绿色流动电化学合成葡萄糖酸钙的综合实验设计

刘宇轩 宰建陶 李文婧 杨梦涵 刘雪娇*

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 为深化本科实验教学中的绿色化学理念,培养学生的跨学科综合能力和科研创新思维,设计了一种基于间接流动电化学合成葡萄糖酸钙的研究性综合项目。本实验以葡萄糖为原料,采用酸热改性石墨毡为双功能电极,在无膜流动反应器中实现葡萄糖酸钙的一步合成,内容涵盖电极改性、反应器搭建、恒流电解、产物分离及红外表征等环节。教学实践表明,该实验将科研成果有效转化为教学项目,通过引导学生探究 pH 调控、无膜设计等科学问题,不仅使学生掌握了多种现代分析技术,更树立了绿色化学理念,有效提升了学生的创新思维和解决复杂问题的综合能力,为化学实验教学改革提供了有益借鉴。

关键词 综合实验设计 流动电化学 葡萄糖酸钙 绿色化学 能力培养

Comprehensive Experimental Design for the Green Flow Electrochemical Synthesis of Calcium Gluconate

Liu Yuxuan, Zai Jiantao, Li Wenjing, Yang Menghan, Liu Xuejiao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240)

Abstract To deepen the integration of green chemistry principles into undergraduate laboratory education and cultivate students' interdisciplinary comprehensive abilities and innovative research thinking, a comprehensive inquiry-based experiment was designed focusing on the indirect flow electrosynthesis of calcium gluconate. Using glucose as the raw material, acid-thermally modified graphite felt as a bifunctional electrode, and a membrane-free flow reactor, one-step synthesis of calcium gluconate was achieved. The experimental content encompasses electrode modification, reactor construction, constant-current electrolysis, product separation, and infrared spectroscopy characterization. Teaching practice demonstrates that this experiment effectively transforms scientific research achievements into pedagogical projects. By guiding students to explore key scientific questions such as pH regulation and membrane-free design, students not only master various modern analytical techniques but also internalize green chemistry concepts. The experiment significantly enhances students' innovative thinking and comprehensive ability to solve complex problems, providing valuable reference for experimental teaching reform in chemistry.

Keywords Comprehensive experiment design, Flow electrochemistry, Calcium gluconate, Green chemistry, Ability cultivation

在“双碳”战略和绿色发展理念深入推进的时代背景下,如何将绿色化学思想贯穿于本科实验教学全过程,培养学生具备可持续发展意识和跨学科创新能力,已成为当前化学教育改革的重要命题[1~3]。葡萄糖酸钙作为重要有机钙盐,其传统合成方法(如化学氧化法、常规电解法)存在能耗高、污染重、传质效率低等问题,难以体现绿色化学的原子经济性和环境友好性原则[4,5]。近年来,流动电化学合成技术因其传质效率高、反应可控性强而备受关注,而间接电化学合成策略利用 Br^-/Br_2 卤素电对作为氧化还原媒介,可实现催化量溴离子的循环使用,极大提升了反应的原子经济性[6,7]。然而,如何将这一前沿绿色合成技术转化为适合本科教学的实验项目,使学生既能掌握先进技术,又能深刻理解绿色化学内涵,仍是实验教学改革中亟待解决的问题[8~10]。

* 联系人,**刘雪娇** 女,博士,实验师,主要从事化学实验教学,E-mail: girlliuxuejiao@sjtu.edu.cn

上海交通大学 2024 年度决策咨询课题(JCZXSJB2024-19)资助

2026-02-28 收稿,2026-04-01 接受

基于此,本实验教学设计以“绿色合成”为主线,将流动电化学与间接电催化策略相融合,构建了葡萄糖酸钙间接流动电化学合成的综合性探究实验。通过引导学生亲手完成电极改性、反应器搭建、条件优化和产物分析的全过程,使学生在“做中学”中深刻体会绿色化学理念,在“探究中悟”中培养科研创新思维。该实验总学时8学时,适用于化学、化工与材料类专业高年级本科生,旨在为绿色化学理念融入实验教学提供一个可操作、可推广的教学案例。

