

## 固体聚合物电解质在肉桂醇电解氧化中的应用(II) ——后续化学反应在电催化反应中的地位及其影响因素

陈震

(福建师范大学实验中心, 福州市 350007)

**摘要** 对影响肉桂醇电极氧化的各种因素作了进一步的讨论。实验结果表明固体聚合物电解质内水的含量、pH 以及浸入离子交换膜中的二价锰离子的浓度均对该电极反应的电位以及后续化学反应的速度有很大的影响, 在较高的温度下反应时, 有利于提高生成肉桂醛的电流效率。

**关键词:** SPE技术 阳离子交换膜 固体聚合物电解质 肉桂醇

在本研究之论文(I)中已对 SPE 在肉桂醇电解氧化中的应用作了初步的介绍<sup>[1]</sup>。以二价锰离子为中间态粒子置换膜中的对离子  $H^+$  后, 该电催化反应的选择性提高, 肉桂醛生成的电流效率大于80%。

本研究选用Nafion 417为离子交换膜, Nafion膜是由疏水的骨架部分和亲水的磺酸基部分组成的, 为强酸性的离子交换膜<sup>[2-4]</sup>。该离子膜浸入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸锰水溶液中后, 膜中98%以上的对离子, 即氢离子将为锰离子所置换, 酸性减弱, 但随着电解的进行, 膜中氢离子的数量增加, 电解生成的氢离子一方面起着离子导电作用, 一方面增加了膜的酸性, 这样膜中除了 $-(CF_2)_n-$ 骨架、磺酸基外, 还有二价锰离子(电解氧化后在电极上生成二氧化锰)、氢离子和水, 因此有必要重新研究这些离子和分子对后续化学反应速度的影响。

### 1 实验

有关电化学实验的部分与论文(I)中所述相同。化学反应在烧瓶中进行, 用水浴控制反应温度。使用三井金属矿业会社生产的电解二氧化锰(EMD), 反应在含有一定量的硫酸和水的有机溶剂中进行。电解二氧化锰的重金属含量(以Pb计)小于0.02%。由于在四氢呋喃(THF)溶剂中肉桂醇与二氧化锰的反应速度较快, 为了便于进行实验结果的讨论, 大部分的实验是在丙酮溶剂中进行的。即在搅拌下, 将0.2g肉桂醇与过量的EMD反应, 溶剂量50ml。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 反应体系中含水量和硫酸浓度对肉桂醛得率的影响

与一般的非水体系中的有机反应不同, 由于离子交换膜中含有水, 因此有必要研究水在

该反应中的作用.图 1 为反应体系中含水量对肉桂醇转化率的影响.从图中可以看出,随着含水量的增加,反应的速度明显地减慢,肉桂醛的得率在50%左右,肉桂酸的得率随反应时间的增长而增加.肉桂醛的得率在经过最高值后,随着反应时间的增长开始下降,这表明生成的肉桂醛可被进一步氧化为肉桂酸.

图 2 为反应体系中不同的硫酸浓度下肉桂醛和肉桂酸的得率.从图中可以看出,酸度的增大有利于反应速度的提高.肉桂醛的最高得率不变,约为50%.

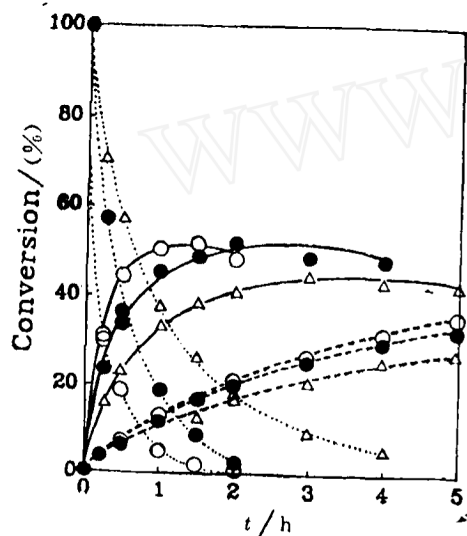


图 1 含水量对肉桂醇转化率的影响  
Fig.1 Influence of water content on the oxidation of cinnamyl alcohol by  $MnO_2$  at 22°C  
(.....), remaining alcohol, (—), cinnamaldehyde formation, (---), cinnamic acid formation, water content, ○·4%, ●·6%, △·8%

