

对氯苯酚电氧化过程中 Pt 电极的失活机制

童少平, 费会, 张铁明, 马淳安

(浙江工业大学化学工程与材料学院绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032)

摘要:利用线性伏安法、LC/MS 和光谱技术研究了 Pt 电极在电化学氧化降解对氯苯酚过程中的失活现象. 结果表明, 由于电极表面的聚合反应, Pt 电极会在短时间内失活. 现场红外分析表明, 电氧化过程中 Pt 电极在 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,800\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了芳醚和羰基的特征吸收峰. 提高对氯苯酚初始浓度和溶液 pH 均会加快电极的失活速率. 对失活 Pt 电极的乙腈浸洗液进行 LC/MS 分析表明, 电极表面形成的聚合物并不是具有单一结构的化合物, 而是一些混合物, 其形成的机理主要包括自由基之间的相互偶合、自由基与底物、中间产物或低聚物的取代反应等方式.

关键词:阳极失活; 对氯苯酚; 聚合物; 有机自由基

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1937-05

Deactivation Mechanism of Pt Anode in the Process of Electrooxidation of *p*-Chlorophenol

TONG Shao-ping, FEI Hui, ZHANG Tie-ming, MA Chun-an

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Deactivation of Pt electrode in the process of electrooxidation of *p*-chlorophenol (*p*-CP) was investigated using linear sweep voltammetry, LC/MS and spectrum analysis techniques. The experiment results indicated that Pt would lose its electro-catalytic activity soon because polymer formed at the electrode surface. The in-situ IR spectra of Pt showed two weak absorption bands appeared at $1\,200$ and $1\,800\text{ cm}^{-1}$ during the oxidation of *p*-CP, which are characteristics of aromatic ether and carbonyl group, respectively. Increasing initial concentration of *p*-CP and pH value of solution would accelerate the deactivation speed of Pt. Acetonitrile lixivium for deactivated Pt was analyzed by LC/MS, and it was found that the polymers formed at the surface of Pt were some mixed compounds. The mechanism of polymerization includes the following ways: coupling reaction of organic radical each other; substituting reaction of organic radical with *p*-CP (or intermediates or small polymers).

Key words: anode deactivation; *p*-chlorophenol; polymer; organic radical

电氧化是一种可控性较好的氧化技术, 能有效地降解水中的各类有机物^[1~4]. 当前, 较高电催化活性和较长使用寿命的阳极是该领域的研究核心^[1~4]. 有不少研究者发现, 相对于无机水溶液而言, 有机水溶液中阳极的电解寿命有时更短^[5~9], 如 Panizza 等^[7,8]在电化学氧化降解 2-萘酚时发现, 萘酚在 Ti-Ru-Sn 三元复合氧化物、二氧化铅和掺硼金刚石 3 种不同电极上的阳极响应电流会在短时间内消失; Rodgers 等^[9]在电化学氧化降解氯酚类化合物时也发现了同样的现象. 一般认为, 电极表面聚合物的形成是导致阳极快速失活的主要原因^[4,5,10], 但迄今为止人们对这个现象还缺乏应有的了解. 因此, 无论是对电化学氧化降解技术, 还是对有机电合成工业, 开展这方面研究将具有重要的意义.

作为一种不溶性阳极, Pt 电极在有机电合成和电氧化降解中得到了广泛的应用^[3,9,11]. 本研究以对氯苯酚 (*p*-chlorophenol, *p*-CP) 为目标化合物, 探讨了常见工艺条件对 Pt 电极失活速率的影响, 在

此基础上初步分析了 Pt 电极在电氧化降解对氯苯酚过程中的失活机制. 以上研究成果对推动电化学氧化技术在环境治理和有机合成中的应用具有十分重要的意义.

