

草酸在铅电极上电催化还原过程的 *in situ* FTIRS 研究

黄桃, 陈声培, 周志有, 孙世刚*

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 物理化学研究所, 福建 厦门 361005

摘要 采用电化学原位傅里叶变换红外反射光谱(electrochemical *in situ* fourier transform infrared reflection spectroscopy, *in situ* FTIRS)研究了草酸在铅电极上电催化还原过程。多步电位阶跃 FTIRS(MSFTIRS)和时间分辨 FTIRS(TRFTIRS)的结果表明:当研究电位为 -0.70 V (vs. SCE)时,即可明显检测到乙醛酸生成;研究电位为 -0.85 V 时,电极表面累积生成乙醛酸的量达到最大值。随着电位的负移,生成的乙醛酸的量减少。同时在 -0.95 V 时即可明显检测到乙醛酸进一步被还原,生成的乙醇酸在 1093 cm^{-1} 附近为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的CO伸缩振动吸收。当研究电位为 -1.50 V 时,电极表面的乙醛酸几乎都被还原成乙醇酸。另外,随着电位的负移,并没有检测到其他新物种的出现,表明乙醇酸在电极表面不会进一步发生还原反应。研究电位为 -0.75 V 的原位时间分辨红外反射光谱显示反应产物乙醛酸在 1750 cm^{-1} 左右C=O的伸缩振动吸收谱峰的左右积分强度随时间线性增加;而研究电位在 -1.60 V 原位时间分辨红外反射光谱还观察到乙醇酸在 1093 cm^{-1} 附近 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的C-O伸缩振动吸收。电化学原位红外反射光谱技术有利于对反应中各物种官能团振动吸收的检测,为草酸电催化还原反应机理提供直接实验依据。

关键词 原位红外反射光谱;草酸;乙醛酸;乙醇酸

中图分类号: O646.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)03-0547-04

引言

乙醛酸是最简单的醛酸,兼有醛和酸的性质,化学性质相当活泼。作为一种重要的有机中间体,在香料、药物、农药、油漆、造纸、纺织、化妆品添加剂、氨基酸合成、食品添加剂、生物化学、光谱学研究等领域得到广泛应用。

乙醛酸的工业生产主要是在水溶液中用浓硝酸于 $40\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化乙二醛或在氯离子存在下通过阳极电氧化乙二醛制备。如 Devillers 研究小组应用 Pd 和 Pt 等贵金属作为催化剂,研究了以氧气为氧化剂选择性氧化乙二醛制备乙醛酸的过程^[1-5]。Yadav 等采用化学酶催化的方法氧化乙二醛生成乙醛酸^[6]。草酸电催化还原法制备乙醛酸^[7-10]具有原料易得、成本较低、工艺流程短、产品质量能够保证、生产过程基本上无三废排放等优点,几十年来备受关注。但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,其中顾登平研究小组^[11]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。电化学原位红外反射光谱,可以在电催化反应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。因此运用原位红外反射光谱来研究草酸电催化还原过程具有重要的意义和优势。本文以本体 Pb 作为研究电极,运用原位红外反射光谱等技术对有机电合成中草酸还原过程进行深入研究。

1 实验部分

电化学原位红外光谱主要包括 Nexus 870 FTIR 光谱仪(Nicolet)、配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器和 PARG-263 型恒电位仪(美国 EG&G 公司)。电化学原位红外光谱主要采用的检测方式有:多步电位阶跃 FTIRS(MSFTIRS)和时间分辨 FTIRS(TRFTIRS)。(1)多步阶跃 FTIRS(MSFTIRS),即先在参考电位(E_R)采集反射单光束光谱 $R(E_R)$,然后电位阶跃到一系列研究电位(E_S)采集反射单光束光谱 $R_i(E_S)$,结果光谱表示为

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

单光束光谱由 400 张干涉图迭加平均,光谱分辨率为 8 cm^{-1} 。在结果谱图中负向峰代表在 E_S 电位下产物的生成,

收稿日期: 2006-11-09, 修订日期: 2007-02-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(20673091, 20433060)资助

