

碱性氨基酸制备负载型 CuO、ZnO 催化剂 用于甘油选择性氧化制备 1,3-二羟基丙酮的研究

郑丽英^{1,2}, 刘 海^{1,2*}, 柯义虎^{1,2}, 姜国平^{1,2}

(1. 北方民族大学化学与化学工程学院, 宁夏 银川 750021;

2. 北方民族大学, 国家民委化工技术基础重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘要:通过碱性氨基酸精氨酸(Arg)和组氨酸(His)制备负载型 Au/CuO 和 Au/ZnO 催化剂,利用 XRD、XPS、TEM、BET 等对催化剂进行表征,研究不同条件对甘油选择性催化氧化性能的影响。结果表明,当氨基酸浓度为 10~15 mmol/L、Au 负载量为 1%、反应温度为 80℃时,催化剂表现出较好的催化氧化性能。反应时间为 6 h 时,His-Au/CuO 的甘油转化率为 97%,1,3-二羟基丙酮(DHA)选择性为 79%;反应时间为 4 h 时,Arg-Au/ZnO 的转化率为 97%,DHA 选择性为 74%。

关键词:氨基酸;甘油选择性氧化;1,3-二羟基丙酮;Au 纳米粒子;无碱条件

中图分类号:O643.36+1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)11-0129-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.024

Preparation of basic amino acid supported CuO and ZnO catalysts for selective oxidation of glycerol to 1,3-dihydroxyacetone

ZHENG Li-ying^{1,2}, LIU Hai^{1,2*}, KE Yi-hu^{1,2}, JIANG Guo-ping^{1,2}

(1. Chemical Science and Engineering College, North Minzu University, Yinchuan 750021, China;

2. Key Laboratory for Chemical Engineering and Technology of National Ethnic Affairs Commission of China, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract:The supported Au/CuO and Au/ZnO catalysts are prepared by arginine and histidine, respectively, and characterized by means of XRD, XPS, TEM and BET. The effects of different conditions on the catalytic performance of the catalysts for selective oxidation of glycerol are investigated. The results show that the catalyst shows good catalytic performance when the concentration of amino acid is 10–15 mmol·L⁻¹, the loading amount of Au is 1%, and the reaction temperature is 80℃. The conversion rate of glycerol reaches 97% and the selectivity of 1,3-dihydroxyacetone reaches 79% when histidine-Au/CuO is employed and the reaction lasts for 6 h. The conversion rate of glycerol reaches 97% and the selectivity of 1,3-dihydroxyacetone reaches 74% when arginine-Au/ZnO is employed and the reaction has performed for 4 h.

Key words: amino acid; selective oxidation of glycerol; 1,3-dihydroxyacetone; Au nanoparticles; alkali-free conditions

全球化石燃料用量的不断增加造成环境的持续恶化,联合国已对化石燃料的产量提出限制以减少环境污染。生物柴油因具有可再生、对环境的污染小等优点,是目前代替化石燃料的主要能源之一。在生产甘油过程中不可避免产生大量粗甘油,对甘油进一步加工生成高附加值产品可以极大降低生产生物柴油的成本。目前甘油的处理途径主要包括脱水、酯化、聚合、氢化、氧化等^[1-6],其中,甘油选择性氧化可以生成多种高附加值产品,包括甘油酸、甘油醛、乳酸、DHA 等具有市场应用潜力的产物。

目前应用于甘油选择性氧化的活性组分主要有

Au、Pt、Pd,其中 Au 催化剂相对于 Pt 和 Pd 具有更好的抗氧性和抗副产物中毒性,在生产 DHA 中具有优势^[7-11]。在以往的研究中,反应中加入碱可以提高产物的转化率及选择性,但也为后期产物的分离增加新的工艺。因此,在无碱条件下 Au 催化剂用于提升甘油催化氧化的转化率和选择性成为当前研究的热点^[12-13]。Liu 等^[14]在无碱条件下,以 Au 为活性组分,对几种金属氧化物(Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、NiO 和 CuO)的催化效果进行对比发现,以 CuO 为载体的催化剂制备 DHA 可以得到较好的催化效果,甘油与 Au 摩尔比为 50:1 时,2% Au/CuO 催化剂时

收稿日期:2021-11-30;修回日期:2022-09-05

基金项目:宁夏自然科学基金项目(2021AAC03200);宁夏高等学校科学研究项目(NGY2020055);国家自然科学基金地区项目(21862001)

作者简介:郑丽英(1994-),女,硕士研究生,研究方向为贵金属催化剂用于甘油选择性氧化,zly94647@163.com;刘海(1976-),男,博士,副教授,研究方向为纳米材料、生物化工和工业催化等交叉领域,通讯联系人,2007059@nun.edu.cn。

甘油转化率为 97.8%, DHA 选择性为 81.8%。Meng 等^[15]研究发现 Au 负载于 ZnO 上所生成的 O₂ 物种可以从甘油仲碳羟基中提取质子, 生成的 DHA 选择性高达 85%, 但转化率较低。相比于其他氧化载体如 MgO、TiO₂、Al₂O₃ 等, 所属的 Au 更容易对 O—O 键进行拉伸。Pan 等^[16-17]在无碱条件下, 采用沉淀法制备的 Au/ZnO 催化剂, 得到 DHA 的选择性为 62%, 甘油转化率为 86%。因此, 在无碱条件下, CuO 以及 ZnO 是制备催化剂的良好载体, 产物主要以 DHA 为主。

