

氯酸盐电还原机理的研究

顾登平* 刘朝晖

(河北师范大学化学系)

本文利用Mo盘Pt盘旋转电极研究了 ClO_3^- 的电还原过程,并根据实验事实提出了一较完整的反应机理,我们首次检测到了 ClO_3^- 还原的中间产物 ClO_2 和 Cl (或 Cl_2),其最终产物为 Cl^- 离子。

关于氯酸盐电还原反应的研究,前人曾做过一些工作。Nizkolic^[1,2]等人曾用双环Pt电极研究过碱性溶液中氯酸盐的电还原,并认为 ClO_3^- 的还原主要经过 $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2$ 这一步;而Hine^[3]等人却认为 ClO_3^- 在Pt电极上不能还原;J.S.Booth^[4]等人用镀铂黑的钛电极和不锈钢电极;Brown^[5]用经过活化处理的光亮Ti电极也能使 ClO_3^- 电还原;Veselovskaya^[6]等人利用氯碱工业中所使用的石墨电极和Fe电极也研究过 ClO_3^- 的电还原;Kolthoff^[7-11]等人研究了Mo(VI)—W(III)同相催化 ClO_3^- 的电还原过程;还有用肽菁或卟啉络合物的修饰电极催化 ClO_3^- 还原的专利报道。综合上述前人的工作并未提出一个较完整、合理的反应机理,也未检测到反应过程的中间产物。

本文在研究碘酸盐电还原反应机理的基础上^[12],用Mo盘Pt环电极对氯酸盐电还原反应机理进行了初步的探讨。

实验部分

1. 实验仪器 HB-104信号发生器,HA-501,HA-301恒电位仪均为日本北斗电工株式会社产品;X-Y函数记录仪为上海自动化仪表二厂产品。

2. 电极 本实验所用DW-3旋转电极装置为武汉机床仪表厂产品;Mo盘Pt环特殊电极自制。电极外壳及盘与环间的绝缘层用聚四氟乙烯塑料制成。Mo盘电极片由金属钼粉末压制而成,在Ar气保护下烧结后,用银导电胶粘在电极中间凹部底面的Pt片上,作为盘电极。然后将电极表面打磨平整。参比电极为商品饱和甘汞电极(SCE)。

3. 药品 实验所用药品均为分析纯试剂,并用二次蒸馏水配制溶液(电导 $9.3 \times 10^{-7} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。实验前通入高纯 N_2 除氧。

本文中还原电流为正电流,所有电位值都是相对于饱和甘汞电极的电位。

1987年8月28日收到初稿,1988年8月10日收到修改稿。

结果与讨论

新制 Mo 电极在 NaClO_3 的酸性溶液中, 随反应时间的推延, 电极表面逐渐变为黑色。在这个过程中, Mo 电极的循环伏安曲线不稳定, 在 $0.5\text{mol L}^{-1} \text{NaClO}_3 + 0.5\text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 在 $0.2 \sim -0.8\text{V}$ 电位范围内连续扫描 3 小时后, 电极达到稳定, 这时循环伏安曲线不再随时间变化。电极稳定后的循环伏安曲线见图 1。这个过程说明 Mo 电极表面在 NaClO_3 溶液中发生了化学反应, 同时 NaClO_3 能够在电极表面上进行电化学还原; 图 1 还表明 NaClO_3 在 Mo 电极上的还原。

为了确定 Mo 电极在 NaClO_3 溶液中反应稳定后电极表面的物质, 将稳定后的 Mo 盘电极取出, 碾成粉末, 进行 X 射线衍射实验; 同时将另一在相同条件下制好, 但未与 NaClO_3 反应过的电极片碾成粉末作对比实验。将实验谱图与标准谱图对比后证实: Mo 电极在溶液中反应后表面生成 MoO_3 。

另外, 顺磁共振 (EPR) 现场分析的结果^[13] 和用示波极谱法检测 Mo 电极在其中进行过长时间、连续扫描 (电位范围为 $+0.2 \sim -0.8\text{V}$) 的 NaClO_3 溶液的结果都表明, 在电极与 NaClO_3 酸性溶液的反应过程中, 没有 Mo(III) 、 Mo(V) 、 Mo(VI) 价态的离子进入溶液中。这就是说, 电极与溶液反应的产物都留在电极表面。

