



电催化PET塑料制乙醇酸的催化剂研究进展

王雄博¹, 王茜¹, 邹雨芹², 邵明飞³, 郑金玉⁴, 段昊泓^{1*}

1. 清华大学化学系, 北京 100084

2. 湖南大学化学化工学院, 长沙 410082

3. 北京化工大学化学学院, 北京 100029

4. 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: hhduan@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2025-12-03; 接受日期: 2026-01-19; 网络版发表日期: 2026-03-20

国家重点研发计划“催化专项”(编号: 2023YFA1507400)和国家自然科学基金(编号: 22521202, 22325805, 22441010)资助项目

摘要 乙二醇(ethylene glycol, EG)是聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)的重要单体, 其高值化转化对于PET的增值回收和减轻环境污染具有重要意义, 其中乙醇酸(glycolic acid, GA)在制备生物可降解塑料等领域应用广泛. 电催化因使用可再生电力和条件温和等特点, 被认为是一种化学品的绿色合成方法, 近几年在塑料增值回收领域展现了广阔前景. 本文综述了电催化EG选择性氧化制备GA的催化剂研究进展, 重点讨论了不同种类金属电催化剂(包括钯、金、铂基及非贵金属基)的合成以及调控策略、失活机制和催化机理. 最后, 对该领域的挑战和未来发展方向进行了展望.

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯增值回收, 电催化, 选择性氧化, 乙二醇, 乙醇酸

1 引言

塑料因其可塑性好、质量轻、功能多样等特点, 被广泛应用于日常生活与工业生产中. 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为产量最大的塑料种类之一, 广泛应用于商品包装和纺织行业, 年产量约7000万吨^[1-4]. 在大规模使用PET制品的同时, 产生大量废弃PET. 然而, 目前大多数PET废弃物通过填埋、焚烧等环境不友好的方式处理, 这些方法导致土地污染和有毒气体排放, 也造成碳资源的浪费^[5,6]. 因此, 发展高效、经济的PET回收方法具有实际意义.

PET可通过机械方法回收利用, 但再生PET的力学

性能不足, 难以媲美原始PET; 通过化学解聚过程(如水解、醇解或酶解)可获得对苯二甲酸(terephthalic acid, TPA)和乙二醇(ethylene glycol, EG), 其中TPA易通过酸化方式分离提纯, 但EG的分离过程能耗高, 因此该化学法回收PET的策略经济性较低. 近几年, 学术界提出了废弃塑料的增值回收方法(upcycling), 即采用一定的催化方法, 将废弃塑料转化为高附加值的化学品, 有望提高塑料回收的经济性. 围绕PET的增值回收, 国内外研究者发展了一系列EG的选择性氧化方法, 制备得到不同类型的化学品, 在多个领域有应用价值^[7,8]. 当前研究集中于将EG选择性氧化为碳一(C1)产物(如甲酸、碳酸盐)和碳二(C2)产物(如乙醇酸(gly-

引用格式: Wang X, Wang X, Zou Y, Shao M, Zheng J, Duan H. Recent progress in catalyst design for electrocatalytic upcycling of PET to glycolic acid. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1321–1344, doi: 10.1360/SSC-2025-0302

colic acid, GA)、草酸、乙醛酸)^[9,10], 也有研究实现了碳链增长制备得到碳三以上(C3+)产物(乳酸等)和含杂原子(如含氮、硫)产物^[11]. 其中, GA可作为可生物降解塑料聚乙醇酸(polyglycolic acid, PGA)合成的关键单体, 具有高附加值和巨大的市场增长潜力^[12,13]. 工业上生产GA主要采用两种方法, 一种是水合法, 以甲醛和一氧化碳为原料, 在高温高压和酸性催化剂作用下, 甲醛与一氧化碳发生羰基化反应, 再经水解生成乙醇酸; 另一种是氧化法, 以乙二醇为原料, 在硝酸等氧化剂作用下, 经氧化、重排反应生成乙醇酸, 这两种方法存在条件苛刻、设备腐蚀以及环境污染等问题^[14]. 采用废弃PET为原料电催化合成GA, 具有潜在应用前景. 然而, EG分子具有对称的双羟基结构, 如何选择性地氧化其中一个羟基为羧基、避免EG的过度氧化和C-C键断裂, 是EG氧化(ethylene glycol oxidation, EGOR)制GA面临的研究挑战.

因使用可再生电力和条件温和等特点, 电催化被认为是一种化学品的绿色合成方法, 受到了越来越多的关注. 电催化塑料转化是近几年新兴的一个研究领域. 近几年, 国内外课题组围绕电催化EG氧化制GA,

取得了快速进展; 同时, 该反应可耦合析氢等阴极反应, 联产氢气(H₂)或者其他化学品, 进一步提升了反应的经济性. 该反应的核心在于催化剂, 通过结构设计和调控, 显著提升电流密度、GA选择性和法拉第效率(Faradaic efficiency, FE). 然而, 催化剂仍存在稳定性差、大电流密度下选择性难以控制等问题^[9,10,15].

本文以电催化EG氧化制备GA为核心, 总结了该领域催化剂的研究进展(图1). 首先, 依据活性中心组分不同, 综述了不同种类催化剂的合成和催化性能, 强调提升产物选择性的调控策略; 其次, 总结了不同催化剂的失活机制, 以及EG的转化路径; 最后, 分析了该研究方向存在的挑战和展望. 希望通过本文, 提供EG选择性制GA催化剂设计方面的思路.

2 电氧化乙二醇的金属催化剂类型

在EG氧化制GA的研究体系中, 钯(Pd)、金(Au)、铂(Pt)等贵金属催化剂因其独特的表面电子结构与对含氧中间体的适度吸附能力而占据主导地位. 这类金属通常具备适宜的d带中心(d-band center)位置, 有利

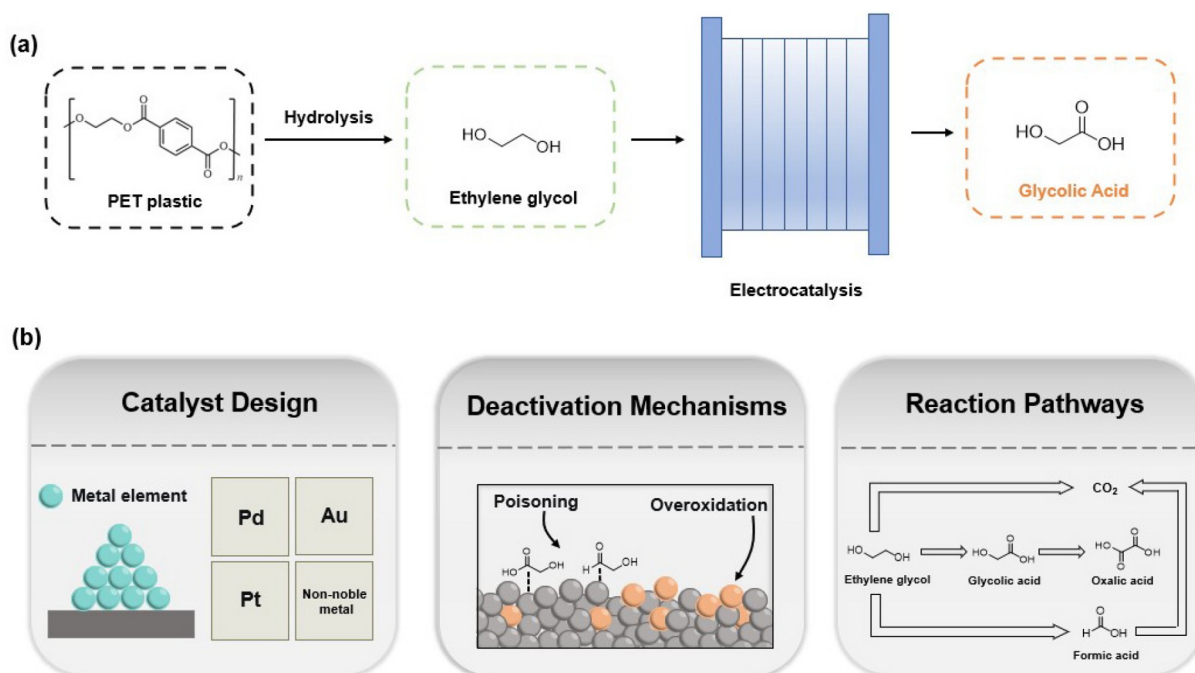


图1 (网络版彩图) (a) PET水解形成乙二醇(EG)以及EG电氧化选择性制备乙醇酸(GA)的示意图. (b) 不同种类催化剂设计、失活机制以及反应路径示意图

Figure 1 (Color online) (a) Schematic illustration of PET hydrolysis to ethylene glycol (EG) followed by selective electrooxidation to glycolic acid (GA). (b) Schematic illustration of various catalyst designs, their deactivation mechanisms, and corresponding reaction pathways.

于在较低过电位下生成活性氧物种(*OH), 从而促进EG选择性氧化并抑制C-C键断裂, 而过渡金属倾向于C-C键断裂. 因此当前研究主要集中于Pd、Au、Pt等贵金属催化剂, 旨在实现高活性和高选择性的GA合成, 仅有少数非贵金属催化剂得到关注.

EG氧化过程普遍被认为遵循连续的脱氢-亲核氧化机制, 控制选择性的核心在于调控催化剂表面对关键中间体的吸附强度以及活性氧物种的氧化能力.

在反应起始阶段, 吸附于金属位点(如Pd、Au等)上的乙二醇分子经历逐步的C-H键活化, 首先脱去 α -碳上的氢, 生成羟基乙醛($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{*CHO}$)作为首个关键中间体. 此步骤的能垒高度依赖于金属位点的d带中心位置, d带中心的下移有助于减弱中间体的过度吸附, 为高选择性奠定基础.

此后, 控制反应的选择性的关键在于调节羟基乙醛的转化路径. 若催化剂倾向于中间体深度脱氢, 将生成吸附态的乙二醛($\text{OH}^*\text{C}-\text{C}^*\text{HO}$), 极易引发C-C键断裂, 导致催化剂中毒及甲酸、 CO_2 等副产物的生成, 显著降低目标产物选择性. 而高选择性的催化剂则通过其独特的界面微环境, 引导目标路径的发生: 利用在阳极电位下催化剂表面(如金属氢氧化物)产生的活性氧物种——吸附态羟基(*OH), 对羟基乙醛的醛基进行精准的亲核进攻, 构建C-O键并生成乙醇酸为最终产物(在碱性电解液中以乙醇酸盐的形式存在)^[27,39].

总之, 该反应的选择性调控本质上是对催化剂表面“脱氢”与“亲核氧化”两种过程的调节. 催化剂的设计旨在实现以下平衡: 一方面, 通过调控金属位点的电子结构, 促进初始脱氢, 并避免中间体过度吸附; 另一方面, 通过界面工程, 优化*OH物种的生成动力学与迁移速率, 确保其能及时亲核进攻醛类中间体, 从而将乙二醇定向转化为乙醇酸^[40]. 这一机理的逐步认识, 为一系列催化剂的设计提供了理论指导.

目前研究广泛采用合金化和负载化的催化剂合成策略. 通过调控金属中心的电子结构等方式, 相比于单一金属、非负载化催化剂, 显著提高催化活性和稳定性. 表1中总结了近年来具有代表性的金属催化剂的组分及其催化性能. 下面将依据金属种类不同, 具体介绍研究进展.

2.1 Pd基催化剂

Pd基催化剂因其能够生成活性氧物种并对EG具

有良好的吸附能力, 可促进二醇类化合物在其表面发生氧化, 是研究最为广泛的EG氧化催化剂^[9]. 研究表明, 在电催化EG制备GA的过程中, 纯Pd催化剂因易被氧化或毒化等问题, 催化稳定性不足. 具体表现为: 在恒电位电解模式下, 暴露于表面的Pd活性位点在长时间电解过程中易被过氧化为Pd氧化物(PdO_x)而失活; 或被反应中间体或产物占据, 阻碍反应物吸附, 导致活性下降. Pd的失活是限制其催化稳定性提高的关键因素之一. 为克服这一瓶颈, 研究者采用合金化和负载化策略, 旨在优化中间体的吸附行为和/或促进关键活性物种(如*OH)的生成, 加速目标产物GA的脱附^[41,42].

合金化策略旨在通过在Pd晶格中引入第二种金属元素, 借助其电子效应调控Pd的电子结构, 并利用几何效应引起的晶格应变来优化其空间构型, 从而实现对材料性能的精准调控. 该过程不仅增强了金属表面活性氧物种的生成能力, 还通过调节Pd的d带中心位置, 有效改变了其对反应中间体的吸附强度. 具体来说, d带中心的下移能够显著削弱含碳中间体(如*CO、*OCCH₂OH)在Pd位点上的吸附, 在避免活性位点毒化的同时, 抑制C-C键断裂与GA的过度氧化. 这一机制是提升催化剂选择性与稳定性的关键.

Han等^[20]利用层状模板诱导成核与附着策略, 合成了具有堆叠形貌和层状介孔结构的Pd-Cu合金催化剂(LM-PdCu) (图2a). 通过电化学实验和拉曼光谱测试, 证实了Cu作为给电子供体, 调节了Pd的电子结构, 增强了Pd的抗氧化能力, 促进了表面*OH吸附. 但LM-PdCu仍然存在催化剂失活的问题. 为解决该问题, 研究人员开发了动态电位或电流循环电解方法, 即脉冲电解法(pulsed electrolysis, PE). 该方法通过周期性地施加氧化电位和还原电位, 以达到消除金属表面生成的氧化层和/或促进产物及中间体脱附的目的, 使催化活性得以恢复. 采用脉冲电解方法后(图2b~d), 催化剂在较宽电位窗口内实现了EG氧化制备GA的高电流密度(472 mA cm^{-2})、高FE (>92%)以及工业级产率($0.475 \text{ mmol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$), 并在超过20次电催化PET增值循环中保持良好的稳定性. 机理研究推测, 在恒电位电解模式下, C-O/C-H中间体的吸附会导致金属催化剂迅速失活; 而在脉冲电解模式下, 通过交替施加高氧化电位与低开路电位, 可在极短时间内产生较大的反向充电电流, 促使氧化的中间体与产物(如GA)从催

表 1 电催化EG选择性氧化制备GA的金属催化剂汇总

Table 1 Summary of metal catalysts for selective electrocatalytic oxidation of EG to GA

	催化剂	法拉第效率(%)	电流密度	稳定性(测试条件) ^{a)}	参考文献
Pd基	PdCu/Ni(OH) ₂	91.7	2000 mA cm ⁻²	100 h (100 mA cm ⁻²)	[16]
	PdBi/NF	99.0	611 mA cm ⁻²	100 h (150 mA cm ⁻²)	[17]
	Pd/Ni(OH) ₂	94.1	600 mA cm ⁻²	200 h (150 mA cm ⁻²)	[18]
	Pd-CuCo ₂ O ₄	96.1	600 mA cm ⁻²	100 h (1600 mA cm ⁻²)	[19]
	LM-PdCu	92.0	472 mA cm ⁻²	70 h (1.0 V vs. RHE) (Pulsed electrosynthesis)	[20]
	PdCuene/NF	93.8	400 mA cm ⁻²	—	[21]
	Pd ₆₇ Ag ₃₃	92.7	339 mA cm ⁻²	80 h (1.0 V vs. RHE for 32 h, and 0.9 V vs. RHE for 48 h)	[22]
	Pd/NiMoO ₄ /NF	95.7	320 mA cm ⁻²	1500 h (~100 mA cm ⁻²)	[23]
	Pd NTs/NF	87.9	300 mA cm ⁻²	—	[24]
	mPd ₃ Au/NF	95.3	250 mA cm ⁻²	—	[25]
	PdB	93.8	210 mA cm ⁻²	100 h (0.9 V vs. RHE for 40 h, and 0.8 V vs. RHE for 60 h)	[26]
	PdAg/NF	92.0	125 mA cm ⁻²	2 h (0.81 V vs. RHE)	[27]
	Pd-N ₄ /Cu-N ₄	91.9	83.92 mA cm ⁻²	6 h (1 V vs. RHE)	[28]
	PtSAC/TiO ₂	99.7	10.56 mA cm ⁻²	12 h (0.9 V vs. RHE)	[29]
Au基	Pd-PdSe HNSs	38.9	15.7 mA cm ⁻²	—	[30]
	AuPd	93.0	1151 mA cm ⁻²	1000 h (1000 mA cm ⁻²)	[31]
	Au/Ni(OH) ₂	91.0	326.2 mA cm ⁻²	13 h (1.4 V vs. RHE)	[32]
Pt基	Au/NF	85.0	130 mA cm ⁻²	—	[33]
	Pt/γ-NiOOH/NF	97.0	450 mA cm ⁻²	10 h (0.55 V vs. RHE)	[9]
	Pt ₁ /RuO ₂	95.3	8.09 A mg ⁻¹	500 h (60 mA cm ⁻²)	[13]
	Pt-Ni(OH) ₂ /NF	93.0	100 mA cm ⁻²	6 h (1 V vs. RHE)	[34]
	Pt/Ir hetero-metallene	87.0	100 mA cm ⁻²	20 h (10 mA cm ⁻²)	[35]
Ir基	Ir-CuPd SMTs	48.0	100 mA cm ⁻²	—	[36]
非贵金属	Ni ₁ -Fe ₁ -N-C DSACs	96.1	800 mA cm ⁻²	100 h (100 mA cm ⁻²)	[37]
	Co-Ni/CP	90.0	150 mA cm ⁻²	24 h (1.42 V vs. RHE)	[38]

a) “100 h (100 mA)”代表在100 mA cm⁻²的电流密度下, 能够稳定电解100 h; “100 h (0.9 V vs. RHE for 40 h, and 0.8 V vs. RHE for 60 h)”代表能够稳定电解100 h, 这其中包含了0.9 V vs. RHE电位下电解40 h, 0.8 V vs. RHE电位下电解60 h; Pulsed electrosynthesis表示脉冲电解。

