

2009-11-28

## Indirect Electrosynthesis of Double Aldehyde Starch Using Pb-(BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>) as Electro-catalytic Mediator

CHEN Ni-na

CHEN Ri-yao

Xi ZHENG

CHEN Xiao

Zhen CHEN

---

### Recommended Citation

CHEN Ni-na, CHEN Ri-yao, Xi ZHENG, CHEN Xiao, Zhen CHEN. Indirect Electrosynthesis of Double Aldehyde Starch Using Pb-(BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>) as Electro-catalytic Mediator[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009, 15(4): 458-461.

DOI: 10.61558/2993-074X.2025

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss4/17>

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.

# 以 $\text{Pb}-(\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-)$ 为媒介间接电氧化合成双醛淀粉

陈妮娜<sup>1</sup>, 陈日耀<sup>2</sup>, 郑曦<sup>2</sup>, 陈晓<sup>2</sup>, 陈震<sup>2\*</sup>

(1. 漳州城市职业学院, 福建 漳州 363000; 2 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

**摘要:** 应用间接氧化法, 以 Pb 为阳极,  $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$  为氧化媒介, 电氧化淀粉制备双醛淀粉. 研究了温度、硫酸与淀粉浓度对电合成过程的影响. 在 35 °C, 阳极液  $W_{\text{NaBr}} = 2\%$ ,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.05 \text{ mol/L}$ ,  $W_{\text{淀粉}} = 10\%$ , 电流密度  $15 \text{ mA/cm}^2$  的实验条件下, 电流效率为 50%.

**关键词:**  $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$ ; 电合成; 双醛淀粉

中图分类号: O646

文献标识码: A

双醛淀粉 (DAS, dialdehyde starch) 具有易交联接枝、粘接力强、碱溶性好、不易发霉等优点, 已广泛应用于烟草、纺织、造纸、皮革等行业中<sup>[1-3]</sup>. 化学法制备 DAS, 原料昂贵、回收困难、产品黏度低. 本文应用电化学法间接电合成双醛淀粉, 控制电流密度可获得一定氧化度的双醛淀粉, 相关研究尚未见文献报道.

## 1 实验

### 1.1 药品和仪器

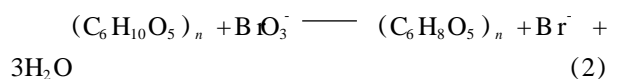
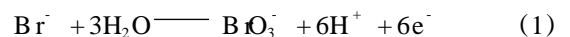
NaBr, 淀粉, 浓硫酸 (国药集团化学试剂有限公司).

自制带隔膜的平板双室电解槽、Nafion 阳离子交换膜; DF1720SB5A 型直流稳压电源 (宁波中策); AVATAR360 型红外光谱仪 (美国尼高力); DF101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; B-260 恒温水浴; DZF-6020 型真空干燥箱 (上海恒科技).

### 1.2 合成体系

以 Nafion 膜作为两室电解槽的隔膜, 铅为阳极, 碳棒作阴极, 硫酸、溴化钠、淀粉混合水溶液为阳极液,  $0.05 \text{ mol/L}$  硫酸为阴极液, 阳极室附磁力搅拌, 电极反应如下:

阳极反应:



阴极反应:



如上所示, 于阳极室生成的  $\text{BrO}_3^-$  作为中间媒介在淀粉电氧化的过程中 (式 2) 往复循环. 电解之后, 抽滤阳极液, 滤饼以蒸馏水和丙酮交替洗涤数次, 得白色固体. 置于真空干燥箱中, 40 °C 干燥 5 h, 即得双醛淀粉 (DAS).

### 1.3 双醛淀粉含量的测定<sup>[5]</sup>

采用“碱消耗法”测定双醛淀粉的含量. 称取已充分干燥的产物样品  $0.15 \sim 0.20 \text{ g}$  于  $100 \text{ mL}$  锥形瓶中, 精确加入  $0.25 \text{ mol/L}$  的 NaOH 标准溶液  $10 \text{ mL}$ , 振荡锥形瓶使样品溶解, 得到淡黄色溶液, 然后迅速放在  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴中加热  $2 \text{ min}$ , 以流动自来水淋冷  $1 \text{ min}$ , 再加入  $0.125 \text{ mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  标准溶液  $15 \text{ mL}$  和蒸馏水  $30 \text{ mL}$ , 以酚酞为指示剂, 用  $0.25 \text{ mol/L}$  NaOH 标准溶液滴定至终点, 按下式计算产物的双醛淀粉含量:

$$\text{双醛淀粉}(\%) = (V_1 \times C_1 - 2V_2 \times C_2) \times 161 / W$$

$$\times 100\% \quad (5)$$

此处,  $W$  为样品质量 (g);  $C_1$ , NaOH 浓度 (mol/L);  $V_1$ , 为 NaOH 消耗总体积 (L);  $C_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度 (mol/L);  $V_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的体积 (L); 161 为淀粉链节中一半转化为双醛淀粉时的平均分子量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{B}(\text{O}_3^-)/\text{Br}^-$ 循环伏安曲线

