

文章编号:1671-6833(2012)04-0121-04

## $\beta$ -PbO<sub>2</sub>—SPE 复合膜电极降解苯酚电化行为

万亚珍, 张文辉, 樊晓磊, 刘金盾

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 采用循环伏安法在不同性质介质中研究了  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>—SPE 复合膜电极上苯酚的降解能力. 结果表明, 在非酸性介质中, 苯酚可直接电化学降解, 且在碱性介质中降解能力强于中性介质. 降解机理分析推断: 碱性介质中降解反应的电子转移系数为 0.127, 中性介质中为 0.156. 不同速率下的 CV 性能研究表明, 苯酚在这两种介质中降解过程受扩散控制.

**关键词:** 膜电极; 循环伏安法; 苯酚; 降解机理

**中图分类号:** TQ426.62; O614

**文献标志码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1671-6833.2012.04.028

### 0 引言

苯酚存在于制药、染料、表面活性剂等生产过程的排放废水中. 因其具有生物毒性, 生物法处理会导致微生物数量及活性降低; 焚烧处理会产生毒性更大的二噁烯等氧化物; 用悬浮氧化法和光催化氧化法处理时, 多因水中有 Cl<sup>-</sup> 或过于混浊而无法进行, 因此污染物用传统的方法很难除去. 目前人们越来越多地考虑用电化学氧化方法处理这类有毒物质, 而处理的关键是电极材料<sup>[1-3]</sup>. PbO<sub>2</sub> 电极是电化学降解苯酚最为有效的电极之一, 其中晶型为  $\beta$  的 PbO<sub>2</sub> ( $\beta$ -PbO<sub>2</sub>) 活性最好<sup>[4-6]</sup>.

用化学镀的方法将  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 沉积在 SPE (Solid Polymer Electrolyte) 基膜上制成  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>—SPE 复合膜电极是一种正在研究的新型电极材料<sup>[7]</sup>. SPE 复合膜电极在使用时, SPE 基膜起隔膜的作用,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 沉积层与导线相连, 既可作为电极, 又可作为电化学反应的催化剂. 因此与传统电极材料相比, 该电极因无需电解质溶液而具有电流效率高、能耗低、有催化性能等特点. 笔者简要介绍  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>—SPE 复合膜电极的制备方法, 表征其表面性能, 重点以  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>—SPE 复合膜电极为工作电极, 通过在不同性质介质中循环伏安 (CV) 法测试, 研究苯酚在该电极上的电化行为.

### 1 实验部分

#### 1.1 $\beta$ -PbO<sub>2</sub>—SPE 复合膜电极的制备

以美国 Du Pont 公司生产的 Nafion324 全氟磺酸高分子聚合物电解质阳离子膜为 SPE 基膜. 基膜预处理后, 将其一侧面面向上固定在反应器上 (自制, 材料为耐腐蚀的聚四氟乙烯), 再将 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 NH<sub>4</sub>Ac 络合溶液倾入反应器, 铅络离子交换进入离子膜; 倾出浸渍液, 用二次去离子水冲洗数次, 洗去外表面的铅络离子; 将一定量 NaOH 溶液加入到反应器中, 通 Cl<sub>2</sub> 后, 交换离子被氧化成  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. 重复上面的过程数次, 即可制得  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>—SPE 复合膜电极.

采用扫描电镜表征电极形貌 (SEM, JSM-5610LV 型, 日本, JEOL 公司), 用其自带能量色散谱仪 (EDS) 测定膜电极表面元素组成.

#### 1.2 电极在不同介质中循环伏安 (CV) 研究

实验采用三电极体系进行循环伏安测试, 其中复合膜电极为工作电极, 阳极有效电极面积为 1.327 cm<sup>2</sup>; 对电极为铅合金电极, 面积为 19.625 cm<sup>2</sup>, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极. 测试浓度为 100 mg/L<sup>-1</sup> 苯酚溶液在酸性 (0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、中性 (0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 和碱性 (0.1 mol/L NaOH) 介质下的循环伏安性能, 据此探讨  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>—SPE 复合膜电极电化学降解苯酚行为, 测试中扫描速率均为 100 mV/s. 为消除氧电流, 在测试前通高纯氮气 15 min, 以除去溶液中的氧.

收稿日期: 2012-01-13; 修订日期: 2012-04-11

基金项目: 河南省杰出人才创新基金资助项目 (521001400).

