

活性炭纤维电极电还原产 H_2O_2 的实验研究

曾海燕, 李华亮, 雷恒毅*, 杨伯杰, 章少伟, 吴珏其

(中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275)

摘要: 利用活性炭纤维作为阴极, 比较了活性炭纤维电极和石墨板电极产 H_2O_2 的浓度, 并对影响活性炭纤维电极产 H_2O_2 的因素 (pH、电流密度和电解质浓度) 进行了研究. 研究发现, 活性炭纤维电极电还原产生 H_2O_2 的浓度远大于石墨板电极. 当实验在 pH = 3.00、电流密度 8.89 mA/cm² 和电解质 (Na_2SO_4) 浓度 0.05 mol/L 的条件下, 240 min 的电解时间内电还原产生 H_2O_2 的浓度最高可达 556.11 μ mol/L. 但是, 由于大量副反应的发生, 该系统与其他电解系统相比, 其电还原产 H_2O_2 的电流效率偏低; 此外, 建立了一个活性炭纤维电极电还原产 H_2O_2 的新动力学模型, 通过对实验数据的拟合, 结果表明该模型与实际结果具有很好的相关性.

关键词: 活性炭纤维; H_2O_2 ; 电 Fenton; 电还原; 动力学模型

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)03-0711-06

Study on the Electro-Generation of H_2O_2 Using an Activated Carbon Fiber

ZENG Hai-yan, LI Hua-liang, LEI Heng-yi, YANG Bo-jie, ZHANG Shao-wei, WU Jue-qi

(School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The comparative study on the electro-generation of H_2O_2 using an activated carbon fiber cathode and graphite cathode was investigated. The effect of the operating parameters on the H_2O_2 generation concentration and current efficiency, such as the initial pH, current density and electrolyte concentration, was also evaluated. The results revealed that the activated carbon fiber cathode was more effective compared to the graphite cathode. The maximum value of H_2O_2 concentration could be achieved with pH 3.00, current density 8.89 mA/cm² and electrolyte concentration 0.05 mol/L. However, due to the formation of competitive electrode reactions, the current efficiency of this electrolysis system is lower than other electrolysis system. In addition, a new kinetic model was established to well describe the electro-generation of H_2O_2 . The experimental data were fitted well using the kinetic model.

Key words: activated carbon fiber (ACF); H_2O_2 ; electro-Fenton; electro-reduction; kinetic model

印染废水的可生化性很差, 传统的生物处理技术只能有限度地去除印染废水的 COD 和色度, 因此学者们提出了利用高级氧化技术产生具有极强氧化能力的羟基自由基 ($\cdot OH$) 对染料进行氧化降解. 这些技术包括 Fenton 试剂法^[1]、湿式氧化法^[2]、超声波氧化^[3]、光催化^[4]、臭氧氧化^[5]等. 电 Fenton 法作为 Fenton 试剂法的一种, 能够原位持续产生 H_2O_2 和 Fe^{2+} , 越来越受到重视^[6].

电 Fenton 法最重要的一个特点是 O_2 能在阴极经过二电子还原生成 H_2O_2 , 因此, H_2O_2 产率是影响电 Fenton 系统降解污染物的决定因素. 目前, 阴极材料的研究主要集中在对碳材料的研究上, 例如石墨^[7]、碳纳米管^[8]和 C-PTFE^[9]等. 除此之外, 也有研究报道称活性炭纤维由于其高的比表面积, 很适合作为电 Fenton 反应的阴极材料^[10~12]. 本研究利用活性炭纤维作为阴极, 对影响其生成 H_2O_2 的因素进行了分析, 首次建立了活性炭纤维电极在电 Fenton 过程中产 H_2O_2 的动力学模型, 以期以活性炭纤维作为一种具有应用前景的电 Fenton 阴极材料

提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料

如图 1 所示, 电 Fenton 氧化系统采用阴阳极一体式的电解系统, 该系统的有效容积为 1 L. 阳极采用钛钉网 (RuO_2/Ti , 有效尺寸为 9 cm × 10 cm), 阴极采用活性炭纤维 (ACF) 作为电极 (有效尺寸为 9 cm × 10 cm). 阴极和阳极平行放置, 间隔距离 50 mm. 无水硫酸钠 (Na_2SO_4) 作为溶液的电解质, 通过硫酸 (1 mol/L) 和氢氧化钠 (1 mol/L) 调节溶液的 pH 值. 溶液温度保持恒温 ($27^\circ C \pm 1^\circ C$). 电源由数显可调直流电源提供 (LWDQGS, PS-1505D).

