



低电流密度下不同材质阳极电解生成过硫酸盐研究

张 瑞, 张 峰, 李红艳, 王朝旭, 崔佳丽, 崔建国

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024)

[摘要] 以 Si/BDD (Boron-doped diamond)、Ti/SnO₂、Ti/PbO₂、Ti/Pt 4 种常见电极为阳极, 考察其在电解 Na₂SO₄ 生成过硫酸盐(PDS)过程中的电化学行为, 以及低电流密度条件下电解质浓度, 电流密度和 PDS、H₂SO₄、NH₄SCN 的投加对电解法制备 PDS 的影响。结果表明: 在低电流密度条件下, 生成 PDS 的主要途径是通过阳极电解水产生 ·OH 来介导 SO₄²⁻ 的氧化; 相同反应条件下, 4 种阳极中 Si/BDD 阳极电解体系对 PDS 的生成效果最佳, 以 Si/BDD 电极为阳极, 在 Na₂SO₄ 浓度 0.9 mol/L、电流密度 60 mA/cm² 条件下, 电解 60 min 时生成的 PDS 浓度为 24.12 mmol/L; 提高电解质浓度和电流密度可以提高电流效率和 PDS 产量, 向电解质中添加 Na₂S₂O₈ 和 NH₄SCN 可以减少析氧副反应发生, 添加 H₂SO₄ 可以降低反应所需槽电压; 经正交实验分析, 各反应条件对电解生成 PDS 的显著性影响由高到低依次为电流密度、Na₂SO₄ 浓度、Na₂S₂O₈ 投加浓度。

[关键词] 阳极; 过硫酸盐; 电解; 制备

[中图分类号] X703.1; TQ118

[文献标识码] A

[文章编号] 1005-829X(2022)11-0136-09

Study on generation of persulfate by electrolysis with anodes of different materials at low current density

ZHANG Rui, ZHANG Feng, LI Hongyan, WANG Chaoxu, CUI Jiali, CUI Jianguo

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Using four common electrodes including Si/BDD (Boron-doped diamond), Ti/SnO₂, Ti/PbO₂ and Ti/Pt as anodes, the electrochemical behavior of electrodes in the process of producing persulfate (PDS) by electrolysis of Na₂SO₄ was investigated. The effects of electrolyte concentration, current density and the addition of PDS, H₂SO₄ and NH₄SCN at low current density on the preparation of PDS by electrolysis were also researched. The results showed that, under the condition of low current density, the main way to generate PDS was ·OH produced by electrolyzing water mediated the oxidation of SO₄²⁻. Under the same reaction conditions, Si/BDD anode had the best effect on PDS formation among the four kinds of anodes. Under the conditions of 0.9 mol/L of Na₂SO₄ concentration, 60 mA/cm² of current density, the PDS yield reached 24.12 mmol/L after 60 min with Si/BDD electrode as the anode. Increasing electrolyte concentration and current density could improve current efficiency and PDS production. The addition of Na₂S₂O₈ and NH₄SCN to the electrolyte reduced the occurrence of oxygen evolution side reactions and the addition of H₂SO₄ reduced the cell voltage required for the reaction. According to the orthogonal experiment analysis, the dominance of each reaction condition on the electrolysis-generated PDS followed current density, Na₂SO₄ concentration and Na₂S₂O₈ dosing concentration.

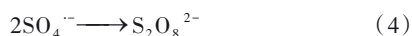
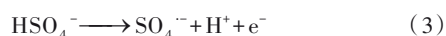
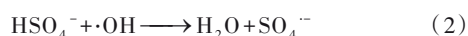
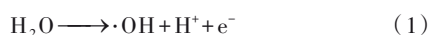
Key words: anode; persulfate; electrolysis; preparation

过硫酸盐也称过二硫酸盐 (Peroxydisulfate, PDS), 其标准氧化还原电位为 2.01 V^[1], 属于强氧化剂^[2-3], 目前被广泛应用于化工、轻工、环保等领域^[4]。国内普遍采用电解法, 以铂 (Pt) 或钛基镀铂 (Ti/Pt) 电极为阳极,

在 0.8~1.2 A/cm² 高电流密度下, 电解氧化硫酸盐生产 PDS^[5], 有时也在阳极液中添加 PDS 和硫氰酸铵 (NH₄SCN), 或在阴极液中添加硫酸 (H₂SO₄) 以改善 PDS 的生成, 各种电解质浓度总和可达 4.0 mol/L^[6-7]。

[基金项目] 山西省自然科学基金面上项目 (20210302124110)

研究人员对电解法生成PDS的机理已有一定研究。W. SMIT等^[8-9]认为硫酸根(SO_4^{2-})在Pt电极上被直接氧化从而生成PDS,也有学者提出溶液中的水被电解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化 SO_4^{2-} 是生成PDS的重要途径^[10]。J. KIM等^[11]发现PDS在BDD(Boron-doped diamond)电极上的生成途径包含2种,即硫酸氢根(HSO_4^-)被 $\cdot\text{OH}$ 氧化[式(1)、式(2)、式(4)]和 HSO_4^- 在电极上被直接氧化[式(3)、式(4)]。



采用电解法制备PDS时,电极材料对其制备工艺有重要影响^[12]。Pt氧化能力较强,是较好的阳极材料^[5],但工业中使用Pt电极制备PDS所需电流密度较高,一般都大于 500 mA/cm^2 ,致使Pt腐蚀速率过快,且电极磨损明显^[13],另外,因析氧反应竞争,其电流效率也较低($<75\%$)^[1,7]。为改善PDS生成条件,减少电极损耗,研究人员对具有较高析氧电位和 $\cdot\text{OH}$ 产率的典型阳极在低电流条件下(电流密度 $<100 \text{ mA/cm}^2$)制备PDS的表现进行了考察,结果显示:BDD阳极氧化 H_2SO_4 ($>2 \text{ mol/L}$)生成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的反应在低电流密度下可达到较高电流效率^[14];Ti/PbO₂电极析氧电位 1.6 V ^[15],能产生较高浓度的 $\cdot\text{OH}$,是 SO_4^{2-} 氧化常用阳极^[16];Ti/SnO₂电极氧化还原电位为 1.9 V ^[17],平均氧化效率比Pt电极高5倍^[18]。

