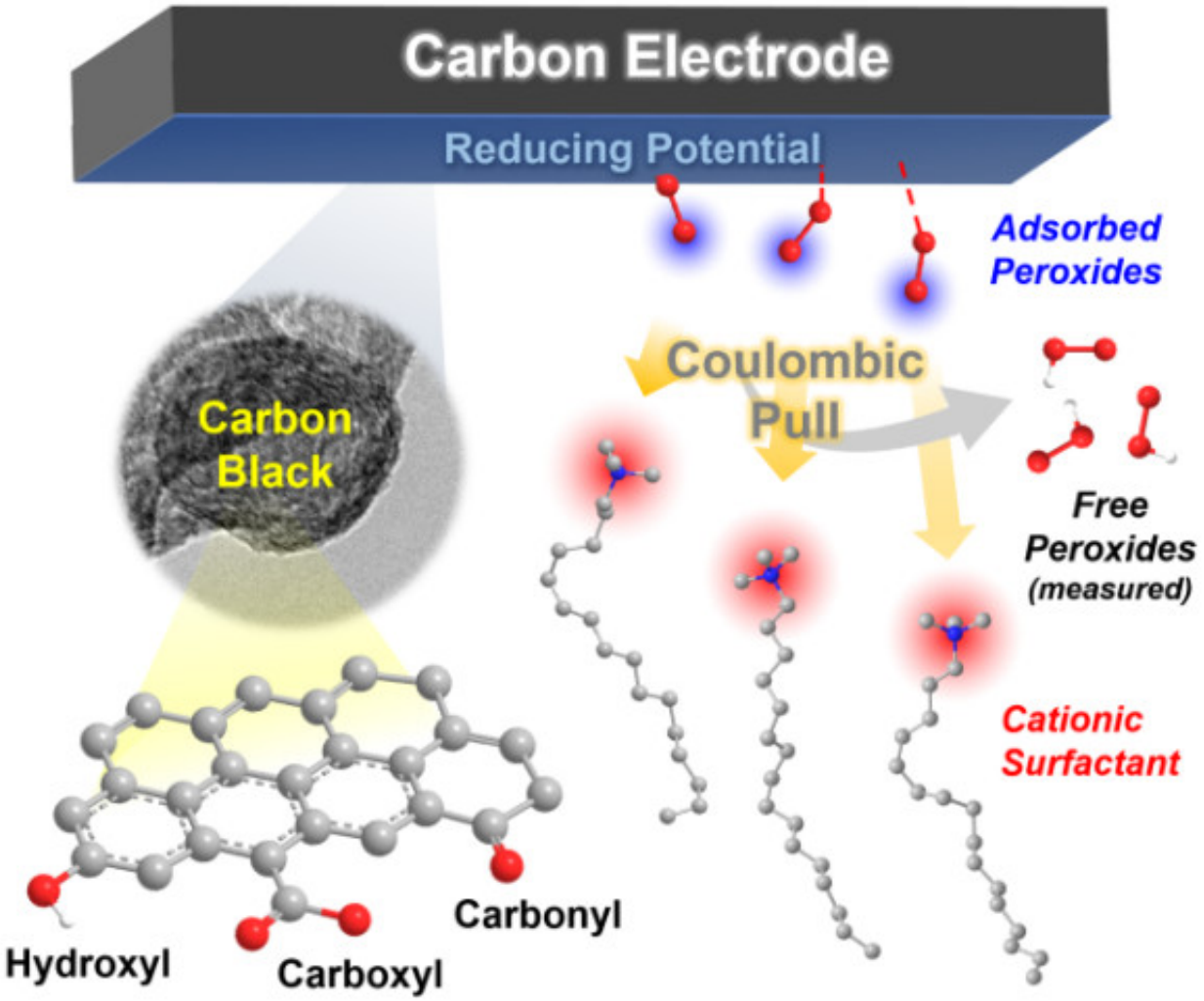
金属所纳米碳材料高效催化过氧化氢电合成研究取得进展

过氧化氢（H2O2）是一种绿色、可再生、环境友好的氧化剂，广泛应用于环境修复、精细化工、电子工业等领域。过氧化氢的工业生产主要依赖以氢气和氧气为原料的“蒽醌法”，但该方法存在能耗高、原料和产物转移和储存困难、安全隐患严重等问题。通过电化学氧还原途径制备过氧化氢的新方法，作为一种潜在的替代路径受到重视。目前电化学氧还原制备过氧化氢过程使用的催化剂主要是贵金属材料（Pd、Au、Ag、Pt-Hg等），但其储量有限、价格高昂，难以满足现代化工对绿色、环保和可持续发展的需求。纳米碳材料有望作为贵金属催化剂的替代材料，应用于电化学氧还原反应。

