

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: B200425050

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

乙醛酸电合成的催化剂制备和原位红外反射光谱研究

Electrosynthesis of Glyoxylic Acid: Catalyst Preparation and

in situ FTIR Spectroscopic Studies

黄 桃

指导教师姓名: 孙世刚 教 授

陈声培 副教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2007 年 07 月

论文答辩时间: 2007 年 07 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 07 月

**Electrosynthesis of Glyoxylic Acid: Catalyst Preparation and
in situ FTIR Spectroscopic Studies**



A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor Philosophy

By

Huang Tao

This work was carried out under the supervision of

Prof. Dr. Sun Shi-Gang

Associate Prof. Chen Sheng-Pei

at

Department of Chemistry, Xiamen University

July 2007

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论.....	1
1-1 有机电合成简介	1
1-2 乙醛酸合成介绍	4
1-3 乙醛酸检测方法综述	9
1-4 草酸电催化还原和乙二醛电催化氧化合成乙醛酸反应过程研究.....	16
1-5 微反应器和 MEMS 微细加工技术	17
1-6 本论文研究目的和计划.....	26
参考文献	27
第二章 实验、方法与仪器	42
2-1 试剂与溶液.....	42
2-2 电极.....	43
2-3 电化学实验.....	43
2-4 电化学原位红外反射光谱实验.....	43
2-5 离子色谱实验.....	47
2-6 场发射扫描电镜技术.....	49
2-7 微反应器的设计与加工 (MEMS 技术)	50
参考文献	54
第三章 离子色谱电导检测技术在乙醛酸和丁二酸电合成过程中的快 速检测分析	56
3-1 离子色谱在草酸选择性电还原合成乙醛酸体系中的应用.....	56
3-2 离子色谱电导检测技术在乙二醛电氧化合成乙醛酸中的应用.....	68

3-3 离子色谱在电还原马来酸合成丁二酸体系中的应用.....	78
3-4 本章小结.....	81
参考文献	82
第四章 草酸电催化还原和乙二醛电催化氧化过程的原位红外反射光谱研究	84
4-1 草酸电催化还原过程的电化学原位红外反射光谱研究	84
4-2 乙二醛选择性电氧化过程的电化学原位红外反射光谱研究	95
4-3 本章小结	103
参考文献	105
第五章 草酸电还原合成乙醛酸催化剂的制备、表征和性能	106
5-1 电化学 CV 法制备 Pb, Pt-Pb, Bi-Pb 电催化剂、SEM 表征及对草酸电还原催化活性研究	106
5-2 玻碳载 Pb, Pt-Pb, Bi-Pb 电催化剂电化学恒电流法制备、SEM 表征及对草酸电还原的催化活性研究	119
5-3 草酸电还原制备乙醛酸中 Pd-Pb 催化剂的恒电流制备、表征及性能研究	126
5-4 本章小结	129
参考文献	130
第六章 乙二醛电氧化制备乙醛酸催化剂的制备、表征和性能	131
6-1 Pb-Pd 电催化剂的制备与形貌表征	131
6-2 Pb-Pd 电催化剂对乙二醛电氧化催化活性研究	133
6-3 Pd/GC、Pb/GC 和不同比例 Pb-Pd/GC 电催化剂的制备与表征	137
6-4 Pd/GC、Pb/GC 以及不同比例 Pb-Pd/GC 对乙二醛选择性电氧化催化活性研究	141
6-5 本章小结	145

参考文献	147
第七章 微反应器的设计与思考	148
结论	154
作者攻读博士学位期间的主要论文与成果.....	159
致谢.....	162

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1-1 The brief introduction of organic electrosynthesis	1
1-2 Introduction of the synthesis of glyoxylic acid.....	4
1-3 Review of detecting method for glyoxylic acid	9
1-4 The development in the reaction of electroreduction oxalic acid and electrooxidation glyoxal	16
1-5 Microreactor and MEMS microfabrication technology	17
1-6 Research objectives and plans of this dissertation	26
References	27
Chapter 2 Experiments and instruments	42
2-1 Reagents	42
2-2 Electrodes	43
2-3 Electrochemical experiment	43
2-4 Electrochemical <i>in situ</i> FTIR reflection spectroscopy	43
2-5 Experiment of ion chromatography	47
2-6 Field emission scanning electron microscopy	49
2-7 Design and process of microreactor.....	50
References	54
Chapter 3 Ion chromatography technology for the speedy determination and analysis in organic electrosynthesis	

of glyoxylic acid and succinic acid	56
3-1 Application of ion chromatography in the selective electroreduction of oxalic acid into glyoxylic acid	56
3-2 Application of ion chromatography in the selective electrooxidation of glyoxal into glyoxylic acid	68
3-3 Application of ion chromatography in electroreduction maleic acid to synthesis succinic acid	78
3-4 Summary	81
References	82
Chapter 4 <i>In situ</i> FTIR reflection spectroscopic studies of electroreduction of oxalic acid and electrooxidation of glyoxal	84
4-1 <i>In situ</i> FTIR reflection spectroscopic studies of electroreduction of oxalic acid	84
4-2 <i>In situ</i> FTIR reflection spectroscopic studies of electrooxidation of glyoxal	95
4-3 Summary	103
References	105
Chapter 5 Preparation, characterization and properties of electrocatalysts for electroreduction oxalic acid to synthesis glyoxylic acid	106
5-1 SEM characterization and properties of electroreduction oxalic acid of Pb, Pt-Pb, Bi-Pb electrocatalysts prepared by CV	106
5-2 SEM characterization and properties of Pb, Pt-Pb, Bi-Pb electrocatalysts	

prepared by CP119
5-3 Characterization and properties for electroreduction oxalic acid of Pd-Pb/GC prepared by CP126
5-4 Summary129
References.....130

Chapter 6 Preparation, characterization and properties of electrocatalysts for electrooxidation glyoxal into glyoxylic acid131
6-1 Preparation and characterization of Pb-Pd electrocatalysts131
6-2 Electrocatalytic properties of Pb-Pd for the electrooxidation of glyoxal 133
6-3 Preparation and characterization of Pd/GC, Pb/GC and different ratio Pb-Pd/GC electrocatalysts137
6-4 Electrocatalytic properties of Pd/GC, Pb/GC and different ratio Pb-Pd/GC for the selective electrooxidation of glyoxal141
6-5 Summary.....145
References147

Chapter 7 Design and thinking about microreactor148

Conclusions154

Publication list159

Acknowledgements.....162

摘 要

乙醛酸是一种重要的精细化工产品，分子中同时含有醛基和羧基，可与多种化合物发生缩合反应，广泛应用于合成香料、医药、农药、化妆品、油漆、皮革、造纸等工业。乙醛酸可由多种方法合成，其中电合成法用电子作为氧化剂或还原剂，减少污染，降低能源和原材料消耗，具有其它方法无法比拟的优越性。一般采用两种电合成法：草酸电还原法和乙二醛电氧化法。电合成乙醛酸得到广泛关注，具有原料价廉易得、流程简单、副产物少、产品容易分离、产品质量高、反应条件温和，以及无“三废”污染等特点。本文针对乙醛酸电合成中的催化剂和反应过程与机理两个关键科学问题，开展系统深入的研究，取得以下重要结果：

1. 发展离子色谱电导检测技术，成功地应用于乙醛酸电合成过程中电解液所含物种的定性与定量检测。电合成乙醛酸的电解液中可能存在乙醇酸、乙醛酸、乙二醛和草酸等物种，由于它们的分子结构极为相似，给分离和检测带来困难。运用我们发展的离子色谱电导检测技术获得的结果有：（i）在草酸电还原合成乙醛酸反应中，电解液主要含乙醇酸、乙醛酸和草酸。选用 $4.8 \text{ mM NaHCO}_3 + 6.0 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ 为洗脱液，虽可实现对草酸定量检测，但此时乙醇酸与乙醛酸的谱峰部分重叠；通过改变洗脱液的浓度，即以 $0.40 \text{ mM NaHCO}_3 + 0.50 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ 为洗脱液，可改善乙醇酸和乙醛酸两者的分离度，实现同时对乙醇酸和乙醛酸的检测。（ii）在乙二醛电氧化制备乙醛酸中，电解液主要物种有乙醛酸、草酸和乙二醛。以 $4.8 \text{ mM NaHCO}_3 + 6.0 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ 为洗脱液，可以对乙醛酸和草酸同时进行检测与分析。而乙二醛为中性分子，在离子色谱电导检测中是无法直接进行检测的。但本文巧妙选择 $2.0 \text{ mM NaOH} + 0.05 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ 碱性溶液为洗脱液，结果意外发现乙二醛在色谱柱中经碱催化发生坎尼查罗反应生成乙醇酸，从而实现通过离子色谱电导检测技术对乙二醛的检测与分析。

2. 运用电化学原位红外反射光谱，在分子水平上研究乙醛酸电合成的反应过程与机理。关于草酸电还原和乙二醛电氧化反应过程的深入认识，可为反应条件的选择、催化剂的研制等提供依据，因此具有重要的指导意义。在草酸电还原制备乙醛酸和乙二醛电氧化合成乙醛酸反应过程进行中，红外光谱可原位检测各种中间体、产物和跟踪反应历程等，使电催化的研究深入到分子水平，为反应机理研究提供直接的实验依据。（i）运用多步电位阶跃、单次电位改变和时间分

辨傅立叶变换红外反射光谱,研究了草酸在本体铅电极和 nano-Pb/GC 电催化剂还原过程中,草酸、乙醛酸和乙醇酸各主要官能团振动吸收谱峰的产生与变化。发现草酸在 nano-Pb/GC 电极上电还原的还原电位与其在本体 Pb 电极上相比正移。另外时间分辨红外光谱结果显示:在 nano-Pb/GC 电极上检测到乙醛酸生成的时间比在本体 Pb 电极上短。红外光谱研究结果表明 nano-Pb/GC 具有比本体 Pb 电极更好的电催化活性。(ii) 多步电位阶跃红外反射光谱研究了乙二醛在 Pd/GC、Pb/GC 和 Pb-Pd/GC 电极上电氧化过程红外吸收谱峰的变化。研究结果指出起始氧化电位顺序为: Pb-Pd/GC (0.95V) < Pd/GC (1.00V) < Pb/GC (1.15V), 说明 Pb-Pd/GC 催化剂比单金属催化剂 (Pd/GC 或 Pb/GC) 具有更好的催化活性。

3. 采用电沉积法制备了多种 Pb 基金属电催化剂。电极不仅是实施电子转移的场所,而且作为催化剂参与电化学反应。因此寻找对体系电催化性能较好的电催化剂是至关重要的课题。(i) 针对草酸电还原合成乙醛酸中的电极材料进行研究,采用循环伏安法、计时电位法和电位阶跃法制备了 Pb/GC、Bi-Pb/GC、Pt-Pb/GC 和 Pd-Pb/GC 电催化剂,运用场发射扫描电镜对电催化剂形貌进行表征,研究了各个电催化剂对草酸电还原的催化活性。研究结果表明:计时电位法制备的纳米 Pb/GC 比本体 Pb 的催化活性高;Pt-Pb/GC 对草酸电还原不具有催化活性;而 Pd-Pb/GC 比 Pb/GC 对乙醛酸的选择性略好。(ii) 对于乙二醛选择性电氧化制备乙醛酸,采用循环伏安法制备了 Pb/GC、Pd/GC 和不同比例的 Pb-Pd/GC 电催化剂,研究各个电催化剂对乙二醛电氧化的催化活性。这些电催化剂对乙醛酸的选择性均很高,在 89~95%;而在乙二醛转化率方面,Pb-Pd/GC 比 Pb/GC 和 Pd/GC 高。即二元 Pb-Pd 电催化剂比单金属 Pd 或 Pb 的催化活性好。

4. 设计电化学流动微反应器,并采用 MEMS 技术制备了不同尺度的微电极阵列,开展了前期的研究。20 世纪 90 年代中期微反应器技术兴起以来,微结构反应器已被应用于液相反应、气-液反应、光化学与电化学、气相反应等中。已经有利用微反应器进行药物和精细化学品合成的产业化实例。微反应器本身的特点和优点,以及所取得的研究成果均显示出微反应器在精细化工领域的巨大应用价值。本文针对乙醛酸电合成的特点,设计并利用 MEMS 技术研制梳齿状微电极阵列和相应的微型流动反应器,开展了初步的研究工作。

关键词: 乙醛酸, 离子色谱, 原位红外反射光谱, 微反应器

Abstract

Glyoxylic acid, HOOC-CHO, is an important fine chemical. The molecule contains aldehyde and carboxyl that can react with many compounds by reduction reaction. It can be widely used in the synthesis of perfumery, medicine, pesticide, cosmetic, paint, leather, papermaking and so on. There are many ways to synthesis glyoxylic acid. Among them the electrosynthesis method which employs electron as oxidant or reductant, can significantly reduce pollution. It can also decrease energy and raw material consumption. So this kind of synthesis method shows huge advantages. There are mainly two kinds of electrosynthesis methods: electroreduction oxalic acid and selective electrooxidation glyoxal. The electrosynthesis of glyoxylic acid with non-expensive raw material, simple process, little byproduct, easy separation products, high quality, mild reaction conditions, and no "three wastes" pollution characteristics, has attracted wide attention. This work was mainly aimed at the systemic and in-depth studies of electrocatalysts and reaction process and mechanism, two key scientific issues in the electrosynthesis of glyoxylic acid. The following important results have been obtained.

1. Based on ion chromatography technology, we have developed a new method that combines ion chromatography with a conductivity detector to separate and determine the substances of glycolic acid, glyoxylic acid, glyoxal and oxalic acid. The method was applied for the first time in quantitative determination of substances involved in the electrosynthesis of glyoxylic acid. In the synthesis of glyoxylic acid, the main species existing in the electrolyte is glycolic acid, glyoxylic acid, glyoxal and oxalic acid. Since the structures of these four substances are similar, quantitative and qualitative analysis are often difficult to achieve simultaneously. The existing methods and techniques for the analysis of these four substances are not satisfactory. Each method may have one or more disadvantages. With the newly developed method, we have achieved: (i) In the process of electroreduction oxalic acid to glyoxylic acid, the main species existing in the electrolyte are glycolic acid (byproduct), glyoxylic acid (main product) and oxalic acid (reactant). When 4.8 mM NaHCO₃ +

6.0 mM Na_2CO_3 was the eluent, the peak of oxalic acid was well separated from the others in addition to glycolic acid together with glyoxylic acid. The standard calibration equation can be obtained from the detection of the standard solutions under the same experimental conditions. So, quantitative determination of oxalic acid has been achieved. The overlap of peaks for glycolic acid and glyoxylic acid arises difficulties for qualitative and quantitative analysis of them. Fortunately, changing the concentration of the eluent, that is, using 0.40 mM NaHCO_3 + 0.50 mM Na_2CO_3 as the eluent, glycolic acid and glyoxylic acid can be completely separated and simultaneously detected; (ii) In the process of electrooxidation of glyoxal, the electrolyte mainly contains glyoxylic acid (main product), oxalic acid (byproduct) and glyoxal (reactant). Selecting 4.8 mM NaHCO_3 + 6.0 mM Na_2CO_3 as the eluent, glyoxylic acid and oxalic acid can be simultaneously detected. For glyoxal, it is a neutral molecule, not existing in the form of an ion. According to the detecting principle of ion chromatography with conductivity detector, the substance of glyoxal could not be directly detected. However, glyoxal is an active molecule that can be easily converted to glycolic acid by catalyst of strong base such as sodium hydroxide. So we skillfully select 2.0 mM NaOH + 0.05 mM Na_2CO_3 alkaline solution as the eluent. We discover that there is a strong peak in the ion chromatogram. Its retention time just coincided with that of glycolic acid. With this discovery, the quantitative determination of glyoxal has been done.

2. Study of the reaction process and mechanism of electrosynthesis glyoxylic acid at molecular level using electrochemical *in situ* FTIR spectroscopy. There are few reports about the reaction mechanism study for electroreduction oxalic acid and electrooxidation glyoxal. Electrochemical *in situ* FTIR spectroscopy was applied for the investigation of electroreduction oxalic acid and electrocatalytic oxidation of glyoxal into glyoxylic acid at molecular level. It is significant to understand the reaction process and provide direct experimental evidence for reaction mechanism of electroreduction oxalic acid and electrooxidation glyoxal. (i) MSFTIRs, SPAFTIRs and TRFTIRs were used to study the electroreduction of oxalic acid on bulk and nano-Pb/GC electrodes. The results of MSFTIRs and SPAFTIRs demonstrate that the

redox potential for the electroreduction oxalic acid on nano-Pb/GC is more positive than that on bulk Pb electrode. And the results of TRFTIRs illustrate that the time to detection of glyoxylic acid production on nano-Pb/GC is shorter than on bulk Pb electrode. So, it can be concluded that nano-Pb/GC exhibits higher electrocatalytic activity than bulk Pb electrode. (ii) MSFTIR spectroscopy was applied to study the process of electrooxidation glyoxal on Pd/GC, Pb/GC and Pb-Pd/GC electrodes. The results demonstrated an order of the initial oxidation potential for glyoxal is Pb-Pd/GC (0.95V) < Pd/GC (1.00V) < Pb/GC (1.15V). It illustrates Pb-Pd/GC binary electrocatalyst has better catalytic activity than mono-metal electrocatalyst (Pd/GC or Pb/GC).

3. Preparation of various Pb-based metal electrocatalysts by electrochemical method. As we all know, electrode is a media for electronic transfer, and also a catalyst reacting with species involved in reaction, is important for electrochemical reaction. So it is essential to search and prepare electrocatalysts with high catalytic performance. We have done: (i) In the reaction of electroreduction oxalic acid, cyclic voltammetry, chronopotentiometry and potential step were used to prepare Pb/GC, Bi-Pb/GC, Pt-Pb/GC and Pd-Pb/GC electrocatalysts. The field emission scanning electron microscopy was applied to character the morphologies of each electrocatalyst. The catalytic activities for electroreduction oxalic acid of every electrocatalysts were studied by chronopotentiometry and ion chromatography. The catalytic activity of nano-Pb/GC prepared by chronopotentiometry is higher than that of bulk Pb electrode. Pt-Pb/GC has not catalytic activity for electroreduction oxalic acid. The selectivity towards glyoxylic acid for Pd-Pb/GC is slightly better than that for Pb/GC electrode. (ii) For the selective electrooxidation glyoxal, cyclic voltammetry was used to prepare Pb/GC, Pd/GC and Pb-Pd/GC electrocatalysts of different composition. The catalytic activities of various electrocatalysts for electrooxidation glyoxal were studied. These electrocatalysts for the selectivity towards glyoxylic acid are very high in 89~95%. But about the conversion of glyoxal, Pb-Pd/GC is better than Pb/GC or Pd/GC. So it can be concluded that the catalytic activity of the binary metal electrocatalyst Pb-Pd/GC is better than mono-metal

catalysts (Pd/GC or Pb/GC).

4. Design of a flow electrochemical microreactor, and fabricate an array of microelectrode with different scale by MEMS technology, and carry out preliminary relevant study. Since the rise of microreactor technology in mid-1990s, it has been successfully applied to many liquid reactions, gas-liquid reactions, photochemistry, electrochemistry, gas reactions and so on. Microreactor has been industrially used for drugs and fine chemicals synthesis. It shows huge value in the field of fine chemicals because of its own characteristics and advantages. According to the characteristics of glyoxylic acid synthesis, we use MEMS technology to prepare comb-microelectrode array and fabricate the corresponding flow microreactor. A relevant preliminary study has been carried out.

Key words: glyoxylic acid, ion chromatography, *in situ* FTIRs, microreactor

第一章 绪 论

§ 1-1 有机电合成简介

§ 1-1-1 有机电合成发展简介^[1]

以电化学方法合成有机化合物称为有机电合成，是一门涉及电化学、有机合成及化学工程的交叉学科，有机电合成被称为“古老的方法，崭新的技术”。

1791年格而华那（Galvani）所做的有名的格艾尔试验奠定了电化学的基础。随着对化学反应过程中能量与传输实质的深入研究与认识，电化学已逐渐成为化学学科的重要研究领域和综合性技术，同时也推动了化学合成、化学电源、有色冶金、电镀及检测控制等行业的飞速发展。

有机电合成的研究始于19世纪初期，雷诺尔德（Rheinold）和欧曼（Erman）发现电子是一种强有力的氧化剂和还原剂，那时他们就已经用醇稀溶液进行电解反应的研究。

1834年英国科学家法拉第（M. Faraday）电解醋酸盐水溶液时制得了乙烷和乙烯的化合物。

1849年柯尔贝（H. Kolbe）研究了各种羧酸溶液的电解反应，电解戊酸溶液制得正辛烷。后来发现一系列脂肪酸都可以通过电解脱羧生成较长链的烃，这种反应可写成通式为：



此反应是近代被称为“柯尔贝（Kolbe）反应”的著名有机电解反应。它被用于从短链脂肪酸合成长链烃，是最早实现工业化的有机电合成反应。柯尔贝在法拉第工作的基础上，做出了重大发现，创立了有机电解反应的基本理论。

在随后的100多年里，由于对有机电动力学了解甚少，有机电合成一直处于实验室水平。这段时间的研究主要集中于那些普通化学反应难以合成，只有借助于电合成才可以实现的精细化工有机化学品的电合成反应。

20世纪30年代，有几个有机电合成反应在工业上得到了应用，其中包括硝基苯电还原制苯胺、葡萄糖电还原制山梨醇和甘露糖醇等。但是不久由于催化加氢技术的成熟，使得这些电合成方法失去了竞争力。

1940年以后，电子装置以及电极过程动力学研究的发展，推动了有机电动力学研究的步伐。但由于其复杂性和技术上仍不成熟，特别是有机催化合成随石

油化工迅速发展的竞争，使有机电合成技术发展遭受了挫折。

直到20世纪60年代中期，随着各种化学研究方法的出现、新型电极材料和隔膜材料及电化学反应器的推出，推动了有机电合成技术的研究及其工业化步伐，有机电合成取得实质性进展。1961年美国化学家贝泽（M. Baizer）研究成功电解丙烯腈制己二腈的方法：



由于己二腈是制造尼龙-66的中间体，因而这一反应备受重视。1965年美国孟山都（Monsanto）公司^[2]建成了年产12,000吨（12,000 t/a）规模的己二腈电合成工厂，继而扩大到75,000 t/a，再扩大到150,000 t/a 规模。70年代后，德国、日本和英国等也相继建立了电合成己二腈的工厂。如今，电化学方法已成为制造己二腈的重要手段。

与此同时，即1964年美国纳尔柯化学公司（Nalco Chemical Co.）采用格氏（Grignard）试剂 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ 与铅阳极反应，实现四乙基铅的电合成：



建成年产13,000吨四乙基铅的电解工厂。

孟山都公司和纳尔柯化学公司的成就掀开了有机电合成发展史新的一页，标志有机电合成进入了工业化的时代。从此以后，有机化合物的电化学性质和有机电化学反应机理的研究得到了显著发展，而且以有机电合成为基础的工业领域不断出现。许多国家的化工企业纷纷采用有机电合成技术生产有机产品，如美国著名企业3M公司、道化学公司（Dow Chemical Co.）、杜邦公司（Du Pont Co.），德国的巴斯夫（BASF）公司、赫司特公司（Hoechst Co.），英国的荷里第公司（Holliday Co.），日本的旭化成公司、大家化学公司，印度的中央电化学研究所和前苏联的一些企业相继开发了一些有机产品的电合成技术。

近年来，世界工业先进国家的有机电合成发展非常迅速，我国有机电合成基础和技术与世界的差距也在逐步缩小。我国于20世纪80年代初建立了第一套工业化生产L-半胱氨酸盐酸盐水的装置，20世纪90年代国内多家化工厂成功地使用草酸电解还原法生产乙醛酸。有关葡萄糖在电极上被直接氧化生成葡萄糖酸报道也很多。随着有机电合成学科的日益成熟，有机电合成前景将更加光明。

§ 1-1-2 有机电合成的特点^[2-4]

有机电合成以电子作为试剂（世界上最清洁的试剂），通过电子得失来实现有机化合物合成，而传统的合成催化剂和合成“媒介”（试剂）是很难达到这种要求的。有机电合成与化学法相比，具有以下优势：

（1）反应容易控制，工艺流程简单；在电合成反应体系中，电子转移和化学反应两个过程可以同时进行。因此它与化学法相比，能缩短合成工艺，减少设备投资；

（2）在许多场合具有选择性和特异性；在电合成过程中，可通过改变电极电位合成不同的产品，使反应向预定方向进行，并可以通过改变电极电位调节反应速率，得到的有机产品纯度高、收率和选择性高；

（3）不需要使用价格较贵的氧化剂和还原剂，工业利润较高；

（4）电化学反应是通过反应物在电极上得失电子（清洁无污染）实现的，原则上不需要有毒或危险的氧化剂和还原剂，减少了物质消耗，从而减少了环境污染，是一种基本无“三废”产生的清洁工艺；

（5）反应条件温和，反应一般在常温常压或低压下进行，这对节约能源、降低设备投资十分有利；

（6）有机电合成反应器有通用性，可以在同一电解槽中进行多种合成反应；

（7）有机电合成过程中，可以任意改变氧化或还原反应的速度，或随时终止及启动反应的发生，而化学法对此却无能为力。

有机电合成技术与化学合成法相比，在减少副产物、简化工艺流程、提高产品质量、降低设备成本、缓解环境污染、实现自动控制等方面具有明显的优势，故在化工、轻工、医药、染料、农药等合成领域一直具有很大的吸引力。但传统的有机电合成技术存在的一些缺点制约了该领域的发展。其中关键的问题之一是有机电合成过程中往往要添加相应的支持电解质（例如酸、碱、盐等），才能使有机电解反应顺利进行。支持电解质的加入给有机电合成体系带来许多不利影响，如发生副反应，降低反应的选择性和电流效率；另外，许多体系都需要用隔膜分隔阳极室和阴极室，增加了膜电阻和溶液电阻，使槽压和能耗增高；同时产物分离困难，提高了工艺的复杂性和生产成本。反应过程的影响因素较多，除常规有机合成反应条件以外，还要考虑电压、电流、电极材料等因素，这些条件的组合与优化较为复杂。

尽管有机电合成存在着不足之处,但是它的优点以及不断进步的科学和技术使得人们对它的兴趣越来越大。在电化学和有机电合成理论的指导下,人们通过不断探索合适的电解条件、开发各种新型电极材料、选择各种不同的添加剂等,改进电化学有机合成技术,使得有机电合成的应用越来越广泛,前景也更加广阔。

§ 1-2 乙醛酸合成介绍

乙醛酸(Glyoxylic Acid, GA)又名二羟醋酸、甲酰甲酸,是一种最简单的醛酸。纯品乙醛酸通常为白色结晶,熔点 98°C ,极易吸潮,易溶于水,其稀释液为无色或浅黄色液体,水溶液常温放置稳定,一般市售产品为20%、40%和50% (wt%,)的水溶液。自然界的乙醛酸存在于许多植物的叶、不成熟的果实及某些动物组织的体液中,而在工业上则基本是通过人工合成得到。近几年,随着国内经济的不断发展,我国的香料、医药、化妆品等工业迅速发展,乙醛酸的需求量迅速增加。

§ 1-2-1 乙醛酸的重要用途及意义

乙醛酸(HOOC-CHO)分子中同时含有醛基和羧基,可与多种化合物发生缩合反应,广泛应用于合成香料、医药、农药、化妆品、油漆、皮革、造纸等工业,下面对乙醛酸的重要用途进行介绍。

一、制备香料

(1) 香兰素^[5]

香兰素可由愈创木粉和乙醛酸,在碱性条件经过缩合、氧化、脱酸等一系列反应而成。香兰素是一种重要的高级香料,具有独特的奶油甜香味^[6],也是香料工业中产量最大的品种,应用广泛。作为加香剂,应用于食品(冰淇淋、糖果、巧克力和饼干等)、饮料、烟酒、化妆品和药品等;作为祛臭剂,可用于塑料、橡胶和其他工业品;它在电镀工业中用作上光剂,农业中用作催熟剂等;另外香兰素也是重要的有机合成中间体,可生产许多不同产品,如3,4,5-三甲氧基苯甲醛(TMB)、藜芦醛(3,4-二甲氧基苯甲醛)、儿茶酸等。

(2) 乙基香兰素

乙基香兰素是一种较为名贵的香料，其香味是同量香兰素的 3~4.5 倍，香气柔和幽雅，广泛用于各类食品、化妆品、烟、酒等香精中，将逐渐成为香兰素的更新换代产品。

(3) 洋茉莉醛（又称为胡椒醛）^[6-7]

以乙醛酸和邻苯二酚亚甲醚为原料，可以制得洋茉莉醛，主要用于葵花、百合等多种花香型化妆品香精中，在食品、烟草等中也有应用。

二、合成尿囊素^[7-10]

乙醛酸的另一大用途是制备尿囊素。尿囊素作为一种重要的精细化工产品，被应用于轻工、医药、日化和农业等领域。在医药方面，尿囊素具有刺激组织生长，促进细胞增长，是皮肤创伤的良好愈合剂，可治疗皮肤干燥症、鳞屑性皮肤病疾患、皮肤溃疡等，并对骨髓炎、糖尿病、肝硬化、癌症有较好的疗效。作为一种新型优质的化妆品原料，可直接或间接地作为高档化妆品的添加剂，添加尿囊素的化妆品具有组织、亲水、吸水和防止水分散发、软化角质、抗皱等作用，使皮肤柔软和富有弹性，并具有美丽的光泽。在农业上尿囊素对小麦、柑桔、水稻、蔬菜、大豆等有增产、固果、催熟作用。此外，尿囊素还是开发多种复合肥、稀土肥等必不可少的原料。

三、制取医药及其中间体

(1) 对羟基苯甘氨酸^[7]

乙醛酸可用于合成对羟基苯甘氨酸，用于生产氨苄青霉素、头孢克罗、头孢立新、头孢拉定等抗菌素药物。

(2) 对羟基苯乙酸^[8]

乙醛酸与苯酚缩合生成对羟基苯乙醇酸，经还原得到对羟基苯乙酸。对羟基苯乙酸用途很广，目前主要用于合成抗高血压药阿替洛尔的中间体、保健药品大豆异黄酮大豆甙元、葛根素、新型抗抑郁药文拉法新的中间体、皮肤病药物丁苯羟酸、对羟基苯乙醇等。对羟基苯乙酸还是制备水稻杀虫剂乙腈菊酯的中间体，乙腈菊酯（中文名赛乐收）是水稻田用菊酯类杀虫剂中较好的品种。此外，

对羟基苯乙酸还可制备对羟基苯乙酸甲酯、对羟基苯乙酸乙酯，对苄氧基苯乙酸、对甲氧基苯乙酸等多种医药中间体，用于制备如卡莫西他等多种医药。

(3) 苯乙醇酸（扁桃酸）^[8]

乙醛酸与苯在催化剂作用下，缩合得到扁桃酸。扁桃酸用于生产治疗中风后遗症的环扁桃酯（扁桃酸三甲基环己酯）和尿路杀菌剂扁桃酸乌洛托品，均为成熟产品，需求稳定。

(4) 对羟基苯甲醛^[8]

乙醛酸与苯酚在碱中缩合制得对羟基苯乙醇酸，经氧化、脱羧得到对羟基苯甲醛，用于制备香料、医药、液晶材料等。

(5) 苯乙酮^[11]

苯乙酮可作为香料广泛应用于皂用香精和烟草香精中；也用作纤维素醚(酯)和树脂等的溶剂；可作为增塑剂用于塑料行业；也用于合成一些工业原料如：苯乙醇酸、 α -苯基吡啶、异丁苯丙酸等。

(6) 泛解酸内酯

乙醛酸可用于合成泛解酸内酯，泛解酸内酯与 β -丙氨酸钙可合成 dl 泛酸钙、d-泛酸钙两种产品，以后者为主，俗名维生素 B5，常用于饲料添加剂、医药、保健品营养强化剂等，是辅酶 A 的组成部分。泛解酸内酯也可能用于合成泛醇。泛醇又名维生素原 B5，它用于医药、化妆品及液体制剂的添加剂。

四、生产农药及中间体

(1) 2-羟基喹恶啉^[8, 12]

将邻苯二胺和乙醛酸在甲醇或二甲基甲酰胺（DMF）水溶液中，低温下缩合，一步反应得到 2-羟基喹恶啉。2-羟基喹恶啉与乙基氯化物反应生产的杀虫剂噻硫啉，用于防治粮食、棉花和果蔬等经济作物的刺吸式和咀嚼式口器害虫、钻蛀性害虫和螨类。2-羟基喹恶啉还可用于生产除草剂禾克草或喹禾灵；生产兽药胺喹恶啉，可预防和治疗球虫病；2-羟基喹恶啉还用于抗癌新药生产和利用其弱碱性作为半导体刻蚀剂添加剂。

(2) 二苯基乙酸

二苯基乙酸，它可由苯和乙醛酸制得，用于合成除草剂双苯酰草胺，还可合成偏二苯基丙酮，进而制造杀鼠剂敌鼠钠盐。

五、制备缓蚀阻垢剂

(1) 2-羟基膦乙酸 (HPA) [12,13]

用乙醛酸和亚磷酸或亚磷酸二甲酯反应制得 2-羟基膦乙酸。HPA 主要用于钢、铜、铅、铝、锡及其合金制品的储水槽、锅炉、热交换器和循环水设备的防腐阻垢。

(2) 2-羟基酰基乙酸

乙醛酸还可用于合成 2-羟基酰基乙酸，它是第三代缓蚀剂的典型代表。

六、其它方面的应用

乙醛酸可用于合成苯并二咪喃酮系化合物，它是世界上公认的在超细纤维上应用性能最好的一类分散染料。乙醛酸还可用作高分子交联剂、电镀添加剂等。其用途还在不断开发中。[5]

§ 1-2-2 乙醛酸的合成方法及优缺点分析比较

乙醛酸由于其特殊的化学性质，在许多领域得到了广泛应用，是一种重要的化工原料，下面介绍乙醛酸的合成方法。

(一) 乙二醛氧化法

1. 硝酸氧化法^[14-15]：该法是乙二醛氧化制备乙醛酸最常采用的方法，反应温度 $30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，用 $4\%\sim 10\%$ 的 HNO_3 水溶液氧化含有少许乙醛酸的乙二醛水溶液，反应中不断补加 HNO_3 ，以保持硝酸的浓度为 $5\%\sim 7\%$ 。该法是最原始的一种生产方法，由于原料收率低、产品质量差、环境污染严重，正逐步被淘汰。

2. 氯气氧化法^[16-18]：向含有 1% 以上 HCl 的乙二醛溶液中通入氯气，控制温度 $10\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，压力 $102\sim 110\text{ MPa}$ ，催化剂 Br_2 的量为乙二醛的 $0.5\%\sim 5\%$ (mol%)，其加入形式为 HBr 或溴的碱金属盐，反应时间与体系的压力控制有关，体系压力越大，传质速度越大，完成反应的时间越少。该过程的选择性和转化率都较高，一般选择性至少为 80% ，转化率至少为 90% ，但每生成 1 mol 乙醛酸就有 2 mol 化学计量的氯化氢生成，因此产品中盐酸的含量高，且腐蚀设备，产物后续分离较困难，加上属于液-气反应，需用压力反应器。

3. 次氯酸氧化法^[18-19]：把次氯酸钠加到乙二醛和盐酸混合溶液中，反应 3h ，得到乙醛酸和乙二醛的混合产物。乙二醛转化率为 70% ，产品的选择性为 44% 。

此法收率太低，生产成本高，不经济，不利于工业生产。

4. 过氧化氢氧化法^[18]: Arashiba^[20]等将5%~60%的双氧水和硫酸亚铁溶液分别加入到乙二醛溶液中，温度在0~30℃，催化剂FeSO₄不少于乙二醛量的1% (摩尔计)。该过程乙醛酸收率可达85%，解决了硝酸和氯气氧化法的难控制、腐蚀重、高污染的问题，但该法急需解决的关键问题是催化剂，催化剂最佳用量高达乙二醛量的50% (摩尔计)，且工艺较复杂、设备投资高，不利于过程的工业化。

5. 空气(或氧气)氧化法^[21-26]: 以金属Pt^[27-28]、Cu^[29]等作为催化剂，Mo、Pb、Sn、In^[30]或其它化合物为助催化剂，空气或氧气氧化乙二醛可制得乙醛酸。载体是活性碳或SiO₂，产物中乙二醛的残余量小于2%，乙醛酸的收率取决于操作条件、催化剂结构和组成等。此方法具有操作简单、污染轻等优点。非金属物质也可以作为该反应的催化剂，如以NO作为催化剂^[31]，在pH值小于1的条件下反应，乙二醛几乎全部转化，乙醛酸的收率也较高。以空气为氧化剂，降低生产成本；存在贵金属催化剂Pt回收问题，产品收率和产品质量不高。

(二) 顺酐臭氧氧化——还原法^[18, 32-33]: 向溶解在甲醇中的马来酸通入含臭氧0.93%的氧气2h，接着通入氮气15 min。在Pd / Al₂O₃存在，通入压力为1 MPa的氢气，慢慢升温至10℃，保温搅拌一段时间，得乙醛酸混合物。该法反应条件温和、污染少，方法收率高，产品质量较好，特别是可生产出固体产品；但存在的主要问题是投资过大、电耗高、需要深冷和耐高压反应釜，以及臭氧的发生和处理不便，不利于推广。

(三) 乙醇酸酶催化氧化法^[34-36]: 原料易得、工艺简单、分离方便、产物纯度高、无污染，但反应时间长；这个反应是在乙醇酸反应浓度很低的情况下实现的(40mM或更低)，低浓度的反应物浓度必然造成生成物的低产量。

(四) 卤代酸水解法^[18]: 反应条件一般较温和、容易控制，但由于原料制备时，常得一卤代物和二卤代物的混合物，且不易精制，严重影响了产品的收率和质量；另外，反应生成卤代酸分离和提纯有困难。

(五) 电化学法

1. 草酸电解还原法^[37-43]: 草酸水溶液在酸性介质中电解还原生成乙醛酸稀溶液，蒸发、浓缩、冷冻、过滤后得产品。该法具有原料价廉易得、流程简单、副产物少、产品容易分离、产品质量高、反应条件温和、成本低、无“三废”污染等特点，倍受国内外研究者的关注，是较有发展前途的生产方法。

2. 乙二醛电催化氧化法^[43-45]: 用电子代替各种氧化还原剂, 减少污染、降低能源和原材料消耗。但乙二醛容易进一步被氧化成草酸和二氧化碳, 收率低, 未反应的乙二醛处理困难, 严重影响下游产品的质量, 且乙二醛作为原料价格昂贵, 常与阴极电化学还原草酸结合, 形成双极室配对电解。

(六) 其它方法: 丙烯酸氧化裂解法^[46], 乙醛酸酯半缩醛水解法, 酒石酸氧化法, 乙烯氧化法, 乙醛氧化法, 2-和 3-羟基纤维素水解法。

在众多合成方法中, 草酸电解还原法具有投资小、见效快, 符合当前的国情, 具有很好的市场前景。乙二醛电氧化法与电化学还原草酸相结合, 形成双极室配对电解, 具有重要的研究意义。

§ 1-2-3 草酸电催化还原合成乙醛酸的研究现状

草酸电解还原法是一种较有发展前途和竞争力的乙醛酸生产工艺路线, 其过程涉及到隔膜、支持电解质、添加剂以及电极材料等问题。根据本文的侧重点, 下面只对电极材料的研究情况进行介绍。

电极是实施电子转移的场所^[47], 也是催化剂, 对反应的影响很大。电极材料首先需要有良好的导电性, 能够有效传导电荷, 另外还要有较好的电催化活性和耐腐蚀性。根据草酸电解原理, 电极材料的析氢过电位不能过低, 否则析氢副反应严重对反应不利。对于阴极材料的选择, 徐刚^[48]等人对铅、铝、锡、汞四种材料进行研究, 发现汞电极效果最好, 铅次之, 而铝、锡析氢过电位过低, 不适用于该反应。由于汞有剧毒, 且为液态一般不作为电极使用, 故采用铅电极比较合适。F. Goodridg 和 K. Scott^[49]对铅阴极进行研究发现, 铅的纯度对本反应有影响, 铅纯度越高, 反应结果越好, 对反应越有利。

§ 1-2-4 乙二醛电催化氧化合成乙醛酸研究现状

国内外对用电氧化法合成乙醛酸的研究报道却不多, 如美国专利(4235684): 乙二醛阳极氧化的电流效率为67%~85%, 收率为66%~82%, 且其电流密度过低, 反应周期太长, 超过100小时。

§ 1-3 乙醛酸检测方法综述

§ 1-3-1 现有检测方法介绍与比较

在乙醛酸合成体系中，电解液中的主要物种包括乙醛酸、乙醇酸、草酸和乙二醛，其中乙醛酸为主产物，其它则为副产物或反应物，对各物种的定量检测将对合成的过程评价和生产指导具有重要的意义。但由于乙醛酸、乙醇酸、草酸和乙二醛的分子结构非常相似，物种之间的相互干扰很大。在实际检测中人们仍不得不采用操作步骤繁琐的分析法进行测定，如电位滴定法、分光光度法、反相离子对色谱法、气相色谱法、化学分析法等。

一、**电位滴定法^[50]**：该法应用于乙二醛在亚硝酸钠和盐酸存在的条件下被硝酸氧化成乙醛酸和草酸体系中，由于草酸低温时在水中溶解度很小，利用此性质先将反应液放入冰柜中冻结结晶，以除去草酸，过滤后的反应液再采用电位滴定法进行滴定分析。该法虽然简单易行，但由于水是质子迁移性溶剂，介电常数大，对反应液中的酸性物种具有较强的均化效应，从而导致滴定曲线的第一个突跃极不明显，因此很难获得满意的结果。

二、**分光光度法^[51]**：乙醛酸和乙二醛先分别与羟胺加成，再经加热脱水，待稳定得乙醛酸肟和乙二醛二肟，然后用分光光度法测定。在乙二醛存在下，采用双波长法测定乙醛酸；在乙醛酸存在下，采用三波长法测定乙二醛。由于样品在可见或紫外光区域没有光吸收或吸收很弱，故必须加入显色剂使其发生显色反应，也即生成在该测定限内能有吸收的物质。因为显色反应完全进行需要较长的时间，所以整个分析周期较长，误差较大。该法需要多种化学试剂，灵敏度低而且有干扰。

三、**反相离子对色谱法^[52]**：在测定电解液中的乙醛酸时，样品同样必须先经 2,4-二硝基苯肟衍生化后，再以四丁基溴化铵为对离子试剂的反相高效液相色谱法进行测定。其缺点是样品前处理仍需要多种化学试剂，对较复杂体系的信号干扰和谱峰重叠现象尚无法克服，同时所需的设备较昂贵。

四、**采用气相色谱法^[53]**：测定乙醛酸含量，乙醛酸水溶液在 80~90℃ 下甲酯化 1 小时，采用 15% 的 EGA 色谱柱进行分析；该法所使用的仪器昂贵，操作麻烦，且标准偏差较大。

五、化学分析法^[54]：该法在对电合成过程中的电解液测定时，草酸的定量需先用钙盐沉淀后，再用高锰酸钾法测定；乙二醛的定量先进行坎尼查罗反应后再用标准酸测定；醛总量则用亚硫酸钠法测定，而乙醛酸的定量只能采用醛总量减去乙二醛的量求得；同样，样品中乙醇酸的含量也只有通过酸总量减去草酸和乙醛酸的量才能求得。其缺陷是操作步骤较为烦琐、检测较为费时、结果易受干扰。

§ 1-3-2 离子色谱法介绍

现有的电位滴定法，分光光度法，反相离子对色谱，气相色谱，化学分析法等方法存在较为严重的缺陷与不足。因此，研发快速、准确地检测合成体系中各物种含量的方法，成为乙醛酸电合成系统研究的热点课题。而离子色谱是近 30 年才发展起来的一种离子分析的新技术，它可连续对多种阴阳离子进行定性与定量分析，是一种测定多种痕量和超痕量阴、阳离子的灵敏且选择性好的方法^[55-64]。许多标准机构，如美国测试与材料协会(the American Society for Testing and Materials, ASTM)、国际标准化组织(International Organization for Standardization, ISO)、美国环保局(US Environmental Protection Agency, EPA)等采用了离子色谱作为分析检测方法，并在过去的十多年里发表了大量的文章^[64]。尽管如此，未见关于离子色谱在有机电合成领域应用的报道。下面将对离子色谱法的发展、分离方式、检测器、优点、分析对象与应用领域进行介绍。

一、离子色谱法发展简史^[65-66]

1903 年，俄国植物学家 Tswett 为了分离植物色素，将植物的石油醚提取液通过装有碳酸钙粉末的玻璃柱，使色素成分得到了分离，并将这一分离方法命名为色谱法(chromatography)。在此后的 20 多年里，几乎无人问津 Tswett 的液相色谱技术。

到 1931 年，Kuhn 用液相色谱法成功地分离了胡萝卜和叶黄素，并因此获得了诺贝尔奖。从此，许多科学家看到了这一技术的应用前景，色谱法开始为人们所重视。

1969 年，高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography, 简称 HPLC)商品化。而离子色谱(Ion Chromatography, 简称 IC)是高效液相色谱的一种，是

分析离子的一种液相色谱方法，是 20 世纪 70 年代才发展起来的一种离子分析的新技术。

1975 年美国 Dow 化学公司的 Small, Stevens 和 Baumann^[67]发表了“应用电导检测器的新颖离子交换色谱法”的重要论文，同年商品仪器问世。Small 等人在检测器之前、分离柱后面联接一根抑制柱 (Suppressor)，通过抑制柱中发生的化学反应，在测定所分离的离子之前，将淋洗液转变成弱电导成分，从而起到将无选择性总体性质检测器转变成选择性电导检测器的作用，降低了本底电导的干扰，大大提高了所测离子的检测灵敏度，实现了用电导检测器来测定多种离子的目的。

1979 年 Fritz^[68]等人提出另一种分离与检测无机阴离子的方式，将电导检测池直接连接于分离柱之后，不用抑制柱，称为非抑制型离子色谱法（或称为单柱离子色谱法）。用低容量的离子色谱交换树脂作柱填料，低离子强度的溶液作流动相，低摩尔电导的淋洗离子使样品能被灵敏地检测。为了区分以后 Fritz 等人提出的非抑制型离子色谱法，人们习惯上把 H. Small 等人发展的离子色谱法称为抑制式离子色谱。

二、离子色谱的分离方式

根据三种不同分离机理^[55, 69-70]，离子色谱可分为高效离子交换色谱（简称HPIC）、离子排斥色谱（简称HPIEC）和离子对色谱（简称MPIC）。

离子交换色谱：离子交换分离是最古老的分离方法之一，该法基于流动相和连接到固定相上的离子交换基团之间发生的离子交换过程。对高极化度的离子，分离机理中还包括非离子的吸附过程。离子交换色谱固定相为：有机聚合物离子交换剂、硅胶基质键合型离子交换剂、乳胶富集型离子交换剂、螯合树脂、包覆型离子交换剂、冠醚固定相、氧化铝固定相等。主要用于有机和无机阴离子和阳离子的分离。离子交换功能基为季铵基的树脂用作阴离子分离，而磺酸基和羧酸基的树脂用作阳离子分离。

离子排斥色谱：分离机理包括Donnan排斥、空间排阻和吸附过程。固定相主要是高容量的总体磺化的聚苯乙烯/二乙烯基苯阳离子交换树脂。离子排斥色谱主要用于有机酸、无机弱酸和短链醇、醛类的分离以及氨基酸的分析。HPIEC的一个特别的优点是可用于弱的无机酸、有机酸和在高的酸性介质中完全离解的强酸的分离。无机强酸阴离子（如 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等）因受Donnan排斥不能被保留，

在死体积附近洗脱出来。然而，碳酸、硼酸、砷酸和硅酸等无机弱酸在离子交换柱上虽说也可以产生保留，但峰的展宽以及受强酸阴离子的干扰等问题难以解决，用离子排斥色谱则能较好地分离这些无机弱酸。

离子对色谱：主要分离机理是吸附，其固定相主要是弱极性和高表面积的中性多孔聚苯乙烯二乙烯基苯树脂和弱极性的辛烷或十八烷基键合的硅胶两类。分离的选择性主要由含有离子对试剂的流动相决定。有机改进剂和离子对试剂的选择取决于待测离子的性质。用离子对色谱法可以分离的无机离子基本上都能用通常的离子交换色谱或离子排斥色谱进行分离。其中实用价值较大的是可用于分离多种分子量大的阴阳离子，特别是带局部电荷的大分子（如表面活性剂）以及疏水性的阴阳离子，主要包括大分子量的脂肪酸，阴离子和阳离子表面活性剂，烷基磺酸盐，芳香磺酸盐和芳香硫酸盐，季铵化合物，水溶性维生素，硫的各种含氧化合物，金属氰化物，酚类和烷醇胺以及药物成分分析，手性对映体分离，生物物质分析（包括有机酸、氨基酸、肽、蛋白质、糖、核酸物质和生物胺等）。

三、离子色谱的检测器

离子色谱常用的检测器方式^[55, 71-72]有电化学检测器、光学检测器和离子色谱联用技术。电化学检测器包括电导检测器和安培检测器（包括伏安法、直流安培、脉冲安培和积分安培检测器）；而光学法主要是紫外-可见（UV-Vis）检测器和荧光检测器；离子色谱联用技术主要有与原子吸收、原子发射光谱和电感耦合等离子体原子反射光谱的联用以及与电感耦合等离子体-质谱的联用技术。电导检测器是 IC 的通用型检测器，主要应用于测定无机阴、阳离子（ $pK_a < 7$, $pK_b < 7$ ）和部分极性有机物如一些羧酸等。直流安培检测器可用于测量那些在外加电压下能够在工作电极上产生氧化或还原反应的物质，如酚类化合物、 I^- 、 SCN^- 等。积分安培和脉冲安培检测器主要用于测量糖类化合物。紫外-可见光吸收和荧光检测器在离子色谱中主要应用于过渡金属、稀土元素和环境中有有机污染物的检测。而离子色谱联用技术主要用于元素形态分析以及阴阳离子的同时检测分析。离子色谱检测器选择主要的依据是被测定离子的性质、淋洗液的种类等因素。同一种物质可以用不同的检测器来检测，但灵敏度不同。

四、离子色谱的优点^[55]

溶液中离子型化合物的测定是经典分析化学的主要内容。对阳离子的分析已有一些快速而灵敏的分析方法，如原子吸收、高频电感耦合等离子体发射光谱和 X 射线荧光分析法等，而对阴离子的分析长期以来缺乏快速灵敏的方法，一直是沿用经典的容量法、重量法和光度法等。这些方法大都是操作步骤冗长费时，需用多种化学试剂，灵敏度低而且有干扰。

离子色谱具有快速、灵敏、选择性好和同时测定多组分的优点，其中很多是目前难以用其他方法测定的离子，尤其是阴离子。(1) 快速、方便：对 7 种常见阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}) 和六种常见阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 的平均分析时间已分别小于 10min。使用方便，如 NaOH 是化学抑制型 IC 中分析阴离子的推荐淋洗液，因为其抑制反应产物是低电导的水。但配制和使用时，空气中的 CO_2 总会溶入 NaOH 溶液中，并生成 CO_3^{2-} ，使基线漂移，有时还出现鬼峰。基于电解原理的在线淋洗液发生器，避免了淋洗液与空气接触，只用工作站的鼠标就可得到所需准确浓度的淋洗液。又如，电化学膜抑制器，无需再生，可连续工作。(2) 灵敏度高：离子色谱分析的浓度范围为 $\mu g/L \sim mg/L$ 。直接进样 50 μl ，对常见阴离子的检出限小于 10 $\mu g/L$ 。对电厂、核电厂以及半导体工业所用高纯水，通过增加进样量，采用小孔径柱 (2mm 直径) 或在线浓缩等方法，检出限可达 $10^{-12}g/L$ 或更低。(3) 选择性好：可同时分析多种离子化合物；与光度法、原子吸收法相比，IC 的主要优点是同时检测样品中的多种成分。(4) 分离柱的稳定性好、容量高：分离柱的稳定性取决于柱填料的类型。与 HPLC 中所用的硅胶填料不同，IC 中苯乙烯/二乙烯基苯聚合物是用得最广的填料。这种树脂的高 pH 稳定性允许用强酸或强碱作淋洗液，有利于扩大应用范围。新型的高交联度树脂在有机溶剂中稳定。因此可用有机溶剂清洗柱子以除去有机污染物。高的 pH 稳定性和有机溶剂可匹配性以及高的柱容量，简化了样品前处理手续。

