

草酸电解过程中阴极失活影响因素研究

金玲, 钮东方, 张新胜*, 袁渭康

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:考察了草酸电解还原制乙醛酸过程中铅阴极失活的因素。实验表明, 电解产物乙醛酸在电极表面的吸附量 Γ_R 随着反应的进行不断增大, 电流效率也随之大幅下降。尽管电解后的铅电极表面可能形成草酸铅及氧化铅颗粒, 导致反应物与电极表面接触区域减小, 从而使得反应速率下降, 但仍没有电解液组成变化对电流效率的影响大。而低析氢过电位金属在浓度较低时, 电极表面的沉积对电流效率降低的影响并不显著。

关键词:草酸; 电解还原; 乙醛酸; 阴极失活; 电流效率

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0058-04

Influencing factors of cathode deactivation during electro-reduction of oxalic acid

JIN Ling, NIU Dong-fang, ZHANG Xin-sheng*, YUAN Wei-kang

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The influencing factors of cathode deactivation during electro-reduction of oxalic acid have been studied. The results show that the adsorption of glyoxylic acid on the electrode increases with the time of electro-reduction, causing the great decrease of current efficiency. Although EDS results show that possible lead oxide coating on the electrode surface gives rise to some current efficiency decline, such influence is less than the adsorption of glyoxylic acid. In addition, copper ion with low hydrogen evolution potential has less effect on the current efficiency at low concentration level.

Key words: oxalic acid; electro-reduction; glyoxylic acid; cathode deactivation; current efficiency

有机电还原中阴极失活问题一直是限制电合成工业化的主要原因之一, 主要表现在电化学反应的电流效率随着电解时间的增长而下降。以草酸电解还原制备乙醛酸体系中使用的铅阴极为例^[1], 电解 15 h 后, 铅阴极的电流效率就由最初的 90% 下降到 60% 左右, 同时观察到大量氢气析出, 即使采用分析纯的草酸也是如此, 且电极用硝酸定期清洗亦不能使电极活性恢复到初始状态。

电极失活的现象也存在于其他有机电合成反应中, 如丙酮电解还原生成频那醇二聚反应^[2]; 丙烯腈生成己二腈电还原反应^[3]; 萘和二氯甲烷电解制 1-萘氯^[4]等。产生这种现象的原因有 2 个: 主反应的平衡关系或副反应的发生制约了主反应的进行; 吸附在电极表面的污染物影响了反应的进行。前一种原因是反应本身的特点, 属于内因, 而后一种原因属于抑制电极表面反应的外因。

预测失活体系的表现对决定最优反应时间和活化手段至关重要。笔者以草酸电解还原反应为研究对象, 利用经典失活速率方程分析了乙醛酸在草酸水溶液中电解数据以确定失活常数。这对于在恒电

流电解放大到中试过程中预测和比较反应器性能都是十分有用的。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

恒电流电解实验在带夹套和隔膜的 H-型电解槽中进行, 隔膜选用 CMV 型阳离子膜, 阴极电极为自制带聚四氟乙烯套的纯铅板, 阳极使用大块铅板电极, 电解温度采用 DC-2006 型低温恒温槽(宁波市海曙天仪器厂生产)控制, 电源采用 HYL-A 型恒电流仪(延吉市永恒电化学仪器厂生产); 产物采用 757 痕量极谱仪(瑞士万通中国有限公司生产)脉冲极谱法来分析; 电化学实验数据采集采用瑞士万通 Autolab Potentiostat 30 电化学工作站(Eco Chemie B. V., the Netherlands), 工作电极和对电极均为铅板电极, 参比电极为饱和甘汞电极。草酸, AR, 上海凌峰化学试剂有限公司生产。

1.2 恒电流电解实验

阴、阳极电解液均使用 120 mL 饱和草酸溶液, 电解温度控制在 14.5°C, 电流密度控制在 1 500 A/m²。

收稿日期: 2014-01-09

作者简介: 金玲(1984-), 女, 博士生, 主要从事电合成及添加剂作用的研究, jlg13199143@163.com; 张新胜(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为电化学工程及碳纳米催化剂的研究, 通讯联系人, xszhang@ecust.edu.cn。

