

2015-08-28

Mechanism Study on the Electrocatalytic Oxidation of Acetylene to Oxalic Acid

Xiu-li SONG

Rui-long JIA

Wen-yan DONG

Zhen-hai LIANG

College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031, China; liangzhenhai@tyut.edu.cn

Recommended Citation

Xiu-li SONG, Rui-long JIA, Wen-yan DONG, Zhen-hai LIANG. Mechanism Study on the Electrocatalytic Oxidation of Acetylene to Oxalic Acid[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(4): 353-361.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150211

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss4/8>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150211

Artical ID:1006-3471(2015)04-0353-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 353-361

Http://electrochem.xmu.edu.cn

乙炔电催化氧化制备草酸的机理研究

宋秀丽^{1,2}, 贾瑞龙¹, 董文燕¹, 梁镇海^{1*}

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 太原师范学院化学系, 山西 太原 030031)

摘要: 选择铂为电极电催化氧化乙炔合成草酸, 通过紫外-可见分光光度法和红外光谱法对产品进行表征, 利用第一性原理计算方法探讨乙炔在催化剂 Pt(111) 表面的吸附情况, 采用循环伏安法 (CV) 研究铂电极在硫酸钠溶液中电催化氧化乙炔的电极过程, 重点测定电极的稳态极化曲线并根据极化曲线推算塔菲尔斜率, 结合表观传递系数及反应级数对拟定的乙炔电催化氧化制备草酸的反应机理进行验证. 实验结果表明, 乙炔分子在 Pt(111) 面上呈平行桥键构型时吸附最稳定; 铂电极在含体积分数为 2% 丙酮的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液中可将乙炔电催化氧化为草酸; 反应的速率控制步骤为 $\text{CH} \equiv \text{CH} + 2(\text{OH} \cdot)_{\text{ads}} \rightarrow \text{HOCH} = \text{CHOH}$.

关键词: 乙炔; 草酸; 循环伏安法; 电催化氧化机理; 第一性原理; 速控步骤

中图分类号: O646

文献标识码: A

中国煤炭资源丰富, 而石油和天然气资源明显不足, 因此, 煤化工在我国能源化工中将长期占主导地位^[1]. 作为煤化工的一个重要组成部分, 乙炔化工将会持续稳定快速发展^[2]. 随着草酸应用领域的不断扩展, 其需求也随着相关工业的大力发展不断增加^[3]. 煤化工路线: 煤 → 电石 → 乙炔^{电催化} → 草酸 → …… 与煤等离子体裂解法一步制乙炔过程的结合可以更好地实现乙炔下游产品的合成^[4-5], 为煤炭高效清洁利用提供一种崭新的途径. 迄今为止, 国内外关于由乙炔制备草酸的工艺很多, 但都存在或多或少的弊端^[6]. 从理论角度来讲, 大量的研究工作报道了阴极区铂、钯等金属(111)面上乙炔的吸附机理及加氢反应^[7]; 而在阳极区铂催化剂上关于乙炔氧化生成草酸过程, 尚缺乏翔实和深入的理论支持. 为此, 作者提出铂电催化氧化乙炔合成草酸的常温、常压、清洁、高效的电催化合成工艺^[8-9], 采用循环伏安法对乙炔电催化氧化合成草酸过程的电化学反应机理和反应的速率控制步骤进行研究和验证, 并结合基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的第一性原理方法探讨乙炔在催化剂 Pt(111) 表面的吸附情况, 将理论、实验和量化计算有机结合并相互佐证, 为草酸产品的

电催化合成并进一步实现工业化生产提供了坚实的实验基础和理论依据.

1 实验

1.1 试剂与仪器

CHI660D 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司); Cary50 型紫外-可见分光光度计 (美国瓦里安公司); 日本岛津公司 8400S 型红外光谱仪; 自制 H 型隔膜玻璃电解池; 钯电极、铂电极购自武汉高仕睿联科技有限公司; 222 型饱和甘汞电极购自上海越磁电子科技有限公司; 乙炔 ($\geq 99.999\%$) 购自太原市安旭鸿云科技发展有限公司; 硫酸钠、丙酮、草酸购自天津市科密欧化学试剂有限公司.

1.2 乙炔电催化氧化制备草酸

采用 H 型隔膜玻璃电解槽, 钯电极为阴极, 铂电极为阳极. 阴极以含体积分数为 8% 丙酮的 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液作为支持电解质, 阳极以含体积分数为 2% 丙酮的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液作为支持电解质. 整个实验过程控制电流恒定在 0.01 A, 乙炔流量恒定在 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 实验开始前先持续通入乙炔 10 min. 所有实验均在室温条件下进行.

1.3 第一性原理计算

收稿日期: 2015-02-11, 修订日期: 2015-04-13 * 通讯作者, Tel:(86-351)6018193, E-mail: liangzhenhai@tyut.edu.cn

国家自然科学基金委员会和神华集团有限公司联合资助项目 (No. U1261103) 和中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室开放基金项目 (No. J12-13-913) 资助

计算方法采用由美国 Accelrys 开发的 Materials Studio (MS) 中的 Castep 程序模块执行. 利用广义梯度近似 (GGA) 中 PW91 (Perdew and Wang)^[10-11] 方法进行电子相关作用的校正, 并利用超软赝势和平面波的基组处理电子波函数. 价电子平面波函数截断能设定为 340 eV. 采用 BFGS 方法进行几何优化, 几何优化收敛值设置为 0.3 eVnm⁻¹, 内应力设置为不大于 0.05 GPa, 自洽精度设置为 1×10⁻⁶ eV·atom⁻¹. 第一布里渊区采用特殊 Monkhorst-Pack^[12] k 点 5×5×1 进行取样积分求和.