五、离子色谱法的分析对象和应用领域^[66]

可以用离子色谱法分离与分析的物质包括无机阴离子 (卤素及简单阴离子、酸根阴离子和阳离子的配阴离子)、无机阳离子 (碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土元素等的阳离子)、有机阴离子 (有机酸、烷基磺酸、烷基硫酸、磷酸、多聚磷

酸)、有机阳离子(胺、铵盐、醇胺、吡啶、生物碱、铀盐、磷盐)、生物物质(有机磷化合物、氨基酸、肽、核酸、核苷酸、蛋白质、碱基、抗生素)以及天然有机物(糖、醇、酚、醚、维生素)等。到目前为止,IC主要应用于以下几个领域:

(1) 离子色谱法在环境分析和检测中的应用^[73-83]: 饮用水分析(如卤素含氧酸、亚硝酸盐、硝酸盐等的测定); 生活污水和工业废水(如多聚磷酸盐、铬、水体中重金属离子、氰化物金属氰络合物等的测定); 大气飘尘与降水的分析(如二氧化硫、氮氧化物等的测定)。

(2) 离子色谱法在食品分析中的应用^[84-90]: 食品中防腐剂、酸味剂等的有机酸,甜味剂中的碳水化合物(糖类),胺和其他有机碱,无机阴离子与阳离子(卤素含氧酸,硝酸根和亚硝酸根,亚硫酸根,碘和其它卤素以及 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等金属离子)等。

(3) 离子色谱法在电力工业、半导体领域中的应用^[91-94]: 痕量离子的直接进样测定,痕量离子的富集与分析,高纯试剂中痕量杂质的分析(一些在微电子电路生产过程中需要使用的化学试剂如异丙醇、丙酮、N-甲基-2-吡咯烷、过氧化氢、磷酸、硫酸等中所含的痕量离子对微电子产品的质量有负面的影响)等。

(4) 离子色谱法在生物医学与制药领域中的应用^[95-98]: 体液中无机和有机阴阳离子的分析(如体液中阳离子的分析、人血清中 NO_2^- 和 NO_3^- 的测定、尿液中无机阴离子和有机酸的分析),糖类化合物和蛋白质的分析,植物药材、矿物药成分、制剂成分分析等。

(5) 离子色谱法在石油化工分析中的应用^[99-102]: 石油勘探和钻井(油田水中阴、阳离子的分析,预报水垢的形成,阻垢剂的检测); 石油精炼过程中阴、阳离子和胺的分析; 石油化学产品分析(石油化学产品中有机酸的分析、浓酸中痕量阴离子的分析)等。

(6) 离子色谱法在农业方面的应用^[103-107]: 农药、肥料、土壤、饲料、粮食、植物等的分析。

(7) 离子色谱法在化工、日化中的应用^[108-109]: 原料和产品分析,反应过程监控等; 在日化领域中主要包括化妆品、洗涤剂、清洁剂、原料和产品成分的分析。

总之,离子色谱已广泛应用于农业、清洁剂、食品、医药、矿业、金属工业、能源、造纸、半导体、环境、地质、水文等领域中数百种离子和化合物的分析。尽管如此,至今仍很少关于离子色谱在有机合成方面应用的报道。本文发展离

子色谱技术，并应用到电合成乙醛酸体系中主要物种乙醛酸、乙醇酸、草酸和乙二醛的灵敏、快速、实时、简便的定性定量检测分析，这对电合成的过程评价和生产指导将具有重要的价值^[110-112]。另外，还将离子色谱电导检测技术应用于马来酸电催化还原制备丁二酸电解液组分的定性定量分析。目前用于马来酸电催化还原制备丁二酸电解液组分分析的方法主要是化学分析法，化学分析法操作步骤较多，误差较大。而离子色谱电导检测应用于马来酸电催化还原制备丁二酸电解液组分的定性定量分析中具有良好的优越性，可以实现快速、准确、同时的分析测定，对工业生产过程具有重要的应用价值和指导意义^[113]。

§ 1-4 草酸电催化还原和乙二醛电催化氧化合成乙醛酸反应过程研究

§ 1-4-1 反应过程研究现状

关于草酸电催化还原制备乙醛酸的机理研究，迄今仍然较少报道。张恒彬研究小组^[114]通过草酸电还原的动力学公式的推导，建立了草酸电解的动力学微分方程式，进而导出了在间歇过程和半连续过程的积分公式，并在工业化模式实验中对公式中的常数进行了求算，然后用于工业化模式的实验中，可以作为工程设计的依据。另外，顾登平^[115]研究小组应用快速循环伏安和电势阶跃法研究了草酸在铅电极上的电还原机理，测定了草酸电还原第一步反应的动力学参数，并根据循环伏安图比较相同条件下草酸，乙醛酸和乙醇酸的还原峰电势，推断出草酸还原的中间产物。

关于乙二醛电氧化合成乙醛酸反应过程研究的报道甚少，J. González-Velasco研究了酸性介质中乙二醛在多晶金电极上电催化氧化的机理^[116]。指出发生氧化的电位范围内 OH 和氧化物覆盖在电极表面，通过一系列的化学与电化学步骤生成草酸最后氧化成二氧化碳和水。通过所测得的动力学参数，提出的机理为：OH 覆盖在电极上，而乙二醛吸附在电极表面，然后两者经过速率决定步骤发生反应。在较高的 pH 时，电极表面的氧化物干扰反应，从而影响反应路径。

§ 1-4-2 电化学原位红外反射光谱技术与应用^[117-119]

20世纪80年代初，Beden等人^[120]首次报道了将红外光谱成功地应用于固-液界面电化学过程原位检测。由于红外光谱在检测各种中间体和产物、跟踪反应历程

等方面有独到之处，特别是原位红外光谱可以在几乎所有的固体电极（包括金属、非金属及修饰表面等）上获得；因此，二十多年来在电化学各个领域的基础理论和应用研究中发挥了重要作用，取得了大量分子水平上的新数据，为推动电化学科学从统计平均的唯象研究进入到分子水平作出了重要贡献^[121, 122]。电化学原位红外反射光谱的发展迄今经历了两个阶段：（1）利用红外光谱的指纹特征和反射光谱的表面选律检测电极表面吸附物种及其取向和成键情况，同时探测电极上红外窗片薄层的组成及其变化，在分子水平上研究电化学反应机理^[123]；（2）在80年代后期开始发展的时间分辨红外反射光谱，实现检测短寿命中间体、跟踪反应历程，揭示分子水平上电极过程反应动力学的规律^[124]。

电化学原位红外反射光谱可以在金属材料（包括单晶）、碳材料、膜材料等任何固体电极表面获得，因此得到了广泛深入的应用，例如在深入认识氧化还原反应的历程、无机物与有机物在电极表面的成键与取向、电位对双电层结构的影响、导电聚合物在电极表面的聚合过程及组成分析等方面。尤其在电催化研究中被用于探测反应机理、表征表面结构与性能，在推动电催化研究从唯象进入分子水平过程中发挥了重要作用。电化学原位红外反射光谱用于研究结构明确的金属电极表面吸附物种在不同酸碱体系中的行为，如 CO_2 在 Pt (111) 电极上的吸附行为^[125]，Pt (111) 和 Pt (100) 电极上草酸的吸附研究^[126-127]；外反射红外光谱用于研究小有机分子的氧化行为，如已经对结构较为简单的 CO ^[128-130]、甲醇^[131-132]、甲醛^[133]、甲酸^[134-136]、乙醇^[137]、乙二醇^[138]等 C1、C2 分子和其他一些相关有机化合物^[139-149]在 Pt、Au、Rh、Ir 等单晶电极上的吸附和电催化氧化^[150]；原位红外反射光谱在燃料电池中纳米结构电极的研究等。因此，本文应用电化学原位红外反射光谱技术，在电催化过程进行中检测各种中间体、产物以及跟踪反应历程等，使电催化的研究深入到分子水平，为反应机理研究提供直接的实验依据。

§ 1-5 微反应器和 MEMS 微细加工技术

20 世纪 90 年代以来，自然科学与工程技术发展的一个重要趋势是向微型化迈进，特别是纳米材料以及微机电系统（Micro Electro-Mechanical System, MEMS）的发展，引起了研究者对小尺度和/或快速过程的极大兴趣。微型化设备除微电子器件和微机械器件外，微型化工器件也逐渐成为其重要成员，如微混合器

(micro-mixer)、微反应器 (micro-reactor)、微化学分析 μ TAS (micro-total-analysis-systems)、微型萃取器 (micro-extractor)、微型换热器 (micro-heat-exchanger)、微型泵 (micro-pump) 和微型阀门 (micro-valve) 等。^[151]

§ 1-5-1 微反应器的发展^[152]

近年来,微技术在许多领域的应用快速兴起,应用于化学反应的微结构器件得到了明显的发展,显示出令人瞩目的优势^[153-159]。

1986年,前东德关于微反应器的第一个专利^[160]指出建立化学微结构系统的必要因素,该专利指出了微结构反应器的制造过程,但并没有引起人们对这一方面研究的关注。直到1989年,德国 Forschungszentrum Karlsruhe 建立第一个微换热器,显示其在微化工领域巨大的应用前景^[161]。1993年,美国太平洋西北国家实验室 (the Pacific Northwest National Laboratory, PNNL, USA) 开展了类似工作,只是他们侧重于能源方面的研究^[162]。1995年,在德国Mainz举行关于微系统在化学与生物反应中应用的研讨会,是微系统在世界范围发展的起点^[163]。Lerous^[164]和 Ehrfeld 等^[165]各自撰文系统阐述了微反应器在化学工程领域的应用原理及其独特优势。1997年,第一次微技术国际会议举行,往后每年在欧美举行一次。随后,市场上出现微结构器件和服务公司^[155, 166-167]。2003年6月16日,美国化学会权威杂志 Chemical & Engineering News 发表了题为“Numbering up small reactions”的封面报道^[168]。2005年2月7日发表了“Finding the best conditions rapidly”的另一篇报道^[169]。2005年5月30日,该杂志再次发表了一篇题为“Harnessing microreactions”的封面报道^[170],详细评述了微反应器技术的最新进展。如此短的时间内以显著篇幅连续报道微反应器技术进展,足见该技术已经迅速成为国际化工工艺技术领域新的研究热点,是化学工程学科发展的新的重要方向之一^[171]。

§ 1-5-2 微反应器的特性与优势

一、微反应器的几何特性以及流动特性

a 体积减小^[172]:微反应器的体积一般在几微升以内,而传统反应器在100 mL 到几升,甚至工厂的反应器达到30 m³。

b 特殊的反应表面积 (面积体积比的增加)^[151]:微反应器内的比表面积可以达到10,000~50,000 m² m⁻³,而常规实验室或工业设备的比表面积则不会超过1,000

$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ 或 $100 \text{m}^2 \text{m}^{-3}$ 。

c 特殊的相界面^[152]: 对于液-液混合, 相界面可以在 $5,000 \sim 50,000 \text{m}^2 \text{m}^{-3}$; 气-液混合稍微低一点。例如, 在降膜微反应器中可以达到 $20,000 \text{m}^2 \text{m}^{-3}$ 以上。而许多传统的反应设备只能达到 $100 \text{m}^2 \text{m}^{-3}$ 左右。

二、微反应器的传递特性

微反应器具有与大反应器完全不同的几何特性: 非常小的反应体积、极大的比表面积以及高的反应相界面。几何特性所起到的主要作用是对质量和热量传递过程的强化以及流体流动方式的改进等方面。因此, 微反应器的几何特性决定了微反应器内流体的传递特性, 并进而导致它具有温度控制好、反应器体积小、转化率和收率高, 以及安全性能好等一系列超越传统反应器的独特的优越性, 在化学合成、化学动力学研究和工艺开发等领域具有广阔的应用前景。

a 传热特性: 在微反应器内, 随着线尺度的减小, 一些物理量的梯度很快增加, 例如温度梯度、压力梯度、浓度梯度以及密度梯度等, 这对于化学反应是十分重要的。再加上微反应器的比表面积非常大, 极大强化了微反应器的传热能力。在微换热器中, 传热系数可达 $25,000 \text{Wm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[173], 比传统换热器的传热系数值至少高出一个数量级。

b 传质特性^[151]: 微反应器狭窄的通道, 缩短了质量传递的距离和时间。众所周知, 对于液相或气相混合过程来说, 分子扩散是混合过程的最后步骤。扩散传递服从Fick定律, 与浓度随时间的变化相关联, 是扩散系数和浓度梯度的函数, 可用下式描述: $t \sim \frac{d^2}{D}$, 式中D为扩散系数, d为扩散特征尺度, t为混合时间。可见, 混合时间与传递距离的二次方成正比, 这就意味着减小通道尺寸将大大缩短扩散时间。

c 动量传递特性^[174-174]: 由于微反应器微通道当量直径的数量级为微米(10^{-6}m), 而在工业生产中管道内流体边界层厚度的数量级通常为毫米(10^{-3}m)。当流体分别流经当量直径为 $50 \mu\text{m}$ 的微通道和直径为 50mm 的管道, 在流速相同的情况下, 微通道内的流体流动雷诺值非常小, 通常为几百到几十之间, 甚至更小, 粘滞力相对于惯性力而言较大。微通道内的流体流型为层流, 反应物的混合只能通过扩散完成。

三、微反应器的优势^[151, 171]

(1) **生产的灵活性**: 微反应器的处理能力可以通过增加功能单元的数目提高, 而传统的反应器则需要通过逐级放大反应设备来实现, 即小试工艺不需要中试可以直接放大, 如图 1-2 所示。因此不存在常规反应器的放大问题, 可以大幅度缩短产品由实验室到市场的时间。这一点对于精细化工行业, 尤其是惜时如金的制药行业, 意义极其重大。

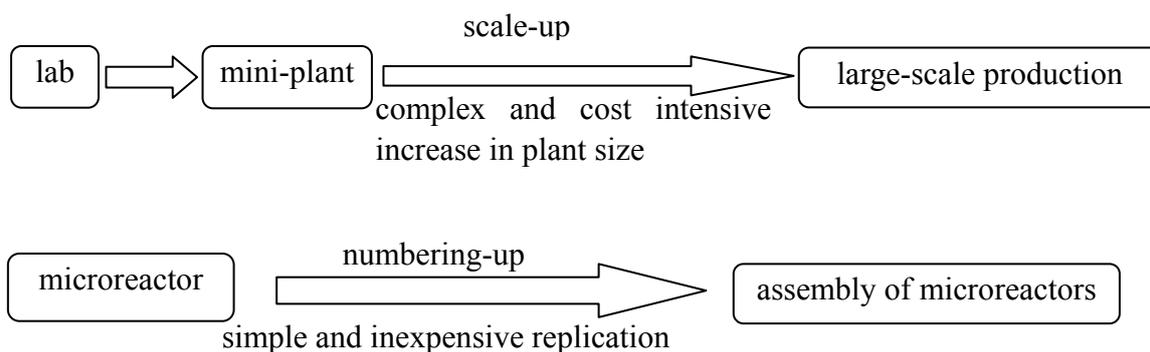


Fig. 1-1 Comparison of numbering up with scale-up

(2) **低成本快速筛选和优化**: 近年来组合方法的应用, 从药物筛选方面逐渐扩展到无机材料、催化剂以及高分子材料的筛选等领域, 其中药物筛选选用间歇式微或纳检测板, 而材料筛选则注重应用不同形式的反应器。

(3) **可以实现对反应温度的精确控制**: 微反应器具有很高的换热效率, 即使在反应中释放出大量热量, 也可以在较短的时间内移出, 维持反应温度不超过设定值; 同时也最大程度减少了发生事故和质量事故的可能性。

(4) **可以对反应时间的精确控制**: 微反应器采用连续流动方式, 可以精确控制反应物在反应条件下的停留时间, 可以有效消除因反应时间长而产生的副产物。而常规的反应器, 常采用逐滴加入反应物, 以防止反应过于剧烈, 这就造成一部分先加入的反应物停留时间过长, 从而可能导致副产物的生成。

(5) **可以使物料以精确配比瞬间混合**: 微反应器的反应通道一般只有数十微米, 可以使物料精确配比混合, 避免副产物的生成。

(6) **良好的可操作性**: 微反应器是密闭的微管式反应器, 在高效微换热器的配合下实现精确的温度控制, 它的制作材料可以是各种高强度耐腐蚀材料, 因此可以轻松实现高温、低温、高压反应。

§ 1-5-3 微反应器适合的反应类型^[171]

据文献报道^[176]，在精细化工反应中，大约有 20% 的反应可以通过采用微反应器进行，在收率、选择性或安全性等方面得到提高。尽管只有 20%，但是考虑到精细化工反应范围广、数量大，微反应器的应用潜力还是非常巨大的。微反应器显然并非适合于所有类型的化学反应，它的优势集中体现在以下类型的反应上：

(1) **放热剧烈的反应**：对这类反应，常规反应器一般采用逐渐滴加的进料方式，即使这样，在滴加的瞬间局部也会过热，造成一定量的副产物。而微反应器由于能够及时导出热量，对反应温度实现精确控制，消除局部过热，所以能够显著提高反应的收率和选择性。

(2) **反应物或产物不稳定的反应**：某些反应的反应物或生成物很不稳定，在反应器中停留时间一长就会分解而降低收率。微反应器是连续流动系统，可以精确控制反应物的停留时间。

(3) **对反应物配比要求很严的快速反应**：某些反应对配料比要求很严格，其中某一反应物过量就会引起副反应（如要求单取代的反应，就可能有二取代或三取代物产生）。由于微反应器系统可以瞬间达到均匀混合，避免局部过量，副产物可减少到最低。

(4) **危险化学反应以及高温高压反应**：对某些易于失控的化学反应，一旦失控，就会造成反应温度急剧升高，压力急剧增加，引起冲料甚至爆炸。而微反应器的反应热可以很快导出，因此反应温度可以有效控制在安全范围内，使失控的风险降到最低；微反应器中又是连续流动反应，即使发生不测，在线的化学药品量极少，造成的危害也是最低的。因此微反应器非常适合此类反应。

(5) **纳米材料及需要均匀分布的颗粒形成反应或聚合反应**：由于微反应器能实现瞬间混合，对于形成沉淀的反应，颗粒形成、晶体生长的时间是基本一致的，因此得到的颗粒的粒径有窄分布特点。对于某些聚合反应，则有可能得到聚合度窄分布的产品。

§ 1-5-4 微反应器的研究现状

许多企业、研究机构和大学开始致力于这一领域的研究^[177]，如世界著名高等学府以及跨国化工公司如MIT、杜邦、Merck和BASF等纷纷开展了这方面的研究工作。其中，德国Volker Hessel, Wolfgang Ehrfeld 和 Holge Lowe^[187-192]率先在微反

反应器、微混合器、电化学与微系统等方面作了大量原创性的工作,在许多权威杂志发表了大量的文章,其中有不少是综述性的论文。瑞士Hubert H. Girault研究小组在微通道^[178](microchannels)、微流芯片^[179] (microfluidic chips)、微反应器^[180] (microreactors)等方面做了大量的工作。英国Frank Marken等采用微间隔流动电解池阴极二聚4-硝基苊溴^[181],在薄层流动电解池中合成2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃^[182]等工作。日本Jun-ichi Yoshida研究小组在微系统^[183](Microsystems)、微流系统^[184](microflow systems)、微混合器^[185](micromixer)、微反应器^[186](microreactors)等应用于有机合成、有机电合成方面作了许多工作。到目前为止,微结构反应器已有许多应用于液相反应、气-液反应、光化学与电化学、气相反应中的成功例子^[187]。工业应用也有不少成功的例子,如年产量为2,000吨的聚丙烯酸甲酯^[187]的工厂建立。总之,自20世纪90年代中期微反应器技术兴起以来,国外已在此方面的作了许多研究,不但取得了很多令人瞩目的研究成果,尤为重要的是,不少公司已经在利用微反应器进行药物和精细化学品的合成,甚至在工业生产上也开始应用。微反应器本身的特点和优点以及所取得的研究成果显示了微反应器在精细化工领域的巨大应用价值。

§ 1-5-5 MEMS 材料和加工工艺^[193]

硅是MEMS使用的主要材料,它不仅有良好的半导体特性,而且有良好的机械特性。其他MEMS材料还有多孔硅、氮化硅、TiNi形状记忆合金、压电材料、光敏材料等。硅微机械加工技术是制造MEMS微结构、传感器、执行器的主要方法。它是借助于一系列特殊的工艺,按照一定的顺序来制作微器件的方法。微机械加工技术主要包括以下几种:

(1) **体微加工技术(Bulking Micromachining)**: 这是制造微三维结构的一种方法,按照预先设计的图形从基底(硅片等材料)开始,通过有选择地不断移走不需要的部分制作出特定的微结构。体微加工技术的主体材料通常为单晶硅片,而材料移走的关键技术是选择性化学蚀刻(包括干法和湿法两类蚀刻)方法。由于蚀刻液对硅片具有不同的蚀刻力,故蚀刻方式又分为各向同性蚀刻和各向异性蚀刻。各向同性蚀刻是指蚀刻时蚀刻速率在各个方向上相同,各向异性的蚀刻速率则取决于多方面因素。体微加工技术在MEMS加工技术中最为成熟,并已广泛用于硅微加速度计、墨水喷嘴、微阀、悬臂、梁、弹簧、隔膜等微结构。

(2) **表面微加工技术(Surface Micromachining)**: 该技术是在基底表面进行的, 基底材料可以是硅片、玻璃、铝等, 但基底只是作为衬底而不参与加工过程。表面微加工首先要进行薄膜的沉积和成型, 然后再通过有选择性的蚀刻来移走牺牲层, 保留余下的结构层。牺牲层是指在结构层下可以溶解的沉积薄膜, 通常是二氧化硅, 可用湿法进行蚀刻。牺牲层被蚀刻后, 留下无支撑的微结构。

(3) **LIGA 技术**: LIGA 源于德文的制版术 Lithographie、电铸成型 Galvanoformung 和注塑 Anformung 的缩写, 在 20 世纪 80 年代创立于德国的卡尔斯鲁勒的原子核研究所, 是为了制造微喷嘴而开发出来的加工技术。当时, LIGA 的创始人 Wolfgang Ehrfeld 领导的研究小组曾经提出: 可以用 LIGA 技术制作厚度超过其长宽尺寸的^[14]各种微型构件。它对器件的加工宽度为几微米, 深度可达 1000 微米, 被认为是能够产生最佳高纵横比的微加工技术。原理上, LIGA 技术是应用 X 射线平板印刷术在一个导体基底上产生一个纵深模式, 然后从底材底部到组件顶部之间对 X 射线受阻的其余空间实施电镀, 从而生成一个组件模子的镜像复制品。LIGA 技术有 3 种主要工艺: X 光掩模板制造、X 光深度光刻技术和微电铸技术。X 光掩模板通常是所加工铸件的横截面, 例如微齿轮的横剖面, 它必须有选择地透过或阻挡 X 光。X 光深度光刻的深度可达数百微米, 它对铸模沿掩模板边界进行光刻。微电铸是将显影后的铸模空隙用电铸铸入各种金属, 最后除掉铸模后便可形成所要的铸件。但是, 由于 X 射线成本昂贵, 因此 LIGA 技术并不普及, 但它在一些要求非常精细的如空间分辨率和高深宽比等特殊场合中却十分有效。

(4) **准 LIGA 技术^[194]**: LIGA 技术是 MEMS 的一种重要加工技术, 但它需要昂贵的同步辐射 X 光光源和特制的 X 光掩模板, 与微电子工艺的兼容性较差, X 射线源本身的稀有性及技术本身价格昂贵, 因此各国都在研究能够取代同步辐射 X 光光刻工艺的所谓“准 LIGA 技术”, 诸如 DEM、UV-LIGA、Laser-LIGA 技术等, 同时设法改善与微电子工艺的兼容性。其中采用紫外光源的“准 LIGA 技术”得到了广泛的应用, 且适用于对垂直度和深度要求不高的微结构加工。本文的微加工工艺就采用该方法。

(5) **键合技术(Wafer Bonding)^[193]**: 键合技术用于将微结构通过键合制成微器件, 可分为硅熔融键合和静电键合。硅熔融键合是借助粘合剂通过化学反应在相邻硅原子之间产生共价键形成键合, 静电键合是在静电作用下使紧密接触的界面在高温下发生化学反应形成化学键的键合。

(6) **快速成型技术^[195]**: 随着MEMS的市场竞争日趋激烈, 近几年各国还开发了一种全新的微机械加工技术——快速成型 (Rapid Prototyping简称RP) 技术。它先将零件的三维CAD几何模型, 通过分层软件分成许多薄层, 再用每个薄层剖面的二维数据来控制加工设备, 使各种成型材料 (如液态树脂、金属或陶瓷粉末、薄板等) 以逐层固化方式累积成所需的零件原型。其主要特点是成型过程基本不受几何模型复杂程度的限制, 加工工序少, 加工设备也不太复杂, 无需专用空气净化设备等。目前在发展的RP技术有三维印刷 (3-D Printing) 技术、立体光造型或光敏树脂固化 (SLA) 技术、选区粉末激光烧结 (SLS) 术、片层叠加制造 (LOM) 技术和熔融沉积 (FDM) 技术等。

(7) **EFAB (Electrochemical Fabrication) 加工技术^[196]**: 该技术是美国南加州大学信息科学研究所Adam L. Cohen等人于1999年发布的采用电化学方法制作三维多层微结构的技术。该技术后来被授权于美国MEMGen公司, 使其成为商业化产品。EFAB技术采用一种“实时掩模” (Instant Masking) 的高速选择性电沉积方法, 顺序沉积上多层金属层, 与传统电镀方法相比, 该技术更简单、快速、易于实现自动化。其基本过程为: 1) 用三维CAD软件将要加工的图形分解为一套适用于制作成掩模版的二维图形; 2) 制作掩模版; 3) 在电解槽中将所需金属结构以及牺牲层金属按照掩模版上的图形一层层分别电沉积在基体上; 4) 使用化学方法溶解牺牲层, 得到最终结构。EFAB技术可以选用纯金属材料 (如镍、铜、锌、铁、钴等)、合金材料 (如锡-铅合金焊料等)、某些半导体材料 (如硫化铅、碲化铋等) 以及化合物等来制作微器件。

(8) **约束刻蚀剂层技术 (Confined Etchant Layer Technique, CELT) ^[197]**: 约束刻蚀剂层技术是厦门大学田昭武院士研究组于1992年提出来的, 该法实现了超微复杂三维图象的加工复制。它的基本原理是, 利用电化学 (或光电化学) 反应, 在具有复杂三维图形的模板表面产生刻蚀剂 (如 Br_2), 初生的刻蚀剂在向外扩散过程中迅速与溶液中的捕捉剂发生 (均相) 氧化/还原反应而失活。这样, 不被还原的刻蚀剂只能被约束在紧贴模板表面的微小区域内。或者说刻蚀剂的扩散层厚度极薄且被约束在紧靠模板的表面。在此场合下, 仅当模板十分接近欲加工材料的表面, 处在约束层内的刻蚀剂才能在加工材料的表面发生刻蚀反应, 如此加工出来的图形与模板互补。

(9) **其他微机械加工技术^[196]**: 此外, 各国还在研究其他各种微机械加工技

术，诸如利用激光、微细电火花，微细超声、电子束和离子束等的加工技术，但这些技术的批量加工能力较差。

§ 1-5-6 AZ5214E 光刻胶 [198-200]

光刻胶可分为正性光刻胶和负性光刻胶。负性胶是指光刻胶在衬底上涂覆后经掩膜曝光，其曝光区发生光交联反应，分子量变大导致溶解性能下降，而非曝光区没有变化，选用适当的溶剂将非曝光区的胶膜去掉，而曝光区留下来成为光刻图形，得到的图形与掩膜版上图形相反。正性光刻胶经紫外线照射后发生光化学反应：化学键断裂重组，曝光的区域即经紫外线照射的区域会溶于特定的溶剂中(正胶显影液)，未曝光的区域不溶，形成的图形与掩膜版上图形相同。

而AZ5214E光刻胶的特点是经过一次曝光可作为正胶使用，而加上曝光后反转烘和泛曝光两道工序又可作为负胶使用。其优点是：可以使用正版或负版；与负性光刻胶相比膨胀小，光刻后的图形失真小；经过图像反转后的光刻胶抗干法刻蚀能力强；可形成倒台面的侧壁，有利于剥离。

AZ5214E 光刻胶实现反转的原理：光刻胶主要由三部分组成：光敏成分、树脂、溶剂。当掩膜曝光时，掩膜曝光区域的光敏成分转变成羧酸，亲水，可溶于

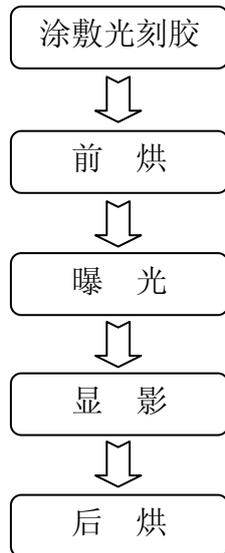


Fig. 1-2 Diagram for AZ5214E as a positive photoresist at the typical photolithography process

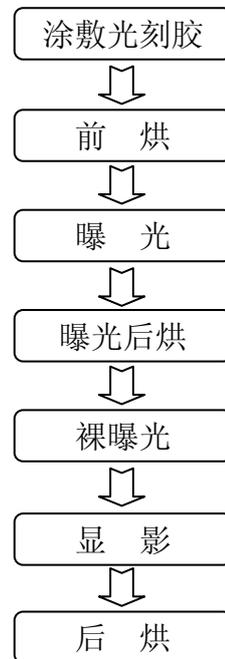


Fig. 1-3 Diagram for AZ5214E as a negative photoresist at the typical photolithography process

碱性显影液中；反转烘导致树脂部分在相对较高的温度下发生交联反应，而以上产生的酸对交联反应有促进作用，在曝光的区域发生的交联反应比未曝光的区域中多得多，结果在泛曝光后掩膜曝光区域比未掩膜曝光区域溶解性低，从而未掩膜曝光区域被显掉而曝光的区域留下来实现了图像反转。图1-2和1-3分别给出了AZ5214E作为正性与负性光刻胶时典型的光刻工艺流程图。

§ 1-6 本论文研究目的和计划

根据上述分析和讨论，本论文主要针对乙醛酸电合成体系催化剂的研制、产物检测方法建立、反应过程机理的原位红外光谱研究，以及微反应器与微电极阵列的设计等展开研究，主要研究工作计划可分为以下4个方面：

(1) 在乙醛酸电合成电解液的检测方面，为克服现有分析方法的局限，发展离子色谱电导检测技术，并成功地应用到乙醛酸电合成中各物种的快速、准确的定性定量检测分析。另外，还将离子色谱电导检测技术应用于马来酸电还原制丁二酸中马来酸与丁二酸的快速、灵敏、同时的检测分析。

(2) 应用电化学原位红外反射光谱技术，在草酸电还原制备乙醛酸和乙二醛电氧化合成乙醛酸反应过程进行中检测各种中间体、产物以及跟踪反应历程等，使电催化的研究深入到分子水平，为反应机理研究提供直接的实验依据。

(3) 研究乙醛酸电合成体系（包括草酸选择性电还原合成乙醛酸和乙二醛选择性电氧化制备乙醛酸）中电催化剂的研制。采用电化学循环伏安、电位阶跃和电化学恒电流法制备一元和二元金属催化剂，并运用扫描电镜对其形貌进行表征，研究各催化剂对草酸电还原和乙二醛电氧化的电催化活性。

(4) 自行设计电化学微反应器，并采用 MEMS 技术制备微电极阵列。

参考文献

- [1] 王光信, 张积树, 有机电合成导论[M], 化学工业出版社, 1997 年第一版
- [2] 江琳才, 电合成[M], 高等教育出版社, 1993
- [3] 马淳安, 有机电化学合成导论[M], 科学出版社, 2002
- [4] 李云飞, 草酸电解还原过程的研究以及添加剂的作用[D], 上海华东理工大学硕士学位论文, 2004, 2
- [5] 孙建梅, 东玉武, 王景明, 乙醛酸的应用及生产方法探析[J], 天津化工, 2004, 18 (1) : 37-40
- [6] 潘鹤林, 田恒水, 乙醛酸的生产与应用[J], 浙江化工, 2000, 31 (1) : 22-24
- [7] 高会元, 乙醛酸生产、应用研究新进展[J], 上海化工, 2002, (15-16) : 51-54
- [8] 李庆文 蒋俊树, 乙醛酸制备及应用[J], 安徽化工, 1998, (4) : 1-3
- [9] 王守庆, 王景明, 乙醛酸的应用及生产方法探讨[J], 河南化工, 1999, (4) : 6-8
- [10] 李兴存, 范金石, 乙醛酸的生产与市场研究进展[J], 化工进展, 2001, (8) : 53-55
- [11] 李荣才, 乙醛酸合成方法及其应用[J], 1999, 江苏化工, 27 (6) : 10-15
- [12] 苏文莉, 刘长春, 乙醛酸的生产及其下游产品的开放应用[J], 当代化工, 2003, 32 (1) : 92-95
- [13] 李建生, 孙洋洲, 用乙醛酸合成 2-羟基膦乙酸[J], 精细与专用化学品, 1999, (20): 22
- [14] 李桂云, 栗洪道, 乙二醛硝酸氧化法合成乙醛酸研究[J], 江苏石油化工学院学报, 2000, 12 (2): 12-14
- [15] 王银华, 单文国, 崔秀菊, 乙二醛硝酸氧化法生产乙醛酸技术改进[J], 河北化工, 2005, (5): 56
- [16] Mitani T. Preparation of glyoxylic acid [P] J P: 572091950, 1982206208.
- [17] Mitani T., Endo M. Process for preparation of glyoxylic acid [P] . US: 4503246, 1985203205.
- [18] 陈兴权, 赵天生, 褚衍来, 蒙军, 乙醛酸的合成及市场前景[J], 应用化工, 2003, 32 (4) :5-8
- [19] Mitani T., Preparation of glyoxylic acid [P]. J P: 582046037, 1983203217
- [20] Arashiba N. Production of glyoxylic acid [P]. J P: 632083043, 1988204213.
- [21] Hoechst A G., Electrochemical process for preparing glyoxylic acid [P]. US 5474658, 1995-12-12.

- [22] Degussa Aktiengesellschaft. Catalyst for the production of a glyoxylic acid by catalytic oxidation of glyoxal and method of its production [P]. US 5395965, 1995-03-07.
- [23] Aurore Deffernez, Sophie Hermans, Michel Devillers, Bimetallic Bi–Pt, Ru–Pt and Ru–Pd and trimetallic catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid in aqueous phase [J], *Applied Catalysis A: General*, 2005, 282: 303–313
- [24] F. Alardin, B. Delmonb, P. Ruiz, M. Devillers, Stability of bimetallic Bi–Pd and Pb–Pd carbon-supported catalysts during their use in glyoxal oxidation [J], *Catalysis Today*, 2000, 61: 255–262
- [25] F. Alardin, H. Wullens, S. Hermans, M. Devillers, Mechanistic and kinetic studies on glyoxal oxidation with Bi- and Pb-promoted Pd/C catalysts [J], *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 225: 79-89
- [26] Sophie Hermans, Michel Devillers, Gold as a promoter for the activity of palladium in carbon-supported catalysts for the liquid phase oxidation of glyoxal to glyoxalic acid [J], *Catalysis Letters*, 2005, 99: 55-64
- [27] Gallezot P, Mesanstowne R, Christidis Y, et al. Catalytic oxidation of glyoxylic acid on platinum metals [J], *J Cata.*, 1992, 133(2): 479-485.
- [28] 郭少青, 朱凌皓, 乙二醛催化空气氧化制乙醛酸技术进展[J], *化工科技市场*, 1999, (10):6-9
- [29] Sumino Y. Production of glyoxylic acid [P]. J P: 62157399, 1994206203.
- [30] Sudou K. Production of glyoxylic acid [P]. J P: 72149689, 1995206213.
- [31] Schouteeten A, Christidis Y. Process for the manufacture of aqueous solution of glyoxylic acid [P]. EP: 349406, 1992202225.
- [32] William T B, Gerhard A C. Production of glyoxylic acid [J]. *Ind Eng Chem, Prod Res Develop*, 1966, 5 (4) 3502351.
- [33] 孙自才, 张亚刚, 吾满江, 艾力, 臭氧氧化法合成乙醛酸的研究进展[J], *现代化工 (增刊)*, 2005, 25: 28-31
- [34] G.D. Yadav, V.R. Gupta, Synthesis of glyoxalic acid from glyoxal [J], *Process Biochemistry*, 2000, 36: 73-78.
- [35] Anton D L, Dicosimo R., Oxidation of glycolic acid to glyoxylic acid using a microbial cell transformant as catalyst [P]. US: 5834262. 1998211210.
- [36] 张建国, 杨洁, 生物法合成乙醛酸[J], *微生物学杂志*, 2003, 23 (3) : 32-35

- [37] J.R. Ochoa, A. Dediego, J. Santaolalla, Electrosynthesis of glyoxylic acid using a continuously electrogenerated cathode [J], *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 905-909.
- [38] K. Scott, The role of temperature in oxalic acid electroreduction [J], *Electrochimica Acta*, 1992, 37: 1381-1388.
- [39] Scharbert B, Dapperheld S, Babustiau P. Electrochemical process for preparing glyoxylic acid [P] US:5474658 ,19952122121
- [40] Ochoa J R, de Diego A, Santa-O. Electrosynthesis of glyoxylic acid using a continuously electrogenerated cathode [J], *J Appl Electrochem*, 1993, 23(9): 9052-9091
- [41] 张苏洪, 陈昌国, 黄晓军, 草酸电解还原生成乙醛酸的影响因素[J], *化工科技*, 2001, 9 (4) : 35~37
- [42] 胡晓慧, 剡翔飞, 苏玉忠, 李军, 李清彪, 草酸电解合成乙醛酸连续化工艺研究[J], *电化学*, 2005, 11 (4) : 425-429
- [43] 张新胜, 陈银生, 戴迎春, 草酸电解还原制备乙醛酸的放大研究[J], *精细化工 (增刊)*, 2000, 17: 37-39
- [44] Harada Hiroyuki, Hirao Kazuhiro, Ichino Masaaki, et al. Process for producing glyoxalic acid by electrolytic oxidation [P] ,US:4235684 ,1985211225.
- [45] 陈银生, 张新胜, 胡军, 戴迎春, 乙二醛电氧化制备乙醛酸[J], *电化学*, 2000, 6(1):102-107
- [46] Kawai Motomasu, Kyora Tadamitsu. Preparation of glyoxylic acids from acrylic acids [P]. J P: 32056439, 19912032121
- [47] 胡晓慧, 三维电极反应器电合成乙醛酸研究[D], 厦门大学硕士学位论文
- [48] 徐刚, 方如云, 徐科, 配对电解合成乙醛酸的研究[J], *石油化工高等学校学报*, 1999, 12 (2): 46
- [49] Goodridge F, Lister K and Scott K., Scale-up Studies of the Electrolytic Reduction of Oxalic to Glyoxylic Acid [J], *J. appl.Electrochem.*, 1980, 10 :55
- [50] 杜治平, 喻幼卿, 任慧, 吴元欣, 李定或, 电位滴定用于乙醛酸的分析[J], *化学世界*, 2002, (4) : 181-184
- [51] 徐嘉凉, 王诚瑜, 汤晓东, 双波长和三波长分光光度法同时测定乙醛酸和乙二醛[J], *分析化学*, 1997, 25 (9) : 1086-1089
- [52] 周昕, 赵志超, 王光信, 王海川, 反相离子对色谱法测试电合成乙醛酸[J], *湖北化工*, 1997, (1): 60-61

- [53] 杨秀平, 张凤云, 翟梅枝, 陈凡, 气相色谱法测定乙醛酸含量[J], 应用化工, 2003, 32 (5): 52-54
- [54] 胡军, 张新胜, 吴明东, 戴迎春, 乙二醛阳极氧化制乙醛酸过程的化学分析方法[J], 华东理工大学学报, 2001, 27 (1): 34-37
- [55] Feng Qu, Shifen Mou, Determination of Monochloroacetic Acid and Dichloroacetic Acid for Quality Control of Acetic Acid Chlorination Industry by Ion Chromatography [J], Microchemical Journal, 1999, 63: 317-321
- [56] Austin Dailey, Jungwon Shin, Carol Korzeniewski, Ethylene glycol electrochemical oxidation at platinum probed by ion chromatography and infrared spectroscopy [J], Electrochimica Acta, 1998, 44 (6-7): 1147-1152
- [57] Joung Hae Lee, Jong Seung Kim, Byung Hoon Min, Sun Tac Kim, Jong Hun Kim., Determination of anions in certified reference materials by ion chromatography [J], Journal of Chromatography A, 1998, 813(1): 85-90
- [58] Maria Concetta Bruzoniti, Edoardo Mentasti, Corrado Sarzanini. Simultaneous determination of inorganic anions and metal ions by suppressed ion chromatography [J], Analytica Chimica Acta , 1999, 382 (3): 291-299
- [59] M.-Y. Ding, P.-R. Chen, G.-A. Luo, Simultaneous determination of organic acids and inorganic anions in tea by ion chromatography [J], Journal of Chromatography A, 1997, 764 (2): 341-345
- [60] Jose A.Morales, Ligbel S. de Graterol, Harvi Velasquez, Marlene G. de Nava. Determination by ion chromatography of selected organic and inorganic acids in rainwater at Maracaibo, Venezuela [J], Journal of Chromatography A, 1998, 804 (1-2): 289-294
- [61] Zhongqing Lu, Yan Liu, Victor Barreto, Chris Pohl, Nebojsa Avdalovic, Robert Joyce, Beverly Newton. Determination of anions at trace levels in power plant water samples by ion chromatography with electrolytic eluent generation and suppression [J], Journal of Chromatography A, 2002, 956 (1-2): 129-138
- [62] Jose A.Morales, Ligbel S. de Graterol, Johan Mesa. Determination of chloride, sulfate and nitrate in groundwater samples by ion chromatography [J], Journal of Chromatography A, 2000, 884 (1-2): 185-190
- [63] Jinshu Qiu, Xiaohong Jin. Development and optimization of organic acid analysis in tobacco with ion chromatography and suppressed conductivity detection [J], Journal of Chromatography

- A, 2002, 950 (1-2): 81-88
- [64] Peter E. Jackson and Kirk Chassaniol., Advances in the determination of inorganic ions in potable waters by ion chromatography [J], Journal of Environmental monitoring, 2002, 4 (1): 10-15
- [65] 牟世芬, 刘克纳 编著, 离子色谱方法及应用[M], 化学工业出版社, 2000. 9 第 1 版 P3
- [66] 丁明玉, 田松柏 著, 离子色谱原理与应用[M], 清华大学出版社, 2001 年 3 月第 1 版
- [67] H. Small, T. S. Stevens, W. C. Baumann, Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection [J], Anal. Chem. 1975, 47, 1801
- [68] Gjerde D. T., Fritz and G Schmuckler, Anion chromatography with low-conductivity eluents [J], Journal of Chromatography, 1979, 186, 509-519
- [69] 牟世芬, 刘开录, 编著, 离子色谱[M], 科学出版社, 1986
- [70] Wesss J. Handbook of Ion chromatography [Z]. CA. Dionex, Sunnyvale, 1986
- [71] Rocklin R. D. Detection in ion chromatography [J], Journal of Chromatography, 1991, 546, 175
- [72] Buchberger W. W., Haddad, P. R., Advances in detection techniques for ion chromatography, J. Chromatography A, 1997, 789, 67-83
- [73] 李淑敏, 岳银玲, 鄂学礼, 应波, 饮用水中痕量溴酸盐的离子色谱测定法[J], 环境与健康杂志, 2006, 23 (1) : 66-68
- [74] 黄碧兰, 刘丽, 刘俩燕, 饮用水中 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 ClO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 7 种离子的离子色谱分析[J], 中国卫生检验杂志, 2006, 16 (10) : 1199-1200
- [75] 袁蕙, 王瑛, 庄国顺, 气溶胶、降水中的有机酸、甲磺酸及无机阴离子的离子色谱同时快速测定法[J], 分析测试学报, 2003, 22 (6) : 11-14
- [76] 李亚男, 王宇新, 离子色谱技术在环境监测中的应用及预处理技术[J], 环境科学与管理, 2005, 30 (4) : 105-106
- [77] Shreekant V. Karmarkar, Analysis of wastewater for anionic and cationic nutrients by ion chromatography in a single run with sequential flow injection [J], Journal of Chromatography A, 1999, 850: 303-309
- [78] Monica M. McDowell, Michelle M. Ivey, Mary E. Lee, Verena V.V.D. Firpo, Tina M. Salmassi, Crist S. Khachikian, Krishna L. Foster, Detection of hypophosphite, phosphite, and orthophosphate in natural geothermal water by ion chromatography [J], Journal of Chromatography A, 2004, 1039: 105-111

- [79] Jose A. Morales, Ligbel S. de Graterol, Harvi Velasquez, Marlene G. de Nava, Beatriz S. de Borrego, Determination by ion chromatography of selected organic and inorganic acids in rainwater at Maracaibo, Venezuela [J], *Journal of Chromatography A*, 1998, 804: 289-294
- [80] Terri T. Christison a, Jeffrey S. Rohrer, Direct determination of free cyanide in drinking water by ion chromatography with pulsed amperometric detection [J], *Journal of Chromatography A*, 2007, in press
- [81] Fang Wang, Greg W. Dicinoski, Yan Zhu, Paul R. Haddad, Simultaneous determination of monofluoroacetate, difluoroacetate and trifluoroacetate in environmental samples by ion chromatography [J], *Journal of Chromatography A*, 2004, 1032: 31-35
- [82] Matthew J. Shaw, Paul R. Haddad, The determination of trace metal pollutants in environmental matrices using ion chromatography [J], *Environment International*, 2004, 30: 403-431
- [83] Leon Barron, Pavel N. Nesterenko, Brett Paull, Use of temperature programming to improve resolution of inorganic anions, haloacetic acids and oxyhalides in drinking, water by suppressed ion chromatography [J], *Journal of Chromatography A*, 2005, 1072: 207-215
- [84] 陈九武, 赵素梅, 胡伟, 陈凯舟, 应用离子色谱技术分析食品中的痕量成分[J], *湖北工学院学报*, 2000, 15 (1): 71-74
- [85] Johnson Mathew, Jay Gandhi, Joe Hedrick, 离子色谱/质谱联用分析水和食品中的高氯酸盐[J], *环境化学*, 2004, 23 (4) : 469-474
- [86] 崔鹤, 李戈, 纪雷, 刘钢, 商金义, 离子色谱脉冲安培法测定蜂蜜中的葡萄糖、果糖、蔗糖[J], *化学分析计量*, 2001, 10 (1) : 25-26
- [87] 李路华, 周建科, 岳强, 李敬霞, 离子色谱间接电导法测定酱油及醋中的氨基酸[J], *中国调味品*, 2005, (1) : 49-51
- [88] G. Saccani, S. Gherardi, A. Trifiro, C. Soresi Bordin, M. Calza, C. Freddi, Use of Ion Chromatography for the measurement of organic acids in fruit juices [J], *Journal of Chromatography A*, 1995, 706: 395-403
- [89] Brian M. De Borba , Jeff S. Rohrer, Determination of biogenic amines in alcoholic beverages by ion chromatography with suppressed conductivity detection and integrated pulsed amperometric detection [J], *Journal of Chromatography A*, 2007, in press
- [90] Yongjian Liu, Shifen Mou, Simultaneous determination of trace level bromate and chlorinated

- haloacetic acids in bottled drinking water by ion chromatography [J], *Microchemical Journal*, 2003, 75: 79–86
- [91] 刘光磊, 离子色谱技术在电厂水汽系统中的应用[J], *现代科学仪器*, 2004, (4), 48-50
- [92] Zhongqing Lu, Yan Liu, Victor Barreto, Chris Pohl, Nebojsa Avdalovic, Robert Joyce, Beverly Newton, Determination of anions at trace levels in power plant water samples by ion chromatography with electrolytic eluent generation and suppression [J], *Journal of Chromatography A*, 956 (2002) 129–138
- [93] L.E. Vanatta, Application of ion chromatography in the semiconductor industry[J], *trends in analytical chemistry* [J], 2001, 20 (6-7): 336-345
- [94] S. Jessie Lue, C. Huang, Applications of ion chromatography in the semiconductor industry II. Determination of basic airborne contaminants in a cleanroom [J], *Journal of Chromatography A*, 1999, 850: 283–287
- [95] 裘一珠, 张培敏, 张佑球, 尿样中草酸根的离子色谱分析研究[J], *浙江科技学院学报*, 2002, 14 (2) : 5-8
- [96] 施青红, 吴东亮, 陈志斌, 叶明立, 李明, 凌艳艳, 朱岩, 离子色谱荧光检测植物生长调节素吲哚-3-乙酸和吲哚-3-丁酸[J], *宁波高等专科学校学报*, 2001, 13(增刊): 147-150
- [97] Benjamin C. Blount, Liza Valentin-Blasini, Analysis of perchlorate, thiocyanate, nitrate and iodide in human amniotic fluid using ion chromatography and electrospray tandem mass spectrometry [J], *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567: 87-93
- [98] John M. Monaghan, Ken Cook, David Gara, David Crowther, Determination of nitrite and nitrate in human serum [J], *Journal of Chromatography A*, 1997, 770: 143-149
- [99] 林峰, 徐志明, 李燕梅, 陈世佳, 气田水的非抑制型离子色谱分析[J], *西南石油学院学报*, 2005, 27 (3): 17-20
- [100] 熊启勇, 王雅静, 王爽, 帕提古丽, 离子色谱在油田油垢无机成分分析上的应用[J], *化学分析计量*, 2003, 11 (2): 43-44
- [101] 朱岩著, 离子色谱方法及应用[J], 浙江工业大学出版社, 2002, 第一版
- [102] KadnarR, Determination of anions in oilfield waters by ion chromatography, *Journal of chromatography A*, 1995, 706: 301
- [103] M. Elena Fernández-Boy, Francisco Cabrera, Félix Moreno, Analysis of inorganic anions in drainage water and soil solution by single-column ion chromatography [J], *Journal of*

