

超声场对钛基 PbO_2 电极电化学氧化 Cr^{3+} 过程电流效率的影响^{*}

王雅琼 童宏扬 周涛林 许文林[†]

(扬州大学化学化工学院 扬州 225002)

摘要 本文研究了超声场对 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极电化学氧化 Cr^{3+} 过程的影响, 探讨了在不同的操作电流密度、反应温度、硫酸浓度及 Cr^{3+} 浓度下, 超声场对硫酸介质中 Cr^{3+} 电化学氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 过程中的电流效率的影响, 并用扫描电镜对有无超声场时不同反应时间下的电极形貌进行了分析。实验结果表明: 在相同的反应条件下, 有超声场作用时 Cr^{3+} 电化学氧化过程的电流效率明显高于无超声场时的电流效率。扫描电镜测定发现, 有超声场作用时不同反应时间下电极的形貌有明显的变化。

关键词 超声, 电化学氧化, Cr^{3+}

Effect of ultrasonic field on the electrochemical oxidation of Cr^{3+} on the $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ anode

WANG Ya-Qiong TONG Hong-Yang ZHOU Tao-Lin XU Wen-Lin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

Abstract The effect of ultrasonic field on the current efficiency of the electrochemical oxidation on Cr^{3+} on the $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ anode for various operation current densities, temperatures, sulfuric acid concentrations and Cr^{3+} concentrations were studied by bulk electrolysis with a two-electrode cell. The morphology of the $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ anode at different reaction time with and without ultrasonic field was examined by means of SEM. The results show that the current efficiency of electrochemical oxidation of Cr^{3+} with ultrasonic field is higher than that without, and the morphology of the anode is continuously modified with increasing reaction time by the ultrasonic field.

Key words Ultrasound, Electrochemical oxidation, Cr^{3+}

2003-08-15 收稿; 2004-10-09 定稿

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (20176047)、江苏省高校自然科学基金项目 (03KJB530164)

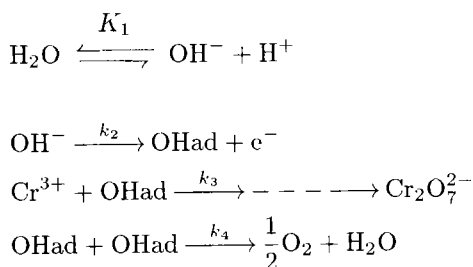
作者简介: 王雅琼 (1961-), 女, 山西省孝义市人, 扬州大学化学化工学院副教授, 硕士, 主要从事化工工艺及材料方面的研究工作。

童宏扬 (1979-), 男, 硕士研究生。周涛林 (1982-), 女, 硕士研究生。许文林 (1963-), 男, 扬州大学化工学院教授, 博士。

[†] 通讯联系人 Email: wlxu@mail.yzu.edu.cn

1 引言

有机电化学合成对环境的污染小, 资源利用率高, 已成为当前绿色化工的一个重要分支^[1]。重铬酸盐是有机物选择性氧化中重要的氧化剂, 可以通过控制反应条件, 选择性地将有有机物氧化为所需的目标产物, 在得到目标产物的同时, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原为 Cr^{3+} 。 Cr^{3+} 若不能有效地循环使用, 则既会造成资源的浪费和环境污染, 也将导致生产过程的成本提高。采用电化学氧化的方法, 可以使 Cr^{3+} 氧化再生为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 从而实现 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的循环使用。在 Cr^{3+} 电化学氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的过程中, 由于阳极是带正电的, 因此同样带正电的 Cr^{3+} 很难克服阳极表面电场的排斥在阳极上直接失去电子, 即 Cr^{3+} 需通过与阳极上产生的活性中间体反应来生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



根据上述硫酸介质中 Cr^{3+} 电化学氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的反应历程^[2]可知,欲提高 Cr^{3+} 电化学氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 过程的电流效率,应强化 Cr^{3+} 向电极附近的传递,提高电极附近的 Cr^{3+} 浓度。

