

Cu/C-Nafion 复合电极上硝基苯的电化学还原*

江军华 陈 岚 吴秉亮 翟润生¹

(武汉大学化学系, 武汉 430072; ¹ 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要 制备性电解的结果表明, 硝基苯在 Cu/C-Nafion 膜复合电极上的还原产物只有苯胺, 可能与电极/Nafion 界面的弱酸性环境和其还原中间产物苯胺在界面的扩散较慢有关. 生成苯胺的电流效率随电流密度的增大而减小, 随反应液中硝基苯浓度的增大出现一个最大值. 这可能是硝基苯的电化学还原过程受某种粒子的扩散控制, 峰电流取决于硝基苯在 Nafion 膜中的溶解度所致.

关键词: 固体聚合物电解质, Nafion 膜, 电化学还原, 硝基苯, 苯胺

固体聚合物电解质 (solid polymer electrolyte, SPE) 电解方法是八十年代初引入电有机合成的一种新的电解方法, 与一般电有机合成方法相比具有如下优点^[1]; (1) 反应体系中无需加入支持电解质, 可以避免由支持电解质而引起的副反应和有利于随后的产物分离; (2) 扩大了溶剂的选择范围, 可增加有机相中反应物的浓度, 大大提高电解电流密度; (3) 膜电解池欧姆降很小, 有利于降低槽压, 节约能源. SPE 电解方法突破了传统有机电合成方法的一些限制, 为有机电合成开辟了新的途径. Ogumi^[2]、Jarrazin^[3]、Grinberg^[4]、Jorissen^[5]、Chen^[6] 等人相继报导了 SPE 方法在有机电合成中的应用.

芳香硝基化合物的电化学还原是有机电化学的一个重要组成部分, 具有重要的工业应用价值, 围绕它进行的工作很多. 苯胺是重要的染料和制药中间体, 在有机合成工业中占重要地位. 目前工业生产苯胺主要采用硝基苯催化加氢法. 电解还原硝基苯多在含有机助溶剂 (如醇) 的硫酸溶液中进行, 采取不同的电解条件, 生成苯胺的电流效率从 30% 至 90% 不等. Ogumi 等人的工作发现, 硝基苯在 Cu, Pt-Nafion 复合电极的还原产物只有苯胺, 且具有很高的电流效率^[7]. 因此, 用 SPE 方法电化学还原硝基苯制苯胺无疑具有良好的工业应用前景.

本工作针对目前 SPE 复合电极反应活性面积有限及贵金属用量大 ($2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上) 的问题, 研制用于有机电合成的催化剂多孔膜或碳载催化剂多孔膜与 SPE 膜构成复合电极, 研究硝基苯在此类复合电极上的电解还原.

1 实验部分

1.1 化学试剂与仪器

硝基苯、苯胺、甲醇均为市售分析纯试剂, 未经进一步提纯. 循环伏安曲线采用 AFRDE 5 恒电位仪 (Pine 公司) 和 3086 X Y 记录仪 (四川仪表四厂) 测量, 恒电流电解实验线路自制.

1997-11-10 收到初稿, 1998-01-12 收到修改稿. 联系人: 江军华. * 国家自然科学基金资助项目

电解后的产物分析采用高效液相色谱 (HPLC)(日本岛津公司), 配制 LC-ODS 商品色谱柱.

1.2 Cu/C-Nafion-Pt 三合一复合电极制备

Cu/C 多孔膜为武汉大学化学系汪振道老师提供, 其 Cu 的载量为 10%(质量分数, 下同)、PTFE 的含量为 9%, 其孔率约为 72%, SEM 结果表明此电极结构疏松. 使用前将该多孔膜在氢气气氛中、约 200 °C 下还原 0.5 h. 将导电 Cu 网、Cu/C 多孔膜及反面已化学镀 Pt 的 Nafion 膜在约 200 kg·cm⁻² 压力、40 °C 左右压为一体. 电解过程中, Cu/C 多孔膜作为阴极, 化学沉积在膜上的 Pt 层作为阳极.

1.3 电解池结构

恒电流电解采用自制两电极室电解槽, 三合一复合电极置于两电极室之间, Nafion 膜兼作隔膜. 电解过程中, 阳极室为二次蒸馏水, 阴极室为不同体积比浓度的硝基苯-甲醇溶液. 电化学表征所用电解池结构见文献 [8].

