

2004-08-28

Electrochemical Reduction of Nitrobenzene on the WC Electrode in Acidic Solution

Chun-an MA

Recommended Citation

Chun-an MA. Electrochemical Reduction of Nitrobenzene on the WC Electrode in Acidic Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(3): 298-302.

DOI: 10.61558/2993-074X.1577

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss3/7>

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.

文章编号: 1006-3471(2004)03-0298-05

酸性溶液中硝基苯在 WC 电极上的电化学还原

马淳安*, 褚有群, 朱英红, 徐志花

(浙江工业大学应用化学系 浙江 杭州 310032)

摘要: 以聚四氟乙烯为粘接剂制成碳化钨(WC)电极. 采用循环伏安法、线性扫描法和恒电位阶跃法研究了硝基苯在酸性溶液中 WC 电极上的电化学行为. 实验表明: WC 电极对硝基苯的还原具有较好的活性, 电极过程受扩散和电化学步骤混合控制; 表观活化能为 $23.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其中, 电化学步骤的活化能 $10.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词: 碳化钨; 硝基苯; 电化学还原

中图分类号: O 646

文献标识码: A

芳香族硝基化合物的电化学还原是有机电化学的一个重要研究领域, 具有重要的工业应用价值. 以硝基苯为原料经电化学还原合成苯胺和对氨基苯酚的方法具有工艺流程短、产品纯度高、生产成本低和对环境污染小等优点, 得到了广泛的研究^[1~4]. 迄今为止, 已有大量文献报道了硝基苯在铜、铜-汞、铜-镍、金、铂等电极材料上的电还原行为.

碳化钨(WC)具有与铂相类似的表面电子层结构, 早期的研究发现, WC 对一些化学反应具有类铂的催化活性, 从而引起了催化和电催化科研领域的广泛关注. 目前以 WC 作电极材料的应用已有文献报道^[4,5]. 本文以聚四氟乙烯(PTFE)为粘结剂制成了 WC 电极, 并研究了酸性溶液中硝基苯在该电极上的电化学还原行为, 有关这一电化学体系的研究至今所见不多.

1 实验部分

1.1 电极制备和表征

将适量的 WC 粉末(粒径为 620nm)与 60% PTFE 乳液经超声分散处理, 然后在 80 ℃ 下搅拌至 WC 与 PTFE 凝聚成团, 将凝聚物在双辊压膜机中反复碾压, 使 PTFE 纤维化, 最后制得厚度为 0.25mm 的 WC 膜. 将该膜与导电铜网叠合, 在 10MPa 的压力下冷压成型, 然后将导电网的另一侧用环氧树脂封闭, 即制得所需的 WC 电极.

用 Rigaku D/MAX-B 型 X 射线衍射仪测定 WC 粉末的相组成; Philips XL30E 型扫描电子显微镜(SEM)观察、表征 WC 电极的表面形貌.

收稿日期: 2004-01-18

* 通讯联系人, Tel: (86-571) 88320011, E-mail: Science@zjut.edu.cn

国家自然科学基金(20276069)、国家基础研究重大项目前期研究专项(2003CCA01300)、浙江省自然科学基金重点基金(ZD0024)资助

1.2 电化学性能测试

电化学测试使用 273A 型电化学工作站(EG & G 公司)三电极电解池,其中,工作电极室与辅助电极室之间用多孔陶瓷隔膜隔开.工作电极 WC 的表观面积为 1 cm^2 ,参比电极为饱和汞电极(SCE),辅助电极为大面积 Pt 片.文中所给电极电位值均相对于 SCE.电解液均以甲醇水溶液(甲醇与水的质量比为 3:1)作溶剂配制,所用试剂均为分析纯.

2 结果与讨论

2.1 物相和电极表面形貌分析

图 1 为 WC 粉末的 XRD 谱.图中,除了出现在 2θ 为 75.5 左右的一杂峰外,谱线显示出典型的 WC 特征峰,表明该 WC 粉末存在较好的相单一性.图 2 示出由 PTFE 粘接 WC 电极的 SEM 照片,显然,该电极具有较为均匀的多孔结构.