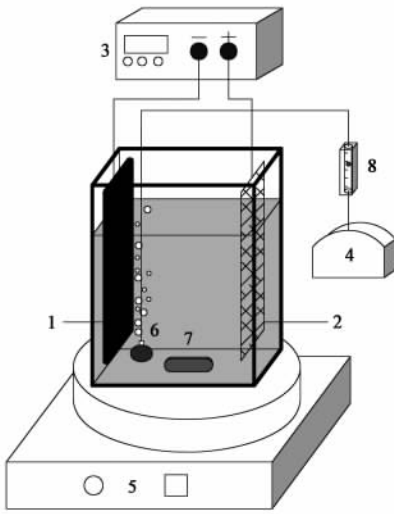
ACF 的物理性质参数见表 1.

收稿日期: 2010-04-04; 修订日期: 2010-07-22

基金项目: 广东省科技重大计划项目 (2007A032302002, 2008A030202009)

作者简介: 曾海燕 (1963 ~), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为水处理高级氧化技术, E-mail: lih1_1018@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhongdahuanjing@126.com



1. ACF 阴极 2. RuO₂/Ti 阳极 3. 可调直流电源 4. 曝气机
5. 磁力搅拌器 6. 曝气头 7. 磁力转子 8. 气体流量计

图 1 电 Fenton 系统装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

表 1 ACF 物理性质参数

Table 1 Physical properties of the activated carbon fiber

比表面积 /m ² ·g ⁻¹	质量 /g·m ⁻²	厚度 /mm	孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm
1532.9	约 50	0.6	0.774	2.019 8

1.2 分析方法

pH 采用 pHS-3C 数显 pH 计测定, H₂O₂ 浓度测量通过碘试剂法进行测量 [碘化钾、邻苯二甲酸氢钾(0.1 mol/L)和 3.0 mL 的碘试剂(0.4 mol/L 碘化钾;0.06 mol/L NaOH;10⁻⁴ mol/L 钼酸铵)]^[3].

1.3 实验方法

配置 1 L 的去离子水倒入电解槽, 加入电解质, 调节溶液初始 pH 值, 开动曝气机, 控制曝气量, 使空气量恒定为 450 mL/min, 预曝气 10 min. 然后打开恒流稳压电源, 调节电流密度 (current density, CD), 开始电解, 每隔一定时间取样品进行测试.

2 结果与讨论

2.1 电极材料的影响

为了验证 ACF 对 O₂ 具有良好的催化还原特性, 本实验采用石墨板 (Graphite) 作为阴极材料与 ACF 电极进行对比, 对两者产 H₂O₂ 浓度进行研究, 结果如图 2 所示. 经过 240 min 的电解时间, ACF 电极产生 H₂O₂ 的浓度是石墨板电极的近 7 倍, 这主要是由于材料的结构性能所决定的. 通常来说, 电 Fenton 法中的阴极材料要求具有较高析氢超电

位、与氧气接触面积大、能催化氧气生成 H₂O₂ 等特点, 而 ACF 具有较强的吸附性和较大的比表面积, 在电极表面能吸附更多的 O₂ 在阴极上还原生成 H₂O₂^[11], 见式(1).

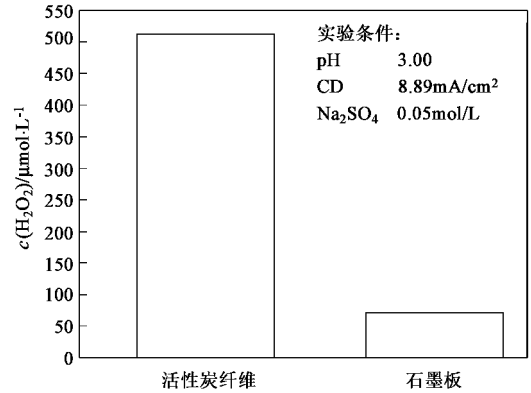
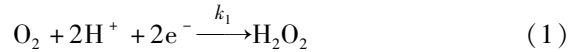