目前, 在还原贵金属的反应中, 甘油制备 DHA 的催化剂大多采用化学物质制备而来, 常用的还原剂有尿素、硼氢化钠等, 大量接触对人体有害。相比化学法, 利用生物基原料作为反应物加入反应体系在制备 DHA 上更具安全性和生物相容性。作为生物基材料最小单位的氨基酸广泛存在于自然界中的动植物, 根据以往研究, 氨基酸可以对金属离子进行还原并附着于催化剂表面, 具有还原及分散作用^[18-20]。在光催化及电催化的催化剂应用上, 氨基酸的加入可以提高催化剂的活性^[21-23], 但在甘油多相氧化的应用上却少有研究。氨基酸催化剂在无碱条件用于甘油反应的转化率及 DHA 选择性同步提高仍然是目前需要解决的问题, 因此, 氨基酸催化剂用于甘油反应具有一定的研究价值。笔者选用碱性生物原料代替碱性化学物质, 即利用碱性氨基酸精氨酸 (Arg) 及组氨酸 (His) 制备 Au/CuO 以及 Au/ZnO 催化剂, 通过 XRD、XPS、TEM 以及 BET 对其进行表征, 研究催化剂的结构性能。无碱条件下催化剂应用于甘油催化氧化制备 DHA, 对 2 种氨基酸催化剂在不同反应条件下的催化效果进行对比, 并对催化剂的循环效果及失活原因进行探究。

1 实验与试剂

1.1 试剂及仪器表征

四氯金酸 (HAuCl₄)、三水合硝酸铜 [Cu(NO₃)₂·3H₂O]、六水合硝酸锌 [Zn(NO₃)₂·6H₂O]、无水碳酸钠 (Na₂CO₃)、精氨酸 (Arg)、组氨酸 (His), 国药集团化学试剂有限公司生产; 甘油, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产; 样品均为分析纯, 反应水为去离子水。

Thermo Evolution 220 型紫外分光光度计 (UV-Vis), 上海赛默飞世尔科技有限公司生产, 波长范围 190~1 100 nm; SmartLab 型 X-射线衍射仪 (XRD), 日本株式会社理学生产, 管电流为 40 mA, 管电压为

40 kV, 2θ 为 10~80°; 麦克 (Micro meritics) ASAP 2460 型低温氮气物理吸附仪 (BET), 上海麦克默瑞提克仪器有限公司生产, 150℃ 抽气预处理 6 h, -196℃ 下测量; FEI TecnaiG2F20 型透射电镜 (TEM), 美国 FEI 公司生产; ESCALAB Xi+ 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 上海赛默飞世尔科技有限公司生产; S-501 型高效液相色谱仪 (HPLC), 德国赛卡姆科学仪器有限公司生产, 紫外 UV 检测波长 210 nm, 示差 RI 池内温度 40℃, 柱箱温度为 45℃, 流动相为 0.005 mol/L H₂SO₄, 进样为 20 μL, 流速为 0.5 mL/min。

1.2 催化剂的制备

载体 ZnO 以及 CuO 的合成采用 Ke 等^[24]的方法制备而成。称取 0.99 g 制备的载体, 加入 50 mL 的去离子水, 搅拌升温至 30℃ 后加入 1.04 mL 浓度为 48.56 mmol/L 的 HAuCl₄, 负载量为 1%, 负载 4 h 后添加一定量的氨基酸, 继续搅拌 4 h, 反应结束后将溶液用去离子水洗涤过滤, 使用 AgNO₃ 检测过滤水直至无 Cl⁻ 存在即为过滤完成。将过滤后的固体物质移至 60℃ 真空烘箱干燥过夜, 干燥后研磨成粉末状, 放入管式炉中, 以 2℃/min 的升温速率升至 350℃, 在空气气氛下煅烧 2 h, 得到催化剂。

1.3 催化剂活性评价

Au 催化剂与 30 mL 浓度为 0.1 mol/L 的甘油以 1:100 的摩尔比在 80 mL 的不锈钢反应釜进行反应, 反应前分别用 N₂ 和 O₂ 吹扫 3 次, 最后在 O₂ 条件下进行反应, 转速为 500 r/min, 压力为 1 MPa, 将反应釜加热至特定温度开始计时, 反应完成过滤后得到的透明液体即为最终产物。

甘油转化率:

$$X(\%) = [(C_0 - C_x)/C_0] \times 100\%$$

其中: X 为某反应物转化率; C_x 为某产物反应后甘油量 (mol/L), 由 HPLC 定量分析得到; C₀ 为反应前甘油的浓度 (mol/L)。

产物选择性:

$$S(\%) = [C_i / (C_1 + C_2 + C_3)] \times 100\%$$

其中: S 为反应物选择性; C_i 是目标产物浓度 (mol/L), 由 HPLC 定量分析得到; C₁ + C₂ + C₃ 为含有 1 个、2 个、3 个碳原子所有碳产物量总和。

2 结果和讨论

2.1 XRD 分析

2 种催化剂的 X 射线衍射图如图 1 所示。由图 1(a) 中可以看出, 衍射峰均对应标准卡片 JCPDS

48–1548 的典型 CuO 特征衍射峰;由图 1(b)中可以看出,谱图与标准卡片 JCPDS 标准谱图 (No. 36–1451) 对应,为典型的六方纤锌矿 ZnO。催化剂与载体衍射峰一致,这是由于 Au 的特征峰与载体的特征衍射峰相重合,或者尺寸较小的 Au 纳米粒子在催化剂中呈现高分散及均匀分布状态所致。