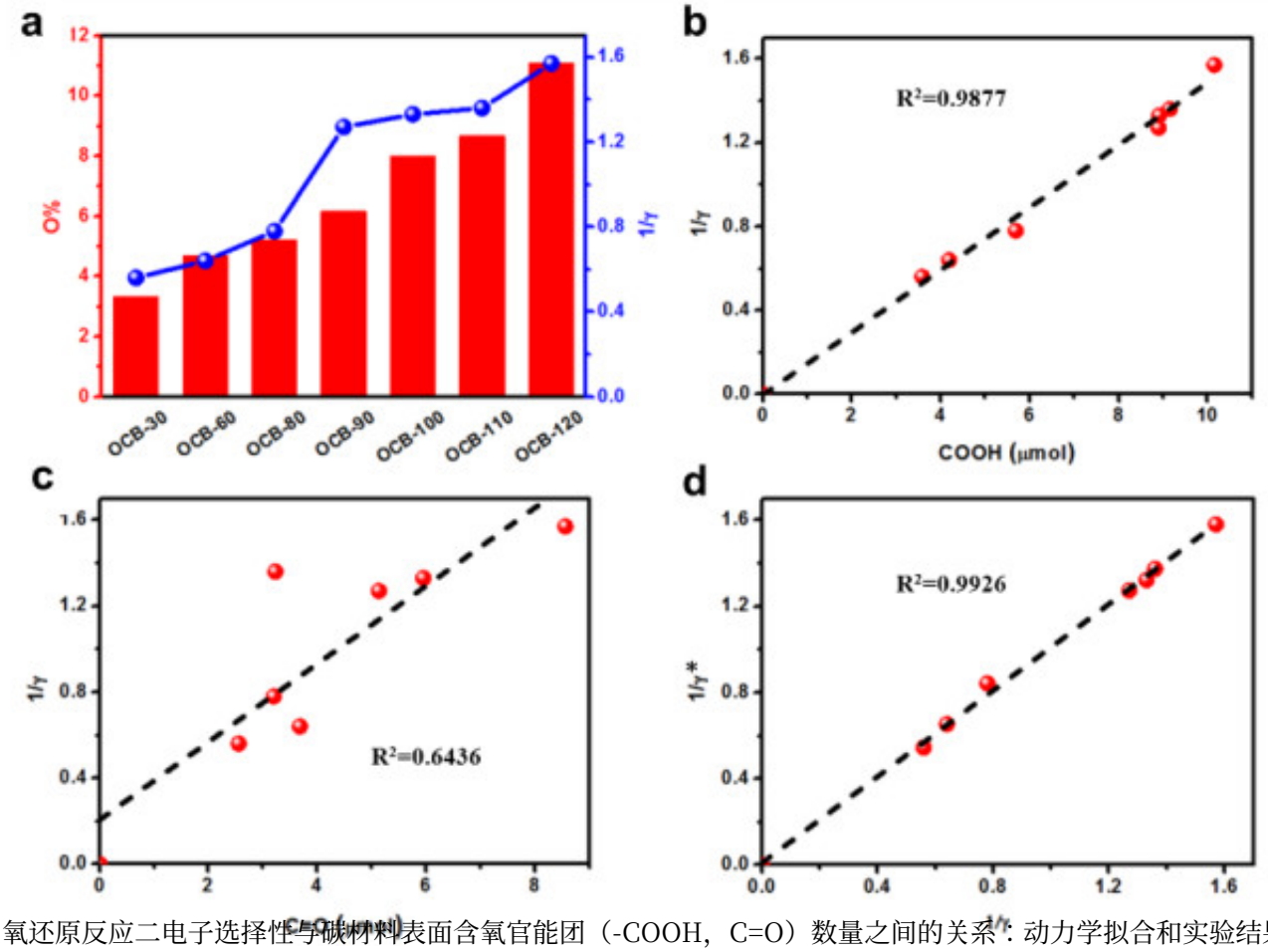
中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心联合研究部能源催化材料课题组致力于碳催化反应过程和新颖碳催化反应体系的研发，近期在纳米碳材料高效催化过氧化氢电合成领域取得进展。课题组通过关联典型碳材料表面化学结构与其催化氧气电化学还原生成过氧化氢的反应活性发现，二电子氧还原反应的选择性与碳材料表面的羰基和羧基含量呈线性正相关关系，羧基的本征活性是羰基官能团的5倍以上。碳材料表面的羧基官能团是氧气电化学还原制备过氧化氢的主要活性中心。上述碳催化氧气电化学还原反应活性中心和反应动力学的研究结果还表明，氧还原反应的选择性主要取决于过氧化氢与羧基官能团之间的结合能力。碳材料表面的羧基活性位点上二电子氧还原过程生成的过氧化氢若不能及时脱附，极易被进一步还原发生四电子反应生成水，因此如何保证过氧化氢在活性中心上及时脱附是提高其选择性和产率的关键。

