

文章编号: 1000-5013(2012)03-0280-05

Pb-Zn 多孔电极电还原顺丁烯二酸

王森林, 李彩彩

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 在甲磺酸镀液中电沉积 Pb-Zn 镀层, 采用体积分数为 10% 的 H_2SO_4 腐蚀镀层使锌溶出, 得到 Pb-Zn 多孔电极. 通过线性扫描伏安法和恒电位阶跃实验分析多孔 Pb-Zn 电极的电化学性质, 表明电极对顺丁烯二酸电还原合成丁二酸具有较好的电催化活性. 研究无膜电合成丁二酸, 探讨硫酸浓度、电流密度、初始顺丁烯二酸浓度、温度对电流效率的影响, 得到合适的阴极电解条件, 即在硫酸浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始顺丁烯二酸浓度为 $1.0 \sim 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 反应温度为 $50 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 电流效率超过 88%.

关键词: Pb-Zn 多孔电极; 顺丁烯二酸; 丁二酸; 电还原

中图分类号: O 645.54; TQ 225.152

文献标志码: A

丁二酸(SA)及其酸酐分子中因含有亚甲基而具有许多独特的性能, 是合成各种复杂有机化合物的中间体, 用化学方法和电化学方法都很容易通过顺丁烯二酸合成丁二酸. 许多传统阴极材料都被曾尝试用于电解合成丁二酸, 大多数都有良好的电催化性能^[1-10]. 电合成丁二酸的工业生产中, 铅是主要的阴极材料. 但由于纯铅阴极质地较软, 容易变形, 而且容易产生局部腐蚀, 缩短电极的使用寿命. 因而, 在硫酸介质中电还原顺丁烯二酸制备丁二酸有必要选择适宜的阴极材料. 铅合金具有较好的综合性能^[1], 李春丽^[11], 李则林等^[12]在柠檬酸镀液电沉积得到 Pb-Zn 镀层. 然而, Pb-Zn 电极作为阴极电极材料电合成丁二酸至今未有报道. 多孔电极与平板电极相比, 具有很高的反应表面, 有利于化学反应的进行, 因而得到了广泛的研究^[13]. 本文通过电沉积得到 Pb-Zn 镀层, 利用 H_2SO_4 将 Zn 溶出后, 得到多孔 Pb-Zn 镀层, 并表征了电极的结构、电化学特性, 以及电化学合成丁二酸的工艺条件.

1 实验部分

1.1 镀液和电解液

1) Pb-Zn 电沉积镀液. $0.060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PbCO}_3$, $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $80 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 质量分数 70% 的甲磺酸. 2) 基础电解液. $0.090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA-2Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $0.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 明胶, $0.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨基乙酸.

1.2 主要仪器

S-3500 型扫描电子显微镜(日本 Hitach 公司), INCA 型 X 射线能谱仪(英国牛津公司), D/max-rc 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司), CHI660D 型电化学工作站(上海辰华公司).

1.3 多孔 Pb-Zn 电极的制备

采用电沉积方法获得 Pb-Zn 镀层. 以铅板为阳极(规格: $7.0 \text{ cm} \times 3.5 \text{ cm} \times 0.7 \text{ cm}$), 在室温下进行电镀, 控制阴极电流密度 i 为 $10 \sim 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 镀液的 pH 值为 5.4, 用质量分数 10% 的 NaOH 水溶液和体积分数 10% 的甲磺酸调节镀液的 pH 值. Pb-Zn 合金镀层经体积分数 10% 的硫酸浸泡, 将 Zn 从镀层中溶出, 可得到多孔 Pb-Zn 镀层.

1.4 测试方法

1) 用 INCA 型 X 射线能谱仪进行镀层组成分析, 所用基体为 $1.2 \text{ cm} \times 0.8 \text{ cm} \times 0.1 \text{ cm}$ 的紫铜片,

收稿日期: 2011-11-19

通信作者: 王森林(1962-), 男, 教授, 主要从事电化学与新型金属功能材料的研究. E-mail: slwang@hqu.edu.cn.

沉积时间约为 10 min.

2) X 射线衍射(XRD)实验在 D/max-rc 型转靶 X 射线衍射仪上进行,扫描速率 $6^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, Cu 的 $K\alpha$ 射线,所用基体为 $1.7 \text{ cm} \times 1.7 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$ 黄铜片,沉积时间约 1.5 h.

