

乙炔在铜/石墨阴极上的电催化还原 加氢和电引发聚合

钟传建 张朝炎 严兴国 许丁友 王仲权

(厦门大学化学系, 物理化学研究所)

采用恒电位电解方法, 分别在酸性和碱性两种饱和乙炔的水介质中, 探讨了乙炔在铜/石墨阴极上(石墨上电沉积铜和石墨—铜层状嵌入物)的电催化还原和电引发聚合行为。电极对乙炔还原成乙烯表现较高活性和很高选择性(~99%, 对气相产物)。对电极上活性组份 Cu^0 (或 Cu^I)与乙炔分子可能发生的 $\sigma-\pi$ 活化作用和加氢方式进行了讨论。本文还运用现场与非现场 Raman 光谱技术, 考察了在乙炔还原的同时, 电极表面上形成聚乙炔复盖物的情况, 提出了一种电引发聚合机理, 能较好地解释实验事实。

关键词: 乙炔 加氢 铜/石墨电极 电催化还原 电引发聚合

在固氮研究中, 常以乙炔作为分子氮的一种化学探针, 探讨它在溶液中的催化加氢模式。借助电催化方法, 在具有一定催化活性并作为电子供体的电极上, 研究炔键的活化、加氢机理, 对开展电催化固氮成肼或氨的研究具有一定指导意义^[1,2]。近年来在这个领域所开展的工作, 大多是在含钼配合物体系中进行的。Schultz 较早报导了水溶液中 Mo—Cys 配合物于汞电极上催化还原乙炔为乙烯的工作^[3]。Efimov 对 Mo—Cit 配合物体系中乙炔电催化还原成乙烯、乙烷或甲烷的机理作了说明^[4], 他们还有效地在 $\text{Ti}^{\text{III}}-\text{Mo}^{\text{III}}$ 体系中将分子氮电催化还原为肼和氨^[5]。Tanaka 在 Mo—Fe—S 或 Fe—S 原子簇体系中研究了乙炔的电催化还原^[6]。Rubinson 报导了 (SN)₃Mo 配合物修饰电极上高选择性地将乙炔还原为乙烯^[7]。直接在金属电极上研究乙炔的电催化还原报导还不多, 且主要集中在铂、钯这类贵金属电极上^[8,9]。近期, Sclafani 在大面积的铁阴极上将分子氮还原得到少量氨, 但没有给出更多的说明^[10]。

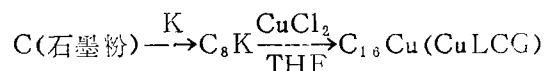
我们在探索各种乙炔的电催化还原体系时, 发现铜/石墨电极在酸性和碱性介质中, 能高选择性地将乙炔还原成乙烯(对气相产物), 除少量乙烷外, 没有发现甲烷及其它高碳烃类。还发现伴随乙炔的阴极还原过程, 乙炔在电极表面上聚合形成聚乙炔复盖物, 本文试图对乙炔的电催化还原和电引发聚合行为进行探讨。

·本文于 1985 年 5 月 6 日收到。

中国科学院科学基金资助课题。

实 验 部 份

实验使用了两种类型铜/石墨电极：石墨上电沉积铜电极（Cu/G）和铜—石墨层状嵌入物电极（CuLCG）。前者是在光沿纯石墨棒上（外套聚四氟乙烯管，表观面积约 0.3cm^2 ），於 CuSO_4 酸性溶液中，在一定电流密度下电沉积一层疏松和均匀的铜镀层。CuLCG 是按文献^[1]，石墨和金属钾首先生成钾的石墨层状嵌入物（ C_8K ），然后在 THF 中用 CuCl_2 置换成铜的嵌入物（CuLCG），经清洗、干燥处理后，加入一定量聚四氟乙烯乳液，交联后压成片状（表面积约 0.4cm^2 ）。



