

苯甲酸在疏水性复合电极上的电化学还原行为

梁广超 黄紫洋* 张 岚 吴成斌

(福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

摘 要 以铜片和锌片为基材,复合电镀制得 Cu-PTFE(聚四氟乙烯)和 Zn-PTFE 疏水性复合电极,并将复合电极应用于苯甲酸的电化学还原行为研究。测定了复合电极在电解液中的 Tafel 极化曲线、循环伏安、电极稳定性和交流阻抗等电化学参数。结果表明,在苯甲酸电还原制备苯甲醛中,Cu-PTFE 复合电极相对于Zn-PTFE 复合电极具有较高的催化活性,其电还原产率分别为 88.4% 和 79.2%,因此,Cu-PTFE 复合电极有望成为苯甲酸电化学还原制备苯甲醛的电极材料。电化学行为的研究结果显示,苯甲酸在疏水性复合电极上的电还原过程可能只受电子迁移过程控制。

关键词 疏水性复合电极,电化学还原行为,苯甲酸,苯甲醛

中图分类号:O646.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)07-0830-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00448

复合电镀是以电镀为基础,将非电活性的颗粒与金属共沉积于金属基材之上以改善镀层材料的性能的技术方法。由于聚四氟乙烯(PTFE)金属复合镀层具有优越的耐腐蚀性能和良好的疏水性^[1-2],因此被广泛地应用于有机电化学的研究。金属疏水性复合电极 Ni/PTFE、Ni/P/PTFE、SiC/Ni/P/PTFE 和 Zn/PTFE 等已见报道^[1-4]。

苯甲酸是一种常见、易得的化学试剂和化工原料,而苯甲醛则为化工生产中最常用的芳香醛,是医药、染料、香料和树脂工业的重要原料。目前苯甲醛的制备方法主要有:甲苯氧化、甲苯氯化后水解氧化、苯甲酰氯催化还原、苄醇氧化等^[5-8],以上几种化学方法存在或选择性低、或收率低、或生产成本高等不足。本实验将 Cu-PTFE 和 Zn-PTFE 疏水性复合电极应用于苯甲酸的电化学还原,寻求一种降低生产成本、减少污染的苯甲醛电化学制备的新方法,从而在电化学还原行为的研究中揭示苯甲酸在疏水性复合电极上电还原过程中的控制步骤和相关化学动力学规律。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

PTFE 乳状液(60% 水溶液,上海有机氟研究所);铜片、锌片($\geq 99.5\%$,天津市大茂化学试剂厂);其余试剂均为分析纯,购自中国医药集团化学试剂有限公司,溶液均以二次蒸馏水配制。

采用 JSM-7500F 型冷场发射扫描电子显微镜(日本电子株式会社)观察复合电极表面形貌,Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(美国热电公司)分析疏水性复合镀层剥离物组成,CHI 660C 型电化学工作站(上海辰华仪器厂)测试复合电极的电化学参数,RXN-302D 型直流稳压电源(深圳兆信电子仪器设备厂)作为复合电镀和苯甲酸电还原的电源。

1.2 疏水性复合镀层的制备

M-PTFE(M = Cu, Zn)的复合电镀制备方法已有报道^[9-10],本实验以铜片和锌片为基体,试样规格为 10 mm × 80 mm,并经金相砂纸打磨、化学除油、活化处理。电镀时分别以大面积铜片和锌片为阳极,处理过的纯铜片和锌片为阴极,电镀过程中施予慢速搅拌使 PTFE 颗粒处于悬浮状态。

Cu-PTFE 镀液组成:CuSO₄ 240 g/L, H₂SO₄ 40 g/L, PTFE 乳液 30 mL/L, 糖精 1 g/L, 四丁基溴化铵

1 g/L,十二烷基苯磺酸钠 0.4 g/L;电流密度为 3.6 A/dm^2 ,电镀时间 50 min,温度 $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。Zn-PTFE 镀液组成: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 350 g/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 30 g/L, NH_4Cl 15 g/L, PTFE 乳液 30 mL/L, 硫脲 2 g/L, 四丁基溴化铵 1 g/L, 十二烷基苯磺酸钠 0.4 g/L;电流密度为 2.5 A/dm^2 ,电镀时间 30 min,温度 $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

