

玻碳电极上 DTAB 对氧还原反应的促进作用

张小弟¹ 李伟善^{1,2,*} 黄幼菊¹ 彭海燕¹(¹华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006; ²广东高校电化学储能与发电技术重点实验室, 广州 510006)

摘要: 用旋转圆盘玻碳电极研究了阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)对氧还原反应的影响. 结果表明, DTAB 明显提高了玻碳电极对氧还原的电催化活性. 通过对氧还原电流与旋转速度的关系以及动力学电流与电位的 Tafel 关系分析, 发现 DTAB 提高了玻碳电极对氧还原反应电荷传递步骤的传递系数, 因此加快了氧还原的动力学过程.

关键词: 氧还原反应; 过氧化氢; 阳离子表面活性剂; 动力学; 催化

中图分类号: O646

Promotion of Oxygen Reduction Reaction on Vitreous Carbon Electrode by DTAB

ZHANG Xiao-Di¹ LI Wei-Shan^{1,2,*} HUANG You-Ju¹ PENG Hai-Yan¹

(¹School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, P. R. China; ²Key Laboratory of Technology on Electrochemical Energy Storage and Power Generation in Guangdong Universities, Guangzhou 510006, P. R. China)

Abstract: The effect of cationic surfactant, dodecyltrimethyl ammonium bromide (DTAB), on oxygen reduction reaction was studied by rotating vitreous carbon disk electrode. The results showed that the catalytic activity of vitreous carbon electrode on oxygen reduction reaction could be improved significantly by DTAB. From the analyses on the relation between the current of oxygen reduction and rotating speed of the electrode and the Tafel relation between kinetic current and potential, it was found that DTAB promoted the transfer coefficient of charge transfer step for oxygen reduction reaction on vitreous carbon electrode, thus improved the kinetics of oxygen reduction reaction.

Key Words: Oxygen reduction reaction; H₂O₂; Cationic surfactant; Kinetics; Catalysis

过氧化氢是一种对环境友好、多功能的氧化剂, 在工业上有着很广泛的用途, 例如用作造纸过程中纸浆的漂白剂, 用作废水处理与有机电合成的氧化剂^[1-3]. 通常氧电化学还原产生过氧化氢具有方法简单、可以现场生成、环保等特点. 但是氧还原反应产生过氧化氢是一个缓慢动力学过程, 因而存在电流效率低、能耗大等问题^[4].

为了加快氧还原产生过氧化氢的动力学, 许多研究关注以过渡金属大环化合物和表面吸附醌类物质作为催化剂^[5,6]. 但是大环化合物催化氧还原的

过程中产生 H₂O₂ 会严重腐蚀大环化合物和载体, 破坏催化剂结构, 致使大环化合物催化剂的稳定性较差^[7]. 最近研究发现^[8-10], 表面活性剂能够影响氧还原产生过氧化氢的过程, 而且不同类型的表面活性剂对氧还原产生过氧化氢的作用是不同的, 阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠和非离子表面活性剂起阻碍作用, 阳离子表面活性剂三辛基甲基氯化铵起促进作用, 但没有给出作用机理. 过氧化氢的产率与电流效率受溶液体系的酸度影响较大, 在酸性条件下(pH<3), 可获得较高的过氧化氢产率与电流

Received: October 19, 2007; Revised: November 26, 2007; Published on Web: January 21, 2008.

*Corresponding author. Email: liwsh@scnu.edu.cn; Tel: +8620-39310256.

国家自然科学基金(20573039), 科技部国际科技合作重点项目计划(2005DFA60580)和广东省攻关项目(2005B50101003)资助

效率^[11-14]. 本文用旋转圆盘玻碳电极研究了酸性条件下(pH=2.0), 阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)对氧还原产生过氧化氢反应的影响, 通过对氧还原电流与旋转速度的关系及动力学电流与电位的 Tafel 关系分析, 初步提出了作用机理.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Autolab PGSTAT-30 型电化学系统 (Eco Echemine BV 公司, 荷兰), Model 616 型旋转圆盘电极(Pine 公司, 美国)为直径 3 mm 的玻碳电极. 电化学实验采用三电极体系, 圆盘电极为工作电极, 大面积铂电极为辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 文中的电位值均相对 SCE.

