

# 硝基苯在碳化钨粉末电极上的电催化还原

徐志花 甘永平 马淳安 李美超 黄辉

(浙江工业大学化工与材料学院 杭州 310014)

**摘 要** 用 XRD 和 SEM 测试碳化钨(WC)粉末电极的结果表明: 该粉末主要以 WC 单相存在, 粉末电极中 WC 粉末与聚四氟乙烯(PTFE)粘结剂混合得很均匀, 电极表面较均匀、平整。并且也用循环伏安、线性扫描和恒电位阶跃等测试方法研究了碳化钨粉末电极在碱性介质中析氢和还原硝基苯的电化学特性, 发现碳化钨在电催化还原硝基苯过程中, 可能主要受反应物的液相传质控制。另外, 对其催化还原硝基苯的机理也进行了初步探索。

**关键词** 碳化钨 硝基苯 粉末电极 电催化

## Electroreduction of Nitrobenzene on WC Powder Electrode

Xu Zhihua, Gan Yongping, Ma Chun'an, Li Meichao, Huang Hui

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology Hangzhou 310014)

**Abstract** Results of WC powder electrode measured by XRD and SEM show that only WC is contained in the powder electrode and the surface of the electrode is consisted of fine and homogeneous WC particles and PTFE. And the electroreduction process of nitrobenzene on WC powder electrode in basic solution is investigated by cyclic voltammetry, linear potential sweep and chronoamperometry. In the process of electroreduction of nitrobenzene on WC powder electrode, liquid phase mass transferring may be the control step. Based on the study, the mechanism of reduction of nitrobenzene on WC power electrode is also discussed.

**Key words** WC, Nitrobenzene, Powder electrode, Electrocatalyst

粉末电极是电分析化学中研究电极过程的一种非常有用的电极, 可用它来研究各种粉末材料的电化学动力学参数及循环伏安等行为特性, 这种电极有两个优点<sup>[1]</sup>: (1)它可以在增大电极表面积的同时, 仍保持电极表面极化的均一性; (2)粉末电极相对于多孔电极, 其制备简单, 研究快捷, 重复性较好。

本文研究了硝基苯在碳化钨(WC)粉末电极上的电还原反应的特性, 同时对碳化钨 WC 粉末电极作为有机加氢反应的催化剂的可能性进行了初步探索。

## 1 实验部分

### 1.1 电极的制备

徐志花 女, 24 岁, 硕士生, 现从事超细碳化钨微结构及其电催化性能的研究。E-mail: xuzhihua78@sina.com.cn

浙江省自然科学基金重大项目资助(ZD0024)

2003-01-08 收稿

取一定量的碳化钨粉末(株洲硬质合金厂生产, 粒径约为 620nm)和适量的 PTFE(60%), 加入到四氢呋喃溶剂中, 将其放入到超声波中搅拌约 1h, 待四氢呋喃蒸干后, 将其压成薄片(约 0.25mm), 再在油压机上将其压在铜网(导电网)上, 在红外灯下烘干, 然后用环氧树脂胶封闭暴露出的铜网。电极在测试前在蒸馏水和浓氢氧化钠中分别煮约 15min, 除去杂质。

### 1.2 碳化钨粉末电极的组成和表面形貌的表征

用 Rigaku D/max 2550 PC (P:40kV×300mA DS/SS:1°RS:0.3mm) X 射线衍射仪测定 WC 粉末电极组成成分, 用 Philips 公司的 XL30E 型扫描电子显微镜表征该粉末电极的表面形貌。

### 1.3 硝基苯电还原特性研究

测试体系为带有陶瓷隔膜三电极体系, 大面积 Pt 为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。碳化钨粉末电极为工作电极。电化学测试采用 EG&G Model 273 恒电位/恒电流仪, 并利用随机软件 M270 进行数据采集和分析。

由于硝基苯在水溶液中的溶解度不大, 为了测试硝基苯浓度对 WC 粉末电极活性的影响, 溶剂为甲醇与水(体积比 95:5)体系, NaCl 为支持电解质, 用氢氧化钠调节至 pH 为 10。