每2 h 取样分析。测量前通高纯氮气以除去样品中的溶解氧。

1.3 电化学实验

实验前先用粗砂纸将工作电极表面磨平,14号金相砂纸磨光,最后用50号金相砂纸磨成镜面,电极表面积为 3.14 cm^2 。每次测试前电极槽内通10 min N_2 。

线性扫描伏安实验扫描速度为 5 mV/s ,电解液为 0.5 mol/L 草酸溶液、 0.5 mol/L 乙醛酸溶液以及二者的混合溶液。利用双阶跃计时电量法将电极电位从起始电位 0 V 变到第2个电位 -1 V (正向阶跃),并保持一定时间($\tau = 10\text{ s}$)后又回到起始电位(反向阶跃)。所有测试均在室温下进行。

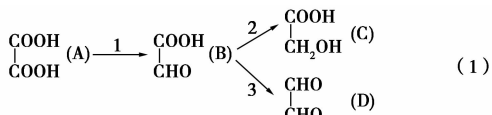
1.4 铜离子的测定

采用微分脉冲极谱法分析溶液中 Cu^{2+} 离子的浓度。底液用 10 mL 待测水+ 0.5 mL 醋酸缓冲液($\text{pH} = 4.6$)+ 0.1 mL 3 mol/L KCl ,工作电极为悬汞电极,参比电极为 $\text{Ag/AgCl/KCl}(3\text{ mol/L})$, Cu^{2+} 峰电位在 -0.42 V 附近。

2 结果与讨论

2.1 草酸电解失活过程

草酸的电还原反应是一个连串平行反应,总的反应方程式如下:

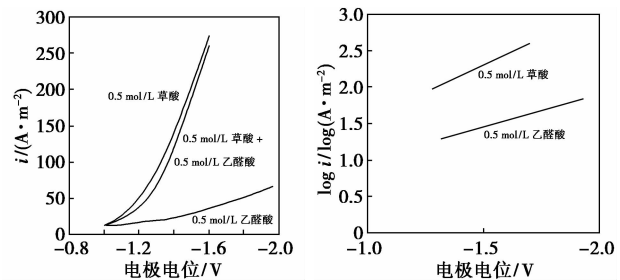


14.5°C 时,铅阴极在草酸电解还原体系中的线性极化曲线如图1(a)所示,草酸溶液和草酸与乙醛酸的混合溶液均在 -1.1 V 以后出现较大的还原电流,而乙醛酸溶液则在 -1.4 V 以后才出现明显的还原电流,这说明草酸电还原产物主要为乙醛酸,而乙醛酸的转化过程则相对要困难的多^[1]。在半对数坐标图中,草酸溶液和乙醛酸溶液极化曲线的斜率相差不大。根据塔菲尔公式(2)可知^[5],2种电极反应的传递系数应十分接近,相差无几。但草酸溶

液极化曲线的Y轴截距比乙醛酸溶液大的多,同样根据式(2)可知,草酸溶液的交换电流密度 i^0 比乙醛酸溶液大。由电极反应速率常数的计算式(3)可知,草酸的电极反应速度常数远大于乙醛酸,因此在研究草酸电解还原反应时可忽略乙醛酸的连串副反应,只需考虑草酸还原生成乙醛酸的主反应。

$$\eta_c = - (2.3RT/\alpha nF) \lg i^0 + (2.3RT/\alpha nF) \lg i \quad (2)$$

$$K = (i^0/nFc_{\text{H}^+}) \exp[(\alpha nF/RT)(\varphi_{\text{平}} - \varphi_{\text{平}}^0)] \quad (3)$$



