DOI:10.20176/j.cnki.nxdz.20260904

CuO纳米线电催化甘油氧化耦合CO_2还原实现双极产甲酸盐

杨 衡, 赵年宁, 沙雪兰, 彭 娟*
(宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021)

摘 要:为开发高效、低成本甘油电氧化反应(glycerol electro-oxidation reaction, GOR)催化剂,制备了一种泡沫铜(copper foam, CF)负载的氧化铜纳米线阵列(CuO/CF)阳极材料。以该材料为阳极,与催化CO_2还原反应(CO_2 reduction reaction, CO_2RR)的In_2O_3/CP阴极耦合,构建CO_2RR‖GOR双电极耦合电解体系。结果表明,在氧化电位为1.5 V下,CuO/CF催化GOR生成甲酸盐,法拉第效率(η_{fe})可达98.0%,该材料表现出优异的催化活性与反应选择性;在电解池电压为3.0 V下,该电解体系可实现阴阳两极同步联产甲酸盐,阴极CO_2RR、阳极GOR的η_{fe}分别达86.1%、95.2%。该研究不仅为高效GOR催化剂的研发提供了全新思路,也为阴阳两极同步联产甲酸盐的高值化路径研究提供了重要参考。

关键词:甘油电氧化;CO_2电还原;耦合;甲酸盐
分类号:(中图)TB34 **文献标志码:**A

在全球能源转型与“双碳”战略深入推进背景下,研发绿色低碳电化学合成技术,实现生物质资源增值转化,已成为前沿研究方向[1-3]。甘油(glycerol,GLY)是生物柴油生产过程中的主要副产物,来源广泛且成本低廉,作为典型生物质衍生平台分子备受关注[4-6]。甘油电氧化反应(glycerol electro-oxidation reaction, GOR)是一种高效电化学转化途径,可将甘油选择性氧化为二羟基丙酮、甘油醛及甲酸等高附加值含氧化合物[7-10],不仅实现了甘油的资源化利用,还在温和条件下,定向合成出用途广泛的化工中间体与精细化学品,兼具显著的绿色化学特征与经济效益[11-13]。其中,甲酸是重要的化工原料、可作燃料电池的燃料,同时也是一种液态储氢介质。甲酸的高效合成一直是电催化领域的重要研究方向[14-16]。目前,电催化研究主要集中在高效、低成本催化剂的研发与系统集成方面[17];催化剂体系已从早期的贵金属(如Pt、Pd)[18-20]基材料拓展至非贵金属,特别是Ni、Co、Fe等过渡金属及其合金,单原子催化剂等[21-23]。Yang等[24]构建$NiSe_2$纳米颗粒,发现掺入Se显著增强了材料对甘油的吸附能力,从而提升了材料的电催化性能;在氧化电位(E)为1.6 V下,该材料生成甲酸盐的法拉第效率(η_{fe})高达93%,该材料表现出良好反应选择性。研究结果显示[25],在泡沫镍等三维立体结构上负载催化材料,可显著提升催化材料的催化活性及反应效率;对催化材料的形貌进行调控,是提升其催化活性的重要措施。例如,Wu等[25]合成出泡沫镍负载的钴酸镍($NiCo_2O_4$/NF)电极材料,在E=1.6 V下,获得152 mA/cm^{2}的电流密度(j),反应的η_{fe}达97%。

已有研究聚焦Ni、Co等金属,对于Cu这一廉价、储量丰富的金属研究较少。为充分利用泡沫铜(copper foam, CF)的三维立体结构优势,构建高活性表面纳米线阵列。文中通过原位生长-煅烧策略,在CF表面负载丰富CuO纳米线阵列,制备CuO/CF自支撑阳极催化材料;进一步,将该材料作为阳极,再与催化CO_2RR的In_2O_3/CP阴极耦合,构建GOR‖CO_2RR双电极耦合体系。实验结果显示,

收稿日期:2026-05-21
基金项目:国家自然科学基金资助项目(22262027)
作者简介:杨衡(2001—),男,硕士研究生,主要从事电化学催化研究,(电子信箱)13137665372@163.com。
*通信联系人:彭娟(1981—),女,教授,博士,博士研究生导师,主要从事电化学催化研究,(电子信箱)pengjuan@nxu.edu.cn。
引用格式:杨衡,赵年宁,沙雪兰,等.CuO纳米线电催化甘油氧化耦合CO_2还原实现双极产甲酸盐[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2026,47(5):430-440.

该阳极通过提高电子转移效率，大幅度提升了对 GLY 的氧化效率，在 E=1.5 V 低电位下即可实现反应的 η_{fe}=98%；在 j=30 mA/cm^2 下，耦合体系电解池电压（U）降低 1.05 V，阴极 CO_2RR、阳极 GOR 的 η_{fe} 分别高达 86.1%、95.2%。该研究不仅为 GOR 开发了一类高性能非贵金属基催化材料，也为温室气体与生物质衍生物协同高值转化、构筑高原子利用率耦合集成催化体系研究提供了参考。

1　实验部分

1.1　试剂及仪器

泡沫铜（CF）、NaOH、KOH、$(NH_4)_2S_2O_8$、$NaHCO_3$、Na_2CO_3，以上试剂均为国药集团化学试剂有限公司产品（分析纯）。CHI 920D 型电化学工作站（上海辰华仪器有限公司）；Dionex Aquion 型离子色谱仪（配有 AS-DV 自动进样器，美国 Thermo Fisher Scientific 公司）；OTF-1200X 型马弗炉（合肥科晶材料技术有限公司）。

