

有机污染物苯胺在催化电极上氧化降解的途径

赵国华¹, 陈蕊¹, 高廷耀²

(1. 同济大学 化学系, 上海 200092; 2. 同济大学 城市污染控制国家工程中心, 上海 200092)

摘要: 采用循环伏安法和测定催化电极在不同介质中的阳极极化曲线得到析氧电位的方法, 考察了有机污染物苯胺在催化电极上的电催化氧化行为。研究表明, 苯胺在不同催化电极和反应介质中的电催化氧化降解途径可分为协同氧化降解和间接氧化降解 2 种模型。催化电极对有机污染物的电催化性能、电极的析氧电位大小以及处理体系的介质环境等多方面因素决定了电催化氧化的降解途径并将影响电化学降解的效率。

关键词: 电催化氧化; 循环伏安法; 析氧电位; 降解过程; 苯胺

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-692X(2003)03-0051-04

The Ways of Oxidative Degradation of Organic Pollutant Aniline on Catalytic Electrodes

ZHAO Guo-hua¹, CHEN Rui¹, GAO Ting-yao²

(1. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The electrochemical oxidation reaction of organic pollutant aniline on catalytic electrodes is studied through cyclic voltammetry and anodic polarization curves of the catalytic electrodes measured in different intermedia. The results showed that there were two degradation ways of electrocatalytic oxidation of aniline in different electrodes and variant reaction intermedia, which are co-oxidation and indirect oxidation. The degradation process and efficiency are influenced by factors such as the intermedia of the solution, the electrocatalytic activities and oxygen evolution voltage of the electrode.

Key words: electrocatalytic oxidation; cyclic voltammetry; oxygen evolution voltage; degradation process; aniline

利用电催化氧化方法降解水中的有机污染物, 是近年来受到重视并有较好应用前景的水处理技术之一^[1-3]。在电解氧化降解过程中有机污染物往往可通过 2 种方式被氧化: ① 直接氧化, 即有机物质吸附在阳极表面, 在电极催化作用下失去电子直接被氧化降解; ② 间接氧化, 即废水中某种离子或易氧化物质先经阳极反应氧化成具有氧化能力的氧化剂中间体, 然后该中间体再将有机物间接氧化降解。这 2 种氧化方式在电化学处理过程中的主次作用, 与处理体系中的辅助电解质有关。如在含 Cl^- 的废水中, 间接氧化起着主导作用, Cl^- 易在阳极上被氧化成氯气和次氯酸根等氧化剂, 这些氧化剂可与有机物发生间接氧化, 而以 Na_2SO_4 作辅助电解质的体系中, 因 SO_4^{2-} 不易被氧化, 有机物可能通过阳极反应直接氧化降解, 或由水的电解反应产生的羟基自由基等氧化中间体发生间接氧化, 在无 Cl^- 的废水处理体系中间接氧化和直接氧化都可能发生。同时, 有机污染物在电极上的氧化途径还与电极对有机物的催化

能力密切相关。有机污染物的氧化降解途径是影响电化学处理效果和能耗的一个重要因素, 也是反应降解机理的一个重要内容。

笔者对有机污染物苯胺在掺杂锑的 SnO_2 氧化物涂层电极和超细铂微粒电极 2 种催化电极上的氧化降解途径进行了研究。金属氧化物涂层钛电极是在氯碱工业上被广泛采用的阳极材料, 近来的研究表明, 掺杂锑的 SnO_2 氧化物涂层电极对酚、醛、醇及苯胺类有机污染物具有良好的催化降解效果^[4-8]。贵金属电极则是另一类对有机污染物有较好催化氧化性能的电极^[9-10]。苯胺是一种典型的有机污染物, 笔者采用循环伏安法研究了这 2 种催化电极对苯胺在酸、碱、盐 3 种介质中的电催化行为, 测定了 2 种电极在 3 种介质中的阳极极化曲线, 由催化氧化降解结果探讨了 3 种介质条件下苯胺在 2 种催化电极上氧化降解途径。