1.4 循环伏安实验

采用 H 型隔膜玻璃电解槽, 铂电极为研究电极, 钡电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 扫描电压范围为 -1.0 ~ 1.0 V, 扫描速率为 0.01 V·s⁻¹, 阴极以含体积分数为 8% 丙酮的 0.8 mol·L⁻¹ 硫酸溶液作为支持电解质, 阳极以含体积分数为 2% 丙酮的 0.4 mol·L⁻¹ 硫酸钠溶液作为支持电解质, 乙炔流量恒定在 20 mL·min⁻¹, 实验开始前先持续通入乙炔 10 min. 所有实验均在室温下条件进行.

2 结果与讨论

2.1 乙炔电催化氧化制备草酸

图 1 为铂电催化氧化合成草酸的紫外-可见光谱曲线, 由模拟阳极支持电解质含体积分数为 2% 丙酮的 0.4 mol·L⁻¹ 硫酸钠溶液并适当稀释后作为参比溶液测得. 图中 a、b、c 曲线在 264 nm 和 200 ~ 220 nm 分别对应的是丙酮和草酸的强吸收峰, d 曲线为在阳极支持电解质含体积分数为 2% 丙酮的 0.4 mol·L⁻¹ 硫酸钠溶液中合成的草酸, 同样在 264 nm 处和 200 ~ 220 nm 范围内有强吸收.

图 2 为铂电催化氧化合成草酸的红外光谱图

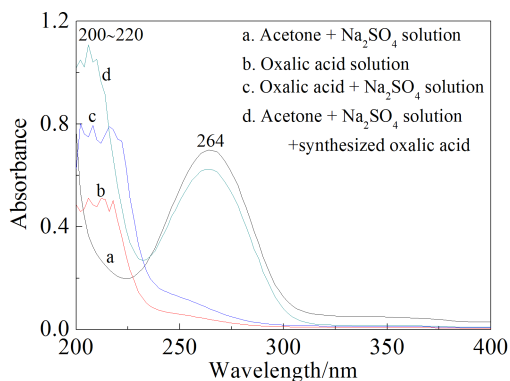


图 1 合成草酸的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of synthesized oxalic acid

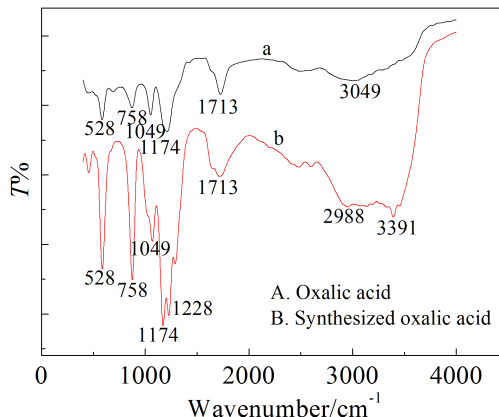


图 2 纯品草酸和合成草酸的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of pure and synthesized oxalic acids

线. 合成草酸和纯品草酸在 0 ~ 4500 cm⁻¹ 范围内表现出非常相似的红外吸收特性: 528 cm⁻¹ 处是 C—C 键产生的伸缩振动, 758 cm⁻¹ 处是 O—C=O 产生的弯曲振动, 1049 cm⁻¹、1174 cm⁻¹ 处 C—C 键和 O—C=O 的伸缩与弯曲振动, 1713 cm⁻¹ 处是 C=O 的伸缩振动, 而 2800 ~ 3300 cm⁻¹ 范围内宽而强的吸收带则是 O—H 产生的伸缩振动以及 O—H 在羧酸中的缔合作用形成的特征吸收^[13].

结合图 1、图 2 的分析结果可以确定, 在阳极池含体积分数为 2% 丙酮的 0.4 mol·L⁻¹ 硫酸钠溶液中铂电极可将乙炔电催化氧化为草酸.

2.2 第一性原理计算

相对于乙炔来说, 草酸在电催化氧化体系中的溶解度要大得多, 所以 Pt 对乙炔的吸附程度远大于对草酸的吸附, 在反应体系中只要有微量的草酸产生, 就会立即溶解至体系中甚至析出, 从而远离催化剂活性中心, 使乙炔得以更大限度地吸附在催化剂表面. 首先, Pt 作为催化剂, 可以改变相应反应路径并降低反应的活化能, 使反应更容易进行. 其次, Pt 催化剂作为阳极材料, 可以最大限度地将带负电荷的反应物吸附在电极表面, 反应物浓度明显增大, 反应速率加快. 再者, Pt 催化剂使电解体系中电解产生更多的羟基自由基等强氧化剂, 从而间接地增加了反应物的浓度, 促进了反应的进行. 所以, Pt 催化剂对乙炔氧化制备草酸不但有较好的电催化氧化作用, 而且有优异的选择性.