化剂表面快速脱附, 为EG的进一步吸附提供活性位点(图2e)。这一吸附-脱附的动态平衡有效缓解了LM-PdCu催化剂的毒化问题, 使其在多次循环后仍保持优异的催化性能。该研究通过优化电解技术, 为缓解催化剂毒化失活提供了有效策略。

Kang等^[17]采用类似的合金化策略, 引入了另一种具有给电子能力的金属铋(Bi), 合成了PdBi合金催化剂, 该催化剂实现了工业级的电流密度(~600 mA cm⁻²), 高GA选择性(99%)和FE (99%)。在膜电极电解池(membrane electrode assembly, MEA)中, 该催化剂也能够 在150 mA cm⁻²的电流密度下持续电解100 h而不出现明显的性能降低, 证明了设计的PdBi催化剂具有较强的

催化稳定性。性能提升归因于Bi金属在Pd晶格中的结合导致其d带中心下移, 促进了Pd位点有毒中间体或产物的脱附, 从而提高了EG氧化的活性。值得一提的是, 他们开发了一种成对电解策略, 可在阳极和阴极同时生产GA。该策略以PdBi为阳极催化剂, 以TiO₂为阴极催化剂。阳极氧化PET水解产物EG, 阴极还原草酸(OA), 实现了阴阳极联产GA (图3), GA的FE高达192%。Chen等^[22]也采用了类似的合金化策略, 引入了银(Ag)元素并合成了Pd₆₇Ag₃₃合金催化剂, 在H型电解池中实现了92.7%的GA选择性和9.7 A mg_{Pd}⁻¹的高质量活性, 其性能提升归因于Ag加入Pd晶格结构引发的拉伸应变效应和配体效应, 促进了*OH的吸附和*CO的

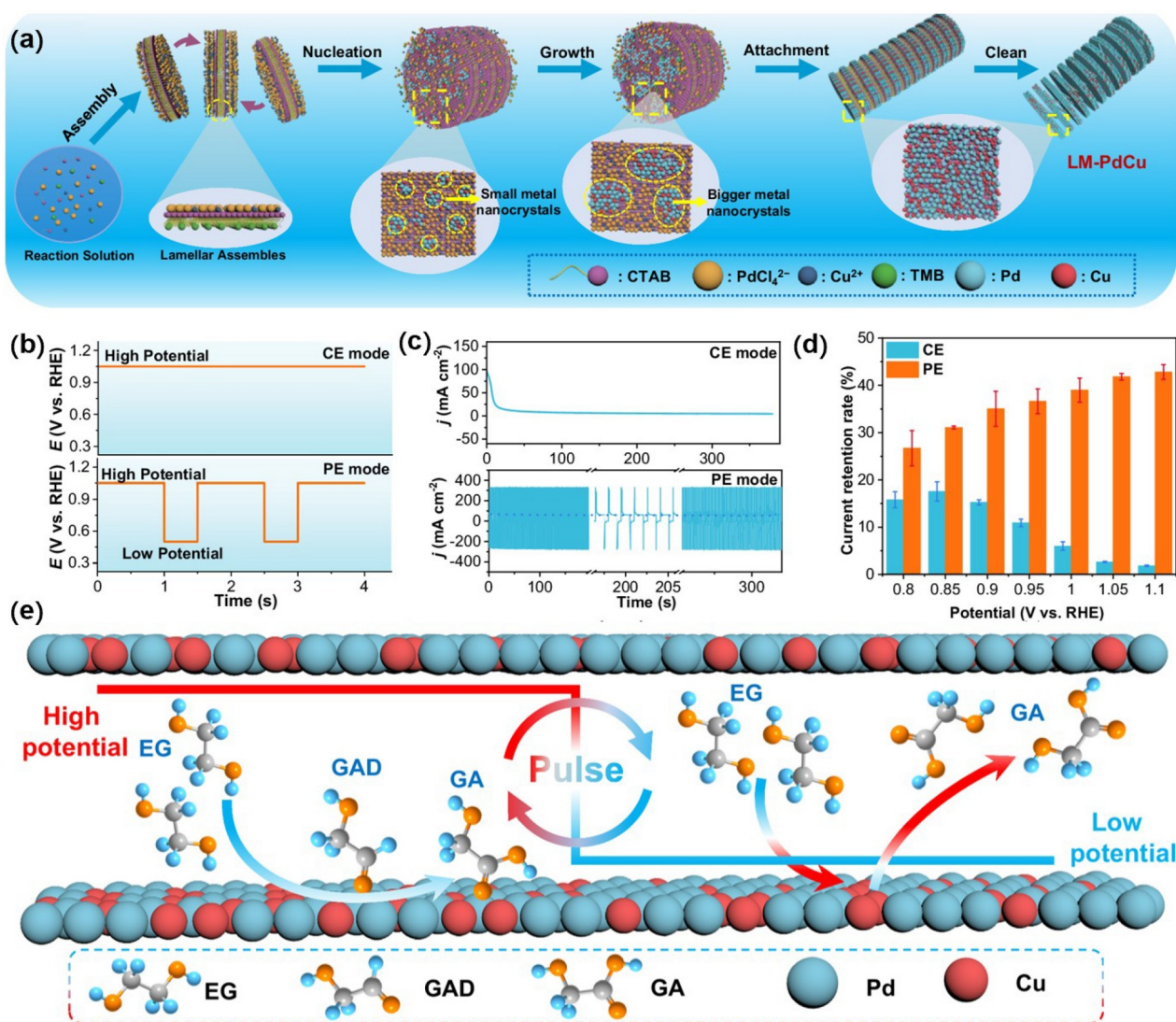


图2 (网络版彩图) Pd-Cu合金催化剂用于EG电氧化. (a) LM-PdCu的形成机制示意图. (b) 电流-电位电解(CE)和脉冲电解(PE)模式下的输出电位和 (c) 相应的时序电流曲线. (d) 在CE和PE模式下不同电位下电催化后LM-PdCu的电流保留率. (e) LM-PdCu在PE模式下由PETH选择性电合成GA的电催化机理示意图^[20]

Figure 2 (Color online) Pd-Cu alloy catalyst for EG electrooxidation. (a) A schematic illustration for proposed formation mechanism of LM-PdCu. (b) Output potentials and (c) corresponding chronoamperometric curves in current-potential electrocatalysis (CE) and pulsed electrolysis (PE) modes. (d) Current retention rates of LM-PdCu after being electrocatalyzed under different potentials at CE and PE modes. (e) A schematic diagram illustrating electrocatalytic mechanism of LM-PdCu for selective GA electrosynthesis from PETH at PE mode ^[20].

解吸, 导致催化剂表面对EG吸附增强、中间产物转化加快, 从而显著提高了催化活性.

负载化策略旨在利用界面工程, 构建Pd与其他金属化合物的界面结构, 利用其微环境中产生的电子效应与几何效应, 协同提升催化性能. 该类催化剂的活性不仅来源于Pd位点, 更与其独特的界面微环境密切相关. 该界面能有效富集反应物、促进活性物种

(*OH)的生成, 并优化产物的脱附动力学. 在构建此类界面时, 常用的组分包括多金属硝酸盐、金属氢氧化物及氧化物等.

金属硝酸盐由于含有两种或多种金属元素, 它们与Pd催化中心之间可以通过d-d轨道杂化产生强烈的电子协同效应, 实现“1+1>2”的催化性能. Liu等^[19]采用界面工程策略, 在泡沫镍(nickel foam, NF)上构建了

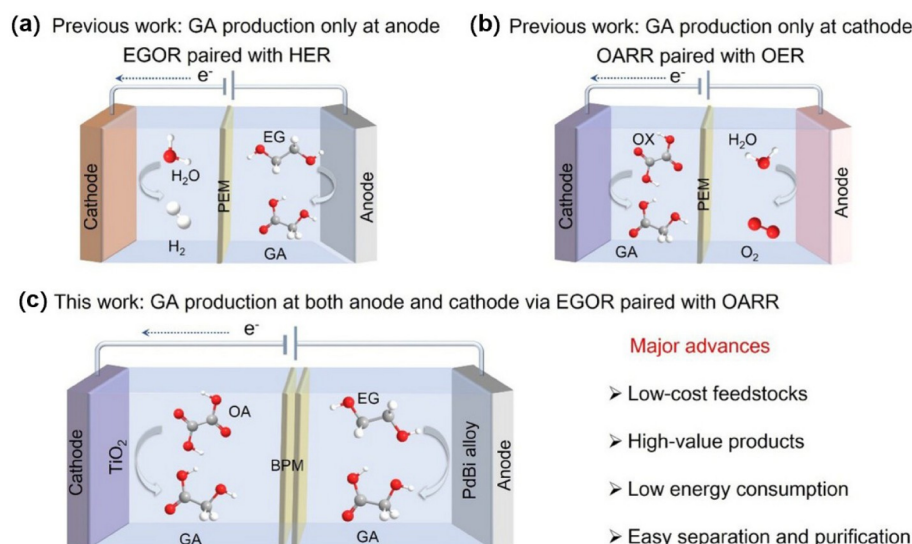


图3 (网络版彩图)不同的配对电化学策略用于生产GA。(a) 前人工作: EG氧化耦合析氢反应(HER)。(b) 前人工作: 草酸还原(OARR)耦合析氧反应(OER)。(c) 该文献: PdBi催化的EG氧化, 耦合TiO₂催化的OARR, 在阳、阴极同时生产GA^[17]

Figure 3 (Color online) Different paired electrochemical systems for GA production. (a) Previous work concerning GA production via EGOR paired with hydrogen evolution reaction (HER). (b) Previous work concerning GA production via oxalic acid reduction reaction (OARR) paired with oxygen evolution reaction (OER). (c) This work proposed a strategy for the simultaneous production of GA at both anode and cathode via PdBi-catalyzed EG oxidation paired with TiO₂-promoted OARR [17].

Pd-CuCo₂O₄异质结催化剂。纳米棒形貌的CuCo₂O₄垂直生长在NF表面, Pd金属均匀分散在CuCo₂O₄纳米棒表面, 形成了良好的两相界面(图4a~d)。他们成功将该催化剂集成于乙二醇氧化反应耦合制氢的电解体系, 同步解决了能耗高、稳定性差与淡水资源受限的研究挑战。该体系一方面利用EG氧化的动力学优势大幅降低析氢过电位, 另一方面凭借催化剂本身优异的抗氯离子腐蚀能力, 实现了直接以海水为电解质的高效、稳定电解制氢。实验表明, 该体系仅需施加相对于可逆氢电极(versus reversible hydrogen electrode, vs. RHE) 0.80 V的电位即可达到200 mA cm⁻²的电流密度, 远低于传统析氧反应(OER)所需的电位(1.80 V vs. RHE) (图4e)。在工业级电流密度1.6 A的海水电解条件下, 该体系可稳定运行超过100 h。使用该催化剂Pd-CuCo₂O₄ (阳极)和CoP (阴极)在碱性海水中构建的EG氧化耦合制氢系统, 其能耗显著降低, 仅需2.45 kWh m⁻³ H₂ (相同电流密度下, 传统碱性海水电解槽(alkaline seawater electrolyzer, ASE)为4.79 kWh m⁻³ H₂) (图4f)。电化学实验和密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算研究表明, 首先, CuCo₂O₄的引入与Pd中心形成了强的电子相互作用, 促进了Pd的d带中心下移, 削弱了羰基中间体在Pd表面的吸附, 抑制了C-C

键的断裂; 其次, 具有亲氧性的CuCo₂O₄可以促进EG在催化剂表面的富集; 此外, OH⁻大量吸附在CuCo₂O₄表面, 防止Cl⁻进入表层, 增强其耐氯腐蚀性能。该工作提供了一种实现节能、经济高效和可持续的海水电解与PET废物升级相结合的环保策略。

金属氢氧化物(如Ni(OH)₂、Co(OH)₂、FeOOH)也是界面工程策略中常见的研究对象。这类层状氢氧化物结构具有优异的亲水性和羟基亲和力, 能够在电极/电解液界面形成富OH⁻的局部微环境, 极大地促进活性物种的产生; 在金属/金属氢氧化物界面处, 由于两者费米能级的差异, 会发生电子的定向转移。通常, 金属氢氧化物(如Ni(OH)₂)会向相邻的金属位点(如Pd、Pt)转移电子, 导致金属位点的d带中心下移, 减弱金属位点对反应中间体的吸附能。Liu等^[18]采用该策略, 通过一步“自发氧化-还原”方法在三维NF上原位生长了Pd-Ni(OH)₂纳米催化剂(图5a)。该催化剂(Pd-Ni(OH)₂/NF)实现高效地电催化EG制GA, 在工业级的电流密度下(600 mA cm⁻²)实现较高的GA FE (>85%)和选择性(90%)。在膜电极电解池(MEA)中(图5b), 该催化剂在150 mA cm⁻²的电流密度下持续电解200 h, 展现出较高的稳定性, 实现了GA的持续生产(图5c, d)。他们通过DFT计算发现, Ni(OH)₂的引入有效地促进了低

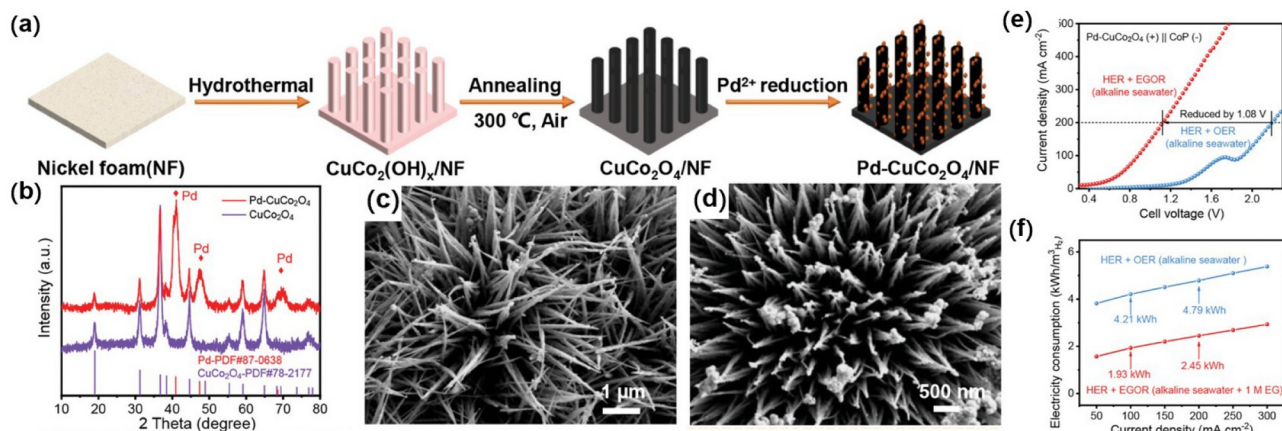


图 4 (网络版彩图) Pd-CuCo₂O₄的合成和EG电氧化性能。(a) Pd-CuCo₂O₄合成示意图。(b) Pd-CuCo₂O₄和CuCo₂O₄的X射线衍射(XRD)谱图。(c, d) 扫描电子显微镜(SEM)图像。(e) 以碱性海水为电解液的双电极构型下ISE和ASE的线性扫描伏安(LSV)曲线比较。(f) 集成式海水电解槽(ISE)或碱性海水电解槽(ASE)在不同电流下的相应用电量^[19]

Figure 4 (Color online) Catalyst synthesis and EG electrooxidation performance of Pd-CuCo₂O₄. (a) Schematic diagram of the synthesis of Pd-CuCo₂O₄. (b) X-ray diffraction (XRD) patterns of Pd-CuCo₂O₄ and CuCo₂O₄. (c, d) Scanning electron microscopy (SEM) images. (e) Comparison of linear sweep voltammetry (LSV) curves of integrated seawater electrolyzer (ISE) and alkaline seawater electrolyzer (ASE) with alkaline seawater as an electrolyte in a two-electrode configuration. (f) The corresponding electricity consumption of ISE or ASE at different current densities [19].