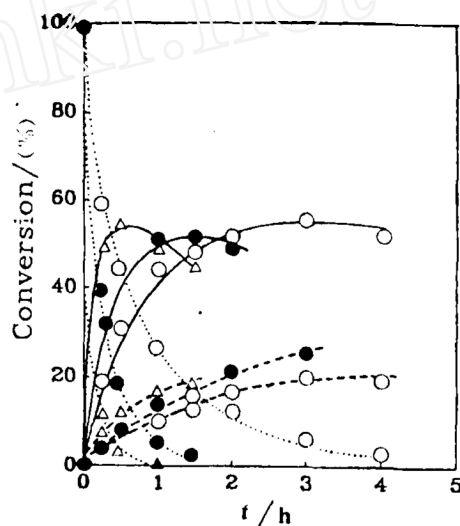
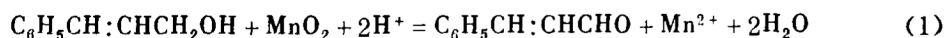


图 2 酸度对肉桂醇转化率的影响  
Fig.2 Dependencies of conversion on sulfuric acid concentration in acetone containing 4% of water by  $MnO_2$  at 22°C  
(.....), remaining alcohol, (—), cinnamaldehyde formation, (---), cinnamic acid formation.  $H_2SO_4/mol \cdot L^{-1}$  △·0.65, ●·0.43, ○·0.22

由此可见,反应体系中水的存在对反应的进程起着阻滞作用,而酸度的增加却有利于反应的进行.图 3 中的△线,酸的浓度最大 ( $0.54 mol \cdot L^{-1}$ ),却因为水的含量最多 (10%) 而反应速度最低.

## 2.2 温度的影响与化学反应的活化能

$MnO_2$  的氧化活性随着温度的提高而增大,因此在较高的温度下反应时,反应的速度增大,但生成的酸的量也随之增加,如图 4 所示.若所用的  $MnO_2$  和酸为大过量时,可将化学反应:



当作一级反应来研究.则有反应速度  $-dc/dt = kc$ ,  $\ln c/c_0 = -kt$  ( $c$  为肉桂醇的浓度,  $c_0$  为其初始浓度,  $t$  为反应时间),以  $t$  对  $\ln c$  作图可求得反应速度常数  $k$  (图 5),进而从  $k = A \exp(-\Delta E/RT)$  式 (图 6) 求得该化学反应的活化能为  $50.6 kJ \cdot mol^{-1}$ .关根太郎先生曾用旋转圆盘电极求得二价锰在电极上氧化为二氧化锰时的电化学反应的活化能为  $38.9 kJ \cdot mol^{-1}$  [5].由此可见,与电化学反应步骤相比,后续化学反应是慢步骤.因此提高后续化学

反应的速度对提高该电催化反应的效率是很重要的。

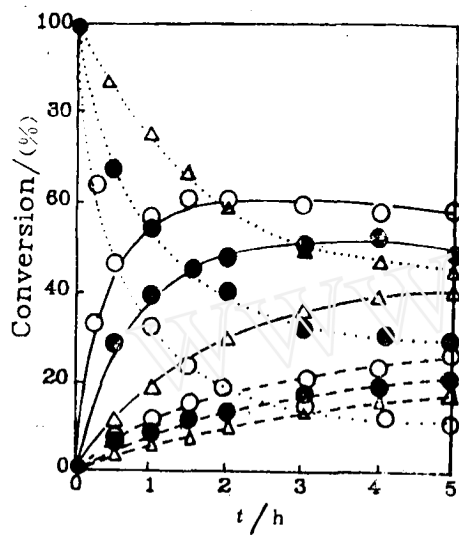


图3 肉桂醇在不同酸度和含水量的丙酮溶液中的转化率  
Fig.3 Dependence of conversion on reaction times in acetone-sulfuric acid aqueous solution at 40°C

