整,电极粗糙度较小,表现在循环伏安曲线仅有很小的双层充电电流;另外,电极经电化学清扫表面后,电极表面没有氧化还原峰说明电极表面清洁,适合于作为电极载体的要求。

表面处理后的玻碳电极置于 1 mM PdCl<sub>2</sub> +8 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0.5 M HClO<sub>4</sub>溶液中,采用循环伏安法以 0.05 V/s 的扫描速度在-0.35~0 V 电位区间扫描 20 圈,辅助电极为铂黑电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),循环伏安曲线 如图 6-2 所示;扫描第一圈在-0.311 V 有一还原电流峰,随着扫描圈数的增大该 还原电流峰负移,扫描第 20 圈时该还原峰峰电位负移至-0.325 V,还原电流峰为



Fig. 6-2 The CVs of GC electrode in 1mM PdCl<sub>2</sub>+ 8mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>+0.5M HClO<sub>4</sub> solution



Fig. 6-3 SEM images of Pb-Pd/GC (magnification is 5,000 (a) &50,000 (b)

Pb<sup>2+</sup>的欠电位还原。而在-0.125 V 附近为 Pd<sup>2+</sup>的还原电流峰。峰电流均随着沉积 圈数的增加而增大。

采用场发射扫描电镜(FE-SEM, LEO 1530, 配备 EDS, 电压 20 KV, 工作距离 3 mm)观察 Pb-Pd/GC 电极表面形貌, 如图 6-3 所示。电极表面粗糙度较大, 但颗粒形状基本上均为岛状颗粒, 粒子大小在 10~20 nm。

## §6-2 Pb-Pd电催化剂对乙二醛电氧化催化活性研究

采用相同的电沉积方法将玻碳电极( $\phi$ = 6.0 mm,其电极面积为 4.8 cm<sup>2</sup>)置 于 1 mM PdCl<sub>2</sub>+8 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>+0.5 M HClO<sub>4</sub>溶液中制备 Pb-Pd 电催化剂, 然后将制备好的电极安放在 H 型聚四氟乙烯电解池中,在不同的电解电流条件 下,恒电流电氧化乙二醛。阳极室为 0.1M (CHO)<sub>2</sub>+0.1M HCl 水溶液,阴极室是 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液;电解时间为 3 小时。

### §6-2-1 电解电流对槽压的影响

乙二醛电催化氧化实验采用电化学恒电流方式进行电解,而电解电流对乙





- (a) 2.5mA; (b) 5.0mA; (c) 7.5mA;
- (d) 10.0mA; (e) 12.5mA; (f) 15.0mA

黄桃

二醛的转化率、乙醛酸的选择性和电流效率具有很大的影响,因此首先研究不同 电解电流对体系槽压、乙二醛转化率、乙醛酸选择性和电流效率的影响。图 6-4 给出了不同电解电流下槽压随电解时间的变化。当电解电流为 2.5 mA 时,槽压 在 2.0~2.1 V; 电解电流为 5.0 mA 时, 槽压为 2.4 V 左右; 电解电流为 7.5 mA 时, 槽压 2.3~2.6 V; 电解电流为 10.0 mA 时, 槽压为 2.5~2.8 V, 波动幅度较 大; 当电解电流为 12.5 mA 时, 槽压为 2.7~3.2 V; 当电解电流增大到, 槽压进 一步增大到 3.2~4.0 V, 波动幅度明显增大, 这主要是因为有气体生成。从图 6-4 可以观察到: 槽压随电解电流的增大而增大, 且波动幅度随电解电流的增大而加 大。因此,电解电流不宜太大,否则会增大副产物的生成。





- 电解液稀释100倍(2.5mA电解3h)
- 电解液稀释100倍(5.0mA电解3h)
- 电解液稀释100倍(7.5mA电解3h)
- 电解液稀释100倍(10.0mA电解3h)
- 电解液稀释100倍(12.5mA电解3h)
- 电解液稀释100倍(15.0mA电解3h)

### §6-2-2 离子色谱电导检测技术<sup>[8]</sup>对不同电解电流下电解液的分析

将不同电解电流下(分别为 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0 mA)电解 0.1 M 乙二醛 3 小时的电解液稀释 100 倍,用离子色谱对电解液中所含的组分进行定性 与定量分析,结果如图 6-5。色谱条件:洗脱液 4.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+6.0 mM NaHCO<sub>3</sub>; 抑制电流 60 mA;进样体积 100 μL;流速 1.5 mL/min;检测器为电导检测器。 主要观察到保留时间 93 秒为乙醛酸对应的离子色谱峰,保留时间 133 秒为支持 电解质 Cl<sup>-</sup>的离子色谱峰,保留时间为 444 秒的为草酸所对应的离子色谱峰;而 且主产物乙醛酸的离子色谱峰比副产物草酸的离子色谱峰强得多。将乙醛酸谱峰 放大(插图),从图中可以明显看出乙醛酸谱峰强度大小随电流变化关系为: 10.0 (蓝线)>15.0(黄线)>12.5(紫线)>7.5(绿线)>5.0(红线)>2.5mA(黑线)。 说明电解电流为 10.0mA 时,电解所生成主产物乙醛酸的量最多,电解电流进一 步增大反而略有下降;而电解电流为 2.5mA 时所电解液中乙醛酸的含量相对最 少。



在相同的色谱条件下,对一系列不同浓度的乙醛酸与草酸混合标准溶液进行 测定,并分别积分乙醛酸和草酸的离子色谱峰,将峰面积对浓度作图,得到如图 6-6 和 6-7 所示的乙醛酸和草酸的标准工作曲线。乙醛酸标准工作曲线方程为 y=9.145\*x-10.447 (y: 峰面积,μS.s; x: 浓度, mg/L,相关系数 r=0.9996),草酸 标准工作曲线方程为 y=13.968\*x-13.547 (y:μS.s; x: mg/L,相关系数 r=0.9997)。