1.4 产物分析

电解后的产物未经处理, 稀释后取样直接注入色谱仪. 流动相配比为甲醇:水:乙酸乙酯 = 70:20:10, 流速为 0.8 mL·min⁻¹, 检测波长为 290 nm, 柱温约 35 °C. 在此条件下, 硝基苯、苯胺的保留时间分别为 5.6 min 和 4.3 min, 二者能很好地分离. 用外标法以色谱峰面积定量, 每个样品做三次平行分析.

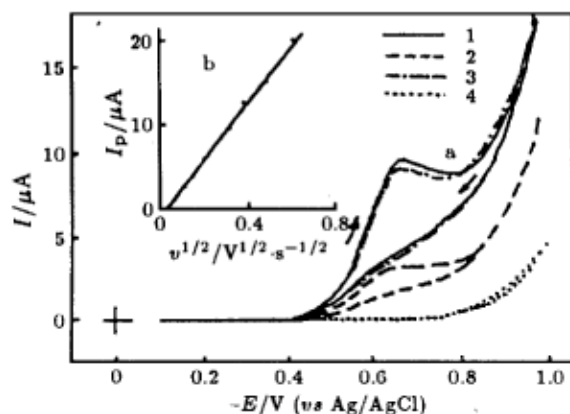


图 1 3%(φ) 硝基苯-甲醇溶液在 Cu 盘微电极/Nafion 膜界面的循环伏安 (a) 及其 $I_p \sim v^{1/2}$ 关系 (b)

Fig.1 Cyclic voltammograms for 3% (φ) nitrobenzene in methanol at the interface of a Cu microdisk electrode/Nafion membrane ($v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) (a) and $I_p \sim v^{1/2}$ plot (b)

(1) First scan; (2) a successive scan at 5min; (3) scan after a pause of 5min at -0.1V ; (4) base CV

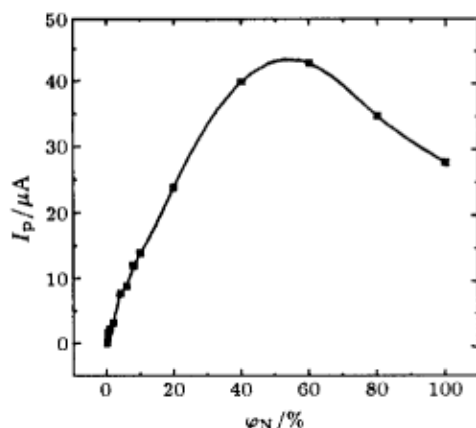


图 2 Cu/Nafion 膜复合微电极上峰电流 (第一周扫描, 扫速: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 与工作电极室中硝基苯浓度的关系

Fig.2 Relation between the peak current (1st scan, $v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) at the Cu/Nafion membrane composite microelectrode and the concentration of nitrobenzene in the working electrode compartment

2 结果与讨论

2.1 电化学表征

图 1 是 3%(φ) 硝基苯-甲醇溶液在 Cu 盘微电极/Nafion 膜界面的循环伏安曲线 (a) 及其 $I_p \sim v^{1/2}$ 关系 (b). 硝基苯的还原起始于 $-0.45V$ (vs Ag/AgCl, 以下同), 在约 $-0.68V$ 出现一个明显的还原电流峰, 电位扫过 $-0.80V$ 后, 电流显著增大, 氢的析出反应开始. 连续扫描时, 峰电流开始随扫描次数的增加而逐渐减小, 5 min 之后峰电流基本趋于稳定. 在扫描上限 ($-0.1V$) 停留三分钟后, 再扫描时峰电流基本上恢复到第一次扫描时的峰电流值. 这说明峰电流随扫描次数的减小不是电极表面因还原产物或中间产物吸附而中毒所致, 而可能是扩散层内反应物的不断耗尽所致. $I_p \sim v^{1/2}$ 线性关系表明此电极过程受某种粒子的扩散控制.

