

1995-02-28

Electroreduction of the Nitrobenzene on Titanium Electrode Implanted with Palladium

Zhongda Wu

Xianjun Zhu

Hongsen Wang

Recommended Citation

Zhongda Wu, Xianjun Zhu, Hongsen Wang. Electroreduction of the Nitrobenzene on Titanium Electrode Implanted with Palladium[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995 , 1(1): 38-43.

DOI: 10.61558/2993-074X.1261

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/iss1/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

离子注入钯的钛电极上 硝基苯的电化学还原^①

吴仲达* 朱先军 王红森

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要 在室温下将 $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{17} \text{Pd}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ 离子注入到钛基体中. 通过AES测量了注入电极表面的组成和各元素的浓度-深度分布. 用循环伏安法研究硝基苯在碱性溶液中, Pd/Ti 电极上的电化学反应. 结果表明, 注钯的钛电极对硝基苯的电化学还原显示高的催化活性. 用现场ESR与电化学方法联用检测到硝基苯的单电子还原产物硝基苯阴离子自由基. 用现场UV光谱法也检测到硝基苯的电还原产物苯胺. 根据实验结果讨论了硝基苯电化学还原的机理.

关键词 离子注入, 电化学还原, 硝基苯, 钛电极, 钯

离子注入表面修饰技术在电化学研究中的应用已有一些评述^[1-4]. 我们曾报道过离子注入电极在电催化及电化学腐蚀方面的实验结果^[5-7]. 利用这一技术可按预定目标改变基体表面的组成和结构, 并可方便地用于研究金属的电催化、抗腐蚀、氢脆、抗高温氧化性、光电性质等. 本文报道钯离子注入电极催化硝基苯电化学还原的研究结果.

硝基苯是重要的工业原料. 它在电极上还原的电化学性能对其它硝基化合物有普遍的参考意义^[8,9]. 但在已发表的文献中, 采用离子注入修饰电极的研究工作未见报道.

1 实验部分

1.1 基体及其处理

钛基体及注入金属钯的纯度高于99.9%. 试样经砂纸打磨, 布轮抛光, 表面达镜面光亮. 实验前用丙酮清洗除油, 并经三次蒸馏水多次冲洗, 干燥备用.

1.2 离子注入

采用金属蒸气真空弧(MEVVA)源离子注入机进行离子注入, 注入能量40 keV, 注入剂量 $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{17} \text{离子} \cdot \text{cm}^{-2}$, 束流强度 $2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

1.3 电化学测量和分析方法

电化学测量装置由HDV-7C恒电位仪, DCD-1低频-超低频信号发生器, LZ3-204型函数记录仪组装而成. 电解池为三电极系统, 注入电极为研究电极, 其表观面积 0.25cm^2 , 辅助电极为 1cm^2 铂片, 参比电极为Hg/HgO, KOH($1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)电极, 电化学测量温度 $20 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$, 测量前溶

① 本文1994-07-02收到, 1994-09-24收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

液通入高纯氮除氧。

注入电极的表面组成和各元素的浓度-深度分布采用美国Kerkin Elmer公司生产的PHI-610型俄歇电子能谱仪进行分析。

现场ESR研究采用日本JEOL公司生产的JES-FEIX型顺磁共振仪,电解液自石英管上端向下流出,流速1~1.5 cm/s,在共振腔内进行电解时检测产物信号。

电解过程中溶液组分的变化还采用日本Shimadzu Model-370型紫外-可见光谱仪与恒电位电解相配合进行分析,利用石英比色皿作电解池,在平行光路的两侧紧贴池壁分别放置研究电极和辅助电极,参比电极置于溶液上部,所有电极的位置均不影响溶液组分对光的吸收。

1.4 试剂

试剂均为分析纯,硝基苯使用前经减压条件下两次蒸馏,苯胺使用前于常压下蒸馏,溶液采用三次蒸馏水配制。

2 结果和讨论

2.1 Pd/Ti 电极的表面分析

图1是Pd/Ti离子注入电极($5 \times 10^{17} \text{Pd}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$)表面的AES能谱图,图中显示,Pd在Ti基体中的深度分布略偏离Gauss分布,这可能是由不同电荷态的Pd所引起的,Pd在Ti中的最高原子百分含量可达40%,且高度分散于Ti基体中.电极表面的组成元素除Pd、Ti外,还有C和O.这些元素在离子注入过程中很难避免引入.但从对比实验看,它们对硝基苯还原过程的影响远小于Pd。