十二烷基三甲基溴化铵($C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$, 上海源聚生物科技有限公司), 所用试剂均为分析纯, 溶液均为二次蒸馏水配制.

1.2 实验方法

实验前, 首先对玻碳电极进行如下预处理: 依次用 5# 金相砂纸, $0.5 \mu m$ 的 Al_2O_3 抛光粉抛光, 用二次蒸馏水冲洗, 然后浸于丙酮中超声波清洗, 在 $0.5 mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 溶液中 $-0.2 - 0.9 V$ 电位范围内进行循环伏安扫描活化 60 个循环, 扫描速率为 $50 mV \cdot s^{-1}$. 以 $0.1 mol \cdot L^{-1} Na_2SO_4$ 为支持电解质, $0.1 mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 和 $0.1 mol \cdot L^{-1} NaOH$ 用于调节溶液的 pH 值. 所有实验均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 DTAB 对氧还原的促进作用

图 1 为氧在旋转圆盘玻碳电极上, 以 $1600 r \cdot m^{-1}$ 的转速及 $5 mV \cdot s^{-1}$ 的扫描速率, 得到的线性电位扫描图. 图中曲线(a)是在不含 DTAB 的溶液中通 N_2 除氧后的线性扫描伏安曲线, 可以看出, 在较正的电位范围内没有出现氧的还原峰, 且反应电流值较低, 在负于 $-0.7 V$ 后, 才出现析氢电流; 曲线(b)是在比曲线(a)多加了 $8 mmol \cdot L^{-1}$ DTAB 后得到的线性扫描伏安曲线, 同样没有出现氧的还原峰, 析氢行为与曲线(a)相似; 曲线(c)是以氧气饱和但不含 DTAB 溶液中得到的线性扫描伏安曲线, 在电位低于 $-0.5 V$ 以后, 出现了明显的还原电流, 对应于氧还原生成过氧化氢^[4,15-17]; 曲线(d)是在比曲线(c)多加了 $8 mmol \cdot L^{-1}$ DTAB 后得到的线性扫描伏安曲线, 对比曲线(c)和(d)可以发现, 含 DTAB 的

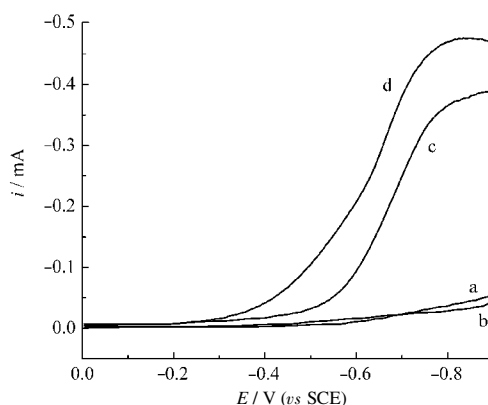


图 1 $0.1 mol \cdot L^{-1} Na_2SO_4$ 溶液中旋转圆盘玻碳电极上的线性扫描伏安曲线

Fig.1 Voltammograms of rotating vitreous carbon disc electrode in $0.1 mol \cdot L^{-1} Na_2SO_4$ solution

a) N_2 -saturated and without DTAB; b) N_2 -saturated and with $8 mmol \cdot L^{-1}$ DTAB; c) O_2 -saturated and without DTAB; d) O_2 -saturated and with $8 mmol \cdot L^{-1}$ DTAB; rotating rate: $1600 r \cdot m^{-1}$, scan rate: $5 mV \cdot s^{-1}$; pH=2.0

氧还原电位要比不含 DTAB 提前 $0.2 V$, 而且相同的电位下, 含 DTAB 的氧还原电流要比不含 DTAB 的大得多, 例如在电位 $-0.6 V$ 处, 含 DTAB 的氧还原电流是 $0.207 mA$, 约是不含 DTAB ($0.0941 mA$) 的 2.2 倍. 显然, DTAB 促进了氧在玻碳电极上的还原反应.