以下的实验均在电极表面的稳定性相同的条件下进行。

图 2 为电极在不同电位下 $I^{-1} \sim \omega^{1/2}$ 直线。各电位下直线的斜率都相等, 而且外推至 $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ 时, 截距 I_K^{-1} 不为零, 说明在这个电位范围内为电化学与扩散联合控制的过程。根据不同电位下 $I^{-1} \sim \omega^{1/2}$ 直线外推至 $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ 所得到的消除了浓差极化影响的电流 I_K^{-1} ^[14] 得到 Tafel 曲线 (见图 3), 根据 Tafel 公式

$$\eta = a + b \lg I_K$$

由图 3 可求得 $b = 0.37\text{V}$, 则按 $b = \frac{2.303RT}{anF}$ 应有 $an = 0.16$ 。由此得到控制步骤的得失电子数 $n = 1$, $a = 0.16$ 。

从不同浓度的 NaClO_3 溶液的极化曲线, 可得到 $\lg I_K \sim \lg C_{\text{NaClO}_3}$ 直线 (见图 4)。根据图 4 可求得直线斜率为 0.92, 即 NaClO_3 的反应级数 $n_{\text{NaClO}_3} = 1$; 用同样的方法求得 H^+ 的反应级数 $n_{\text{H}^+} = 1.8 \approx 2$, 见图 5。

实验证明, ClO_3^- 还原的最终产物为 Cl^- 离子, 且 Mo 电极上还原过程的控制步骤中, 电流与 Cl^- 离子浓度无关。

为了研究反应机理, 我们用 Mo 盘 Pt 环电极检测了 ClO_3^- 还原过程的中间产物。图 6 为 Mo 盘电极进行阴极扫描, Pt 环电极恒定在不同电位时的谱线。对应于 Mo 盘电极电位分别为 $-0.10 \sim -0.60\text{V}$ 和 $-0.60 \sim -0.70\text{V}$ 两个电位范围内, Pt 环上分别检测得两个中间产物。图 6 中环上的第一个阳极峰对应于 ClO_2 的氧化, 第二个平台对应于 Cl_2 (或 Cl_2 吸附) 的反应 (与

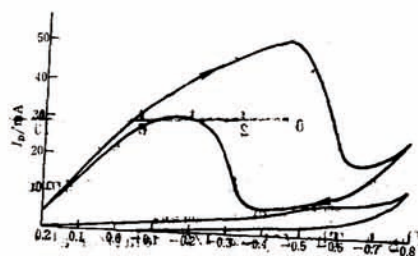


图 1 Mo 盘电极上的循环伏安曲线
Fig.1 Voltammogram at Mo disk electrode
(a) in $0.5\text{mol L}^{-1} \text{NaClO}_3 + 0.5\text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution
(b) in $0.5\text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution scan rate 50mVsec^{-1}
 $r_{\text{p.m}} 2000$

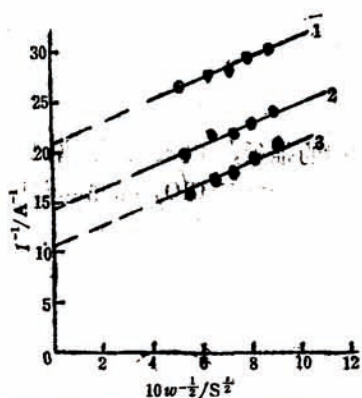


图2 在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_3 + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中 $I^{-1} \sim \omega^{1/2}$ 曲线。

Fig. 2 The $I^{-1} \sim \omega^{1/2}$ relation at different potential in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_3 + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. 1. $\varphi = 0.1 \text{ V}$; 2. $\varphi = -0.2 \text{ V}$; 3. $\varphi = -0.3 \text{ V}$.