1.2　电极的制备

1.2.1　CuO/CF 阳极的制备　将 CF 裁剪成 3 cm×3 cm 的薄片，再依次经丙酮、3 mol/L 盐酸、无水乙醇和去离子水超声处理 5 min。用 N_2 吹干后，置于 40 mL 含 NaOH（4.0 g）和 $(NH_4)_2S_2O_8$（1.141 g）的混合溶液中，静置 30 min。用去离子水冲洗，真空干燥，得到 $Cu(OH)_2$/CF 前驱体。将该前驱体置于马弗炉中，在 150 ℃下煅烧 4 h，得到 CuO/CF。具体反应方程式如下，其中，（1）～（2）式为原位生长过程，（3）式为煅烧过程，即

$$Cu + S_2O_8^{2-} \rightarrow Cu^{2+} + 2SO_4^{2-}\ , \qquad (1)$$

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\ , \qquad (2)$$

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O\ 。 \qquad (3)$$

1.2.2　In_2O_3/CP 阴极的制备　称取 0.398 8 g $InCl_3 \cdot 4H_2O$ 和 0.252 0 g 1,3,5-均苯三甲酸，将其溶于 5 mL *N*,*N*-二甲基甲酰胺（DMF）中。将上述混合溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬高压反应釜，于 100 ℃下反应 24 h。反应完成后，离心分离，用无水乙醇洗涤固体 3 次，置于 60 ℃下，干燥过夜。研磨样品，置于磁舟中，在 Ar 气氛下，采用管式炉以 5 ℃/min 的升温速率升至 500 ℃，恒温煅烧 2 h。再将样品置于 500 ℃的马弗炉中炭化 2 h（加热速率为 5 ℃/min）。取 5 mg 炭化后产物，加入 0.5 mL 乙醇与 10 μL Nafion 溶液的混合液中，超声处理 0.5 h。最后，将所得溶液滴加到面积为 1 cm^2 的疏水碳纸上。

1.3　表征方法

采用 SmartLab SE 型 X-射线衍射仪（X-ray diffractometer，XRD，日本 Rigaku 公司）对制备材料进行物相表征。XRD 配备 Cu 射线管（Cu Kα、λ=0.154 nm），测试时工作电压、电流分别为 40 kV、40 mA。

通过 Kratos Amicus/ESCA3400 型 X-射线光电子能谱仪（X-ray photoelectron spectrometer，XPS，日本 Shimadzu 公司）对制备材料进行元素的化学状态与价态表征。XPS 配备 Mg Kα 特征 X-射线光源（$h\nu$=1 253.6 eV），测试时工作电压、电流分别为 10 kV、10 mA。

材料的微观形貌与结构通过 Sigma 型 360 场发射扫描电镜（scanning electron microscope，SEM，德国 ZEISS 公司）和 Talos F200X G2 型场发射透射电子显微镜（transmission electron microscope，TEM，美国 FEI 公司）表征。其中，TEM 包括高分辨透射电镜（high-resolution transmission electron microscopy，HRTEM）成像模式和高角度环形暗场扫描透射电镜（high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy，HAADF-STEM）成像模式，可捕获材料的精细结构信息。

1.4　电化学性能测试

电化学性能测试在 CHI 920D 型电化学工作站上完成。测试装置为 H 型电解池：以制备材料为工作电极、铂片为对电极、Hg/HgO 电极为参比电极；电解液为 1.0 mol/L KOH 与 0.1 mol/L GLY 的混合溶液；阴极、阳极采用 Nafion 117 膜分隔。按照（4）式将测试电位转化为可逆氢电极电位，即

$$E(\mathrm{RHE}) = E(\mathrm{Hg/HgO}) + 0.086 + 0.059 \times \mathrm{pH}\ 。 \qquad (4)$$

线性扫描伏安法（linear sweep voltammetry，LSV）的扫描速率（v）设为 10 mV/s。通过循环伏安法（cyclic voltammetry，CV）测定制备材料在 v=20、40、60、80、100、120 mV/s 下的双层电容（C_{dl}）。然后计算其电化学活性表面积（electrochemical active surface area，s_{ecsa}）。采用电流强度-时间（I-t）曲线法测定制备材料的循环稳定性及长时间工作稳定性。

1.5　产物的测定

使用离子色谱仪对液相产物甲酸进行分析。配制不同浓度甲酸钠标准溶液。取 100 μL 电解液稀释至 10 mL，摇匀备用。取上述溶液 5 mL 置于进样管中，采用离子色谱仪进行分析。离子色谱仪测试中，以 4.5 mmol/L Na_2CO_3 与 0.8 mmol/L $NaHCO_3$ 混合溶液为淋洗液，淋洗液的体积流量为 1.0 mL/min，进样体积为 25 μL，色谱仪柱温设置为 30 ℃，抑制器电流强度为 25 mA，单次运行时间为 25 min。

甲酸盐法拉第效率(η_{fe}/%)计算式为:

$$\eta_{fe}=\frac{n\times z\times F}{Q}\times 100\%\ 。 \quad (5)$$

式中:n为目标产物的物质的量(mol),根据离子色谱仪测定的浓度计算得到;Q为电解过程的总电量(C);z为生成每摩尔产物转移的电子数,文中z=8/3;F为法拉第常数(F=96 485 C/mol)。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌与结构

通过SEM对煅烧前后$Cu(OH)_2$/CF、CuO/CF的形貌进行表征(图1(a)、图1(d))。煅烧后得到的CuO/CF继承了$Cu(OH)_2$/CF前驱体的三维形貌;CF骨架上原位生长的纳米线长度为3~5 μm,微观尺度下$Cu(OH)_2$/CF、CuO/CF的形貌存在一定差异。在1 μm尺度下(图1(b)、图1(e)),$Cu(OH)_2$/CF为规则网络结构,由表面光滑、尺寸均一的纳米带(纳米棒)紧密交织而成;而CuO/CF的构成单元更纤细、表面更粗糙,呈现脱水和相变引起的收缩与重组结构特征。在100 nm高分辨尺度下(图1(c)、图1(f)),$Cu(OH)_2$纳米线的边缘清晰、形貌规整,而CuO纳米线则呈现边缘粗糙、排列疏松结构特征。因此,从$Cu(OH)_2$/CF到CuO/CF的转化是形貌继承下的微观重构过程:前驱体$Cu(OH)_2$/CF中光滑带、棒状结构,经热处理脱水与晶体重排过程,演变为更纤细、粗糙且具有更高比表面积的CuO/CF纳米线,这种形貌有利于提升CuO/CF在电化学催化中的表面活性与传质效率。