2.2 DTAB 浓度的影响

图 2 是在氧饱和、含不同浓度 DTAB 的硫酸钠溶液中得到的线性电位扫描图. 可以看出, 氧还原电流随 DTAB 浓度升高而增大, 显然 DTAB 的浓

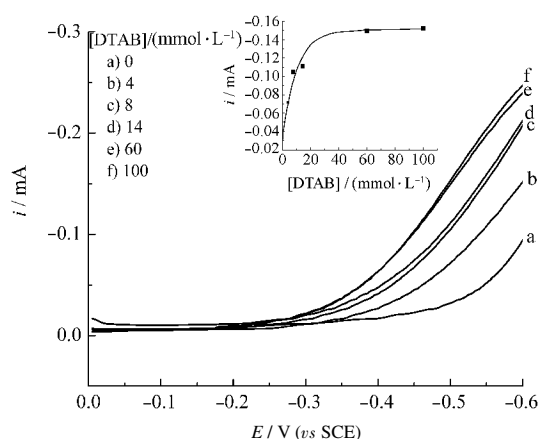


图 2 DTAB 浓度对氧还原伏安曲线的影响

Fig.2 Effect of DTAB concentration on voltammograms of rotating vitreous carbon disc electrode in $0.1 mol \cdot L^{-1} Na_2SO_4$ solution

inset: dependence of oxygen reduction current on DTAB concentration; rotating rate: $1600 r \cdot m^{-1}$; scan rate: $5 mV \cdot s^{-1}$; pH=2.0

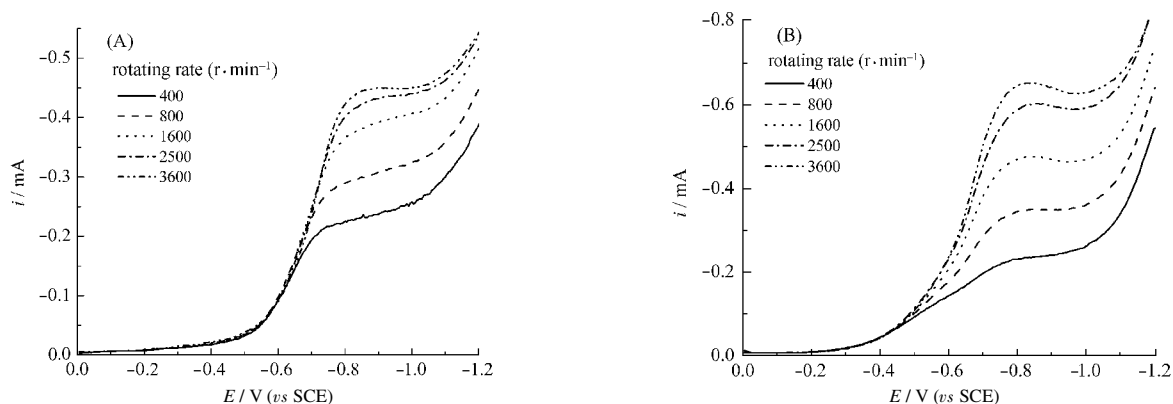


图3 氧气饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中旋转圆盘玻碳电极上不同旋转速度的线性扫描伏安曲线

Fig.3 Voltammograms of rotating vitreous carbon disc electrode in oxygen-saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution

A) without DTAB; B) with $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ DTAB; scan rate: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; pH=2.0

度越高越有利于氧的还原. 当 DTAB 的浓度低于 $14 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氧还原电流随 DTAB 浓度增加而增加的幅度特别明显, 随后变缓最终趋于平稳. 这种变化规律可能与 DTAB 的临界胶束浓度(cmc)有关. 298 K 时, DTAB 的 cmc 为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ [18]. DTAB 浓度低于 cmc 时, 氧还原反应受溶液中 DTAB 浓度的影响明显; DTAB 浓度高于 cmc 后, 氧还原反应几乎不再受 DTAB 浓度的影响.

2.3 电极旋转速度的影响

图 3 是玻碳电极在不含 DTAB(图 3A)与含 DTAB(图 3B)的溶液中, 不同转速下, 以 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率得到的氧还原极化曲线. 由图 3A 可以看出, 电位在 $0 - -0.6 \text{ V}$ 时, 电极的转速 ω 改变, 但反应电流 i 并不随之改变, 表明此电位区间氧还原反应主要受电荷传递步骤控制; 电位负于 -0.7 V 时, 电流随电位变负和电极旋转速度增大而增大, 表明

氧还原反应在电位负于 -0.7 V 时, 同时受电荷传递步骤和扩散步骤控制. 由图 3B 可以看出, 在含 DTAB 的溶液中, 主要受电荷传递步骤控制的电位变正.