功率超声波作为一种绿色的物理技术, 其空化效应、热效应、机械效应等对化工过程的强化作用日趋引起研究者的关注^[3~9]。研究发现, 超声波强化电化学过程主要表现在: 超声波能除去电极表面的气泡, 保证电流畅通; 超声空化产生的微射流可以不断净化电极表面, 形成连续的现场活化; 超声空化作用可连续扰动扩散层, 可以提高电极表面的传质速率。本文以自制的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极为阳极, 就功率超声波对 Cr^{3+} 电化学氧化过程瞬

时电流效率的影响进行了研究。

2 实验部分

2.1 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 电极的制备

电极的制备参见文献 [10, 11]。

2.2 Cr³⁺ 的电化学氧化及 Cr³⁺ 浓度的测定

在平板型隔膜电解槽的阳极室中放入一定浓度的硫酸铬钾-硫酸水溶液, 阴极室中放入相同浓度的硫酸水溶液, 以 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极为阳极, Cu 电极为阴极 (阴、阳电极的面积均为 6.0cm^2), 在 CQX25-12 型超声波清洗槽中恒流电解。超声波频率为 20kHz , 输入功率为 500W 。在不同的反应时间下, 分别取样测定反应体系中的 Cr^{3+} 浓度。 Cr^{3+} 浓度用 TU1800-SPC 型紫外可见分光光度计以 575nm 作为定量吸收波长进行测定^[12]。

2.3 电流效率的计算

由实验测得的反应时间 t 与 Cr^{3+} 浓度 $[\text{Cr}^{3+}]$ 的关系, 关联出 $[\text{Cr}^{3+}]$ 与 t 的关系式, 由下式计算 Cr^{3+} 电化学氧化过程的瞬时电流效率 η :

$$\eta = \frac{zFV}{JA} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} \times 100(\%)$$

式中: $d[\text{Cr}^{3+}]/dt$ 为 Cr^{3+} 浓度随时间的变化 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$); z 为电极反应式中的电子计量系数; V 为电解液的体积 (L); F 为法拉第常数; J 为操作电流密度 ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$); A 为电极面积 (m^2)。

2.4 电极表面形貌的表征

用 XL30 型环境电子扫描电镜 (荷兰 Philips 公司) 观测不同反应时间下电极的形貌。

3 实验结果与讨论

3.1 不同反应条件下超声场对电流效率的影响

图 1~图 3 是 Cr^{3+} 的初始浓度为 0.10 mol/L、不同操作条件下电解, 反应一定时间

后当体系中 Cr^{3+} 浓度分别降至 0.07mol/L 和 0.04mol/L 时, Cr^{3+} 电化学氧化过程的瞬时电流效率, 在 25°C 、 H_2SO_4 浓度为 1.5mol/L 、不同操作电流密度条件下超声场对过程瞬时电