○:  $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , 2%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
●:  $0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , 6%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
△:  $0.54 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$

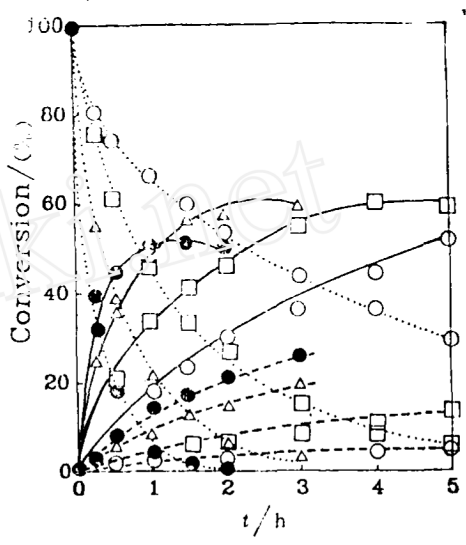


图4 温度对肉桂醇转化率的影响  
Fig.4 Influence of temperature on conversion in acetone containing 4% water and  $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  by  $\text{MnO}_2$   
(.....): remaining alcohol, (—): cinnamaldehyde formation, (----): cinnamic acid formation

Temperature/°C: ○:10, □:20, △:30, ●:40

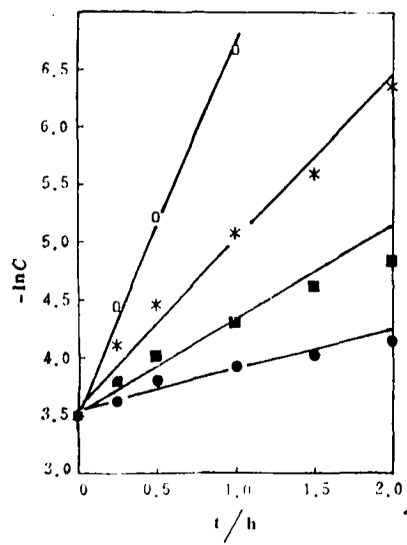


图5  $-\ln C \sim t$  曲线  
Fig.5 The  $-\ln C \sim t$  curves in acetone solution ( $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , 4%  $\text{H}_2\text{O}$ ) under various temperature (°C): ●:10, □:20, \* :30, ○:40

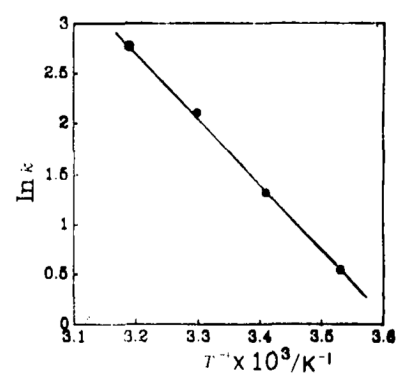
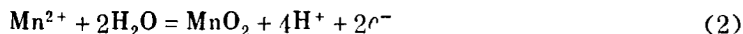


图6  $\ln k \sim T^{-1}$  曲线  
Fig.6 The  $\ln k \sim T^{-1}$  curve in acetone solution ( $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , 4%  $\text{H}_2\text{O}$ )

## 2.3 酸度、水、温度对肉桂醇在Mn, Pt-Nafion电极上氧化的影响

对于电极反应



其电极电位可用下式来表示

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_2} (a_{\text{H}^+})^4}{a_{\text{Mn}^{2+}} (a_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (3)$$