实验所用电解池为三电极体系，用烧结玻璃将阴、阳两室隔开。铂片为辅助电极，饱和甘汞电极（SCE）作参比电极（文中所示电位均相对 SCE 而言）。在室温、大气压力下的恒电位电解方法测量乙炔的电催化还原活性，由 DHZ—1 型电化学综合测试仪控制阴极电位。电解液事先均用纯氮排氧，再通已纯化乙炔使之在溶液中达饱和浓度。电解过程中用磁棒搅拌溶液，以排除气液间传质控制。每隔一定电解时间，从阴极室空间取出少量气相样品，在 SP—2305 色谱仪上分析反应物和产物组成。氢焰部份分析烃类化合物，GDX—502 高分子小球为色谱柱。热导部份分析氢气含量，5A 分子筛为色谱柱。分析结果均由 CDMC—1 色谱数据微处理机输出。

电极表面上聚乙炔的 Raman 光谱考察在 Ramalog—6 光谱仪上进行，He—Ne 6328 Å 为激光光源。样品上功率约 10mw。现场测试是在一个特制的石英电解池中进行的，电极表面与光学窗口间隙约 1 mm，电极与入射激光源保持约 60° 。

电极表面的扫描电镜和 x—射线衍射分析分别采用 S—520 电镜和 Y—2A 衍射仪。

结 果 与 讨 论

1. 乙炔的电催化还原

(1) Cu/G 电极在酸性和碱性介质中还原乙炔的活性示於图 1。图中插图表示与乙炔还原竞争的释氢反应变化情况。结果表明，在一定电位范围，乙烯的生成活性随时间呈线性增长，气相产物主要是乙烯（选择性 $\sim 99\%$ ，乙烷生成量极少，故未在图上标出）。电极电位负移时，随着乙烯增长加快，乙烷量亦稍有增加，但未发现其他烃类产物。但电位负移后，酸性介质中的释氢速度很快超过乙炔的还原速度。碱性介质中则不然，如图所示。实验还发现，在碱性介质中随 pH 值升高，乙炔活性相应增加，在酸性介质中的情况则相反，这可能暗示在酸性和碱性条件下，乙炔在电极上的电催化还原存在不同的作用机制。

如用乙烯代乙炔作为反应底物，有乙烷的生成活性，但远比用乙炔作底物生成乙烯的活性为低。因此，可以认为乙炔比乙烯更易还原，可能是由於电极表面上活性组份对乙炔有更强的吸附活化能力，致使一旦有乙烯生成就立即被乙炔取代，从而表现较高的生成乙烯的选择性。但在较负电位时。由于电极的还原加氢能力提高，乙烯可能还未脱附便被进一步还