基于上述反应过程和机理分析结论，课题组博士齐伟与北京大学教授郭少军、福州大学谢在来课题组开展合作，提出利用界面工程手段和反应动力学思想来调控碳催化电化学氧还原反应选择性的研究思路。具体作法是，利用阳离子表面活性剂（如三甲基十六烷基溴化铵）与羧基基团的静电相互作用降低碳材料表面羧基官能团与二电子氧还原产物HO2-的相互作用，阻止其被进一步还原，从而实现高选择性电合成过氧化氢的过程。这种碳/表面活性剂复合催化材料体系展现出目前已知报道最高的过氧化氢选择性（＞96%）、最宽的过电位窗口（＞0.8V）和可观的稳定性（＞10 h）。基于纳米碳/表面活性剂复合电极材料在过氧化氢电合成反应中的优异催化表现，整个反应体系能耗低、绿色、可持续、稳定性好的特点。该研究对设计开发具有实际应用前景的高产率、高稳定性和低成本的电合成过氧化氢化合物体系具有指导意义。

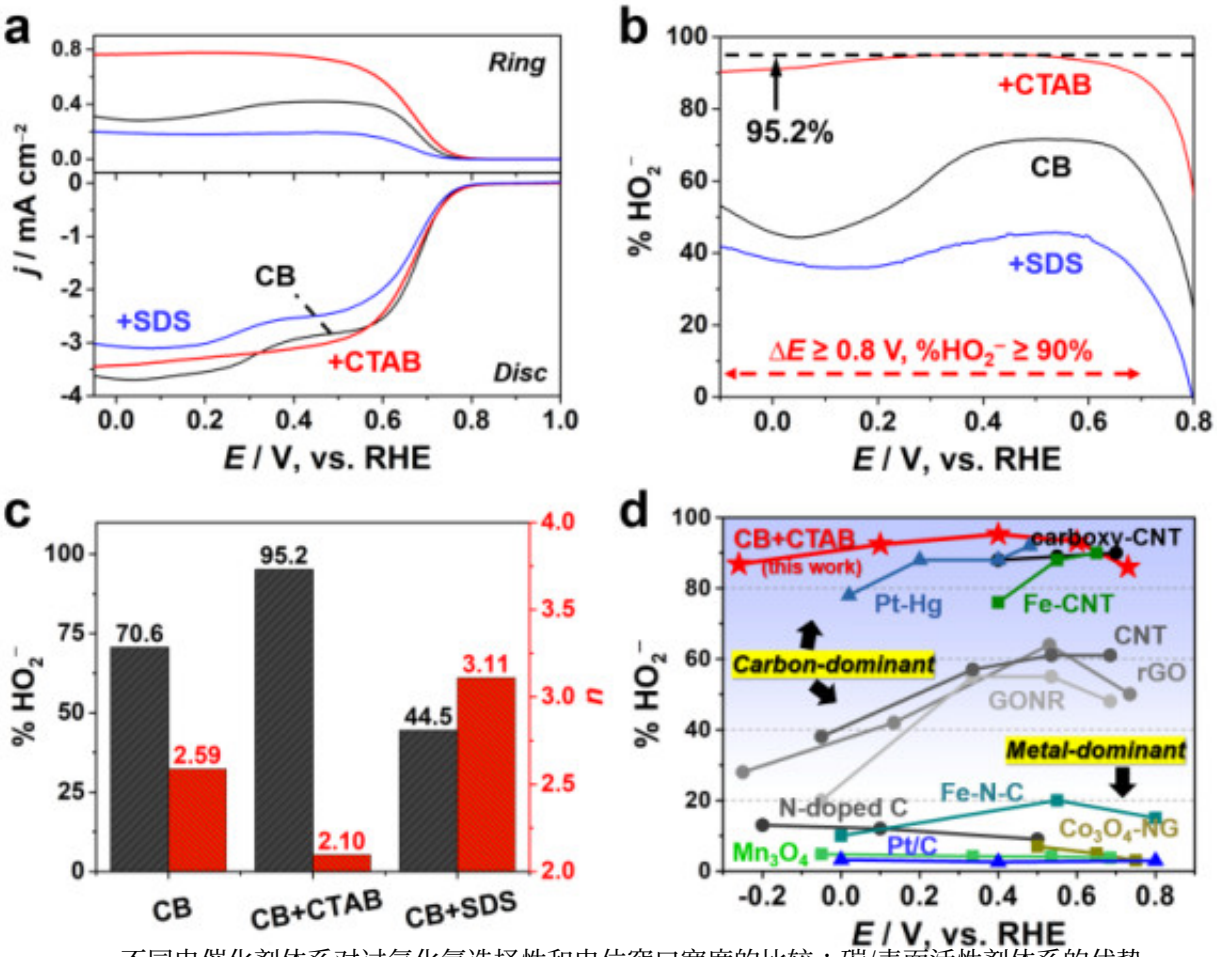
相关成果发表在Journal of Colloid and Interface Science、Chem上。相关研究得到国家自然科学基金、中科院青促会项目、辽宁省自然科学基金和沈阳材料科学国家研究中心资助。