- Chromatography A, 1998, 823: 285-290
- [104] N.D. Gangal, S.S. Bondre, P.S. Ramanathan, Determination of some pesticides and intermediates by ion chromatography [J], Journal of Chromatography A, 2000, 884: 243-249
- [105] H.L. Tucker, R.W. Flack, Determination of iodide in ground water and soil by ion chromatography [J], Journal of Chromatography A, 1998, 804: 131-135
- [106] Ivo Vande Gucht, Determination of chelating agents in fertilizers by ion chromatography [J], Journal of Chromatography A, 1994, 671 (1-2): 359-365
- [107] Constantino Fernández Pereira, Application of ion chromatography to the determination of inorganic anions in foodstuffs [J], Journal of Chromatography A, 1992, 624(1-2): 451-470
- [108] Pier Luigi Buldini, Jawahar Lal Sharma and Donatella Ferri, Determination of total phosphorus in soaps/detergents by ion chromatography [J], Journal of Chromatography A, 1993, 654(1): 129-134
- [109] P. Linares, M. D. Luque de Castro and M. Valcárcel, Determination of polyphosphates in intermediate materials for detergent manufacture by ion high-performance liquid chromatography with post-column derivatization [J], Journal of Chromatography A, 1991, 585 (2): 267-271
- [110] 陈声培, 黄桃, 张麒, 黄维雄, 孙世刚, 基于离子色谱的有机电合成快速检测分析新方法[J], 高等学校化学学报, 2004, 25(1): 151-153
- [111] 陈声培, 黄桃, 孙世刚, 侯晓雯, 胡荣宗, 离子色谱在乙二醛电氧化过程中的应用[J], 精细化工, 2004, 21 (12): 934-937
- [112] Shengpei Chen, Tao Huang, Shigang Sun, A New Method of Ion Chromatography Technology for Speedy Determination and Analysis in Organic Electrosynthesis of Glyoxylic Acid [J], Journal of Chromatography A, 2005, 1089: 142-147
- [113] 万新军, 陈声培, 黄桃, 孙世刚, 单室无隔膜电解槽中恒电流合成丁二酸的研究[J], 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44 (1): 63-66
- [114] 于振兴, 张恒彬, 曹学静, 李树家, 草酸电解还原制乙醛酸的动力学研究[J], 化学工程师, 1998, (3): 7-8
- [115] 刘欣, 李宇展, 胡瑞省, 顾登平, 草酸电还原反应机理的研究[J], 电化学, 2004, 10 (1): 41-45
- [116] J. González-Velasco, Electro-oxidation mechanism of glyoxal on a gold electrode in acidic

- media [J], Journal of Power Sources, 1989, 27 (4): 273-286
- [117] 孙世刚, 洪双进, 陈声培, 卢国强, 戴鸿平, 肖晓银, 电化学原位扫描显微红外反射光谱及其对铂表面 CO 吸附的红外成像[J], 中国科学(B 辑), 1999, 29 (4) : 348-354
- [118] 陈友江, 厦门大学硕士学位论文[D], 厦门, 2004
- [119] 李君涛, 厦门大学硕士学位论文[D], 厦门, 2005
- [120] Beden B, Lamy C, Bewick A, et al. Electrosorption of methanol on a platinum electrode. IR spectroscopic evidence for adsorbed CO species [J]. J Electroanal Chem, 1981, 121: 343 ~ 347
- [121] Beden B, Lamy C, Infrared reflection spectroscopy, Chap. 5. In: Gale RJ, ed. Spectroelectrochemistry – Theory and Practice. New York, London: Plenum Press, 1988. 189 ~ 261
- [122] Sun S G. Studying electrocatalytic oxidation of small organic molecules with *in situ* infrared spectroscopy, Chap 6. In: Lipkowski J, Ross P N, eds. Electrocatalysis. New York : Wiley-VCH, Inc , 1998. 243 ~ 290
- [123] Sun S G, Clavilier J., Bewick A., The mechanism of electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt (100) and Pt (111) in sulphuric acid solution, an EMIRS study. J Electroanal Chem, 1988 , 240 : 147 ~ 159
- [124] Daschbach J, Heisler D, Pons S. Time-resolved infrared spectroscopy [J]. Appl Spectrosc , 1986 , 40: 489 ~ 491
- [125] T. Iwasita, A. Rodes, E. Pastor, Vibrational spectroscopy of carbonate adsorbed on Pt(111) and Pt(110) single-crystal electrodes [J], J. Electroanal. Chem., 1995, 383: 181
- [126] Antonio Berná, Antonio Rodes, Juan M. Feliu, An in situ infrared and electrochemical study of oxalic acid adsorption at stepped platinum single crystal electrodes in the [0 - 11] zone [J], Electrochimica Acta, 2004, 49: 1257–1269
- [127] Antonio Berná, Antonio Rodes, Juan M. Feliu, Oxalic acid adsorption and oxidation at platinum single crystal electrodes [J], Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 563: 49–62
- [128] Zou S. Z., Gomez R., Weaver M. J., Infrared spectroscopy of carbon monoxide and nitric oxide on palladium (111) in aqueous solution: unexpected adlayer structural differences between electrochemical and ultrahigh-vacuum interfaces [J], J. Electroanal. Chem., 1999, 47: 155
- [129] Weaver M. J., Binding sites and vibrational frequencies for dilute carbon monoxide and nitric

- oxide adlayers in electrochemical versus ultrahigh-vacuum environments: the roles of double-layer salvation [J], *Surface Science*, 1999, 437: 215
- [130] Tang C, Zou S Z, Chang S C, Coadsorbate vibrational interactions within mixed carbon monoxide-nitric oxide adlayers on ordered low-index platinum-group electrodes [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 467: 92
- [131] Xia X H, Iwasita T, Ge F, et al. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum [J], *Electrochim Acta*, 1996, 41: 711
- [132] Gomez R, Weaver M. J., Electrochemical infrared studies of monocrystalline iridium surfaces Part I: Electrooxidation of formic acid and methanol [J], *J. Electroanal. Chem.* 1997, 435: 205
- [133] Sun S G, Lu G Q, Tian Z W, Kinetics of dissociative adsorption of formaldehyde on a Pt(111) electrode in sulphuric acid solutions studied using a programmed potential step technique and time-resolved Fourier transform IR spectroscopy [J], *J electroanal Chem.* 1995, 393: 97-104
- [134] Yang Y Y, Zhou Z Y, Sun S G, In situ FTIRS studies of kinetics of HCOOH oxidation on Pt(110) electrode modified with antimony adatoms [J], *J Electroanal. Chem.*, 1999, 500, 233
- [135] Sun S G, Clavilier J, Bewick A, The mechanism of electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt (100) and Pt (111) in sulphuric acid solution: an emirs study, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 240:147
- [136] 杨毅芸, 孙世刚, 铂单晶表面不可逆反应动力学 I .Pt(100)单晶电极上甲酸氧化的现场红外反射光谱研究[J], *物理化学学报*, 1997, 13: 632-636
- [137] Xia X H, Leiss H D, Iwasita T, Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes, *J Electroanal. Chem.* 1997, 437: 233
- [138] Dailey A, Shin J, Korzeniewski C, Ethylene glycol electrochemical oxidation at platinum probed by ion chromatography and infrared spectroscopy [J], *Electrochim Acta*, 1998, 44: 1147
- [139] Sun S G, Lin Y, In situ FTIR spectroscopic investigations of reaction mechanism of isopropanol oxidation on platinum single crystal electrodes [J], *Electrochim Acta*, 1996, 41: 693
- [140] Proenca L, Lopes M I S, Fonseca I, et al. On the oxidation of D-sorbitol on platinum single crystal electrodes: a voltammetric and in situ FTIRS study [J], *Electrochim Acta*, 1998, 44: 735
- [141] Huerta F, Morallon E, Perez J M, et al. Oxidation of methylamine and ethylamine on Pt single crystal electrodes in acid medium [J], *J Electroanal. Chem.*, 1999, 469, 159-169

- [142] Climent V, Rodes A, Orts J M, et al. The electrochemistry of nitrogen-containing compounds at platinum single crystal electrodes: Part 2. Semicarbazide on Pt(100) electrodes [J], *J Electroanal. Chem.* 1997, 436: 245-255
- [143] Climent V, Rodes A, Orts J M, et al. The electrochemistry of nitrogen-containing compounds at platinum single crystal electrodes: Part 3. Carbohydrazide on Pt (hkl) electrodes [J], *J Electroanal. Chem.* 1999, 467, 20-29
- [144] Climent V, Rodes A, Orts J M, et al., Urea adsorption on Pt(111) electrodes [J], *J Electroanal. Chem.* 1999, 461, 65-75
- [145] Climent V, Rodes A, Perez M, et al., Urea Adsorption at Rhodium Single-Crystal Electrodes [J], *Langmuir.* 2000, 16: 10376
- [146] Huerta F, Moorallon E, Vazquez J L, et al., Electrochemical behaviour of amino acids on Pt(hkl). A voltammetric and in situ FTIR study: Part III. Glycine on Pt (100) and Pt(110) [J], *J Electroanal. Chem.* 1998, 445, 155-164
- [147] Huerta F, Moorallon E, Vazquez J L, et al. Electrochemical behaviour of amino acids on Pt(hkl). A voltammetric and in situ FTIR study: Part IV. Serine and alanine on Pt(100) and Pt(110) [J], *J Electroanal. Chem.* 1999, 475: 38-45
- [148] Richer J F, Chen A, Lipkowski J, Quantitative studies of benzonitrile adsorption at the low-index gold single crystal electrodes [J], *Electrochim Acta*, 1998, 44: 1037
- [149] Ikezawa Y, Sekiguchi R, Kitazume T, Adsorption of benzoic acid on Au(111) and Au(110) electrodes in acidic media by IRAS [J], *Electrochim Acta*, 2000, 46: 731
- [150] 吴辉煌 主编, 电化学[M], 化学工业出版社, 2004 年第一版
- [151] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Lowe 著, 骆广生, 王玉军, 吕阳成 译, 微反应器——现代化学中的新技术[M], 化学工业出版社, 2004 年第一版
- [152] Klaus Jahnisch, Volker Hessel, Holger Lowe, and Manfred Baerns, Chemistry in Microstructured Reactors [J], *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43: 406 -446
- [153] W. Ehrfeld, V. Hessel, V. Haverkamp, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [M], 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [154] a)W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Lowe, Microreactors [M], Wiley-VCH, Weinheim, 2000; b) V. Hessel, S. Hardt, H. Lowe, Chemical Micro Process Engineering [M], Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

- [155] V. Hessel, H. Lowe, Chem. Ing. Tech. 2002, 74, 185.
- [156] K. F. Jensen, Microreaction engineering — is small better? [J], Chemical Engineering Science, 2001, 56: 293-303
- [157] K. Schubert, J. Brandner, M. Fichtner, G. Linder, U. Schygulla, A. Wenka, Microscale Thermophys.Eng. 2001, 5, 17.
- [158] A. de Mello, R. Wootton, On-chip generation and reaction of unstable intermediates-monolithic nanoreactors for diazonium chemistry [J], Lab ON A Chip, 2002, 2, 3-7N.
- [159] A. Gavriilidis, P. Angeli, E. Cao, K. K. Yeong, Y. S. S. Wan, Trans.Inst.Chem.Eng. Part A 2002, 80, 3.
- [160] W. LDhder, L. Bergann (Akademie der Wissenschaften der DDR), DD 246257, 1986.
- [161] K. Schubert, W. Bier, G. Linder, D. Seidel, Chem.Ing. Tech. 1989, 61, 172.
- [162] R.W. Wegeng, C. J. Call, M. K. Drost, American Institute of Chemical Engineers Spring National Meeting (New Orleans, USA, 1996), p. 1.
- [163] W. Ehrfeld, DECHEMA-Monographs, DECHEMA, Frankfurt, 1995, p. 132.
- [164] Lerous J J, Harold M P, Ryley J, et al. Microfabricated Minichemical Systems: Technical Feasibility. In: Ehrfeld W Microsystem Technol. for Chem. and Biol. Microreactors. Weinheim: Verlag Chemie ,1996 ,51 ~ 69
- [165] Ehrfeld W, Hessel V, Mo K H, et al. Potential and Realization of Microreactors. In: Ehrfeld W. Microsystem Technol. for Chem. and Biol. Microreactors. Weinheim: Verlag Chemie,1996 ,1 ~ 28.
- [166] K. Golbig, S. Taghavi-Moghadam, P. Born, IMRET 6: 6th International Conference on Microreaction Technology (New Orleans, USA, 2002), American Institute of Chemical Engineers Pub. No. 164, p. 131.
- [167] A. Freitag, T. R. Dietrich, IMRET 4: 4th International Conference on Microreaction Technology (Atlanta, USA, 2000), American Institute of Chemical Engineers Topical Conference Proceedings, p. 48.
- [168] Freamantle M, Numbering up small reactions [J], Chem. & Eng. News, 2003, 81(24), 36-37
- [169] Freamantle M, Finding the best conditions rapidly [J], Chem. & Eng. News, 2005, 83(6), 11
- [170] Thayer A M Harnessing microreactors [J], Chem. & Eng. News, 2005, 83(24): 43-52

- [171] 李斌, 微反应器技术在精细化工中的应用 [J], 精细化工, 2006, 23(1): 1-7
- [172] O. Worz, K. P. Jackel, T. Richter, A. Wolf, Microreactors - A New Efficient Tool for Reactor Development [J], Chem. Eng. Technol. , 2001, 24(2): 138-142
- [173] K. Schubert, J. Brandner, M. Fichtner, G. Linder, U. Schygulla, A. Wenka, Microscale Thermophys. Eng. 2001, 5, 17
- [174] Burns J R, Ramshaw C. [J], Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1999, 77: 206~211
- [175] 郑亚锋, 赵阳, 辛峰, 微反应器研究及展望[J], 化工进展, 2004, 23 (5) , 461-467
- [176] Roberge D M, Ducry L, Bieler N, et al. Microreactor technology: a revolution for the fine chemical and pharmaceutical industries? [J], Chem. Eng. Technol. 2005, 28(3):318-323
- [177] B. Ondruschka, P. Scholz, R. Gorges, W. Klemm, K. Schubert, A. Halbritter, H. Lowe, Chem. Ing. Tech. 2002, 74, 1577.
- [178] Andrea Lionello, Jacques Josserand, Henrik Jensen and Hubert H. Girault, Dynamic protein adsorption in microchannels by “stop-flow” and continuous flow Electronic supplementary information (ESI) available: general forms of the equations of the model (Galerkin formulation); numerical technique; effects of the velocity profile, diffusion coefficient and channel length on the adsorption; time comparison between continuous flow and “stop-flow” in a diffusion limited case [J], LAB ON A CHIP, 2005, 5, 1096–1103
- [179] Zhiyong Wu, Henrik Jensen, Jean Gamby, Xiaoxia Bai and Hubert H. Girault, A flexible sample introduction method for polymer microfluidic chips using a push/pull pressure pump[J] , LAB ON A CHIP, 2004, 4, 512–515
- [180] Virginie Mengeaud, Olivier Bagel, Rosaria Ferrigno, Hubert H. Girault and Akhtar Haiderb, A ceramic electrochemical microreactor for the methoxylation of methyl-2-furoate with direct mass spectrometry coupling, Lab ON A Chip, 2002, 2, 39–44
- [181] Ping He, Paul Watts, Frank Marken, Stephen J. Haswell, Electrolyte free electro-organic synthesis: The cathodic dimerisation of 4-nitrobenzylbromide in a micro-gap flow cell [J], Electrochem. Commun., 2005, 7: 918–924
- [182] D. Horii, M. Atobe, T. Fuchigami, F. Marken, Self-supported paired electrosynthesis of 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofuran using a thin layer flow cell without intentionally added supporting electrolyte [J], Electrochem. Commun., 2005, 7: 35

- [183] Jun-ichi Yoshida, Flash chemistry using electrochemical method and microsystems [J], Chem. Commun., 2005, (36): 509-4516
- [184] Hideo Wakami and Jun-ichi Yoshida, Grignard Exchange Reaction Using a Microflow System: From Bench to Pilot Plant [J], Organic Process Research & Development 2005, 9: 787-791
- [185] Aiichiro Nagaki, Manabu Togai, Seiji Suga, Nobuaki Aoki, Kazuhiro Mae, and Jun-ichi Yoshida, Control of extremely fast competitive consecutive reactions using micromixing. Selective Friedel-Crafts aminoalkylation [J], J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127, 11666-11675
- [186] Jun-ichi Yoshida, Aiichiro Nagaki, Takeshi Iwasaki and Seiji Suga, Enhancement of Chemical Selectivity by Microreactors [J], Chem. Eng. Technol. 2005, 28(3): 259-266
- [187] H. Lowe, W. Ehrfeld, State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications [J], Electrochimica Acta, 1999, 44: 3679-3689
- [188] Wolfgang Ehrfeld, Klaus Golbig, Volker Hessel, Holger Lölwe, and Thomas Richter, Characterization of Mixing in Micromixers by a Test Reaction: Single Mixing Units and Mixer Arrays [J], Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 1075-1082
- [189] Wolfgang Ehrfeld, Electrochemistry and Microsystems [J], Electrochimica Acta, 2003, 48: 2857-2868
- [190] Helmut Pennemann, Paul Watts, Stephen J. Haswell, Volker Hessel, and Holger Lowe, Benchmarking of Microreactor Applications, Organic Process Research & Development, 2004, 8: 422-439
- [191] M. Kupper, V. Hessel, H. Lowe, W. Stark, J. Kinkel, M. Michel, H. Schmidt-Traub, Micro reactor for electroorganic synthesis in the simulated moving bed-reaction and separation environment [J], Electrochimica Acta, 2003, 48: 2889-2896
- [192] Volker Hessel and Holger Lowe, Organic Synthesis with Microstructured Reactors [J], Chem. Eng. Technol. 2005, 28 (3): 267-284
- [193] 高世桥, 曲大成, 微机电系统(MEMS) 技术的研究与应用[J], 高技术 2004, (4):17-21
- [194] 戴亚春, 周建忠, 王匀, 马欣涛, MEMS 的微细加工技术[J], 机床与液压, 2006(15):15-19
- [195] 黄良甫, 贾付云, 微机电系统的加工技术及其研究进展[J], 真空与低温, 2003, 9(1):1-5
- [196] 隋丽, 石庚辰, EFAB 加工技术及其在微机电系统中的应用[J], 微计算机信息, 2007, 23(1-2), 257-280
- [197] Tian Z W, Feng Z D, Tian Z Q, et al. Confined etchant layer technique for two-dimensional

lithography at high resolution using electrochemical scanning tunneling microscope [J].
Faraday Discuss, 1992, 94: 37.

[198] 陈光红, 于映, 罗仲梓, 吴清鑫, AZ5214E 反转光刻胶的性能研究及其在剥离工艺中的应用[J], 功能材料, 2005, 36 (3) : 431-444

[199] 周明宝, 崔铮, AZ5214 光刻胶及像反转特性的实验研究[J], 微细加工技术, 1999, (2) :
23-27

[200] 张清涛, 李艳秋, MEMS 器件中电极制作工艺的研究[J], 微细加工技术, 2005, (3) :
53-56

第二章 实验与仪器

§ 2-1 试剂与溶液

气体: 高纯氮气 (厦门制氧厂)

试剂: 氢氧化钠 (NaOH, A.R., $\geq 96\%$, 中国医药集团上海化学试剂公司)

碳酸氢钠 (NaHCO₃, A.R., $\geq 99.0\%$, 上海虹光化工厂)

无水碳酸钠 (Na₂CO₃, A.R., $\geq 99.8\%$, 上海虹光化工厂)

乙醛酸 (C₂H₂O₃·H₂O, 98%, ALDRICH)

乙醇酸 (HOCH₂COOH, 99%, ACROS, New Jersey USA)

乙二醛 (OHC-CHO, 40%wt, ALDRICH)

四丁基溴化铵 (A.R., $\geq 99.0\%$)

酒石酸 (C₄H₆O₆, A.R., $\geq 99.5\%$, 广东汕头新宁化工厂)

草酸 (HOOC-COOH, A.R., $\geq 99.5\%$, 中国医药集团上海化学试剂公司)

高氯酸 (HClO₄, G.R., 上海金鹿化工有限公司)

浓硫酸 (H₂SO₄, G.R., 中国医药集团上海化学试剂公司)

氯铂酸钾 (K₂PtCl₆, A.R., 含量 (以铂计) 40.0%~40.3%, 上海试剂一厂)

甲酸 (HCOOH, C.R., $\geq 85.0\%$, 中国医药集团上海化学试剂公司)

醋酸铅 (Pb(CH₃COO)₂·3H₂O, A.R. 99%, ACROS ORGANICS)

高氯酸铅 (Pb(ClO₄)₂·3H₂O, A.R. 99%, ACROS ORGANICS)

氯化镍 (NiCl₂·6H₂O, A.R., 98%, 上海试剂二厂)

盐酸 (HCl, A.R., 36~38%, 上海振兴化工二厂有限公司)

二氯化钯 (PdCl₂, A.R., 国药集团化学试剂有限公司)

无水乙醇 (CH₃CH₂OH, A.R., 上海振兴化工一厂)

丙酮 (CH₃COCH₃, A.R., 中国医药集团上海化学试剂公司)

溶液: 所有溶液均用 Milli-Q 超纯水 (18MΩ cm⁻¹) 配制

玻璃器具: 容量瓶、烧杯、锥形瓶、移液管、电解池等实验前均用铬酸洗液浸泡, 再用 Milli-Q 超纯水冲洗干净。

聚四氟乙烯电解池: 先经石油醚浸泡、超声除油, 后用铬酸洗液浸泡, 最后用 Milli-Q 超纯水冲洗干净。

§ 2-2 电极

工作电极: 玻碳电极 (GC, $\varnothing=6.0$ mm, 几何面积 0.283 cm^2), 用于扫描电镜实验和电化学原位红外反射光谱实验; 玻碳电极 (GC, $\varnothing=6.0$ mm, $l=24$ mm 或 30 mm, 即电极几何面积分别为 4.80 cm^2 和 5.93 cm^2) 用于草酸电催化还原和乙二醛电催化氧化电解实验中。

辅助电极: 铂黑电极 (12×12 mm)

参比电极: 饱和甘汞电极 (SCE) 和饱和充氢钯丝电极 (Pd | H), 本论文除了在小反应器中使用饱和充氢钯丝电极 (Pd | H), 其它实验中的电极电位均相对于饱和甘汞电极 (SCE)。在 0.1M H_2SO_4 溶液、室温条件下, Pd | H 参比电极与 SCE 参比电极的电位相差 0.27 V, 即用 SCE 作参比电极的电位比用 Pd | H 作参比电极的电位高 0.27 V^[1]。

§ 2-3 电化学实验

电解池: 三电极玻璃电解池和 H-型聚四氟乙烯隔膜电解池

电化学仪器: CHI 631 A 电化学分析仪 (上海辰华仪器公司)

电化学实验在三电极玻璃电解池中进行, 电解池的参比电极室通过液桥 (双通活塞) 与电解池主体连接, 避免杂质离子 (如饱和甘汞电极里的 K^+ , Cl^-) 扩散到电解池主体干扰测量结果; 电解池设有两个通气通道, 底部的通道用于将高纯氮气通入溶液排除溶解的氧, 顶部的通道则在测量过程中通入高纯 N_2 , 吹扫液面上的池体空间, 防止大气中的杂质由电解池外部扩散进入, 使测量在氮气气氛保护下进行。

草酸电还原和乙二醛电氧化实验在 H-型聚四氟乙烯隔膜电解池中进行。

§ 2-4 电化学原位红外反射光谱实验^[2]

§ 2-4-1 红外反射电解池

原位 FTIR 反射光谱使用红外薄层电解池的结构如图 2-1 所示。其设计与电化学实验电解池相似, 不同之处是电解池池体底部是一块可透过红外光的 CaF_2 或 ZnSe 单晶圆片作为红外窗片, 该窗片通过不锈钢底座与玻璃池体紧密结合, 可以

方便地拆卸和清洗。

§ 2-4-2 红外光谱仪

电化学原位红外反射光谱实验在配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器和 EverGlo™ 红外光源的 Nexus 870 (Nicolet) 傅立叶变换红外光谱仪上进行, 实验过程中光学台内部由除去水汽和 CO₂ 的洁净空气吹扫。设计的红外光路如 Fig. 2-1 所示。通过自行研制的反射附件, 红外电解池直立于样品室外部, 样品室形成相对稳定的气氛, 避免空气中水汽及 CO₂ 对光路的干扰, 又方便实验操作。

原位红外实验中的电极电位由 PARC-263 型恒电位仪 (美国 EG&G 公司) 控制, 并通过自行设计的接口及软件使之与红外数据的采集保持同步。

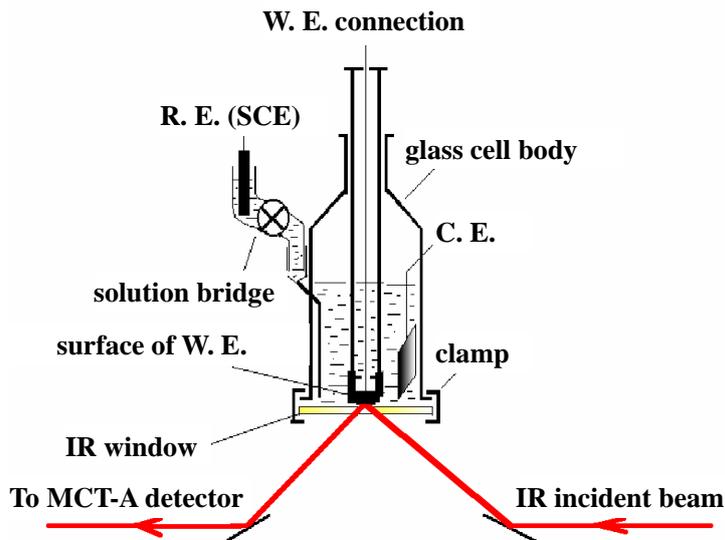


Fig. 2-1 *In situ* FTIR cell design

§ 2-4-3 电化学原位 FTIR 反射光谱

要实现固 | 液界面的红外反射光谱研究, 需要克服以下3个障碍: (1) 溶剂分子对红外能量的大量吸收; (2) 固体电极表面反射红外光导致部分能量损失; (3) 表面吸附分子量少。这三个障碍使得常规的红外光谱如果直接应用到固 | 液界面时, 红外检测信号非常小, 对于极小量的吸附物种甚至检测不到, 极大地限制了红外光谱在电催化研究上的应用。为了消除或尽可能地减少上述不利因素对红外

检测的影响主要采取了几种措施：

(1) 为了减少溶剂分子对红外光的吸收，对用于红外光谱实验的电解池进行改进，采用薄层电解池，电极表面必须是平面，与红外窗片（如CaF₂，ZnSe，Si，KRS-5等）尽可能平行靠近，使两者之间的液层尽量薄且均匀。最近研究^[1]发现只有当液层厚度小于10 μm时，才能得到较高信噪比的红外光谱。这种设计允许红外光两次通过电解质溶液后有足够的能量。除了原位红外池的设计外，红外窗片的选择也很重要。一般有平板形、棱镜形和半球形三种红外窗片。与平板形窗片相比，使用棱镜形和半球形窗片情况下窗片反射造成的红外能量损失少，因此能够得到信噪比更好的谱图。但是平板形窗片在电解池装配上比较简单，而且便于改变红外光的入射角，同时在大多数情况下能给出足够的信噪比，因此一直被广泛采用。

(2) 为了克服表面吸附物种量少而给出红外检测信号小的问题，采取电位差谱的措施来解决。即在保持其它条件不变的情况下，仅改变电极电位采集单光束光谱，进行差减归一化后得到结果光谱。这样可以消除电极|窗片薄层中溶剂分子和环境气氛等背景红外吸收的影响，结果光谱就能反映电位改变时电极表面吸附物种和薄层中物质的变化情况。

(3) 针对红外反射信号弱的问题，可以采用信号调制技术来解决。目前常用的有三种电化学原位红外光谱方法，即电化学调制红外光谱法(EMIRs)，差减归一化傅立叶变换红外光谱法(SNIFTIRs)和红外反射吸收光谱法(IRRA)。本文采用的是差减归一化傅立叶变换红外光谱法。单光束光谱由400张干涉图迭加平均，光谱分辨率为8 cm⁻¹。电化学实验前先通高纯氮气10分钟以除去溶液中的氧，测量过程中液面始终处于氮气保护。

(4) 减少红外反射损失的另一个有效措施是选择最佳的入射角。通常调节红外光的入射角在50~60°左右，使电极表面红外反射能量尽可能强。

§ 2-4-4 电化学原位 FTIR 反射光谱采谱方式

本论文所使用的调制方式是电位调制方法，即在两个电位(研究电位 E_S 和参考电位 E_R) 分别采集单光束光谱 $R(E_S)$ 和 $R(E_R)$ ，结果谱图表示为电极反射率的相对变化，即：

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_S) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (2-1)$$

$R(E_S)$ 及 $R(E_R)$ 实际上还包含红外光在窗片上直接反射的贡献 R_W ，因此更精确应表示为：

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(R(E_S) - R_W) - (R(E_R) - R_W)}{R(E_R) - R_W} \quad (2-2)$$

对于 CaF_2 窗片， R_W 通常可以忽略，图谱以式 (2-1) 表示，而对于反射率比较高的红外窗片如 ZnSe ， Si 等， R_W 通常不可忽略。

根据 Fourier 变换红外光谱仪的工作原理，MCT-A 检测器记录的是干涉图，经累加平均并进行 Fourier 变换成为单光束光谱。谱图的信噪比与累加平均的干涉图的数目的平方根成正比，即 $S/N \propto n$ ，为了得到较高的信噪比，可以通过累加足够的干涉图来实现。

本工作中主要采取如下检测方式：

1、单次电位改变 FTIRs (SPAFTIRs)^[3-4]

这是一种常用的电化学原位 FTIR 光谱方法。SPAFTIRs 方法如图 2-2 所示，在参考电位 E_R 和研究电位 E_S ，采集单光束光谱 $R(E_R)$ 和 $R(E_S)$ ，再按式 (2-1)差减归一化即得到最后谱图。



Fig. 2-2 SPAFTIRs procedure

2、多步电位阶跃 FTIRs (MSFTIRs)^[5]

MSFTIRs 光谱方法如图 2-3 所示，逐步改变研究电位 E_{Si} ，并采集相应的单光束反射光谱 $R(E_{Si})$ ，最后将电位设定在参考电位 E_R ，并采集单光束光谱 $R(E_R)$ ，

经差减归一化得到一系列研究电位下的谱图，
$$\frac{\Delta R}{R}(E_S^i) = \frac{R(E_S^i) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (2-3)$$

单次实验可以得到较多的数据。特别是对于研究待测物种在某一区间内随电位改变的变化，MSFTIRs 方法比起 SPAFTIRs 和 SNIFTIRs 方法有很大优越性。因为利用 SPAFTIR 和 SNIFTIR 要得到等效的数据，需进行多次实验，而且往往必须进行薄层的更新和电极的调整，这通常都引起电极表面和光路或多或少的变化。

3、时间分辨 FTIRs (TRFTIRs)

即先在参考电位 E_R 下采集单光束光谱, 取同一个研究电位 E_S 不同极化时间 t_S 下的单光束光谱, 然后作差谱。^[6-8]

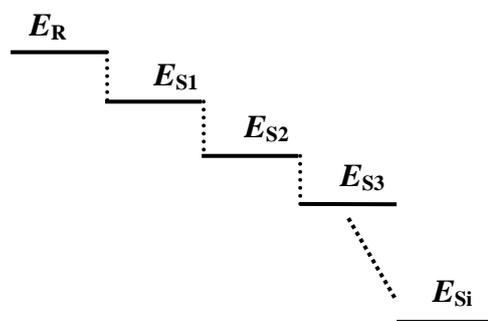


Fig. 2-3 MSFTIRs experimental procedures

§ 2-5 离子色谱实验

离子色谱实验是在 XIC-2100 型离子色谱仪(厦门大学研制)上进行的, 其装置流程可分为四部分: I 输送部分, II 分离部分, III 检测部分, IV 数据处理部分(如图 2-4 所示)。即由洗脱液槽、平流泵(日本岛津公司生产)、进样阀、分离柱、抑制柱(电自生抑制器)、电导检测器和工作站等组成。洗脱液: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 混合溶液, $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液; 流速: 1.5 mL/min ; 进样量: $100 \mu\text{L}$ 。

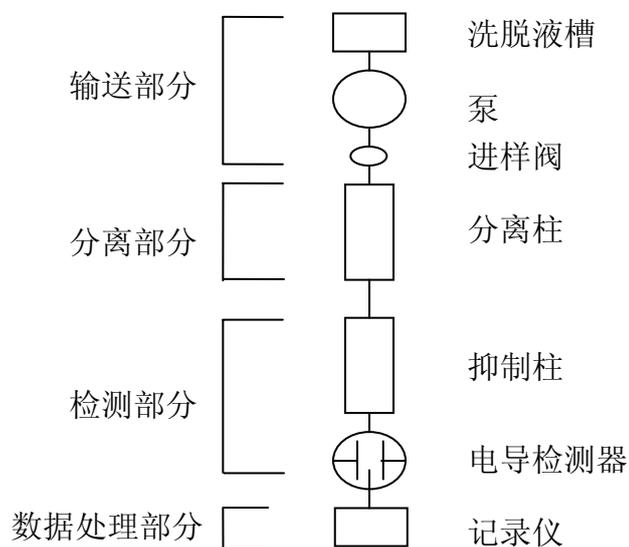


Fig. 2-4 Schematics for normal in chromatography instrument

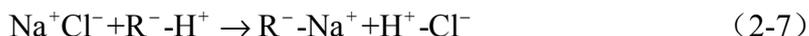
离子色谱的工作原理

由于本文所采用的检测器是抑制电导检测器，因此只介绍这一方面的分离原理。

抑制型离子色谱法其方法原理^[9]如下，阴离子以氯离子为例时，由泵抽入的淋洗液(以氢氧化钠为例) 流过分离柱，此时发生了如下的反应：



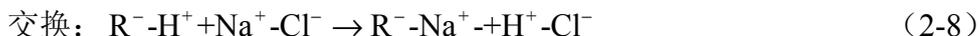
各种阴离子对分离柱的亲合力不同，依次被氢氧化钠洗脱下来，并与淋洗液一起进入抑制柱。抑制柱中填充有阳离子交换树脂，因此淋洗液与分析样品就发生了如下的反应：

$$Na^+ - OH^- + R^- - H^+ \rightarrow R^- - Na^+ + H_2O \quad (2-6)$$


淋洗液被中和成电导很低的水，消除了原来淋洗液的高电导，有利于电导检测器进行检测，同时待测离子与氢离子形成强酸离子。电导检测器是一种通用性检测器用于检测溶液中阴离子和阳离子的电导总和。在阳离子中氢离子的极限摩尔电导是最大为 $350 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ，是钠离子 ($50.1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) 的近 7 倍，从而有利于阴离子的分析。

同理分析阳离子时，在分离柱和抑制柱分别发生如下反应（以钠离子为例）

分离柱反应：



此时淋洗液被中和成水，而待分析钠离子与氢氧根形成离子对，在阴离子中氢氧根的极限摩尔电导最大^[10] ($198 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)，是本例中氯离子 ($76.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) 的约 2.5 倍，从而提高了待测阳离子的检测灵敏度。在抑制型离子色谱系统中，抑制器有三个主要作用^[11]：降低本底电导，提高信噪比，除掉反离

子，使离子色谱真正成为离子分析的可靠有效的分析方法^[12]。

§ 2-6 场发射扫描电镜技术^[13]

§ 2-6-1 基本原理

扫描电镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 是对材料表面形貌以及尺寸进行表征的重要实验手段，它突破了光学显微镜由于可见光波长造成的分辨率限制，放大的倍率大大提高。能够为材料表面的研究提供直接的信息，而且扫描电子显微镜的景深比大。扫描的图像富有立体感，提供的表面信息全面，所观察的样品制备简单，可以观察样品不同面的情况。扫描电镜能显示各种图像的依据是电子与物质的相互作用。当高能入射电子束轰击样品表面时，电子与物质相互作用产生如下信息：二次电子、背散射电子、俄歇电子、X 射线、阴极荧光和透射电子、弹性散射电子及非弹性散射电子，SEM 最常用的是二次电子和背散射电子。扫描电镜工作时，整个镜体要求高真空状态，即从电子枪到样品室的整个电子束通路要维持在 2×10^{-5} Pa 或更高的真空度。如图 2-5，扫描电子显微镜的工作原理如下所述：电子束从电子枪即电子源中发射出来，其最小截面的直径 d_0 ，对钨丝枪而言为 20-25 微米（场发射枪为 10-20 微米），这个小束斑经过三级或五级聚光镜进一步缩小几百倍，最后再经过物镜缩小并聚焦于样品的表面，这时的束斑的直径最小可以达到 3-6 nm。电子束打在样品的表面，产生如前所述的各种信号。信号由接收器取出，经过光电倍增器和电子放大器放大后，作为视频信号去调制高分辨显示器的亮度，因此显示器上这一点的亮度与电子束照射在样品上的那一点的二次电子的发射强度相对应。由于样品上各点形貌各异，其二次电子的发射强度不同，因此在显示屏上对应点的亮度也不同，从而反映出表面形貌的不同。

X 射线能量散射谱 (EDS) 是一种可以用于分析样品所含化学成分的电子显微镜分析方法，其工作原理为：当样品受到高能量的电子轰击时，就会产生 X 射线，这些 X 射线是样品中的元素的特征发射光谱，用探测器探测这些发射出来的 X 射线的能量，就可以确定样品含有哪些元素；如果采用合适的计算程序，就可以定量地分析样品的成分。不过，目前还只能测量一些较重的元素，因为较轻的元素无法提供合适的 X 射线光谱。

§ 2-6-2 SEM 仪器

SEM 仪器主要包括电子枪、聚光镜、扫描线圈、物镜、二次电子检测器、光电倍增管和电子放大器等重要部件。

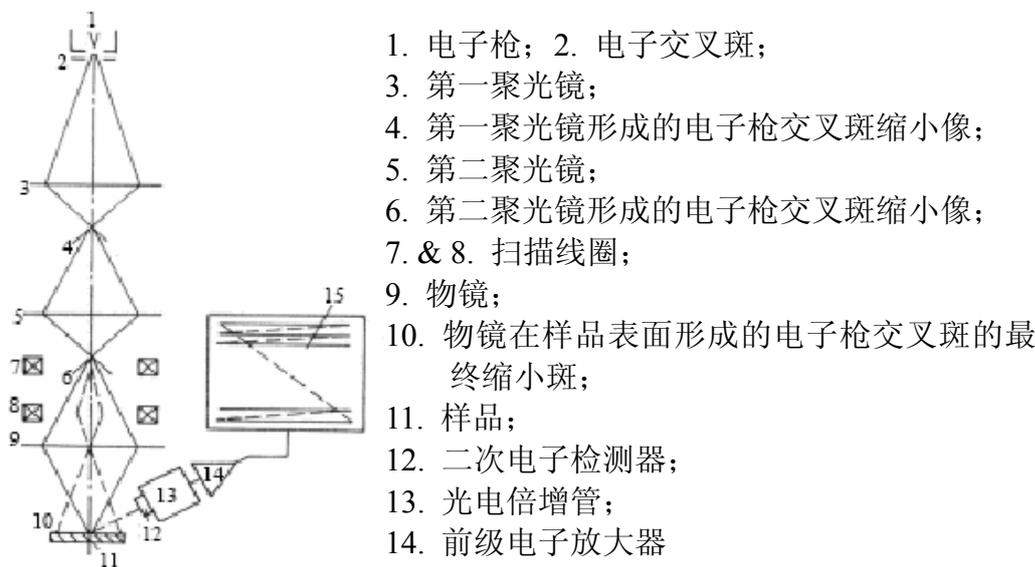


Fig. 2-5 Diagram to illustrate the working principle of SEM

§ 2-7 微反应器的设计与加工 (MEMS 技术)

§ 2-7-1 MEMS 技术简介^[14]

微机电系统(Micro Electro Mechanical System, MEMS)的概念始于20世纪80年代，一般泛指关键尺度在亚微米至亚毫米范围内的电子和机械元件组成的器件或系统，它将传感、处理与执行融为一体，以提供一种或多种特定功能。微机电系统并不是传统机械电子的直接微型化，它在物质结构、尺度、材料、制造工艺和工作原理等方面远远超出传统机械、电子的概念和范畴，实现了微电子与机械融为一体的系统。

MEMS是在集成电路工艺的基础上发展起来多学科交叉的新型学科，几乎涉及到自然及工程科学的所有领域，如电子技术、机械技术、物理学、化学、力学、自动控制学、生物医学、材料科学、能源科学等，MEMS具有以下几个基本特点，微型化、智能化、多功能、高集成度和适于大批量生产。MEMS技术的目标是通过系统的微型化、集成化来探索具有新原理、新功能的元件和系统。

§ 2-7-2 MEMS 技术的基本特点^[15]

- (1) 尺寸在毫米到微米范围内；
- (2) 基于硅微加工技术制造；
- (3) 与微电子芯片类同，可以批量、低成本生产；
- (4) MEMS机械一体化代表一切具有能量转化、传输等功能的效应：包括力、热、声、光、磁乃至化学、生物等等；
- (5) MEMS目标是具有智能化的微系统。

§ 2-7-3 MEMS 加工工艺

一、标准硅片清洗流程（硅片规格：2”，N（100））

➤ 有机溶剂清洗：目的是除去硅片上的有机物

- (1) 甲苯溶液超声 10 分钟，超声用水温温度为 45℃，功率为 60%；
- (2) 丙酮溶液超声 10 分钟，超声用水温温度为 45℃，功率为 60%；
- (3) 无水乙醇超声 10 分钟，超声用水温温度为 45℃，功率为 60%；
- (4) 去离子水冲洗 10 分钟，超声用水温温度为 45℃，功率为 60%；
- (5) 吹干

➤ 碱液清洗：除去硅片上的酸性物种

- (1) 硅片先用热去离子水冲洗；
- (2) I 号洗液($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:2:5$)煮 10 分钟：先把去离子水加热至 75℃，倒入 NH_4OH 和 H_2O_2 ，放入硅片在烧杯中煮 15min，后用热去离子水冲 6~7 遍。

➤ 酸液清洗：除去硅片上的碱性物种

- (1) II 号洗液($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:2:8$)煮 15 分钟：先把去离子水加热至 75℃，倒入 HCl 和 H_2O_2 ，待温度升至 75℃ 时放入硅片，在烧杯中煮 15 分钟，后冲热去离子水 15 分钟，冲冷去离子水 5 分钟；

➤ 烘干：放入甩干机专用塑料盒中用甩干机甩干，为下一步实验作准备。

二、硅片氧化工艺

1. 干氧化：（氧化温度在 1100℃ 以内）10 分钟
2. 湿氧化（氧化温度在 1100℃ 以内）60 分钟
3. 干氧化：（氧化温度在 1100℃ 以内）10 分钟

三次氧化后的氧化膜厚约为 550nm

（氧化好的硅片放入真空干燥箱中干燥（干燥温度约 100℃），待光刻）

三、光刻工艺

- 1 表面活化：在等离子去胶机里活化 8 分钟
- 2 上胶：先在台式匀胶机上先上增粘胶，甩胶速度为 3500 转/分钟，30 秒；后涂 AZ5214-E 进口反转胶，转速 3500 转/分钟，30 秒
- 3 前烘：加热真空干燥箱中，于 110℃ 烘 10 分钟（实际温度约 92℃，放于前面）
- 4 光刻（紫外线曝光）：掩模板掩膜，曝光时间为 4.3 秒
- 5 反转烘：加热真空干燥箱中，于 110℃ 烘 10 分钟（实际温度约 98℃，放于后面）
- 6 二次曝光（裸曝光）：曝光时间为 4.6 秒
- 7 显影：正胶显影液显影 50 秒，后用去离子水冲洗 2min，再在台式匀胶机上甩干
- 8 显微镜观察是否有缺陷



Fig. 2-6 Digital photography of the Bonding Alignment Lithography machine (Karlsuss MA6/BA6, made in Germany)

四、磁控溅射工艺指标

先溅射 Ti 30nm，后溅射 Au 300nm。



Fig. 2-7 Digital photograph of the instrument of magnetron sputtering (JS-3X-100B, made in Beijing)

Table 2-1 process, instruments and process parameters

工艺名称	使用设备	工艺参数
活化	等离子体去胶机	通氧气轰 8min
涂增粘剂	台式匀胶机	3500r/min, 30s
涂 AZ5214-E 光刻胶	台式匀胶机	3500r/min, 30s
前烘	真空烘箱	92~100℃ , 10min
掩膜曝光	紫外线曝光机	4.3s
反转烘	真空烘箱	98℃左右, 10min
泛曝光	紫外线曝光机	4.6s
显影	正胶显影液	约 50s

五、剥离

硅片经光刻后形成图形,接着在其上溅射沉积金,这样金薄膜只在需要的区域与硅基底接触。将溅射后的硅片在丙酮溶液中浸泡一宿,然后将丙酮溶液置于 45℃水浴中,功率为 40%,加热 30 分钟,并适当超声,即可将光刻胶除去,随着光刻胶的溶解,沉积在光刻胶上的金属将随着光刻胶的溶解而从硅片脱离,直接沉积在硅片上的金属线将被保留,从而留下了所需的金属图形。该法剥离工艺形式简单,既避免了对衬底的刻蚀损伤,又由于无限的选择性,使得金属图形不会出现底切,因此该工艺在微细加工技术中应用广泛^[16]。

六、测膜厚

测膜仪测得厚度平均为 400nm。



Fig. 2-8 Photo of the instrument of thickness measuring (Dektak3 Series)

七、处理清洗

先用丙酮清洗，后用无水乙醇清洗。

掩模板使用前的清洗

(1) 丙酮溶液：将掩模板浸泡在丙酮溶液中，用脱脂棉蘸丙酮溶液清洗掩模板的正反面；

(2) 无水乙醇溶液：将掩模板浸泡在无水乙醇溶液中，用脱脂棉蘸无水乙醇溶液清洗掩模板的正反面；

(3) 清洗后在显微镜下观察掩模板表面是否清洗干净；

(4) 用氮气吹干备用。

参考文献

- [1] 陈友江, 方波电位法制备纳米结构 Pt 薄膜阵列及其原位红外和拉曼光谱研究[D], 厦门大学硕士学位论文, 厦门, 2004
- [2] 陈卫, 不同聚集态 Pt 纳米粒子的合成、表面组装及其电化学和特殊红外性能研究[D], 厦门大学博士学位论文, 厦门
- [3] A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons, et al. electrochemically modulated infrared spectroscopy (EMIRS): experimental details [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 160(1-2): 47-61
- [4] D S Corrigan, L W H Legung, M J Weaver, Single potential-alteration surface infrared spectroscopy: examination of absorbed species involved in irreversible electrode reactions [J], *Anal. Chem.*, 1987, 59: 2252-2256.
- [5] W F Lin, S G Sun, In situ FTIRS investigation of surface processes of Rh electrode-novel observation of twin adsorbates of carbon monoxide on rhodium electrode in acid solution [J], *Electrochimica Acta*, 1996, 41(6): 803-809.
- [6] LU Guo-Qiang, SUN Shi-Gang, CHEN Sheng-Pei, CAI Li-Rong, Novel properties of dispersed Pt and Pd thin layers supported on GC for CO adsorption studied using in situ MS-FTIR

- reflection spectroscopy[J], J. Electroanal. Chem., 1997, 421: 19-23
- [7] LU Guo-Qiang, SUN Shi-Gang, Li-Rong, CHEN Sheng-Pei, and TIAN Zhao-Wu, In Situ FTIR Spectroscopic Studies of Adsorption of CO, SCN-, and Poly(o-phenylenediamine) on Electrodes of Nanometer Thin Films of Pt, Pd, and Rh: Abnormal Infrared Effects (AIREs) [J], Langmuir [J], 2000, 16: 778-786
- [8] CHEN Wei, SUN Shi-Gang, ZHOU Zhi-You, and CHEN Sheng-Pei, IR Optical Properties of Pt Nanoparticles and Their Agglomerates Investigated by in Situ FTIRS Using CO as the Probe Molecule [J], J. Phys. Chem. B [J], 2003, 107: 9808-9812
- [9] 赖丽旻, 酶反应偶联离子色谱法的研究与应用[D], 厦门大学硕士学位论文
- [10] 牟世芬, 刘开录 编著, 离子色谱[M], 科学出版社, 1986
- [11] 刘静, 离子色谱及快速溶解萃取在农产品安全和品质检验中的应用[J], 现代科学仪器 2005, 1, 42-45
- [12] 王炯, 顾海宁, 郭莹莹, 朱岩, 氯乙酸类化合物在离子色谱中保留时间机理探讨[J], 现代科学仪器, 2001, (5): 60-63
- [13] 左演声, 陈文哲, 梁伟, 材料现代分析方法[M], 北京工业大学出版社, 2000.
- [14] 张帅, 贾育秦, MEMS技术的研究现状和新进展[J], 现代制造工程2005 (9): 109-112
- [15] 金铃, MEMS技术研究及应用[J], 现代雷达, Vol. 26, No. 12, 2004, 26-29
- [16] 田昭武, 林华水, 孙建军, 周勇亮, 祖延斌, 田中群, 罗瑾, 林仲华, 谢兆雄, 胡维玲, 胡涌刚, 苏文煅, 微系统科技的发展及电化学的新应用[J], 电化学 2001, 7 (1) : 1-9

第三章 离子色谱电导检测技术在乙醛酸和丁二酸电合成过程中的快速检测分析

§ 3-1 离子色谱在草酸选择性电还原合成乙醛酸体系中的应用^[1-2]

在有机电合成中, 实时准确地分析反应物、中间体和产物的组成及浓度变化十分重要, 对特定体系研发一种快速、有效的检测方法, 则具有更加重要的应用价值。电催化还原草酸合成乙醛酸体系中, 电解液的主要物种有乙醛酸(主产物)、乙醇酸(副产物)和草酸(未反应完的反应物), 因此对乙醛酸、乙醇酸和草酸的定性与定量检测将对电合成的过程评价和生产指导具有重要的意义。但由于它们的分子结构较为相似, 不易进行分离和检测, 迄今还没有一种有效的实时准确的分离检测方法。在实际检测中人们仍不得不采用操作步骤极为繁琐的化学分析法^[3-4]进行测定。因此, 研发快速、准确地检测草酸和乙醛酸含量的方法, 成为乙醛酸电合成研究的一个重要课题。本节成功地将离子色谱电导检测技术应用于草酸选择性电还原合成乙醛酸过程中各物种的定性分析与定量检测, 并实现对该电解液主要物种进行同时分析。

§ 3-1-1 乙醇酸、乙醛酸和草酸的定性分析

图 3-1 给出运用离子色谱电导检测法检测乙醇酸、乙醛酸和草酸的离子色谱图, 横坐标为保留时间/分钟 (*retention time/min*), 纵坐标为电导/微西门子($G/\mu\text{S}$)。洗脱液为 $2.4 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 3.0 \text{ mM NaHCO}_3$; 抑制电流: 60 mA ; 进样体积: $100 \mu\text{L}$; 流速: 1.5 mL/min 。从图中可清晰地看出, 曲线 a~g, 在保留时间为 $1'23''$ 处均有一朝下的水峰, 这是因为当样品溶液进入分离柱之后, 溶质离子保留在固定相上, 当样品中的溶剂水经过电导池时, 由于其总的电导小于洗脱液的本底电导, 所以出现负峰(也称系统峰或水负峰)^[5]。当被测样品为单一物种乙醇酸、乙醛酸或草酸时, 在离子色谱图中只出现 1 个朝上色谱峰, 其中乙醇酸、乙醛酸和草酸的保留时间分别为 $1'33''$ (图 3-1a)、 $1'46''$ (图 3-1b) 和 $16'16''$ (图 3-1d); 当被测样品为乙醇酸与乙醛酸(图 3-1c)、乙醇酸与草酸(图 3-1e) 或乙醛酸与草酸(图 3-1f) 两者混合溶液时, 分别在相应的保留时间处出现两个朝上的色谱峰; 而溶液为乙醇酸、乙醛酸与草酸(图 3-1g) 三者的混合液时, 则分别在相应的保留时间处出现三个朝上的色谱峰。从图 3-1 可以明显看出, 在该色谱条件下乙醇酸和乙醛酸的

