



工业电流密度下乙酰丙酸电催化还原制备 γ -戊内酯

蔡诚诚, 杨森, 孙继一, 闻一婵, 宋鸿宇, 钱旭芳, 赵一新, 王天富*

上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

*通讯作者, E-mail: tfwang@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2024-09-14; 接受日期: 2024-11-01; 网络版发表日期: 2024-11-12

国家自然科学基金(编号: 42171268)资助项目

摘要 本文探讨了在工业电流密度下, 通过电催化还原乙酰丙酸(LA)制备 γ -戊内酯(GVL)的方法. 使用廉价且储量丰富的铁作为催化剂, 在碱性条件下(pH 14)通过提高LA和阳离子浓度, 增强反应物吸附并抑制析氢副反应(HER). 在 -0.7 V vs. RHE 下, 实现了87.45%的GVL制备法拉第效率(FE). 为优化低浓度LA的还原效率, 引入脉冲电解技术, 交替施加电位调控电极表面微环境, 使FE提升至76.4%. 此外, 阳极通过耦合废塑料氧化产甲酸替代析氧反应, 进一步降低了槽压和反应能耗. 最终, 在流动电解槽中实现了 -300 mA cm^{-2} 工业电流密度下200 h的长时间稳定电解, 保持FE约86%. 本研究展示了铁电极在电催化还原LA制备GVL中的应用潜力, 为电催化转化生物质提供了有效的技术支撑.

关键词 乙酰丙酸, γ -戊内酯, 电催化加氢, 生物质还原, 阴阳极耦合

1 引言

在全球气候变化和能源危机的双重压力下, 利用可再生能源减少碳排放已成为实现可持续发展的关键. 电催化加氢技术凭借其电极表面界面的可调控性和绿色低碳的优势, 日益成为生物质转化中的重要手段^[1,2]. 该技术通过利用可再生能源(如太阳能、风能)提供电力, 将生物质转化为高附加值化学品或燃料, 减少了对化石燃料的依赖, 从而有效降低了碳排放^[1,3]. 这种转化过程不仅有助于实现碳中和目标, 还为绿色化学工艺和生物物质的高效利用提供了新的途径.

乙酰丙酸(levulinic acid, LA)是生物质精炼中的关键中间体, 通过电催化转化为 γ -戊内酯(γ -valerolactone,

GVL)在绿色化学中具有重要意义^[1]. GVL不仅是一种低毒性、可生物降解的绿色溶剂, 还广泛应用于药物合成、精细化工和燃料添加剂等领域^[4]. 我们的前期研究表明, GVL可用作制备钙钛矿太阳能电池的绿色溶剂, 进一步展示了其在可再生能源器件中的应用潜力^[5]. 传统的热催化制备GVL通常需要高温高压环境^[4], 相比之下, 电催化方法具有反应条件温和的优势, 尤其是在结合可再生电力的情况下, 其减碳潜力更为显著.

近年来, 关于乙酰丙酸电催化还原反应(LARR)制备GVL的研究取得了一些进展. 不同催化体系和电解质条件下的催化性能已被广泛研究, 包括Pb、Zn、Ti、Co、Pt和Cu在内的一系列金属催化剂都有报道^[6,7]. 其中, 只有Pb催化剂在反应中表现出较高的法拉第效

引用格式: Cai C, Yang S, Sun J, Wen Y, Song H, Qian X, Zhao Y, Wang T. Electrocatalytic reduction of levulinic acid to γ -valerolactone at industrial current densities. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 258–266, doi: 10.1360/SSC-2024-0207

率(FE)和GVL选择性. 催化产物与电解液的pH有显著相关性, Li等^[8]的研究表明, 在pH = 0的条件下, LARR的主要产物为正戊酸, 而在pH = 7.5的条件下为GVL, 但FE仅为6.2%. Schröder等^[9]在1 mol L⁻¹ NaOH (0.5 mol L⁻¹ LA)溶液中实现了21%的FE, 主要产物为GVL. Holewinski等^[10]在接近中性的pH下, 通过提高温度和阳离子浓度, 在-1.90 V vs. RHE 50°C条件下将LA转化为4-羟基戊酸(HVA), 并进一步酯化为GVL, 实现了65%的FE.

尽管在碱性条件下, GVL的选择性都几乎为100%, 但是析氢反应(HER)的发生极大限制了反应的FE. 为了抑制HER, 韩布兴团队^[11]使用部分氧化的PbS作为催化剂, 在有机溶剂中加入离子液体作为支持电解质(乙腈+1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐), 并通过引入低含量水(1.8 wt%)作为氢源, 有效避免了HER的发生, 最终将FE提高至79%.

Pb催化剂在LARR制备GVL中的优越表现主要归因于其对反应物的特异性吸附以及高HER过电位^[3]. 然而, Pb的使用带来了环境风险, 且其较高的反应电位(-1.90 V vs. RHE)^[10]使得能耗高. 因此, 开发更高效、环保的催化剂及相关策略十分必要. 已有研究表明, Fe催化剂在碱性条件下对GVL的选择性达到100%^[9], 尽管其FE仅为约19%, 但其对LA的特异性吸附展示了潜在的催化优势.

