

多壁碳纳米管负载多吡啶镍配合物 电催化糠醇氧化性能研究

张恒^{1,2}, 秦帅², 张培立², 张秀红^{1*}

(1.大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116024;

2.大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:利用有机合成法制备了三吡啶二胺结构镍配合物 Ni-1 和 Ni-2; 分别以 6 个碳长链烷烃和芘为吸附单元, 将 Ni-1 和 Ni-2 修饰到多壁碳纳米管上制备为催化电极, 探究其在 0.1 mol/L KOH 水溶液中电催化糠醇氧化的性能。系统研究表明, 制备的 Ni-1 固载催化电极具有更加优异的催化活性, 2.5 h 内催化氧化糠醇的转化率达到 100%, 糠酸产率达到 92%。连续 5 次循环实验中, 催化电极活性无明显下降, 表明该催化剂在电解条件下具有良好的稳定性。

关键词:电催化; 碳纳米管; 镍配合物; 糠醇氧化

中图分类号: TQ151.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)01-0119-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.022

Electrocatalytic oxidation of furfuryl alcohol on multi-walled carbon nanotubes supported with Ni-pyridine complexes

ZHANG Heng^{1,2}, QIN Shuai², ZHANG Pei-li², ZHANG Xiu-hong^{1*}

(1.School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The nickel complexes Ni-1 and Ni-2 with a tripyridyldiamine ligand were synthesized through organic synthesis methods. Ni-1 and Ni-2 were modified onto multi-walled carbon nanotubes with long-chain alkanes and pyrene as adsorption units to prepare catalytic electrodes. The electrocatalytic oxidation performance of furfuryl alcohol in 0.1 mol/L KOH aqueous solution was investigated. Systematic studies showed that the prepared Ni-1 immobilized catalytic electrode exhibits superior catalytic activity, with a furfuryl alcohol conversion rate reaching 100% and a furoic acid yield of 92% within 2.5 hours. In five consecutive cyclic tests, the catalytic electrode's activity showed no significant decrease, indicating that the catalyst is stable under electrolytic conditions.

Key words: electrocatalysis; carbon nanotubes; nickel complexes; furfuryl alcohol oxidation

当前,人类对化石能源的过度依赖和滥用造成了严重的环境污染和能源短缺。电力可以由光伏发电、风能、潮汐能等可再生能源获得,从而大大减少碳排放^[1-2]。为此,发展电催化战略,实现电能高效转化为化学能,生产高附加值的化工产品是十分重要的。众所周知,析氧反应(OER)具有较大的热力学电势(相对于可逆氢电极 RHE 为 1.23 V)^[3],以热力学上更有利的电氧化反应取代 OER,为节能生产提供了一个有前途的策略,同时可以生产高附加值化学品。Rodrigues 等^[4]将聚邻苯二胺和氧化锌纳米粒子电化学沉积在石墨氮化碳涂层的碳纸电极上,制得的 ZnO-POPD-GCN-TCFP 电极具有良好的电催化活性和稳定性,可促进糠醇(FA)氧化制糠醛,产率为 88%。Fang 等^[5]采用氧化铜纳米棒对糠

醇在水溶液中电催化氧化进行了研究,1.35~1.39 V 电位范围内诱导 FA 氧化为糠醛,产率 $\geq 98\%$,在大于 1.39 V 的电位下使 FA 氧化为糠酸,产率 $\geq 99\%$ 。Kou 等^[6]制备了一种高效、可持续的锰螯合催化体系,在二氧六烷中以氢氧化钾为碱对多种糠醇底物具有普适性,产品收率高达 92%。Liu 等^[7]在低温常压条件下,成功地实现了电沉积的三维分层 NiFe 微花催化生物质衍生 FA 高效电催化氧化制糠酸,最佳催化剂 Ni₁Fe₂ 纳米片对糠酸的选择性最高(94%),3 h 内 FA 的转化率为 81%。Gao 等^[8]采用络合-碳化-酸刻蚀法制备了一种 Co@NC-a 催化剂,该催化剂既能催化热化学氧化反应,又能催化电催化氧化反应。在电催化下,5-羟甲基糠醛(HMF)转化率达到 100%,2,5-呋喃二甲酸(FDCA)产率达

收稿日期:2025-03-31;修回日期:2025-11-12

基金项目:国家自然科学基金(21978040)

作者简介:张恒(2000-),男,硕士生,研究方向为电催化,hengzhang0217@163.com;张秀红(1977-),女,博士,副教授,研究方向为电催化,通讯联系人,tgazhx@163.com。

到 73%。Wang 等^[9]采用水热法和电沉积法在泡沫镍基体上合成了一种界面工程 $\text{Co}_9\text{S}_8\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{Cu}$ 电催化剂,该催化剂具有将 HMF 氧化为 FDCA 的优异电催化性能,HMF 的转化率、FDCA 的产率和法拉第效率均接近 100%。Heins 等^[10]采用钴配合物 $\{[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Co}^{\text{II}}\text{P}_3](\text{BF}_4)_2(\text{Co}^{\text{II}}\text{P}_3)\}$,在布朗斯特碱 $^i\text{Pr}_2\text{EtN}$ 的条件下, $\text{Co}^{\text{II}}\text{P}_3$ 电催化氧化苯甲醇生成苯甲醛,施加电位为 $-630\text{ mV vs Fc}^{+/0}$,TON 为 19.9。

基于目前关于电催化氧化的研究,发现大多数研究都集中在材料催化剂,所研究的材料催化剂的结构不够明确且不易调控。研究开发的均相分子催化剂,无法多次循环利用,与产物的分离较难。本研究通过有机合成方法制备结构清晰的三吡啶二胺结构镍配合物 Ni-1 和 Ni-2。配合物 Ni-1 具有 6 个碳长链烷烃结构,配合物 Ni-2 具有苄基团。分别以长链烷烃和苄基为吸附单元,将 Ni-1 和 Ni-2 修饰到多壁碳纳米管(MWCNTs)上制备为催化电极。以水为氧源,探究其在 0.1 mol/L KOH 水溶液中的电催化氧化糠醇的性能以及电解稳定性,为后续对分子催化剂的结构设计和机理探索提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:*N*-苄基乙二胺、2-氯甲基吡啶盐酸盐、2-吡啶甲醛、氢氧化钠、四氟硼酸镍六水合物 $[\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、乙二胺、1-溴己烷、三乙胺、硼氢化钠、多壁碳纳米管、*N*-叔丁氧羰基-1,2-乙二胺、1-苄甲醛、钛酸四异丙酯、三氟乙酸、糠醇、糠醛、糠酸。