1 实验部分

1.1 催化电极的制备

1.1.1 掺杂锑 SnO_2 氧化物涂层电极的制备

将电极基体钛片用粒度为 100 目的 1# 砂布打磨, 经 100 mg/g 的草酸溶液处理 3 h, 使表面呈均匀灰色麻面。将配制好的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (100 mg/g) + $\text{SbCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 mg/g) + HCl (0.5

收稿日期: 2002-10-08

基金项目: 2001 年度教育部留学回国人员科研启动基金项目

作者简介: 赵国华(1965-), 男, 浙江兰溪市人, 副教授, 博士。

mol/L)+ C₂H₅OH 涂液均匀地涂刷在钛基体表面 ,烘干后在 550 ℃下热解氧化。反复涂刷、氧化 10 余次后 ,在 550 ℃下焙烧 1 h ,制得掺杂锑SnO₂/Ti催化电极。

1.1.2 超细铂微粒电极的制备

将预处理过的 Ti 基体电极放入 5 mmol/L H₂PtCl₆ 0.2 mol/L H₂SO₄ 溶液中 ,在 -0.2 V 电位下采用阴极还原将 Pt 微粒均匀沉积在 Ti 基体上。然后将沉积 Pt 微粒的电极作为阳极 ,在 pH = 4 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ - H₂SO₄ 溶液中 ,于 -0.20 ~ 1.60 V 电位范围、线性扫描速率为 10 mV/s 条件下 ,经阳极氧化制得超细 Pt/Ti 催化电极。

1.2 循环伏安法研究苯胺在催化电极的电化学氧化行为

分别以 Pt/Ti 电极和 SnO₂/Ti 电极为工作电极 ,金属铂电极为辅助电极 ,甘汞电极为参比电极 ,在 ZF - 3 恒电位仪、ZF - 4 电信号发生器和 LM20A - 100 型 X - Y 记录仪组成的电化学测试系统上进行循环伏安测试。苯胺电催化氧化的测试溶液分别是含 0.1 mol/L 苯胺的酸性(0.5 mol/L H₂SO₄)、中性(0.5 mol/L Na₂SO₄)和碱性(0.5 mol/L NaOH)3 种介质溶液。实验前通高纯氮气约 15 min ,以除去溶液中的氧气 ,实验过程中通氮气加以保护。扫描速率为 100 mV/s。

1.3 各种介质中催化电极析氧电位的测定

采用三电极电化学测量体系。被测催化电极为研究电极 ,以铂电极为辅助电极 ,甘汞电极为参比电极。3 种电解质溶液分别为 0.5 mol/L 的 H₂SO₄、0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 和 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液。由测定催化电极在 3 种介质中的阳极极化曲线 ,得到各种条件下的析氧电位。

2 结果与讨论

2.1 催化电极修饰涂层形貌的 SEM 电镜研究

2.1.1 超细铂微粒催化电极的电镜形貌表征

采用电化学阴极还原法将铂金属负载在钛基体上 ,经阳极氧化使铂微粒均匀弥散在氧化钛膜中 ,并呈超细微粒分散状态。图 1 是扫描电镜下的超细铂微粒电极表面的微观结构。电极表面形成的氧化钛膜相互交联呈立体多孔网状结构 ,这种孔结构表现为有序、开放状态 ,很有利于铂微粒在其上面分布或嵌入其内部。孔为圆柱形或椭圆形状 ,孔径约为几微米 ,且孔壁粗糙极易附着超细铂微粒。在氧化钛立体多孔膜上均匀分散着铂微粒 ,铂微粒大小匀称 ,孔径约为数十纳米 ,且各铂微粒间相互分离 ,不发生团聚凝结等现象 ,这使得铂微粒充分裸露 ,比表面积大 ,活性点多 ,因而电极的电催化性能高 ,不易中毒失效。