电压条件下Pd表面OH⁻氧化为^{*}OH的过程。在EG到GA电催化过程中, 这些^{*}OH发挥着关键重要的作用, 不仅促进了EG中O-H/C-H键的断裂并实现级联脱氢, 还加快了易造成催化剂毒化的羰基中间体向GA的转化过程, 从而保持催化剂的活性和稳定性。除此之外, d带中心下移的Pd和具有亲氧性的Ni的结合, 促进了产物GA从活性Pd位点快速解吸并转移到非活性的Ni位点, 避免产物的过度氧化, 从而实现GA的高选择性。

以上Pd基催化剂都能实现短时间内大电流密度电解, 但难以突破长时间稳定性, 限制了电催化EG氧化的工业连续化生产。Shi等^[23]采用类似的策略, 引入NiMoO₄金属氧酸盐, 显著提升了Pd催化剂的长时间稳定性。在该工作中, 通过水热法和氧化还原法, 两步合成了一种负载在NF上的Pd/NiMoO₄合金催化剂(图6a)。催化剂中Pd的负载量远低于文献报道催化剂, 仍能保持高效的EG电解效率, 实现极高的GA的FE (98.9%)和产率(98.8%)。同时, 该催化剂具有高稳定性, 在脉冲电解模式下, 持续反应1500 h而不出现明显性能衰减, 优于此前文献报道的催化剂(图6d)。实验分析证明, 通过引入NiMoO₄, 增强了EG在Pd表面的吸附, 同时减弱了GA的吸附, 使得GA的吸附强度明显弱于EG, 这确保了EG的高效氧化并防止GA的过度氧化, 从而提升反应选择性。NiMoO₄的引入导致Pd的d带中心下移,

使其Pd表面的羰基中间体能够快速被氧化去除, 保证了高稳定性(图6b, c)。该工作为EG电催化高稳定性催化剂的设计, 提供了重要的研究思路。

通过构建“合金/载体”的复合结构, 可以使催化剂兼具上述两种催化剂结构的特点, 利用合金与界面工程所实现的协同调控策略, 实现对催化性能的多重优化。这类催化剂既能通过合金化调节活性中心的d带电子结构, 又能借助载体界面促进OH⁻吸附生成活性氧物种, 从而在活性和稳定性上实现“1+1>2”的效果。近期, Du等^[16]通过简单的水热法和电沉积法两步, 成功在NF表面合成了一种Ni(OH)₂负载的钯铜合金催化剂PdCu/Ni(OH)₂。该催化剂在1.22 V vs. RHE时, 实现安培级电流密度(2000 mA cm⁻²), 并且在500 mA cm⁻²的电流密度下, 实现了97.7%的GA的FE(图7a~c)。原位实验和计算模拟结果表明, Pd与Cu的合金化调节了Pd的电子结构, 有利于EG的吸附和GA中间体的解吸。同时, Ni(OH)₂强金属-氧-镍(M-O-Ni)相互作用, 有利于电子通过界面氧桥从PdCu纳米粒子转移, 导致显著的电子极化和表面亲氧性增加。PdCu合金和Ni(OH)₂协同增强了^{*}COCH₂OH中间体的吸附。这增强了Pd-O-Ni相互作用, 削弱了Pd-^{*}CO相互作用, 促进了氧化性^{*}OH物种的形成, 从而增强了EG向GA的转化, 同时防止了过度氧化(图7d, e)。研究人员进行

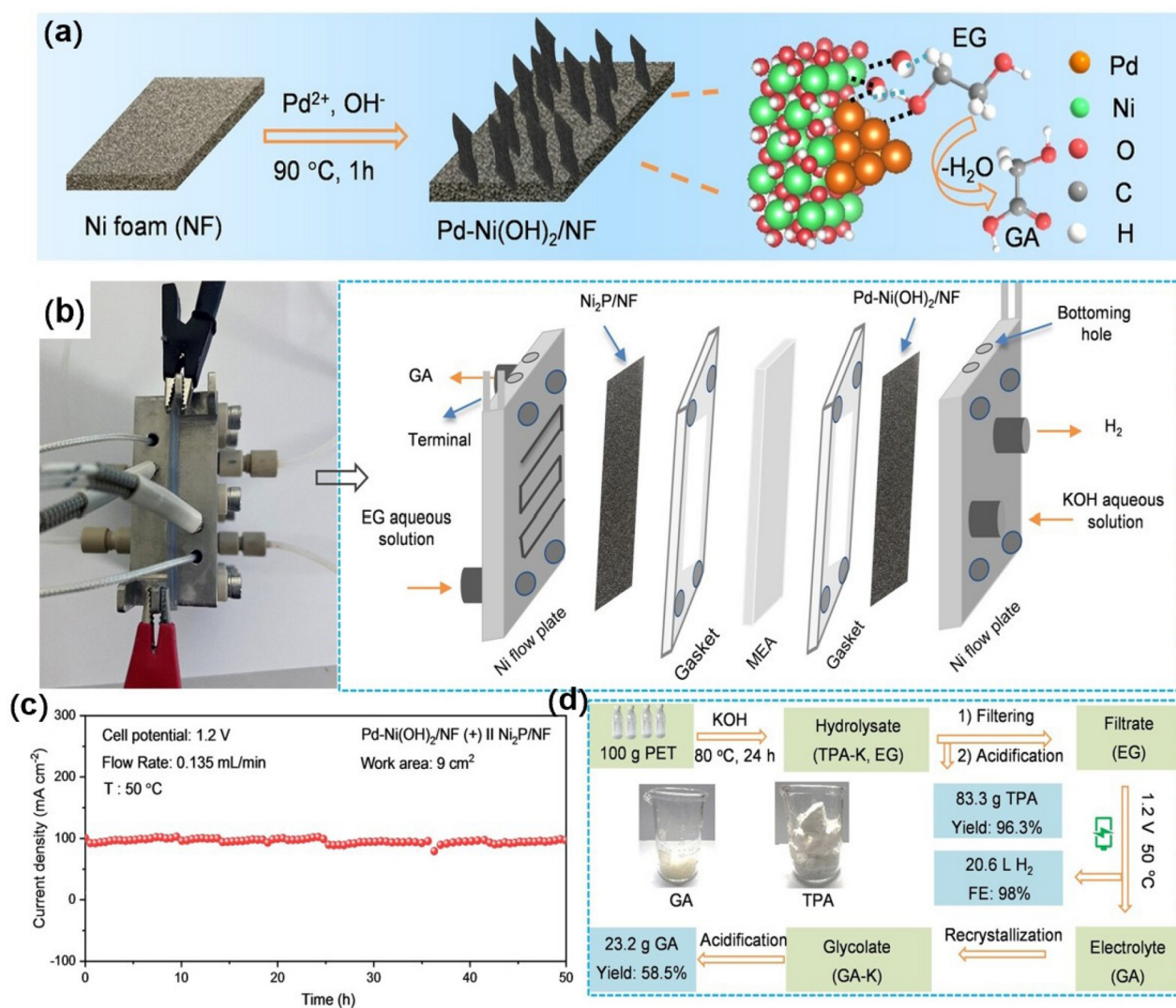


图5 (网络版彩图) Pd-Ni(OH)₂的合成和EG电氧化性能。(a)在NF上合成Pd-Ni(OH)₂的示意图。(b)PET电重整用双电极MEA流动电解槽示意图及照片。(c)PET电重整Pd-Ni(OH)₂/NF(+)||Ni₂P/NF(-)的计时电流法(CP)曲线。(d)PET电重整和产品分离过程示意图。插图:GA和TPA粉末照片^[18]

Figure 5 (Color online) Catalyst synthesis and EG electrooxidation performance of Pd-Ni(OH)₂. (a) Schematic illustration of the synthesis of Pd-Ni(OH)₂ on NF. (b) Schematic illustration and photograph of a two-electrode MEA flow electrolyzer for PET electro-reforming. (c) Chronoamperometry (CP) curves of Pd-Ni(OH)₂/NF(+)||Ni₂P/NF(-) for PET electro-reforming. (d) Schematic illustration of the process of PET electro-reforming and product separation. Inset: photographs of GA and TPA powder ^[18].

了应用展示,采用光伏(photovoltaic, PV)驱动HER//EG氧化系统,以EG氧化制备GA作为阳极反应,耦合阴极制氢,显著降低了氧化电位(相比于OER),能够实现38.0%的太阳能制氢效率。这项工作为废PET塑料的电化学和光电化学升级利用提供了有效的催化剂设计策略。

总之,由于其对EG氧化优异的性能,Pd催化剂得到广泛研究。通过合金化或者界面工程等策略,能够有

效提升的电催化活性和稳定性,但是Pd对于多种中间体和产物都有着较强的吸附作用,使得反应过程中容易出现以下问题:(1)其他中间体或产物占据Pd表面活性位点,导致催化剂失活;(2)产物GA吸附在Pd表面发生进一步的过度氧化,导致选择性降低。目前,通过Pd电子结构的调控,增强^{*}OH的生成,同时使得Pd的d带中心下移以促进部分中间体脱附,能够有效抑制以上两种情况。

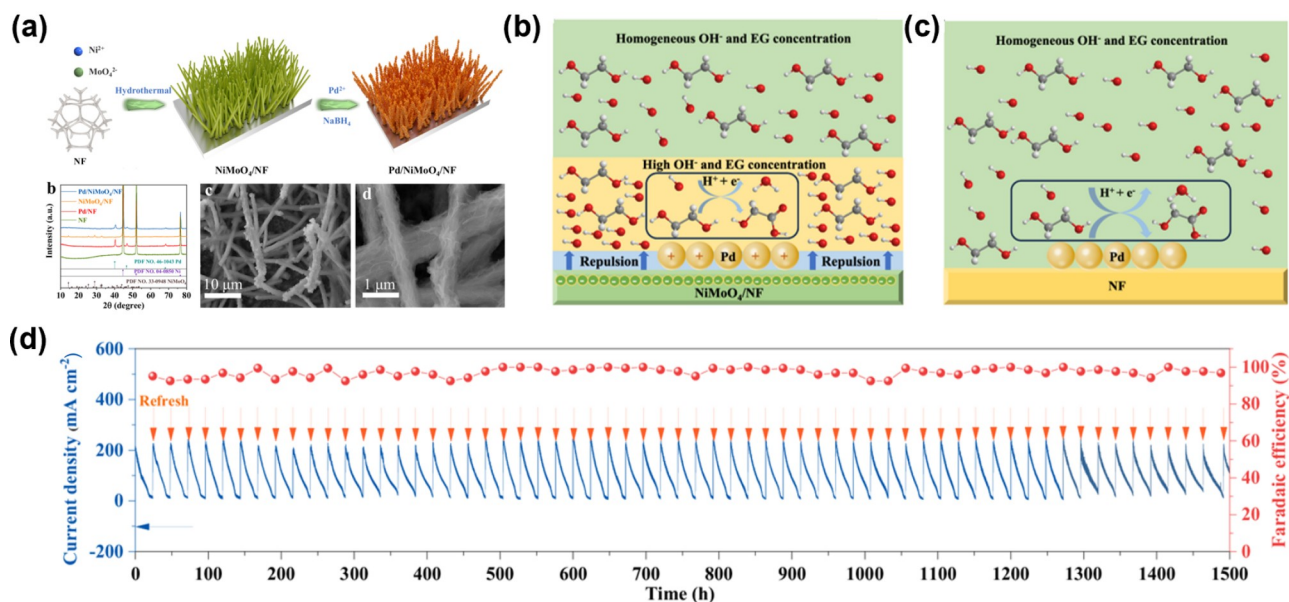


图 6 (网络版彩图) Pd/NiMoO₄/NF的合成和EG电氧化性能. (a) Pd/NiMoO₄/NF合成示意图. (b) Pd/NiMoO₄/NF和 (c) Pd/NF的EG氧化机制示意图. (d) 电解循环1500 h时Pd/NiMoO₄/NF生产GA钠的FEs和电流密度^[23]

Figure 6 (Color online) Catalyst synthesis and EG electrooxidation performance of Pd/NiMoO₄/NF. (a) Schematic illustration for the synthesis of Pd/NiMoO₄/NF. (b) Schematic illustration of the proposed EG oxidation mechanism on Pd/NiMoO₄/NF and (c) Pd/NF. (d) FE and current density of Pd/NiMoO₄/NF for sodium glycolate production for 1500 h electrolysis cycles ^[23].

2.2 Au基催化剂

与Pd类似, Au催化剂也能在表面活化水并生成*OH物种, 并对EG表现出合适的吸附能力, 在EGOR中具有研究潜力. 相较于Pd, Au催化剂通常具有更高的抗毒化能力与更易调控的产物选择性, 但在实际应用中, 常因表面过度氧化而导致活性衰减, 限制了其长期稳定性.

Au催化剂虽展现出一定的催化潜力, 但其自身性能存在明显局限. Hao等^[33]研究发现, 在碱性条件下, 单纯的Au催化剂虽可实现乙二醇向乙醇酸的转化, 在1.0~1.2 V vs. RHE电位区间内FE可达85%以上, 但其活性窗口较窄, 当电位升高至1.3 V以上时易发生催化剂失活, 同时反应路径易发生偏移, 导致过度氧化产物如甲酸等的生成, 显著降低了乙醇酸的选择性与体系稳定性. 这些局限性使得单纯的Au催化剂难以满足实际应用中高电流密度长期稳定运行的要求.

鉴于Au与Pd在催化机理的相似性, 针对Pd基催化剂开发的界面工程与合金化策略, 被证明对提升Au基催化剂的性能同样有效.

Yan等^[32]利用一步电沉积法, 在Ni(OH)₂基底上制备了Au/Ni(OH)₂界面催化剂, 实现了高GA选择性

(91%)与高电流密度(326.2 mA cm⁻², 1.15 V vs. RHE) (图8a, d). 实验结合DFT计算表明, 具有相邻羟基的EG分子可以通过氢键与催化剂表面形成相互作用, 使其在反应条件下更易形成醇盐, 该醇盐可通过Au (通过Au与醇盐基团之间的σ键)与Ni(OH)₂ (通过Ni(OH)₂与相邻羟基之间的氢键)的相互作用, 在Au/Ni(OH)₂界面处富集, 随后被Au表面生成的*OH氧化, 从而导致更高的局部浓度与电流密度(图8e, f). 为拓展催化剂的工业应用, 我们设计了一种双电极无膜流动电解池, 使用脉冲电位电解法, 在工业级电流密度下实现了36.8 mmol h⁻¹的GA产率, 并同步产生高纯度H₂, 展现了Au催化剂用于EG氧化耦合制氢的工业应用潜力.

