

2021-10-28

Effect of Alkyl Chain Length of Symmetrical Quaternary Ammonium Hydroxide on Oxalic Acid Electroreduction Reaction

Bo Huang

Xin-Sheng Zhang

Dong-Fang Niu

Shuo-Zhen Hu

State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P.R. China; shuozhen.hu@ecust.edu.cn

Recommended Citation

Bo Huang, Xin-Sheng Zhang, Dong-Fang Niu, Shuo-Zhen Hu. Effect of Alkyl Chain Length of Symmetrical Quaternary Ammonium Hydroxide on Oxalic Acid Electroreduction Reaction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021 , 27(5): 529-539.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200830

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss5/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

[Article]

DOI: 10.13208/j.electrochem.200830

Http://electrochem.xmu.edu.cn

对称季铵碱的烷基链长度对 草酸电还原反应的影响

黄波, 张新胜, 钮东方, 胡硕真*

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 研究了四种不同烷基链长度的对称季铵碱对草酸电还原制备乙醛酸反应的影响。线性扫描测试考察了添加剂对铅电极上阴极反应的影响, 结果表明对称季铵碱在电极表面的吸附对析氢反应的抑制程度大于其对草酸电还原反应的抑制程度, 且随着对称季铵碱中烷基链长度的增加, 添加剂抑制析氢反应效果更明显。计时安培法的结果证明添加剂可影响草酸向电极表面的扩散, 随着对称季铵碱中烷基链长度的增加, 草酸的扩散系数呈现出先增加后减小的趋势。恒流电解实验结果表明, 添加剂能有效提高草酸电还原反应的电流效率, 且提高效果随对称季铵碱所含烷基链长度的增加而增强。因此, 添加剂的吸附对阴极表面析氢反应的抑制作用是草酸电还原反应电流效率提高的主要原因。本研究表明, 四丁基氢氧化铵为添加剂时, 草酸还原为乙醛酸的电流效率最高。

关键词: 草酸; 电还原; 乙醛酸; 对称季铵碱添加剂; 烷基链长度

1 引言

乙醛酸($C_2H_2O_3$)是一种结构最简单的醛酸, 具有酸和醛的双重特性, 被视为重要的化工原料和有机合成中间体, 广泛应用于医药、农药、日用化妆品及精细化工产品中^[1,2]。目前, 乙醛酸的合成方法主要有化学合成法和电解合成法。化学合成法主要包括乙二醛氧化法^[3]和马来酸臭氧化法^[4]。其中, 乙二醛硝酸氧化法的应用最为广泛。但在生产的过程中, 废酸分离困难、设备腐蚀严重、尾气氮氧化物治理费用高等问题制约了该技术的进一步发展。在电化学合成方法中, 乙醛酸主要由草酸电还原制得^[5]。与化学方法相比, 草酸电还原制备乙醛酸因其反应条件温和、不需添加额外的还原剂、副作用少而受到广泛关注^[6]。然而, 在电化学有机合成工业中, 如丙酮生成频那醇^[7]、丙烯腈生成己二腈^[8]等电化学反应过程, 普遍存在随着电解时间增加电流效率持续下降的现象。电解草酸制

备乙醛酸同样存在着反应电流效率不高、电极易失活等缺点^[9,10]。因此, 目前大部分研究的重点是提高草酸电还原制备乙醛酸的电流效率以及抑制电极失活。

在电解液中加入表面活性剂是提高电化学反应电流效率的有效方法之一^[11,12]。季铵碱或季铵盐是一种离子型表面活性剂, 由含有四个烷基或芳基的季铵氮, 以及一个阴离子(如氢氧根、氯离子或溴离子等)组成^[13], 如四甲基氢氧化铵、四丁基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵等。在丙烯腈电解制己二腈反应中, 研究发现电流效率与对称季铵盐中烷基链长度有很大的关系, 较长的烷基链会增加丙烯腈在水相中的溶解度并抑制电极表面副反应的发生^[14,15]。在无添加剂电解 15 h 后, Goodridge 研究发现草酸电还原制备乙醛酸反应的电流效率由最初的 90% 下降到 60% 左右, 并观察到明显的析氢现象^[16]。然而, 在有季铵盐添加剂时, 电解电流效

引用格式: Huang B, Zhang X S, Niu D F, Hu S Z. Effect of alkyl chain length of symmetrical quaternary ammonium hydroxide on oxalic acid electroreduction reaction. *J. Electrochem.*, 2021, 27(5): 529-539.

率可以保持在 75% 左右,同时析氢速率降低^[17]。此外,在草酸电解过程中,季铵盐添加剂提高草酸电还原反应电流效率的效果受所含烷基链的长度以及其对称性影响。烷基链越长的添加剂带来的起泡现象越严重,因而烷基链中一条或多条为长碳链时的电解效果下降,同时起泡现象给分析与后续的分选工艺也带来了很大的困难。因此,对草酸电还原反应有效的季铵添加剂中每条烷基链所含碳原子数以小于 4 为宜^[17,18],而当季铵添加剂分子结构中连接氮原子的四条烷基链为对称型时电解效果最好,例如使用四丁基溴化铵为添加剂时电解的电流效率要优于添加剂为庚基三丁基溴化铵时的电流效率。然而,在草酸电还原过程中,对称季铵碱添加剂中烷基链的长度对铅阴极表面电化学反应的影响却鲜有报道。

本文比较了四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAH)、四丙基氢氧化铵(TPAH)、四丁基氢氧化铵(TBAH)四种不同烷基链长度的对称型季铵碱对草酸电还原过程中铅阴极表面相关反应的影响,并进一步分析了烷基链长度与反应电流效率的关系。

2 实验

2.1 试剂与仪器

草酸(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、四丙基溴化铵和四丁基溴化铵均购自上海材瑞科技有限公司,实验所用溶液均用电导率为 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的纯水配制。

H 型玻璃电解槽(上海雷佳科学仪器有限公司)、CMV 型阳离子交换膜(旭硝子株式会社)、DC-2006 型低温恒温槽(宁波市海曙天仪器厂)和 HYL-A 电源(延吉市永恒电化学仪器厂)用于恒流电解实验。产物浓度由 757 痕量极谱仪(瑞士万通中国有限公司生产)采用脉冲极谱法分析^[19]。PHS-3E 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司)用于测量溶液 pH 值。本文使用 PGSTAT128N 电化学工作站(瑞士万通公司)进行电化学性能测试。所使用的参比电极和对电极分别为购自天津艾达恒晟科技发展有限公司的饱和甘汞电极和铂电极。