1.3 疏水性复合镀层 PTFE 含量的测定

疏水性复合镀层形貌采用扫描电子显微镜观测。复合镀层用体积比为 1:1 的 HNO_3 溶液剥离,砂芯漏斗收集剥离物, 80°C 下烘干,通过式(1)计算复合镀层中 PTFE 的含量,剥离物并经 FT-IR 佐证。

$$w(\text{PTFE})/\% = \frac{m_4 - m_3}{m_1 - m_2} \times 100 \quad (1)$$

式中, m_1 为复合电极质量, m_2 为基体金属质量, m_3 为砂芯漏斗质量, m_4 为烘干后砂芯漏斗和电极剥离物总质量。

1.4 苯甲酸电化学还原制备苯甲醛

以实验制得的疏水性复合镀层材料为阴极, Pb 为阳极, 电解液采用 1:4 乙醇水溶液为溶剂, 含有 0.2 mol/L 苯甲酸、0.02 mol/L H_3BO_3 、0.1 mol/L Na_2SO_4 , 用 0.05 mol/L NaOH 溶液调节电解液的 pH 值。电解温度控制在 $(15 \pm 1)^\circ\text{C}$, 慢速搅拌, 电解过程中分多次加入亚硫酸氢钠固体粉末(每次 0.1 g, 共 4 次)。电解时阳极接地, 当电解达到一定电量时停止, 利用盐酸羟胺容量法测定苯甲醛浓度, 计算电还原产率和电流效率。

1.5 疏水性复合电极电化学行为测试

以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂电极为辅助电极, Cu-PTFE 和 Zn-PTFE 复合电极为研究电极, 分别测定研究电极在苯甲酸乙醇水溶液中的 Tafel 极化曲线、循环伏安曲线和交流阻抗谱, 绘制复合电极在苯甲酸电解液中的 Nyquist 谱图, 并拟合相应的等效电路图。

2 结果与讨论

2.1 疏水性复合镀层表面形貌的表征

图 1 为 Cu-PTFE($w(\text{PTFE}) = 3.6\%$)复合电极和 Zn-PTFE($w(\text{PTFE}) = 6.2\%$)复合电极的表面形貌。由于 PTFE 的共沉积改变了电极的表面形貌, 电极表面被金属与 PTFE 共沉积物所覆盖, 形成具有团粒状的形貌特征, 且分散均匀, 这与文献^[9]报道的复合镀层形貌结果相一致。

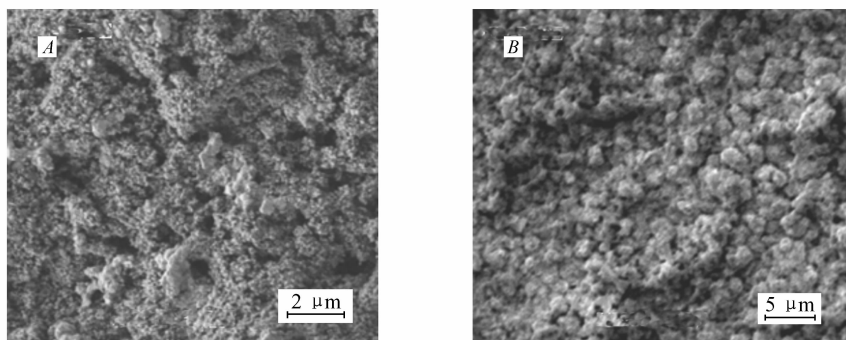


图 1 Cu-PTFE(A)和 Zn-PTFE(B)复合镀层电极的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of Cu-PTFE(A) and Zn-PTFE(B) composite electrodes