作者简介: 万亚珍 (1963-), 女, 陕西礼泉人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事膜技术和环境保护方面的研究工作.

E-mail: wanyazhen@zzu.edu.cn.

气. 测试温度为常温.

为了研究膜电极的动力学性能, 实验还测试了膜电极在同样浓度中性和碱性介质中, 扫描速率分别为 50、200 和 500 mV/s 下的循环伏安性能, 测试条件同上. 测试仪器采用 263 A 电化学综合测试系统(Princeton, 美国, 应用研究公司).

## 2 结果和讨论

### 2.1 复合膜电极 SEM 和 EDS 图

自制  $\beta\text{-PbO}_2\text{-SPE}$  复合膜电极的 SEM 见图 1. 在 SEM 图上任意四点的 EDS 测试结果见表 1. 从图 1 可以看出, 镀层上的  $\beta\text{-PbO}_2\text{-SPE}$  颗粒分布均匀、致密. 由表 1 可见, 镀层内任意四点的 Pb 含量相近, 说明采用化学镀方法制备的膜电极表面催化剂分布均匀. 由于 SPE 基膜是由全氟磺酸阳离子交换膜与聚四氟乙烯纤维加强丝铸成的, 且膜电极在进行 SEM 扫描之前进行过喷碳处理, 因此镀层内 C、F 含量较高. 另外, 在分析结果中 Pb 和 O 并没有严格的遵照化学计量比, 原因是作为催化剂的  $\beta\text{-PbO}_2$  为半导体, 其化学组成可能是非计量的缘故<sup>[8]</sup>.

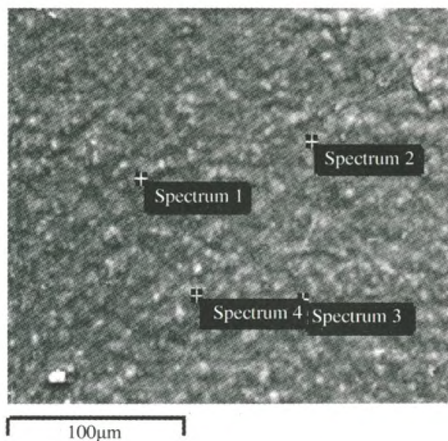


图 1  $\beta\text{-PbO}_2\text{-SPE}$  复合膜电极 SEM ( $\times 500$ )

Fig. 1 The SEM of  $\beta\text{-PbO}_2\text{-SPE}$  composite membrane electrode ( $\times 500$ )

表 1 沉积层元素分析

Tab. 1 The element analyses of coating layer

位置 序号	元素的质量分数/%				
	C	O	F	S	Pb
点 1	25.20	17.32	43.46	1.87	12.15
点 2	23.10	18.63	45.85	0.00	12.42
点 3	32.45	12.34	44.62	2.44	8.15
点 4	34.53	10.84	43.00	1.37	10.26
平均值	28.82	14.78	44.23	1.42	10.75

### 2.2 苯酚在复合膜电极 CV 性能及机理分析

#### 2.2.1 苯酚在复合膜电极的 CV 性能

图 2 是苯酚分别在酸性、碱性和中性介质中

在  $\beta\text{-PbO}_2\text{-SPE}$  复合膜电极上的 CV 曲线. 从图 2 可以看出, 苯酚在酸性介质中, 根本无有意义的氧化峰出现. 说明在析氧电位发生前, 此浓度的酸性介质中不会发生苯酚直接氧化降解的反应. 若要在此条件下降解苯酚, 氧化电位必须高于电极的析氧电位, 使电极产生氧气, 并通过新生态的氧间接氧化苯酚. 而在碱性介质中可以看出 CV 曲线上有两个氧化峰, 其中在电位为 0.051 V 处有一个氧化峰, 在电位为 0.811 V 处有另一氧化峰. 说明在析氧电位发生之前, 在碱性介质中, 苯酚在电极上可以直接进行催化氧化降解, 且有两种不同的降解反应发生. 其中第一个氧化峰较“平”, 峰电流密度为  $5.76/\text{S} = 4.341 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; 在电位为 0.811 V 的氧化峰较高, 峰面积较大, 峰电流密度为  $13.67/\text{S} = 10.301 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