2.2 添加剂的制备

本文研究的季铵碱添加剂为四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAH)、四丙基氢氧化铵(TPAH)和四丁基氢氧化铵(TBAH),分别以

四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、四丙基溴化铵和四丁基溴化铵为原料,通过两膜三室电解法制备。该两膜三室电解槽由阴、阳离子膜和 1 个阳极室、1 个阴极室以及 1 个盐室组成。阴离子交换膜置于盐室与阳极室之间,阳离子交换膜置于盐室与阴极室之间。以 TMAH 为例:四甲基溴化铵原料通入中间盐室,通电后,原料中的 TMA^+ 透过阳离子交换膜进入阴极室,与阴极产生的 OH^- 结合形成 TMAH;原料中的 Br^- 离子透过阴离子交换膜由盐室进入阳极室。最终,在阴极室得到质量分数为 15% 的 TMAH 水溶液^[20-22]。

2.3 电化学测试

线性扫描和计时安培测试均采用传统的三电极体系在 H 型电解槽中由 PGSTAT128N 电化学工作站采集。其中,参比电极和对电极分别为饱和甘汞电极和铂电极,工作电极为铅电极。工作电极和参比电极置于阴极室,对电极置于阳极室。阴极电解液为草酸水溶液($\text{pH} = 0.79$)或硫酸水溶液($\text{pH} = 0.79$)以及含不同季铵碱添加剂的草酸或硫酸水溶液,阳极液为 20wt.% 的硫酸水溶液。每次测试前向电极槽内通高纯氮气 10 min,以排除电解液中氧气的影响。所有测试实验均在室温下进行。

线性扫描的电位扫描区间为 $0 \text{ V} \sim -2.0 \text{ V}$ (vs. SCE),扫描速度为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计时安培法的初始电极电位为 0 V (vs. SCE),稳定后阶跃到 -1.2 V (vs. SCE)。

2.4 恒电流电解实验

恒电流电解实验在带夹套和隔膜的 H 型电解槽中进行,阴极为自制带聚四氟乙烯套的纯铅板,阳极使用大块铅板电极,隔膜选 CMV 型阳离子交换膜,电解温度由低温恒温槽控制在 $14 \sim 15^\circ \text{C}$ 。

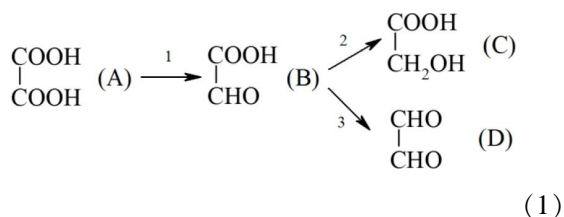
研究表明,草酸恒电流电解 8 h 时,电流密度在 $800 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \sim 2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 范围内电流效率均在 75% 以上^[23,24]。在高电流密度下进行电解,电解时间短,时空产率高,但电流效率下降快,工业条件大都将电流密度定在 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \sim 2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[6]。因此,本实验选定电流密度由 HYL-A 电源控制恒定在 $1500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

3 结果与讨论

3.1 铅电极上的电还原反应

草酸电还原制备乙醛酸的反应如反应式(1)所示。由文献可知^[25],草酸电还原生成的乙醛酸在铅电极表面可能会进一步还原发生并列的副反

反应,生成乙醇酸和乙二醛(分别为反应式(1)的反应2和3)。在反应过程中发生这些副反应的严重程度将直接影响草酸还原制乙醛酸的电流效率。



为此,使用 120 mL 浓度约为 $47 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醛酸水溶液作为电解液,在电流密度为 $1500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 下考察了电解液中乙醛酸的质量随电解时间的变化,结果如图 1 所示。

由图 1 可见,在电解过程中,乙醛酸的质量几乎不随时间发生变化。在反应 6 h 后,乙醛酸的质量仅减少了 0.1 g,下降了 1.7%。该结果说明,在草酸电还原制备乙醛酸的过程中,产物乙醛酸较稳定,在铅电极上几乎不发生进一步的电还原反应。有研究表明乙醛酸可与水分子结合形成水合醛。一般情况下非环状的水合醛不太稳定,容易脱水,但在水合醛的偕二羟基的临近位置有吸电子基团或分子内有氢键形成时,会使水合醛分子稳定性大大提高。而乙醛酸中醛基 α 位上的羧基正是吸电子基团,使其形成的水合醛分子具有较好的稳定性^[26]。另一方面,草酸的电还原反应速度常数远大于乙醛酸的还原反应^[24]。因此,在草酸电解制备乙醛酸反应中,铅电极表面的反应以草酸电还原生成乙醛酸为主,乙醛酸的连串副反应可忽略不计。

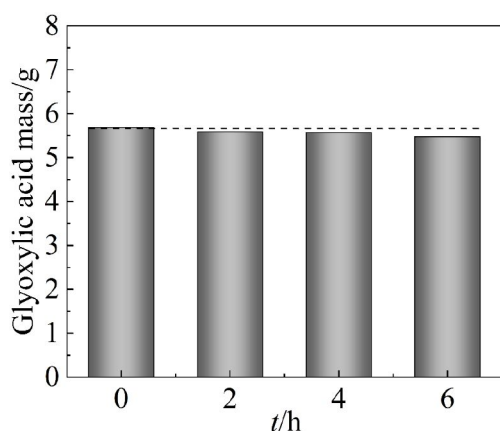


图 1 恒电流电解实验中乙醛酸质量随时间变化情况

Figure 1 The gross weight change of glyoxylic acid with time by galvanostatic electroreduction

草酸在水溶液中的一级电离常数为 $K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$, 二级电离常数 $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$, 属于有机强酸, 所以草酸水溶液中含有大量的氢离子。因此, 草酸电还原制备乙醛酸的同时会发生析氢反应, 如反应式(2)所示。为了研究铅电极表面的草酸电还原反应以及伴随的析氢副反应, 配制了与草酸溶液 pH 值相同的硫酸溶液 ($\text{pH} = 0.79$) 进行对比研究。图 2 为铅电极在硫酸(a)和草酸(b)水溶液中的线性扫描曲线。由曲线 a 可知, 在硫酸水溶液中, 氢离子的起始还原电位为 -1.5 V (vs. SCE) 左右。位于 -0.6 V 及 -1.2 V 的两个还原峰均属于二价铅的还原: -0.6 V 对应的是氧化铅的还原峰, -1.2 V 左右较宽的还原峰对应的是硫酸铅的还原^[27-29]。曲线 b 中, 位于 -0.65 V 的还原峰为二价铅的还原峰, 而草酸电还原的起始电位为 -0.9 V (vs. SCE) 左右。