流效率的影响如图 1 所示。

图 2 是操作电流密度为 700A/m^2 , H_2SO_4 浓度为 1.5mol/L , 不同反应温度下, 超声场对过程瞬时电流效率的影响。

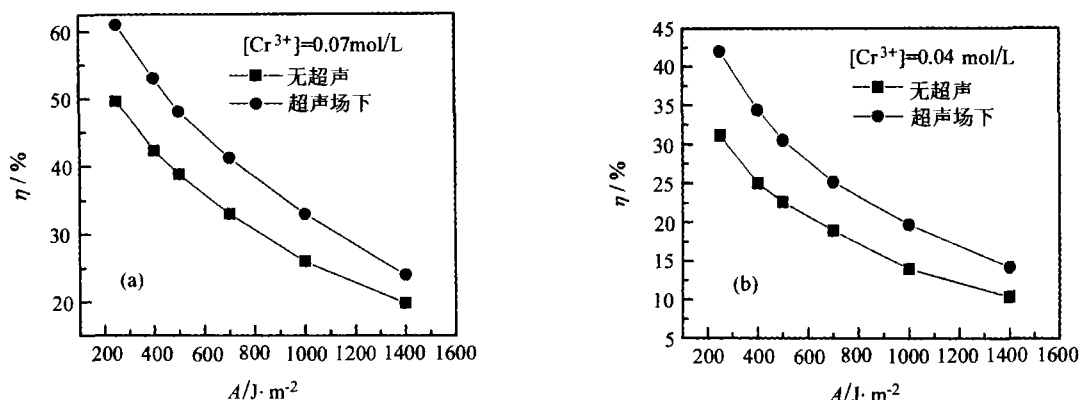


图 1 不同操作电流密度下超声场对 Cr^{3+} 电化学氧化过程电流效率的影响

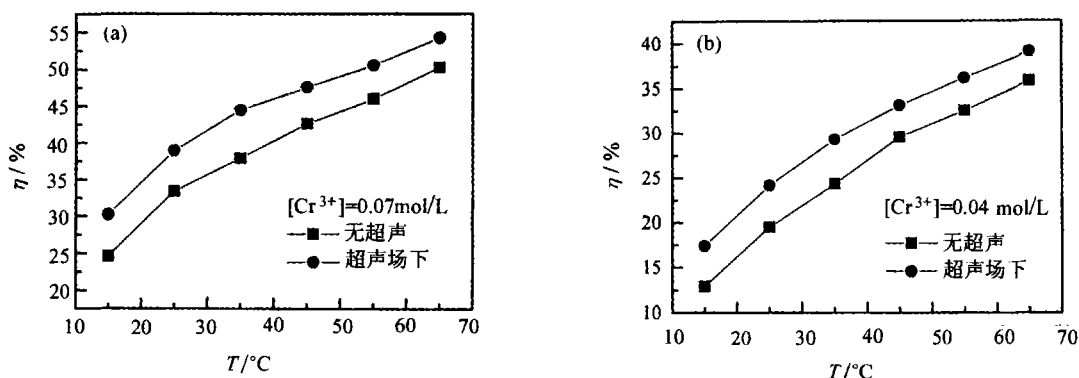


图 2 不同温度下超声场对 Cr^{3+} 电化学氧化过程电流效率的影响

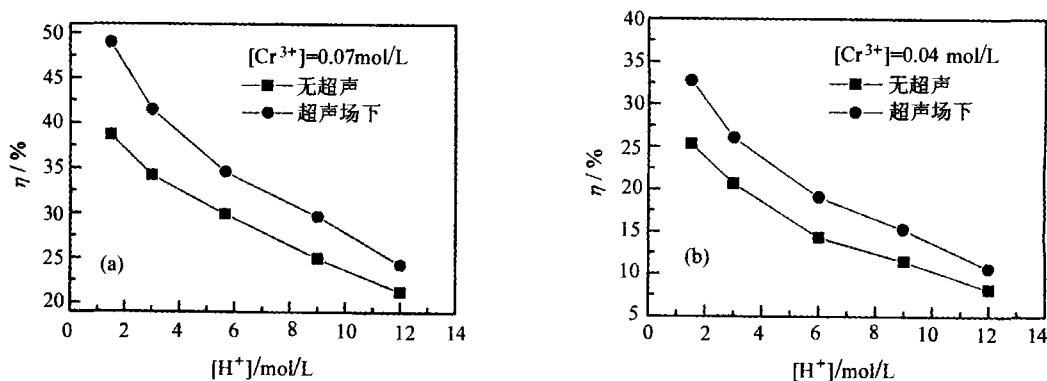


图 3 不同 $[\text{H}^+]$ 浓度下超声场对 Cr^{3+} 电化学氧化过程电流效率的影响

25°C、操作电流密度为 700A/m^2 、不同 H_2SO_4 初始浓度时, 超声场对过程瞬时电流效率的影响如图 3 所示。

25°C, 操作电流密度为 700A/m^2 , H_2SO_4 初始浓度为 1.5mol/L , 不同 Cr^{3+} 初始浓度时, 超声场对过程瞬时电流效率的影响如图 4 所