图 2 阴极材料对产 H₂O₂ 浓度的影响 (电解 240 min)

Fig. 2 Influence of different material cathodes on H₂O₂ generation amount of 240 min electrolysis

2.2 初始 pH 的影响

为研究 pH 对产 H₂O₂ 的影响, 本实验配制了 4 种不同初始 pH 值的电解液: 2.00、3.00、4.00 和 5.00, 比较各 pH 条件下电解 240 min, H₂O₂ 的产生情况. 从图 3 可以看出, 总体上 H₂O₂ 的产率随 pH 值升高而降低, 酸性条件有利于 H₂O₂ 的产生. 但是 pH 值过低 (< 3.00) 时, 由于产生捕获效应 [式 (2)], H₂O₂ 产率反而下降. 所以产生 H₂O₂ 最优 pH 范围为 3.00 左右, 这与报道^[9] 中电 Fenton 法最佳 pH 范围 (2.00 ~ 4.00) 基本一致, 因为在酸性条件下,

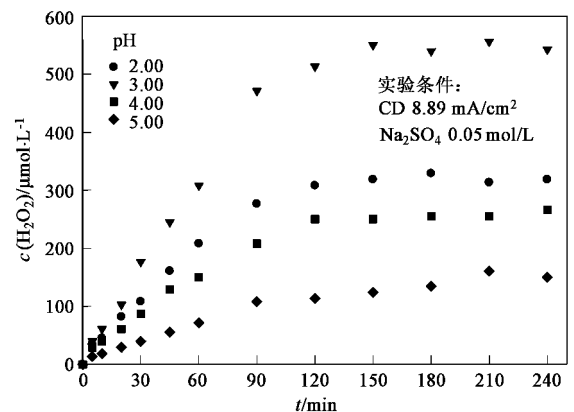
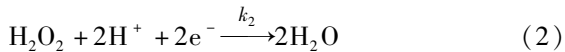


图 3 pH 值对 H₂O₂ 产率的影响

Fig. 3 Influence of pH on H₂O₂ generation amount

H₂O₂产率高, ·OH 浓度更高, 电 Fenton 降解效率更高.



2.3 电流密度的影响

本实验比较了在 240 min 电解时间内, 不同的电流密度条件: 2.2、5.56、8.89 和 13.33 mA/cm² 时, H₂O₂ 的浓度变化, 结果如图 4 所示. H₂O₂ 的浓度随着电解时间的延长而增大, 在 120 min 基本达到最大浓度, 之后呈现稳定状态. 另外, H₂O₂ 的最大浓度先是随着 CD 值的升高而升高, 而当 CD 超出 8.89 mA/cm² 后, H₂O₂ 的浓度反而下降. 从图 4 中可以明显地观察到在 CD 值为 13.33 mA/cm² 的条件下, H₂O₂ 的浓度反而不及电流密度为 8.89 mA/cm² 时的高.

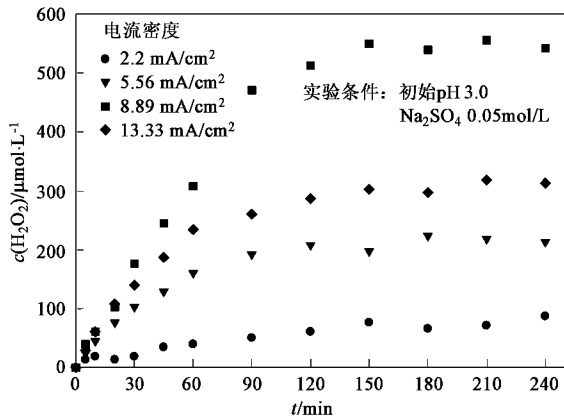
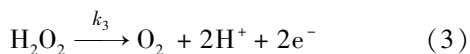


图 4 电流密度对 H₂O₂ 产率的影响

Fig. 4 Influence of current density on H₂O₂ generation amount

氧在阴极上还原生成 H₂O₂ 是一个二电子转移过程, 但是当单位面积的电极上通过的电流增大时, 相应的电极两端的电压增大, 电极的极化增大, 随之不仅发生 H₂O₂ 在阴极上继续还原生成 H₂O 的反应 [式(2)], 还会发生 H₂O₂ 在阳极失电子, 氧化生成 O₂ [式(3)], 导致溶液中 H₂O₂ 的分解. 因此, 电流过大, 产 H₂O₂ 的浓度不仅没有升高, 反而由于其在阴阳极的分解而下降. 这种现象在之前的一些研究中也报道 [13, 14].



