

文章编号:1000-582X(2006)08-0135-03

碳纳米管电极对水溶液中苯酚的电化学氧化处理*

彭佳^{1,2}, 牟其伍¹, 张驰¹

(1. 重庆大学数理学院, 重庆 400030; 2. 四川建筑职业技术学院 土木系, 德阳 618000)

摘要: 制作了多壁碳纳米管电极, 并将其应用于苯酚的氧化处理上. 结果发现有很好的氧化峰出现在电位窗口内, 峰电流在一定范围内与苯酚的浓度成良好的线性关系. 长时间恒电位氧化实验表明, 能克服传统碳电极的缺点, 电极表面没有积垢, 电极的重现性较好, 可以逐渐将苯酚氧化.

关键词: 碳纳米管电极; 苯酚; 氧化; 水溶液

中图分类号: O646.16

文献标识码: A

苯酚(phenol)是废水中常见的重要污染物, 主要来自于石油、塑料、有机化学和其它相关行业工业废水. 利用电化学过程对有毒成分进行检测和处理、在工业污水的处理方面扮演着十分重要的角色. 氧化过程在降低有毒污染和使苯酚转化为生态相容方面越来越受到人们的关注^[1].

目前, 合金电极和碳系电极是电化学治理污水的2个发展方向. 合金电极方面, 主要用 Au, Ru, Sn, Ti 等掺杂 Pt 电极, 但有制作成本高和效率低的问题. 据文献报道碳系电极方面, 硼掺杂金刚石电极, 比传统碳电极有较大的改善. 最近, 用多壁碳纳米管(MWNT)掺杂石墨电极, 取得了比合金电极更好的效果. 而碳纳米管本身就是一种很好的电极材料. 通过实验发现, 在经过修饰和一系列处理后, 可以制得纯的碳纳米管电极, 并且有更为优异的电化学性质^[2-5].

1 实验

1.1 实验仪器及溶剂

实验仪器: LK98B II 型电化学分析系统(天津市兰力科化学电子高技术有限公司). 所用的是三电极体系, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂电极为对电极, 碳纳米管电极为工作电极.

多壁碳纳米管直径 40~60 nm(Helix 公司, 美国). 苯酚, 磷酸二氢钾, 磷酸氢二钾为分析纯, 水溶液所用水为去离子纯净水(艾科浦 P 系列纯化水机)制得的一级水. 实验在 18 °C 下进行. 将磷酸二氢钾, 磷酸氢二钾水溶液按比例配置成 PH 值为 5.56 的磷酸缓冲液.

1.2 碳纳米管电极的制作

向碳纳米管中加入 5 molL⁻¹ 硝酸, 50 °C 水中超声

振荡 10 min, 再放入烤箱 45 °C 烘烤 4 h, 用 0.2 μm 微孔膜过滤 3 次, 将过滤好的碳纳米管烤干. 向干燥的碳纳米管中加入有机溶剂, 超声振荡制成悬浮液, 再均匀地制作在 8 mm × 10 mm 的洁净的玻璃基体上. 用银导电胶在碳纳米管薄膜表面引出铜导线, 再用环氧树脂密封暴露的铜导线, 并密闭碳纳米管膜四周, 留出 4 mm × 5 mm 的面积.

1.3 实验结果

图 1 是碳纳米管电极对 3m molL⁻¹ 苯酚, 在 PH 值为 5.56 的磷酸缓冲液(PBS)中的循环伏安图. 可以看出, 在 1.1 V 附近出现了明显的特征氧化峰, 说明碳纳米管电极对苯酚有很好的氧化作用. 并且碳纳米管电极的可重复性好, 没有积垢现象. 碳纳米管电极 8 周循环后仍然保持了良好的重现性, 氧化峰电流缓慢减小, 说明苯酚在逐渐被氧化. 用玻碳电极做了对比实验, 如图 2 所示. 结果发现第 1 周有明显的氧化峰, 但是从第 2 周开始, 没有氧化峰出现, 说明玻碳电极表面有积垢发生, 阻止了氧化反应持续进行.

进一步实验发现, 碳纳米管电极氧化低浓度(5m molL⁻¹ 以下)的苯酚时, 苯酚浓度与氧化峰峰电流成良好的线性关系, 如图 3. 线性回归方程为: $i = 72.37 + 142.79C$, C 代表苯酚的浓度, $r = 0.998$. 这也说明了苯酚的浓度可以用氧化峰峰电流来表征.

讨论了扫描速度与氧化峰峰电流的关系, 发现扫描速度的平方根与氧化峰峰电流密度成非常好的线性关系, 如图 4 所示. 线性回归方程为: $j_{pa} = 0.438 + 3.659v^{1/2}$, $r = 0.999$ 这说明氧化过程是受苯酚的扩散控制的快电子转移过程, 电极和溶液间的电子转移速率大于苯酚的扩散速率. 在这种情况下电极表面没有吸附现象.