## 2 WC 电极的结构及反应

### 2.1 WC 电极的表面结构

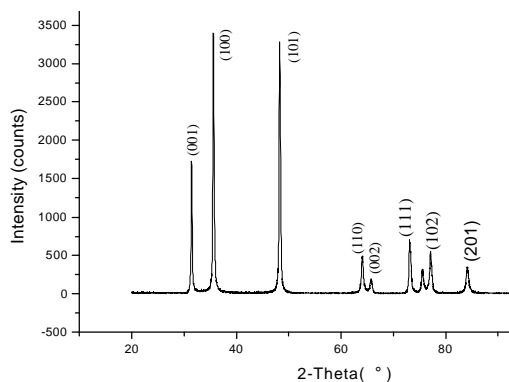


图 1 WC 粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD spectrum of WC powder

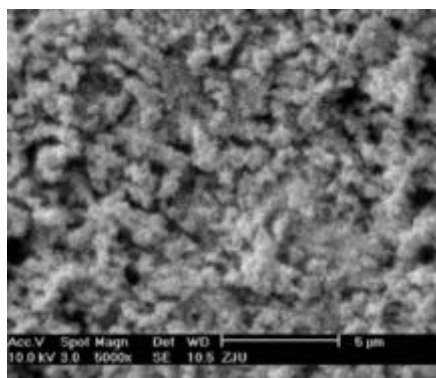


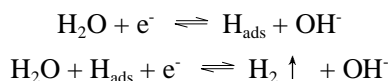
图 2 WC 粉末电极的 SEM 图

Fig2 SEM of WC powder electrode

图 1 为 WC 粉末的 XRD 图, 与标准碳化钨 XRD 图相比较, 分析知该粉末主要是碳化钨单相, 没有其它物相成分。图 2 为 WC 粉末电极的 SEM 照片, 从图中可以看出具有高表面能的 WC 粉末与 PTFE 溶液混合经超声波搅拌后, 聚成许多小团, 但其分布得较均匀。因为 WC 粉末粒径小, 真实表面积大, 使其在有机加氢反应中具有较好的催化性能。

### 2.2 WC 电极上的析氢行为

碳化钨粉末电极在 0.5mol/L NaOH 水溶液中的析氢行为如图 3 所示。可以看出在 -0.8V(vs SCE)出现一个氢的吸附还原峰, 约在 -0.4(vs SCE)处有一个相应氢的氧化脱附峰。碳化钨粉末电极在碱性中的析氢反应机理<sup>[2]</sup>可能为:



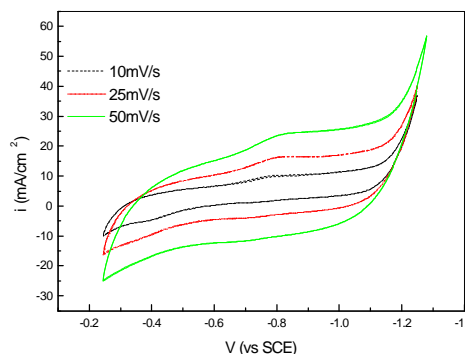


图3 WC 电极在 0.5mol/L NaOH 水溶液析氢循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammogram of WC powder electrode in 0.5mol/L NaOH aqueous solution

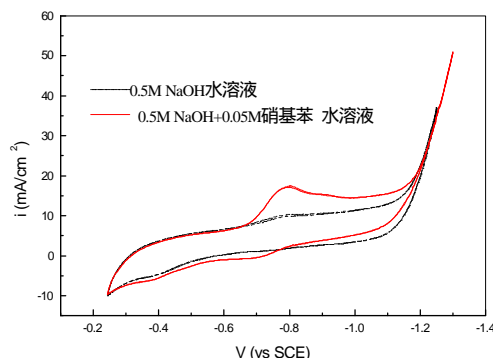


图4 硝基苯在 WC 粉末电极上的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammogram of nitrobenzene on WC powder electrode (scan rate:10mV/s)

由于水溶液中的析氢及有机体系中的催化还原均需电极上吸附氢参与反应, 电极上越容易吸附氢, 则有机电催化加氢反应越易进行。在 WC 粉末电极上能明显地观察到氢的吸附峰, 表明 WC 粉末电极可能对有机物氢化反应有较高的催化活性。

