

1999-11-28

Electro oxidation of Phenol on SnO₂/Ti Electrodes Prepared by Thermal Oxidation

Qingsong Zhang

Huihuang Wu

Recommended Citation

Qingsong Zhang, Huihuang Wu. Electro oxidation of Phenol on SnO₂/Ti Electrodes Prepared by Thermal Oxidation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1999 , 5(4): Article 10.

DOI: 10.61558/2993-074X.3198

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol5/iss4/10>

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.

苯酚在热氧化法制备的 SnO_2/Ti 电极上的电氧化研究

张清松 吴辉煌*

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 以热氧化法制备的 SnO_2/Ti 电极作为阳极用于含苯酚酸性溶液的恒电流电解,测定了苯酚浓度、溶液中化学需氧量(COD)以及瞬时电流效率等随电解时间的变化.结果表明,用 SnO_2/Ti 电极代替铂作为阳极可使相同氧化电量下的 COD 明显下降,而平均电流效率提高了 3 倍.讨论了两种电极上苯酚氧化的反应机理.

关键词 苯酚,电化学氧化, SnO_2/Ti 电极,废水处理

利用直接电化学氧化方法破坏水中有机污染物的研究日益受到重视^[1~9],这种方法不仅适合于生物法难于治理的毒物处理^[1,2],而且适合于特殊生态环境(如月球上居民)中水的回收利用^[3].已经发现^[6~8],与 Pt ^[4]和 PbO_2 阳极^[5]比较,用 SnO_2 作为阳极材料不仅提高了氧化电流效率,而且加速了有机物的矿化. SnO_2 阳极的制备方法有水解法^[6,7]和热解法^[8],它们的性能常在碱性介质中($\text{pH} > 12$)进行比较.在碱性介质中苯酚的电氧化速度较大,但同时易发生聚合(尤其是酚浓度大时),且氧化生成的 CO_2 溶于溶液中形成碳酸盐,这给比较研究带来一些困难.鉴于电极性质受制备条件的严重影响,为了获得效率高、稳定性好的阳极材料,我们用热氧化法制得 SnO_2/Ti 电极,并与铂电极一起在酸性介质中进行苯酚电氧化的比较实验,得到一些有意义的结果.

1 实验方法

1.1 SnO_2/Ti 电极的制备

钛片经金相砂纸打磨后,置于 10% 的草酸溶液中煮沸 2 h,以形成均匀粗糙的表面,用水冲洗并晾干备用.将 SnCl_2 饱和的丙醇溶液涂刷在处理过的钛片上,置于酒精焰上加热 15 s,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 1 h.上述步骤与文献[9]报道的相似,被认为此法可在电极基本上形成较稳定的金属氧化物膜.对所得氧化物电极进行 XPS 测定,观察到结合能为 486.2 eV 和 494.6 eV 的两个谱峰,对应于 Sn^{4+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$,可见该氧化物膜是 SnO_2 .没有发现 Sn^{2+} 或其它离子存在.

本文 1999-05-11 收到;福建省自然科学基金资助项目(B97004)

* 通讯联系人

1.2 电解氧化实验

恒电流电解的阳极电流密度用 XHD-1 恒电位仪控制. 采用普通玻璃电解池, 其阴、阳极室用烧结玻璃隔开. 阳极室的试验溶液体积 50 mL, 用磁力搅拌器搅拌. 电解池置于恒温浴槽中, 反应温度在 25 °C. 为了比较, 阳极分别是 SnO₂/Ti (4.7 cm²) 和铂片 (4.0 cm²), 辅助电极为铂片. 试验溶液中含 20 mmol/L 苯酚, 支持电解质为 0.5 mol/L Na₂SO₄, 用 H₂SO₄ 调节至 pH 2.5. 溶液用国产分析纯试剂和二次蒸馏水配制.

1.3 苯酚浓度和化学需氧量的测定

试样中苯酚的浓度用 4-氨基安替比林直接光度法测定^[10], 用 756MC 可见紫外-可见分光光度计 (上海第三分析仪器厂), 入射光波长 510nm.

化学需氧量 (COD) 用重铬酸钾法测量^[11]. 所得的 COD 值用于计算电解氧化的瞬时电流效率 (ICE) 和电化学氧化指标 (EOD), 其原理见文献^[4].