仪器:电化学工作站(CHI 660E),上海辰华生产;高效液相色谱仪(LC-2030C),日本岛津生产;核磁共振波谱仪(AVANCE NEO 400M),瑞士布鲁克生产;质谱仪(Q-TOF Micro),英国 Micromass UK Limited 生产;单晶结构衍射仪(D8 Venture),德国布鲁克生产。

1.2 配体和配合物的合成

配体 L1、L2、L3 和配合物 Ni-1、Ni-2、Ni-3 的结构见图 1。

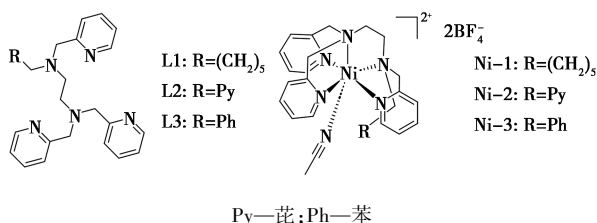


图 1 配体 L1、L2、L3 和配合物 Ni-1、Ni-2、Ni-3 的结构

1.2.1 配体 L1 的合成

配体 L1 的合成方法(图 2)参照文献[11]。在 250 mL 两口烧瓶中加入 100 mL 乙腈,将乙二胺(2.6 g,43 mmol)加入到乙腈中,在搅拌下将 1-溴己烷(7.1 g,42 mmol)逐滴加入上述溶液,室温反应 15 min。然后加入 NaOH(2.4 g,60 mmol),加热至 80℃,冷凝回流 18 h。反应结束后,真空脱除乙腈。然后用二氯甲烷和水萃取,合并二氯甲烷相,用无水硫酸钠干燥,真空脱溶剂。得到产物 L1-1 直接用于下一步反应。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 2.88~2.55(m,4H), 1.56~1.38(m,2H), 1.38~1.21(m,8H), 0.95~0.82(m,3H)。MS: 计算值 $[M+H]^+$: $m/z=144.16$; 实测值 $[M+H]^+$: $m/z=145.20$ 。

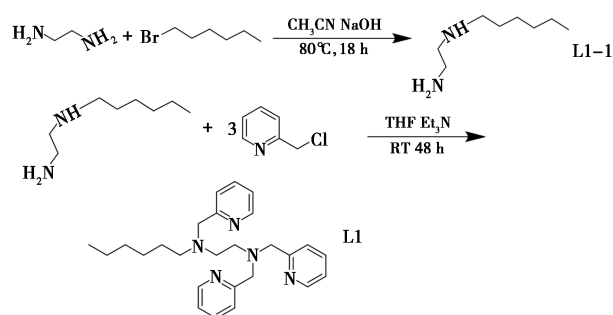


图 2 配体 L1 的合成

将 2-氯甲基吡啶盐酸盐(10.0 g,60 mmol)溶解于 50 mL 水中,然后加入 20 mL 氢氧化钠溶液(2.4 g,60 mmol)中和,室温搅拌 30 min,然后用二氯甲烷萃取,真空脱除二氯甲烷即得到 2-氯甲基吡啶,收率 92%(7.0 g)。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 8.59(dt, $J=4.8, 1.3\text{ Hz}$, 1H), 7.73(td, $J=7.7, 1.8\text{ Hz}$, 1H), 7.48(d, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.25(dd, $J=7.7, 4.9, 1.1\text{ Hz}$, 1H), 4.68(s, 2H)。

将 L1-1(2.9 g,20 mmol)溶解于 150 mL 四氢呋喃(THF)中,然后将 2-氯甲基吡啶(12.7 g,100 mmol)在室温下加入到 L1-1 的四氢呋喃溶液中,搅拌 15 min 后,再加入三乙胺(6.0 g,150 mmol),室温反应 48 h。反应结束后,真空脱除 THF。然后用乙酸乙酯和水萃取,合并乙酸乙酯相,用无水硫酸钠干燥,真空脱溶剂。最后以 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{甲醇})=30:1$ 为洗脱剂,采用柱层析(硅胶 100~200 目)纯化粗产物 L1。L1 的收率为 40%(3.3 g)。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 8.43(dd, $J=28.4, 16.9, 14.0, 7.0\text{ Hz}$, 3H), 7.64~7.46(m, 3H), 7.32~6.94(m, 6H), 4.81~4.36(m, 4H), 3.89~3.66(m, 2H), 2.70~2.07(m, 6H), 1.49~0.90(m, 8H), 0.76

(t, $J=19.5, 6.1$ Hz, 3H)。MS: 计算值 $[M+H^+]$: $m/z=418.29$; 实测值 $[M+H^+]$: $m/z=418.15$ 。

1.2.2 配合物 Ni-1 的合成

将配体 L1 (0.417 g, 1 mmol) 加入到 35 mL 乙腈中, 在剧烈搅拌下缓慢加入 $Ni(BF_4) \cdot 6H_2O$ (0.341 g, 1 mmol), 溶液迅速变为棕褐色, 然后在室温下搅拌 12 h。将反应液旋干得到棕褐色粗产物, 然后用乙醚重结晶得到棕色纯产物, 收率 71% (0.490 g)。MS: 计算值 $[M-2BF_4-CH_3CN]^{2+}$ ($C_{26}H_{35}N_5Ni$): $m/z=237.6123$; 实测值 $[M-2BF_4-CH_3CN]^{2+}$: $m/z=237.6116$ (图 3)。