2.1.2 掺杂锑 SnO₂ 氧化物电极的电镜形貌表征

采用高温热解氧化法制得掺杂锑的 SnO₂ 氧化物电极。图 2 是扫描电镜下的掺杂锑 SnO₂ 电极表面的微观结构。电极表面金属氧化物膜呈海绵状 ,粗糙度及表面积均比较大 ,符合多孔电极的要求 ,使得电极催化性能比较高。同时晶粒间无裂缝 ,晶粒形状、大小均匀 ,表明 Sn 和 Sb 的氧化物在高温热解时互成固熔体 ,同时也降低了界面的电阻。

2.2 2 种催化电极在 3 种介质中的析氧电位

由测定阳极极化曲线可得到 2 种催化电极在 3 种介质中的析氧电位值 ,数据列于表 1。

表 1 2 种催化电极在 3 种介质中的析氧电位

Table 1 Oxygen evolution voltages of two catalytic electrodes in various intermedia V vs. SCE

催化电极	0.5 mol/L	0.5 mol/L	0.5 mol/L
	H ₂ SO ₄ 溶液	Na ₂ SO ₄ 溶液	NaOH 溶液
SnO ₂ /Ti	1.95	1.75	1.20
Pt/Ti	1.70	1.60	1.05

在阳极上发生有机物氧化降解的同时 ,主要存在着阳极上析氧竞争反应。在碱性介质中易发生析氧反应 ,析氧电位较低 ,而在酸性介质中析氧反应较难发生 ,析氧电位较高。这是因为在不同介质的溶液中 ,电极上的析氧反应机理是不相同的。

碱性介质中 , $4OH^{-} - 4e^{-} \longrightarrow 2H_2O + O_2(g)$

酸性介质中 , $2H_2O - 4e^{-} \longrightarrow 4H^{+} + O_2(g)$

析氧电位的高低 ,还与阳极材料表面的性能有关 ,这是由于氧气在阳极上析出时 ,存在着不同程度的电极极化现象。通常以不锈钢、石墨为阳极时 ,电极析氧电位较低 ,此时电解有机废水时 ,阳极产物绝大多数是氧气 ,有机物在阳极上直接被氧化的几率低。实验测试结果表明 ,SnO₂ 氧化物电极和超细铂微粒电极上的析氧电位均较高 ,尤其是 SnO₂ 氧化物电极是一种具有高超氧电势的催化电极 ,氧气在该电极上析出较为困难 ,这使得一些难氧化的有机物能优先在该阳极上得到氧化降解 ,有机物在催化电极上直接被氧化降解的几率增大。因此 ,催化电极的析氧电位是影响有机污染物电化学降解效率的一个很重要的因素。

2.3 3 种介质中苯胺在催化电极上的电催化氧化行为

2.3.1 酸性介质中苯胺的电催化氧化行为

图 3 和图 4 分别是酸性介质下苯胺在 SnO₂/Ti 和 Pt/Ti 电极上的循环伏安曲线。酸性介质中苯胺在 SnO₂/Ti 电极上产生 2 个氧化峰 ,氧化电位分别为 0.46 和 0.64 V ,对应的电流密度则为 8.2 和 5.8 mA/cm²。苯胺在 Pt/Ti 电极上则产生了 3 个氧化峰 ,相应的氧化电位分别为 0.32 ,0.54 ,0.76 V ,电流密度均为 0.24 mA/cm² 左右。由前述阳极析氧电位测定结果可知 ,在酸性介质中 ,SnO₂/Ti 和 Pt/Ti 催化电极上的析氧电位分别为 1.95 和 1.70 V。由此说明 ,酸性介质体系中 ,在析氧反应产生之前 ,苯胺在 SnO₂/Ti 和 Pt/Ti 两电极上均能发生直接催化氧化反应 ,并产生多种氧化中间产物 ,中间产物可在电极上进一步被氧化 ,经多步氧化逐渐被降解。SnO₂/Ti 电极对苯胺的催化氧化电流密度是 Pt/Ti 电极的数十倍 ,氧化电流密度大 ,表明 SnO₂/Ti 电极对苯胺催化氧化的速率快 ,经历的氧化中间步骤也较少。而 Pt/Ti 电极对苯胺的起始氧化电位则更低 ,即该催化电极对苯胺的氧化能在更低的电位下进行 ,更易于苯胺的氧化 ,但氧化速率相对较低 ,需经历的氧化中间步骤更多。

