

有机电化学与工业

草酸在表面合金电催化剂上还原过程的循环伏安和原位红外反射光谱研究^{*}

陈声培, 黄桃, 张麒, 贡辉, 孙世刚

(厦门大学 化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用自行研制的碳载表面合金电催化材料(Surface alloy/GC)作为研究电极, 通过电化学方法和电化学原位 FTIR 反射光谱等技术, 对该催化剂在电有机合成中的性能进行研究。结果表明: 所研制的 Surface alloy/GC 对草酸的加氢还原表现出很高的电催化活性, 草酸的还原电位为 -0.40 V , 与通常用的阴极铅材料相比, 正移约 600 mV ; 电化学原位 FTIR 反射光谱研究结果指出, 草酸的还原产物主要为乙醛酸, 表明该电极在较低过电位下就能还原草酸生成乙醛酸。

关键词: 草酸; 乙醛酸; 表面合金; 电催化

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2003)02-0091-03

Reduction of Oxalic Acid on Surface Alloy/GC Electrode Studied by Using CV and *in situ* FTIR Spectroscopy

CHEN Sheng-pei, HUANG Tao, ZHANG Qi, GONG Hui, SUN Shi-gang

(State Key Laboratory for Phys. Chem. of the Solid Surface, Dept. of Chem., Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Reduction of oxalic acid on electrode of surface alloy supported on glassy carbon was studied by using cyclic voltammetry and *in situ* FTIR spectroscopy. The results demonstrated that the surface alloy exhibited a high electrocatalytic activity towards oxalic acid reduction. The over potential of oxalic acid reduction was significantly reduced by about 600 mV in comparison with that measured on a Pb cathode that was used industrially for the reduction. The main reduction product identified by using *in situ* FTIR spectroscopy was glyoxylic acid, indicating that the surface alloy/GC electrode exhibited an excellent selectivity for glyoxylic acid in oxalic acid reduction.

Key words: oxalic acid; glyoxylic acid; surface alloy; electrocatalysis

Foundation item: Granted by the science and technology "Gong-Guan" foundation of Xiamen (3502Z2001), the science foundation of Fujian province(E9910003) and national natural science foundation of China (90206039, 20021002)

电有机合成可节约资源和能源、有利于环保, 而且工艺流程短, 产物选择性高, 具有化学合成无可比拟的优势。近 20 年来世界各工业发达国家, 特别是英、美、日、德等国在该领域的开发和应用相当活跃, 专利数大幅度增加, 工业化的实例也越来越多, 其产品大部分是精细化学品。尤其是医药、香料、感光材料、农药等高附加值的精细化工产品的合成更是主

攻方向。电还原草酸制备乙醛酸是精细化工中一个颇受重视的合成体系^[1,2], 得到的乙醛酸为合成应用的重要中间体, 是目前急需开发的 4 种重要产品之一。但就目前草酸电合成乙醛酸工艺而言, 尚存在不少亟待解决的问题, 如电解过程的电流效率和乙醛酸的化学选择性等。作者采用自行研制的表面合金电催化剂作为研究电极, 通过电化学循环伏安

* 收稿日期: 2002-07-11

基金项目: 厦门市科技攻关项目基金资助(3502Z2001); 福建省自然科学基金资助(E9910003); 国家自然科学基金资助(90206039, 20021002)

作者简介: 陈声培(1954-), 男, 福建古田人, 厦门大学副教授、硕士生导师, 主要从事表面电化学、电有机合成、电化学催化和谱学电化学研究, 电话: 0592-2180181; E-mail: shpchen@jingxian.xmu.edu.cn.