近期, Yan等^[31]采用合金化策略, 设计了一种在NF表面电沉积的AuPd合金催化剂. 实现了Au基催化剂在EG氧化中安培级电流的突破(1151 mA cm⁻²), 同时GA选择性高达94%, 阴极H₂产率达到291.5 mL cm⁻² h⁻¹, 分别为纯Au与纯Pd的2.7倍与26.1倍(图9a~c, e). 该AuPd催化剂在1 A cm⁻²电流密度下可稳定运行1000 h, 实现了合金催化剂稳定性的显著突破(图9d). 他们通过实验与DFT计算揭示了AuPd催化剂性能提升的机制: Au作为*OH生成的活性位点, Pd作为EG吸附的位

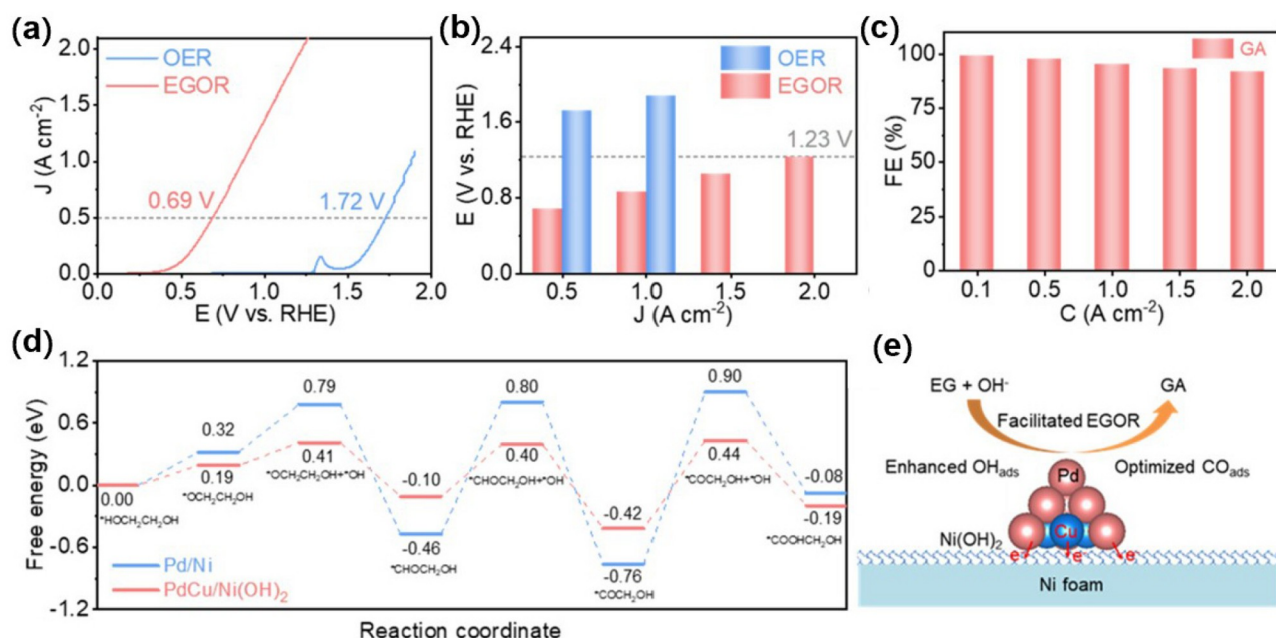


图 7 (网络版彩图) PdCu/Ni(OH)₂的EG电氧化性能。(a) 无电流电阻(IR)补偿时PdCu/Ni(OH)₂对OER和EG氧化的LSV曲线。(b) 0.5~2.0 A cm⁻²不同电流密度下的工作电位。(c) 在0.1~2.0 A cm⁻²的不同电流密度下, PdCu/Ni(OH)₂催化下GA的FE。(d) 由DFT计算得到的Pd/Ni和PdCu/Ni(OH)₂的EG氧化中间体和过渡态的Gibbs自由能图。(e) PdCu/Ni(OH)₂催化剂用于EG氧化的反应机理^[16]。

Figure 7 (Color online) EG electrooxidation performance of PdCu/Ni(OH)₂. (a) LSV curves of PdCu/Ni(OH)₂ toward the OER and EG oxidation without current-resistance (IR) compensation. (b) Operation potential at different current densities from 0.5 to 2.0 A cm⁻². (c) Glycolate FE of PdCu/Ni(OH)₂ toward the EG oxidation at different current densities from 0.1 to 2.0 A cm⁻². (d) Gibbs free energy diagrams of intermediates and transition states in EG oxidation on Pd/Ni and PdCu/Ni(OH)₂ from DFT calculations. (e) Proposed reaction mechanism of the PdCu/Ni(OH)₂ catalyst for the EG oxidation [16].

点,二者通过协同效应,促进了*OH的生成,提升了催化性能(图9f); AuPd(111)和Au(111)表面下移的d带中心削弱了它们对*OH和*O的吸附能力,因此,在反应电位下, AuPd和Au不易被过度氧化为氧化物,与Pd相比表现出优越的稳定性. 为评估其工业应用前景,他们利用自制的流动电解槽,在模拟工业条件下以35.1 A的高电流连续生产GA,产氢量为515.4 g d⁻¹ (283 mmol h⁻¹),产氢速率为14.3 L h⁻¹. 此外,采用电渗析技术将羧酸盐产物高效分离为酸,并以98%的回收率回收过量碱,解决了电氧化研究中碱消耗过高的问题. 为体现实用潜力,他们通过电催化将废弃PET瓶中提取的粗乙二醇转化为聚乙醇酸,获得了14.1 g聚乙醇酸(收率67%)与14.9 L H₂. 初步的技术经济分析表明,从废弃PET中生产每吨聚乙醇酸的利润可达5475.6美元,其中包括H₂与TPA的收益.

目前, Au基催化剂的研究虽少于Pd基催化剂,但通过借鉴并发展在Pd基催化剂中成熟的界面工程与合金化策略,其在实现GA高效、高选择性生产方面展

现出良好潜力. 通过引入合金或其他金属氧化物/氢氧化物,调节Au的电子结构,促进*OH生成,增强EG吸附,能够有效提升催化活性;其次,调控Au的d带中心下移,能够削弱中间体的吸附,提升稳定性.

2.3 Pt基催化剂

Pt基催化剂不仅能够催化水氧化生成活性氧物种,还对醇类分子具有一定的吸附能力,这些特性共同促使其在EG氧化过程中表现出一定的应用潜力. 但是由于纯铂催化剂活性位易被毒化且难以高效断裂EG的C-C键,所以目前在EG氧化方面的研究仍相对有限.

借鉴Pd、Au体系的界面调控思路, Liu等^[34]通过一步溶剂热法在NF表面原位生长出Pt-Ni(OH)₂纳米片,构建了Pt-氢氧化物界面. 该催化剂在0.69 V vs. RHE的低电位下即可实现100 mA cm⁻²的电流密度,乙醇酸法拉第效率约93% (图10a~c). DFT计算表明, Pt-Ni(OH)₂中Pt与Ni(OH)₂之间的强电子相互作用促进了GA从Pt表面脱附,避免了其过度氧化或C-C键断裂

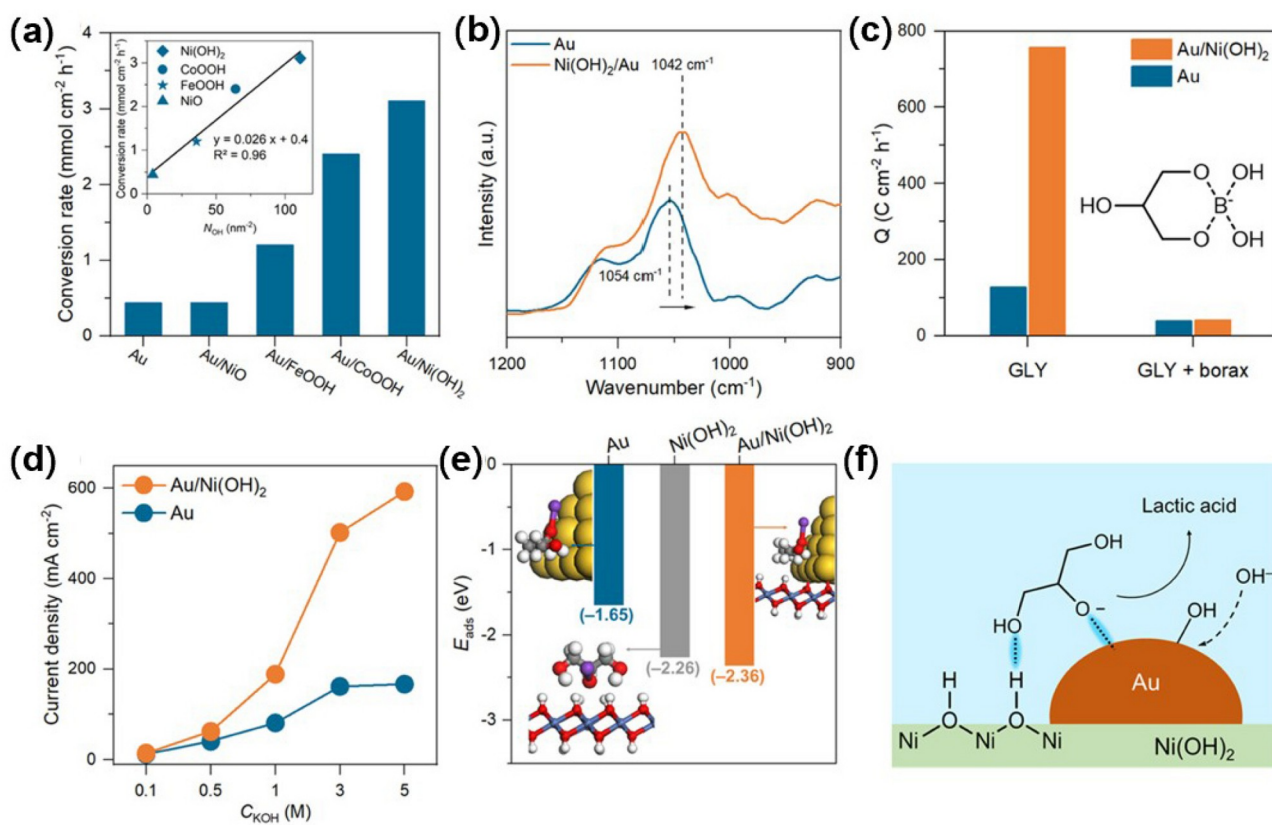


图 8 (网络版彩图) Au/Ni(OH)₂的EG电氧化性能。(a) 在3 M KOH和0.3 M GLY、0.95 V vs. RHE条件下, 不同样品的甘油(GLY)转化率。插图是GLY转化率与不同金属氢氧化物/氧化物表面羟基数量的关系。(b) 吸附GLY在纯Au和Ni(OH)₂/Au上的原位傅里叶变换红外光谱(FTIR)光谱。(c) 在0.95 V vs. RHE, 以及3 M KOH和0.3 M GLY (含/不含0.3 M 硼酸盐)条件下, GLY对Au/Ni(OH)₂和Au的氧化电荷。(d) 在0.3 M GLY和不同KOH浓度下, Au/Ni(OH)₂和Au在0.95 V vs. RHE下的电流密度。(e) GLY在Au、Ni(OH)₂和Au/Ni(OH)₂上以醇氧化物形式的吸附能。(HOCH₂)₂CH₂O⁻对Au、Ni(OH)₂和Au/Ni(OH)₂的优化几何形状也得到了显示。各元素的颜色为: 黄色为Au, 蓝色为Ni, 红色为O, 白色为H, 灰色为C, 紫色为K。(f) 甘油醇在Au/Ni(OH)₂界面上的吸附构型示意图^[32]

Figure 8 (Color online) EG electrooxidation performance of Au/Ni(OH)₂. (a) Conversion rate of glycerol (GLY) over different samples at 0.95 V vs. RHE in 3 M KOH with 0.3 M GLY. The inset is the dependence of the GLY conversion rate on the number of surface hydroxyl on different metal hydroxides/oxides. (b) *In situ* Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of the adsorbed GLY on pure Au and Ni(OH)₂/Au. (c) The oxidation charges of GLY over Au/Ni(OH)₂ and Au in 3 M KOH and 0.3 M GLY with/without 0.3 M borate at 0.95 V vs. RHE. (d) Current density of Au/Ni(OH)₂ and Au at 0.95 V vs. RHE in the electrolytes with 0.3 M GLY and different concentrations of KOH. (e) Adsorption energies of GLY in the form of alkoxide on Au, Ni(OH)₂, and Au/Ni(OH)₂, respectively. The optimized geometries of (HOCH₂)₂CH₂O⁻ for Au, Ni(OH)₂, and Au/Ni(OH)₂ are also displayed. The color of each element is yellow for Au, blue for Ni, red for O, white for H, gray for C, and purple for K. (f) Schematic illustration of the adsorption configuration of glycerol alkoxide at the Au/Ni(OH)₂ interface ^[32].

(图10d)。此外, Ni(OH)₂可有效产生^{*}OH物种, 去除吸附的有毒^{*}CO中间体, 提高催化稳定性(图10e)。

Du等^[9]采用类似的界面工程策略构建了Pt/ γ -NiOOH/NF界面催化剂(图11a)。该催化剂在较宽电位范围(0.45~0.65 V vs. RHE)内可将EG转化为乙醇酸盐, 并保持较高的GA FE (>85%)与选择性(>95%) (图11b)。在0.55 V vs. RHE电位下, 其GA FE与选择性分别达到97.2%与98.2%, 产率为0.14 mmol cm⁻² h⁻¹。将该催化剂应用于膜电极系统, 在0.55 V vs. RHE外加电位

下可将PET水解产物EG电化学氧化为乙醇酸盐, 表现出高FE (>90%)与选择性(>90%)。原位拉曼光谱与DFT计算表明, Pt/ γ -NiOOH上EG向GA的转化是通过Pt与 γ -NiOOH的协同作用实现的。 γ -NiOOH的引入促进了EG在界面Ni位点上的吸附, 经首次去质子化生成的1,2-二羟基乙基中间体转移至Pt位点进行后续催化(图11c, d)。

除了上述界面工程和合金化策略, 催化剂的结构精准调控对提升EG氧化性能也很重要, 避免传统纳米

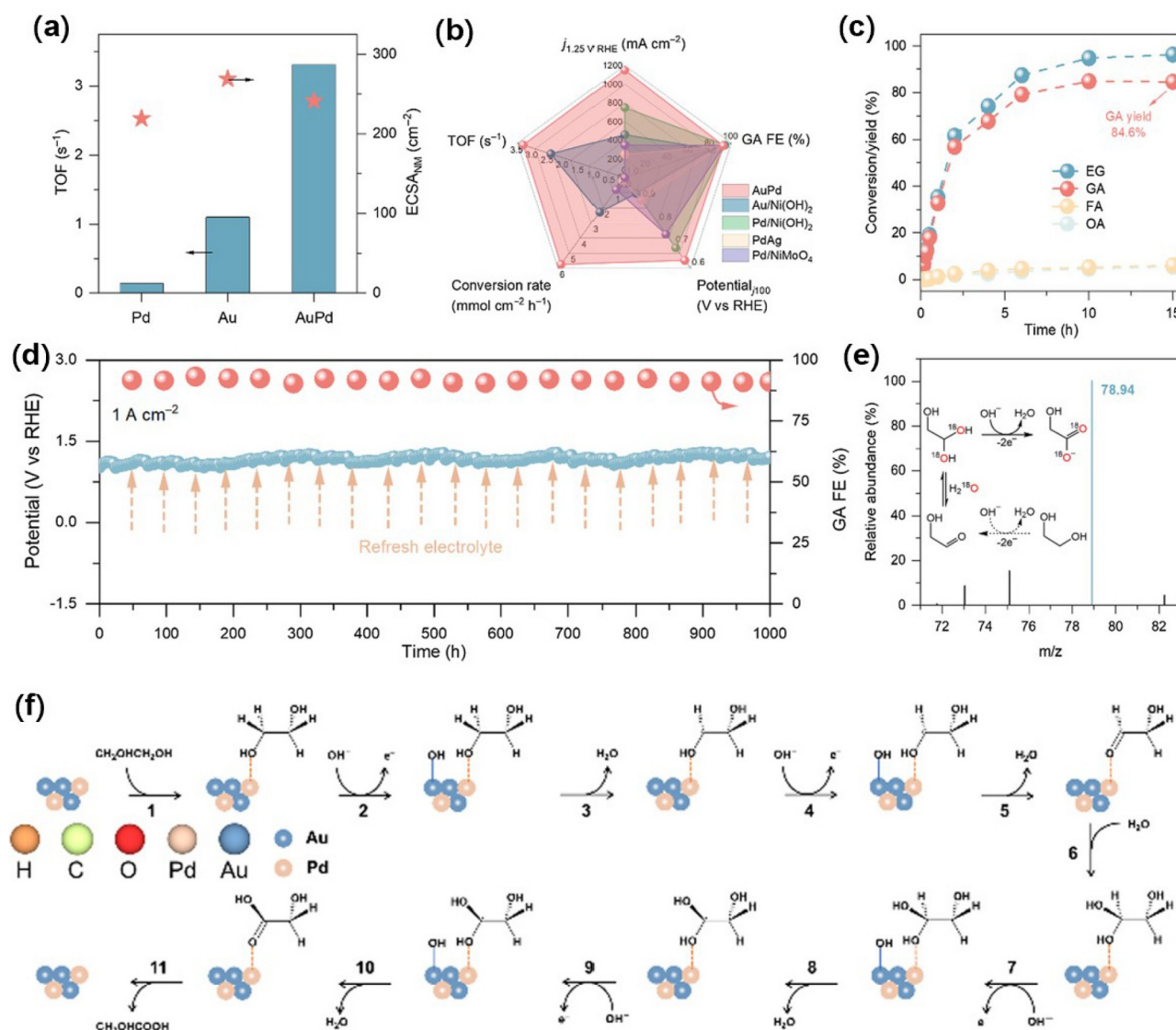


图9 (网络版彩图) AuPd的EG电氧化性能. (a) 不同样品在1.05 V vs. RHE下的电化学活性表面积(ECSA)和转化频率(TOF)值. (b) 电氧化EG与GA的性能对比. (c) 1.25 V vs. RHE下EG在AuPd上氧化的动力学曲线. (d) 1 A cm⁻²下EG在AuPd上氧化的CP曲线和相应的GA FE. (e) 由GD在¹⁸O标记的电解质中得到的GA的负离子模式质谱和EG氧化的反应途径. (f) 在AuPd(111)表面EG氧化生成GA的中间体结构优化^[31]

Figure 9 (Color online) EG electrooxidation performance of AuPd. (a) Electrochemical surface area (ECSA) and turnover frequency (TOF) values over different samples at 1.05 V vs. RHE. (b) The performance comparison of electrooxidation EG to GA in the published works and in this work. (c) Kinetic curves for EG oxidation over AuPd at 1.25 V vs. RHE. (d) CP curves for EG oxidation over AuPd at 1 A cm⁻² and the corresponding GA FE. (e) Mass spectrum of GA using negative ion mode derived from GD in ¹⁸O-labeled electrolyte and the proposed reaction pathway of EG oxidation. (f) Optimized structures of intermediates in EG oxidation reaction to GA over the AuPd(111) surface ^[31].