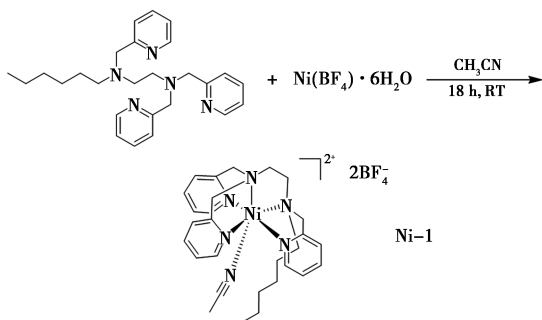


图 3 配合物 Ni-1 的合成

1.2.3 配体 L2 的合成

配体 L2 的合成(图 4)参考文献[12]。在 N_2 气氛下, 将化合物 1-萘甲醛 (1 g, 4.34 mmol) 溶解于 10 mL 超干 THF 中。用注射器将钛酸四异丙酯 (2.37 mL, 8.68 mmol) 加入到混合物中。然后, 在 N_2 气氛下加入 *N*-叔丁氧羰基-1,2-乙二胺 (0.7 mL, 4.34 mmol), 用 5 mL 超干 THF 稀释, 室温搅拌 8 h。之后, 加入 5 mL 超干甲醇, 再加入硼氢化钠 (676 mg, 17.36 mmol), 在室温下搅拌 8 h。最后, 真空除去溶剂, 以 V (乙酸乙酯): V (甲醇) = 20:1 为洗脱剂, 采用柱层析(硅胶 100~200 目)纯化粗产物 L2-1b, L2-1b 的收率为 70% (1.15 g)。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 8.29 (d, $J=10$ Hz, 1H), 8.17 (m, 2H), 8.08 (d, $J=5$ Hz, 2H), 8.00 (m, 3H), 7.92 (d, $J=5$ Hz, 1H), 5.18 (s, 1H), 4.40 (s, 2H), 3.31 (s, 2H), 2.87 (s, 2H), 1.49 (s, 9H)。MS: 计算值 $[M+H^+]$: $m/z=375.20$; 实测值 $[M+H^+]$: $m/z=375.20$ 。

在超干二氯甲烷中加入过量 (20 equiv) 的三氟乙酸, 然后在室温下搅拌 2 h, 对化合物 L2-1b 中存在的叔丁氧羰基进行脱保护。此时, 薄层色谱显示起始材料完全消耗。在反应混合物中加入浓氢氧化钠溶液, 使 pH 值达到 ~12。然后用二氯甲烷萃取, 用无水硫酸钠干燥, 真空脱溶剂, 得到 L2-2b, 直接

用于下一步反应。

将 L2-2b (0.274 g, 1 mmol) 溶解于 30 mL 乙腈中, 然后将 2-氯甲基吡啶 (0.510 g, 4 mmol) 在室温下加入到 L2-2b 的乙腈溶液中, 搅拌 15 min 后, 再加入 NaOH (0.240 g, 6 mmol), 室温反应 18 h。反应结束后, 真空脱除乙腈。然后用二氯甲烷和水萃取, 合并二氯甲烷相, 用无水硫酸钠干燥, 真空脱溶剂。最后以 V (二氯甲烷): V (甲醇) = 20:1 为洗脱剂, 采用柱层析(硅胶 100~200 目)纯化粗产物 L2, 收率为 65% (0.356 g)。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 8.40~8.32 (m, 3H), 8.12 (d, $J=7.7$ Hz, 3H), 8.04~7.92 (m, 7H), 7.49 (td, $J=7.6, 1.8$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.34~7.25 (m, 2H), 7.19 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.09~7.02 (m, 1H), 6.94 (ddd, $J=7.6, 4.8, 1.2$ Hz, 2H), 4.25 (s, 2H), 3.82 (s, 2H), 3.70 (s, 4H), 2.80 (tt, $J=7.4, 3.7$ Hz, 4H)。MS: 计算值 $[M+H^+]$: $m/z=547.27$; 实测值 $[M+H^+]$: $m/z=548.30$ 。

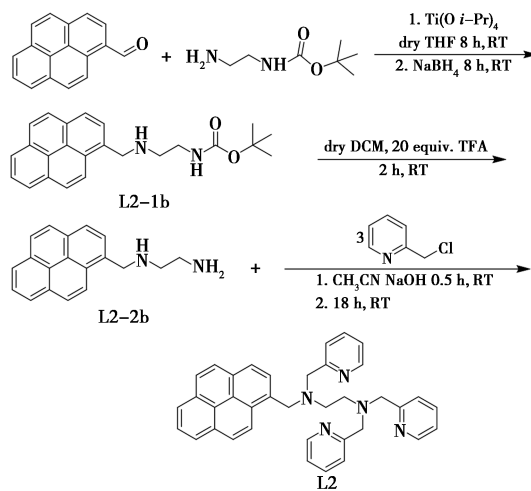


图 4 配体 L2 的合成

1.2.4 配合物 Ni-2 的合成

将配体 L2 (0.547 g, 1 mmol) 加入到 40 mL 乙腈中, 在剧烈搅拌下加入 $Ni(BF_4) \cdot 6H_2O$ (0.341 g, 1 mmol), 溶液迅速变为紫色, 然后在室温下搅拌 12 h。得到的溶液浓缩至 10 mL。浓缩液加入到 50 mL 的 Schlenk 瓶, 上层缓慢加入 35 mL 乙醚, 静置 3 d 得到紫色针簇状晶体 Ni-2, 收率 80% (0.656 g)。MS: 计算值 $[M-2BF_4-CH_3CN]^{2+}$ ($C_{37}H_{33}N_5Ni$): $m/z=302.60$; 实测值 $[M-2BF_4-CH_3CN]^{2+}$: $m/z=302.50$ 。配合物 Ni-2 的晶体学参数和测试参数见表 1。

表 1 配合物 Ni-2 的晶体测定数据和相关参数

项目	值	项目	值
分子式	C ₃₉ H ₃₆ N ₆ NiB ₂ F ₈	β /deg	81.322(3)
分子质量	820.24	γ /deg	66.977(3)
温度/K	120	$V/\text{\AA}^3$	1969.5(3)
晶系	三斜晶系	$D_c/(g \cdot m^{-3})$	2.138
空间群	$P\bar{1}$	μ/mm^{-1}	3.783
Z	17	$\theta/^\circ$	3.896~52.762
$a/\text{\AA}$	11.4866(8)	$F(\times 10^3)$	1226
$b/\text{\AA}$	11.6999(9)	GOF on F^2	1.075
$c/\text{\AA}$	16.1108(12)	最终 $R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0705
α/deg	87.743(3)	最终 $wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.2227

1.2.5 配合物 Ni-3 的合成

配合物 Ni-3 的合成方法参照文献[13]。用 *N*-苄基乙二胺 (1.5 g, 10 mmol) 和 2-吡啶甲醛 (4.3 g, 40 mmol) 反应得到棕黄色固体 L3, 收率 80% (3.4 g)。¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 8.45 (dd, $J=9.3, 4.9$ Hz, 3H), 7.53 (t, $J=7.9$ Hz, 3H), 7.41 (dd, $J=18.9, 7.9$ Hz, 3H), 7.20 (dq, $J=24.5, 7.4$ Hz, 5H), 7.07 (q, $J=6.0$ Hz, 3H), 3.70 (d, $J=27.5$ Hz, 6H), 3.55 (s, 2H), 2.68 (dq, $J=13.6, 7.1$ Hz, 4H)。MS: 计算值 $[M+H^+]$: $m/z=424.25$; 实测值 $[M+H^+]$: $m/z=424.12$ 。