作者简介: 黄桃,女,1979年生,厦门大学化学系博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: sgsun@xmu.edu.cn

而正向峰则表示该电位下反应物的消耗。(2) 时间分辨 FT-IRS (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 下的单光束光谱差谱^[12-15]。

实验在三电极体系电解池中进行, 参考电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极是铂黑电极。电化学实验前先通高纯氮气 15 min 以除去溶液中氧, 实验过程液面始终处于氮气气氛保护。所有实验均在室温下进行。使用的草酸试剂为分析纯, 溶液均用超纯水($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) 配制。

2 结果与讨论

2.1 多步电位阶跃傅里叶变换红外反射光谱(MSFTIRS) 研究结果

图 1 给出本体 Pb 电极还原 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸时, 参考电位(E_R)为 -0.40 V , 研究电位(E_S)从 -0.45 到 -1.80 V , 电位间隔为 -0.05 V 的原位电位分辨傅里叶变换红外光谱。从图 1 中可以明显地观察到 5 个谱峰, 同时, 还发现一些谱峰的峰位、方向和强度随研究电位而变化。如当 E_S 为 $-0.45 \sim -0.65 \text{ V}$ 时, 1746 cm^{-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 $-0.70 \sim -1.50 \text{ V}$ 时, 谱峰蓝移到 1757 cm^{-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; 但当 E_S 为 $-1.55 \sim -1.80 \text{ V}$ 时, 谱峰又红移约 5 到 1752 cm^{-1} 附近, 而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 1578 cm^{-1} 附近的谱峰, 可指认为 COO^- 的不对称伸缩振动。在 $-0.45 \sim -0.70 \text{ V}$ 电位区间谱峰朝下, 是因为电解过程溶液中 H^+ 的消耗导致 COO^- 的生成; 而在 $-0.75 \sim -1.80 \text{ V}$ 电位区间谱峰朝上, 则为 COO^- 被还原而消耗。 1311 和 1290 cm^{-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 1578 cm^{-1} 谱峰相一致。 1093 cm^{-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, 表明当电位负于 -0.95 V 后, 乙醛酸将进一步被还原生成乙醇酸。

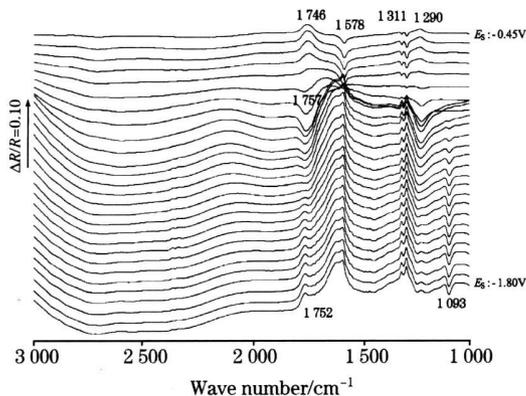


Fig 1 In situ MSFTIR spectra of bulk Pb electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid

图 2 分别给出 1750 cm^{-1} 附近和 1093 cm^{-1} 谱峰积分强度随电位的变化关系。从图中可以明显看出, 当 E_S 为 -0.85 V 时, 1757 cm^{-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; 随着电位的负移, 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 -0.95 V 时, 即可明显检测到乙醛酸进一步还原所生成的乙醇酸的出现, 表现在 1093 cm^{-1} 乙醇酸中 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收。当研究电位为 -1.50 V 时, 1750 cm^{-1} 左右乙醛酸 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收朝下谱峰减弱到接近零, 同时 1093 cm^{-1} 乙醇酸中 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的 $\text{C}-\text{O}$ 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, 并没有检测到其他新物种的出现, 表明乙醇酸在电极表面不会进一步发生还原反应。可见, 电化学原位电位分辨红外光谱能很好地跟踪草酸在 Pb 电极上不同电位下的反应过程, 检测草酸电催化还原反应过程中草酸、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。

