

间接电氧化法合成甘油醛

万新军* 宋明友 吴 蓉
(巢湖学院化学系 巢湖 238000)

褚道葆
(安徽师范大学化学与材料科学学院 芜湖)

摘 要 通过电化学合成前驱体和溶胶-凝胶法在 Ti 表面修饰一层纳米 TiO₂膜,在纳米 TiO₂膜上电沉积分散的 Pt 微粒制成钛基纳米 TiO₂-Pt(Ti/nano-TiO₂-Pt)修饰电极。采用循环伏安法、间接电氧化法研究了纳米 TiO₂-Pt 修饰电极的电催化活性以及 Mn³⁺/Mn²⁺ 媒质氧化甘油为甘油醛的过程。结果表明,纳米 TiO₂-Pt 修饰电极对 Mn²⁺ 的电氧化具有高催化活性,电流效率可达 90% 以上,非均相电解得到的 Mn³⁺ 可一步氧化甘油为甘油醛,收率为 91%。

关键词 甘油醛,间接电氧化合成,钛基纳米 TiO₂-Pt 电极

中图分类号: O646.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)06-0578-04

生物资源的利用和开发已成为当前“绿色化学”研究的热点^[1-3]。采用电化学方法进一步把生物资源转换为更加有用的化学、生物产品,具有过程简单、选择性高、反应条件温和、节约能源和无公害等优点^[4,5],其应用前景十分广阔。甘油醛(glyceraldehyde, GLY)又名丙糖 GLY 在丙糖激酶的作用下磷酸化,可得到 3-磷酸甘油醛。后者又可被磷酸甘油醛脱氢酶催化生成 1,3-二磷酸甘油醛磷酸。甘油醛的制备方法文献中已有报道,但探求高效率、低成本、对环境友好的新制备方法仍然是当前研究的重要目标^[6]。甘油可用电解生成的 Mn³⁺ 氧化为甘油醛。但由于电极催化、电流效率下降等问题,至今未能实现工业化生产。本文研究了一种具有高催化活性的钛基纳米 TiO₂-Pt(Ti/nano-TiO₂-Pt)修饰电极,非均相电解氧化 Mn²⁺ 为 Mn³⁺,通过 Mn³⁺ 媒质一步氧化甘油为甘油醛。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯,电解液用二次蒸馏水配制。电化学测量和电解实验使用 CHI660A 电化学工作站(美国 CHI 仪器公司)和 8511A、8511B 型恒电位仪(延边永恒电化学仪器厂)。Waters HPLC 246-E 高效液相色谱仪,Water Super-pak TM1(7.8 mm×300 mm 糖柱),流动相为高纯水,流速 0.6 mol/min,进样量 10 μL,RI 检测器。使用 Models-520(Hitachi, Japan)扫描电子显微镜观察 TiO₂ 膜电极的表面形貌。使用 Rigaku Dmax-2400(Hitachi, Japan)X 射线衍射仪(Cu Kα 辐射)进行纳米膜的晶相结构分析,电压 40 kV,电流 30 mA。

1.2 纳米 TiO₂-Pt 修饰电极的制备

纳米 TiO₂膜电极的制备方法同文献[7~9]。然后在 0.5 mol/L H₂PtCl₆溶液中以 Ti/nano-TiO₂为工作电极, Pt 片电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,控制电位-0.05 V 条件下电沉积 Pt 微粒分散在纳米 TiO₂膜基体上,从而制成 Ti/nano-TiO₂-Pt 修饰电极。

1.3 循环伏安及间接电氧化实验

循环伏安研究采用三电极体系, Ti/nano-TiO₂-Pt 电极(表观面积 0.02 cm²)为工作电极, Pt 片电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。循环伏安测量的电解液为 2.5 mol/L MnSO₄+3.0 mol/L H₂SO₄溶液以及 2.5 mol/L MnSO₄+3.0 mol/L H₂SO₄+0.25 mol/L CH₂OHCHOHCH₂OH 溶液。Mn²⁺的电解氧化在 2.5 mol/L MnSO₄+3.0 mol/L H₂SO₄的“泥浆状”(slurry)电解液中进行,以 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极为阳极(面积 10 cm²), Ti 电极为阴极,电解槽为 H 型隔膜玻璃电解槽,磁力搅拌。化

