

• 研究简报 •

## 聚邻苯二胺膜电极上氧还原为过氧化氢<sup>①</sup>

陆兆铨\* 鍾天耕 张关永

(华东理工大学化学系, 上海 200237)

参考了 Ohsaka T 等<sup>[1~4]</sup>的工作, 制成聚邻苯二胺(PPD)膜覆盖的石墨电极, 研究了电极在酸性溶液中对氧还原的电催化作用, 氧还原为过氧化氢的电流效率, 过氧化氢的积累浓度等。

### 1 实验方法

在三电极体系中以热解石墨为研究电极底材, 工作面积  $1\text{ cm}^2$ , 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SEC)为参比电极,  $0.2\text{ mol/L}$  的硫酸钠溶液, 用硫酸调节至  $\text{pH}=1$ , 重结晶过的邻苯二胺(o-PD)溶解于通氮除氧后的上述溶液为聚合用电解液, 浓度为  $48\text{ mmol/L}$ 。

用 XFD8A 型超低频信号发生器产生三角波信号, 输入 JH2B 恒电位仪, 对研究电极进行电位扫描, LZ3-204 型记录仪记录电流电位关系(相对于 SCE)。

用相同方法制备工作面积为  $20\text{ cm}^2$ , 以 PPD 膜覆盖的石墨电极, 置于由阳离子膜分隔的两极室电解池中作为阴极, 电解液为  $0.1\text{ mol/L}$  硫酸, 连续向阴极液通氧气, 恒电流电解一定时间后, 用标准高锰酸钾溶液滴定分析阴极液中过氧化氢的积累量。

### 2 结果和讨论

#### 2.1 o-PD 的电化学聚合

在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下 o-PD 浓度为  $48\text{ mmol/L}$  的硫酸钠溶液中, 热解石墨电极(工作面积  $1\text{ cm}^2$ )的循环伏安扫描结果如图 1。扫描速率为  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从第二循环起, 在  $-0.1\text{ V}$  左右出现对应的氧化~还原电流峰, 峰电流值随循环次数而依次增

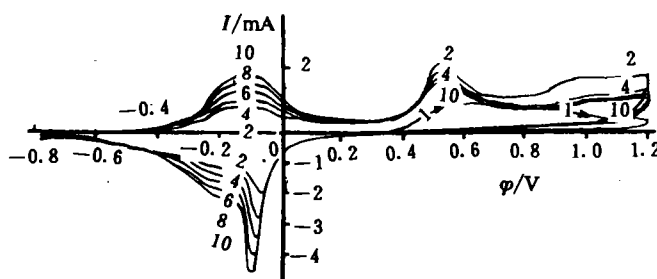


图1 邻苯二胺电聚合时的循环伏安图 扫描速率:  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$   
Fig. 1 Cyclic voltammogram recorded continuously during the electro-polymerization of o-phenylenediamine

① 本文1994-09-19收到, 1994-12-30收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

大,其峰的电位与文献[1](Fig. 1)PPD膜在酸性硫酸钠溶液中通氮下的峰电位值一致.表明本实验所用的石墨电极表面,已发生 $\alpha$ -PD的电聚合,并形成PPD膜.峰电流值的依次序增大,表明PPD膜在增厚,同时膜的充电放电电流在增大.经10次循环扫描后,取出石墨电极观察,表面有棕黄色膜覆盖.

将上述有膜覆盖的石墨电极移入通氮下但不含 $\alpha$ -PD的另一硫酸钠溶液中,其循环伏安变化见图2,扫描速率 $v=10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .图中氧化峰和还原峰基本对称.峰电位在 $-0.08\text{ V}$ 左右.两次扫描的曲线重叠.

## 2.2 PPD膜电极对氧还原的电催化作用

图3中曲线2和曲线1分别示出由上述制得的PPD膜电极和未复盖PPD膜的空白石墨电极在饱和了氧的酸化( $\text{pH}=1$ )硫酸钠 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液中的电位扫描伏安关系,扫描速率 $v=10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .从两线的对比可见,PPD膜电极上氧还原电流的起峰电位比空白电极的起峰电位正移 $0.3\text{ V}$ 左右.其峰电流则比空白电极的峰电流大3倍.这说明我们所制PPD膜电极对酸性溶液中的氧还原有较大的催化效应.文献[1]中用旋转环盘电极实验证实,在PPD膜电极上,氧还原产物中有过氧化氢,并指出聚合物中的1,4—二噻环是起催化作用的主要基团.但没有报导氧还原为过氧化氢的电流效率.