谱峰都能很好地与草酸的谱峰分离，具有很好的分离度，但乙醇酸和乙醛酸的保留时间接近，从图 3-1c 可以明显观察到两者的谱峰发生重叠，并没有完全分离，

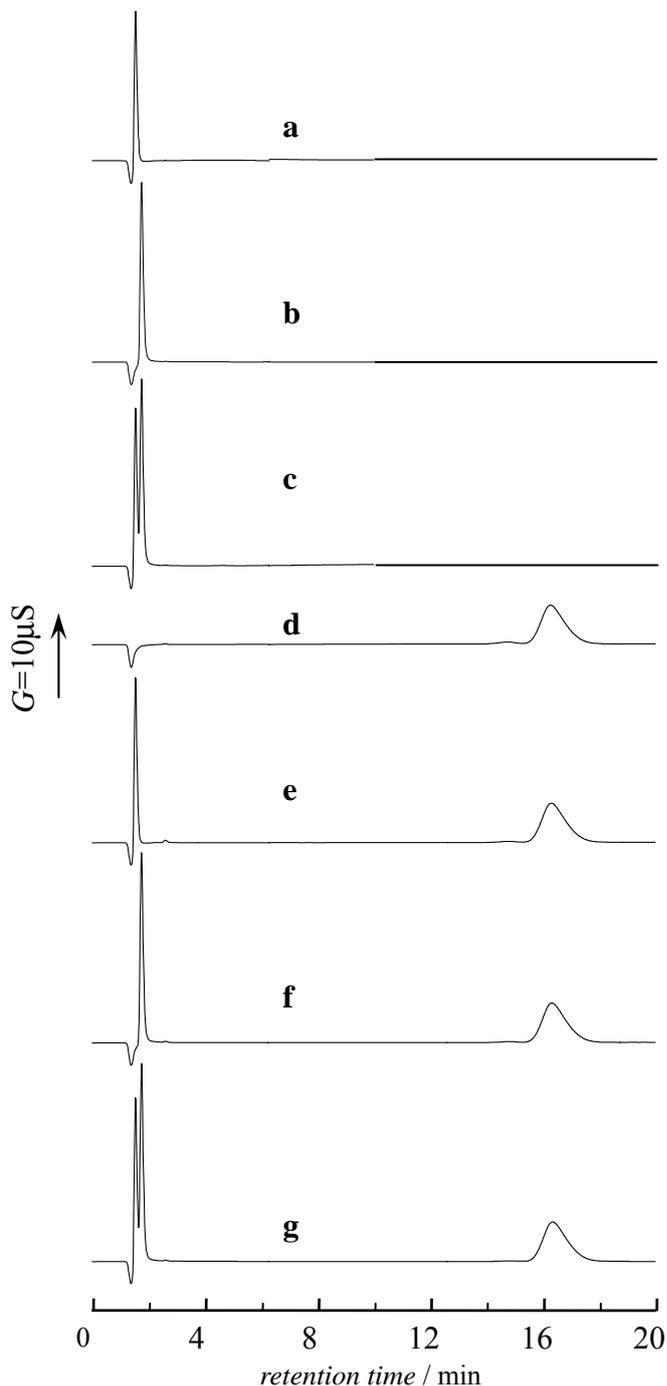


Fig. 3-1 Ion chromatograms

- (a) 20mg/L glycolic acid; (b) 20mg/L glyoxylic acid
(c) 20mg/L glycolic acid+20mg/L glyoxylic acid
(d) 20mg/L oxalic acid;
(e) 20mg/L glycolic acid+20mg/L oxalic acid
(f) 20mg/L glyoxylic acid+20mg/L oxalic acid
(g) 20mg/L glycolic acid+20mg/L glyoxylic acid+20mg/L oxalic acid

因此无法对乙醇酸和乙醛酸进行定量的检测分析，需采用其它方法提高分离度以实现乙醛酸和乙醇酸谱峰的分離，从而进行定量分析。

§ 3-1-2 洗脱液的选择及其浓度对保留时间和谱峰分离的影响

色谱分析的目的就是要将混合物中的各组分分离，两个相邻色谱峰的分離度 R (resolution) 定义^[6]为两峰保留时间差与两峰峰底宽平均值之商，即

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{w_1 + w_2}{2}} = \frac{2\Delta t}{w_1 + w_2} \quad (3-1)$$

式中： t_{R1} 和 t_{R2} 分别为峰 1 和峰 2 的保留时间； w_1 和 w_2 分别为峰 1 和峰 2 在峰底（基线）的峰宽，即通过色谱峰的变曲点（拐点）所作的三角形的底边长度。如图 3-2 所示，计算分离度所需的参数都可以从色谱图中获得。如果色谱峰呈高斯分布，则分离度 $R=2$ （相当于 8σ 分离）即可完全满足定量分析的需要。

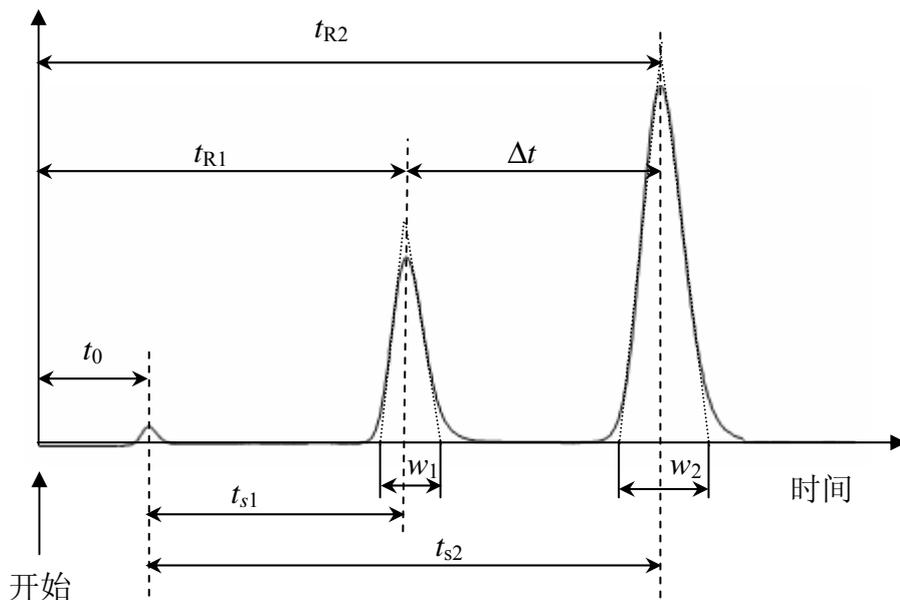


Fig. 3-2 Parameters for the calculation of resolution and selectivity

离子色谱中常用的改善分离度的方法^[3]有：稀释样品、改变分离和检测方式、样品前处理和选择适当的淋洗液。（1）**稀释样品**：对组成复杂的样品，若待测离子对树脂亲和力相差颇大，就要作几次进样，并用不同浓度或强度的淋洗液或梯度淋洗，对固定相亲和力差异较大的离子，增加分离度的最简单方法是稀释样品或作样品前处理，例如盐水中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的分離，若直接进样，其色谱峰很宽而且拖尾，表明进样量已超过分离柱容量，在常用的分析阴离子的色谱条件下，

30 分钟之后 Cl^- 的洗脱仍在继续, 在这种情况下, 在未恢复稳定基线之前不能再进样, 若将样品稀释 10 倍之后再进样就可得到 Cl^- 与痕量 SO_4^{2-} 之间的较好分离, 对阴离子分析推荐的最大进样量, 一般为柱容量的 30%, 超过这个范围就会出现大的平头峰或肩峰。

(2) 改变分离和检测方式: 若待测离子对固定相亲和力相近或相同, 样品稀释的效果常难令人满意, 对这种情况, 除了选择适当的流动相之外, 还应考虑选择适当的分离方式和检测方式。例如, NO_3^- 和 ClO_3^- , 由于它们的电荷数和离子半径相似, 在阴离子交换分离柱上共淋洗, 但 ClO_3^- 的疏水性大于 NO_3^- , 在离子对色谱柱上就很容易分开, 又如 NO_2^- 与 Cl^- 在阴离子交换分离柱上的保留时间相近, 常见样品中 Cl^- 的浓度又远大于 NO_2^- , 使分离更加困难, 但 NO_2^- 有强的 UV 吸收, 而 Cl^- 则很弱, 因此, 可改用紫外检测器测定 NO_2^- , 用电导检测 Cl^- , 或将两种检测器串联, 于一次进样同时检测 Cl^- 与 NO_2^- , 对高浓度强酸中有机酸的分析, 若采用离子排斥, 由于强酸不被保留, 在死体积排除, 将不干扰有机酸的分离。

(3) 样品前处理: 对高浓度基体中痕量离子的测定, 例如海水中阴离子的测定, 最好的方法是对样品作适当的前处理。

(4) 选择适当的洗脱液: 离子色谱分离是基于洗脱液离子和样品离子之间对树脂有效交换容量的竞争, 为了得到有效的竞争, 样品离子和洗脱液离子应有相近的亲合力。

从分离度计算公式(3-1)可知改变两者保留时间差即可改变分离度。本文通过改变洗脱液的浓度, 从而改变乙醇酸和乙醛酸的保留时间来改变两者的分离度, 以

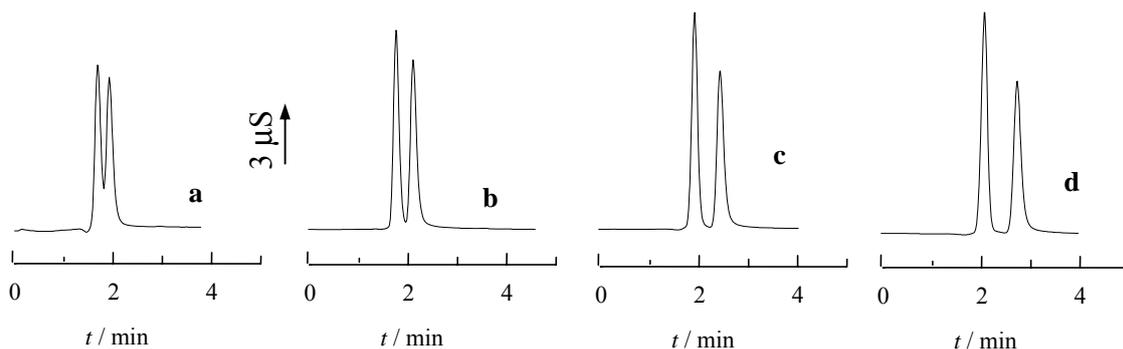


Fig. 3-3 Ion chromatograms of glycolic acid and glyoxylic acid

solution: 10mg/L glycolic acid + 10mg/L glyoxylic acid

eluent: a 2.4mM Na_2CO_3 +3.0mM NaHCO_3 ; b 1.2 mM Na_2CO_3 +1.5 mM NaHCO_3

c 0.60mM Na_2CO_3 +0.75mM NaHCO_3 ; d 0.40mM Na_2CO_3 +0.50 mM NaHCO_3

suppressing current: 40 mA; sampling volume: 100 μL ; flow rate: 1.5 mL/min

实现对乙醇酸和乙醛酸的分离及定量分析。

图 3-3 给出不同浓度洗脱液下乙醇酸和乙醛酸混合溶液的离子色谱图。从图中可以明显看出乙醇酸和乙醛酸的保留时间随洗脱液浓度的降低而延长，同时乙醇酸与乙醛酸的谱峰逐渐被分离，当洗脱液为 0.40 mM Na₂CO₃ + 0.50 mM NaHCO₃ 时，乙醇酸与乙醛酸能很好地分开。将乙醇酸和乙醛酸的保留时间对洗脱液浓度作图，如图 3-4。当洗脱液为 2.4 mM Na₂CO₃ + 3.0 mM NaHCO₃ 时，乙醇酸与乙醛酸保留时间差 Δt 为 13 秒；当洗脱液为 1.2 mM Na₂CO₃ + 1.5 mM NaHCO₃ 时，乙醇酸与乙醛酸保留时间差 Δt 为 21 秒；当洗脱液为 0.60 mM Na₂CO₃ + 0.75 mM NaHCO₃ 时，乙醇酸与乙醛酸保留时间差 Δt 为 31 秒；而当洗脱液为 0.40 mM Na₂CO₃ + 0.50 mM NaHCO₃ 时，乙醇酸与乙醛酸保留时间 Δt 差增大为 40 秒，具有很好的分离度

($R = \frac{2\Delta t}{w_1 + w_2} = \frac{2 \times 40}{16 + 18} = 2.35 > 2$)。因此可以选用该洗脱液来实现对乙醇酸和乙醛酸进行定性与定量的分析。从图 3-4 可以明显看出，(1) 随着洗脱液浓度的减小，乙醇酸和乙醛酸的保留时间逐渐增大；(2) 乙醇酸和乙醛酸保留时间之差 Δt 随洗

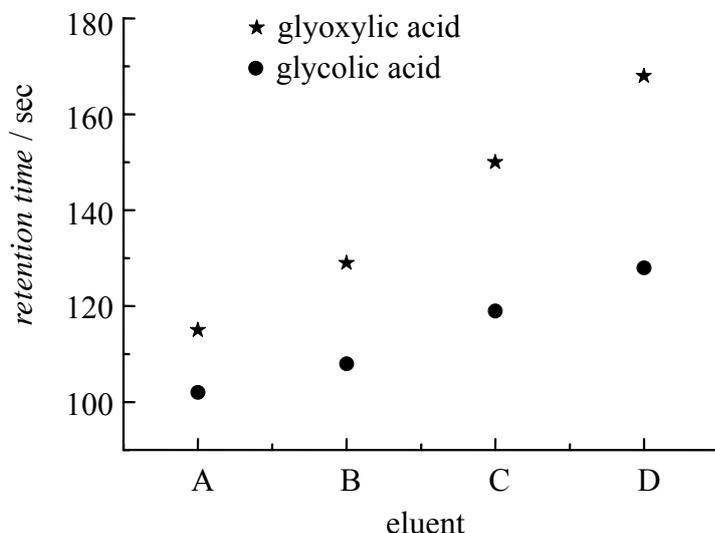


Fig. 3-4 Effects of different concentration eluents on the retention time of glycolic acid and glyoxylic acid

(A) 2.4 mM Na₂CO₃ + 3.0 mM NaHCO₃

(B) 1.2 mM Na₂CO₃ + 1.5 mM NaHCO₃

(C) 0.60 mM Na₂CO₃ + 0.75 mM NaHCO₃

(D) 0.40 mM Na₂CO₃ + 0.50 mM NaHCO₃

脱液浓度的下降而增大，由于 w_1 和 w_2 基本不变，因此 R 值逐渐增大。因此本文选用 $0.40 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 0.50 \text{ mM NaHCO}_3$ 为洗脱液对乙醇酸和乙醛酸进行定性与定量检测分析。

图 3-5 给出不同洗脱液浓度下草酸的离子色谱图，草酸保留时间随洗脱液浓度的增大而减小。当洗脱液为 $2.4 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 3.0 \text{ mM NaHCO}_3$ 时，草酸的保留时间为 $16'16''$ ；当洗脱液为 $3.6 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 4.5 \text{ mM NaHCO}_3$ 时，草酸的保留时间为 $10'59''$ ；当洗脱液为 $4.8 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 6.0 \text{ mM NaHCO}_3$ 时，草酸的保留时间为 $8'21''$ ；而当洗脱液为 $6.0 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 7.5 \text{ mM NaHCO}_3$ 时，草酸的保留时间为 $6'52''$ 。应用这四种不同浓度的洗脱液均可以实现草酸同乙醇酸和乙醛酸谱峰分开，即均可实现对草酸进行定性与定量分析。但是从图 3-5 可以明显看出，洗脱液的浓度越低，草酸的离子色谱峰就越宽。同时考虑洗脱液浓度太高可以对离子色谱柱

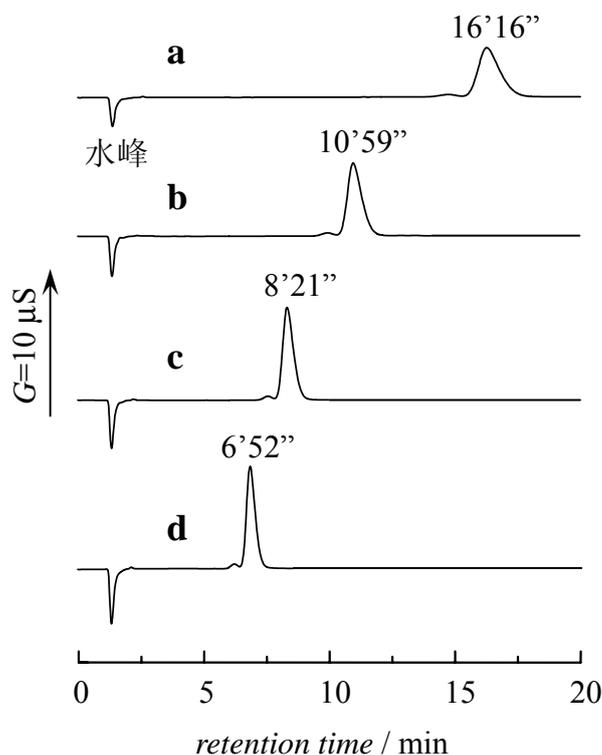


Fig. 3-5 Ion chromatograms of oxalic acid under different eluents

(a) $2.4 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 3.0 \text{ mM NaHCO}_3$

(b) $3.6 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 4.5 \text{ mM NaHCO}_3$

(c) $4.8 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 6.0 \text{ mM NaHCO}_3$

(d) $6.0 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 7.5 \text{ mM NaHCO}_3$

比较不利，因此综合考虑我们选用 4.8 mM Na₂CO₃ + 6.0 mM NaHCO₃ 为洗脱液进行对草酸的定性与定量分析。

§ 3-1-3 乙醇酸、乙醛酸和草酸检测限的半定量测定

为测定离子色谱电导检测法对乙醇酸、乙醛酸和草酸的检测灵敏度，我们配制一系列浓度较低的标准溶液进行测试，能粗略得到乙醇酸、乙醛酸和草酸的最低检出浓度。

图 3-6 给出不同浓度乙醇酸和乙醛酸的离子色谱图，色谱条件为：0.40 mM Na₂CO₃ + 0.50 mM NaHCO₃（洗脱液），40 mA（抑制电流），100 μL（进样体积），1.5 mL/min（流速），电导检测（检测方式）。从图 3-6 可以看出，该方法对乙醇酸的检测比对乙醛酸灵敏。当两者的浓度均为 0.2 mg/L 时乙醇酸就能观察到很明显

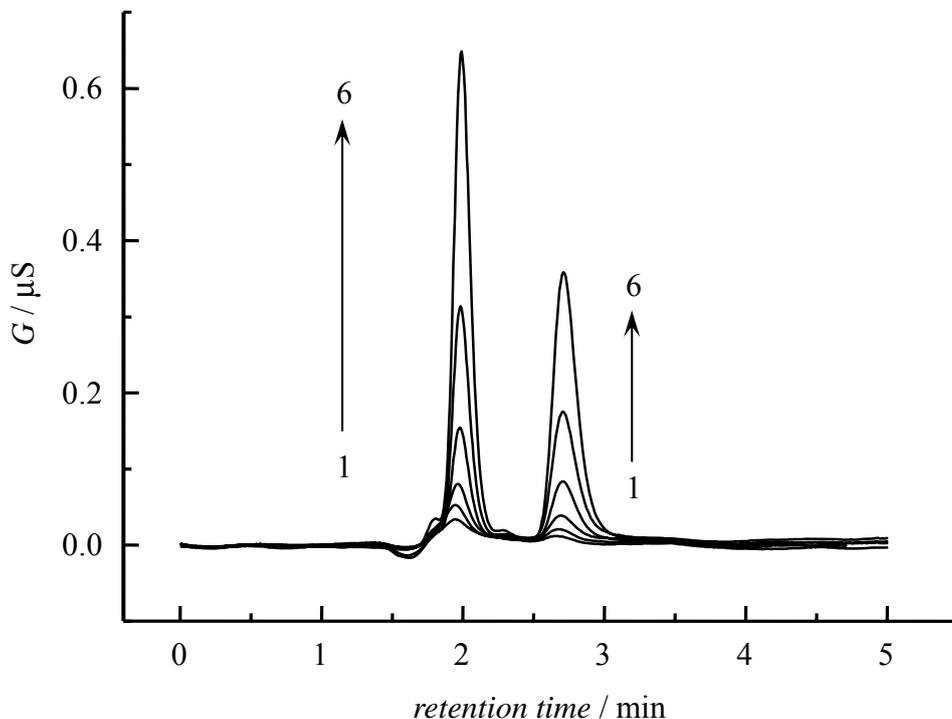


Fig. 3-6 Ion chromatograms of glycolic acid and glyoxylic acid

- (1) 0.05mg/L glycolic acid + 0.05mg/L glyoxylic acid
- (2) 0.10mg/L glycolic acid + 0.10mg/L glyoxylic acid
- (3) 0.20mg/L glycolic acid + 0.20mg/L glyoxylic acid
- (4) 0.50mg/L glycolic acid + 0.50mg/L glyoxylic acid
- (5) 1.0mg/L glycolic acid + 1.0mg/L glyoxylic acid
- (6) 2.0mg/L glycolic acid + 2.0mg/L glyoxylic acid

的谱峰，乙醛酸则谱峰并不明显；乙醛酸的浓度为 0.5 mg/L 时谱峰显著。因此乙醇酸和乙醛酸的检测限可以粗略认为 0.2 和 0.5 mg/L。

图 3-7 给出不同浓度下草酸的离子色谱图，色谱条件为：4.8 mM Na₂CO₃ + 6.0 mM NaHCO₃（洗脱液），60 mA（抑制电流），100 μL（进样体积），1.5 mL/min（流速），电导检测（检测方式）。从图 3-7 可以看出，该方法对草酸的检测不如对乙醇酸灵敏。当草酸的浓度为 0.5 mg/L 时才能观察到很明显的谱峰，因此草酸的检测限约为 0.5 mg/L 数量级。

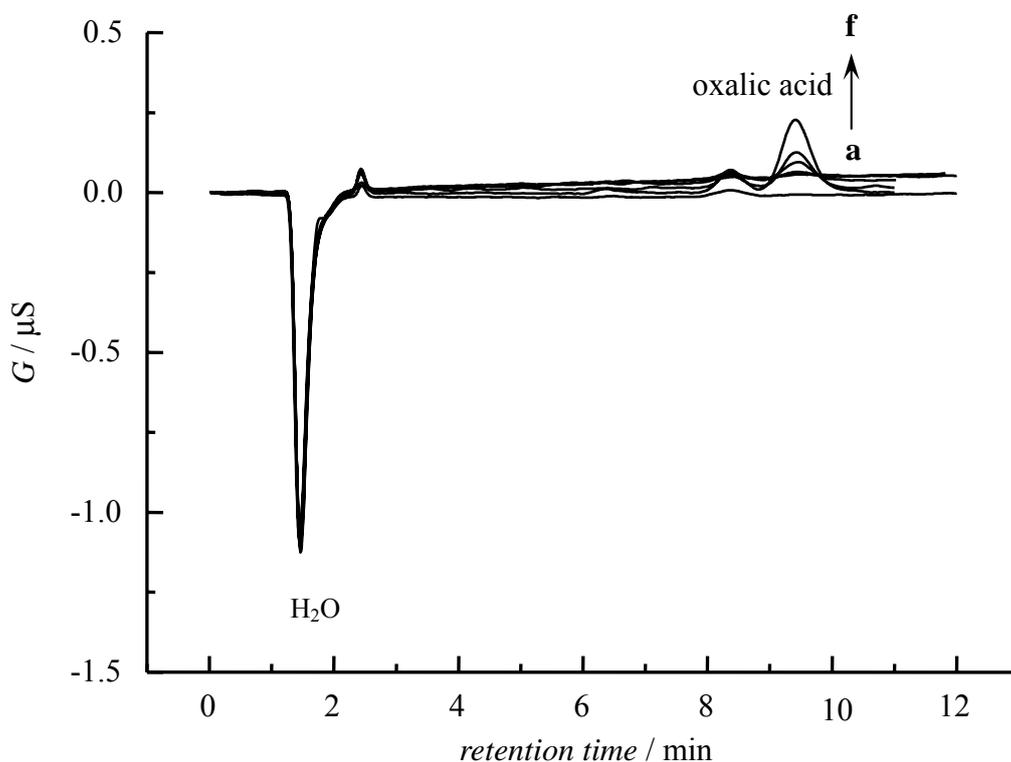


Fig. 3-7 Ion chromatograms of oxalic acid

concentration of oxalic acid: (a) 0.05 mg/L (b) 0.10 mg/L
(c) 0.20 mg/L (d) 0.5 mg/L (e) 1.0 mg/L (f) 2.0 mg/L

§ 3-1-4 草酸电还原过程的实际应用

为了进一步探索离子色谱电导检测法对有机电合成过程的实用效果，我们运用所建立的离子色谱电导检测法对草酸电合成乙醛酸溶液的组分进行了检测与分析。为便于比较，我们对华东理工大学张新胜老师课题组提供的草酸电解后经浓缩的电解液进行离子色谱电导检测分析。

§ 3-1-4-1 电解液中草酸的定性与定量分析

上海华东理工大学张新胜老师课题组提供的草酸电解液中存在的主要物种有乙醛酸（产物）、草酸（反应物）、四丁基溴化铵（添加剂）和乙醇酸（副产物）。分析的主要目标是测定电解液中乙醛酸、乙醇酸和草酸的浓度（含量）。电解液经超纯水稀释 2,500 倍后进行离子色谱分析，色谱条件为：4.8 mM Na_2CO_3 + 6.0 mM NaHCO_3 (洗脱液)；1.5 mL/min (流速)；60 mA (抑制电流)；100 μL (进样体积)；检

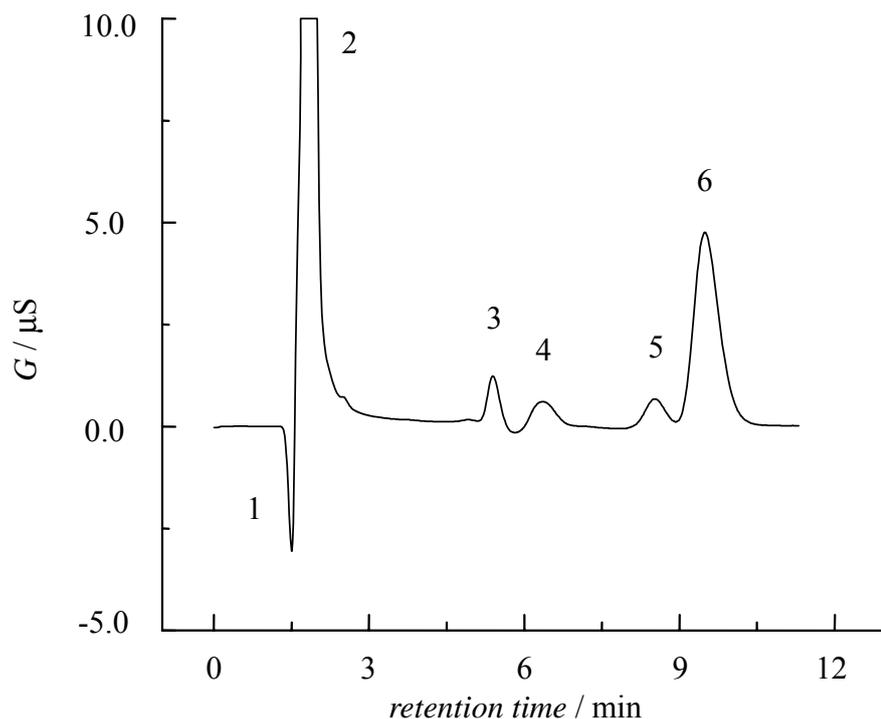


Fig. 3-8 Ion chromatogram of anionic species in electrolyte of oxalic acid electroreduction to glyoxylic acid

eluent: 4.8 mM Na_2CO_3 + 6.0 mM NaHCO_3 ;

flow rate: 1.5 mL/min; suppressing current: 60 mA;

sampling volume: 100 μL ; conductivity detector

peak identities: (1) H_2O ; (2) glycolic acid and glyoxylic

acid; (3) bromide; (4) unknown; (5) sulfate; (6) oxalic acid

测方式：电导检测。图 3-8 给出电解液的离子色谱图。主要观察到六个谱峰，谱峰 1, 2, 3, 4, 5 和 6 分别指认为水峰，乙醇酸与乙醛酸重叠峰， Br^- ，未知峰， SO_4^{2-} 和草酸。从图中可以明显看出，除了乙醇酸和乙醛酸谱峰发生重叠外，其它谱峰均能很好地分离。因此，在相同色谱条件下测得一系列浓度的草酸标准溶液，绘制标准工作曲线，如图 3-9。草酸标准工作曲线方程为 $y = -7.646 + 13.746 \cdot x$ (y : 峰面

积, $\mu\text{S}\cdot\text{s}$; x : 浓度, mg/L), 相关系数 r 为 0.9998。将图 3-8 中谱峰 6 进行面积积分, 并代入工作曲线方程计算得稀释 2,500 倍后电解液中草酸的浓度为 11.84 mg/L 。

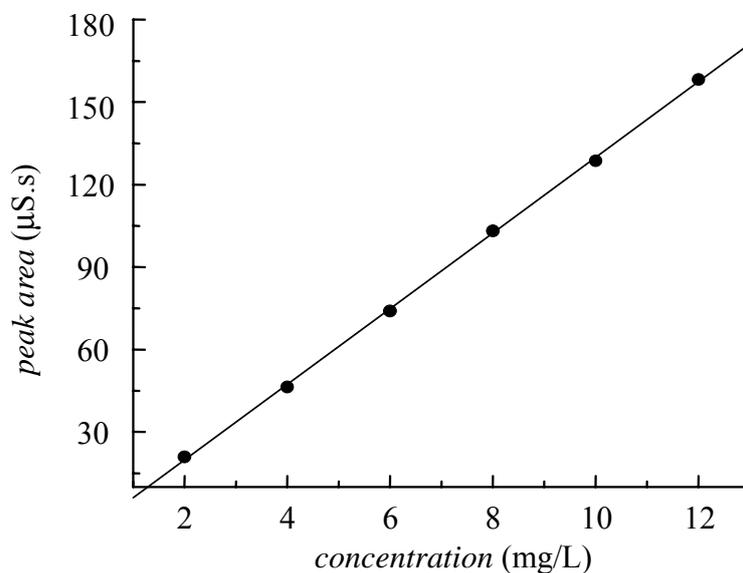


Fig. 3-9 The working curve of oxalic acid

calibration curve equation: $y = -7.646 + 13.746 \cdot x$

(y : peak area, $\mu\text{S}\cdot\text{s}$; x : concentration, mg/L)

correlation coefficient $r = 0.9998$

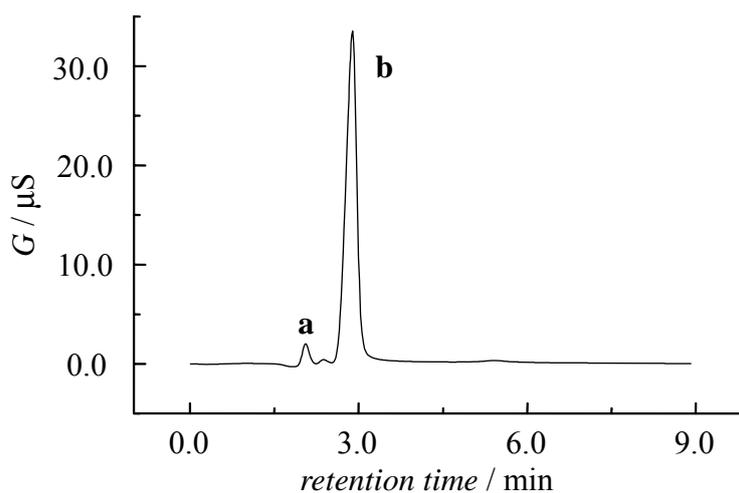


Fig. 3-10 Ion chromatogram of anionic species in electrolyte

eluent: 0.40 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.50$ mM NaHCO_3 ;

flow rate: 1.5 mL/min; suppressing current: 40 mA;

sampling volume: 100 μL ; conductivity detector

peak identities: (a) glycolic acid; (b) glyoxylic acid

§ 3-1-4-2 电解液中乙醇酸和乙醛酸的定性定量分析

从图 3-8 观察到当以 4.8 mM Na₂CO₃+6.0 mM NaHCO₃ 为洗脱液时，乙醇酸和乙醛酸的谱峰发生部分重叠，无法对乙醇酸和乙醛酸进行定量分析。为此，我们将电解液稀释 10,000 倍，选用浓度较低的 0.40 mM Na₂CO₃ + 0.50 mM NaHCO₃ 混合溶液为洗脱液，这样乙醇酸和乙醛酸的谱峰就能很好地分离开，如图 3-10 所示。谱峰 a 是乙醇酸的谱峰，谱峰 b 为乙醛酸的色谱峰；而且，谱峰 b 的强度比谱峰 a 大得多，可见该电解液中乙醛酸为草酸电还原的重要产物，副产物乙醇酸的量很

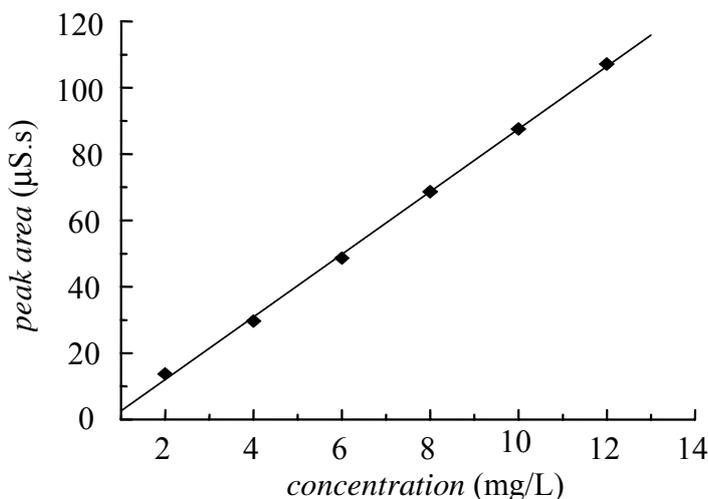


Fig. 3-11 The working curve of glycolic acid
 calibration curve equation: $y = -6.840 + 9.438 * x$
 (y: peak area, μS.s; x: concentration, mg/L);
 correlation coefficient $r = 0.9995$

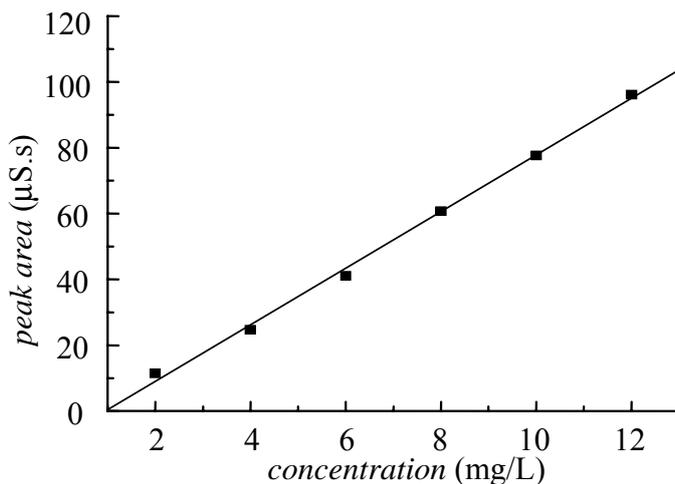


Fig. 3-12 The working curve of glyoxylic acid
 calibration curve equation: $y = -8.204 + 8.595 * x$
 (y: peak area, μS.s; x: concentration, mg/L);
 correlation coefficient $r = 0.9985$

少。在相同的色谱条件下，测试一系列乙醇酸和乙醛酸标准溶液，标准工作曲线如图 3-11 和 3-12。得到乙醇酸和乙醛酸的标准工作曲线方程分别为 $y = -6.840 + 9.438 * x$ 和 $y = -8.204 + 8.595 * x$ (y : 峰面积, $\mu\text{S}\cdot\text{s}$; x : 浓度, mg/L)，相关系数分别为 0.9995 和 0.9985。将图 3-10 中谱峰 a 和 b 面积积分，代入各自工作曲线方程计算得稀释后的溶液中乙醇酸和乙醛酸的浓度分别为 2.543 mg/L 和 52.11 mg/L 。

至此，我们成功地将离子色谱电导检测技术应用到草酸电催化还原合成乙醛酸的体系中，通过选择不同浓度的洗脱液实现了对乙醇酸、乙醛酸和草酸的快速、准确的定性与定量检测分析。在较高浓度洗脱液（4.8 $\text{mM Na}_2\text{CO}_3 + 6.0\text{mM NaHCO}_3$ ），抑制电流为 60 mA 的色谱条件下，对电解液中未反应完的反应物草酸进行定性与定量的分析，而该条件下乙醇酸与乙醛酸的谱峰发生部分重叠。通过改变洗脱液的浓度来改善乙醇酸与乙醛酸的分离度，从而实现乙醇酸与乙醛酸谱峰的分离，达到对乙醇酸与乙醛酸进行定性与定量分析的目的。本文在较稀的洗脱液（0.40 $\text{mM Na}_2\text{CO}_3 + 0.50 \text{mM NaHCO}_3$ ），抑制电流为 40 mA 的色谱条件下，对电解液中的乙醇酸（副产物）和乙醛酸（主产物）进行定性与定量的检测分析。实验结果还表明该法对乙醇酸、乙醛酸和草酸的检出下限达到 10^{-4}g/L 数量级，且三者标准工作曲线的相关系数都接近 1。离子色谱电导检测法不仅具有选择性高，检测灵敏、快速和设备简便的优势，而且还能同时测定多种组分。本文中建立的离子色谱电导检测法在草酸电还原合成乙醛酸过程对各物种实现快速、准确的检测和分析，这对电合成乙醛酸生产的指导和过程评价，乃至进一步推动有机电合成工业的发展具有积极的作用。

§ 3-2 离子色谱电导检测技术在乙二醛电氧化合成乙醛酸中的应用^[7]

乙二醛阳极氧化制备乙醛酸具有有机电合成的特点与优势，也是乙醛酸合成的一种重要的途径。众所周知，在电合成过程中实时、准确地了解和掌握实际体系中反应物、中间体和产物的组成及浓度变化，对其过程评价和生产指导均具有极其重要的意义。已知在乙二醛电氧化过程中，电解液的主要物种是乙二醛（未反应完的反应物）、乙醛酸（主产物）和草酸（副产物）。因此快速、准确地对产物乙醛酸和乙二醛的定量检测，对于评价和指导电合成过程尤其重要。但由于乙醛酸和乙二醛有着极其相似的分子结构，在现有的检测法中常常对物种的分析与检测造成很大干扰。迄今尚无一种令人满意的实时准确的检测方法。如用萃取法先将乙二醛与乙醛酸分离，乙二醛再经坎尼查罗反应后用标准酸滴定定量，而乙醛酸再用亚硫酸钠法定量^[8-9]，该法存在操作步骤繁琐和准确度不高等缺点。又如电位滴定法^[10]，该法虽然简单易行，但由于水是质子迁移性溶剂，其介电常数大，对反应液中的酸性物种具有较强的均化效应，从而导致滴定曲线的第一个突跃极不明显，需加入添加剂，结果误差较大。再如双波长和三波长分光光度法测定乙醛酸和乙二醛^[11]，由于乙醛酸和乙二醛在可见或紫外光区域没有光吸收或吸收很弱，因此乙醛酸和乙二醛必须先分别与羟胺加成，再经加热脱水，得稳定的乙醛酸肟和乙二醛二肟，然后才能用分光光度法测定。由于显色反应完全反应需要较长的时间，导致整个分析周期较长，误差较大。该法需要多种化学试剂，灵敏度低而且有干扰。本节将离子色谱电导检测技术运用到乙二醛阳极氧化合成乙醛酸过程中各物种的定性分析与定量研究，发展了一种快捷、准确的检测方法，实现对电合成过程进行快速、准确的控制与评价。

§ 3-2-1 乙二醛的特殊性质

乙二醛是中性分子，在水溶液中不以离子形式存在，因此理论上无法采用离子色谱电导检测技术进行检测分析。但是，乙二醛是一个非常活泼的分子，分子只由两个醛基组成，该醛不含 α -H，因此在强碱如氢氧化钠催化下会发生坎尼查罗反应生成乙醇酸。

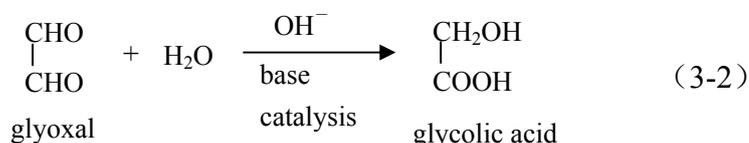


图 3-13 给出了洗脱液为 2.4 mM Na₂CO₃ + 3.0 mM NaHCO₃, 抑制电流为 40 mA 时 20 mg/L 乙二醛水溶液的离子色谱图, 图中只观察到一个朝下的水负峰, 即在该色谱条件下无法检测到乙二醛的色谱峰。为实现对乙二醛的定性与定量检测, 我

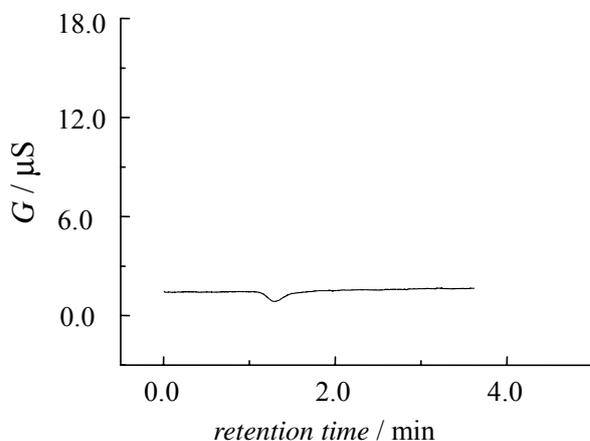


Fig. 3-13 Ion chromatogram

solution: 20 mg/L glyoxal

eluent: 2.4 mM Na₂CO₃ + 3.0 mM NaHCO₃;

suppressing current: 40 mA;

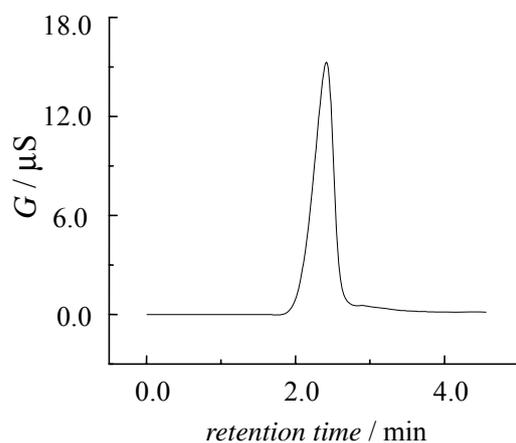


Fig. 3-14 Ion chromatogram

solution: 20 mg/L glyoxal

eluent: 2.0 mM NaOH + 0.05 mM Na₂CO₃;

flow rate: 1.5 mL/min; conductivity detector;

suppressing current: 40 mA;

sampling volume: 100 μL

们尝试选用 NaOH /Na₂CO₃ 两者的混合液作为洗脱液,即选用 2.0 mM NaOH + 0.05 mM Na₂CO₃ 为洗脱液、抑制电流为 40 mA、流速为 1.5 mL/min、进样体积为 100 μL,对 20mg/L 的乙二醛溶液进行色谱检测,结果意外地发现在保留时间为 2.6 min 处出现一朝上的离子色谱峰(如图 3-14 所示)。在相同的色谱条件下对 0.20 mM 乙

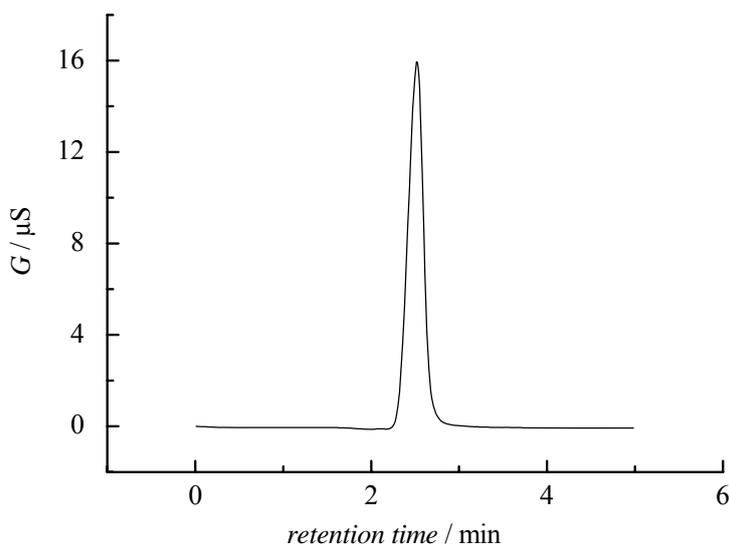


Fig. 3-15 Ion chromatogram of 0.20 mM glycolic acid

eluent: 2.0mM NaOH + 0.05mM Na₂CO₃

suppressing current: 40 mA;

flow rate: 1.5mL/min; sampling volume: 100μL

醇酸溶液进行离子色谱检测,结果如图 3-15 所示,乙醇酸的保留时间为 2'32"。发现乙二醛在 NaOH/Na₂CO₃ 为洗脱液下时的离子色谱峰的保留时间与相同色谱条件下乙醇酸的保留时间一致,因此可以证明碱性洗脱液 2.0 mM NaOH + 0.05 mM Na₂CO₃ 条件下乙二醛在色谱柱中发生坎尼查罗反应,从而在离子色谱电导检测中检测到朝上的色谱峰。这样就实现了对本来不能直接用离子色谱电导检测技术测定的乙二醛分子进行检测分析。

§ 3-2-2 乙醛酸和乙二醛的定性分析

图 3-16 为采用离子色谱电导检测法检测乙醛酸和乙二醛的离子色谱图。从图中可清晰地观察到,当被测样品为单一物种乙醛酸或乙二醛时,在离子色谱图中只出现 1 个峰,其中乙醛酸的保留时间约为 4.5 min (图 3-16a),乙二醛的保留时

间约为 2.5 min (图 3-16b); 当被测样品为乙醛酸和乙二醛的混合液时, 则分别在相应的保留时间处出现 2 个峰(图 3-16c), 表明该检测方法对检测乙醛酸和乙二醛均具有很好的选择性和分离度。

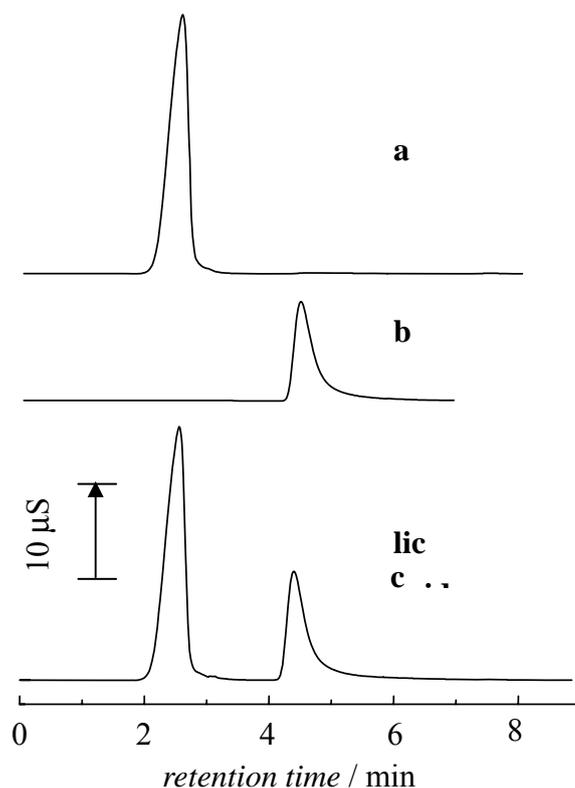


Fig. 3-16 Ion chromatograms

- a. 30mg/L glyoxal;
 - b. 30mg/L glyoxylic acid;
 - c. 30mg/L glyoxal + 30 mg/L glyoxylic acid
- eluent: 2.0mM NaOH + 0.05mM Na₂CO₃

§ 3-2-3 乙醛酸和乙二醛的定量检测

图 3-17 给出采用离子色谱电导检测法检测所配制的乙醛酸标准溶液所得到的标准工作曲线。从图中可清晰地看出, 在 2.0 ~ 12.0 mg/L 浓度范围, 采用本检测方法测定的乙醛酸浓度(mg/L)与其标准离子色谱峰强度(μS.s)之间表现出很好的线性关系。线性回归方程为 $y = -4.914 + 7.878 * x$ (y : 峰面积, μS.s; x : 浓度, mg/L), 相关系数 $r = 0.9996$ 。图 3-18 为相同色谱条件下检测乙二醛标准溶液所得到的标准工作曲线。可在 2.0 ~ 12.0 mg/L 浓度范围, 采用本方法测定的乙二醛浓度(mg/L)

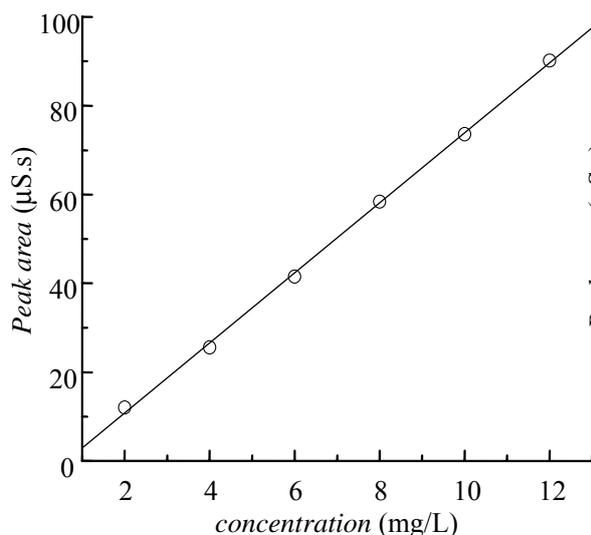


Fig. 3-17 The standard working curve of glyoxylic acid

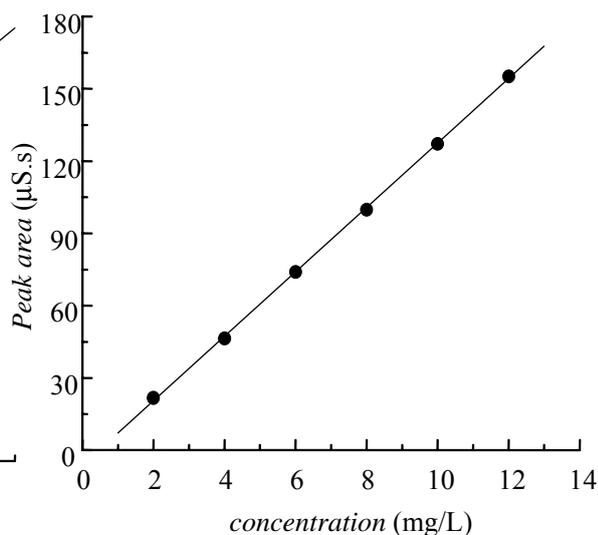


Fig. 3-18 The standard working curve of glyoxal

与其标准离子色谱峰强度 ($\mu\text{S.s}$) 之间表现出很好的线性关系。线性回归方程为 $y = -6.225 + 13.371 \cdot x$ (y : 峰面积, $\mu\text{S.s}$; x : 浓度, mg/L), 相关系数 $r = 0.9998$ 。表明该检测法对同时检测乙醛酸和乙二醛不仅具有检测灵敏与快速的特征, 而且具有很高的选择性。

