

2007-08-28

Electro-generated MnO₂ in Supersonic Wave Bath and Its Application in Preparation of Glyceraldehyde

Yan-hong CAI

Li-qun CHEN

Ri-yao CHEN

Xi ZHENG

Xiao CHEN

Zhen CHEN

Recommended Citation

Yan-hong CAI, Li-qun CHEN, Ri-yao CHEN, Xi ZHENG, Xiao CHEN, Zhen CHEN. Electro-generated MnO₂ in Supersonic Wave Bath and Its Application in Preparation of Glyceraldehyde[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(3): 325-328.

DOI: 10.61558/2993-074X.1831

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss3/19>

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.

超声波电氧化合成纳米 MnO_2 及其 在制备甘油醛中的应用

蔡燕红, 陈力勤, 陈日耀, 郑曦, 陈晓, 陈震*

(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要: 于阳离子隔膜的电解槽中,以 MnO_2/Mn^{2+} 电对作催化氧化的媒介,在超声波高频振荡下,电生成的 MnO_2 颗粒以几十 nm 至几 μm 尺寸分散在溶液中. 随后将甘油电化学氧化为甘油醛,该 MnO_2/Mn^{2+} 电对催化活性的选择性高,电流效率可达 97.4 %.

关键词: 超声波; 纳米 MnO_2 ; 有机电合成; 甘油醛

中图分类号: O646

文献标识码: A

甘油醛是最早发现的一种光学活性醛糖化合物,分子中含有一对手性碳原子,即 D 型与 L 型光学异构体(图 1),常用作标定碳水化合物构型的标准^[1]. 外消旋体 D,L-甘油醛为无色晶体,熔点 145 $^{\circ}C$,具有抗糖酵解作用,是一种很好的血糖保护剂. 传统的甘油醛生产方法甚多,如过氧化氢、过氧酸、稀硝酸氧化法等^[1],或由 3-氨基-2-羟基-丙醛与亚硝酸反应制得. 但过氧化氢、过氧酸等均为强氧化剂,易燃、易爆,存在运输、贮存等问题. 因此探求高效率、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.

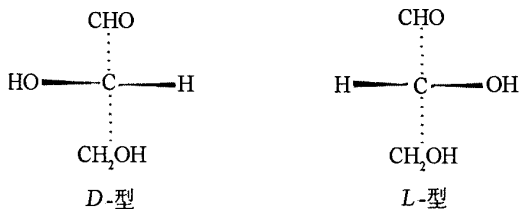


图1 甘油醛的两种光学异构体

Fig. 1 Two optical isomer of the glyceraldehydes

有机物电合成因其,生产过程污染少,反应条件温和,是公认的绿色的环境友好的生产方法. 已

有用 Mn^{3+} 间接电氧化合成甘油醛的报道^[2-3]. 但 Mn^{3+} 作为中间体不稳定,易转化,且电极制备复杂. 本实验采用 MnO_2/Mn^{2+} 电合成法生产甘油醛,优点是具有高的选择性与电流效率.

1 实验部分

1.1 主要仪器试剂

KQ-50DE 型数控超声波清洗仪器(昆山市超声仪器); Electrochemical analyzer; DF1720SB5A 型直流稳压电源(宁波中策电子); H-600 透射电镜(日立); AVATAR360 型红外光谱仪(美国尼高力); 恒温水浴锅, RE52CS-2 旋转蒸发器, SHZ-III 型循环水真空泵(均上海亚荣生化仪器厂).

自制内径 5.5 cm、阴阳两室均为 5 cm 的圆形电解槽,反应槽容积约为 118 cm^3 . 阴、阳极均以石墨作电极,表观面积 5 cm^2 . 阳极室与阴极室之间用 Nafion 膜隔开,膜有效面积 23.7 cm^2 .

硫酸锰, 0.5 mol/L H_2SO_4 , 甘油, 无水乙醇, 以上均为分析纯试剂.