复合镀层经剥离后所得的沉淀物,其 FT-IR 谱图中出现 1210 和 1154 cm^{-1} 2 处强吸收峰,与 Nicolet 红外数据库(IR Library)中的 PTFE 的 FT-IR 完全相符。结合复合镀层的 SEM 图,可以初步推测团粒状颗粒为金属与 PTFE 共沉积物。

2.2 疏水性复合电极在苯甲酸电解液中的性能测试

Cu-PTFE 和 Zn-PTFE 复合镀层电极在苯甲酸电解液中的 Tafel 极化曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出, Cu、Cu-PTFE 和 Zn、Zn-PTFE 电极自腐蚀电位分别为 40.5、62.3 和 -1026 、 -854 mV , 通过 CHI 软

件对 Tafel 极化曲线进行处理得到其相应的自腐蚀电流分别为 4.50×10^{-4} 、 8.98×10^{-5} 、 2.12×10^{-4} 和 $1.24 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。相比之下, Cu-PTFE、Zn-PTFE 复合电极的自腐蚀电位较金属电极发生了明显正移, 自腐蚀电流减小, 说明复合镀层在苯甲酸电还原反应体系中具有较高的耐腐蚀性能, 相对于金属电极材料, 该复合电极更适用于苯甲酸电化学还原的相关研究。

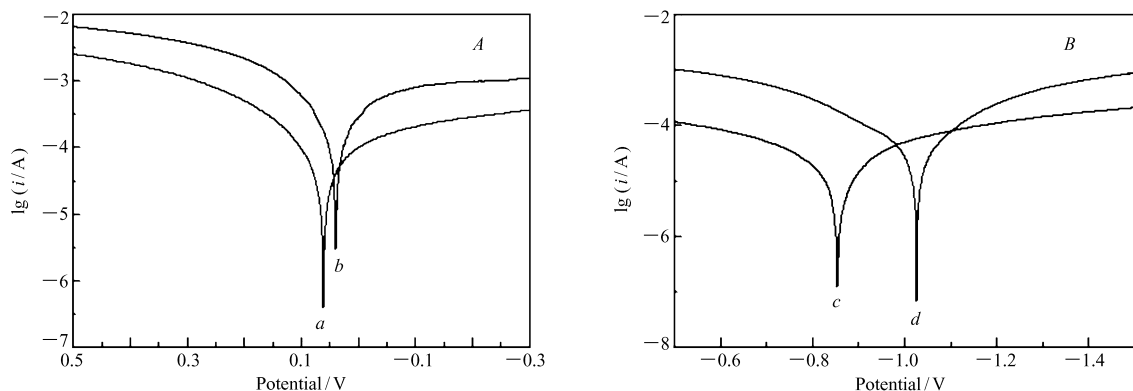


图 2 不同电极的 Tafel 极化曲线

Fig. 2 Tafel polarization curves of different electrodes

a. Cu-PTFE; b. Cu; c. Zn-PTFE; d. Zn

疏水性复合电极 (Cu-PTFE、Zn-PTFE) 和金属电极 (Cu、Zn) 在苯甲酸电解液中的循环伏安曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 与金属电极 (Cu、Zn) 相比, Cu-PTFE、Zn-PTFE 复合电极在电位分别为 -0.22 和 -0.28 V (*vs.* SCE, 15°C) 处出现了明显的还原峰, 此还原电位与苯甲酸电还原为苯甲醛的理论计算电位 -0.091 V (*vs.* SHE) 相接近, 经对研究体系进一步分析, 在该电位处未发现其它电化学还原过程, 因此认为 -0.22 和 -0.28 V 处的还原峰对应于苯甲酸在 Cu-PTFE 和 Zn-PTFE 复合电极上的电化学还原过程。