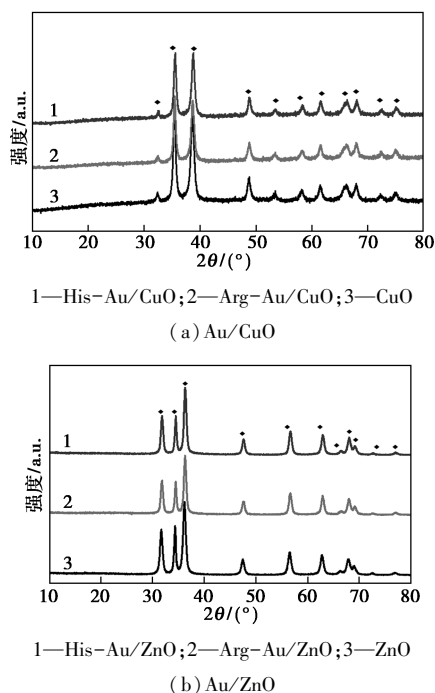


图 1 催化剂 XRD 谱图

2.2 XPS 分析

催化剂的 XPS 谱图如图 2 所示。由图 2 可知,

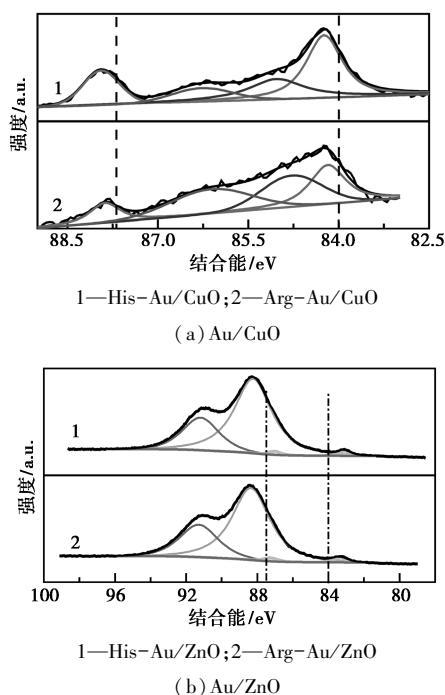


图 2 催化剂 Au 4f 的 XPS 谱图

结合能在 84 eV 和 87.7 eV 处分别对应 Au^0 的 $\text{Au} 4f_{7/2}$ 及 $\text{Au} 4f_{5/2}$ 轨道。 Au/CuO 催化剂 $\text{Au} 4f_{7/2}$ 信号光谱的结合能均在 83.9~84.3 eV 之间,表明 Au 已由离子态变成 0 价 $\text{Au}^{[25-26]}$ 。 $\text{Au} 4f_{7/2}$ 结合能正向偏移的程度不同,正偏移程度越大,缺电子程度越大。 Au/ZnO 的 $\text{Au} 4f_{7/2}$ 的结合能在 83.2~83.4 eV 之间,表明生成了带负电的 Au 纳米粒子 (Au^0) $^{\delta-}$,这是 HAuCl_4 的 Cl^- 的电子累积而成 $^{[27-28]}$,也可能是 Au 和载体之间的相互作用导致电子从载体转移到小的 Au 簇所致 $^{[24]}$ 。

2.3 TEM 分析

催化剂的 TEM 图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,Arg-Au/CuO、His-Au/CuO、Arg-Au/ZnO、His-Au/ZnO 的 Au 纳米粒子均匀分散于载体中,平均粒径分别为 (3.81 ± 0.84) 、 (3.0 ± 0.59) 、 (2.02 ± 0.48) 、 (2.31 ± 0.46) nm。改变氨基酸及载体,可以得到不同尺寸的 Au 纳米粒子,Au/ZnO 较 Au/CuO 更倾向于尺寸较小的 Au 纳米粒子,根据相关研究可知 $^{[29-30]}$,一定范围内,较小尺寸的 Au 纳米粒子对催化剂的催化能力具有促进作用。同一载体,His-Au/CuO、Arg-Au/ZnO 的催化效果更佳,具体需要进一步验证。催化剂 TEM-mapping 图如图 4 所示。

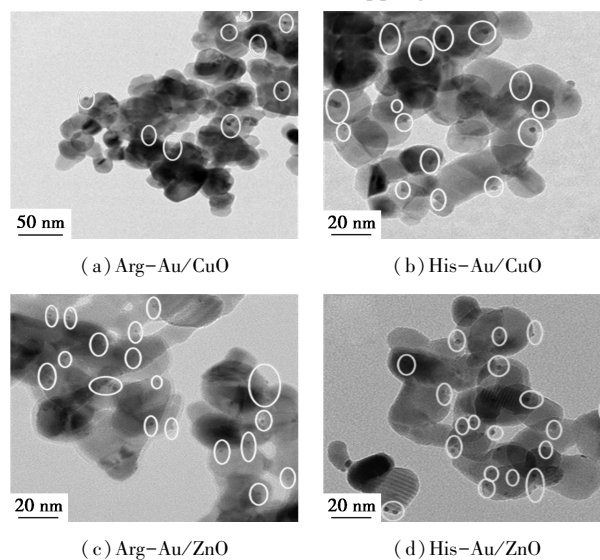
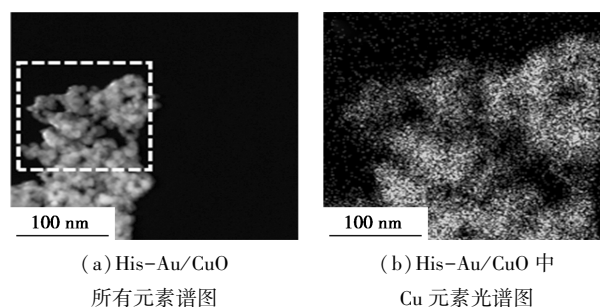


