

研究简报·

文章编号:1006-3471(2003)04-0475-04

苯酚的电极过程吸附和氧化研究

王保成^{*1,2}, 孙彦平³, 朱金华¹

(1. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049;

2. 太原理工大学材料学院, 山西 太原 030024; 3. 太原理工大学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 应用循环伏安法测试了 1 mol L^{-1} 硫酸水溶液和含苯酚的 1 mol L^{-1} 硫酸水溶液体系的电化学行为, 分析电极过程中苯酚及其中间产物在电极表面的吸附特征以及苯酚氧化的可逆性及其反应步骤; 提出了特性吸附电位 E_{ad} ; 当电极电位大于 E_{ad} 时, 不同的氧化产物开始生成。

关键词: 苯酚; 循环伏安法; 铂电极; 特性吸附; 氧化

中图分类号: O 646.2

文献标识码: A

以电化学方法研究含酚体系是近期人们所关注的热点。酚在不同的电极材料上, 不同的溶液中以及不同的电位范围内会产生不同的产物^[1~3]。在酸性条件下用硼掺杂的碳电极对苯酚进行电解氧化, 当电极电位等于和低于 2.3 V (SHE) 时, 则在电极表面生成聚合物膜, 大于 2.3 V (SHE) 生成二氧化碳, 氢醌, 茶儿酚等^[4]。但以上研究对苯酚的各种电极过程机理尚未见报道。本文针对苯酚在酸性水溶液中的电极过程进行探讨, 研究其吸附和氧化机理, 找出其中的控制步骤和影响因素, 以便有选择地控制电位和其它相关实验条件达到所希望的结果。循环伏安法是研究这类反应历程的有效方法之一。

1 实验内容

1.1 仪器设备和试剂

PINE RD3 恒电位仪, XY 函数记录仪, 250 ml 三口瓶电解池, 研究电极: 旋转圆盘铂电极 ($\phi = 4 \text{ mm}$), 参考电极: 硫酸亚汞, 辅助电极: 铂丝。硫酸溶液 (1 mol L^{-1}), 苯酚 (分析纯), 蒸馏水。

1.2 实验步骤

为了便于比较实验结果, 选 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液体系 (空白体系 blank) 作为参考态作循环伏安法扫描。先对铂电极进行活化处理 10 min; 电极转速固定为 1 000 r/min, 使之达到稳定的对流传质状态; 然后将扫描速率调到 500 mV/s, 三角波扫描, 结果如图 1 所示。

收稿日期: 2003-04-16

* 通讯联系人, Tel: (86-29) 2674848, E-mail: w-baocheng @ 163.com

国家自然科学基金 (29776032) 资助

再在 1 mol/L H_2SO_4 溶液体系中加入 1 g 苯酚进行同样测量,扫速 500 mV/s. 其第 1 次循环扫描得图 2a;第 2 次及随后重复多次扫描得图 2b;另对该体系分别以不同的扫速 50,100,300,500 mV/s 测量,得图 3. 图中所示电位值均相对于硫酸汞参考电极.

2 结果与讨论

2.1 苯酚的吸附对空白体系的影响

有关空白体系 (1 mol/L H_2SO_4) 于铂电极上的伏安扫描已有文献述及^[5]. 对照图 1 和图 2b 曲线,可以看出,苯酚的加入对氢和氧的吸附及析出均有明显影响. 在电位 0.8 ~ 0.9 V 的区域内出现一个新波峰,说明在铂电极上吸附的苯酚发生了氧化,而在 0.5 ~ 0.8 V 区域内,对照图 1 (空白体系) 伏安曲线和图 2 曲线 b 对应部分,则后者低于前者,可见苯酚优先吸附在铂电极上而影响了氧的吸附. 在 -0.2 ~ 0.0 V 的氢区,加入苯酚后氢的氧化峰和还原峰都发生了改变,这也说明苯酚在铂电极上发生了特性吸附. 其吸附机理可能是,在阳极由于苯环和氧上的孤对电子形成高离域的大 π 键电子易极化,受电极正电位影响形成活性中间体,属化学吸附.