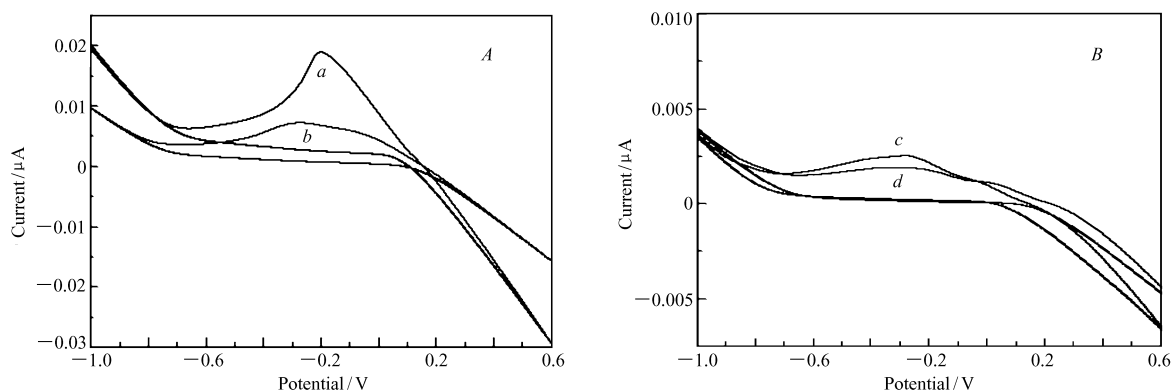


图 3 不同电极在苯甲酸电解液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammogram curves of different electrodes in benzoic acid solution

a. Cu-PTFE; b. Cu; c. Zn-PTFE; d. Zn

2.3 苯甲酸电还原结果分析

利用 Cu-PTFE ($w(\text{PTFE}) = 3.6\%$)、Zn-PTFE ($w(\text{PTFE}) = 6.2\%$) 复合电极和 Cu、Zn 金属电极作为阴极, Pb 板为阳极, 电解苯甲酸乙醇水溶液, 电还原过程的电流效率和产率如表 1 所示。由表 1 数据可知, 疏水性复合电极的产率明显大于金属电极; 当实际电量是理论电量的 3 倍 (5779 C) 时, Cu-PTFE 和 Zn-PTFE 电还原产率分别为 88.4% 和 79.2% , 虽与 2 倍理论电量时相比电流效率有所降低, 但产率上还得到一定程度的提高。产生表 1 中电化学还原产率差异可能有以下两方面原因: 一是从 Cu-PTFE、Zn-PTFE 复合电极和 Cu、Zn 金属电极在苯甲酸电解液中的循环伏安曲线 (图 3) 可以看出, 疏水性复合电极 (Cu-PTFE 和 Zn-PTFE) 比金属电极 (Cu 和 Zn) 具有较大的还原峰电流, 且 Cu-PTFE 复合电极的还原电流明显大于 Zn-PTFE 复合电极, 说明疏水性复合电极较之金属电极对苯甲酸具有更好的电还原活

性,且 Cu-PTFE 复合电极的电还原活性明显优于 Zn-PTFE 复合电极;二是通过对复合电极 Tafel 极化曲线的拟合得到 Cu-PTFE 和 Zn-PTFE 疏水性复合电极交换电流密度(i^0)分别为 1.13×10^{-4} 和 $1.26 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$,也反映了 Cu-PTFE 具有较好的电化学活性^[11]。

表 1 不同电极对苯甲酸电还原的产率和电流效率的影响

Electric quantity/C	Cu-PTFE		Cu		Zn-PTFE		Zn	
	Yield/%	Current efficiency/%	Yield/%	Current efficiency/%	Yield/%	Current efficiency/%	Yield/%	Current efficiency/%
1 926	80.1	80.1	42.6	42.6	70.4	70.4	33.2	33.2
2 890	84.4	56.3	49.8	33.2	76.1	50.7	37.2	24.8
3 853	86.7	43.4	59.8	29.9	77.3	38.7	42.4	21.2
5 779	88.4	25.9	62.2	20.7	79.2	26.4	46.5	15.5