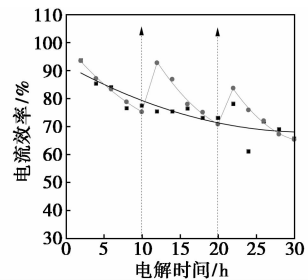
(a) 极化电流 i 与电极电位的关系

(b) $\log i$ 与电极电位的关系

图1 草酸和乙醛酸溶液在铅阴极上的极化曲线图

2.2 乙醛酸浓度对电解失活的影响

根据极化曲线的结果,草酸电解还原反应中乙醛酸是主要产物,其连串副反应产物乙醇酸和乙二醛的量很少,并且有文献指出产物乙醛酸可能是引起阴极电极失活的原因^[6],因此需考察主产物乙醛酸对反应的影响。在H型电解槽中进行的电解实验结果表明,在电流密度为 1500 A/m^2 ,阴极使用纯度为 99.99% 的铅电极时,在电解初期电流效率能



■—隔10 h 换电极; ●—隔10 h 换电解液

图2 定期更换电极和电解液的电解结果

(上接第57页)

- [5] Pan Y, Xiao H, Zhao G, et al. Antimicrobial and thermal-responsive layer-by-layer assembly based on ionic-modified guanidine polymer and PVA[J]. Polymer Bulletin, 2008, 61(5): 541-551.
- [6] 朱云倩, 韦藤幼, 潘远凤, 等. 碱性白土的葡萄糖酸表面改性及其表征[J]. 非金属矿, 2012, 35(1): 1-3.
- [7] 李浩, 韦藤幼, 潘远凤, 等. 改进纳米葡萄糖酸白土的制备及其表征[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013, 3: 36-39.

- [8] GB/T 1040.3—2006. 塑料拉伸性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

- [9] GB/T 21510—2008. 纳米无机材料抗菌性能检测方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

- [10] Qian L, Xiao H, Zhao G, et al. Synthesis of modified guanidine-based polymers and their antimicrobial activities revealed by AFM and CLSM[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(6): 1895-1901. ■

够达 90% 以上。但随着时间延长, 电流效率会逐渐降低, 为了比较电解液和电极的变化对反应结果的影响, 分别每隔 10 h 更换新鲜电解液和电极表面, 电解实验的结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 在定期更换电解液后, 电流效率会有短暂的恢复, 但随即就会迅速降至和前 10 h 一样甚至更低, 这说明电解液对反应结果有影响但并非唯一影响因素。通过定期更新电极表面发现电流效率不会像更换电解液那样有短暂恢复, 而是一直呈现下降趋势, 但下降的幅度却较为平缓, 这说明电解液组成变化比电极表面变化对电流效率的影响严重。

电解液组成变化对电流效率的影响是由于电解液中某种物质在电极表面的吸附导致电极活性中心被覆盖, 从而导致电流效率的下降。含有不同浓度乙醛酸的草酸溶液双电位阶跃的计时库仑图如图 3 所示, 相应地, Q 随 $t^{1/2}$ 变化关系 Anson 图如图 4 所示。从图 3 中可以得到不同乙醛酸浓度下的电量-时间关系曲线, 并根据式 (4) 得到图 4 中上半部分正向阶跃的 $Q_f \sim t^{1/2}$ 曲线。

$$Q_f = 2nFACD^{1/2}t^{1/2}\pi^{1/2} + Q_{dl} + nFA\Gamma_0 \quad (4)$$

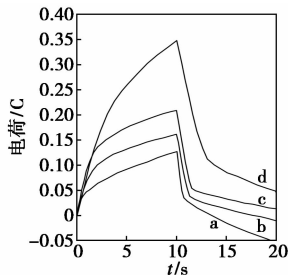


图 3 草酸溶液中双电位阶跃的计时库仑响应曲线

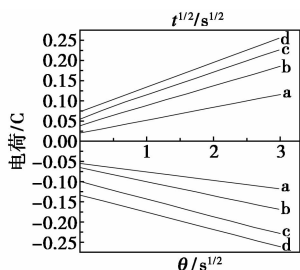


图 4 相应的 Q 随 $t^{1/2}$ 的变化关系

图 4 中下半部分反向阶跃的 $Q_r \sim \theta$ 曲线由式 (5) 得到:

$$Q_r = 2nFACD^{1/2}\pi^{1/2}[\tau^{1/2} + (t - \tau)^{1/2} - t^{1/2}] + Q_{dl} + nFA\Gamma_R \quad (5)$$