2.2 苯酚在铂电极上的特性吸附

从图 2a 可以看出,当体系加入苯酚后,第 1 次扫描时,在电位 0.6 V 处有一较强的电流峰,这可能是由于苯酚在电极上发生了强吸附^[6],其所对应的电位称为特性吸附电位 E_{ad} . 但第 2 次和重复多次扫描时该峰消失,说明此时铂电极上可能形成了吸附膜.

2.3 苯酚在铂电极上氧化反应的可逆性

据图 2 曲线 b,在 0.8 ~ 1.4 V 范围内,其阳极峰电流明显增大并超出空白体系图 1 曲线,而且也高于图 2 曲线 a,这一事实说明除了与苯酚的吸附有关外还与其电化学氧化有关. 由于吸附改变了电极表面的状态,导致阳极氧化容易进行,是二者协同叠加的结果. 但在还原过程的 1.4 ~ 0.0 V 区域内,图 2 曲线与空白体系的 (图 1) 差别不大. 以上说明苯酚的阳极氧化是一不可逆过程.

2.4 酸性体系中苯酚氧化机理分析

图 3 示出,铂电极在含苯酚硫酸溶液中不同扫速下的循环伏安图,可以看出,对不同的扫速,其吸附段和氧化段形态基本保持不变,但峰电流值却有不同. 且峰电位随扫速的增大向负移动. 据文献[6],若峰电流 I_p 与扫速平方根 $v^{1/2}$ 不具直线关系,则电极过程符合稳定对流传质的条件. 根据图 3 和循环伏安图的评价标准^[7],可得如下结果:

$dE_p/d\ln v > 0$, 是一个不可逆电化学活化控制反应,式中 E_p 为峰值电位.

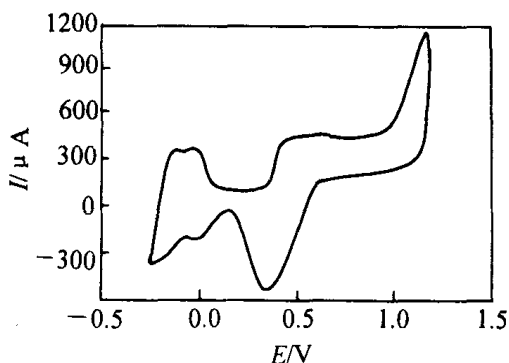


图 1 1 mol/L H_2SO_4 (空白体系) 铂电极的循环伏安图 扫速:500 mV/s

Fig. 1 Cyclic voltammetry diagram of platinum electrode in 1 mol/L H_2SO_4 (blank system) sweep rate: 500 mV/s

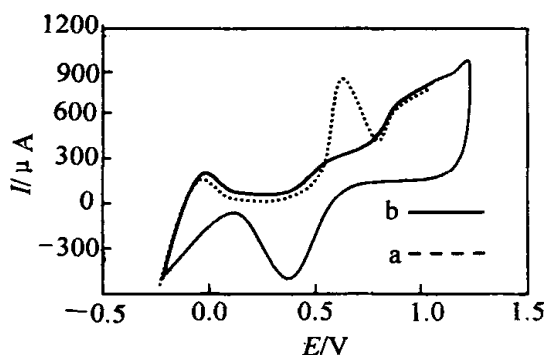


图2 铂电极在 1 mol / L H_2SO_4 + 苯酚溶液中的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammetry of the platinum electrode in (1 mol / L H_2SO_4 + phenol) solution

a) first sweep, b) second sweep
sweep rate: 500 mV / s

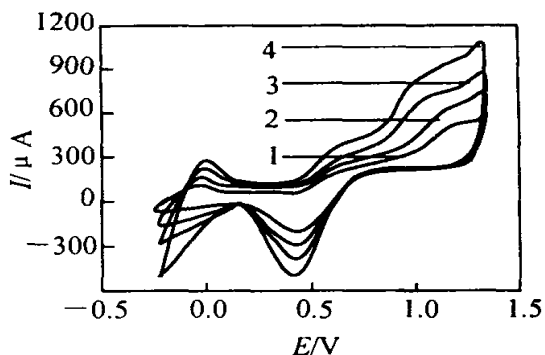


图3 铂电极在 1 mol / L H_2SO_4 + 苯酚溶液中于不同扫速下的循环伏安图

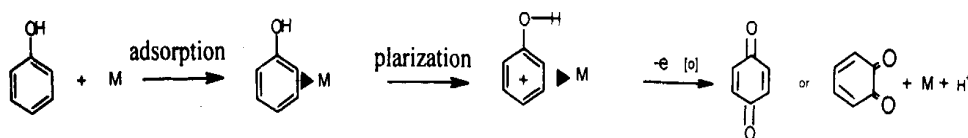
Fig. 3 Cyclic voltammetry of the platinum electrode in (1 mol / L H_2SO_4 + phenol) solution at different sweep rate