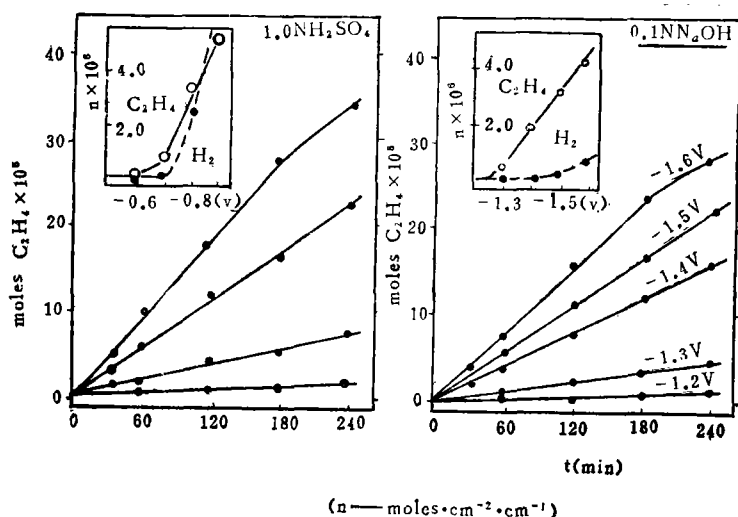


图1 乙炔在Cu/G电极上的还原活性

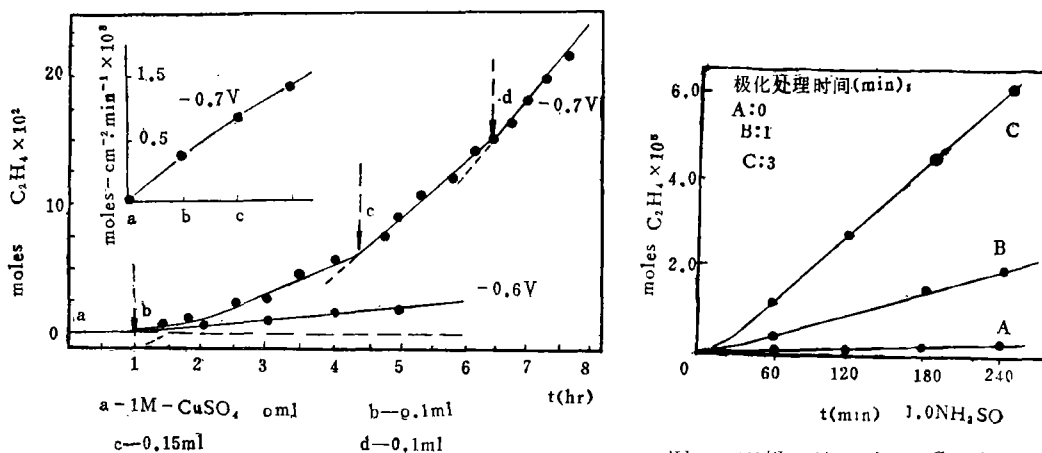
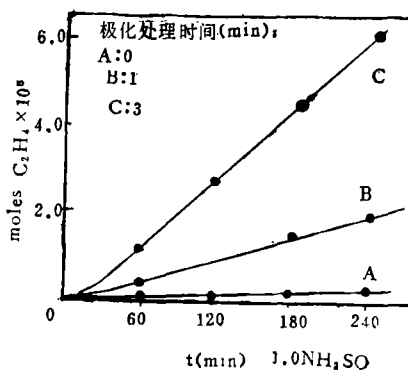
Fig.1 Activity of C_2H_2 reduction on Cu/G electrode图2 分批加入 Cu^{2+} 对 C_2H_2 还原活性的影响Fig.2 Effect of Cu^{2+} on activity of C_2H_2 reduction

图3 阳极化处理对Cu/G电极活性的影响

Fig.3 Effect of anodic polarization on activity of Cu/G electrode

原, 导致少量乙烷的生成。

在相同实验条件下, 用没有镀铜的石墨棒为电极(G), 可以观察到释氢反应, 但没有乙炔还原反应的产物, 这除了说明铜组份的活性作用外, 还暗示乙炔的加氢不是通过先形成分子氢后再进行炔键上加成这样一种方式。

(2) 在G电极的恒电位电解过程中, 定时向电解液中注入少量 $CuSO_4$ 溶液, 跟踪活性的变化情况。除了初始G电极没有活性外, 随着每次 $CuSO_4$ 溶液的注入, 活性都有一定程度提高, 并且响应极快。这里除了确证铜的活性组份外, 还暗示 Cu^{II} 在阴极还原过程中出

现的 Cu^{I} 和 Cu^{I} 所起的活性作用 (图2)

(3) 在电解还原乙炔前, Cu/G 电极预先在乙炔气氛中经短时间的阳极电流极化处理, 然后再测试它对乙炔的还原活性。结果表明 (图3), 其活性比未经极化处理的电极有明显提高。极化时间愈长, 活性愈显著, 极化处理时, 电极表面从原先的棕红色变成棕黑色, 而在氩气氛中经同样极化处理, 观察不到这种颜色变化。显然, 由于极化处理后增大了实际表面积, 会提高一定程度的活性, 但在氩气氛中处理的电极远不如乙炔气氛那样显著。此外, 如改用阴极电流极化处理, 则活性完全没有变化。因此, 可以认为在乙炔气氛中阳极极化处理后, 再经过阴极还原过程, 使电极表面除了存在分散程度较大的 Cu^0 活性位外, 可能存在一定数量的 Cu^{I} —乙炔表面物种, 该物种的 Cu^{I} 对活性的提高作出一定的贡献。 Cu^{I} 活性位随着阳极极化电流增加而增加, 随着阴极还原时间增加而减少。借助 x—射线衍射工具, 分析按常规制备的乙炔铜和阳极极化处理过的电极表面 (图4)。发现二者的衍射图相当接近, 说明该表面物种是乙炔铜 (至少在反应初期)。