取图 3 不同电位下的电流值作电流倒数与转速平方根倒数关系图, 得到图 4. 从图 4 可以看出, 电流倒数与电极转速平方根倒数成很好的线性关系, 符合 Koutecky-Levich(K-L)方程[19]:

$$i^{-1} = i_k^{-1} + i_d^{-1} \quad (1)$$

$$i_d = 0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^* \quad (2)$$

式(1)和(2)中, i 是测量得到的电流; i_k 是动力学电流, 即无任何传质作用时的电流; i_d 是 Levich 电流, 即扩散电流; n 为反应电子数; F 是法拉第常数; ω 是电极旋转的角速度; ν 为溶液的动力粘度; D_0 是氧气的扩散系数; C_0^* 是氧气在水溶液中的饱和浓度. 因此, 根据式(1)和(2), 从图 4 线性关系的电流

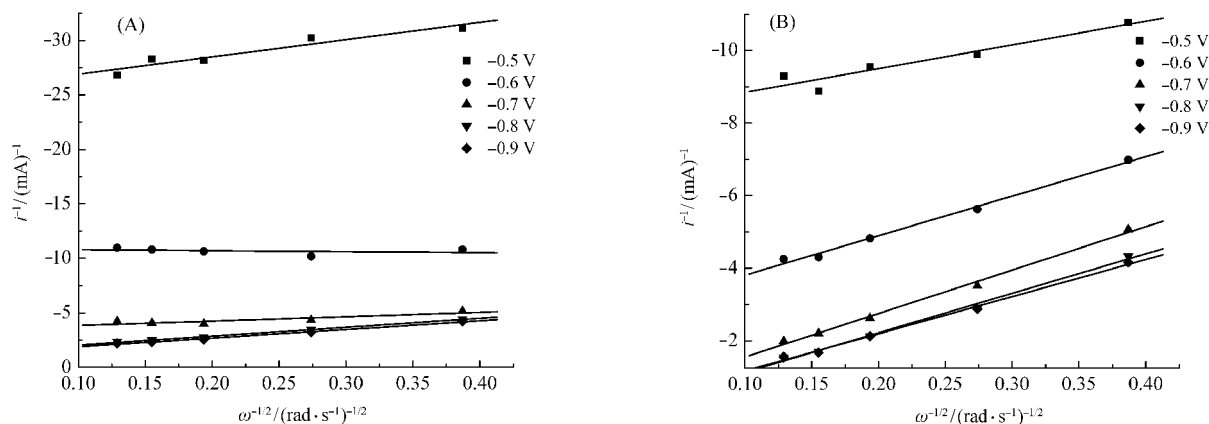


图4 在旋转玻碳电极上氧还原的 Koutecky-Levich 关系曲线

Fig.4 Koutecky-Levich plots for oxygen reduction reaction on rotating vitreous carbon electrode

A) without DTAB, B) with $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ DTAB

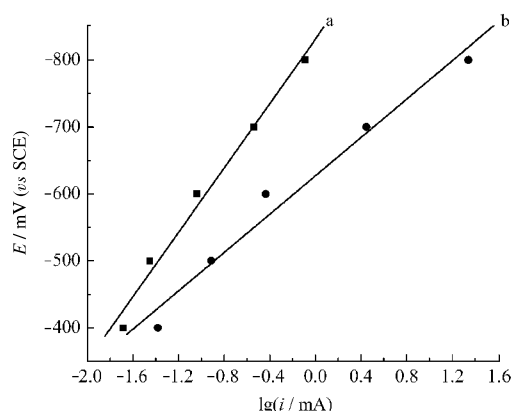


图5 玻璃碳电极上氧还原的 Tafel 曲线

Fig.5 Tafel plots for oxygen reduction reaction on vitreous electrode

a) without DTAB, b) with 8 mmol·L⁻¹ DTAB

倒数坐标轴的截距可以得到不同电位下氧还原的动力学电流。

根据图 4 直线截距得出动力学电流, 取对数后对电位作图得到如图 5 所示的结果。可以看出, 氧还原动力学电流的对数与电位呈线性关系, 即符合 Tafel 关系:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i^0 - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_k \quad (3)$$