1 教学目标设计

本实验遵循“知识传授-能力培养-价值引领”三位一体的育人理念,具体教学目标如下。

(1)知识层面:理解流动电化学合成与间接电化学氧化的基本原理及技术特点;掌握电极材料改性的基本方法及其对催化性能的影响机制;熟悉红外光谱、线性伏安扫描等表征技术的原理与应用。

(2)能力层面:掌握无膜流动反应器的设计、搭建与操作技能;学会恒流电解、产物分离与提纯的基本操作;培养实验方案设计、数据分析与科学问题探究的能力。

(3)素养层面:通过溴离子催化循环、无膜低能耗设计等环节,深刻理解绿色化学的“原子经济性”和“节能减排”理念;在探究式学习过程中培养创新思维和严谨求实的科学态度;通过团队协作培养沟通与合作能力。

2 实验设计思路与原理

2.1 设计思路

实验的设计遵循“前沿引领、绿色贯穿、探究驱动”的理念。首先,将流动电化学这一前沿合成技术引入本科实验,打破传统验证性实验的局限,拓展学生学科视野。其次,以绿色化学为核心主线,从催化循环、无膜设计、一步合成三个维度体现绿色理念:Br^-/Br_2 电对的催化循环实现了溴的原子经济性使用;无膜反应器设计消除了昂贵的离子交换膜,降低了能耗与成本;一步合成策略简化了工艺流程,减少了废弃物产生。再次,以探究式学习驱动教学过程,通过设置pH优化、膜/无膜对比、电极改性效果等开放性问题,引导学生像科学家一样思考,培养其解决复杂问题的能力。

2.2 实验原理

本实验通过间接电化学氧化在流动体系中实现葡萄糖到葡萄糖酸钙的高效转化,其核心机制如下。

(1)溴电对介导的间接氧化机制。为解决葡萄糖直接电氧化电位高、易钝化的问题,实验采用 Br^-/Br_2 氧化还原电对作为电子介体。在阳极,Br^- 优先被氧化生成 Br_2(式(1));生成的 Br_2 迅速扩散至溶液本体,与葡萄糖的醛基发生选择性氧化反应,生成葡萄糖酸,同时 Br_2 被还原为 Br^-(式(2));再生出的 Br^- 再次扩散至阳极表面被氧化,形成“Br^-/Br_2”催化循环。整个过程中,Br^- 仅作为电荷传递的媒介,实现催化量使用,体现了原子经济性。

$$2Br^- - 2e^- = Br_2 \quad (1)$$

$$C_6H_{12}O_6 + Br_2 + H_2O = C_6H_{12}O_7 + 2HBr \quad (2)$$

(2)阴极反应与产物生成。阴极发生水的还原反应析出氢气,同时生成 OH^-(式(3))。OH^- 原位中和反应中生成的HBr,维持体系碱性环境,并与体系中的 Ca^{2+} 共同促进葡萄糖酸钙的沉淀析出(式(4)),实现产物的原位分离。

$$2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^- \quad (3)$$

$$2C_6H_{12}O_7 + Ca(OH)_2 = Ca(C_6H_{11}O_7)_2(\text{葡萄糖酸钙}) + 2H_2O \quad (4)$$

(3)流动体系与电极改性的协同强化。流动反应器通过磁力泵驱动电解液循环,有效减薄扩散层厚度,强化传质过程。无膜设计基于阴阳极电解液成分一致的特点,消除离子交换膜带来的巨大内阻,显著提升能量效率。酸热改性石墨毡通过硫酸处理和高温焙烧,在表面构建丰富的缺陷和多孔结构,极大增加比表面积和亲水性,协同提升电极催化活性。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