将配体 L3 (0.423 g, 1 mmol) 与 Ni(BF₄)₂·6H₂O (0.341 g, 1 mmol) 反应, 得到紫色晶体 Ni-3, 收率 74% (0.516 g)。MS: 计算值 $[M-2BF_4-CH_3CN]^{2+}$ (C₂₇H₂₉N₅Ni): $m/z=240.5883$; 实测值 $[M-2BF_4-CH_3CN]^{2+}$: $m/z=240.5881$ 。

1.3 Ni-1@MWCNTs 电极制备

将 4 mg MWCNTs 分散在 1 mL 1-甲基-2-吡咯烷酮中^[14]。将混合物超声 60 min, 然后进行涡流处理。将 10 μ L MWCNTs 分散体滴在直径为 3 mm 的玻璃碳电极上, 并在室温下真空干燥。然后将电极在 Ni-1 络合溶液 (0.5 mL, 0.4 mmol/L) 中浸泡 2 h, 用去离子水洗涤以去除松散附着的 Ni-1 配合物。

用于电解的 Ni-1@MWCNTs 修饰电极制备方法与上述类似。将 MWCNTs 分散体滴在亲水碳纸上, 并在室温下真空干燥, 然后将电极在 Ni-1 络合溶液中浸泡 2 h, 用去离子水洗涤以去除松散附着的镍配合物。

Ni-2@MWCNTs 电极和作为对照的 Ni-3@MWCNTs 电极, 与上述制备方法类似, 只是把配合

物 Ni-1 换为 Ni-2 和 Ni-3, 其余条件不变。

1.4 材料表征

利用低分辨质谱和核磁共振氢谱对合成的配体进行表征; 利用高分辨质谱和单晶结构衍射对合成的配合物进行表征。

1.5 电化学测试方法

电化学相关测试均在上海辰华 CHI660E 电化学工作站进行。采用三电极体系测试配合物 Ni-1。采用预先制备在玻碳上的 Ni-1/MWCNTs 为工作电极, Hg/HgO ($E_{\text{Hg}/\text{HgO}}=0.098$ V vs. SHE) 作为参比电极, Pt 柱为对电极, 采用 0.1 mol/L KOH 作为电解质溶液进行循环伏安测试 (CV) 和线性扫描伏安测试 (LSV)。对于恒电势电解测试 (CPE), 以预先制备在碳纸上的 Ni-1@MWCNTs 为工作电极, Hg/HgO 为参比电极, Pt 片为对电极。测试前, Ni-1@MWCNTs 电极经过多次 CV, 直至得到稳定的电化学信号。

Ni-2@MWCNTs 电极和作为对照的 Ni-3@MWCNTs 电极的测试条件同 Ni-1@MWCNTs 电极。

配合物 Ni-3 的 CV 和 LSV 测试。采用三电极体系, 以 3 mm 直径的玻璃碳电极 (GC) 作工作电极, 用 Hg/HgO 作为参比电极, Pt 柱为对电极。对于配合物 Ni-3 的 CPE 测试: 碳纸作为工作电极, Hg/HgO 为参比电极, Pt 片为对电极。测试均加入 1 mmol/L Ni-3, 采用 0.1 mol/L KOH 作为电解质溶液。

1.6 液相检测条件

利用高效液相色谱仪对反应前后底物及产物进行定性定量分析, 同时对反应过程进行监测。仪器为岛津公司 LC-2030C 高效液相色谱仪, 搭配 C18 反相色谱柱, 所使用的二元流动相为色谱级甲醇和纯净水, 流动相比比例为 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=3:7$, 流速为 1.0 mL/min, 紫外检测波长为 220 nm, 单次样品进样量为 10 μ L, 检测时间为 30 min。

2 结果与讨论

2.1 配合物 Ni-2 的晶体结构

通过控制扩散法获得配合物 Ni-2 的晶体。在配合物的乙腈饱和溶液上方加入乙醚, 通过乙醚和乙腈相互扩散使得整个体系过饱和, 析出紫色针簇状晶体^[15]。配合物 Ni-2 的单晶结构衍射结果如图 5 所示, 配合物 Ni-2 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 其主要化学键键长和键角列于表 2 中。晶体解析结果表明配合物 Ni-2 为变形八面体结构, Ni²⁺ 位于中

心,周围是配体的 5 个氮原子(吡啶氮和叔胺氮)和 1 个溶剂分子,形成二价镍六配位结构,Ni²⁺与配体 N 的键长为 2.047~2.168 Å。

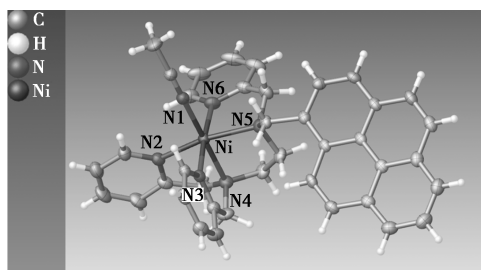


图 5 配合物 Ni-2 的晶体结构

表 2 配合物 Ni-2 的部分键长键角数据

化学键	键长/Å	化学键	键长/Å
Ni—N1	2.047(3)	Ni—N4	2.103(3)
Ni—N2	2.077(3)	Ni—N5	2.168(3)
Ni—N3	2.066(3)	Ni—N6	2.081(3)
化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
N1—Ni—N3	95.02(13)	N3—Ni—N4	82.29(12)
N1—Ni—N4	177.25(12)	N3—Ni—N2	89.17(12)
N1—Ni—N2	99.85(13)	N3—Ni—N5	95.02(12)
N1—Ni—N5	95.82(12)	N3—Ni—N6	175.62(13)
N1—Ni—N6	88.35(13)	N4—Ni—N5	83.87(12)
N2—Ni—N5	163.37(13)	N6—Ni—N3	94.30(13)
N2—Ni—N6	93.02(13)	N6—Ni—N5	81.83(13)