因此, 草酸电化学还原制乙醛酸的反应简图如图 3 所示。电解槽由阳离子交换膜分为阴极区和阳极区。草酸在铅阴极上获得电子并被还原为乙醛酸, 与此同时, 阴极上也会发生析氢副反应。阳极表面发生电解水反应, 析出氧气。

3.2 添加剂对阴极反应的影响

为了考察添加剂对铅阴极表面各个电还原反应的影响, 分别对含不同添加剂的草酸水溶液 ($\text{pH} = 0.79$) 及具有相同 pH 值的硫酸水溶液 ($\text{pH} = 0.79$) 进行了线性扫描测试, 结果如图 4 所示。

图 4(A) 为不含添加剂和含有不同季铵碱添

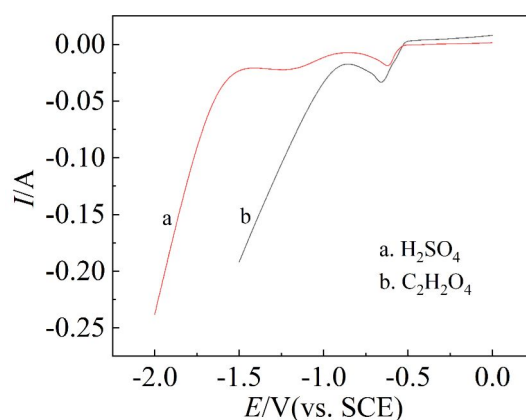


图 2 铅电极在硫酸(a)、草酸(b)溶液中的线性扫描曲线(网络版彩图)

Figure 2 Linear sweep voltammetric results of lead electrode in sulfuric acid (a) and oxalic acid (b) solutions (color on line)

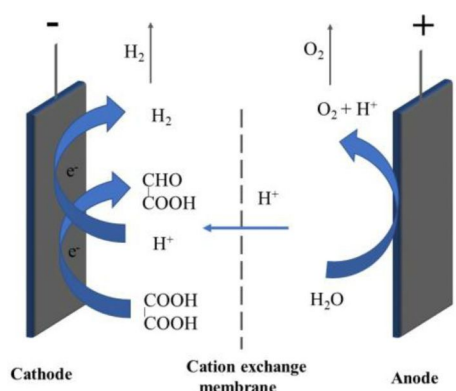


图 3 草酸电还原制备乙醛酸反应示意图(网络版彩图)
Figure 3 Reaction diagram of oxalic acid electroreduction to produce glyoxylic acid (color on line)

添加剂的草酸水溶液的线性扫描曲线。从图 4(A)中可以看出, 不含季铵碱添加剂的草酸溶液起始还原电位约为 -0.9 V (vs. SCE), 加入 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的不同季铵碱添加剂之后, 起始还原电位均有不同程度的负移。含四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAH)、四丙基氢氧化铵(TPAH)和四丁基氢氧化铵(TBAH)的电解液起始还原电位分别为 -0.95 V 、 -1.0 V 、 -1.1 V 和 -1.2 V (vs. SCE)。其中, 含四丁基氢氧化铵的起始还原电位与草酸溶液的相差最大, 负移了约 300 mV 。随着季铵碱添加剂的烷基链长度增加, 草酸的起始还原电位负移幅度不断增大, 且还原电流不断减小, 说明季铵碱的存在可显著抑制草酸电还原反应。为了研究添加剂对析氢反应的影响, 在硫酸溶液中加入不同添加剂, 分别进行线性扫描测试, 结果见图 4

(B)。从图中可看出, 加入 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的季铵碱添加剂后, 随着季铵碱添加剂中烷基链长度的增加, 析氢反应的电流同样呈下降趋势, 且起始还原电位有不同程度的负移。由于在硫酸溶液中铅电极表面只发生析氢反应, 说明添加剂的加入也可以抑制析氢反应。

铅电极上草酸电还原反应和析氢反应为竞争反应, 为考察添加剂分别对草酸电还原反应及析氢反应的抑制程度, 对比了相同电位下草酸溶液与相同 pH 值的硫酸溶液线性扫描曲线中的还原电流值, 以硫酸溶液中的析氢电流替代草酸溶液中的析氢电流, 估算草酸溶液中的析氢电流占总电流的比例。取电位为 -1.5 V 下的电流值进行计算, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 加入季铵碱添加剂后, 总还原电流有所下降, 说明季铵碱添加剂可抑制电极表面的草酸电还原反应和析氢反应。由于季铵碱阳离子带正电, 加入到草酸溶液后会吸附在阴极表面, 阻碍草酸还原反应及析氢反应的发生, 导致加入添加剂后的还原电流相比于无添加剂时有明显下降, 且随着添加剂的烷基链长度的增加, 总的阴极还原电流值下降的幅度越大。如表 1 所示^[30,31], 随着四种添加剂中烷基链长度的增加, 季铵碱阳离子的离子半径随之增大, 在电极表面的位阻效应随之增强, 进而加强了对电极表面还原反应的抑制程度。因此, 随着添加剂中烷基链长度的增加, 总的阴极还原电流值下降的幅度越大。

