

多壁碳纳米管气体电极高效产过氧化氢 及在氯酚处理中的应用

温 青, 胡宝瑞, 张宝宏, 李旭辉

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:以多壁碳纳米管(MWNT)气体电极为阴极, 石墨为阳极, 构成电化学体系现场产生 H_2O_2 , 建立了各参数对于 H_2O_2 产生量的拟合模型。结果表明 MWNT 气体电极对催化氧还原产生 H_2O_2 的能力较强, 在 pH 值 2、电流密度 20 mA/cm^2 、曝气量 1.3 L/min , 30 min H_2O_2 产生量为 668 mg/L 。以 MWNT 气体电极为阴极, 采用电 Fenton 法降解氯酚模拟废水, 45 min 去除率达 99%。

关键词:碳纳米管; 气体扩散电极; 星点设计; 电-Fenton 法

中图分类号: TQ123.6; X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)10-0032-04

MWNT gas diffusion electrode for effective production of hydrogen peroxide and its application in 4-chlorophenol treatment

WEN Qing, HU Bao-ru, ZHANG Bao-hong, LI Xu-hui

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: A system to produce H_2O_2 is built with graphite as anode and a gas diffusion electrode made in carbon nanotubes as cathode. The regression analysis is employed to set up a model for H_2O_2 production. When current density is 20 mA/cm^2 with 2 of pH value, 1.3 L/min of air flow, the concentration of H_2O_2 could reach 668 mg/L after half an hour. The treatments by electro-Fenton on 4-chlorophenol show that the degradation rate could be 99% in 45 min in a novel electrolyte cell with the cathode of self-made gas diffusion electrode.

Key words: carbon nanotube; gas diffusion electrode; central composite designed experiment; electro-Fenton

利用阴极还原反应产物降解有机物工艺是电化学研究热点之一^[1-2], 而利用阴极氧气还原电化现场产生 H_2O_2 也是电 Fenton 法、光电 Fenton 法的核心, 国内外学者对能现场高效产生 H_2O_2 的阴极材料进行了探索, 主要集中于多孔碳电极、石墨电极、碳/聚四氟乙烯 (PTFE) 气体电极等^[3-5]。近几年开始对碳纳米管电极的性能进行研究, 但对以碳纳米管制备的气体扩散电极催化氧气还原为 H_2O_2 的能力方面的详细研究, 目前尚未见报道。笔者用多壁碳纳米管(MWNT)、乙炔黑和 PTFE 制成新型气体扩散电极, 并对其催化氧气还原为 H_2O_2 的能力进行了系统研究; 同时以自制的 MWNT 气体电极为阴极组成电 Fenton 体系, 进行降解氯酚模拟废水的实验研究。

1 实验部分

多壁碳纳米管(S·MWNTs-1030, 深圳市纳米港有限公司)与其他试剂均为分析纯。电化学实验装置由气室、自制阴极、石墨阳极、恒电位仪、电流表、

气泵组成。如无特殊说明皆为: 极板间距为 2.5 cm , 曝气量 1.3 L/min , pH 中性, 硫酸钠电解质质量浓度 7 g/L 。

H_2O_2 的浓度采用碘化钾碘蓝分光光度法测定^[6]; 氯酚分析采用 4-氨基安替比林分光光度法。采用 Y-500 型 X 射线衍射仪(XRD)分析电极表面的晶体结构。采用日本 S-4700 型扫描电子显微镜(SEM)分析电极的表面形貌。

气体阴极由防水透气白膜、催化黑膜、镍网压制而成。催化黑膜是由多壁碳纳米管(或活性炭)、乙炔黑与 PTFE 乳液混合后压制厚度为 $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ 的膜。防水透气白膜由硫酸钠和 PTFE 乳液制成。

2 结果与讨论

2.1 多壁碳纳米管和气体电极的表征分析

实验所用多壁碳纳米管直径在 $10 \sim 30 \text{ nm}$, 长度为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。MWNT 气体电极的 X 射线衍射光谱

收稿日期: 2007-06-19

作者简介: 温青(1967-), 女, 博士生, 副教授, 主要从事废水处理技术和监测的研究, wenqing@hrbeu.edu.cn; 张宝宏(1944-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为电化学, 通讯联系人, 0451-82518720。

