

研究简报 ·

# 苯在旋转圆盘电极上的氧化过程动力学

张新胜\* 丁 平 戴迎春 袁渭康

(华东理工大学联合化学反应工程研究所 反应工程国家重点实验室 上海 200237)

Clark 等<sup>[1]</sup>研究苯阳极氧化过程,认为二氧化铅是最合适的电极,苯是二级反应,苯在阳极上首先氧化为产物对苯二醌,产物可进一步氧化成马来酸,直至氧化成二氧化碳。但 Ito<sup>[2]</sup>等研究表明苯阳极氧化还有一个并行反应:苯直接氧化为马来酸。Fleszar 和 Ploszynska<sup>[3]</sup>比较了苯和苯酚在阳极氧化过程,提出了水分解产物 OH 基与有机物反应的机理。Ito<sup>[4,5]</sup>等采用金属离子对  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$  和  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  研究苯的间接氧化和间接成对电解氧化过程。但间接法的产物不仅有对苯二醌,还有对苯二酚和苯酚。本文利用旋转圆盘电极研究苯氧化过程的动力学,电极过程动力学表达式是电解过程模拟计算的必要数据和实验结果解释的理论基础。

## 1 实 验

二氧化铅阳极能有效地抑制析氧副反应,它有钛镀二氧化铅和铅(或铅合金)经表面处理形成二氧化铅膜两种类型<sup>[6]</sup>。钛镀二氧化铅的电催化性能比较好,但价格贵,且使用过程中二氧化铅膜会脱落、失活。工业上常用价格低廉的铅或铅合金作阳极,钝铅表面生成的氧化膜比较疏松,而铅合金(如含 1%~4% 银)表面生成的氧化膜比较致密。因此本文实验选铅银合金(含 1% 银)作阳极,电极直径 5 mm,辅助电极是直径 100 mm 的铅板,参比电极为饱和甘汞电极。旋转圆盘电极的制备方法、电极和电解液的预处理参见文献<sup>[7]</sup>、电极表面上二氧化铅膜的制备按照文献<sup>[1]</sup>:每组实验前先将铅银阳极抛光,然后将电极浸没在 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中恒电流(1 mA)电解 40 min。

1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液作电解液,体积为 250 mL。由于反应体系中反应物浓度很低,所以电解液的物性参数采用 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的物性参数。

准稳态极化曲线测量:实验前用大流量高纯氮鼓泡除氧,实验中以 50 mL/min 向电解液通入氮气,电解液温度( $T$ )为 30、40 和 50。电解实验采用静态恒电位法,每个实验测

本文 1997-10-17 收到,1998-02-09 收到修改稿; 国家自然科学基金和石化总公司资助项目

\* 通讯联系人

量点要求稳定 5 min.

恒电位电解实验:电极电位( $E$ )分别恒定为 1.55、1.65 和 1.75 V(vs. SCE,下同),电极转速为 2 000 rpm,反应温度为 50 ,电解液中苯的浓度( $C$ )为  $1.341 \times 10^{-2}$  mol/L,反应时间为 20 h.高效液相色谱分析结果:电解液中对苯二醌的浓度分别是  $1.84 \times 10^{-4}$  mol/L、 $1.40 \times 10^{-4}$  mol/L 和  $2.405 \times 10^{-3}$  mol/L;电极电位为 1.55 V 和 1.65 V 时的实验中未检测出马来酸,而 1.75 V 的实验中发现马来酸含量为  $5.746 \times 10^{-5}$  mol/L. 它们的电流效率分别是 99.9 %、99.3 %和 93.2 %.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 电极过程特征

二氧化铅电极在一定电极电位范围内能抑制析氧,但是当超出该范围时,仍然会有副反应发生,可能存在的反应<sup>[8]</sup>:

- 1)  $\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
- 2)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 12\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 12\text{e}^-$
- 3)  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$
- 4)  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

反应 1、2 和 4 的标准电极电位( $E^0$ )分别为 1.5、1.7 和 1.23V(SHE)<sup>[8]</sup>. 以二氧化铅作阳极,且电解液中有苯存在时,析氧电位是 2.114 V(SHE)<sup>[1]</sup>,因此苯首先被氧化.

当温度处于 30 ~ 50 ,电极电位在 1.5 ~ 1.65 V 范围内时,作  $\ln I \sim E$  曲线均呈良好的线性关系(见图 1 示例),并且电流几乎不受电极转速的影响,说明电极过程处于电子转移步骤控制. 又据恒电位电解时,对苯二醌电流效率接近 100 %,也证明在此电位范围内无副反应发生. 因此动力学研究被确定在 1.5 ~ 1.65 V,电极转速为 4 000 rpm,在该范围内  $\ln I$  和  $E$  符合塔菲尔关系式:

$$\ln I = b + (1 - \alpha) n \frac{F}{RT} E \quad (1)$$

由不同温度旋转圆盘电极上的稳态极化曲线直线段的斜率求出电解过程的传递系数(如表 1 所见),传递系数随温度和反应物浓度变化不大,其平均值为 0.916.