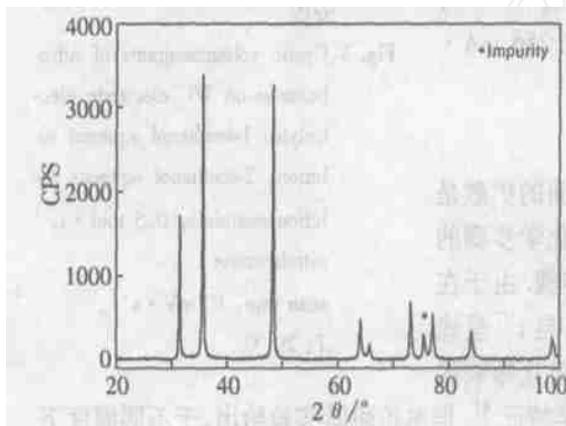


图 1 WC 粉末 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of the WC powders

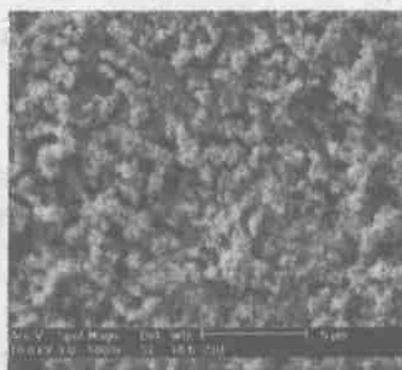
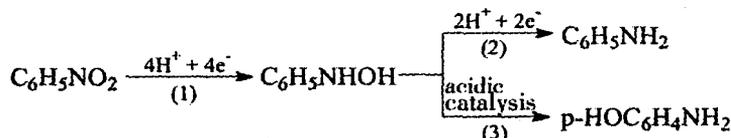


图 2 PTFE 粘接 WC 电极的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of the PTFE bonded WC electrode

2.2 WC 电极的循环伏安特性

图 3 为酸性介质中硝基苯在 WC 电极上的循环伏安曲线.由图 1 可见,对仅含 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 的甲醇水溶液(空白体系,曲线 1),在扫描电位区间内,除析氢反应之外,基本上只有因双电层充电所引起的背景电流,不显示其它明显电流峰.体系中加入 0.5 mol L^{-1} 的硝基苯(曲线 2),则于 -0.3 V 左右出现一个还原峰,在更负的电位下,其响应电流明显大于空白体系的电流,这表明该电极在析氢同时也伴随着有机物的还原.大量研究表明^[4,7],酸性介质中硝基苯电化学还原反应的历程可表示如下:



如上,硝基苯首先从液相扩散至电极表面,得到 4 个电子后经电极反应(1)生成中间产物苯基羟胺;后者既可继续在电极表面得到两个电子,经电极反应(2)生成苯胺,也可扩散至液相经化学重排反应(3)生成对氨基苯酚.由此可见,图 2 中曲线 2 显示的还原峰当对应于电极反

应(1),而在更负电位下发生的电极过程(2),则由于受析氢反应的遮蔽而未能观察到.

2.3 稳态极化曲线

图 4 为硝基苯在 WC 电极上于不同温度下的准稳态极化曲线. 由图可见,适当地升高温度有助于反应的进行. 据图 4,取不同温度下 -0.28 V 时的响应电流,则如图 5 所示,其 $\log i \sim 1/T$ 呈良好线性关系,相应的线性方程为:

$$\log i = -1239.6/T + 5.14392 \quad (1)$$

相关系数 $r=0.9905$. 据上式,求得硝基苯在 WC 电极上还原反应的表观活化能为 23.7 kJ mol^{-1} .

将图 4 曲线 2 的 E_i 变化关系转换成 $\log i$ 形式,在 $E = -0.110, 60\text{ V}$ 的 Tafel 线性区内,可求得 25°C 时硝基苯在 WC 电极上还原的交换电流密度为 0.256 mA cm^{-2} .

2.4 恒电位阶跃测试

有机电化学反应过程中,反应物向电极表面的扩散是电极反应过程中的关键步骤之一. 为了研究电化学步骤的动力学特征,通常需采用各种措施强化传质步骤. 由于在电位阶跃开始的很短一段时间内,响应电流 i 与 $t^{1/2}$ 呈线性关系,利用外推法,即可求得 $t=0$ 时无浓差极化影响的动力学电流 $i_{t=0}$,进而表征电化学步骤的动力学特征^[8]. 恒电位阶跃实验给出,于不同温度下

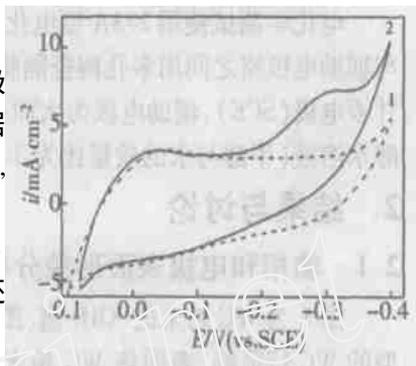


图 3 硝基苯在 WC 电极上的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of nitrobenzene on WC electrode electrolyte: 1-methanol aqueous solution, 2-methanol aqueous solution containing 0.5 mol L^{-1} nitrobenzene scan rate: 10 mV s^{-1} , $T: 20$

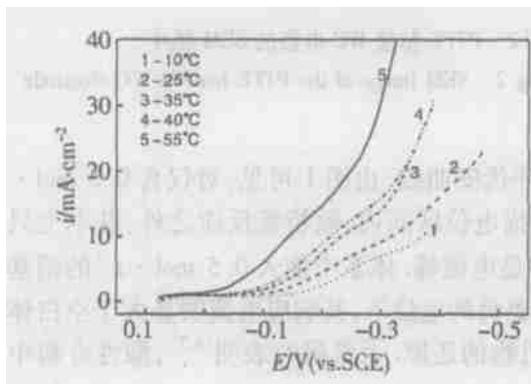


图 4 不同温度下硝基苯在 WC 电极上的极化曲线
Fig. 4 Polarization curves of nitrobenzene reduction on WC electrode at different temperatures electrolyte: methanol aqueous solution containing 0.05 mol L^{-1} nitrobenzene and $0.5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$, scan rate: 0.5 mV s^{-1}

