

文章编号: 1006-3471(2004)01-0041-05

# 草酸电还原反应机理的研究

刘 欣, 李宇展, 胡瑞省, 顾登平\*

(河北师范大学化学学院, 河北 石家庄 050016)

**摘要:** 以硫酸钠溶液作底液, 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. 研究表明, 草酸电还原遵从不可逆 2 电子 EE 反应机理.

**关键词:** 草酸; 电还原反应机理

**中图分类号:** TQ 151.4

**文献标识码:** A

世界各国陆续开放出多种乙醛酸生产方法. 其中, 草酸电还原法, 由于原料易得且便宜, 设备投资小, 工艺流程简短, 产品纯度高许多优点, 引起了人们广泛的关注. 作者此前已在河北宣化化工厂实现工业化, 并获得国家专利<sup>[1]</sup>. 近年来, 又以草酸为原料成功地开发了列入国家“十五”规划的乙醇酸产品.

虽然文献对草酸电还原工艺报道较多, 但涉及机理研究却甚少, 而且说法不一, 至今也还没有关于草酸电还原为乙醛酸过程的动力学参数发表. 至于从乙醛酸深度还原为乙醇酸的动力学研究则更少. 本文应用循环伏安法和电势阶跃法对草酸电还原机理作进一步探讨, 并根据实验结果提出草酸电还原反应的机理, 同时拟合了草酸电还原过程的 5 个动力学参数.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

草酸( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , 分析纯), 硫酸钠( $Na_2SO_4$ , 分析纯), 乙醛酸( $C_2H_2O_3 \cdot 2H_2O$ ), 乙醇酸( $C_2H_4O_3 \cdot 2H_2O$ )均为美国 SIGMA 化学公司的分析纯试剂.

### 1.2 实验

实验测试系统主要为 M273 恒电势/恒电流仪(美国 PARC 公司), IBM PS/2 微机, EPSON FX-850 打印机. 同时使用 HEADSTART 专用软件, 通过 IBM PS/2 微机控制 M273 进行电化学实验.

使用烧结玻璃隔开的 H 型电解池, 辅助电极和研究电极均为铅片, 纯度 99.99%, 参比电

收稿日期: 2002-10-20, 修订日期: 2003-05-05

\*通讯联系人, Tel: (86-311)-6061793(H), 6049941-86149(O), E-mail: liyuzhan001@163.com

极为饱和甘汞电极. 研究电极和参比电极之间用鲁金毛细管相连.

## 2 结果和讨论

### 2.1 循环伏安法

实验中发现,慢速扫描时,草酸的循环伏安图阴极支出现“正向滞环”,这表明草酸在铅电极上有吸附. 为了清除草酸吸附对电还原的影响,本文选择快速循环伏安技术以消除“正向滞环”,扫速 400 ~ 3 000 mV/s.

图 1 是草酸溶液的循环伏安图. 图中,草酸的电还原呈现 3 个还原峰,表明其电还原过程经历了 3 个阶段. 为了鉴定草酸电还原的中间产物,作者另用分析纯乙醛酸、乙醇酸(美国 SIGMA 化学公司)作相同条件下的循环伏安测试(见图 2,图 3). 从图 1 ~ 图 3 可清楚地看出,乙醛酸的还原峰电势与草酸还原的第 2 个峰电势相同,乙醇酸的还原峰电势与草酸第 3 个峰电势相同. 故可初步断定草酸第 1 步首先还原生成乙醛酸,然后继续还原生成乙醇酸<sup>[2]</sup>,至于第 3 步电还原产物,可能生成乙醇醛或苹果酸,有待进一步证实.

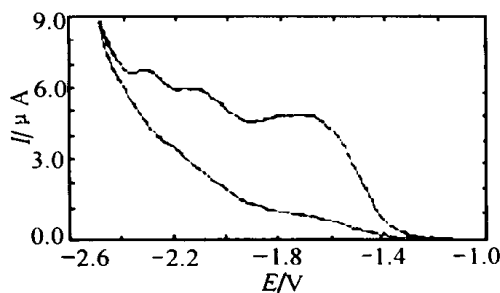


图 1 草酸溶液的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammogram of the oxalic acid solution

$C = 0.020\ 0\ \text{mol/L}$ ,  $\nu = 3\ 000\ \text{mV/s}$

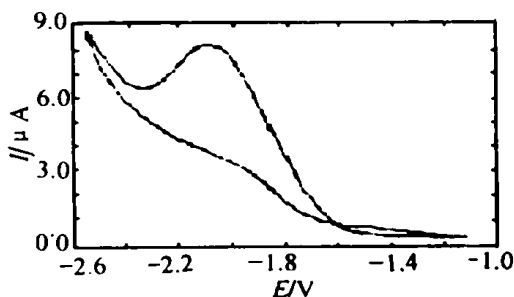


图 2 乙醛酸溶液的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammogram of the glyoxylic acid solution