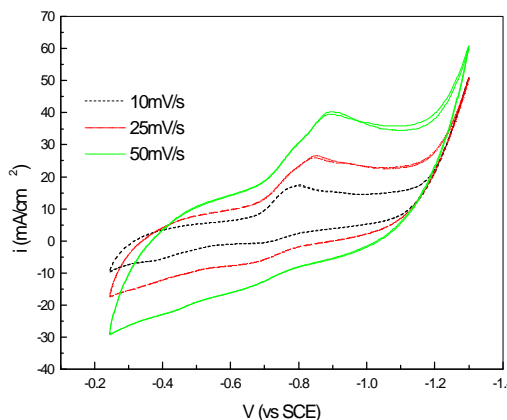


图5 硝基苯在 WC 粉末电极上的循环伏安图(分别为 2 次循环)

Fig5 Cyclic voltammogram of nitrobenzene on WC powder electrode Electrolyte:0.5mol/L NaOH + 0.05mol/L  $C_6H_5NO_2$  aqueous solution

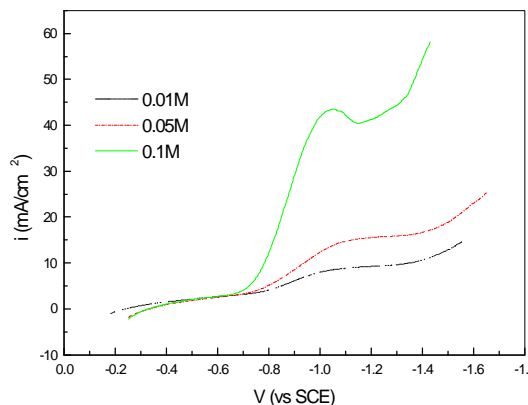


图6 不同浓度的硝基苯在 WC 粉末电极上的线性伏安曲线图

Fig6 Different concentration of nitrobenzene on WC powder electrode Solvent: Methanol and water (95/5, V/V)

### 2.3 WC 电极上硝基苯的电化学行为

从硝基苯在 WC 粉末电极上的循环伏安图 4 中可以看出: 在 -0.8V(vs SCE)有出现一个还原峰, 反向扫描时, 在 -0.7V(vs SCE)处出现一个氧化峰。在相同的条件下, 硝基苯存在时的还原峰比无硝基苯存在时的峰电流大得多。因此可认为该还原峰是由于硝基苯发生了还原反应所引起的, 而氢的吸附峰被掩盖了, 可能有两个原因<sup>[3]</sup>: 一方面由于硝基苯在上的还原抑制了氢在 WC 电极上的吸附; 另一方面在电极上产生的氢原子参与了硝基苯的还原过程。黄成德等<sup>[4]</sup>认为在碱性溶液中硝基苯首先获得一个电子生成硝基苯阴离子自由基, 然后再进一步还原生成苯胺。苯胺在更负的电位下生成苯胺; 反向扫描时, 出现了硝基苯阴离子自由基生成硝基苯的氧化峰。图 4 中还原峰为硝基苯自由基生成峰, 其它还原峰则被析氢峰掩盖了<sup>[5]</sup>。当连续扫描时, 峰电流开始随扫描次数的增加而减小, 最后基本趋于稳定。当停下来等电极的电位较稳定再扫

描时峰电流基本上恢复到第一次扫描时的峰电流值, 这说明峰电流随扫描次数的减少不是电极表面还原产物或中间产物吸附中毒所致, 而可能是粉末电极内层反应物不断消耗所引起的。

### 3 WC 粉末电极上硝基苯电化学还原的机理

从图 5 和图 6 中可观察到硝基苯在 WC 粉末电极上的还原峰幅度较宽, 并且在较低浓度下, 其还原峰电流最后出现极限电流, 说明了硝基苯在 WC 粉末电极上的反应可能主要受反应物的扩散控制<sup>[6]</sup>。

图 7 为硝基苯电还原体系在 WC 粉末电极上的恒电位阶跃图 41°C。根据硝基苯在不同温度下的恒电位阶跃图, 可求出其它温度下的  $i_{t=0}$  (见表 1)。由此可拟合得到  $\ln i \sim 1/T$  的关系曲线, 从而求得硝基苯电还原过程中电子得失步骤的表观活化能  $W=1.4\text{kJ/mol}$ , 比用准稳态极化曲线计算的表观活化能  $W=10.03\text{kJ/mol}$  小得多, 表明硝基苯电还原过程的控制步骤可能是液相传质步骤<sup>[7]</sup>, 而电子得失过程可能处于准平衡态, 与循环伏安测试的结果相一致。