示。

由图 1~图 4 可以看出, 在相同的反应条件下, 有超声场作用下电化学氧化 Cr^{3+} 过程的瞬时电流效率比无超声场作用下的瞬时电流效率要高, 即超声波的引入, 强化了 Cr^{3+} 电化学氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的过程。

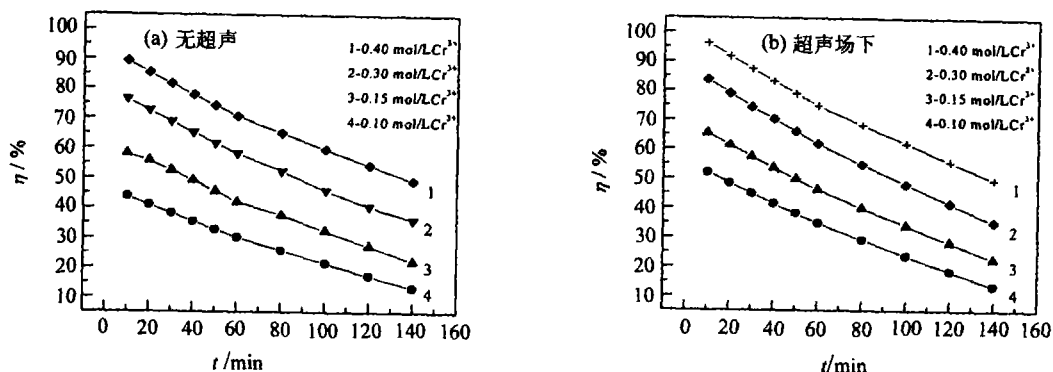


图 4 不同 Cr^{3+} 起始浓度下有无超声场作用时电流效率随电解时间的变化

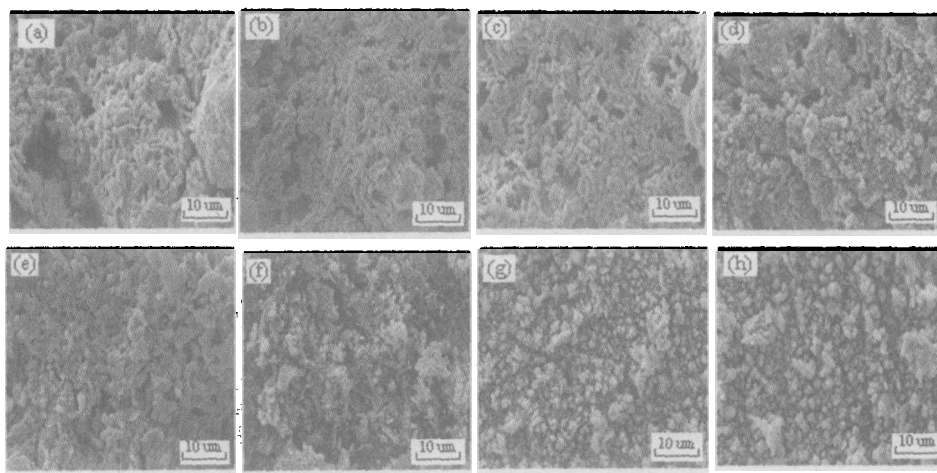


图 5 有无超声场作用下不同反应时间的电极形貌

功率超声波对电解过程的影响主要源于超声波的空化效应。在硫酸介质中 Cr^{3+} 电化学氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的过程中, 中间体与 Cr^{3+} 的反应和阳极放氧反应是一对竞争反应, 要提高过程的电流效率, 必须强化 Cr^{3+} 向电极表面的传递。在电解体系中引入超声场后, 由于