2.2 Ni-1@MWCNTs 和 Ni-2@MWCNTs 电极分析

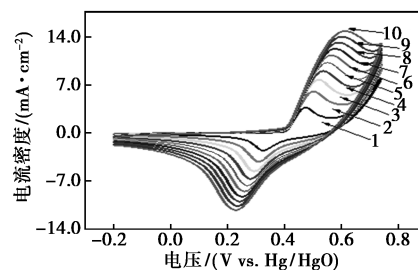
长碳链烷烃主要由碳元素和氢元素组成,具有较强的疏水性。MWCNTs 表面存在大量的碳-碳键(π 键),这些 π 电子能与烷烃链中的非极性部分通过范德华力相互作用,形成物理吸附。范德华力是一种短程力,尤其对非极性分子(如烷烃)有较强的吸引力,因此,长碳链烷烃能够较为牢固地吸附在 MWCNTs 表面。并且 MWCNTs 表面具有较高的表面能,尤其是在未经过表面化学修饰时,MWCNTs 表面具有较强的疏水性。这使得长碳链的烷烃能够更好地与 MWCNTs 表面发生疏水性相互作用^[16]。疏水性相互作用通常是长链烷烃分子与 MWCNTs 表面接触时,分子通过去除水分子并增强非极性相互作用力来稳定吸附。芘分子具有明显的芳香性,其中的 π 电子会与多壁碳纳米管的 π 电子发生相互作用,形成稳定的吸附。且碳纳米管本身具有高的比表面积和丰富的 π 电子,能够提供多个位点与芘分子发生 π - π 堆积作用^[17]。

综合以上分析,先对制备的 Ni-1@MWCNTs 和 Ni-2@MWCNTs 催化电极进行吸附测试。

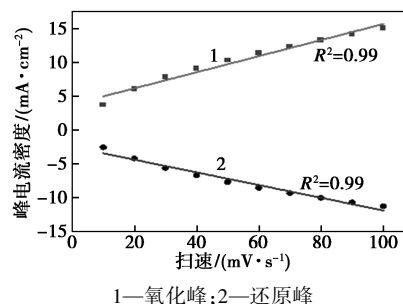
首先,采用循环伏安法在不同扫描速率下对固定化的 Ni-1@MWCNTs 电极进行了研究,如图 6(a),以探测电极表面的电子转移动力学^[18]。阳极和阴极峰电位与扫描速率有关,这表明配合物 Ni-1 与电极之间的电子转移动力学缓慢。此外,根据 Laviron 的理论,Ni-1@MWCNTs 电极的阳极和阴极峰值电流与扫描速率成正比,如图 6(b),扫描速率不受扩散的限制,与表面受限物质一致,这表明配合物 Ni-1 有效地附着在 MWCNTs 上。采用 Laviron 方程测定配合物 Ni-1 的表面覆盖率^[19]:

$$\Gamma = (4RTi_p)/(n^2F^2vA)$$

式中, Γ 为表面浓度, mol/cm²; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为温度, $T=288$ K; i_p 为峰值电流, A; n 为氧化还原反应中转移的电子数, $n=1$; F 为法拉第常数, 96 485 C/mol; v 为扫描速率, V/s; A 为电极的几何表面积, cm²。



1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—30 mV/s; 4—40 mV/s;
5—50 mV/s; 6—60 mV/s; 7—70 mV/s; 8—80 mV/s;
9—90 mV/s; 10—100 mV/s
(a) CV 曲线



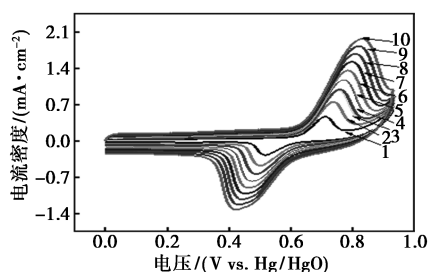
1—氧化峰; 2—还原峰
(b) CV 曲线的氧化峰值电流密度和还原峰值电流密度线性拟合

图 6 Ni-1@MWCNTs 电极的电性能

配合物 Ni-1 的负载量计算为 (154.4 ± 0.5) nmol/cm², 可以用 (273 ± 2) nmol/mg MWCNTs 表示。

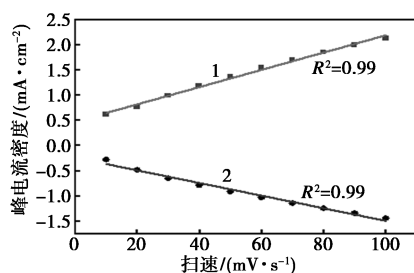
通过类似方法也对 Ni-2@MWCNTs 电极进行了不同扫速下的 CV 测试,如图 7(a),并对峰值电流进行线性拟合,如图 7(b)。氧化峰电流和还原峰

电流线性拟合值 R^2 均为 0.99, 表明配合物 Ni-2 通过 π - π 堆积有效地附着在 MWCNTs 上。由公式计算可得, 配合物 Ni-2 的负载量计算为 (21.8 ± 0.5) nmol/cm², 可以用 (38 ± 2) nmol/mg MWCNTs 表示。



1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—30 mV/s; 4—40 mV/s;
5—50 mV/s; 6—60 mV/s; 7—70 mV/s; 8—80 mV/s;
9—90 mV/s; 10—100 mV/s

(a) CV 曲线



1—氧化峰; 2—还原峰

(b) CV 曲线的氧化峰值电流密度和还原峰值电流密度线性拟合

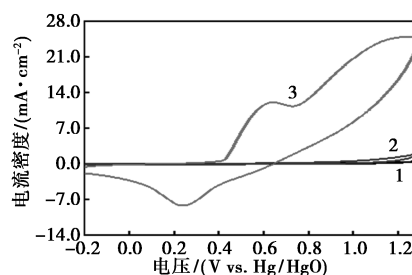
图 7 Ni-2@MWCNTs 电极的电性能

对比 Ni-1@MWCNTs 和 Ni-2@MWCNTs 电极峰电流的拟合情况, 线性拟合值 R^2 均为 0.99, 表明配合物 Ni-1 和 Ni-2 均稳定地吸附在 MWCNTs 上。但是从负载配合物的量对比, 配合物 Ni-1 的 273 nmol/mg MWCNTs 远大于 Ni-2 的 38 nmol/mg MWCNTs, 因此, 后续以 Ni-1@MWCNTs 电极研究其电化学性质及催化氧化糠醇的性能。