(XRD)中具有典型的纳米碳管特征峰,没有观察到其他杂峰。在 2θ 为 26.2° 和 43.2° 处有明显的衍射峰,其中以 26.2° 的衍射峰的强度最大,为多壁碳纳米管(002)晶面特征峰,表明 MWNT 具有较高的石墨化程度和较高的纯度。

扫描电镜观察到 MWNT 气体电极表面存在许多团块和较大的缝隙。这些缝隙为气体孔道,均匀地分散在团块周围,这种结构有利于气体扩散,使氧在电极上被迅速电化学还原为 H_2O_2 。电极中的团块由多壁碳纳米管无序缠绕而成,其内部有大量微小尺度的堆积孔,从而使 MWNT 气体电极具有更高的孔隙率和真实表面积,为催化氧气还原为 H_2O_2 提供了更多的反应场所。

2.2 气体电极组成对 H_2O_2 产生量的影响

气体电极的成分为多壁碳纳米管(或活性炭)、乙炔黑和 PTFE,通过多次实验确定其最佳比例为质量比 79.2:8.8:12.0,按此比例制备 MWNT 气体电极和活性炭气体电极。当电流密度为 10 mA/cm^2 时, MWNT 气体电极的 H_2O_2 产生量远远高于活性炭电极,其 60 min 时 H_2O_2 的产生量为 707.2 mg/L ,是活性炭电极 H_2O_2 产生量 316.2 mg/L 的 2.2 倍。

2.3 影响 H_2O_2 产生量的综合因素分析

采用星点设计-效应曲面优化法进行影响 H_2O_2 产生量的综合因素分析。星点设计为三因素五水平。

2.3.1 星点设计实验

设定实验主要影响因素为 pH(X_1)、电流密度(X_2)、曝气量(X_3)。在单因素实验的基础上确定影

响因素及其水平情况,见表 1。实验采用反应 30 min 时 H_2O_2 产生量进行比较分析,实验设计及实验数据情况见表 2。

表 1 影响因素及其水平情况

因素	-1.732	-1	0	+1	+1.732
X_1	2	4.11	7	9.89	12
$X_2/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	10	14.23	20	25.77	30
$X_3/\text{L}\cdot\text{min}^{-2}$	0.5	0.84	1.3	1.76	2.1

表 2 星点设计及实验数据情况

序号	影响因素			产生量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
	X_1	X_2	X_3	
1	-1	-1	-1	522.38
2	+1	-1	-1	389.63
3	-1	+1	-1	597.40
4	+1	+1	-1	574.02
5	-1	-1	+1	544.43
6	+1	-1	+1	508.86
7	-1	+1	+1	588.65
8	+1	+1	+1	697.69
9	-1.732	0	0	667.99
10	+1.732	0	0	429.96
11	0	-1.732	0	352.84
12	0	+1.732	0	629.87
13	0	0	-1.732	482.93
14	0	0	+1.732	558.73
15~20	0	0	0	556.40(平均值)

(上接第 31 页)

掺杂后(M_1, M_2, M_3, M_4)的磁增重又低于聚邻二茂铁基席夫碱(O)及碘掺杂后(O_1, O_2, O_3, O_4)的磁增重;3种聚二茂铁基席夫碱及碘掺杂后的磁增重变化趋势基本保持一致,都是先增加后又逐渐减小。磁增重最大的为聚邻二茂铁基席夫碱碘掺杂态(O_2),其磁增重为 0.0737 g/g ,比 P_1 的磁增重 0.0192 g/g 和 M_2 的磁增重 0.0389 g/g 要高出几倍。此结果表明了这些新型有机导电分子还可以用作有机软磁材料。

参考文献

- [1] 林云,朱世富,赵北君,等.二茂铁有机磁体的磁性能与应用研究[J].四川师范大学学报:自然科学版,2004,27(1):74-77.
- [2] Phang S W, Daik R, Abdullah M H. Poly(4,4'-diphenylene diphenylvinylene) as a non-magnetic microwave absorbing conjugated

polymer[J].Thin Solid Films,2005,477(1/2):125-130.

