

导电氧化物电极上丁酸丁酯电化学合成的研究

何俊翔* 周锦成

(温州师范学院化学系 温州 325003)

陈康宁

(华东师范大学化学系 上海 200062)

摘要 本文研究了某些氧化物电极在不同条件下对丁醇电解直接合成丁酸丁酯的影响,并测定了这些氧化物电极上的丁醇氧化极化曲线。结果表明 Ti/PbO_2 电极在加入 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 PdO_x 中间层后,不仅电极的 PbO_2 层不易脱落,而且使电极的电催化性能有较大的提高。

关键词 导电氧化物电极,电催化,丁酸丁酯

丁酸丁酯是一种重要的化工原料,主要用于有机合成及作为溶剂和香料。目前丁酸丁酯的合成主要用重铬酸钠在硫酸溶液中氧化丁醇制备,但铬会造成对环境的污染而不宜工业化生产。用 Pb/PbO_2 电极,在室温条件下由丁醇电解直接合成丁酸丁酯(不再需要丁酸为原料)已见报道^[1],但存在着 Pb/PbO_2 电极上 PbO_2 分布效果不好,会导致电极电阻增加或 PbO_2 镀层脱落,并且这种电极不是电催化最好的电极^[2]。研究涂其他氧化物的钛阳极替代 Pb/PbO_2 电极,并探讨对丁醇电解直接合成丁酸丁酯电催化的影响,对丁酸丁酯的工业化生产具有理论和实际意义。

本文通过对几种导电氧化物电极上丁醇电解直接合成丁酸丁酯的产率、电流效率、丁醇氧化极化曲线和析氧极化曲线的测定,以便寻找电催化最好的氧化物电极和反应条件。

1 实验部分

GC-14B 气相色谱仪,SHIM-ADU-408 型红外光谱仪,JH-2C 恒电位仪用于电解合成,402 型双参比恒电位仪用于测量丁醇氧化极化曲线和析氧极化曲线。隔膜式电解槽,双液饱和甘汞电极为参比电极,阳极用氧化物电极,阴极用纯铜片。正丁醇、浓硫酸、乙醚均 A. R.

1 cm × 1 cm、3 cm × 3 cm 铅片各二片,钛片各六片, Pb/PbO_2 、 Ti/PbO_2 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PdO}_x/\text{PbO}_2$ 等各种电极按文献^[2~4]制备。

依文献^[1]所给条件,控制不同的电流密度,温度 25℃,用不同氧化物电极为阳极,纯铜片为阴极进行电解。当通电量到达拟定数量时,停止电解。经分离后所得产物是无色透明液体,具有芳香气味, $n_D^{16} = 1.4060$,红外光谱图与标准谱图一致。不同氧化物电极电解产率、电流效率

本文 1998-02-19 收到,1998-05-10 收到修改稿

* 通讯联系人

分别列于表 1 和表 2.

用 $5.7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ + $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液分别测定丁醇氧化极化曲线和析氧极化曲线,对比各电极的电催化性能.

2 结果与讨论

2.1 电流密度的影响

如表 1 所示,对 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PbO}_x/\text{PbO}_2$ 阳极,电解电流不宜过大,过大势必增加槽电压,致使析氧副反应加速进行,导致电解产率和电流效率降低.

表 1 电流密度对电解产率和电流效率的影响 ($\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PdO}_x/\text{PbO}_2$ 电极)

Tab.1 Influence of the current density on the yield of butyl butyrate and current efficiency ($\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PdO}_x/\text{PbO}_2$ anode)

current density/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	yield/ %	current efficiency/ %	n-butylaldehyde/ %
36	76.2	67.8	1.65
38	76.5	69.1	1.71
40	78.3	70.0	1.70
42	78.6	74.3	1.70
44	78.5	73.6	1.75
50	73.7	68.5	1.73
60	70.3	67.3	1.70

2.2 电极材料对电解产率和电流效率的影响

表 2 是不同电极在不同电流密度下的电解产率和电流效率.由此可知,加入中间层的 Ti/PbO_2 电极的电解产率和电流效率均比 Pb/PbO_2 和 Ti/PbO_2 电极的大.