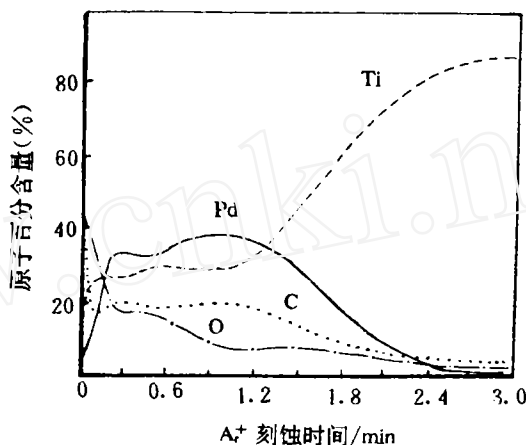


图1 离子注入的钯在钛中的深度分布
注入剂量: $5 \times 10^{17} \text{Pd}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ at 40 keV

Fig. 1 Auger depth profiles of palladium in Pd-implanted Ti

2.2 Pd/Ti 电极上的析氢行为

Ti、Pd/Ti($1 \times 10^{17} \text{Pd}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$)、Pd/Ti($5 \times 10^{17} \text{Pd}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$)电极在0.1 mol/L NaOH溶液

中的析氢行为见图2.可以看出,由于Pd离子的注入,使氢的析出电位明显正移,且随Pd离子注入剂量的增大,析氢电位更正.离子注入电极这一性质,对质子参与的电极过程显然有利。

2.3 碱性介质中Pd/Ti 电极上硝基苯的电化学行为

图3虚线部分是硝基苯在Ti电极上的循环伏安图,电位扫描范围在0~1.0 V时,没有观察到还原峰和氧化峰.但当使用Pd/Ti电极($5 \times 10^{17} \text{Pd}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$)时,在相同电位扫描范围内,可观察到两个还原峰(图3峰a和b),反扫时出现两个氧化峰(峰c和d),第二次扫描时,还可观察到一个新的还原峰(峰e),使用Pd注入剂量较小的电极也可得到类似的循环伏安图,上述图的形状与硝基苯在Pd电极上还原的伏安图相似(见图4),说明离子注入电极的性质接近于Pd电极。

2.4 循环伏安图上阴极峰和阳极峰性质的分析

为解释图3各还原峰和氧化峰的性质,逐渐改变阴极方向的电位扫描范围,结果发现,d、e峰电流随b峰电流相应地增大或减少.当b峰不出现时,d和e峰消失,由此可见,d峰是由b峰对应的反应产物在电极上氧化产生的,e峰为相应于d的阴极峰.

文献中曾报道^[10],碱性溶液中,硝基苯在金电极上还原可产生硝基苯阴离子自由基,但在Pd电极上的情况未见报道.我们用现场ESR方法进行检测,考虑到水溶液中自由基较不稳定,且其稳定性与溶液中碱的浓度有关,因而采用如图5所示的醇-水体系检测,由此体系得到的循环伏安图与水溶液中得到的峰形和峰电位基本一致,而在醇-水体系中恒电位电解时,在很宽的电位范围内都能观测到自由基的ESR谱(图5),由此推断,图3

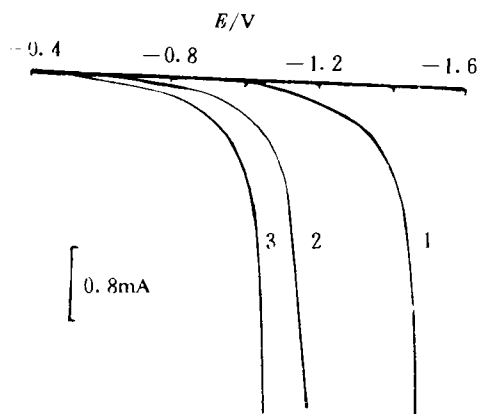


图2 在0.1 mol/L NaOH溶液中的阴极极化曲线 ($v=0.1$ V/s)
 1. Ti, 2. Pd/Ti(1×10^{17} Pd⁺ · cm⁻²),
 3. Pd/Ti(5×10^{17} Pd⁺ · cm⁻²)
 Fig. 2 Polarization curves of the cathode in 0.1 mol/L NaOH solution