图 1 是  $\text{B}(\text{O}_3^-)/\text{Br}^-$  电对在 0.05 mol/L NaBr 和 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中于 Pb 电极上的循环伏安曲线. 如图所示, 正向扫描时, 分别在 0.5 V (I) 和 1.3 V (II, 肩峰) 处各出现 1 个氧化峰. 反向扫描时, 对应的还原峰分别出现在 1.2 V 和 0.5 V 处. 上述峰电位相对于  $\text{B}(\text{O}_3^-)/\text{Br}^-$  电对的氧化还原反应 (式 1).

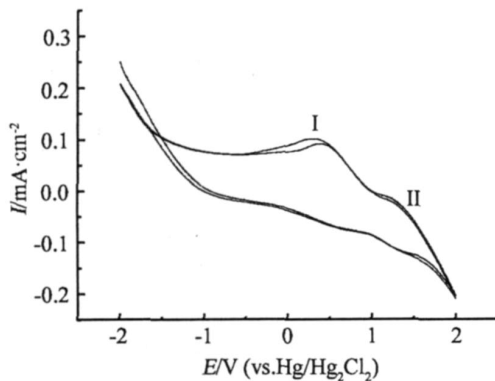


图 1  $\text{B}(\text{O}_3^-)/\text{Br}^-$  电对在 Pb 电极上的循环伏安曲线  
Fig 1 Cyclic voltammograms of  $\text{B}(\text{O}_3^-)/\text{Br}^-$  in 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 0.05 mol/L NaBr solutions at Pb electrode scan rate:  $0.03 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

### 2.2 影响淀粉电氧化极化的因素

#### 1) 温度

图 2 示出  $\text{Pb}-\text{B}(\text{O}_3^-)/\text{Br}^-$  体系在 0.05 mol/L 硫酸、10% 淀粉和 2% NaBr 阳极液、0.05 mol/L 硫酸阴极液中, 不同温度下淀粉电氧化的极化曲线. 35 下在 1.1 ~ 1.6 V 区间电流密度缓慢增大. 而当反应温度升至 45 时, 1.3 V 之后的电流密度迅速上升, 氧化速率明显增大<sup>[6]</sup>, 析氧速率加快. 倘如反应温度过高, 则易导致 DAS 的醛基被过氧化为酸基<sup>[7-9]</sup>, 实验表明反应温度应控制在 50 以下 35 左右为宜.

#### 2) 硫酸浓度

图 3 示出  $\text{Pb}-\text{B}(\text{O}_3^-)/\text{Br}^-$  体系 (35 ) 在不同硫

酸浓度、10% 淀粉和 2% NaBr 阳极液中淀粉电氧化的极化曲线. 由图可见, 随着阳极液硫酸浓度的增大, 电流密度迅速上升. 虽然酸度增加有利于淀粉的电氧化, 但阳极上的析氧速率也随之加快.

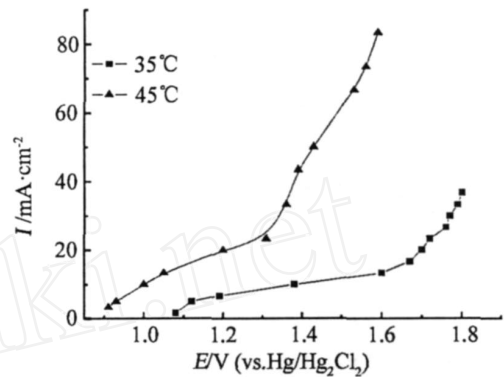


图 2 温度对电氧化极化曲线的影响  
Fig 2 Polarization curves of electro-oxidation of starch with different temperatures system:  $\text{Pb}-\text{B}(\text{O}_3^-)/\text{Br}^-$ , anolyte: 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10% starch and 2% NaBr, catholyte: 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$

