搅拌(a)与未搅拌(b)条件下的循环伏安曲线
 $C_0=66.7\text{mg/L}$ (苯胺)

2.3 搅拌对裸 SnO_2/Ti 电极和覆盖膜的 SnO_2/Ti 电极的循环伏安特性的影响

图 3a 和 b 分别为搅拌和未搅拌时裸电极上的循环伏安曲线。

由图看出,在搅拌条件下,苯胺在裸电极上的氧化电流明显增大。但是,对于已覆盖膜的 SnO_2/Ti 电极,搅拌不能增加氧化电流,搅拌时的循环伏安曲线与图 2 曲线④相同。

2.4 SnO_2/Ti 电极表面膜的物理形态与化学特性

将电极置于苯胺溶液中经阳极电解形成的膜如图 4(a)、(b)所示。由图看出,它是一种厚约 $25\mu\text{m}$ 有许多微孔的薄膜。将附着膜的电极放置空白溶液中,输入 $12\text{mA}/\text{cm}^2$ 的阳极电流,使电位极化至 $>1.80\text{V}(\text{vs.SCE})$ 发现膜被逐渐溶解,最后完全消失,电极表面恢复成成膜前的状态如(图 4c)。

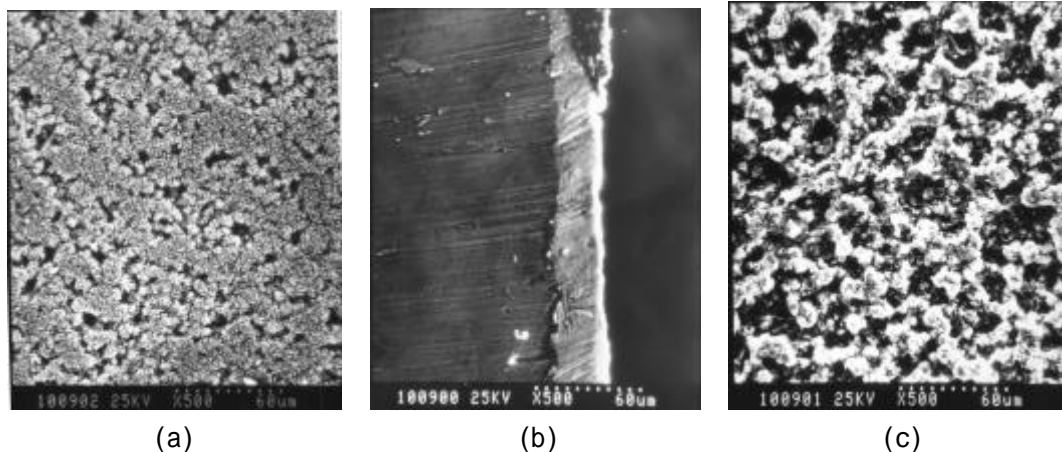


图 4.成膜电极 (a),膜的纵向截面(b)和 SnO_2/Ti 电极(c)的 SEM

2.5 SnO_2/Ti 电极和 Pt 电极对苯胺氧化降解作用的比较

将 SnO_2/Ti 电极和 Pt 电极分别置于相同浓度的苯胺溶液($C_0=66.7\text{mg/L}$)中进行相同时间(9h)的电解, SnO_2/Ti 电极对苯胺的去除率(测定方法见后文^[7])为 94.5%,Pt 电极对苯胺的去除率

为 64.2%，前者比后者大 1.5 倍。

3 讨论

图 1 的结果表明，在 H_2O 分子未发生氧化反应而在表面不可能有 $\text{HO}\cdot$ 自由基生成之前，苯胺在 SnO_2/Ti 电极上的氧化反应速度就相当可观。这说明苯胺可以在 SnO_2/Ti 电极表面发生直接的电化学氧化反应。基于这一原因，对于低浓度的苯胺溶液而言，若是增加苯胺的液相传质速度，正如图 3 所示，可以提高苯胺在 SnO_2/Ti 电极上的氧化电流。

图 1a,b 的结果还分别表明，用 SnO_2/Ti 作阳极时，在相同的电位 ($E=1.8\text{V}$, vs SCE) 下，苯胺的电化学氧化速度比 H_2O 分子的氧化速度高出 10 多倍；若用 Pt 作阳极，苯胺在 Pt 电极上的氧化速度比在 SnO_2/Ti 电极上小的多。这说明 SnO_2/Ti 电极对苯胺的直接电化学氧化有良好的电催化作用，其催化性能显著优于 Pt 电极。