图 2 是 Cu/Nafion 膜复合微盘电极上峰电流 (第一周扫描, $v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 与工作电极室中硝基苯体积百分浓度的关系. 当反应物浓度较低时, 峰电流随浓度的增大而增大, 当浓度增大到一定程度 (约 50%) 后峰电流随其增大反而减小. 由于本体溶液中的反应物向电极表面的扩散通过 Nafion 膜, 峰电流受膜中反应物的浓度和扩散控制^[9]. 反应物在膜中的浓度取决于它在膜中的溶解规律, 当反应物与膜有较强的相互作用时, 外液浓度的增加反而会降低它在膜中的溶解度^[10]. 因此, 当本体溶液中硝基苯的浓度较大时, 膜中硝基苯的浓度随本体溶液中硝基苯浓度的增加而减小, 导致峰电流反而降低.

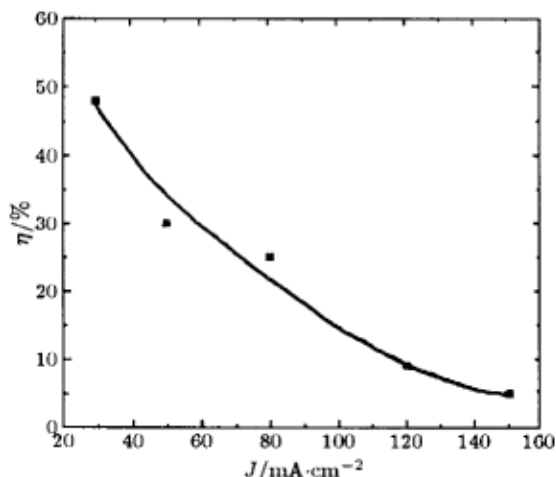


图 3 Cu/C-Nafion 复合电极上生成苯胺的电流效率与表现电流密度的关系

Fig.3 Dependence of the current efficiency for aniline on the apparent current density on Cu/C-Nafion composite electrode

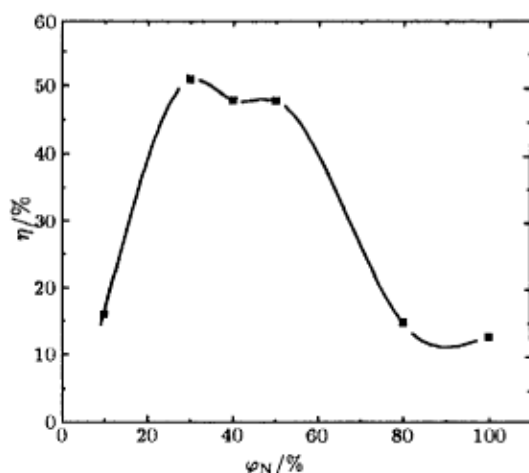


图 4 Cu/C-Nafion 复合电极上生成苯胺的电流效率与阴极室中硝基苯浓度的关系

Fig.4 Relation between the current efficiency for aniline and the concentration of nitrobenzene in the cathode compartment on Cu/C-Nafion composite electrode

2.2 恒电流电解

电解后产物分析的结果表明, 硝基苯在此复合电极上的还原产物只有苯胺, 未发现其它有机副产物, 硝基苯的消耗量基本与苯胺的生成量相符. 生成苯胺的电流效率 (η) 与电解表现电流密度 (J) 的关系见图 3. 在电流密度较低时, 电流效率接近 50%; 随着电流密度的增大, 电流效率

逐渐降低. 由图 1 可知, 由于硝基苯的还原过程受某种粒子的扩散控制, 当电流密度增大时, 硝基苯向电极表面扩散的过电位增大, 使析氢副反应更易发生, 降低了生成苯胺的电流效率, 导致电流效率随电流密度的增大而减小.

硝基苯在不同电极材料、不同反应介质及不同反应条件下, 电解还原的产物不同. 一般在 Cu 电极上, 在弱酸性介质中硝基苯还原的主要产物是苯胺^[11], 在较强酸性溶液(相当于 $1 \sim 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$) 中其还原产物主要是对氨基酚^[12]. 一般认为, 苯胺是硝基苯四电子还原产物苯羟胺继续还原的产物, 而对氨基酚则是苯羟胺在强酸性溶液中发生 Bamberger 重排的结果, 强酸性和自由溶液可能是发生 Bamberger 重排的基本条件. Ogumi 等将硝基苯在 Cu, Pt-Nafion 复合电极上的还原产物只有苯胺笼统地归功于硝基苯的还原中间产物苯羟胺与 Nafion 膜之间的疏水/亲水相互作用^[7]. 我们最近的研究结果发现, 本体溶液中的硝基苯到达电极表面反应的途径是硝基苯先溶于 Nafion 膜中、再在膜中向电极表面扩散, 硝基苯及其产物在膜中的扩散较其在溶液中慢^[13], 尽管 Nafion 本体的环境为强酸性, 但电极/Nafion 界面的反应环境为弱酸性($\sim \text{pH}=2.5$)^[5,9]. 因此, 我们认为在 Cu/C-Nafion 界面硝基苯还原为苯胺的高选择性除了与电极材料有关外, 还与电极/Nafion 界面的弱酸性反应环境和还原中间产物苯羟胺在界面的扩散较慢有关. 在界面生成的苯羟胺不易扩散到本体溶液中重排形成对氨基酚, 而是在电极表面继续还原为苯胺.

