

· 研究简报 ·

# 酸性喷淋石墨屑电极氧还原为 过氧化氢研究

陆兆锸\* 张关永 钟天耕 方国女

(华东理工大学化学系, 上海 200237)

石墨在碱液中对氧还原为过氧化氢根  $\text{HO}_2^-$  有良好的电催化作用。碱液喷淋的石墨屑床阴极已应用于氧还原制备  $\text{HO}_2^-$  [1~5]。Sabupov [6] 研究了在酸性液中氧在热解石墨电极上还原为过氧化氢, 极限电流密度仅有  $47 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。本工作试用稀硫酸液喷淋石墨屑阴极床, 探讨氧的电还原为过氧化氢的电流效率和可达到的浓度。

## 1 实验方法

电解装置整体结构如图1。电解槽的阴、阳极室分别用PVC板制成。两室以阳离子膜分隔。用  $0.45 \sim 0.9 \text{ mm}$  的石墨屑堆积成阴极床。床层导电方向横断面积  $5 \times 14 \text{ cm}$ 、厚  $0.6 \text{ cm}$ 。石墨板为集流阴极。上端贮器中的硫酸 ( $0.05 \text{ mol/L}$ ) 预先通氧饱和后, 经微量泵调节滴速后滴加到床顶中心, 与氧并流而下。床底出口处收集阴极液。多余氧在常压下放空。以石墨板作阳极。阳极液为  $0.1 \text{ mol/L}$  硫酸。测量阴极床电位的鲁金毛细管从阳极室顶孔插入, 贴近离子膜表面, 面向床层截面中心。本文测定的阴极床电位相对于饱和甘汞参比电极包括离子膜内的欧姆电位差, 未予补偿。

电解以恒电流方式进行。在加料液滴速恒定下, 阴极出口液中的过氧化氢含量约经  $1.5 \text{ h}$  以上即可达到稳定。稳定后收集阴极出口

图1 电解装置

1. 石墨屑阴极床, 2. 集流阴极, 3. 微流量调节, 4. 氧源, 5. 氧饱和液贮器, 6. 鲁金毛细管, 7. 阳极, 8. 离子膜, 9. 参比电极

Fig. 1 The apparatus of electrolysis

液, 用标准高锰酸钾溶液分析过氧化氢的含量 再按收集时间通过的电量, 计算氧还原为过氧化氢的电流效率

## 2 结果与讨论

### 2.1 阴极供氧引起的电位变化

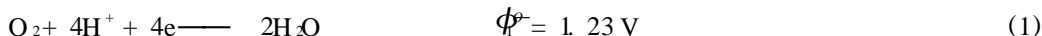
对石墨屑阴极床分别滴入饱和了氮或氧的  $0.05 \text{ mol/L}$  的硫酸, 在  $29^\circ\text{C}$  于恒定电流  $70 \text{ mA}$  下电解 表 1 列出达稳态时两者的阴极电位  $\phi$  和槽电压  $U$ . 如表可见, 供氧后, 阴极床电位正移, 其值接近于槽电压的下降值 说明在实验条件下, 氧能在石墨屑上起电还原反应而降低阴极极化作用

表 1 供氧后阴极床层电位的变化

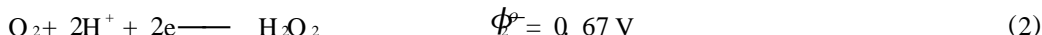
Tab 1 The potential changes after supplying  $\text{O}_2$  to the trickle electrode

阴极床饱和气体	阴极床电位 $\phi/\text{V}$	槽电压 $U/\text{V}$
$\text{N}_2$	- 1.10	2.50
$\text{O}_2$	- 0.29	1.77
	$\Delta\phi = 0.81$	$\Delta U = - 0.73$

在酸性液中, 若按标准态下氧的 4 电子还原反应



代替阴极释氢反应, 理论上可产生的电位正移为  $1.23 \text{ V}$ . 如为 2 电子还原反应



则相应的电位正移值为  $0.67 \text{ V}$ . 本实验条件下产生的电位正移值  $0.8 \text{ V}$ . 介于上述两者之间 (比较靠近  $0.67 \text{ V}$ ). 由此推理, 在通氧条件下, 阴极床中氧还原反应 (1) 和反应 (2) 与释氢反应似为同时进行 为了解阴极床在通氧电解下, 发生上述反应 (2) 的电流效率, 就需实验测定阴极流出液中过氧化氢的含量

### 2.2 电流密度对氧还原为过氧化氢的电流效率 $\xi$ 和阴极出口液中过氧化氢浓度的影响

在室温  $29^\circ\text{C}$  和阴极加料液滴速为  $1.8 \text{ mL/min}$  下, 以不同的恒电流进行系列电解试验, 结果见表 2 可见, 随着电解 (恒) 电流  $I$  (或表观电流密度  $i$ ) 的增大, 产生过氧化氢的电流效率  $\xi$  逐

表 2 电流密度对电流效率和过氧化氢浓度的影响

Tab 2 The effect of the current density on the current efficiency and the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the cathodic effluents