为了进一步提升电催化加氢反应的效率, 改善反应物的吸附并抑制HER是关键策略. 在现有研究中, 阳离子效应与脉冲电解等技术已广泛应用于CO₂还原^[12,13]与硝酸根还原反应^[14]中, 证明了它们在提高电极表面对反应物吸附和优化微环境方面的显著效果. 阳离子效应可以显著抑制HER反应的发生, Gu等^[13]在催化剂表面固定了阳离子聚电解质, 提高了催化剂表面的阳离子位点, 从而抑制了H⁺的质量传输并调节界面场强度, 在pH为1.0的电解质中显著抑制了HER, 提高了Ag催化剂产CO的FE达到95%±3%. Hu等^[14]研究发现脉冲电解通过在不同电势下交替工作, 可以增加CO₂和NO₃⁻的局部浓度, 同时降低局部pH值, 从而富集*CO和*NH₂等关键中间体, 这为C-N偶联反应提供了理想条件, 抑制了HER的发生. 基于此, 我们通过优化电解质环境并结合脉冲电解技术, 提升了LARR的效率. 采用廉价且储量丰富的铁电极, 在碱性条件下(pH 14), 通过提高LA和阳离子浓度, 增强了反应物的

吸附效果, 有效抑制了HER的发生. 在-0.7 V vs. RHE的低还原电位下, 实现了高达87.45%的FE. 针对低浓度LA的情况, 我们引入了脉冲电解技术, 成功调控了电极表面的吸附行为和反应微环境. 通过交替施加电位, 不仅进一步抑制了HER的发生, 还优化了反应物与电极的相互作用, 从而提高了LA的还原效率. 为了评估LARR在工业化条件下的可行性, 我们进行了流动池电解槽中进行了大电流的电解测试. 由于传统的氧气析出反应(OER)会因其较高的过电位成为系统能耗的主要来源, 限制了其的工业化应用^[15]. 因此, 我们将乙二醇氧化反应(EGOR)与LARR耦合, 替代OER作为阳极反应. 该耦合体系不仅有效降低了电解槽压(180 mV), 还通过废塑料的转化生成甲酸(FA), 实现了资源的有效利用, 进一步提升了系统的整体效率. 最终, 在流动电解槽中实现了-300 mA cm⁻²电流密度下长达200 h的稳定电解, FE_{GVL}保持在约86%, 耦合的阳极反应FE_{FA}>80%. 这一成果展现了铁催化剂在LA电催化还原制备GVL中的工业化应用潜力, 并为电催化转化生物质提供了有效的技术支撑.

2 实验部分

2.1 实验试剂与材料

乙酰丙酸(LA, 99.0%)、γ-戊内酯(GVL, >98%)和氯化钾(KCl, >99.5%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. 氢氧化钾(KOH, >95%)购自上海迈瑞尔生化科技有限公司. 硝酸镍(六水) (Ni(NO₃)₂·6H₂O, ≥98.0%)、乙醇(≥99.7%)、硫酸(H₂SO₄, 95%~98%)和盐酸(HCl, 36.0%~38.0%)由国药集团化学试剂有限公司供应. 泡沫铁(FF, >99.6%, JSD-Fe010)和泡沫镍(NF)购自中国江苏佳士德公司提供. 所有实验均使用去离子水. 所有试剂未经纯化直接使用.

2.2 电化学性能测试

所有关于LARR的电化学测量均在KOH电解质环境中、常温下进行, 使用江苏东华测试科技有限公司的电化学工作站(DH7002A, 中国). 电解液的pH通过精密pH计(S975-uMix, 梅特勒-托利多, 瑞士)精确调控至14. 实验均在H型电池中使用三电极系统进行. 泡沫铁作为工作电极实验前使用乙醇、水、0.5 mol L⁻¹稀盐酸分别超声清洗, 并在1 mol L⁻¹ KOH中在-1.0 V

vs. RHE条件下进行30 min电还原以去除表面氧化物. Ag/AgCl电极(饱和KCl)作为参比电极, 泡沫镍作为对电极. 阴离子交换膜(FAB-PK-75, Fumasep, 碱性条件)作为离子交换膜. 线性扫描伏安法(LSV)测试设置扫描速率为 5 mV s^{-1} , 测试范围为 $-0.1 \sim -1.6 \text{ V vs. RHE}$. 所有电催化反应均在常压和常温下进行. R_s (溶液内阻)通过电化学工作站(Zahner, 德国)使用电化学阻抗谱(EIS)法测量, 在 $10^5 \sim 0.1 \text{ Hz}$ 的频率范围内, 振幅为 5 mV . 所有相对于Ag/AgCl测量的电位通过以下方程转换为可逆氢电极电势(RHE):

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{pH V} + 0.197 \text{ V} \quad (1)$$

本文中提到的电压均未进行 iR_s 补偿.

GVL的FE计算公式为

$$\text{FE} = \frac{ncVF}{Q} \times 100\% \quad (2)$$

其中 n 是转移的电子数, 对于GVL, $n = 2$, F 为法拉第常数为 96485 C mol^{-1} , c 为电解质中GVL的浓度, V 为电解质体积, Q 为在 i - t 测量期间施加的电量.

在流动电解槽的测试中, 使用两电极体系, 阴极和阳极集流体上采用蛇形流道(宽 1 mm); 使用蠕动泵(申辰, LabT, 中国)进液, 进液转速根据电解槽的槽压进行优化后设为 200 r/min .

2.3 催化剂表征

用扫描电子显微镜(SEM, JSM7900F, JEOL Ltd., 日本)观测样品的形貌结构. 在 5 kV 加速电压下捕获SEM图像. X射线衍射仪(XRD-6100, 岛津, 日本), 配备Cu $K\alpha$ 辐射, 设置为 40 kV 和 30 mA . 扫描速率设定为 5° min^{-1} , 扫描范围为 $40^\circ \sim 90^\circ$.

2.4 产物分析

电解产物的定量使用高效液相色谱(HPLC, 岛津SPD-16, 日本)完成, 配有紫外-可见检测器(210 nm)和Shim-pack Scepter C18-120柱(长度 150 mm , 内径 4.6 mm , 颗粒大小 $3 \mu\text{m}$). 流速为 1 mL min^{-1} , 柱温为 30°C , 流动相由 10% 溶剂A (乙腈)和 90% 溶剂B (0.1% 磷酸溶液)组成. 每次HPLC测量时, 取含有产品的电解质溶液 $100 \mu\text{L}$, 用稀硫酸溶液稀释至 $1000 \mu\text{L}$, 调节pH约2并在 50°C 下 30 min 等待GVL稳定后, 冷却至室温. 然后注入 $20 \mu\text{L}$ 制备好的样品. 不同浓度区间内的反应

物LA和产品HVA及GVL的拟合曲线见图S1 (网络版补充材料).