黄桃

分别将图 6-5 中保留时间为 93 和 444 秒的离子色谱峰进行面积积分,然后代入 相同色谱条件下测得的乙醛酸和草酸标准工作曲线方程,即可计算得到电解液中 所含的乙醛酸和草酸的量,计算结果如表 6-1 所示。将所测得的产物乙醛酸和草 酸的量代入乙二醛转化率式 (6-1)、乙醛酸选择性式 (6-2)以及反应电流效率 式 (6-3)计算公式<sup>[7-8]</sup>,可得不同电解电流下乙二醛在 Pb-Pd/GC 电极上电氧化 3 小时,反应体系中乙二醛转化率、乙醛酸选择性和反应的电流效率,结果如表 6-1。式 (6-1)、(6-2)和(6-3)中 C<sub>0</sub>(OHC-CHO)、C<sub>t</sub>(OHC-CHO)、C<sub>t</sub>(HOOC-CHO) 和 C<sub>t</sub>(HOOC-COOH)分别指乙二醛初始浓度、t 时刻乙二醛浓度、t 时刻乙醛酸浓 度和 t 时刻草酸浓度。

$$Conversion(\%) = \frac{C_0(OHC - CHO) - C_t(OHC - CHO)}{C_0(OHC - CHO)} *100\%$$

$$\approx \frac{C_t(HOOC - CHO) + C_t(HOOC - COOH)}{C_0(OHC - CHO)} *100\%$$

$$Selectivity(glyoxylic - acid, \%) = \frac{C(HOOC - CHO)}{C(HOOC - CHO) + C(HOOC - COOH)} *100\% \quad (6-2)$$

电流效率
$$\eta(\%) = \frac{Q(\Delta 隆酸的理论电量)}{Q(实际电量)} *100\%$$
 (6-3)

Table 6-1 Contents of glyoxylic acid and oxalic acid, conversion of gyoxal (X),selectivity towards glyoxylic acid (S) and current efficiency (η)

cuurent	glyoxylic acid	oxalic acid	X	S	η	
(mA)	(mol/L)	(mol/L)	(%)	(%)	(%)	
2.5	0.0376	0.0032	40.8	92.16	94.06	
5.0	0.0439	0.0012	45.1	97.34	54.91	
7.5	0.0581	0.0030	61.1	95.09	48.44	
10.0	0.0687	0.0026	71.3	96.35	42.96	
12.5	0.0649	0.0027	67.6	96.01	32.47	
15.0	0.0656	0.0034	69.0	95.07	27.35	

将表中数据作成折线图(如图 6-8)可以更直观地对数据结果进行分析。从表 6-1 和图 6-8 中可以得出以下结果与结论:(1)不同电解电流下,乙醛酸的选

择性接近且选择性都较高(92~98%),其中电解电流为 5.0 mA 时,乙醛酸选择 性达到 97.34%;说明该 Pb-Pd/GC 电催化氧化乙二醛反应中对乙醛酸具有很高的 选择性。(2)电解电流从 2.5 mA 增大到 10.0 mA 时,乙二醛的转化率显著提高, 从 40.8%增大到 71.3%,增大了 30 个百分点,而进一步增大电解电流时,乙二 醛转化率反而略有下降;主要是因为副反应的加剧进行,即电解电流增大后,槽 压增大导致乙二醛在较高的电位下进一步氧化生成草酸或二氧化碳;(3)随着电 解电流的增大,乙醛酸的电流效率显著下降,从 2.5 mA 时的 94.06%急剧下降到 15.0 mA 时的 27.85%,下降了近 70 个百分点;可能原因是电流的增大导致乙醛 酸进一步氧化为草酸、乙二醛被氧化成 CO<sub>2</sub>,从而使电流效率急剧下降,这一点 在原位红外光谱结果中得到验证。



Fig. 6-8 The plots of conversion, selectivity towards glyoxylic acid and current efficiency versus current

### §6-3 Pd/GC、Pb/GC和不同比例Pb-Pd/GC电催化剂的制备与表征

玻碳电极经金相砂纸打磨抛光,后经 5 μm, 1 μm, 0.3 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研磨粉研磨, 再在 0.1 M HClO<sub>4</sub> 溶液中进行电化学除杂清扫,得表面清洁的玻碳电极。表面处 理后的玻碳电极置于 9.0 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0.5 M HClO<sub>4</sub> (PdCl<sub>2</sub>: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> =0: 9) 水溶液中以 0.05 V/s 的扫描速度在-0.22~0 V 电位区间扫描 20 圈。在以 下不同比例 PdCl<sub>2</sub>和 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>的沉积液: 1.0 mM PdCl<sub>2</sub> + 8.0 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0.5 M HClO<sub>4</sub> (PdCl<sub>2</sub>: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>=1: 8)、1.8 mM PdCl<sub>2</sub>+ 7.2 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0.5 M HClO<sub>4</sub> (PdCl<sub>2</sub>: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>=1: 4)、3.0 mM PdCl<sub>2</sub>+6.0 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0.5 M HClO<sub>4</sub> (PdCl<sub>2</sub>: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>=1: 2)、 4.5 mM PdCl<sub>2</sub> + 4.5 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0.5 M HClO<sub>4</sub> (PdCl<sub>2</sub>: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>=1: 2)、 4.5 mM PdCl<sub>2</sub> + 4.5 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0.5 M HClO<sub>4</sub> (PdCl<sub>2</sub>: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> =1: 1)、6.0 mM PdCl<sub>2</sub> + 3.0 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0.5M HClO<sub>4</sub> (PdCl<sub>2</sub>: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>=2: 1)、7.2 mM PdCl<sub>2</sub> + 1.8 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0.5 M HClO<sub>4</sub> (PdCl<sub>2</sub>: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>=4: 1)、8.0 mM PdCl<sub>2</sub> + 1.0 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0.5 M HClO<sub>4</sub> (PdCl<sub>2</sub>: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>=8: 1) 中采用 CV 法以 0.05 V/s 的扫描速度在 -0.35~0 V 电位区间扫描 20 圈,制备不同比例的 Pb-Pd/GC 电催化剂。在 9.0 mM PdCl<sub>2</sub>+0.5 M HClO<sub>4</sub> (PdCl<sub>2</sub>: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>=9: 0) 溶液中,以 0.05 V/s 的扫描

图 6-9 所示。从 CV 曲线 6-9i 可知 Pb<sup>2+</sup>在-0.53 V 左右被还原成单质 Pb,因此在 -0.35~0 V 电位区间 Pb<sup>2+</sup>主要是欠电位沉积而 Pd<sup>2+</sup>则正常沉积。



Fig. 6-9 The CVs of GC electrodes in different PdCl<sub>2</sub> + Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + HClO<sub>4</sub> solutions

电化学循环伏安法制备的 Pd/GC、Pb/GC 以及不同比例沉积液中制备的 Pb-Pd/GC 电极在场反射扫描电子显微镜(FE-SEM, LEO1530, 配备 EDS, 电压 20 KV, 工作距离 3~4 mm)仪器上进行表面结构与形貌表征。图 6-10 给出 Pb/GC 电极表面的形貌图。电极表面较为均匀,主要由两种不同尺度的颗粒组成,即 100 nm 和 200 nm 左右的不规则球状颗粒。图 6-11 是 Pb/GC 的能谱图,未见 O 元素的谱峰,说明电极表面的 Pb 未被氧化。