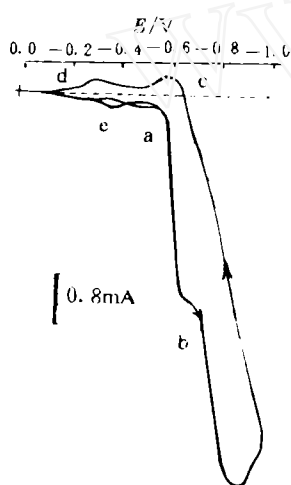


图3 Ti和Pd/Ti电极在 10^{-2} mol/L C₆H₅NO₂ + 0.1 mol/L NaOH溶液中的循环伏安图 ($v=0.1$ V/s)----Ti, ——Pd/Ti(5×10^{17} Pd⁺ · cm⁻²)

Fig. 3 Cyclic voltammogram of the Ti and Pd/Ti electrodes in 0.1 mol/L NaOH containing 10^{-2} mol/L C₆H₅NO₂

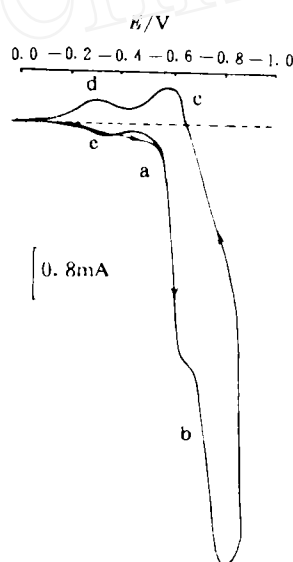


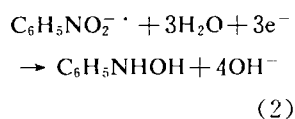
图4 Pd电极在0.1 mol/L NaOH + 10^{-2} mol/L C₆H₅NO₂溶液中的循环伏安图 ($v=0.1$ V/s)----Ti, ——Pd

Fig. 4 Cyclic voltammogram of the Pd electrodes in 0.1 mol/L NaOH containing 10^{-2} mol/L C₆H₅NO₂

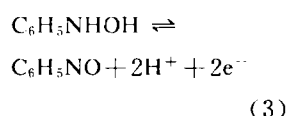
峰a是由于硝基苯在电极上获得一个电子生成硝基苯阴离子自由基产生的,电极反应可表示为



由(1)生成的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ 在较负电位下可进一步还原,因而产生峰b.其最可能的产物是苯胍^[9]



由(2)生成的苯胍,一部分可能进一步还原生成苯胺,另一部分在反向扫描时,可在电极上氧化生成亚硝基苯(图3峰d),而亚硝基苯在第二次扫描时,又还原成苯胍(图3峰e)



为了进一步说明在峰b电位下电解是否有苯胺产生,我们通过现场紫外光谱法进行检测.结果表明,随着电解时间加长,在紫外谱图上可观察到硝基苯的特征吸收峰强度减弱,而表征苯胺生成的吸收峰增强(图6a和b).由此说明在产生苯胍的电位下进行恒电位电解,同时有苯胺的生成.

2.5 Pd/Ti 电极上硝基苯电化学还原可能机理

硝基苯在电极上还原的难易程度不仅与电极的性质有关,同时也与介质条件有关.由于Pd电极对硝基苯的还原有较高的活性,因此,在钛基体上离子注入钽,能大大加速硝基苯的电化学还原.但在碱性溶液中,由于水分子在Pd或Pd/Ti电极上析出的电位较负,因此,吸附在电极表面上的硝基苯,可在较正的电位下获得电子生成硝基苯阴离子自由基,然后进一步反应生成苯胍.苯胍的生成存在两种途径:一种是电子-质子化(EP)途径,即由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ 进一步获得电子并夺取水分子中的 H^+ 生成苯胍.另一种是电催化-加氢(ECH)途径,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胍.在我们研究的体系中,由于水分子放电电位相对较负,电极表面上吸附氢原子的数量较少,因此,按EP途径生成苯胍的可能性大.但在电位较负的情况下,在离子注入电极上,苯胍进一步还原为苯胺按ECH方式进行是完全可能