$$b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (4)$$

其中, η 表示过电位; R 表示摩尔气体常数; T 表示温度; α 表示传递系数; i^0 表示交换电流。

从式(4)看出, Tafel 斜率 b 与温度 T 、反应电子数 n 和传递系数 α 有关, 对同一反应, 相同温度下 T 和 n 值不变, Tafel 斜率只与 α 有关。从图 5 得到的含 DTAB 与不含 DTAB 的 Tafel 斜率分别为 -143 和 -240 mV。可见氧还原在含 DTAB 的溶液中具有较大的 α 值, 是不含 DTAB 溶液的 1.7 倍。传递系数 α 是能垒对称性的量度, 反映了施加电位对电极反应能垒降低的幅度, 对氧还原反应而言, 传递系数 α 越大, 施加较负的电位时活化能越小, 反应速率越快^[20]。

综上所述, 在含 DTAB 体系中对玻璃碳电极上氧还原反应的促进作用主要是提高玻璃碳电极上氧还原反应电荷传递步骤的传递系数, 降低了玻璃碳电极上氧还原电荷传递的活化能, 从而提高了氧还原反应的动力学速率。

3 结论

在 0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄, pH=2.0 的水溶液中,

DTAB 对氧在玻璃碳电极上的还原反应具有明显的促进作用, 具体表现为含 DTAB 溶液中的催化还原电流要比相同条件下不含 DTAB 溶液中的大, 这种促进作用随 DTAB 浓度的增加而加强。DTAB 对氧还原催化的促进作用是通过增大氧还原反应的传递系数, 降低了氧还原电荷传递步骤的活化能, 从而提高了氧还原反应的动力学速率。

References

- Do, J. S.; Chen, C. P. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*(6): 1632
- Brillas, E.; Salueda, R.; Casado, J. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(7): 2374
- Harrington, T.; Pletcher, D. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*(8): 2983
- Gonzalez-García, J.; Banks, C. E.; Šljukic, B.; Compton, R. G. *Ultrason. Sonochem.*, **2007**, *14*(4): 405
- Zagal, J. H.; Aguirre, M. J.; Paez, M. A. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *437*(1): 45
- Mouahid, O. E.; Coutanceau, C.; Belgsir, E. M.; Crouigneau, P.; Léger, J. M.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *426*(1): 117
- Zhang, L. J.; Xia, D. G.; Wang, Z. Y.; Yuan, R.; Wu, Z. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2005**, *21*(3): 287 [张丽娟, 夏定国, 王振尧, 袁 嵘, 吴自玉. 物理化学学报, **2005**, *21*(3): 287]
- Gyenge, E. L.; Oloman, C. W. *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, *31*(2): 233
- Song, J. F.; Shao, Y.; Guo, W. *Electrochem. Commun.*, **2001**, *3*(5): 243
- de Oliveira, B.; Bertazzoli, R. *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, *611*: 126 j.jelechem.2007.08.010
- Qiang, Z. M.; Chang, J. H.; Huang, C. P. *Water Res.*, **2002**, *36*(1): 85
- Hsiao, Y. L.; Nobe, K. *Chem. Eng. Commun.*, **1993**, *126*: 97
- Gyenge, E. L.; Oloman, C. W. *J. Appl. Electrochem.*, **2003**, *33*(8): 665
- Kolyagin, G. A.; Kornienko, V. L. *J. Appl. Electrochem.*, **2006**, *79*(5): 746
- Arellano, C. A. P.; Martínez, S. S. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, *32*: 3163
- Saleh, M. M.; Awad, M. I.; Okajima, T.; Suga, K.; Ohsaka, T. *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*: 3095
- Ilea, P.; Dorneanu, S.; Popescu, I. C. *J. Appl. Electrochem.*, **2000**, *30*(2): 187
- Gong, Y. J.; Zhu, B. Y.; Zhao, G. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2001**, *17*(11): 1027 [巩育军, 朱埜瑶, 赵国玺. 物理化学学报, **2001**, *17*(11): 1027]
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. New York, Chichester Brisbane Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1980: 222-288
- Huang, Y. J.; Li, W. S.; Huang, Q. D.; Li, W.; Jiang, L. S. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2007**, *28*(5): 920 [黄幼菊, 李伟善, 黄青丹, 李 伟, 蒋腊生. 高等学校化学学报, **2007**, *28*(5): 920]