1 材料与方法

1.1 实验装置

电化学测试工作在恒电位仪 CHI660C (上海振华) 上进行, 电解池采用三电极体系. 工作电极铂的表观面积为 1.0 cm^2 , 辅助电极为大面积的光亮铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 支持电解质为硫酸钠 (AR, 上海试剂四赫维化工有限公司). 若无特殊说明, 文中所涉及的电位均以饱和甘汞电极为基准, 电解液温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. 实验中利用 NaOH

收稿日期: 2007-07-03; 修订日期: 2007-07-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20406019)

作者简介: 童少平 (1971 ~), 男, 教授, 主要研究方向为环境电化学和臭氧类高级氧化技术, E-mail: sptong@zjut.edu.cn

(AR, 杭州萧山化学试剂厂)或 H_2SO_4 (AR, 衢州巨化试剂有限公司)调节溶液的 pH 值, 对氯苯酚(AR)产自上海飞祥化工厂, 所有溶液均用二次蒸馏水配制.

1.2 实验分析方法

利用 Lab RAM HR UV 800(法国)分析对比电极失活前后的拉曼光谱图, 结合 Pt 电极的现场红外光谱图(Nicolet 670, 美国), 以表明电极表面聚合物的形成.

电极表面聚合物的组成可用 LC/MS (Agilent 1100/Bruker Esquire3000 plus) 来分析, 具体方法如下: 将失活后的 Pt 电极用二次蒸馏水冲洗, 室温下晾干后在乙腈中浸洗 3 min, 然后在酒精灯上灼烧 2 min, 处理后的 Pt 电极继续进行电氧化试验, 直至电极失活. 重复上述过程 20 次以上, 将得到的乙腈浸洗液真空浓缩后作 LC/MS 分析.

2 结果与讨论

2.1 Pt 电极在电氧化过程中的失活现象

图 1 是 Pt 电极在对氯苯酚水溶液中的线性伏安图. 从图 1 可以看出, 对氯苯酚在 Pt 电极上可发生直接氧化反应. 在连续扫描时发现, 峰电流随着扫描次数的增加而减少, 到第 6 次后基本消失, 同时相应的峰电位向正方向移动. 整个测试过程中析氧起始电位也有明显正移的现象. 以上结果表明 Pt 电极已经失活.

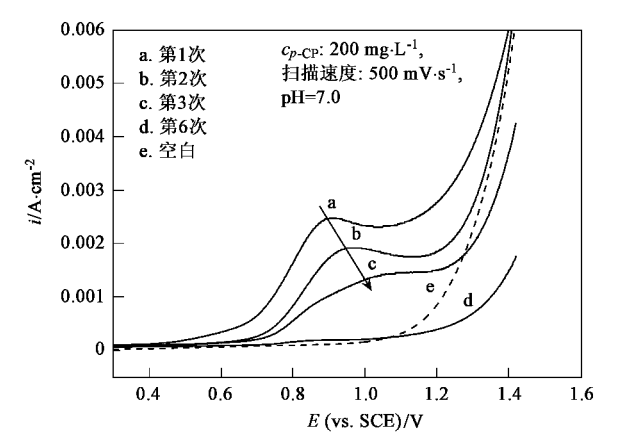


图 1 Pt 电极在对氯苯酚溶液中的线性伏安图
Fig.1 Linear sweep voltammograms of Pt in aqueous solution of p-CP

图 2 和图 3 分别为 Pt 电极失活前后的拉曼光谱图和现场红外光谱图. 由图 2 可以看出, 与新鲜 Pt 电极相比, 失活 Pt 电极在 $620\sim 830\text{ cm}^{-1}$ 和 998 cm^{-1} 处分别出现了取代苯和苯环的特征吸收峰; 现场红

外分析结果也表明, 在电氧化对氯苯酚过程中, Pt 电极在 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,800\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现代表芳醚和羰基(这里主要是酮)的特征吸收峰. 以上光谱分析结果表明, Pt 电极表面确实形成了一些不同于对氯苯酚的有机物, 这些有机物直接导致电极物理电阻增大, 使对氯苯酚的氧化电位向正方向移动, 最后导致 Pt 电极失活.