Fig. 6-10 SEM images of Pb/GC (magnification is 5,000 (a) and 50,000(b))



#### Fig. 6-11 EDS analysis of Pb/GC electrode

图 6-12-A 给出的是 Pd/GC 电极的 SEM 图像,电极表面颗粒均匀,主要由 50nm 左右的 Pd 纳米粒子组成。图 6-12-B~H 分别为不同比例 PdCl<sub>2</sub>: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>的高氯酸沉积液中制备的 Pb-Pd/GC 电催化剂的形貌图。从 B~H 图中可以看出沉积液中加入 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 后制备的 Pb-Pd 电催化剂表面粗糙度 较大,颗粒大小在 10~20 nm 之间,且随着沉积液中 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>浓度的增大 电极表面颗粒聚集度逐渐降低。



Fig. 6-12 SEM images of Pd/GC and Pb-Pd/GC

A: 9mM PdCl<sub>2</sub>+0.5M HClO<sub>4</sub>; B: 8.0mM PdCl<sub>2</sub>+1.0mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>+0.5M HClO4;

C: 7.2mM PdCl<sub>2</sub>+1.8mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>+0.5M HClO<sub>4</sub>; D: 6.0mM PdCl<sub>2</sub>+3.0mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>+0.5M HClO<sub>4</sub>;

E: 4.5mM PdCl<sub>2</sub>+4.5mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>+0.5M HClO<sub>4</sub>; F: 3.0mM PdCl<sub>2</sub>+6.0mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>+0.5M HClO<sub>4</sub>;

G: 1.8mM PdCl<sub>2</sub>+7.2mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>+0.5M HClO<sub>4</sub>; H: 1.0mM PdCl<sub>2</sub>+8.0mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>+0.5M HClO<sub>4</sub>

图 6-13 是运用 EDS 对 Pd/GC 和不同比例 Pb-Pd/GC 电极表面元素分析结果。 不同溶液中电沉积得到的 Pb-Pd/GC 电极中, Pd 与 Pb 原子个数比分别为 9:0, 10.8:1,4.6:1,4.1:1,3.9:1,3.6:1,2.7:1 和 2.6:1。EDS 结果进一步 说明在-0.35~0V 电位区间主要是 Pd<sup>2+</sup>被还原成 Pd,而 Pb<sup>2+</sup>由于是在欠电位条件 下还原成 Pb,故电极表面 Pd 的比例比 Pb 高。



Fig. 6-13 EDS analysis of Pd/GC and Pb-Pd/GC

## §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

#### §6-4-1相同电解电流(2.5mA)不同催化剂对槽压的影响

图 6-14 给出不同组成电催化剂以 2.5 mA 恒电流电解 0.1 M 乙二醛时槽压随时间的变化关系。从图中可以观察到槽压均在 2.1 V 左右波动,波动幅度不超过 0.2 V。因此,当电解电流恒定为 2.5 mA 时不同的电催化剂对槽压的影响很小。



Fig. 6-14 The plots of cell voltage versus the electrolyzing time for different electrocatalysts

### §6-4-2离子色谱电导检测技术对不同催化剂下的电解液分析结果

将不同钯盐与铅盐沉积液中制备电催化剂在 H 型聚四氟乙烯电解池中电解 0.1 M 乙二醛 3 小时的电解液稀释 100 倍,用离子色谱对电解液中所含的组分进 行定性与定量分析,结果如图 6-15。色谱条件:洗脱液 4.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+6.0 mM

NaHCO<sub>3</sub>;抑制电流 60 mA;流速 1.5 mL/min;进样体积:100 μL;检测器为电导检测器。保留时间 92 秒为乙醛酸对应的离子色谱峰,保留时间 132 秒为支持电解质 CI 的离子色谱峰,保留时间为 442 秒的为草酸所对应的离子色谱峰;而且主产物乙醛酸的离子色谱峰比副产物草酸的离子色谱峰强得多,反应生成的副产物草酸量甚少。将乙醛酸谱峰放大(内插图),从图中可以明显看出谱峰强度大小分别为:4:1>1:1>1:2>2:1>1:4>1:8>8:1>9:0>0:9>GC (该比例为沉积液中



**Fig. 6-15 Ion chromatograms** 

电解液稀释100倍(9:0)
电解液稀释100倍(8:1)
电解液稀释100倍(4:1)
电解液稀释100倍(2:1)
电解液稀释100倍(1:1)
电解液稀释100倍(1:2)
电解液稀释100倍(1:4)
GC
电解液稀释100倍(1:8)
电解液稀释100倍(0:9)

PdCl<sub>2</sub>和 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>的浓度比)。说明电解电流为 2.5mA 时, Pb-Pd/GC 电解所 生成主产物乙醛酸的量均比 Pd/GC、Pb/GC 和 GC 更多,即催化活性更好。

为对乙醛酸和草酸进行定量分析,我们在相同的色谱条件下对一系列乙醛酸 和草酸标准溶液进行测定,并分别对谱峰面积积分,将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 6-16 和 6-17 所示。乙醛酸的标准工作曲线方 程为 y=8.724\*x-13.023 (y: 峰面积,μS.s; x: 浓度,mg/L,相关系数 r=0.9992)。 草酸标准工作曲线方程为 y=13.537\*x-23.244(y: 峰面积,μS.s; x: 浓度,mg/L,相



关系数 r=0.9984)。分别将保留时间为 92 和 442 秒的离子色谱峰进行面积积分, 然后代入乙醛酸和草酸标准工作曲线方程,即可计算得到电解液中所含的乙醛酸 和草酸的量。将所测得的产物乙醛酸和草酸的量代入以下乙二醛转化率式(6-1) 和乙醛酸选择性式(6-2)计算公式<sup>[6-7]</sup>可得不同电解电流下,反应体系中乙二醛 转化率和乙醛酸选择性,结果如表 6-2 所示。将表中数据作成折线图(如图 6-18) 可以跟直观地对数据结果进行分析。从表 6-2 和图 6-16 中可以得出以下结果与 结论:(1)电催化氧化乙二醛反应中,玻碳电极能电催化氧化乙二醛成乙醛酸, 但其活性远比在玻碳电极沉积 Pd、Pb 或 Pb-Pd 催化剂差,表现在乙二醛转化率 和乙醛酸选择性都较差。(2)当制备沉积溶液中只有钯盐或铅盐时,乙二醛的转 化率都相对较低;而钯盐:铅盐为 4:1 时,乙二醛的转化率最高,达 61.5%。(3) 不同电催化剂下,乙醛酸的选择性都较高,在 85~94%。上述研究结果表明, Pb-Pd/GC 对乙二醛选择性电氧化合成乙醛酸具有很高的电催化活性。