表 1 WC 粉末电极上硝基苯电还原体系在不同温度下的  $i_{t=0}$   
Tab.1  $i_{t=0}$  in reduction system of nitrobenzene at different temperatures

温度/K	$1/T \times 10^3$	$i_{t=0}/\text{mA}$	$\lg i_{t=0}$
292.15	3.423	346	2.54
314.15	3.183	359	2.56
330.15	3.029	370	2.57

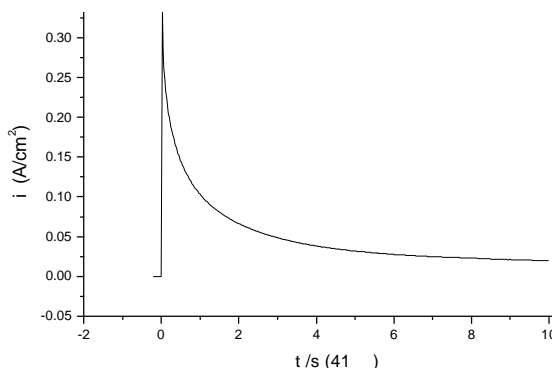


图 7 硝基苯在 WC 粉末电极上的恒电位阶跃图

Fig.7 Potentiostatic current curve of nitrobenzene on WC powder electrode  
Electrolyte: 0.5mol/L NaOH + 0.05mol/L  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  aqueous solution

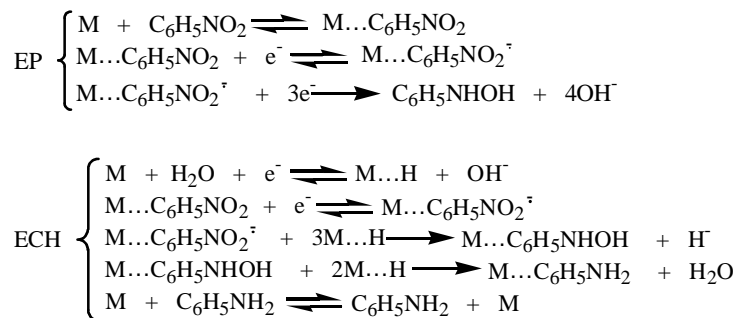
表 2 列出了峰电流与扫描速度平方根的关系, 由表 2 可发现随着扫描速度的增加,  $i_p/u^{1/2}$  的值逐渐减小, 表明该电极过程中反应物(或产物)发生了类似吸附的现象<sup>[8]</sup>。若无类似反应物吸附, 则  $i_p/u^{1/2}$  值不变。

表 2 峰电流与扫描速度平方根的关系  
Tab.2 Relation between reduction current of nitrobenzene and square of scan rates

扫描速度/(mV/s)	$u^{1/2}$	峰电流 $i_p/\text{mA}$	$i_p/u^{1/2}$
10	3.16	24.4	7.72
25	5.00	37.0	7.40
50	7.07	50.5	7.14

据以上分析, 硝基苯在 WC 电极上电化学还原的可能机理为: (1)电子-质子化(EP)途径。

由  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$  进一步获得电极上的电子并与水分子中  $\text{H}^+$  生成苯胺; (2) 电催化—加氢途径(ECH), 即吸附在电极表面上的  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$  与吸附态的氢原子相互作用生成苯胺。由于 WC 粉末电极有较强的吸附氢的能力, 因此按 ECH 途径生成苯胺的可能性较大。



### 参考文献

- [1] C S Cha, C M Li, H X Yang et al. J. Electroanal. Chem., 1994, 368: 47~54.
- [2] B E Conway, L J Bai. J. Electroanal. Chem., 1986, 198: 149~175.
- [3] 卢世刚, 杨汉西, 王长发. 电化学, 1995, 1(1): 15~20.
- [4] C André, H Pierre, M Jean-Francois et al. Electrochimica Acta, 1989, 34(3): 439~445.
- [5] 黄成德, 覃奇贤, 郭鹤桐. 化学研究与应用, 1997, 9(5): 464~468.
- [6] 李 狄. 电化学原理(修订版). 北京:北京航空航天大学出版社. 1999: 248~250.
- [7] 马淳安, 张文魁, 黄 辉 等. 电化学, 1999, 5(4): 395~400.
- [8] 方真荣, 马淳安, 黄 辉 等. 精细化工, 2000, 17(增刊): 98~101.