1.2 电解 MnO_2 的制备

以石墨为电极,表观面积为 5 cm^2 ,无隔膜电解槽,电解液为 0.5 mol/L 的 $MnSO_4$ 、0.1 mol/L H_2SO_4 溶液,加热至 95 $^{\circ}C$ 后,于 5 mA/cm^2 下电解

24 h, 取下电极, 解离出阳极上电沉积的 MnO_2 , 经蒸馏水洗净后, 粉碎, 研磨, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干后作 XRD 分析.

1.3 甘油醛的制备

电化学方法制甘油醛: 使用上述自制电解槽, 阳极室电解液置 0.5 mol/L 的 MnSO_4 溶液及甘油, 阴极室置 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液, 阳极室与阴极室之间用 Nafion 膜分隔开, 以防止反应生成的甘油醛在阴极被还原. 将电解槽置于超声波清洗仪器中超声波高频振荡电解以使在阳极被氧化的 Mn^{2+} 成为尺寸为几十 $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ 的 MnO_2 颗粒分散在电解液中, 而后进一步将甘油氧化为甘油醛. 电解反应后将阳极液减压蒸馏至水分完全脱除, 再加入等体积的无水乙醇快速结晶, 减压抽滤, 晶体经过干燥, 即得甘油醛产品.

化学方法制甘油醛: 将装有甘油, MnO_2 和 1 mol/L H_2SO_4 溶液的烧杯置于磁力搅拌器上加热反应, 后续的净化提纯操作同上.

2 结果与讨论

2.1 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 电对可逆性^[4]

图 2 是使用上述自制电解槽于阴极室 (CEC) 注入 0.5 mol/L 硫酸溶液, 阳极液盛 0.5 mol/L MnSO_4 、 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液, 阳极室 (WEC) 通氩气, 以 Ag/AgCl 作为参比电极测定 Mn^{2+} 离子在石墨阳极上的循环伏安曲线, 扫描电压区间为 0.7 V 至 1.4 V . 图中出现一对表征 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 的氧化还原峰, 其氧化峰电位为 1.23 V , 还原峰电位为 1.05 V . 如图可看出, $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 电对具有良好的循环伏安性能.

2.2 阳极 $I \sim V$ 扫描曲线

图 3 显示 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 电对在不同温度下的阳极极化扫描曲线. 如图可见: 温度升高, 有利于提高 MnO_2 的析出, 即 Mn^{2+} 的氧化电位正移, 氧化电流增加.

2.3 MnO_2 粉体的 XRD^[5-6]

图 4 为 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 下电解生成的 MnO_2 粉体的 XRD 图谱. 在 $2\theta = 28.1^\circ$ 处出现表征 $\gamma\text{-MnO}_2$ 特征衍射峰, 与 ASTM 衍射卡上的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 数据吻合, XRD 谱峰尖锐, 且无其它谱峰, 可见该样品晶型好、纯度高.

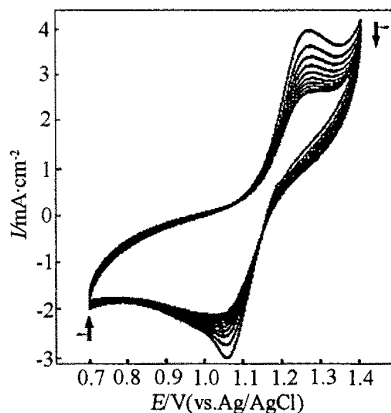


图 2 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 于 0.5 mol/L $\text{MnSO}_4 + 0.1\text{ mol/L}$ H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ in 0.5 mol/L $\text{MnSO}_4 + 0.1\text{ mol/L}$ H_2SO_4 solution with different scan rate

