

合肥研究院过氧化氢电合成及生物质升级研究获进展

近期，中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所纳米材料与器件技术研究部环境与能源纳米材料中心团队，在常温常压电催化合成过氧化氢及生物质氧化升级方面取得新进展。该研究制备了负载在碳纳米纤维上的氧配位Fe单原子/团簇催化剂（FeSAs/ACs-BCC），实现了高效电催化两电子氧还原反应合成过氧化氢，并与电芬顿反应偶联实现了乙二醇的氧化升级。

过氧化氢（ H_2O_2

）是重要的化学品之一

，在环境、能源及医疗健康等领域中得到广泛

应用。传统的工业生产 H_2O_2

主要通过能源密集型的蒽醌循环工艺，但该过程需要投入大量能源且产生有机废物。而电催化两电子氧还原反应（ $2e^-$

ORR）合成 H_2O_2

可在常温常压下进行，且以水和氧气作为原

料，被认为是绿色、高效的 H_2O_2

合成技术。尽管该技术具有上述优点，但需要高活性、高选择性的电催化剂来活化氧分子，并通过抑制 $4e^-$

ORR的竞争反应来获得高的 H_2O_2 产率。

此外，目前关于电催化合成的 H_2O_2

的原位利用也缺乏有效手段。在电芬顿反应中，阴极产

生的 H_2O_2

在酸性条件下可以与 Fe^{2+} 反应生成具有更高氧化能力的羟基自由基（ $\cdot OH$ ）。当前，该反应主要应用于环境治理方

面。实际上，具有高氧化能力的 $\cdot OH$ 可用于生物质原料的氧化升级，替代传统的阳极氧化反应，能够扩展电芬顿反

应的应用。因此，采用电芬顿工艺原位利用电催化合成的

H_2O_2 ，对实现有机反应物的电化学氧化生成相应的高附加值产品具有重要意义。

基于此，研究人员利用细菌纤维素为吸附调节剂和碳源，结合湿化学浸渍、高温热解和酸刻蚀的串联工艺，合成了具有氧配位结构的Fe单原子/团簇催化剂（FeSAs/ACs-BCC）。球差校正扫描透射电子显微镜（AC-STEM）结果揭示了Fe单原子和Fe团簇的共存，结合X射线精细结构吸收光谱（XAFS）、X射线光电子能谱（XPS），确定了Fe的原子结构。该研究合成的FeSAs/ACs-BCC催化剂，在碱性条件下表现出优异的 $2e^-$

ORR电催化活性和选择性、起始电位为0.78V

（相对于可逆氢电极）、 H_2O_2

选择性高达96.5%。研究进一步利用H-型电解池验证 H_2O_2 能够通过电催化合成并可以在电解液中积累，并在0.2

V（相对于可逆氢电极）条件下测得 H_2O_2 产率达到 $1.13 \pm 0.06 \text{ mol gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 、相应的法拉第效率为 $87.8 \pm$

4.8%。研究发现，将原位生成的 H_2O_2 与电芬顿反应偶联，以乙二醇为反应物，酸化的0.1 M

Na_2SO_4 为电解液，在转移100 C电荷后，乙二醇转化率为 $56.5\% \pm 4.5\%$ ，甲酸选择性为 $41.0\% \pm$

5.0%，这显示了电芬顿工艺用于生物质原料氧化升级的可行性。

为了进一步提高 H_2O_2 的产率，该工作基于气体扩散电极构建了三相流动池，在150 mA

cm^{-2} 的电流密度下获得高达 $12.51 \pm 0.18 \text{ mol gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的 H_2O_2 产率，法拉第效率为 $89.4 \pm 1.3\%$ ，表明FeSAs/ACs-