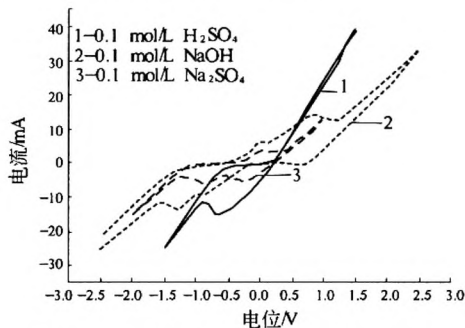


图 2 苯酚在复合膜电极循环伏安曲线

Fig. 2 The cyclic voltammogram of  $\beta\text{-PbO}_2\text{-SPE}$  composite membrane electrode

电化学理论认为, 峰越“平”, 该电化学反应越不易发生; 电流密度越大, 反应速度越快, 峰面积越大, 电化学反应量越大<sup>[9-11]</sup>. 由上述结果可知, 在碱性介质中, 第二个氧化反应的速度和反应量远大于第一个反应. 在中性介质的 CV 线上只出现一个与碱性介质中第一个峰位置相近的氧化峰, 说明苯酚在该介质中也可以直接进行电化学反应降解, 但只有一个氧化反应发生, 峰位置相同, 预示着发生的降解反应相同. 氧化峰电流密度为  $3.49/\text{S} = 2.630 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 此峰与碱性介质相比更“平”, 说明降解速率更小.

另外, 在碱性、中性 CV 曲线上都有还原峰出现, 其中在碱性介质中有 2 个还原峰, 在中性介质中有 3 个还原峰. 出现还原峰预示着降解的中间产物吸附在电极上, 当反向扫描时获得电子被还原成其它有机物. 还原峰越高, 面积越大, 则电极越容易中毒失去活性. 中性介质 CV 线上还原峰的数量, 高度及面积都强于碱性介质, 说明氧化产物在中性介质中更易吸附在电极表面并被还原成其它有机物, 膜电极抗污染能力低, 易中毒.

所以从不同介质的循环伏安实验结果知: 膜电极使用介质不同, 降解能力不同, 降解产物也不

同. 相比较而言,碱性条件下苯酚降解速度相对最快,膜电极抗污染的能力较强.

### 2.2.2 苯酚在复合膜电极上降解机理分析

大量文献证明<sup>[3,12-15]</sup>,苯酚在二氧化铅电极上电化学降解时,会首先进行官能团上的氧化反应即被氧化成如苯醌、苯二酚,继续氧化苯环开链后成为马来酸、富马酸等二酸类小分子,再降解最终氧化燃烧成  $\text{CO}_2$ .

循环伏安过程是一种快速的电解反应过程. 图2中碱性介质 CV 曲线上两个氧化峰位置中分别读出第一个峰的  $E_p - E_{p/2} = 0.193 \text{ V}$ , 读出第二个峰的  $E_p - E_{p/2} = 0.375 \text{ V}$ . 依据电化学原理可判断出在电极上发生的反应是不可逆反应<sup>[16]</sup>. 不可逆反应中  $E_p$  与  $E_{p/2}$  和电子转移系数  $\alpha$  之间存在以下关系

$$E_p - E_{p/2} = 1.857RT/(\alpha nF). \quad (1)$$

式中: $\alpha$  为电子转移系数; $n$  为参加反应的电子数; $F$  为法拉第常数.

对同一个电极,当测试条件完全相同时, $T$  值相同, $\alpha$  值也不会有太大变化,则两个峰之间  $E_p - E_{p/2}$  的差别完全与各个峰代表的氧化反应过程中失去电子数目有关. 按照二氧化铅电极上苯酚降解结果,假设在碱性介质中,第一个氧化峰表示苯酚失去两个电子被氧化成苯醌的反应,即  $n = 2$ ,据此计算出在碱性条件下电子转移系数  $\alpha = 0.127$ . 将计算出的  $\alpha$  值代入到第二个氧化峰的  $E_p - E_{p/2}$  值中,计算出第二个氧化峰中参加反应的电子数  $n = 1.019 \approx 1$ ,从而可以推断出第二个氧化反应为苯酚失去一个电子即氧化成为苯二酚的反应,这一降解机理与大多苯酚降解的结果一致. 苯酚在该电极上降解成为苯二酚的能力远高于苯醌,因苯醌的生物毒性强于苯二酚这一结果对苯酚降解过程是有利的.