图 3 催化剂 TEM 图像



(a) His-Au/CuO
所有元素谱图

(b) His-Au/CuO 中
Cu 元素光谱图

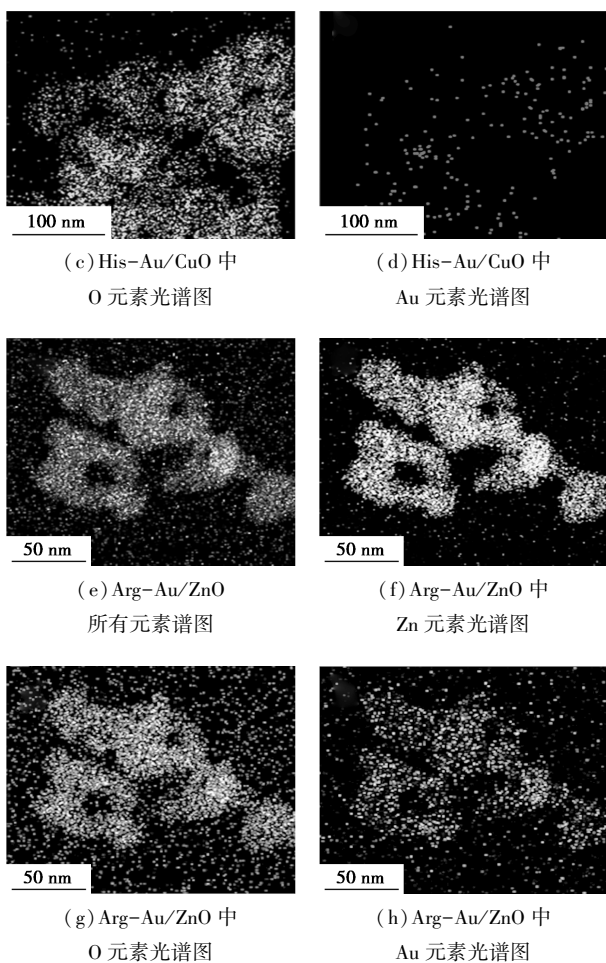
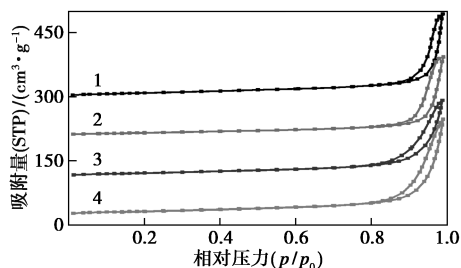


图 4 催化剂 TEM-mapping 图像

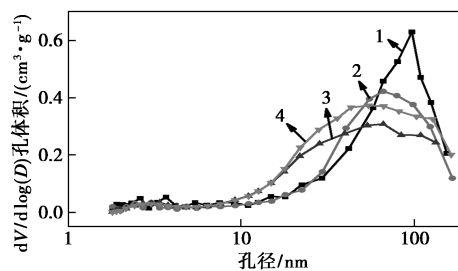
由图 4 中可以看出, Au 纳米粒子于载体上的分布较为均匀, 表明氨基酸所制备的催化剂活性组分 Au 分散性较好。

2.4 BET 分析

催化剂吸脱附及孔径分布如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 2 种催化剂在高 p/p_0 比下均有滞后回线, 为 Langmuir IV 等温线吸附类型, 属于中孔材料。孔径范围大多数在 2~100 nm 之间, 为中孔及大孔结构。比表面积、孔体积和平均孔径如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 催化剂拥有较大的比表面积, 较大比表面积与 Au 的颗粒大小有关。



(a) 氮气吸/脱附等温线



(b) 孔径分布

1—Arg-Au/CuO; 2—His-Au/CuO; 3—Arg-Au/ZnO; 4—His-Au/ZnO

图 5 催化剂氮气吸/脱附等温线和孔径分布图

表 1 催化剂的 BET 表征结果

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
Arg-Au/CuO	39.28	0.30	26.75
His-Au/CuO	34.55	0.29	31.51
Arg-Au/ZnO	41.81	0.28	24.97
His-Au/ZnO	46.86	0.34	29.28

2.5 甘油催化性能分析

选用不同浓度 Arg 以及 His 进行反应, 催化剂的催化效果如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 以

表 2 不同浓度氨基酸催化剂的催化性能比较

$n(\text{His-Au/CuO})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	转化率/%	DHA 选择性/%
5	71.0	79.8
10	80.4	72.8
15	85.4	80.9
20	74.0	78.8

$n(\text{Arg-Au/CuO})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	转化率/%	DHA 选择性/%
5	70.6	79.2
10	72.1	78.5
15	69.6	79.5
20	64.4	79.4

$n(\text{His-Au/ZnO})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	转化率/%	DHA 选择性/%
5	91.0	65.0
10	99.1	70.6
15	98.8	66.3
20	63.5	70.5

$n(\text{Arg-Au/ZnO})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	转化率/%	DHA 选择性/%
5	90.6	69.0
10	97.4	74.0
15	94.8	58.5
20	80.3	57.7

CuO 作为载体,2 种氨基酸的 DHA 选择性保持在 70% 以上;甘油转化率呈现先增大后减小的趋势,His 的转化率高于 Arg,此处 15 mmol/L His-Au/CuO 反应最佳,对应 TEM 中 Au 纳米粒子尺寸规律,即同一载体,Au 纳米粒子尺寸较小,催化效果较好。以 ZnO 为载体,浓度较低时,Arg 的 DHA 选择性高于 His,浓度较高时则相反;甘油转化率呈现先增后减的趋势,此处 10 mmol/L Arg-Au/ZnO 反应最佳,再次验证 TEM 的分析结果。综合 2 种载体的转化率及选择性,同一载体,Au 纳米粒子尺寸较小,催化效果较好,一定浓度范围内,CuO 催化剂得到较高的 DHA 选择性,而 ZnO 则表现较高的甘油转化率。