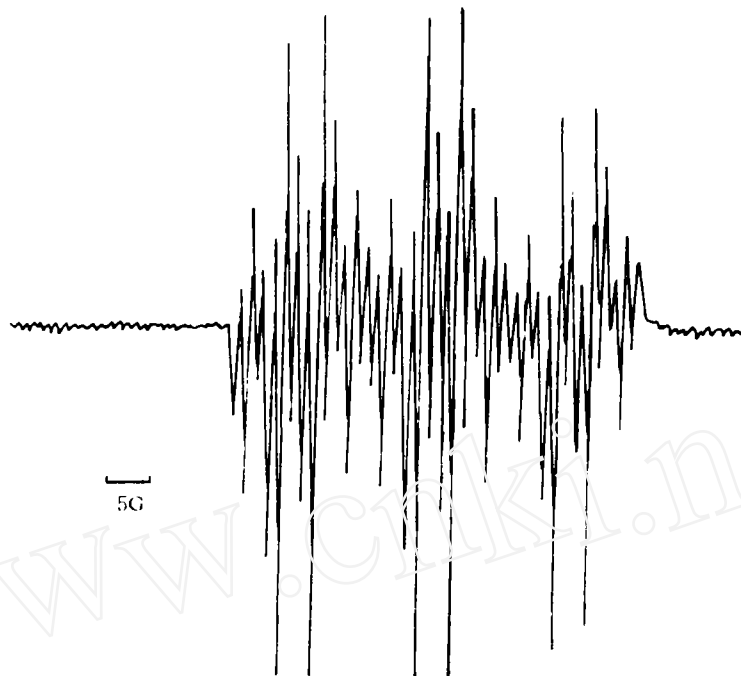


图5 硝基苯溶液恒电位电解时观测的ESR谱

溶液: 30 mol/L $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ + 0.5 mol/L NaOH + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1)

Fig. 5 ESR spectrum observed during potentiostatic electrolysis of nitrobenzene solution at -0.61 V

的. 根据以上分析, 硝基苯在 Pd 或 Pd/Ti 电极上电化学还原的可能机理为

M——代表电极表面

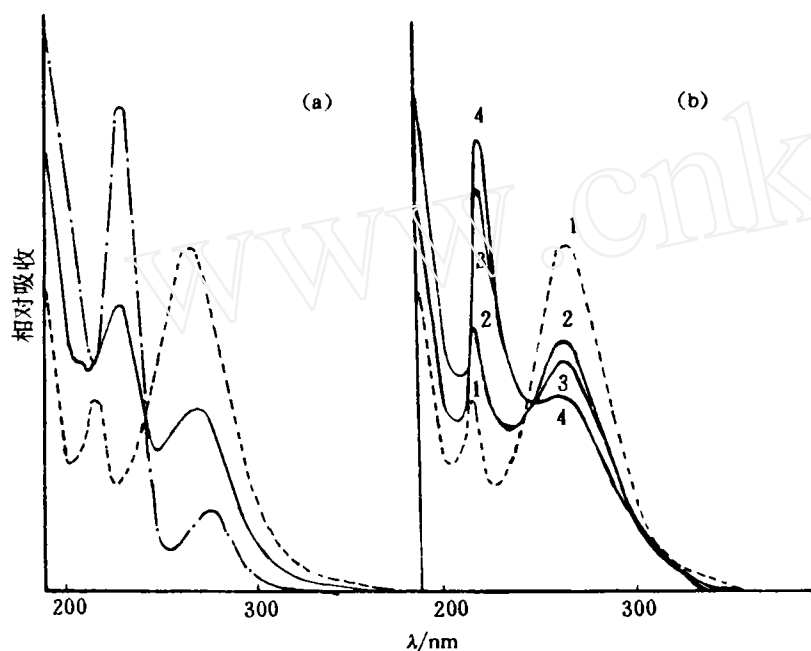
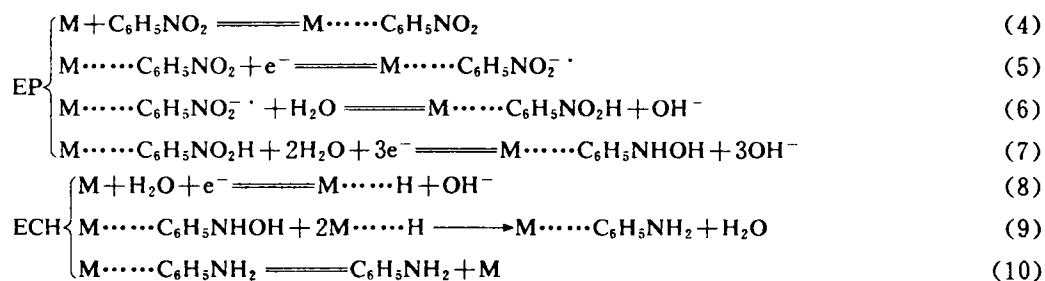