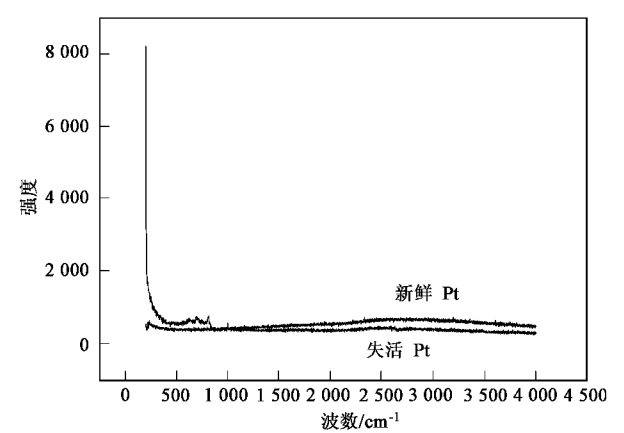


图 2 Pt 电极拉曼光谱图
Fig.2 Raman spectra of Pt

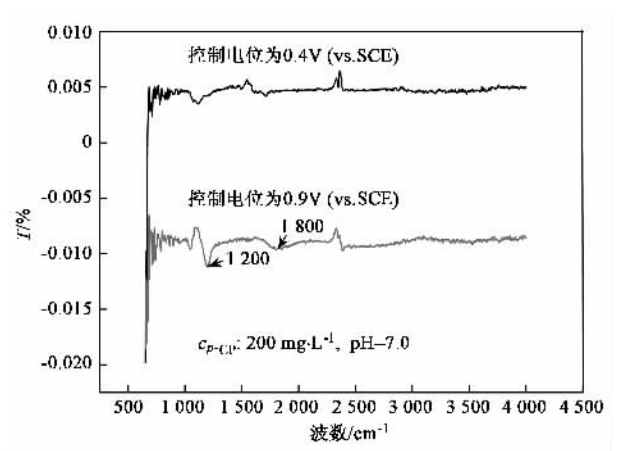


图 3 Pt 在对氯苯酚水溶液中的现场红外光谱图
Fig.3 In-site infra-red spectra of Pt in aqueous solution

从拉曼光谱和现场红外光谱的测试结果还可以看出, 失活 Pt 电极对两者的响应信号均较弱, 表明电极表面形成有机物的量极少. 另外, 在拉曼光谱的分析过程中, 往往要移动较多表征点才能得到失活电极表面的有机物信息, 这个实验结果证实这些有机物并不连续分布在电极表面, 而仅仅分布在电极表面的某些区域或点上.

2.2 不同工艺条件对阳极失活速率的影响

图 4 为对氯苯酚初始浓度对 Pt 电极失活速率的影响. 结合图 1 和图 4 可以看出, 随着对氯苯酚

初始浓度的提高, Pt 电极的失活速率更快. 在该体系中, 对氯苯酚在 Pt 电极上的氧化反应出现在析氧前, 根据相关报道^[9, 10, 12~14], 此时阳极表面及附近溶液会形成对氯苯氧自由基, 并导致相应的聚合反应. 当对氯苯酚初始浓度较低时, 相同条件下对氯苯氧自由基的生成量较少, 聚合物不易生成, 故电极失活速率相对较慢.

本研究还考察了不同 pH 值、不同温度、不同支持电解质(硫酸钠)浓度等因素对 Pt 电极失活速率的影响. 结果表明, 提高溶液 pH 值会加快 Pt 电极的失活速率, 如当溶液 pH 为 3.0、7.0 和 11.0 时, Pt 电极失活的扫描次数分别为 11、6 和 4 次, 可见离解后的有机物可以加速电极表面的聚合反应. 在 20 ~ 80℃ 实验范围内, 温度对 Pt 电极的失活速率影响不大, 这可能与失活过程是一个自由基反应机理有关, 因为高活性自由基对温度的变化不敏感. 在 5 ~ 60 mg·L⁻¹ 浓度范围内, 不同支持电解质浓度对 Pt 电极的失活速率也影响不大.