氨基酸种类不同是导致催化性能差异的一个原因,这是由于侧链基团的不同所致^[18],同时,CuO 及 ZnO 载体的差异也是催化效果不同的主要原因。在甘油氧化反应中,一方面,带负电的 Au 纳米粒子可以活化 O₂ 分子,在载体表面形成表面超氧或者过氧物质,这些超氧和过氧物质可以活化甘油的 C—H 键从而产生氧化产物^[31-33]。不同载体负载 Au,表面 O—O 键的伸长以及 O₂ 分子上的电荷数呈线性关系,当载体为 ZnO 时,吸附在 Au/ZnO 上的 O₂ 分子可以从载体中抽取电子,形成的 Au/ZnO—O₂ 成为活性位点参与甘油氧化反应,ZnO 的 O—O 的键长以及 O₂ 的电荷数均大于 CuO,即 ZnO 催化剂的活性要比 CuO 更高^[34]。结合实验结果,ZnO 作为载体时,甘油的转化率高于 CuO,因此,CuO 以及 ZnO 载体中的 O—O 键的键长和 O₂ 的电荷数是导致甘油转化率差异的一个重要原因。

将 15 mmol/L His-Au/CuO 和 10 mmol/L Arg-Au/ZnO 作为研究对象,继续对反应条件的影响进行探究。不同反应温度下,2 种催化剂的催化性能对比结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,随着温

表 3 不同反应温度下催化剂的催化性能

催化剂	X _{甘油} / %	选择性/%				
		DHA	草酸	甘油酸	乳酸	乙酸
His-Au/CuO-40℃	25.5	87.3	8.1	1.5	3.1	0
His-Au/CuO-60℃	38.5	86.7	6.5	0.3	7.5	0
His-Au/CuO-80℃	85.6	80.9	5.4	0.6	12.3	0.7
His-Au/CuO-100℃	97.8	54.2	32.1	0	11.7	3.3
Arg-Au/ZnO-40℃	33.8	84.0	2.5	1.4	11.2	0.9
Arg-Au/ZnO-60℃	74.6	76.8	1.5	0.6	19.7	1.4
Arg-Au/ZnO-80℃	97.4	74.0	1.7	0.6	23.8	0
Arg-Au/ZnO-100℃	98.5	36.0	3.7	0	12.9	48.1

度的升高,2 种催化剂的转化率均有提升,最高达 98%;而 DHA 的选择性则相反,当温度为 100℃ 时,His-Au/CuO DHA 的选择性从 87.3% 降至 54.2%,草酸的选择性提升至 32%;Arg-Au/ZnO DHA 的选择性从 84% 降至 36%,乙酸的选择性提升至 48%。温度过高时,DHA 可以进一步转化为其他产物,使得 DHA 的选择性下降。此处,最佳的反应温度为 80℃。

不同反应时间下催化剂的催化性能如表 4 所示。由表 4 可知,随着反应时间的延长,2 种催化剂的甘油转化率也随之增加,当反应时间为 6 h 时,转化率均达到 97% 及以上,但 DHA 的选择性各不相同,His-Au/CuO 的 DHA 选择性随时间延长而降低,DHA 进一步转化为乳酸;Arg-Au/ZnO 的 DHA 选择性随时间延长呈火山型,在 4 h 时达到最高,为 74%,当时间为 6 h 时,DHA 继续转化为乳酸和乙酸。因此,His-Au/CuO 最佳反应时间为 6 h,Arg-Au/ZnO 最佳反应时间为 4 h。

表 4 不同反应时间下催化剂的催化性能

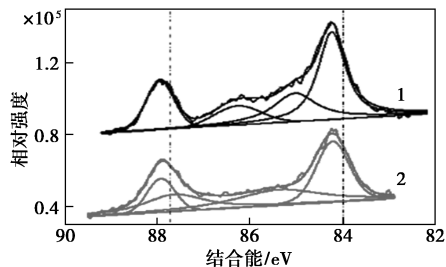
Catalysts	X _{甘油} / %	选择性/%				
		DHA	草酸	甘油酸	乳酸	乙酸
His-Au/CuO-2 h	68.6	85.1	5.4	0.3	9.2	0
His-Au/CuO-4 h	85.6	80.9	5.4	0.6	12.3	0.7
His-Au/CuO-6 h	97.4	79.3	5.7	0	15.3	0
Arg-Au/ZnO-2 h	88.4	66.9	1.6	0.6	25.8	5.1
Arg-Au/ZnO-4 h	97.4	74.0	1.7	0.6	23.8	0
Arg-Au/ZnO-6 h	98.5	57.6	2.3	0.1	28.8	11.2

将使用后的催化剂用去离子水进行洗涤,在 60℃ 的烘箱中干燥过夜,循环反应时,反应的条件不变,此处根据最佳反应条件,His-Au/CuO 循环时间为 6 h,Arg-Au/ZnO 循环时间为 4 h,得到的循环结果如表 5 所示。由表 5 中可以看出,2 种催化剂的 DHA 随着循环次数变化幅度较小,而转化率持续下降,在第 1 次循环时,His-Au/CuO 和 Arg-Au/ZnO 转化率已经分别降到 80% 和 82%;当进行到第 4 次循环,转化率分别降到 1% 和 16%,其中 His-Au/CuO 失活速度比 Arg-Au/ZnO 更快。

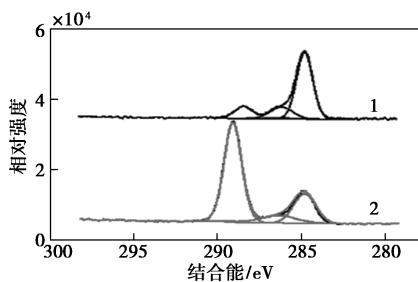
表 5 催化剂的循环反应结果

催化剂	转化率/ 选择性	未循环	循环	循环	循环	循环
			1 次	2 次	3 次	4 次
His-Au/CuO	转化率/%	97.4	80.0	20.3	5.8	1.6
	DHA 选择性/%	79.3	81.5	78.8	73.3	63.3
Arg-Au/ZnO	转化率/%	97.4	82.2	54.2	28.7	16.5
	DHA 选择性/%	74.0	79.7	88.3	85.6	79.9