本研究采用H型反应器,分别以Si/BDD、Ti/SnO₂、Ti/PbO₂、Ti/Pt电极为阳极,结合电化学行为分析,针对 Na_2SO_4 浓度、电流密度及添加物质等因素,考察4种阳极在低电流条件下电解生成PDS的情况,以期对电化学制备PDS的工业应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂

Na_2SO_4 、碘化钾(KI),购自科密欧化学试剂有限公司; NH_4SCN 、叔丁醇(TBA)、 H_2SO_4 ,购自天津大茂化学试剂厂; N,N -二甲基-4-亚硝基苯胺(RNO),购自MACKLIN生化科技有限公司;过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$),购自Aladdin试剂有限公司。以上试剂均为分析纯,购买后直接使用。实验所用溶液均由超纯水(电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配制。

1.2 实验装置和实验方法

实验在H型分槽反应器中进行。有效容积均为

150 mL的阳、阴极室间以杜邦质子交换膜Nafion-117隔开。阳极板(25 mm×50 mm)和相同尺寸的阴极板竖直平行分置于阳、阴极室内,浸没高度均为45 mm,极板间距为7 cm。分别选用Si/BDD、Ti/SnO₂、Ti/PbO₂、Ti/Pt电极为阳极,石墨电极为阴极,其中,Si/BDD电极购自瑞士Neocoat,Ti/SnO₂、Ti/PbO₂、Ti/Pt、石墨电极购自合肥正影豪金属材料商行。直流稳压电源MS603D(迈盛,电流0~3 A,电压0~60 V)通过铜制导线和铂制电极夹与电极板连接,以恒定电流密度为电极供电。实验中,H型反应器置于恒温磁力搅拌器上,连续搅拌确保溶液混合均匀。

采用单因素方法,考察电流密度和电解质浓度对不同阳极电生PDS的影响;通过向电解液中分别投加PDS、 H_2SO_4 或 NH_4SCN ,考察PDS、 H_2SO_4 以及 NH_4SCN 对不同阳极电生PDS的影响。实验时,每隔10 min从阳极室取样并对PDS浓度进行测定,每组实验重复3次。

1.3 分析方法

使用电化学工作站CHI600E(上海辰华)在三电极体系下测定循环伏安(CV)曲线。测试中分别采用4种阳极为工作电极,石墨电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,分别以 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液作为电解质溶液,考察4种阳极在不同电解质条件下的析氧电位和对 SO_4^{2-} 的氧化能力。测试在 20°C 下进行,扫描速率 10 mV/s 。测试开始前通入高纯氮气20 min以去除溶解氧。

通过RNO脱色反应考察4种阳极产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力。实验在恒流模式下电解 $50 \mu\text{mol/L}$ RNO溶液,RNO浓度采用紫外-可见分光光度法测定,检测波长为440 nm。

在考察电生PDS的影响因素时,以电生PDS浓度和电流效率(CE)为考察指标,其中电生PDS浓度采用紫外-可见分光光度法测定,显色剂为KI,检测波长为 352 nm ^[19],电流效率依照式(5)进行计算。

$$\text{CE} = \frac{nCVF}{It} \times 100\% \quad (5)$$

式中:CE——电流效率,%;

n ——反应所转移的电子数,取值为2;

C —— $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的浓度, mol/L;

V ——电解液体积, L;

F ——法拉第常数,取值为 96485 C/mol ;

I ——电流, A;

t ——电解时间, s。

2 结果与讨论

2.1 电化学行为

分别以 1.0 mol/L Na_2SO_4 、1.0 mol/L $\text{Na}_2\text{SO}_4+0.5$ mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、1.0 mol/L $\text{Na}_2\text{SO}_4+2.3$ mmol/L NH_4SCN 溶液作为电解质溶液,测定 4 种电极的 CV 曲线。考虑到 4 种电极自身电位窗口相差较大,设定不同的扫描范围,所得扫描结果见图 1。