式中, 法拉第常数 F 取 96485 C/mol ; n 为电极反应的电子转移数; A 为电极反应面积, cm^2 ; C 为反应产

物的主体浓度, mol/L ; D 为反应产物的扩散常数, cm^{-2}/s ; t 是电位阶跃时间, s ; τ 是正向阶跃转变到反向阶跃的时间, s ; Γ 为反应物的表面剩余量, mol/cm^2 ; Q_{dl} 是双电层充电电容, F ; Q_f 和 Q_r 分别为正向阶跃和反向阶跃的总电荷量, C 。

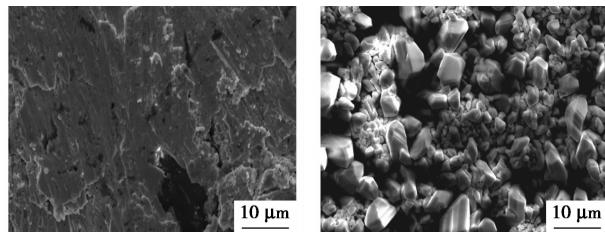
从图 4 可以看出, 正阶跃的电量 Q_f 和反阶跃的电量 Q_r 与 $t^{1/2}$ 呈良好的线性关系, 而正向阶跃的斜率明显较大, 截距很小, 这说明还原反应的产物在电极表面上存在着吸附。

另外, 从图 4 中也可以看出, 随着乙醛酸浓度的增加, 正向阶跃和反向阶跃直线的截距相差的越来越大, 且两直线的斜率 (绝对值) 差距比起新鲜电极表面也是越来越大。可见此时产物乙醛酸的吸附量 Γ_R 较大, 随乙醛酸浓度的增加, 其在电极表面的吸附也越来越严重, 制约了草酸的还原反应。

2.3 电极表面对电解失活的影响

单次电解含 40 g/L 乙醛酸的电解液 12 h 后待乙醛酸质量浓度达到 70 g/L 时结束电解, 此电解过程循环多次, 电极连续使用。在电极使用初始阶段, 虽然电解液中乙醛酸质量浓度达到 40 g/L , 但电流效率一度达到 80% , 而当电极连续使用超过 60 h 后, 电流效率就停留在 $50\% \sim 60\%$ 之间。这说明在长时间电解过程中, 尤其是对于连续开车的工业过程, 电极自身的变化是影响电流效率的一个不可忽视的因素。一般来讲, 一个总电极反应包含着一系列影响溶液中溶解的氧化物 O 转化为还原态形式 R 的步骤, 诸如物质从本体溶液传递到电极表面, 电极表面上的电子转移以及反应产物从电极表面脱附扩散到本体溶液中。电子转移的过程最终是在电极表面进行的, 因此电极表面的性质变化直接影响着电极反应的进行。

扫描电子显微镜 (SEM) 对反应前和反应后的铅电极表面考察的结果如图 5 所示, 其中图 5 (a) 是打磨后的新鲜铅电极表面。



(a) 反应前 (b) 反应 12 h 后

图 5 反应前后铅电极表面 SEM 图

从图 5 中可以看出, 此时电极表面较为平整, 没

有其他物质吸附。图5(b)是在去离子水配制的草酸溶液中电解12 h后的电极表面,从图中可以明显观察到电极表面有一层大大小小的形状不规则的颗粒附着。根据能谱(EDS)对电极表面物质的分析得知,电解之后铅电极表面增加了C、O元素,碳氧摩尔比为0.2,此比例小于草酸铅分子中碳氧摩尔比,可能同时存在氧化铅物质。其表面颗粒形状与已报道的硫酸铅和氧化铅相似^[7-8],因此判断电解过后的铅电极表面被电解过程中形成的一些草酸铅及氧化铅颗粒覆盖,导致反应物与电极表面接触区域减小,从而使得反应速率下降,另一方面是表面变成非纯铅电极导致析氢过电位的下降,析氢反应变得剧烈从而使得目标反应的电流效率下降。