(X).and selectivity of glyoxylic acid (S)							
ratio of PdCl <sub>2</sub> and	glyoxylic acid	oxalic acid	Х	S			
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	(mol/L)	(mol/L)	(%)	(%)			
9:0	0.0397	0.0029	42.6	93.2			
8:1	0.0437	0.0045	48.2	90.7			
4:1	0.0550	0.0065	61.5	89.4			
2:1	0.0473	0.0048	52.1	90.8			
1:1	0.0484	0.0050	53.4	90.6			
1:2	0.0471	0.0040	51.1	92.2			
1:4	0.0479	0.0053	53.2	90.0			
1:8	0.0472	0.0050	52.2	90.4			
0:9	0.0381	0.0050	43.1	88.4			
GC	0.0342	0.0063	40.5	84.4			

Table 6-2 Contents of glyoxylic acid and oxalic acid, conversion of glyoxal



Fig. 6-18 Effect of a change in the composition and ratio of PdCl<sub>2</sub> and Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> in the plating solution on the conversion of glyoxal, selectivity of glyoxylic acid

### §6-5 本章小结

一、在 1.0 mM PdCl<sub>2</sub> + 8.0 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0.5M HClO<sub>4</sub> 溶液中,采用 电化学循环伏安法在玻碳电极上沉积 Pb-Pd 电催化剂,SEM 结果显示电极表面 粗糙度较大,但颗粒形状基本上都为岛状颗粒,粒子大小在 10~20 nm。在大玻 碳电极上应用同样的方法制备 Pb-Pd 电催化剂,以恒电流方式电解 0.1 M 乙二醛, 研究了不同电解电流对乙二醛转化率、乙醛酸选择性和反应电流效率的影响,结 果表明电解电流在 2.5~15.0 mA 范围内,电解时间为 3 小时,乙二醛的转化率 在 40~72%;当电解电流为 10 mA 时,乙二醛的转化率达到 71.3%。而乙醛酸 的选择性在 92~98%,电流效率随电解电流的增大而显著下降;电流效率从 2.5 mA 时的 94.06%急剧下降到 15.0 mA 时的 27.35%。

二、改变沉积液中钯盐和铅盐的浓度与比例,制备单金属 Pd、Pb 和不同比例二元金属 Pb-Pd 电催化剂。SEM 结果表明当沉积液中只有 PdCl<sub>2</sub> 金属盐时,所制备的 Pd/GC 电极表面颗粒均匀,主要由 50 nm 左右的 Pd 纳米粒子组成。而沉积液中加入 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 后制备的 Pd-Pb 电催化剂表面粗糙度较大,颗粒大小在 10~20 nm 之间,且随着沉积液中 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 浓度的增大电极表面颗粒聚集度逐渐降低。EDS 对电极表面元素能谱分析结果显示二元金属催化剂中 Pd 的含量均比 Pb 高。CV 与 EDS 结果表明在-0.35~0 V 电位区间主要是 Pd<sup>2+</sup>被还原成Pd,而 Pb<sup>2+</sup>由于是在欠电位条件下还原成 Pb,故电极表面 Pd 的比例比 Pb 高。

三、将单金属 Pd、Pb 和不同比例二元金属 Pb-Pd 以 2.5 mA 恒电流电催化氧 化乙二醛 3 h,离子色谱电导检测技术的分析结果表明不同催化剂下乙醛酸的选 择性比较接近 (89~93%)且槽压也相近。而电催化氧化乙二醛反应中,当沉积溶 液中只有钯盐或铅盐 (即单金属 Pd 或 Pb 催化剂)时,乙二醛的转化率都相对较 低;而沉积液中钯盐:铅盐为 4:1 时,所制备的 Pb-Pd 电催化剂对乙二醛电氧化 反应,转化率最高达 61.5%。

本章研究结果表明二元金属 Pb-Pd 电催化剂具有在乙二醛电氧化合成乙醛酸 反应中具有较好的电催化活性。而第四章中,乙二醛在 Pb/GC、Pd/GC 和 Pb-Pd/GC 电极上电氧化的 MSFTIRs 研究结果指出: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),说明 Pb-Pd/GC 对乙二醛电氧化具有更高的 电催化活性。电化学研究结果与原位红外反射光谱研究结果相一致。

## 参考文献

- F. Alardin, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, Bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid [J], Applied Catalysis A: General, 2001, 215: 125–136
- [2] 赵光辉,任敦泾,李建忠,刘鑫,孙吉明,陈勇,乙醛酸的生产、市场及其衍生物的开发[J],化工科技市场,2006,29(2):32-35
- [3] 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
- [4] 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
- [5] 李媚,应伟利,蓝丽红,蓝平,廖安平,尺度稳定阳极催化氧化乙二醛制备乙醛酸研究[J],化学世界,2006(8):481-483
- [6] Sheng-Pei Chen, Tao Huang, Shi-Gang 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
- [7] 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
- [8] Aurore Deffernez, Sophie Hermans, Michel Devillers, Bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid [J], Applied Catalysis A: General, 2001, 215: 125–136

# 第七章 微反应器的设计与思考

### §7-1 梳齿状微电极阵列的设计与制备

在加工微电极阵列之前,需先根据图形需要设计掩膜板。掩模板的基本功能 是当光束照射在掩模板上时,图形区和非图形区对光有不同的吸收和透过能力。 图形区可以使光线完全透过,非图形区使光线完全吸收;或者相反。因此根据掩 模的这种特性,在基体上涂覆的抗蚀剂也有正负的区别。通过这种方法,再经过 显影、刻蚀、和淀积金属工艺,就可以获得我们需要的微型机械结构。首先采用 L-Edit 软件按图 7-1 所示的梳齿状微电极阵列的设计图,以实际大小画好图形。



Fig. 7-1 Designograph of microelectrode arrays (50, 100 µm, 200 & 400 µm)

中间梳齿状电极宽和电极间距分别为 50(a),100(b),200(c)和 400 µm(d), 旁边宽为 1.5mm 的为回流条,用于接触导电;设计图中有颜色的为遮光,其余 的为透光。最后制得 4 英寸×4 英寸玻璃基镀铬掩膜板(将设计图寄往南京第五 十五研究所加工)。

图 7-2 给出了 2 英寸硅片上,利用 MEMS 工艺制备的四种不同尺寸的梳齿状 金微电极阵列的实物图。可以明显看出采用准-LIGA 工艺制备的微电极片线条平 直,边缘整齐,无污点与锯齿。