法和原位红外反射光谱等技术, 对其在有机电合成中草酸电还原过程的性能进行深入研究。

1 实验

玻碳电极(GC, $\phi = 6.0 \text{ mm}$)采用聚四氟乙烯材料封装制成, 表面用 1~6 号金相砂纸和 5~0.05 μm Al_2O_3 粉抛光并用超声波水浴清洗, 然后在浓度为 0.1 mol/L HClO_4 溶液中通过电化学循环伏安进一步清洁表面。碳载表面合金电催化剂(记为 Surface alloy/GC)采用电化学方法制备参见文献[3]; 辅助电极为铂黑电极; 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。电化学循环伏安测量在 PARC-263A 型恒电位仪(美国 EG&G 公司)上进行, 电位扫描速率恒定为 100 mV/s; 电化学原位 FTIR 反射光谱在配备液氮冷却 MCT-A 型检测器的 Nexus 870 红外仪(Nicolet)上完成。采用多步电位阶跃红外实验程序(TMFTIRS), 即先在参考电位(E_R)采集反射单光束光谱 [$R(E_R)$], 然后电位阶跃至研究电位(E_S)采集反射单光束光谱 [$R(E_S)$], 结果光谱表示为:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_S) - R(E_R)}{R(E_R)}$$

单光束光谱由 50 张干涉图迭加平均, 光谱分辨率为 8 cm^{-1} 。在结果谱图中负向峰代表在 E_S 下产物的生成, 而正向峰则表示该电位下反应物的消耗。电化学实验前先通高纯氮气 10 min 以除去溶液中氧, 测量过程液面始终处于氮气氛围保护。所有实验均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 电化学循环伏安研究结果

图 1 给出 Surface alloy/GC 电极在 $c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 1.0 \text{ mol/L}$ 草酸溶液中的循环伏安曲线, 4 条曲线分别在控制相同电位扫描上限和不同电位扫描下限的条件下获得的。

从图中可见, 在电位负向扫描中, 当电位低于 -0.40 V 时即可观察到较为明显的还原电流, 而且随着电位的继续负扫其还原电流迅速增大; 在随后的电位正向扫描中, 在 -0.10 和 0.30 V 附近出现 2 个氧化电流峰。进一步研究表明, 在负向电位扫描时, 若下限电位越负, 则累积在电极附近的还原产物就越多, 导致出现在随后正向电位扫描中的氧化电流值也越大(见曲线 b, c, d)。以曲线 d 为例, 若与 a 相比则产物的氧化电流显著增大: 在正向电位扫描中 -0.10 和 0.30 V 处的氧化峰值电流, 由原先约为 0.01 和 0.36 mA/cm^2 分别上升至 0.37 和 1.10 mA/cm^2 。此外, 从曲线 c 和 d 还可观察到在 0.30 V 氧化的产物除了在电位继续正向扫描中给出较强的氧化电流外, 在负向电位扫描中亦保持较强氧化

电流。由此可以推知: 在负向扫描电位低于 -0.40 V 时, 草酸已经被还原生成产物, 可由于来不及扩散到溶液本体而造成在电极表面附近的累积, 因此在随后的正向电位扫描中, 这些累积物种必将被氧化而给出氧化电流。

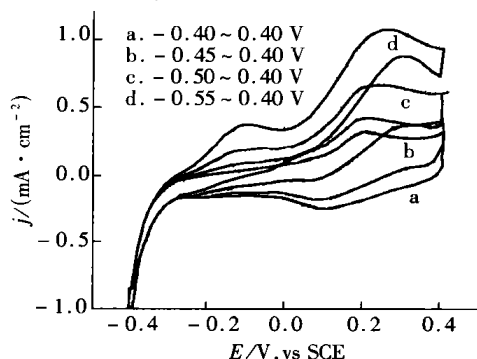


图 1 Surface alloy/GC 在 $c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 1.0 \text{ mol/L}$ 草酸溶液中的循环伏安曲线

为了进一步研究 Surface alloy/GC 电催化还原草酸反应性能, 作者特意设计了如下实验控制程序, 即先在某一电位(如 -0.50 V)电解还原保持一段时间(10 s), 而后再继续进行正向电位扫描至高电位区间, 其结果如图 2 所示。