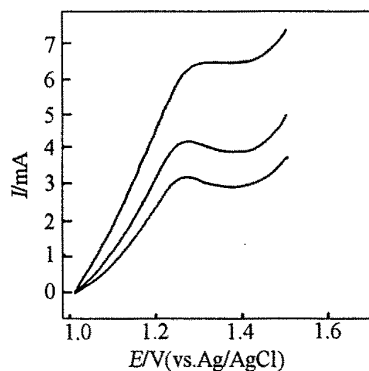


图 3 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 于 0.5 mol/L $\text{MnSO}_4 + 0.1\text{ mol/L}$ H_2SO_4 溶液中的阳极极化曲线

Fig. 3 Anodic polarization curves of the $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ in 0.5 mol/L $\text{MnSO}_4 + 0.1\text{ mol/L}$ H_2SO_4 solution at different temperature/ $^\circ\text{C}$: a: 60, b: 80, c: 95

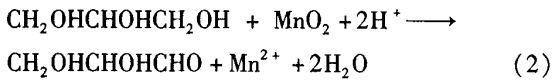
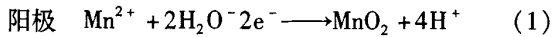
2.4 纳米 MnO_2 晶体透射电镜

通常电解的 MnO_2 会沉积在阳极表面, 但在超声波的震荡下, 电生成的 MnO_2 以极小的颗粒分散在阳极液中, 图 5 是其阳极液的透射电镜照片. 如图所示, 纳米 MnO_2 呈圆球形, 其中大颗粒为 $30 \sim 40\text{ nm}$, 而小颗粒为 $10 \sim 20\text{ nm}$.

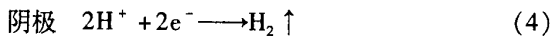
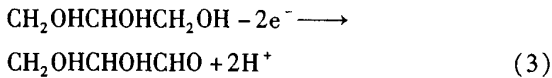
2.5 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 电催化氧化制备甘油醛反应机理

按实验部分 1.3 所述, 在超声波高频振荡下, 以 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 催化氧化甘油成甘油醛, 其反应机

理可如下式所示:



净反应为:



如上,在电流密度 200 mA/cm², 80 °C 下,电解反应 3 h, 得其产率 54.6%, 电流效率 97.4%。

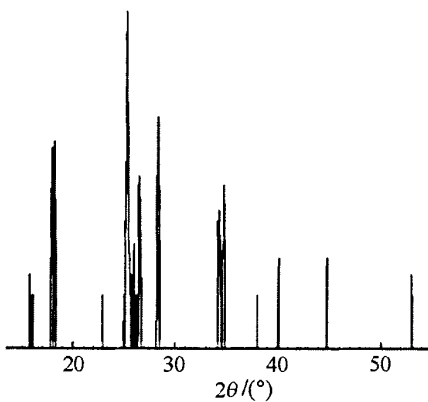


图4 γ -MnO₂ 的 XRD 图
Fig. 4 XRD pattern of the γ -MnO₂

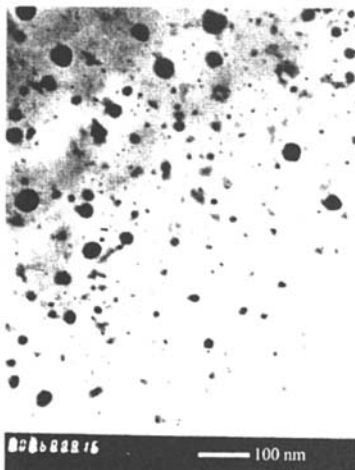


图5 MnO₂ 纳米晶体透射电镜照片
Fig. 5 TEM images of the nano MnO₂ crystal

2. 6 产物 FTIR 测试结果

图 6 为电氧化甘油产物的红外谱图, 图中插图

是甘油醛的标准红外谱图. 可以看出, 在 1 500 cm⁻¹ 至 1 700 cm⁻¹ 之间有一宽的吸收带, 1 570 cm⁻¹ 处有个尖锐的振动吸收峰, 这是分子中醛基的伸缩振动吸收峰. 实验合成的甘油醛红外光谱图与标准谱图基本一致, 说明合成的甘油醛纯度较高, 未见其它副产物. 用 B 形管法测得产物熔程 144 °C 至 147 °C, 与文献值^[1] 145 °C 相符.