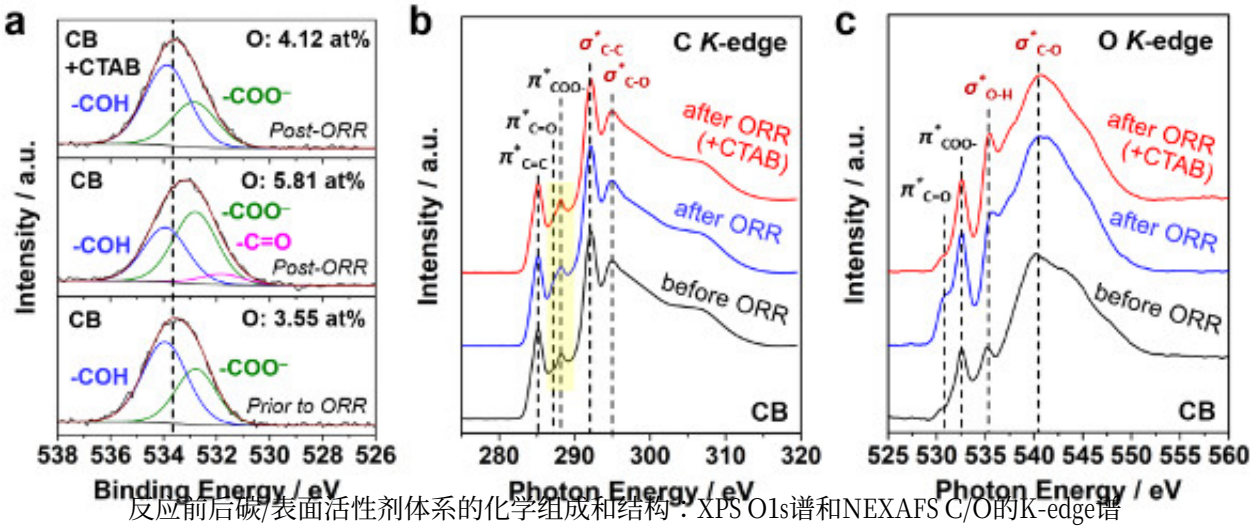
碳/表面活性剂体系催化氧还原反应高选择性生成过氧化氢的促进作用示意图