除此之外, 如图 5 所示, 随着添加剂内烷基链长度的增加, 草酸电还原反应的电流所占的比例

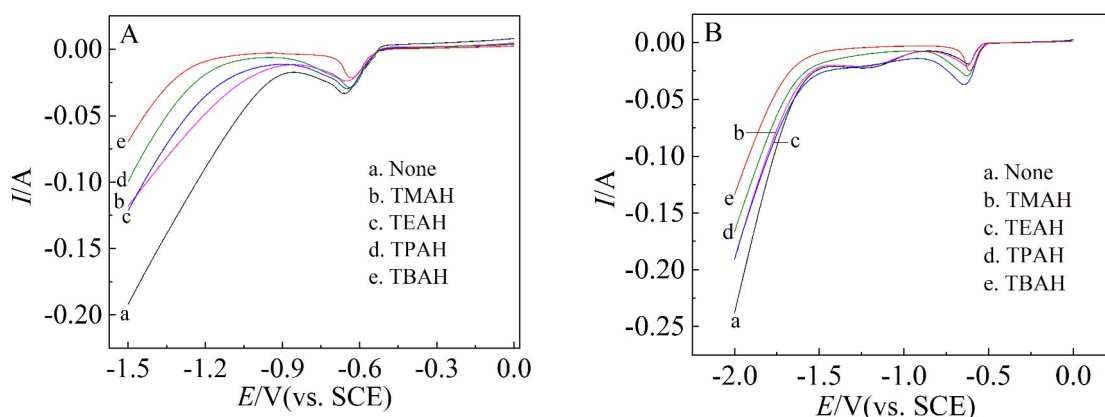


图 4 铅电极在含不同添加剂的草酸(A)和硫酸(B)溶液中的线性扫描曲线(网络版彩图)
Figure 4 Linear sweep voltammetric curves of lead electrode in oxalic acid (A) and sulfuric acid (B) solutions with different additives (color on line)

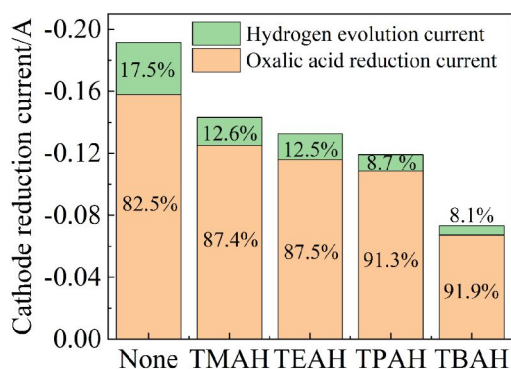


图5 季铵碱添加剂对草酸电还原和析氢反应电流的影响(网络版彩图)

Figure 5 The effect of different additives on currents of oxalic acid electroreduction reaction and hydrogen evolution reaction (color on line)

呈上升趋势,而析氢副反应的还原电流所占比例逐渐下降。未添加添加剂时的草酸还原反应的电流值所占比例为82.5%。当添加浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的添加剂时,随着添加剂内烷基链长度的增加,草酸还原反应的电流所占比例依次为87.81%、89.93%、92.18%和94.24%。四种添加剂中草酸还原反应的电流值所占比例值最小为TMAH,最大为TBAH,两者之间相差7%左右。这说明季铵碱添加剂虽然对电极表面的还原反应起到抑制作用,但对析氢反应的抑制程度要大于对草酸还原反应的抑制程度,且烷基链长度越长,越有利于抑制析氢反应。由于氢离子荷正电,相较于草酸分子,氢离子更易吸附于铅阴极表面。故电解液中加入了季铵碱添加剂之后,带正电的季铵碱阳离子与氢离子在电极表面的吸附产生竞争,能够更有效地阻止氢离子在电极表面的还原。因此,季铵碱阳离子对析氢反应的抑制程度要大于对草酸还原的抑制程度。此外,固体草酸原料中通常含有 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 等具有低析氢过电位的金属离子杂质,这些

离子易在阴极表面还原并附着在铅电极表面。产生的相应的Ca和Cu金属可促进析氢副反应的发生。有研究表明季铵添加剂的存在也可有效抑制低析氢过电位金属离子在铅电极上的沉积,从而进一步抑制了析氢反应^[17]。

3.3 添加剂对反应物扩散过程的影响

电解过程中,除了需要关注电极表面发生的反应外,草酸还原反应的传质过程也可能对反应产生影响。计时安培法是将工作电极电势阶跃至一定电势使电极极化,并记录电势阶跃过程中响应电流随时间的变化。利用计时安培法可以用来研究反应物参加反应时的扩散性^[32,33]。由图2可知,草酸在-0.9 V发生还原反应,而析氢反应发生在-1.5 V。因此,将电势阶跃至-1.2 V,确保所施加的电势能电极表面的草酸发生还原反应,同时避免析氢反应的发生。

图6为草酸溶液中含不同季铵碱添加剂时的电流随时间的响应关系。从图6中可以看出,当电势发生阶跃时,瞬时产生较大的还原电流。短时间内会形成一个电流尖峰^[34]。电势阶跃15 s后,各溶液体系的草酸还原电流趋于稳定。当溶液中无添加剂时,电流随时间下降较缓,稳定后电流最大(曲线a)。而当溶液中存在添加剂时,随着所加添加剂烷基链长的增加(曲线b到曲线e),稳定后电流依次减小。这与铅电极在草酸溶液中的线性扫描曲线趋势一致(图4(A))。

对于扩散控制的反应来说,反应物的表现扩散系数(D)可以通过Cottrell公式算出^[35,36]。

$$I_d = nFA CD^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (3)$$

其中, D 为扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C 为反应物的主体浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); A 为电极面积(cm^2); t 为时间(s)。 I_d 和 $t^{-1/2}$ 的关系曲线如图7所示,其中直线的斜率与扩散系数成正比。

由图7可知,电势阶跃至-1.2 V后在1 s至15 s范围内, I 与 $t^{-1/2}$ 呈明显的线性关系,说明该反应

表1 不同季铵碱添加剂的离子半径

Table 1 The ion radius and structure of different quaternary ammonium additives

Additive	TMAH	TEAH	TPAH	TBAH
Ion radius/nm	0.412	0.567	0.788	0.954
Structure				

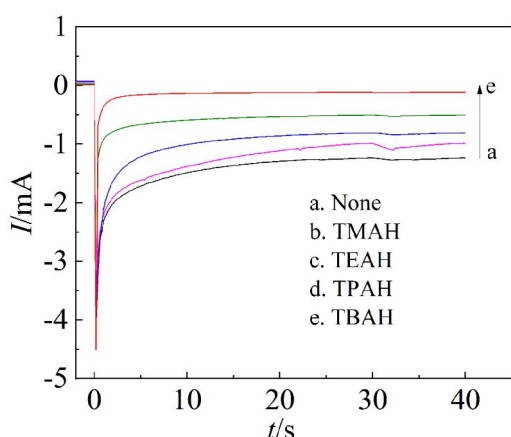


图 6 含不同季铵碱添加剂的草酸溶液的计时电流曲线 (网络版彩图)

Figure 6 Chronoamperometric curves of oxalic acid with different quaternary ammonium additives (color on line)

