

研究简报·

表面活性剂和溶液 pH 对硫化钠溶液 线性电位扫描的影响

易清风*

(湘潭工学院化工系 湘潭 411201)

陈启元 张平民

(中南工业大学化学系 长沙 410083)

用电解方法分解硫化氢成为单质硫和氢气的研究对环境保护和资源回收均具有重要实际意义^[1~4]。然而,由于电解产物硫在阳极表面的沉积,导致电解电流急剧下降,电极反应几乎停止,这一现象称为阳极钝化,它是硫化氢碱性溶液(用 Na_2S 代替)电解产生单质硫这一过程的主要障碍。文献上对消除阳极钝化作了许多研究报告,但效果并不明显^[5~10],或因处理过程的步骤增加,能耗较大^[11]。作者曾报道过阳离子表面活性剂 HTAB 对消除硫在石墨阳极表面的沉积有良好效果,并在 HTAB 存在下能通过控制适当的电流密度,顺利实现硫化钠溶液的电解^[12]。本文进一步研究 HTAB 存在下,溶液 pH 值分别为 9.3 和 14 时, Na_2S 溶液在石墨阳极上的电化学行为,分析溶液 pH 值和表面活性剂 HTAB 对 Na_2S 溶液的线性电位扫描曲线的影响。

1 实验

所有试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化。水为去离子水。硫化钠溶液的配制是:将一定量水合硫化钠 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于饱和四硼酸钠溶液或 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中,碘标准溶液滴定后密封保存。

电解池用阳离子选择性隔膜分为阴阳两室,阳极为石墨,阴极为铂或镍。实验前电极均用金相砂纸抛光后丙酮洗,再去离子水洗,空气中干燥。研究电极(阳极)的电位由配有 KS-1 快速信号扫描发生器的 HDV-7B 型恒电位仪控制,电势~电流关系曲线在 Yew Model3086XY1 Y2 函数记录仪上记录。参考电极为饱和甘汞电极。实验均于恒温水浴中进行。

2 结果与讨论

2.1 四硼酸钠饱和溶液(pH~9.3)中 Na_2S 的伏安行为

在饱和四硼酸钠溶液中, Na_2S 的阳极极化曲线见图 1。溶液 pH 值为 9.3 左右时,溶液中

本文 1998-09-22 收到,1998-12-02 收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目(59374164)

* 通讯联系人

电活性品种主要是 HS^- (aq.) 离子. 随着 C_{HTAB} 的增加, 阳极峰电流值增加, 相应的峰电位负移 (见图 2). C_{HTAB} 较大, 即当电极表面完全被 HTAB 所覆盖时, 阳极峰之后有一平台, 且平台处电流值比未加 HTAB 时的高, 但电流值的增加幅度比温度的影响小得多^[12]. 加入 HTAB 后, 曲线出现尖锐的阳极峰是由于 HTAB 对 HS^- (aq.) 离子的吸引而使电极表面附近的电活性品种 (HS^-) 浓度增大, 从而使下述反应的电流值相应增大:



随着反应的进行 (电位正移), HS^- (aq.) 离子浓度迅速下降, 从而出现电流峰. 比较图 1 与图 4 (见 2.2 部份) 发现, 在饱和四硼酸钠溶液中, Na_2S 的 $I_{\text{p}}(\text{HTAB})/I_{\text{p}}(\text{HTAB}=0)$ 比在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 中的相应值小, 这与吸附在电极表面的 HTAB 与带不同电荷电活性物种的作用力不同有关.

由图 3 所示的循环伏安曲线表明, 未加

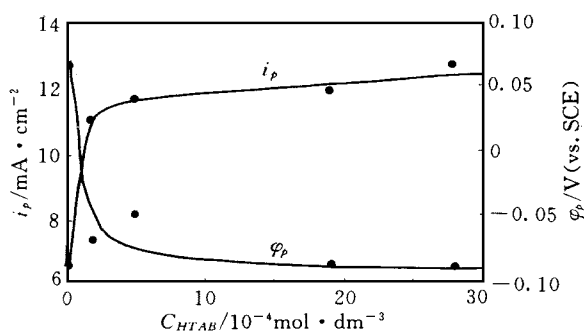


图 2 四硼酸钠饱和溶液中 Na_2S 阳极极化峰电位 E_{pa} 和峰电流 I_{pa} 随 C_{HTAB} 变化关系

Fig. 2 Dependence of the peak potential (E_{pa}) and peak current (I_{pa}) on the HTAB concentration (C_{HTAB}) for anode polarization of Na_2S in saturated solution of sodium tetra-borate (same experimental conditions as Fig. 1)