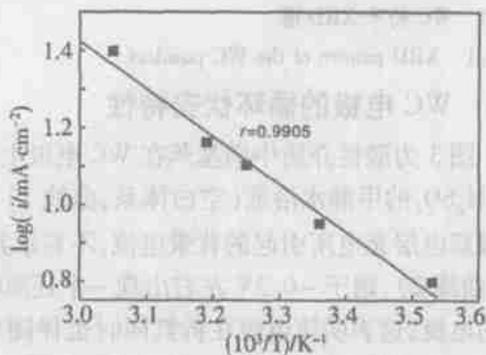


图 5 硝基苯在 WC 电极上还原时 $\log i$ 随 $1/T$ 变化关系 ($E = -0.28\text{ V}$)
Fig. 5 Plot of $\log i$ as a function of $1/T$ for nitrobenzene reduction on the WC electrode ($E = -0.28\text{ V}$)

当电位阶跃至 -0.28 V 时,相应的 $i_0(T)$ 值分别为: 126(291); 146(301); 161(309); 184(318) 和 200(324) $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}(\text{K})$, 对应的 $\log i_{t=0} \sim 1/T$ 线性关系如图 6 所示,有:

$$\log i_{t=0} = -507.15/T + 4.05774 \quad (2)$$

相关系数 $r = 0.99908$. 按式(1), 可求得无浓差扩散时硝基苯在 WC 电极上电还原过程的活化能为 $10.91\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 对比前面给出的表观活化能 ($23.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 似可判断, 在 WC 电极上硝基苯电还原之传质步骤和电化学步骤的活化能应该大抵相当, 即该电极过程受扩散和电化学步骤混合控制.

3 结论

酸性介质中 WC 粉末电极对硝基苯的电化学还原具有较好的催化活性. 电还原过程受扩散和电化学步骤混合控制. 硝基苯在 WC 电极表面上电化学还原的表观活化能为 $23.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其中电化学步骤的活化能为 $10.91\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

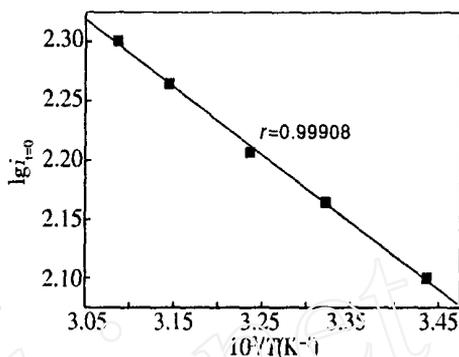


图 6 无浓差极化时 $\log i_{t=0}$ 随 $1/T$ 变化关系

Fig. 6 Plot of $\log i_{t=0}$ as a function of $1/T$

Electrochemical Reduction of Nitrobenzene on the WC Electrode in Acidic Solution

MA Chun-an^{*}, CHU You-qun, ZHU Ying-hong, XU Zhi-hua

(Department of Applied Chemistry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The tungsten carbide (WC) electrode was constructed by using polytetrafluoroethylene as binder. The electrochemical behavior of nitrobenzene on the WC electrode in acidic solution was investigated by cyclic voltammetry, linear scan method and chronoamperometry. Experimental results showed that WC electrode had good activity for the electrochemical reduction of nitrobenzene, and the electrode process was controlled by diffusion and electrochemical steps simultaneously. The apparent active energy of the electrode process is $23.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, while the active energy of the electrochemical step is $10.91\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Key words: Tungsten carbide, Nitrobenzene, Electrochemical reduction

References:

- [1] Ma Chun-an. Introduction to Synthetic Organic Electrochemistry[M]. Beijing: Science Press, 2002. 221231.

- [2] Ma Chunan, Zhang Wenkui, Huang Hui, et al. A study of scale up of the electrochemical reduction of nitrobenzene to p-aminophenol[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2001, 15(5): 453457.
- [3] Jiang Junhua, Chen Lan, Wu Bingliang, et al. Electrochemical reduction of nitrobenzene on the Cu/ CNafion composite electrode[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1998, 14(8): 704708.
- [4] Marquez J, Pletcher D. A study of the electrochemical reduction of nitrobenzene in acidic propanol/ water [J]. J. Appl. Electrochem., 1980, (10): 567572.
- [5] Böhm H. New Non-noble metal anode catalysts for acid fuel cells [J]. Nature, 1970, 227: 483484.
- [6] Papazov G, Nikolov I, Pavlov D, et al. Sealed lead/ acid battery with auxiliary tungsten carbide electrodes [J]. J Power Sources, 1990, 31: 7988.
- [7] Ding Ping, Xu Wenling, Yang Xiaoqin, et al. A plate and frame type fixed bed electrolytic cell and its industrial application[P]. CN :93112449.2, 1994-3-16.
- [8] Zha Quanxing. Introduction to Electrode Process Kinetics (3rd edition) [M]. Beijing: Science Press, 2002: 149-151.