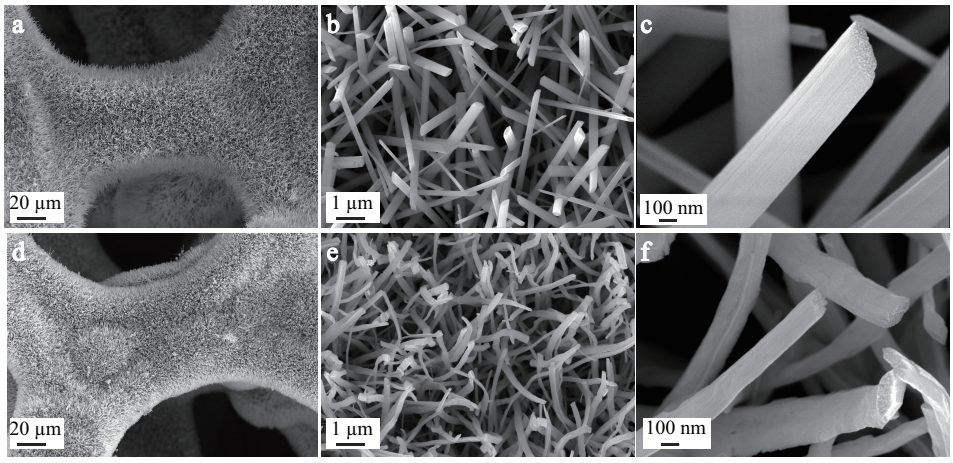


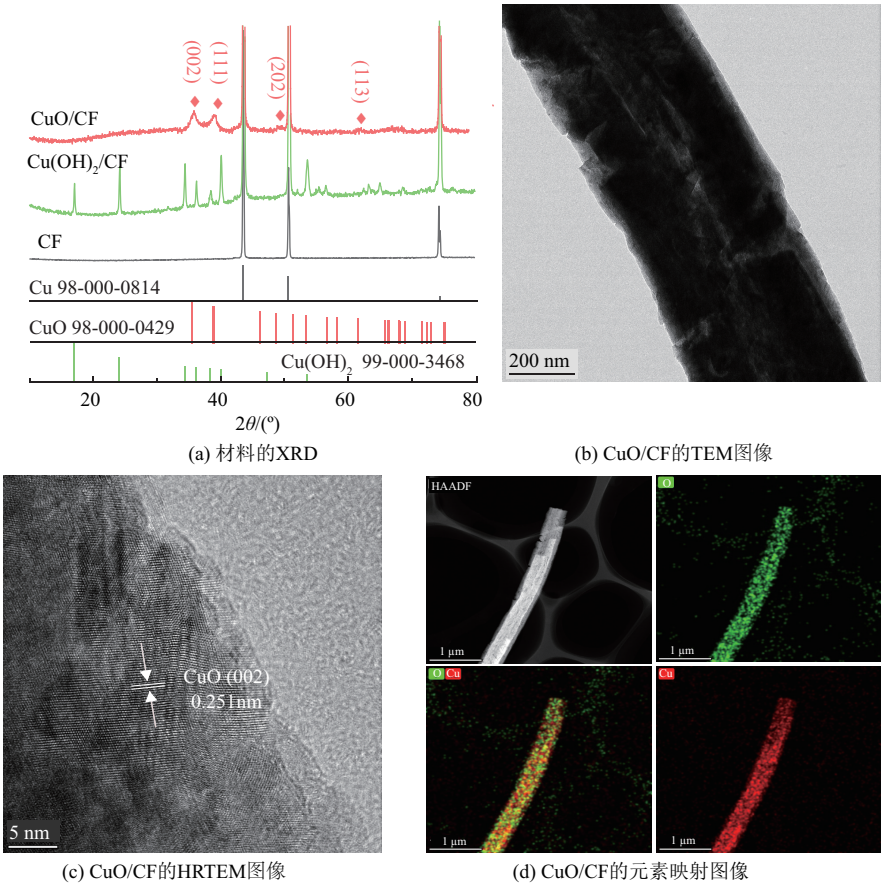
图1 $Cu(OH)_2$/CF(a~c)和CuO/CF(d~f)在不同尺度下的SEM图像

Fig. 1 SEM images of $Cu(OH)_2$/CF (a~c) and CuO/CF(d~f) at different magnifications

为明确制备材料的物相组成及晶体结构,对其及前驱体进行XRD分析(图2(a))。材料在2θ = 43.3°、50.4°、74.1°处出现的衍射峰为CF载体特征峰,说明制备过程中CF导电骨架作为机械支撑载体稳定存在。CuO/CF在2θ = 35.8°、38.9°、49.2°、61.8°处出现明显衍射峰,与标准卡片(PDF#98-000-0429)中CuO晶面的衍射数据高度吻合,分别对应(002)、(111)、(202)及(113)晶面,显示CuO/CF为单斜晶系CuO典型晶体结构。进一步分析材料的XRD图谱,发现CuO/CF在2θ = 16.7°、23.7°等处未出现明显的$Cu(OH)_2$/CF特征衍射峰,显示制备材料中无$Cu(OH)_2$相。综合衍射峰的位置、强度及峰形特征分析,可确定制备材料为CF负载的CuO纳米线,表明该实验成功制备目标催化材料CuO/CF。

CuO/CF的TEM与元素映射图像见图2(b)~2(d)。低分辨率TEM图像显示,材料呈现一维纳米线状形貌(图2(b)),直径均匀、长度达数微米,与SEM图像分析结果一致。高分辨率TEM图像显示,材料晶格条纹清晰规整(图2(c)),晶面间距为0.251 nm,对应CuO的(002)晶面,表明纳米线具有优异的结晶特性,这与XRD分析结果相互印证。元素映射图像显示,Cu、O信号在整个纳米结构上均匀、连续分布,无元素偏聚或缺失现象,表明材料为成分均一的CuO相(图2(d))。因此,该实验成功制备出结晶度与纯度均较高的一维CuO/CF纳米线。

采用XPS对CuO/CF的表面化学状态与元素组成进行解析(图3)。由图3可知,Cu 2p、O 1s、C 1s(以284.8 eV为荷电校正基准)特征峰显示,材料由Cu、O组成;位于结合能933.5、953.4 eV处的两个主峰分别对应于Cu(Ⅱ)的$2p_{3/2}$、$2p_{1/2}$能级,其结合能位置与标准Cu^{2+}一致。尤为关键的是,在主峰附近高结合能处观察到的多重卫星峰,是Cu^{2+}构型的典型特征峰,这有效排除了材料中存在Cu^{+}或Cu^{0}。对O 1s能谱进行分峰拟合,得到两处