3 结果与讨论

3.1 不同浓度LA对电催化加氢的影响

为评估LA浓度对电催化加氢反应的影响, 在pH 14条件下进行了不同浓度LA的线性扫描伏安(LSV)测试(图1a). 随着电位负移, 所有浓度下的反应电流均随之增加. 表S1 (网络版补充材料)总结了在 -100 和 -1000 mA cm^{-2} 电流密度下的电极电位. 结果表明, 随着LA浓度的增加, 反应电位先下降后上升, 在 0.75 mol L^{-1} 时达到最低, 分别为 -0.373 和 -0.756 V . 而在无LA的情况下, 反应主要为HER, 其电极电位为 -0.415 V (-100 mA cm^{-2}), 反映了HER的过电位. 当LA参与反应时, 电位的变化反映了HER与LARR共同作用的结果. 电位的降低通常表明LARR更加有效的进行^[8,9].

通过不同浓度下的法拉第效率(FE)测试(图1b), 我们发现, FE随LA浓度增加而上升, 在 -0.7 V 附近达到最大值. 在 0.75 mol L^{-1} 时, FE为 46.36% , 而当浓度增加至 4 mol L^{-1} 时, FE上升至 87.45% . 这表明在低浓度下, HER占据主导地位, 导致更多电流用于副反应, FE较低; 随着LA浓度增加, 尽管电位变得更负, 目标反应的选择性和效率提高, HER副反应减少, FE随之增加. 这说明LARR的动力学比HER更慢, 尤其是在低浓度下, HER占主导, 系统需要通过增加LA浓度和施加适当的电位来加快LA还原反应并抑制HER的发生. 当LA浓度为 0.75 mol L^{-1} 时, 电位相对于HER有所正移, 这可以通过开路电位(OCP)时的阻抗图解释(图1c). 电解液浓度的增加使得溶液电阻降低(图S2a), 从而降低了反应所需的电压, 解释了在 0.75 mol L^{-1} 时电位正移的现象.

在生物质电催化加氢过程中, 反应物的有效吸附往往有利于反应的进行, 并有助于抑制HER^[3,16]. 通过开路电位(OCP)测试(图1d, 图S2b), 我们发现随着LA浓度的增加, OCP逐渐正移, 这表明电极表面吸附了更多的LA. 大量LA吸附不仅促进了加氢反应, 还通过空间位阻效应或氢键相互作用, 限制了 H_2O 的传质和在电极表面的竞争, 从而抑制HER. 图1e展示了LA电催化加氢过程的两步反应机制. 首先, 通过Volmer过