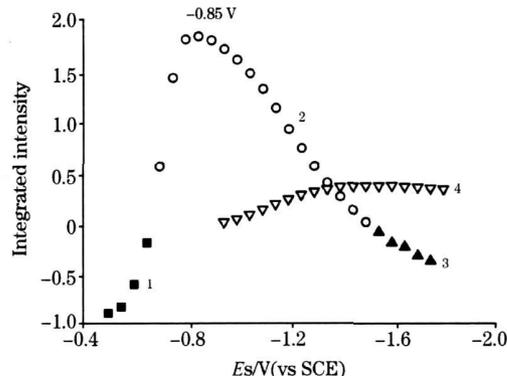


Fig 2 Plots of integrated intensity of IR peaks at around 1750 and 1093 cm^{-1} versus the potential

- 1: 1746 cm^{-1} ($-0.45 \sim 0.65 \text{ V}$, upper peak);
- 2: 1757 cm^{-1} ($-0.70 \sim 1.50 \text{ V}$, downward peak);
- 3: 1752 cm^{-1} ($-1.55 \sim 1.55 \text{ V}$, upper peak);
- 4: 1093 cm^{-1} ($-0.95 \sim 1.80 \text{ V}$, downward peak)

2.2 时间分辨 FTIRS (TRFTIRS) 研究结果

运用电化学原位时间分辨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 3 给出了本体 Pb 电极上电还原 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸时, 参考电位(E_R)为 -0.40 V , 研究电位(E_S)为 -0.75 V 的原位时间分辨红外光谱。图中主要观察到 6 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亦发生改变。 1742 cm^{-1} 朝上的谱峰是 $\text{C}=\text{O}$ ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) 的伸缩振动吸收, 归因为草酸的消耗。随后蓝移到 1755 cm^{-1} 变为朝下的谱峰, 指认为 $\text{C}=\text{O}$ ($\text{HOOC}-\text{CHO}$) 的伸缩振动吸收, 指示乙醛酸的生成; 该谱峰强度随着时间的推移而增强。将该谱峰进行强度积分, 并对时间作图, 如图 4。从图 4 可以明显看到 1750 cm^{-1} 左右谱峰积分强度随时间基本上呈线性增大, 表明在该电位下, 电极表面所生成的乙醛酸的量随着时间的推移线性增大。

图 3 中其他谱峰的指认与多步电位阶跃结果的指认相似。

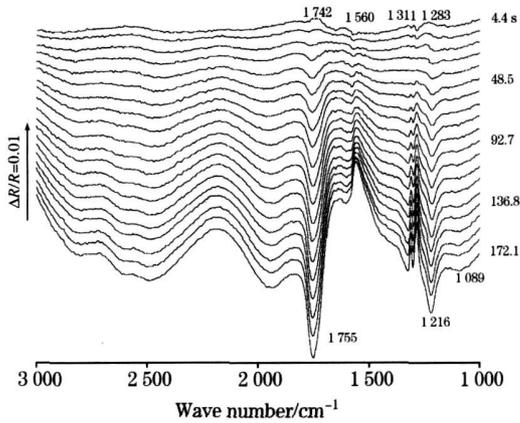


Fig. 3 *In situ* TRFTIR spectra of bulk Pb electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid at -0.75 V

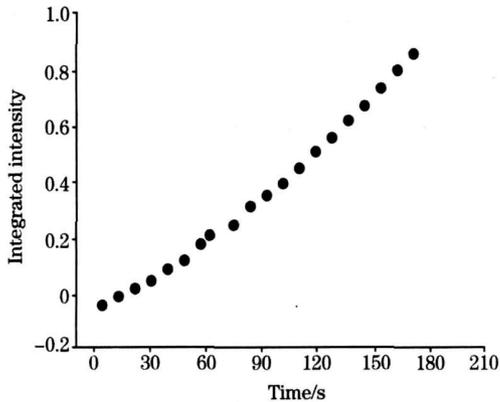


Fig. 4 Plot of integrated intensity of IR peak at 1755 cm^{-1} versus the time when the potential is -0.75 V