仪器:CHI660E电化学工作站(上海辰华)、磁力泵、旋转蒸发仪、离心机、马弗炉、真空干燥箱、分析天平等。

试剂:葡萄糖、溴化钙、氢氧化钙、硝酸钠、无水乙醇、浓硫酸等,所用试剂均为市售分析纯级。

3.2 学生实验操作流程

本实验共8学时,分两次完成,学生在教师指导下以小组为单位(每组2~3人)进行以下操作。

3.2.1 电极制备与反应器搭建(第 1~4 学时)

(1)石墨毡的酸热改性。将裁剪好的 2.2cm×2.2cm 石墨毡片浸入 6mol/L H_2SO_4 溶液中 12h(此步骤可由教师提前完成浸泡),取出后用去离子水反复冲洗至洗涤液呈中性,于 60℃真空干燥 2h。随后将干燥后的石墨毡置于马弗炉中,以 5℃·min^{-1} 的升温速率加热至 300℃,恒温焙烧 3h,自然冷却后得到酸热改性石墨毡(AHGF)。

(2)无膜流动反应器组装。按以下顺序逐层堆叠反应器组件:阴极端板→硅胶垫片→阴极集流板→阴极 AHGF→聚四氟乙烯流场板→阳极 AHGF→阳极集流板→硅胶垫片→阳极端板。用螺栓对角均匀紧固。连接磁力泵,泵入去离子水循环 10~15 min 进行检漏测试。

(3)电解液配制。准确称取 1.80g(0.01mol)葡萄糖和 1.00g 无水溴化钙,溶于 80mL 去离子水,磁力搅拌至完全溶解。加入过量(约 0.8g)氢氧化钙粉末,继续搅拌 30min 制成饱和溶液,静置后取上清液,用 pH 试纸或 pH 计测定并记录 pH 值(约 12.4)。

3.2.2 电解合成与产物分析(第 5~8 学时)

(1)恒流电解操作。将配制好的电解液泵入反应器,排除流道内气泡。根据电极有效面积(2.56cm^2)和设定电流密度(60mA/cm^2),计算并设置恒流电解电流为 153.6mA,截止电量 0.590Ah,安全截止电压 3.0V。启动电化学工作站与磁力泵开始电解。学生每 20min 记录一次电压值,观察电解液颜色变化及阴极气泡产生情况。教学引导:电压为什么会随时间变化?电解液变黄可能预示什么问题?

(2)产物分离提纯。电解结束后,将全部电解液转移至圆底烧瓶,于 50℃旋转蒸发浓缩至约 10~15 mL。将浓缩液转移至离心管,缓慢加入 30~40mL 无水乙醇,边加边搅拌,可见白色沉淀析出。静置陈化 10~15min 后,以 8000r/min 离心 5min,弃去上清液,沉淀用无水乙醇洗涤 2 次。将产物转移至已称重的表面皿,于 60℃真空干燥至恒重,称量并计算产物质量。

(3)红外光谱表征。取 1~2 mg 干燥后的产物与 100~200 mg 干燥 KBr 粉末,在玛瑙研钵中研磨均匀,压片后置于红外光谱仪中,在 4000~400 cm^{-1} 范围内扫描,获得红外吸收光谱。学生将所得谱图与葡萄糖酸钙标准谱图对比,识别特征吸收峰,判断产物结构与纯度。

3.2.3 数据整理与报告撰写(课后完成)

各小组整理电解过程的电压-时间数据,绘制曲线;计算产率(理论产量 2.15g);将红外光谱图与标准谱图进行比对分析。按照科技论文格式撰写实验报告,制作 PPT 准备班级汇报。