2002-12-05 收稿, 2003-04-02 修回

安徽省教育厅自然科学基金(2001kj179)资助项目

通讯联系人: 万新军, 男, 1965 年生, 副教授; E-mail: xinjunwan@163.com; 研究方向: 有机电化学

学氧化反应采用槽外式,在玻璃反应器中进行,温度为室温,产物分析采用 HPLC 方法。

2 结果与讨论

2.1 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极的表征

图 1a 为在 473 K 温度下煅烧 0.5 h 后的纳米 TiO₂膜的 XRD 谱图,可以看出,其晶型尚不完整;图 1b 为在 723 K 温度下煅烧 0.5 h 后的纳米 TiO₂膜的 XRD 谱图,其晶型结构主要为锐钛矿型,根据 Scherrer 公式($D = k\lambda / \beta \cos \theta$) 计算^[10],晶粒约 30 nm。图 2 为纳米 TiO₂-Pt 膜的 SEM 照片。由图可见, Pt 微粒均匀分散在 TiO₂多孔膜的表面或内部,颗粒直径小于 100 nm。由于纳米 TiO₂-Pt 膜具有高度耐腐蚀性,所以 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极在强酸性溶液中十分稳定,可以长期使用。

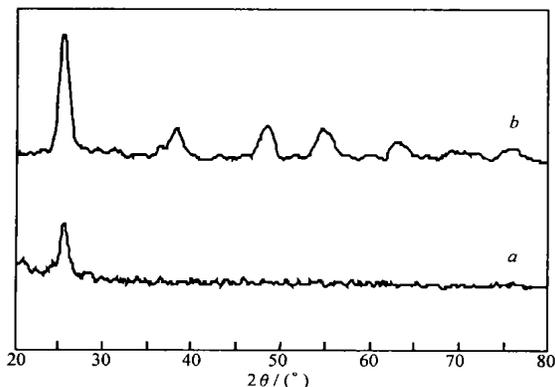


图 1 纳米 TiO₂膜在不同温度煅烧后的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the nanocrystalline TiO₂ film calcined at different temperature
a. 473 K, 0.5 h; b. 723 K, 0.5 h

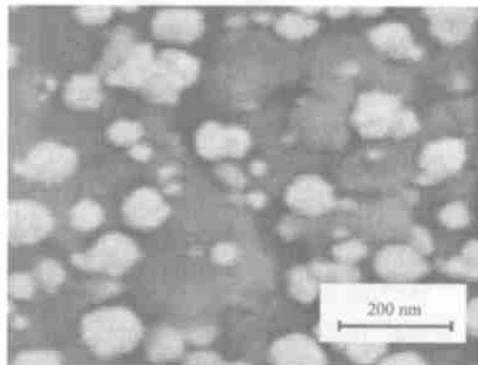


图 2 纳米 TiO₂-Pt 电极的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of the nanocrystalline TiO₂-Pt electrode

2.2 循环伏安实验

图 3a 给出 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极在 2.5 mol/L MnSO₄+3.0 mol/L H₂SO₄电解液中的循环伏安曲线。图中可见, Mn³⁺/Mn²⁺电对的氧化还原峰十分明显, Mn²⁺的氧化峰电位 E_{pa} 为 1.36 V, 与 Ti/Pt 电极及纯 Pt 电极相比负移约 50~100 mV, 峰电流也有所提高^[11], 而氧的析出电位在 1.55 V 以后。这些结果表明, Ti/nano-TiO₂-Pt 电极对 Mn²⁺的氧化具有很高的催化活性, 而对氧析出反应则有高过电位。这可能是由于 Pt 微粒在纳米 TiO₂多孔膜上能得到很好的分散从而提高电极的比表面积以及纳米 TiO₂和 Pt 微粒协同作用的结果。

图 3b 为 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极在 2.5 mol/L MnSO₄+3.0 mol/L H₂SO₄+0.25 mol/L CH₂OHCH(OH)CH₂OH 电解液中的循环伏安曲线。图 3b 与图 1a 比较氧化峰电位 E_{pa} 没有变化, 峰电流略有下降, 表明当溶液中存在有机物时 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极仍具有高催化活性, 电极不容易被有机物污染中毒, 这有利于在循环电解中保持比较高的电流效率。