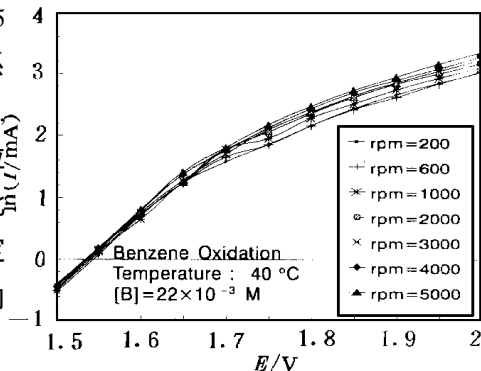


图 1 苯在  $\text{PbO}_2$  旋转圆盘电极上的稳态极化曲线示例

Fig. 1 Steady state polarization curve of benzene on  $\text{PbO}_2$  rotating disk electrode Concentration of benzene in electrolyte:  $2.2 \times 10^{-2}$  mol/L Oxidation temperature: 40

表 1 苯氧化过程的传递系数

Tab. 1 Tranfer coefficient of the benzene oxidation process

氧化温度 $T/$	电解液中苯的浓度 $C/\text{mol L}^{-1}$					平均值
	$4.471 \times 10^{-3}$	$8.942 \times 10^{-3}$	$1.341 \times 10^{-2}$	$1.789 \times 10^{-2}$	$2.200 \times 10^{-2}$	
30	0.914	0.916	0.914	0.909	0.918	0.912
40	0.897	0.915	0.920	0.909	0.938	0.918
50	0.909	0.906	0.925	0.914	0.934	0.918

## 2.2 电极过程动力学参数

当电解过程处于电子转移步骤动力学控制时,反应速率不受传质速率(即电极转速)影响.当温度和电极材料等条件一定时,反应速率只与电极电位和电解液中苯的浓度( $C$ )有关.

假定反应级数为  $m$ ,则有:

$$\ln I = \ln [nFA \cdot k_f(E)] + m \ln C \quad (2)$$

在不同温度和 1.50 ~ 1.60 V 的电极电位下,  $\ln I$  与  $\ln C$  均成直线关系(见图 2 示例).由直线斜率和截距可分别得到反应级数  $m$  和反应速率常数  $k_f$ ,结果列于表 2 和表 3.  $m$  的平均值为 1.98,是二级反应,与文献[1]的结果一致.

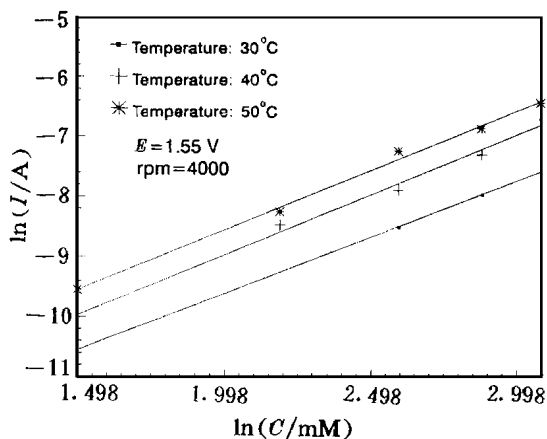


图 2 盘电流与电解液中苯浓度的关系图

Fig. 2 Plot of the disc electrode current vs benzene concentration in electrolyte

Electrode potential: 1.55V, rpm: 4 000

表 2 苯氧化过程的反应级数  $m$ Tab. 2 Order of reaction for benzene oxidation process,  $m$ 

$T/$	$E/ \text{V}$			平均值
	1.50	1.55	1.60	
30	1.98	1.87	1.93	1.92
40	2.13	1.99	1.91	2.04
50	2.02	1.97	1.98	1.98

表 3 苯氧化过程的反应速度常数,  $k_f/\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ Tab. 3 Rate constant of reaction for benzene oxidation process,  $k_f/\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

$T/$	$E/ \text{V}$		
	1.50	1.55	1.60
30	$6.02 \times 10^{-8}$	$1.659 \times 10^{-7}$	$3.074 \times 10^{-7}$
40	$1.149 \times 10^{-7}$	$3.251 \times 10^{-7}$	$7.957 \times 10^{-7}$
50	$2.609 \times 10^{-7}$	$6.747 \times 10^{-7}$	$1.1847 \times 10^{-6}$

## 2.3 活化能的测定

由下式可求出苯氧化过程的表现活化能  $G$  和标准速率常数  $k^0$ :

$$\ln k_f = \ln k^0 - G / (RT) \quad (3)$$

将表 3 中的反应速度常数  $k_f$  与  $1/T$  关系描绘如图 3. 由直线斜率和截距可分别求出表现活化能  $G$  和标准速率常数  $k^0$ , 结果见表 4.