2 结果与讨论

2.1 Pt 和 SnO₂/Ti 电极上苯酚氧化的比较

图 1 是苯酚在铂电极上氧化期间试验溶液中的酚浓度 C 与电解时间 t 的关系曲线, 电流密度 50 mA/cm². 随着电解的进行, 溶液中酚的浓度逐渐下降, 若以 $\lg(C/C_0)$ 对作图可得一直线, 表明酚的氧化宏观上符合一级反应动力学速率方程:

$$C = C_0 \exp(-kt)$$

式中 C_0 为酚的初始浓度. $\lg(C/C_0) \sim t$ 直线的斜率表示表观反应速度常数 k , 由图 1 求得 $C_0 = 20$ mmol/L 时 $k = 2.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

图 2A 表示不同电流密度下溶液的 COD 随氧化时间的变化. 电解氧化处理后酚的浓度减小只表示酚转变为其它物质, 但不意味着完全地受到氧化性破坏并达到处理目的. COD 是衡量水中有机物含量的相对指标, 其值越小, 表示水中有机物的总含量越低, 也即有更多的酚及其氧化中间物彻底氧化为 CO₂. 骤然看来, 图 2A 似乎说明提高氧化电流密度有助于降低 COD 值, 事实上有机物的去除率与通过的氧化电量 Q 有关, 图 2B 表示这种情况, 其数据由图 2A 而得. 因此, 用氧化电量 Q 关联 COD 的变化更为合理. 图中 Q 用每升溶液所需的安时数表示, 以计及试验溶液体积这一因素.

图 3A 曲线 a 和 b 分别是用 Pt 和用 SnO₂/Ti 作为阳极的 COD ~ Q 曲线, 可见在相同氧化电量下用 SnO₂/Ti 作为阳极可得到较低的 COD. 如当 $Q = 50$ Ah/L 时, 采用 SnO₂/Ti 阳极可使 COD 值降为其初始值的 17%, 而用 Pt 阳极只降到初始值的 50%.

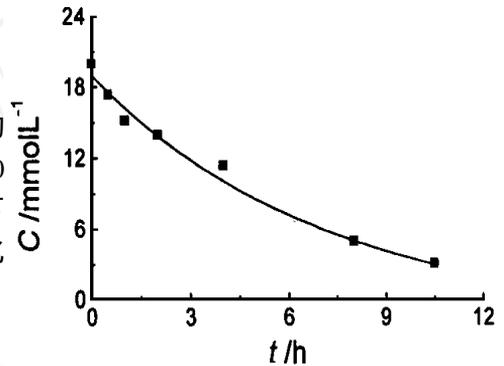


图 1 在铂上氧化期间苯酚浓度随电解时间的变化

Fig. 1 Variation of phenol concentration with time during oxidation at Pt anode
25 °C, $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, Pt anode, initial concentration of phenol $C_0 = 20 \text{ mmol/L}$