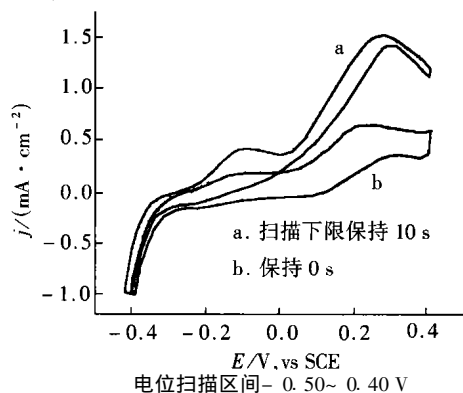


图 2 Surface alloy/GC 在 $c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 1.0 \text{ mol/L}$ 草酸溶液中的循环伏安曲线

显而易见, 曲线 a 的氧化电流已经显著增大, 即正向电位扫描处于 -0.10 和 0.30 V 附近的氧化峰值电流已由 0.17 和 0.65 mA/cm^2 分别上升至 0.41 和 1.53 mA/cm^2 。而在逆向电位扫描中位于 0.30 V 附近的氧化峰值电流也由 0.37 上升至 1.43 mA/cm^2 。综上所述表明 Surface alloy/GC 对草酸具有较高的电催化活性。与工业用铅电极相比, 草酸还原的起始电位已从 -1.0 V 提前至 -0.40 V , 即正移了 600 mV , 这对节约能源具有极其重要的价值。

2.2 电化学原位红外反射光谱研究结果

为了进一步分析草酸在 Surface alloy/GC 电极上电催化还原的产物, 采用电化学原位红外反射光谱技术进行了一系列研究。图 3 给出 $1000 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 的原位红外光谱结果, 参考电位(E_R)设定为 -0.25 V , 研究电位(E_S)从 -0.45 V 逐步改变到

-0.60 V, 图中正向谱峰代表草酸的消耗, 负向谱峰指示产物的生成。

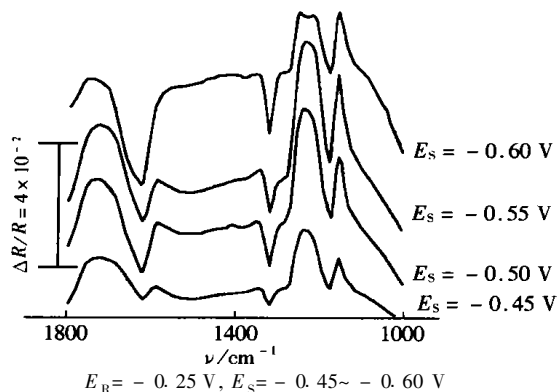


图 3 Surface alloy/GC 在 $c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 1.0 \text{ mol/L}$ 草酸溶液中的原位红外反射光谱

从谱图中可清楚地观察到 3 个正向谱峰, 分别位于 1740 cm^{-1} 附近的包峰, 指认为羧基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动; 1230 cm^{-1} 附近和 1150 cm^{-1} 两峰, 归属于羧基 $\text{C}-\text{O}$ 的反对称与对称伸缩振动的红外吸收, 它们是由于反应过程中草酸消耗所引起。同时, 还可清楚地看到 2 个强的负向谱峰, 位于 1630 和 1320 cm^{-1} 附近, 分别归属于乙醛酸 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动和乙醛酸 $\text{C}-\text{C}$ 的伸缩振动。上述谱峰的吸收强度, 随研究电位 E_s 的变负, 起初均有所增加而后趋于恒定。此外, 位于 1230 cm^{-1} 附近还可看到一个负向的小峰, 归属于乙醛酸 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动, 其谱峰强度也随着研究电位 E_s 的变负而增加。

图 4 给出草酸还原的电化学原位时间分辨红外光谱 (TRFTIR)。参考电位 (E_R) 为 -0.25 V [在此参考电位 (E_R) 所研究的草酸不发生电化学反应], 研究电位 (E_s) 选定在草酸体系已明显发生还原的 -0.60 V 。与图 3 类似, 从谱图中同样可清楚地观察到位于 1730 、 1230 和 1150 cm^{-1} 附近的 3 个正向

谱峰, 以及位于 1630 和 1320 cm^{-1} 附近的 2 个强的负向谱峰。值得指出的是位于 1230 cm^{-1} 附近可观察到一个相当明显的负向峰。上述谱峰的吸收强度, 随着时间的增加有所增加。已知伯醇的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰 ($1100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) 在谱图中并未出现, 因此可证实该反应无乙醇酸生成。