如图 3, Pt(111) 表面有 4 个可能的吸附位, 即顶位 (Top Site)、两个三重穴位 (fcc Site 和 hcp Site) 和桥位 (Bridge Site), 在金属 Pt(111) 晶面出现的穴

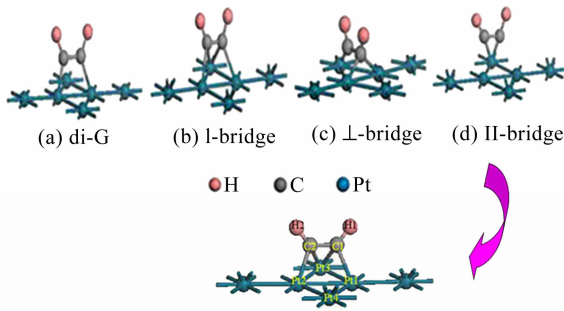
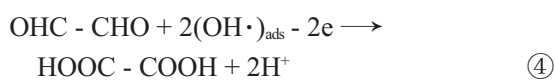
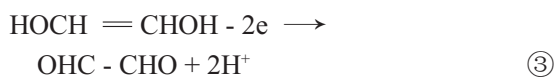
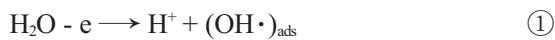


图 3 乙炔分子在 Pt(111) 表面的吸附模型
Fig. 3 Configuration of adsorption structures for acetylene on Pt(111) surface

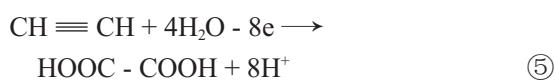
位标记为 fcc 和 hcp. 较之其他构型, 乙炔分子在 Pt(111) 面上呈平行桥键构型 (b) 时吸附能最小, 为 -2.381 eV, 故最稳定. 在此构型中, 乙炔分子在 Pt 表明受到吸附后被活化, C—C 键长由自由分子时 0.121 nm 被拉长为 0.139 nm, 同时两个氢原子向外扭曲, 说明 C—H 键长为 0.109 nm, C—C—H 键角为 125°, 且每个 C 原子与两个 Pt 原子相互作用, C₁—Pt₁/C₂—Pt₂ 和 C—Pt₃ 对应的键长分别为 0.202 nm 和 0.222 nm.

2.3 电极反应历程的拟订及总反应式的确定

早在 1987 年, Robert 等^[14]就已经研究了炔烃氧化重组制备羧酸的过程. 据此, 可以假设乙炔电催化氧化合成草酸的反应机理如下:



则总反应式可表示为:



该过程可以通过如图 4 所示的乙炔电催化氧化合成草酸的反应机理示意图表示.

2.4 电极反应参数的测定

1) 塔菲尔曲线

图 5 为反应体系的塔菲尔曲线, 该体系的腐蚀电位为 -0.257 V. 利用塔菲尔曲线外推法, 并根据塔菲尔区选择原则及塔菲尔公式的适用电势范围, 在腐蚀电位上下 20 ~ 110 mV 范围内分别外推塔菲尔曲线的阴极和阳极直线过程即可求得各自斜率^[15], 如图 6 和图 7 所示.

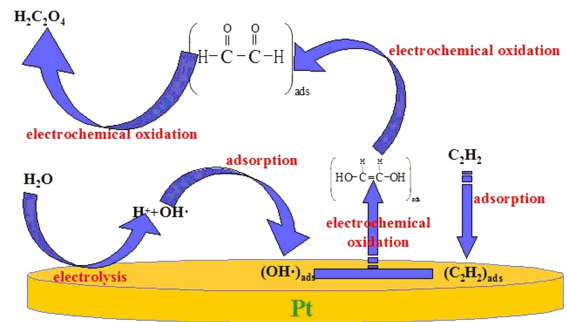


图 4 乙炔电催化氧化合成草酸的反应机理示意图
Fig. 4 Schematic diagram showing reaction mechanisms of electrocatalytic oxidation synthesis oxalic acid from acetylene

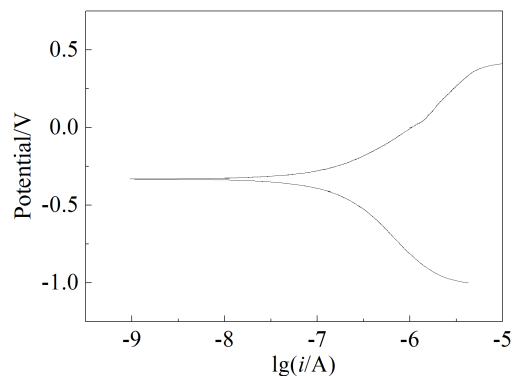


图 5 反应体系的塔菲尔曲线
Fig. 5 Tafel curves of the system

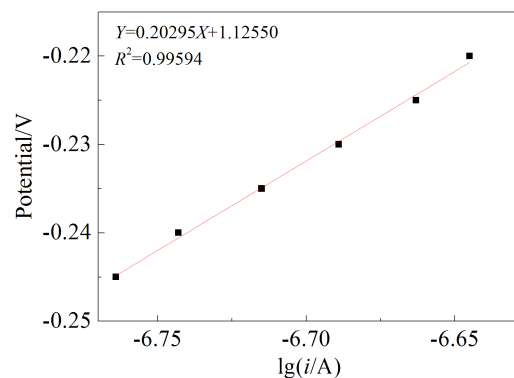


图 6 阳极稳态塔菲尔曲线
Fig. 6 Steady-state polarization curve of the anode

由图 6 的阳极稳态极化曲线, 求得阳极反应的塔菲尔斜率为:

$$\frac{d(\Delta\phi)}{d\lg i} = \frac{2.303RT}{\alpha F} = 0.20259(\text{V})$$

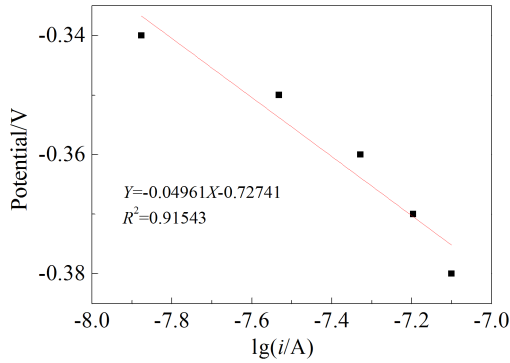


图 7 阴极稳态塔菲尔曲线

Fig. 7 Steady-state polarization curve of the cathode

因此，得到阳极反应的表现传递系数 $\alpha^{\leftarrow} = 0.29186$ 。

由图 7 的阴极稳态极化曲线，求得阴极反应的塔菲尔斜率为：

$$\frac{d(-\Delta\varphi)}{d\lg i} = \frac{-2.303RT}{\alpha^{\rightarrow}F} = -0.04961(\text{V})$$

因此，得到阴极反应的表现传递系数 $\alpha^{\rightarrow} = 1.19186$ 。

由上面测得的 α^{\rightarrow} 、 α^{\leftarrow} 值，并考虑到 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 氧化为草酸的过程是失去 8 个电子的反应，所以反应速率控制步骤的化学计量数为：

$$v = \frac{8}{\alpha^{\rightarrow} + \alpha^{\leftarrow}} = \frac{8}{0.29186 + 1.19186} \approx 5$$

2) 电化学反应级数

如图 8，根据 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 浓度对稳态极化曲线的影响，可求得 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 的电化学反应级数为：

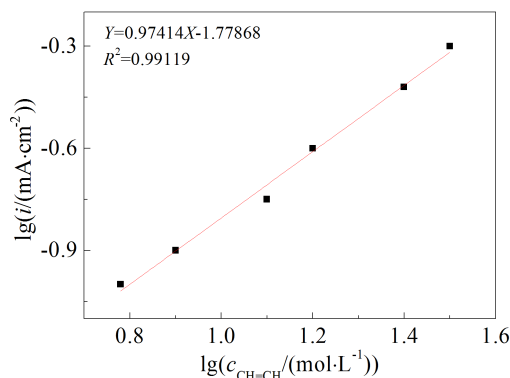


图 8 $\lg c_{\text{C}_2\text{H}_2}$ 和 $\lg i$ 的关系图

Fig. 8 The relationship between $\lg c_{\text{C}_2\text{H}_2}$ and $\lg i$

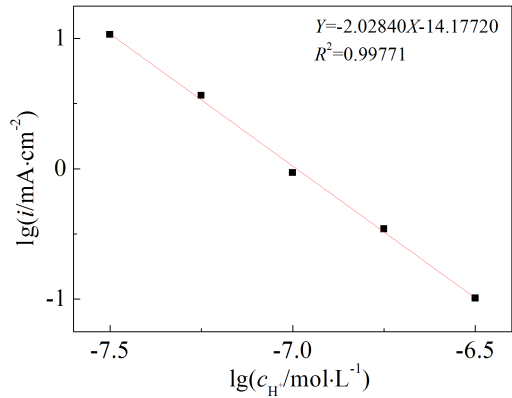


图 9 $\lg c_{\text{H}^+}$ 和 $\lg i$ 的关系图

Fig. 9 The relationship between $\lg c_{\text{H}^+}$ and $\lg i$

$$Z_{\text{CH}=\text{CH},c} = \left(\frac{d\lg i}{d\lg c_{\text{CH}=\text{CH}}} \right)_{\varphi, c_{\text{H}^+}, T} = 0.97414 \approx 1$$

如图 9，根据 H^+ 浓度对稳态极化曲线的影响，可求得 H^+ 的电化学反应级数为：

$$Z_{\text{H}^+,c} = \left(\frac{d\lg i}{d\lg c_{\text{H}^+}} \right)_{\varphi, c_{\text{CH}=\text{CH}}, T} = -2.02840 \approx 2$$

2.5 电催化反应机理的确定

与一般化学反应基本相似，稳态条件下的电极反应动力学关系式可通过稳态法或准平衡态法导出。稳态法的基本假设是：在稳态条件下，反应物的浓度恒定不变。准平衡态法的基本假设是：在稳态条件下，速率控制步骤之外的其他动力学步骤实际上处于平衡状态。稳态法不涉及速率决定步骤的概念，原则上更加普遍适用。但如果多步骤过程只含一个速率决定步骤，采用准平衡态法则较为方便^[6]。

针对 2.3 提出并假设的电化学反应机理①~⑤：

设想若整个反应进行 1 次，则须有 8 个电子进行转移。

假设步骤①为速率控制步骤，则电流密度与电位的关系可表示为：

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ \begin{aligned} &k_1 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) - \\ &k_{-1} \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

由于步骤②为非速率控制步骤，因此处于平衡状态，则：

$$k_2 \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{OH}^-}^2 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) =$$

$$k_{-2} \cdot c_{\text{HOCH}=\text{CHOH}} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (2)$$