颗粒表面活性位点不均一的问题. 同时, 通过定制的配位环境, 精准调控反应中间体的吸附行为, 实现催化活性、选择性和稳定性的同步提升. Liu等^[13]通过湿浸渍法合成了一种单位点Pt掺杂的RuO₂复合催化剂(Pt₁/RuO₂). 通过X射线衍射、透射电子显微镜与高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(high-angle annular dark-

field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)等表征方法, 证实了负载的Pt为单分散形式(图12a~d). 该催化剂表现出高质量活性(8.09 A mg⁻¹), 同时保持高GA FE (>95%)与选择性(>95%). 在循环电解模式下, Pt₁/RuO₂可连续运行20个循环, 无明显性能衰减, 展现出良好的稳定性. 电化学

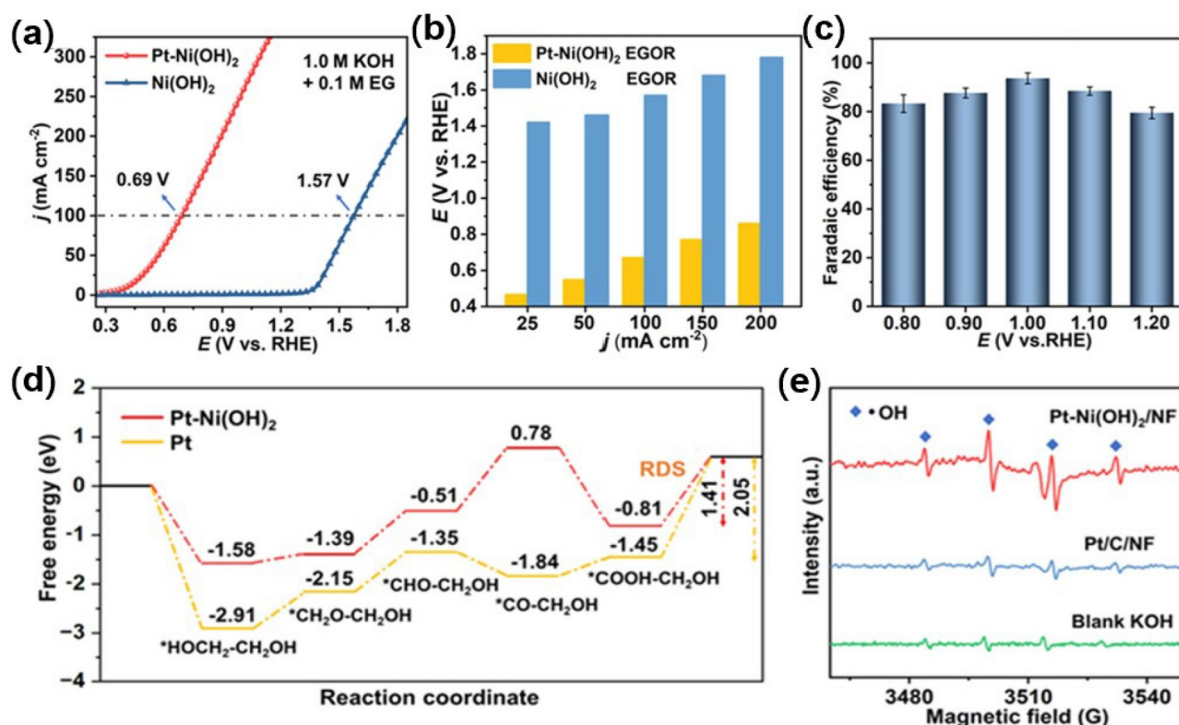


图 10 (网络版彩图) Pt-Ni(OH)₂/NF的EG电氧化性能. (a) 1.0 M KOH和0.1 M EG条件下Pt-Ni(OH)₂/NF和Ni(OH)₂/NF的LSV曲线. (b) 实现EG氧化不同电流密度的电位比较. (c) Pt-Ni(OH)₂/NF上EG氧化在不同电位下的FE. (d) EG氧化对Pt-Ni(OH)₂/NF和Pt的自由能图. (e) DMPO·OH (DMPO: 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物)的电子顺磁共振(EPR)检测

Figure 10 (Color online) EG electrooxidation performance of Pt-Ni(OH)₂/NF. (a) LSV curves of Pt-Ni(OH)₂/NF and Ni(OH)₂/NF in 1.0 M KOH and 0.1 M EG. (b) Comparison of potentials to achieve varied current densities for EG oxidation. (c) Faraday efficiencies of EG oxidation at various potentials on Pt-Ni(OH)₂/NF. (d) Free-energy diagram of EG oxidation on Pt-Ni(OH)₂ and Pt. (e) Electron paramagnetic resonance (EPR) detection of DMPO·OH (DMPO: 5,5-dimethyl-1-pyrroline *N*-oxide).

实验、光谱表征与DFT计算表明, 其优异的EG氧化性能源于单位点Pt与亲氧性RuO₂的协同作用. 原子级分散的Pt位点可确保EG以直立构型吸附, 有效避免C-C键断裂, 减少C1产物的生成(图12e). Ru的引入可增加表面*OH覆盖度, 削弱COCH₂OH/CO中间体在Pt位点上的吸附, 从而协同促进GA的生成动力学. 进一步, 将该催化剂应用于流动电解池, 仅需1.14 V vs. RHE电压即可达到10 A (100 mA cm⁻²)的大电流密度, 而不引入EG时需2.35 V vs. RHE的高电压, 这源于EG氧化优于OER的氧化动力学. 在6 A (60 mA cm⁻²)电流下, 可实现500 h的持续电解, GA最高选择性达95.6%, 产率为4.06 g h⁻¹; 同时H₂的FE超过90%, 产率为2.38 L h⁻¹ (图12f, g). 该体系实现了持续、稳定、高效的GA生产.

2.4 非贵金属催化剂

在EG氧化中, 除贵金属催化剂外, 镍基(Ni)、钴基

(Co)等非贵金属催化剂也受到广泛关注. 然而, 这类催化剂往往需要一个明显的“活化”或“阳极极化”过程, 才能从金属或低价氢氧化物转化为高价活性氧化物. 这个转化电位较高, 且过程较慢, 导致催化剂启动慢, 初始活性低. 更重要的是, 高的阳极电位会直接导致非贵金属催化剂的氧化、溶解和结构坍塌, 从而失活. Ni、Co等催化剂在反应初期均会经历这一活化过程, 易导致结构稳定性下降, 因此开发高效、稳定的非贵金属催化剂具有挑战性.

Lin等^[38]成功将贵金属催化剂的设计策略移植到非贵金属体系, 在亲水碳纸上通过一步共沉积法合成了性能可比贵金属的Co-Ni/CP合金催化剂. 该催化剂在150 mA cm⁻²电流密度下可实现高EG转化率(>85%)与GA选择性(96.3%). 在1.42 V vs. RHE电位下可持续电解24 h, 最终FE超过90%, 性能甚至媲美部分贵金属催化剂. 拉曼光谱与DFT计算表明, Ni的引入调节了Co周围的电子云密度分布, 使高价态Co以活性CoOOH形

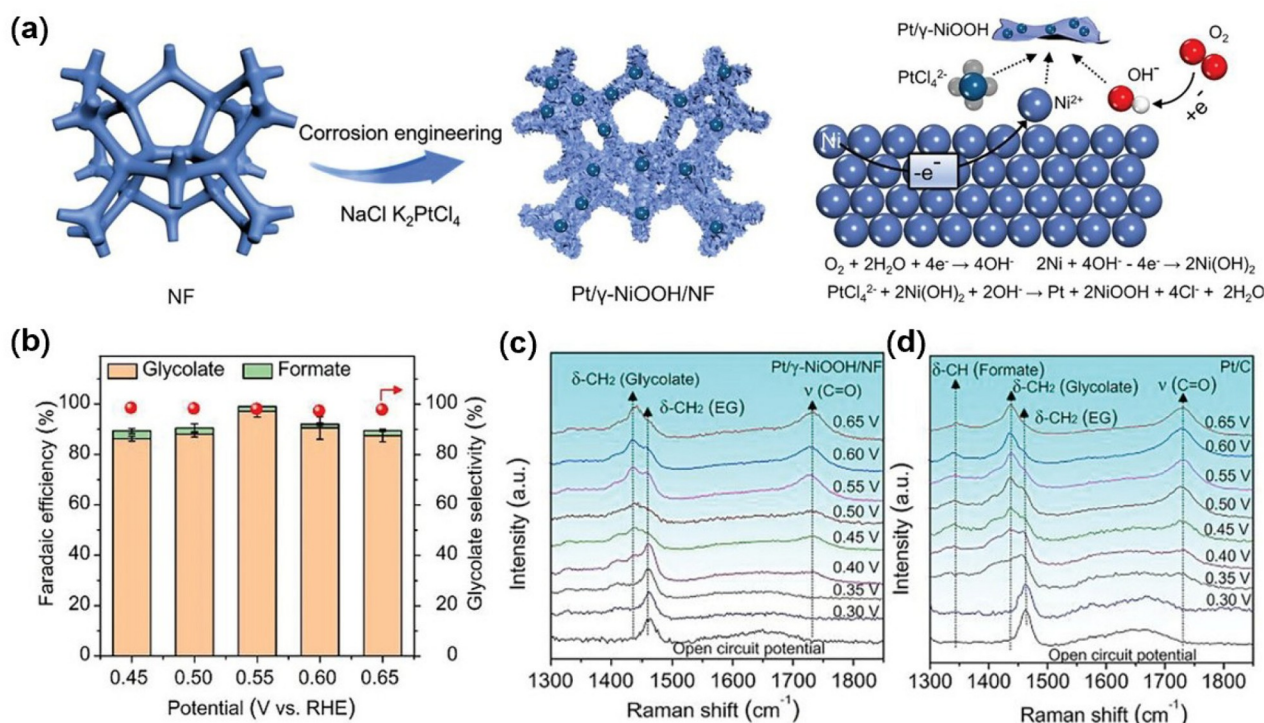


图 11 (网络版彩图) Pt/γ-NiOOH/NF的合成和EG电氧化性能. (a) 制备Pt/γ-NiOOH/NF示意图. (b) 在0.45~0.65 V vs. RHE的电位范围内, Pt/γ-NiOOH/NF (0.9 wt% Pt)对乙醇酸盐的FE和选择性. (c, d) Pt/γ-NiOOH/NF和Pt/c上EG氧化的原位拉曼光谱^[9]
Figure 11 (Color online) Catalysis synthesis and EG electrooxidation performance of Pt/γ-NiOOH/NF. (a) Schematic illustration of Pt/γ-NiOOH/NF preparation using corrosion engineering. (b) Faradaic efficiencies and selectivity to glycolate on Pt/γ-NiOOH/NF (0.9 wt% Pt) across a wide potential range from 0.45 to 0.65 V vs. RHE. (c, d) *In situ* Raman spectroscopy for EG oxidation over Pt/γ-NiOOH/NF and Pt/C [9].

式存在; 同时亲氧的Ni位点促进了EG吸附, 增强关键中间体(CH₂OH-CO)的生成, 降低GA生成能垒(CH₂OH-CO→CH₂OH-COOH), 从而加速EG氧化反应并提高GA的选择性(图13a, b).

Yue等[37]借鉴了多种调控方法, 设计合成了双单原子催化剂, 其结合了单原子催化剂中原子利用率高的优势和合金催化剂多元金属协同的特点. 在原子尺度构建邻近的异核金属活性中心(如Ni₁-Fe₁), 实现了类似合金的电子协同与功能互补, 同时保持了单原子位点的高选择性与高活性, 为非贵金属催化剂的设计提供了新思路. 通过高温热解含氮分子筛咪唑酸骨架衍生物, 将Fe与Ni活性位点分别锚定于无定形氮掺杂碳载体上, 形成Ni-N₄与Fe-N₄位点, 成功合成了双单原子催化剂(Ni₁-Fe₁-N-C DSACs), 并用于EG转化为GA. HAADF-STEM表征显示, Fe与Ni均以单原子形式存在(图13c~e). 该催化剂可实现800 mA cm⁻²的电流密度, 同时保持高GA FE (96.1%)与选择性(>90%). 实验与DFT计算结果表明, Ni、Fe双单原子之间的协同作用

是实现高氧化活性、选择性与稳定性的关键. 亲氧的Ni原子可有效氧化氢氧根(OH⁻)并生成*OH、促进电荷转移至Fe单原子位点、调控Fe位点的d带中心, 由此显著提升EG氧化反应的选择性与反应性. 原子位点确保了EG的特定吸附构型, 避免了C-C键断裂(图13f). 为验证其应用潜力, 我们将体系拓展至膜电极电解池, Ni₁-Fe₁-N-C DSACs在100 mA cm⁻²电流密度下可稳定运行100 h, GA产率达61.18 mmol L⁻¹ h⁻¹, 且反应效率未显著降低(图13g). 随后, 电解质经脱色、再结晶与酸化等分离纯化步骤, 获得高纯度GA产物. 最终, 从100 g PET原料中获得82.3 g TPA (收率95.1%)、28.4 g GA (收率71.5%)与20.4 L H₂ (FE 97%), 凸显了该技术的实际应用潜力.

尽管目前非贵金属应用于EG氧化体系的研究仍然较少, 但已有的工作表明, 其催化性能可以媲美贵金属. 因此, 进一步提升非贵金属的催化活性, 对于环境保护、成本控制和工业应用方面具有重要的现实意义.

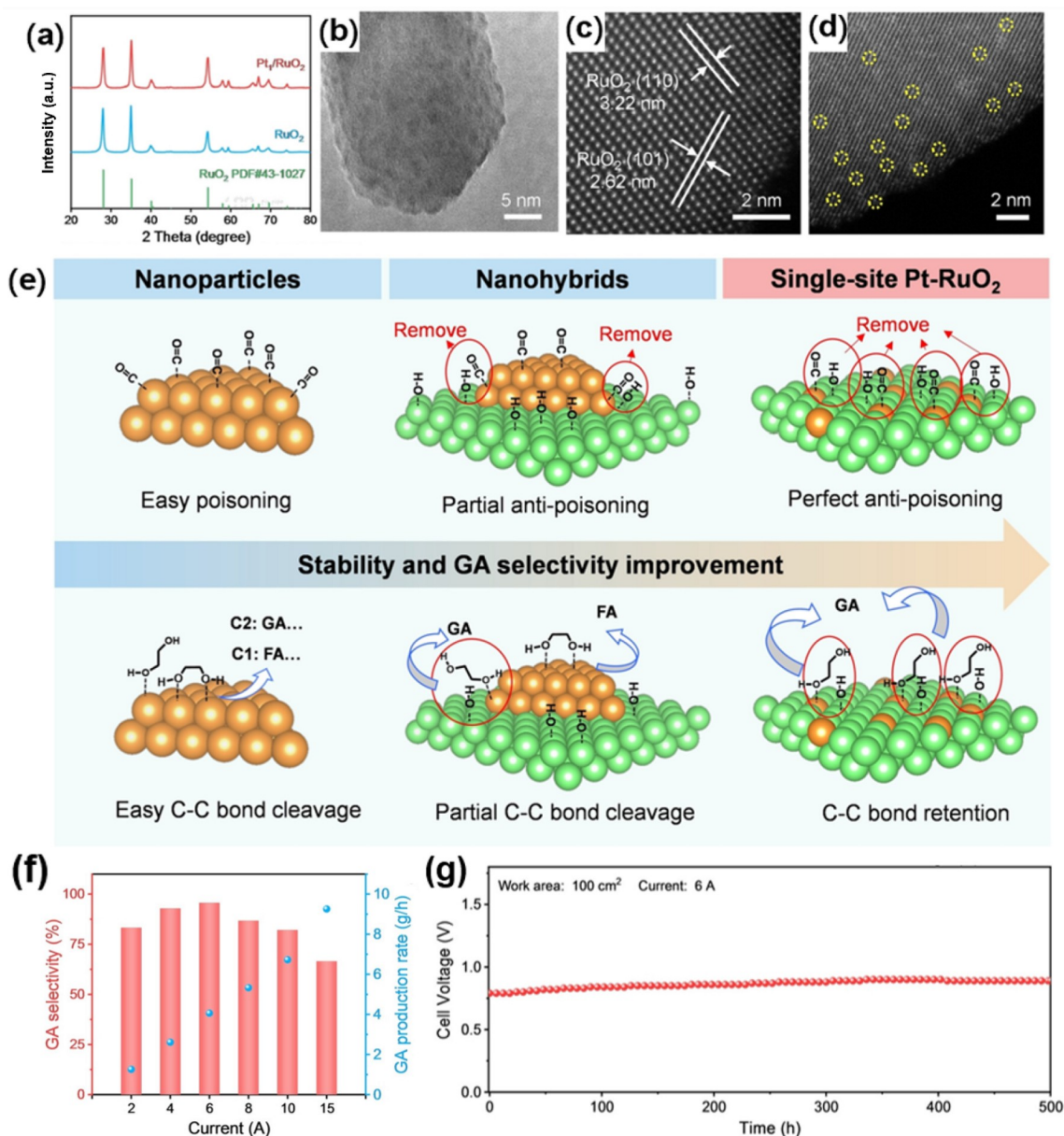


图 12 (网络版彩图) Pt₁/RuO₂的催化剂表征和EG电氧化性能. (a) Pt₁/RuO₂的XRD谱图和 (b) TEM图. (c, d) 原子分辨率HAADF-STEM图像, 其中黄色圆圈突出显示单分散的Pt原子. (e) RuO₂催化剂上纳米颗粒、纳米杂化体和单位点Pt上EG-GA转化过程的比较. 用于生产谷氨酸的双电极流电解槽: (f) 在不同电流密度下(反应时间: 5 h) Pt₁/RuO₂电极上谷氨酸选择性和产率的比较; (g) 流动电解槽的稳定性测试^[13]

Figure 12 (Color online) Catalyst characterizations and EG electrooxidation performance of Pt₁/RuO₂. (a) XRD patterns of Pt₁/RuO₂ and (b) TEM image. (c, d) Atomic resolution HAADF-STEM images, where yellow circles highlight monodisperse Pt atoms. (e) Comparison of EG-to-GA conversion process on nanoparticles, nanohybrids and single-site Pt on RuO₂ catalyst. Two-electrode flow electrolyzer for GA production: (f) comparison of GA selectivity and yield rate over Pt₁/RuO₂ at varied current densities (reaction time: 5 h); (g) stability test in flow electrolyzer ^[13].