2.4 电解质浓度的影响

电解质的作用是提高溶液的电导率. 本实验中使用的电解质是 Na₂SO₄. 图 5 显示了电解质浓度对产 H₂O₂ 浓度的影响. 可以看出, 随着电解质的浓度的增加, H₂O₂ 的浓度也不断增加, Na₂SO₄ 的浓度为

0.005 mol/L 时, 60 min H₂O₂ 产生的浓度仅为 108.16 μmol/L, 而当浓度为 0.05 mol/L 时, 60 min H₂O₂ 产生的浓度增加到 308 μmol/L. 当 Na₂SO₄ 增加到 0.08 mol/L 时, 系统温度上升, 而 H₂O₂ 浓度提高很小. 这可能是由于电解质浓度的增加, 电流升高, 温度升高, 副反应大量发生, 而 H₂O₂ 的生成反应没有太大的提高, 导致电流效率降低. 因此, 实验采用 Na₂SO₄ 的浓度为 0.05 mol/L.

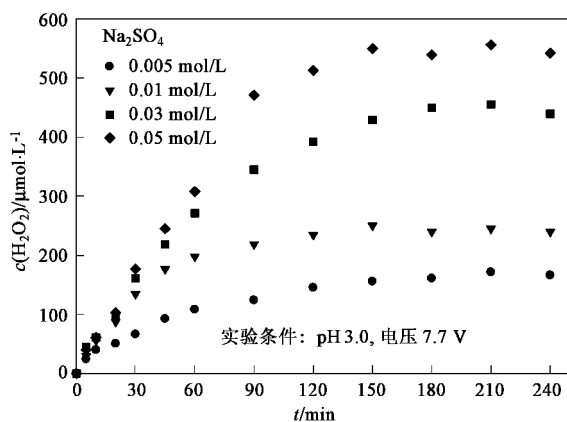


图 5 Na₂SO₄ 浓度对 H₂O₂ 产率的影响

Fig. 5 Influence of Na₂SO₄ on H₂O₂ generation amount

2.5 H₂O₂ 生成电流效率分析

电流效率 (current efficiency, CE) 表征电流的使用效率, 在本实验反映产 H₂O₂ 的电流效率, 可用消耗在生成 H₂O₂ 的电量与消耗的总电量的比率 [式(4)] [15] 表示.

$$\text{CE} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}_2}}{Q_t} \times 100\% \quad (4)$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = nF c_{\text{H}_2\text{O}_2} V \quad (5)$$

$$Q_t = \int_0^t I dt \quad (6)$$

$$\text{CE} = \frac{nF c_{\text{H}_2\text{O}_2} V}{\int_0^t I dt} \times 100\% \quad (7)$$

式中, $Q_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为产生的 H₂O₂ 消耗的电量; Q_t 为实际消耗的总电量; $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为 H₂O₂ 的浓度 (mol/L); V 为溶液体积 (L); F 为法拉第常数 (96 485 C/mol); n 为转移电子数 (2).

根据上述公式, 可以分别计算出 pH, 电流密度以及电解质浓度对产 H₂O₂ 的 CE 值的影响, 见图 6. 从图 6 可以看出 pH 值对 CE 值的影响, pH 偏离 3.00 越远, CE 下降越快. 电流效率和电解质浓度也呈现类似的趋势, 当电流密度为 8.89 mA/cm²,

Na_2SO_4 浓度为 0.05 mol/L 时, CE 值最高. 总体上讲, CE 值随着电解时间的延长呈现下降趋势. 对比于其他电极材料组成的电解系统^[9], 如 Wang^[11]、Pozzo^[16] 等的报道, 本系统的电流效率值偏低, 其中一个主要原因是由于电解过程时施加的电压较高 (7.0 ~ 13.7 V). 在这个电压范围内, 有许多副反应产生^[17]. 例如, 电解水副反应^[18] [式(8)和式(9)]、 H_2O_2 阴极二电子还原为 H_2O 以及阳极分解反应 [式(2)和式(3)].