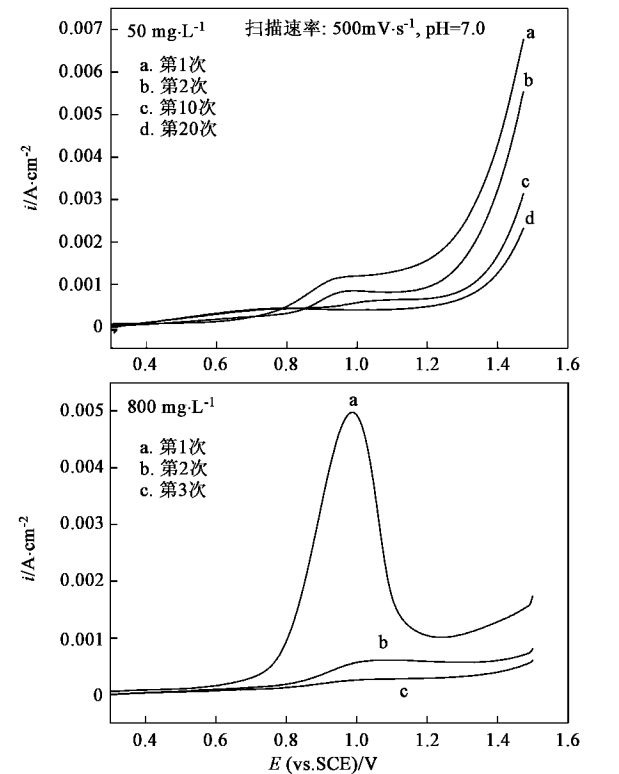


图 4 Pt 在不同浓度对氯苯酚溶液中的线性伏安图
Fig.4 Linear sweep voltammograms of Pt in different concentrations of p-CP

2.3 失活机制的探讨

尽管有一些研究者已经注意到了电氧化降解过程中的阳极失活现象(包括长时间电解后发现或在

电化学测试过程中发现), 并将这一现象归结于电极表面聚合物的形成, 但至今为止并没有人对这些聚合物进行过很好的分析和表征^[6~10, 12~16]. 研究中发现, 将失活 Pt 电极在乙腈中浸洗后, 其电催化活性能得到较好的恢复(如图 5 所示). 因此, 工作中将失活后的 Pt 电极在乙腈中浸洗, 将浸洗液浓缩后进行 LC/MS 分析, 以便更直观地证实电极表面聚合物的形成, 在此基础上并探讨可能的作用机制.

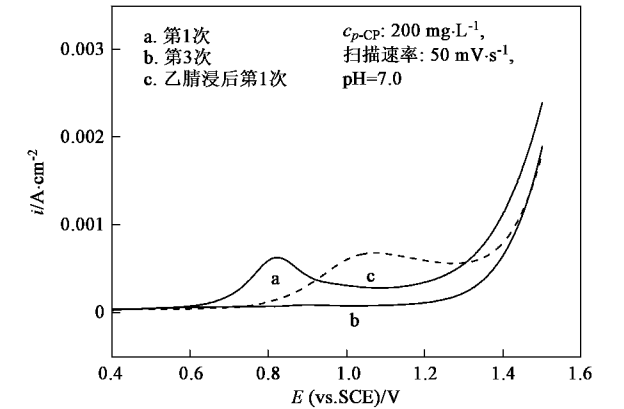


图 5 失活 Pt 电极乙腈浸洗后的线性伏安图
Fig.5 Linear sweep voltammogram of deactivated Pt after being dipping in acetonitrile

图 6 和图 7 分别为浸洗液的液相色谱图及相应时间下有机物可能的碎片结构, 这些实验结果直观地证实了 Pt 电极表面聚合物的形成, 而且所形成的聚合物并不是某种单一结构的化合物, 而是一些混合物, 其形成的机制也有所不同. 从图 7 的碎片结构可以看出, 电极表面的混合聚合物可由以下不同的反应方式得到: ① 自由基与自由基之间的偶合反应, 如结构 C、E 等; ② 对氯苯酚和自由基的取代反应, 如结构 A; ③ 中间产物苯醌与自由基的取代反应, 如结构 B; ④ 低聚物与自由基反应形成, 如结构 D.