3 金属失活机制研究

在之前的研究中, 限制EG氧化反应稳定性的关键因素是金属催化中心在施加电位一段时间之后的失

活, 这在电化学测试中表现为电流密度的持续衰减或者槽压的持续升高, 在催化结果中表现为GA的生产速率和选择性下降. 这种现象在贵金属催化剂中普遍存在, 在长期运行过程中尤其严重. 想要实现高稳定性,

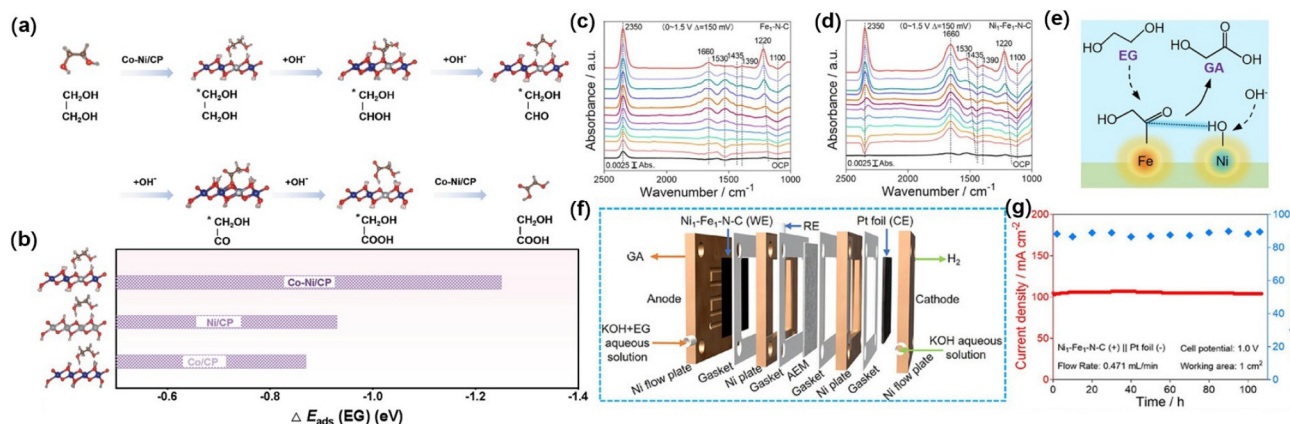


图 13 (网络版彩图) Co-Ni/CP的EG电氧化机理和性能。(a) 催化反应过程示意图。首先, EG被吸附在催化剂表面, 然后氧化成CH₂OH-CO*, 最终与OH⁻结合形成GA。(b) 比较不同催化剂对EG的吸附能, 发现双金属催化剂Co-Ni/CP对EG的吸附能力最强。(c, d) 原位电化学FTIR光谱。(e) Ni₁-Fe₁-N-C DSACs上EG氧化的示意图。(f) PET电催化重整用MEA流动电解槽示意图。(g) PET电催化重整用Ni₁-Fe₁-N-C DSACs (+)/Pt箔(-)的CP曲线和FEs^[37]

Figure 13 (Color online) EG electrooxidation mechanism and performance of Co-Ni/CP. (a) Schematic diagram of the reaction process. First, the EG is adsorbed onto the catalyst surface, and then oxidize to the CH₂OH-CO*, which ultimately bonds with OH⁻ to form GA. (b) Comparison of the adsorption energy of EG on different catalysts, demonstrating the bimetallic catalyst Co-Ni/CP exhibits the strongest adsorption toward EG. (c, d) *In situ* electrochemical FTIR spectra. (e) Schematic illustration of the EG oxidation over Ni₁-Fe₁-N-C DSACs. (f) Schematic photograph of the MEA flow electrolyzer for PET electrocatalytic reforming. (g) CP curve and FEs of Ni₁-Fe₁-N-C DSACs (+)/Pt foil (-) for PET electro-reforming^[37].

阐明金属失活机制至关重要。由于目前大部分实现EG电催化生成GA的研究集中于Pd和Au两种金属, 因此本文仅针对这两种金属进行讨论。

对于Pd和Au基催化剂, 目前提出了两种可能的失活机制: 一种为吸附中间体或产物占据活性位点, 导致催化剂表面中毒; 另一种为金属表面形成氧化物, 导致催化剂失活。

Zhao等^[43]发现, Pd催化剂在EG氧化中存在明显的电流衰减现象(图14a, e)。为探究失活机制, 他们首先通过电感耦合等离子体原子发射光谱, 排除了Pd催化剂脱落或溶解的可能性。随后, 因具有表面增强拉曼散射特性和较高的EG氧化活性, 采用离子溅射方式制备了Au/Ti催化剂并进行原位拉曼测量。结果显示, 未观察到归属于CO_{ad}的振动峰(约2000 cm⁻¹), 表明醇氧化过程中的活性衰减并非由CO中毒引起。在恒电位条件下, 观察到位于730 cm⁻¹的振动峰(归属于Au-OH)^[44], 该峰在引入EG前后均存在; 当施加+1.43 V vs. RHE恒定电位时, 随时间延长, EG氧化的电流密度衰减, Au-OH振动峰逐渐减弱。同时, 在570 cm⁻¹处出现新峰, 结合循环伏安结果, 将该峰归属于Au表面氧化物AuO_x的形成过程(图14c)^[44,45]。通过X射线吸收近边结构光谱(X-ray absorption near-edge structure spectrum, XANES)与扩展X射线吸收精细结构光谱(extended X-

ray absorption fine structure spectrum, EXAFS)测量(图14b, d), 发现Au L₃边缘的白线强度在+1.33 V vs. RHE时高于+0.43 V vs. RHE, 表明Au表面在EG氧化过程中被氧化。扩展X射线吸收精细结构光谱结果同样证实了Pd表面在反应过程中发生氧化。然而, 生成的PdO_x与AuO_x的具体结构尚不明确。结合多种表征结果, 他们推测了恒电位EG氧化过程中Au催化剂可能的失活机制(图14f)。开始电解时, 未氧化的Au表面对OH与EG的吸附有利; 随着电解时间延长, Au表面被部分氧化, 导致电流衰减和EG氧化活性下降; 一旦金属表面被完全氧化, 催化剂失活。Au表面被完全氧化后, 失活的原因可归纳为以下几点: (1) 表面难以吸附并活化EG; (2) 界面电荷传递电阻(R_{ct})增加, 对EG氧化不利; (3) 氧化层的形成削弱了催化剂氧化水或OH⁻的能力, 因此在EG氧化中不能产生去除反应中间体所需的关键吸附物种OH_{ads}, 抑制了EG氧化。同时, 他们观察到在电极保持开路状态一段时间后, 催化剂的活性可再生, 伴随着电荷传递电阻的降低, 以及金属氧化物拉曼峰的消失。推测可能的原因为: (1) 根据Pd的电位-pH图, 在pH 14、开路电位(约0.2 V vs. RHE)时, Pd的氧化物与氢氧化物并非热力学稳定相, 会自发转变为热力学稳定的金属相; (2) 开路电位时, EG充当还原剂, 可加速Au氧化物还原再生Au的过程^[46]。这也解释

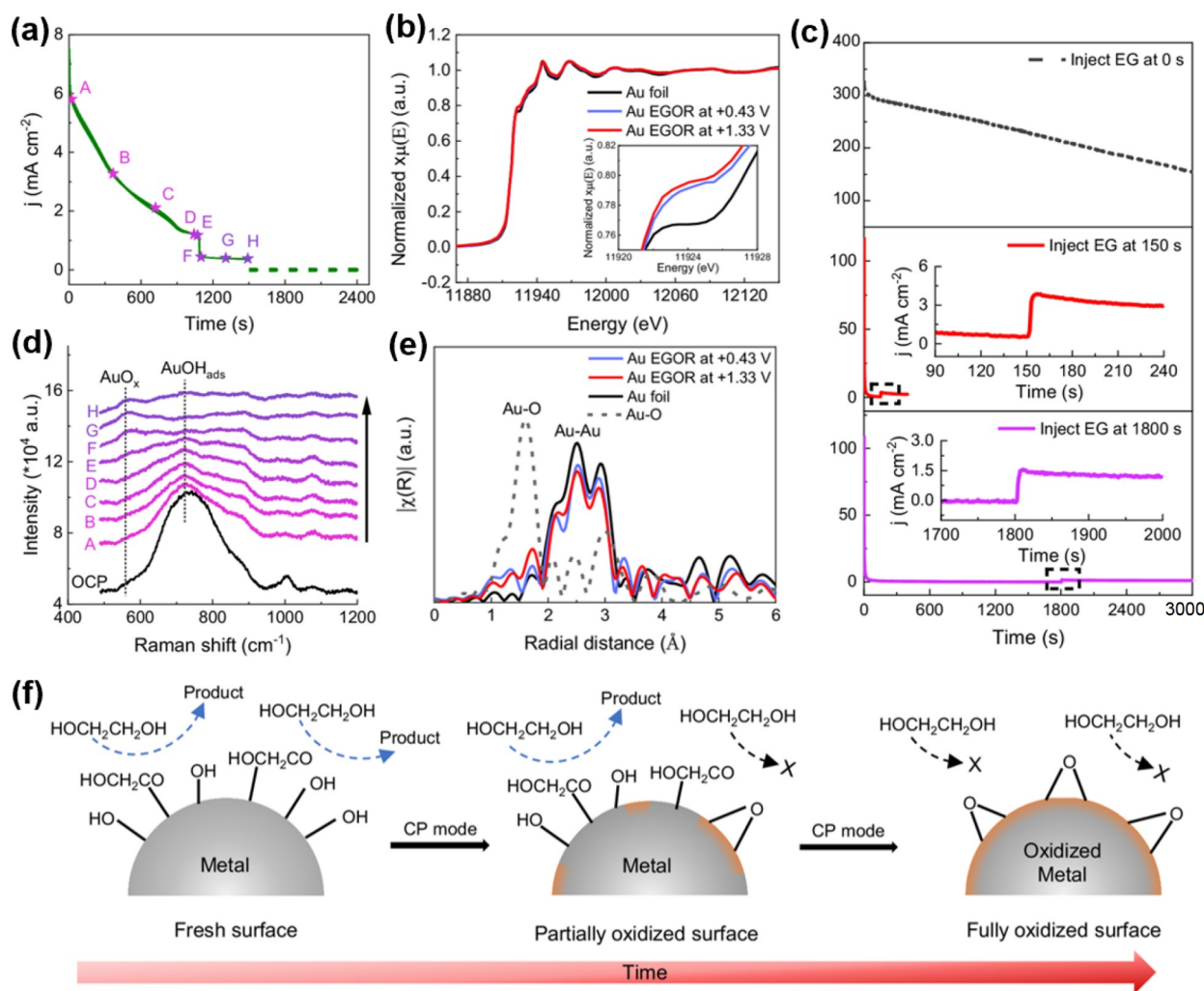


图 14 (网络版彩图)金属催化剂失活机制研究. (a) 使用Au/Ti电极原位拉曼光谱收集时,在+1.43 V vs. RHE下测量的EG氧化电流密度(j)随时间的变化(绿色实线). (b) 在+0.43 V vs. RHE和+1.33 V vs. RHE电位下采集的Au/Ti电极的Au L3边XANES光谱,并与参考样品(金氧化物和金金属)进行对比. (c) 不同时间注入EG时测得的GOR电流密度随时间变化: 0 s (黑色虚线)、150 s (红色实线)和1800 s (紫色实线). 将Pd/NF-10样品先在纯1 M KOH溶液中施加+1.23 V的偏压,随后在不同时间点快速注入EG并在剧烈搅拌下使其达到0.3 M的浓度. 插图显示了EG注入瞬间电流变化的细节. (d) (a)中*I-t*测量过程中不同时间采集的原位拉曼光谱. (e) 在+0.43 V vs. RHE和+1.33 V vs. RHE采集的Au/Ti电极与参考样品(氧化金和Au金属)相比的EXAFS光谱. (f) CP电解过程中贵金属(M=Pd, Pt, Au)催化剂上EG氧化失活示意图^[43].

Figure 14 (Color online) Catalyst deactivation mechanism studies of metal catalyst. (a) EG oxidation current density (j) over time (green solid line) measured at +1.43 V vs. RHE during *in situ* Raman spectrum collection using an Au/Ti electrode. (b) The Au L3-edge XANES spectra of an Au/Ti electrode collected at +0.43 V vs. RHE and +1.33 V vs. RHE, compared with reference samples (gold oxide and Au metal). (c) GOR current density over time measured with EG injection at different time: 0 s (black dashed line), 150 s (red solid line), and 1800 s (purple solid line). A sample of Pd/NF-10 was initially biased at +1.23 V in a pure 1 M KOH solution, and EG was then quickly injected under vigorous stirring at different time to achieve a concentration of 0.3 M. Insets show the details of the current change upon EG injection. (d) The Au L3-edge XANES spectra and (e) EXAFS spectra of an Au/Ti electrode collected at +0.43 V vs. RHE and +1.33 V vs. RHE, compared with reference samples (gold oxide and Au metal). (f) Schematic illustration of the EG oxidation deactivation over noble metal (M=Pd, Pt, Au) catalyst during CP electrolysis ^[43].

了脉冲电解模式能够有效缓解金属失活的原因.

Han等^[20]在研究LM-PdCu催化EG氧化的工作中,提出了不同的失活机制.该催化剂在恒电位电解模式

下存在明显失活,在脉冲电解模式下可有效缓解失活(图15a).在催化剂的循环伏安曲线中,加入EG后OH的吸附与脱附峰消失,推测暴露的活性位点被C-O/

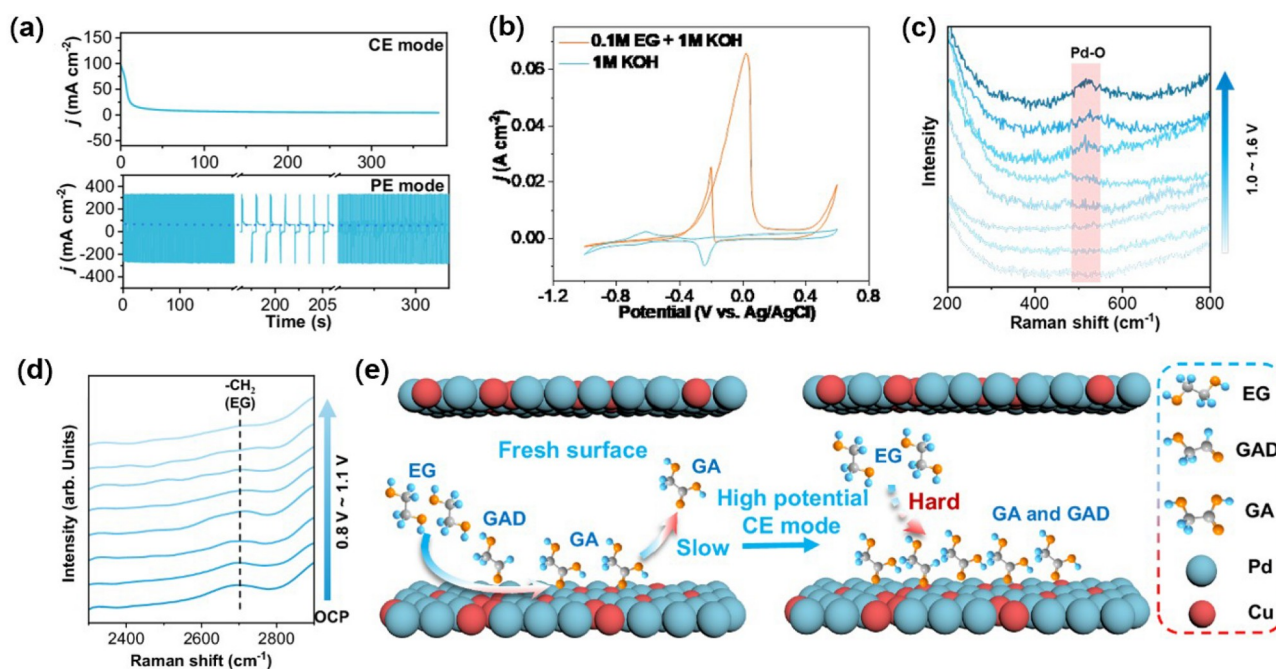


图 15 (网络版彩图) LM-PdCu催化剂失活机制研究. (a) CE和PE模式下的时序电流曲线. (b) 扫描速率为 5.0 mV s^{-1} 时, 在KOH和EG溶液中第二圈的CV曲线. (c) 在 $200\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 低波数区域收集的原位拉曼光谱. (d) 在不同电位下收集的LM-PdCu上的原位拉曼光谱(拉曼信号在测试开始时200 s采集). (e) 在CE模式下由PET升级回收电合成GA的示意图^[20]

Figure 15 (Color online) Catalyst deactivation mechanism studies of LM-PdCu catalyst. (a) Chronoamperometric curves in CE and PE modes. (b) CV curves for the second lap in KOH and EG solutions at a scan rate of 5.0 mV s^{-1} . (c) *In situ* Raman spectra collected in the low-wavelength regions from 200 to 800 cm^{-1} . (d) *In situ* Raman spectra over LM-PdCu collected at different potentials (Raman signals were acquired at the beginning of the test at 200 s). (e) A schematic illustration for GA electrosynthesis from PET upcycling at CE mode ^[20].