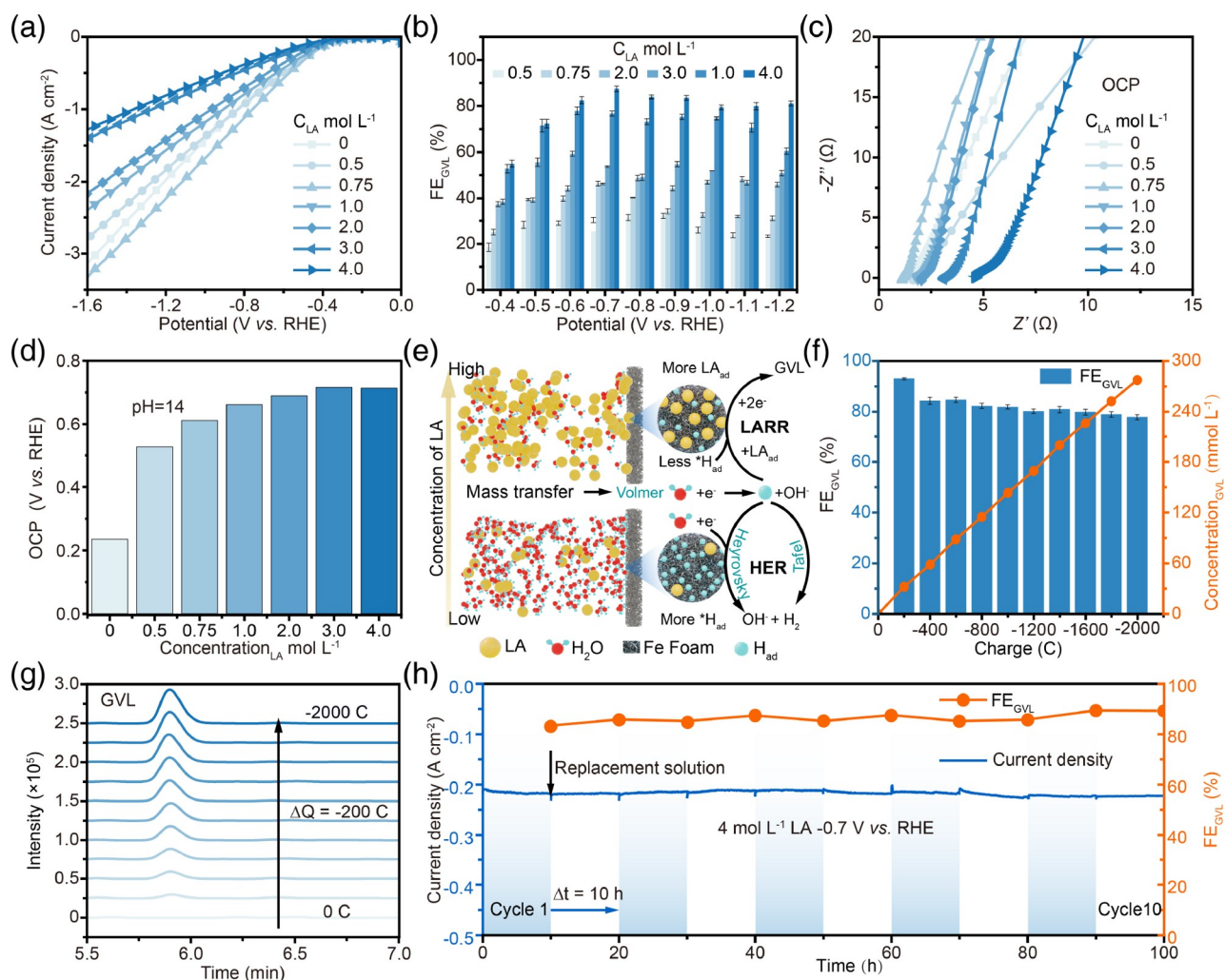


图 1 (网络版彩图) 不同LA浓度下LARR的LSV曲线(a), 不同电位下的GVL的FE(b), OCP下测得的EIS图(c), OCP(d). (e) 不同浓度下LARR与HER的示意图, 高浓度LA有利于其吸附和传质, 同时抑制HER的发生. (f) -0.7 V条件下电解2000 C阴极溶液中产物浓度和FE. (g) 随反应进行产物的液相图. (h) 在 -0.7 V条件下10次循环测试时的电流密度和每次循环结束后的FE

Figure 1 (Color online) (a) LSV curves for LARR at different LA concentrations. (b) FE of GVL at different LA concentrations and potentials. (c) EIS measured under OCP conditions. (d) OCP at different LA concentrations. (e) Schematic diagram of LARR and HER at different concentrations, where high LA concentrations favor its adsorption and mass transfer while inhibiting the occurrence of HER. (f) Product concentration and FE in the catholyte after electrolyzing 2000 C at -0.7 V. (g) LC analysis of the products as the reaction proceeds. (h) Current density during 10 cycles at -0.7 V and the FE at the end of each cycle.

程, 水在电极表面生成吸附氢(H^*); 随后, 吸附的LA与H发生反应并被还原. 更多的LA吸附意味着更多的LA参与反应, 消耗 H^* , 并通过空间位阻或氢键相互作用限制 H_2O 在电极表面的竞争, 减少HER的发生. 此外, 我们通过CV测试(图S1c)观察到, 当反应物加入后, CV曲线的积分面积减小, H^* 解吸峰变小, 进一步证明LA吸附占据了可达的吸附氢位点^[16]. 为进一步探讨 H^* 对LARR的影响, 我们通过原位阳极氧化^[17]制备了

氢氧化铁催化剂(图S3a, b)用于LARR, 与铁催化剂相比其具有更多的 H^* 位点(图S3c). 通过测量电化学活性面积(图S3d, e)和塔菲尔斜率(图S3g), 也证实其比铁有更多活性位点以及更好的析氢活性. 与铁催化剂类似, 其LSV显示LA (1 mol L^{-1})的加入同样会造成电位负移(图S3h). 尽管该催化剂提供了更多 H^* 活性位点, 但在各个电位下的FE明显低于铁催化剂(图S3i), 说明过多的 H^* 活性位点不利于LARR反应.

随后, 我们在H-Cell中在 -0.7 V $\text{pH}=14$ 的条件下进行了2000 C的电解测试(图1f), 随着反应的进行, 产物浓度逐渐增加至 0.28 mol L^{-1} (图1f, g), 尽管随着反应的进行FE有所下降, 但依旧可以达到接近80%. FE的减小一方面是由于反应物的消耗影响了HER的发生, 另一方面, 反应在碱性条件下进行, 部分产物会通过水解平衡^[18](图S4a)以阴离子的形式到达阳极侧而损失(图S4b). 对催化剂的循环稳定性研究表明(图1h), 在 -0.7 V 下10次循环(长达100 h)的循环测试中, 电流密度维持在 $\sim 0.23\text{ A cm}^{-2}$, FE稳定在 $\sim 87\%$, 展示了该催化体系的优异稳定性及工业化潜力.

3.2 阳离子浓度对反应选择性的影响

为了保持不同浓度LA溶液的碱性($\text{pH } 14$), 我们通过KOH溶液调整了 pH 值, 这也导致反应体系中存在较高浓度的K, 例如在 4 mol L^{-1} LA中, K浓度达到 $\sim 4\text{ mol L}^{-1}$. 我们进一步考察了在 $\text{pH } 14$ 条件下, 不同K浓度对LARR的影响. 其LSV曲线如图2a所示, 在无LA的情况下, 2.0 和 3.0 mol L^{-1} 的LSV几乎重合, 但随着K

浓度的增加, 溶液内阻从 $0.92\ \Omega$ 下降至 $0.84\ \Omega$, 导致LSV曲线正移. 而当溶液中含有LA时, 溶液内阻分别增加至 1.72 和 $1.21\ \Omega$, 这使得在相同电流密度下, 3.0 mol L^{-1} 溶液的电压更低.

FE对比显示, 高 K^+ 浓度下的FE更高, 在 -0.8 V 时 3.0 mol L^{-1} FE为 40.28% , 比 2.0 mol L^{-1} 的FE高出 11.80% (图2b). 这一现象可以从两个方面解释: 一方面, 外亥姆霍兹平面(OHP)上的水合阳离子表现出与本体溶液不同的 pH . 在高浓度条件下, OHP中的阳离子有效抑制HER的发生^[19,20]. 此前研究表明, 碱性环境有助于GVL的生成, 且 pH 的增加能够促进LA的去质子化, 提高反应选择性. 另一方面, 如图2c所示, 聚集在OHP附近的阳离子调节了双电层中的电场分布, 增强了Stern层中的电场, 减弱了扩散层的电场^[20]. 分子模拟结果显示, 乙酰丙酸盐在电极表面的静电势增强(图2d-i), 有利于羰基的稳定吸附, 减弱的扩散层电场则有助于乙酰丙酸盐离子可能在靠近电极的地方静电稳定^[20], 促进溶质到电极界面的传质和吸附. 因此, HER受到抑制, LARR反应得到促进, 反应选择性提升.