Fig. 7-2 Digital photograph of an array of Au comb-microelectrode with four different size (50, 100, 200 & 400 μm)

## §7-2 微反应器和沉积电解池设计与加工

图 7-3 给出了用于在 Au 微电极上沉积电催化的沉积电解池和微反应器的简 单的设计图。图 7-4 分别是沉积电解池和微反应器的实物图。其中微反应器可容 纳的体积为 75μL。



Fig. 7-3 Structure of the plating PTFE cell (a) & flowing microreactor (b)





Fig. 7-4 Digital photograph of the plating PTFE cell (a) and microreactor (b)

## §7-3 微电极片的表征

将中间电极宽和电极间距 为200µm的梳齿状Au阵列电 极装在图 7-4a 所示的沉积电 解池中,加入0.5 MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶 液,在-0.25~1.25V电位区间, 于 0.10Vs<sup>-1</sup>进行循环伏安扫 描,CV曲线如图 7-5 所示。 主要观察到Au电极在硫酸溶 液中特征氧化还原峰,氧化峰



Fig. 7-5 Cyclic voltammogram for Au comb-microelectrode (200µm) in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

电位分别为 1.17, 1.27 和 1.35 V,还原峰电位为 0.87 V。

### §7-4 电化学微反应器应用与展望

电化学过程与传统的液相过程相比,在进行化学反应方面电化学过程具有相 当多的优点,特别是在氧化、还原反应方面,电化学过程可以通过调节电势大小 来连续变化反应活性,此外,电化学过程还有产品易分离、过程弹性大及反应可 以在室温下进行等优点<sup>[1]</sup>。

然而,电化学过程也因为其某些方面的不足,而不能广泛应用于有机合成领域。其中一个不足是电化学池电场不均匀的缺点,而微反应系统由于其微结构可 精密加工可以克服这个不足,从而保证反应器内电场的均匀性,而且微反应系统 还可以保证流场的均匀,没有流动死区的存在。此外,微系统很好的传热性能也 可能成为其在电化学过程应用中的一个优势。



Fig. 7-6 a) Microstructured reactor with an integrated cooler for electrochemical processes; b) explosion diagram (source: IMM<sup>[2]</sup>)

德国美因兹微技术研究所研制的一种平行盘片结构的电化学微反应器(图 7-6),该反应器结合了薄层电池技术的优点和微化学过程的优点(如绝热过程、 良好的传质)。该反应装置应用于以4-甲氧基甲苯为原料,利用阳极氧化合成4-甲氧基苯甲醛。他们利用该电化学微反应系统,进行了新工艺过程的研究,去掉 电解质溶液直接进行电化学合成,这样可以有效地简化后续的分离过程,节约操 作成本。结果证明这种新工艺过程是可行的。在没有电解质存在的条件下,反应 的选择性可以达到90%以上,电流效率高达98%,且副反应可以得到有效的抑制, 显著可以提高由4-甲氧基甲苯合成对甲氧基苯甲醛反应的选择性<sup>[2-3]</sup>。 而在草酸电还原合成乙醛酸中,原位红外反射光谱研究结果证明了草酸先被 还原成乙醛酸,然后乙醛酸再进一步被还原成乙醇酸。副产物乙醇酸的产生其主 要可能产物乙醛酸未能及时远离电极表面从而被进一步还原为乙醇酸。在乙二醛 电氧化合成乙醛酸反应中,由于乙二醛导电性比较差,需加入支持电解质,通常 选用盐酸为支持电解质,然而支持电解质的加入对催化剂稳定性有很大的影响。 由于电化学流动微反应器,在传质、传热等方面具有显著优势,对于草酸电还原 合成乙醛酸有望降低产物乙醛酸在电极表面的停留时间,可望减少或防止乙醛酸 进一步被还原成乙醇酸,从而提高反应中乙醛酸的选择性。另外,由于微电极间 距在微米级,两电极间扩散层发生重叠<sup>[4-6]</sup>,可实现成对耦合电合成乙醛酸。成 对电解草酸和乙二醛,这样不需要再加入其它支持电解质,有利于后续分离,而 且可能提高催化剂的稳定性。

目前有关电化学微反应器的研究还十分少,但事实证明小型化会给电化学过 程的应用带来转机,因为微型化结构可以有效地克服传统电化学过程中的一些不 足,从而极大地促进电化学过程的广泛应用。但这种可能性需要更多的实验去证 实,在进一步的研究中还可能发现一些新现象,随着研究的不断深入,可能会给 电化学微反应系统的实际应用带来更多的机遇。

本文所设计的不同尺度微电极阵列以及流动微反应器,除了应用于乙醛酸的 电合成,可选择其它合成体系进行研究。若能寻找合适的体系,发挥其优势与特 点,势必能够解决许多难点与问题。

### 参考文献

- [1] 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], 化学工业出版社出版, 2004年第一版
- [2] A. Ziogas, H. Lowe, M. Kupper, W. Ehrfeld, Microreaction Technology——ImRET 3: Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology (Ed.: W. Ehrfeld) Springer, Berlin, 2000. P136
- [3] Klaus Jahnisch, Volker Hessel, Holer Lowe and Manfred Baerns, Chemistry in Microstructrued Reactors [J], Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 406-446
- [4] CHRISTOPHER A. PADDON, MAHITO ATOBE, TOSHIO FUCHIGAMI, PING HE, PAUL WATTS, STEPHEN J. HASWELL, GARETH J. PRITCHARD, STEVEN D. BULL and FRANK MARKEN, Towards paired and coupled electrode reactions for clean organic microreactor electrosyntheses[J], Journal of Applied Electrochemistry (2006) 36: 617–632
- [5] 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
- [6] 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

## 结论

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。本文研究了草酸电还原和乙二醛电氧化合成 乙醛酸中电催化剂的制备及其性能;并发展了离子色谱电导检测技术,应用于该 体系中电解液所含物种(乙醇酸、乙醛酸、乙二醛和草酸)的定性与定量检测; 运用电化学原位红外反射光谱技术,研究了草酸电催化还原和乙二醛电催化氧化 合成乙醛酸的反应过程与机理;设计和加工了流动微反应器,利用 MEMS 技术 制备了梳齿状微电极阵列。得到的主要结论如下:

一、在乙醛酸电合成中,电解液所含的可能物种有乙醇酸、乙醛酸、乙二醛 和草酸。由于它们的结构极为相似,给实际分析与检测带来困难。现有的分析方 法存在一些缺点与不足。而电解液所含物种的快速、准确的检测对研究电合成反 应是至关重要的。本文将离子色谱成功地应用到乙醛酸电合成中各物种,包括乙 醇酸、乙醛酸、乙二醛和草酸的定性与定量分析。另外,应用离子色谱成功地对 马来酸电还原合成丁二酸体系中马来酸和丁二酸进行快速、准确的检测分析。取 得的主要结果有: (1)对于草酸电还原合成乙醛酸体系,在较高浓度洗脱液 (4.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+6.0mM NaHCO<sub>3</sub>),抑制电流为60mA 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, 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。即在较稀的洗脱液(0.40 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0.50 mM NaHCO<sub>3</sub>),抑制电流为 40mA 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 同时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<sup>-4</sup>g/L 数量级,且三者标准工作曲线的相关系数都接近 1。 (2)将 离子色谱电导检测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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 3.0 mM NaHCO<sub>3</sub> 作为 洗脱液,虽然可以对乙醛酸进行定量检测,但不能对乙二醛进行检测;通过研究, 选择碱性洗脱液 2.0 mM NaOH + 0.05 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为洗脱液,不但可以对乙醛酸 进行分析,还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直接进行分析。选用

2.0 mM NaOH + 0.05 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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。选用 4.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 6.0mM NaHCO<sub>3</sub> 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成功地应用于乙二醛电氧化合成乙醛酸过程各物种的实 时、快速检测,这对电合成体系的生产指导和过程评价具有重要意义。(3)在 马来酸电催化还原合成丁二酸体系中,选用 4.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 6.0mM NaHCO<sub>3</sub> 作 为洗脱液,离子色谱电导检测法实现对电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。

二、运用电化学原位红外反射光谱研究草酸电催化还原和乙二醛电催化氧化 合成乙醛酸的反应过程。得到以下结论:(1)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<sup>-1</sup> 附近(C=O 伸缩振动吸收)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<sup>-1</sup> 附近乙醇酸-CH<sub>2</sub>OH 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 (2)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 高。 即可观察到 1750 cm<sup>-1</sup> 附近朝下谱峰,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<sup>-1</sup> 处乙醇酸-CH<sub>2</sub>OH 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 (3)应用时间分辨傅立叶变换红外反射光谱,研究了草酸 更好的催化活性。 在 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-0.80V 时,从 75.0s 对 应的谱线可以观察到乙醛酸的生成,而 nano-Pb/GC 在 4.41s 对应的谱线就能观 察到。当研究电位为-1.60V时,本体 Pb 电极的时间分辨结果显示在 22.1s 时即 可观察到乙醛酸生成,而在 62.6s 时还可明显观察到乙醇酸生成。 (4)采用

多步电位阶跃傅立叶变换红外反射光谱,研究乙二醛在 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 的 MSFTIR 谱图,可以明显看出:起始氧化电位顺序为 Pb-Pd/GC (0.95V) < Pd/GC (1.00V) < Pb/GC (1.15V),说明 Pd-Pb/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。(5)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产物乙醛酸 和反应物乙二醛各个主要基团的红外吸收谱峰。并在较高的电位下,检测到 CO<sub>2</sub> 的生成,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。

以上红外光谱的研究结果证明草酸先被还原成乙醛酸,然后在较负的电位下 进一步被还原成乙醇酸,而不能直接被还原成乙醇酸。原位红外反射光谱研究结 果可以为其反应机理提供较为直接的证据,同时可为实际生产提供电位参考,以 控制或降低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。

三、在草酸电还原合成乙醛酸体系中,采用循环伏安、恒电流(计时电位法) 或电位阶跃法制备了玻碳载 Pb/GC、Bi-Pb/GC、Pt-Pb/GC 和 Pd-Pb/GC 金属电催 化剂。主要结论为:(1)电化学循环伏安法制备的 Pb/GC 和 Bi-Pb/GC 对草酸均 具有较高的电催化活性,而 Pt-Pb/GC 对草酸还原不具备催化活性; Bi-Pb/GC 对 乙醛酸的选择性比 Pb/GC 略好。(2) 尽管 Pt 是一种应用非常广泛的催化剂,但 采用电位阶跃以及两步循环伏安法所制备 Pt-Pb/GC 电催化剂,却对草酸仍然不 具有电催化活性。由于酸性介质中 Pt 材料上容易析氢,而草酸电还原与析氢反 应是竞争的反应,因此析氡反应的进行可能是导致 Pt-Pb/GC 对草酸失去电催化 活性的主要原因。(3) 计时电位法制备的 Pb/GC、Pt-Pb/GC 和 Bi-Pb/GC 电催化 剂,研究结果指出: Pb 的电催化活性优于 Bi-Pb,而 Pt-Pb 却对草酸电还原没有 催化活性。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。(4) Pd-Pb 电催化剂在草酸电还 原制备乙醛酸体系,具有比 Pb/GC 更好的选择性。 在乙二醛电氧化制备乙 醛酸反应中,采用电化学恒电流法制备了 Pb/GC、Pd/GC 和不同比例的 Pb-Pd/GC 电催化剂,得到以下结论: ( i )在1.0 mM PdCl<sub>2</sub>+8.0 mM Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>+ 0.5 M HClO4 溶液中,采用电化学循环伏安法在玻碳电极上沉积 Pb-Pd 电催化剂,

SEM 结果显示电极表面粗糙度较大,颗粒形状为岛状颗粒,粒子尺寸在 10~20 nm。Pb-Pd/GC 以恒电流方式电解 0.1 M 乙二醛,研究了不同电解电流对乙二醛 转化率、乙醛酸选择性和反应电流效率的影响。结果表明:(a)当电解电流在 2.5~15.0mA 范围内, 电解时间为 3 小时, 乙二醛的转化率为 40~72%; 当电解 电流为 10mA 时,乙二醛的转化率达到 71.3%;(b) 而乙醛酸的选择性在 92~ 98%;(c)电流效率随电解电流的增大而显著下降;电流效率从 2.5mA 时的 94.06 %急剧下降到 15.0mA 时的 27.35%,导致电流效率急剧下降的主要原因是副反 应的加剧进行。 (ii)改变沉积液中钯盐和铅盐的浓度与比例,制备 Pd/GC、 Pb/GC 和不同比例 Pb-Pd/GC 电催化剂。SEM 结果表明当沉积液中只有 PdCl2金 属盐时,所制备的 Pd/GC 电极表面颗粒均匀,主要由 50nm 左右的 Pd 纳米粒子 组成。而在沉积液中加入 Pb(CH<sub>3</sub>COO)2 后制备的 Pb-Pd 电催化剂表面粗糙度较 大,颗粒尺寸在 10~20nm 之间,且随着沉积液中 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>浓度的增大电 极表面颗粒聚集度逐渐降低。EDS 对电极表面元素分析结果显示二元金属催化 剂中 Pd 的含量均比 Pb 高。CV 与 EDS 结果表明电极表面 Pd 的比例比 Pb 高, 这是由于在-0.35~0V 电位区间主要是  $Pd^{2+}$ 被还原成 Pd, 而  $Pb^{2+}$ 处于欠电位条件 下之故。(iii) 将 Pd/GC、Pb/GC 和不同比例 Pb-Pd/GC 电催化剂以 2.5mA 恒电 流电氧化乙二醛 3h,离子色谱电导检测技术的分析结果表明,不同催化剂对乙 醛酸的选择性比较接近 (89~93%)。在电催化氧化乙二醛反应中, 当沉积溶液中 只含钯盐或铅盐(即单金属 Pd 或 Pb 催化剂)时,乙二醛的转化率都较低;而 当沉积液中钯盐和铅盐比例为 4:1 时,所制备的 Pb-Pd 电催化剂对乙二醛电氧化 反应,转化率可达 61.5%。说明二元 Pb-Pd/GC 电催化剂的活性比单金属 Pd/GC 或 Pb/GC 高,这一点在原位红外反射光谱结果中得到验证。