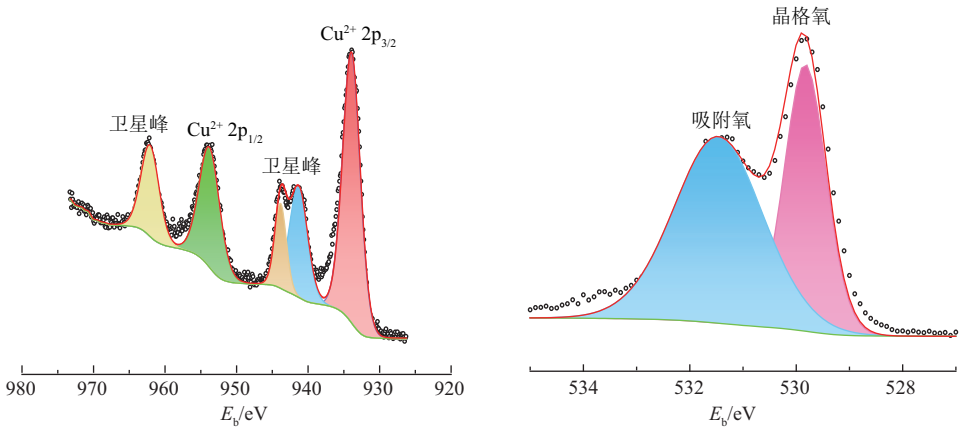


(a) 材料的XRD　　(b) CuO/CF的TEM图像

(c) CuO/CF的HRTEM图像　　(d) CuO/CF的元素映射图像

图 2　材料的 XRD 图谱、TEM 与元素映射图像

Fig. 2　XRD patterns, TEM images and elemental maps of the as-prepared materials



(a) Cu 2p　　(b) O 1s

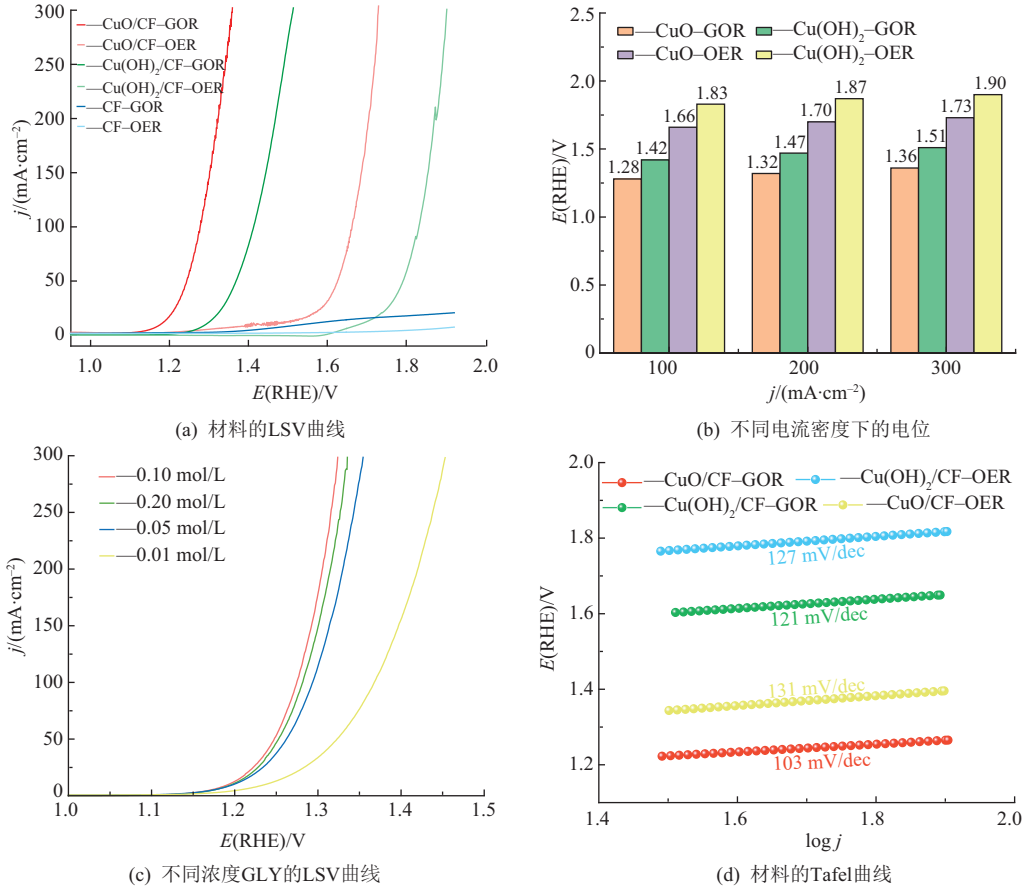
图 3　CuO/CF 的 XPS 光谱

Fig. 3　XPS spectra of CuO/CF

特征峰：529.8 eV 归属于晶格氧（Cu-O），531.3 eV 附近对应吸附氧。因此，CuO/CF 表面化学状态以 Cu^{2+}、O^{2-} 为主，与合成目标材料 CuO 纳米线的理论化学状态吻合。其中，O 1s 能谱中存在吸附氧，显示 CuO/CF 表面可能富含活性位点，这对涉及表面反应的应用具有潜在积极意义。XPS 分析结果与 XRD、SEM 及 TEM 的表征结果相互印证，说明该实验成功制备出纯净 CuO/CF。

2.2　材料对 GOR 的电化学性能

CF 及材料在 GOR 与析氧反应（oxygen evolution reaction，OER）中的 LSV 曲线见图 4（a）。与 CuO/CF 和 $Cu(OH)_2$/CF 相比，CF 催化 GOR 的起始电位（E）较高；且在相同 E 下，CF 的电流响应远低于 CuO/CF 和 $Cu(OH)_2$/CF。因此，在实际应用中，CF 仅起到导电及载体支撑作用，而 GOR 的电化学活性源于其表面负载的 CuO 活性材料。进一步分析



(a) 材料的LSV曲线 (b) 不同电流密度下的电位

(c) 不同浓度GLY的LSV曲线 (d) 材料的Tafel曲线

图 4 材料的工作电位及 LSV、Tafel 曲线

Fig. 4 Working potentials, LSV curves and Tafel curves of the as-prepared samples