§ 3-2-4 乙二醛电氧化过程的实际应用

进一步运用所建立的离子色谱电导检测法对乙二醛电氧化合成乙醛酸过程溶液的组分进行了检测与分析。通过配制模拟电解液并对其进行了检测与分析, 具体步骤如下: a. 用去离子水配制已知质量浓度的模拟电解液 (4.0 mg/L 乙二醛 + 10 mg/L 乙醛酸 + 5.0 mg/L Cl^- + 1.0 mg/L 草酸); b. 按离子色谱电导检测法进行检测; c. 利用相应的标准工作曲线求算出样品物种的浓度。图 3-19 给出采用离子色谱电导检测法检测模拟电解液的离子色谱, 可以明显地观察到 3 个谱峰, 其中 A 指认为乙二醛、B 为乙醛酸、C 为 Cl^- 的离子色谱峰。草酸的离子色谱峰在本实验条件下其出峰时间在 30 分钟之后。表 3-1 和表 3-2 分别给出乙二醛和乙醛酸检测结果, 从表中可以看出检测值与真实值相当接近, 偏差均在允许范围之内。

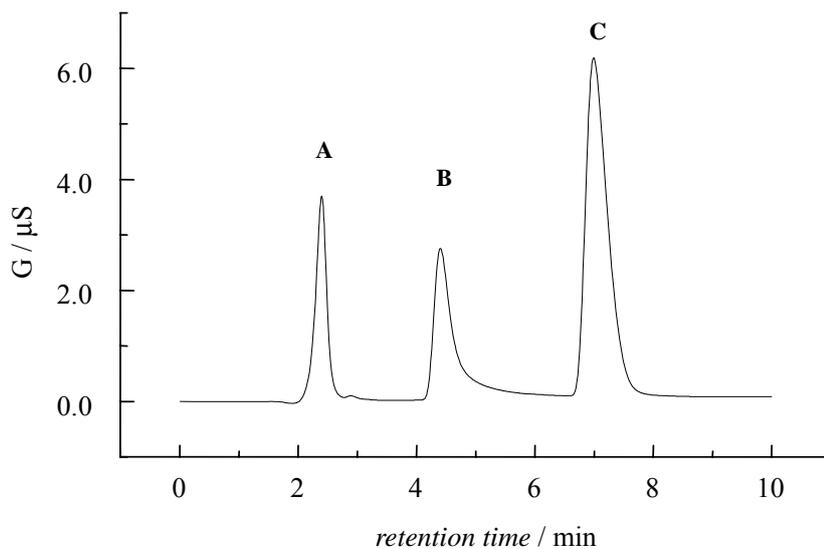


Fig. 3-19 Ion chromatogram of the solution: glyoxal (4mg/L) + glyoxylic acid (10mg/L) + Cl⁻ (5mg/L) + oxalic acid (1mg/L)

Table 3-1 The analysis data of glyoxal

No.	测量值(mg/L)	理论值(mg/L)	RSD(%)
1	4.17		4.2
2	4.10		2.5
3	4.15	4.00	3.7
4	4.06		1.5
average	4.12		3.0

Table 3-2 The analysis data of glyoxylic acid

No.	测量值(mg/L)	理论值(mg/L)	RSD(%)
1	9.85		-1.5
2	9.93		-0.6
3	9.90	10.0	-0.9
4	9.89		-0.8
average	9.88		-1.1

§ 3-2-5 离子色谱对乙二醛电氧化合成乙醛酸电解液中乙醛酸和草酸的同时检测

乙二醛选择性电催化氧化合成乙醛酸体系中，反应电解液所含的主要物种是乙醛酸（目标产物）、乙二醛（未反应完的反应物）以及支持电解质 HCl。由于目标产物乙醛酸可能在电极表面会进一步被氧化，所以反应难以达到 100% 的选择性，因此电解液中存在少量过度氧化的副产物草酸。对电解液中目标产物乙醛酸和副产物的检测，可以更好地了解催化剂的选择性，尤其若能同时对两物种进行快速、准确的检测，将对催化剂的筛选、反应参数的选择等具有重要的价值和实际应用意义。本节选用较高浓度 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 的混合液作为离子色谱电导实验的洗脱液，对乙醛酸和草酸同时进行定性与定量的检测分析。

图 3-20 给出 15 mg/L 乙醛酸 + 15 mg/L 草酸溶液在 4.8 mM Na_2CO_3 + 6.0 mM NaHCO_3 为洗脱液时的离子色谱图，抑制电流为 60 mA，进样体积 100 μL ，流速 1.5 mL/min。保留时间为 88 秒朝下色谱峰为水负峰，保留时间 98 秒的为乙醛酸的色谱峰，而保留时间在 488 秒为草酸的色谱峰。由于水峰与乙醛酸谱峰靠近，因此为便于对乙醛酸谱峰进行面积积分，我们对色谱曲线与水峰进行差减，结果如图 3-21 所示。从图中可以看到水峰被完全差减消除，进一步在相同的色谱条件下，即 4.8 mM Na_2CO_3 + 6.0 mM NaHCO_3 为洗脱液、抑制电流为 60 mA、进样体积为

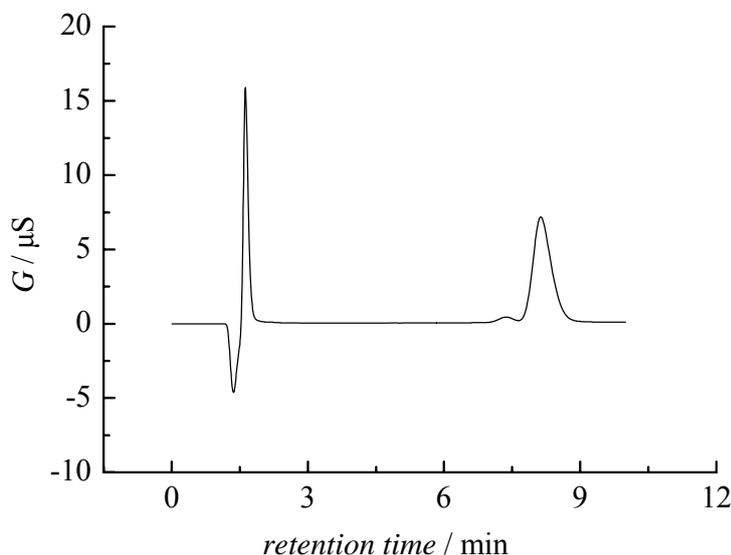


Fig. 3-20 Ion chromatogram of 15mg/L glyoxylic acid + 15mg/L oxalic acid

eluent: 4.8 mM Na_2CO_3 + 6.0 mM NaHCO_3 ;

flow rate: 1.5 mL/min; suppressing current: 60 mA;

sampling volume: 100 μL

100 μL 、流速 1.5 mL/min 的色谱条件，对一系列不同浓度的乙醛酸与草酸标准混合溶液进行离子色谱电导测定，然后进行差减水峰处理，并对乙醛酸与草酸的离子色谱峰分别进行面积积分，最后将各自的积分面积对浓度作图，得乙醛酸和草酸的标准工作曲线，如图 3-22 和 3-23 所示。得到草酸的标准工作曲线方程为 $y = -8.636 + 14.284 \cdot x$ (y : peak area, $\mu\text{S}\cdot\text{s}$; x : concentration, mg/L), 相关系数 $r = 0.9998$; 而乙醛酸的标准工作曲线方程为 $y = -8.722 + 9.380 \cdot x$ (y : peak area, $\mu\text{S}\cdot\text{s}$; x : concentration, mg/L), 相关系数 $r = 0.9997$ 。

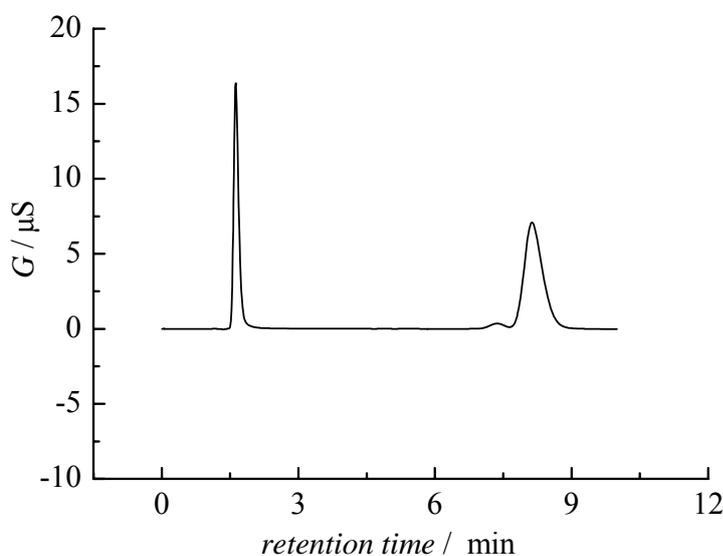


Fig. 3-21 Ion chromatogram of 15mg/L glyoxylic acid + 15mg/L oxalic acid (差减水峰)

eluent: 4.8mM Na_2CO_3 + 6.0mM NaHCO_3 ; flow rate: 1.5mL/min; suppressing current: 60 mA; sampling volume: 100 μL

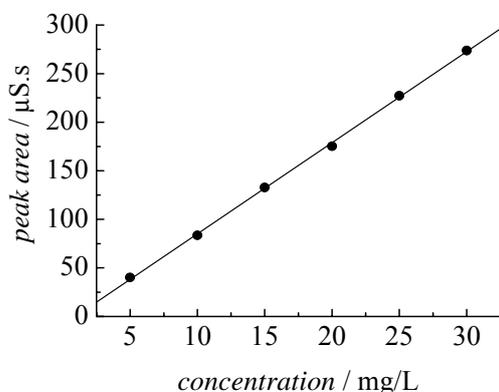


Fig. 3-22 The standard working curve of glyoxylic acid

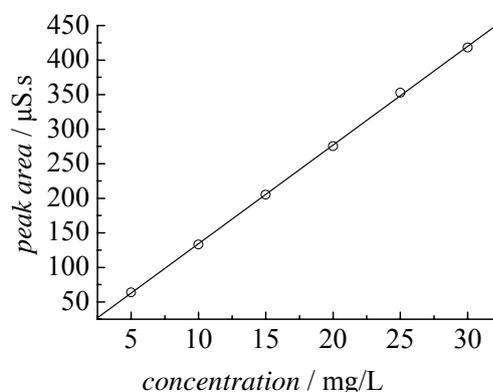


Fig. 3-23 The standard working curve of oxalic acid

将阳极电催化氧化 0.1 M 乙二醛+0.1 M HCl 溶液 3 小时的电解液稀释 100 倍，用离子色谱电导检测技术对电解液进行测定。色谱条件：4.8 mM Na₂CO₃ + 6.0 mM NaHCO₃ 为洗脱液、抑制电流为 60 mA、进样体积为 100 μL、流速 1.5 mL/min，如图 3-24 所示。色谱峰 a 为乙醛酸的谱峰，色谱峰 b 为支持电解质盐酸中 Cl⁻ 的谱峰，谱峰 c 为草酸的离子色谱峰。从该图可知反应生成物绝大部分是目标产物乙醛酸，而副产物草酸的谱峰极小。将谱峰 a 和 c 面积积分，分别代入乙醛酸和草酸的标准工作曲线方程即可计算得到电解液中乙醛酸的浓度为 0.0439mol/L，副产物草酸的浓度仅为 0.0012mol/L。将测得的电解液中乙醛酸和草酸的含量代入反应电流效率、反应选择性等的计算公式，即可求得相应的参数。

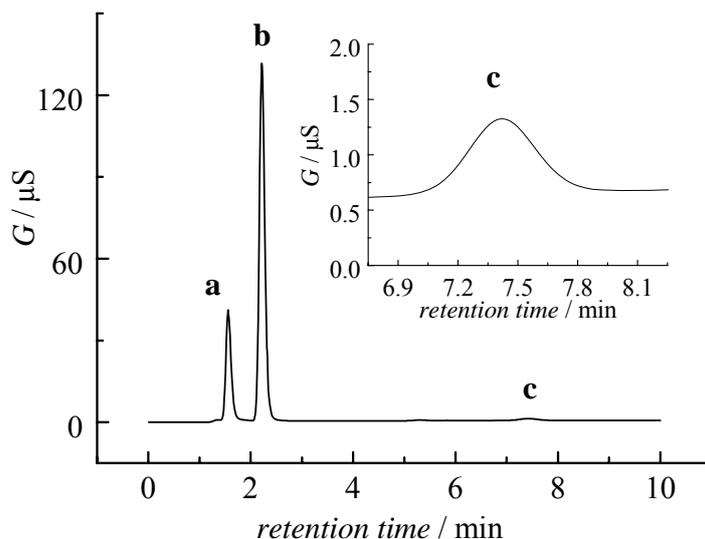


Fig. 3-24 Ion chromatogram of the electrolyte

上述研究结果指出，我们成功地将离子色谱电导检测技术应用于乙二醛选择性电催化氧化合成乙醛酸过程中主要物种（乙醛酸和乙二醛）的快速测定。选用 2.4 mM Na₂CO₃ + 3.0 mM NaHCO₃ 作为洗脱液，无法对乙二醛进行检测；但巧妙选择碱性洗脱液 2.0 mM NaOH + 0.05 mM Na₂CO₃ 为洗脱液，即可实现对乙二醛进行检测，发现乙二醛在分离柱中被碱催化发生歧化反应生成乙醇酸，从而可以运用离子色谱电导检测技术进行分析。当选用 2.0 mM NaOH + 0.05 mM Na₂CO₃ 为洗脱

液，可以对乙二醛电氧化合成乙醛酸电解液中的目标产物（乙醛酸）和未反应完的反应物（乙二醛）进行同时、快速、准确的分析。若选用 4.8 mM Na_2CO_3 + 6.0 mM NaHCO_3 作为洗脱液则可实现同时对电解液中目标产物（乙醛酸）和副产物（草酸）进行快速、灵敏的含量测定。离子色谱电导检测技术的研发成功地为乙二醛电氧化合成乙醛酸中各物种实时、快速检测提供了技术上的支持，这对电合成体系的生产指导和过程评价具有重要意义。

§ 3-3 离子色谱在电还原马来酸合成丁二酸体系中的应用^[12]

丁二酸（俗称琥珀酸）是合成精细化学品和各种复杂有机化合物的中间体，也是制造药物的重要原料，广泛用于涂料、医药、染料、有机颜料、橡胶硫化促进剂、醇酸树脂、粘合剂、润滑剂、造纸化学品、植物生长促进剂、照相化学品、表面活性剂、离子交换树脂及农药杀菌剂等行业^[13]。

丁二酸的生产方法很多，工业生产上应用的有催化加氢法、石蜡氧化法、电化学生成法。有机电合成反应可在常温常压下进行，有利于节约资源和能源、有利于环保，工艺流程短、产物选择性高，具有化学合成无可比拟的优势。因此，电还原马来酸制备丁二酸是精细化工中一个颇受重视的合成体系^[14-17]。

目前用于马来酸电催化还原制备丁二酸电解液组分分析的方法主要是化学分析法。化学分析法操作步骤较多，误差较大。而离子色谱电导检测技术应用于马来酸电催化还原制备丁二酸电解液组分的定性与定量分析中具有优势，可以实现快速、准确、实时的分析测定，对工业生产过程具有重要的指导意义。

§ 3-3-1 马来酸和丁二酸的定性分析

图 3-25 给出运用离子色谱电导检测法检测丁二酸和马来酸的离子色谱结果。色谱条件为：洗脱液 4.8 mM Na₂CO₃+6.0 mM NaHCO₃，抑制电流 60 mA，进样体积 100 μL，流速 1.5 mL/min。图中横坐标为保留时间/分，纵坐标为电导/微西门子。从图中可看出，当被测样品为单一物种丁二酸或马来酸时，在离子色谱图中只出现 1 个峰，其中丁二酸的保留时间约为 4.5 分钟（图 3-25a），马来酸的保留时间约为 6.5 分钟（图 3-25b）；当被测样品为丁二酸和马来酸的混合液时，则分别在相应的保留时间处各出现 1 个色谱峰（图 3-25c），表明该测定方法对检测丁二酸和马来酸具有很好的分离度。

§ 3-3-2 马来酸和丁二酸的定量分析

图 3-26、图 3-27 分别为运用离子色谱电导检测法检测丁二酸标准溶液和马来酸标准溶液所得到的工作曲线。从图中可看出，在 4.0 ~ 24.0 mg/L 浓度范围，采用本方法测定的丁二酸浓度(x : mg/L)与其标准离子色谱峰强度(谱峰面积 y : μS.s)之间呈很好的线性关系。线性回归方程为 $y=2.794x-0.882$ ，相关系数 $r=0.9999$ 。同

样，马来酸浓度与其标准离子色谱峰强度之间呈很好的线性关系。线性回归方程为 $y=6.559x-4.806$ ，相关系数 $r=0.9995$ 。表明该测定方法对检测丁二酸和马来酸具有很高的灵敏度。

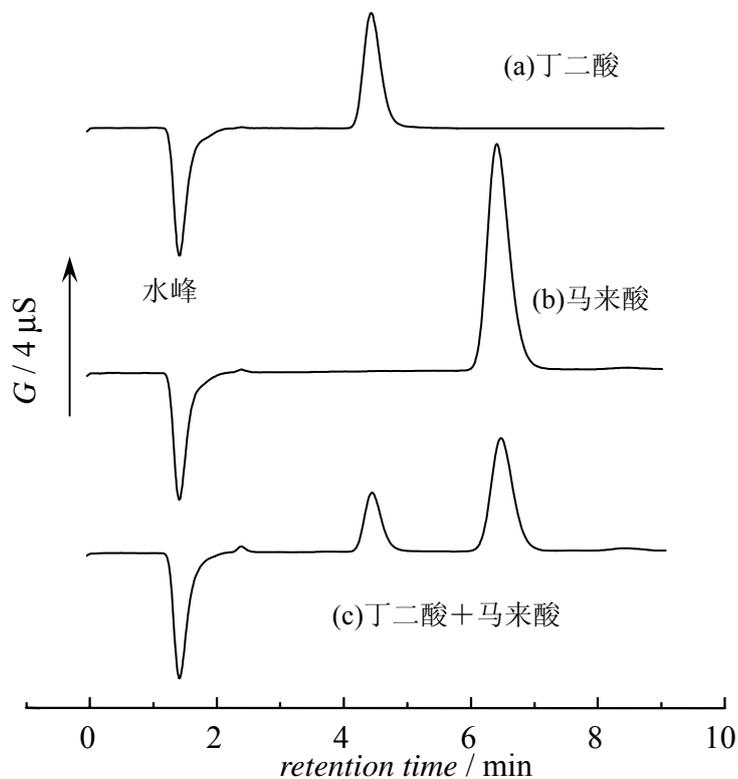


Fig. 3-25 Ion chromatograms of maleic acid and succinic acid

a. 20mg/L succinic acid; b. 20mg/L maleic acid;
c. 10mg/L succinic acid+10mg/L maleic acid

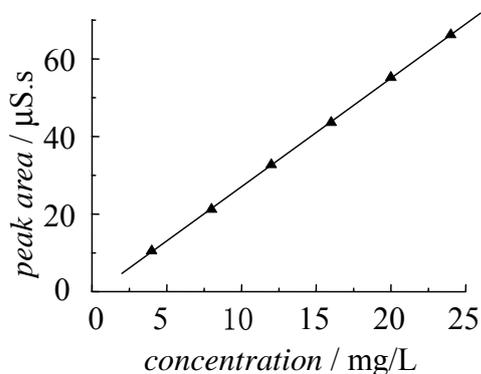


Fig. 3-26 The standard working curve of succinic acid

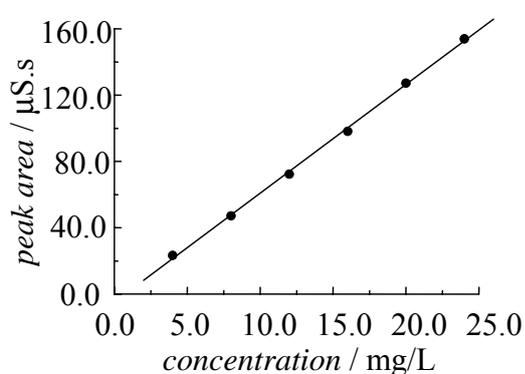


Fig. 3-27 The standard working curve of maleic acid

§ 3-3-3 电催化还原马来酸制备丁二酸应用实例

图 3-28 是在不锈钢电极上沉积 Pt-Bi-Pb 电催化剂, 恒电流 9 mA 电解 0.125 M 马来酸不同时间所得电解液稀释 500 倍的离子色谱图。从图中主要观察到三个谱峰: 水负峰 (1'26''), 产物丁二酸 (4'27'') 和未反应完的反应物马来酸 (6'28'')。产物丁二酸的离子色谱谱峰强度随电解时间而增大, 而反应物马来酸的谱峰强度随电解时间而减弱。将丁二酸和马来酸的谱峰进行面积积分代入相同色谱条件下的标准工作曲线方程, 计算得到产物丁二酸和电解液中未反应完的马来酸的量,

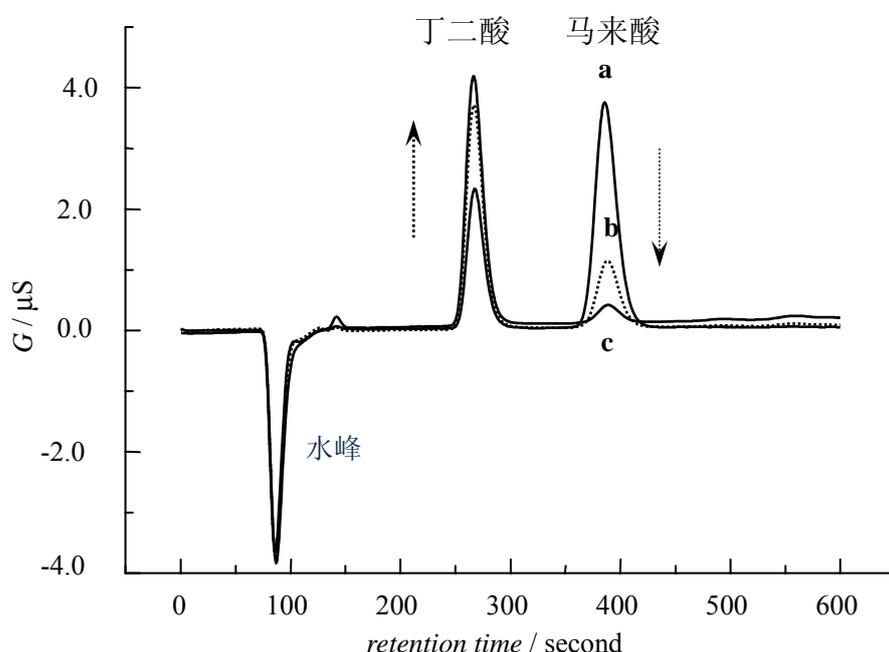


Fig. 3-28 Ion chromatography of the electrolyte (diluted for 500-fold)
 electrolyzing time: (a) 94 min; (b) 187 min; (c) 268 min
 eluent: 4.8 mM Na₂CO₃+6.0 mM NaHCO₃; suppressing current:
 60 mA; flow rate: 1.5 mL/min; sampling volume: 100μL

Table 3-3 Contents of maleic acid and succinic acid

electrolyzing time (min)	succinic acid (mol/L)	maleic acid (mol/L)
94	0.1154	0.0074
187	0.1071	0.0206
268	0.0661	0.0608

如表 3-3 所示。可见，离子色谱电导检测技术能快速、同时对电解液中丁二酸和马来酸进行定性与定量分析。

上述研究结果显示离子色谱电导检测法可实现对电催化还原马来酸制备丁二酸电解液中主要物种马来酸和丁二酸进行同时、快速、准确的定性与定量分析。

§ 3-4 本章小结

离子色谱法灵敏度高，分析速度快，能进行多种离子的同时分离反应物分析。对阴离子的分析来说，在离子色谱法出现之前，只能用容量分析法、光度分析法、重量分析法和比浊法等传统的化学分析方法。可以说，离子色谱法的诞生使阴离子的分析发生了革命性的变化。尽管如此，关于离子色谱在有机电合成体系中应用的报道仍然很少。本文成功发展了离子色谱电导检测方法并应用于草酸选择性电还原合成乙醛酸、乙二醛选择性电氧化制备乙醛酸，以及马来酸电还原合成丁二酸过程中电解液各物种的快速、准确的定性与定量检测分析，这对电合成体系的生产指导和过程评价，乃至进一步推动相关有机电合成工业的发展具有积极的影响。主要得到以下相关结果与结论：

一、对于草酸电还原合成乙醛酸体系：在较高浓度洗脱液（ $4.8 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 6.0 \text{ mM NaHCO}_3$ ），抑制电流为 60 mA 的色谱条件下，对电解液中未反应完的反应物草酸进行定性与定量的分析，而该条件下乙醇酸与乙醛酸的谱峰发生部分重叠。通过改变洗脱液的浓度来改变乙醇酸与乙醛酸的分离度，实现乙醇酸与乙醛酸谱峰的分离，达到对乙醇酸与乙醛酸进行定性与定量分析的目的。而在较稀的洗脱液（ $0.40 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 0.50 \text{ mM NaHCO}_3$ ），抑制电流为 40 mA 的色谱条件下，对电解液中的乙醇酸（副产物）和乙醛酸（主产物）进行定性与定量的检测分析。实验结果还表明该法对乙醇酸、乙醛酸和草酸的检出下限达到 10^{-4} g/L 数量级，且三者标准工作曲线的相关系数都接近 1。离子色谱电导检测法不仅具有选择性高，检测灵敏、快速和设备简便的优势，而且还能实现同时测定多种组分之目的。

二、将离子色谱电导检测技术应用于乙二醛选择性电氧化合成乙醛酸过程中主要物种（乙醛酸和乙二醛）的快速测定。选用 $2.4 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 3.0 \text{ mM NaHCO}_3$ 作为洗脱液，无法对乙二醛进行检测；但巧妙选择碱性溶液 $2.0 \text{ mM NaOH} + 0.05$

mM Na_2CO_3 为洗脱液, 即可实现对乙二醛进行检测。发现乙二醛在分离柱中被碱催化发生歧化反应, 生成了乙醇酸从而可以运用离子色谱电导检测技术进行分析。当选用 2.0 mM NaOH + 0.05 mM Na_2CO_3 为洗脱液, 可以对乙二醛电氧化合成乙醛酸电解液中的目标产物 (乙醛酸) 和未反应完的反应物 (乙二醛) 进行同时、快速、准确的分析。另外, 选用 4.8 mM Na_2CO_3 + 6.0 mM NaHCO_3 作为洗脱液则可实现同时对电解液中目标产物 (乙醛酸) 和副产物 (草酸) 的含量进行快速、灵敏地测定。离子色谱电导检测技术的研发成功为乙二醛电氧化合成乙醛酸过程实现各物种实时、快速检测提供了技术上的支持, 这对电合成体系的生产指导和过程评价具有重要意义。

三、在马来酸电催化还原合成丁二酸体系中, 选用 4.8 mM Na_2CO_3 + 6.0 mM NaHCO_3 作为洗脱液, 离子色谱电导检测法实现了对电催化还原马来酸制备丁二酸电解液中主要物种马来酸和丁二酸进行同时、快速、准确的定性与定量分析。

参考文献

- [1] 陈声培, 黄桃, 张麒, 黄维雄, 孙世刚, 基于离子色谱的有机电合成快速检测分析新方法[J], 高等学校化学学报, 2004, 25 (1): 151-153
- [2] Shengpei Chen, Tao Huang, Shigang Sun, A New Method of Ion Chromatography Technology for Speedy Determination and Analysis in Organic Electrosynthesis of Glyoxylic Acid [J], Journal of Chromatography A, 2005, 1089: 142-147
- [3] 周昕, 赵志超, 王光信, 王海川, 反相离子对色谱法测试电合成乙醛酸[J], 湖北化工, 1997, (1): 60-61
- [4] 杨秀平, 张风云, 翟梅枝, 陈凡, 气相色谱法测定乙醛酸含量[J], 应用化工, 2003, 32 (5): 52-54
- [5] 牟世芬, 刘克纳 编著, 离子色谱方法及应用[M], 化学工业出版社, 2000 年第一版
- [6] 丁明玉, 田松柏 著, 离子色谱原理与应用[M], 清华大学出版社, 2001 年第一版

- [7] 陈声培, 黄桃, 孙世刚, 侯晓雯, 胡荣宗, 离子色谱在乙二醛电氧化过程中的应用精细化工[J], 2004, 21 (12): 934-937
- [8] 胡军, 张新胜, 周杨柳, 戴迎春, 萃取法分离提纯乙二醛中的乙醛酸[J], 华东理工大学学报, 2001, 27(4): 334-347
- [9] 胡军, 张新胜, 吴明东, 等, 乙二醛阳极氧化制乙醛酸过程的化学分析方法[J], 华东理工大学学报, 2001, 27(1): 34-37
- [10] 杜治平, 喻幼卿, 任慧, 吴元欣, 李定或, 电位滴定用于乙醛酸的分析[J], 化学世界, 2002, (4): 181-184
- [11] 徐嘉凉, 王诚瑜, 汤晓东, 双波长和三波长分光光度法同时测定乙醛酸和乙二醛[J], 分析化学, 1997, 25 (9): 1086-1089
- [12] 万新军, 陈声培, 黄桃, 孙世刚, 单室无隔膜电解槽中恒电流合成丁二酸的研究[J], 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44 (1): 63-66
- [13] 金维高, 医药中间体生产实用技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2002
- [14] 张宏坤, 张雪英, 顾登平, 成对电解同时合成丁二酸和乙醛酸[J]. 精细化工, 1997, 14 (5): 56-57
- [15] 陈松茂, 有机化工产品电解合成[M], 上海: 上海科学技术文献出版社, 1994, 52
- [16] 顾家山, 褚道葆, 周幸福, 沈广霞, 纳米 TiO₂膜修饰电极异相电催化还原马来酸[J], 化学学报, 2003, 61(9): 1405-1409
- [17] Trujillo Ferrara, Ivan Vazquez, Judith Espinosa, et al. Reversible and irreversible inhibitory of succinic acid and maleic acid derivatives on acetylcholinesterase [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2003, 18: 313-322

第四章 草酸电催化还原和乙二醛电催化氧化过程的原位红外反射光谱研究

20 世纪 80 年代初 Beden 等人^[1]首次报道将红外光谱成功地应用于固-液界面电化学过程原位检测。由于红外光谱在检测各种中间体和产物、跟踪反应历程等方面有独到之处，特别是可以用于研究几乎所有的固体电极（包括金属、非金属及修饰表面等）；二十多年来在电化学各个领域的基础理论和应用研究中发挥了重要作用，取得了大量分子水平上的新数据，为推动电化学科学从唯象研究进入到分子水平作出了重要贡献^[2-3]。电化学法合成乙醛酸是重要的乙醛酸制备方法，有必要对其反应过程进行分子水平层次研究。本文应用电化学原位红外反射光谱对乙醛酸电合成反应过程进行研究。

§ 4-1 草酸电催化还原过程的电化学原位红外反射光谱研究

关于草酸电催化还原制备乙醛酸的机理研究报导，迄今仍然较少。张恒彬研究小组^[4]通过推导草酸电还原的动力学公式，提出了草酸电解的动力学微分方程式，进而导出了在间歇过程和半连续过程的积分公式，并在工业化模式实验中对公式中的常数进行了求算，然后用于工业化模式的实验中，可以作为工程设计的依据。另外，顾登平^[5]研究小组应用快速循环伏安和电势阶跃法研究了草酸在铅电极上的电还原机理，测定了草酸电还原第一步反应的动力学参数，并根据循环伏安图比较相同条件下草酸、乙醛酸和乙醇酸的还原峰电势，推断出草酸还原的中间产物。本节运用电化学原位红外反射光谱检测一些基团的产生和变化，深入研究草酸在不同电催化剂上电还原的反应过程。

§ 4-1-1 本体 Pb 电极上草酸电还原的红外光谱研究结果

图 4-1 给出本体 Pb 电极电还原 0.5M 草酸时，参考电位(E_R)为-0.40V，研究电位(E_S)从-0.45V 到-1.80V，电位间隔为-0.05V 的原位电位分辨傅立叶变换红外反射光谱。谱图中朝上的谱峰代表反应物的消耗；朝下的谱峰代表物种的生成。从图中不但可以明显地观察到 5 个谱峰，而且观察到一些谱峰的峰位、方向和强度随研究电位变化。如当 E_S 为-0.45~-0.65V 时， 1746cm^{-1} 附近的谱峰方向朝上，

可指认为草酸中 C=O 的伸缩振动吸收, 代表草酸的消耗; 而当 E_S 为 $-0.70\sim-1.50V$ 时, 谱峰蓝移到 $1757cm^{-1}$ 且谱峰方向转变成朝下, 可指认为产物乙醛酸中 C=O (-CHO) 的伸缩振动吸收; 但当 E_S 为 $-1.55\sim-1.80V$ 时, 谱峰又红移 $5cm^{-1}$ 到 $1752cm^{-1}$ 且谱峰方向再次变成朝上, 可归因于在此电位区间产物乙醛酸进一步发生反应而被消耗, 从而最终表现为草酸的消耗。类似地, 位于 $1578cm^{-1}$ 附近的谱峰, 可指认为 COO^- 的不对称伸缩振动。在 $-0.45\sim-0.70V$ 电位区间该谱峰朝下, 是因为溶液中 H^+ 的消耗导致 COO^- 的生成; 而在 $-0.75\sim-1.80V$ 电位区间谱峰朝上, 则为

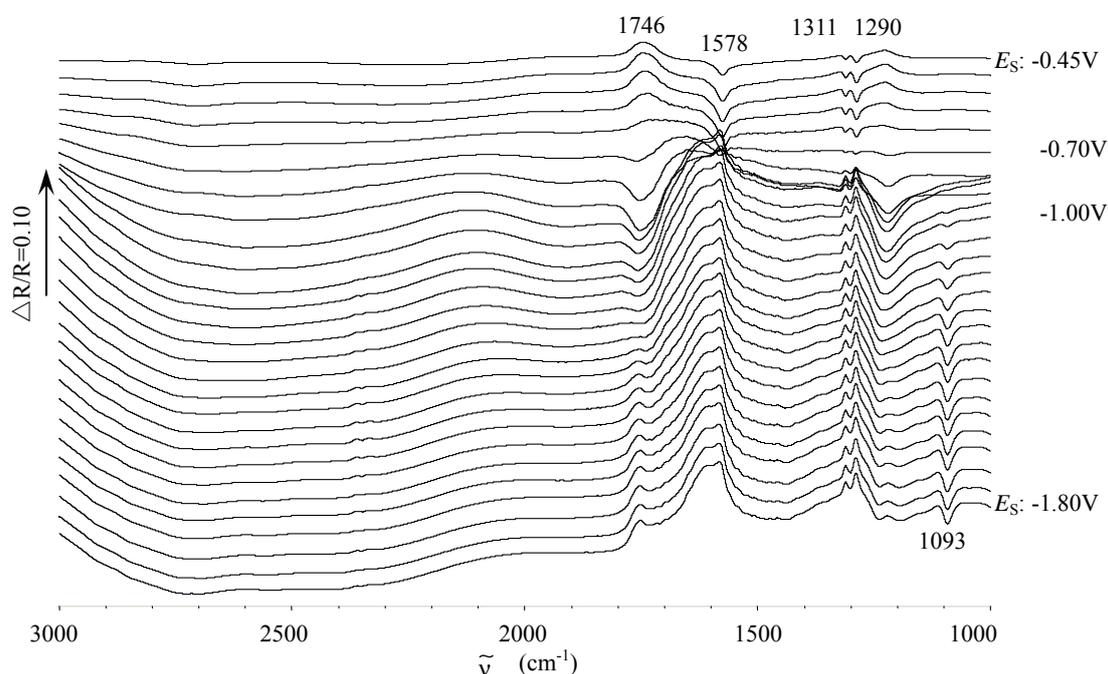


Fig. 4-1 *In situ* MSFTIR spectra of bulk Pb electrode in 0.5 M oxalic acid; E_R : $-0.40V$, E_S : $-0.45\sim-1.80V$; E_{Step} : $-0.05V$; resolution: $8cm^{-1}$; scans: 400.

COO^- 被还原所消耗。 1311 和 $1290cm^{-1}$ 为 $-COOH$ 或 COO^- 中 C-O 不对称和对称伸缩振动吸收, 其谱峰方向与 $1578cm^{-1}$ 的谱峰一致。 $1093cm^{-1}$ 为乙醇酸中 $-CH_2OH$ 的 C-O 伸缩振动吸收, 该谱峰的出现指示乙醇酸的生成。表明当电位低于 $-0.95V$ 后, 生成物种乙醛酸将进一步反应成乙醇酸。图 4-2 给出 $1750cm^{-1}$ 附近和 $1093cm^{-1}$ 谱峰积分强度随电位的变化。从图中可以明显看出, 当 E_S 为 $-0.85V$ 时, $1757cm^{-1}$ 谱峰面积达到最大值, 表明此时溶液薄层中所生成的乙醛酸量最大; 随着电位负移, 谱峰积分强度减弱, 即生成的乙醛酸的量在减少, 同时研究电位为 $-0.95V$ 时即可明显检测到乙醛酸进一步还原所生成的乙醇酸, 表现在 $1093cm^{-1}$ 乙醇酸中 $-CH_2OH$ 的 C-O 伸缩振动吸收。当研究电位为 $-1.50V$ 时, $1750cm^{-1}$ 左右乙醛酸

C=O 的伸缩振动吸收朝下谱峰减弱到接近零，同时 1093cm^{-1} 乙醇酸中-CH₂OH 的 C-O 伸缩振动吸收谱峰强度不再随电位负移而增强，说明电极表面的乙醛酸几乎进一步还原生成乙醇酸；另外，随着电位的负移，并没有检测到其它新物种

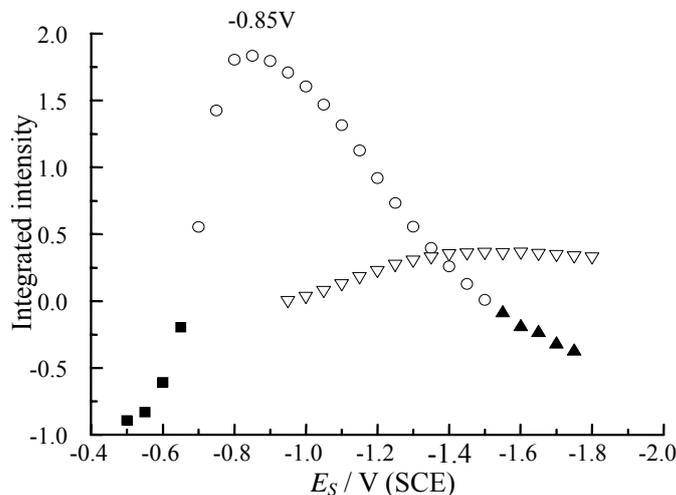


Fig. 4-2 The change of peak areas for around 1750 & 1093 cm^{-1} with E_S

- 1746 cm^{-1} (-0.45~-0.65V, upper peak)
- 1757 cm^{-1} (-0.70~-1.50V, downward peak)
- ▲ 1752 cm^{-1} (-1.55~-1.80V, upper peak)
- ▽ 1093 cm^{-1} (-0.95~-1.80V, downward peak)

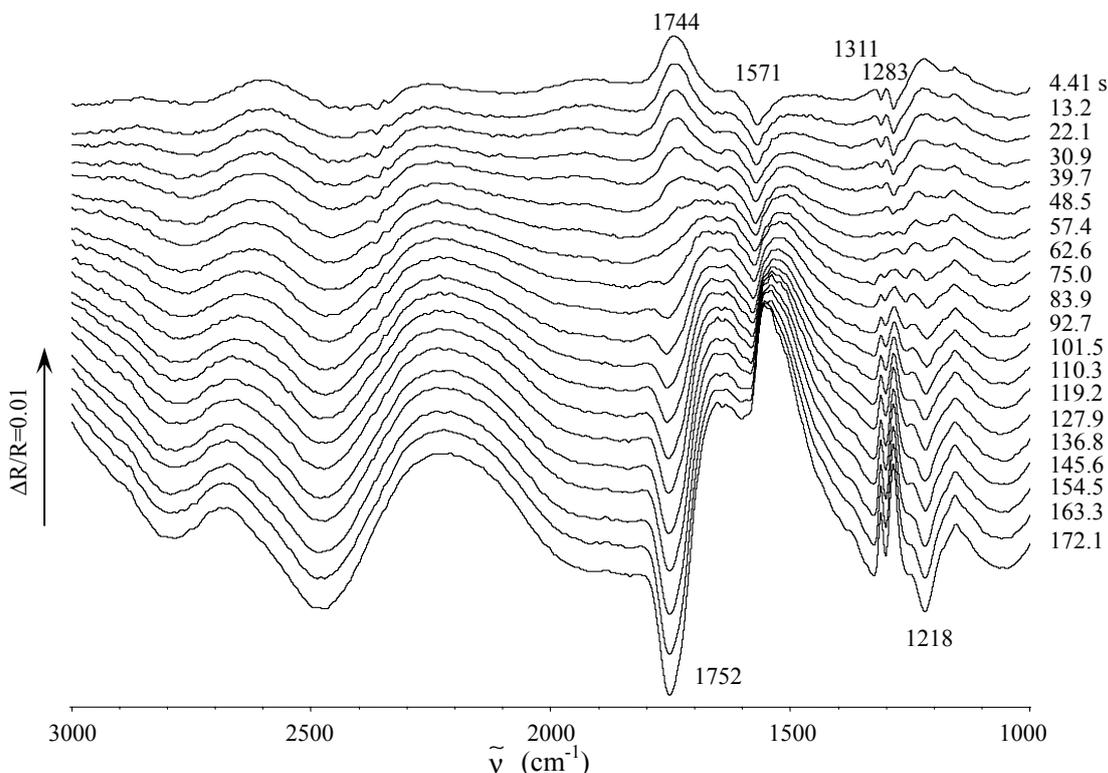


Fig. 4-3 *In situ* TRFTIR spectra of bulk Pb electrode in 0.5 M oxalic acid solution; E_R : -0.40 V, scans: 400; E_S : -0.80 V, scans: 20; resolution: 8 cm^{-1}

的出现,表明乙醇酸在电极表面不会进一步发生还原反应。可见,电化学原位红外光谱能很好地跟踪草酸在铅电极上不同电位下的反应过程,检测草酸电催化还原过程中草酸、乙醛酸和乙醇酸等物种主要基团振动吸收谱峰随电位的变化。

电化学原位红外反射光谱考察了草酸电还原过程中乙醛酸和乙醇酸等随电位的变化关系,为进一步研究草酸还原生成物种随时间的变化,采用电化学原位时间分辨红外反射光谱进行研究。图 4-3 给出本体 Pb 电极电还原 0.5M 草酸时,参考电位(E_R)为-0.40V,研究电位(E_S)-0.80V 的原位时间分辨红外光谱。主要观察到六个吸收峰,不仅谱峰强度随时间发生变化,而且一些谱峰的方向随着时间的推移而发生改变。1744 cm^{-1} 朝上的谱峰是 C=O (HOOC-COOH) 的伸缩振动吸收,对应草酸的消耗。随后蓝移到 1752 cm^{-1} 朝下的谱峰,指认为 C=O (HOOC-CHO) 的伸缩振动吸收,指示着乙醛酸的生成;该谱峰强度随着时间的推移而增强。将谱峰积分强度,对时间作图,如图 4-4 所示。可以明显看出 1750 cm^{-1} 左右谱峰积分强度随时间而增大,表明在该电位下,所生成的乙醛酸的量随着时间的推移而增大。从图 4-4 还可以看出从 75.0 秒开始,1752 cm^{-1} 谱峰面积积分强度为正值,意味着从此时起开始可以检测到明显的乙醛酸生成。图 4-3 中其它谱峰的指认与多步电位阶跃结果(图 4-1)的指认相似。

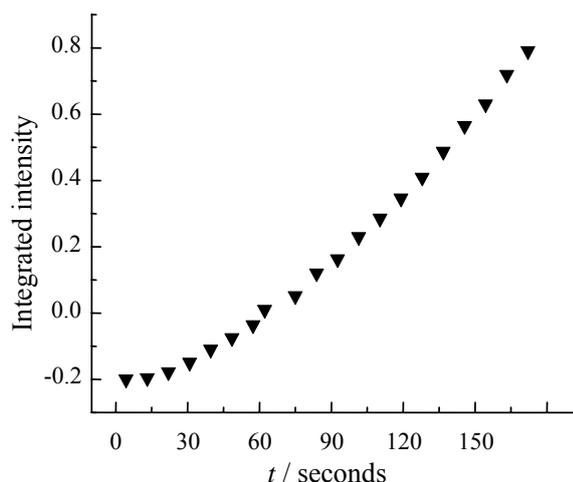


Fig. 4-4 The change of integrated intensity of IR peaks at about 1750 cm^{-1} with the time at -0.80V

在多步电位阶跃红外反射光谱结果中,当电位低于-1.50V,可以明显观察到乙醇酸的生成。因此,选择研究电位为-1.60V(参考电位-0.40V)作电化学原位时间分辨红外反射光谱,如图 4-5。与图 4-3 相比,同样观察到 1750 cm^{-1} 附近 C=O 伸缩振动吸收峰的谱峰方向和强度随时间发生变化,以及 1572, 1310, 1284 和 1222 cm^{-1} 的谱峰。不同的是,图 4-5 中观察到 1093 cm^{-1} 乙醇酸中-CH₂OH 的 C-O

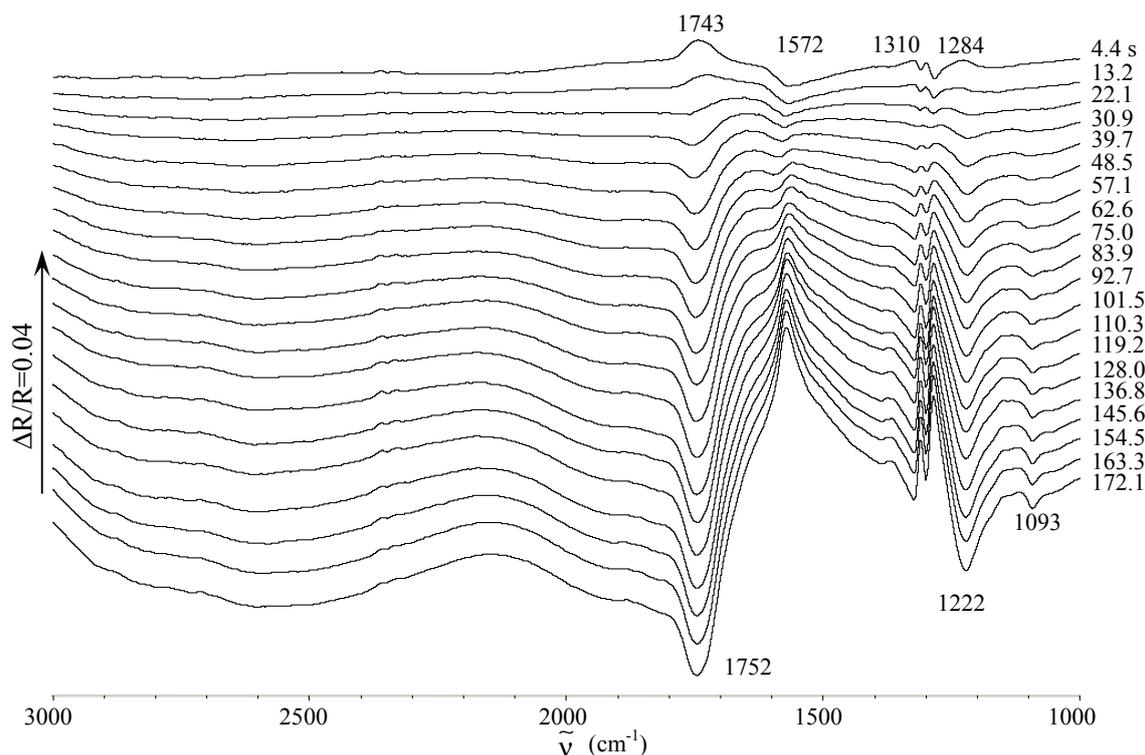


Fig. 4-5 *In situ* TRFTIR spectra of bulk Pb electrode in 0.5 M oxalic acid; E_R : -0.40V, scan: 400; E_S : -1.60V, scans: 20; resolution: 8cm^{-1}

伸缩振动吸收的谱峰,这是因为当研究电位较负时反应生成的乙醛酸会进一步被还原成乙醇酸。将图 4-5 中 1750cm^{-1} 左右和 1093cm^{-1} 的谱峰强度积分并对时间作图,如图 4-6 所示,可以看出 1750cm^{-1} 谱峰强度随时间而增强,但增强的幅度随时间减小,这归因

于反应生成的乙醛酸进一步还原成乙醇酸。而 1093cm^{-1} 谱峰强度随时间逐渐增强。因此,电化学原位时间分辨傅立叶变换红外反射光谱不仅能检测表面物种随电位的变化,还能够很好地实时跟踪在某一研究电位下电极表面各物种随时间的变化。

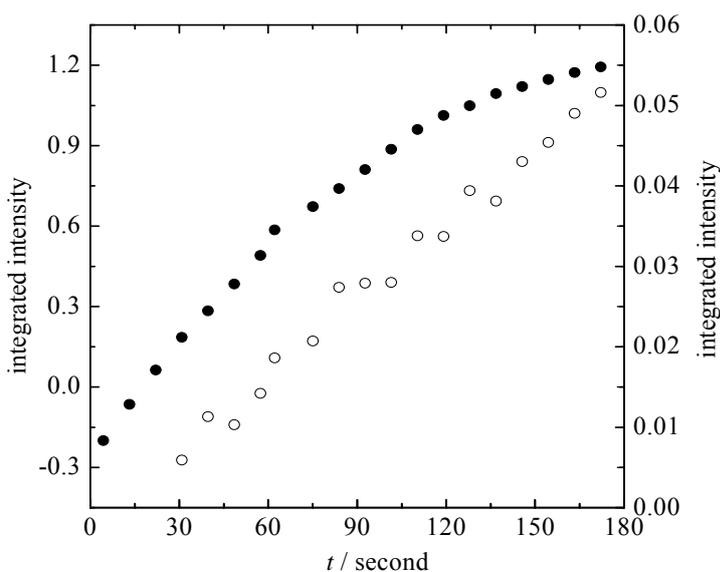


Fig. 4-6 The change of integrated intensity of IR peaks at about 1750cm^{-1} & 1093cm^{-1} with the time at -1.60V

多步电位阶跃给出的是累积的结果，对单个电位在相同的条件下采集红外光谱，图 4-7 给出了单次电位改变红外结果。谱图中朝上的谱峰代表反应物的消耗；朝下的谱峰代表物种的生成。从图中不但可以明显地观察到 5 个谱峰，而且发现一些谱峰的峰位、方向和强度随研究电位的变化而变化。如当 E_S 为 $-0.45\sim-0.55\text{V}$ 时， 1730cm^{-1} 附近的谱峰方向朝上，可指认为草酸中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收，代表草酸的消耗；而当 E_S 为 $-0.60\sim-1.80\text{V}$ 时，谱峰蓝移到 1750cm^{-1} 且谱峰方向转变成朝下，可指认为产物乙醛酸中 $\text{C}=\text{O}$ ($-\text{CHO}$) 的伸缩振动吸收。类似地，位于