BCC在工业合成 H_2O_2 上颇具应用潜力。密度泛函理论（DFT）分析结果揭示了 $2e^-$ ORR过程中实际的催化活性位点为F

e团簇，而Fe单原子可以调控Fe团簇位点的电子结构，优化 $\cdot OOH$ 中间体的结合能，从而提高电催化 $2e^-$

ORR的性能。该工作有望为设计和开发高效原子级 $2e^-$ ORR电催化剂和生物质氧化升级提供新思路。

相关研究成果发表在《德国应用化学》上。研究工作得到国家自然科学基金、中国博士后科学基金和安徽省自然科学基金青年项目的支持。

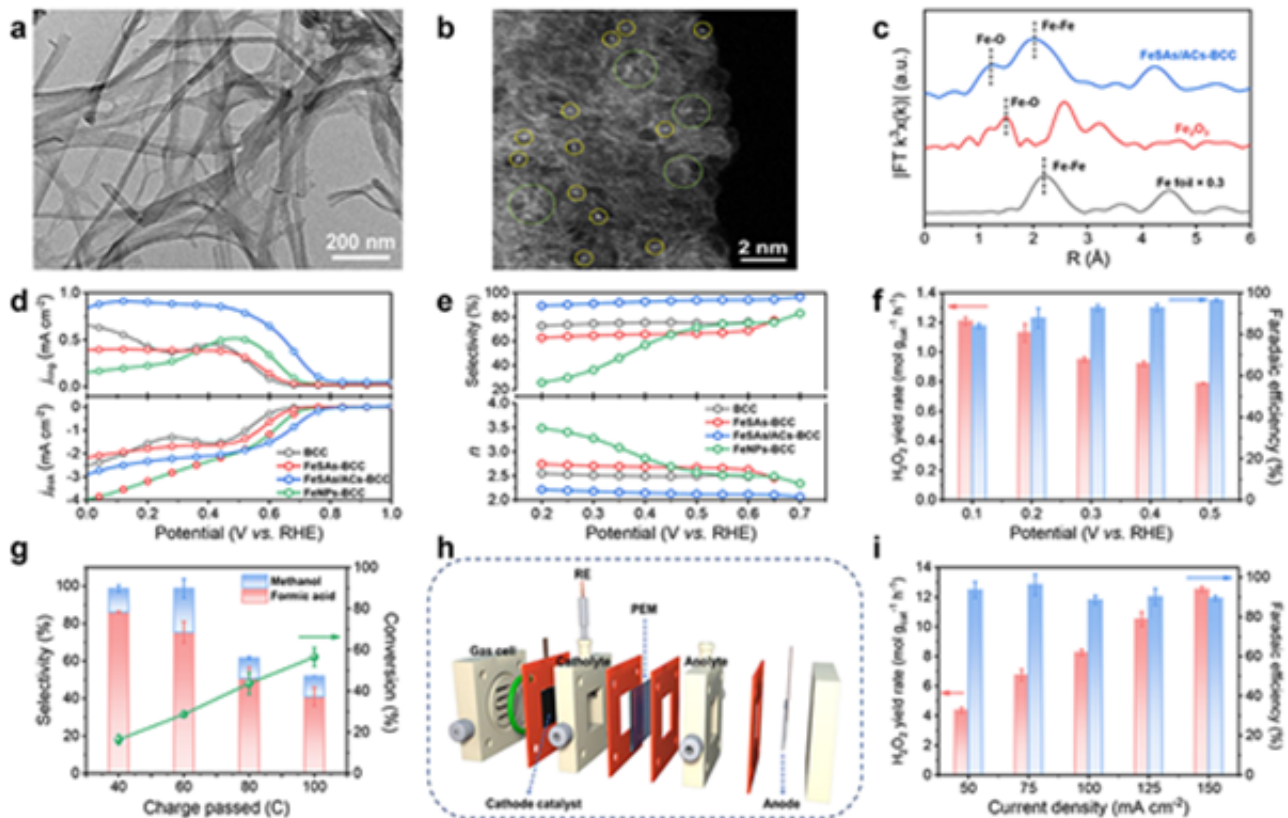


图1. (a) FeSAs/ACs-BCC的TEM图；(b) 球差校正的HAADF-STEM图；(c) FeSAs/ACs-BCC样品和标准对照样品的Fe的K边R空间EXAFS光谱图；(d) (FeSAs/ACs-BCC) 和对照催化剂的LSV曲线；(e) 根据LSV数据所计算的H₂O₂选择性和转移电子数(n)；(f) 不同电位下FeSAs/ACs-BCC在H-型电解池中H₂O₂的生成速率及相应的法拉第效率；(g) 通过不同电荷后乙二醇的转化率和产物选择性；(h) 流动池装置示意图；(i) 不同电流密度下FeSAs/ACs-BCC在流动池中H₂O₂的生成速率及相应的法拉第效率。