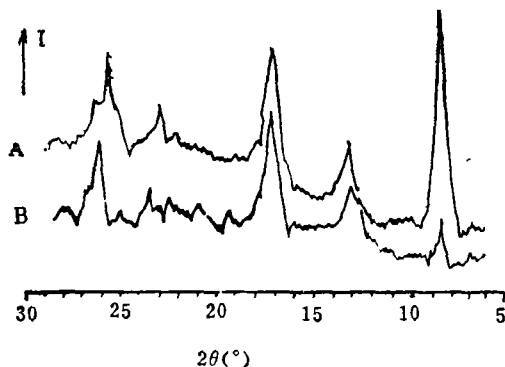


图4 X射线衍射图

A: 在乙炔气氛下阳极极化处理后的 Cu/G 表面

B: 制备的乙炔铜

Fig.4 x-Ray diffraction pattern

A: Cu/G surface after anodic polarization at C_2H_2 atmosphere

B: prepared sample of acetylene-copper

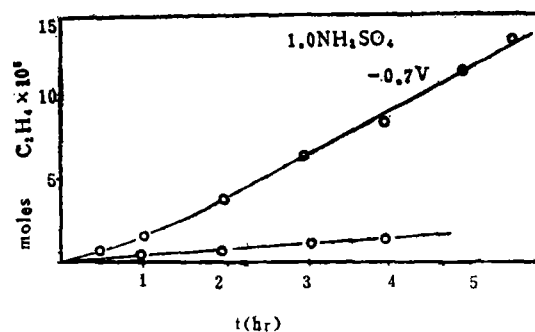


图5 乙炔在 CuLCG 电极上的还原活性

Fig.5 Activity of C_2H_2 reduction on CuLCG electrode

(4) CuLCG 被认为是金属铜在石墨层间的嵌入化合物, 其中金属可能是以自由原子或原子簇与石墨形成某种弱的配合物⁽¹²⁾。实验表明, CuLCG 电极表现出较高的乙炔还原活性 (图5)。显然, 此时的电极活性组份应归之于 Cu^0 或铜与石墨的某种配合物。

综合以上实验结果, 可以认为酸性介质中, 炔键可能是通过与电极上的 Cu^0 或 Cu^{I} 发生 $\sigma-\pi$ 作用而活化。 Cu^{I} 与乙炔可以形成 $\mu(\eta^2)$ 单侧基型配合物⁽¹³⁾。铜的未成对电子处在铜与配位体乙炔分子反向的 Sp 杂化轨道上, 由于乙炔 π 电子的 σ —给予和铜的 d 电子反馈所造成的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 而使乙炔分子获得活化 (图6)。从化学性质上已知乙炔与 Cu^{I} 容易发生化学反应, 所形成的 $\mu_2(\eta^2)$ 单端基单侧基配合物⁽¹⁴⁾。由于同时受到两个铜的 d 电子反

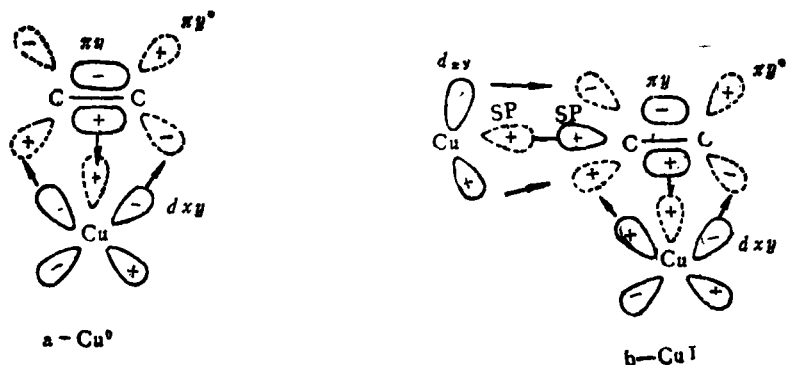
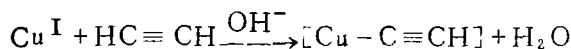