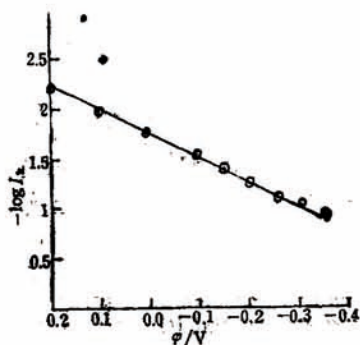


图3 ClO_3^- 还原的 Tafel 直线

Fig. 3 The Tafel line at Mo disk electrode; in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_3 + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. The effect of concentration overpotential is deducted.

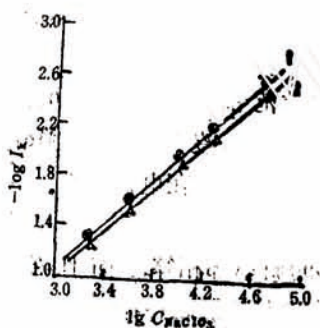


图4 ClO_3^- 还原电流与 ClO_3^- 浓度的关系曲线

Fig. 4 The relation between reduction current of ClO_3^- and concentration of ClO_3^- .

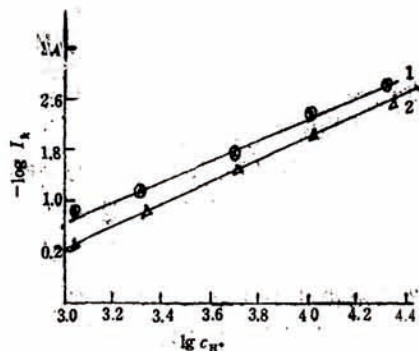


图5 ClO_3^- 还原电流与 H^+ 浓度的关系曲线

Fig. 5 The relation between reduction current of ClO_3^- and concentration of H^+ . 1. $\varphi_1 = -0.05 \text{ V}$; 2. $\varphi_2 = -0.15 \text{ V}$.

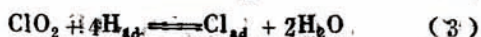
电极表面状态有关)。

根据下列实验进一步证明中间产物确为 ClO_2 和 Cl_2 (或 Cl^-)。当 Mo 盘电极恒定电位 $\varphi = 0.10 \sim -0.60 \text{ V}$ 范围时, Pt 环的伏安曲线上的氧化峰半波电位均为 -0.75 V 。此电位值与 Pt 环在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_3 + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_2$ 溶液中的循环伏安曲线的氧化峰半波电位一致。计算表明, 在 NaClO_2 的酸性溶液中 ClO_2 为主要存在形式, 故认为 ClO_3^- 电还原的中间产物之一为 ClO_2 。用相似的方法, 当 Mo 盘电极恒定电位 $-0.60 \sim -0.70 \text{ V}$, 向溶液中通入氯气, 与 Pt 环上检测到的还原产物 Cl_2 (或 Cl^-) 一致。

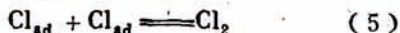
从 ClO_3^- 在 Mo 电极上的伏安曲线来看, 出现电流峰值后, 电流急剧下降, 在出现电流急剧下降之前, 电流随电极旋转速度的 $1/2$ 次方而增加, (参见图 1)。根据旋转圆盘电极上循环伏安理论公式, 在我们所用扫描速度内, 不应出现峰, 这表明在 ClO_3^- 的还原过程中;

有较强的吸附现象^[16, 17]。

根据上述的实验事实和分析, 我们提出 ClO_3^- 在 Mo 电极上电还原反应的机理为



或



其中(1)式为控制步骤, 这与实验测得控制步骤中的 H^+ 和 ClO_3^- 的反应级数及电子得失数相符。步骤 2, 3 由于吸附作用, 使还原电流下降。步骤 3 为表面化学步骤, 对应的伏安曲线上无峰值出现, 这时环上检测到 Cl 或 Cl_2 的氧化。步骤(4)和(5)是两个平行的步骤, 但以(4)为主。