发现,在GOR体系中CuO/CF达到j=100 mA/cm^{2}时对应的E(RHE)=1.28 V,该值低于Cu(OH)$_2$/CF催化GOR(1.42 V),更远低于CuO/CF催化OER(1.66 V);且E的变化趋势在较大范围j内稳定存在(图4(b)),表明以GLY为氧化底物可显著降低阳极反应的E。不同浓度GLY的LSV测试结果(图4(c))显示,当c(GLY)=0.1 mol/L时,E最低,且在同一E下,电流响应最强,说明CuO/CF在c(GLY)=0.10 mol/L条件下,表现出最佳GOR催化性能。为探究电极的本征活性,测试电极的Tafel斜率(图4(d))。其中,CuO/CF在GOR中的Tafel斜率最小,表明CuO/CF具有更优的反应动力学与更快的界面电荷转移速度,这与LSV曲线分析结果一致。

为深入探究电极-电解质界面的电荷转移过程,在相同U下测定电解体系的电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)。在相同测试条件下,GOR体系中CuO/CF的容抗弧半径最小,电荷转移电阻(R_{ct})显著低于Cu(OH)$_2$/CF,表明CuO/CF电极与电解质界面间的电荷转移阻力最小、电子传输能力最强(图5(a))。优异的电子传输特性与热处理后形成的粗糙、纤细纳米线结构密切相关;热处理后结构有利于电解质吸附与物质传输。在非法拉第电位区间,测试CuO/CF在不同扫描速率(v)下的CV曲线(图5(b)~5(c)),计算CuO/CF的双电层电容(C_{dl})。若C_{dl}与s_{ecsa}成正比,可定量表征活性位点数量。CuO/CF的C_{dl}=47.68 mF/cm^2,约为Cu(OH)$_2$/CF(5.01 mF/cm^2)的9.5倍(图5(d)),证实煅烧工艺增大了CuO/CF的s_{eca}。

与前驱体Cu(OH)$_2$/CF相比,煅烧得到的CuO/CF大大提升了GOR的催化活性。CuO/CF的综合性能可归因于:CuO/CF固有的电催化活性、独特且粗糙纳米线形貌所具有的较大电化学表面积,以及热处理后优化的电极-电解质界面特性。

2.3 反应产物及材料稳定性

在不同U下,对CuO/CF进行恒电位电解并分析反应产物(图6)。不同U下的电解曲线与相应的法拉第效率(η_{fe})见图6(a)~6(b)。随着电解反应持续进行,底物不断被消耗,j逐渐下降;在U=1.5 V下,即可获得最佳η_{fe}(98.5%)。在15 mL的H型电解池中,对CuO/CF进行循环电解测试,以评估其稳定性。9次连续计时电流强度曲线显示(图6

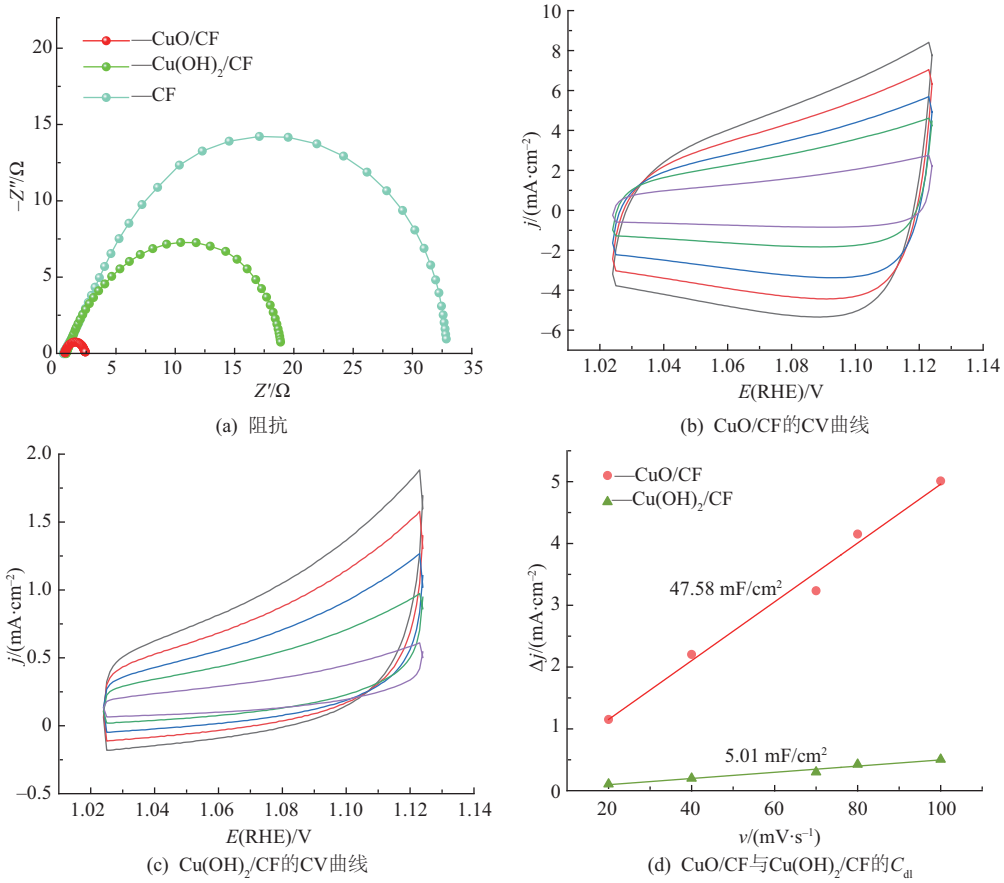


图 5　材料的阻抗、CV 曲线及 C_{dl}

Fig. 5　EIS spectra, CV curves and double-layer capacitance C_{dl} of the as-prepared samples