图 6 轨道示意图

Fig.6 Schematic diagrams of orbital interaction a—Cu⁰ b—Cu^I

馈 ($\pi-\pi^*$ 跃迁和 $n-\pi^*$ 跃迁), 使炔键的削弱程度较前述 $\mu(\eta^2)$ 更甚, 而提高了对乙炔的活化能力。不同类型电极以及同一电极处在不同反应阶段, 表面铜的状态亦不同。阳极极化处理的电极表面含有较多的 Cu^I 物种。因而在所测试的四种电极中表现出最高的活性, 但在阴极电位下, 这种状态维持的时间不会太长, 表面组份逐渐转化为以 Cu⁰ 为主要物种的活性位。当然, 我们并不排除存在多核配位活化的可能性, 特别是对 Cu/C 电极而言。

碱性介质中, 乙炔可以按酸式离解并与 Cu^I 形成单端基型活化配合物而得到活化:



这样就能较好地解释前面指出的在碱性区域随 pH 升高, 乙炔还原活性增加的实验事实, 亦与 Rubinson 在钼配合物修饰电极上, 乙炔在碱性介质中的活化方式互相一致⁽⁷⁾。至于酸性介质中随 pH 变化的相反趋势, 可能是由于电极上的加氢能力和竞争释氢能力都随 pH 降低而提高所致, 我们正在作进一步验证。

2. 乙炔的电引发聚合

在电解还原乙炔的过程中, 电极表面逐渐形成一层棕黑色的复盖物, 与此同时, 生成乙烯 (及乙烷) 的活性亦略有下降。对反应后的电极表面进行非现场 Raman 光谱观察 (图 7) 其结果与 Sheppard 的反式聚乙炔光谱相当一致⁽¹⁵⁾。说明在乙炔还原成乙烯时, 电极表面亦发生乙炔的聚合反应, 所形成的聚乙炔附着在电极表面。从扫描电镜中也看到了这种聚合物的存在与分布情况 (图 8)。在铜阴极上通过电聚合形成聚乙炔复盖物, 这是本工作的首次发现。