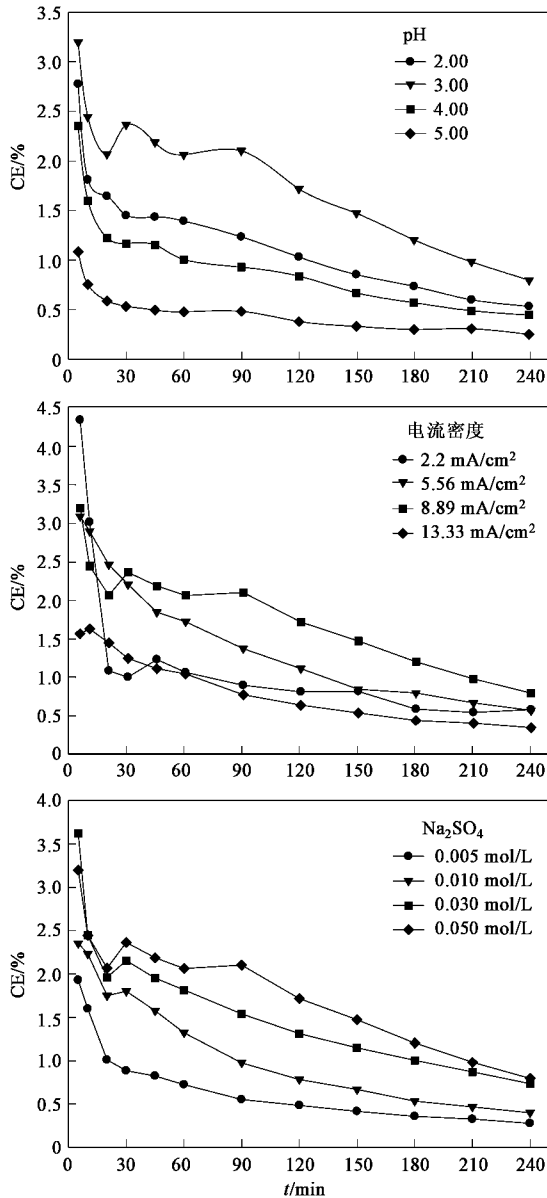
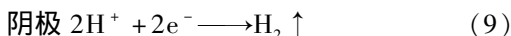
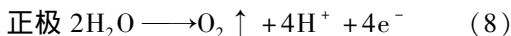


图 6 各参数对电流效率 CE 的影响

Fig. 6 Influence of different parameters on the current efficiency



另外, 在电解过程中, 阴阳极区附近的 pH 发生

变化也证实了以上副反应的发生. 阴极区附近的 pH 随电解时间呈上升趋势, 阳极区则刚好相反, pH 随时间而下降. 以 $\text{pH} = 3$, 电流密度为 8.89 mA/cm^2 , Na_2SO_4 为 0.05 mol/L 的电解条件为例, 电解前阴阳极区附近溶液值皆为 3.00, 电解 240 min 后, 靠近阴极的溶液 pH 上升至 4.35, 而靠近阳极的溶液 pH 下降至 2.73.

3 H_2O_2 反应动力学模型分析

在电还原 O_2 生成 H_2O_2 的过程中, 除了在阴极表面发生主反应式(1)外, 在阳极还会发生 H_2O_2 的分解反应, 见式(2)和式(3). 因此, H_2O_2 生成的速率公式可以用式(10)表示.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 \frac{I\theta_{[\text{O}_2]}}{A} - k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2 - k_3 \frac{I_{[\text{H}_2\text{O}_2]}}{A} \quad (10)$$

式中, k_1 、 k_2 和 k_3 分别为反应式(1)、式(2)和式(3)的反应速率常数; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 、 $[\text{O}_2]$ 和 $[\text{H}^+]$ 分别表示溶液中 H_2O_2 、溶解 O_2 和 H^+ 的浓度; I 为阴极发生电还原产生的电流; $I_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ 为 H_2O_2 在阳极分解时产生的电流; A 为电极的几何面积; $\theta_{[\text{O}_2]}$ 为氧气在电极表面的覆盖率, 可用式(11)表示.

$$\theta_{[\text{O}_2]} = \frac{K_{\text{ad}}[\text{O}_2]}{1 + K_{\text{ad}}[\text{O}_2]} \quad (11)$$

K_{ad} 为溶解氧的吸附平衡常数;

根据初始条件: $t = 0$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0$, 推导出 H_2O_2 的浓度公式表示如式(12).