四、20世纪 90年代中期微反应器技术兴起以来,微结构反应器已有许多在 液相反应、气-液反应、光化学与电化学、气相等反应中的成功例子。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,并在工业生产上开始应用。 微反应器本身的特点和优点以及所取得的研究成果显示微反应器在精细化工领 域的巨大应用价值。为此,本文设计了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。可以应用于乙醛酸电合成体系的进一步研究, 将本文所研制的电催化剂负载在微电极阵列上,采用流动的方式电合成乙醛酸,

不但可避免目标产物乙醛酸在电极表面停留时间过长而导致的进一步氧化或还 原,有望提高乙醛酸的选择性。

本文存在问题的思考及可以继续深入研究的内容: (1)对于乙二醛电氧化 合成体系,由于目标产物乙醛酸可能在阴极被还原,故电解池需使用离子交换膜 将阳极与阴极隔开。隔膜的加入大大增加了阴阳两极间的电阻,使得槽压显著增 大。为此通常在阳极室中加入支持电解质盐酸,以增加溶液的导电能力,降低槽 压。但是,酸性支持电解质盐酸的加入,影响催化剂 Pd-Pb 的稳定性。可以继续 研究其它酸性条件下较稳定的金属催化剂,这将对乙二醛选择性电氧化合成乙醛 酸具有重要的价值。 (2) 红外光谱结果在实际电解中的应用: 而红外光谱研 究和跟踪不同电位下草酸电还原和乙二醛电氧化反应过程。但本文关于乙醛酸电 合成的实验均采用恒电流法。由于电解实验使用的是 H 型聚四氟乙烯电解池, 阳极和阴极室之间放置隔膜,故体系大部分电压降是在隔膜部分。红外使用的是 三电极体系,而电解实验采用的两极,因此红外光谱研究结果难以直接应用于电 解实验中。若能对电解池隔膜部分的电压降进行补偿,采用恒电位法进行电解, 势必能得到不一样的实验结果。 (3) 另外,本文分别研究了草酸电还原和 乙二醛电氧化的电催化剂组成与制备,可以尝试采用双极室电解合成乙醛酸,可 望提高电流效率。 (4)微反应器的应用: 电化学流动微反应器, 在传质、传 热等方面具有显著优势。可利用其优点进行乙醛酸的成对耦合合成,有望得到与 传统反应装置不一样的结果。另外,由于国外,尤其是德国、日本和瑞士,在这 方面已有领先的研究,而国内尚处于起步阶段,微反应器在化工和制药行业具有 巨大的应用价值,因此,开展相关研究具有重要的学术意义和应用价值。

本文的研究结果对乙醛酸电合成的发展以及反应过程与机理的认识具有重要意义和实际应用价值。

## 作者攻读博士学位期间的主要论文与成果

- 一、在国内外期刊上正式发表或已接受的论文
- 陈声培,<u>黄桃</u>,张麒,贡辉,孙世刚,草酸在表面合金电催化剂上还原过程 的循环伏安和原位红外反射光谱研究,精细化工,2003,20(2):91-93
- 陈声培,张麒,<u>黄桃</u>,孙世刚, Surface alloy/GC 电催化剂的制备与结构表征, 精细化工,2003,20 (1): 44-46
- 3. 陈声培, <u>黄桃</u>, 甄春花, 张麒, 贡辉, 孙世刚, 表面合金电催化剂上甲酸氧化的原位 FTIR 反射光谱研究, 光谱学与光谱分析, 2003, 23 (2): 273-275
- 陈声培,<u>黄桃</u>,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,高等学校化学学报,2004,25 (1): 151-153
- 陈声培,<u>黄桃</u>,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,2004,21 (12):934-937
- 陈声培,<u>黄桃</u>,侯晓雯,周志有,孙世刚,不锈钢载铂基电催化剂上甲酸氧化的原位 FTIR 反射光谱研究,光谱学与光谱分析(增刊),第十三届全国分子光谱学学术会议,2004,24(11)
- 陈声培,<u>黄桃</u>,侯晓雯,万新军,周志有,孙世刚,马来酸在表面合金电极 上还原过程的离子色谱和原位红外反射光谱研究,光谱学与光谱分析(增 刊),第十三届全国分子光谱学学术会议,2004,24(11)
- 8. 万新军,陈声培,<u>黄桃</u>,孙世刚,单室无隔膜电解槽中恒电流合成丁二酸的 研究,厦门大学学报(自然科学版),2005,44 (1):63-66
- Shengpei Chen, <u>Tao Huang</u>, Shigang Sun, A New Method of Ion Chromatography Technology for Speedy Determination and Analysis in Organic Electrosynthesis of Glyoxylic Acid, Journal of Chromatography A, 1089 (2005) 142-147
- 10. <u>黄桃</u>,陈声培,孙世刚,周志有,草酸在铅电极上电催化还原过程的 *in situ* FTIRs 研究,光谱学与光谱分析, in press

#### 二、已撰写待投稿的论文

1. Tao Huang, Sheng-Pei Chen, Zhi-You Zhou, Dong-Mei Zeng, Shi-Gang Sun,

Electroreduction of oxalic acid on nanostructured Pb and bulk Pb electrodes studied by *in situ* FTIRs and ion chromatography, prepared