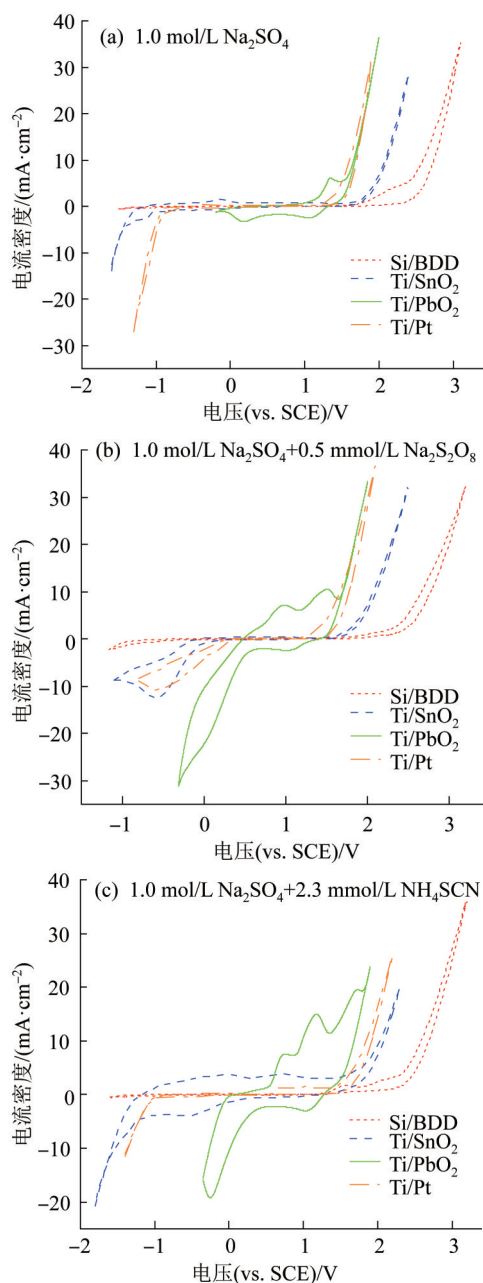


图 1 4 种阳极的 CV 曲线

Fig. 1 CV curves of four anodes

图 1(a) 中, Si/BDD 电极在 2.0 V 左右出现一个微

弱氧化峰, 该峰可能对应于 SO_4^{2-} 的直接氧化, 这与 Mingming ZHOU 等^[20]发现的 SO_4^{2-} 在 Si/BDD 电极上的氧化反应先于析氧反应发生相吻合, 较低的峰电流表明 Si/BDD 电极对 SO_4^{2-} 的直接氧化能力较弱; Ti/PbO₂ 电极在 1.3 V 左右出现一个氧化峰, 并且在负向扫描的 1.0 V 左右出现一个还原峰, 这一对氧化/还原峰可能对应于 PbO₂/PbSO₄ 之间的转化^[21], 表明无元素掺杂的 Ti/PbO₂ 电极稳定性较差, 刘元^[22]也发现了与此类似的现象; Ti/SnO₂ 和 Ti/Pt 电极扫描中未见 SO_4^{2-} 氧化峰。此外, 4 种电极析氧电位差异明显, Si/BDD、Ti/SnO₂、Ti/PbO₂、Ti/Pt 电极析氧电位依次降低, 分别为 2.3、1.7、1.5、1.4 V。较高的析氧电位有利于减小析氧副反应的发生, 提高电催化氧化性能。根据现有 PDS 生成机理, $\cdot\text{OH}$ 间接氧化 SO_4^{2-} 是 PDS 生成途径之一。而从 CV 测试结果来看, 实验所选 4 种电极对 SO_4^{2-} 的直接氧化能力均较弱, 电生 $\cdot\text{OH}$ 的介导氧化可能是 SO_4^{2-} 发生转化的主要途径。

对比图 1(a)、1(b) 发现, PDS 的添加使 4 种电极的析氧电位均有所提高, Si/BDD 电极的析氧电位增幅最大。析氧电位的提高可能对 PDS 的生成效率产生正向促进作用。当采用 Si/BDD 和 Ti/PbO₂ 电极为工作电极时, 观察到响应电流降低的现象, 这可能是因为 PDS 对 $\cdot\text{OH}$ 生成的促进作用大于对氧气 (O_2) 生成的抑制作用^[23]。

由图 1(c) 可知, 添加 NH_4SCN 后, 4 种阳极的电流响应值均有不同程度的增加。作为工业生产 PDS 常用的去极化剂, NH_4SCN 的投加可使电流效率提高 10% 左右^[24]。去极化剂可在阳极上优先被氧化以稳定电极电位, 其添加仅对 O_2 的生成产生影响, 而不影响 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 的放电^[5]。但 NH_4SCN 在减缓 O_2 生成的同时, 其 SCN^- 也会被氧化成 CN^- , 造成环境污染^[16]。

2.2 电解制备 PDS 的性能比较

在 Na_2SO_4 浓度 0.9 mol/L、电流密度 60 mA/cm² 条件下, 4 种阳极电解体系生成 PDS 的性能见图 2。

由图 2 可知, 反应期间各体系均有 PDS 生成, 且生成 PDS 的速率均较为稳定。在反应时间为 60 min 时, Si/BDD 阳极电解体系生成的 PDS 浓度可达 24.12 mmol/L, 远高于其他 3 种体系; Ti/SnO₂ 阳极电解体系生成的 PDS 浓度为 1.40 mol/L, Ti/PbO₂ 和 Ti/Pt 阳极仅产生微量 PDS。值得注意的是, 在工业中广

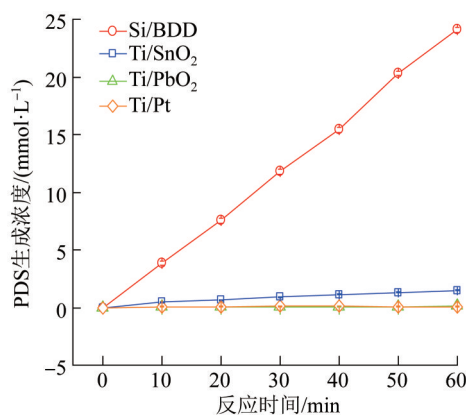


图2 4种阳极电解体系生成PDS的性能比较

Fig. 2 Performance comparison of PDS generation by four kinds of anode electrolysis system

泛使用的Ti/Pt阳极,在600 mA/cm²的电流密度下制备PDS的电极效率可达90%^[6],而在本实验的低电流密度条件下,PDS生成量极低,远逊于Si/BDD和Ti/SnO₂阳极电解体系的表现。

采用RNO脱色实验,在Na₂SO₄浓度0.9 mol/L、RNO浓度50 μmol/L、电流密度60 mA/cm²条件下,通过对比添加TBA前后RNO的脱色情况,考察4种阳极电解体系中·OH的产率,实验所得RNO的降解结果见图3。