在多步电位阶跃红外反射的结果中, 当电位负于 -1.50 V , 可以明显观察到乙醇酸的生成。因此, 选择研究电位为 -1.60 V (参考电位 -0.40 V) 作电化学原位时间分辨红外反射光谱, 如图 5 所示。与图 3 相比, 同样观察到 1750 cm^{-1} 附近 $\text{C}=\text{O}$ 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} 谱峰的出现。值得指出的是, 图 5 中还可明显地观察到位于 1093 cm^{-1} 附近的谱峰, 指认为乙醇酸中 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收。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 5 中 1750 cm^{-1} 左右和 1093 cm^{-1} 的谱峰进行强度积分并对时间作图, 如图 6 所示, 从图 6 可以看出 1750 cm^{-1} 谱峰强度随时间而增强, 但增强的幅度随时间减小, 归因于反应生成的乙醛酸进一步还原成乙醇酸。而 1093 cm^{-1} 谱峰强度随时间基本是线性增强的。因此, 电化学原位电位时间分辨红外反射光谱不仅能检测表面物种随电位的变化, 还能很好地跟踪某一研究电位下电极表面各物种随时间的变化。

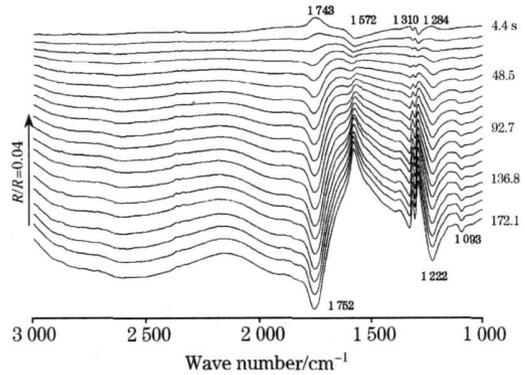


Fig. 5 *In situ* TRFTIR spectra of bulk Pb electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid

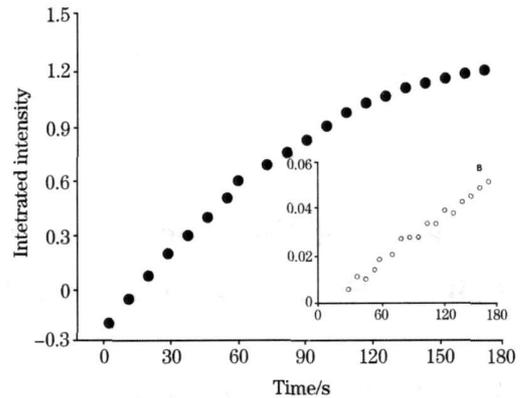


Fig. 6 Plot of integrated intensity of IR peak at 1750 and 1093 cm^{-1} (inset) versus the time when the potential is -0.60 V

3 结 论

运用电化学多步电位阶跃傅里叶变换红外反射光谱研究了草酸在 Pb 电极上在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变化与产生。结果表明, 草酸电还原体系中生成的主产物乙醛酸可根据 1750 cm^{-1} 方向朝下的谱峰作为判据, 乙醛酸是否再进一步还原到乙醇酸, 则可通过观察位于 1093 cm^{-1} 谱峰方向朝下, 即可指认为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收的谱峰进行表征。采用时间分辨傅里叶变换红外反射光谱研究了草酸在 Pb 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, 结果指出, 当研究电位为 -0.75 V 时, 草酸主要反应生成乙醛酸, 且生成量在实验研究时间内呈线性增大, 并未观察到有乙醇酸进一步生成; 而当研究电位是 -1.60 V 时, 草酸同样被还原成乙醛酸, 且其含量呈增长趋势。但随着时间增加, 其增长幅度却逐渐减小, 最后观察到乙醇酸的生成。总之, 电化学原位红外反射光谱技术能实时地跟踪。草酸在 Pb 电极上发生反应中间体和产物的产生与变化的过程, 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, 控制副产物乙醇酸的生成, 从而对提高乙醛酸的选择性, 具有重要的意义和价值。