2.3 非均相电氧化 Mn²⁺ 为 Mn³⁺

由于 MnSO₄的溶解度随 H₂SO₄浓度的增加而

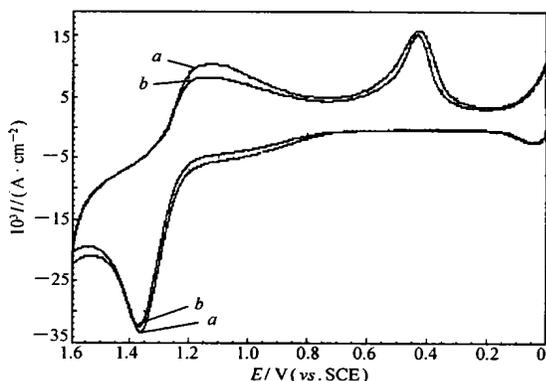
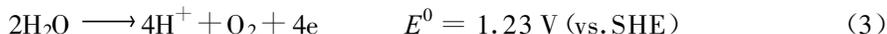


图 3 Ti/nano-TiO₂-Pt 电极在不同电解液中的循环伏安曲线

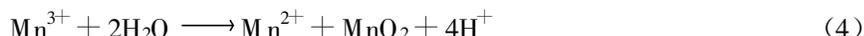
Fig. 3 Cyclic voltammograms of the Ti/nano-TiO₂-Pt electrode in different solution
Scan rate: 0.1 V/s
a. 2.5 mol/L MnSO₄+3.0 mol/L H₂SO₄;
b. 2.5 mol/L MnSO₄+3.0 mol/L H₂SO₄+
0.25 mol/L CH₂OHCH(OH)CH₂OH

大幅度下降,均相电解时 Mn^{2+} 浓度较低(0.1~0.3 mol/L)。为了提高 Mn^{2+} 的浓度,减少溶液体积,本文采用非均相电解,即在 2.5 mol/L MnSO_4 +3.0 mol/L H_2SO_4 的“slurry” MnSO_4 电解液中控制电流为 5 A/dm² 电解,电极反应如下:



循环伏安研究表明, Ti/nano-TiO₂-Pt 电极对氧析出反应具有高过电位,阳极反应(3)被抑制,阳极反应(2)为阳极上发生的主要反应,从而能大大提高 Mn^{3+} 氧化的电流效率。

Mn^{3+} 在水溶液中不稳定,容易发生歧化反应生成 MnO_2 :



从而导致电流效率下降。增加 Mn^{2+} 和 H^+ 浓度可以提高 Mn^{3+} 的稳定性,抑制歧化反应。但在高浓度硫酸中 MnSO_4 的溶解度显著下降,所以选择适宜的硫酸浓度显然是十分重要的。采用 3 mol/L H_2SO_4 +2.5 mol/L MnSO_4 的电解液既可以减缓歧化反应速度,又能保持溶液中有足够高的 Mn^{2+} 浓度。在此条件下电解,可以获得高于 90% 的电流效率。

2.4 槽外化学氧化反应条件的选择

化学氧化采用槽外式,即将电解好的 Mn^{3+} 溶液由电解槽转移至化学反应器,计量加入甘油,在室温下搅拌反应至溶液为无色。通过 HPLC 分析并和甘油醛标样对比,未发现其它副产物。 Mn^{3+} 氧化甘油为甘油醛的化学反应式为:



化学氧化时 H_2SO_4 浓度及 Mn^{3+} 和甘油的原料比对反应时间和反应收率有一定影响(见表 1)。表 1 结果表明,当 H_2SO_4 浓度低于 3 mol/L 时反应时间过长,反应收率仅为 85%;当 H_2SO_4 浓度达到 5 mol/L 时反应时间为 7 min,反应收率可达 94%;当 H_2SO_4 浓度为 3 mol/L 时反应时间为 12 min,反应收率为 91%。为了使反应液能进行循环电解的使用,减少溶液体积和工艺过程,工业应用宜采用和电解液相同的 H_2SO_4 浓度(3 mol/L)。

表 1 H_2SO_4 浓度和原料比对反应时间和反应收率的影响

Table 1 Effect of H_2SO_4 concentration and $n(\text{Mn}^{3+}) : n(\text{GLY})$ on the reaction time and yield