- [3] 安全长,彭华乔,林云,等.丙烯酸改性二茂铁型高分子磁体的电磁性能研究[J].四川师范大学学报:自然科学版,2002,25(5):500-502.
- [4] 林云,干久志,魏克珠,等.二茂铁有机磁体/陶瓷磁性复合材料的缩波功能及应用[J].功能材料,2006,37(11):1728-1731.
- [5] Kulbaba K, Manners I. Polyferrocenylsilanes: Metal-containing polymers for materials science, self-assembly and nanostructure applications[J]. Macromolecular Rapid Communications,2001,22(10):711-724.
- [6] Basak D, Mallik B. Detailed studies on the photo switching property of ferrocene-doped poly(methyl methacrylate) thin films containing chloroform molecules[J]. Synthetic Metals,2006,156(2/3/4):176-184.
- [7] Green M L, et al. Synthesis and structure of (cis)-[1-ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl) ethylene], an organotransition metal compound with a large second-order-optical nonlinearity[J]. Nature,1987,330:360.
- [8] 钱鹰,吴建跃.具有电子给-受体结构的二茂铁衍生物的分子二阶非线性极化率[J].化学学报,1998,56(4):340-346. ■

2.3.2 H₂O₂ 产生量拟合模型

以 H₂O₂ 产生量为因变量对各因素进行多项式拟合,建立 H₂O₂ 产生量预测模型,对模型中因子交互作用效应进行模拟分析。使用 Statistica 软件包,根据实验数据先进行二次多项式拟合,推导出的模型为:

$$Y = 556.3990 - 22.0311X_1 + 82.7718X_2 + 77.7552X_3 - 1.2762X_1^2 - 20.4840X_2^2 + 38.8595X_3^2 + 55.0600X_1X_2 + 52.0125X_1X_3 + 20.0175X_2X_3$$

复相关系数为 0.9353,大于 0.9,相关性较好。

三次多项式拟合,推导出的模型为:

$$Y = -136.2150 + 109.8023X_1 + 68.7767X_2 + 90.5459X_3 - 8.9488X_1X_2 - 114.7270X_1X_3 - 22.7641X_2X_3 + 2.9156X_1^2X_2 - 27.5501X_1^2X_3 - 0.8316X_1X_2^2 + 179.7249X_1X_3^2 - 152.0130X_2X_3^2 + 10.0062X_2^2X_3 - 1.0784X_1^3 - 0.1300X_2^3 + 503.7111X_3^3 + 3.6135X_1X_2X_3$$

复相关系数为 0.9998,相关性好。

2.3.3 相关性分析

各影响因素对 H₂O₂ 浓度的相关性分析见表 3。电流密度与曝气量对 H₂O₂ 浓度的影响显著 ($P <$

0.05),且为正相关($r > 0$);影响相对较小的是 pH,且为负相关。

表 3 各影响因素与 H₂O₂ 浓度的相关系数及 P 值

影响因素	pH	电流密度	曝气量
<i>r</i>	-0.1483	0.5577	0.5243
<i>P</i>	0.598	0.031	0.045

2.3.4 参数优化和预测

固定 3 个变量中的一个为中值,把因变量与另两因素拟合为三维曲面图,绘制 H₂O₂ 产生量受双因素影响的效应曲面图。由图 1(a)可知,电流密度过大可造成 H₂O₂ 量的下降,同时增加能耗、降低电流效率,电流密度以 20 ~ 25 mA/cm² 为宜。由于不同酸碱环境中电极上发生的主要反应不同,在低电流密度下,H₂O₂ 产生量随 pH 的降低而增加,即酸性条件下有利于 H₂O₂ 的生成;而在电流密度大于 20 mA/cm² 后,pH 对 H₂O₂ 产生量影响不大,基本在各 pH 下均有较高的 H₂O₂ 产生量,MWNT 气体电极 pH 适用范围较宽。综合电流密度的影响,从全图总体来看 pH 在 2 ~ 4 较适宜。