图6 a)各种化合物的UV光谱

---- 10⁻⁴ mol/L C₆H₅NO₂ + 0.1 mol/L NaOH ···· 10⁻⁴ mol/L C₆H₅NH₂ + 0.1 mol/L NaOH
 ——— 5 × 10⁻⁵ mol/L C₆H₅NO₂ + 5 × 10⁻⁵ mol/L C₆H₅NH₂ + 0.1 mol/L NaOH

b) C₆H₅NO₂ 电还原产物的UV吸收光谱

溶液: 10⁻⁴ mol/L C₆H₅NO₂ + 0.1 mol/L NaOH

1. 0 min. 2. 5 min. 3. 14 min. -1.0 V 4. 17 min. -1.2 V

Fig. 6 a) Reference UV-spectra of the respective compounds

b) UV absorption spectra of the products in the electroreduction of C₆H₅NO₂

Electroreduction of the Nitrobenzene on Titanium Electrode Implanted with Palladium

Wu Zhongda Zhu Xianjun Wang Hongsen

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract The titanium substrates were bombarded with $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{17}$ ions $\cdot \text{cm}^{-2}$ of palladium at the room temperature. The surface composition of implanted electrode and concentration-depth profiles of various elements were measured by AES. The electroreduction processes of nitrobenzene (NB) in 0.1 mol/L NaOH solution at Pd/Ti electrodes have been investigated by cyclic voltammetry. The results show that the palladium implanted titanium electrodes exhibit a high catalytic activity in the electroreduction of NB. The NB radical anion, which is the product of one-electron electroreduction of NB, was detected by ESR *in-situ* in conjunction with electrochemical methods. Aniline was also detected as a product of electroreduction of NB by using UV-spectra *in-situ*. According to the experimental results, the electroreduction mechanisms of NB are discussed.

Key words Ion implantation, Electroreduction, Nitrobenzene, Titanium electrode, Palladium

References

- 1 Wolf G K. Chemical and catalytic effects of ion implantation. *Radiation Effects*, 1982, 65:107~116
- 2 Smidt F A. Recent advances in the application of ion implantation to corrosion and wear protection. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1985, B10/11:532~538
- 3 Gibbons J F. Historical perspectives on ion implantation. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1987, B21: 83~89
- 4 Elfenthal L, Patzelt T, Schultze J W et al. Electrocatalytic properties of ion-implanted oxide films. *Materials Science and Engineering*, 1989, A116:71~77
- 5 吴仲达,李松梅,林文廉等. 低碳钢基体中离子注入镍和钨的电催化活性. 物理化学学报,1992,8(3):401~404
- 6 吴仲达,王红森,林文廉等. 铁基体离子注入钯的腐蚀行为. 高等学校化学学报,1994,15(4):561~564
- 7 吴仲达,滕永红,林文廉等. 钛离子注入对铁和镍电化学腐蚀行为的影响. 化学物理学报,1994,7(1):86~90
- 8 Rubinstein I. Voltammetric study of nitrobenzene and related compounds on solid electrodes in aqueous solution. *J. Electroanal Chem.*, 1985, 183:379~386
- 9 Cyr A, Huot P, Marcoux J F et al. The electrochemical reduction of nitrobenzene and azoxybenzene in neutral and basic aqueous methanolic solutions at polycrystalline copper and nickel electrodes. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(3): 439~445
- 10 Nishihara C, Kaise M. Nitrosobenzene anion radical as an intermediate species of reduction of nitrobenzene at a gold electrode in aqueous alkaline solution. *J. Electroanal Chem.*, 1983, 149:287~290