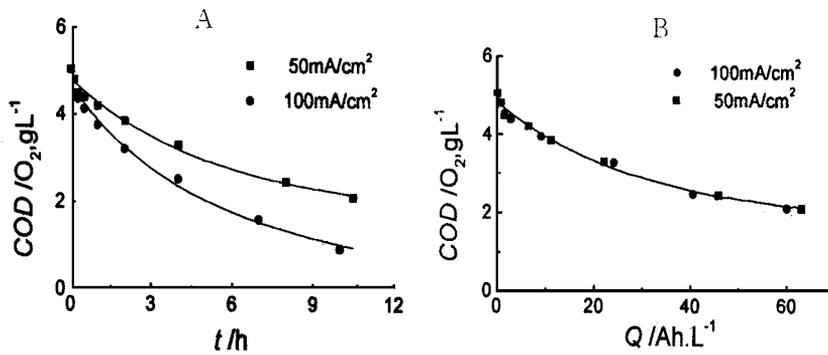


图 2 电流密度(A)和氧化电量(B)对 COD 的影响

Fig2 Effects of current density(A) and oxidation charge(B) on COD

25 ℃, C₀ = 20 mmol/L

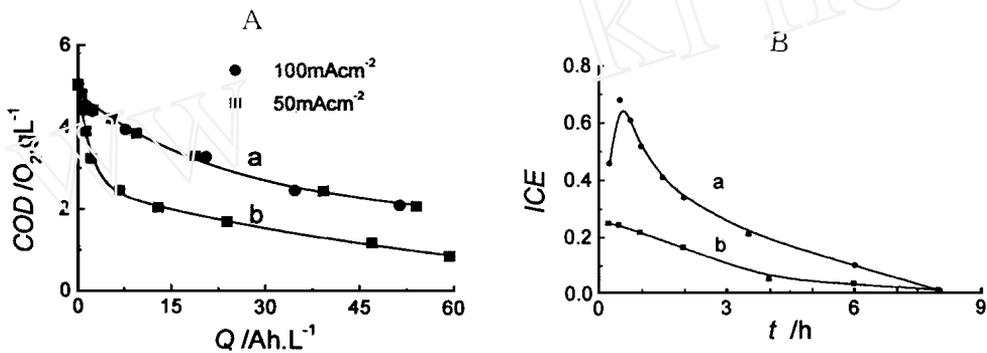


图 3 电极材料对 COD(A)和 ICE(B)的影响

Fig. 3 Effects of electrode materials on COD(A) and ICE(B)

curves: (a) Pt, (b) SnO₂/Ti anode. 25 ℃, C₀ = 20 mmol/L, ICE are these at 50 mA/cm²

图 3B 曲线 a 和曲线 b 分别表示用 Pt 和用 SnO₂/Ti 作为阳极时苯酚氧化的 ICE~t 关系,随着电解的进行电流效率不断下降,由图 3B 曲线求得 Pt 阳极上的 EOI 为 0.1,而 SnO₂/Ti 电极上的 EOI 为 0.28. EOI 反映了指定条件下电化学处理技术的可行程度,据定义^[4],它实际上表示氧化过程的平均电流效率.还应指出,SnO₂/Ti 阳极的 ICE~t 曲线在 t = 0.5 ~ 1 h 之间出现极大,这归因于金属氧化物表面在阳极极化期间发生状态变化. Cominellis 等^[7]将水解法制得的 SnO₂ 电极在 12 mA/cm² 电流下进行预阳极处理 5h,据称此步骤可提高酚氧化的效率,这与图 3B 曲线 b 的结果基本一致.

2.2 两种电极上苯酚氧化机理的探讨

酸性溶液中苯酚在铂电极上氧化的反应机理虽已有研究^[12],但其目的却在于探索苯醌合成的条件.电化学氧化法用于去除水中的酚,不仅要求使之转化为无毒物质,而且希望尽可

能降低水中的总碳量,实际过程涉及许多复杂反应,现在只对这种破坏性氧化做初步解释.

我们由色谱-质谱分析发现酚在 Pt 上氧化的产物相当复杂,电解后试验溶液中有苯醌、丁二酸和丁烯酸等出现,而且氧化 4h 后这些中间产物的浓度比氧化 1h 后的略高.可见,在 Pt 阳极上除部分酚完全氧化生成 CO_2 外,主要发生苯醌的生成反应和开环反应,同时也证明了丁二酸等不易直接在 Pt 上氧化的结论^[4].据此,不难理解用 Pt 作阳极时 COD 长期居高不下的现象(见图 3 曲线 a).众所周知,在较高的阳极电位下 Pt 电极表面形成了吸附氧,它既可能成为某些有机物的氧化剂,但又是析氧反应的中间体.换言之,Pt 表面上同时进行着有机物氧化和析氧反应的平行过程,正是析氧反应的存在降低了有机物氧化的电流效率.

另一方面,图 3 曲线 b 说明用 SnO_2/Ti 作阳极时有更多的酚最终氧化为 CO_2 ,其原因在于在相同的阳极极化电流下 SnO_2/Ti 电极处于与 Pt 不同的电位状态.图 4 是恒电流条件下 SnO_2/Ti 和 Pt 电极在空白电解液中的电位-时间曲线,在 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的阳极电流极化下 SnO_2/Ti 电极的电位达 2.1 V 以上,而 Pt 只达 1.7 V (vs. SCE),显然前者可使更多的有机物物种氧化.已经表明^[13],某些羧酸的 Kolbe 反应按碳正离子机理进行,但需在 2.2 V (vs. NHE) 以上的电位区才能发生.显然 SnO_2/Ti 电极能够符合这种高电位的要求. Stucki 等^[6]曾用半导体性质解释 SnO_2 电极的强氧化能力,但是他们所用电极材料的掺杂浓度非常高 ($> 10^{21}/\text{cm}^3$),用典型半导体性质解释氧化反应似不合适,在非常高的掺杂浓度下半导体将表现出准金属行为.总之, SnO_2/Ti 电极比 Pt 更适合于有机物的破坏性氧化,但为了阐明有机物的氧化机理,必须深入了解电极的基本电化学性质.