## 2.3 氧还原为过氧化氢的电流效率和积累浓度

在与上述实验的相同条件下,即聚合时所用的电解液及扫描的电位范围相同,制备了工作面积为 $20\text{ cm}^2$ 的PPD膜覆盖的石墨电极.以此电极为阴极,在由阳离子膜分隔电极两室的电解池中,经恒电流电解一定时间后,测定阴极室内积累的过氧化氢浓度,并计算电流效率( $\xi$ )等,结果如表1所示.阴极溶液的体积约 $50\text{ ml}$ .

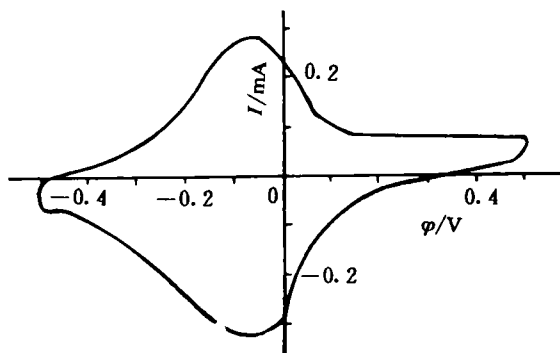


图2 PPD膜的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammogram of poly-o-phenylenediamine in  $0.2\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  solution. scan rate:  $10\text{ mV/s}$

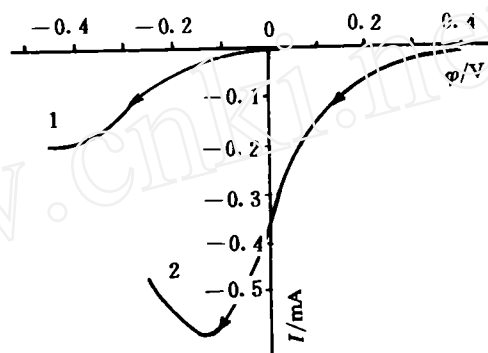


图3 石墨电极在饱和了氧的硫酸钠溶液中的电位扫描

扫描速率:  $10\text{ mV/s}$ , 1: 空白石墨电极, 2: 覆盖PPD的石墨电极

Fig. 3 Potential sweep voltammograms in oxygen saturated  $0.2\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  solution

表1 恒电流电解试验的结果

Tab. 1 The results of the electrolysis under the condition of constant current

No. of test	$(c_i/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $\times 10^3$	$(c_f/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $\times 10^3$	$t/\text{min}$	$I/\text{mA}$	$\xi$	$\varphi_c/\text{V}$	$U/\text{V}$
1	0	1.65	30	10	0.87	0.3	1.87
2	0	1.76	60	5	0.96	0.2	1.69
3	1.89	2.70	30	5	0.90	0.3	1.73
4	4.69	5.44	30	5	0.84	0.3	1.72
5	8.03	9.00	60	5	0.57	0.3	1.71

note:  $\xi$ : current efficiency of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $c_i$ : initial concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $c_f$ : final concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $U$ : cell voltage;  $\varphi_c$ : cathodic potential

如表, 序号1和序号2试验中, 通过电解池的电量是相等的. 但序号1所用的电流强度 $I$ 较大, 故其阴极电位 $\varphi_c$ 较负, 槽电压 $U$ 则更高. 过氧化氢的最终积累浓度 $c_f$ 则较小. 这是因为在较负的电位下, 过氧化氢在阴极上进一步还原为水的反应: 即



其速率, 随阴极电位负移而增大所致.