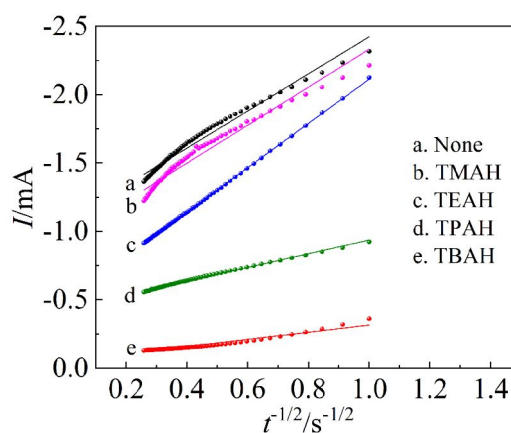


图 7 含不同季铵碱添加剂的草酸溶液的 $I-t^{1/2}$ 图 (网络版彩图)

Figure 7 $I-t^{1/2}$ plots of oxalic acid solutions containing different quaternary ammonium additives (color on line)

受扩散控制^[32],通过线性关系拟合得到含不同季铵碱添加剂的草酸溶液的直线斜率值如表 2 所示。

从表 2 中可以看出,在添加剂为 TMAH 和 TEAH 的溶液中,阶跃电流响应值与时间关系的直线斜率比不含添加剂的溶液大,而在添加剂为 TPAH 和 TBAH 的溶液中,阶跃电流响应值与时间关系的直线斜率比不含添加剂的溶液小。随着季铵碱添加剂所含烷基链长度的增长斜率呈现出先增加后减小的趋势。根据反应式(3)可知,电解液中草酸的扩散系数与季铵碱添加剂的关系为: $D_{TBAH} < D_{TPAH} < D_{OA} < D_{TMAH} < D_{TEAH}$ 。即,随着季铵碱添加剂所含烷基链长度的增长,草酸反应物从溶液中扩散到电极表面的速度是先增加后减小。其中,添加剂为 TEAH 时草酸的扩散系数最大,而添加剂为烷基链较长的 TBAH 时草酸的扩散系数最小。说明适宜烷基链长度的季铵碱添加剂的存在可加速草酸还原反应的传质过程,进而促进草酸还原反应的进行。

季铵类表面活性剂常作为两相转移催化剂应用在有机合成工业中^[37,38]。根据相转移催化的原

理:在水相中相转移催化剂与反应媒介物形成离子对,随后转移至有机相中参与反应,反应结束后相转移催化剂将产物带回到水相中^[39,40]。在电化学反应中季铵添加剂所处位置为固/液两相界面,此时季铵添加剂也可以视为相转移催化剂。草酸属于有机强酸,因此草酸在水溶液中主要以离子状态存在。推测在草酸电还原反应过程中,季铵碱阳离子可与草酸阴离子形成离子对,加速草酸向电极表面的扩散。推测示意图如图 8 所示。

在草酸电还原制备乙醛酸的过程中,由于草酸的还原电位较负且电解液一直保持在较强的酸性环境下,草酸在电极表面与氢离子形成竞争吸附,如图 8(A)所示。氢离子由于体积小,在电场作用下易迁移到电极表面,并得到电子生成氢原子吸附在电极表面,吸附氢原子之间以及与游离氢离子之间均可结合生成氢气,使析氢反应成为草酸还原过程中的主要竞争反应。加入添加剂后,添加剂占据铅电极表面,阻碍了氢离子的吸附。同时,季铵碱阳离子与主体溶液中的草酸根阴离子结合成离子对迁移到电极表面,季铵碱阳离子添

表 2 电流与 $t^{1/2}$ 线性关系的斜率

Table 2 The slope of linear relationship between current response and $t^{1/2}$

Electrolyte	oxalic acid	oxalic acid +TMAH	oxalic acid +TEAH	oxalic acid +TPAH	oxalic acid +TBAH
Slope/(mC·s ^{1/2})	1.3567	1.3879	1.618	0.5011	0.2619

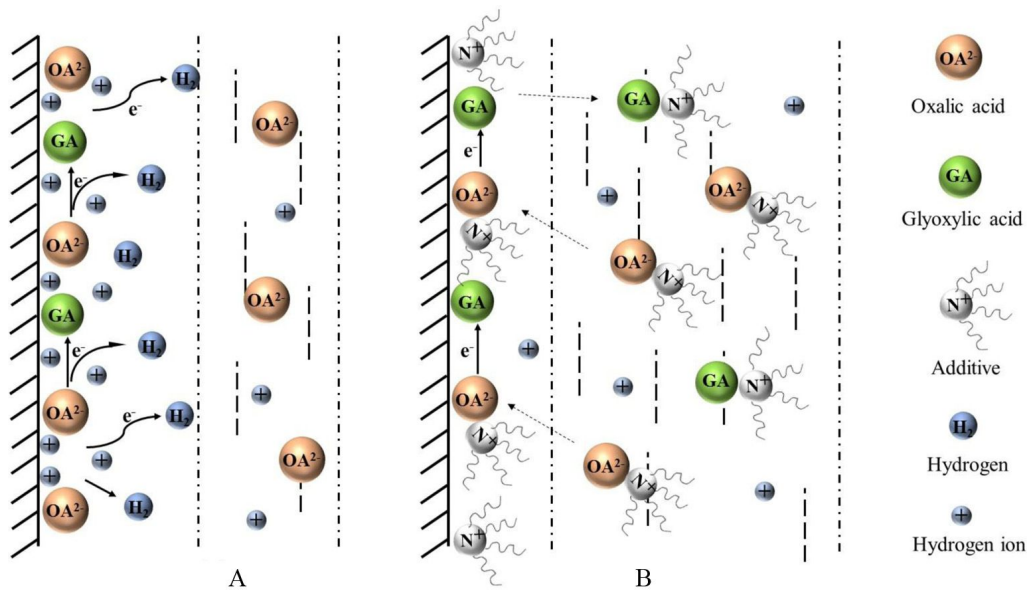


图 8 电极表面反应过程示意图:(A)无季铵碱添加剂;(B)含季铵碱添加剂(网络版彩图)

Figure 8 Schematic illustration of reaction process on electrode surface: (A) without quaternary ammonium; (B) with quaternary ammonium) (color on line)

加剂的正电中心氮原子(即亲水端)吸附在固体表面。在电场作用下,季铵碱阳离子在电极表面的特性吸附加速了草酸向电极表面的扩散,从而提高草酸在铅电极表面的浓度,促进草酸还原生成乙醛酸,如图 8(B)所示。