参 考 文 献

- [1] Deffernez Aurore, Hermans Sophie, Devillers Michel. Appl. Catal. A: Gen. , 2005, 282: 303.
- [2] Alardin F, Delmon B, Ruiz P, et al. Catal. Today, 2000, 61: 255.
- [3] Alardin F, Wullens H, Hermans S, et al. J. Mol. Catal. A: Chem. , 2005, 225: 79.
- [4] Hermans Sophie, Devillers Michel. Catal. Lett. , 2005, 99(1-2): 55.
- [5] Alardin F, Ruiz P, Delmon B, et al. Appl. Catal. A: Gen. , 2001, 215: 125.
- [6] Yadav G D, Gupta V R. Process Biochemistry, 2000, 36: 73.
- [7] Ochoa J R, Dediego A, Santaolalla J. J. Appl. Electrochem. , 1993, 23: 905.
- [8] Scott K. Electrochim. Acta, 1992, 37: 1381.
- [9] Scott K. Electrochim. Acta, 1991, 36: 1447.
- [10] Jalbout A F, Zhang S H. Acta Chim. Sloven. , 2002, 49: 917.
- [11] LIU Xin, LI Yi-zhan, HU Rui-sheng, et al(刘欣, 李宇展, 胡瑞省, 等). Electrochemistry(电化学), 2004, 10(1): 41.
- [12] LU Guo-qiang, SUN Shi-gang, CHEN Sheng-pei, et al. J. Electroanal. Chem. , 1997, 421: 19.
- [13] LU Guo-qiang, SUN Shi-gang, CAI Li-rong, et al. Langmuir, 2000, 16: 778.
- [14] CHEN Wei, SUN Shi-gang, ZHOU Zhi-you, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 9808.
- [15] SUN Zhen-ya, DU Jian-hua, CHEN He-sheng, et al(孙振亚, 杜建华, 陈和生, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1226.

Investigation of Electrocatalytic Reduction of Oxalic Acid on Pb Electrode through *in situ* FTIR Reflection Spectroscopy

HUANG Tao, CHEN Sheng-pei, ZHOU Zhi-you, SUN Shi-gang*

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract Electrochemical *in situ* Fourier transform infrared reflection spectroscopy was used in the investigation of electrocatalytic reduction of oxalic acid on Pb electrode. The multi-step potential FTIRS and time-resolved FTIRS procedures were used in the present study. The results of MSFTIRS demonstrate that glyoxylic acid could be detected below -0.70 V. The quantity of glyoxylic acid cumulated on Pb electrode surface reaches a maximum at -0.85 V, then it decreases as electrode potential is further decreased. Meanwhile the C—O stretching vibration of $-\text{CH}_2\text{OH}$ group at around 1093 cm^{-1} could be detected at -0.95 V. It was revealed that all the produced glyoxylic acid may be reduced further into glycolic acid at potentials below -1.50 V. Furthermore, none of other new substances could be detected at more negative potentials, which indicated that glycolic acid could not be further reduced. The results of time resolved Fourier transform infrared reflection spectroscopy at -0.75 V indicate that the integrated intensity of the IR band at about 1750 cm^{-1} for the stretching vibration of $\text{C}=\text{O}$ ($-\text{CHO}$) linearly increases with the reaction time. The TRFTIR spectra at -1.60 V show that not only the IR absorption of $\text{C}=\text{O}$ ($\text{HOOC}-\text{CHO}$) stretching is observed, but also that of C—O ($-\text{CH}_2\text{OH}$) stretching at about 1093 cm^{-1} can be seen. The current study demonstrated that electrochemical *in situ* Fourier transform infrared reflection spectroscopy is a powerful tool for the study of electrosynthesis processes, and for the detection of each species involved in the reaction at molecular level. The results are of significance to understand the reaction mechanism of electrocatalytic reduction of oxalic acid.

Keywords Electrochemical *in situ* FTIRS; Oxalic acid; Glyoxylic acid; Glycolic acid

(Received Nov. 9, 2006; accepted Feb. 16, 2007)

* Corresponding author