* 收稿日期: 2006-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60376032)

作者简介: 彭佳(1981-), 男, 四川中江人, 重庆大学硕士研究生, 四川建筑职业技术学院讲师, 主要从事材料物理化学方向研究.

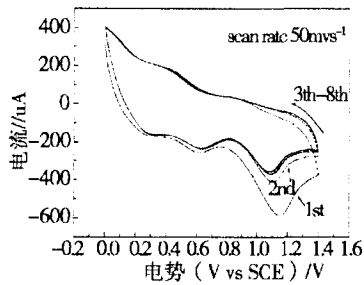


图1 碳纳米管电极的8次循环伏安图

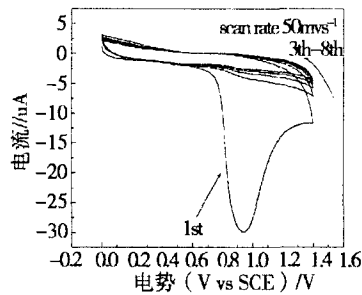


图2 玻碳电极的5次循环伏安图

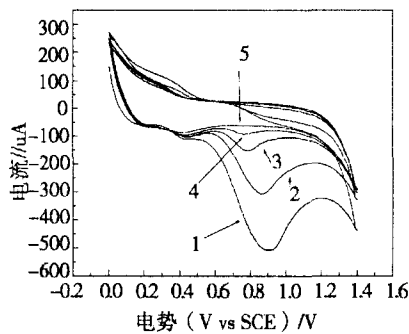


图3 碳纳米管电极对不同浓度苯酚在 PH 值 5.56 磷酸缓冲液中的循环伏安图

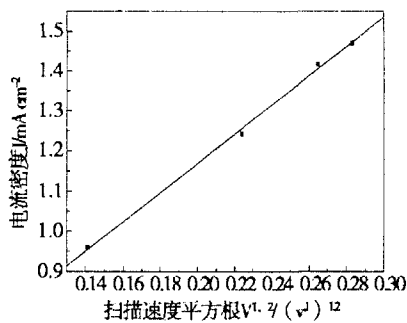


图4 碳纳米管电极对 3 m molL⁻¹ 苯酚的氧化峰电流密度与扫描速度平方根关系图

既然碳纳米管电极没有表面积垢,就使长时间恒电位氧化实验成为可能,选取 1.0 作为氧化电位,在 pH 值 5.56 的磷酸缓冲液中加入 3 m molL⁻¹ 的苯酚,共取溶液 35 mL,氧化 6 000 s 以后,电流趋于零,此时用循环伏安法扫描,没有氧化峰出现,说明此时苯酚已经基本清除.并且还说明至少在 0 ~ 6 000 s 范围内,电极一直保持了活性.如图 5 所示.

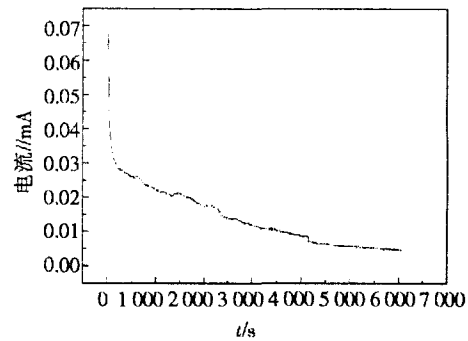


图5 碳纳米管电极对 3 m molL⁻¹ 的苯酚在 pH5.56 的磷酸缓冲液中的恒电位氧化

2 实验分析

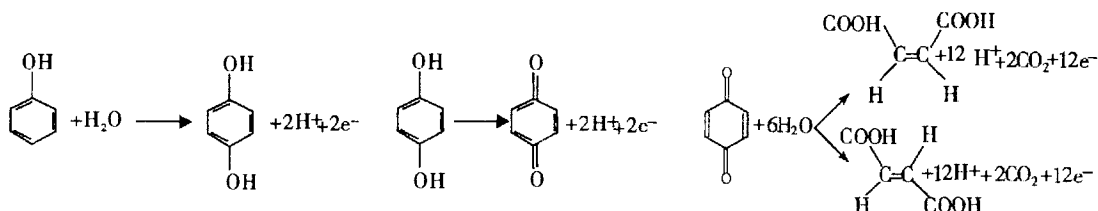
目前,对于有害有机物的阳极氧化主要有 2 种路径:电化学转化和电化学燃烧.电化学转化只是将有毒的非生态可溶的有机污染物转化为生态可溶的有机物.在电化学氧化处理后,还需对可溶性有机物进一步处理;此外,氧化产物在电极表面的吸附(积垢)阻止了反应的持续进行.这是困扰电化学应用的主要问题.电化学燃烧是通过阳极氧化将有机污染物直接燃烧成 CO₂,不需要进一步的处理.这就解决了电极表面的积垢问题,始终保持电极表面的清洁和活性,直到将水中的有机污染物完全氧化为止.