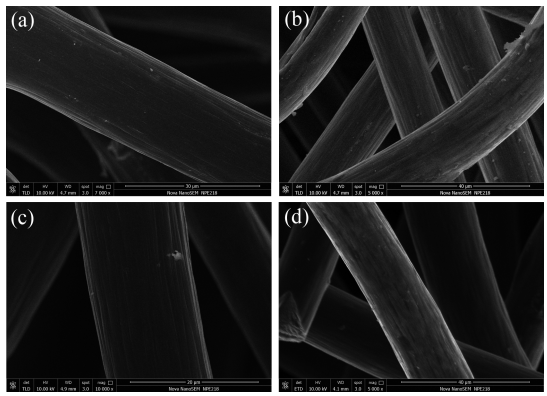

图 1 不同石墨毡的 SEM 图像:(a)未改性 GF;(b)酸改性;(c)热改性;(d)酸热改性 AHGF

Fig. 1 SEM images of different graphite felts: (a) Unmodified GF; (b) Acid-modified; (c) Thermally modified; (d) Acid-thermally modified GF (AHGF)

4 实验结果与讨论

4.1 电极材料的形貌与电化学性能

通过扫描电镜(SEM)观察改性前后石墨毡的表面形貌。未改性石墨毡(GF)表面光滑,纤维结构完整(图 1(a))。经酸热改性后(AHGF),石墨毡表面呈现显著的多孔结构和粗糙化形貌(图 1(d)),产生了大量缺陷和边缘位点。学生通过对比不同改性条件的样品,可以直观理解酸处理和热处理对电极表面结构的协同作用——硫酸处理引入磺酸基团增强亲水性,高温焙烧刻蚀碳骨架形成孔道结构,二者共同增加了电极的有效比表面积,为电化学反应提供更多活性位点。

采用线性伏安扫描(LSV)评估电极性能(图 2)。在含 Br^- 的电解液中,AHGF 电极在相同电位下表现出最高的氧化电流响应,起始电位最低。这一现象可引导学生思考:电极改性与催化活性之间存在怎样的构效关系?改性后的多孔结构如何促进 Br^- 的氧化和电子转移?

4.2 反应介质 pH 值对葡萄糖氧化的影响

pH 是影响反应路径的关键因素。LSV 测试结果显示,在中性条件下(pH=7),葡萄糖几乎无氧化电流。加入 Br^- 后,电流仅有微弱提升。而在饱和 $Ca(OH)_2$ 提供的碱性环境(pH≈12.4)