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Time/ min	Yield/ %	$n(\text{Mn}^{3+}) : n(\text{GLY})$	Rate/ min	Yield/ %
2.0	28	85	1:1	13	87
3.0	12	91	1.0:1.2	12	91
4.0	9	93	1.0:1.5	10	92
5.0	7	94	1.0:2.0	9	94

从表 1 还可以看出, Mn^{3+} 和甘油的摩尔比对反应时间和反应收率的影响不明显,这可能与甘油能与水互溶,搅拌后和 Mn^{3+} 充分混合反应是一种水溶液中的均相化学反应有关。与 Mn^{3+} 氧化甲苯的两相反应不同^[12],反应中不存在相转移问题。在不加相转移催化剂的情况下,反应也进行得很快,这对于产品的分离提纯十分有利。综合考虑,化学氧化反应中 Mn^{3+} 和甘油的摩尔比选择 1.0:1.2 为好。

以上结果表明,研制的 Ti/nano-TiO₂-Pt 修饰电极对 Mn^{2+} 的电氧化具有高催化活性,性能稳定,非均相电解氧化合成 Mn^{3+} 电流效率可达 90% 以上。电解生成的 Mn^{3+} 室温下能快速一步氧化甘油为甘油醛,反应条件温和,产物收率达 91%。

参 考 文 献

- 1 Anastas P T, Warner J C. Green Chemistry: Theory and Practice[M]. New York: Oxford University Press, 1998
- 2 Ferry J G. Science[J], 1997, 278: 1 413
- 3 ZHU Qing-Shi(朱清时). Progress in Chem(化学进展)[J], 2000, 12(4): 410

- 4 Chu D B. 5th International Symposium on Green Chemistry in China[C], Hefei, 2002: 87
- 5 Lund H, Baizer M M. Organic Electrochemistry[M]. New York: Marcel Dekker, 1991
- 6 Witzemann E J, Evans W L, Hais H, *et al.* *Org Synth[J]*, 2002, CV2: 305
- 7 CHU Dao-bao(褚道葆), SHEN Guang-Xia(沈广霞), ZHOU Xing-Fu(周幸福), *et al.* *Chem J Chin Univ(高等学校化学学报)[J]*, 2002, 23(4): 678
- 8 CHU Dao-Bao(褚道葆), SHEN Guang-Xia(沈广霞), ZHOU Xing-Fu(周幸福), *et al.* *Electrochem(电化学)[J]*, 2001, 7(2): 249
- 9 CHU Dao-Bao(褚道葆), SHEN Guang-Xia(沈广霞), ZHU Qiong-Xia(朱琼霞), *et al.* *Chin J Appl Chem(应用化学)*, 2002, 19(7): 633
- 10 Xiong G, Zhi Z L, Wang X. *J Mater Sci Lett[J]*, 1997, 16: 1 064
- 11 CHU Dao-Bao(褚道葆), ZHOU Xing-Fu(周幸福), LIN Chang-Jian(林昌健), *et al.* *Electrochem(电化学)[J]*, 1999, 5(4): 443
- 12 Li W, Nonaka. *J Electrochem Soc[J]*, 1999, 146(2): 592

Synthesis of Glyceraldehydes by Indirect Electro-oxidation

WAN Xin-Jun^{*}, SONG Ming-You, WU Rong

(Department of Chemistry, Chaohu College, Chaohu 238000)

CHU Dao-Bao

(College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu)

Abstract The precursor $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ was prepared by anodic dissolution of Ti in absolute ethanol and directly hydrolyzed to give nanocrystalline TiO_2 film on titanium electrode(Ti/nano- TiO_2) by a sol-gel process. The nanocrystalline TiO_2 -Pt modified titanium (Ti/nano- TiO_2 -Pt) electrode was prepared by electrodeposition of Pt on nanocrystalline TiO_2 film. Electrocatalytic activity of the Ti/nano- TiO_2 -Pt electrode for oxidation of Mn^{2+} to Mn^{3+} and synthesis of glyceraldehydes were investigated by cyclic voltammetry and indirect electro-oxidation methods. Mn^{3+} could be regenerated by electrolysis at Ti/nano- TiO_2 -Pt anode in heterogeneous $\text{MnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ medium with current efficiency over 90%. Glyceraldehyde was prepared in yield of 91% by the proposed method.

Keywords glyceraldehyde, indirect electro-oxidation synthesis, Ti/nano- TiO_2 -Pt electrode