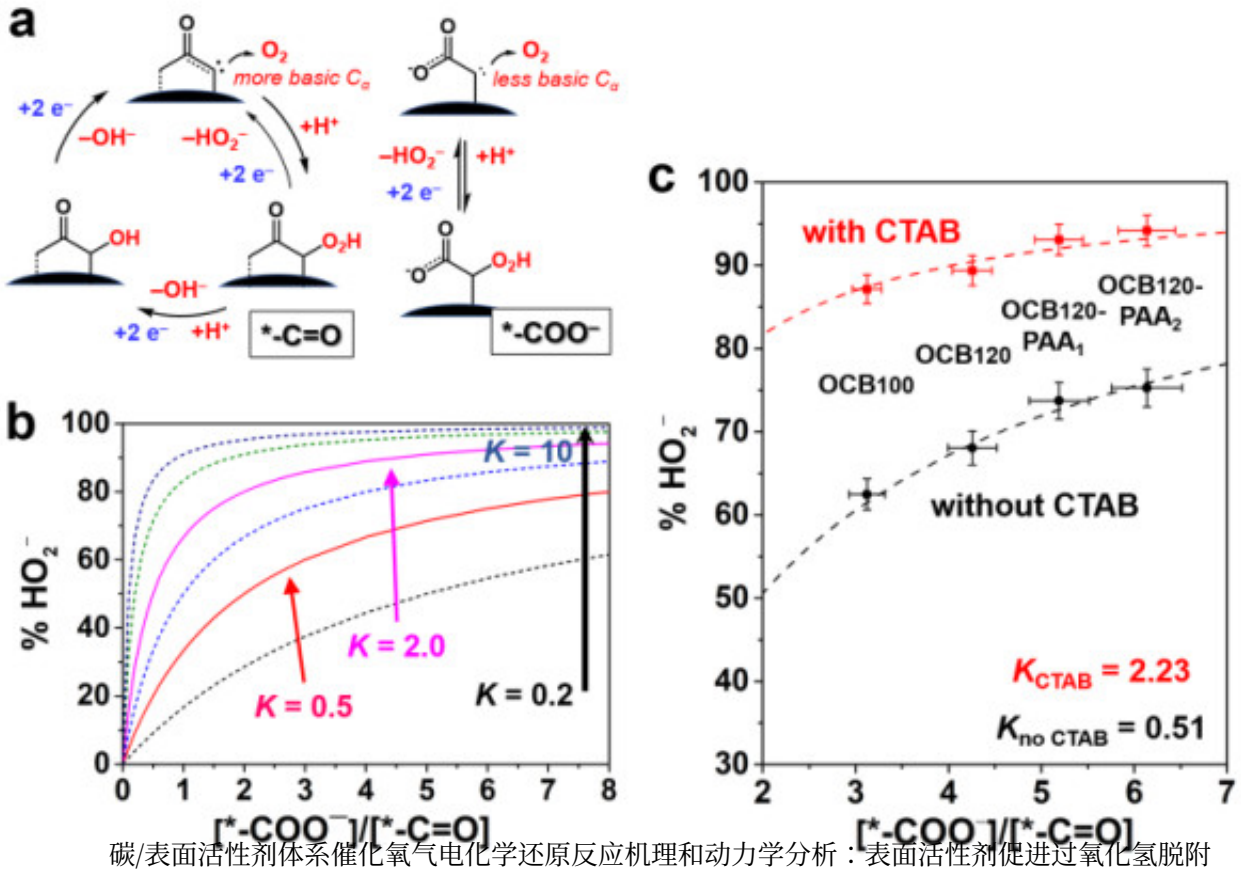
氧还原反应二电子选择性与碳材料表面含氧官能团（-COOH，C=O）数量之间的关系：动力学拟合和实验结果的对比