不同结构的季铵碱添加剂对草酸扩散速度有不同的影响,这极有可能与它们的亲油亲水性相关。表面活性剂亲水或亲油能力的大小可以通过表面活性剂的 HLB 值表示,值越大代表亲水性越强,值越小代表亲油性越强。根据 Davies 计算方法得到的季铵阳离子及其与草酸根形成的离子对的 HLB 值^[41]列于表 3。其中 Q⁺ 表示季铵碱阳离子;Q/OA 表示季铵碱阳离子与草酸根阴离子结合成的离子对,在溶液中,将其视为一个整体。

由表 3 可知,当季铵碱阳离子所含烷基链增

长时,其亲水性依次递减,其中四甲基氢氧化铵的 HLB 值最大,为 20.225,四丁基氢氧化铵的 HLB 值最小,为 14.525。这说明,季铵碱阳离子所含烷基链越长,HLB 值越小。在无电场条件下,含有较长烷基链的季铵碱添加剂由于亲油性,更容易扩散并吸附到电极表面。当季铵碱阳离子与草酸根阴离子形成离子对时,这一个整体的 HLB 值也随着季铵碱阳离子中烷基链长度增长而减小。因此,在草酸水溶液中,随着季铵碱阳离子所含烷基链长度增长,添加剂与草酸根形成的离子对亲油性越强。在不考虑离子对对体积影响的理想条件下,受亲油性的影响,草酸更容易扩散并吸附到电极的表面,进而促进草酸电还原反应的进行。此时,应以 TBAH 促进草酸扩散的效果最好。而在实际的反应中,离子对的体积也会影响物质的扩散效果。

表 3 季铵碱添加剂及其形成离子对后的 HLB 值

Table 3 The HLB value of quaternary ammonium salts and the corresponding ion pairs

Type of additives	Structural formula	Q ⁺	Q/OA
TMAH	(CH ₃) ₄ N + OH ⁻	20.225	24.725
TEAH	(C ₂ H ₅) ₄ N + OH ⁻	18.325	22.825
TPAH	(C ₃ H ₇) ₄ N + OH ⁻	16.425	20.925
TBAH	(C ₄ H ₉) ₄ N + OH ⁻	14.525	19.025

Chen 等人^[42]研究了单体酯在溶液中影响扩散系数的因素,发现随着单体酯分子体积的增加,扩散系数呈减小的趋势。在草酸电还原的反应中,随着加入季铵碱添加剂烷基链长度的增加,反应物的扩散系数呈现出先增加后减小的趋势,这可能是添加剂的亲油性与分子体积共同作用的结果。添加剂为 TMAH 和 TEAH 时,草酸扩散系数相比于无添加剂时明显增加,这时添加剂与草酸阴离子形成的离子对的亲油性对草酸扩散的促进作用要大于分子体积对草酸扩散的抑制作用,扩散系数呈上升的趋势;而随着烷基链长度的继续增加,离子对的分子体积对草酸扩散的抑制作用开始显现出来,添加剂为 TPAH 和 TBAH 时,草酸的扩散系数相比于无添加剂时均有所下降。说明离子对的体积增加到一定程度后,亲油性对草酸扩散的促进作用要小于体积对草酸扩散的抑制作用,最终表现出抑制草酸扩散的作用。

3.4 恒电流电解实验

图 9(A)为恒电流电解实验所用的带夹套和隔膜的 H 型电解槽的示意图,阴极用磁力搅拌器进行搅拌以改善传质效果。图 9(B)为草酸溶液在不同的季铵碱添加剂下的恒电流电解结果,电解时长 16 h,添加剂浓度均为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

从图 9(B)可以看出,与不含季铵碱添加剂电解的结果相比,加入添加剂后,草酸电还原反应的电流效率均有明显的提高。当反应 16 h 时,不含添加剂的反应平均电流效率为 57.10%。加入不同添加剂后,草酸电还原反应电流效率随着烷基链长的增长依次为 64.10%、66.60%、67.90% 和 70.69%,其中, TBAH 的电流效率增加幅度超过 10%。即加入季铵碱添加剂后,电解 16 h 的平均电流效率随着添加剂的烷基链长度的增长而不断增加,以 TBAH 效果最好。

加入季铵碱添加剂后,阴极草酸电还原反应的电流效率有了明显的提高。这是由于季铵碱添加剂对析氢反应的抑制程度大于对草酸电还原的抑制程度,且随着季铵碱阳离子中烷基链增长,季铵碱阳离子的体积增加,位阻效应更明显,更大程度地抑制了析氢反应。故在这四种季铵碱添加剂中,随着烷基链的增长,抑制析氢反应的效果依次增加,从而提高草酸还原反应的电流效率。

另一方面,在季铵碱添加剂的亲油性及其体积的共同作用下,随着季铵碱添加剂中烷基链的

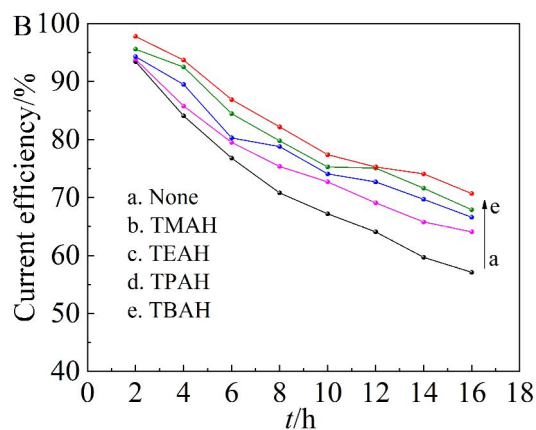
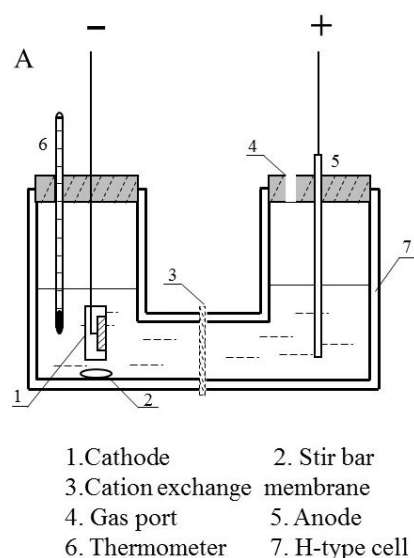