图3(a)显示,未添加TBA、反应10 min时,Si/BDD、Ti/PbO₂、Ti/Pt、Ti/SnO₂阳极反应体系的RNO降解率分别为96.7%、92.8%、92.5%、91.2%。图3(b)显示,添加1 mol/L TBA对·OH进行猝灭,4种阳极在10 min内对RNO降解率不同程度减少,其中Si/BDD阳极受到的影响最大,其次是Ti/SnO₂、Ti/PbO₂和Pt阳极。RNO脱色实验中效果较好的Ti/PbO₂阳极在电生PDS中却表现十分逊色,这表明·OH的产率与PDS生成量并非正相关。因TBA主要猝灭电极表面的·OH,对于物理吸附态的·OH无法深度猝灭,故而TBA对4种阳极影响效果不同反映出的可能是·OH存在形态和反应活性的不同。在经典电催化产生·OH的理论中,水在电极上放电产生的吸附态·OH是O₂析出反应的主要中间体[式(6)、式(7)],电生·OH的活性与其和电极材质M的相互作用密切相关[式(8)],强氧化能力阳极表面M-·OH相互作用较弱,表面·OH的吸附焓低,导致析氧反应电化学活性低(即高氧过电位)、反应物氧化活性高(即高反应物氧化电流效率)。一些研究者认为,电极对·OH的吸附性能影响·OH的氧化能力,电极吸附性由弱至强依次为Si/BDD、Ti/SnO₂、Ti/PbO₂、Ti/Pt阳极^[25-27],与电解生成PDS的性能顺序一致。SO₄²⁻的氧化电位高于

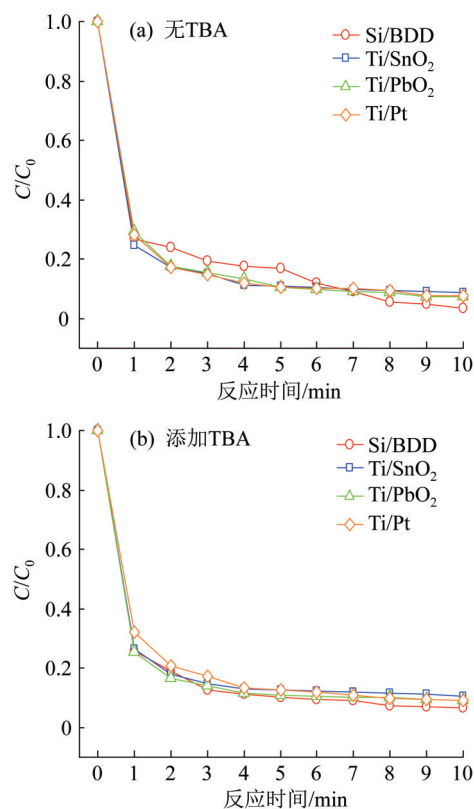
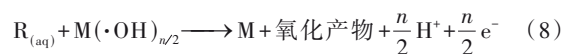
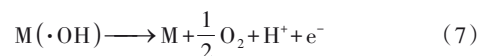
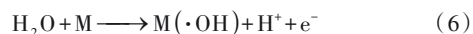


图3 各阳极体系RNO的降解

Fig. 3 Degradation of RNO in each anode system

析氧电位,在低电流密度条件下,阳极直接氧化SO₄²⁻的作用较弱,SO₄²⁻主要被逸散至表面的·OH所氧化。故对·OH吸附较弱的Si/BDD和Ti/SnO₂阳极的PDS生成量高于Ti/PbO₂和Ti/Pt阳极PDS生成量。综上,低电流密度条件下,自由基的形态对于PDS的生成可能更为重要。



考虑到Ti/PbO₂、Ti/Pt阳极与Si/BDD、Ti/SnO₂阳极相比,体系PDS产量较低,故后续章节着重对Si/BDD和Ti/SnO₂阳极进行研究。

2.3 影响因素研究

2.3.1 Na₂SO₄浓度

在40 mA/cm²电流密度下,分别以0.3、0.6、0.9 mol/L Na₂SO₄溶液为电解液,考察Na₂SO₄浓度对Si/BDD和Ti/SnO₂阳极电解体系PDS生成量和电流效率的影响,结果见图4。

由图4可知,总体上看,在40 mA/cm²电流密度

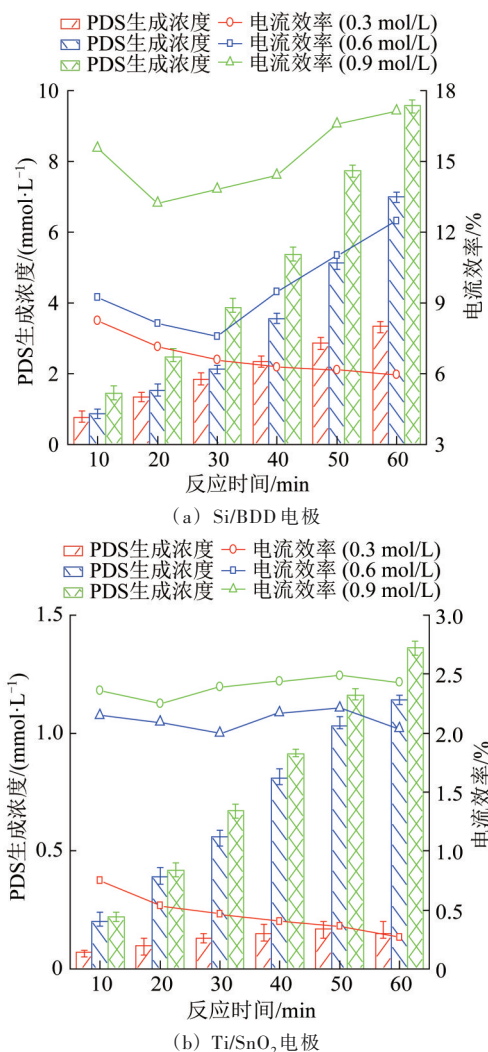


图4 电解质浓度对电解法制备PDS的影响

Fig. 4 Effect of electrolyte concentration on the preparation of PDS by electrolysis