然而苯胺在 SnO_2/Ti 电极上的氧化反应速度并不总是维持在一次性电位扫描时所给出的水平，而是如图 2 所示那样，随着扫描次数的增加和膜的生长，氧化电流降低，直至建立一个比一次性扫描时小 4 倍的稳态速度。很显然，电极表面“膜”的产生与苯胺在 SnO_2/Ti 电极上电化学氧化产生的某种中间产物(有关产物的分析见后文^[7])，而且这种中间产物具有水溶性差、电化学活性比苯胺低的特点，才使得它在反应过程中不断累积在电极表面，从而形成“膜”。该膜因其自身较稳定，以及它减少了 SnO_2/Ti 电极对苯胺分子的有效电化学氧化反应面积，使得电极上的氧化电流显著减少，同时也不能通过改善苯胺的液相传质来提高电极上的氧化电流(如结果 2.3)。无疑，此时总的反应速度受控于“膜”的特性。图 4 的结果揭示了膜的二个重要特性。一是多孔性，膜的这一特性为 H_2O 分子和苯胺进入电极表面提供了大量的反应通道。二是阳极可溶性，可溶性的前提必须将电极的电位极化至水发生电化学氧化的电位。在这种情况下，正如我们所熟知的， H_2O 在金属氧化物表面发生氧化的过程中将伴随着 $\text{HO}\cdot$ 自由基的生成。因此，膜的溶解很可能是表面 $\text{HO}\cdot$ 自由基对膜的氧化结果。对此 2.5 的实验结果可能是一个很好的佐证。因为 SnO_2/Ti 电极和 Pt 电极最重要的电化学性质差异在于前者是 O_2 析出反应的高超电势材料，有利于 $\text{HO}\cdot$ 自由基的产生，后者是 O_2 析出反应的良好电催化材料。所以，在 SnO_2/Ti 电极体系中“膜”能以一定的速度溶解，最终膜的“生长”与“溶解”达到平衡，建立稳态，膜的厚度不再继续增加。在反应效果上也明显优于 Pt 电极体系。苯胺在 $\text{pH}=9.0$ 的溶液中氧化在电极上形成膜，如果把该成膜电极放入空白溶液中电解一段时间，膜完全溶解消失后，溶解后的溶液的紫外吸收光谱见图 5。

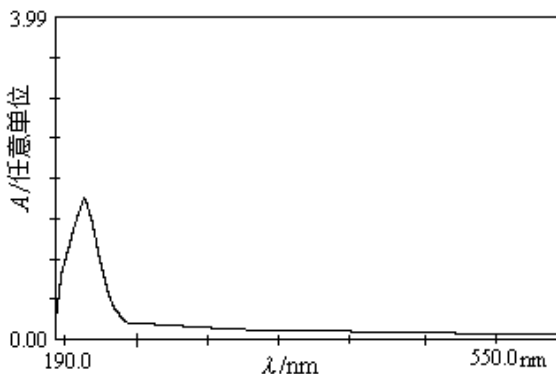


图 5 膜溶液的紫外吸收光谱

可见, 在 $\lambda = 214\text{nm}$ 左右出现一明显的吸收峰, 据此推测膜的主要成分是酰胺类化合物。同时, 因含苯胺的工业废水的 pH 值在中性和偏碱性, 所以对苯胺在不同 pH 值下的降解行为进行了研究, 发现在酸性条件下苯胺很难被氧化降解, 这可能是形成了聚合物, 详细正在进一步研究中。

4 结论

实验观察到, SnO_2/Ti 电极在苯胺溶液中作阳极电位扫描时, 在电极表面发生膜的生长。在苯胺溶液中进行不同条件下的电位扫描所产生的一系列特征的伏安曲线均与表面膜的生长有关。电极表面未被“膜”覆盖时, SnO_2/Ti 电极能给出很大的苯胺氧化电流。当电极表面被苯胺氧化产生的中间产物覆盖形成膜后, 电极的氧化电流显著降低, 总的反应速度受控于膜的特性。由于膜的多孔性和阳极可溶性, 最终可建立稳态的苯胺氧化降解速度。“膜”的阳极可溶性源于 SnO_2/Ti 电极表面 $\text{HO} \cdot$ 自由基的作用, 故 SnO_2/Ti 电极是一种有效降解苯胺的电极材料。

参考文献

- [1] Kotz R, Stuki S, Carcer B. J. Appl. Electrochem., 1991, 21:14~20.
- [2] Sharifian H, Kirk D W. J. Electrochem. Soc., 1986, 133:921~924.
- [3] Cominellis Ch, Pulgarin C. J. Appl. Electrochem., 1991, 21:703~708.
- [4] Cominellis Ch, Pulgarin C. J. Appl. Electrochem., 1993, 23:108~112.
- [5] Polcaro A M, Palmas S, Renoldi F et al. J. Appl. Electrochem. 1999, 29:147~151.
- [6] Birgul S Z, Yazici, M E E, Galip H. Wat Res. 1998, 32:579~586.
- [7] Wany Y L, Cai N C, Huo Y D et al. Wuhan University. Journal of Natural Sciences.