2. <u>**Tao Huang**</u>, Sheng-Pei Chen, Shi-Gang Sun, Electrooxidation of glyoxal on Pb, Pd and Pb-Pd alloy electrodes studied by *in situ* FTIRs and ion chromatography, prepared

#### 三、国内外学术会议上交流的会议论文

- 1. 陈声培,<u>黄桃</u>,张麒,孙世刚,基于离子色谱的有机电合成快速检测分析新 方法,第12次全国电化学会议,上海,2003,Nov.26~29,D19
- <u>黄桃</u>,陈声培,孙世刚,离子色谱电导检测新方法在电合成乙醛酸中的应用 研究第12次全国电化学会议,上海,2003,Nov. 26~29,D20
- Shengpei Chen, <u>Tao Huang</u>, Shigang Sun, Properites of nanostructured surface alloy supported on glass carbon in electrocatalytic reduction of oxalic acid 2<sup>nd</sup> Spring Meeting of the ISE, Electrochemistry at Nano-scale:Structuring, Characterization and Theories, Mar.7-10, 2004, Xiamen, P21
- 陈声培,<u>黄桃</u>,孙世刚,侯晓雯,基于离子色谱的有机电合成快速检测分析, 第九届全国有机电化学与工业学术会议论文集,厦门,2004
- 5. 陈声培,<u>黄桃</u>,孙世刚,侯晓雯,离子色谱技术在乙二醛电氧化过程中的应用,第九届全国有机电化学与工业学术会议论文集,厦门,2004
- <u>黄桃</u>,陈声培,李永军,孙世刚, 玻碳载 Pb 电催化剂的制备及其对草酸电催化还原的性能研究,第十三届全国电化学会议,2005 年 11 月,广州
- 陈声培,陈燕鑫,<u>黄桃</u>,孙世刚,不同介质对 Pt/GC 电极制备及其性能的影响研究,第十三届全国电化学会议,2005 年 11 月,广州
- <u>黄桃</u>,陈声培,曾冬梅,楼乔奇,周志有,孙世刚,徐福,张新胜,草酸电还原乙醛酸过程的原位红外反射光谱研究,第十届全国有机电化学与工业学术会议,2006年7月,吉林大学
- <u>Tao Huang</u>, Sheng-Pei Chen, Shi-Gang Sun, Nanostructured Pb Electrocatalysts and their Property for the Synthesis of Glyoxylic Acid through Reduction Oxalic Acid, ISE57, Edinburgh, England, September, 2006
- 10. <u>Tao huang</u>, Sheng-Pei Chen, Shi-Gang Sun, Preparation and Properties of Pd-Pb Electrocatalysts for the Selective Electrooxidation Glyoxal into Glyoxylic acid,

ISE58, Canada, September, 2007

- <u>Tao huang</u>, Sheng-Pei Chen, Shi-Gang Sun, In situ FTIR Spectroscopic Studies of Electrooxidation of Glyoxal, Colloquium Spectroscopicum Internationale xxxv, Xiamen, China, September, 2007
- Qing-Song Chen, Jun-Tao Li, Yan-Xin Chen, <u>Tao Huang</u>, Shi-Gang Sun, Electrodeposition of Nanostructured CoNi Alloy and its Anomalous Infrared Properties, ICEI (International Conference on Electrified Interfaces), Sahoro, Hokkaido, JAPAN, JUNE 24-29, 2007

四、发明专利

- I. 陈声培,孙世刚,<u>黄桃</u>,张麒 乙醛酸、乙醇酸、乙二醛及草酸的检测方法 国家发明专利,专利号:ZL03109958.0;专利证书号:第194848号
- II. 陈声培,孙世刚,<u>黄桃</u>,碳载聚合物表面纳米合金电催化电极的制备方法 国家发明专利,专利号: ZL 2003 1 0116758.3;专利证书号:第 283466 号
- III. 陈声培,孙世刚,<u>黄桃</u>,碳载铂基表面合金电催化电极的制备方法
   国家发明专利,专利号: ZL 2003 1 0116760.0; 专利证书号: 第 249031 号

## 致 谢

时光荏苒,岁月如梭。在炎热夏天来临之际,博士学位论文终于完成。值此 论文完成之际,想对帮助我成长的老师、同学、朋友和家人表示我最诚挚的谢意。

首先,要感谢我的恩师——孙世刚教授和陈声培老师,本论文是在他们的悉 心指导下才得以完成的。孙老师渊博的知识、活跃的学术思想、严谨求实的治学 态度、正直无私的高尚品德和丰富的实践经验深深影响着我。他忘我的工作精神 时时刻刻激励着我去努力拼搏,奋发向上。陈老师在学习和生活方面给予很大的 帮助与指导。值此论文完成之际,学生谨向两位老师表示最真挚的谢意。

同时还要感谢本实验组的姜艳霞副教授、甄春花老师以及周志有老师,他们 在工作和生活上都给予了许多帮助和关心。感谢在厦大求学期间曾给授过课、帮 助过我的老师们。在实验方面还得到了翟和生、薛茹等老师的帮助,在此向他们 表示感谢。同时感谢固体表面物理化学国家重点实验室、厦门大学化学系对我的 培养。感谢胡荣宗教授、胡浩先生和黄维雄在离子色谱实验方面给予的指导与帮 助。感谢厦门大学微机电中心吴孙桃教授、罗仲梓工程师、张玉龙主任、张师傅 等在微反应器设计和微电极阵列制备方面给予的帮助与指导。

感谢本实验组的师兄、师姐、师弟和师妹们平时对我的诸多支持与帮助。他 们是杨宏洲、李永军、田利博后以及贡辉、陈卫、樊友军、田娜、林文光、谷艳 娟、丁楠、张麒、陈友江、王汉春、司迪、陈作锋、李君涛、李文翾、范纯洁、 樊小勇、庄全超、曾冬梅、许金梅、刘善科,黄伟珺、陈青松、周新文、廖宏刚、 楼乔奇、潘磊明、郑庆炜、林东海、金兰英、邱瑾、魏国祯、陈燕鑫、黄志忠、 陈德俊、黄蕊、孔德文、周宥辰等。在这个团结的大家庭里,我度过了令人难忘 的时光。

我要特别感谢我的家人以及我的爱人邱世远先生,他们给予了我精神和物质 上大力支持和无微不至的关怀。是他们帮助我克服了重重困难,支持我在学业上 不断前进。在此特别向他们表示我由衷的谢意,祝愿他们健康、平安!

最后,再次向所有关心和帮助过我的人们致以衷心的感谢,祝愿他们身体健康、万事如意!

#### 黄桃

#### 2007年6月 于厦门大学 丰庭 D