下,使用Si/BDD和Ti/SnO₂阳极,在实验所选Na₂SO₄浓度范围内,PDS生成量和CE均随Na₂SO₄浓度的增加而增加,但二者变化规律略有不同。

Si/BDD为阳极时,当Na₂SO₄浓度由0.3 mol/L逐步提高到0.6、0.9 mol/L,反应60 min时体系生成的PDS浓度由3.33 mmol/L提高到6.99、9.58 mmol/L。在Na₂SO₄浓度为较低的0.3 mol/L时,CE随反应时间延长从8.25%降至5.95%,当Na₂SO₄浓度增加至0.6、0.9 mol/L,CE随时间延长表现为先略有下降后逐渐升高,其低点分别出现在反应30 min和反应20 min时,相应的CE分别为7.58%和13.24%。

Ti/SnO₂为阳极时,当Na₂SO₄浓度由0.3 mol/L逐步提高到0.6、0.9 mol/L,反应60 min时体系生成的PDS浓度由0.15 mmol/L提高到1.14、1.36 mmol/L。在Na₂SO₄

浓度为0.3 mol/L时,体系CE随反应时间延长的变化规律与Si/BDD作为阳极时类似,从0.75%降至0.27%,随着Na₂SO₄浓度增加,体系CE逐步升高,且CE变化幅度较Si/BDD更小。

从热力学角度分析,Na₂SO₄浓度的增加使得电解反应向更有利于PDS生成的方向进行,此外电解液中更高Na₂SO₄浓度带来的浓度差可使SO₄²⁻向阳极的扩散速率更快,从而使体系PDS生成量和CE更高,且CE更稳定。实际应用中综合考虑经济及能耗等因素,选择在较高浓度0.9 mol/L的Na₂SO₄溶液中进行PDS的制备。

2.3.2 电流密度

电流密度直接影响电化学体系中的电子传递效率。在0.9 mol/L Na₂SO₄溶液中,分别以Si/BDD和Ti/SnO₂电极为阳极,在较低电流密度范围内考察电流密度对PDS生成的影响,结果见图5。

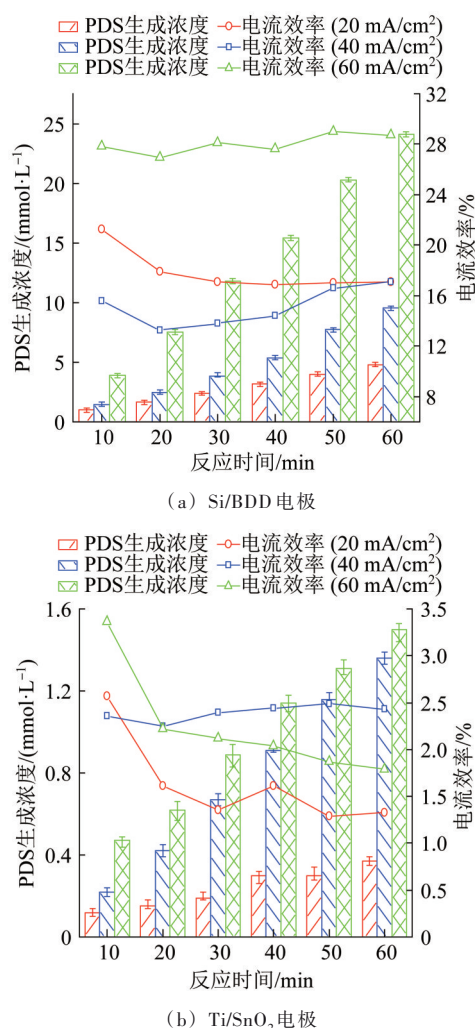


图5 电流密度对电解法制备PDS的影响

Fig. 5 Effect of current density on the preparation of PDS by electrolysis

由图5可知,在同一电流密度下,2种电极在60 min的电解过程中,生成的PDS浓度均随反应时间增加而升高;对于同一电极,电流密度越大,相同反应时间内PDS生成量越多。当电流密度从20 mA/cm²逐步升至40、60 mA/cm²时,反应60 min, Si/BDD阳极体系生成的PDS浓度由4.78 mmol/L分别提升至9.58、24.12 mmol/L, Ti/SnO₂阳极体系的PDS浓度则由0.37 mmol/L提升至1.36、1.5 mmol/L。相较于Si/BDD阳极体系, Ti/SnO₂阳极体系的PDS生成量增幅明显较低。

由图5还可以看出, Si/BDD阳极体系在电流密度为60 mA/cm²时的CE稳定在27.6%~29.0%,显著高于电流密度为20、40 mA/cm²时的值。这可能源于,电流密度不同导致过硫酸盐合成的主要途径不同,在电流密度低至20、40 mA/cm²时,所施加的电流可能没有越过反应的极限电流,导致某些与过硫酸盐合成直接相关的反应不能发生,致使其电流效率较低^[28]。此外,随着电流密度从20 mA/cm²升至40 mA/cm²,析氧副反应增强,产生的O₂部分附着于电极表面,也会使SO₄²⁻氧化受到抑制^[29]。相较于Si/BDD阳极, Ti/SnO₂阳极电解过程中的CE较低,且随着电解的进行,CE持续下降,这可能是由于随着电解的进行, Ti/SnO₂阳极活性逐渐降低。

一般而言,氧过电位与电流密度正相关。电流密度越高,氧过电位越高,越有利于PDS的生成和对O₂析出反应的抑制,表现出更高的电流效率;而在低电流密度时,析氧反应所需的氧化还原电位较PDS生成反应所需更低^[30],导致了较低的电流效率。