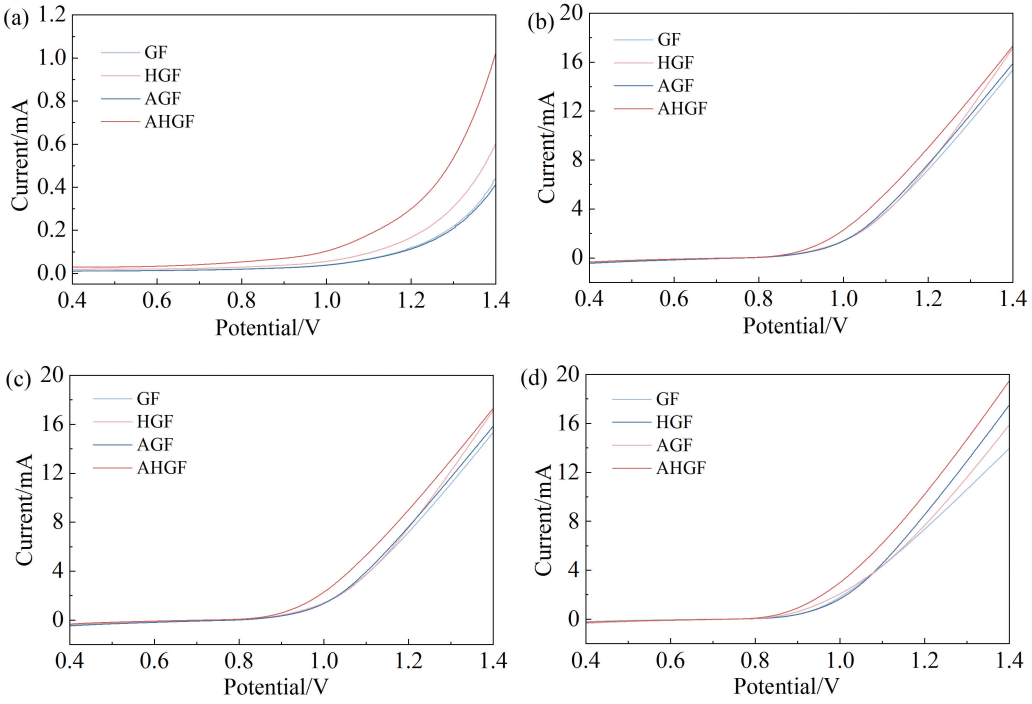

图 2 在四种体系下不同石墨毡的 LSV 结果。电解液组成:(a) 0.1mol/L $NaNO_3$;(b) 0.1mol/L $NaNO_3$+0.05mol/L NaBr;(c) 0.1mol/L $NaNO_3$+0.1mol/L Glu;(d) 0.1mol/L $NaNO_3$+0.05mol/L NaBr+0.1mol/L Glu

Fig. 2 LSV results of different graphite felts in four electrolyte systems: Electrolyte composition: (a) 0.1 mol·L^{-1} $NaNO_3$; (b) 0.1 mol·L^{-1} $NaNO_3$+ 0.05 mol·L^{-1} NaBr; (c) 0.1 mol·L^{-1} $NaNO_3$+ 0.1 mol·L^{-1} Glu; (d) 0.1 mol·L^{-1} $NaNO_3$+ 0.05 mol·L^{-1} NaBr + 0.1 mol·L^{-1} Glu

中,葡萄糖的氧化电流显著提升(图 3)。这一现象可从能斯特方程理解:葡萄糖氧化涉及质子消耗,碱性增强使反应平衡电位负移,氧化驱动力增强。

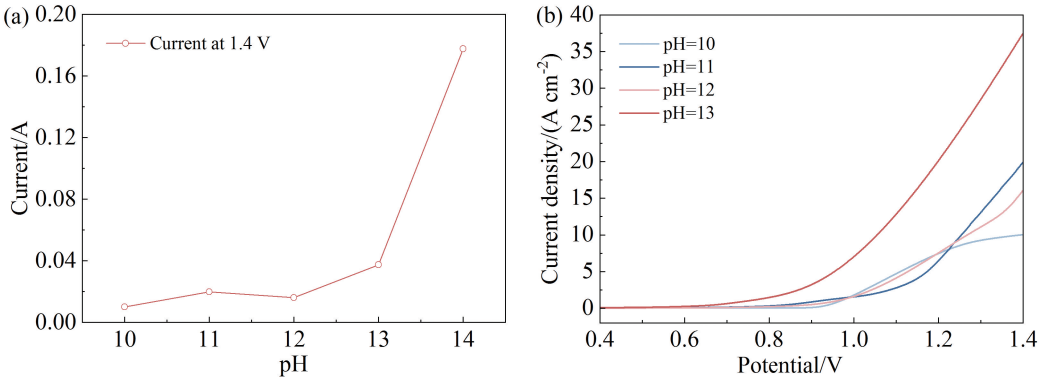

图 3 不同 pH 条件下葡萄糖的氧化电流对比

Fig. 3 Comparison of glucose oxidation current under different pH conditions

值得注意的是,当 pH>13 时,电解液配制后迅速变黄。其原因在于强碱条件下葡萄糖会发生异构化和 C—C 键断裂等副反应,生成小分子醛类物质,降低产物选择性。因此,选择 pH≈12.4 的饱和 $Ca(OH)_2$ 体系,是在高反应活性与高选择性之间取得的最佳平衡点。

4.3 无膜反应器的优势验证

本实验利用阴阳极电解液成分一致的特性,采用无膜反应器设计。为验证其优势,对比了使用未处理 Nafion 膜、Ca^{2+} 交换 Nafion 膜以及无膜三种体系在相同电流密度下的工作电压(图 4)。