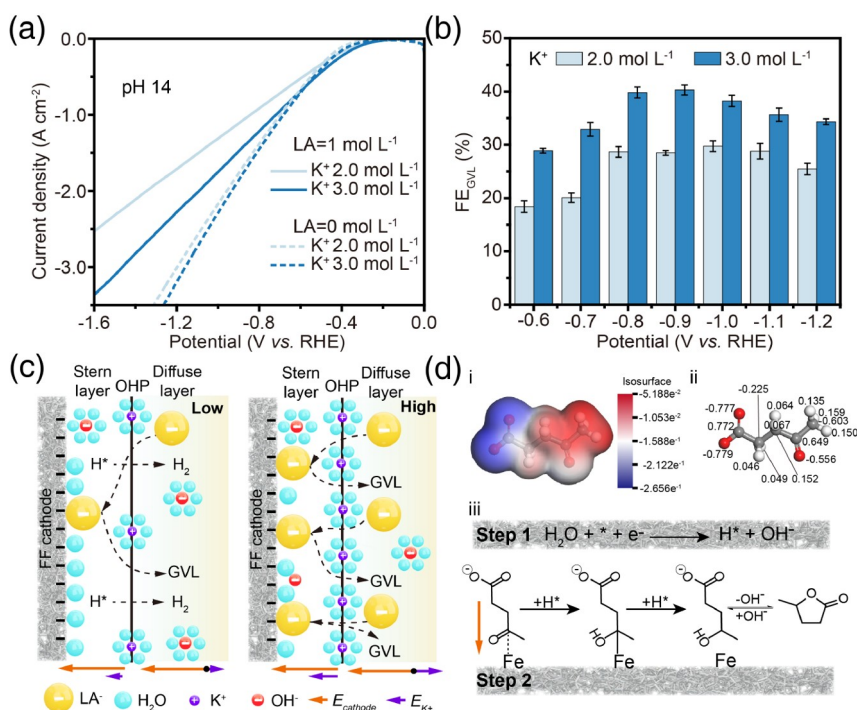


图2 (网络版彩图) (a) 不同浓度钾离子的LSV曲线. (b) 不同浓度钾离子时的FE. (c) 阳离子浓度对反应过程的影响示意图. (d) (i) 乙酰丙酸根的静电势在电子密度表面的映射图, (ii) 电荷分布图, (iii) 反应机理

Figure 2 (Color online) (a) LSV curves with varying K^+ concentrations. (b) FE at different K^+ concentrations. (c) Schematic diagram of the effect of cation concentration on the reaction process. (d) (i) Electrostatic potential map of the levulinic anion on the electron density surface, (ii) charge distribution diagram, (iii) reaction mechanism.

进一步, 我们计算了碱性条件下乙酰丙酸分子的电荷分布(图2d-ii), 并结合其静电势分布我们进一步推测了其反应机理. 如图2d-iii所示, 首先, 水分子在铁电极上通过Volmer过程产生 H^* , 随后乙酰丙酸根在电场作用下羰基吸附在电极表面逐步还原. 由于乙酰丙酸的乙酰基团 $O=C$ 中, 氧原子带有较高的电负性, 能够吸引电子, 因此表现为亲核性, 倾向于接受电子. 而乙酰基中的C由于其亲电性, 更容易和带负电的Fe表面相互作用. 因此, C相较于O更容易吸附到负电荷的铁电极上. 这种吸附机制可能会促进 $C=O$ 键的极化, 从而有利于电催化还原反应的进行. 当 H^* 靠近羰基时, 由于O的电负性较强, 它更容易吸引 H^* 形成 $O-H$ 键, 完成第一次加氢反应. 尽管生成的羟基化中间体中C的亲电性有所减弱, 但在Fe负电极表面附近, C仍然会显示出一定的亲电性, 通过弱的化学键与Fe相互作用^[19,21], 进一步发生 H^* 的转移形成 $C-H$ 键完成还原反应, 获得4-羟基戊酸盐, 通过水解平衡形成GVL.

3.3 利用脉冲电解提高低浓度下的反应选择性

我们关注到在关于阴极还原的的研究中, 脉冲电解可以有效提高电解反应的总体效率和选择性^[14,22]. 通过调节脉冲电位和脉冲时间, 可以优化电极表面的微环境, 促进反应物的有效吸附. 在LARR过程中, 反应物吸附至关重要, 因此我们尝试采用脉冲电解来提高低浓度反应条件下的选择性. 图3a为总脉冲电

解时间为1000 s时的脉冲电压和产生的脉冲电流随时间变化曲线, 其局部放大图如图3b所示, 不同的脉冲电位(P_1 , P_2)和不同的脉冲时间(t_1 , t_2)往往会影响反应的选择性. 我们通过筛选不同脉冲时间下不同脉冲电位下的GVL的FE (图3c, 图S5a~e), 发现在不同的脉冲时间组合下, $P_1=-0.3$ V, $P_2=-0.7$ V时都得到了较高的FE, 是提高反应选择性的合适的脉冲电位组合. 在此电位区间内, 当脉冲时间分别设置为 $t_1=0.25$ s, $t_2=1.00$ s时, 反应的FE达到76.4%, 比 -0.7 V (46.3%)恒压电解时提高了30% (图S5f). 从图1b中可以看出, -0.7 V是恒压电还原时的有效电位, 能够有效驱动LARR并迅速消耗吸附在电极表面的乙酰丙酸根. 然而, 此时OHP层的 K^+ 升高, 尽管增强了扩散层外乙酰丙酸根的静电稳定, 但短时间内Stern层内的反应物无法及时补充, 无法消耗此时产生大量的 H^* , 致使HER增强. 通过使用脉冲电解, 电位从 -0.7 V迅速改变为 -0.3 V, HER的驱动力显著减弱, 同时 K^+ 在OHP层中的重新分布, 双电层结构重新调整, 原本由于静电稳定而聚集在OHP层外的乙酰丙酸根分子则由于浓度梯度变化向电极表面传质, 并且此时电场强度远低于 -0.7 V, 进一步促进了乙酰丙酸根的扩散和吸附. 因此, 脉冲电解通过电位变化有效抑制了HER, 优化了反应物的吸附和电子转移过程. 此外, K^+ 在OHP层的动态分布及其对电场的调控作用进一步提高了目标反应的选择性, 显著提升了FE.