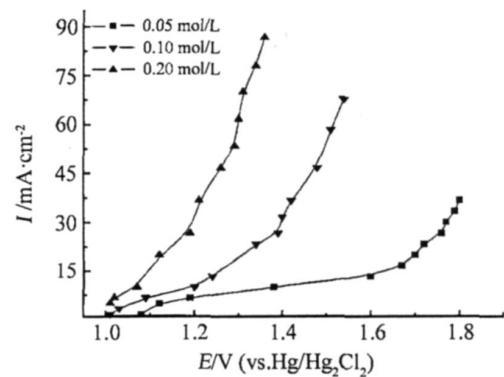


图 3 阳极液硫酸浓度对电氧化极化曲线的影响  
Fig 3 Polarization curves of the electro-oxidation of starch with different concentrations of sulfuric acid system:  $\text{Pb}-\text{B}(\text{O}_3^-)/\text{Br}^-$ , anolyte: 0.05 ~ 0.20 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10% starch, and 2% NaBr, catholyte: 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution

#### 3) 淀粉浓度

图 4 示出  $\text{Pb}-\text{B}(\text{O}_3^-)/\text{Br}^-$  体系 (35 ) 在不同淀粉浓度、0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 2% NaBr 阳极液中淀粉电氧化的极化曲线. 图中示明当淀粉浓度较小 (5%) 时, 析氧副反应明显延缓.

### 2.3 双醛淀粉的红外谱图

表 1 电催化氧化合成双醛淀粉的实验结果

Tab 1 Experimental results of electro-production of DAS

Run No	t/	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /mol · L <sup>-1</sup>	Starch/%	Current density/mA · cm <sup>2</sup>	/%	DAS /%
1	35	0.05	10	15	53.55	7.7
2	45	0.05	10	15	44.11	6.4
3	35	0.10	10	15	41.46	6.0
4	35	0.05	7	15	51.60	10.6
5	35	0.05	5	15	49.78	14.1
6	35	0.05	10	30	39.08	11.3
7	35	0.05	10	40	25.16	12.8

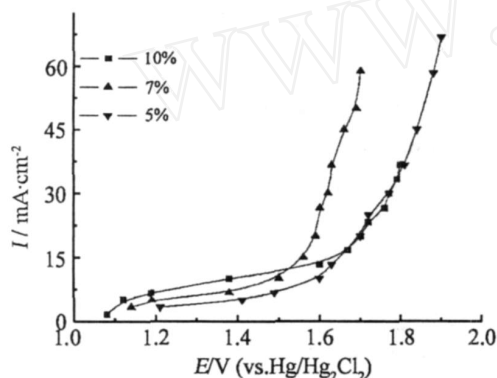


图 4 阳极液淀粉浓度对淀粉电氧化极化曲线的影响

Fig 4 Polarization curves of the electro-oxidation of starch with different concentration of starch

system: Pb-BiO<sub>3</sub> /Br<sup>-</sup>, anolyte: 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5% ~ 10% starch, and 2% NaBr, catholyte: 0.05mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, t = 35

图 5 是淀粉 (a) 和电解 4 h (b) 及 12 h (c) 后得到的双醛淀粉的红外谱图。插图是双醛淀粉的标准谱图。淀粉氧化后, 糖环 C2、C3 处形成了双醛, 于 1715 cm<sup>-1</sup> 处出现了醛羰基的 C=O 吸收峰, 1069 cm<sup>-1</sup> 处出现羟基的 C—O 吸收峰 (较弱); 与图 5b 相比, 电解 12 h 后 (c) 的淀粉其氧化度更高, 于 3350 cm<sup>-1</sup> 处出现强的双醛淀粉中 C=O 与水结合的伸缩振动峰。

Pb-BiO<sub>3</sub> /Br<sup>-</sup> 体系氧化合成双醛淀粉的实验结果如表 1 所示。

### 3 结 论

应用 Pb-BiO<sub>3</sub> /Br<sup>-</sup> 体系电氧化淀粉合成双醛淀粉表明, 最适宜的电合成条件是: 35, 阳极液

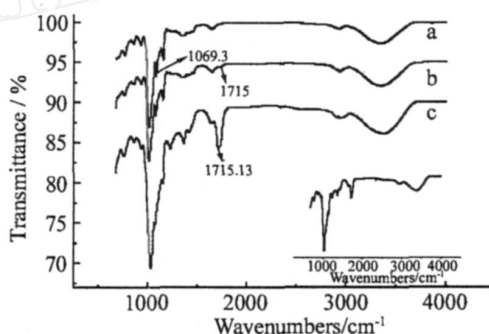


图 5 淀粉 (a) 及其电氧化产物 DAS (b: 4h, c: 12h) 的红外谱图 (插图是 DAS 的标准谱图)