结 论

氯酸盐的电还原虽然困难, 只活性的 Mo 电极上其电还原是能够实现的。在活性 Mo 电极上的反应是比较复杂的, 电极表面主要是 MoO_2 的作用。 ClO_3^- 电还原主要经历了 $\text{ClO}_3^- \longrightarrow \text{ClO}_2 \longrightarrow \text{Cl}(\text{Cl}_2)$ 这样的中间过程, 最终产物为 Cl^- 离子。

参 考 文 献

- [1] Nikolic, B.Z., Despica, A.R., *Bulletin De La Societe Chimique Beograd*, 1984, 45, 185.
- [2] Nikolic, B.Z., Adzic, R.R., Despica, A.R., *J. Electroanal. Chem.*, 1976, 72, 251.
- [3] Hine, H. and Masaki, Y., *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, 183.
- [4] Booth, J.S., Hamzah, H., Kuhn, A.J. *Electrochim. Acta*, 1980, 25, 1347.
- [5] Brown, G.M., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 198, 319.
- [6] Veselovskaya, I.E., Kuchinskii, E.M., Morochko, L.V., *Zh. Prikl. Khim.*, 1964, 37, 76.
- [7] Kolthoff, I.M., Hodara, I., *J. Electroanal. Chem.*, 1963, 5, 2.
- [8] Kolthoff, I.M., Hodara, I., *Ibid.*, 1963, 5, 165.
- [9] Hodara, I., *Ibid.*, 1970, 25, 39.
- [10] Hodara, I., *Israel J. Chem.*, 1970, 8, 83.
- [11] Nokdaseva, J.O., Zhdanov, S.I., Zaitse, D.M., *Electrokimiya*, 1981, 17, 1432.
- [12] 顾登平、李海英, *物理化学学报*, 1987, 3(6), 286.
- [13] Kastening, B., in White, R.E., ed. *Comprehensive Treatise of Electrochem.*, Vol. 8, Plenum Press, 1984.
- [14] 田昭武, *电化学研究方法*, p. 90, 科学出版社, 1984.
- [15] Andricacos, P.C., Cheh, H.Y., *J. electrochem. Soc.*, 1980, 127, 2385.
- [16] 查全性, *电极过程动力学导论* (第2版), p. 175, 科学出版社, 1987.
- [17] Filinovsky, V.Yu., Pleskov, Yu.V., in Yeager, E., ed. *Comprehensive. Treatise of Electrochem.*, Vol. 9, Plenum Press, 1984.

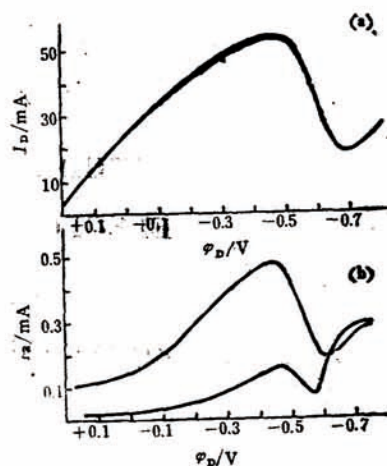


图 6 ClO_3^- 还原过程中 $I_D \sim \phi_D$ (a) 和 (b) $I_R \sim \phi_D$ 的曲线
Fig. 6 $I_D \sim \phi_D$ (a) and $I_R \sim \phi_D$ (b) curves in the reduction of ClO_3^- . Scan rate 50mV sec⁻¹ rpm 2500. The ring is potentiostated at different potentials 1. $\phi = 0.70\text{V}$ 2. $\phi_2 = 6.00\text{V}$

STUDIES ON THE MECHANISM OF ELECTROREDUCTION OF CHLORATE

Gu Dengping* Liu Zhaohui

(Department of Chemistry, Hebei Teacher's University, Shijiazhuang)

ABSTRACT

The electroreduction of chlorate was studied with Mo disk-Pt ring electrode. Two reduction intermediates, ClO_2 and Cl (or Cl_2), have been detected. Some kinetic parameters of the electroreduction of chlorate and reaction orders of reactants were obtained with rotating electrode. According to experimental and calculated results, a mechanism of the electroreduction of chlorate is postulated.