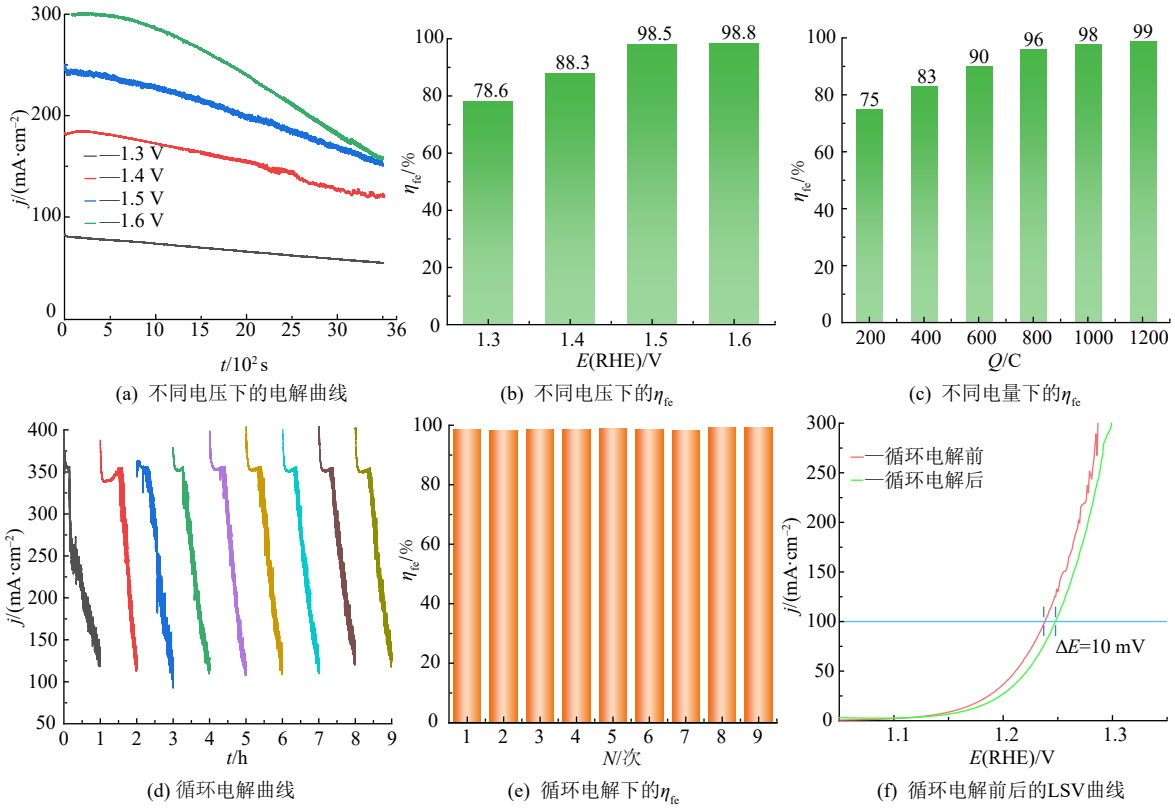
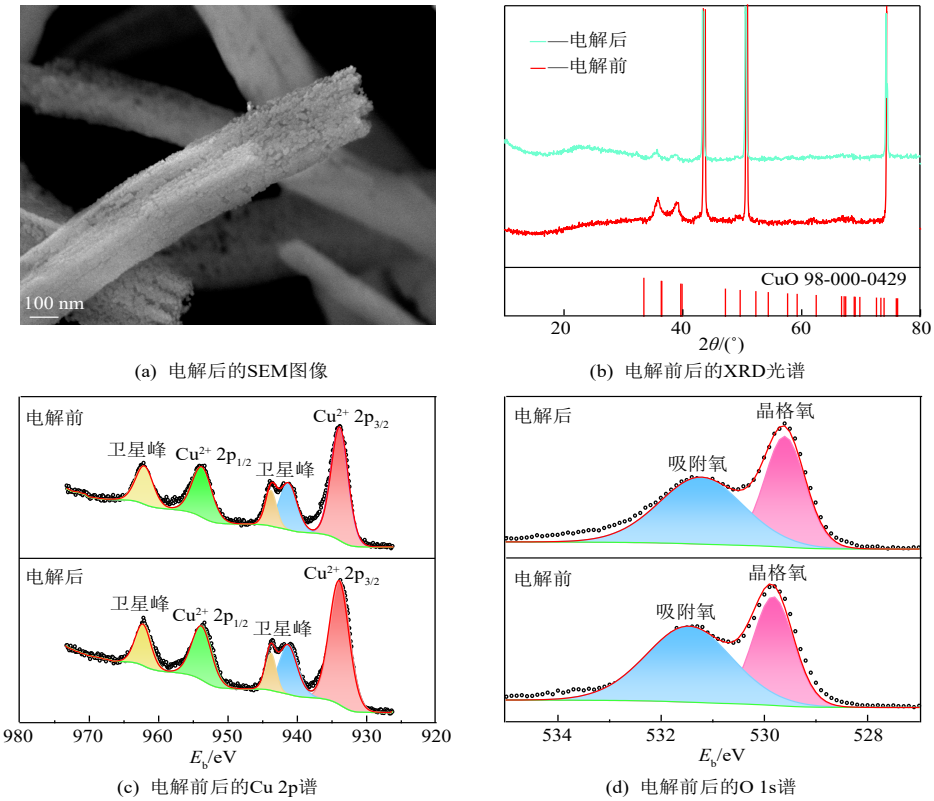


图 6　电解曲线、循环电解曲线与循环电解前后 LSV 曲线

Fig. 6　Electrolysis curves, cyclic electrolysis curves, and LSV curves before and after cyclic electrolysis

(d)),CuO/CF 在每个循环内均能维持较强的电流响应。初始 j 出现轻微衰减与波动,这可能源于反应物局部浓度变化或中间产物暂时吸附,但整体电解效率仍较高。在 9 次循环中,反应的 η_{fe} 持续稳定在 98% 左右,波动极小(图 6(e))。9 次循环测试后,CuO/CF 的极化曲线与初始曲线几乎完全重合(图 6(f)),此时达到 j=100 mA/cm^2(基准电流密度)所需的 E 仅为 10 mV。这一微小差异表明,CuO/CF 对 GOR 的催化性能在循环电解前后未发生显著变化,CuO/CF 具备优异的结构与催化稳定性。

为评估 CuO/CF 在催化 GOR 前后的结构稳定性,采用 SEM 观察其形貌演变(图 7)。电解后材料的整体纳米线形貌保持完整,但单根纳米线表面变得粗糙,并出现轻微局部断裂或收缩现象(图 7(a))。