由于步骤③为非速率控制步骤,因此处于平衡状态,则:

$$k_3 \cdot c_{\text{HOCH}=\text{CHOH}} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) = k_{-3} \cdot c_{\text{OHC}=\text{CHO}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (3)$$

由于步骤④为非速率控制步骤,因此处于平衡状态,则:

$$k_4 \cdot c_{\text{OHC}=\text{CHO}} \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) = k_{-4} \cdot c_{\text{HOOC}=\text{COOH}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (4)$$

将式(2)、(3)、(4)进行整合,并代入式(1),经整理可得:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ k_1 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) - k_{-1} \cdot \left(\frac{k_{-2} \cdot k_{-3} \cdot k_{-4}}{k_2 \cdot k_3 \cdot k_4}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}}^{\frac{1}{4}} \cdot c_{\text{HOOC}=\text{COOH}}^{\frac{1}{4}} \cdot \exp\left(\frac{(7-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \right\} \quad (5)$$

设 $K = \left(\frac{k_{-2} \cdot k_{-3} \cdot k_{-4}}{k_2 \cdot k_3 \cdot k_4}\right)^{\frac{1}{4}}$, 则式(5)可简化为:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ k_1 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) - k_{-1} \cdot K \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}}^{\frac{1}{4}} \cdot c_{\text{HOOC}=\text{COOH}}^{\frac{1}{4}} \cdot \exp\left(\frac{(7-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \right\} \quad (6)$$

式(6)即为假设步骤①为速率控制步骤时得到的稳态电流与电位关系方程式。

假设电极电位相对于平衡电极电位足够负,即 $\eta \geq 120/n$ (mV) 时,由于 $\vec{i} \gg \overset{\leftarrow}{i}$, 所以可以忽略阳极逆反应的电流密度,则阳极反应的电流密度可表示为:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ k_1 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) \right\} \quad (7)$$

从式(7)可以看出,理论推测 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 H^+ 的电化学反应级数均为 0, 而 2.4 中 2) 实验测得 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 H^+ 的电化学反应级数分别为 1 和 -2, 显然 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 H^+ 的电化学反应级数的理论与实验值均不符,故假设步骤①为速率控制步骤不成立,需考虑另外的方案。

假设步骤②为速率控制步骤,则电流密度与电位的关系可表示为:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ k_2 \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) - k_{-2} \cdot c_{\text{HOCH}=\text{CHOH}} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \right\} \quad (8)$$

由于步骤①、③、④为非速率控制步骤,因此处于平衡状态,则:

$$k_1 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) = k_{-1} \cdot c_{\text{OH}} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (9)$$

$$k_3 \cdot c_{\text{HOCH}=\text{CHOH}} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) = k_{-3} \cdot c_{\text{OHC}=\text{CHO}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (10)$$

$$k_4 \cdot c_{\text{OHC}=\text{CHO}} \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) = k_{-4} \cdot c_{\text{HOCH}=\text{CHOH}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (11)$$

将式(9)、(10)、(11)进行整合,并代入式(8),经整理可得:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^2 \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{H}^+}^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-(2+\alpha)F\varphi}{RT}\right) - k_{-2} \cdot \frac{k_{-3} \cdot k_{-4}}{k_3 \cdot k_4} \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{-2} \cdot c_{\text{HOOC}=\text{COOH}} \cdot c_{\text{H}^+}^6 \cdot \exp\left(\frac{(5-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \right\} \quad (12)$$

设 $K = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^2$, $K' = \left(\frac{k_{-3} \cdot k_{-4}}{k_3 \cdot k_4}\right) \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{-2}$, 则式(12)可简化为:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ k_2 \cdot K \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{H}^+}^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-(2+\alpha)F\varphi}{RT}\right) - k_{-2} \cdot K' \cdot c_{\text{HOOC}=\text{COOH}} \cdot c_{\text{H}^+}^6 \cdot \exp\left(\frac{(5-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \right\} \quad (13)$$

式(13)即假设步骤②为速率控制步骤时得到的稳态电流与电位关系方程式。

假设电极电位相对于平衡电极电位足够负,即 $\eta \geq 120/n$ (mV) 时,由于 $\vec{i} \gg \overset{\leftarrow}{i}$, 所以可以忽略阳极逆反应的电流密度,则阳极反应的电流密度可表示为:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ k_2 \cdot K \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{H}^+}^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-(2+\alpha)F\varphi}{RT}\right) \right\} \quad (14)$$

从式(14)可以看出,理论推测 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 的电化学反应级数为 1, H^+ 的电化学反应级数为-2,而 2.4 中 2) 实验测得 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 H^+ 的电化学反应级数也分别为 1 和-2,显然 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 H^+ 的电化学反应级数的理论值与实验值相符,可初步验证 2.3 假设的电化学反应机理,步骤②可能为速率控制步骤。

假设步骤③为速率控制步骤,则电流密度与电位的关系可表示为:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ \begin{aligned} &k_3 \cdot c_{\text{HOCH}=\text{CHOH}} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) \\ &-k_{-3} \cdot c_{\text{OHC}=\text{CHO}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

由于步骤①、②、④为非速率控制步骤,因此处于平衡状态,则:

$$k_1 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) = k_{-1} \cdot c_{\text{OH}} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (16)$$

$$k_2 \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) = k_{-2} \cdot c_{\text{HOCH}=\text{CHOH}} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (17)$$

$$k_4 \cdot c_{\text{OHC}=\text{CHO}} \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) = k_{-4} \cdot c_{\text{HOOC}=\text{COOH}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (18)$$