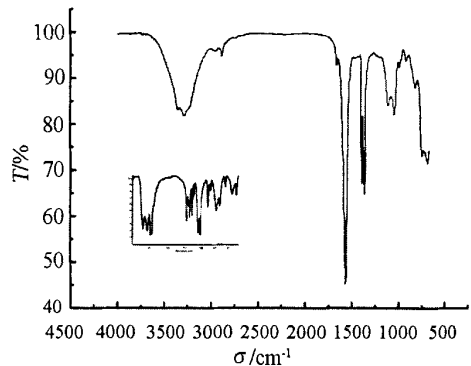


图 6 电氧化甘油产物(甘油醛)的红外光谱
Fig. 6 Infrared spectra of the glycerinaldehyde produced by electro-oxidation of glycerine

3 结论

在超声波下, 电生成的纳米 MnO₂ 颗粒细小, 不附着在电极上, 具有高的比表面与反应活性, 且有良好的循环伏安性能. 在较高的温度下, 有利于提高 MnO₂ 的氧化电位, 增强其氧化活性.

以 MnO₂/Mn²⁺ 为媒介, 随后氧化甘油为甘油醛, 选择性较高, 在电流密度 200 mA/cm², 温度 80 °C 下, 反应 3 h, 可得产率 54.6%, 电流效率 97.4%, 为高效率、低成本、节能环保的工艺, 符合传统工业向绿色化工发展的趋势.

参考文献 (References):

[1] Shen P W (申泮文), Wang J T (王积涛). Compound glossary [M]. Shanghai: Shanghai Dictionary Press, 2002. 308.
[2] Wang X J (万新军), Song M Y (宋明友), Wu R (吴蓉), et al. Synthesis of glycerinaldehydes by indirect electro-oxidation [J]. Chinese journal of Applied Chemistry, 2003, 20(6): 578-581.
[3] Wang F W (王凤武), Wei Y J (魏亦军), Chu D B (褚道葆). Preparation and properties of TiO₂/nano-Pt mod-

- ified electrode and its application[J]. Chemical Industry and Engineering, 2004, 55(5):757-763.
- [4] Fujishima S(藤岛昭), Chen Z(陈震), Yao J N(姚建年). Electrochemistry method [M]. Beijing: Beijing Publishing House Press, 1995. 356.
- [5] Spadaro J T, Isabelle L, Ranganathan V. Hydroxylradical mediated degradation of azo dyes; evidence for benzene generation[J]. Environ Sci Technol, 1994, 28: 1389-1393.
- [6] Faust B C, Hoffmann R H, Bahnemann D W. Kinetics and mechanism of the photoassisted oxidation of sulfur dioxide on hematite[J]. Phys Chem, 1989, 93(17): 6371-6381.
- [7] Chen Z, Okumi Z, Takehara Z I. Application of the SPE method to organic electrochemistry X II -lead dioxide as a mediator for electro-oxidation of cinnamyl alcohol on Pt-nafion[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1991, 64:1261.

Electro-generated MnO_2 in Supersonic Wave Bath and Its Application in Preparation of Glyceraldehyde

CAI Yan-hong, CHEN Li-qun, CHEN Ri-yao, ZHENG Xi, CHEN Xiao, CHEN Zhen*

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University,

Fuzhou 350007, Fujian, China)

Abstract: Glyceraldehyde is prepared by using $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ as the media in a cationic membrane electrolytic cell. Under ultrasonic high-frequency oscillation, the electro-generated nanometer MnO_2 dispersed in the solution with several tens nm till several micron. Then the MnO_2 is used for selective oxidation of glycerine to glyceraldehydes. The catalyzing selectivity of $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ is high and the current efficiency may account to 97.4 %.

Key words: supersonic wave; nanometer MnO_2 ; organic electro-chemistry; glyceraldehydes