(a) 电解后的SEM图像 (b) 电解前后的XRD光谱

(c) 电解前后的Cu 2p谱 (d) 电解前后的O 1s谱

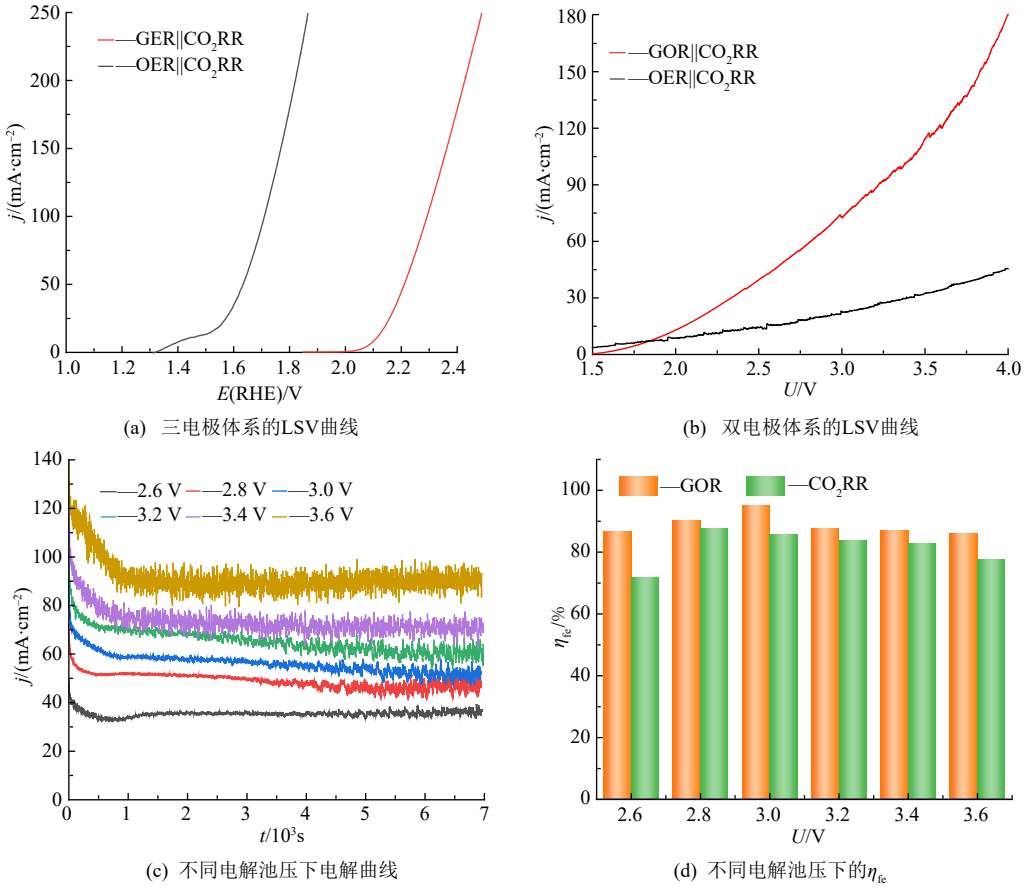
图 7 CuO/CF 电解前后的 SEM 图像、XRD 及 XPS 谱图

Fig. 7 SEM images, XRD and XPS spectra of CuO/CF before and after electrolysis

电解后 CuO 的主要衍射峰(002)、(111)位置未偏移,但衍射峰强度均减弱、半高宽略有增大,说明晶体保持主体结构,但结晶度略有下降,且未生成新物相,这与 SEM 表征结果吻合(图 7(b))。XPS 表征结果显示,电解前后 Cu 2p 能谱图高度一致(图 7(c)):主峰位于 933.5、953.4 eV,卫星峰位于 941~945 eV,铜物种保持 Cu^{2+} 状态,未发生还原反应;O 1s 能谱峰形与结合能保持稳定(图 7(d)),晶格氧(529.8 eV 附近)与吸附氧(531.3 eV 附近)的特征峰相对强度未显著变化。因此,制备材料在强碱性与阳极电位条件下,发生了表面局部结构演变,但其核心晶体相、宏观骨架及表面化学状态均表现出良好稳定性,这为长时间电催化分析提供了稳定的结构基础。

2.4 GOR‖CO_2RR 双电极耦合体系的构建

课题组的前期研究结果显示,In_2O_3/CP 作为阴极催化剂,在 CO_2RR 中展现出优异催化性能;在 E=−1.20 V 下,CO_2RR 的 η_{fe} 高达 96%。该研究以 CuO/CF 为 GOR 阳极,与用于 CO_2RR 的 In_2O_3/CP 阴极耦合组成双电极流动电解池体系。在流动电解池体系中,采用 GOR 替代传统 OER 并与 CO_2RR 耦合,以评估耦合体系的综合性能。三电极和双电极的 LSV 曲线展现出耦合体系的电解优势(图 8(a)~8(b)):在相同 j 下,CO_2RR‖GOR 耦合体系所需的 U 显著低于 CO_2RR‖OER 体系。例如,当 j=30 mA/cm^2 时,CO_2RR‖GOR 电解池的 U 比 CO_2RR‖OER 低 1.05 V,表明采用热力学优势显著的 GOR 替代高过电位的 OER 为阳极反应,能够大幅度降低整个电解体系的能耗。同时,在固定 U 下对比 j,发现 CO_2RR‖GOR 体系能获得更高的 j,表明该体系具有更优的动力学性能(图 8(b))。对不同 U 下 CO_2RR‖GOR 双电极耦合体系的产物进行分析(图 8(c)),发现在优化的电解池压(U=3.0 V)下进行



(a) 三电极体系的LSV曲线　(b) 双电极体系的LSV曲线

(c) 不同电解池压下电解曲线　(d) 不同电解池压下的η_{fe}

图 8　耦合体系的三电极和双电极的 LSV、电解曲线及产物分布

Fig. 8　LSV curves, electrolysis curves and product distributions of the coupled system under three-electrode and two-electrode configurations

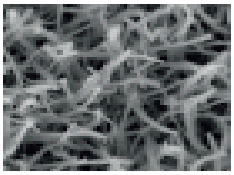
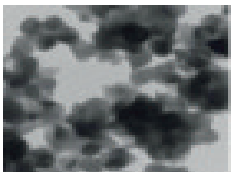
电解，阴极 CO_2RR、阳极 GOR 上 η_{fe} 分别达 86.1%、95.2%（图 8(d)）。