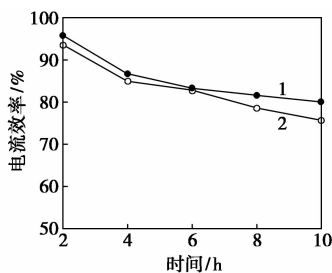
2.4 杂质离子对电解失活的影响

低氢过电位金属沉积在电极表面会加剧析氢副反应,从而导致反应电流效率下降^[9]。而通过原子吸收光谱发现,在原料液中析氢过电位较低金属离子主要为铁离子和铜离子^[10]。强酸性条件下,由于铁元素在金属活动性顺序表中排在氢前,认为铁离子很难在电极表面还原,所以铜离子对阴极电极失活的影响成为主要考察对象。

去离子水的电导率为0.002 39 mS/cm,自来水的电导率为0.557 mS/cm,如表1所示,可见自来水中导电离子数远多于去离子水。另外从表1中可以看出,自来水中 Cu^{2+} 的质量浓度比去离子水中的多53.543 $\mu\text{g/L}$,是去离子水中的5.44倍。理论上使用自来水作溶剂的电解液要比使用去离子水作溶剂的电解液电流效率要低,但实际电解结果显示二者相差不多,如图6所示。

表1 铜离子在去离子水和自来水中的含量

溶剂	电导率/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	铜离子质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
去离子水	0.00239	12.059
自来水	0.557	65.602



1—去离子水配制;2—自来水配制

图6 不同溶剂配制的电解液的电解结果

从图6中可以看出,电解10 h后,去离子水配制的草酸溶液的电流效率比自来水配制的草酸溶液电流效率最多高出不到十个百分点,并且在电解初期2种电解液的电流效率十分接近,这说明铜离子在质量浓度较低的情况下对电流效率的降低影响并不显著,低析氢过电位金属的沉积并不是电流效率下降的主要原因,在浓度较低的情况下,杂质离子的影响可忽略不计。

3 结论

通过电解实验发现电流效率随电解的进行而降低的主要原因是由于电解液组成的变化,产物乙醛酸浓度的增大降低草酸还原反应速率,降低电流效率。通过双电位阶跃实验证实了乙醛酸在电极上的吸附。长时间电解后铅电极表面会生成一层致密的草酸铅和氧化铅的类似晶体吸附物,使电极反应区域变小,从而影响了还原主反应的电流效率。当阴极液中存在低浓度 Cu^{2+} 情况下,杂质离子的影响可忽略不计。

参考文献

- [1] Goodridge F, Lister K, Plimley R, *et al.* Scale-up studies of the electrolytic reduction of oxalic to glyoxylic acid[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1980, 10(1): 55 - 60.
- [2] Kimura M, Kobayashi K, Yamamoto Y, *et al.* Electrooxidative pinacol-type rearrangement of β -hydroxy sulfides. Efficient cleavage mediated by chloride ion oxidation [J]. *Tetrahedron*, 1996, 52(12): 4303 - 4310.
- [3] Danly D. Adiponitrile via improved ehd [J]. *Hydrocarbon Processing*, 1981, 60(4): 161 - 164.
- [4] Carl H Hamann, Andrew Hammett, Vielstich W. *Electrochemistry* [M]. Weinheim: Wiley-VCH, Verlag GmbH, 1998.
- [5] 查全性. 电极过程动力学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [6] Scott K. Electrolytic reduction of oxalic acid to glyoxylic acid: A problem electrode of deactivation [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 1986, 64(a): 266 - 272.
- [7] Paleska I, Pruszkowska-Drachal R, Kotowski J, *et al.* Electrochemical behavior of lead alloys in sulfuric and phosphoric acid solutions [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 113(2): 308 - 317.
- [8] Li L, Fleischmann M, Peter L. Microelectrode studies of lead-acid battery electrochemistry [J]. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(3): 459 - 474.
- [9] Zhu J, Zhou Y, Gao C. Influence of surfactants on electrochemical behavior of zinc electrodes in alkaline solution [J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 72(2): 231 - 235.
- [10] 周杨柳, 张新胜, 戴迎春, 等. 有机电合成电极活化剂的研究 [J]. *化学进展*, 2002, 14(2): 121 - 125. ■