表 2 电极材料对电解产率和电流效率的影响

Tab.2 Influence of electrode material on the yield of butyl butyrate and current efficiency

electrode materials	current density/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	yield/ %	current efficiency/ %
Ti/PbO_2	42	75.2	69.7
	40	75.4	71.5
	38	73.6	70.4
	40	74.6	70.8
Pb/PbO_2	38	74.9	71.7
	36	74.7	71.5
	42	76.3	72.5
$\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$	40	77.8	73.6
	38	77.5	73.4
	40	78.3	70.0
$\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PdO}_x/\text{PbO}_2$	42	78.6	74.3
	44	78.5	73.6

图1是不同电极上丁醇氧化的极化曲线. 可以清楚地看出, Ti/PbO_2 和电极加入 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 或 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PdO}_x$ 中间层后, 电流密度显著增加, 即正丁醇氧化的过电位降低. 一般认为^[5], 加入到 Ti/PbO_2 电极的中间层晶粒细小密集, 晶粒间无裂缝, 能阻止氧的扩散, 减少 TiO_2 绝缘层形成, SnO_2 、 PbO_2 等氧化物又具相同结构, 互成固溶体; 活性层 PbO_2 的表面是蜂窝状, 粗糙度、表面积大. 从而降低界面电阻和增强它们之间的结合力, 并提高电极的寿命和电催化性能.

图2为不同的电极析氧极化曲线. 显然, 当加入中间层后, 氧析出的过电位有所降低, 但是从前面的讨论可知, 加入中间层的 Ti/PbO_2 电极对丁醇氧化的过电位降低更明显, 即其适宜的工作电位区间并未缩小. 因此, 只要控制适当的电位, 可使加入中间层的 Ti/PbO_2 电极对丁醇氧化的电解产率和电流效率提高.

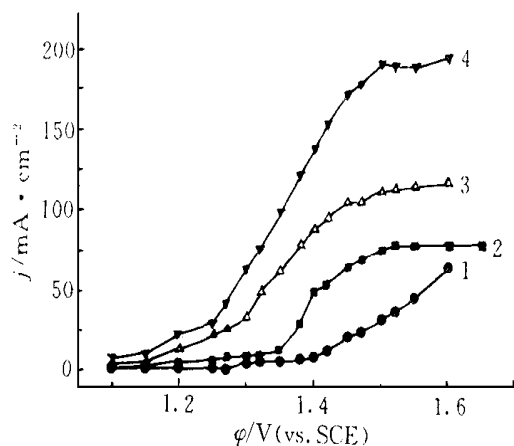


图1 不同电极上丁醇氧化的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of *n*-butyl alcohol oxidation on various anodes in $5.7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH} + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$
 1) Ti/PbO_2 , 2) Pb/PbO_2 , 3) $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PbO}_2$
 4) $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PdO}_x/\text{PbO}_2$

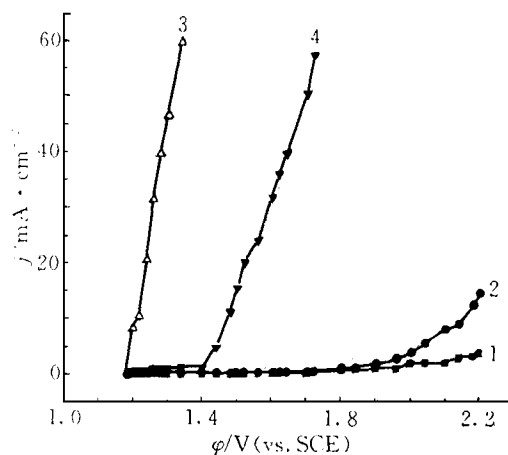


图2 不同电极上析氧的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of oxygen evolution on various anodes in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$
 1) Ti/PbO_2 , 2) Pb/PbO_2 , 3) $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PbO}_2$
 4) $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PdO}_x/\text{PbO}_2$

2.3 硫酸浓度对丁酸丁酯产率的影响

以 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PdO}_x/\text{PbO}_2$ 作阳极, 选用不同的硫酸浓度, 丁酸丁酯的产率无明显变化 (见表3), 但电极的腐蚀程度随硫酸的浓度增加而加重, 分离提纯困难, 且增加了废酸量.