除了提高反应选择性外, 脉冲电解还能够降低反

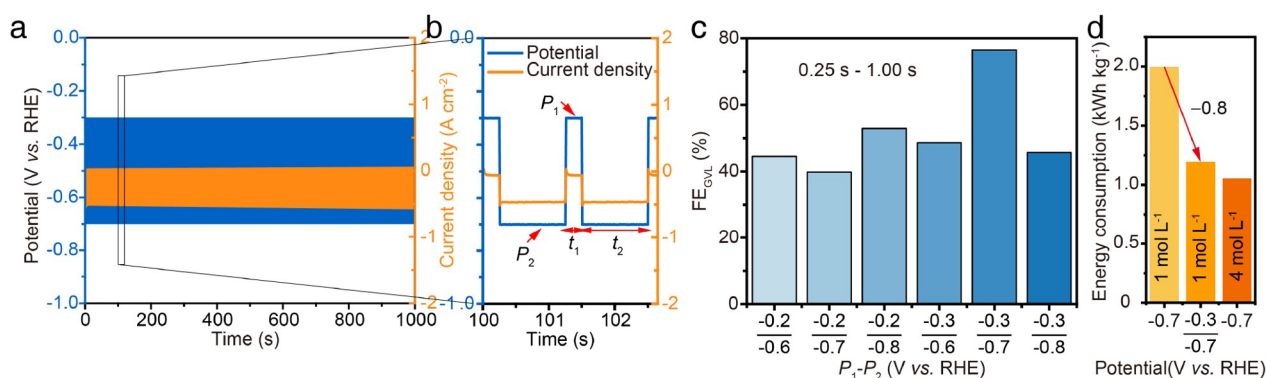


图 3 (网络版彩图) (a) 脉冲电解过程中电压与电流密度随时间变化曲线. (b) 对应的局部放大图, P_1 和 P_2 分别表示施加的不同脉冲电压, t_1 和 t_2 为对应的脉冲持续时间. (c) 在脉冲持续时间分别为0.25和1.00 s时, 不同脉冲电压下的FE对比图. (d) 1 mol L⁻¹溶液中恒电压 -0.7 V电解、 -0.3 V, 0.25 s~ -0.7 V, 1.00 s脉冲电解, 以及4 mol L⁻¹溶液中恒电压 -0.7 V电解的能耗

Figure 3 (Color online) (a) Voltage and current density profiles over time during the pulsed electrolysis process. (b) Corresponding magnified view, where P_1 and P_2 represent the different applied pulsed voltages, and t_1 and t_2 indicate the corresponding pulse durations. (c) FE at different pulsed voltages with pulse durations of 0.25 and 1.0 s. (d) Energy consumption under constant potential electrolysis at -0.7 V in 1 mol L⁻¹ solution, pulsed electrolysis at -0.3 V for 0.25 s and -0.7 V for 1.00 s, and constant potential electrolysis at -0.7 V in 4 mol L⁻¹ solution.

应体系的能耗。我们计算了不同条件下生产GVL所需的能耗(图3d)。结果表明, 脉冲电解的能耗为 1.20 kWh kg^{-1} , 比恒电位电解的 2.00 kWh kg^{-1} 节省了 0.80 kWh kg^{-1} , 接近高浓度条件下的 1.05 kWh kg^{-1} 。当可再生绿色电力的价格为每千瓦时0.15美元时, 采用脉冲电解生产1 t GVL可以节约电力成本120美元, 展现了其在工业化生产中的潜力。

3.4 工业电流密度下的LARR耦合废塑料升级转化

为了实现工业电流密度下的LARR, 需要更高的电流密度(如 -300 mA cm^{-2})和FE ($>50\%$)^[23]。为评估其工业应用潜力, 我们在流动池电解槽中对铁催化剂进行了研究。流动池电解槽的示意图如图4a所示, 泡沫铁电极面积为 2.25 cm^2 。为避免OER产生高过电位, 我们将EGOR替代OER与LARR耦合, 既降低了槽压, 又实现了废塑料的回收, 产物FA通过HPLC确认(图

S6)。阳极使用NiOOH/NF催化剂, 制备方法参考我们此前的工作^[24], 该催化剂可以显著降低反应的整体电位(图4b, c, 图S7a), 在 $1.4\sim 1.8 \text{ V}$ 的窗口内, EGOR的FE超过90% (图S7b)。

在不同LA浓度下, 我们比较了LARR与EGOR耦合、HER与EGOR耦合以及OER的LSV曲线(图4b)。结果表明, 随着LA浓度的增加, 槽压逐渐增大, 这与溶液内阻及LARR反应的较慢动力学有关。与NiOOH/NF催化的OER相比, 在 -200 mA cm^{-2} 的恒电流电解下, LARR与EGOR耦合可将槽压降低约 0.18 V (图4c)。进一步考察不同电流密度和LA浓度下LARR的FE (图4d), 随着反应物浓度的增加, GVL的FE稳定在80%左右; 在 -300 mA cm^{-2} 时, 1 mol L^{-1} 的FE为56.83%, 与H型电解池相比其FE因为传质在流动池电解槽更好而有所提升; 而在 4 mol L^{-1} 时, FE提升至85.60%。我们还对阳极EGOR的FE进行了评估, 发现尽管高浓度LA条件下EGOR的FE略有降低, 但仍维持在80% (图S7c)。