由此可见, Nafion离子交换膜中含有的水、氢离子和二价锰的浓度, 以及温度对二氧化锰析出的电极电位有极大的影响。

图7为不同温度下电解时稳态极化曲线的变化。随着温度的提高, 电极电位下降。恒电流 ( $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 电解时电极电位随时间的变化也表现出相同的倾向, 如图8所示。在  $20^\circ\text{C}$  下电解时 (曲线a), 电极电位高达  $2\text{V}$  以上, 电极反应主要表现为水的分解反应, 此时生成肉桂醛的电流效率较低是可以预见得到的。随着电解温度的提高, 电解时的电极电位下降, 温度上升到  $45^\circ\text{C}$  时, 初始电极电位下降到  $1\text{V}$  以下, 可以预见, 此时生成肉桂醛的电流效率将会有明显地上升。电解产物的分析结果如图9所示, 在  $45^\circ\text{C}$ , 电解电流密度小于  $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下电解时, 生成肉桂醛的电流效率可高达  $95\%$  以上, 生成肉桂酸的电流效率却几乎不变, 这一结果与图1、2、3、4所示的化学反应时的结果不同, 其原因可能是因为在电极上氧化生

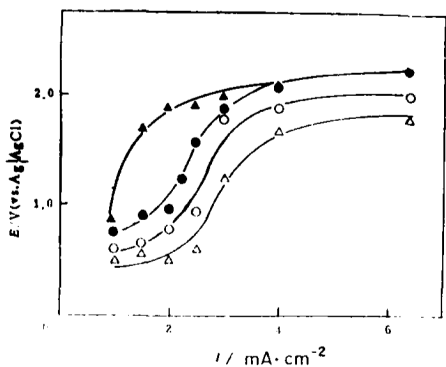


图7 不同温度下的  $i \sim V$  稳态工作曲线  
Fig.7 Steady state polarization curves  
W.E. Mn, Pt-Nafion 417 (●, ○, △), Pt-Nafion 417 (▲)  
Anolyte 50% cinnamyl alcohol + THF  
Catholyte  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$   
Temperature,  $20^\circ\text{C}$  (▲, ●),  $35^\circ\text{C}$  (○),  $45^\circ\text{C}$  (△)

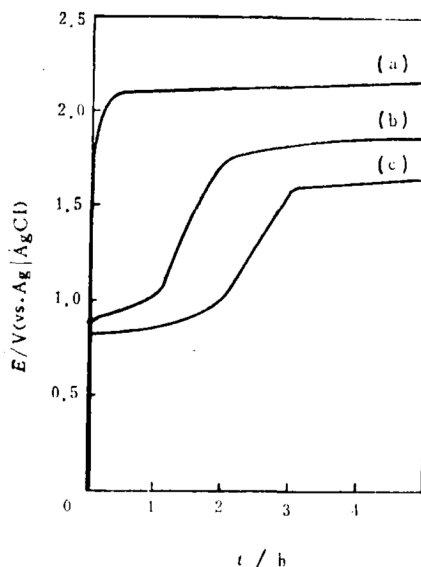


图8 不同温度下恒电流电解时电位随时间的变化  
Fig.8 Potential changes during constant current electrolysis  
W.E. Mn, Pt-Nafion 417  
Anolyte 50% cinnamyl alcohol + THF  
Catholyte  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$   
Current density,  $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$   
Temperature  $20^\circ\text{C}$  (a),  $35^\circ\text{C}$  (b),  $45^\circ\text{C}$  (c)

成的肉桂醛及时离开电极，脱离了与二氧化锰进一步接触的缘故，而在化学反应体系中，反应是在搅拌下进行的，因此生成的肉桂醛与氧化剂二氧化锰进一步接触生成肉桂酸是不可避免的。

### 3 结论

本论文对影响肉桂醇电极氧化的各种因素作了进一步地讨论。实验结果指出固体聚合物电解质内水的含量，pH 以及浸入离子交换膜中的二价锰离子的浓度均对该电极反应电位，以及后续化学反应的速度有很大的影响，在较高的温度下反应时，有利于电流效率的提高。与电化学反应相比，后续化学反应是慢步骤，影响后续化学反应的因素很多，本论文仅对水的含量、温度以及酸浓度等的影响进行讨论，此外反应体系中溶剂的影响也是不容忽视的。有关溶剂的影响留待下一篇论文作专门讨论。