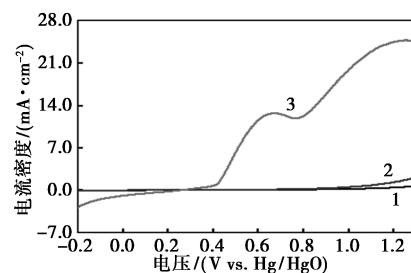
2.3 电催化性能分析

以 Ni-1@MWCNTs 玻碳电极为工作电极在 0.1 mol/L KOH 中的 CV 曲线(扫速 100 mV/s)如图 8(a)所示。观察到在 0.45 V vs. Hg/HgO 出现了一个准可逆的氧化还原峰, 归属于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化还原^[20], 说明滴涂在玻碳电极上的碳纳米管在 0~1.3 V 的电势范围内电化学性质稳定, 不会发生氧化还原反应。对 Ni-1@MWCNTs 进行 LSV 测试发现在 0.42 V 处开始出现 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化峰, 当继续扫描至更高电位, 会发生水氧化反应, 如图 8(b)所示^[21]。在 0.1 mol/L KOH 溶液中加入糠醇(4.32 μL , 5 μmol)后再进行 LSV 扫描时, 可以观察到 Ni-

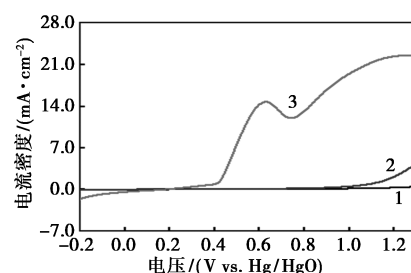
1@MWCNTs 的氧化峰起始电位没有发生明显变化, 但电流密度明显增加, 这说明附着在玻碳电极上的 Ni-1@MWCNTs 可以在电的驱动下由 Ni^{2+} 氧化为 Ni^{3+} , 而 Ni^{3+} 催化了糠醇的氧化。糠醇的氧化优先于水氧化的发生, 具有更低的过电势, 如图 8(c)所示。只滴涂碳纳米管的玻碳电极(GC)作为工作电极, 加入糠醇(4.32 μL , 5 μmol), 对比图 8(b)和图 8(c)发现 MWCNTs 的 LSV 曲线并没有发生明显变化, 表明 MWCNTs 不具备在 0~1.3 V 电势范围内催化糠醇氧化的能力, 催化糠醇氧化的能力来源于配合物 Ni-1。



(a) CV 曲线



(b) LSV 曲线



(c) 加入糠醇后 LSV 曲线

1—GC; 2—MWCNTs; 3—Ni-1

图 8 Ni-1@MWCNTs 的电催化性能

配合物 Ni-3 在 0.1 mol/L 的 KOH 中的 CV 曲线(扫速 100 mV/s)如图 9(a)所示。可以观察到在 0.54 V vs. Hg/HgO 出现了一个准可逆的氧化还原峰, 归属为 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化还原。对配合物 Ni-3 进行 LSV 测试, 结果如图 9(b)所示, 发现在 0.53 V 处出现了 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化峰^[22], 当继续扫描至更高电位, 则发生水氧化反应。当在以上溶液中加入糠

醇(4.32 μL , 5 μmol)时,再进行 LSV 扫描,如图 9(c)所示,可以观察到配合物 Ni-3 的电流密度增加了,这个现象归因于 Ni^{2+} 氧化为 Ni^{3+} 后, Ni^{3+} 催化糠醇氧化。

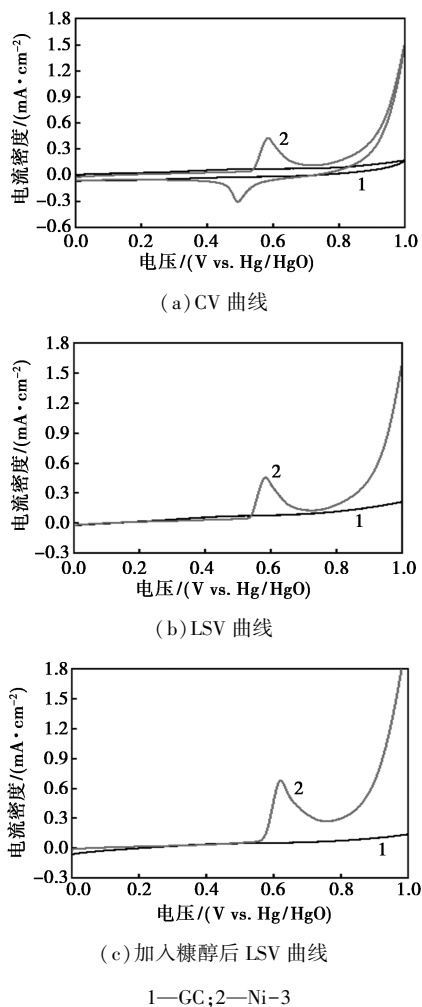


图 9 配合物 Ni-3 的电催化性能

对比图 8(b) 和图 9(b) 可知, Ni-1@MWCNTs 电极的氧化峰值电流密度为 $12.65 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 而均相催化剂 Ni-3 氧化峰值电流密度仅为 $0.40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。分别加入糠醇(4.32 μL , 5 μmol)后, Ni-1@MWCNTs 电极的峰值电流密度为 $14.70 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 增加了 $2.05 \text{ mA}/\text{cm}^2$; Ni-3 氧化峰值电流密度为 $0.60 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 增加了 $0.20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。综上所述, 制备的 Ni-1@MWCNTs 电极与均相配合物 Ni-3 催化剂相比, 具有更高的电流密度, 并且对糠醇的响应更高。因此, 后续以 Ni-1@MWCNTs 电极研究其催化糠醇氧化的性能。

2.4 稳态电解分析

糠醇是一种从生物质衍生的半纤维素中获得的呋喃衍生物, 是最有前景的生物质衍生平台化学品

之一, 并且氧化生成的糠醛、糠酸是重要的药物中间体, 经济价值更高^[4,23]。为了进一步研究固载催化剂 Ni-1@MWCNTs 的催化性能, 以糠醇作为模版底物, 使用恒电势电解法结合高效液相色谱监测反应过程中电解池内的物质变化, 如图 10 所示。