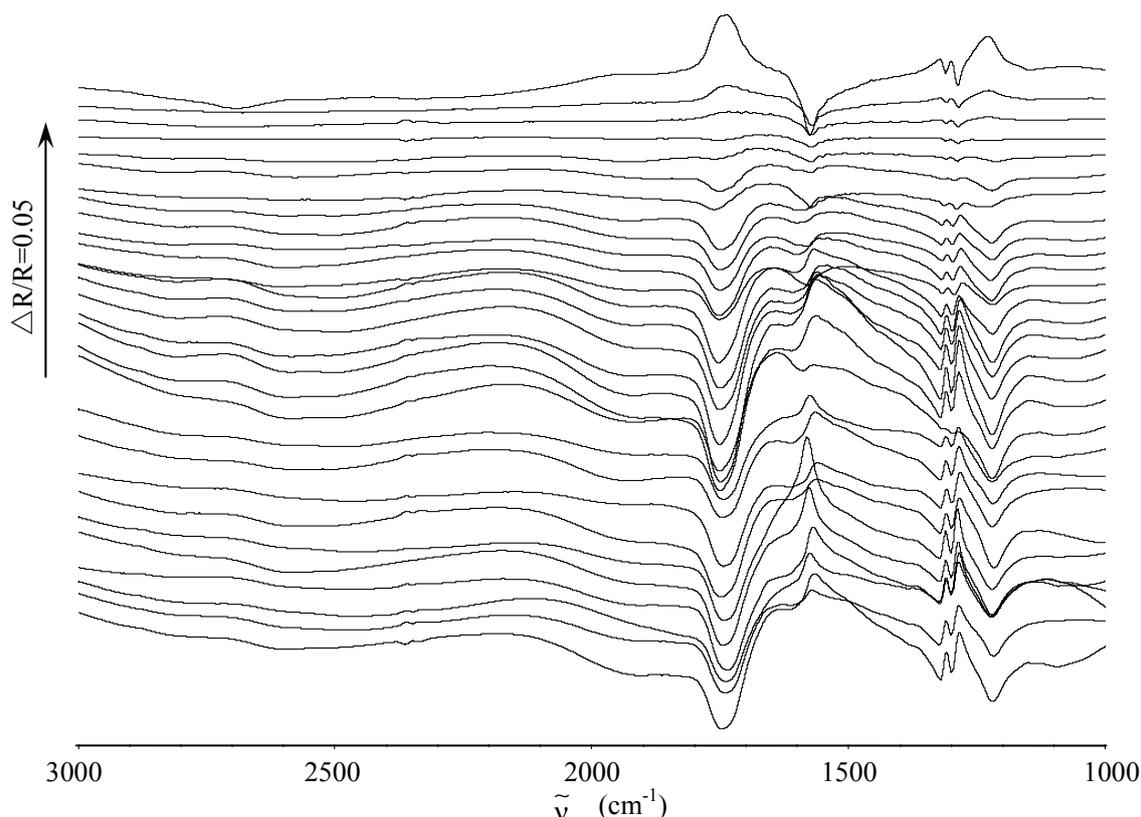


Fig. 4-7 *In situ* SPAFTIR spectra of bulk Pb electrode in 0.5 M oxalic acid; E_R : -0.40 V , E_S : $-0.45, -0.50, -0.55, \dots, -1.80\text{ V}$ (from up to down); resolution: 8cm^{-1} ; scans: 400

1575cm^{-1} 附近的谱峰，可指认为 COO^- 的不对称伸缩振动。在 $-0.45\sim-0.95\text{V}$ 电位区间谱峰朝下，是因为溶液中 H^+ 的消耗导致 COO^- 的生成；而在 $-1.00\sim-1.80\text{V}$ 电位区间谱峰朝上，则为 COO^- 被还原所消耗。 1311 和 1290cm^{-1} 为 $-\text{COOH}$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 不对称和对称伸缩振动吸收，其谱峰方向与 1578cm^{-1} 的谱峰一致。 1093cm^{-1} 为乙醇酸中 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收，该谱峰的出现指示着乙醇酸的生成。在多步电位改变红外反射光谱中（图 4-1）当电位低于 -0.95V 后，即可观察到 1093cm^{-1} 谱峰，即生成物的乙醛酸进一步被还原成乙醇酸。而在单次电位改变红

外结果中, 仅当研究电位为 -1.80V 时才观察到 1093cm^{-1} 乙醇酸中 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的 C-O 伸缩振动吸收谱峰。单次电位改变与多步电位改变的结果刚好可以说明不论在什么电位下, 草酸总是先被还原生成乙醛酸, 然后乙醛酸可能进一步被还原成乙醇酸。

§ 4-1-2 草酸在 nano-Pb/GC 上电催化还原过程的电化学原位红外反射光谱研究

玻碳电极 (GC, $\phi=6.0$ mm) 在 8mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2+0.5\text{M HClO}_4$ 溶液中恒电流 0.5mA 极化 120 秒制得 nano-Pb/GC 电极, 图 4-8 是 nano-Pb/GC 电极电还原 0.5M 草酸, 参考电位(E_R)为-0.40V, 研究电位(E_S)从-0.45V 到-1.80V, 电位间隔为-0.05V 的原位电位分辨红外光谱图。研究电位为-0.45~1.15V, 1746 cm^{-1} 谱峰

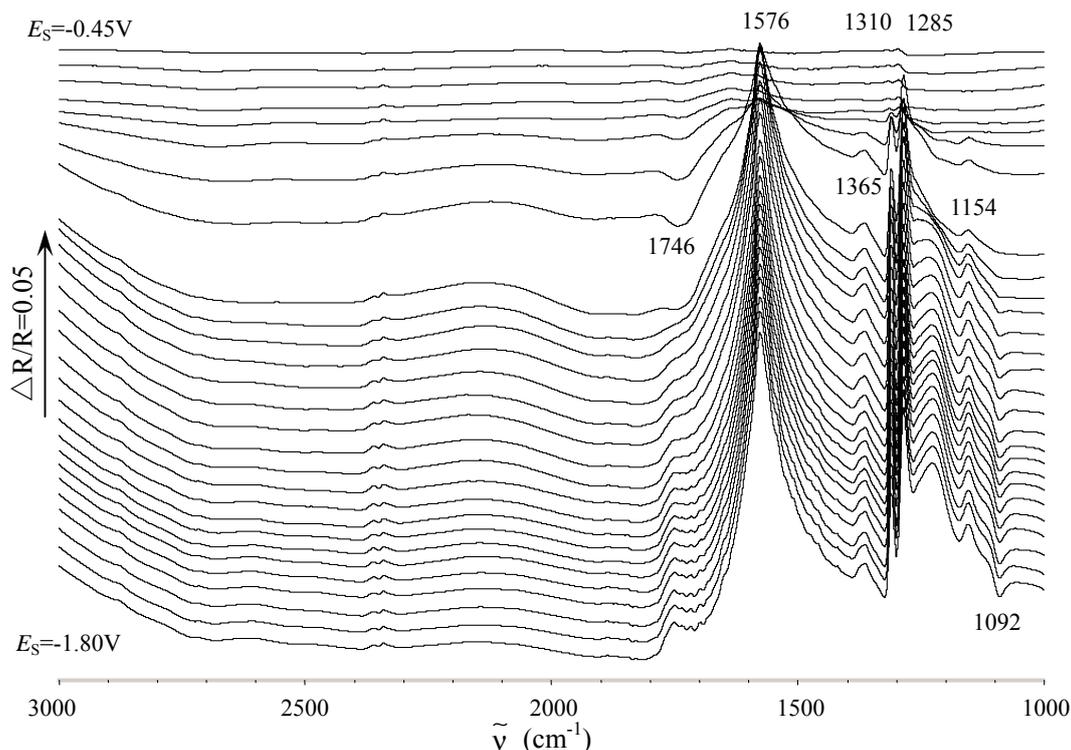


Fig. 4-8 *In situ* MSFTIR spectra of nano-Pb/GC electrode in 0.5 M oxalic acid solution; E_R : -0.40V, E_S : -0.45~-1.80V; E_{step} : -0.05V; scans: 400

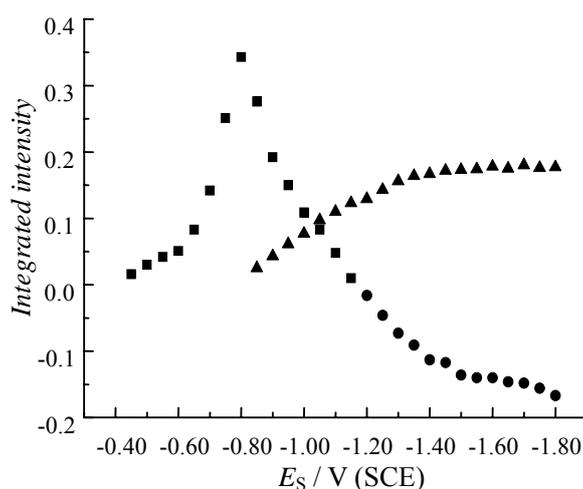


Fig. 4-9 The change of peak areas for 1746 & 1092 cm^{-1} with the studying potentials

- 1746 cm^{-1} (-0.45~-1.15V, downward peak);
- 1746 cm^{-1} (-1.20~-1.80V, upper peak);
- ▲ 1093 cm^{-1} (-0.85~-1.80V, downward peak)

朝下,为C=O的伸缩振动吸收,指示着乙醛酸的生成。当研究电位在-1.20~-1.80V区间,谱峰转变为朝上,意味着反应生成的产物乙醛酸进一步发生反应。研究电位在-0.90V可以明显观察到1092cm⁻¹朝下谱峰的出现,该谱峰为乙醇酸中-CH₂OH基团中C-O伸缩振动吸收,表明电位低于-0.90V电极表面有乙醇酸生成。将1746和1092cm⁻¹谱峰的积分强度对研究电位作图(图4-9),可以明显看出:当电位-0.80V时,1746cm⁻¹谱峰强度最大,说明在该电位下电极附近薄层所生成的乙醛酸的量达到最大值。随着电位的负移谱峰减弱,同时1092cm⁻¹处谱峰出现且逐渐增强,即乙醛酸进一步还原成乙醇酸。另外,尽管电位再负,均未检测到其它新的谱峰出现,说明乙醇酸不会进一步发生还原。

图4-10是nano-Pb/GC电还原0.5M草酸时,参考电位(*E_R*)为-0.40V,研究电位(*E_S*) -0.80V的原位时间分辨红外光谱图。图中主要观察到1748cm⁻¹左右C=O伸缩振动吸收,COO⁻伸缩振动吸收(1571cm⁻¹)以及-COOH中C-O不对称(1309cm⁻¹)和对称(1285cm⁻¹)伸缩振动吸收。与图4-3相比较,不同的是nano-Pb/GC电催化还原草酸,从谱线第一条(即4.41秒)开始观察到C=O伸缩振动吸收谱峰方向就朝下(1750cm⁻¹),意味着从4.41秒开始就可检测到薄层中

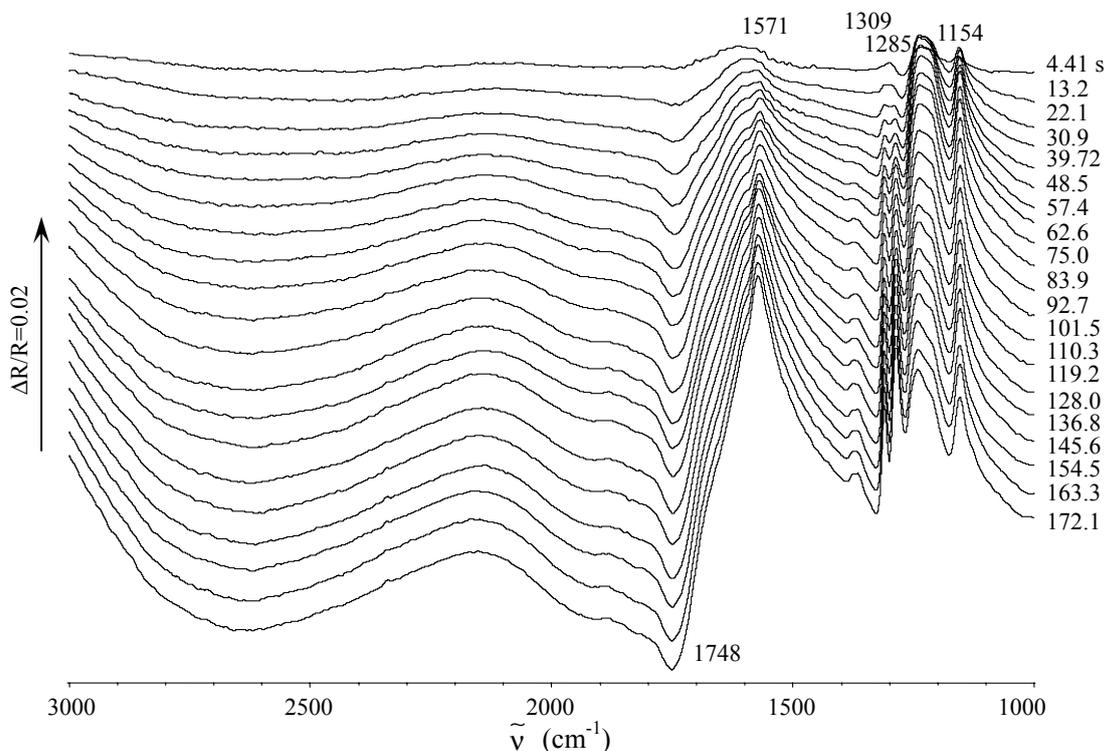


Fig. 4-10 *In situ* TRFTIR spectra of nano-Pb/GC electrode in 0.5 M oxalic acid solution; *E_R*: -0.40V, scans: 400; *E_S*: -0.80V, scans: 20; resolution: 8cm⁻¹

有乙醛酸生成；而在本体 Pb 电极上，直到 75.0s 才能明显检测乙醛酸的生成（图 4-3）。同样地，将 1748cm^{-1} 谱峰进行强度积分对时间作图（图 4-11）。可以看出电极表面溶液薄层中所生成的乙醛酸的量随时间而增大，但增加的幅度在减小。另外，从图 4-10 可知 -0.80V 时在实验研究时间内，并没有观察到 1093cm^{-1} 谱峰，说明没有乙醇酸生成。

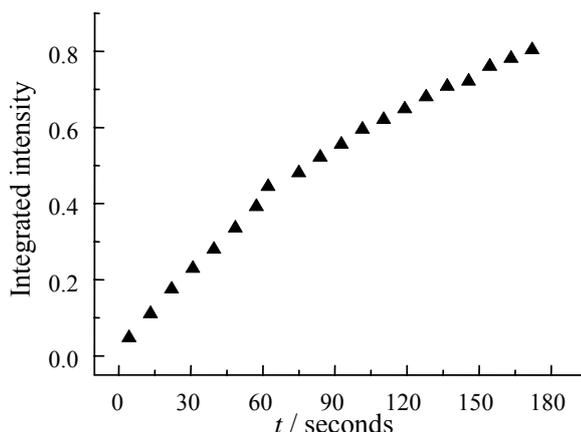


Fig. 4-11 The change of integrated intensity of IR peaks at about 1750 cm^{-1} with the time at -0.80V

图 4-12 给出草酸在 nano-Pb/GC 电催化剂上电还原的单次电位改变傅立叶变换红外光谱结果。能明显观察到 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动、羧酸根不对称伸缩振动、 $-\text{COOH}$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 不对称伸缩振动、 $-\text{COOH}$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 对称伸缩振动以及乙醇酸- CH_2OH 基团中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收。从图 4-12 中可以得出：（1）当研究电位为 -0.45V 时，即可观察到 1750 cm^{-1} 左右朝下的谱峰，指认为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收，指示在该

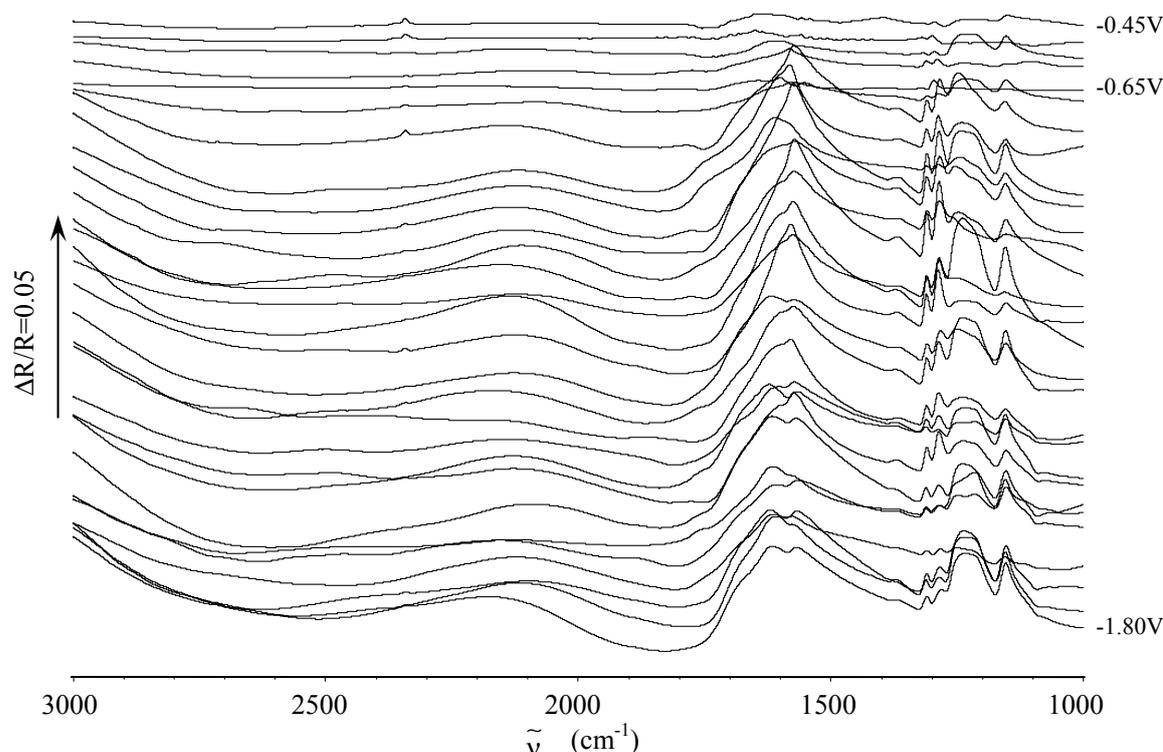


Fig. 4-12 *In situ* SPAFTIR spectra of nano-Pb/GC electrode in 0.5 M oxalic acid solution; $E_R: -0.40\text{V}$, $E_S: -0.45\text{--}1.80\text{V}$; $E_{\text{step}}: -0.05\text{V}$; $R: 8\text{cm}^{-1}$; scans: 400

电位下有乙醛酸生成；而在本体铅电极上需在-0.60 V 才观察到朝下表示生成的该位置的谱峰（图 4-7）。(2) 当研究电位为-1.05 V 时，观察到 1092 cm^{-1} 处乙醇酸- CH_2OH 基团中 C-O 的伸缩振动吸收，表明在该电位下草酸在 nano-Pb/GC 电极上被还原成乙醇酸；而在本体 Pb 电极上，研究的电位范围（-0.45~-1.80 V）基本上观察不到该谱峰。由此可见，nano-Pb/GC 电催化剂比本体 Pb 电极对草酸电还原具有更高的催化活性。

本节研究结果表明：草酸电还原过程中，先被还原成乙醛酸，然后乙醛酸在较负的电位下进一步被还原成乙醇酸。通过比较草酸在 nano-Pb/GC 和本体 Pb 电极上电还原过程的红外反射光谱，可以得到以下几点：

1. 多步电位改变红外光谱检测到草酸在 nano-Pb/GC 上电还原成乙醛酸的起始电位为-0.45V，而在本体 Pb 电极上则需在-0.70V 才能检测到；在 nano-Pb/GC 上，当研究电位为-0.90V 时，即可检测到乙醛酸进一步被还原生成乙醇酸，而在本体 Pb 电极上仅当电位低于-0.95V 时才能检测到。(比较图 4-1 和图 4-8) 该实验结果显示草酸在 nano-Pb/GC 电极上电还原的起始电位比在本体 Pb 电极上正移了 0.25V，这说明 nano-Pb/GC 具有比本体 Pb 电极更好的催化活性。
2. 当研究电位为-0.80V 时，比较草酸在 nano-Pb/GC 和本体 Pb 电极上电还原过程的时间分辨红外反射光谱（图 4-3 和图 4-10），对于本体 Pb 电极，从 75.0s 对应的红外光谱可以观察到乙醛酸的生成，而 nano-Pb/GC 电极上在 4.41s 对应的光谱就能观测到。

电化学原位红外反射光谱能实时地检测和跟踪草酸在本体铅电极和 nano-Pb/GC 电极上还原过程的中间体和产物，为深入认识其反应机理提供较为直接的证据。此外还可对实际生产提供指导，如设定合适电位控制副产物乙醇酸的生成从而提高生产乙醛酸的选择性。

§ 4-2 乙二醛选择性电氧化过程的电化学原位红外反射光谱研究

关于乙二醛电氧化合成乙醛酸反应过程研究的报道甚少, J. González-Velasco 研究了酸性介质中乙二醛在多晶金电极上电催化氧化的机理^[6]。指出氧化发生的电位范围内OH和氧化物覆盖在电极表面, 通过一系列的化学与电化学步骤生成草酸最后氧化成二氧化碳和水。通过所测得的动力学参数, 提出的机理为: OH覆盖在电极上, 而乙醛酸吸附在电极表面, 然后两者经过速率决定步骤发生反应。在较高的pH时, 电极表面的氧化物干扰反应, 从而影响反应路径。本节运用电化学原位红外反射光谱对乙二醛在不同电催化材料上的氧化过程进行研究。

§ 4-2-1 乙二醛在 Pd/GC 电极上电氧化过程的红外光谱研究结果

GC 电极在 9mM PdCl₂+0.5M HClO₄ 溶液中于-0.30~0.0V 电位区间, 以 0.05V/s 扫速循环伏安扫描 20 圈制得 Pd/GC 电极, 图 4-13 给出乙二醛在 Pd/GC 电极上电催化氧化过程的 SPAFTIR 光谱, E_R 为 0.0V, E_S 为 1.20V。观察到 7 个朝下和 1 个朝上的谱峰。朝上谱峰代表反应物乙二醛的消耗, 朝下谱峰指示产物

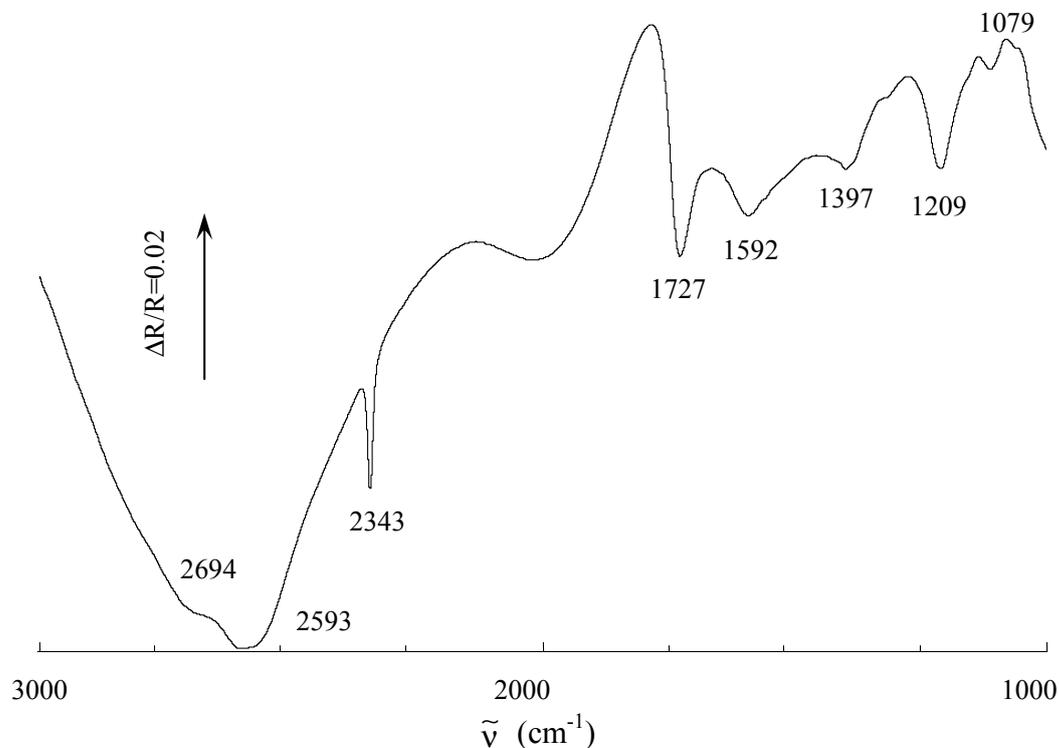


Fig. 4-13 *In situ* SPAFTIR spectrum for Pd/GC in 0.5M (CHO)₂ + 0.1M HCl solution, E_R :0.0 V, E_S :1.20 V; scans:400; resolution:8cm⁻¹

的生成。为对谱峰进行指认, 我们从日本 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) 所提供的有机化合物谱学数据库中, 找到如图 4-14 所示的乙二醛和乙醛酸的红外标准谱图作为参考, 以便于对实验所得红外谱

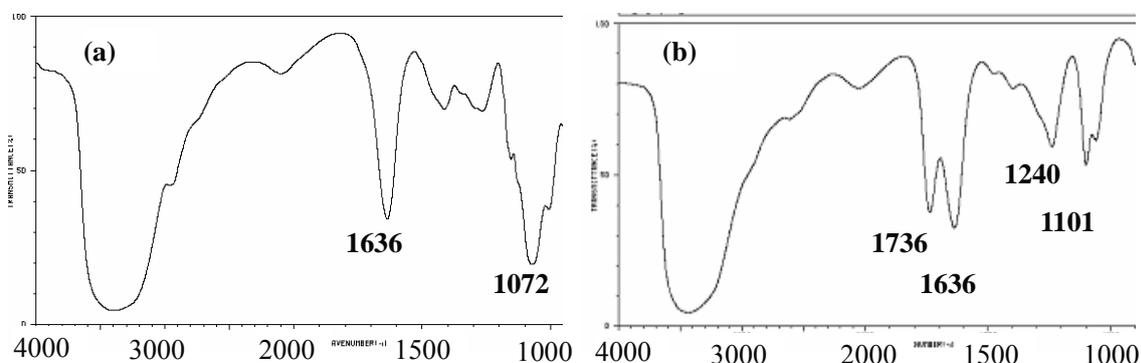


Fig. 4-14 Standard IR spectra of glyoxal (a) and glyoxylic acid (b)

图的谱峰进行指认。图 4-13 中, 2694 和 2593cm^{-1} 谱峰指认为乙二醛电氧化所生成的乙醛酸醛基 C-H 伸缩振动吸收; 2343cm^{-1} 指认为 CO_2 不对称伸缩振动, 表明在较高电位下乙二醛会进一步被氧化成二氧化碳; 1727cm^{-1} 为乙醛酸分子中醛基 C=O 伸缩振动; 1592cm^{-1} 为朝下谱峰, 指认为羧酸根 COO^- 不对称伸缩振动吸收; 1397cm^{-1} 为羧基 OH 面内变形振动吸收; 1209cm^{-1} 为羧基 C-O 伸缩振动吸收; 1079cm^{-1} 朝上谱峰指认为乙二醛分子中=CH 摇摆变形振动吸收。因此, 从单次电位改变红外反射光谱结果可以明显得出: 当研究电位为 1.20V 时, 乙二醛被氧化成乙醛酸和 CO_2 。

图 4-15 给出乙二醛在 Pd/GC 电极上电催化氧化过程的 MSFTIR 光谱, E_R 为 0.0V , E_S 从 0.10V 到 1.30V , 电位间隔为 0.05V 。当电位高于 1.00V , 从图中可以明显观察到 6 个朝下谱峰 (代表产物的生成) 和 2 个朝上谱峰 (指示反应物的消耗)。 2712 和 2591cm^{-1} 为醛基 C-H 伸缩振动吸收; 2343cm^{-1} 指认为 CO_2 不对称伸缩振动, 表明在较高电位下乙二醛可进一步被氧化成二氧化碳; 1728cm^{-1} 为醛基 C=O 伸缩振动; 1651cm^{-1} 为朝上谱峰, 指认为乙二醛 C=O 伸缩振动吸收, 归因为乙二醛的消耗; 1383cm^{-1} 为羧基 OH 面内变形振动吸收; 1210cm^{-1} 为羧基 C-O 伸缩振动吸收; 1074cm^{-1} 朝上谱峰指认为乙二醛分子中=CH 摇摆变形振动吸收。从图中可以明显观察到 2712 、 2591 、 2343 、 1728 、 1383 和 1210cm^{-1} 红外谱峰峰强度随电位的升高而增强, 说明反应生成的乙醛酸的量增大; 同时乙二醛

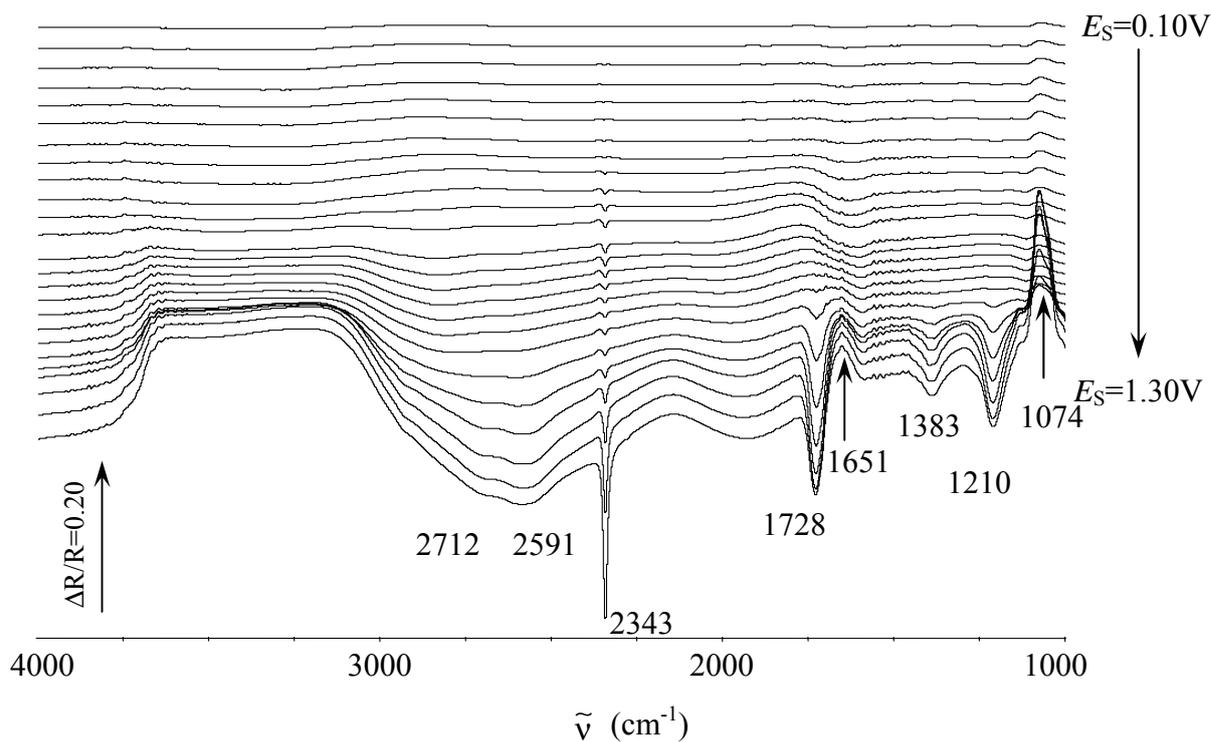


Fig. 4-15 *In situ* MSFTIR spectra for Pd/GC electrode in 0.5M $(\text{CHO})_2$ + 0.1M HCl solution; E_R : 0.0V; E_S : 0.10~1.30V; scans: 400; resolution: 8cm^{-1}

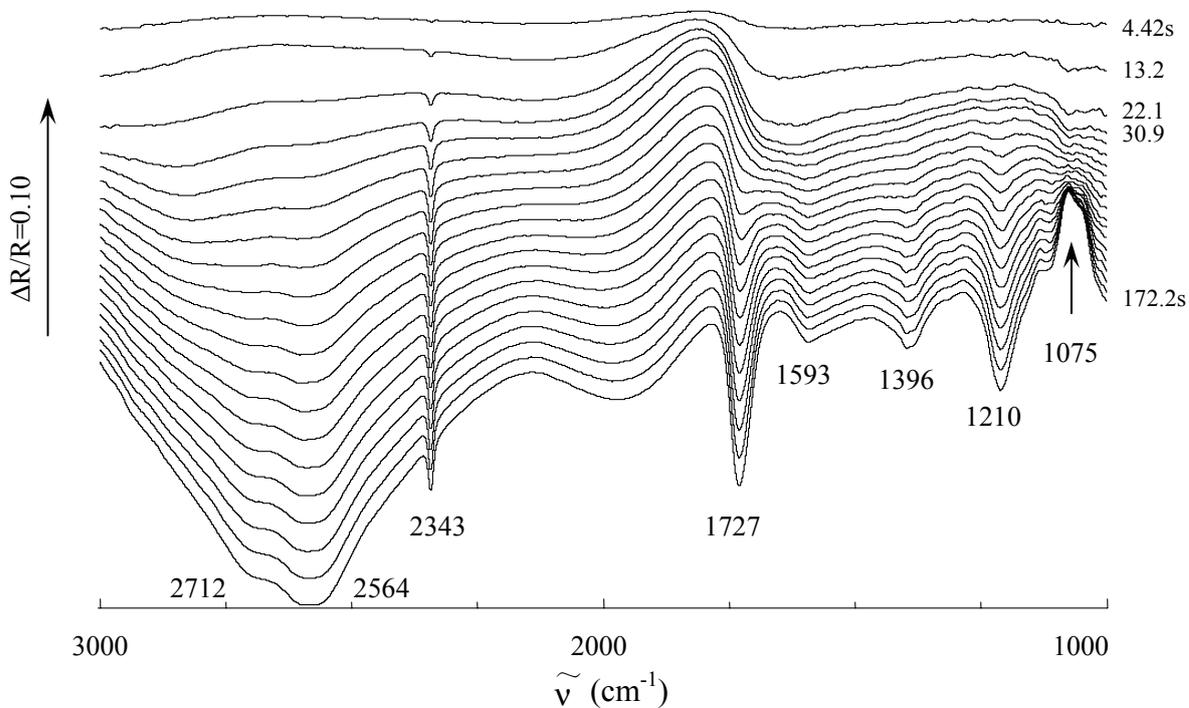


Fig. 4-16 *In situ* TRFTIR spectra for Pd/GC in 0.5M $(\text{CHO})_2$ + 0.1M HCl solution, E_R : 0.0 V, E_S : 1.20 V; scans: 20; resolution: 8cm^{-1}

主要基团对应的振动吸收朝上谱峰的强度也逐渐增大。

由多步电位阶跃红外光谱结果可知：当电极电位高于 1.00V 时即可明显生成乙醛酸。为进一步研究反应过程随时间的变化，我们运用电化学原位时间分辨红外光谱对乙二醛在 Pd/GC 电极上电催化氧化过程进行研究，结果如图 4-16 所示，实验参数为 E_R : 0.0V, scan: 400; E_S : 1.20V, scan20, numbers: 20, 分辨率 R : 8cm^{-1} 。观察到 7 个朝下生成的峰和 1 个朝上消耗的峰。2712 和 2564cm^{-1} 指认为乙二醛电氧化所生成的乙醛酸醛基 C-H 伸缩振动吸收； 2343cm^{-1} 指认为 CO_2 不对称伸缩振动，说明在较高电位下乙二醛可进一步被氧化成二氧化碳； 1727cm^{-1} 为醛基 C=O 伸缩振动； 1593cm^{-1} 为朝下谱峰，指认为羧酸根 COO^- 不对称伸缩振动吸收； 1396cm^{-1} 为羧基 OH 面内变形振动吸收； 1210cm^{-1} 为羧基 C-O 伸缩振动吸收； 1075cm^{-1} 朝上谱峰指认为 =CH 摇摆变形振动。从图中可以明显观察到指示乙醛酸生成的各个朝下谱峰，以及代表乙二醛消耗的各个朝上谱峰的强度均随时间逐渐增大。

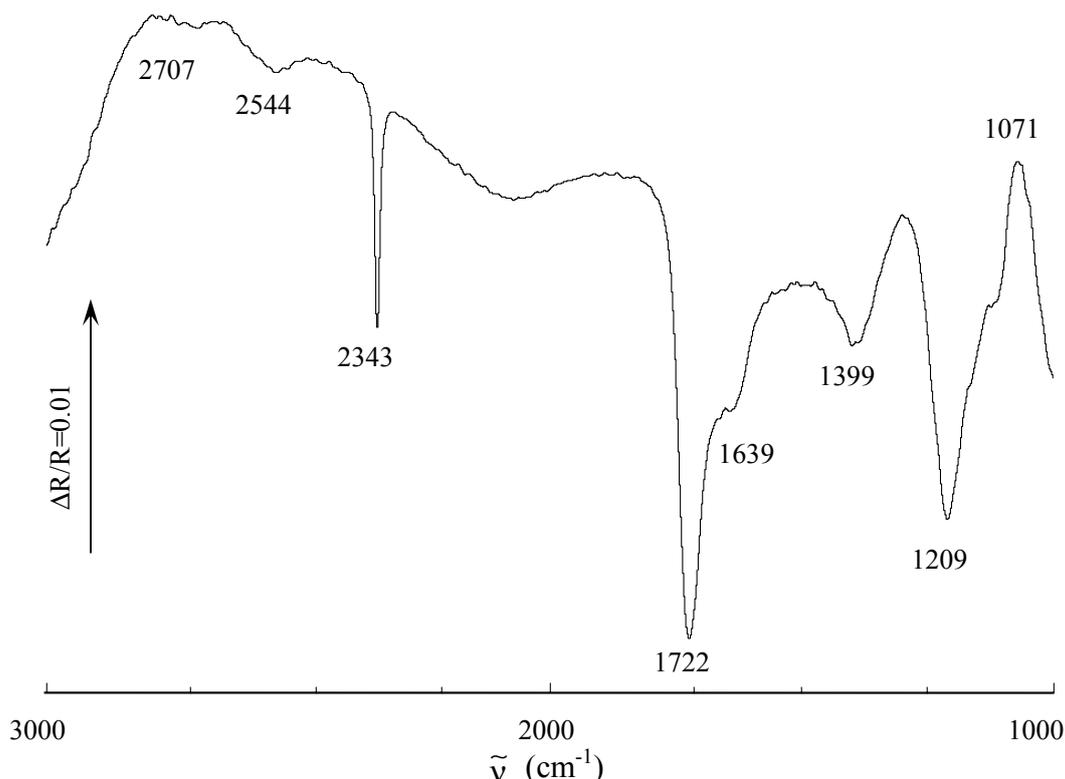


Fig. 4-17 *In situ* SPAFTIR spectrum for Pb/GC in 0.5 M $(\text{CHO})_2$ + 0.1 M HCl solution; E_R : 0.0 V, E_S : 1.20 V; scans:400; resolution: 8cm^{-1}

§ 4-2-2 乙二醛在 Pb/GC 电极上电氧化过程的红外光谱研究结果

GC 电极在 9mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5\text{M HClO}_4$ 溶液中, 以 0.05V/s 扫速在 -0.60~0.0V 电位区间循环伏安扫描 20 圈, 制得 Pb/GC 电极。图 4-17 给出乙二醛在 Pb/GC 电极上电催化氧化过程的 SPAFTIR 光谱, E_R 为 0.0 V, E_S 为 1.20 V。同样观察到 7 个朝下和 1 个朝上的谱峰。2694 和 2593 cm^{-1} 指认为乙二醛电氧化所生成的乙醛酸醛基 C-H 伸缩振动吸收; 2343 cm^{-1} 指认为 CO_2 不对称伸缩振动, 表明在较高电位下乙二醛可进一步被氧化成二氧化碳; 1727 cm^{-1} 和 1639 cm^{-1} 为乙二醛氧化生成乙醛酸的 C=O 伸缩振动吸收; 1399 cm^{-1} 为羧基 OH 面内变形振动吸收; 1209 cm^{-1} 为羧基 C-O 伸缩振动吸收; 1071 cm^{-1} 朝上谱峰指认为反应物乙二醛=CH 摇摆变形振动。也说明在该研究电位下, 乙二醛被氧化成乙醛酸以及进一步氧化成二氧化碳。

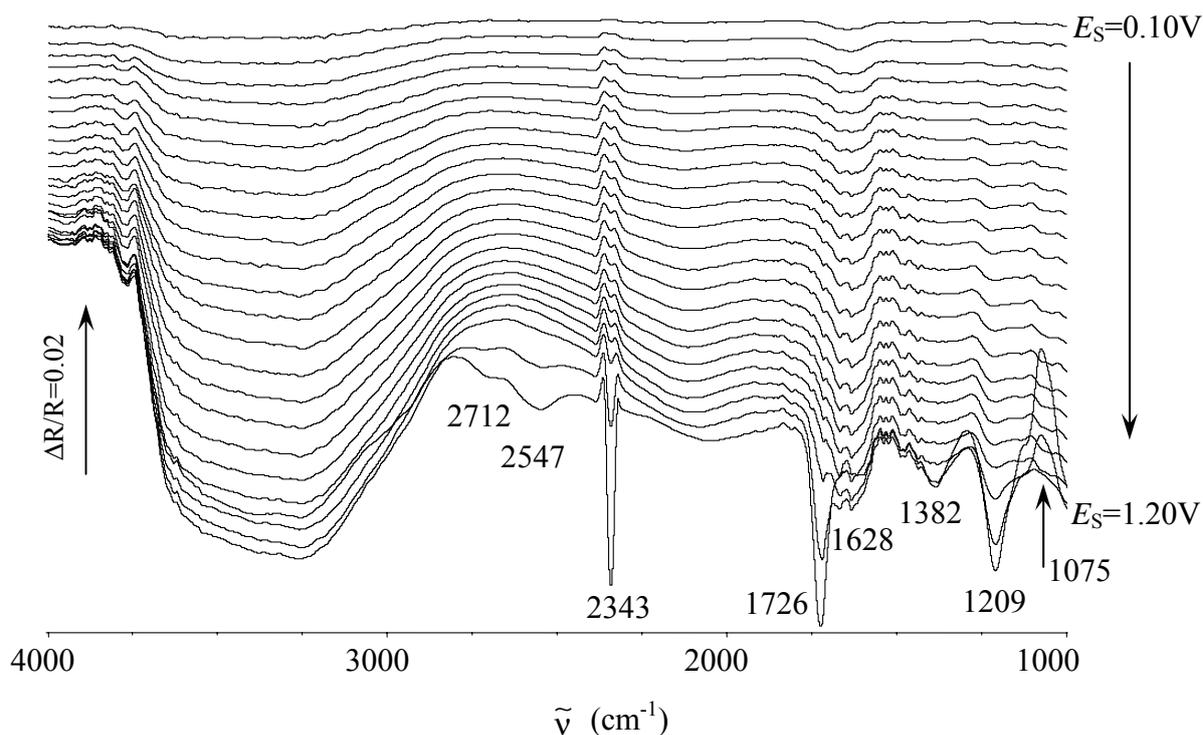


Fig. 4-18 *In situ* MSFTIR spectra for Pb/GC electrode in 0.5M $(\text{CHO})_2 + 0.1\text{M HCl}$ solution; E_R : 0.0V; E_S : 0.10~1.20V; E_{step} : 0.05V; scan: 400; R : 8 cm^{-1}

图 4-18 给出乙二醛在 Pb/GC 电极上电催化氧化过程的 MSFTIR 光谱, E_R 为 0 V, E_S 从 0.10 V 到 1.20 V, 电位间隔为 0.05 V。当电位高于 1.15 V, 从图中可以明显观察到 7 个朝下谱峰 (代表产物的生成) 和 1 个朝上谱峰 (指示反应物的消耗)。2712 和 2547 cm^{-1} 为生成物乙醛酸中醛基 C-H 伸缩振动吸收; 2343 cm^{-1}

指认为 CO_2 不对称伸缩振动，表明在较高电位下乙二醛会进一步被氧化成二氧化碳； 1726 cm^{-1} 为乙醛酸醛基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动； 1382 cm^{-1} 为羧基 OH 面内变形振动吸收； 1209 cm^{-1} 为羧基 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收； 1075 cm^{-1} 朝上的谱峰指认为反应物乙二醛醛基 $=\text{CH}$ 摇摆变形振动。谱峰强度随电位的升高而增大。

电极电位高于 1.15 V 时即可明显观察到乙醛酸生成，为研究反应过程随时间的变化，运用电化学原位时间分辨红外光谱对乙二醛在 Pb/GC 电极上电催化氧化过程进行研究，结果如图 4-19，实验参数为 $E_R: 0.0\text{ V}$, $\text{scan}: 400$; $E_S: 1.20\text{ V}$,

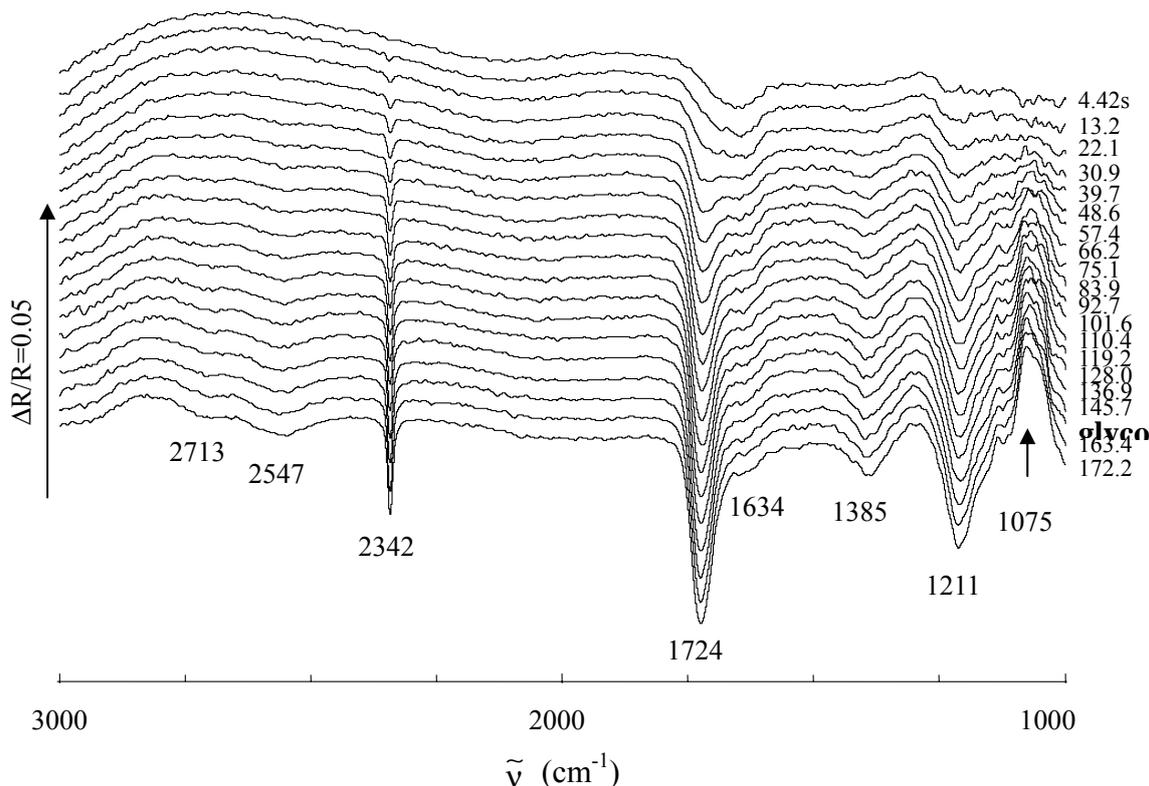


Fig. 4-19 *In situ* TRFTIR spectra for Pb/GC in $0.5\text{M } (\text{CHO})_2 + 0.1\text{MHCl}$ solution, $E_R: 0.0\text{V}$, $E_S: 1.20\text{V}$

$\text{scan}20$, numbers: 20, 分辨率 $R: 8\text{ cm}^{-1}$ 。观察到 7 个朝下生成的峰和一个朝上消耗的峰。 2713 和 2547 cm^{-1} 指认为乙二醛电氧化所生成的乙醛酸醛基 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收； 2342 cm^{-1} 指认为 CO_2 不对称伸缩振动，表明在较高电位下乙二醛会进一步被氧化成二氧化碳； 1724 cm^{-1} 和 1634 cm^{-1} 指认为乙醛酸 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动； 1385 cm^{-1} 为羧基 OH 面内变形振动吸收； 1211 cm^{-1} 为羧基 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收； 1075 cm^{-1} 朝上谱峰指认为 $=\text{CH}$ 摇摆变形振动。从图中可以明显观察到各个谱峰的强度随时间逐渐增大，说明乙二醛在电极表面被氧化生成乙醛酸的量随时间的

增大而增加。

§ 4-2-3 乙二醛在 Pb-Pd/GC 电极上电氧化过程的红外光谱研究结果

GC 电极在 $8\text{mM PdCl}_2 + 1\text{mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5\text{M HClO}_4$ 溶液中, 以 0.05V/s 扫速在 $-0.60\sim 0.0\text{V}$ 电位区间循环伏安扫描 20 圈, 制得 Pb-Pd/GC 电极。图 4-20 给出了乙二醛在 Pb-Pd/GC 电极上电催化氧化过程的 SPAFTIR 光谱, E_R 和 E_S 分别为 0V 和 1.10V , 扫描次数 400 次, 分辨率 R 为 8cm^{-1} 。在 $1000\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 范围, 主要观察到 5 个朝下生成的峰以及 1 个朝上消耗的峰。朝下谱峰表示产物的生成, 朝上谱峰为反应物的消耗。 1709cm^{-1} 和 1628cm^{-1} 为生成物乙醛酸 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 1398cm^{-1} 乙醛酸羧基 OH 面内变形振动吸收, 1210cm^{-1} 乙醛酸羧基 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收, 1074cm^{-1} 朝上对应物种消耗的红外谱峰为乙二醛醛基的 $=\text{CH}$ 摇摆变形振动吸收。

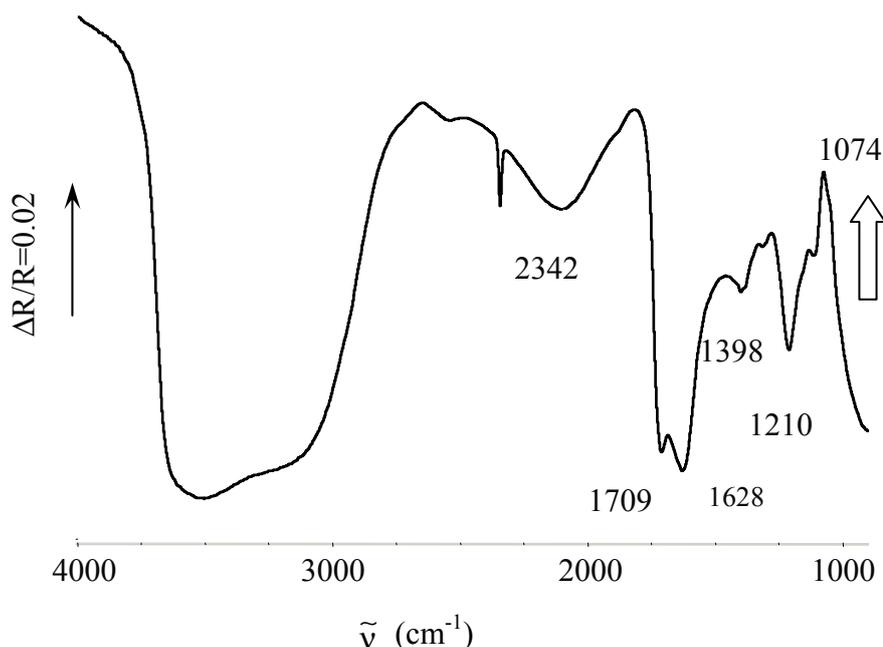


Fig. 4-20 *In situ* SPAFTIR spectrum for Pb-Pd/GC electrode in $0.5\text{M} (\text{CHO})_2 + 0.1\text{M HCl}$; $E_R: 0.0\text{V}$; $E_S: 1.10\text{V}$