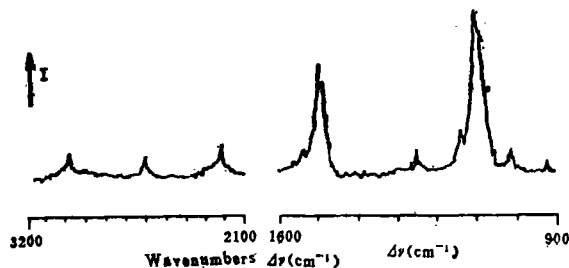


图7 Cu/G 电极表面上聚乙炔的Raman光谱

Fig.7 Raman spectrum of polyacetylene on surface of Cu/G electrode

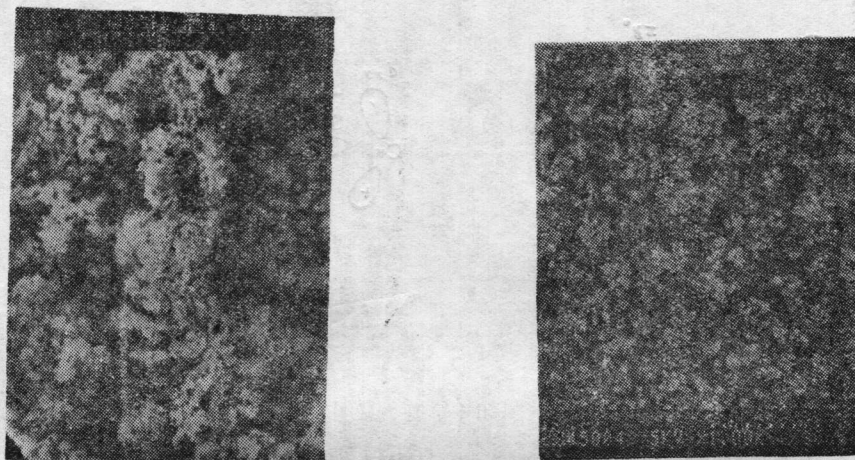


图8 扫描电镜图

a—Cu/G表面

b—复盖聚乙炔的Cu/G表面图

Fig. 8 Pictures of scanning electromicroscope

a—Cu/G surface

b—Cu/G surface coated with polyacetylene

实验体系如按：通电（电解Ⅰ）→断电→通电（电解Ⅱ）的程序，分别测试经电解Ⅰ与的解Ⅱ的乙炔还原活性和Raman谱图（图9）。发现电解Ⅱ的还原活性（ $0.6 \times 10^{-2} \text{ mole } \text{C}_2^- \cdot \text{h}^{-1}$ ）远小于电解Ⅰ（ $1.6 \times 10^{-2} \text{ mole } \text{C}_2^- \cdot \text{h}^{-1}$ ），但聚乙炔的 Raman 峰强则适反（对比谱线 b、c），未经电解则不产生 Raman 响应（谱线 a）。说明需要一个通电过程，才能形成聚乙炔，且随着通电时间增加，聚合物的生成量亦愈多。聚乙炔复盖在电极表面，导致乙炔还原活性的下降。

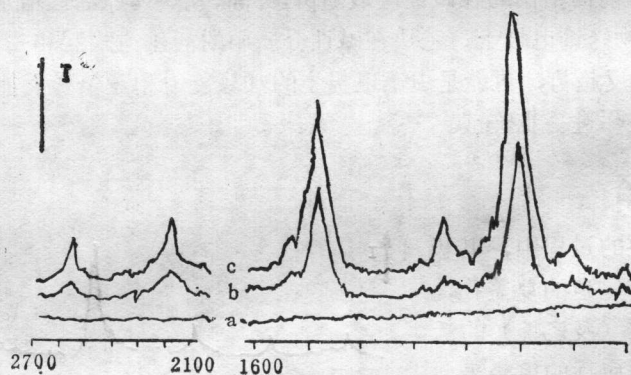


图9 Cu/G 表面上非现场 Raman 光谱

a—未经电解

b—经电解(Ⅰ)

c—经电解(Ⅱ)

Fig. 9 Ex-situ raman spectrum on the surface of Cu/G electrode

a—before electrolysis

b—after electrolysis(Ⅰ)

c—after electrolysis(Ⅱ)

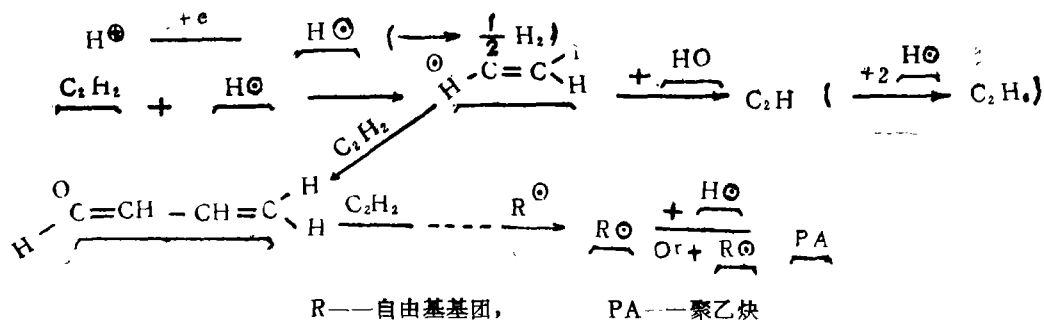
现场 Raman 光谱为电极表面聚乙炔复盖物的形成提供了进一步信息（图10）。在1070和 1450 cm^{-1} 附近表征 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动^[15]的变化情况，可以看出在恒电位情况下，表面聚乙炔的增长是缓慢的（虚线下谱图），但在断电后的一定时间内，增长却异常迅速（虚线上谱图）。断电后仅 10min（图上的 70min）的峰高远远超过通电时60min的峰高，说明断电后在