序号3和序号4试验是在阴极液中过氧化氢起始浓度( $c_i$ )不同的两种情况下, 分别通过相等的电量后, 比较 $c_i$ 对氧还原产生过氧化氢的电流效率 $\xi$ 的影响. 由表1可见, 序号4试验的电流效率较低. 这是因为: 首先, 随着 $c_i$ 的增大, 可使反应(1)的速度加快. 其次,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 在酸性溶液中的电离度很小, 基本上以中性分子 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的状态存在. 由于阳离子膜会阻碍碱液中的过氧化氢根阴离子 $\text{HO}_2^-$ 迁向阳极室, 故在碱液中电解制备过氧化氢<sup>[5]</sup>时,  $\text{HO}_2^-$ 可在阴极液中出现较浓积累. 另一方面阳离子膜对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子的阻碍作用, 仅是减慢 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子向阳极室的扩散速率, 而不能阻止 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子的通过阳离子膜. 故阴极液中过氧化氢的浓度大时, 过氧化氢向阳极室的扩散损失会增大. 在过氧化氢起始浓度更大的另一次试验中, 我们确曾在阳极溶液中检查出过氧化氢. 除此以外, 还有过氧化氢自身不稳定的热分解, 即下列反应



的速率, 也是随过氧化氢浓度的增加而加大的.

实验中发现, 氧气流速增大可使恒电流下的阴极电位正移, 即氧电极的极化程度减小. 这说明氧还原电极过程还受到阴极液中溶解氧向阴极表面的传质过程影响. 表1中的阴极电位是在氧气流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 下测定的. 我们在研究离子膜金电极上的氧还原时<sup>[6]</sup>, 也发现有溶液中溶解氧的传质问题存在.

实验中还发现, 随着恒电流电解的进行, 阴极电位会逐渐向负方向移动. 这是由于电解产生的过氧化氢在阴极液中积累, 浓度逐渐增大所致, 即如下列氧还原反应



其平衡电位随过氧化氢浓度的增加而负向移动.

结论:在酸性溶液中用氧的电化学还原来制备过氧化氢时,除提高电极材料的电催化活性和选择性之外,还要采取措施增加氧的传质速率,减小过氧化氢各种方式的分解速率和阴极液中过氧化氢向阳极室的扩散损失。

## The Reduction of Oxygen to Hydrogen Peroxide at the Poly(o-phenylenediamine)-filmed Electrode

Lu Zhaoe      Zhong Tiangeng      Zhang Guanyong

(Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200337)

**Abstract** The poly(o-phenylenediamine) (PPD) filmed graphite electrode was formed by electro-polymerization of o-phenylenediamine in acidified ( $\text{pH}=1$ )  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution using the cyclic voltammetric method. The catalytic effect of the electro-reduction of oxygen in acid solution was demonstrated by the voltammogram of the electrode in the oxygen saturated acid solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The current efficiency of the reduction of oxygen to hydrogen peroxide was determined by the electrolysis in a divided cell under the condition of constant current. The various effects influencing the accumulation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the catholyte were discussed.

**Key words** Hydrogen peroxide, Oxygen electrode, Phenylenediamine, Electro-catalysis, Electro-polymerization

## References

- 1 Ohsaka T, Watanabe T, Kitamura F et al. Electrocatalysis of  $\text{O}_2$  reduction at poly(o-phenylenediamine)- and poly(o-aminophenol)-coated glassy carbon electrodes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 1 072
- 2 Oyama N, Ohsaka T, Chiba K et al. Effects of supporting electrolyte and pH on charge transport within electropolymerized poly(o-phenylenediamine) films deposited on graphite electrodes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, 61:1 095
- 3 Chiba K, Ohsaka T, Ohnuki Y et al. Electrochemical preparation of a ladder polymer containing phenazine rings. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 219:117
- 4 Watanabe T, Tokuda K, Ohsaka T. Electrocatalytic activity of electropolymerized films of o-phenylenediamine for  $\text{O}_2$  reduction. *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 1992, 60(6):455(Eng.)
- 5 陆兆镔,李 衡,赵英明. 多孔电极中氧的阴极还原制备过氧化氢. 化工学报,1988(2):254
- 6 张关永,陆兆镔,鍾天耕等. 离子膜金电极上的氧还原和一氧化碳氧化. 华东理工大学学报,1994,20(3):403