鸣谢 本论文承日本国京都大学工学部工业化学教室竹原善一郎教授开题与指导，在实验中小久见善八付教授给予许多的方便与帮助，并提供了许多有益的意见，作者在此表示深深地感谢。

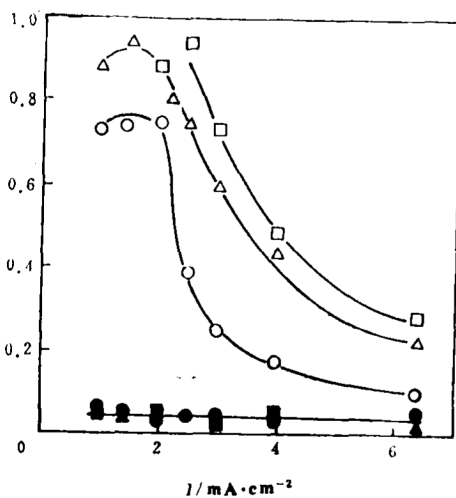


图9 不同温度下电解生成肉桂醛和肉桂酸的电流效率 $f$

Fig.9 Current efficiency of cinnamaldehyde (white) and cinnamic acid (black) production  
 W.E. : Mn, Pt-Nafion 417.  
 Anolyte : 50% cinnamyl alcohol+THF.  
 Catholyte :  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ .  
 Temperature:  $20^\circ\text{C}$  (○ ●),  $35^\circ\text{C}$  (△ ▲),  $45^\circ\text{C}$  (□ ■).

### 参 考 文 献

- 1 陈震. 物理化学学报, 1993, 9(2), 181
- 2 Gierke T D, Hsu W Y. "Perfluorinated Ionomer Membrane", ACS Symposium Series No. 180, Washington DC, 1982, Chap. 13
- 3 Yeager H L, Steck A. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128:1880
- 4 Martin C R, Freiser H. *Anal. Chem.*, 1981, 53:902
- 5 Sugimori M, Sekine T. *Denki Kagaku*, 1969, 37:63

# APPLICATION OF SOLID POLYMER ELECTROLYTE IN ELECTROOXIDATION OF CINNAMYL ALCOHOL (II)

— Influence of Follow-up Reaction on Electro-catalytic Reaction

Chen Zhen

(Center of experiment, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

## ABSTRACT

The electrochemical oxidation of cinnamyl alcohol proceeds via consecutive reaction, the follow-up reaction is important in the mediatory systems. The reaction rate decreased with an increase in water content. An increase in acid concentration also accelerates the reaction rate. As expected, the increase of reaction temperature shows an enhancement of the reaction rate for aldehyde and acid formation simultaneously.

**Keywords:** SPE (Solid Polymer Electrolyte) technology, Cation exchange membrane, Solid polymer electrolyte, Cinnamyl alcohol

---

## 《化学进展》简介

《化学进展》是中国科学院数理化学局和中国科学院文献情报中心共同主办,以刊登化学、化工领域战略情报调研报告为主,内部发行的学术性期刊(半年刊),可供该领域科研、教学、管理和情报人员阅读。该刊自1989年创办以来,曾出版过“新材料”、“催化化工”、“生命科学中的化学问题”、“有机合成”等专辑及一些综合辑。每册现刊工本费25元(含邮资),全年50元。预订1993年现刊请与中科院文献情报中心出版部发行组联系。地址:北京市王府井大街27号,邮编100710,电话:556180。该刊尚存1991年和1992年少数过刊(第5~8期),欲补订过刊请与中科院文献情报中心《化学进展》编辑部联系。地址:北京市中关村科学院南路8号,邮编100080,电话:2562547。