$I/\text{mA}$	$i/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\xi$	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 10^3 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	- $\phi/\text{V}$	$U/\text{V}$
70	1.0	0.149	1.56	0.291	1.77
100	1.4	0.123	1.80	0.416	1.94
150	2.1	0.101	2.24	0.520	2.10
200	2.9	0.061	1.35	0.619	2.24

渐减小, 而阴极出口液中的过氧化氢浓度  $C$ , 其变化的趋势是逐渐增大, 而后下降。当过氧化氢浓度达到极大 ( $2.24 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ), 电流为  $150 \text{ mA}$ , 过此之后浓度的减小主要是阴极电位很负, 释氢反应电流所占的比例增大所致。

### 2.3 电解液滴速对电流效率和过氧化氢浓度的影响

图2分别示出在恒定电流  $200 \text{ mA}$  和  $150 \text{ mA}$  下, 改变阴极液加料滴速对氧还原电流效

图2 电解液滴速对电流效率和过氧化氢浓度的影响

Fig. 2 The influence of the rate of adding the electrolyte  $V_L$  on the current efficiency  $\xi$  and the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$

率和浓度的影响, 即如图(a)、(b)。在两种恒电流下, 随着加料滴速  $V_L$  的逐渐增大过氧化氢的浓度变化都分别出现极大。以  $V_{\text{opt}}$  (最宜加料速率) 表示产生过氧化氢浓度极大时, 滴速则在  $200 \text{ mA}$  下,  $V_{\text{opt}}$  约为  $2.8 \text{ mL/min}$  处;  $150 \text{ mA}$  下,  $V_{\text{opt}}$  约为  $1.5 \text{ mL/min}$ 。相应的过氧化氢浓度的最大值分别为  $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  和  $6.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

又据图2, 增大加料速率对提高产生过氧化氢的电流效率总是有利的。这是因为液流速率增大, 加强了液相中的传质效应, 可使溶解氧向电极表面以及生成的过氧化氢离开电极表面的传递速率加快。但是, 这却致使出口液中过氧化氢浓度释稀。比较图2中的(a)和(b), 无论是从过氧化氢的浓度和电流效率方面来看, 用  $150 \text{ mA}$  的电流强度进行电解更为适宜。这和2.2节中的结果相一致。

本工作的结果, 无论是过氧化氢的浓度或电流效率, 都比文献中报道的在碱性介质中电解的相应值小得多。然而后者得到的过氧化氢是以钠盐的离解态  $\text{Na}^+$  和  $\text{HO}_2^-$  存在的, 极易分解为氧和水。需通过中和及分馏步骤制备双氧水, 同时产生与过氧化氢等摩尔量的废料盐。而在硫酸中产生的过氧化氢, 若能积累到一定浓度, 则仅需分馏就能获得双氧水, 而硫酸又可返回循环使用。

结论: 以石墨屑堆积成阴极床, 电解液为常压下饱和了氧的  $0.05 \text{ mol/L}$  的硫酸, 在有阳离

子膜分隔的电解槽中产生过氧化氢, 电解时适宜电流强度为 150 mA (表观电流密度为  $2.1 \text{ mA/cm}^2$ )。出口液中过氧化氢的最大浓度可达  $7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 电流效率为 0.2; 若过氧化氢的浓度减小到  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  时, 则电流效率可提高到 0.4

## The Reduction of Oxygen to Hydrogen Peroxide in an Acidic Trickle Bed Cell Using Graphite Chip Cathode

Lu Zhaoe\*      Zhang Guanyong      Zhong Tiangeng      Fang Guonu

Department of Chemistry, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** The authors investigated the electrochemical reduction of oxygen to hydrogen peroxide in  $0.05 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  solution by the trickle-bed electrode using graphite chip. The bed dimension was  $14 \times 5 \times 0.6 \text{ cm}$ . The current efficiency and the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the catholyte were determined at various current strengths and various rates of adding the electrolyte. The proper current was  $0.15 \text{ A}$ , i.e. the current density was  $2.1 \text{ mA/cm}^2$  vertical cross-section area of the bed. The concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  reached  $7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  with the current efficiency of 0.2. If the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduced to  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , the current efficiency might increase to 0.4.

**Key words** Hydrogen peroxide, Electroreduction, Oxygen electrode, Trickle bed reactors

## References

- 1 Oelman C, Watkinson A P. Hydrogen peroxide production in trickle-bed electrochemical reactors. *J. Applied Electrochem.*, 1979, 9: 117
- 2 Davison J B, Kacsir J M, Pearce-Landers P J et al. A voltammetric investigation of oxygen reduction in a trickle bed cell using graphite chip and RVC cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130(7): 1497
- 3 Spalek O, Balogh K. Generation of hydrogen peroxide by reduction of oxygen in semi-hydrophobic trickle electrodes. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1991, 56: 309
- 4 Spalek O, Balogh K. Reduction of oxygen to peroxide in a trickle electrode. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1989, 54: 1564
- 5 Spalek O. Calculation of potential and concentration gradients in trickle-bed electrodes producing hydrogen peroxide. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1986, 51: 1883
- 6 Sabupov F Z, Tapacevich M P, Bysheun P X. The mechanism of the reduction of oxygen on pyrolytic graphite and glassy carbon in acid and alkaline solutions. *Elektrokhimiya*, 1970, 6: 1130