图2中中性介质的 CV 曲线上氧化峰位置可以读出其  $E_p - E_{p/2} = 0.150 \text{ V}$ , 由于中性介质中发生的氧化反应与碱性介质中的第一个反应相同,苯酚失去两个电子被氧化成苯醌,即  $n = 2$ ,从而计算出中性介质中苯酚降解反应的  $\alpha = 0.156$ .

电化学原理认为,电子转移系数是对电化学反应能垒对称性的量度,也是促使电化学反应得以进行所需能量  $nEF$  的一个分配系数,既与电极性能有关,还与电极电位和双电层有关<sup>[17]</sup>. 同一电极在同样操作条件下  $\alpha$  值的差别,说明电极在不同介质中电极电位的不同.

### 2.3 扫描速率对 CV 性能曲线的影响

实验还研究了  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ -SPE 复合膜电极在碱性、中性介质中,扫描速率分别为 50、200 和 500  $\text{mV/s}$  下的循环伏安性能,结合前面扫描速率为 100  $\text{mV/s}$  的结果,分别如图3和4.

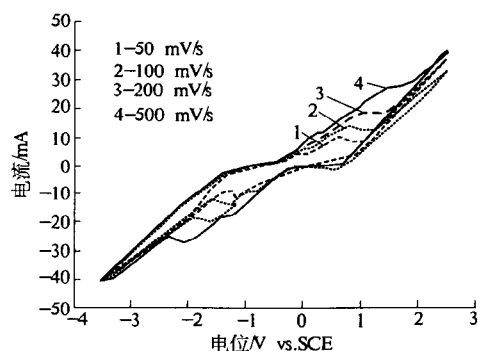


图3 不同扫描速率下  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ -SPE 复合膜电极循环伏安曲线 ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ )

Fig.3 The cyclic voltammogram of  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ -SPE composite membrane electrode in different scanning rate ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ )

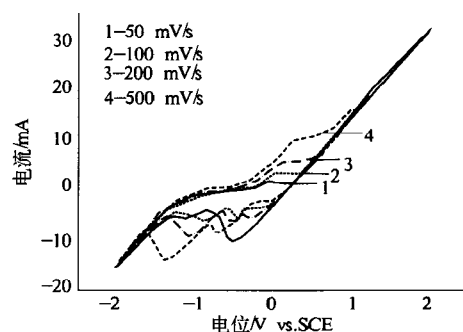


图4 不同扫描速率下  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ -SPE 复合膜电极循环伏安曲线 ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ )

Fig.4 The cyclic voltammogram of  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ -SPE composite membrane electrode in different scanning rate ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ )

从两个图上可以看出,随着扫描速度的增加,阳极氧化峰的位置正移,峰高也随着发生变化,记录不同扫描速率下峰位置和峰高数值. 结果发现在碱性介质中,两个氧化峰电流  $I_{pa1}$  和  $I_{pa2}$  与扫描速率  $\nu$  的关系

$$I_{pa1} = -2.743 + 0.171 \nu^{1/2} (R=0.9949); \quad (2)$$

$$I_{pa2} = 4.202 + 1.746 \nu^{1/2} (R=0.9997). \quad (3)$$

$I_{pa2}$  与扫描速率  $\nu$  的平方根之间良好的线性关系说明在不同的扫描速率下,在碱性介质中苯酚的降解产物是相同的,且该过程受扩散控制. 同样在中性介质中,氧化峰电流  $I_{pa}$  与扫描速率  $\nu$  的平方根之间也存在良好的线性关系

$$I_{pa} = 4.20 + 1.746 \nu^{1/2} (R=0.9997). \quad (4)$$

表明该介质下降解苯酚的过程同样受扩散控制.