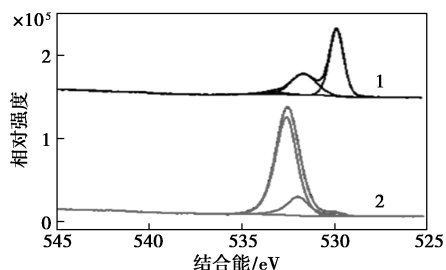
催化剂循环反应前后各元素 XPS 谱图如图 6 所示。由图 6 中可以看出,2 种催化剂循环前后的 Au 4f_{7/2}及 Au 4f_{5/2}轨道没有发生明显变化,但 C、O 以及 Cu、Zn 元素发生了较大变化。C 在 288~289.1 eV 处的 C=O 键的特征峰明显增强,在 284.8 eV 处 C—C 键明显减小,推测是随着反应的不断进行,O₂ 的重复加入,C—C 逐步转化为较为稳定的 C=O。根据 O 1s 图,529~530 eV 处为晶格氧(O_{latt})在循环后明显减少,2 种催化剂的 O_{latt} 循环后都急剧变小,说明反应不断消耗了晶格氧^[35-36]。Cu 的 XPS 谱图可以看出,未使用的 Cu 在 933.6 eV 对应 CuO 的 Cu 2p_{3/2}轨道,953.5 eV 对应 CuO 的 Cu 2p_{1/2}轨道,循环后在 933.4 eV 以及 935.6 eV 处形成 2 个峰,分别对应 Cu₂O 的 Cu 2p_{3/2}和 CuO 的 Cu 2p_{1/2}轨道。Zn 的 XPS 谱图对应 ZnO,随着循环反应的进行,Cu 和 Zn 的 XPS 的峰强度减小较为明显,说明 Cu 以及 Zn 元素流失严重。因此,随着反应的不断进行,C—C 降低,O_{latt} 的不断消耗以及 Cu 和 Zn 元素的流失是造成失活的原因,结合以往研究活性组分的聚集导致尺寸增大,副产物吸附或者积碳也是其中原因^[24]。



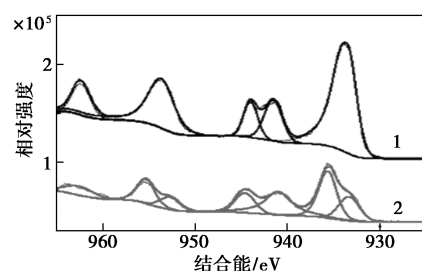
(a) His-Au/CuO 的 Au 4f 谱图



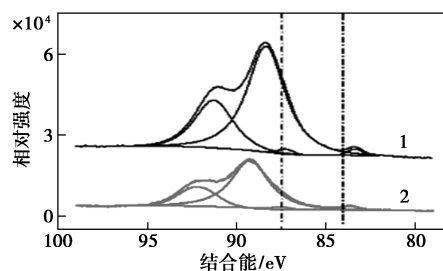
(b) His-Au/CuO 的 C 1s 谱图



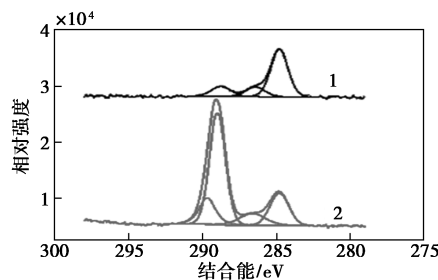
(c) His-Au/CuO 中 O 1s 谱图



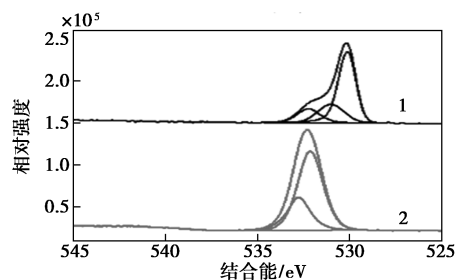
(d) His-Au/CuO 中 Cu 2p 谱图



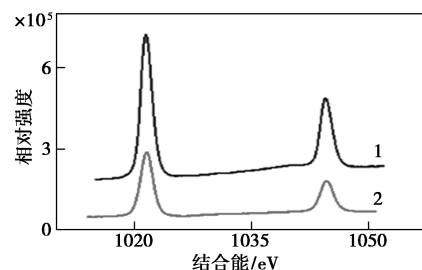
(e) Arg-Au/ZnO 的 Au 4f 谱图



(f) Arg-Au/ZnO 的 C 1s 谱图



(g) Arg-Au/ZnO 中 O 1s 谱图



(h) Arg-Au/ZnO 中 Zn 2p 谱图

1—新鲜;2—循环后

图 6 循环反应前后各元素 XPS 谱图

3 总结

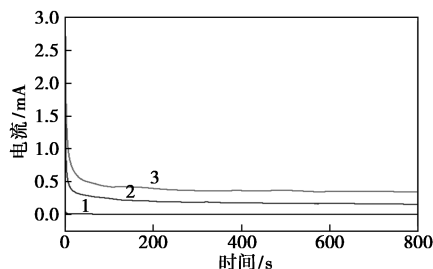
利用氨基酸成功制备了负载型 Au/CuO 以及

Au/ZnO 催化剂,活性组分 Au 在催化剂上有较好的分散性,催化剂表现出较好的催化性能,His-Au/CuO 在浓度 15 mmol/L、反应温度 80℃、反应时间 6 h 时,甘油转化率为 97%,DHA 选择性为 79%;Arg-Au/ZnO 在浓度 10 mmol/L、反应温度为 80℃、反应时间 4 h 的最佳反应条件下,甘油转化率为 97%,DHA 选择性为 74%。相比之下,氨基酸催化剂可以在较低的 Au 负载下实现较高的转化率及 DHA 选择性,但催化剂失活较为严重,第 1 次循环转化率下降到 80%,第 4 次循环时下降到 20% 以下,这是反应中晶格氧的消耗以及载体金属元素的流失所造成。氨基酸催化剂具有制备过程简单、原料来源广泛、绿色环保的优点,加上良好的催化效果,可以用于甘油催化氧化制备 DHA。