表 4 苯氧化过程的表现活化能 ( $G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 及标准速率常数 ( $k^0/\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Tab. 4 Activation energy ( $G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) and standard rate constant ( $k^0/\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) for benzene oxidation process

$E/\text{V}$	1.50	1.55	1.60	平均值
$G$	81.31	78.68	76.77	
$k^0$	$5.998 \times 10^6$	$6.318 \times 10^6$	$5.809 \times 10^6$	$6.041 \times 10^6$

表现活化能  $G$  由电组分活化能  $G_e$  和化学组分活化能  $G_c$  构成<sup>[9]</sup>:

$$G = G_c + G_e \quad (4)$$

$$G_e = (1 - \alpha) n F (E - K) \quad (5)$$

$K$  是与参比电极有关的常数, 对于饱和甘汞电极,  $K = -0.242$ . 传递系数  $\alpha$  也可由不同电极电位 ( $E_1$ 、 $E_2$ ) 下的表现活化能 ( $G_1$ 、 $G_2$ ) 求得, 由下式,

$$\alpha = 1 - (G_2 - G_1) / [n F (E_2 - E_1)] \quad (6)$$

得  $\alpha = 0.922$ , 与表 1 中的平均值十分接近.

化学组分活化能 (即动力学活化能)  $G_c$  可由式 (7) 求取:

$$G_c = G + (1 - \alpha) n F (E - K) \quad (7)$$

$$G_c = 159.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 2.4 动力学表达式

根据以上实验结果 (反应级数  $m$ , 标准反应速度常数  $k^0$ , 化学组分活化能  $G_c$  以及传递系数) 可得该反应动力学表达式为

$$\begin{aligned} I &= n F k^0 C^m \exp[-G_c / RT] \exp[(1 - \alpha) n F (E - K) / RT] \\ &= 3.497 \times 10^{12} C^2 \exp[-1.5997 \times 10^5 / RT] \exp[0.468 F (E - 0.242) / RT] \end{aligned} \quad (8)$$

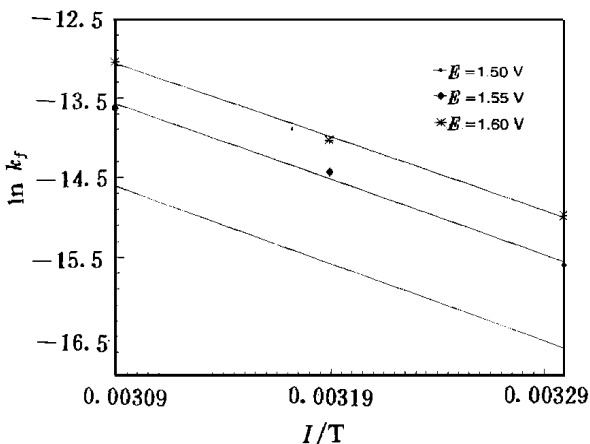


图 3 不同电极电位下苯氧化过程  $\ln k_f$  与  $1/T$  关系

Fig. 3 Relation of the  $\ln k_f$  and  $1/T$  with different electrode potential for benzene oxidation process

## Kinetic Study of Electrooxidation of Benzene

Zhang Xinsheng\*    Ding Ping    Dai Yingchun    Yuan Weikang

( UNILAB Research. Center of Chem. Reaction Eng. ,  
East China Univ. of Sci. and Tech. , Shanghai 200237)

**Abstract** A reaction kinetic study for electrochemical oxidation of benzene was performed on a PbO<sub>2</sub> rotating disk electrode in 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution. The reaction orders, the activation energies and transfer coefficient were measured, and the kinetic expression was obtained.

**Key words** Electrooxidation, Benzene, The kinetics of electrode, A rotating disk electrode

### References

- 1 Clarke J, Ehigamuse R E, Kuhn A T. The anodic oxidation of benzene, toluene and anisole, J. Electroanal. Chem., 1976, 70, 333
- 2 Ito S, Sasaki K, Murakami Y. Mechanism of formation of maleic acid by anodic oxidation of benzene. Denki Kagaku, 1972, 40(10):733
- 3 Fleszar B, Ploszynska J. An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism. Electrochimica Acta, 1985, 30(1):31
- 4 Ito S, Katayama R, Kunai A et al. A novel paired electrosynthesis of p-benzoquinone and hydroquinone from benzene. Tetrahedron Letters 1989, 30(2):205
- 5 Ito S, Iwata M, Sasaki K. Duet electrosynthesis of p-benzoquinone from benzene. Tetrahedron, 1991, 47(4/5):841
- 6 陈康宁. 金属阳极. 第1版. 上海:华东师范大学出版社, 1989, 146~153
- 7 周伟舫. 电化学测量. 第1版. 上海:上海科学技术出版社, 1982, 177~181
- 8 Oloman C, Reilly P. Modeling and parameter estimation for a fixed-bed electrochemical reactor. J. Electrochem. Soc., 1987, 134(3):859
- 9 Bard A J, Faulkner L R 著, 谷林等译. 电化学方法. 第1版. 北京:化学工业出版社, 1986, 113