## 3 结论

(1) 在酸性介质中,苯酚在  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ -SPE 复合膜电极上无法直接降解. 在碱性和中性介质中,苯酚可以直接氧化降解,前者的降解能力相对较

大;在碱性介质中膜电极抗污染的能力也较强。

(2) 苯酚在该电极上进行的电化学反应属于不可逆反应,且在碱性介质中电子转移系数  $\alpha = 0.127$ ;在该条件下,第一个氧化峰代表的反应是苯酚失去 2 个电子成为苯醌的反应,而第二个氧化反应为苯酚失去 1 个电子氧化成为苯二酚的反应。苯酚在中性介质中只发生了氧化成为苯醌的反应,且在该条件下电子转移系数  $\alpha = 0.156$ 。

(3) 电极在不同扫描速率下的 CV 研究说明在碱性、中性介质中,苯酚的膜电极降解反应过程均受扩散控制。

### 参考文献:

- [1] LIN Shiow-shyung, CHANG Dong-jang, WANG Ching-huei, et al. Catalytic wet air oxidation of phenol by  $\text{CeO}_2$  catalyst-effect of reaction conditions [J]. Wat. Res, 2003, 37: 793 - 800.
- [2] SHIOTA M, YAMAGUCHI Y, KAYAMA Y N, et al. In situ EC-AFM observation of antimony effect for lead dioxide electrode [J]. Journal of power sources, 2003, 113: 277 - 280.
- [3] 李天成,朱慎林. 电催化氧化技术处理苯酚废水研究[J]. 电化学, 2005, 11(1): 101 - 104.
- [4] 万亚珍,张文辉. 高析氧过电位  $\text{PbO}_2$  电极处理废水技术的机理及应用[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(5): 109 - 111.
- [5] SCHÜMANN U, GRÜNDLER P. Electrochemical degradation of organic substances at  $\text{PbO}_2$  anodes: monitoring by continuous  $\text{CO}_2$  measurements [J]. Wat. Res, 1998, 32(9): 2835 - 2842.
- [6] 王东田,雷杰,王秀娟. 电催化氧化法降解水中苯酚[J]. 中国给水排水, 2003, 19(4): 37 - 38.
- [7] 万亚珍,刘金盾,张翔,等.  $\beta\text{-PbO}_2\text{-SPE}$  膜电极材料的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2006, 20(5): 499 - 503.
- [8] 吉林大学化学系. 催化基础 [M]. 北京: 科学技术出版社, 1980: 309 - 333.
- [9] 赵国华,李明利,武薇薇,等. 金刚石膜电极对有机污染物的电催化特性[J]. 环境科学, 2004, 25(5): 163 - 167.
- [10] 徐文英,樊金红,高廷耀. 硝基苯类化合物在铜电极上的电还原特性和还原机理[J]. 环境化学, 2005, 24(1): 17 - 21.
- [11] 赵国华,陈蕊,高廷耀. 有机污染物苯胺在催化电极上氧化降解途径[J]. Res. of Environ. Sci., 2003, 16(3): 51 - 54.
- [12] SIMOND O, SCHALLER V, COMNINELLIS C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes [J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(13 - 14): 2009 - 2012.
- [13] 周明华,戴启洲,雷乐成,等. 新型二氧化铅电催化降解有机污染物的特性研究[J]. 物理化学学报, 2004, 20(8): 871 - 876.
- [14] 王辉,于秀娟,孙德智. 一种新型电化学降解苯酚的机理研究[J]. 环境化学学报, 2005, 25(7): 901 - 907.
- [15] 林海波,刘小波,孙智权,等.  $\text{Ti/PbO}_2$  和  $\text{Ti/Ru} \cdot \text{Ti} \cdot \text{Sn}$  氧化物涂层电极上苯酚的电化学氧化和降解[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(9): 1709 - 1711.
- [16] BARD A J, FAULKER L R. Electrochemical methods [M]. New York: John Wiley & Sons, 1980: 143 - 253.
- [17] 刘永辉. 电化学测试技术 [M]. 北京: 北京航空学院出版社, 1987: 1 - 32.

## The Electrochemical Behavior of Phenol Degradation on $\beta\text{-PbO}_2\text{-SPE}$ Composite Membrane Electrode

WAN Ya-zhen, ZHANG Wen-hui, FAN Xiao-lei, LIU Jin-dun

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In this paper, the electrocatalytic degradation properties of phenol on  $\beta\text{-PbO}_2\text{-SPE}$  composite membrane electrode in different media were investigated with cyclic voltammetry (CV) method. The CV experimental results show that, only in the alkali and intermediate media, the phenol can be directly destroyed and the degradation power in alkali media goes beyond to intermediate media. The electron transfer coefficients are calculated which is 0.127 in alkali media, and is 0.156 in intermediate media. The CV curves in different scanning rates show that the degradation reactions were controlled by diffuse processes.

**Key words:** membrane electrode; cyclic voltammetry; phenol; degradation mechanism