Sweep rate/ 500 mV · s⁻¹ 1) 50, 2) 100, 3) 300, 4) 500

$I_{pa}/I_{pc} > 1$, 是一个不可逆电极反应, 式中 I_{pa} 、 I_{pc} 为阳极和阴极峰值电流。

$I_{pa}/v^{1/2} = f(v)$, 是后续化学步骤。

据此不难推断, 随着电极电位的正移, 苯酚首先快速吸附在铂电极表面, 然后被电化学活化, 该活化过程为电极反应的控制步, 活化中间体继而和活性氧反应生成产物, 液相色谱证实反应产物中有醌的存在, 机理如下:



2.5 电极电位对产物的影响

综合分析, 当电极电位大于特性吸附电位 E_{ad} (0.6 V) 时, 苯酚的氧化产物开始生成, 在 0.6 ~ 1.4 V 范围内, 控制不同的电位就可能获得不同的氧化产物。

3 结论

在酸性介质中, 苯酚的阳极过程首先是苯酚在铂电极上与原子氧竞争并优先吸附, 其标志为特性吸附电位 E_{ad} ; 随着电极电位的升高, 吸附在铂电极上的苯酚先行电化学活化, 形成带正电中心的活性中间体, 该过程为控制步, 然后很快地与同时在阳极上生成的氧自由基发生化学反应生成产物。关于吸附膜的结构和氧化产物的多样性有待光谱法等测试技术继续研究。

Adsorption and Oxidation of Phenol Electrode Processes

WANG Bao-cheng^{1,2}, SUN Yan-ping³, ZHU Jin-hua¹

(1. *State Key Laboratory of Mechanical Behavior of Metal Material, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China,*

2. *School of Material Science and Engineering, Tai Yuan University of Technology, Taiyuan, China,*

3. *School of Chemical Engineering, Tai Yuan University of Technology, Tanyuan, China)*

Abstract: The electrochemical behaviors of platinum electrode were studied by cyclic voltammetry in 1mol/L sulfuric acid solution and 1mol/L sulfuric acid solution contained phenol. The adsorption characteristics of phenol and the intermediates on electrode surface have been discussed. The reactive reversibility and oxidation mechanism of phenol on electrode process have been investigated. The potential of characteristic adsorption was suggested. The various products would be formed when the electrode potential was greater than the one of characteristic adsorption.

Key words: Phenol, Cyclic voltammetry, Platinum electrode, Adsorption, Anode oxidation

References:

- [1] Boudenne J L, Cerclier O, Bianco P. Voltmmetric studies of the behavior of carbon black during phenol oxidation on Ti/ Pt electrodes[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1998, 145(8): 2 763 ~ 2 768.
- [2] Lapueunte R, Cases F, Garces P, et al. Voltmmetric and FTIR - ATR study of the electropolymerization of phenol on Pt electrodes in carbonate medium influence of sulguide[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 451(1 ~ 2): 163 ~ 171.
- [3] Iotov P I, Kalcheva S V. Mechinstic approach to the oxidation of phenol at a Pt/ At electrode in an acid medium[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 442, (1 ~ 2): 19 ~ 26.
- [4] Iniesta J, Michaud P A, Panizza M, et al. Electrochemical oxidation of phenol at boron doped diamond electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(23): 3573 ~ 3578.
- [5] Fritz G Will. Hydrogen adsorption on platinum single crystal electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1965, 112, (4): 451 ~ 455.
- [6] Anson F. *Electrochemistry and Electroanalysis Chemistry*[M]. Beijing: Peking University Press, 1983.
- [7] He Zhuoli. *Engineering Foundation of Electrochemistry*[M]. Tianjin: Science and Technolege Press, 1993.