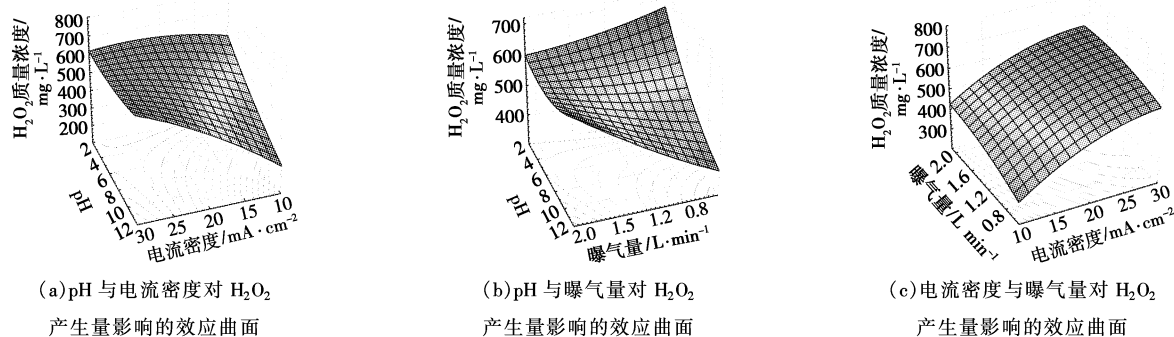


图 1 反应参数的效应曲面图

由图 1(b)可知,在电流密度为 20 mA/cm²,基本上 H₂O₂ 的产生量随 pH 的降低而增加,pH 在 2 ~ 4 较适宜。H₂O₂ 的产生量基本随曝气量的增加而增大。

由图 1(c)可知,最佳的曝气量与电流密度有关,电流密度确定了电极的反应能力。曝气量过大,新生成的 H₂O₂ 容易淬灭,会降低 H₂O₂ 产生量,同时较高的电流密度和曝气量也增加了能耗,并伴有副反应等不利影响,降低电流效率。所以不宜采用较高的电流密度和曝气量。

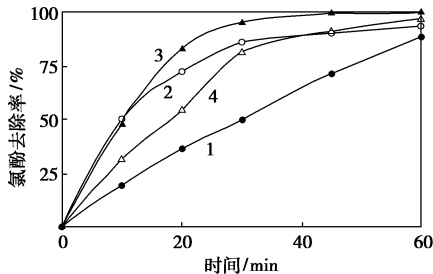
综合分析,选取 H₂O₂ 浓度最佳参数范围:pH = 2 ~ 4,电流密度 20 ~ 25 mA/cm²,曝气量 1.2 ~ 1.8 L/min。

按三次多项式推导出的 H₂O₂ 产生量拟合模型进行预测,并对 H₂O₂ 质量浓度的预测值与真实值进行比较,结果表明误差在 -2.83 ~ 3.78 mg/L 范围内,偏差率在 -0.7% ~ 1.0% 范围内,说明所建立的数学模型具有良好的预测性,所选实验条件重现性好。

2.4 电 Fenton 法降解氯酚模拟废水

以自制的 MWNT 气体电极为阴极,石墨为阳极,加入 Fe²⁺ 作催化剂,组成新型电 Fenton 反应体系,对氯酚模拟废水的降解实验进行了研究,条件为:氯酚的质量浓度 100 mg/L、反应液体积 100 mL、Na₂SO₄ 电解质质量浓度 7 g/L、pH = 3、电流密度 20 mA/cm²,实验结果见图 2。随着降解时间的增加,氯

酚的去除率增大,在 Fe^{2+} 加入量为 0.5 mmol/L 时, 30 min 氯酚的去除率为 95% , 45 min 达到 99% 。可见新型电 Fenton 反应体系可以快速地氯酚降解,去除率高,有实用价值。



Fe^{2+} 溶液体积/mL: 1—0; 2—0.2; 3—0.5; 4—0.8

图2 Fe^{2+} 的加入量对氯酚去除率的影响

在实验的 Fe^{2+} 加入量范围内,电 Fenton 法降解废水中的氯酚遵循表观拟一级反应动力学。另外 Fe^{2+} 加入量对氯酚的去除率影响较大,以 Fe^{2+} 加入量 0.5 mL 为最高点,当 Fe^{2+} 加入量大于此量时,由于体系生成过多的 Fe^{3+} (Fe^{3+} 是 H_2O_2 的清除剂),氯酚的去除率反而下降。

3 结语

以碳纳米管、乙炔黑、PTFE 制成的气体电极体

系可原位产生较高浓度 H_2O_2 ,其含量为活性炭气体电极的 2.2 倍,并且该电极 pH 适用范围较广,作为现场高效产生 H_2O_2 的阴极材料和应用于污水处理有广阔的前景。通过效应曲线优化法选取最佳参数范围: pH = 2 ~ 4, 电流密度 $20 \sim 25 \text{ mA/cm}^2$, 曝气量 $1.2 \sim 1.8 \text{ L/min}$ 。