图 9 加入不同的季铵碱添加剂的草酸溶液的恒电流电解装置(A)及电解结果(B)(网络版彩图)

Figure 9 Constant current electrolysis device (A) and electrolysis results (B) of oxalic acid solution with four different quaternary ammonium additives (color on line)

增长,溶液中草酸扩散系数呈现先增大后减小的趋势。其中, TEAH 存在时,草酸的扩散速率最大。然而恒电流电解实验中,草酸电还原反应电流效率随烷基链的增长而增大,该变化趋势与抑制析氢效果相符。因此,尽管 TEAH 对草酸的扩散效果最好,但添加剂对析氢反应的抑制作用占据主要地位。故随着季铵碱阳离子的烷基链增长,对草酸还原反应电流效率的提高效果越好。

4 结 论

本文研究了不同烷基链长的对称型季铵碱添加剂对草酸电还原制备乙醛酸反应的影响。线性扫描实验结果表明随着烷基链长度的增加,季铵

碱添加剂离子半径越大,吸附在电极表面的季铵碱阳离子对电极表面的电化学反应的阻力也愈大,更有效地抑制了铅阴极上的析氢副反应,相对提高了草酸还原反应在总电极反应中的比例,从而提高草酸还原过程的平均电流效率;计时安培测试结果显示随着烷基链长度的增长,草酸反应物扩散吸附到电极表面的速度先增加后减小。在添加剂亲油性和离子对体积的共同作用下表现出四乙基氢氧化铵(TEAH)对反应物草酸的扩散效果最好。

恒电流电解实验结果说明对称型季铵碱添加剂可有效提高草酸电还原制备乙醛酸反应的电流效率,且反应的平均电流效率随着季铵碱添加剂的烷基链长度的增长而不断增加。该变化趋势与添加剂抑制析氢效果相符。因此,相比于草酸反应物的扩散,添加剂的吸附对阴极上的析氢反应的抑制作用是草酸还原电流效率提高的主要原因。当四丁基氢氧化铵(TBAH)为添加剂时,草酸还原为乙醛酸的电流效率最高。

参考文献(References):

- [1] Abdulwahed M, Mamoly L, Bosnali W. A simple spectrophotometric method for determination of glyoxylic acid in its synthesis mixture[J]. *Int. J. Anal. Chem.*, 2020: 5417549.
- [2] Niu Y L, Xu Z, Li M, Li R F. Oxidation of glyoxal to glyoxylic acid by oxygen over V_2O_5/C catalyst[J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2008, 19(2): 245-248.
- [3] Hermans S, Thiltges F, Deffenez A, Devillers M. Molybdenum oxoanions as dispersing agents in the preparation of Pd/C catalysts for the selective oxidation of glyoxal[J]. *Catal. Lett.*, 2012, 142(5): 521-530.
- [4] Pope F D, Gallimore P J, Fuller S J. Ozonolysis of maleic acid aerosols: Effect upon aerosol hygroscopicity, phase and mass[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(17): 6656-6660.
- [5] Pozdniakov M A, Zhuk I V, Lyapunova M V, Salikov A S, Botvin V V, Filimoshkin A G. Glyoxylic acid synthesis, isolation, and crystallization[J]. *Russ. Chem. Bull.*, 2019, 68(3): 472-479.
- [6] Pierre G, Ziade A. The oxidation of glyoxal and ethylene glycol on platinum containing in aqueous acid mediums some metal salts[J]. *Electrochim. Acta*, 1987, 32(4): 601-606.
- [7] Kimura M, Kobayashi K, Yamamoto Y, Sawaki Y. Electrooxidative pinacol-type rearrangement of β -hydroxy sulfides. Efficient C-S cleavage mediated by chloride ion oxidation[J]. *Tetrahedron*, 1996, 52(12): 4303-4310.
- [8] Danly D E. Adiponitrile via improved EHD[J]. *Hydrocarb. Process*, 1981, 60(4): 161-164.
- [9] Scott K. Electrolytic reduction of oxalic acid to glyoxylic acid: A problem of electrode deactivation[J]. *Chem. Eng. Res. Des.*, 1986, 64(4): 266-271.
- [10] Ochoa J R, Diego A D, Santa-Olalla J. Electrosynthesis of glyoxylic acid using a continuously electrogenerated lead cathode[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1993, 23(9): 905-909.
- [11] Chen B A, Xu J, Wang L M, Song L F, Wu S Y. Synthesis of quaternary ammonium salts based on diketopyrrolopyrroles skeletons and their applications in copper electroplating[J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2017, 9(8): 7793-7803.
- [12] Xu J, Chen B, Lv J, Chang D D, Niu D F, Hu S Z, Zhang X S, Xin Z, Wang L M. Aryl modification of diketopyrrolopyrrole-based quaternary ammonium salts and their applications in copper electrodeposition[J]. *Dyes Pigments*, 2019, 170: 107559.
- [13] Miao Z W, Pei F B, Liu Z W, Zhang Z, Yu R J, Liu R S. Preparation of highly purity tetrabutyl ammonium hydroxide using a novel method of electro-electrodialysis: The study on mass transfer process and influencing factors[J]. *J. Membrane. Sci.*, 2018, 567: 281-289.
- [14] Huang X, Tan L Q, Zhang L, Li C P, Wei Z D. Coverage-dependent acrylonitrile adsorption and electrochemical reduction kinetics on Pb electrode[J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 382: 123006.
- [15] Blanco D E, Dookhith A Z, Modestino M A. Enhancing selectivity and efficiency in the electrochemical synthesis of adiponitrile[J]. *React. Chem. Eng.*, 2019, 4(1): 8-16.
- [16] Goodridge F, Lister K, Plimley R E. Scale-up studies of the electrolytic reduction of oxalic to glyoxylic acid[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1980, 10(1): 55-60.
- [17] Zhou Y L, Zhang X S, Dai Y C, Yuan W K. Studies on chemical activators for electrode I: Electrochemical activation of deactivating cathode for oxalic acid reduction [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58(3-6): 1021-1027.
- [18] Jin L(金玲), Zhang X S(张新胜). Additives structure in electroreduction of oxalic acid[J]. *CIESC Journal(化工学报)*, 2010, 61(S1): 86-90.
- [19] Jin L, Pang C X, Zhang X S, Niu L, Yuan W K. Determination of glyoxylic acid in organic electrosynthesis using the differential pulse polarography[J]. *Asian J. Chem.*, 2013, 25(18): 10102-10106.
- [20] Wade R C, Guilbault L J. Electrolytic method for producing quaternary ammonium hydroxides: American, US4394226-A1[P]. 1983-7-19.
- [21] Yang J(杨娇), Zhang X S(张新胜). Preparation of electronic tetrabutylammonium hydroxide by ion-exchange