电极表面仍然在进行乙炔的聚合反应,并且要比通电时更加剧烈。

综观以上结果,乙炔在Cu/C阴极上的聚合可能是通过一种电引发聚合机理实现的。乙炔首先电引发产生某种中间体(如乙烯自由基),再进而聚合形成聚乙炔,在维持通电情况时,中间体主要向生成乙烯的方向转化,聚合反应相对较慢;一旦处于断电状况,聚合物的生成就构成了主要反应方向,直至聚合链的终止。实验还发现,只需短时间(<1min)的阴极电引发,便可构成可被检出的聚乙炔谱峰,而阳极过程不能电引发形成聚乙炔。这从另一角度亦排除了乙炔在He-Ne激光照射下引发聚合的可能性。

乙炔在铜/石墨阴极上的电催化还原和电引发聚合可能存在以下两条反应途径:

(1) 吸附H·加到被吸附活化的乙炔上



(2) 溶液中质子氢加到被活化还原的乙炔上

铜电极具有中等程度的氢超电势,可以不同程度地形成Cu-H吸附态(H·)。对于Cu/C电极,可能是按机理(1)进行,即乙炔在铜电极上的还原加氢类似一般多相催化加氢方式。对于Cu/LCG电极,由于活性组份铜嵌入石墨层间这一空间障碍,就不排除机理(2)的可能性。但两种机理与前述电引发聚合的观点是一致的。电引发产生的乙烯自由基有可能是乙炔的邻位插入或吸附氢H·转移到邻近位上的乙炔的迁移插入反应。

按上述机理,理应在气相中能检出了二烯产物,但色谱分析没有找到,可能它在电极表

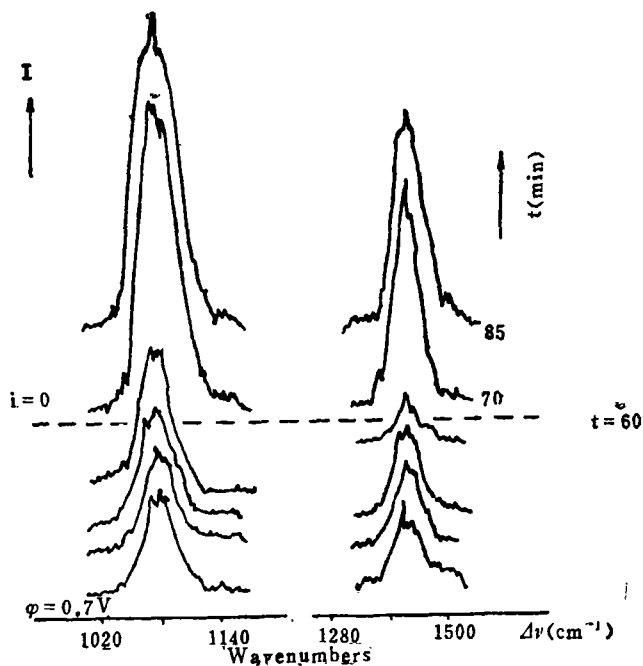
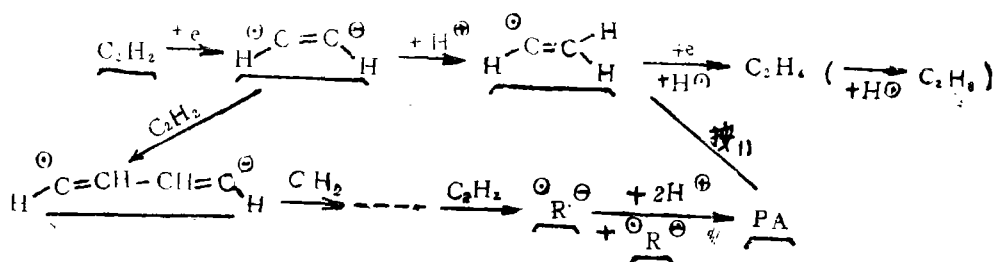