实验中还观察到,当Si/BDD阳极电解体系的电流密度从20 mA/cm²增至40 mA/cm²时,反应60 min时PDS生成浓度仅增加了4.8 mmol/L,且此时的电流效率总体也略低于电流密度为20 mA/cm²时。除了随电流密度增大,析氧副反应增强外,电解池温度升高导致部分生成的PDS分解也是可能造成这一现象的原因^[14]。Jingju CAI等^[31]发现,在20℃和30℃下电解2 h, PDS的生成量较9℃下分别降低12%和23%。尽管电流密度从40 mA/cm²增至60 mA/cm²时欧姆热效应增强,但较高电流密度下SO₄²⁻通过电子转移被直接氧化的速率也增强^[32],导致欧姆热效应对不同电流密度下生成PDS的影响不同。因此,实际工业应用中,为获得更高的电流效率和PDS产量而选择在较

高电流密度下进行电解时,应对电解液热稳定性进行控制。

2.3.3 PDS和H₂SO₄的添加

为提升电解液电导率, PDS的工业生产中常在电解液中添加PDS和H₂SO₄,二者不引入新的杂质,便于后续生产中的提纯。在电流密度为60 mA/cm², 电解质为0.9 mol/L Na₂SO₄溶液条件下, 分别以Si/BDD、Ti/SnO₂为阳极, 仅向阳极液中添加不同浓度PDS, 或仅向阴极液中添加500 mmol/L H₂SO₄, 考察PDS和H₂SO₄对PDS生成的影响, 结果见图6。

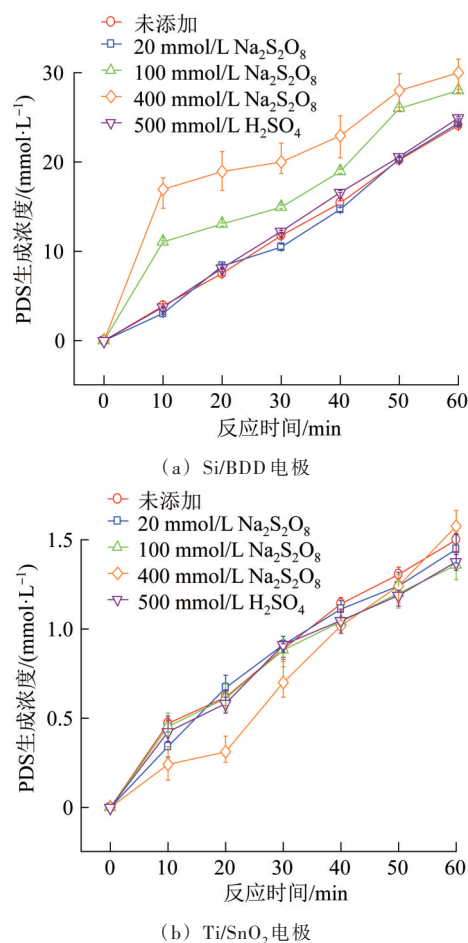


图6 阳极/阴极电解液中投加PDS/H₂SO₄对电解法制备PDS的影响

Fig. 6 Effect of adding PDS/H₂SO₄ to anode/cathode electrolyte on the preparation of PDS by electrolysis

由图6可知,仅向阳极液中添加400 mmol/L PDS时,电解60 min后, Si/BDD和Ti/SnO₂阳极电解反应的PDS生成量较未添加时分别提高了20.2%和5.3%。结合CV测定结果,阳极液中PDS的添加可使电极析氧电位升高,有利于减少析氧副反应的发

生,同时 Si/BDD 阳极可将吸附在其表面的 PDS 转化为 PDS*进而促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[23],这可能是 PDS 生成量提高的原因。同时,实验中也观察到,与未添加 PDS 相比,2 种阳极反应所需的槽电压随 PDS 的增加而略有下降,最高降幅达 1 V。

由图 6 还可知,仅向阴极液中添加 0.5 mol/L H_2SO_4 对于 2 种阳极体系 PDS 的生成量均没有明显改善,但其有助于降低电解时的槽电压。 H_2SO_4 的加入增加了电解液的离子强度,实验过程中观察到,与未添加 H_2SO_4 相比,2 种阳极起始电压下降值均达 4 V,反应 60 min 时的电压降低幅度也有 2 V 左右。M. DOYLE 等^[33]也发现 H^+ 在水中和穿过 Nafion117 阳离子选择渗透膜时电导率都优于 Na^+ 。

综上可知,在选用 Si/BDD 和 Ti/SnO₂ 电极作为阳极的工业应用中,可以通过向阴极液中添加 H_2SO_4 和向阳极液中添加 PDS 来减小电解所需槽电压,以此节约能耗,提高产量。

2.3.4 NH_4SCN 的添加

在电解制备 PDS 的反应中,阳极发生的析氧副反应是限制 Na_2SO_4 氧化的重要因素,为抑制 O_2 的生成,一般采取在阳极液中添加析氧抑制剂的措施。已有研究表明,析氧抑制剂可降低析氧速率,抑制 O_2 生成,且对 PDS 的生成无负面影响^[5]。

在电流密度为 60 mA/cm^2 ,电解质为 0.9 mol/L Na_2SO_4 溶液条件下,向阳极液中添加 2.3 mmol/L NH_4SCN ,考察 NH_4SCN 的投加对阳极电生 PDS 的影响,结果见图 7。

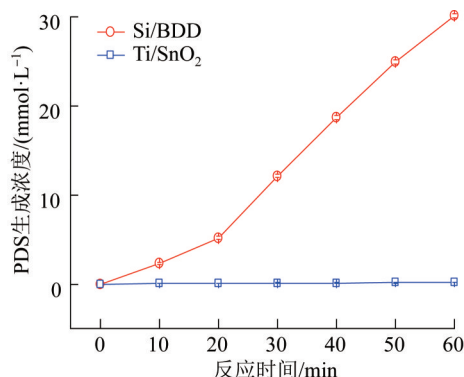


图 7 阳极电解液中投加 NH_4SCN 对电解法制备 PDS 的影响

Fig. 7 Effect of adding NH_4SCN into the anode electrolyte on the preparation of PDS by electrolysis