在常规电解中, 增大反应物浓度能够提高反应物的扩散速率, 可以提高反应电流效率. 在 Cu/C-Nafion 复合电极上, 阴极室中硝基苯的浓度对生成苯胺电流效率的影响见图 4. 在低浓度区, 电流效率随硝基苯浓度的增大有明显的提高; 浓度增大到一定程度(50%)后, 电流效率却随其增大而降低. 这一变化趋势与图 2 基本相似, 可能由于反应室中硝基苯浓度的增大反而降低了它在膜中的溶解度, 使膜中反应物的浓度减小, 降低了硝基苯的还原速度, 促进了析氢反应, 导致电流效率下降.

3 结论

硝基苯在 Cu/C-Nafion 复合电极上的还原产物只有苯胺, 可能与电极/Nafion 膜界面的弱酸性环境和其还原中间产物苯羟胺的扩散受阻有关. 生成苯胺的电流效率随电流密度的增大而减小, 随硝基苯浓度的增大出现一个最大值. 这与硝基苯的电化学还原过程受某种粒子的扩散控制和反应物向电极表面的扩散途径有关. 同时也说明, 以碳载催化剂多孔膜与 SPE 膜构成复合电极用于有机电合成是可行的.

参 考 文 献

- 1 Chen Lan (陈 岚), Wu Bingliang(吴秉亮). *Huaxue Tongbao*(化学通报), 1994, 10:10
- 2 Ogumi Z, Inatomi K, Hinatsu J T, et al. *Electrochim. Acta*, 1992, 37:1295
- 3 Sarrazin J, Tallec A. *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 137:1283
- 4 Grinberg V A, Zhuravleva V N, Vasil'ev Y B, et al. *Elektrokhimiya*, 1983, 19:1447
- 5 Jorissen J. *Electrochim. Acta*, 1996, 41:553
- 6 Chen Y L, Chen T C. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 360:247
- 7 Ogumi Z, Inaba M, Ohashi S I, et al. *Electrochim. Acta*, 1988, 33:365

- 8 Jiang J H, Wu B L, Cha C S. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, **417**:89
- 9 Jiang Junhua(江军华). Ph. D. Dissertation, Wuhan University, 1997
- 10 Rickles R N. *Ind. Eng. Chem.*, **1966**, **58**:18
- 11 Cyr A, Larison E, Lessard J. *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, **263**:69
- 12 Marquez J, Pletcher D. *J. Appl. Electrochem.*, **1980**, **10**:567
- 13 Jiang J H, Wu B L, Cha C S. *J. Electroanal. Chem.*, (in press)

Electrochemical Reduction of Nitrobenzene on the Cu/C-Nafion Composite Electrode

Jiang Junhua Chen Lan Wu Bingliang Zhai Runsheng¹

(Chemistry Department, Wuhan University, Wuhan 430072; ¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract The electrochemical reduction of nitrobenzene on the Cu/C-Nafion composite electrode was investigated. The reduction product was only aniline. The high selectivity was related to the weak acid medium at the electrode/Nafion interface and the slow diffusion of intermediates in the membrane. The electrochemical process was controlled by the diffusion of some species, the current efficiency for aniline decreased with the current density and was dependent upon the dissolution of nitrobenzene in the membrane.

Keywords: Solid polymer electrolyte, Nafion membrane, Electrochemical reduction, Nitrobenzene, Aniline

Received 1997-11-10, revised 1998-01-12. Correspondent: Jiang Junhua. * The Projects Supported by NSFC