将式(16)、(17)、(18)相互整合,并代入式(15),经整理可得:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ \begin{aligned} &k_3 \cdot \left(\frac{k_2}{k_{-2}}\right) \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^2 \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{-(3+\alpha)F\varphi}{RT}\right) \\ &-k_{-3} \cdot \left(\frac{k_{-4}}{k_4}\right) \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^2 \cdot c_{\text{HOOC}=\text{COOH}} \cdot c_{\text{H}^+}^6 \cdot \exp\left(\frac{(4-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

设 $K = \left(\frac{k_2}{k_{-2}}\right) \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^2$, $K' = \left(\frac{k_{-4}}{k_4}\right) \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^2$, 则式(19)可简化为:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ \begin{aligned} &k_3 \cdot K \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{-(3+\alpha)F\varphi}{RT}\right) \\ &-k_{-3} \cdot K' \cdot c_{\text{HOOC}=\text{COOH}} \cdot c_{\text{H}^+}^6 \cdot \exp\left(\frac{(4-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

式(20)即假设步骤③为速率控制步骤时得到的稳态电流与电位关系方程式。

假设电极电位相对于平衡电极电位足够负,即 $\eta \geq 120/n(\text{mV})$ 时,由于 $\vec{i} \gg \overset{\leftarrow}{i}$, 所以可以忽略阳极逆反应的电流密度,则阳极反应的电流密度可表示为:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ k_3 \cdot K \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{-(3+\alpha)F\varphi}{RT}\right) \right\} \quad (21)$$

从式(21)可以看出,理论推测 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 的电化学反应级数为 1, H^+ 的电化学反应级数为-2,而 2.4 中 2) 实验测得 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 H^+ 的电化学反应级数也分别为 1 和-2,显然 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 H^+ 的电化学反应级数的理论值与实验值相符,可初步验证 2.3 假设的电化学反应机理,步骤③也可能为速率控制步骤。

假设步骤④为速率控制步骤,则电流密度与电位的关系可表示为:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ \begin{aligned} &k_4 \cdot c_{\text{OHC}=\text{CHO}} \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) \\ &-k_{-4} \cdot c_{\text{HOOC}=\text{COOH}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

由于步骤①、②和③为非速率控制步骤,因此处于平衡状态,则:

$$k_1 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) = k_{-1} \cdot c_{\text{OH}} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (23)$$

$$k_2 \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) = k_{-2} \cdot c_{\text{HOCH}=\text{CHOH}} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (24)$$

$$k_3 \cdot c_{\text{CHOH}=\text{CHOH}} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha F\varphi}{RT}\right) = k_{-3} \cdot c_{\text{OHC}=\text{CHO}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \quad (25)$$

将式(23)、(24)、(25)进行整合,并代入式(22),经整理可得:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ \begin{aligned} &k_4 \cdot \left(\frac{k_3}{k_{-3}}\right) \cdot \left(\frac{k_2}{k_{-2}}\right) \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^4 \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{H}^+}^6 \\ &\exp\left(\frac{-(6+\alpha)F\varphi}{RT}\right) - k_{-4} \cdot c_{\text{HOOC}=\text{COOH}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

设 $K = \left(\frac{k_3}{k_{-3}}\right) \cdot \left(\frac{k_2}{k_{-2}}\right) \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^4$, 则式(26)可简化为:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ \begin{aligned} &k_4 \cdot K \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{H}^+}^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-(6+\alpha)F\varphi}{RT}\right) \\ &- k_{-4} \cdot c_{\text{HOOC-COOH}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\varphi}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

式(27)即假设步骤④为速率控制步骤时得到的稳态电流与电位关系方程式。

假设电极电位相对于平衡电极电位足够负, 即 $\eta \geq 120/n(\text{mV})$ 时, 由于 $\vec{i} \gg \overset{\leftarrow}{i}$, 所以可以忽略阳极逆反应的电流密度, 则阳极反应的电流密度可表示为:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ k_4 \cdot K \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{H}^+}^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-(6+\alpha)F\varphi}{RT}\right) \right\} \quad (28)$$

从式(28)可以看出, 理论推测 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 的电化学反应级数为 1, H^+ 的电化学反应级数为 -6, 而 2.4 中 2) 实验测得 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 H^+ 的电化学反应级数分别为 1 和 -2, 显然 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 H^+ 的电化学反应级数的理论值与实验值均不符, 故假设步骤④为速率控制步骤不成立, 需考虑另外的方案。

为验证该反应是否由步骤②和③两个速率控制步骤协同影响, 即反应处在步骤②和步骤③的“混合控制区”^[17], 可进一步求证如下:

若步骤②为速率控制步骤, 则由式(14)可求得 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 的电化学反应级数为:

$$Z_{\text{CH}=\text{CH},c} = \left(\frac{\text{d}lg i}{\text{d}lg c_{\text{CH}=\text{CH}}} \right)_{\varphi, c_{\text{OH}^-}, T} = 1$$

由式(14)也可求得 H^+ 的电化学反应级数为:

$$Z_{\text{H}^+,c} = \left(\frac{\text{d}lg i}{\text{d}lg c_{\text{H}^+}} \right)_{\varphi, c_{\text{CH}=\text{CH}}, T} = -2$$