由图 7 可知,在选用 Si/BDD 电极作为阳极时,

在 60 min 的电解过程中,体系所生成的 PDS 的浓度逐渐增加至 30.17 mmol/L,与不添加 NH_4SCN 时相比增加了 6.05 mmol/L,与此同时,经测定体系的电流效率提高了 25.10%。这表明 NH_4SCN 的添加对于 Si/BDD 阳极电生 PDS 有促进作用。结合图 1(c) 的 CV 测定结果,分析得到 NH_4SCN 对析氧电位的提升和对析氧副反应的抑制可能是 Si/BDD 阳极电解体系 PDS 生成量增加的原因。而对于 Ti/SnO₂ 阳极,在添加 NH_4SCN 后,虽然观察到反应时阳极表面气泡生成明显减少,但实际得到的 PDS 产量却略有下降。此外,在相同反应条件下,以 Ti/PbO₂ 和 Ti/Pt 电极作为阳极进行实验时也观察到阳极气泡生成减少以及 PDS 生成量增加不显著的现象。这表明对于 Ti/SnO₂、Ti/PbO₂ 和 Ti/Pt 阳极来讲,在较低的电流密度和电解质浓度下,析氧副反应不是限制 PDS 生成的主要因素,且 NH_4SCN 在电极表面的吸附还可能减少电极活性位点,使得 NH_4SCN 的添加对于提升 PDS 生成量的效果较差。因此,工业上在低电流密度条件下制备 PDS 时,当选用 Si/BDD 电极作为阳极且在对生成的 PDS 纯度要求不高的情况下,可以考虑通过添加 NH_4SCN 来增加 PDS 产量,而对于其他 3 种阳极则应慎重考虑 NH_4SCN 的使用。

2.4 实验条件优化研究

为了探究电解过程中主要的实验因素对生成 PDS 的影响程度,选择前期实验效果最佳的 Si/BDD 电极作为阳极,以 Na_2SO_4 浓度(A)、电流密度(B)、外加 PDS 浓度(C)3 个主要影响因素设计正交实验,实验因素和水平见表 1。

表 1 正交实验因素水平表

Table 1 Orthogonal test factor level table			
水平	A Na_2SO_4 / (mol·L ⁻¹)	B 电流密度 / (mA·cm ⁻²)	C 外加 PDS 浓度 / (mmol·L ⁻¹)
1	0.3	20	20
2	0.6	40	100
3	0.9	60	400

表 2 为正交实验结果。由表 2 可得,各因素对电解生成 PDS 的影响的显著性顺序为:电流密度> Na_2SO_4 浓度>外加 PDS 浓度,最佳 PDS 生成量条件是 $B_3A_3C_3$,在该实验条件下,PDS 生成浓度可达 29.95 mmol/L。

表2 正交实验结果

Table 2 Orthogonal test results

实验号	因素水平				PDS生成浓度/ (mmol·L ⁻¹)
	A	B	C	空白	
1	0.3	20	20	1	1.68
2	0.3	40	100	2	3.42
3	0.3	60	400	3	15.58
4	0.6	20	100	3	3.55
5	0.6	40	400	1	11.36
6	0.6	60	20	2	19.85
7	0.9	20	400	2	7.83
8	0.9	40	20	3	12.91
9	0.9	60	100	1	27.79
K1	6.893	4.353	11.480		
K2	11.587	9.230	11.587		
K3	16.177	21.073	11.590		
R	9.284	16.720	0.110		

3 结论

研究采用H型反应器在恒流电解反应模式下探究了Si/BDD、Ti/SnO₂、Ti/PbO₂、Ti/Pt 4种阳极在中性条件下的电化学反应,以及低电流密度条件下电解生成PDS过程中电解质浓度,电流密度,PDS、H₂SO₄及NH₄SCN的投加对PDS生成的影响,得到如下结论:

(1)CV曲线中,Si/BDD阳极的电势窗口最宽,之后依次是Ti/SnO₂、Ti/Pt和Ti/PbO₂阳极。Si/BDD阳极可以直接氧化SO₄²⁻,但氧化能力较弱,而其余3种阳极均未见SO₄²⁻的氧化峰。在低电流密度条件下,4种阳极生成PDS的主要途径可能是通过电解水产生的·OH介导了SO₄²⁻的氧化。

(2)在低电流密度的电解条件下,Si/BDD阳极制备PDS的效果明显优于Ti/SnO₂、Ti/Pt和Ti/PbO₂阳极。对于Si/BDD阳极,Na₂SO₄浓度的增加有利于PDS的生成,同时PDS的生成量也随电流密度的增加而增加;在低电流密度范围内,适度提升电流密度可获得更高且更稳定的电流效率。阴极液中添加H₂SO₄有利于降低外加电压,阳极液中添加PDS有利于提升PDS生成量。NH₄SCN的加入可以抑制析氧副反应,促进SO₄²⁻的氧化。

参考文献

[1] ZHU Ju, HUI K K M, HELLGARDT K. Toward a green generation of oxidant on demand: Practical electrosynthesis of ammonium persulfate[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(4):

2027-2036.