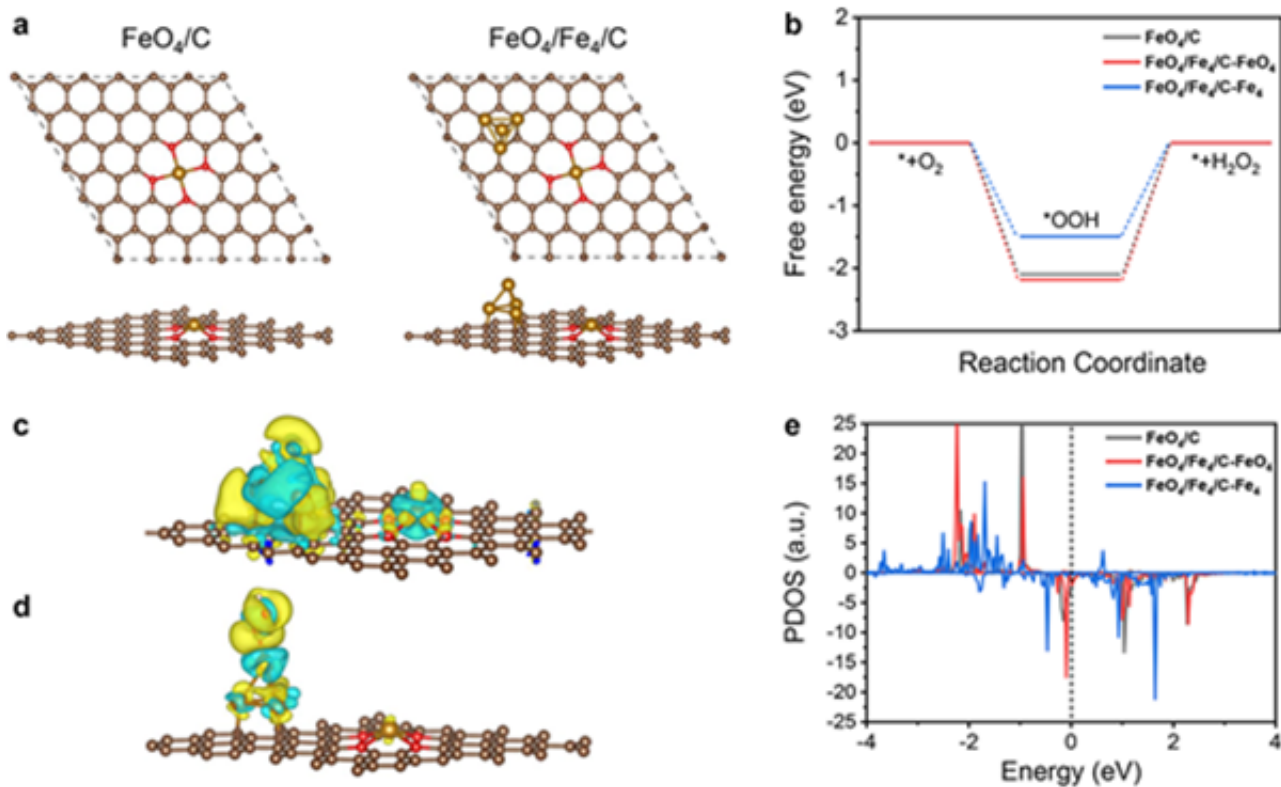


图2.

(a) FeO₄/C和FeO₄/Fe₄/C的优化结构模型(上:俯视图,下:前视图);(b) DFT计算2e⁻ ORR路径的吉布斯自由能图;(c) FeO₄/Fe₄/C的差分电荷密度图;(d) FeO₄/Fe₄/C吸附*OOH中间体的差分电荷密度图;(e) FeO₄、FeO₄/Fe₄/C-FeO₄和FeO₄/Fe₄/C-Fe₄中Fe原子d轨道的投影态密度图。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/203343.html>