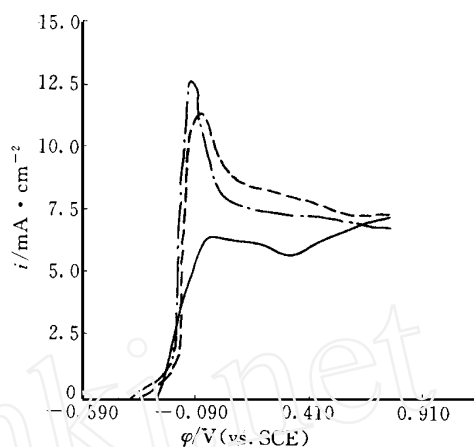


图 1 四硼酸钠饱和溶液中 Na_2S 的阳极极化曲线

Fig. 1 Anodic polarization curves of Na_2S in saturated solution of sodium tetra-borate, $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 34

$C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$C_{\text{HTAB}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0$ (—); 4.9×10^{-4} (---)
 2.8×10^{-3} (— · —)

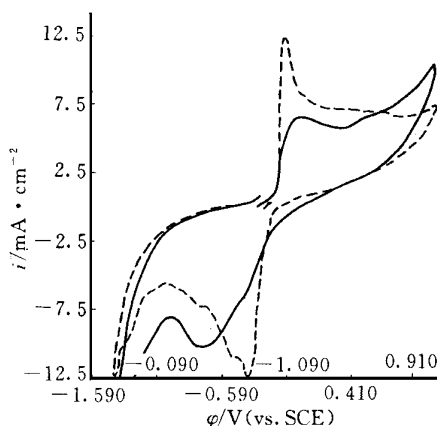


图 3 四硼酸钠饱和溶液中 Na_2S 的循环伏安谱

Fig. 3 Voltammograms of Na_2S in saturated solution of sodium tetra-borate $C_{\text{HTAB}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0$ (—); 2.8×10^{-3} (---), (other conditions as Fig. 1)

HTAB 时,在 -0.75 V 左右处出现一宽的还原峰,而当电解液中存在 HTAB 时,该处还原峰却变为—小肩峰,并在 -0.4 V 处出现一明显还原峰,随着 HTAB 浓度之增加,在 $-0.4\text{ V} \sim -0.51\text{ V}$ 或更负的电位下还可隐约见到几个还原(小)平台. 这些情况说明 HTAB 不存在时,阳极产物硫的还原可能是一步直接还原成 $\text{HS}^-(\text{aq.})$ 离子:



存在 HTAB 时, S 的还原过程变得相当复杂,根据图 3 伏安曲线变化,其间无疑经历几个中间步骤,最终的还原产物是 $\text{HS}^-(\text{aq.})$. 但关于中间产物的生成,诸如吸附硫还原到多硫化物;高级多硫化物还原成低级多硫化物;以及多硫化物还原成 $\text{HS}^-(\text{aq.})$ 等尚有待进一步研究确认.

此外,存在 HTAB 时,还原峰的明显变化还可能与阳离子型的表面活性剂 HTAB 对阳极氧化产生 S_x^{2-} 的静电吸引作用有关,从而抑制了产物向溶液本体的迁移,同时也改变了电极/溶液界面的性质.

2.2 $1\text{ mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中

Na_2S 的伏安行为

图 4 是 $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq.})$ 在 $1\text{ mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 的溶液中的阳极极化曲线.

$C_{\text{HTAB}} = 0$ 时,随着阳极电位的不断增加,阳极电流密度逐渐上升;电位扫描到 1.0 V 时仍未见有气泡从阳极逸出,说明此时 $\text{S}^{2-}(\text{aq.})$ 离子可能被进一步氧化到硫的含氧酸根物质. 热力学分析得知^[14],碱性介质中,即使在较负的电位下, $\text{S}^{2-}(\text{aq.})$ 离子仍是热力学不稳定的,易氧化到含氧酸根.