这与 2.4 中 2) 实验测得的 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 OH^- 的电化学反应级数是一致的, 可初步验证 2.3 假设的电化学反应机理。

将 $\Delta\psi = \psi - \psi_{\text{平}}$ 代入式(14)可得:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ K'_2 \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{H}^+}^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-(2+\alpha)F\Delta\varphi}{RT}\right) \right\} \quad (29)$$

式(29)中 K'_2 即为平衡电极电位时阳极反应的

速率常数。

假设温度为 25°C , $\alpha = 0.5$, 可求得阳极反应的塔菲尔斜率为:

$$\frac{\text{d}(-\Delta\phi)}{\text{d}lg i} = \frac{2.303RT}{F} \cdot \frac{1}{2+\alpha} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{96500 \times 2.5} = 0.02365$$

所以 $\overset{\rightarrow}{\alpha} = 0.3125$ 同理可得 $\overset{\leftarrow}{\alpha} = 1.2500$ 。

求得速率控制步骤的化学计量数为:

$$v = \frac{8}{\overset{\rightarrow}{\alpha} + \overset{\leftarrow}{\alpha}} = \frac{8}{0.3125 + 1.2500} \approx 5 \quad (30)$$

若步骤③为速率控制步骤, 则由式(21)可求得 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 的电化学反应级数为:

$$Z_{\text{CH}=\text{CH},c} = \left(\frac{\text{d}lg i}{\text{d}lg c_{\text{CH}=\text{CH}}} \right)_{\varphi, c_{\text{OH}^-}, T} = 1$$

由式(21)也可求得 H^+ 的电化学反应级数为:

$$Z_{\text{H}^+,c} = \left(\frac{\text{d}lg i}{\text{d}lg c_{\text{H}^+}} \right)_{\varphi, c_{\text{CH}=\text{CH}}, T} = -2$$

这与 2.4 中 2) 实验测得的 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 OH^- 的电化学反应级数是一致的, 可初步验证 2.3 假设的电化学反应机理。

将 $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{\text{平}}$ 代入式(21)可得:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = 2F \cdot \left\{ K'_3 \cdot c_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot c_{\text{H}^+}^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-(3+\alpha)F\Delta\varphi}{RT}\right) \right\} \quad (31)$$

式(31)中 K'_3 即为平衡电极电位时阳极反应的速率常数。

假设温度为 25°C , $\alpha = 0.5$, 可求得阳极反应的塔菲尔斜率为:

$$\frac{\text{d}(-\Delta\phi)}{\text{d}lg i} = \frac{2.303RT}{F} \cdot \frac{1}{3+\alpha} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{96500 \times 3.5} = 0.01693$$

所以 $\overset{\rightarrow}{\alpha} = 0.4375$, 同理可得 $\overset{\leftarrow}{\alpha} = 1.7500$ 。

求得速率控制步骤的化学计量数为:

$$v = \frac{8}{\overset{\rightarrow}{\alpha} + \overset{\leftarrow}{\alpha}} = \frac{8}{0.4375 + 1.7500} \approx 4 \quad (32)$$

从式(29)、(31)的推算结果可以看出, 当步骤②为速率控制步骤时, $\overset{\rightarrow}{\alpha}$ 、 $\overset{\leftarrow}{\alpha}$ 和 v 的理论计算值与实验测定值相符, 所以可以排除步骤②和步骤③两个速率控制步骤协同影响的可能性, 即步骤②为速率控制步骤。

2.6 用表观传递系数论证电极反应机理

根据 2.3 假设的电化学反应机理,由方程式, $\vec{\alpha} = \frac{\vec{\gamma}}{v} + ar$, $\overleftarrow{\alpha} = \frac{n-\vec{\gamma}}{v} + ar$ 可分别计算出电化学反应阴极和阳极的表观传递系数。

首先,由 2.3 假设的电化学反应机理可直接读出 $\vec{\gamma}$ 、 v 、 n 及 r 的值。

假设 $\alpha = 0.5$, 计算过程如下:

当步骤①为速率控制步骤时, $\vec{\gamma}=0, v=5, r=1, n=8$, 则: $\overleftarrow{\alpha}_1=0.5, \overleftarrow{\alpha}_1=1.1$

当步骤②为速率控制步骤时, $\vec{\gamma}=0, v=5, r=0.5, n=8$, 则: $\overleftarrow{\alpha}_2=0.25, \overleftarrow{\alpha}_2=1.35$

当步骤③为速率控制步骤时, $\vec{\gamma}=1, v=5, r=1, n=8$, 则: $\overleftarrow{\alpha}_3=0.7, \overleftarrow{\alpha}_3=0.9$,

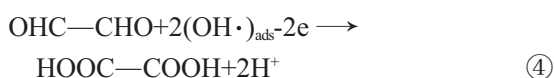
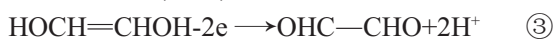
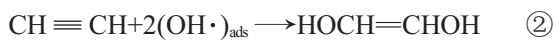
当步骤④为速率控制步骤时, $\vec{\gamma}=1, v=5, r=0, n=8$, 则: $\overleftarrow{\alpha}_4=0.7, \overleftarrow{\alpha}_4=1.4$

将上述计算得到的表观传递系数与实验 2.4 中 1) 测得的表观传递系数进行比较发现, 当步骤②作为速率控制步骤时, 计算得到的表观传递系数与实验测得的表观传递系数基本一致, 可以证明上述所确定的电极化学反应机理是正确的。