未处理 Nafion 膜(H^+型)对 Ca^{2+} 传导性差,体系内阻高达 100Ω 以上,电压接近截止值,无法有

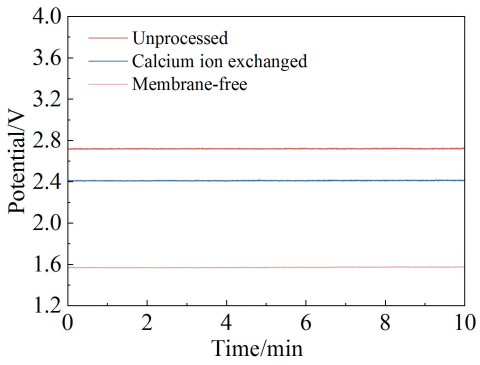

图 4 三种液流体系在电流密度为 50mA/cm² 时的低电压情况

Fig. 4 Low voltage conditions of three flow systems at a current density of 50 mA·cm⁻²

效电解。经 $CaCl_2$ 溶液预处理后的 Nafion 膜(Ca^{2+}型),Ca^{2+}传导能力有所改善,内阻下降至约 30Ω,工作电压 2.4V。而无膜体系彻底消除膜阻抗,内阻仅 12.5Ω,工作电压低至 1.6V。学生通过对比实验数据,可定量理解膜对体系能耗的影响,深刻体会工艺创新对节能减排的意义。

4.4 产物表征与产率分析

产物的红外光谱如图 5 所示。3300cm^{-1} 处的宽峰为 O—H 伸缩振动,1559 和 1409 cm^{-1} 分别为羧酸根离子的不对称和对称伸缩振动峰,1044cm^{-1} 为 C—O 伸缩振动。这些特征峰与葡萄糖酸钙标准谱图一致。特别值得注意的是,谱图中未观察到约 1720cm^{-1} 处醛基的特征峰,证明葡萄糖的醛基已完全氧化为羧基,反应选择性高。学生通过谱图解析,可建立“结构决定性质”的学科观念,掌握红外光谱用于产物鉴定的基本方法。

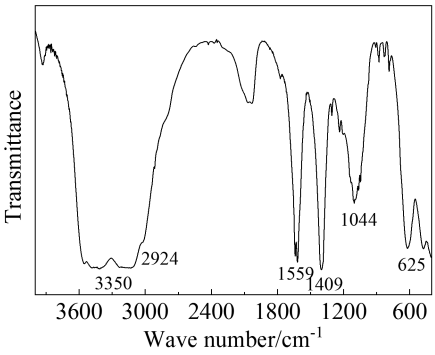

图 5 合成产物的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of the synthesized product

经称重计算,在优化条件下,葡萄糖酸钙的平均产率为 63.89%。学生可将本实验结果与传统釜式电解方法(通常低于 20%)进行对比,直观感受流动电化学结合间接氧化策略在提升反应效率方面的显著优势。

5 教学安排与成效

5.1 教学安排

本实验面向化学、化工及材料类专业高年级本科生,作为综合性设计实验纳入教学计划。实验采用小组合作形式,每组 2~3 人,总学时 8 学时,分为四个阶段集中实施,课前预习与课后汇报环节另行安排。

课前预习阶段,教师提前 1 周发布实验任务,要求学生以小组为单位查阅相关文献,了解葡萄糖酸钙的合成方法研究进展、流动电化学的基本原理以及绿色化学评价指标,撰写预习报告。预习报告需包含实验原理、预期现象、安全注意事项等内容,为后续实验操作奠定理论基础。

第一阶段实验(4 学时),聚焦电极制备与反应器搭建。学生首先进行石墨毡的酸热改性处理,制备得酸热改性石墨毡。随后进行无膜流动反应器的组装与检漏测试。同时完成电解液的配制。本阶段着重培养学生的实验操作技能和工程实践能力,引导学生思考电极改性原理和无膜设计优势。