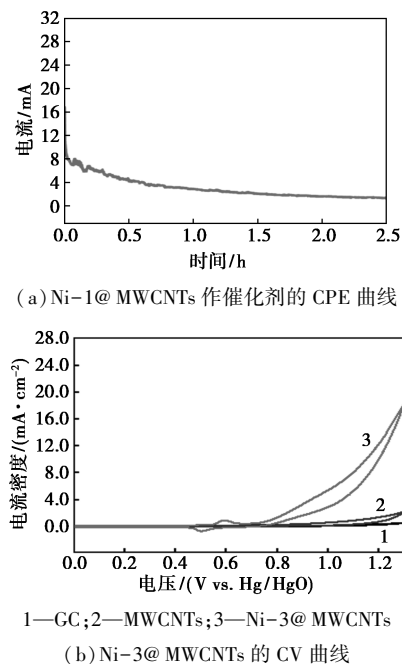


图 10 两种电极对比

首先, 使用固载催化剂 Ni-1@MWCNTs 对底物糠醇进行恒电势电解, 结果如图 10(a), 为了使催化剂能够完全转化为高价态, 并且减少与水氧化的竞争反应, 电解电位选择 $0.70 \text{ V vs. Hg}/\text{HgO}$ 。采用预先制备在碳纸上的 Ni-1@MWCNTs 为工作电极, 10 mmol/L 糠醇在 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ KOH 溶液中 2.5 h 内被完全转化, 糠醇转化率为 100%, 产物糠酸产率为 92%。

在 Ni-1@MWCNTs 电极催化糠醇氧化反应开始之前, 使用密封电解池, 预先对体系进行充氩气处理 30 min, 以确保溶液中溶解的氧气全部排出, 之后设置 $0.70 \text{ V vs. Hg}/\text{HgO}$ 恒电势电解, 依然使得糠醇转化率达到 100%, 糠酸产率为 92%。此实验证明糠酸中氧元素不是来源于氧气, 而是水, 即水为糠醇氧化制糠酸反应的进行提供氧源。

为了验证配合物 Ni-1 和 Ni-3 的结构设计, 进行了对比实验, 将合成的配合物 Ni-3 也采用相同的方式制备成 Ni-3@MWCNTs 电极, 由图 10(b) 可观察到其氧化峰值电流仅为 $0.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。进行 CPE 测试, 结果如图 11, 发现整个电解过程电流由 0.9 mA 降低至 0.2 mA , 并没有出现产物糠酸, 底物

糠醇基本没有转化。

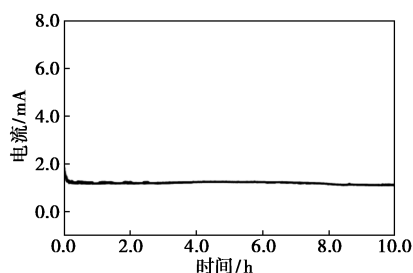
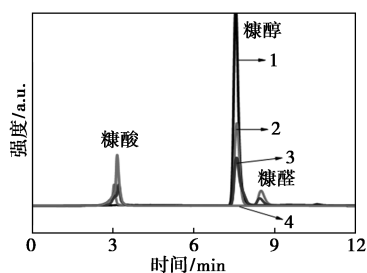


图 11 Ni-3@MWCNTs 为催化剂的 CPE 测试曲线

对比图 10(a) 和图 11 可以发现,当使用 Ni-1@MWCNTs 时,电解电流由 16.5 mA 开始逐渐降低,直到糠醇全部转化成糠酸,整个电催化过程电流都持续在 1.5 mA 以上;电解 2.5 h 时,糠醇转化率为 100%,产物糠酸产率为 92%。而使用 Ni-3 时整个过程电流在 1.2 mA 附近,电解 2.5 h 时,糠醇转化率为 26%,产率仅为 5%。可以发现,在 0.70 V vs. Hg/HgO 恒电势电解, Ni-3@MWCNTs 为催化剂电解 10 h,糠醇的转化率达到 100%,糠酸的产率 98%;而 Ni-1@MWCNTs 为催化剂电解 2.5 h,糠酸产率为 92%,略低。但是 Ni-1@MWCNTs 催化下反应速率要远大于 Ni-3。

2.5 催化机理研究

图 12 展示了以 Ni-1@MWCNTs 电极的电解过程中电解池内主要物质变化,随着反应的进行,底物糠醇的浓度不断降低,糠醛浓度先升高后降低,糠酸浓度不断升高。综合电解过程的液相色谱图和 2.2 中对 Ni-1@MWCNTs 电化学性质的分析,笔者推测以 Ni-1@MWCNTs 电极催化过程中,糠醇氧化是一个分步电解的过程。首先在通电的作用下负载在电极上的 Ni²⁺ 被氧化为 Ni³⁺,而后 Ni³⁺ 与催化糠醇氧化脱氢,糠醇中的羟基被脱去,转变为羰基形成糠醛。糠醛继续在 Ni³⁺ 的催化作用下会生成一个过氧



1—0 h; 2—0.5 h; 3—1 h; 4—2.5 h

图 12 Ni-1@MWCNTs 为催化剂电解糠醇的 HPLC 图

化物中间体,然后经过水解和进一步氧化转变为糠酸。Ni³⁺ 则变回 Ni²⁺,再在电的驱动下重新形成 Ni³⁺,然后不断催化糠醇氧化变为糠酸。

2.6 Ni-1@MWCNTs 电极稳定性测试

基于固载催化剂可回收且稳性好的优势,对 Ni-1@MWCNTs 电极进行稳定性测试。即采用 Ni-1@MWCNTs 电极,进行多次的 CPE 测试,电解液进行循环更换,结果如图 13 所示。发现更换 5 次 10 mmol/L 糠醇的 0.1 mol/L KOH 溶液, Ni-1@MWCNTs 电极依然可以高效催化糠醇氧化,糠醇的转化率维持在 98% 以上,糠酸产率在 90% 以上,说明催化剂 Ni-1@MWCNTs 具有良好的催化稳定性^[24]。

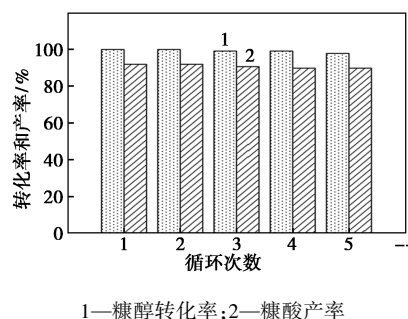


图 13 Ni-1@MWCNTs 为催化剂循环 5 次 CPE 测试的转化率和产率

3 结论

通过简单的有机合成方法制备了三吡啶二胺基结构镍配合物 Ni-1 和 Ni-2,通过滴涂和吸附的方法制备了 Ni-1@MWCNTs 和 Ni-2@MWCNTs 催化电极。研究表明 Ni-1@MWCNTs 电极具有更加优异的催化活性,当使用 Ni-1@MWCNTs 催化电极时,2.5 h 内糠醇转化率为 100%,糠酸产率为 92%。经过 5 次循环实验表明 Ni-1@MWCNTs 电极在电解条件下稳定,且糠酸的产率在 90% 以上。

参考文献

- [1] Luo Y, Zhang Z, Chhowalla M, et al. Recent advances in design of electrocatalysts for high-current-density water splitting[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(16): 2108133.
- [2] Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(15): 5148-5180.
- [3] Li Y, Wei X, Chen L, et al. Electrocatalytic hydrogen production trilogy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 60(36): 19550-19571.
- [4] Rodrigues R M, Varghese A. ZnO nanorods on POPD/GCN/TCFP with ternary synergy for promoting electro-oxidation of furfuryl alcohol[J]. *Electrochim Acta*, 2024, 498: 144620.