图 4-21 给出乙二醛在 Pb-Pd/GC 电极上电催化氧化过程的 MSFTIR 光谱, E_R 为 0.0V , E_S 从 0.10V 到 1.20V , 电位间隔为 0.05V 。当电位高于 0.95V , 从图中可以明显观察到 8 个谱峰。朝下谱峰表示产物的生成, 朝上谱峰为反应物的消耗。 2708 和 2564cm^{-1} 为醛基 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收; 2343cm^{-1} 指认为 CO_2 不对称伸缩振动, 表明在较高电位下乙二醛会进一步被氧化成二氧化碳; 1732cm^{-1} 为

醛基 C=O 伸缩振动；1645 cm^{-1} 为朝上谱峰，指认为乙二醛 C=O 伸缩振动吸收，归因为乙二醛的消耗；1396 cm^{-1} 为羧基 OH 面内变形振动吸收；1208 cm^{-1} 为羧

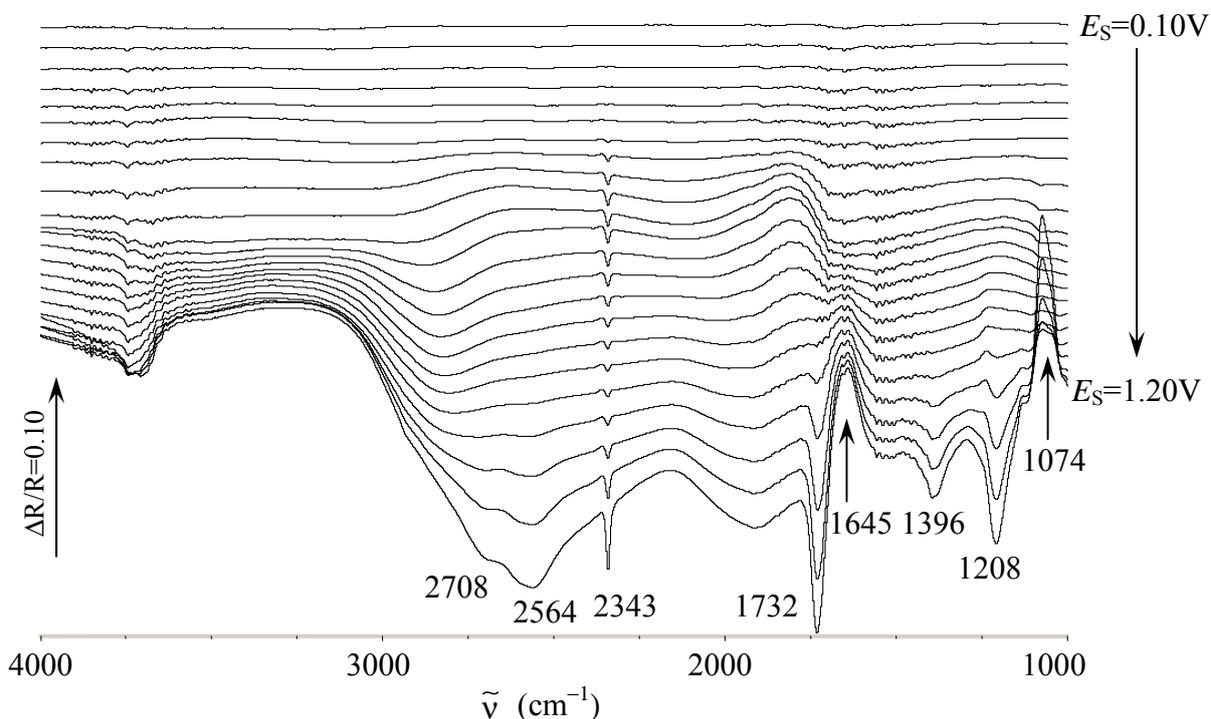


Fig. 4-21 *In situ* MSFTIR spectra for Pb-Pd/GC electrode in 0.5 M $(\text{CHO})_2 + 0.1 \text{ M HCl}$ solution, $E_R: 0.0 \text{ V}$; $E_S: 0.10\text{--}1.20 \text{ V}$; $E_{\text{step}}: 0.05 \text{ V}$; scan: 400; $R: 8\text{cm}^{-1}$

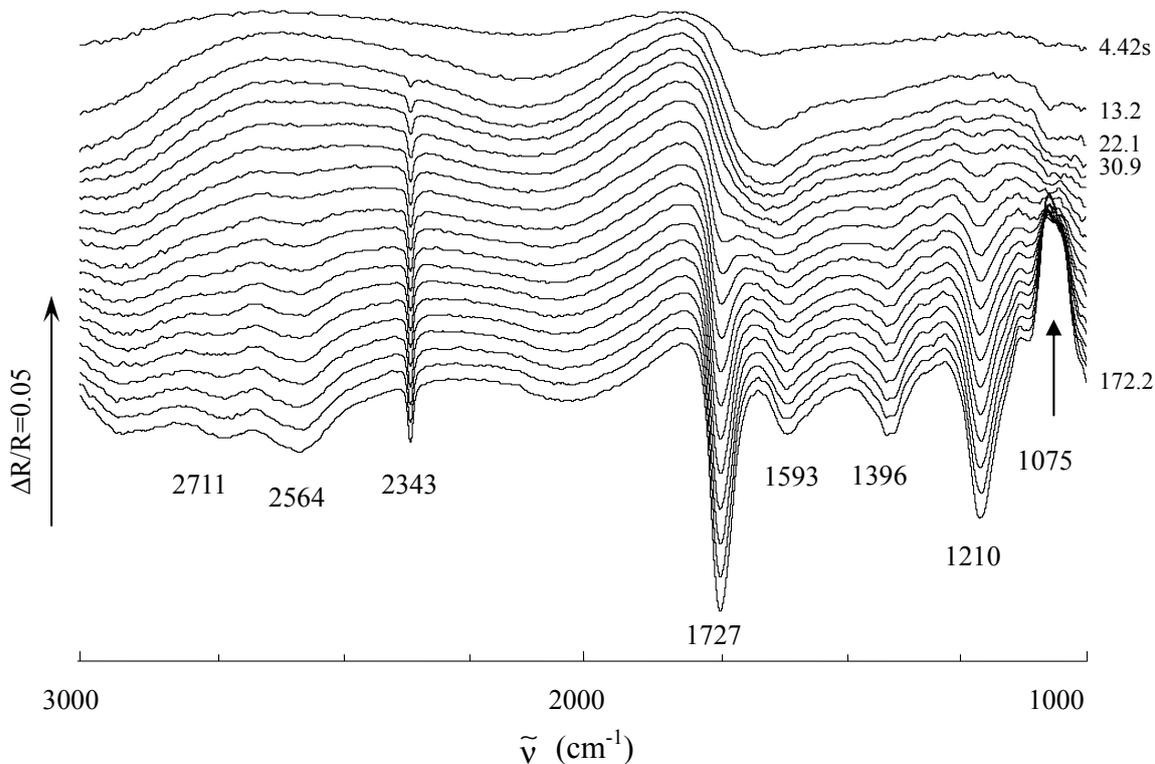


Fig. 4-22 *In situ* TRFTIR spectra for Pb-Pd/GC in 0.5 M $(\text{CHO})_2 + 0.1 \text{ M HCl}$ solution, $E_R: 0.0 \text{ V}$, $E_S: 1.20 \text{ V}$

基 C-O 伸缩振动吸收； 1074 cm^{-1} 朝上谱峰指认为=CH 摇摆变形振动。

当电极电位高于 0.95 V 时即可明显观察到乙醛酸生成，为研究反应过程随着时间的变化，乙二醛在 Pb-Pd/GC 电极上电催化氧化过程的电化学原位时间分辨红外光谱结果如图 4-22 所示，实验参数为 E_R : 0.0 V , scan: 400; E_S : 1.20 V , scan 20, numbers: 20, 分辨率 R : 8 cm^{-1} 。观察到 7 个朝下生成的峰和一个朝上消耗的峰。 2711 和 2564 cm^{-1} 指认为乙二醛电氧化所生成的乙醛酸醛基 C-H 伸缩振动吸收； 2343 cm^{-1} 指认为 CO_2 不对称伸缩振动，表明在较高电位下乙二醛会进一步被氧化成二氧化碳； 1727 cm^{-1} 为醛基 C=O 伸缩振动； 1593 cm^{-1} 为朝下谱峰，指认为羧酸根 COO^- 不对称伸缩振动吸收； 1396 cm^{-1} 为羧基 OH 面内变形振动吸收； 1210 cm^{-1} 为羧基 C-O 伸缩振动吸收； 1075 cm^{-1} 朝上谱峰指认为=CH 摇摆变形振动。从图中可以明显观察到各个谱峰强度随时间逐渐增大，说明生成的乙醛酸的量随时间的推移而增加。

上述结果指出：电化学原位电位分辨红外光谱能很好地跟踪乙二醛在 Pb-Pd/GC, Pd/GC 和 Pb/GC 电极上电催化氧化的反应过程，获得所生成产物乙醛酸和消耗反应物乙二醛物种中各个主要基团的红外吸收谱峰，在较高的电位下，乙二醛最后被氧化成二氧化碳。比较乙二醛在 Pd/GC、Pb/GC 和 Pb-Pd/GC 电极上电氧化的多步电位阶跃红外反射光谱（图 4-15, 4-18 和 4-21），红外谱峰位置基本上一致，均检测到乙醛酸生成以及在较高电位下 CO_2 的生成，不同的是乙二醛的起始氧化电位不一样，其顺序分别为 Pb/GC (1.15 V) > Pd/GC (1.00 V) > Pb-Pd/GC (0.95 V)。

§ 4-3 本章小结

将电化学原位红外反射光谱技术应用于草酸电还原和乙二醛电氧化反应过程中红外吸收谱峰的检测。主要得到以下结论：

一、电化学多步电位阶跃傅立叶变换红外反射光谱研究了草酸在本体铅电极和 nano-Pb/GC 电催化剂上不同研究电位下还原过程中草酸、乙醛酸和乙醇酸各主要官能团振动吸收谱峰的产生与变化。从 MSFTIR 结果可知：在 nano-Pb/GC 电极上 -0.45 V 即可观察到 1750 cm^{-1} 左右朝下谱峰，而在本体 Pb 电极上需在 -0.70

V; 在 nano-Pb/GC 电极上-0.90 V 即可观察到 1093 cm^{-1} 左右乙醇酸- CH_2OH 基团中 C-O 伸缩振动吸收, 而对本体 Pb 电极是在-0.95 V, 说明草酸在 nano-Pb/GC 电极上的还原电位比在本体 Pb 电极上更正, 即 nano-Pb/GC 电极对草酸的电催化活性较高。另外 MSFTIRs 和 SPAFTIRs 结果证明草酸是先被还原为乙醛酸, 然后在较负的电位下才进一步被还原成乙醇酸。

二、单次电位改变红外反射光谱结果显示: 在 nano-Pb/GC 电极上-0.45 V 即可观察到 1750 cm^{-1} 左右朝下谱峰, 而在本体 Pb 电极上需在-0.60 V; 在 nano-Pb/GC 电极上-1.05 V 可观察到 1093 cm^{-1} 左右乙醇酸- CH_2OH 基团中 C-O 伸缩振动吸收, 而对于本体 Pb 电极在研究的电位范围 (-0.45~-1.80 V) 未观察到该峰, 这同样可以说明 nano-Pb/GC 电极对于草酸的电还原反应具有比本体 Pb 电极更好的催化活性。

三、应用时间分辨红外反射光谱研究了在草酸 nano-Pb/GC 和本体铅电极上, 某一研究电位下电还原过程, 各主要基团振动吸收谱峰的变化与产生。对于本体 Pb 电极, 研究电位为-0.80 V 时, 从 75.0 s 对应的谱线可以观察到有乙醛酸生成, 而 nano-Pb/GC 在 4.41 s 对应的谱线就能观察到。

四、多步电位阶跃红外反射光谱研究了乙二醛在 Pd/GC、Pb/GC 和 Pb-Pd/GC 电极上电氧化反应过程红外吸收谱峰的变化。比较以上不同电极上采集的 MSFTIRs 谱图, 可以明显看出: 起始氧化电位的顺序为 Pb-Pd/GC (0.95 V) < Pd/GC (1.00 V) < Pb/GC (1.15 V), 这可以说明 Pb-Pd/GC 二元催化剂比单金属催化剂 (Pd/GC 或 Pb/GC) 具有更好的催化活性。

五、电化学原位红外反射光谱 (MSFTIR、SPAFTIR 和 TRFTIR 结果) 能很好地检测到乙二醛在电极表面上电氧化过程中, 生成物乙醛酸以及反应物乙二醛主要基团的红外吸收谱峰。并在较高的电位下, 检测到 CO_2 的生成, 这可以解释当电解电流增大到一定程度以上电流效率急剧下降的现象 (第六章实验结果)。

总之, 电化学原位红外反射光谱技术, 能实时地跟踪草酸在本体铅电极和 nano-Pb/GC 电极上, 发生还原反应时, 中间体和产物的产生与变化过程, 以及乙二醛在 Pd/GC、Pb/GC 和 Pb-Pd/GC 电极上电氧化行为, 因此可以为其反应机理提供较为直接的证据, 同时在实际生产中可以提供电位参考, 以控制副产物乙醇酸或草酸的生成从而提高乙醛酸的选择性, 具有重要的意义和价值。

参考文献

- [1] Beden B, Lamy C, Bewick A, et al., Electrosorption of methanol on a platinum electrode. IR spectroscopic evidence for adsorbed CO species [J], J Electroanal Chem, 1981, 121: 343 ~ 347
- [2] Beden B, Lamy C. Infrared reflection spectroscopy, Chap 5. In: Gale RJ, ed. Spectroelectrochemistry—Theory and Practice [M]. New York, London: Plenum Press, 1988, 189 ~ 261
- [3] Sun S. G. Studying electrocatalytic oxidation of small organic molecules with *in situ* infrared spectroscopy [M], Chap 6. In: Lipkowsky J, Ross P N, eds. Electrocatalysis. New York: Wiley-VCH, Inc, 1998, 243 ~ 290
- [4] 于振兴, 张恒彬, 曹学静, 李树家, 草酸电解还原制乙醛酸的动力学研究[J], 化学工程师, 1998, (3): 7-8
- [5] 刘欣, 李宇展, 胡瑞省, 顾登平, 草酸电还原反应机理的研究[J], 电化学, 2004, 10 (1): 41-45
- [6] J. González-Velasco, Electro-oxidation mechanism of glyoxal on a gold electrode in acidic media [J], Journal of Power Sources, 1989, 27 (4): 273-286

第五章 草酸电还原合成乙醛酸催化剂的制备、表征和性能

乙醛酸作为一种重要的精细化工产品，广泛应用于合成香料、医药、农药、化妆品、油漆、皮革、造纸等工业。在众多的合成方法中，草酸电催化还原制备乙醛酸法^[1-7]具有显著的优势。该法是将草酸水溶液在酸性介质中电解还原生成乙醛酸稀溶液，再经蒸发、浓缩、冷冻、过滤后得产品。具有原料价廉易得、流程简单、副产物少、产品容易分离、产品质量高、反应条件温和成本低、无“三废”污染等特点，倍受关注，是重要的生产方法之一。

草酸电解还原法其过程涉及到隔膜、支持电解质、添加剂以及电极材料等问题。电极是实施电子转移的场所，也是催化剂，对反应起决定影响。本章内容为电催化剂的研制及其对草酸电还原的催化活性研究。

§ 5-1 电化学 CV 法制备 Pb, Pt-Pb, Bi-Pb 电催化剂、SEM 表征及其对草酸电还原的催化性能

电化学循环伏安法常用来沉积金属、金属氧化物、导电聚合物以及复合电极材料等。由于草酸在电催化还原制备乙醛酸反应中，常用的阴极材料为本体 Pb 电极，因此本章以 Pb 为主要成份，添加不同金属，研究一元金属和二元金属催化剂对草酸的电催化活性。

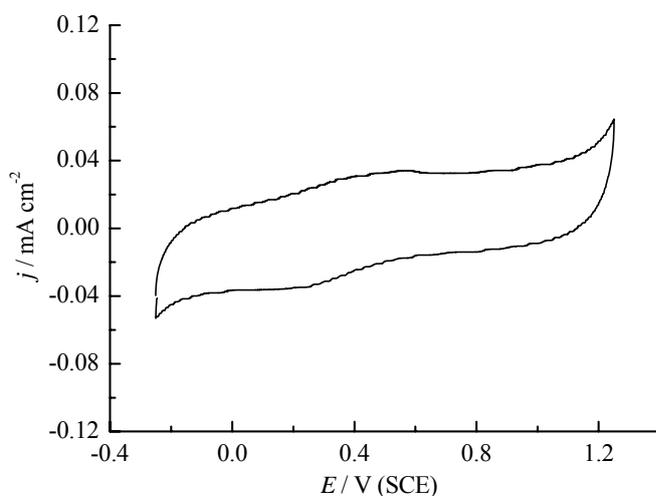


Fig. 5-1 Cyclic voltammogram of GC electrode in 0.1 M HClO₄ solution

§ 5-1-1 Pb/GC 电催化剂的循环伏安法制备及 SEM 形貌表征

玻碳电极(GC, $\phi=6.0$ mm, 经聚四氟乙烯包封)表面处理: 先经 6# 金相砂纸研磨抛光, 后经 $5\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$, $0.3\ \mu\text{m}$ Al_2O_3 研磨粉研磨, 然后超声波水浴清洗, 最后在 $0.1\ \text{M}$ HClO_4 溶液中用电化学循环伏安法在 $-0.25\sim 1.25\ \text{V}$ 电位区间以 $0.10\ \text{V}\ \text{s}^{-1}$ 扫描速度进一步清扫表面, CV 曲线如图 5-1 所示。没有观察到杂质的氧化还原峰, 仅有很小的充电电流, 说明电极表面清洁且平整。

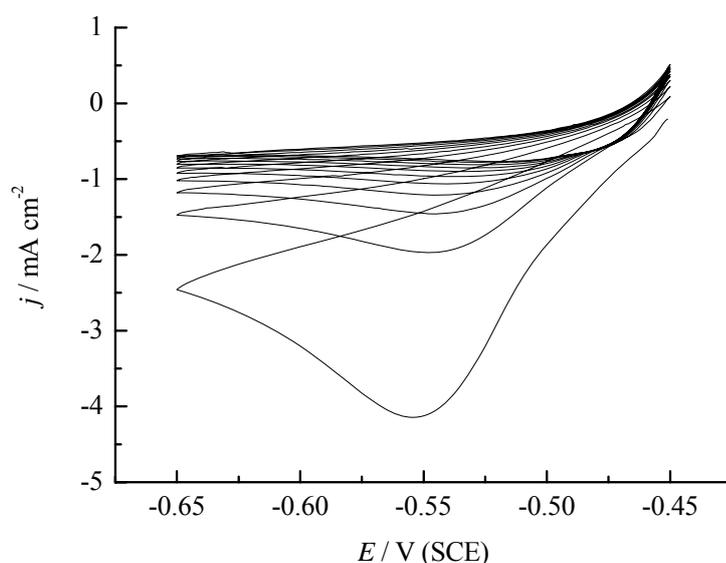


Fig. 5-2 Cyclic voltammogram of GC electrode in $8\text{mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2+0.5\text{M HClO}_4$ solution

将表面处理后的玻碳电极置于 $8\ \text{mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5\ \text{M HClO}_4$ 溶液中在 $-0.65\text{V}\sim -0.45\ \text{V}$ 电位区间以 $0.10\ \text{V}\ \text{s}^{-1}$ 扫描速度扫描 20 圈制备 Pb/GC 电极, 如图 5-2 所示。扫描第一圈, 在 $-0.55\ \text{V}$ 出现一还原电流峰; 随着扫描圈数的增加, 该还原电流峰峰电位移正且峰电流密度逐渐减小。

采用场发射扫描电镜 (FE-SEM, LEO1530, 配备 EDS, 电压 $20\ \text{KV}$, 工作距离 $3\sim 4\ \text{mm}$) 观察 Pb/GC 电极表面形貌, 如图 5-3 所示, 放大倍数为 $5,000$ 和 $50,000$

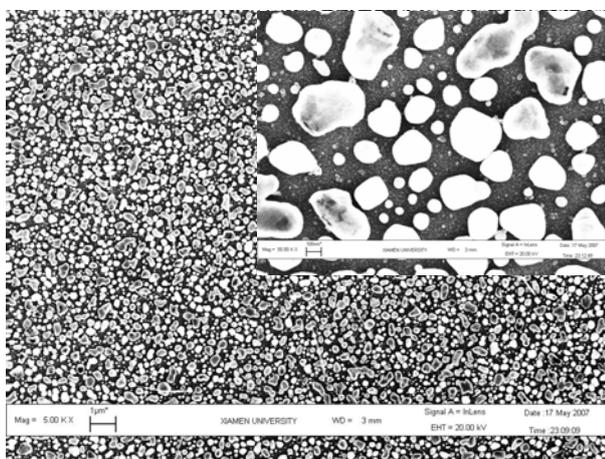


Fig. 5-3 SEM image of Pb/GC

倍。电极表面主要观察到铅形状为岛状，顶层较小颗粒粒径在 50 nm 左右，最大颗粒粒径为 300 nm，在这些较大颗粒下面主要由细小的颗粒组成。EDS 谱图中未明显观察到 O 元素的能谱峰，说明 Pb 没有被氧化。

§ 5-1-2 Bi-Pb/GC 电催化剂的循环伏安法制备和 SEM 形貌表征

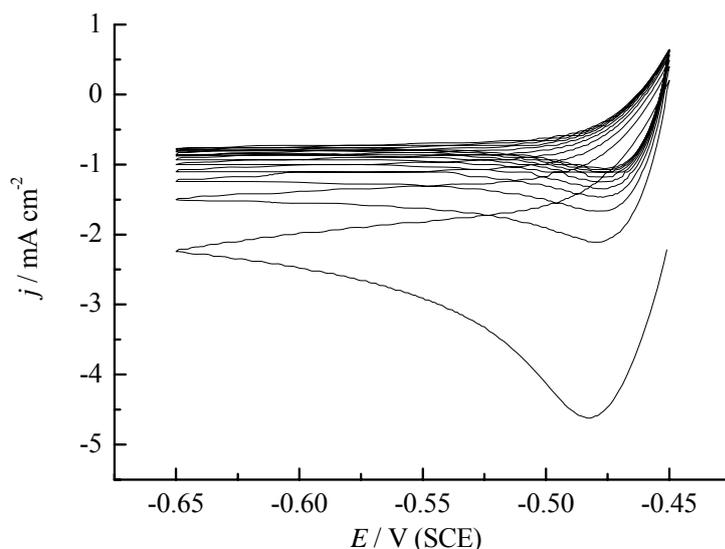


Fig. 5-4 Cyclic voltammogram of GC electrode in 2mM Bi^{3+} + 8 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 0.5M HClO_4 solution

图 5-4 给出了 GC 电极在 2 mM Bi^{3+} + 8 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 0.5 M HClO_4 溶液中，在 -0.65 ~ -0.45 V 电位区间以 0.10 V s^{-1} 扫描速度循环伏安扫描 20 圈的 CV 曲线。扫描第一圈在 -0.48V 为 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 的还原电流峰，随着扫描圈数的增加峰电位正移且峰电流密度下降。

图 5-5 给出 CV 法制备的 Bi-Pb/GC 二元金属催化剂表面的 SEM 形貌图。电极表面颗粒分布均匀，底层为 50 nm 以下的小颗粒组成，顶层岛状颗粒大小在 200 ~ 300 nm。经 EDS 分析，电催化剂中 Bi 和 Pb 原子个数比约为 1: 3。

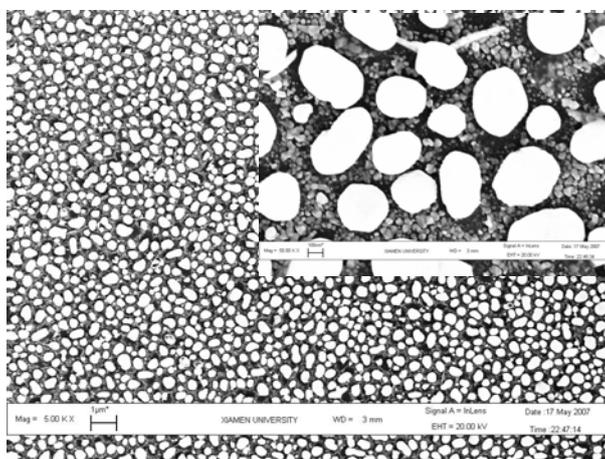


Fig. 5-5 SEM image of Bi-Pb/GC prepared by CV

§ 5-1-3 Pt-Pb/GC 电催化剂的循环伏安法制备和 SEM 形貌表征

图 5-6 给出 GC 电极在 $1\text{mM K}_2\text{PtCl}_6 + 8\text{mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5\text{M HClO}_4$ 溶液中, 在 $-0.65 \sim -0.45\text{V}$ 电位区间以 0.10V s^{-1} 为扫描速度的扫描 20 圈的 CV 曲线。

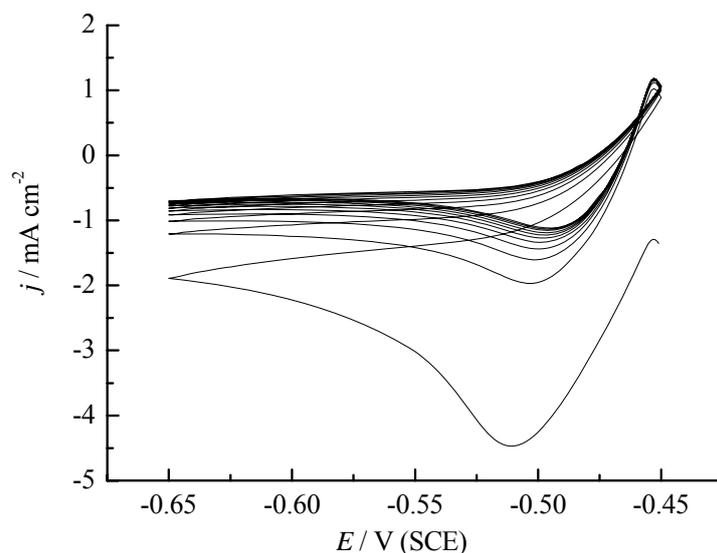


Fig. 5-6 Cyclic voltammogram of GC electrode in $1\text{mM K}_2\text{PtCl}_6 + 8\text{mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5\text{M HClO}_4$ solution

负向扫描第一圈, 在 -0.51V 附近有一还原电流峰; 且该电流峰随着扫描圈数的增加峰电位正移至 -0.49V , 峰电流减小。

图 5-7 给出了 GC 电极在 $1\text{mM K}_2\text{PtCl}_6 + 8\text{mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5\text{M HClO}_4$ 溶液中扫描 20 圈所得的 Pt-Pb/GC 电极表面的形貌图, 放大倍数分别为 5,000 和 50,000 倍。颗粒在电极表面均匀分散, 粒径在 100nm 左右。经 EDS 能谱 (图 5-8) 分

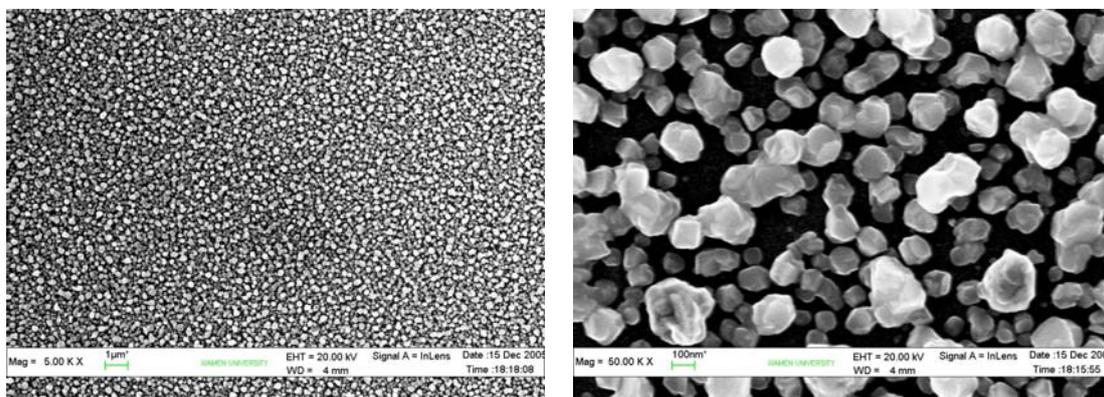


Fig. 5-7 SEM images of Pt-Pb/GC prepared by CV

析得电极表面含 Pt 和 Pb 两种元素，两者的原子个数比约为 1: 3.4，这比沉积液中 K_2PtCl_6 与 $Pb(CH_3COO)_2$ 浓度比的 1: 8 大，说明在 -0.65~-0.45V 这样的扫描电位区间 Pt 沉积的速度比 Pb 快。

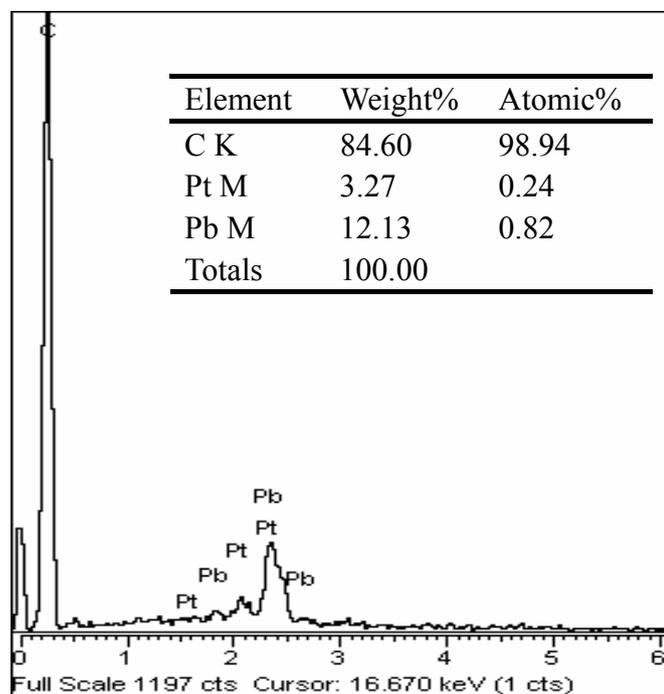


Fig. 5-8 EDS of Pt-Pb/GC prepared by CV

§ 5-1-4 CV 法制备的玻碳载 Pb, Pt-Pb, Bi-Pb 电催化剂对草酸电催化性能研究

玻碳电极 ($\phi=6.0\text{ mm}$, $S=5.93\text{ cm}^2$) 分别在 $8\text{ mM Pb(CH}_3\text{COO)}_2 + 0.5\text{ M HClO}_4$ 、 $1\text{ mM K}_2\text{PtCl}_6 + 8\text{ mM Pb(CH}_3\text{COO)}_2 + 0.5\text{ M HClO}_4$ 和 $2\text{ mM Bi}^{3+} + 8\text{ mM}$

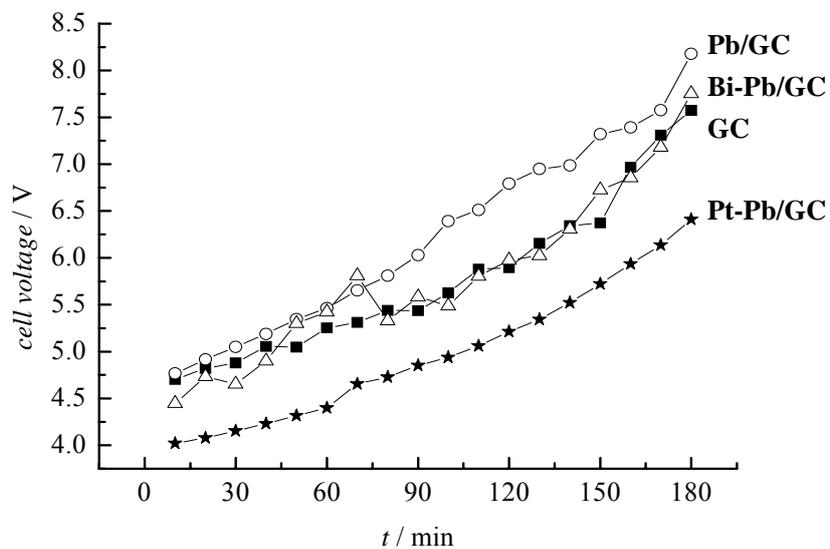


Fig. 5-9 The plots of cell voltage versus the reaction time

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5 \text{ M HClO}_4$ 溶液中, 在 $-0.65 \sim -0.45 \text{ V}$ 电位区间于 0.10 V s^{-1} 扫描速度扫描 40 圈, 制备 Pb/GC、Pt-Pb/GC 和 Bi-Pb/GC 电催化剂。分别将 GC、Pb/GC、Pt-Pb/GC 和 Bi-Pb/GC 四种电极在 H 型聚四氟乙烯电解池中, 以 10 mA 阴极电流恒电流电解 0.1 M 草酸 3 小时。图 5-9 给出了槽压随电解时间的变化关系。槽压均随电解时间而增大; 对于不同电极槽压的波动范围较为接近。

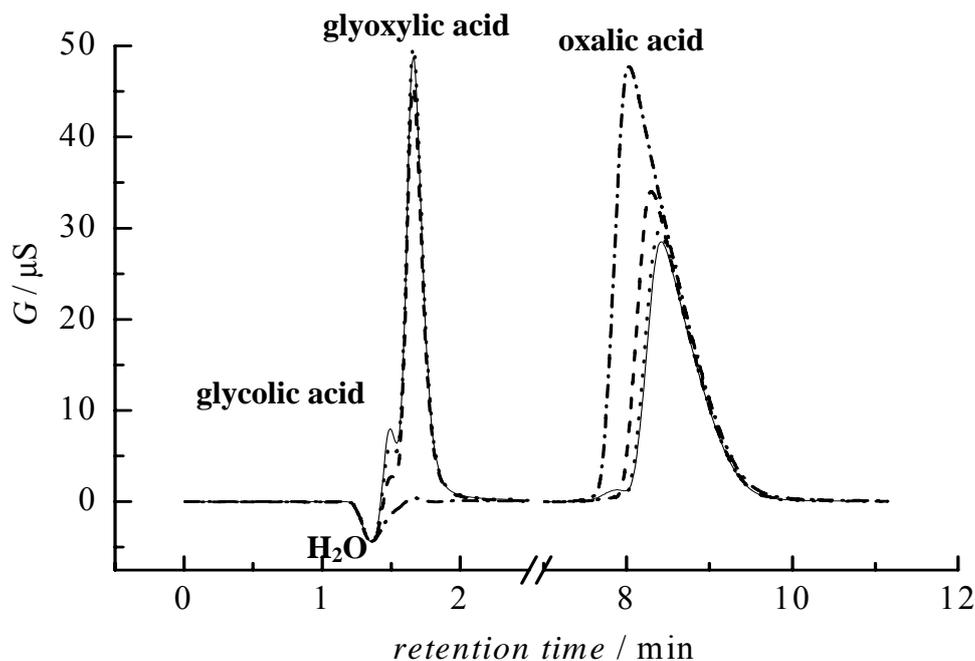


Fig. 5-10 Ion chromatograms of different electrolytes (diluted by 50-fold)

eluent: $4.8 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 6.0 \text{ mM NaHCO}_3$; suppressing current:

60 mA ; sampling volume: $100 \mu\text{L}$; flow rate: 1.5 mL/min

(1) GC (dash); (2) Pb/GC (solid); (3) Bi-Pb/GC (dot);

(4) Pt-Pb/GC (dash dot)

将以上四份电解液各稀释 50 倍, 采用离子色谱电导检测技术对电解液进行测定。首先选用 $4.8 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 6.0 \text{ mM NaHCO}_3$ 为洗脱液, 抑制电流 60 mA , 进样体积 $100 \mu\text{L}$, 流速 1.5 mL/min , 离子色谱图如 5-10 所示。从图中主要观察到一个朝下的水负峰和三个正向色谱

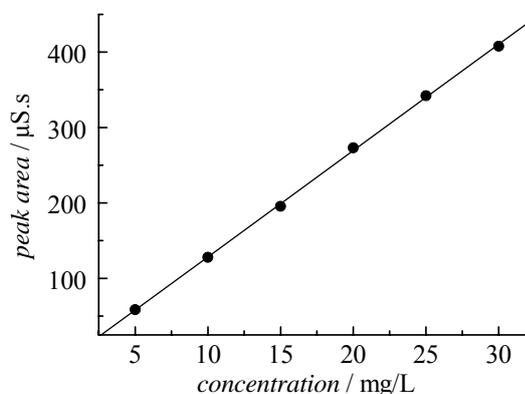


Fig. 5-11 The standard working curve of oxalic acid

峰, 保留时间为 82 秒的离子色谱峰为水负峰, 保留时间为 90 秒为乙醇酸的色谱峰, 保留时间在 100 秒的为乙醛酸的离子色谱峰, 保留时间在 500 秒左右的是草酸对应的离子色谱峰。

将图 5-10 中草酸的离子色谱峰面积积分并代入图 5-11 在相同色谱条件下测得的草酸标准工作曲线方程 $y = -12.57 + 14.10x$ (y : peak area, $\mu\text{S}\cdot\text{s}$; x : concentration, mg/L ; 相关系数 $r = 0.9998$), 即可得到电解液中草酸的含量。

从图 5-10 中观察到乙醇酸和乙醛酸的谱峰重叠, 为测定电解液所含的乙醇酸与乙醛酸的含量, 选用 $0.40 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 0.50 \text{ mM NaHCO}_3$ 为洗脱液, 抑制电流为 40 mA , 结果如图 5-12。保留时间 116 秒为乙醇酸的离子色谱峰, 保留时间在

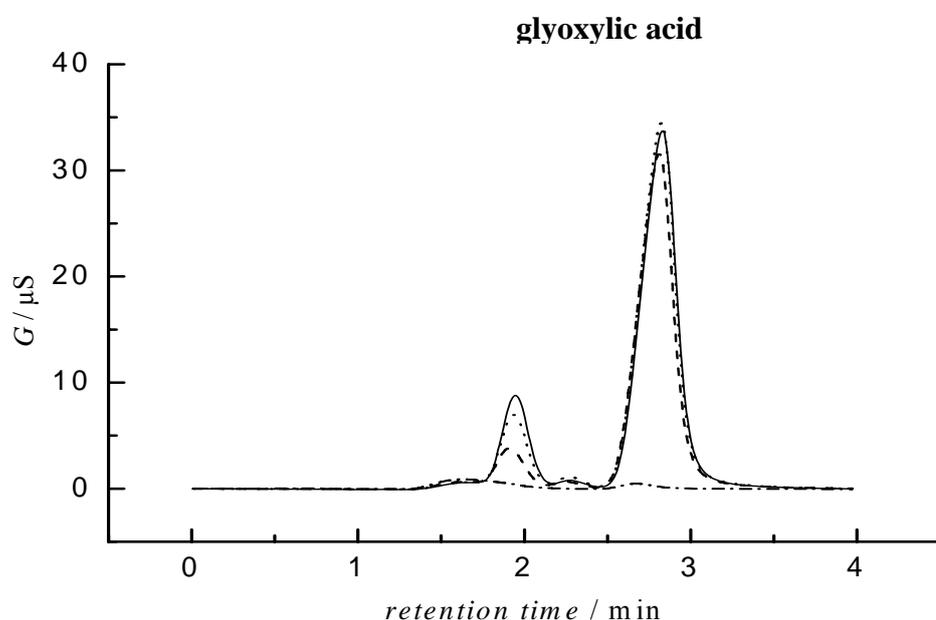


Fig. 5-12 Ion chromatograms of different electrolytes (diluted by 50-fold)

eluent: $0.40 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 0.50 \text{ mM NaHCO}_3$; suppressing current:

40 mA ; sampling volume: $100 \mu\text{L}$; flow rate: 1.5 mL/min

(1) GC (dash line); (2) Pb/GC (solid line); (3) Bi-Pb/GC (dot line);

(4) Pt-Pb/GC (dash dot line);

147 秒为乙醛酸的离子色谱峰。乙醇酸离子色谱峰的强度大小顺序为: Pb/GC(solid line) > Bi-Pb/GC (dot line) > GC (dash line) > Pt-Pb/GC (dash dot line)。而乙醛酸的色谱峰强度大小为: Bi-Pb/GC > Pb/GC > GC > Pt-Pb/GC。将乙醇酸与乙醛酸的谱峰面积积分, 分别代入图 5-13 和 5-14 中乙醇酸和乙醛酸的标准工作曲线方程 $y = -2.344 + 9.891x$ (y : peak area, $\mu\text{S}\cdot\text{s}$, x : concentration, mg/L , $r = 0.9979$) 和

$y = -18.988 + 11.524x$ (y : peak area, $\mu\text{S}\cdot\text{s}$, x : concentration, mg/L , $r = 0.9996$) 即可得到电解液中乙醇酸与乙醛酸的含量, 结果如表 5-1 所示。

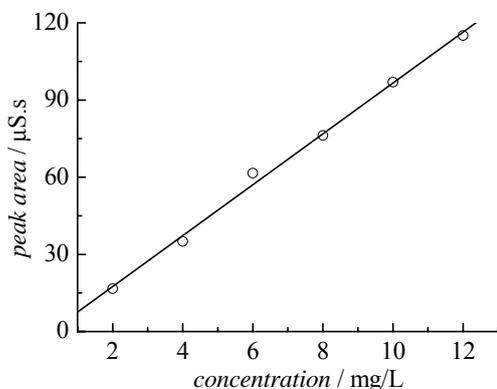


Fig. 5-13 The standard working curve of glycolic acid

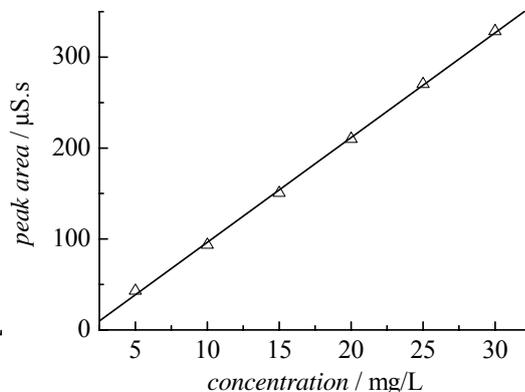


Fig. 5-14 The standard working curve of glyoxylic acid

Table 5-1 Concentration of glycolic acid and glyoxylic acid

	GC	Pb/GC	Bi-Pb/GC	Pt-Pb/GC
glycolic acid(mol/L)	0.0026	0.0061	0.0048	0.0015
glyoxylic acid(mol/L)	0.0290	0.0310	0.0318	0.0016

上述研究结果显示: 电化学循环伏安法制备的 Pb 催化剂对草酸具有不错的电催化活性。在此基础上, 尝试研究加入另一种金属元素, 制备二元金属催化剂, 期望可以进一步提高对草酸电还原的催化活性。众所周知, Pt 是一种应用非常广泛的活泼的贵金属催化剂。实验研究结果表明, 在沉积液中加入铋盐, 循环伏安法制备的二元 Bi-Pb 金属催化剂在草酸选择性电还原合成乙醛酸体系中, 与单金属 Pb 的电催化活性相当, 只是选择性略有提高; 但是, 当在含有铅盐的沉积液中引入铂盐, 采用循环伏安法制备的二元 Pt-Pb 金属电催化剂对草酸的电催化活性几乎是零, 即原本 Pb 电催化剂具有对草酸电还原不错的电催化活性, 而引入 Pt 形成二元金属催化剂后对草酸选择性电还原不再有催化活性。为此, 采用其它制备方法对二元 Pt-Pb 电催化剂进行研究。

§ 5-1-5 Pt-Pb 二元电催化剂多步电位阶跃沉积、SEM 表征和对草酸电催化活性

将表面处理好的玻碳电极置于 $1 \text{ mM K}_2\text{PtCl}_6 + 8 \text{ mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5 \text{ M}$

HClO₄ 溶液中, 采用多步电位阶跃制备 Pt-Pb 二元金属催化剂。先在 -0.25 V 停留 10 秒, 然后阶跃到 -0.65 V 停留 50 秒, 再阶跃到 -0.25 V 停留 10 秒, 最后阶跃到 -0.65 V 停留 50 秒。

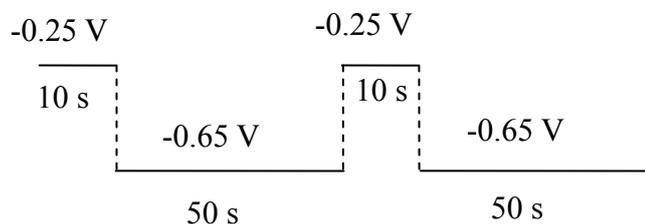


图 5-15 给出了多步电位阶跃法制备的 Pt-Pb/GC 电催化剂表面的形貌图。a 图为放大 5,000 倍时电极表面的整体形貌图, 可以看出电极表面颗粒分布较为均匀。图 5-15b 放大倍数为 50,000 倍, 可以清楚观察到颗粒的形状以及颗粒的粒径,

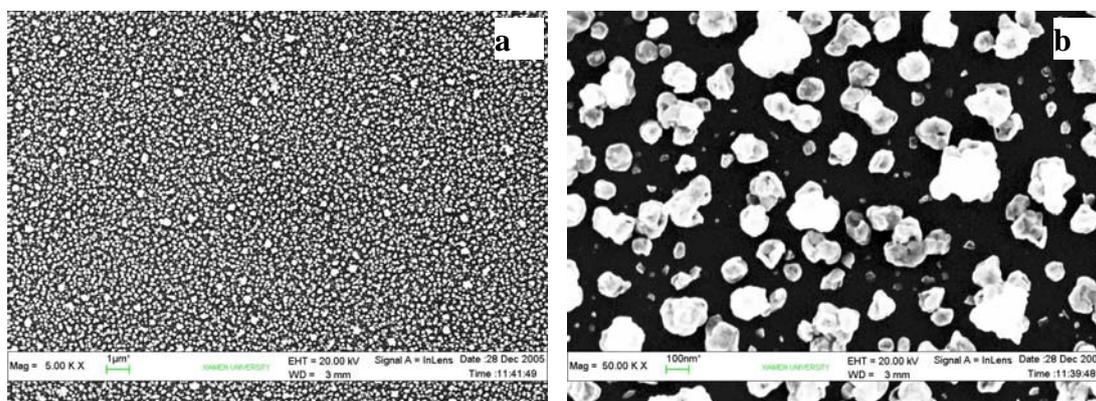


Fig. 5-15 SEM images of Pt-Pb/GC prepared by multi-potential steps (magnification is 5,000 (a) and 50,000 (b))

主要由球形和不规则形状的颗粒组成, 粒径在 100 nm 左右, 较大的颗粒粒径在 200 nm 左右。EDS 谱图主要观察到电极基底 C 和 Pt 以及 Pb 三种元素的谱峰, 半定量分析结果表明 Pt 和 Pb 的原子个数比为 9: 14。

将采用多步电位阶跃法制备的 Pt-Pb/GC (GC, $\phi=6.0$ mm, $S=5.93$ cm²) 应用于 0.1 M 草酸的电催化还原反应中, 于 5mA 恒电流电解 2 小时, 所得的电解液稀释 50 倍后经离子色谱电导检测分析, 如图 5-16 所示。色谱条件: 洗脱液 4.8 mM Na₂CO₃ + 6.0 mM NaHCO₃, 抑制电流 60 mA, 进样体积 100 μ L, 流速 1.5 mL/min。保留时间 82 秒的为水负峰而保留时间 478 秒是草酸对应的离子色谱峰, 色谱图中未观察到副产物乙醇酸以及主产物乙醛酸的离子色谱峰。将草酸色谱峰进行面积积分, 代入相同色谱条件下测得的草酸标准工作曲线方程, 计算得该电解液中草酸的浓度与草酸的初始浓度 (0.1 M) 一致, 说明多步电位阶跃法制备

的 Pt-Pb 电催化剂对草酸电还原没有催化活性。

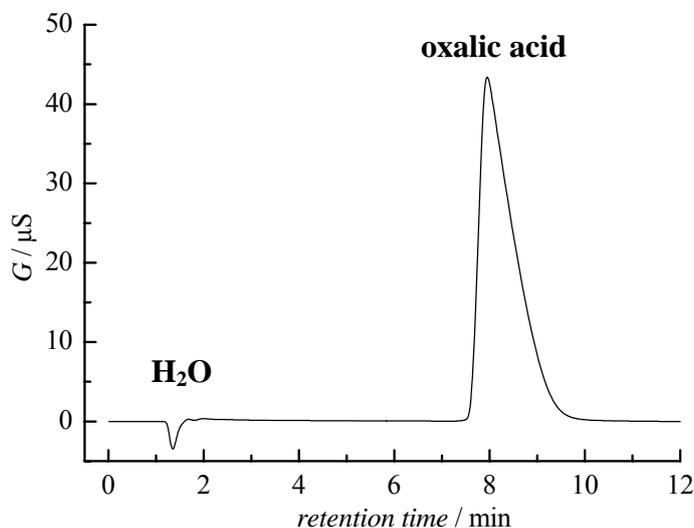


Fig. 5-16 Ion chromatogram of the electrolyte with a dilution of 50-fold)
 eluent: 4.8 mM Na_2CO_3 + 6.0 mM NaHCO_3 ; flow rate: 1.5 mL/min;
 sampling volume: 100 μL ; suppressing current: 60 mA

§ 5-1-6 Pt-Pb 二元电催化剂两步电化学循环伏安制备、SEM 形貌表征和对草酸电催化活性研究

表面处理清洁后的 GC 电极先在 2mM K_2PtCl_6 + 0.5M HClO_4 溶液中, 于 -0.25~0.25 V 电位区间扫描 10 圈, 再到 0.1 M HClO_4 溶液中于 -0.25~1.25V 清扫表面, 最后在 8mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 0.5M HClO_4 溶液中于 -0.65~-0.45V 电位区间扫描 40 圈, 经两步电化学循环伏安电沉积制得 $\text{Pt}_{10}\text{Pb}_{40}/\text{GC}$ 电极。图 5-17 给出

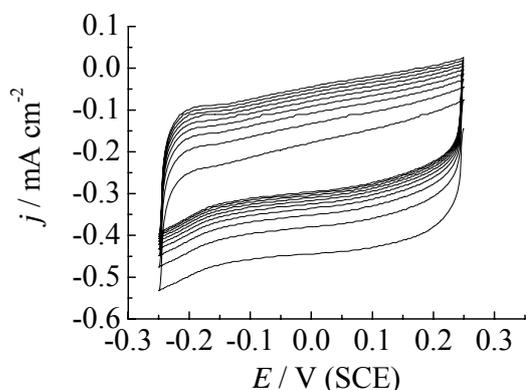


Fig. 5-17 CVs of GC in 2mM K_2PtCl_6 + 0.5 M HClO_4 solution

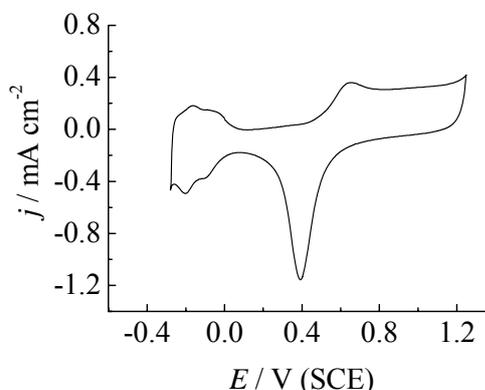


Fig. 5-18 CV of Pt_{10}/GC in 0.1 M HClO_4 solution

GC 电极在 2 mM $K_2PtCl_6 + 0.5 M HClO_4$ 溶液中的 CV 曲线，随着扫描圈数增加电流密度增大。 Pt_{10}/GC 在 0.1 M $HClO_4$ 溶液中清扫的 CV 曲线（如图 5-18），可