加入 HTAB 之后,阳极电流密度增加,在电位为 0.032 V ($C_{\text{HTAB}} = 0$) 时,峰电流明显提高,且随 C_{HTAB} 的增加,峰电位也逐渐负移(见图 5),这是因为阳离子型表面活性剂 HTAB 对 $\text{S}^{2-}(\text{aq.})$ 离子的静电吸引作用,从而在电极的表面或其附近积累了浓度较大的 $\text{S}^{2-}(\text{aq.})$ 离子之

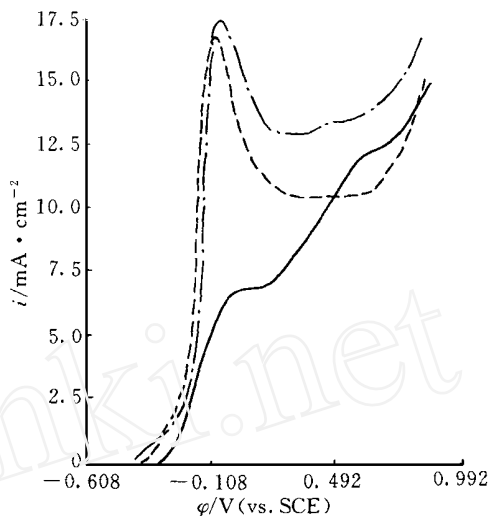


图 4 $1\text{ mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中 Na_2S 的阳极极化曲线

Fig. 4 Anodic polarization curves of Na_2S in $1\text{ mol L}^{-1}\text{NaOH}$ solution, 34°C , $v = 10\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, anolyte = $0.055\text{ mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S} + 1\text{ mol L}^{-1}\text{NaOH}$, $C_{\text{HTAB}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0$ (—); 9.9×10^{-4} (---); 2.7×10^{-3} (— · —)

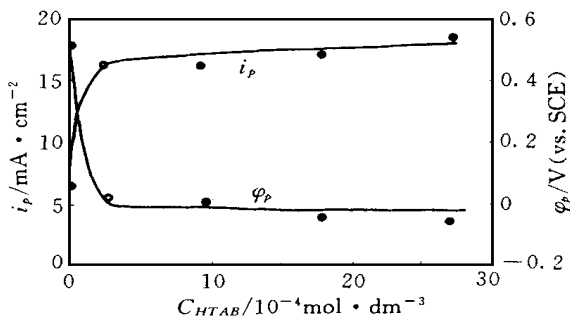


图 5 $1\text{ mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中 Na_2S 阳极极化峰电位 φ_p 和峰电流 I_{pa} 随 C_{HTAB} 变化关系

Fig. 5 Dependence of φ_p and I_{pa} , respectively, on the C_{HTAB} (same experimental conditions as Fig. 4)

故.

图 6 为 Na_2S 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中的循环伏安图,表明未加 HTAB 时,循环伏安曲线的还原峰形状与四硼酸钠饱和溶液中的 Na_2S 的行为类似. 加入 HTAB 之后,在较正电位处出现一尖峰,这是阳极氧化产物硫被还原成多硫化物中间体所致. 随 C_{HTAB} 的增加,在较负电位处(约 -0.85 V)的还原峰变得越来越宽,这可能是多硫化物之间的还原反应且最终还原成 $\text{S}^{2-}(\text{aq.})$ 离子的多个反应共存所致.

从图 6 还可看出,随 HTAB 浓度的增加,第一个还原峰变得尖锐而第二个还原峰变宽,说明在 HTAB 存在下,还原过程发生变化. 当 $C_{\text{HTAB}} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,第一个还原峰对应的反应可能是形成较高级的多硫化物中间体,如 S_5^{2-} . 而 C_{HTAB} 较小时,该还原峰较宽,可能是几个还原峰的叠加,这还可从第二个还原峰随 C_{HTAB} 的增加而由窄变宽得到佐证.

3 结 论

(1) 在石墨阳极上,硫化钠溶液中存在阳离子表面活性剂 HTAB 时,其阳极电流密度增加,相应的阳极峰电位负移,同时在循环伏安谱的开路电位附近均出现尖锐的阳极峰和还原峰;负向扫描过程出现多个还原峰,表明阳极氧化产物的还原过程经历了多硫化物中间体.

(2) 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中,HTAB 的存在使 Na_2S 溶液的阳极峰电流增加的程度大于在相应的四硼酸钠饱和溶液中,这是阳离子表面活性剂 HTAB 对电活性物种 S^{2-} 和 HS^- 离子的静电吸引力大小不同而引起的,因为溶液 pH 的改变影响了体系中的主要电活性物种的浓度.