图10 Cu/G电极表面上聚乙炔形成过程的现场

Raman光谱

Fig.10 In-situ raman spectrum following to the formation of polyacetylene on the surface of Cu/G electrode



面较易吸附而进一步聚合，目前还无法作出定论。

致谢：本文是在蔡启瑞教授的关心与指导下完成的，谨致谢意。文中部分内容曾与万惠霖同志进行了有益的讨论，一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 厦门大学化学系，化学模拟生物固氮进展，科学出版社，北京，第二卷，78页。(1976)。
- [2] 蔡启瑞，中国化学会1981年学术报告集，科学出版社，北京。
- [3] Schultz, F.A. and Ledwith, B.A., *J. Am. chem. Soc.*, **97**, 6591(1975)。
- [4] Strelets, V.V., Rudakov, V.M. and Efimov, O.N., *J. Electroanal. chem.*, **95**, 103 (1979)。
- [5] a) Kalakorskaya, S.I., Vasilieva, L.P. and Efimov, O.N., *React Kinet. Catal. Lett.*, **14**, 1981 (1980)。
b) Gorodyskii, A.V., Danilin, V.V., Efimov, O.N. and Nechaeva, N.E., *ibid.*, **11**, 337 (1979)。
c) Gorodyskii, A.V. and Efimov, O.N., *ibid.*, **15**, 373 (1980)。
- [6] Tanka, F., Tanaka, M., Tanaka, T., *Chem. Lett.*, 895 (1981)。
- [7] Robinson, J.F. Behymer, T.D. and Mark, Jr. H.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1224 (1982)。
- [8] Burke, L.D., Lewis, F.A. and Kemball, C., *Trans. Faraday Soc.*, **60** 919 (1964)。
- [9] Burne, M., Kuhn, A.T. and Whittle, V.J., *J. Chem Soc Faraday Trans.*, **1**, **69**, 787 (1973)。
- [10] Scalafani, A., Augugliaro, V. and Schiavello, N., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 734 (1983)。
- [11] Braga, D., Ripamonti, A., Savoia, D., Trombini, C. and umani-Ronchi, A., *Chem Comm.*, 927 (1978)。
- [12] Volpin, M.E., *et. al*, *J. Am Chem Soc.*, **97**, 3366 (1975)。
- [13] Kaisai, P.H. and Mcleod, Jr. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 625 (1978)。
- [14] F.A. Cotton and G. Wilkinson 著，关实之等译，高等无机化学，人民

教育出版社, 501页 (1980)

- [15] Rives-Arnau, V. and Sheppard, N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*,
176 394 (1980).

ELECTROCATALYTIC REDUCTION AND ELECTROINITIATED POLYMERIZATION OF ACETYLENE ON COPPER/GRAPHITE ELECTRODES

Zhong Chuanjian Zhang Chaoyan Yan Xingguo

Xi Dingyou Wang Zhongquan

(Department of Chemistry and Institute of Physical Chemistry, Xiamen University)

With the method of potentiostatic electrolysis, behaviours of the electrocatalytic reduction and electroinitiated polymerization of acetylene on copper/graphite cathodes, which were prepared by the electrodeposition of copper on graphite or the intercalation of copper in the layers of graphite, have been investigated in the acidic and basic solutions saturated with acetylene respectively. It has been shown that the electrodes have a relatively high activity and very high selectivity for the electrocatalytic reduction of acetylene to ethylene. The possible $\sigma - \pi$ interaction between acetylene and $\text{Cu}(0)$ [or $\text{Cu}(I)$] on the electrodes and the pathways of cathodic hydrogenation are discussed. The formation of polyacetylene on the electrodes has been studied by both in-situ and ex-situ Raman spectroscopic techniques. A mechanism of electroinitiated polymerization is proposed, which can give a reasonable explanation for the experimental results.

Keywords acetylene copper/graphite electrode electrocatalytic reduction
electroinitiated polymerization hydrogenation