C-H中间体占据(图15b). 为验证该假设, 他们在不同电位下对LM-PdCu进行了原位拉曼光谱分析. 随着电位升高, 200 s后EG的吸附信号减弱, 在 $>1.3 \text{ V vs. RHE}$ 时 522 cm^{-1} 处的Pd-O信号逐渐明显^[47]. 以上结果说明, Pd的氧化发生高于反应电位(图15c), 推测Pd表面氧化层的形成并非催化剂失活的主要原因. 与此同时, 随电位升高, 2700 cm^{-1} 处EG的特征峰明显减弱(图15d)^[48], 表明更多活性位点被氧化中间体或产物占据, 导致催化剂表面无法吸附EG. 不同测试时间的开路电位测试也显示, 恒电位模式下EG的吸附能力迅速下降. 因此, 他们认为在新鲜催化剂表面, EG可逐渐电氧化为GA, 但由于金属位点严重中毒, GA或其他中间体(如乙醛酸)脱附减缓; 随着反应进行, 反应中间体与产物占据大部分活性位点, 阻碍EG进一步吸附, 从而导致恒电位模式下EGOR失活(图15e).

综上所述, 目前提出的贵金属催化剂失活机制主要包括表面中毒与表面氧化两种, 二者并非互斥关系, 且针对不同金属, 失活的主要因素有所不同.

4 EG氧化反应路径和机理研究

EG氧化反应是一个连续的多步去质子过程, 涉及多种反应中间体与产物的生成. 中间体的形成与转化直接影响产物选择性, 因此采用特定表征手段捕捉反应中间体, 是研究催化机理的主要方法. 研究人员利用原位傅里叶变换红外光谱、原位电化学衰减全反射表面增强红外吸收光谱与表面增强拉曼散射等技术, 对反应过程中的中间体进行实时监测与表征, 为反应路径研究提供了关键证据. 由于EG电催化制备GA的研究主要集中于贵金属催化剂, 本节主要针对该类催化剂的反应路径进行讨论.

对于Pd基催化剂, Liu等^[18]采用准原位电子顺磁共振实验, 以5,5-二甲基-1-吡咯啉N-氧化物(DMPO)为捕获剂, 鉴定 $\cdot\text{OH}$ 及可能的中间体(图16a, b). 当施加正电位时, 电解质中检测到DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加合物的特征四重峰, 表明 OH^- 可被氧化为 $\cdot\text{OH}$ 自由基. 加入EG后, DMPO- $\cdot\text{OH}$ 信号迅速减弱, 同时出现烷氧基自由基与

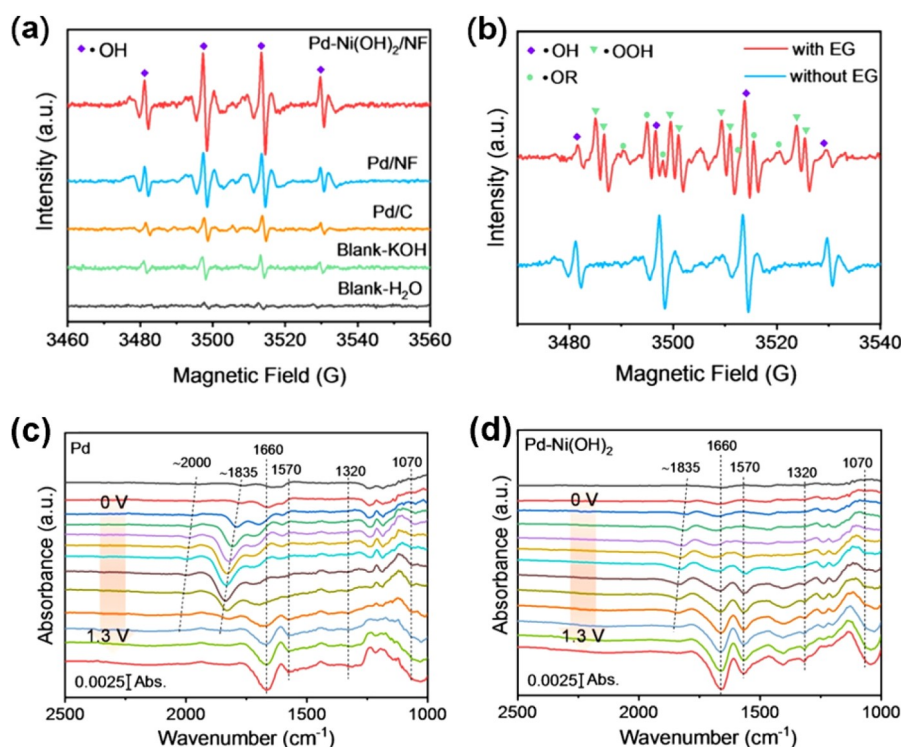


图 16 (网络版彩图) Pd基催化剂的反应机理研究. (a, b) 使用DMPO作为捕集剂的电解质的EPR光谱: (a) OER和(b) EG氧化. (c, d) 从NF基底刮取的(c) Pd和(d) Pd-Ni(OH)₂的原位电化学FTIR光谱^[18]
 Figure 16 (Color online) Reaction mechanism studies of Pd catalyst. (a, b) EPR spectra from the electrolyte using DMPO as a trapping agent: (a) OER and (b) EG oxidation. (c, d) *In situ* electrochemical FTIR spectra of (c) Pd and (d) Pd-Ni(OH)₂ scraped from the NF substrate^[18].

羟基自由基的信号, 说明 $\cdot\text{OH}$ 或 $\cdot\text{OOH}$ 直接参与了EG的O-H键的断裂过程, $\cdot\text{OOH}$ 可能源于 $\cdot\text{OH}$ 的进一步氧化^[49-51]. 该结果证实 $\cdot\text{OH}$ 是EG氧化反应的活性物种.

为探索中间产物的具体结构并阐明反应机理, 他们对Pd/C和Pd-Ni(OH)₂进行了电化学原位傅里叶变换红外光谱测量. 在Pd-Ni(OH)₂与Pd/C上分别观察到1660、1320与1570 cm⁻¹处的振动峰, 分别归属于2-羟基乙酰基($\cdot\text{OC}-\text{CH}_2\text{OH}$)中间体与GA^[52-54]. 以上结果表明, $\cdot\text{OH}$ 可快速将 $\cdot\text{OC}-\text{CH}_2\text{OH}$ 中间体转化为目标产物GA, 避免在Pd-Ni(OH)₂上发生C-C键断裂并生成CO (图16c, d).

基于以上分析, 他们提出在Pd-Ni(OH)₂上EG制备GA的可能氧化路径为: $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}^* \rightarrow \text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{HOCH}_2-\text{CHO}^* \rightarrow \text{HOCH}_2-\text{CO}^* \rightarrow \text{HOCH}_2-\text{COOH}^* \rightarrow \text{HOCH}_2-\text{COOH}(\text{GA})$.

对于Au基催化剂, Hua等^[55]采用原位电化学红外吸收光谱与原位电化学衰减全反射表面增强红外吸收

光谱(attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption, ATR-SEIRA), 表征了Au圆盘电极表面EG氧化反应过程中的吸附中间体与界面高浓度物种(图17). 在低电位范围(<0.8 V vs. RHE), 1043、1087、1335 与1462 cm⁻¹处的峰归属于EG在Au表面的吸附. 1615 cm⁻¹处的峰归属于 $\cdot\text{OC}-\text{CH}_2\text{OH}$ 的C=O伸缩振动, 这表明表面吸附的EG最初被氧化为 $\cdot\text{OC}-\text{CH}_2\text{OH}$. 在1618 cm⁻¹处观察到更明显的 $\cdot\text{OC}-\text{CH}_2\text{OH}$ 特征峰, 其强度随电位升高逐渐降低, 并在EG氧化反应起始电位(0.8 V vs. RHE)后消失. 这些结果表明, $\cdot\text{OC}-\text{CH}_2\text{OH}$ 是该催化剂上EG氧化反应的关键中间体之一. 当电位高于0.8 V vs. RHE时, $\cdot\text{OC}-\text{CH}_2\text{OH}$ 被氧化为乙醇酸盐, 出现1580、1410、1329、1241与1076 cm⁻¹的特征峰. 当电位接近1.1 V vs. RHE时, 出现1382与1350 cm⁻¹的特征峰, 归属于C-H弯曲振动与O-C-O对称伸缩振动, 表明甲酸盐生成. 此外, 在高电位范围(≥ 1.3 V vs. RHE), 可检测到2341 cm⁻¹处的CO₂特征峰, 表明CO₂也是C1产物之一. 原位红外吸收光谱与衰减全反射表

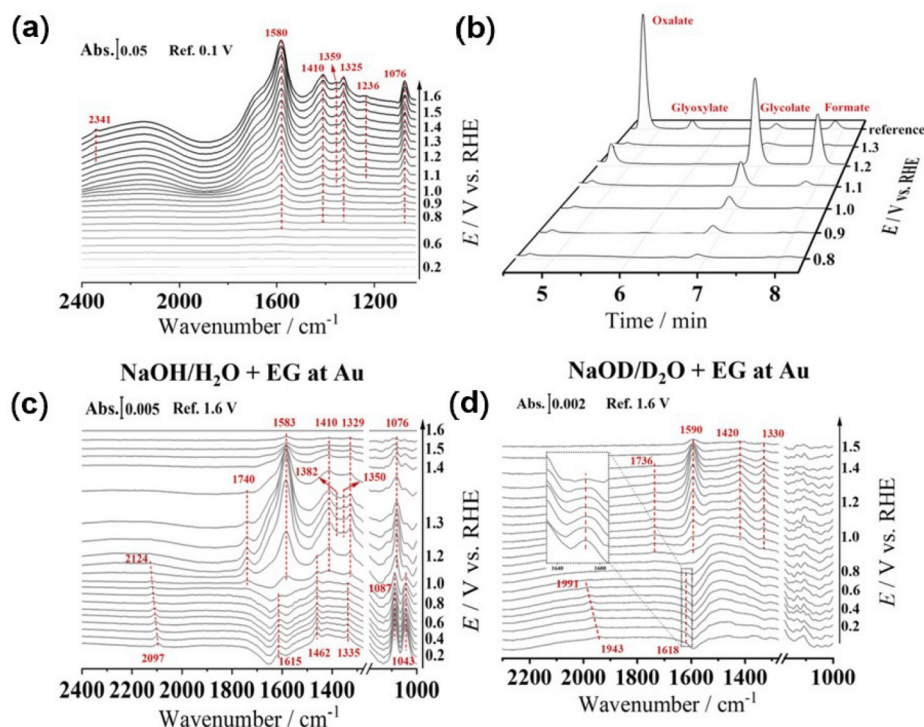


图 17 (网络版彩图) Au基催化剂的反应机理研究. (a) 在1 M NaOH + 1 M EG溶液中, Au电极上收集的原位红外吸收光谱 (IRAS). (b) 在1 M NaOH + 1 M EG溶液中EG氧化期间, Au电极上反应残留物样品的高效液相色谱(HPLC)图谱. (c) 0.1 M NaOH含1 M EG溶液和 (d) 0.1 M NaOD/D₂O + 1 M EG溶液中Au表面的原位ATR-SEIRA光谱^[55]

Figure 17 (Color online) Reaction mechanism studies of Au catalyst. (a) *In situ* infrared absorption spectrum (IRAS) spectra collected on Au electrodes in 1 M NaOH + 1 M EG solution. (b) High-performance liquid chromatography (HPLC) profiles of the samples taken from the reaction residual on Au electrodes during the EG oxidation in 1 M NaOH + 1 M EG solution. *In situ* ATR-SEIRA spectra taken on the Au surface in (c) 0.1 M NaOH containing 1 M EG solution and (d) 0.1 M NaOD/D₂O + 1 M EG solution ^[55].

面增强红外吸收光谱结果表明, 甲酸盐与乙醇酸盐是Au催化剂上EG氧化反应的主要产物. 高效液相色谱结果进一步显示, 草酸盐也是Au催化剂上EG氧化反应的C2产物之一.

对于Pt基催化剂, Yang等^[56]利用原位电化学红外吸收光谱监测反应过程(图18a~d), 并观察到1576、1411、1361、1326 与1233 cm⁻¹处归属于GA的特征峰, 表明乙醇酸盐是Pt基电极上EG氧化反应的主要产物. 同时, 检测到甲酸盐(1580、1380与1350 cm⁻¹)与草酸盐(1580与1307 cm⁻¹)以及CO₂的生成. 基于以上结果, 他们提出了Pt基电极上的EG氧化反应路径(图18e): EG首先在表面吸附生成乙二醛或乙醇醛中间体; 随后, 大部分中间体被电化学氧化为GA; 少量GA被过度氧化为草酸, 而草酸难以发生进一步氧化并生成甲酸、CO₂等C1产物. 甲酸类产物可能来源于EG的直接C-C键断裂与后续氧化, CO₂则主要来源于EG或GA形成

的CO_{ad}/COH_x物种及其中间体的进一步氧化.

综上所述, EG氧化过程普遍被认为遵循连续的脱氢-亲核氧化机制, 整体上均涉及连续的多步脱质子过程. 在反应起始阶段, 吸附于金属位点(如Pd、Au等)上的乙二醇分子经历逐步的C-H键活化, 首先脱去α-碳上的氢, 生成羟基乙醛(*OC-CH₂OH)作为首个关键中间体. 在低电位下, 贵金属催化剂(Pd、Au、Pt)活化水, 生成活性*OH并亲核进攻*CO-CH₂OH, 进而生成GA; 在高电位下, *CO-CH₂OH可能发生C-C键断裂, 生成C1产物.

尽管电催化乙二醇(EG)氧化生成乙醇酸(GA)的整体反应具有相似的连续脱氢和亲核步骤, 但基于Pd、Au、Pt三种不同金属中心的催化体系, 其反应路径在关键步骤的能垒、关键中间体以及选择性上存在差异.