参考文献

- [1] 向华明,文彬,李严红,等.生物柴油副产物甘油间接法合成 1,3-二羟基丙酮[J].现代化工,2015,35(3):116-119.
- [2] Yang L,Zaera F.Sensitivity of the glycerol oxidation reaction to the size and shape of the platinum nanoparticles in Pt/SiO₂ catalysts [J].Journal of Catalysis,2015,326:116-126.
- [3] Hejna A,Kosmela P,Formela K, et al.Potential applications of crude glycerol in polymer technology-Current state and perspectives [J].Renewable and Sustainable Energy Reviews,2016,66:449-475.
- [4] Katryniok B,Paul S,Dumeignil F.Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein[J].ACS Catalysis,2013,3(8):1819-1834.
- [5] Wai K T,Gek C N,Rozita, et al.Microwave-assisted transesterification of industrial grade crude glycerol for the production of glycerol carbonate[J].Chemical Engineering Journal,2016,284:469-477.
- [6] 陈奕含,周健德,林飞腾,等.不同沉淀剂对甘油氢解制 1,2-丙二醇催化剂 Cu-ZnO-Al₂O₃ 的影响[J].现代化工,2019,39(11):95-98.
- [7] Wu G,Zhao G,Sun J, et al.The effect of oxygen vacancies in ZnO at an Au/ZnO interface on its catalytic selective oxidation of glycerol[J].Journal of Catalysis,2019,377:271-282.
- [8] Chan-Thaw C E,Villa A,Di W, et al.PdHx entrapped in a covalent triazine framework modulates selectivity in glycerol oxidation[J].Chemcatchem,2015,7(14):2149-2154.
- [9] Yang M,Zhao X, Ren Y, et al.Pt/Nb-WO_x for the chemoselective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol:Nb dopant pacifying the over-reduction of WO_x supports [J]. Chinese Journal of Catalysis,2018,39(6):1027-1037.
- [10] Prati L,Porta F.Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts[J].Applied Catalysis A General,2005,291:199-203.
- [11] Li Y,Zaera F.Factors affecting activity and selectivity in the oxidation of glycerol promoted by platinum catalysts [J]. Catalysis Science & Technology,2015,5(7):3773-3781.
- [12] Yuan Z,Gao Z,Xu B Q.Acid-base property of the supporting material controls the selectivity of Au catalyst for glycerol oxidation in base-free water [J]. Chinese Journal of Catalysis,2015,36(9):1543-1551.
- [13] Prati L,Spontoni P,Gaiassi A.From renewable to fine chemicals through selective oxidation:The case of glycerol[J].Topics in Catalysis,2009,52(3):288-296.
- [14] Liu S S,Sun K Q,Xu B Q.Specific selectivity of Au-catalyzed oxidation of glycerol and other C₃-polyols in water without the presence of a base[J].ACS Catalysis,2014,4(7):2226-2230.
- [15] Meng Y,Zou S,Zhou Y, et al.Activating molecular oxygen by Au/ZnO to selectively oxidize glycerol to dihydroxyacetone [J]. Catalysis Science & Technology,2018,8:2524-2528.
- [16] Pan Y,Wu G,He Y, et al.Identification of the Au/ZnO interface as the specific active site for the selective oxidation of the secondary alcohol group in glycerol[J].Journal of Catalysis,2019,369:222-232.
- [17] Wu G,Zhao G,Sun J, et al.The effect of oxygen vacancies in ZnO at an Au/ZnO interface on its catalytic selective oxidation of glycerol[J].Journal of Catalysis,2019,377:271-282.
- [18] Tan Y N,Lee J Y,Wang D.Uncovering the design rules for peptide synthesis of metal nanoparticles[J].Journal of the American Chemical Society,2010,132(16):5677-5686.
- [19] 王海路,裴梅山,王庐岩.生物分子还原法制备各向异性贵金属纳米粒子[J].济南大学学报(自然科学版),2014,28(6):406-410.
- [20] Maruyama T,Fujimoto Y, Maekawa T. Synthesis of gold nanoparticles using various amino acids [J].Journal of Colloid & Interface Science,2015,447:254-257.
- [21] 李彬,陈星炜,张天永,等.色氨酸辅助合成光催化活性增强的球形纳米 TiO₂ [J].化工进展,2018,37(1):175-181.
- [22] Luo Y,Hu Q,Liu G, et al.Electrochemical behavior of ascorbic acid and rutin on poly(L-arginine)-graphene oxide modified electrode [J].Indian Journal of Chemistry Section A,2015,54(2):187-192.
- [23] Hosseini F,Mohebbi S.High efficient photocatalytic reduction of aqueous Zn²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ ions using modified titanium dioxide nanoparticles with amino acids [J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2020,85:190-195.
- [24] Ke Y,Li X,Li J, et al.Conversion of glycerol to dihydroxyacetone over Au catalysts on various supports [J].Journal of Chemical Technology & Biotechnology,2020,95:1153-1162.
- [25] Casaletto M P,Longo A,Martorana A, et al.XPS study of supported gold catalysts:The role of Au⁰ and Au⁺⁸ species as active sites [J]. Surface and Interface Analysis,2006,38(4):215-218.
- [26] Chenakin S,Kruse N.Combining XPS and ToF-SIMS for assessing the CO oxidation activity of Au/TiO₂ catalysts [J].Journal of Catalysis,2018,358:224-236.
- [27] Kaskow I,Decyk P,Sobczak I.The effect of copper and silver on the properties of Au-ZnO catalyst and its activity in glycerol oxidation [J].Applied Surface Science,2018,444:197-207.
- [28] Albonetti S,Pasini T,Lolli A, et al.Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural over TiO₂-supported gold-copper catalysts prepared from preformed nanoparticles: Effect of Au/Cu ratio [J]. Catalysis Today,2012,195:120-126.
- [29] Lucas M, Demirel-Gülen S, Claus P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts [J]. Catalysis Today,2005,102:166-172.