3) 电化学性能测试采用 CHI660D 型电化学工作站,参考文献[13]方法进行. 在三电极体系中,以多孔 1.0 cm^2 的 Pb-Zn 电极和纯 Pb 电极为工作电极, 6.0 cm^2 的 Pt 电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电解液为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 顺丁烯二酸 + $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,温度为 40°C .

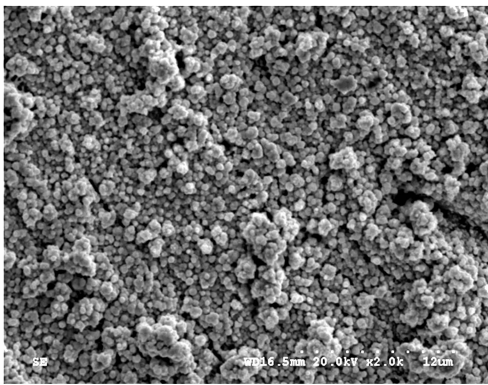
1.5 电还原顺丁烯二酸

电还原顺丁烯二酸采用 $1.7 \text{ cm} \times 1.7 \text{ cm}$ 的多孔 Pb-Zn 电极为阴极,面积为 $2.0 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$ 的钛电极为阳极,电解液为 100 mL 顺丁烯二酸 + H_2SO_4 溶液. 在不同的条件下采用无膜法进行恒电流电解,电解结束后将阴极电解液冷却,经结晶可分离得到产物丁二酸,测定其熔点并计算电流效率.

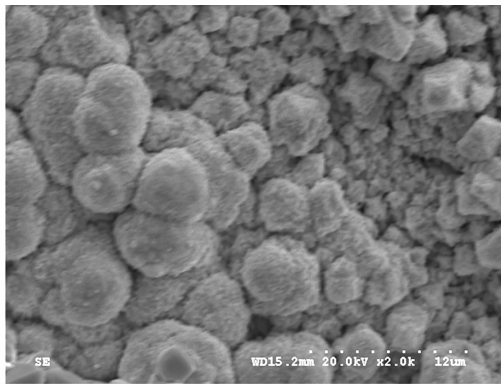
2 结果与讨论

2.1 多孔 Pb-Zn 电极的表面形貌和结构

在镀液 pH 值为 5.4 和阴极电流密度为 $16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时所得 Pb-Zn 镀层的表面形貌,以及 Pb-Zn 镀层用体积分数为 10% 的 H_2SO_4 腐蚀后相应的表面形貌图,分别如图 1(a), (b) 所示. 从图 1(a) 可知: 未腐蚀前的镀层均匀、致密.



(a) 腐蚀前



(b) 腐蚀后

图 1 Pb-Zn 镀层的 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of the Pb-Zn

在镀液 pH 值为 5.4 和阴极电流密度为 $16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时所得 Pb-Zn 镀层的表面形貌,以及 Pb-Zn 镀层用体积分数为 10% 的 H_2SO_4 腐蚀后相应相应的 XRD 谱图,如图 2 中谱图 a, b 所示. 图 2 中谱图 a 只出现了 Pb 的面心立方结构(F_{m3m})和 Zn 的密集六方结构($P_63_{/mmc}$)的衍射峰,表明 Pb-Zn 镀层是由 Pb 和 Zn 的混合物组成. 图 2 中谱图 b 表明: 腐蚀后镀层中 Pb 各晶面衍射峰强度下降, Zn 的各晶面衍射峰几乎消失,说明镀层中的 Zn 大部分从镀层溶出. 由 X 射线能谱分析(EDS)表明: 腐蚀前后镀层中的 Zn 摩尔分数从 30% 下降到 5.6%.

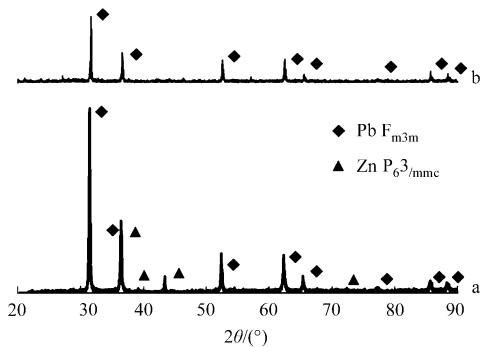


图 2 Pb-Zn 镀层的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the Pb-Zn

2.2 多孔 Pb-Zn 电极的电催化性能

2.2.1 阴极极化行为分析 图 3 为多孔 Pb-Zn 电极上的阴极极化曲线. 图 3 中: 曲线 a, b 分别为多孔 Pb-Zn 电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 顺丁烯二酸 + $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液和空白镀液 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的阴极极化行为; 扫描速率均为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 无膜法电还原顺丁烯二酸阴极主反应为 $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}+2\text{H}^{+}+2\text{e}^{-}\rightarrow\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,

主要副反应为析氢反应,即



由于析氢副反应的竞争,引起生成丁二酸的电流效率下降.