- membrane electrolysis[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2010, 61(S1): 77-81.
- [22] Campbell C R, Spiegelhalter R R. Preparation of quaternary ammonium hydroxides by electrolysis: American, US43943265-A1[P]. 1968-9-17.
- [23] Scott K. The role of temperature in oxalic acid electroreduction[J]. *Electrochim. Acta*, 1992, 37(8): 1381-1388.
- [24] Liu X(刘欣), Li Z Y(李宇展), Hu R S(胡瑞省), Gu D P(顾登平). Studies on the mechanism of electroreduction of oxalic acid[J]. *J. Electrochem. (电化学)*, 2004, 10(1): 41-45.
- [25] Pickett D J, Yap K S. A study of the production of glyoxylic acid by the electrochemical reduction of oxalic acid solutions[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1974, 4: 17-23.
- [26] Fan Y H, Haseltine J. Interactive delocalizations that control an aqueous organic equilibrium[J]. *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37(52): 9279-9282.
- [27] Liu N N, Senthil R A, Zhang X, Pan J Q, Sun Y Z, Liu X G. A green and cost-effective process for recovery of high purity α -PbO from spent lead acid batteries[J]. *J. Clean. Prod.*, 2020, 267: 122107.
- [28] Ijomah M N C. Electrochemical behavior of some lead alloys[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134(12): 2960-2966.
- [29] Zhang B, Zhong J H, Li W J, Dai Z Y, Zhang B, Cheng Z M. Transformation of inert PbSO_4 deposit on the negative electrode of a lead-acid battery into its active state[J]. *J. Power Sources*, 2010, 195(13): 4338-4343.
- [30] Kawasaki A, Nishihama S, Yoshizuka K. Adsorption of tetraalkyl ammonium hydroxide with mesoporous silica [J]. *Sep. Sci. Technol.*, 2012, 47(9): 1356-1360.
- [31] Marcus Y. Tetraalkylammonium ions in aqueous and non-aqueous solutions[J]. *J. Solution Chem.*, 2008, 37(8): 1071-1098.
- [32] Anson F C. Chronocoulometry: A convenient, rapid and reliable technique for detection and determination of adsorbed reactants[J]. *J. Chem. Educ.*, 1983, 60(4): 293-296.
- [33] Golabi S M, Irannejad L. Preparation and electrochemical study of fisetin modified glassy carbon electrode. Application to the determination of NADH and ascorbic acid [J]. *Electroanalysis*, 2005, 17(11): 985-996.
- [34] Raouf J B, Ojani R, Rashid-Nadimi S. Preparation of polypyrrole/ferrocyanide films modified carbon paste electrode and its application on the electrocatalytic determination of ascorbic acid[J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49(2): 271-280.
- [35] Zhu J L, Zhou Y H, Gao C Q. Influence of surfactants on electrochemical behavior of zinc electrodes in alkaline solution[J]. *J. Power Sources*, 1998, 72: 231-235.
- [36] Seo D W, Sarker S, Nath N C D, Choi S W, Ahammad A J S, Lee J J, Kim W G. Synthesis of a novel imidazolium-based electrolytes and application for dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochim. Acta*, 2010, 55(4): 1483-1488.
- [37] Dehmloew E V. Phase-transfer catalyzed two-phase reactions in preparative organic chemistry[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1974, 13(3): 170-179.
- [38] Zhao C T(赵崇涛), Zhu Z S(朱则善). Study on synthesizing of 2-methylbutanoic acid by indirect electrooxidation[J]. *J. Electrochem. (电化学)*, 1999, 5(3): 310-313.
- [39] Shabestary N, Khazaeli S, Hickman R. Phase-transfer catalytic reaction: A physical chemistry laboratory experiment[J]. *J. Chem. Educ.*, 1998, 75(11): 1470-1472.
- [40] Makosza M, Fedorynski M. Phase transfer catalysis - basic principles, mechanism and specific features[J]. *Curr. Catal.*, 2012, 1(2): 79-87.
- [41] Davies. J A. Synthetic coordination chemistry: Principles and practice[M]. Ohio: World Science Publishing Co. Ptc. Ltd., 1996: 362.
- [42] Chen W C, Ho B H. Diffusion coefficients of acrylic monomers in poly(methyl methacrylate)[J]. *J. Polym. Res.*, 1998, 5(3): 187-191.

Effect of Alkyl Chain Length of Symmetrical Quaternary Ammonium Hydroxide on Oxalic Acid Electroreduction Reaction

Bo Huang, Xin-Sheng Zhang, Dong-Fang Niu, Shuo-Zhen Hu*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P.R. China)

Abstract: Glyoxylic acid with the dual characteristics of acid and aldehyde is an important chemical raw material and organic synthesis intermediate, which is extensively used in the perfumery, pharmaceutical and fine chemical industries. A family of symmetric quaternary ammonium hydroxides (QAHs) with different alkyl chain lengths was used as the additives in generating glyoxylic acid from oxalic acid electroreduction reaction (OAER). The effects of alkyl chain length on OAER and the corresponding side reaction, i.e., hydrogen evolution reaction (HER), were investigated. Linear sweep voltammetric (LSV) results showed that the adsorption of the additives suppressed more on the HER than that on OAER, resulted in improving the current efficiency of OAER. As the alkyl chain length of QAH increased, the suppression effect on HER was more obvious. The effect of additives on oxalic acid diffusion was studied by chronoamperometry (CA). With the increase in the alkyl chain length of the QAH additives, the diffusion coefficient of oxalic acid increased first and then decreased. The constant-current electrolysis results showed that the additives could effectively improve the current efficiency of the OAER, which was highly related to the alkyl chain length of QAHs. The LSV, CA and electrolysis results indicate that the suppression effect of QAHs adsorption on HER is the main reason for the improvement of current efficiency. In this study, tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) is the best additive to increase the current efficiency of generating glyoxylic acid from oxalic acid.

Key words: oxalic acid; electroreduction; glyoxylic acid; symmetrical quaternary ammonium additive; alkyl chain length