Fig 5 Infrared spectra of starch (a) and DAS (b: 4h; c: 12h) insert: infrared spectra of standard DAS

为  $W_{NaBr} = 2\%$ ,  $C_{H_2SO_4} = 0.05 \text{ mol/L}$ ,  $W_{淀粉} = 10\%$ , 阴极液为  $0.05 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ , 电流密度  $15 \text{ mA/cm}^2$  下电流效率大于 50%。若反应温度太高 ( $> 50^\circ\text{C}$ ), 会引起淀粉颗粒迅速溶胀, 破坏晶体结构并产生糊化, 导致电流效率和双醛淀粉含量降低。增大阳极液中  $\text{H}^+$  浓度有利于提高离子交换膜的导电和 Pb 电极的催化活性, 降低槽电压, 但阳极上的析氧速率随之加快。增大电流密度, 致阳极电位升高, 析氧加剧, 电流效率和双醛淀粉含量下降。当反应溶液中淀粉浓度  $> 10\%$ , 易出现积料现象, 电解液阻抗和槽电压随之增大。

### 参考文献 (References):

[1] Wang Li-juan (王丽娟), Liu Zheng (刘峥), Wang Li (王莉). Preparation and characterization of magnetic dialdehyde starch microspheres [J]. Materials Review (in Chinese), 2007, 21 (9): 153-154.

- [2] He Xue-jun (何学军), Shen Bin (沈斌), Liu Xiao-ning (刘小宁). Production and application on dialdehyde starch [J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering (in Chinese), 2004, 2(3): 1-4.
- [3] Xia Lie-wen (夏烈文), Luo Xing-qi (罗兴琪). Preparation and water absorption of dialdehyde starch cross-linked gelatin [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 26(2): 232-234.
- [4] Zhang Ji-wu (张继武), Zhu You-yi (朱友益), Zhang Qiang (张强), et al. Experiment of preparing dialdehyde starch with com starch [J]. Transactions of the CASE (in Chinese), 2002, 18(3): 135-138.
- [5] Wang Xing-chao (王兴超), Chu Dao-bao (褚道葆). Study on preparation of starch adhesive with electrochemical oxidation method [J]. China Adhesives (in Chinese), 2003, 12(4): 52-54.
- [6] Li Ke-chang (李克昌), Zhang Heng-bin (张恒彬), Liu Jia (刘佳), et al. Study on electrooxidation of 2-methylpyridine [J]. Journal of Molecular Science (in Chinese), 2005, 11(3): 7-10.
- [7] Lin Xian-feng (林险峰), Pang Zhen-xiang (庞振祥). A comparative research on the application of property-modified com starch adhesion agent oxidizer [J]. Journal of Jilin Normal University (Natural Science Edition) (in Chinese), 2004, 12(4): 8-10.
- [8] Dai Hong-qi (戴红旗), Xu Wen-juan (徐文娟), Jing Yi (景宜). Preparation of dialdehyde starch as wet-strengthen agent [J]. Transaction of China Pulp and Paper, 2002, 17(2): 78-81.
- [9] Liu Feng (刘峰), Sun Guang-jie (孙光洁), Shen Shou-qing (申守清), et al. Indirect electro-synthesis of double aldehyde starch [J]. Fine Chemicals, 2002, 17(2): 72.

## Indirect Electrosynthesis of Double Aldehyde Starch Using $\text{Pb}-(\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-)$ as Electro-catalytic Mediator

CHEN Ni-na<sup>1</sup>, CHEN Ri-yao<sup>2</sup>, ZHENG Xi<sup>2</sup>, CHEN Xiao<sup>2</sup>, CHEN Zhen<sup>2\*</sup>

(1. Zhangzhou City University, Zhangzhou 363000, Fujian, China;

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

**Abstract:** In this paper, Nafion membrane was used as the separator in the electrolysis cell to indirectly electro-generating the double aldehyde starch (DAS) with  $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$  as a redox mediator and Pb as an anode. Effects of temperature, concentration of sulfuric acid and starch on the electro-oxidation of DAS were discussed. The steady state polarization curves were obtained. The experiment results showed that the current efficiency was over 50% when the electrolysis current density was  $15\text{mA} / \text{cm}^2$ .

**Key words:**  $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$ ; electrosynthesis; dialdehyde starch