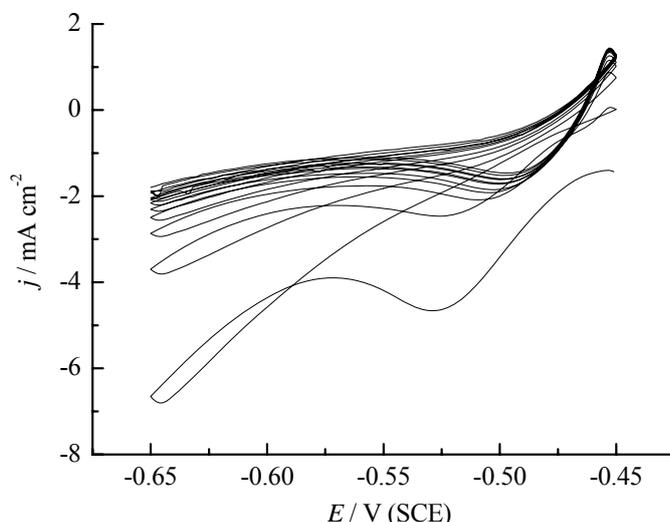


Fig. 5-19 CVs of Pt_{10}/GC in 8 mM $Pb(CH_3COO)_2 + 0.5 M HClO_4$ solution

以明显观察到氢的吸脱附（-0.25~0.0 V 电位区间）以及氧还原峰（-0.40 V）。图 5-19 是 Pt_{10}/GC 在 8mM $Pb(CH_3COO)_2+0.5M HClO_4$ 溶液中的 CV 曲线，扫描第一圈在 -0.53 V 有一 Pb^{2+} 的还原峰，随着扫描圈数增加，该电流峰电位正移到 -0.49 V。

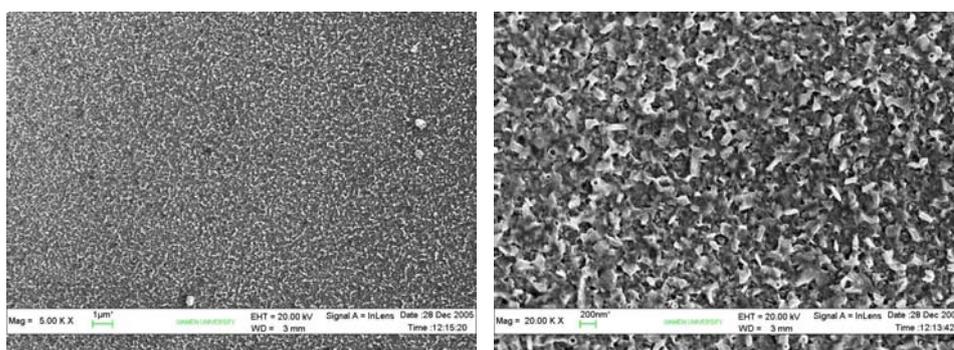


Fig. 5-20 SEM images of $Pt_{10}Pb_{40}/GC$ prepared by CV

将两步电沉积制备的 $Pt_{10}Pb_{40}/GC$ 在场发射扫描电镜仪器上观察其形貌，结果如图 5-20 所示。电极表面粒子分散较为均匀，由不规则形状颗粒组成。从图 5-21 EDS 能谱图可得 $Pt_{10}Pb_{40}/GC$ 电极表面 Pt

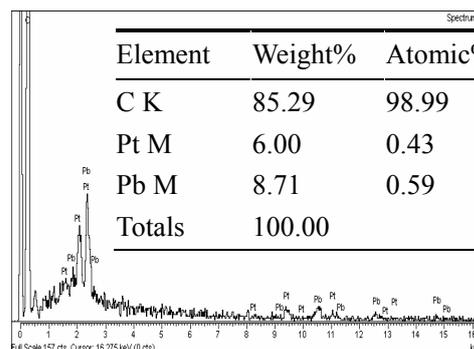


Fig. 5-21 EDS analysis of $Pt_{10}Pb_{40}/GC$ prepared by CV

与 Pb 元素的原子个数比为 1: 1.4。

与 $\text{Pt}_{10}\text{Pb}_{40}/\text{GC}$ 的制备方法类似, GC 电极先在 2 mM $\text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.5 \text{ M HClO}_4$ 溶液中于 -0.25~0.25 V 电位区间扫描 20 圈, 再在 0.1 M HClO_4 溶液中于 -0.25~

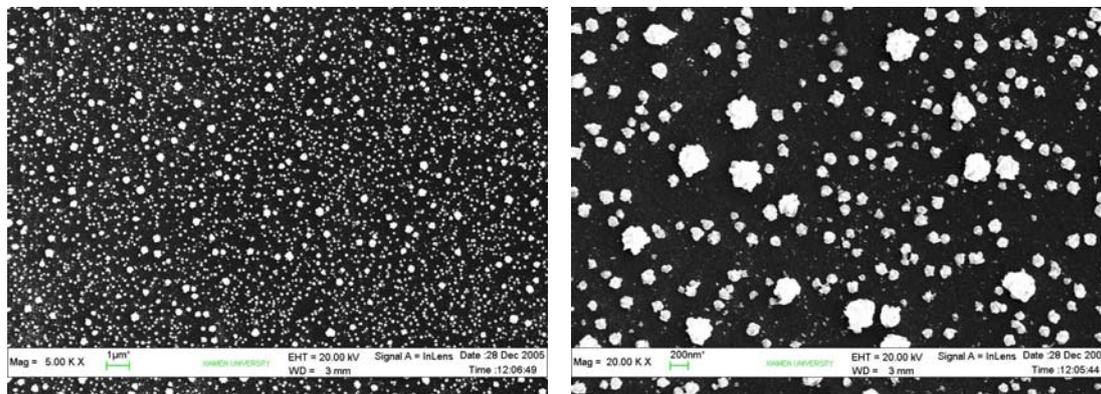


Fig. 5-22 SEM images of $\text{Pt}_{20}\text{Pb}_{20}/\text{GC}$ prepared by CV

1.25 V 电位区间扫描, 最后到 8 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5 \text{ M HClO}_4$ 溶液中于 -0.65~-0.45 V 电位区间扫描 20 圈, 制得 $\text{Pt}_{20}\text{Pb}_{20}/\text{GC}$ 电催化剂, 图 5-22 给出其 SEM 形貌图。电极表面颗粒分散均匀, 主要有两种尺度的粒子组成, 即 100 nm 和 250 nm 左右的不规则球形粒子构成。图 5-23 给出 $\text{Pt}_{20}\text{Pb}_{20}/\text{GC}$ 的能谱图, 可明显观察到 Pt 和 Pb 两种金属的能谱峰, 经半定量分析的电极上 Pt 和 Pb 两种元素的原子个数比约为 2.8: 1.0。

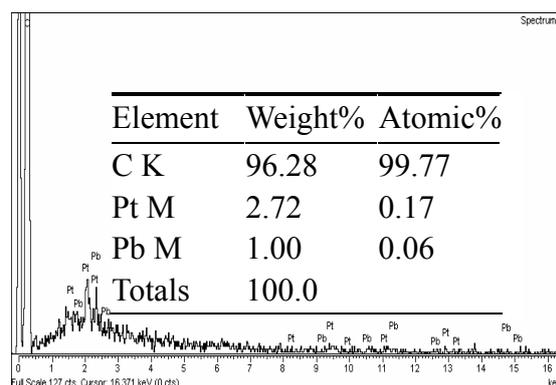


Fig. 5-23 EDS analysis of $\text{Pt}_{20}\text{Pb}_{20}/\text{GC}$ prepared by CV

在玻碳电极 ($\phi=6.0 \text{ mm}$, $S=4.80 \text{ cm}^2$) 同样先沉积 Pt 再沉积 Pb 的方法制备 $\text{Pt}_{10}\text{Pb}_{40}/\text{GC}$ 和 $\text{Pt}_{20}\text{Pb}_{20}/\text{GC}$ 电催化剂, 然后于 10 mA 的恒电流电解 0.1 M 草酸 3 小时, 所得的电解液经稀释 50 倍后采用离子色谱进行分析, 结果如图 5-24 和 5-25。色谱条件均为: 4.8 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 6.0 \text{ mM NaHCO}_3$ 洗脱液, 抑制电流 60 mA, 进样体积 100 μL , 流速 1.5 mL/min。离子色谱图中都只观察到保留时间为 82 秒的水负峰, 保留时间在 455 秒草酸的离子色谱峰, 未观察到产物乙醇酸和乙醛酸的离子色谱峰。进一步将草酸的离子色谱峰面积积分, 代入相同色谱条件下测得的草酸标准工作曲线方程, 计算得的草酸的浓度与初始浓度一致。因此,

该法制备的 Pt-Pb 电催化剂对草酸电还原合成乙醛酸同样不具有电催化活性。

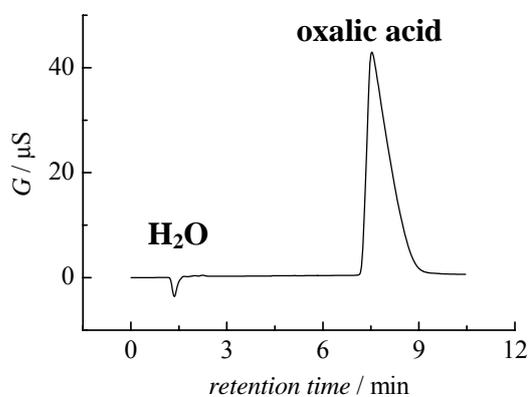


Fig. 5-24 Ion chromatogram (the electrolyte was diluted for 50-fold, Pt₂₀Pb₂₀/GC)

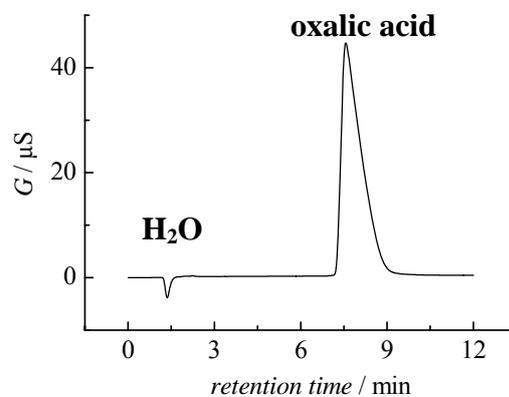


Fig. 5-25 Ion chromatogram (the electrolyte was diluted for 50-fold, Pt₁₀Pb₄₀/GC)

§ 5-2 玻碳载 Pb, Pt-Pb, Bi-Pb 电催化剂恒电流法制备、SEM 表征 及对草酸电还原的催化活性研究

第一节采用电化学循环伏安法制备了 Pb、Bi-Pb 和 Pt-Pb 金属电催化剂，并研究了对草酸选择性电还原的催化活性。与电化学循环伏安法一样，电化学恒电流法（即计时电位法）也可以用来将金属盐还原成金属单质。本节运用电化学恒电流法沉积 Pb、Pt-Pb 和 Bi-Pb 电催化剂，对电催化剂进行 SEM 形貌表征，以及研究该法制备的各电催化剂对草酸选择性电还原的催化活性。

§ 5-2-1 Pb 电催化剂的恒电流制备和 SEM 形貌表征

玻碳电极(GC, $\phi=6.0$ mm, 经聚四氟乙烯包封)表面处理以及电化学清扫后, 在 8 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5$ M HClO_4 溶液中电化学恒电流 0.5 mA, 沉积时间为 60 秒。制备好的电极用无水乙醇保护, 用场发射扫描电镜对其形貌进行表征, 结果如图 5-26 所示。电极表面颗粒大小不均匀, 岛状小颗粒大小在 50 nm 左右, 以及一些分叉状颗粒组成。

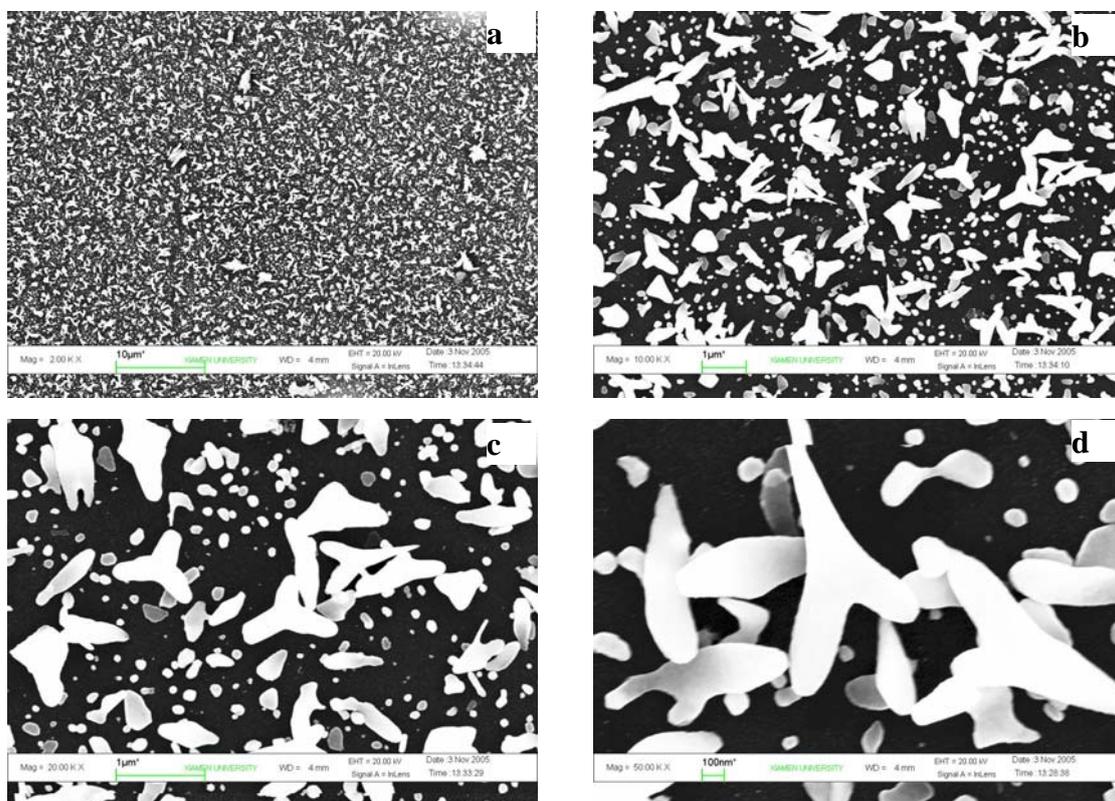


Fig. 5-26 SEM images of Pb/GC prepared by CP (magnification is 2k (a), 10k (b), 20k (c) and 50k (d))

图 5-27 给出 EDS 结果，只观察到基底 C 以及所沉积的金属 Pb 的能谱峰，基本观察不到 O 的能谱峰，说明在该过程中，Pb 基本没有被氧化。

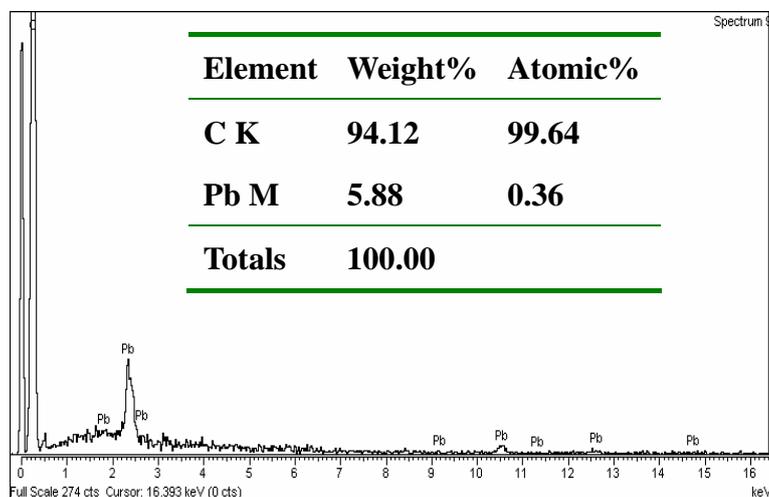


Fig. 5-27 EDS analysis of Pb/GC prepared by CP

§ 5-2-2 Pt-Pb 电催化剂的恒电流制备和 SEM 形貌表征

图 5-28 为玻碳电极(GC, $\phi=6.0\text{mm}$)在 $1\text{ mM K}_2\text{PtCl}_6 + 8\text{ mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5\text{ M HClO}_4$ 溶液中，恒电流 0.5 mA 反应时间 2 分钟所制得 Pt-Pb/GC 的表面形貌图。电极表面颗粒分布较为稀疏，颗粒尺寸在 100 nm 以内。EDS 对表面元素分析的结果是 Pt 与 Pb 的原子个数比为 11: 4。

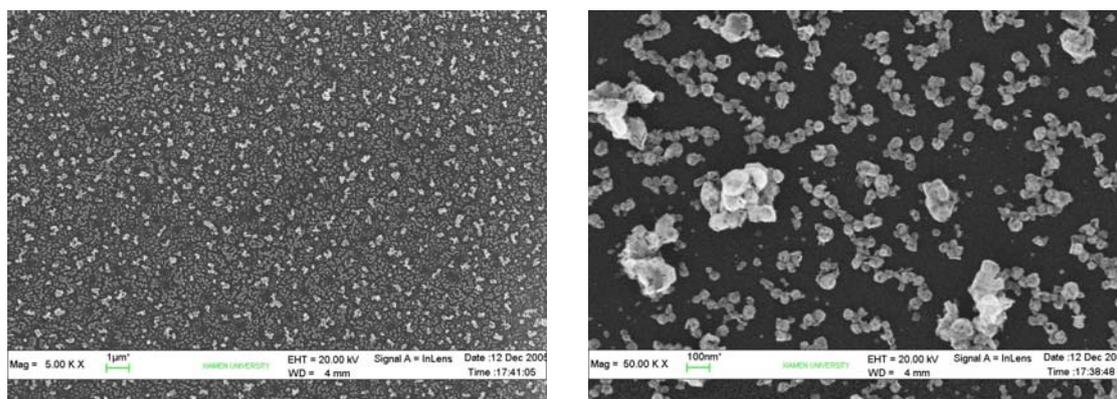


Fig. 5-28 SEM images of Pt-Pb/GC prepared by CP in $1\text{ mM K}_2\text{PtCl}_6 + 8\text{ mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5\text{ M HClO}_4$ solution

§ 5-2-3 Bi-Pb 电催化剂的恒电流制备和 SEM 形貌表征

图 5-29 为恒电流法制备的 Bi-Pb/GC 电催化剂的表面形貌图。电极表面颗粒主要为 30 nm 和 100 nm 左右的球形颗粒组成且颗粒分布均匀。在 EDS 能谱图中主要观察到 C、Bi 和 Pb 三种元素的谱峰，经半定量分析，得电极表面催化剂中 Bi 和 Pb 的原子个数比为 15: 7。

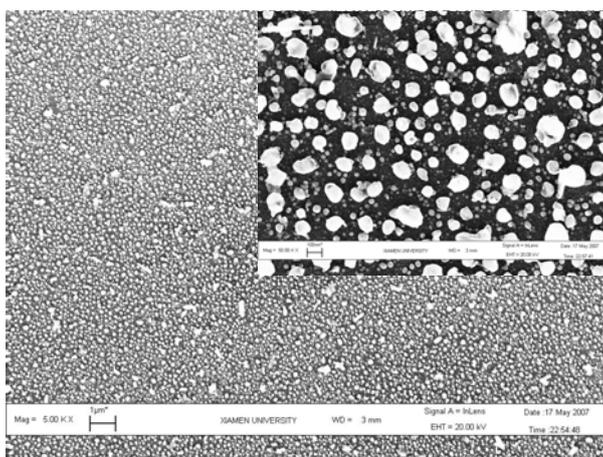


Fig. 5-29 SEM images of Bi-Pb/GC prepared by CP (magnification is 5k or 50k (inset))

§ 5-2-4 电化学 CP 制备的 Pb, Pt-Pb, Bi-Pb 电催化剂对草酸的电催化活性

在 GC 电极 ($\phi=6.0$ mm, $S=5.93$ cm²) 上, 分别采用恒电流法制备 Pb, Pt-Pb, Bi-Pb 电催化剂, 于 10 mA 恒电流电解 0.1 M 草酸 3 小时。所得的三份电解液稀释 50 倍后, 在离子色谱电导检测仪器上进行定性与定量分析, 结果如图 5-30。

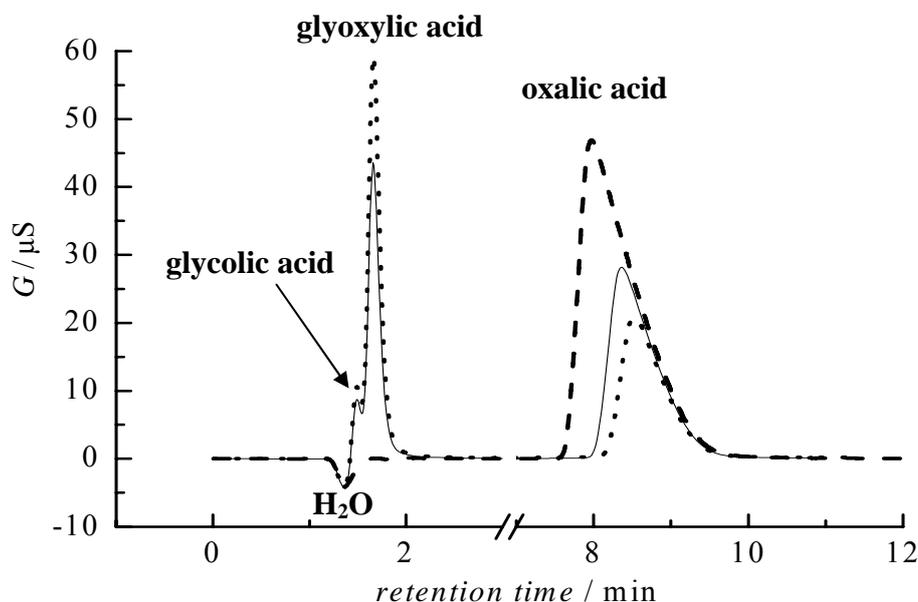


Fig. 5-30 Ion chromatograms of each electrolytes with a dilution of 50-fold

(1) Pb/GC (dot line); (2) Bi-Pb/GC (solid line); (3) Pt-Pb/GC (dash line)
 eluent: 4.8 mM Na₂CO₃ + 6.0 mM NaHCO₃; suppressing current: 60 mA;
 sampling volume: 100 μL; flow rate: 1.5 mL/min

对于 Pb/GC 和 Bi-Pb/GC 两种电催化剂均观察到水负峰，乙醇酸、乙醛酸和草酸的离子色谱峰；而 Pt-Pb/GC 所得电解液的离子色谱曲线只有水负峰和反应物草酸的色谱峰。乙醇酸与乙醛酸的谱峰强度大小均为：Pb/GC > Bi-Pb/GC；而草酸的色谱峰强度大小顺序是：Pt-Pb/GC > Bi-Pb/GC > Pb/GC。显然，在 Pb/GC 电极上生成乙醛酸的量最多，而在 Pt-Pb/GC 电极上未检测到乙醇酸或乙醛酸的生成。

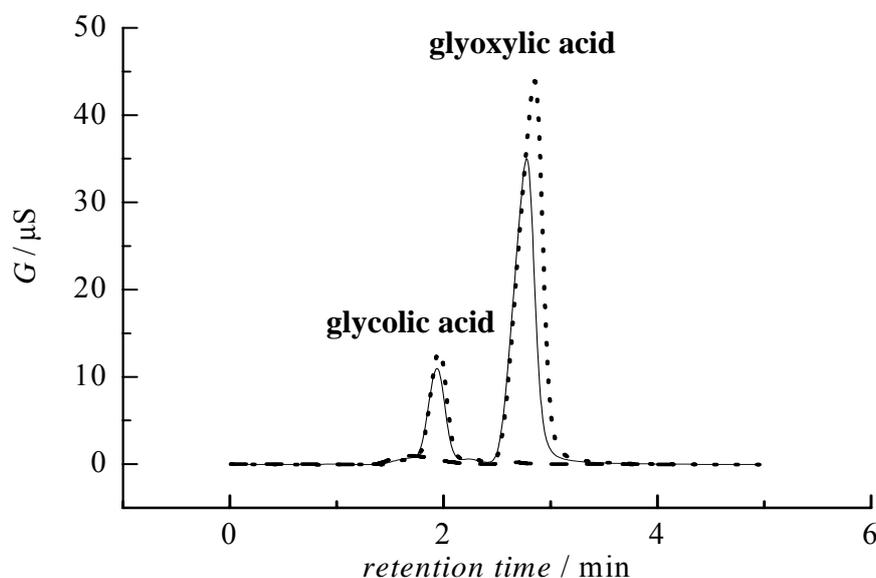


Fig. 5-31 Ion chromatograms of each electrolytes (diluted for 50-fold)

(1) Pb/GC (dot line); (2) Bi-Pb/GC (solid line); (3) Pt-Pb/GC (dash line)
 eluent: 0.40 mM Na₂CO₃ + 0.50 mM NaHCO₃; suppressing current: 40 mA; sampling volume: 100 μL; flow rate: 1.5 mL/min

从图 5-30 知 4.8 mM Na₂CO₃ + 6.0 mM NaHCO₃ 为洗脱液时，乙醇酸与乙醛酸的谱峰部分重叠，因此选用浓度较低的 0.40 mM Na₂CO₃ + 0.50 mM NaHCO₃ 溶液为洗脱液，以提高两者的分离度，从而对乙醇酸和乙醛酸进行定量分析，结果如图 5-31 所示。保留时间在 116 秒左右为乙醇酸的色谱峰，170 秒左右的为乙醛酸的色谱峰。分别将乙醇酸与乙醛酸的色谱峰面积积分，然后代入相同色谱条件下测得的乙醇酸和乙醛酸的标准工作曲线方程（图 5-32 和 5-33），即可计算出电解液中所含乙醇酸和乙醛酸的量。经换算后各电解液中乙醇酸和乙醛酸的浓度列于表 5-2 中。从表中数据可以直观看出，在 Pb/GC 和 Bi-Pb/GC 电极上生成的

副产物乙醇酸的量接近，前者略大一点；而 Pb/GC 电极上草酸被还原生成的主产物乙醛酸的量明显比 Bi-Pb/GC 大得多；但是在 Pt-Pb/GC 电极上几乎没有乙醇酸和乙醛酸生成。由此可见：以 Pb 为主要活性金属催化剂，引入 Bi 元素后并没有提高其电催化活性反而略微减弱电催化活性；另外引入活泼贵金属 Pt 后，形成二元 Pt-Pb 金属催化剂，对草酸电还原反而不具有电催化活性，可能原因是贵金属 Pt 是非常活泼的金属催化剂，在酸性溶液中析氢反应很容易进行，因此在电还原过程中主要进行的是析氢反应，并未对草酸进行还原。

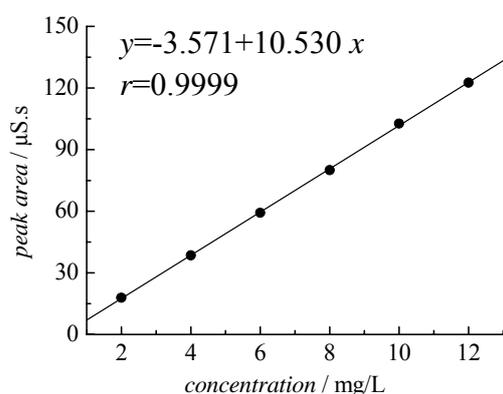


Fig. 5-32 The standard working curve of glycolic acid

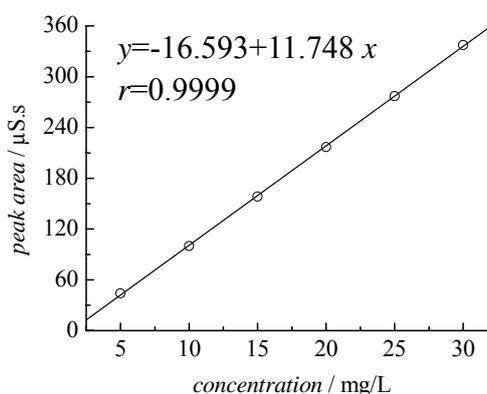


Fig. 5-33 The standard working curve of glyoxylic acid

Table 5-2 Concentration of glycolic acid or glyoxylic acid in each electrolytes

	Pb/GC	Bi-Pb/GC	Pt-Pb/GC
glycolic acid (mol/L)	0.0087	0.0075	—
glyoxylic acid (mol/L)	0.0411	0.0295	—

§ 5-2-5 恒电流制备 Pb/GC 与本体 Pb 电极催化活性比较

以相同的电流密度和时间在玻碳电极 (GC, $\phi=6.0$ mm, $S=5.93$ cm²) 上制备 Pb/GC 电催化剂。将 Pb/GC 和本体 Pb ($S=5.93$ cm²) 电极分别于 10mA 的阴极电流，在 H 型聚四氟乙烯电解池中电解 0.1M 草酸 3 小时。将所得的电解液稀释 50 倍后，运用离子色谱对电解液中的物种进行定性与定量分析。图 5-34 给出离子色谱结果，色谱条件为：洗脱液 4.8 mM Na₂CO₃ + 6.0 mM NaHCO₃，进样体

积 100 μL ，抑制电流 60 mA，流速 1.5 mL/min。谱峰 a 是水峰，谱峰 b、c 和 e 分别为副产物乙醇酸、主产物乙醛酸和未反应完的反应物草酸所对应的色谱峰。

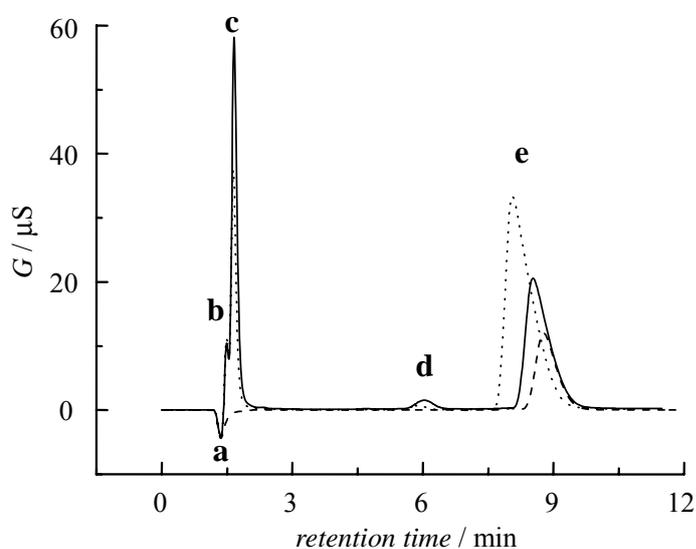


Fig. 5-34 Ion chromatograms of anionic species in electrolyte of electroreduction oxalic acid on different electrodes

(1) nano-Pb/GC (solid line); (2) bulk Pb (dot line)

(3) 30mg/L oxalic acid solution (dash line)

eluent: 4.8 mM Na_2CO_3 + 6.0 mM NaHCO_3 ; peak identities:

(a) H_2O ; (b) glycolic acid; (c) glyoxylic acid; (d) unknown;

(e) oxalic acid

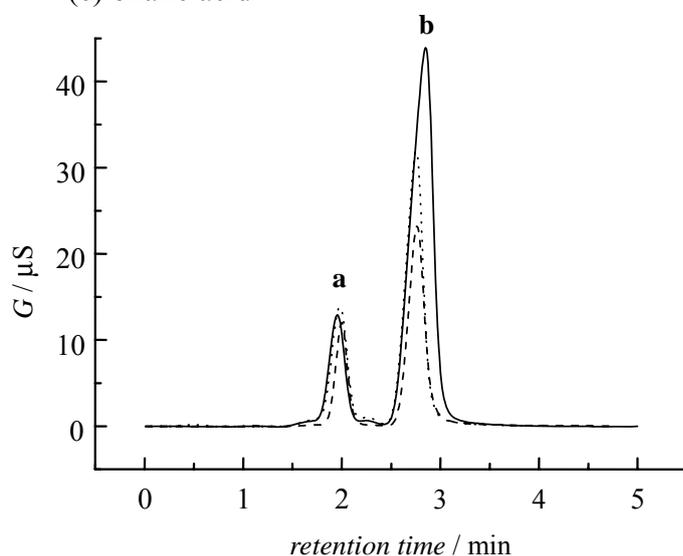


Fig. 5-35 Ion chromatogram of anionic species in electrolyte of oxalic acid electroreduction to glyoxylic acid on different electrodes

(1) nano-Pb/GC (solid line)

(2) Bulk Pb (dot line)

(3) 10mg/L glycolic acid and 25mg/L glyoxylic acid (dash line); eluent: 0.40 mM Na_2CO_3 + 0.50 mM NaHCO_3 ;

而图 5-35 是 0.40 mM Na₂CO₃ + 0.50 mM NaHCO₃ 为洗脱液时的离子色谱图，谱峰 a 和 b 分别为乙醇酸和乙醛酸对应的离子色谱峰。将图 5-34 草酸的色谱峰和图 5-35 中乙醇酸与乙醛酸的色谱峰分别进行面积积分，然后代入相同色谱条件下测定的标准工作曲线方程，计算得电解液所含乙醇酸、乙醛酸和草酸的量。按式 (5-1) 和 (5-2) 计算得草酸的转化率分别为 41.6 和 69.7%，而乙醛酸的选择性分别为 71.9 和 84.3%；即恒电流法制备的纳米 Pb/GC 电催化剂比本体 Pb，对于草酸电还原具有更高的转化率和更好的乙醛酸选择性。说明纳米 Pb/GC 电催化剂比本体 Pb 的催化活性更好。

$$x(\text{HOOC}-\text{COOH}) \equiv \frac{n_0(\text{HOOC}-\text{COOH}) - n(\text{HOOC}-\text{COOH})}{n_0(\text{HOOC}-\text{COOH})} * 100\% \quad (5-1)$$

$$S(\text{HOOC}-\text{CHO}) = \frac{n(\text{HOOC}-\text{CHO})}{n(\text{HOOC}-\text{CHO}) + n(\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{OH})} * 100\% \quad (5-2)$$

Table 5-3 Contents of glyoxylic acid and glycolic acid, conversion of oxalic acid, and selectivity of glyoxylic acid

	bulk Pb electrode	nano-Pb/GC electrode
glyoxylic acid (mol/L)	0.0075	0.0090
glycolic acid (mol/L)	0.0192	0.0480
oxalic acid (n_t , mol/L)	0.0584	0.0303
conversion of oxalic acid (%)	41.6	69.7
selectivity of glyoxylic acid (%)	71.9	84.3

§ 5-3 草酸电还原制备乙醛酸中 Pd-Pb 催化剂的恒电流制备、表征及性能研究

Pd 与 Pt 都是属于元素周期表中第Ⅷ族，两者性质相近，是常用的催化剂，在电化学中是重要的电极材料。但 Pd 与其它铂族金属有所不同，它的外层电子为 $4d^{10}$ ，因此没有空的 d 轨道。Pd 是一种优良的储氢材料。本节在含 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的沉积液中加入 PdCl_2 ，然后采用恒电流法共沉积 Pd-Pb 催化剂，研究其对草酸电还原的催化活性。

§ 5-3-1 Pd-Pb 电催化剂的制备及表征

GC 电极在 $20\text{mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 1\text{mM PdCl}_2 + 0.1\text{M HCl}$ 溶液中，采用恒电流 0.5mA ，极化 2 分钟，制得 Pd-Pb/GC 催化剂，用扫描电镜对其形貌进行观察，如图 5-36 所示。从放大倍数为 5,000 的左图可以看出电极表面分布比较均匀；而

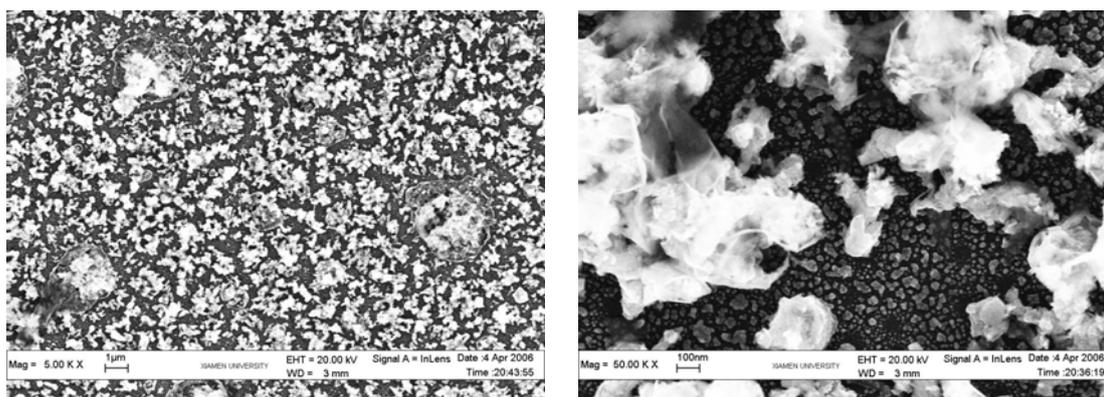


Fig. 5-36 SEM images of Pd-Pb/GC prepared by CP in $1\text{ mM PdCl}_2 + 20\text{ mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.1\text{M HCl}$ solution

从放大倍数为 50,000 的右图可以明显看出，主要由底层粒径在 $10\sim 50\text{ nm}$ 之间的岛状小粒子以及顶层团聚态不规则物质组成。EDS 对电极表面元素半定量分析结果显示 Pd 和 Pb 的原子个数比为 1: 4。

§ 5-3-2 不同电解时间 Pd-Pb/GC 电催化剂对草酸的电还原

以相同的电流密度在 $20\text{ mM Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 1\text{ mM PdCl}_2 + 0.1\text{ M HCl}$ 溶液中制备 Pd-Pb/GC (GC, $\phi=6.0\text{ mm}$, $S=4.80\text{ cm}^2$) 电催化剂，在 H 型聚四氟乙烯电解池中恒电流 5 mA 电解 0.1 M 草酸，电解液稀释后经离子色谱电导检测分析，

并在相同色谱条件下测得乙醇酸、乙醛酸和草酸标准工作曲线方程，将乙醇酸、乙醛酸和草酸的谱峰分别进行面积积分，代入相应工作曲线方程，计算得电解液所含的乙醇酸、乙醛酸和草酸的量，再按式(5-1)和(5-2)计算草酸的转化率和乙醛酸的选择性，将草酸的转化率和乙醛酸的选择性对电解时间作图，如5-37所示。从图中可以观察到：(1) 电解时间从1小时增大到5小时，草酸转化率基本上随反应时间的延长而增大；当电解时间大于5小时，草酸的转化率基本上不再增大，说明草酸不再被继续还原，可能原因有两个：一是电催化剂失去活性，二是电解液中存在的物种处于平衡状态。(2) 乙醛酸的选择性随电解时间而发生显著的变化，电解时间为2小时时，选择性达最大值为69.9%，2小时后选择性随电解时间的延长而减小。因此综合考虑选择性和转化率，当电解电流为5mA时，电解时间为3小时是较佳的选择。

§ 5-3-3 沉积液中支持电解质及其浓度对乙醛酸选择性的影响

本章第二节研究结果表明：20 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.5 \text{ M HClO}_4$ 溶液中，恒电流法制备的纳米 Pb/GC 电催化剂，对草酸电还原具有比本体 Pb 电极更好的电催化活性。由于草酸电还原生成乙醛酸或乙醛酸反应过程中，可能伴随着析氢反应，而 Pd 是很好的储氢材料，因此在含 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的沉积液中加入 PdCl_2 ，

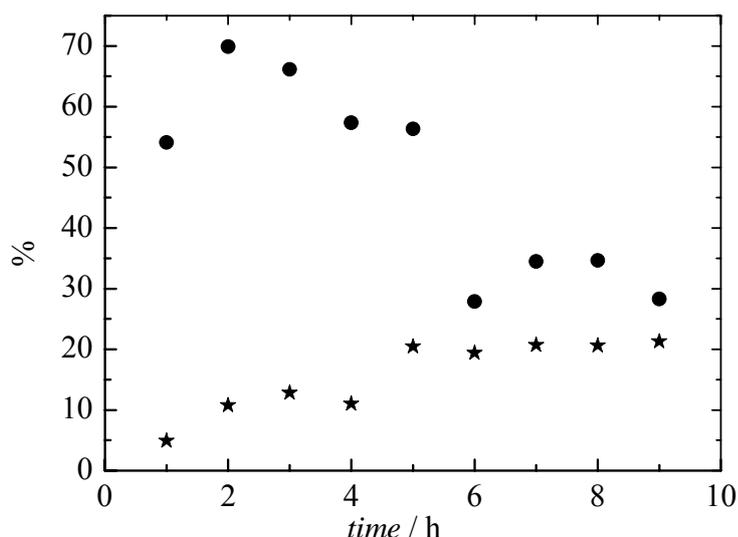


Fig. 5-37 Plots of conversion of oxalic acid and selectivity towards glyoxylic acid versus the reaction time

★ conversion of oxalic acid ● selectivity towards glyoxylic acid

并改变支持电解质及其浓度，以不同的恒电流沉积 Pd-Pb/GC 电催化，研究各催化剂对草酸电还原合成乙醛酸的电催化活性。

玻碳电极 (GC, $\phi=6.0$ mm, $S=4.80$ cm²) 在 20 mM Pb(CH₃COO)₂ + 0.5M HClO₄、20 mM Pb(CH₃COO)₂ + 1 mM PdCl₂ + 0.5 M HClO₄、20 mM Pb(CH₃COO)₂ + 1 mM PdCl₂ + 0.1 M HClO₄ 和 20 mM Pb(CH₃COO)₂ + 1 mM PdCl₂ + 0.1 M HCl 沉积液中以 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 和 12.5 mA 恒电流制备 Pb/GC 和 Pd-Pb/GC 电催化剂, 并分别在 H 型聚四氟乙烯电解池中, 恒电流 10 mA 电解 0.1 M 草酸 2 小时, 所得的各电解液经稀释 50 倍后, 运用离子色谱进行分析与测定。将测得的电解液中乙醇酸和乙醛酸的浓度代入式 (5-2) 计算得乙醛酸的选择性, 如图 5-38 所示。从图中可以得出以下几点: (1) 沉积电流为 2.5、5.0

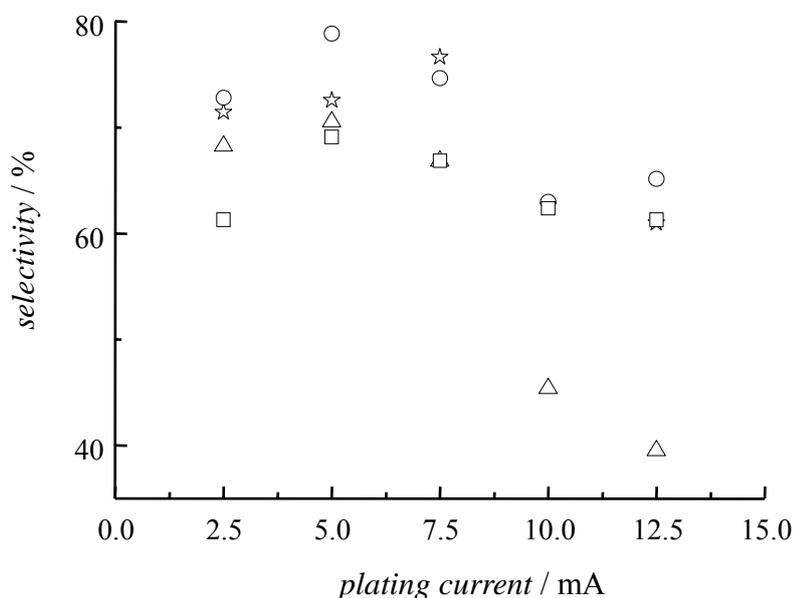


Fig. 5-38 Effects of plating current on the selectivity towards glyoxylic acid

- 20mM Pb(CH₃COO)₂+0.5M HClO₄
- 20mM Pb(CH₃COO)₂+1mM PdCl₂+0.5M HClO₄
- △ 20mM Pb(CH₃COO)₂+1mM PdCl₂+0.1M HClO₄
- ☆ 20mM Pb(CH₃COO)₂+1mM PdCl₂+0.1M HCl

和 7.5 时, 不同支持电解质与浓度所制备的 Pd-Pb/GC 电催化剂对乙醛酸的选择性均比一元金属 Pb/GC 电催化剂高; (2) 沉积电流为 10.0 mA 时, 20 mM Pb(CH₃COO)₂ + 1 mM PdCl₂ + 0.1 M HClO₄ 溶液中所制备的 Pd-Pb/GC 对乙醛酸的选择性最差, 其它的三种电催化剂的选择性接近; (3) 沉积电流为 12.5 mA 时, 20 mM Pb(CH₃COO)₂ + 1 mM PdCl₂ + 0.1 M HClO₄ 溶液中所制备的 Pd-Pb/GC 对

乙醛酸的选择性最差，而支持电解质为 0.5 M HClO₄ 所制备的 Pd-Pb/GC 电催化剂则具有较高的选择性。(4) 20 mM Pb(CH₃COO)₂ + 1 mM PdCl₂ + 0.5 M HClO₄ 溶液所制备的 Pd-Pb/GC 电催化剂对乙醛酸的选择性最好。

上述研究结果表明：在草酸电催化还原合成乙醛酸反应中，恒电流法制备的二元金属 Pd-Pb/GC 电催化剂比一元催化剂 Pb/GC 具有更高的选择性。

§ 5-4 本章小结

本章主要采用电化学循环伏安、计时电位法(即恒电流法)和电位阶跃法制备了 Pb、Pt-Pb、Bi-Pb 和 Pd-Pb 电催化剂，研究了各个电催化剂对草酸电还原合成乙醛酸的活性，主要得到了以下结论：

一、电化学循环伏安法制备 Pb 和 Bi-Pb 对草酸具有较好的电催化活性，而 Pt-Pb 对草酸还原不具有催化活性。另外 Bi-Pb 对乙醛酸的选择性比 Pb 略微高。

二、Pt 是一种应用非常广泛的活泼的贵金属催化剂。在含有 Pb(CH₃COO)₂ 和/或 PdCl₂ 的高氯酸溶液中，采用电位阶跃以及两步循环伏安法所制备 Pt-Pb 电催化剂，对草酸仍然不具有电催化活性，这在草酸电还原的电化学原位红外反射光谱研究结果得到验证。Pt-Pb/GC 对草酸不具有电还原催化活性的可能原因是：Pt 是非常活跃的电催化剂，在酸性溶液中，很容易析氢。由于草酸电还原和析氢反应是竞争的两个反应，因此在 Pt-Pb 电催化剂上主要发生的是析氢反应，而草酸不被还原成乙醛酸或乙醇酸。

三、计时电位法制备 Pb、Pt-Pb 和 Bi-Pb 电催化剂，研究结果显示：Pb 的电催化活性比 Bi-Pb 好，而 Pt-Pb 则对草酸电还原无催化活性。另外，该法所制备的纳米 Pb/GC 电催化剂对草酸电还原具有比本体 Pb 电极更好的电催化活性，这与原位红外反射光谱研究结果相一致。

四、在含 Pb(CH₃COO)₂ 的溶液中加入 PdCl₂，采用电化学恒电流法制备 Pd-Pb 电催化剂，对草酸电还原制备乙醛酸体系，具有比 Pb/GC 更好的选择性。

参考文献

- [1] J. R. Ochoa, A. De Diego, J. Santa-Olalla, Electrosynthesis of glyoxylic acid using a continuously electrogenerated lead cathode, *J. Appl. Electrochem.*, 1993, 23: 905.
- [2] K. Scott, The role of temperature in oxalic acid electroreduction, *Electrochim. Acta*, 1992, 37: 1381
- [3] Scharbert B, Dapperheld S, Babustiau P. Electrochemical process for preparing glyoxylic acid [P] US:5474658, 19952122121
- [4] Ochoa J R, De Diego A, Santa-Olalla J., Electrosynthesis of glyoxylic acid using a continuously electrogenerated cathode [J], *J Appl Electrochem*, 1993, 23(9): 9052-9091
- [5] 张苏洪, 陈昌国, 黄晓军, 草酸电解还原生成乙醛酸的影响因素, *化工科技*, 2001, 9 (4), 35~37
- [6] 胡晓慧, 剡翔飞, 苏玉忠, 李军, 李清彪, 草酸电解合成乙醛酸连续化工艺研究, *电化学*, 2005, 11 (4), 425-429
- [7] 张新胜, 陈银生, 戴迎春, 草酸电解还原制备乙醛酸的放大研究, *精细化工 (增刊)*, 2000, 17, 37-39

第六章 乙二醛电氧化制备乙醛酸催化剂的制备、表征和性能

乙醛酸是重要的有机化工原料和中间体^[1]，由于兼具羧酸和醛的双重特性，因此可以衍生出多种用途的精细化工产品，广泛应用于医药、香料、农药、油漆、皮革、造纸、生化、光谱学等领域。随着乙醛酸下游产品市场的发展，其已成为一种具有很好发展前途的精细化工产品^[2]。乙醛酸的合成方法很多，其中以乙二醛为原料可分为化学法和电化学法。化学法一般以乙二醛为原料进行硝酸氧化^[3]可以大规模生产，但存在两大问题环境污染严重，原料价格昂贵，因此正逐步被淘汰。而乙二醛电化学氧化法^[5]具有电解合成的优点，用电子代替各种氧化还原剂，减少污染，降低能源和原材料消耗。但乙二醛易进一步被氧化成草酸和二氧化碳^[4]，收率低。因此，寻找性能较好的催化剂，控制副产物草酸和二氧化碳的生成，以提高乙醛酸选择性和电流效率，具有重要的实际意义。本章主要研究Pb、Pd和Pb-Pd电催化剂的制备、形貌表征以及对乙二醛选择性电氧化的催化性能。

§ 6-1 Pb-Pd电催化剂的制备与形貌表征

玻碳电极(GC, $\phi=6.0$ mm, 经聚四氟乙烯包封)表面处理: 先经 6# 金相砂纸打磨抛光, 后经 $5\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$, $0.3\ \mu\text{m}$ Al_2O_3 研磨粉研磨, 然后超声波水浴清洗, 最后在 $0.1\ \text{M HClO}_4$ 水溶液中, 采用电化学循环伏安法于 $-0.25\sim 1.25\ \text{V}$ 电位区间进一步清扫表面, 如图 6-1 所示。从图中可以看出, 经处理后, 玻碳电极较为平

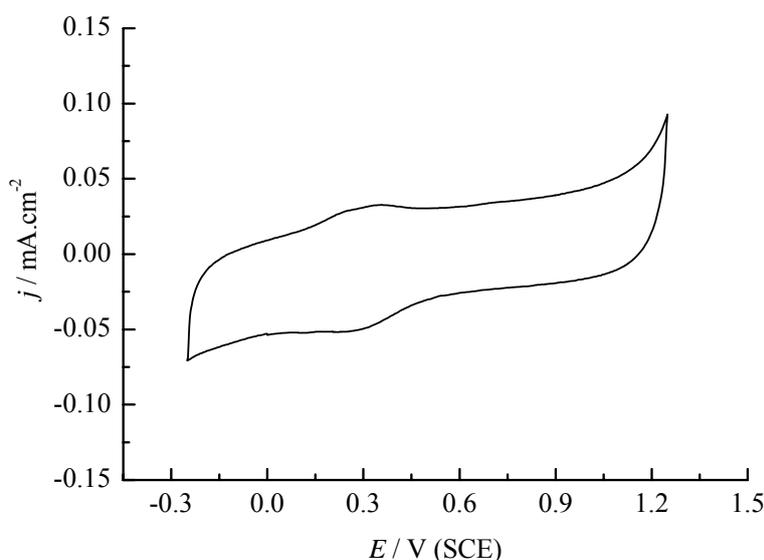


Fig. 6-1 Cyclic voltammogram of GC electrode in $0.1\ \text{M HClO}_4$ solution