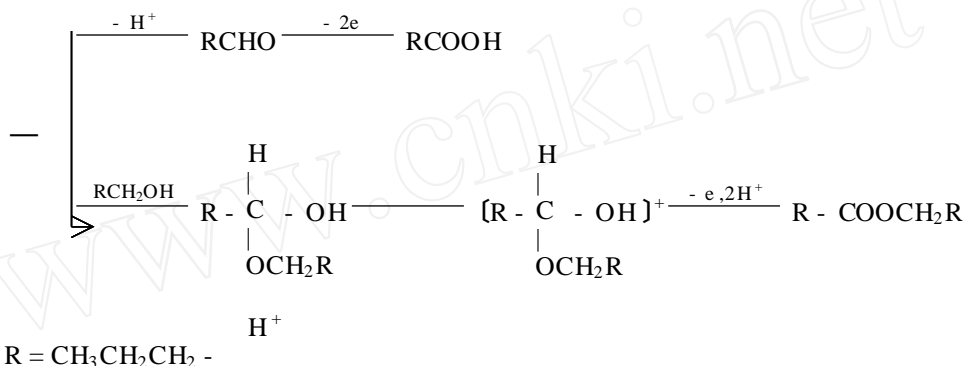
表 3 硫酸浓度对丁酸丁酯产率的影响

Tab. 3 Influence of concentration of sulphuric acid on the yield of butyl butyrate

$\text{CH}_3\text{SO}_4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.65	0.98	1.30	1.63	1.95	2.28
yield/ %	78.6	78.4	78.1	78.3	78.6	78.0

2.4 机理的探讨

由表 1 可知,电解产物中有丁醛的存在,且该反应必须是丁醇在电极上吸附氧化,故其可能的机理是:



3 结论

综上所述,几种不同氧化物电极在由丁醇电解直接合成丁酸丁酯的过程中,电催化性能的顺序是: $\text{Pb}/\text{PbO}_2 < \text{Ti}/\text{PbO}_2 < \text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2 < \text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PdO}_x/\text{PbO}_2$; 其最佳反应条件的电流密度在 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右,硫酸浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Study on Electrosynthesis of Butyl Butyrate at Conducting Oxide Anode Support on Titanium

He Junxiang* Zhou Jincheng

(Dept. of Chem., Wenzhou Normal Co., Wenzhou 325003)

Chen Kangning

(Dept. of Chem., East China Normal Univ., Shanghai 200062)

Abstract Synthesis of butyl butyrate by direct electroxidation of n-butyl alcohol and

the electrochemical behaviors of several selected conducting oxide electrodes (Pb/PbO_2 、 Ti/PbO_2 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ and $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PdO}_x/\text{PbO}_2$) have been investigated. The results demonstrated that the intermediate layers of SnO_2 、 Sb_2O_3 and PdO_x could significantly decrease the interfacial resistance of the electrodes, and that the $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PdO}_x/\text{PbO}_2$ electrode possessed better electrocatalytic performance than others.

Key words Conducting oxide electrode, Electrocatalysis, Butyl butyrate

References

- 1 于伯章,李 毅,李青等. 丁醇电解直接合成丁酸丁酯的研究. 化学世界,1994,36(4):183
- 2 金世雄,朱荣昭等. 二氧化铅电极镀制及其应用. 南开大学学报(自然版),1984,1:86
- 3 王 岚,金世雄,钛基氧化物电极的性能及电化学行为. 应用化学,1993,10(3):35
- 4 陈康宁编著. 金属阳极. 上海:华东师出版社,1989,170
- 5 梁镇海,王 森,孙彦平等. $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 阳极的性能研究. 电化学,1995,1(4):456