2.4 电化学交流阻抗谱分析

实验中采用电化学交流阻抗研究 0.2 mol/L 苯甲酸溶液在 Cu-PTFE 和 Zn-PTFE 复合电极/溶液界面的电化学过程,测试条件为:偏置电压对应循环伏安中的还原峰电位分别为 -0.22 和 -0.28 V (*vs.* SCE, $15 \text{ }^\circ\text{C}$),交流电压振幅为 5 mV ,扫描频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 。复合电极在苯甲酸电解液中的交流阻抗 Nyquist 谱图如图 4 所示。

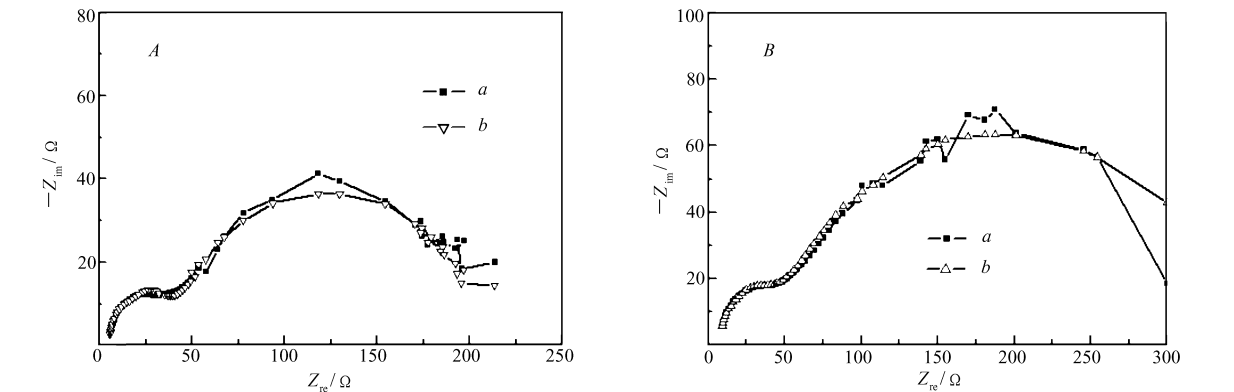


图 4 疏水性复合电极在苯甲酸电解液中的 Nyquist 谱图

Fig.4 EIS Nyquist curves of Cu-PTFE(A) and Zn-PTFE(B) composite electrodes in 0.2 mol/L benzoic acid solution
a. test curve; b. fit curve

从图 4 可看出,在测试频率范围内其阻抗表现为 2 个不完整的阻抗弧,这与含有吸附型阻抗谱相一致^[12]。该 Nyquist 阻抗谱图中没有出现 Warburg 扩散阻抗,表明复合电极的动力学过程主要受电子迁移控制^[13]。

图 5 为通过 ZSimpWin 软件拟合得到的与复合电极 Nyquist 图相对应的等效电路图。在该图中, R_s 为溶液电阻, C_c 为复合镀层与电解液界面电容,CPE 代表电极与电解质溶液两相间双电层电容的常相位角元素(与弥散效应有关)^[14-15], R_c 为镀层电阻, R_{ct} 为电极反应电荷传递阻力, C_{dl} 为有机物吸附引起的双电层电容。Cu-PTFE 和 Zn-PTFE 的 R_c 分别为 17.37 和 $20.9 \text{ } \Omega$, R_{ct} 分别为 7.68 和 $9.69 \text{ } \Omega$ 。由于 R_c 主要与 PTFE 含量及镀层表面形貌有关,而 R_{ct} 主要与镀层材料有关,因此 R_{ct} 的大小可以定性说明复合镀层电化学活性的高低^[13,16]。从实验模型中拟合得到的 R_{ct} 数据进一步说明 Cu-PTFE 比 Zn-PTFE 复合电极对苯甲酸的电还原具有更高的催化活性。