$C = 0.040\ 0\ \text{mol/L}$ ,  $\nu = 3\ 000\ \text{mV/s}$

图 4 给出同浓度的草酸溶液于不同扫速下的循环伏安曲线. 由图可见,随着扫描速率的增大,两个峰电势都逐渐负移,而峰电流逐渐增大. 相应的  $i_p \sim \nu^{1/2}$  都呈直线关系,即如图 5a, b 所示. 图 5 中, a, b 两  $i_p \sim \nu^{1/2}$  直线均不通过坐标原点,且其截矩还随草酸浓度的增加而增大(数值见表 1). 此说明不仅是草酸,而且还有其电还原的中间产物在电极上均有弱吸附(后者的依据是第 2 峰的  $i_p \sim \nu^{1/2}$  直线未通过原点). 实验同时给出,在相同的扫速下,随着草酸浓度的增大,其伏安曲线与图 4 相对应的两个峰电流也逐渐增大,  $\log i_p \sim \log C$  均呈现直线关系,斜率分别为 0.

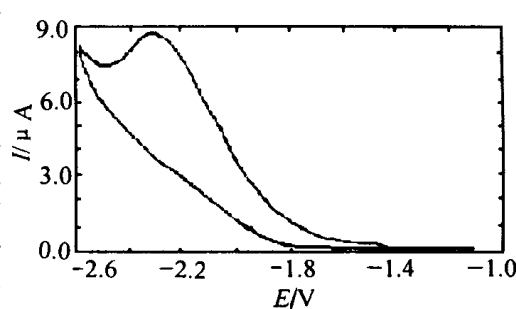


图 3 乙醇酸溶液的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammogram of the glycolic acid solution

$C = 0.038\ 9\ \text{mol/L}$ ,  $\nu = 3\ 000\ \text{mV/s}$

912 和 0.834(图略). 由此说明草酸参加第 1 和第 2 步电还原反应的表观反应级数分别为 0.912 和 0.843. 根据 Anson 给出的判断<sup>[3]</sup>, 草酸具有不可逆 EE 反应机理的特征.

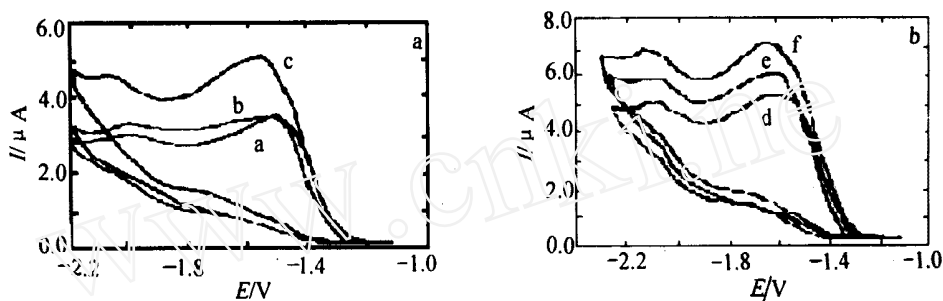


图 4 不同扫速下草酸溶液的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammogram of the oxalic acid at different scan rate

$C = 0.0204 \text{ mol/L}$ , Scan rate/ $\text{mV s}^{-1}$ , Curve 1, 2, 3(a) 400, 500, 1000, 4, 5, 6, (b) 1 500, 2 000, 2 500 respectively

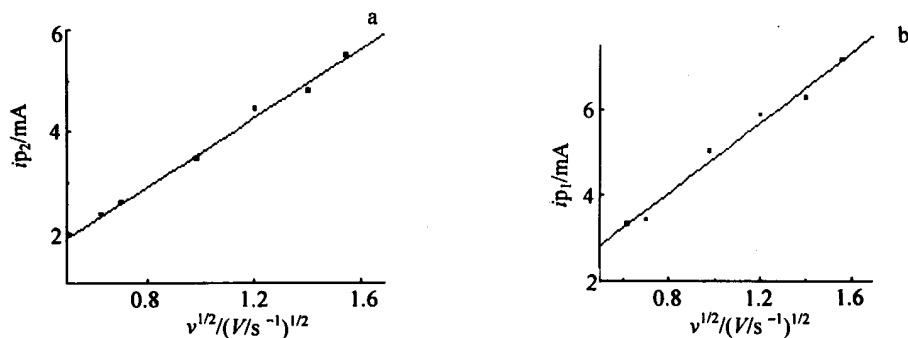


图 5 草酸还原第 1 峰(a)和第 2 峰(b)的  $i_p \sim v^{1/2}$  线性关系图

Fig. 5 Variation of the first(a) and second(b) peak current with  $v^{1/2}$  for oxalic acid electro-reduction

表 1 不同草酸浓度  $i_p \sim v^{1/2}$  直线关系截矩(值)

Tab. 1 The intercept of  $i_p \sim v^{1/2}$  plot for different oxalic acid concentration