对于Pd基催化体系, 其反应路径的特征在于关键

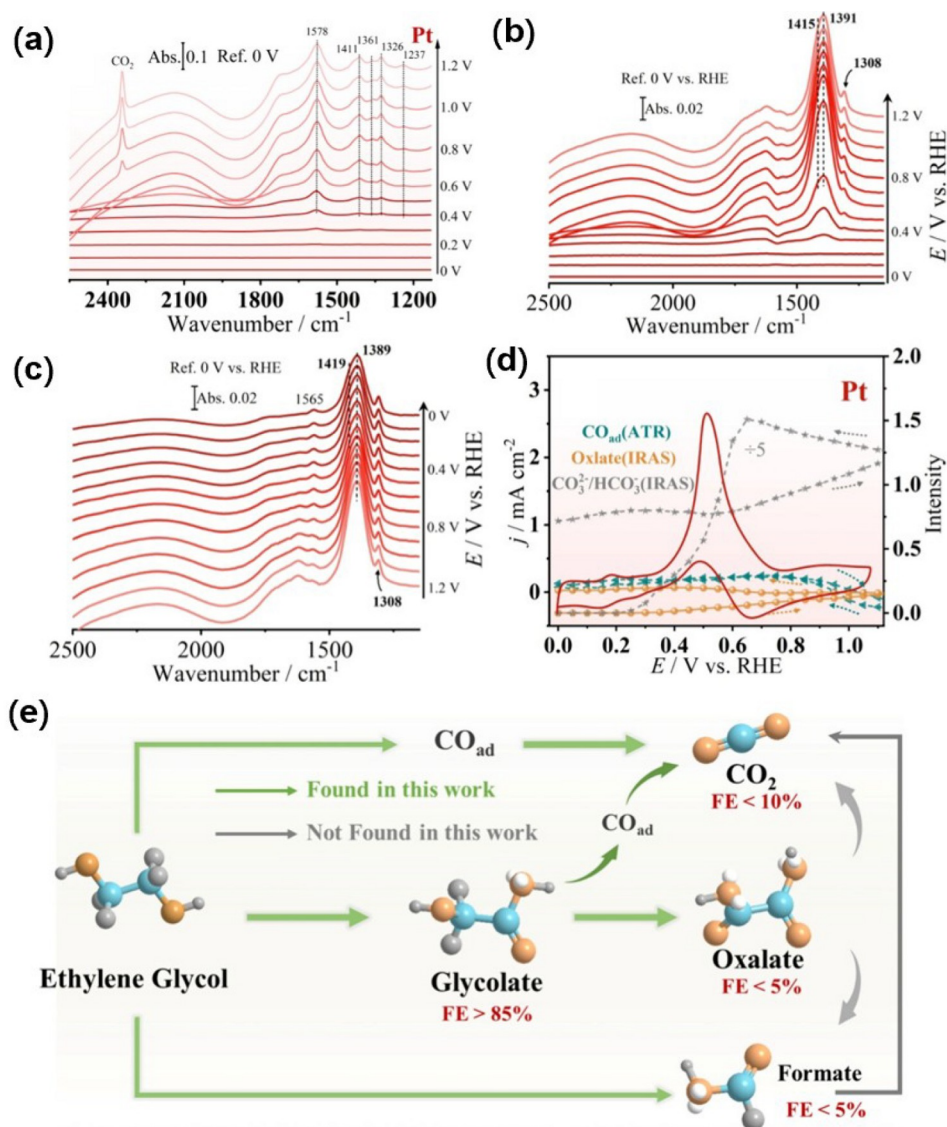


图 18 (网络版彩图) Pt 基催化剂的反应机理研究. (a) 在 1 M NaOH 和 1 M EG 溶液中, Pt 电极在 2 mV s^{-1} 下的原位电化学红外光谱. (b, c) 乙醇酸盐在 Pt 上氧化的原位电化学红外光谱. (d) 乙醇酸盐氧化产物在 Pt 上的电位依赖谱带强度变化. (e) Pt 基电极上 EG 氧化过程的反应途径^[56]

Figure 18 (Color online) Reaction mechanism studies of Pt catalyst. (a) *In situ* electrochemical IRAS on the Pt electrode in 1 M NaOH and 1 M EG solution at 2 mV s^{-1} . (b, c) *In situ* electrochemical IRAS of glycolate oxidation on the Pt. (d) The potential-dependent band intensity variation of glycolate oxidation products on Pt. (e) Reaction pathway of the EG oxidation process on Pt-group electrodes^[56].

中间体 $^*\text{OC}-\text{CH}_2\text{OH}$ 在金属表面具有较强吸附. 这会导致存在竞争反应: 目标路径是由表面活性氧物种 ($^*\text{OH}$) 亲核进攻该中间体, 生成 GA; 竞争路径则是该中间体进一步脱氢生成乙二醛, 诱发 C-C 键断裂, 从而产生 FA、 CO_2 等副产物. 因此, 该体系的反应选择性高度依赖于 $^*\text{OH}$ 的生成速率与对脱氢步骤的抑制程度.

对于 Au 基催化体系, 其反应路径较为单一. 主要

反应路径是吸附的 EG 经初步脱氢后, 中间体迅速与 Au 表面原位生成的 $^*\text{OH}$ 结合, 转化为 GA. 这一机制使得 C-C 键断裂的能垒相对较高, 副反应较少. 其主要限制在于, 当电位升高至一定程度后, Au 表面容易发生过氧化, 从而可能导致路径转变.

Pt 基催化体系中, Pt 表面极强的脱氢能力使得 EG 及其反应中间体极易发生连续脱氢过程, 促使发生

C–C键断裂, 并氧化生成CI产物. 因此, 在单纯的Pt催化剂上, GA的选择性较差.

5 总结与展望

电催化技术为处理PET废弃物提供了一种绿色、可持续的回收方法. 本文系统地讨论了几类典型金属催化剂用于EG电氧化的研究进展, 详细介绍了调控反应选择性与催化活性的策略, 阐述了Pd和Au等催化剂的失活机制, 并深入分析了反应路径与机理. 当前, 在电催化EG选择性氧化制备GA的基础研究方面, 围绕催化剂合成和反应机理研究等方面取得了显著进展. 然而, 面向实际应用, 如何实现大电流密度、高选择性和长期稳定性面临挑战.

本文提出以下几方面值得持续研究和思考.

(1) 解决催化剂的失活: 目前, 催化剂失活导致无法维持长期稳定性, 尤其在大电流密度下. 深入研究不同金属催化剂的失活机制, 并通过界面工程、合金化或电子结构调控等策略解决稳定性问题, 是实现EG电氧化反应实际应用的关键.

(2) 探索非贵金属催化剂: 当前EG选择性氧化所

用催化剂主要采用贵金属材料, 但其成本高、储量有限, 而非贵金属催化剂(如Fe、Co、Ni等)对EG氧化程度控制难, 易发生C–C键断裂. 发展具有EG选择性氧化能力的非贵金属催化剂, 有望降低成本, 推动EG氧化反应的应用.

(3) 开发酸性或近中性条件下的催化剂: 目前EG电氧化多在强碱性环境中进行, 而酸性或近中性条件的使用有望简化产物分离步骤, 降低羧酸分离成本, 并减轻对设备的腐蚀.

(4) 建立工业级反应体系: 目前大多数研究局限在实验室水平, 规模小、反应速率低、评价指标不全面. 该反应实现工业规模生产面临多方面挑战. 其一, 亟需构建适合连续化生产模式的大功率(千瓦级、兆瓦级等)反应器; 其二, 需要建立完整的反应系统, 包括进料、电解、产品分离等操作单元; 其三, 基于反应系统, 开展技术经济性分析和生命周期评估, 并据此优化工艺路线. 以上研究将为EG氧化的规模化应用建立技术基础.

通过上述多方面的持续创新, 电催化EG氧化制备GA技术有望实际应用, 在PET废弃物的资源化利用方面发挥实际作用.

参考文献

- Chen J, Zhang L, Wang L, Kuang M, Wang S, Yang J. *Matter*, 2023, 6: 3322–3347
- Joo S, Cho JJ, Seo H, Son HF, Sagong HY, Shin TJ, Choi SY, Lee SY, Kim KJ. *Nat Commun*, 2018, 9: 382
- Tournier V, Topham CM, Gilles A, David B, Folgoas C, Moya-Leclair E, Kamionka E, Desrousseaux ML, Texier H, Gavalda S, Cot M, Guémard E, Dalibey M, Nomme J, Cioci G, Barbe S, Chateau M, André I, Duquesne S, Marty A. *Nature*, 2020, 580: 216–219
- Zhang L, Wang L, Chen J, Li J, Huang P, Nie X, Yang J. *Adv Fiber Mater*, 2025, 7: 664–677
- Nguyen B, Claveau-Mallet D, Hernandez LM, Xu EG, Farner JM, Tufenkji N. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 858–866
- Thompson RC, Courtene-Jones W, Boucher J, Pahl S, Raubenheimer K, Koelmans AA. *Science*, 2024, 386: ead12746
- Yue H, Zhao Y, Ma X, Gong J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4218–4244
- Liu F, Gao X, Shi R, Tse ECM, Chen Y. *Green Chem*, 2022, 24: 6571–6577
- Du M, Zhang Y, Kang S, Xu C, Ma Y, Cai L, Zhu Y, Chai Y, Qiu B. *Small*, 2023, 19: 2303693
- Xu H, Wang J, Yan B, Li S, Wang C, Shiraishi Y, Yang P, Du Y. *Nanoscale*, 2017, 9: 17004–17012
- Han S, Wang J, Li Y, Wang C, Wu Y, Liu B. *Adv Energy Mater*, 2025, 15: 2502368
- Sun J, Shi B, Dai S, Chu L, Wang H, Huang M. *ACS Catal*, 2024, 15: 529–542
- Liu F, Zhou J, Gao X, Shi R, Guo Z, Tse ECM, Chen Y. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202422183
- Cao X, Zhang K, Wang Y, He P. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 17671–17680
- Cheng J, Tu Y, Xiang Y, Ni J, Guo T, Huang X, Liu B, Wei Z. *Chem Sci*, 2025, 16: 4303–4310
- Du D, Liu P, Teng Z, Chen T, Zhu J, Shao B, Luo J. *ACS Catal*, 2025, 15: 3038–3045
- Kang S, Yuan W, Guo X, Zhang Y, Shang J, Yang P, Ma Y, Nicolosi V, Cai L, Qiu B. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202504993
- Liu F, Gao X, Shi R, Guo Z, Tse ECM, Chen Y. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202300094

- 19 Liu K, Gao X, Liu CX, Shi R, Tse ECM, Liu F, Chen Y. *Adv Energy Mater*, 2024, 14: 2304065
- 20 Han S, Sun L, Fan D, Liu B. *Nat Commun*, 2025, 16: 3426
- 21 Xu Y, Wang H, Ren T, Yu H, Deng K, Wang Z, Wang H, Wang L. *Chem Eng J*, 2024, 498: 155557
- 22 Chen J, Zhang F, Kuang M, Wang L, Wang H, Li W, Yang J. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2024, 121: e2318853121
- 23 Shi K, Si D, Teng X, Chen L, Shi J. *Nat Commun*, 2024, 15: 2899
- 24 Ren T, Duan Z, Wang H, Yu H, Deng K, Wang Z, Wang H, Wang L, Xu Y. *ACS Catal*, 2023, 13: 10394–10404
- 25 Wang Z, Song J, Zhang H, Deng K, Yu H, Xu Y, Wang H, Wang L. *Small*, 2024, 20: 2404124
- 26 Chen J, Jiang M, Zhang F, Wang L, Yang J. *Adv Mater*, 2024, 36: 2401867
- 27 Si D, Xiong B, Chen L, Shi J. *Chem Catal*, 2021, 1: 941–955
- 28 Moges EA, Chang CY, Huang WH, Lakshmanan K, Awoke YA, Pao CW, Tsai MC, Su WN, Hwang BJ. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2206887
- 29 Ayele AA, Tsai MC, Adam DB, Awoke YA, Huang WH, Chang CY, Liao SC, Huang PY, Chen JL, Pao CW, Su WN, Hwang BJ. *Appl Catal A-Gen*, 2022, 646: 118861
- 30 Qin Y, Zhang W, Wang F, Li JJ, Ye J, Sheng X, Li C, Liang X, Liu P, Wang X, Zheng X, Ren Y, Xu C, Zhang Z. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202200899
- 31 Yan Y, Fu Y, Yang J, Shi Q, Wang Z, Zhang Z, Zhou H, Li Z, Shao M. *CCS Chem*, 2026, 8: 974–988
- 32 Yan Y, Zhou H, Xu SM, Yang J, Hao P, Cai X, Ren Y, Xu M, Kong X, Shao M, Li Z, Duan H. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 6144–6155
- 33 Hao L, Ren Q, Yang J, Luo L, Ren Y, Guo X, Zhou H, Xu M, Kong X, Li Z, Shao M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 13176–13185
- 34 Liu X, He X, Xiong D, Wang G, Tu Z, Wu D, Wang J, Gu J, Chen Z. *ACS Catal*, 2024, 14: 5366–5376
- 35 Deng K, Lian Z, Wang W, Yu J, Yu H, Wang Z, Xu Y, Wang L, Wang H. *Small*, 2024, 20: 2305000
- 36 Lv H, Mao Y, Yao H, Ma H, Han C, Yang YY, Qiao ZA, Liu B. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202400281
- 37 Yue S, Zhao Z, Liu Y, Yang M, Zhang T, Li F, Liu K, Wang P, Zhan S. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 09766
- 38 Lin Y, Chen Y, Ren H, Sun Y, Chen J, Wu M, Li Z. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2404594
- 39 Sun L, Lv H, Xiao J, Liu B. *Adv Mater*, 2024, 36: 2402767
- 40 Jiang X, Zhao K, Feng H, Ke L, Wang X, Liu Y, Li L, Sun P, Chen Z, Sun Y, Wang Z, Yu L, Yan N. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 13471–13482
- 41 Chen S, Liu N, Zhong J, Yang R, Yan B, Gan L, Yu P, Gui X, Yang H, Yu D, Zeng Z, Yang G. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202209693
- 42 Kong F, Liu X, Song Y, Qian Z, Li J, Zhang L, Yin G, Wang J, Su D, Sun X. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202207524
- 43 Zhao G, Lin J, Lu M, Li L, Xu P, Liu X, Chen L. *Nat Commun*, 2024, 15: 8463
- 44 Li CY, Dong JC, Jin X, Chen S, Panneerselvam R, Rudnev AV, Yang ZL, Li JF, Wandlowski T, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7648–7651
- 45 Ye L, Duan X, Wu S, Wu TS, Zhao Y, Robertson AW, Chou HL, Zheng J, Ayvali T, Day S, Tang C, Soo YL, Yuan Y, Tsang SCE. *Nat Commun*, 2019, 10: 914
- 46 Li Z, Yan Y, Xu SM, Zhou H, Xu M, Ma L, Shao M, Kong X, Wang B, Zheng L, Duan H. *Nat Commun*, 2022, 13: 147
- 47 Han S, Wang C, Wang Y, Yu Y, Zhang B. *Angew Chem*, 2021, 133: 4524–4528
- 48 Cai R, Sun M, Yang F, Ju M, Chen Y, Gu MD, Huang B, Yang S. *Chem*, 2024, 10: 211–233
- 49 Liao P, Keith JA, Carter EA. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 13296–13309
- 50 Viswanathan V, Hansen HA, Nørskov JK. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 4224–4228
- 51 Xia C, Back S, Ringe S, Jiang K, Chen F, Sun X, Siahrostami S, Chan K, Wang H. *Nat Catal*, 2020, 3: 125–134
- 52 Wang H, Jiang B, Zhao TT, Jiang K, Yang YY, Zhang J, Xie Z, Cai WB. *ACS Catal*, 2017, 7: 2033–2041
- 53 Tang JX, Chen QS, You LX, Liao HG, Sun SG, Zhou SG, Xu ZN, Chen YM, Guo GC. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 2327–2336
- 54 Wang Y, Zhuo H, Sun H, Zhang X, Dai X, Luan C, Qin C, Zhao H, Li J, Wang M, Ye JY, Sun SG. *ACS Catal*, 2018, 9: 442–455
- 55 Ma HZ, He SH, Zhang Y, Wang L, Yi YN, Yang YY. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 12249–12259
- 56 Liu Y, Wang L, Zhang Y, Xie J, Li J, Wei J, Zhang M, Yang Y. *Inorg Chem*, 2024, 63: 14794–14803

Recent progress in catalyst design for electrocatalytic upcycling of PET to glycolic acid

Xiongbo Wang¹, Xi Wang¹, Yuqin Zou², Mingfei Shao³, Jinyu Zheng⁴, Haohong Duan^{1*}

¹ Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

³ College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

⁴ Sinopec Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd., Beijing 100083, China

*Corresponding author (email: hhduan@mail.tsinghua.edu.cn)

Abstract: Ethylene glycol (EG), a primary monomer derived from polyethylene terephthalate (PET), presents a strategic opportunity for value-added conversion, offering a dual benefit of PET waste valorization and environmental sustainability. Glycolic acid (GA), in particular, has garnered significant interest due to its broad applicability, especially in the synthesis of biodegradable plastics. Electrocatalysis has emerged as an environmentally benign approach for chemical synthesis, leveraging renewable electricity and mild reaction conditions, and has recently shown considerable potential in the upcycling of plastic wastes. This review systematically summarizes recent advances in the development of electrocatalysts for the selective oxidation of EG to GA. Emphasis is placed on the synthesis strategies, structural and electronic modulation, deactivation mechanisms, and reaction pathways of a range of metal-based electrocatalysts, including Pd-, Au-, and Pt-based systems as well as non-precious metal alternatives. The review concludes with a critical perspective on the existing challenges and promising future research directions in this evolving field.

Keywords: PET upcycling, electrocatalysis, selective oxidation, ethylene glycol, glycolic acid

doi: [10.1360/SSC-2025-0302](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0302)