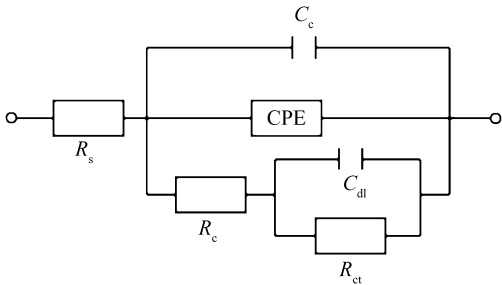


图 5 Cu-PTFE 和 Zn-PTFE 复合电极的电化学阻抗谱等效电路图

Fig.5 Equivalent circuit of EIS Nyquist of Cu-PTFE and Zn-PTFE composite electrodes

3 结 论

在苯甲酸的电还原中,疏水性复合电极(Cu-PTFE和Zn-PTFE)比金属电极(Cu和Zn)对苯甲酸具有更显著的电还原活性,且Cu-PTFE复合电极相比于Zn-PTFE复合电极具有较大的交换电流密度(i^0)和较小的电荷传递阻力(R_{ct}),因此,Cu-PTFE复合电极比Zn-PTFE复合电极具有较高的催化活性,有望成为苯甲酸电化学还原制备苯甲醛的电极材料;实际电量为理论电量3倍时,苯甲酸在Cu-PTFE和Zn-PTFE复合电极上的电还原生成苯甲醛的产率分别为88.4%和79.2%;通过对苯甲酸在疏水性复合电极上电化学还原行为的研究,初步推测该电极的动力学过程主要受电子迁移控制。

