研究实现高效甘油电氧化制甲酸

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/29041.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

研究实现高效甘油电氧化制甲酸。近日，中国科学院大连化学物理研究所研究员吴忠帅团队与研究员肖建平团队合作，设计开发出一种铜掺杂镍钴合金高活性催化剂，并构建出节能的硝酸还原合成氨耦合甘油氧化制甲酸系统，实现了高活性、高选择性的甘油电氧化制甲酸。相关成果发表在《德国应用化学》。

生物柴油被认为是传统化石燃料的可回收替代品之一。甘油是生物柴油生产的关键副产物，其产量与生物柴油产量成正比增长。作为一种重要的生物质衍生平台分子，甘油可以通过酯化、氧化和醚化等反应转化为高附加值化学品。然而，大多数转化方法通常需要高压、高温和额外的氧源。甘油电氧化无需施加高压、高温以及有毒的氧化剂，仅需要调节电压、电解质和催化剂即可，因此被认为是一种生产增值产品的有效手段。此外，甘油氧化反应可用于替代析氧反应，并与阴极反应相结合以降低槽压，从而节省电能并降低成本。

近年来，镍基催化剂因其含量丰富、成本低廉、耐腐蚀等特点，被广泛应用于电氧化反应中。然而，受限于NiOOH的生成电位，镍基催化剂的电氧化活性较差。相比之下，合金催化剂更有竞争力，因为其配位微环境和金属-金属相互作用会影响金属位点的局部电子态和d带中心的能量变化。此外，缺陷工程也是一种有效的调节策略，可以调节电子结构、电导率和电荷分布，实现低能垒并增强本征活性等。

工作中，合作团队设计开发了一种新型通用高性能铜掺杂镍钴合金催化剂，可用于甘油选择性电氧化。研究发现，通过一步电沉积制备的Cu-NiCo/NF展现出优异的GOR性能，并且甲酸盐的法拉第效率达到93.8%。与其它生物质衍生物相比，该催化剂展现出较为优异的电氧化活性。原位拉曼、准原位XPS和理论计算表明，催化剂表面产生的NiIII-OOH和CoIII-OOH是甘油氧化的反应活性物种，在反应过程中这些活性物种会快速地与甘油发生反应，从而避免了催化剂的过度氧化，保证了催化剂的结构稳定。甘油氧化反应机制的研究表明，Cu掺杂能够促进合金表面的*O与反应中间体实现C-O偶联获得形成甲酸的关键中间体，降低C-O偶联过程的能垒，提高甘油氧化活性。该催化剂对硝酸盐还原反应也展现出较高的活性和选择性。科研人员以Cu-NiCo/NF为双功能催化剂，在流动电解槽中构建硝酸还原耦合甘油氧化系统，同步生成NH3和甲酸，该系统仅需1.11和1.37V即可达到10和100 mA/cm2，且具有长达144小时的稳定性。该系统中甲酸仍是阳极的主要产物，当甘油的转化率为87.6%时，甲酸的收率达到80.6%。

该工作不仅开发了一种具有高催化活性的甘油氧化和硝酸盐还原双功能电催化剂，还为电化学精炼实现产品升级提供了新思路。（来源：中国科学报 孙丹宁）

相关论文信息：https://doi.org/10.1002/ange.202411542

作者：吴忠帅等 来源：《德国应用化学》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发