由以上分析可知, 电极表面形成聚合物是一个非常复杂的过程, 其不但包括相同或不同自由基的偶合作用, 也包括自由基与底物、中间产物和低聚物的取代反应, 整个过程的作用机制可用图 8 来简单地表示. 当体系反应底物浓度较高或其离解度较大时, 在相同条件下电氧化过程会产生更多的有机自由基, 从而加速电极表面的偶合聚合反应; 另一方面, 较高的反应物浓度及较大的离解度也会加快体系中的各种取代反应, 从而使 Pt 电极更加容易失活.

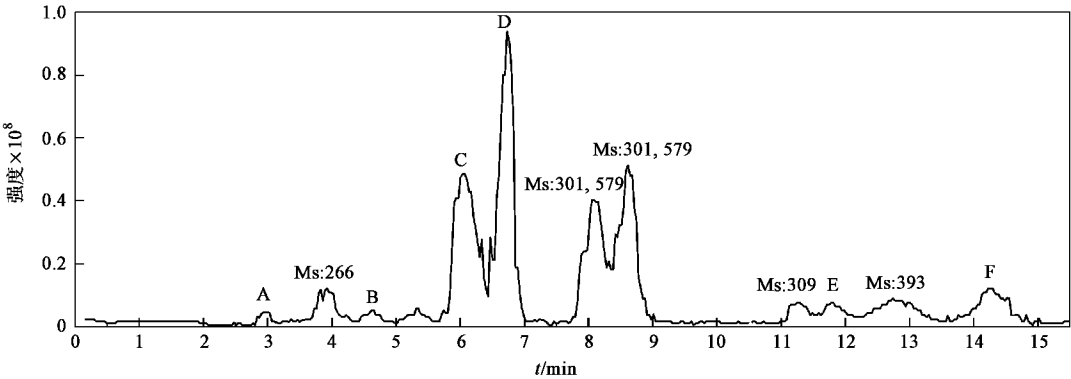


图 6 失活 Pt 乙腈浸洗液的液相色谱图

Fig.6 LC spectra of acetonitrile lixivium for deactivated Pt

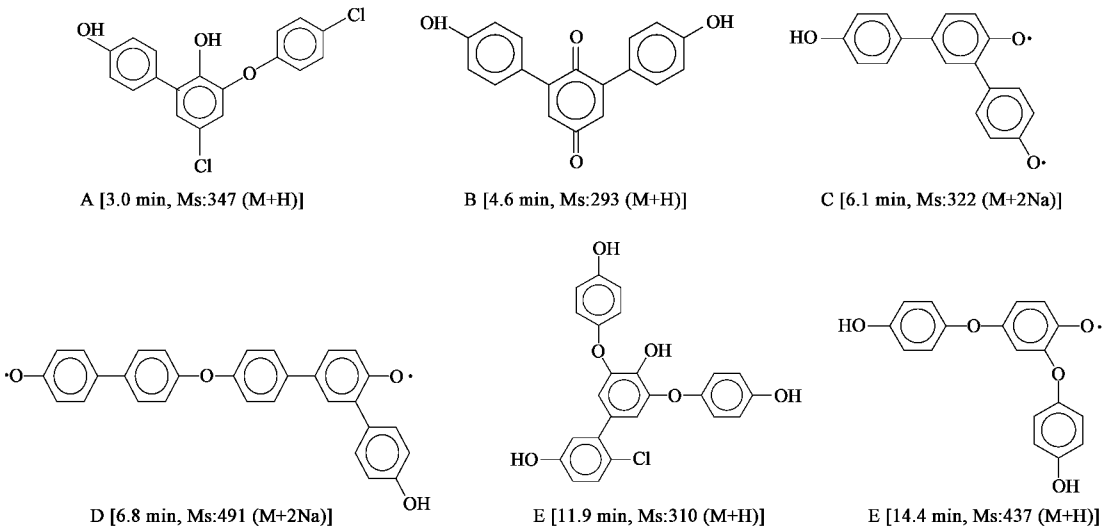


图 7 液相色谱图中对应不同停留时间的有机物碎片

Fig.7 Possible organic structures for mass fragments at corresponding times of LC