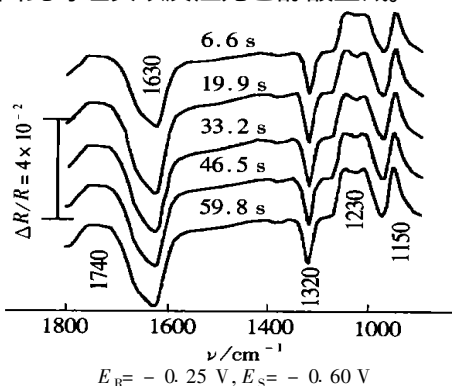


图 4 Surface alloy/GC 在 $c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 1.0 \text{ mol/L}$ 草酸溶液中的时间分辨红外反射光谱

3 结论

所制备的 Surface alloy/GC 对草酸的催化还原有较高的活性: (1) 草酸的起始原电位为 -0.40 V , 远高于常规的铅阴极材料, 表现出较高的电催化活性; (2) 原位 FTIR 反射光谱研究结果证实, 电还原的产物主要以乙醛酸为主, 表明电催化剂具有高的选择性。

参考文献:

- [1] 陈声培, 夏盛清, 孙世刚. Sb-Pb-Pt/GC 电极上草酸还原过程的循环伏安和原位红外反射光谱研究[J]. 精细化工, 2000, 17(增刊): 87-90.
- [2] 陈银生, 张新胜, 胡军, 等. 乙二醛电氧化制备乙醛酸[J]. 电化学, 2000, 6(1): 102-107.
- [3] 陈声培, 张麒, 黄桃, 等. Surface alloy/GC 电催化剂的制备与结构表征[J]. 精细化工, 2003, 20(1): 44-46.

(上接第 90 页)

- [2] Matsuda A, Shinzaki M, Yamaguchi T. 2-Alkynyladenosines: a novel class of selective adenosine A_2 receptor agonists with potent antihypertensive effects[J]. J Med Chem, 1992, 35: 241-252.
- [3] Sagi G, Otvos L, Ikeda S, et al. Synthesis and antiviral activities of 8-alkynyl-, 8-allynyl- and 8-alkyl-2-deoxyadenosine analogues[J]. J Med Chem, 1994, 37: 1307-1311.
- [4] Estep K G, Josef K A. Synthesis and structure activity relationships of 6-heterocyclic substituted purines as inactivation modifiers of cardiac sodium channels[J]. J Med Chem, 1995, 38: 2582-2595.
- [5] Stille J K. Palladium catalyzed coupling of organotin reagents with organic electrophiles[J]. Pure & Appl Chem, 1985, 57: 1771-1780.
- [6] Nair V, Purdy D F. Synthetic approaches to the doubly modified nucleosides: congeners of cordycepin and related 2'-deoxyadenosine[J]. Tetrahedron, 1991, 47: 365-382.
- [7] Nagatsugi F, Uemura K, Sasaki S. 6-Vinylated guanosine as a

- novel cross-linking agent and its versatile synthesis from the 6-O-tosylate by Pd(0)-catalyzed cross-coupling[J]. Tetrahedron Lett, 1995, 36: 421-424.
- [8] Gundersen L L, Bakkestuen A K, Rise F. 6-Halopurines in palladium-catalyzed coupling with organotin and organozinc reagents[J]. Tetrahedron, 1994, 50: 9743-9756.
- [9] Gundersen L L, Langli G, Rise F. Regioselective Pd-mediated coupling between 2, 6-dichloropurines and organometallic reagents[J]. Tetrahedron Lett, 1995, 36: 1945-1948.
- [10] Gundersen L L. Synthesis of purine carbonitriles by Pd(0)-catalyzed coupling of halopurines with Zinc cyanide[J]. Acta Chem Scand, 1996, 50: 58-63.
- [11] 刘福胜, 杨锦宗. 8-R-9-苄基-9H-嘌呤衍生物的合成研究[J]. 精细化工, 2002, 19(4): 189-192.