若催化电极的工作电位达到析氧电位后 ,在该电极上同时还发生析氧反应 ,产生的新生态氧或氧气也能使水中的有机污染物被氧化降解。在实际电化学处理过程中 ,阳极和阴极间的电压差往往在 5 V 以上 ,此时在催化电极上有机物的直接氧化和通过阳极析氧反应的间接氧化将同时发生 ,通过这 2 种氧化途径将有机污染物降解去除。

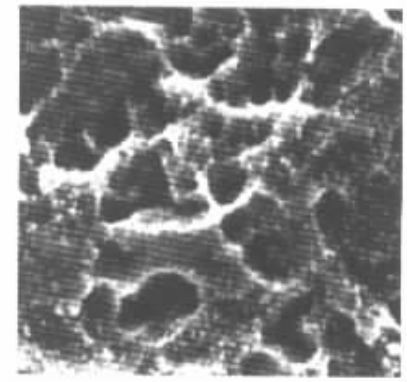


图 1 超细 Pt/Ti 电极表面的 SEM 图

Fig.1 SEM image of Pt/Ti electrode film



图 2 掺杂锡的 SnO₂/Ti 电极表面的 SEM 图

Fig.2 SEM image of SnO₂/Ti electrode film

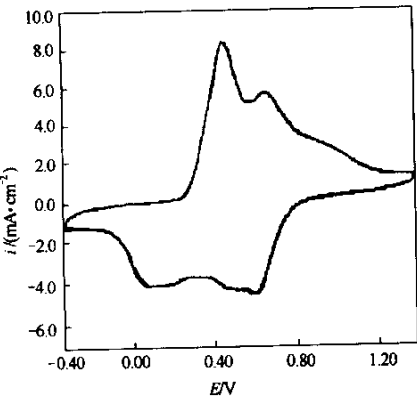


图 3 酸性介质中苯胺在 SnO₂/Ti 上循环伏安曲线 (vs.SCE)

Fig.3 Cyclic voltammogram of aniline on SnO₂/Ti electrode in H₂SO₄ solution (vs. SCE)

2.3.2 中性介质中苯胺的电催化氧化性能

图 5 和图 6 分别是中性介质下苯胺在 SnO₂/Ti 和 Pt/Ti 电极上的循环伏安曲线。在中性介质中, SnO₂/Ti 电极的析氧电位为

1.75 V。苯胺在该电极析氧反应产生之前的 1.1 V 电位处有 1 个弱的氧化峰, 其电流密度为 1.2 mA/cm²。这说明在中性介质中苯胺仍可以在 SnO₂/Ti 电极上部分直接被催化氧化。而从图 6 观察到苯胺在 Pt/Ti 电极上没有明显氧化峰, 这表明在中性介质中, Pt/Ti 电极对苯胺的氧化降解必须是在高于其析氧电位条件下通过析氧反应产生的氧间接地氧化降解的。

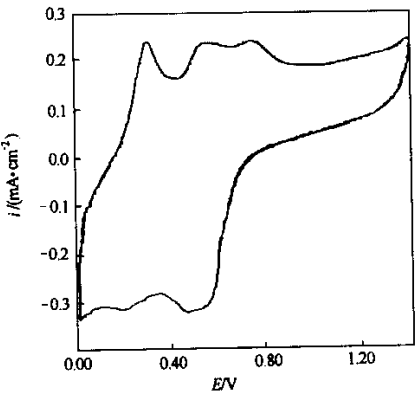


图 4 酸性介质中苯胺在 Pt/Ti 上的循环伏安曲线 (vs.SCE)