- [5] Fang Z, Zhang P, Wang M, *et al.* Selective electro-oxidation of alcohols to the corresponding aldehydes in aqueous solution via Cu (III) intermediates from CuO nanorods [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(35):11855–11861.
- [6] Kou T, Chen W, He A, *et al.* Manganese-catalyzed oxidation of furfuryl alcohols and furfurals to efficient synthesis of furoic acids [J]. RSC Adv, 2024, 14(37):27060–27065.
- [7] Liu B, Zhang M, Liu Y, *et al.* Electrodeposited 3D hierarchical NiFe microflowers assembled from nanosheets robust for the selective electrooxidation of furfuryl alcohol [J]. Green Energy & Environment, 2023, 8(3):874–882.
- [8] Gao Y, Fan S, Zhu B, *et al.* Cobalt and nitrogen co-modified graphitic carbon: A bifunctional catalyst for thermocatalytic and electrocatalytic oxidation of HMF to FDCA [J]. Catalysis Today, 2024, 440:114847.
- [9] Wang N, Wang L, Yang S, *et al.* Interface engineering of Co₉S₈-Ni₃S₂/Cu heterogeneous electrocatalyst for enhanced HMF oxidation [J]. Applied Surface Science, 2025, 689:162401.
- [10] Heins S P, Schneider P E, Speelman A L, *et al.* Electrocatalytic oxidation of alcohol with cobalt triphosphine complexes [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(11):6384–6389.
- [11] Yang W, Zhang Y, Feng H, *et al.* Novel graphene-supported palladium complex catalyst with flexible-bridge-chains and its recycling carbon-carbon cross-coupling activity [J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 646:118852.
- [12] Kumar R, Srivastava A. Anion binding-induced white light emission using a water-tolerant fluorescent molecular tweezer [J]. Chemistry-A European Journal, 2016, 22(10):3224–3229.
- [13] 李昭言. 镍基催化剂电催化氧化有机底物性质研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- [14] Tan B, Hickey D P, Milton R D, *et al.* Regeneration of the NADH cofactor by a rhodium complex immobilized on multi-walled carbon nanotubes [J]. J Electrochem Soc, 2014, 162(3):H102–H107.
- [15] 张培立. 吡啶—胺五配位钴、镍、铜配合物的水相电催化还原产氢性质研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [16] Mohona T M, Ye Z, Dai N, *et al.* Adsorption behavior of long-chain perfluoroalkyl substances on hydrophobic surface: A combined molecular characterization and simulation study [J]. Water Research, 2023, 239:120074.
- [17] Kubota S, Maruyama T, Nishikiori H, *et al.* Fluorescence properties of aromatic amine adsorbed on metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2011, 218(2/3):226–230.
- [18] Streeter I, Wildgoose G G, Shao L, *et al.* Cyclic voltammetry on electrode surfaces covered with porous layers: An analysis of electron transfer kinetics at single-walled carbon nanotube modified electrodes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 133(2):462–466.
- [19] Faulkner L R, Bard A J. Electrochemical methods: Fundamentals and applications [M]. John Wiley and Sons, 2002.
- [20] Singh C, Mukhopadhyay S, Das S K. Polyoxometalate-supported Bis(2,2'-bipyridine) mono(aqua) nickel(II) coordination complex: An efficient electrocatalyst for water oxidation [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(11):6479–6490.
- [21] Jiang N, You B, Sheng M, *et al.* Electrodeposited cobalt-phosphorous-derived films as competent bifunctional catalysts for overall water splitting [J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(21):6349–6352.
- [22] Shen J, Wang M, He T, *et al.* Influence of the backbone of N-5-pentadentate ligands on the catalytic performance of Ni(II) complexes for electrochemical water oxidation in neutral aqueous solutions [J]. Chem Commun, 2018, 54(65):9019–9022.
- [23] Wang J, Liu X, Li Z. Acceptorless photocatalytic dehydrogenation of furfuryl alcohol (FOL) to furfural (FAL) and furoic acid (FA) over Ti₃C₂T_x/CdS under visible light [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2021, 16(19):2932–2938.
- [24] Hu H, Wang J, Tao P, *et al.* Stability of single-atom catalysts for electrocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(11):5835–5849. ■
-
- (上接第 118 页)
- [12] Yang L, Chang L, Hu Y, *et al.* An autonomous soft actuator with light-driven self-sustained wavelike oscillation for phototactic self-locomotion and power generation [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(15):1908842.
- [13] Li Z, Myung N V, Yin Y. Light-powered soft steam engines for self-adaptive oscillation and biomimetic swimming [J]. Science Robotics, 2021, 6(61):eabi4523.
- [14] Hu Z, Li Y, Lv J A. Phototunable self-oscillating system driven by a self-winding fiber actuator [J]. Nature Communications, 2021, 12(1):3211.
- [15] Xu L, Xu Y, Li L, *et al.* MXene-based soft actuators with phototropic self-sustained oscillation for versatile applications in micro robotics [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 35(4):2414338.
- [16] Zhao Y, Li Q, Liu Z, *et al.* Sunlight-powered self-excited oscillators for sustainable autonomous soft robotics [J]. Science Robotics, 2023, 8(77):eadf4753.
- [17] Zhao Y, Xuan C, Qian X, *et al.* Soft phototactic swimmer based on self-sustained hydrogel oscillator [J]. Science Robotics, 2019, 4(33):eaax7112.
- [18] Nakamura S, Yamanaka M, Oishi Y, *et al.* Light-driven autonomous swing of multi-layered hydrogel [J]. RSC Advances, 2022, 12(52):33612–33616.
- [19] Zhao Y, Lo C Y, Ruan L, *et al.* Somatosensory actuator based on stretchable conductive photothermally responsive hydrogel [J]. Science Robotics, 2021, 6(53):eabd5483.
- [20] Zhang L, Wang K, Weng S, *et al.* Super strong and tough anisotropic hydrogels through synergy of directional freeze-casting, metal complexation and salting out [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463:142414. ■