通过比较可以看出:图 3 中曲线 a 相对于曲线 b 在 -0.360 V (vs. SCE, 以下相同)开始起峰,且峰电流较高,峰电位为 -0.528 V ,说明多孔 Pb-Zn 电极在较低的阴极电位下即能对顺丁烯二酸的还原具有电催化活性,且活性较高;而空白溶液在整个电位扫描范围的还原电流很小,表明析氢副反应几乎没有发生.

2.2.2 小幅度恒电位阶跃实验分析 由于电极反应是在与电解液直接接触的电极表面上进行,因此电化学比表面积大小对电极反应具有重要的影响. 通过测定 Pb 电极和多孔 Pb-Zn 电极在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的小幅度恒电位阶跃^[13]行为,求得两种电极的电化学表面积. 在测试过程中,分别将 Pb 电极和多孔 Pb-Zn 电极在平衡电位下极化 5 min,然后使电极电位阶跃至 $\Delta\varphi = -0.01\text{ V}$,阶跃持续时间为 10 s,结果如图 4 所示.

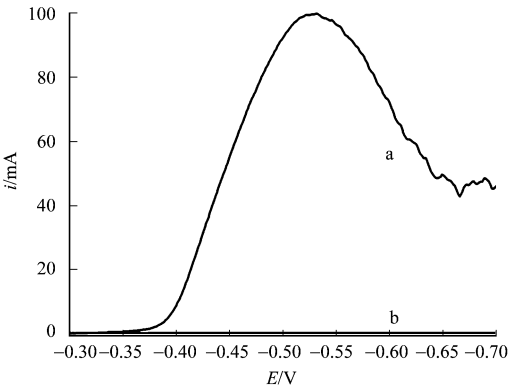


图 3 多孔 Pb-Zn 电极上的阴极极化曲线
Fig. 3 Cathodic polarization curves of the Pb-Zn porous electrode

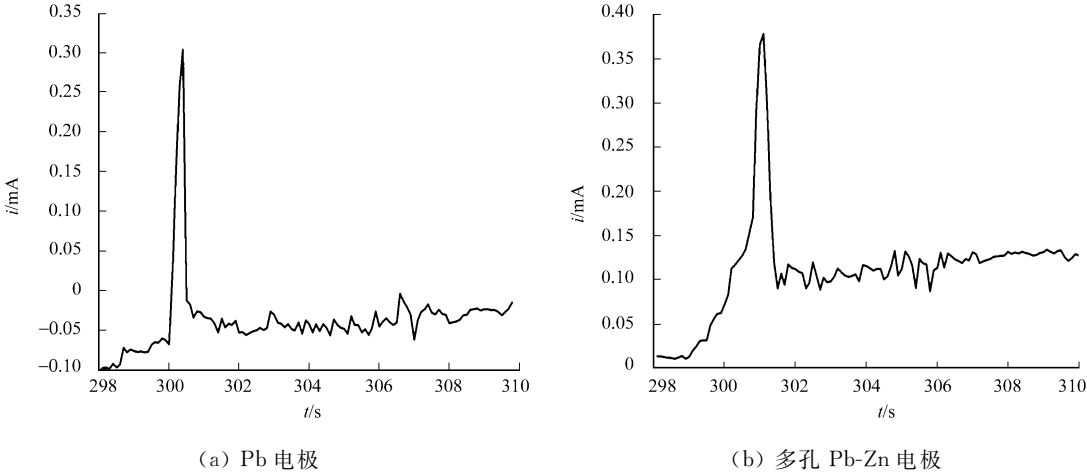


图 4 小幅度恒电位阶跃曲线
Fig. 4 Step curve of small amplitude constant potential

根据电极表面的电量计算式 $Q = \int i dt$ 和电极双电层电容计算式 $C = \int Q/\Delta\varphi$,可以求得 Pb 电极和多孔 Pb-Zn 电极上的双电层电容分别为 32.2 和 52.4 μF . 其中: Q 为电极表面的电量; i 为电位阶跃后响应电流; t 为电位阶跃时间; C 为电极双电层电容; $\Delta\varphi$ 为阶跃电位.