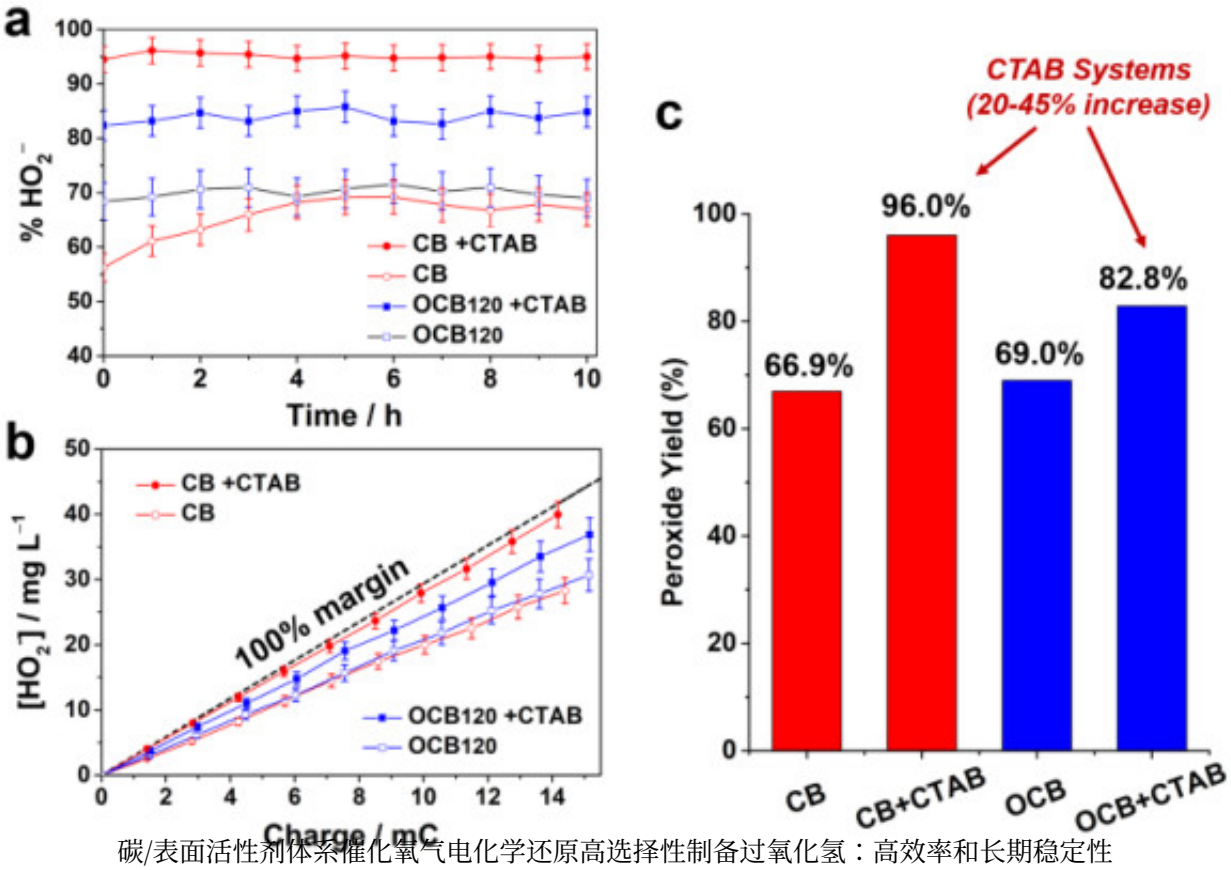
不同电催化剂体系对过氧化氢选择性和电位窗口宽度的比较：碳/表面活性剂体系的优势。



反应前后碳/表面活性剂体系的化学组成和结构：XPS O1s谱和NEXAFS C/O的K-edge谱



碳/表面活性剂体系催化氧气电化学还原反应机理和动力学分析：表面活性剂促进过氧化氢脱附



碳/表面活性剂体系催化氧气电化学还原高选择性制备过氧化氢：高效率和长期稳定性

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/156259.html