Fig.4 Cyclic voltammogram of aniline on Pt/Ti electrode in H₂SO₄ solution (vs. SCE)

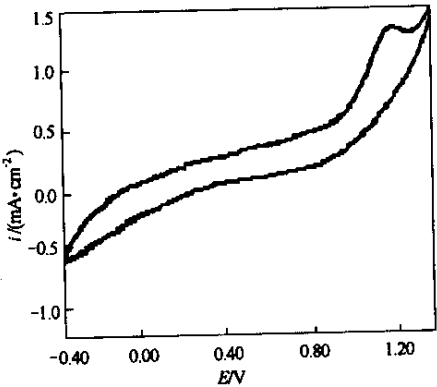


图 5 中性介质中苯胺在 SnO₂/Ti 上循环伏安曲线 (vs.SCE)

Fig.5 Cyclic voltammogram of aniline on SnO₂/Ti electrode in Na₂SO₄ solution (vs. SCE)

2.3.3 碱性介质中苯胺的电催化氧化性能

同样采用循环伏安法考察了苯胺在碱性介质中分别在 SnO₂/Ti 和 Pt/Ti 电极上的氧化还原行为。实验结果表明, 碱性介质中, 在达到析氧电位之前, 苯胺在 2 种催化电极上均无氧化峰产生。由此说明, 苯胺在碱性介质中的降解只能通过电极上发生析氧反应, 由产生的氧间接地将苯胺氧化这一方式得以进行。

2.4 电催化氧化降解途径的 2 种模型

基于 2 种催化电极对苯胺有机物的电催化氧化的结果讨

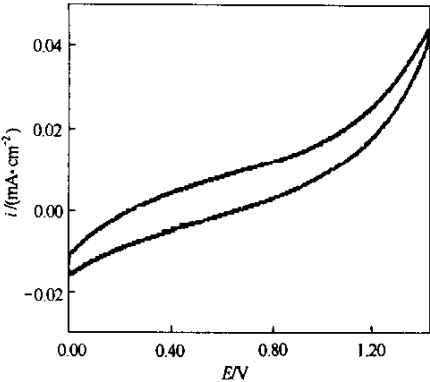


图 6 中性介质中苯胺在 Pt/Ti 上循环伏安曲线 (vs.SCE)

Fig.6 Cyclic voltammogram of aniline on Pt/Ti electrode in Na₂SO₄ solution(vs. SCE)

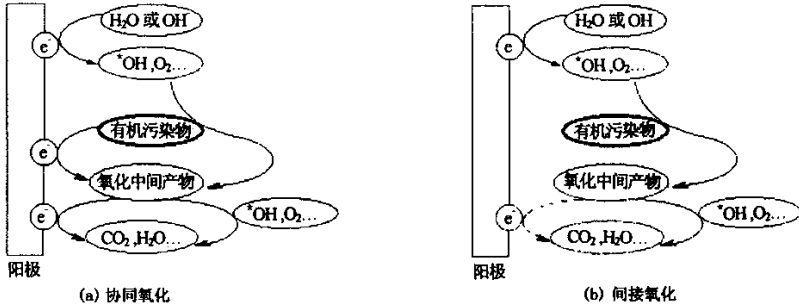


图 7 苯胺电催化氧化降解途径的模型

Fig.7 The ways of oxidative degradation of aniline on catalytic electrodes

表 2 不同介质中 2 种催化电极对苯胺的氧化降解模型对比

Table 2 Oxidative degradation models of aniline on two electrodes in various intermedia