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{(k_1 I \theta_{[\text{O}_2]} - k_3 I_{[\text{H}_2\text{O}_2]})}{k_2 [\text{H}^+]^2 A} (1 - e^{-k_2 [\text{H}^+]^2 t}) \quad (12)$$

因此该公式可以简化为 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 对时间 t 的函数关系式.

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = a(1 - e^{-bt}) \quad (13)$$

$$a = \frac{(k_1 I \theta_{[\text{O}_2]} - k_3 I_{[\text{H}_2\text{O}_2]})}{k_2 [\text{H}^+]^2 A} \quad (14)$$

$$b = k_2 [\text{H}^+]^2 \quad (15)$$

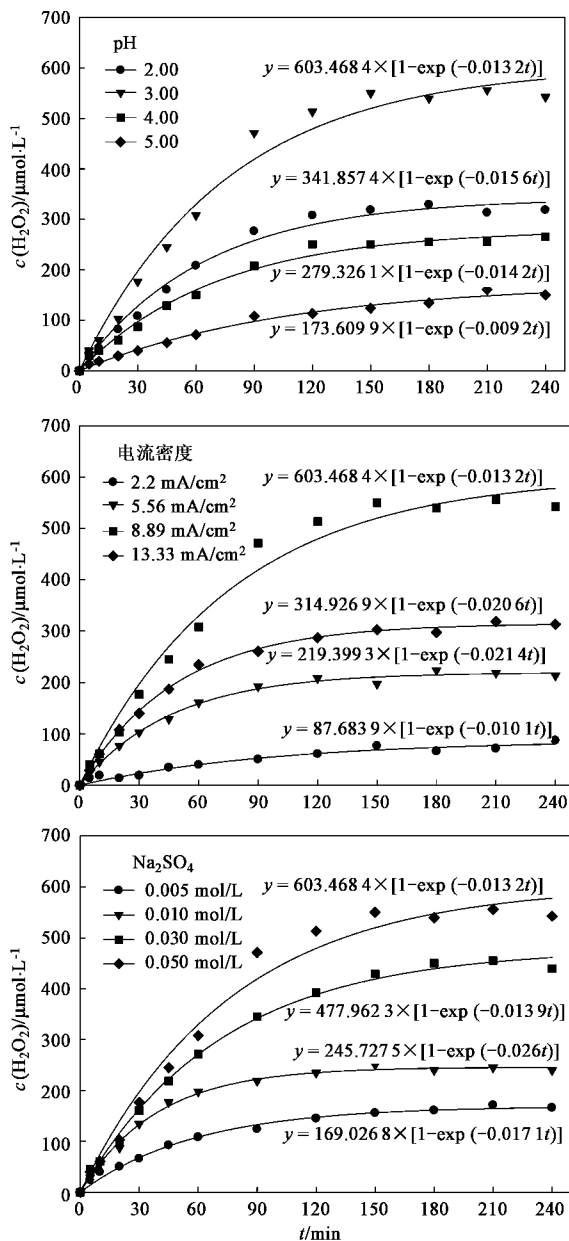
式中 a 值的数学意义为该条件下 H_2O_2 生成的理论最大值.

由此, 根据该模型, 利用 SigmaPlot 软件, 对实验数据进行拟合, 可以得到不同的 pH、电流密度以及 Na_2SO_4 浓度对应的 a 、 b 值以及相关系数 R (见表 2).

由表 2 可知, 该模型与实际 H_2O_2 的浓度具有很好的相关度. 其拟合曲线如图 7 所示.