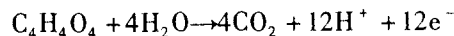
控制电化学反应按照“电化学燃烧”的路径进行,需要 2 个条件:

1) 电极表面始终保持有大量的羟基存在,这一点对于传统的电极是无法做到的.因为传统电极表面能带有的羟基总是有限的,短时间内就会消耗掉.

2) 低有机物的浓度,Iniesta^[6] 等人研究表明,对于苯酚的氧化,当浓度为 20 mmol L⁻¹ 时,其路径为“电化学转化”,当浓度低至 5 mmol L⁻¹ 时,其路径变为“电化学燃烧”.

根据文献[7],苯酚的氧化路径为:





写成总方程为: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 28\text{H}^+ + 28\text{e}^-$

碳纳米管电极在低浓度下能够彻底氧化苯酚的原因: 1) 碳纳米管经过硝酸处理后, 在端头和侧壁引入了羧基^[8], 并且羧基的数量远大于碳纳米管本身的数量, 在做成电极以后, 相同面积的碳纳米管电极中的羧基显然远远大于传统电极的羧基. 羧基中的羟基作为提供苯酚“电化学燃烧”的原料, Iotov P I 等人做了报道^[9]. 2) 碳纳米管的多孔管道效应. 由于碳纳米管的多孔管道特征, 使得溶液中的分子可以通过管道到达羟基所在的场所, 大大提高了氧化的能力.

3 结 论

可以制得纯的多壁碳纳米管(MWNT)电极. 在苯酚氧化方面, 碳纳米管电极能够克服传统碳电极的缺点, 具有良好的重现性, 没有电极积垢, 可以实现长时间氧化. 对低浓度的苯酚(5m molL^{-1} 以内)能使其按照“电化学燃烧”的路径进行, 将苯酚逐渐氧化直到清除. 碳纳米管电极在污水处理方面将会有重要的实用价值.

参考文献:

- [1] FOTI G, GANDINI D, COMNINELLIS, et al. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 1999, (2): 228 - 230.
- [2] HU C G, WANG W L, WANG S X, et al. Investigation on Electrochemical Properties of Carbon Nanotubes [J]. *Diamond and Related Material*, 2003, (12): 1 295 - 1 299.
- [3] HU C G, WANG W L, LIAO K J, et al. Simultaneous measurement of epinephrine and ascorbic acid at the carbon nanotube electrode [J]. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2005, 23: 305 - 308.
- [4] C. G. HU, W. L. WANG, K. J. LIAO, et al. Systematic investigation on the properties of carbon nanotube electrodes with different chemical treatments [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65(10): 1731 - 1736.
- [5] C. G. HU, W. L. WANG, K. J. LIAO, et al. Electroanalytical Applications of Carboxyl - modified Carbon Nanotube Film Electrodes [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 16 (4): 289 - 294.
- [6] J. INIESTA, P. A. MICHAUD, M. PANIZZA et al. Electrochemical oxidation of phenol at boron - doped diamond electrode, [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 3573 - 3578.
- [7] J. L. BOUDENNE, O. CERCLIER, J. GALEA, et al, Electrochemical oxidation of aqueous phenol at a carbon black slurry electrode, [J]. *Applied catalysis A*, 1996, 143: 185 - 202.
- [8] HIURA H, EBBESEN T. W, TANIGAKI . K. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields [J]. *Adv. Mater*, 1995, (7): 275 - 276.
- [9] P. I. IOTOV, S. V. KALCHEVA . Mechanistic approach to the oxidation of phenol at a platinum/gold electrode in an acid medium [J]. *Electroanalytical. Chemistry*, 1998, 442: 19 - 26.

Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol at Carbon Nanotube Electrode

PENG Jia^{1,2}, MU Qi-wu¹, ZHANG Chi¹

(1. College of Mathematics and Physics, Chongqing University, Chongqing 400030, China

2. Department of Civil Engineering, Sichuan College of Architectural Technology Deyang, 618000)

Abstract: To investigate the effects of human soluble TRAIL (sTRAIL) on cell growth and apoptosis of hepatocellular carcinoma, the electrochemical oxidation of aqueous phenol at pure carbon nanotube electrode has been studied by cyclic voltammetry. The results have shown that in the potential region of water stability, fine oxidation current curve can be obtained. The electricity of oxidation peak is partly linear with phenol concentration. Comparing with traditional carbon electrode, better results have been obtained with the pure carbon nanotube electrode. Depending on it, it is possible to obtain the complete combustion of phenol to CO₂, which can avoid electrode fouling and poor repeatability.

Key words: carbon nanotube electrode; phenol; oxidation; aqueous solution.