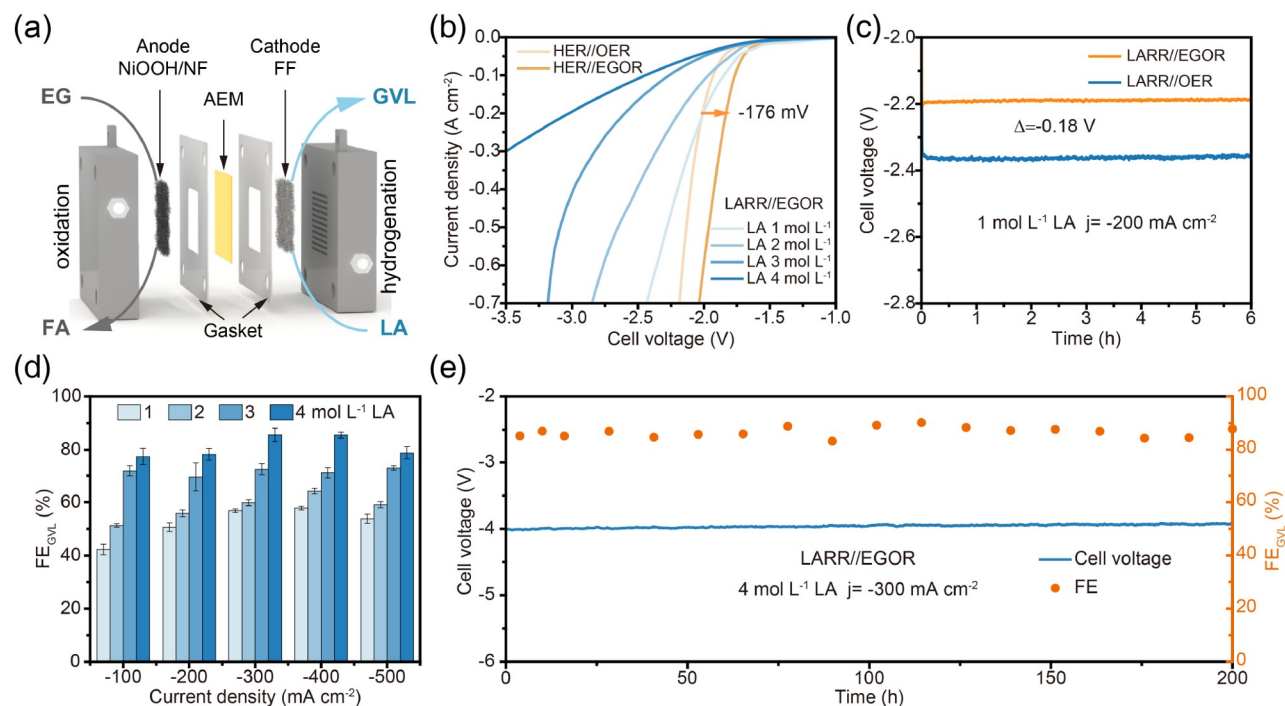


图 4 (网络版彩图) (a) LARR与废塑料阳极氧化(EGOR)耦合反应的流动电解槽示意图; (b) 在流动电解槽中, 不同LA浓度条件下LARR与EGOR耦合、HER与EGOR以及OER耦合的线性扫描伏安(LSV)曲线; (c) 在 -200 mA cm^{-2} 电流密度下, LARR与OER及EGOR耦合反应的槽电压随时间变化曲线; (d) 不同电流密度下的法拉第效率(FE); (e) 流动电解槽在 -300 mA cm^{-2} 电流密度下进行200 h测试的稳定性及FE

Figure 4 (Color online) (a) Schematic diagram of the flow electrolyzer for the coupling of LARR with the electrooxidation of waste plastics (EGOR). (b) LSV curves for the coupling of LARR and EGOR, HER and EGOR, and OER under different LA concentrations in the flow electrolyzer. (c) Cell voltage profiles over time for the coupling of LARR with OER and EGOR at a current density of -200 mA cm^{-2} . (d) FE of GVL at different current densities. (e) Stability and FE of the flow electrolyzer over 200 h at a current density of -300 mA cm^{-2} .

随后, 在 -300 mA cm^{-2} 的工业电流密度(槽压 $\sim -4.0 \text{ V}$)下, 我们进行了为期 200 h 的稳定性测试(图 4e). 测试过程中槽压略有下降, 这可能是由于 Fe 表面在催化过程中发生重构, 增加了活性位点. 反应前后电极的 SEM 图(图 S7a)显示, 反应后电极表面粗糙度增加, 但 XRD 分析表明催化剂结构无明显变化(图 S7b). 在 200 h 内, LARR 的 FE 始终稳定在 86%, 证明该铁电极在工业化中的应用潜力.

4 结论

本研究通过对 LA 电催化还原制备 γ -戊内酯的深入探讨, 提出了在碱性条件下使用铁基电极作为催化剂的有效策略. 实验结果表明, 适当调控 LA 和阳离子浓度能够显著提升反应物的吸附, 从而抑制 HER, 改善