- [2] DAVIS J R, BAYGENTS J C, FARRELL J. Effect of current density and sulfuric acid concentration on persulfuric acid generation by boron-doped diamond film anodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2014, 44(7): 841-848.
- [3] 刘锡钧. 过硫酸盐生产方法的探讨[J]. 无机盐工业, 1984, 16(3): 11-15.
- LIU Xijun. Discussion on production method of persulfate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 1984, 16(3): 11-15.
- [4] 徐楠楠. 电解法制备过硫酸铵研究综述[J]. 广东化工, 2015, 42(6): 114.
- XU Nannan. Study on the process for electrosynthesis of ammonium persulfate[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(6): 114.
- [5] 张广宏, 陈延林. 电解法制备过硫酸铵研究综述[J]. 广州化工, 2012, 40(19): 19-20.
- ZHANG Guanghong, CHEN Yanlin. Study on electrolytic method for preparing ammonium persulfate[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(19): 19-20.
- [6] 王超. 离子交换膜电解制取过硫酸铵的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- WANG Chao. Study on electrosynthesis of ammonium persulfate by ion exchange membranes[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [7] KHAMIS D, MAHÉ E, DARDOIZE F, et al. Peroxodisulfate generation on boron-doped diamond microelectrodes array and detection by scanning electrochemical microscopy [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(10): 1829-1838.
- [8] SMIT W, HOOGLAND J G. The mechanism of the anodic formation of the peroxodisulphate ion on platinum—III. elaboration of experimental results[J]. Electrochimica Acta, 1971, 16(7): 961-979.
- [9] SMIT W, HOOGLAND J G. The mechanism of the anodic formation of the peroxodisulphate ion on platinum—IV. influence of alkali-metal cations[J]. Electrochimica Acta, 1971, 16(7): 981-993.
- [10] DAVIS J, BAYGENTS J C, FARRELL J. Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes[J]. Electrochimica Acta, 2014, 150: 68-74.
- [11] KIM J, LEE C, YOON J. Electrochemical peroxodisulfate (PDS) generation on a self-doped TiO₂ nanotube array electrode [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(33): 11465-11471.
- [12] MICHAUD P A. Preparation of peroxodisulfuric acid using boron-doped diamond thin film electrodes[J]. Cheminform, 2010, 31(2): 77-79.
- [13] CHAPLIN B P, HUBLER D K, FARRELL J. Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2013, 89: 122-131.
- [14] SERRANO K, MICHAUD P A, COMNINELLIS C, et al. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped

- diamond thin film electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48(4): 431-436.
- [15] XIA Yijing, DAI Qizhou, WENG Mili, et al. Fabrication and electrochemical treatment application of an Al-doped PbO_2 electrode[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(10): 258-262.
- [16] 周明明. 过硫酸盐的电合成及其在微蚀刻液循环再生中的应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- ZHOU Mingming. Research on electrosynthesis of persulfate and cyclic regeneration of persulfate microetching solution [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [17] PULGARIN C, ADLER N, PÉRINGER P, et al. Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment[J]. *Water Research*, 1994, 28(4): 887-893.
- [18] STUCKI S, KÖTZ R, CARCER B, et al. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, 21(2): 99-104.
- [19] LIANG Chenju, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [20] ZHOU Mingming, LI Chaolin, LUO Haijian, et al. Electrooxidation of sulfate paired to electroreduction of copper for regeneration of persulfate/sulfuric acid etching solution [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(20): 4710-4718.
- [21] BLOOD P J, BROWN I J, SOTIROPOULOS S. Electrodeposition of lead dioxide on carbon substrates from a high internal phase emulsion (HIPE)[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, 34(1): 1-7.
- [22] 刘元. 高效金属氧化物电极制备及处理水中硝基苯酚的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- LIU Yuan. Preparation and properties of high performance modified metal oxides electrodes for the degradation of nitrophenols in aqueous solutions [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [23] 宋浩然. 电活化过硫酸盐降解典型有机污染物效能与作用机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- SONG Haoran. Efficiency and mechanism of electrochemical activation of persulfate for degradation of typical organic contaminants [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [24] 郭庆存, 郑忠立, 李国铮. 过硫酸钠在阳极形成的电流效率及其影响因素的研究[J]. *无机盐工业*, 1985, 17(9): 5-8.
- GUO Qingcun, ZHENG Zhongli, LI Guozheng. Study on current efficiency of sodium persulfate formation at anode and its influencing factors [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 1985, 17(9): 5-8.
- [25] 朱秀萍. 掺硼金刚石膜电极电化学氧化难降解有机污染物机理及废水处理研究[D]. 北京: 北京大学, 2011.
- ZHU Xiuping. Mechanisms on electrochemical oxidation of biorefractory organic pollutants using boron-doped diamond electrodes and its applications in wastewater treatment [D]. Beijing: Peking University, 2011.
- [26] MARTÍNEZ-HUITLE C A, QUIROZ M A, COMNINELLIS C, et al. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(4): 949-956.
- [27] CHEN Xueming, GAO Furong, CHEN Guohua. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₃ electrodes for pollutant oxidation[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35(2): 185-191.
- [28] 孙智宇. BDD阳极电解硫酸盐制备过硫酸盐的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- SUN Zhiyu. Study on the mechanism and influencing factors of BDD electrolytic preparation of persulfate [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.
- [29] DAVIS J R, BAYGENTS J C, FARRELL J. Effect of current density and sulfuric acid concentration on persulfuric acid generation by boron-doped diamond film anodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2014, 44(7): 841-848.
- [30] 刘雅玥. 阴阳极协同生成过硫酸盐降解4-溴酚的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- LIU Yayue. The synergistic effect of cathode and anode-generated persulfate on 4-bromophenol degradation [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [31] CAI Jingju, ZHOU Minghua, LIU Ye, et al. Indirect electrochemical oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically-generated persulfate[J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 163-169.
- [32] 罗海健. 双电极同步产生 $\cdot\text{OH}/\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解苯酚体系的构建及机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- LUO Haijian. Oxidation system of simultaneous generation of $\cdot\text{OH}/\text{SO}_4^{\cdot-}$ on a paired electrode for phenol degradation and its mechanism study [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [33] DOYLE M, LEWITTES M E, ROELOFS M G, et al. Relationship between ionic conductivity of perfluorinated ionomeric membranes and nonaqueous solvent properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 184(2): 257-273.
- [作者简介] 张瑞(1997—), 硕士。E-mail: 754268898@qq.com。通讯作者: 张峰, 副教授。E-mail: zhangfeng@tyut.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-08-06(修改稿)