以纯汞的光滑表面作为基准,其单位面积上的微分电容 C^* 为 $20\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. 由电化学面积计算式 $S = C_d/C^*$ (其中 C_d 为双电层电容),求得 Pb 电极和多孔 Pb-Zn 电极的电化学面积分别为 1.61 和 2.62 cm^2 ,表明多孔 Pb-Zn 电极比 Pb 电极具有更高的比电化学面积. 即较大的电化学面积有利于降低电极的极化、电子的转移和顺丁烯二酸的电催化还原.

2.3 电合成丁二酸的工艺条件

2.3.1 电流密度对电流效率的影响 在反应温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、初始顺丁烯二酸的浓度为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硫酸浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 情况下,考察电流密度(ρ)对电流效率(η)的影响,结果如表 1 所示.

表 1 电流密度对电流效率的影响

Tab. 1 Effect of current density on current efficiency					
$\rho/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	40	60	80	100	120
$\eta/\%$	87.0	187.3	87.6	88.2	87.7

电流密度对电流效率的影响比较复杂,一般来说,增大电流密度,过电位较高的反应电流密度增大

程度较大,过电位较小的反应电流密度增加的程度较小. 随着电流密度增加,析氢副反应加剧,电流效率呈下降趋势. 研究发现,阴极电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 为宜.

2.3.2 硫酸浓度对电流效率的影响 在反应温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、初始顺丁烯二酸的浓度为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 情况下,考察硫酸浓度($C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$)对电流效率(η)的影响,结果如表 2 所示.

从溶液微观结构看,硫酸浓度增大,顺丁烯二酸周围的 H^{+} 及 HSO_4^{-} 数量增加,这些离子的包裹使顺丁烯二酸传递至电极表面的阻力增加,导致阴极表面的反应层中顺丁烯二酸根减少,更多 H^{+} 参加放电反应(析氢反应),结果是阴极电流效率降低. 较低的酸度对阴极电流效率有利,但并非酸度越低越好. 若电解质的酸度偏小导致提供 H^{+} 的太少无法满足还原反应所需的,使电解速度变慢,因此必须维持适当的酸度. 研究结果表明:随着硫酸浓度上升,电流效率逐渐减小,但硫酸浓度不可过低,否则将无法满足不同阴极所需的 H^{+} ,造成槽电压过高. 硫酸的适宜浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,若溶液中硫酸浓度大于 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,会导致 H^{+} 浓度太高,析氢副反应加剧,电流效率下降.

表 2 硫酸浓度对电流效率的影响
Tab. 2 Effect of sulphuric acid concentration on current efficiency

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
$\eta/\%$	86.0	87.2	89.7	88.9	88.0

2.3.3 顺丁烯二酸浓度对电流效率的影响 在反应温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、硫酸浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 情况下,考察初始顺丁烯二酸浓度(C_0)对电流效率(η)的影响,结果如表 3 所示.

原料浓度对电流效率有较大的影响. 从表 3 可知:随着顺丁烯二酸浓度的上升,溶液粘度增大,传质变的困难,使电流效率逐渐减小;但原料浓度不能过低,否则不利于主反应(析氢副反应加剧). 实验结果表明:初始顺丁烯二酸的浓度在 $1.0\sim 1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为最宜.

表 3 原料浓度对电流效率的影响
Tab. 3 Effect of initial cis-butenedioic acid concentration on current efficiency

$C_0/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5	1.0	1.5	2.0
$\eta/\%$	84.2	88.5	89.7	85.9

2.3.4 温度对电流效率的影响 在电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、原料初始浓度为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硫酸浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 情况下,考察反应温度(θ)对电流密度(η)的影响,结果如表 4 所示.

电化学反应是在双电层或在电极表面发生,温度对电化学反应显示了特别的效果. 温度对反应物和生成物的吸附速度、吸附平衡、扩散速度都有影响,温度每上升 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$,活性物质扩散速度增加 2% . 电流依赖于活性物的扩散速度,主要是电解液粘度降低、气泡易于上升引起湍动. 因此,温度升高可以提高电流效率;但温度过高对反应设备有不良影响. 因此,温度应保持在一定范围内,通过实验分析得到合适的温度为 $50\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

表 4 温度对电流效率的影响
Tab. 4 Effect of temperature on current efficiency

$\theta/^{\circ}\text{C}$	40	45	50	55	60	65
$\eta/\%$	88.2	88.4	88.9	89.3	89.7	88.4

3 结论

1) 通过扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)实验表明:甲磺酸镀液中电沉积得到 Pb-Zn 镀层是由铅($\text{F}_{\text{m}3\text{m}}$)和锌($\text{P}_{63/\text{mmc}}$)的混合物组成. 用体积分数为 10% 的 H_2SO_4 腐蚀后,镀层中 Zn 溶出,形成了多孔 Pb-Zn 镀层.