参 考 文 献

- [1] Kunugi Y, Nonaka T. Preparation of Hydrophobic Zinc and Lead Electrodes and Their Application to Electro-reduction of Organic Compounds Electro-Organic Reactions on Organic Electrodes[J]. *J Electroanal Chem*, 1993, **356**:163-169.
- [2] HUANG Ziyang, ZHAO Chongtao, ZHENG Xiaonan, et al. Electrooxidation of Lactic Acid on Ni-PTFE Composite Electrode[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2004, **21**(9):910-913 (in Chinese).
黄紫洋, 赵崇涛, 郑小安, 等. 乳酸在 Ni-PTFE 复合电极上的电氧化[J]. *应用化学*, 2004, **21**(9):910-913.
- [3] Bercot P, Pena-Munoz E, Pagetti J. Electrolytic Composite Ni-PTFE Coatings: An Adaptation of Guglielmi's Model for the Phenomena of Incorporation[J]. *Surf Coat Technol*, 2002, **157**:282-289.
- [4] Mafi I R, Dehghanian C. Comparison of the Coating Properties and Corrosion Rates in Electroless Ni-P/PTFE Composites Prepared by Different Types of Surfactants[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**:8653-8658.
- [5] Buonomenna M G, Drioli E. Solvent Free Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde Using a Membrane Contactor Unit[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, **79**:35-42.
- [6] LIU Yanxiu, SONG Hua, WANG Baohui. Recent Advances in Synthesis of Benzaldehyde by Oxidizing Toluene Directly[J]. *Chinese J Ind Catal*, 2005, **13**(2):24-28 (in Chinese).
柳艳修, 宋华, 王宝辉. 甲苯直接氧化制苯甲醛研究进展[J]. *工业催化*, 2005, **13**(2):24-28.
- [7] Zhu X, Wang Q. Toluene Oxidization to Benzaldehyde in Subcritical Water[J]. *Chinese J Shanghai Univ*, 2006, **10**(1):86-88.
- [8] ZHANG Xin, WU Weiwei, HUANG Qiquan, et al. Advance in Catalysts for Green Liquid-Phase Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde[J]. *Chinese J Petrochem Technol*, 2010, **39**(2):215-223 (in Chinese).
张昕, 吴伟伟, 黄启权, 等. 苯甲醇液相氧化制苯甲醛催化剂的研究进展[J]. *石油化工*, 2010, **39**(2):215-223.
- [9] XIAO Xiufeng, LIU Rongfang, ZHU Zeshan. Preparation and Application of Zn-PTFE Composite Electrode[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2001, **18**(3):204-207 (in Chinese).
肖秀峰, 刘榕芳, 朱则善. Zn-PTFE 复合电极的研制及应用[J]. *应用化学*, 2001, **18**(3):204-207.
- [10] HUANG Ziyang, WEN Xinyu, LI Peng, et al. Electrochemical Transformations of Cyclohexanol and Cyclohexanone on Hydrophobic Composite Electrode[J]. *Chinese J Mod Chem Ind*, 2010, **30**(1):44-46 (in Chinese).
黄紫洋, 文新宇, 李鹏, 等. 环己醇与环己酮在疏水性复合电极上的电化学转化[J]. *现代化工*, 2010, **30**(1):44-46.
- [11] MA Chun'an. An Introduction to Organic Electrosynthesis[M]. Beijing: Science Press, 2002:63-66 (in Chinese).
马淳安. 有机电合成导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002:63-66.
- [12] JIA Mengqiu, YANG Wensheng. Applied Electrochemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2004:347-350 (in Chinese).
贾梦秋, 杨文胜. 应用电化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004:347-350.
- [13] YU Wenqiang, YI Qingfeng. Investigation of Formaldehyde Electrooxidation on Au/Ti by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Chinese J Power Sources*, 2010, **34**(5):476-478 (in Chinese).
于文强, 易清风. 甲醛在 Au/Ti 电极上电氧化的交流阻抗研究[J]. *电源技术*, 2010, **34**(5):476-478.
- [14] Sow P K, Sant S, Shukla A. EIS Studies on Electro-Electrodialysis Cell for Concentration of Hydriodic Acid[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**:8868-8875.
- [15] Cachet H, Chouvy C D. Evidence by EIS of the Interaction Between Proteins and Tin Oxide Electrode Surface[J]. *Electrochim Acta*, 201, **55**:6233-6238.
- [16] LI Caicai, WANG Shenlin, ZHANG Yi. Electrochemical-reduction Characteristics of Maleic Acid on a Porous Pb-Zn Electrode[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(5):583-589 (in Chinese).
李彩彩, 王森林, 张艺. 马来酸在多孔铅锌电极上电还原特性[J]. *应用化学*, 2011, **28**(5):583-589.

Electrochemical Reduction Behavior of Benzoic Acid on Hydrophobic Composite Electrodes

LIANG Guangchao, HUANG Ziyang^{*}, ZHANG Lan, WU Chengbin

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract Hydrophobic Cu-polytetrafluoroethylene (Cu-PTFE) and Zn-PTFE composite electrodes were prepared by composite electroplating with copper and zinc as substrates, respectively. The electrochemical reduction behavior of benzoic acid on hydrophobic composite electrodes was studied. The electrochemical parameters such as Tafel polarization curve, cyclic voltammogram (CV), electrode stability and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were investigated. The results show that the Cu-PTFE composite electrode possesses a higher catalytic activity in the preparation of benzaldehyde from benzoic acid than that of Zn-PTFE composite electrode, the yields of the electrochemical reduction on Cu-PTFE and Zn-PTFE composite electrodes are 88.4% and 79.2%, respectively. The Cu-PTFE composite electrode is promising as an electrode for preparation of benzaldehyde *via* electrochemical approach. The result shows that the electrochemical reduction of benzoic acid on the composite electrodes may be exclusively controlled by electron transfer process.

Keywords hydrophobic composite electrode, electrochemical reduction behavior, benzoic acid, benzaldehyde

《应用化学》2012 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016, 85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.jl.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>