催化电极	酸性介质	中性介质	碱性介质
SnO ₂ /Ti	协同氧化	协同氧化	间接氧化
Pt/Ti	协同氧化	间接氧化	间接氧化

3 结论

采用循环伏安法研究有机物苯胺在电极上的催化氧化电化学行为,并通过测定催化电极在不同介质中的阳极极化曲线得到析氧电位这一研究方法,可较清晰地了解到有机污染物在催化电极上的降解反应途径等重要信息。苯胺在不同催化电极和反应介质中的电催化氧化降解途径可分为协同氧化降解和间接氧化降解 2 种模型。催化电极对有机物的电催化性能、电极的析氧电位大小以及处理体系的介质环境等多方面因素决定了电催化氧化的降解途径并将影响电催化降解的效率。

参考文献：

[1] Rajeshwar K ,Ibanez J G ,Swain G M. Electrochemistry and the environ-

论,提出了电催化氧化降解途径的 2 种模型。

电催化氧化降解途径的一种模型是如图 7 (a)所示的协同氧化过程。在低于析氧电位下,苯胺可以直接在电极上被部分氧化成中间产物,中间产物可进一步被催化氧化。在高于析氧电位时,电极上在发生苯胺催化氧化的同时,也发生析氧反应,由生成的氧间接氧化苯胺。通过这 2 种氧化途径的协同作用,苯胺被逐渐氧化,并最终被氧化成 CO₂ 和 H₂O 等无机小分子。实验结果表明,在酸性介质中苯胺在 SnO₂/Ti 电极和 Pt/Ti 电极上的氧化均属于协同氧化;中性介质中苯胺在 SnO₂/Ti 电极上的氧化亦属于这类协同氧化。

另一种降解模型是如图 7 (b)所示的间接氧化过程。苯胺无法直接在电极上被催化氧化降解,而是通过电极上的析氧反应产生的氧将苯胺间接氧化得以降解去除。在碱性介质中,苯胺在 SnO₂/Ti 电极及 Pt/Ti 电极上的氧化均属于间接氧化;中性介质中,苯胺在 Pt/Ti 电极上的氧化亦属于间接氧化。在各种介质中苯胺在不同催化电极上的氧化降解模型见表 2。

men[J].J Appl Electrochem ,1994 ,24 :1077 - 1091 .

[2] O 'M Bockris J ,Bhardwaj R C ,Tennakoon C L K. Electrochemistry of waste removal :A review[J]. Analyst ,1994 ,119 :781 - 789 .

[3] Naumczyk J ,Szpyrkowicz L ,Zilio-Grandi F. Electrochemical treatment of textile wastewater[J]. Water Sci Tech ,1996 ,34 (11) :17 - 24 .

[4] Conniellis Ch ,Pulgarin C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes[J]. J Appl Electrochem ,1993 ,23 :108 - 112 .

[5] Cossu R ,Polcaro A M ,Lavagnolo M C ,et al. Electrochemical treatment of landfill leachate :oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes[J]. Environ Sci Technol ,1998 ,32 :3570 - 3573 .

[6] Vicent F ,Morallon E ,Quijada C ,et al. Characterization and stability of doped SnO₂ anodes[J]. J Appl Electrochem ,1998 ,28 :607 - 612 .

[7] 赵国华 ,朱仲良 ,胡惠康 ,等. 二维紫外吸收光谱解析有机污染物降解动力学过程[J].环境科学学报 ,2002 ,22 (4) :625 - 629 .

[8] 王亚云 ,赵国华 ,李通化. 染料茜素红电解过程分析[J].分析化学 ,2000 ,28 (2) :142 - 146 .

[9] Szpyrkowicz L ,Naumczyk J ,Zilio-Grandi F. Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt/Ir electrodes[J]. Water Res ,1995 ,29 (2) :517 - 524 .

[10] Vlyssides A G ,Loizidou M ,Karlis P K ,et al. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode[J]. J Hazardous Material ,1999 ,70 :41 - 52 .