参考文献

- [1] Brillas E, Boye B, Sires I, *et al.* Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode [J]. *Electrochemical Acta*, 2004, 49: 4487 - 4496.
- [2] 王辉,于秀娟,孙德智,等.两种电解体系对苯酚降解效果的对比[J]. *中国环境科学*, 2005, 25(1): 80 - 83.
- [3] 郁青红,周明华,雷乐成.新型气体扩散电极体系高效产 H_2O_2 的研究[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(7): 883 - 887.
- [4] 姜成春,张佳发,李继.电化学方法现场产生 H_2O_2 的影响因素及其废水处理应用[J]. *生态环境*, 2006, 15(3): 503 - 508.
- [5] 李家麟,方涛,李晓勤,等.多壁碳纳米管空气阴极的制备及其光电催化性能[J]. *华中师范大学学报:自然科学版*, 2005, 39(4): 505 - 508.
- [6] 章亚彦,林荔,苏必桔.碘化钾碘蓝分光光度法测定微量过氧化氢[J]. *分析试验室*, 2001, 20(4): 41 - 42. ■

霍夫曼·罗氏集团、康·爱迪生公司和麦凯国际公司 赢得金融时报/花旗私人银行环境大奖

金融时报和花旗私人银行于 2007 年 9 月 21 日在伦敦宣布了环境大奖的赢家。全球领先的保健品公司霍夫曼·罗氏集团(罗氏)赢得了欧洲大型资本公司的殊荣,能源服务公司康·爱迪生公司(Con Edison)麦凯国际公司获得了美国大型资本公司殊荣,一家从事农产品和食品贸易的苏格兰麦凯国际公司则被评为“欧洲碳效率最高的中小型企业”。

碳效率的衡量标准是,依据营业额和与同行对比情况,在经营中碳排放量的削减水平。评选过程的技术支持由针对环境影响进行定量研究的环境研究公司 Trucost 提供。

罗氏公司将其碳效率提高了 31%,将直接排放降低了 19%,相当于总共减少了 12 万 t 的二氧化碳排放量。该公司展示了几种创新的方式,来提高运营中的碳效率。其中包括采用新的建筑技术,召开北美和南美运营机构最佳节能实践峰会,以及承诺到 2015 年将淘汰冷却系统中的卤代烃。

康·爱迪生公司因其将碳效率提高了 20% 而获得此奖,仅直接排放一项就降低了 17%,总计可减排 130 万 t 二氧化碳排放量。减排是通过将旧技术替换为以天然气为燃料的燃气轮机和应用余热发电技术来实现的。余热发电技术能够减少每单位能量输出的温室气体排放。此外,康·爱迪生承诺自愿降低其温室气体的排放,并已通过将六氟化硫排放降低 62.5% 实现了这一承诺。

中小型企业奖项授予了苏格兰的农产品和食品贸易公司麦凯国际公司,以表彰该公司全部采用涡轮式风力发电机发电的承诺。该公司通过自有的涡轮式风力发电机生产的电能不仅能够自给自足,还能够为国家电网输送足可供 1 000 个家庭使用电能。该公司发电能力除自给自足外,还为国家电网提供可再生能源,这意味着碳效率提高近 70%,绝对值提高了 66%。

除了奖励碳效率之外,这些奖项还促进了公司在测量和记录减排以及其他项目方面的透明度。入围的公司中,欧洲公司占大多数。这些欧洲公司涵盖了众多领域,主要由大型资本公司构成。国家电网、英国电信集团、帝国烟草公司和诺和诺德公司都提交了强有力的提案,被列入最终候选名单。

美国的入围公司主要是来自高科技领域的大型资本公司,表明了其对环境效率重要性的高度认可,值得鼓励。另两家入围的美国公司是施乐和通用汽车,也值得称赞。

同时,金融时报、花旗私人银行和评委也对来自亚太的公司给予了好评,他们入选的理由是对创新技术的应用。评委也认为入围的提案太少,不足以进行有效的结果比较。评审们鼓励亚太的公司参与明年的环境奖项的评选,展示它们在测量和减排方面的努力。(李卫才)