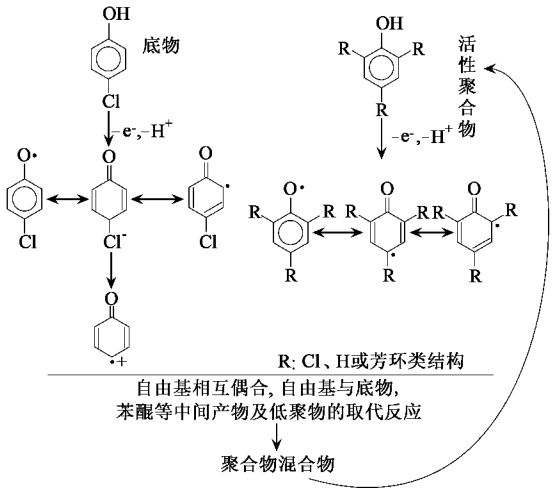


图 8 Pt 表面形成聚合物的作用机制

Fig.8 Mechanism of polymer formation in the process of electrooxidation of p-CP

3 结论

(1)在电氧化降解对氯苯酚过程中,由于聚合物的形成,Pt 电极会在短时间内失活.提高对氯苯酚的初始浓度和 pH 值均会加快阳极的失活,但电解液温度等因素对阳极的失活速率影响不大.

(2)LC/MS 的分析结果表明,电极表面所形成的化合物并不是某种单一结构的聚合物,而是一些混合物.这些混合物的形成机制也并不尽相同,其中包括自由基之间的偶合生成,也包括自由基与底物、中间产物及低聚合物的取代反应.

参考文献:

[1] 陶映初,陶举洲.环境电化学[M].北京:化学工业出版社,2003.182-237.

[2] 冯玉杰,李晓岩,尤宏,等.电化学技术在环境工程中的应用[M].北京:化学工业出版社,2002.94-172.

- [3] 马淳安. 有机电化学合成导论[M]. 北京:科学出版社, 2003. 1-202.
- [4] Martinez-Huitle C A, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes [J]. Chem Soc Rev, 2006, **35** (12): 1324-1340.
- [5] Tahar N B, Savall A. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/PbO₂ anode[J]. J Electrochem Soc, 1998, **145**(10): 3427-3454.
- [6] 周明华. 电化学技术削减有毒难降解有机污染物的应用基础研究[D]. 杭州:浙江大学, 2003.
- [7] Panizza M, Cerisola G. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol, Part I. Cyclic voltammetry and potential step experiments[J]. Electrochim Acta, 2003, **48**(23): 3491-3497.
- [8] Panizza M, Cerisola G. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol, Part II. Bulk electrolysis experiments [J]. Electrochim Acta, 2004, **49**(19): 3221-3226.
- [9] Rodgers J D, Jedral W, Bunce N I. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols[J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**(9): 1453-1457.
- [10] Gattrell M, Macdougall B. The anodic electrochemistry of pentachlorophenol[J]. J Electrochem Soc, 1999, **146**(9): 3335-3348.
- [11] Torres R A, Torres W, Peringer P, *et al.* Electrochemical degradation of *p*-substituted phenols of industrial on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationship assessment [J]. Chemosphere, 2003, **50**(1): 97-104.
- [12] Comminellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. Electrochim Acta, 1994, **39**(11-12): 1875-1862.
- [13] Bartlett P N, Cooper J M. A review of the immobilization of enzymes in electropolymerized films[J]. J Electroanal Chem, 1993, **362**(1-2): 1-12.
- [14] Abaci S, Tamer U, Pekmez K P, *et al.* Electrosynthesis of benzoquinone from phenol on α and β surfaces of PbO₂ [J]. Electrochim Acta, 2005, **50**(18): 3655-3659.
- [15] Comminellis C, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment [J]. J Appl Electrochem, 1991, **21**(8): 703-708.
- [16] Ferreira M, Varela H, Torresi R M, *et al.* Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds [J]. Electrochim Acta, 2006, **52**(2): 434-442.