第二阶段实验(4 学时),开展电解合成与产物分析。学生将配制好的电解液泵入反应器,设置恒流电解参数并启动反应,观察电解液颜色变化及阴极气泡产生情况。在此过程中,教师可引导学生思考电解液变黄的可能原因(如强碱条件下葡萄糖的副反应),并观察不同 pH 条件下反应现象的变化,将实验探究与理论分析相结合。电解结束后,将反应液旋转蒸发浓缩,加入无水乙醇使产物沉淀析出,经离心分离、洗涤、干燥后获得葡萄糖酸钙产品。最后进行红外光谱表征。

课后总结阶段,各小组整理电解过程的电压-时间数据,绘制曲线并计算产率,将红外光谱图与标准谱图进行比对分析。按照科技论文格式撰写实验报告,内容包括实验目的、原理、步骤、结果与讨论、结论等部分,并制作 PPT 进行班级汇报交流。

5.2 教学成效

通过三届学生的教学实践,本实验取得了显著成效:

(1)绿色化学理念深入人心。实验从三个维度生动诠释了绿色化学内涵:Br^-/Br_2 催化循环让学生理解原子经济性,无膜低能耗设计使学生认

识节能减排意义,一步合成策略培养了过程强化意识。

(2)跨学科综合能力显著提升。实验融合了材料制备、电化学分析、过程强化、产物表征等多个学科领域,学生在完成全流程过程中,文献检索、实验设计、仪器操作、数据分析等综合能力得到系统训练。

(3)探究式学习激发创新思维。通过设置pH优化、膜/无膜对比、电极改性效果等开放性问题,学生在探究中表现出极大的主动性和创造性。部分小组在完成基础实验后自发开展拓展研究,体现了初步的科研创新意识。

(4)课程思政元素有机融入。将绿色化学理念与"双碳"战略目标有机结合,引导学生在专业学习中增强家国情怀和责任担当。

6 结语

本实验教学设计以绿色化学理念为引领,将前沿的流动电化学技术与间接电催化策略融入本科实验教学,构建了一个集知识传授、能力培养、价值引领于一体的综合性探究实验。教学实践表明,该实验不仅使学生掌握了多种现代分析技术,更重要的是通过探究式学习过程,培养了学生的创新思维、科研素养和解决复杂问题的综合能力,同时使绿色化学理念内化于心、外化于行。本实验的成功实施为将前沿科研成果转化为教学资源、推动绿色化学融入实验教学提供了有益借鉴,对于培养具有可持续发展意识和创新能力的化学类高素质人才具有重要意义。

参 考 文 献

[1] 庄林洲, 陈青, 徐至. 实验室研究与探索, 2026, 45(2): 139~144.
[2] 李学进, 刘鹏云, 徐静, 等. 实验室研究与探索, 2025, 44(12): 141~145.
[3] 张声森, 许传毅, 高琼芝, 等. 化学通报, 2024, 87(4): 499~505.
[4] 杨柳, 何炜, 李明华, 等. 化学教育(中英文), 2026, 47(4): 98~105.
[5] 曲宝乐, 倪宇轩, 陈黎艳, 等. 化学通报(中英文), 2025, 88(11): 1236~1241.
[6] Zhang Y, Iqbal A, Zai J, et al. Org. Chem. Front., 2022, 9: 436~444.
[7] Zhang Y, Li W, Cao Y, et al. ChemSusChem, 2022, 15(3): e202102596.
[8] 胡超凡, 张晓琴, 庄健乐, 等. 化学通报(中英文), 2025, 88(10): 1117~1125.
[9] 纪倩, 宫婧雯, 陈志兰, 等. 化学通报(中英文), 2025, 88(8): 897~905.
[10] 倪春林, 张静, 蔡俞, 等. 化学通报, 2022, 85(6): 762~767.