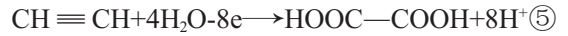
根据 2.3 假设的电化学反应机理, 从理论上推导出电化学反应的动力学方程式, 然后由相应的理论方程式计算出电化学反应级数、表观传递系数、塔菲尔斜率及化学计量数等电极反应参数, 并将理论计算值与实验测定值进行比较, 基本一致, 表明所假设的电化学反应机理是正确的, 所以步骤②为速率控制步骤。

3 结 论

乙炔通过平行桥键位结构吸附在催化剂 Pt (111) 面上, 铂电极在含体积分数为 2% 丙酮的 0.4 molL⁻¹ 硫酸钠溶液中成功地将乙炔电催化氧化为草酸, 从理论和实验的角度均验证了草酸产品的生成; 通过极化曲线和电化学理论的推导, 确定了该电化学反应的历程为:



总反应:



其中, 步骤②为速率控制步骤, 可通过适当增加乙炔浓度和降低电解体系酸度的方法提高草酸的产率。

参考文献(References):

- [1] Xie K C, Li W Y, Zhao W. Coal chemical industry and its sustainable development in China[J]. Energy, 2010, 35(11): 4349-4355.
- [2] Yang J S (杨巨生), Bao W R (鲍卫仁), Zhang Y F (张永发), et al. Engineering application study of producing acetylene through coal pyrolysis in plasma reactor [J]. Chemical Engineering(化学工程), 2006, 34(6): 52-55.
- [3] Onoe K, Fujie A, Yamaguchi T, et al. Selective synthesis of acetylene from methane by microwave plasma reactions [J]. Fuel, 1997, 76(3): 281-282.
- [4] Yan B H, Xu P C, Guo C Y, et al. Experimental study on coal pyrolysis to acetylene in thermal plasma reactors [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 207-208: 109-116.
- [5] Wu C N, Chen J Q, Cheng Y. Thermodynamic analysis of coal pyrolysis to acetylene in hydrogen plasma reactor [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(8): 823-30.
- [6] Ren Y H (任宇环), Li L X (李林祥). Production technology and market analysis of oxalic acid [J]. Shanghai Chemical Industry(上海化工), 2010, 36(2): 32-36.
- [7] Medlin J W, Allendorf M D. Theoretical study of the adsorption of acetylene on the (111) surfaces of Pd, Pt, Ni, and Rh [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(1): 217-223.
- [8] Song X L, Du H Y, Liang Z H, et al. Paired electrochemical synthesis of ethylene and oxalic acid from acetylene [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(5): 6566-6573.
- [9] Liang Z H (梁镇海), Song X L (宋秀丽), Duan D H (段东红), et al. Method for double-electrode electrochemical synthesis of ethylene and oxalic acid from acetylene: China, CN201110226331.3[P]. 2011.
- [10] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [11] Wang Y, Perdew J P. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling [J]. Physical Review B, 1991, 44(24): 13298-13307.
- [12] Pack J D, Monkhorst H J, Freeman D L. Lithium crystal properties from high-quality Hartree-Fock wave functions [J]. Solid State Communications, 1979, 29(10): 723-725.

- [13] Yu S L(于世林), Li Y W(李寅蔚), Xia X Q(夏心泉). Spectrum analysis[M]. Chongqing: Chongqing University Press(重庆大学出版社), 1994: 42-69.
- [14] Robert M M, Radhe K V, Michael P D, et al. Oxidative rearrangement of alkynes to carboxylic acid esters by [Hydroxy (tosyloxy)iodo]benzene in methanol [J]. Tetrahedron Letters, 1987, 28(25): 2845-2848.
- [15] Gao P(高鹏), Zhu Y M(朱永明). Electrochemical based tutorial[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2013: 108-109.
- [16] Yu J G, Cao X J, Zhang H B, et al. Electrooxidation of hydroxypivalaldehyde in an undivided cell[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2006, 22(5): 626-630.
- [17] Gao P(高鹏), Zhu Y M(朱永明). Electrochemical based tutorial[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2013: 86.

Mechanism Study on the Electrocatalytic Oxidation of Acetylene to Oxalic Acid

SONG Xiu-li^{1,2}, JIA Rui-long¹, DONG Wen-yan¹, LIANG Zhen-hai^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031, China)

Abstract: A new method of electrocatalytic oxidation synthesis oxalic acid from acetylene was explored and the synthesized oxalic acid was characterized by Ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-vis) and Infrared spectroscopy (IR). First-principles calculations were carried out to examine the adsorption of acetylene over the Pt (111) surface. The electrocatalytic oxidation behavior of acetylene has been investigated on a Pt electrode by cyclic voltammetry (CV) and steady-state polarization in Na₂SO₄ solution. The formation mechanism of oxalic acid in the Na₂SO₄ solution was proposed and the transfer coefficients of the reaction were calculated. The results show that acetylene molecule tends to adsorb through the threefold parallel-bridge configuration that is computed to be the most stable because of its lowest adsorption energy. is the rate-determining step in the electrolysis process. The rate of this step obtained from the assumed process agrees well with experiment.

Key words: acetylene; oxalic acid; cyclic voltammetry; electrocatalytic oxidation mechanism; first-principles; rate-determining step