目标反应的选择性和效率. 尤其是在 4 mol L^{-1} 的 LA 浓度下, FE 达到了 87.45%, 证明了铁基催化剂的潜在应用价值. 此外, 脉冲电解技术的引入有效调控了反应物种的吸附行为, 即使在低浓度 LA 条件下, 依然能够实现较高的反应效率. 通过优化电解工艺, 铁基催化剂不仅适用于高浓度 LA 的工业化需求, 还在低浓度条件下展现出优异的反应选择性. 同时, 通过耦合 EGOR 代 OER, 显著降低了流动池电解槽中的槽压, 实现了能耗的优化, 并从废塑料中成功回收了高价值的化学品甲酸. 长时间稳定性测试结果表明, 在 -300 mA cm^{-2} 的工业电流密度下, 铁电极表现出极高的稳定性, 在长达 200 h 的电解过程中, FE 始终维持在约 86% 的水平. 以上结果验证了该体系在工业化应用中的潜力, 为电催化加氢技术在生物质转化领域的应用提供了新的研究方向, 也为未来大规模工业应用奠定了坚实基础.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Tian C, Dorakhan R, Wicks J, Chen Z, Choi KS, Singh N, Schaidle JA, Holewinski A, Vojvodic A, Vlachos DG, Broadbelt LJ, Sargent EH. *Nat Catal*, 2024, 7: 350–360
- 2 Liu C, Chen F, Zhao BH, Wu Y, Zhang B. *Nat Rev Chem*, 2024, 8: 277–293
- 3 Akhade SA, Singh N, Gutiérrez OY, Lopez-Ruiz J, Wang H, Holladay JD, Liu Y, Karkamkar A, Weber RS, Padmaperuma AB, Lee MS, Whyatt GA, Elliott M, Holladay JE, Male JL, Lercher JA, Rousseau R, Glezakou VA. *Chem Rev*, 2020, 120: 11370–11419
- 4 Dutta S, Yu IKM, Tsang DCW, Ng YH, Ok YS, Sherwood J, Clark JH. *Chem Eng J*, 2019, 372: 992–1006
- 5 Miao Y, Ren M, Chen Y, Wang H, Chen H, Liu X, Wang T, Zhao Y. *Nat Sustain*, 2023, 6: 1465–1473
- 6 Du Y, Chen X, Qi J, Wang P, Liang C. *Catalysts*, 2020, 10: 692
- 7 Bisselink RJM, Crockatt M, Zijlstra M, Bakker IJ, Goetheer E, Slaghek TM, van Es DS. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 3285–3290
- 8 Xin L, Zhang Z, Qi J, Chadderton DJ, Qiu Y, Warsko KM, Li W. *ChemSusChem*, 2013, 6: 674–686
- 9 dos Santos TR, Nilges P, Sauter W, Harnisch F, Schröder U. *RSC Adv*, 2015, 5: 26634–26643
- 10 Lucas FWS, Fishler Y, Holewinski A. *Green Chem*, 2021, 23: 9154–9164
- 11 Wu H, Song J, Xie C, Hu Y, Zhang P, Yang G, Han B. *Chem Sci*, 2019, 10: 1754–1759
- 12 Casebolt DiDomenico R, Levine K, Bundschu C, Reimanis L, Arias T, Hanrath T. *ACS Catal*, 2024, 14: 785–796
- 13 Qin HG, Du YF, Bai YY, Li FZ, Yue X, Wang H, Peng JZ, Gu J. *Nat Commun*, 2023, 14: 5640
- 14 Hu Q, Zhou W, Qi S, Huo Q, Li X, Lv M, Chen X, Feng C, Yu J, Chai X, Yang H, He C. *Nat Sustain*, 2024, 7: 442–451
- 15 Wang J, Li X, Wang M, Zhang T, Chai X, Lu J, Wang T, Zhao Y, Ma D. *ACS Catal*, 2022, 12: 6722–6728
- 16 Ji K, Xu M, Xu S-, Wang Y, Ge R, Hu X, Sun X, Duan H. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202209849
- 17 Li S, Ma R, Hu J, Li Z, Liu L, Wang X, Lu Y, Sterbinsky GE, Liu S, Zheng L, Liu J, Liu D, Wang J. *Nat Commun*, 2022, 13: 2916
- 18 Wong CYY, Choi AWT, Lui MY, Fridrich B, Horváth AK, Mika LT, Horváth IT. *Struct Chem*, 2016, 28: 423–429
- 19 Yu S, Yamauchi H, Wang S, Aggarwal A, Kim J, Gordiz K, Huang B, Xu H, Zheng DJ, Wang X, Iriawan H, Menga D, Shao-Horn Y. *Nat Catal*, 2024, 7: 1000–1009

- 20 Gu J, Liu S, Ni W, Ren W, Haussener S, Hu X. *Nat Catal*, 2022, 5: 268–276
- 21 Cao H, Zhang Z, Chen JW, Wang YG. *ACS Catal*, 2022, 12: 6606–6617
- 22 Arán-Ais RM, Scholten F, Kunze S, Rizo R, Roldan Cuenya B. *Nat Energy*, 2020, 5: 317–325
- 23 Peng T, Zhang W, Liang B, Lian G, Zhang Y, Zhao W. *Nat Commun*, 2023, 14: 7229
- 24 Wang J, Li X, Zhang T, Chai X, Xu M, Feng M, Cai C, Chen Z, Qian X, Zhao Y. *Chem Sci*, 2024, 15: 7596–7602

Electrocatalytic reduction of levulinic acid to γ -valerolactone at industrial current densities

Chengcheng Cai, Sen Yang, Jiyi Sun, Yichan Wen, Hongyu Song, Xufang Qian, Yixin Zhao, Tianfu Wang*

School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

*Corresponding author (email: tfwang@sjtu.edu.cn)

Abstract: This study investigates the electrocatalytic reduction of levulinic acid (LA) to produce γ -valerolactone (GVL) under industrial current densities. Utilizing inexpensive and abundant iron as the catalyst, the process enhances reactant adsorption and suppresses the hydrogen evolution reaction (HER) by increasing LA and cation concentrations in alkaline conditions (pH 14). A Faradaic efficiency (FE) of 87.45% for GVL production was achieved at -0.7 V vs. RHE. To optimize the reduction efficiency at low LA concentrations, pulsed electrolysis was introduced, alternating potentials to regulate the electrode surface microenvironment, increasing the FE to 76.4%. Furthermore, by coupling the electrooxidation of waste plastics to produce formic acid, the oxygen evolution reaction was replaced, leading to reduced cell voltage and energy consumption. Long-term stable electrolysis was demonstrated at an industrial current density of -300 mA cm⁻² in a flow cell, maintaining an FE of around 86% over 200 h. This work highlights the potential of iron electrodes in the electrocatalytic reduction of LA to GVL, providing a robust technological approach for biomass conversion.

Keywords: levulinic acid, γ -valerolactone, electrocatalytic hydrogenation, biomass reduction, cathode-anode reaction coupling

doi: [10.1360/SSC-2024-0207](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0207)