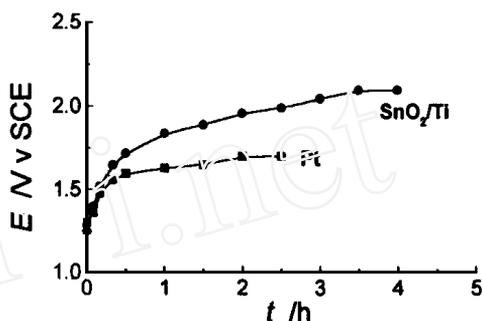


图 4 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时空白电解液中 SnO_2/Ti 和 Pt 电极的电位-时间曲线

Fig. 4 Galvanostatic $E \sim t$ curves of SnO_2/Ti and Pt in blank electrolyte at $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$

Electro-oxidation of Phenol on SnO_2/Ti Electrodes Prepared by Thermal Oxidation

Zhang Qingsong Wu Huihuang *

(Dept. of Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of the Solid surfaces,
Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract A SnO_2/Ti electrode prepared by thermal oxidation was used as the anode for galvanostatic electrolysis in acidic solution containing phenol, the time-dependences of phenol

concentration, chemical oxygen demand in solution (COD) and instantaneous current efficiency were determined during electrolysis. The results show that with the SnO₂/Ti anode instead of Pt, the COD significantly decreases at the same charge passage, and average current efficiency of oxidation increases by three times. The mechanism for phenol oxidation at two electrodes was discussed.

Key words Phenol, Electro-oxidation, SnO₂/Ti electrodes, Waste-water treatment

References

- 1 Rajeshwar K, Ibanez J G, Swain G M. Electrochemistry and environment J. Appl. Electrochem. ,1994 ,24 :1 077 ~ 1 091
- 2 Simonsson D. Electrochemistry for a cleaner environment ,Chem. Soc. Rev. ,1997 ,26 :181 ~ 189
- 3 Murphy O J, Hitchens G D, Kaba L, Verostko C E, Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment. Wat. Res. ,1992 ,26 :443 ~ 451
- 4 Cominellis Ch, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. J. Appl. Electrochem. ,1991 ,21 :703 ~ 708
- 5 Sharifian H, Kirk D W. Electrochemical oxidation of phenol. J. Electrochem. Soc. ,1986 ,133 :921 ~ 924
- 6 Stucki S, Kotz R, Carcer B, Suter W. Electrochemical ,waste water treatment using high overvoltage anode. J. Appl. Electrochem. ,1991 ,21 :99 ~ 104
- 7 Cominellis Ch, Pulgarin C. Electrochemical oxidation of phenol for waste water treatment using SnO₂ anodes. J. Appl. Electrochem. ,1993 ,23 :108 ~ 112
- 8 Correa-Lozano B, Cominellis Ch, Battisti A De. Electrochemical properties of Ti/ SnO₂-Sb₂O₅ electrodes prepared by the spray pyrolysis technique. J. Appl. Electrochem. ,1996 ,26 :683 ~ 688
- 9 Houk L L, Johnson S K, Feng J, Houk R S, Johnson D C. Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte. J. Appl. Electrochem. ,1998 ,28 :1 167 ~ 1 177
- 10 中国标准出版社总编室, 中国国家标准汇编. 北京:中国标准出版社, 1985
- 11 卢里耶. 工业污水的化学分析. 北京:化学工业出版社, 1989:71
- 12 Gattrell M, Kirk D W. A study of oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces. J. Electrochem. Soc. ,1993 ,140 :1 534 ~ 1 541
- 13 Rudd E J, Conway B E. Organic electrode processes. in Comprehensive Treatise of Electrochemistry vol. 7 (eds Conway B E et al.) New York: Plenum, 1983 :641 ~ 771