2) 通过阴极极化曲线表明:多孔 Pb-Zn 电极对顺丁烯二酸的电还原具有很好的电催化活性. 由小幅度恒电位阶跃求得多孔 Pb-Zn 电极的电化学比表面积为 2.62 cm^2 ,该多孔 Pb-Zn 电极比纯 Pb 电极有较大的比表面积.

3) 实验结果表明:合适的阴极电解条件为硫酸浓度 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始顺丁烯二酸浓度 $1.0\sim 1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、反应温度为 $50\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$,在该条件下电合成丁二酸的电流效率超

过 88%.

参考文献:

- [1] 沈海平,赵蜂鸣,徐颖花,等. 电解合成丁二酸的研究进展[J]. 化工进展,2009,28(1):86-91.
- [2] 顾家山,楮道葆,周幸福,等. 纳米 TiO_2 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.
- [3] 万新军,陈声培,黄桃,等. 单室无隔膜电解槽中恒电流电解合成丁二酸的研究[J]. 厦门大学学报:自然科学版,2005,44(11):63-66.
- [4] 陈声培,楼乔奇,陈燕鑫,等. $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 中马来酸在 Pt 上的电化学还原和原位红外光谱[J]. 化工学报,2008,59(增刊 1):25-29.
- [5] 邵恒,甘永平,黄辉,等. 顺、反丁烯二酸在铅电极上的电还原特性[J]. 物理化学学报,2008,24(7):1264-1270.
- [6] MUZUMDAR A V,SAWANT S B, PANGARKAR V G. Reduction of maleic acid to succinic acid on titanium cathode[J]. Organic Process Research & Development,2004,8(4):685-688.
- [7] PALESKA I,PRUSZKOWSKA-DRACHAL R,KOTOWSKI J, et al. Electrochemical behavior of lead alloys in sulfuric and phosphoric acid solutions[J]. Journal of Power Sources,2003,113(2):308-317.
- [8] VAGHELA S S, RAMACHANDRAIAH G, GHOSH P K, et al. Electrolytic synthesis of succinic acid in a flow reactor with solid polymer electrolyte membrane[J]. Journal of Applied Electrochemistry,2002,32(11):1189-1192.
- [9] ZHOU Xing-fu, CHU Dao-bao, LIN Chang-jian. Anodic dissolution of spongy titanium in ethanol solution for preparation of nanosized TiO_2 powder[J]. Electrochimica Acta,2002,47(17):2769.
- [10] 顾家山,何心伟,楮道葆. 纳米 TiO_2 膜阴极电催化合成丁二酸的研究[J]. 安徽师范大学学报:自然科学版,2005,28(30):298-301.
- [11] 李春丽. 无膜法电化学合成丁二酸的研究[J]. 青海大学学报:自然科学版:2000,18(6):17-22.
- [12] 李则林,蔡加勤,周少民. 铅锌合金电沉积层的组成结构和形态[J]. 材料保护,1995,11(28):9-10.
- [13] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京:北京航空学院出版社,1987:121-128.

Electrocatalytic Reduction of Butanedioic Acid on the Porous Pb-Zn Electrode

WANG Sen-lin, LI Cai-cai

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The Pb-Zn coating was electro-plated from methyisulfonic acid bath. Then, the coating was corroded by volume fraction 10% H_2SO_4 solution to dissolve zinc. Thus, the Pb-Zn porous electrode was prepared. Electrochemical performance of the Pb-Zn porous electrode was investigated by linear sweep voltammetry and constant potential step experiments. The obtained results show that the Pb-Zn porous electrode has an excellent electrocatalytic activity for reduction of cis-butenedioic acid to succinic acid. The electrochemical synthesis of succinic-acid technique with non-membrane cell was studied. The influence of sulphuric acid concentration, current density, initial cis-butenedioic concentration and temperature to current efficiency were discussed and the available eletrolysis conditions were obtained. The current efficiency is over 88% under the condition of $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution, $1.0 \sim 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ cis-butenedioic acid, temperature $50 \sim 60^\circ\text{C}$ and the cathodic current density $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Keywords: Pb-Zn porous electrode; cis-butenedioic acid; succinic acid; electro-reduction

(责任编辑:黄晓楠 英文审校:熊兴泉)