Oxalic acid $C/\text{mol L}^{-1}$	0.020 4	0.030 0	0.040 0	0.050 1	0.060 0	0.070 1	0.080 2
Intercept a / $\text{A} \cdot 10^3$	0.858	1.755	2.394	3.150	3.480	3.780	4.450

## 2.2 动力学参数的测定 - 电势阶跃数据解析

应用电势阶跃法研究了草酸第一步电还原反应的动力学. 对不可逆的简单电荷传递过程, 响应公式如下:

当  $(K_f/D_0^{1/2}) t^{1/2} \gg 1$  时:

$$I = nFK_f C_O^0 [1 - 2 K_f t^{1/2} / {}^{1/2} D_0^{1/2}] \quad (1)$$

式中,  $n$  为电子转移数,  $F$  为法拉第常数,  $K_f$  为反应速率常数,  $C_O^0$  为反应物的初始浓度,  $D_0$  为反应物扩散系数.

当  $\log K_f \sim E$  成直线关系时:

$$K_f = K_0 \exp[-nF/RT(E - E^0)] \quad (2)$$

式中  $K_0$  为标准速率常数,  $\gamma$  为传递系数,  $E$  为外加电势,  $E^0$  为标准电极电势.

按上式可利用单纯型优化法<sup>[2,3]</sup>拟合草酸的第 1 步还原反应动力学参数,方法是选用合适的采样点,取目标函数为:

$$Q = \sum_{k=0}^L [I_k - i_k(n, D_0, E^0, K_0)]$$

式中  $L$ —用于拟合的响应电流实验数据个数;

$I_k$ —第  $k$  个实验响应电流值(A);

$i_k$ —与第  $k$  个实验响应电流对应的理论计算响应电流值.

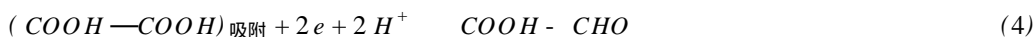
取  $|(Q_0 - Q_2)/Q_2| < 0.0001$  为拟合终点,据此,一次同时拟合出草酸第 1 步电还原的 5 个动力学参数,结果如表 2 所示.

表 2 草酸电还原第 1 步电荷传递反应动力学参数拟合结果

Tab. 2 Dynamic parameters of the first step electron transfer reaction of oxalic acid reduction

$n$	$K_0/m \cdot s$	$D_0/cm^2 \cdot s$	$E^0/V$
1.998	0.174	$2.298 \times 10^5$	$1.100 \times 10^5$
			-1.341

据  $n = 1.998$ ,即可确认草酸的第 1 步电还原乃为 2 个电子生成乙醛酸,既然草酸在铅电极上有弱吸附,故其电还原到乙醛酸的机理当为:



式中,克式电势  $E^0 = -1.341 \text{ V (vs SCE)}$ ,在这样负的电势下,氢气极易析出,致使电解的电流效率减小,产品产率下降.本研究以  $Na_2SO_4$  溶液作底液,不仅清除了电迁移的影响,还能使氢的过电势大大提高,直到  $-1.8 \text{ V}$  时才有氢气析出.

关于草酸的第 2 步电还原,由于析氢电流的干扰,难以取得正确的拟合点,但通过比较纯乙醇酸还原峰的峰电势与相同条件下草酸还原的第 3 个峰电势,发现两者相同,因此可确认草酸第二步电还原生成乙醇酸<sup>[4]</sup>.这一结果与前人的观点也是一致的.

最后可以认为草酸的电还原机理为两电子的电化学连串反应,初步推断如下:



总而言之,草酸深度还原可生成乙醇酸.

## Studies on the Mechanism of Electroreduction of Oxalic Acid

LI Yu zhan , Liu Xin , HU Rui sheng , GU Deng ping \*

( Department of Chemistry , Hebei Normal University , Shijiazhuang 050016 , China )

**Abstract :** The electroreduction mechanism of oxalic acid on Pb electrode in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution were investigated using high scan rate cyclic voltammetry and chronoamperometry. The dynamic parameters for the first step electron transfer reaction of oxalic acid electroreduction by were determined. The corresponding reduction peak potentials of oxalic acid , glyoxylic acid and glycolic acid in the cyclic voltammograms obtained in the same condition were compared , and the intermediate reduction products of oxalic acid were suggested. The results showed that oxalic acid is weakly absorbed on the lead electrode.

**Key words :** Oxalic acid , Electroreduction mechanism

### References :

- [1] Gu Dengping , He Huixin , Hou Yu , et al. Glyoxylic Acid Electrosynthesis by Paired Electrolysis [P] CN1064111 ,1992-09-02.
- [2] Liu Zhaohui , Gu Dengping. Chronoamperometry for the determination of some electrode parameters using microelectrodes [J] . Electroanal. Chem. , 1989 ,259 :39~ 47.
- [3] Anson F. Electrochemistry and Electroanalytical Chemistry [M]. Beijing : Beijing University Press , 1981.
- [4] Brain R Eggins , E Anne. McMullan [J] . Collect Czech Chem. Commun , 1989 ,54 :2 631.