超声波的空化作用, 使液体与固体界面处产生了高速的微射流和冲击波, 通过超声空化射流形成了对溶液的强烈搅拌作用, 强化了电解液的宏观流动, 减小了电极表面的扩散层厚度, 强化了 Cr^{3+} 向电极表面的传递, 从而提高了 Cr^{3+} 氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 过程的电流效率。

3.2 有无超声场下电极在 Cr^{3+} 电化学氧化过程中的形貌变化

在 25°C 、操作电流密度为 $700\text{A}/\text{m}^2$ 、 H_2SO_4 浓度为 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 、 Cr^{3+} 初始浓度为 $0.10\text{mol}/\text{L}$ 条件下电解, 有无超声场的情况下不同反应时间的电极形貌如图 5 所示。图 5(a)~(d) 为无超声场条件下反应时间分别为 10min、60min、120min、180min 时的 SEM 图, 图 5(e)~(h) 为有超声场条件时相同反应时间下的 SEM 图。

从图 5(a)~(d) 可以看出, 无超声场下电解时, 随着反应时间的延长, 电极表面形貌基本上不发生变化, 这说明所制备的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极在硫酸溶液中进行 Cr^{3+} 的电化学氧化时是比较稳定的。观察图 5(e)~(h) 可以发现, 在超声场中, 反应初期电极表面形貌与没有超声场时基本相同, 但随着反应时间的延长, 电极形貌发生了明显的改变。说明超声场的引入, 对电极表面形貌产生了影响。超声波使电极的粗糙度增大, 提高了电极的真实表面积, 对提高 Cr^{3+} 电化学氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 过程的电流效率也是有益的^[2]。

4 结论

以硫酸为介质的 Cr^{3+} 电化学氧化过程中, 引入超声波可以提高相同反应条件下过程的电流效率。无超声场时, 反应时间的延长对

电极表面形貌基本没有影响; 在超声场下, 随着反应时间的延长, 电极形貌明显改变, 说明超声波不仅影响 Cr^{3+} 电化学氧化过程的电流效率, 而且对电极的形貌也会产生较大的影响。

本文主要就功率超声波对电化学氧化 Cr^{3+} 生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 过程的电流效率和电极形貌的影响进行了探讨, 对超声场引起这些结果的原因及超声场参数与电流效率之间的关系还有待作进一步深入的研究。

参 考 文 献

- 1 马淳安. 有机电化学合成导论. 北京: 科学出版社, 2002. 5~6.
- 2 陈昌平. Cr^{3+} 电化学氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 过程研究, 扬州大学硕士学位论文, 2003.
- 3 Compton R G, Eklund J C, Marken F et al. *Electrochim Acta*, 1997, **42**(19):2919~2927.
- 4 De Lima Leite R H, Cognet P, Wilhelm A M et al. *Chem Engin Sci.*, 2002, **57**(5):767~778.
- 5 Holt K B, Del Campo J, Foord J S et al. *J Electroanal Chem*, 2001, **513**(2):94~99.
- 6 李春素, 宋红艳, 王子锦. 石油学报, 2001, **17**(3):86~90.
- 7 王雅琼, 傅相林, 李敏等. 扬州大学学报 (自然科学版), 2003, **6**(1):29~32.
- 8 许文林, 傅相林, 王雅琼等. 扬州大学学报 (自然科学版), 2003, **6**(2):21~24.
- 9 胡松青, 李琳, 郭祀远等. 应用声学, 2003, **22**(1):26~30.
- 10 Kakihana M. *J Sol-Gel Sci Tec*, 1996, (6):7~55.
- 11 王雅琼, 童宏扬, 许文林. 无机材料学报, 2003, **5**(18): 1033~1038.
- 12 王雅琼, 陈昌平, 许文林. 光谱学与光谱分析, 2003, **23**(6): 1146~1149.