表2 不同影响因素的 a 、 b 和 R 值Table 2 Values of a , b and R calculated by the new kinetic modeling

影响因素	数值	$[H_2O_2] = a(1 - e^{-bt})$		
		a	b	R
pH	2.00	341.857 4	0.015 6	0.994 6
	3.00	603.468 4	0.013 2	0.992 1
	4.00	279.326 1	0.014 2	0.995 7
	5.00	173.609 9	0.009 2	0.994 4
CD /mA·cm ⁻²	2.20	87.683 9	0.010 1	0.977 3
	5.56	219.399 3	0.021 4	0.997 5
	8.89	603.468 4	0.013 2	0.992 1
	13.33	314.926 9	0.020 6	0.998 9
Na ₂ SO ₄ /mol·L ⁻¹	0.005	169.026 8	0.017 1	0.995 0
	0.010	245.727 5	0.026 0	0.998 1
	0.030	477.962 3	0.013 9	0.998 2
	0.050	603.468 4	0.013 2	0.992 1

图7 H₂O₂浓度与时间关系的拟合曲线Fig. 7 Curve of H₂O₂ concentration fitted by the new kinetic model

4 结论

(1) 活性炭纤维电极相比于石墨板电极, 具有更好的催化电还原 O₂ 产 H₂O₂ 的性能.

(2) 影响 ACF 电极电化学原位产生 H₂O₂ 的最主要因素是阴极溶液的 pH 值, 电流密度以及 Na₂SO₄ 浓度. 在本实验研究阴阳极一体式电解系统中, 保持极间距 50 mm、空气流量 450 mL/min、电解质 (Na₂SO₄) 浓度 0.05 mol/L、pH = 3 和电流密度 8.89 mA/cm² 条件下, 产生的 H₂O₂ 的浓度最高.

(3) 建立了活性炭纤维电极电还原产 H₂O₂ 的动力学模型, 并对实验数据进行拟合, 结果显示, 该模型与实际 H₂O₂ 浓度具有很好的相关性.

参考文献:

- [1] Voneina D B, Majcen-Le-Marechal A. Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂ [J]. Dyes and Pigments, 2003, 59(2):173-179.
- [2] Arslan-Alaton I, Ferry J L. Application of polyoxotungstates as environmental catalysts: wet air oxidation of acid dye Orange II [J]. Dyes and Pigments, 2002, 54(1):25-36.
- [3] Ge J, Qu J. Retracted: Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(2):133-140.
- [4] Kang S F, Liao C H, Hung H P. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 65(3):317-333.
- [5] Kurbus T, Marechal A M L, Voneina D B. Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes [J]. Dyes and Pigments, 2003, 58(3):245-252.
- [6] Li H, Lei H, Yu Q, et al. Effect of low frequency ultrasonic irradiation on the sono-electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(2):417-422.
- [7] Yuan S, Tian M, Cui Y, et al. Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1):573-580.
- [8] Zhang X, Fu J, Zhang Y, et al. A nitrogen functionalized carbon nanotube cathode for highly efficient electrocatalytic generation of H₂O₂ in Electro-Fenton system [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 64(1):116-123.
- [9] Zhou M, Yu Q, Lei L, et al. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57(2):380-387.
- [10] Jia J, Yang J, Liao J, et al. Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes [J]. Water Research, 1999, 33(3):881-884.
- [11] Wang A, Qu J, Ru J, et al. Mineralization of an azo dye Acid

- Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, **65**(3):227-233.
- [12] 王爱民, 曲久辉, 史红星, 等. 活性炭纤维阴极电芬顿反应降解微囊藻毒素研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2005, **26**(9): 1669-1672.
- [13] Harrington T, Pletcher D. The removal of low levels of organics from aqueous solutions using Fe(II) and hydrogen peroxide formed in situ at gas diffusion electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, **146**(8):2983-2989.
- [14] Brillas E, Calpe J C, Casado J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes [J]. *Water Research*, 2000, **34**(8):2253-2262.
- [15] Sires I, Oturan N, Oturan M A, *et al.* Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, **52**(17):5493-5503.
- [16] Pozzo A D, Palma L D, Merli C, *et al.* An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, **35**(4):413-419.
- [17] Rodgers J D, Bunce N J. Electrochemical treatment of 2,4,6-trinitrotoluene and related compounds [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **35**(2):406-410.
- [18] Yuan S, Lu X. Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **118**(1-3):85-92.