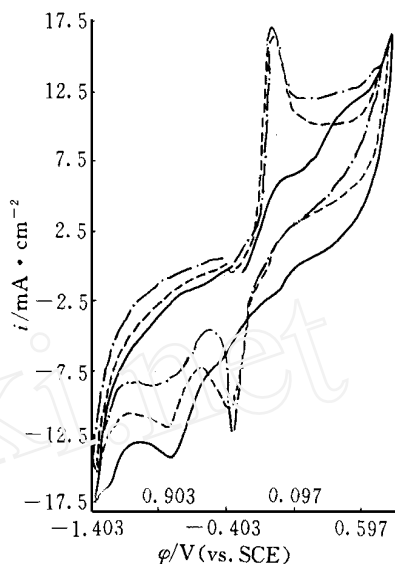


图 6 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中 Na_2S 的循环伏安图

Fig. 6 Voltammograms of Na_2S in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ solution
 $C_{\text{HTAB}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0$ (—); 9.9×10^{-4} (---); 2.7×10^{-3} (-.-); (same other conditions as Fig. 4)

Effects of the Surfactant and pH on Linear Potential Scan of Aqueous Na_2S Solution

Yi Qingfeng *

(Chem. Eng. Dept. of Xiangtan Polytechnic University, Xiangtan 411201)

Chen Qiyuan Zhang Pingmin

(Chem. Dept. of Central South Univ. of Technology, Changsha 410083)

Abstract In presence of a cationic surfactant HTAB, linear potential scans for Na_2S at

graphite anode in both saturated sodium tetra-borate solution and 1 mol L^{-1} NaOH solution, have been investigated. Results show that anodic current density increases and peak potentials shift to more negative with the increase of HTAB concentrations. The anodic current densities increased by addition of HTAB are larger in 1 mol L^{-1} NaOH than those in saturated sodium tetra-borate solution, resulting from different acting forces of HTAB with various charged electro-active species. Both oxidation and reduction peaks in cyclic voltammograms for Na_2S containing solution become sharper if HTAB is present in the anolyte. The appearance of several reduction peaks indicates that intermediate polysulfides are produced in negative-going scan.

Key words Sodium sulfide, Cyclic voltammetry, Surfactant, Electrolysis

References

- 1 Mao Z, Anani A, White R E et al. A modified electrochemical process for the decomposition of hydrogen sulfide in an aqueous solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138(5): 1 299
- 2 Anani A A, Mao Z, White R et al. Electrochemical production of hydrogen and sulfur by low-temperature decomposition of hydrogen sulfide in an aqueous alkaline solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(9): 2 703
- 3 Fletcher E A. Hydrogen and sulfur from H_2S : ambient temperature electrolysis using oxidation of H_2S by air as the prime energy source. *Energy*, 1983, 8(11): 835
- 4 易清风, 陈启元, 张平民. 硫化钠溶液电化学分解制备硫磺和氢气的研究. *环境科学学报*, 1998, 18(5): 539
- 5 Kalina D W, Maas E T. Indirect H_2S conversion-1, a basic electrochemical process. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1985, 10(3): 163
- 6 Kalina D W, Maas E T. Indirect H_2S conversion-2, a basic electrochemical process. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1985, 10(3): 157
- 7 Olson D C. U. S. Pat., 1984, 4436713
- 8 Bolmer P W. U. S. pat., 1968, 3409520
- 9 Shiang S Y, Long L J. Continuous solvent extraction of sulfur from the electrochemical oxidation of a basic sulfide solution in the CSTER system. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1986, 25(3): 834
- 10 Castaneda F, Pezeron E, Plichon V. Electrochemical oxidation of sulfide in presence of surfactants. *Bull. Dela Soc. Chim. de France*, 1987, 1: 34
- 11 刘常青. 硫化氢水溶液间接电解研究[硕士论文], 长沙: 中南工业大学: 1997
- 12 Yi Q F, Chen Q Y, Zhang P M. Electrochemical study of Na_2S solution in the presence of surfactants. *J. Environmental Sic.*, 1998, 10(3): 372
- 13 Briceno A, Chander S. Oxidation of hydrosulfide ions on gold part 1: a cycle voltammetry study. *J. Appl. Electrochem.*, 1990, 20: 56
- 14 Yi Q F, Chen Q Y, Zhang P M. Thermodynamic analysis for $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ system at 25. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 1997, 7(1): 27