NiO@Co₃O₄ 的终态电流是 Co₃O₄ 的终态电流的 2.5 倍,说明 NiO@Co₃O₄ 与 Co₃O₄ 相比具有更好的催化活性和稳定性。



1—NiO; 2—Co₃O₄; 3—NiO/Co₃O₄

图 7 不同催化剂在 1 mol/L KOH+ 5 mmol/L N₂H₄ 溶液中的计时电流曲线

3 结论

通过水热合成方法成功地制备出了 Ni(OH)₂ 纳米线,将 Ni(OH)₂ 嵌入到 ZIF-67 的骨架内,以此为前驱体,在氧气氛围内热解成功制备了 NiO@Co₃O₄ 复合物。通过电化学方法研究了催化剂电催化肼氧化的性能。测试结果表明,300℃ 的煅烧条件下得到的 NiO@Co₃O₄ 对肼氧化的催化活性效果最好,优于 Co₃O₄ 和 NiO,且具有很好的稳定性。疏松多孔的立方体骨架结构和 NiO 纳米线的嵌入提升了 NiO@Co₃O₄ 催化剂的电子传输能力和活性面积,从而提高了催化剂的活性和稳定性。这种金属氧化物复合物材料拓宽了直接肼燃料电池阳极催化剂的范围,有望在燃料电池领域获得广泛的应用。

参考文献

- [1] 衣宝廉,燃料电池和燃料电池车发展历程及技术现状[M].北京:科学出版社,2018.
- [2] Zhang T, Asefa T. Heteroatom-doped carbon materials for hydrazine oxidation[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(13): 1804394.
- [3] 温禾. 直接肼燃料电池阳极镍基电催化剂的制备与催化性能研

究[D]. 广州:华南理工大学,2019.

- [4] Asazawa K, Yamada K, Tanaka H, *et al.* Electrochemical oxidation of hydrazine and its derivatives on the surface of metal electrodes in alkaline media[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191(2): 362-365.
- [5] Ma Y, Li H, Wang R, *et al.* Ultrathin willow-like CuO nanoflakes as an efficient catalyst for electro-oxidation of hydrazine[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 289: 22-25.
- [6] Ding J, Kannan P, Wang P, *et al.* Synthesis of nitrogen-doped MnO/carbon network as an advanced catalyst for direct hydrazine fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 413: 209-215.
- [7] Radwan A, Jin H, He D, *et al.* Design engineering, synthesis protocols, and energy applications of MOF-derived electrocatalysts[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 1-32.
- [8] Ge L, Yang Y, Wang L, *et al.* High activity electrocatalysts from metal-organic framework-carbon nanotube templates for the oxygen reduction reaction[J]. *Carbon*, 2015, 82: 417-424.
- [9] Qian Y, Hu Z, Ge X, *et al.* A metal-free ORR/OER bifunctional electrocatalyst derived from metal-organic frameworks for rechargeable Zn-Air batteries[J]. *Carbon*, 2017, 111: 641-650.
- [10] Kim H S, Kang M S, Yoo W C. Boost-up electrochemical performance of MOFs via confined synthesis within nanoporous carbon matrices for supercapacitor and oxygen reduction reaction applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5561-5574.
- [11] Zhang J, Liu H, Dou M, *et al.* Synthesis and characterization of Co₃O₄/multiwalled carbon nanotubes nanocomposite for amperometric sensing of hydrazine[J]. *Electroanalysis*, 2015, 27(5): 1188-1194.
- [12] Wang Q, Wu M, Meng S, *et al.* Hydrazine sensor based on Co₃O₄/rGO/carbon cloth electrochemical electrode[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(12): 1500691.
- [13] Dai G, Xie J, Li C, *et al.* Flower-like Co₃O₄/graphitic carbon nitride nanocomposite based electrochemical sensor and its highly sensitive electrocatalysis of hydrazine[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 43-51.
- [14] Liang S, Zhou T, Gao Y, *et al.* Facile synthesis of Co₃O₄/N-doped carbon nanocomposites as efficient electrode material for sensitive determination of hydrazine[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 816: 152574.
- [15] Huang G, Zhang F, Du X, *et al.* Metal organic frameworks route to in situ insertion of multiwalled carbon nanotubes in Co₃O₄ polyhedra as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1592-1599. ■

(上接第 135 页)

- [30] Carrettin S, Mcmorn P, Johnston P, *et al.* Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide[J]. *Cheminform*, 2002, 7: 696-697.
- [31] Tsunoyama H, Sakurai H, Negishi Y, *et al.* Size-specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanoclusters for aerobic alcohol oxidation in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(26): 9374-9375.
- [32] Tsunoyama H, Ichikuni N, Sakurai H, *et al.* Effect of electronic structures of Au clusters stabilized by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) on aerobic oxidation catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(20): 7086-7093.

- [33] Yamazoe S, Koyasu K, Tsukuda T. Non-scalable oxidation catalysis of gold clusters[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 47(3): 816-824.
- [34] 孟焱. Au 催化剂选择性氧化甘油的应用及反应机理研究[D]. 杭州:浙江大学,2018.
- [35] Liu P, Li T, Chen H, *et al.* Optimization of Au⁰-Cu⁺ synergy in Au/MgCuCr₂O₄ catalysts for aerobic oxidation of ethanol to acetaldehyde[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 347: 45-56.
- [36] Wang Y, Pu Y, Yuan D, *et al.* Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Au/Cu_xZr_{1-x}O_y catalysts in base-free conditions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 44058-44068. ■