3　结论

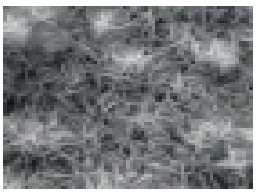
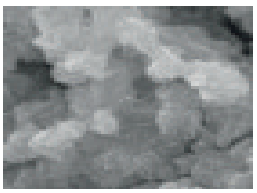
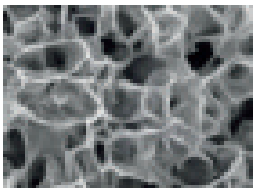
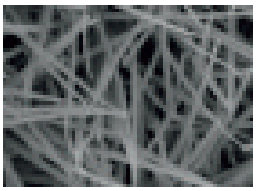
通过原位生长、煅烧方法制备的 CuO/CF 阳极材料，具有较低的电荷转移电阻、较优的反应动力学及较大的电化学表面积，能够提升 GOR 的催化效率，表现出优异催化活性。该材料与目前报道催化剂的催化性能比较见表 1。CuO/CF 阳极在 j=100 mA/cm² 下的 E(RHE)=1.28 V；当 E(RHE)=1.5 V 时，反应的 η_{fe} 高达 98%；该阳极在多次循环电解中催化性能保持稳定。文中以 CuO/CF 为 GOR 阳极、In_2O_3/CP 为 CO_2RR 阴极，构建 CO_2RR||GOR 双电极流动电解耦合体系。与 CO_2RR||OER 体系相比，在 j=30 mA/cm² 下，CO_2RR||GOR 体系电解池压(U)降低 1.05 V，表明以热力学优势显著的 GOR

表 1　不同过渡金属基材料的 GOR 性能对比

Tab. 1　Comparison of GOR performance of various transition metal-based materials

电催化剂	电解液	E(RHE,100)/V	E(RHE)/V	η/%	结构	文献
CuONWs/CF	1.0 mol/L KOH、0.10 mol/L GLY	1.280	1.50	98.0		本文
$NiSe_2$NPs	1.0 mol/L KOH、1.00 mol/L GLY	~1.470	1.60	93.6		[24]

续表

电催化剂	电解液	E(RHE,100)/V	E(RHE)/V	η/%	结构	文献
$NiCo_2O_4$/NF	1.0 mol/L NaOH、0.10 mol/L GLY	1.420	1.60	97.0		[25]
CoP/$(Fe_{0.25}Co_{0.75})_3N$	1.0 mol/L NaOH、0.15 mol/L GLY	~1.290	1.40	96.0		[26]
Mn-Co-S/NF	1.0 mol/L KOH、0.10 mol/L GLY	1.347	1.35	96.6		[27]
$CuCo_2O_4$-F	1.0 mol/L KOH、0.10 mol/L GLY	1.250	1.60	~91.0		[28]

替代OER,可有效降低耦合系统的能耗,并实现阴阳两极协同催化、高原子经济性联产甲酸盐。在U=3.0 V下,阴极CO_2RR、阳极GOR的η_{fe}分别达86.1%、95.2%。因此,CO_2RR‖GOR双电极电解耦合体系是高原子经济集成转化路线,实现了温室气体与生物质衍生物协同转化,并可得到单一高附加值化学品。

参考文献:

[1] Liu Shaoqing, Gao Minrui, Wu Shuwen, et al. A coupled electrocatalytic system with reduced energy input for CO_2 reduction and biomass valorization [J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(11): 5305-5314.

[2] Na J, Seo B, Kim J, et al. General technoeconomic analysis for electrochemical coproduction coupling carbon dioxide reduction with organic oxidation [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 5193.

[3] 陈广玉,何占伟,张瑞岩,等. 光伏:能源可持续到材料可持续[J]. 宁夏大学学报(自然科学版),2024,45(2):209-217.

[4] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. Nature, 2012, 488(7411): 294-303.

[5] Chu S, Cui Yi, Liu Nian. The path towards sustainable energy [J]. Nature Materials, 2017,16(1):16-22.

[6] Ding Yuxian, Li Yangcan, Ding Chao, et al. Multi-objective optimization study of coupled solar-biomass heating system for northern farmhouses based on FAHP-HJ methodology [J]. Energy, 2025, 332: 137164.

[7] Yoo M, Choi D, Shin M, et al. Selective electrocatalytic oxidation of glycerol to high-value C_1—C_3 products: From chemistry to scalability [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 518: 164743.

[8] Rahim S A N M, Lee C S, Abnisa F, et al. A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion: A by-product of biodiesel [J]. Science of The Total Environment, 2020, 705: 135137.

[9] Luo Wenshu, Tian Han, Li Qin, et al. Controlled electrocatalytic glycerol upgrading to glyceraldehyde in near neutral media by cobalt oxide lattice activation [J/OL]. Angewandte Chemie: International Edition, 2025, 64(34): e202505059. https://doi.org/10.1002/anie.202505059.

[10] Pahari S K, Jao Heng, Chang C C, et al. Glycerol

electro-oxidation to dihydroxyacetone with coupled hydrogen production via *in situ* optimization of water oxidation intermediates [J/OL]. Small,2025, 21(38): e04892. https://doi. org/10. 1002/smll. 202504892.

[11] Bai Jingwen, Li Mingchang, Xing Fangshu, et al. Electrically driven biocatalysis for sustainable CO_2-to-chemicals transformation [J/OL]. ChemSusChem, 2025, 18(13): e202500334. https://doi. org/10. 1002/cssc. 202500334.

[12] He Chaohua, Duan Delong, Low J, et al. $Cu_{2-x}S$ derived copper nanoparticles: A platform for unraveling the role of surface reconstruction in efficient electrocatalytic CO_2-to-C_2H_4 conversion[J]. Nano Research, 2023, 16(4): 4494-4498.

[13] Umar M, Abdulazeez I, Tanimu A, et al. Synergistic effect of Ce_xO_y and Zn ion within the ZIF-zni framework for enhanced electrocatalytic reduction of CO_2 [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 112899.

[14] Zhang Xiaolong, Guo Sixuan, Gandionco K A, et al. Electrocatalytic carbon dioxide reduction: From fundamental principles to catalyst design [J]. Materials Today Advances, 2020, 7: 100074.

[15] Wang Lianqin, Bellini M, Filippi J, et al. Energy efficiency of platinum-free alkaline direct formate fuel cells [J]. Applied Energy, 2016, 175: 479-487.

[16] Onoshi N, Iguchi M, Yang Xinchun, et al. Development of effective catalysts for hydrogen storage technology using formic acid [J]. Advanced Energy Materials,2019,9(23):1801275.

[17] Song Mingyang, Bai Yitong, Li Jiefei, et al. Efficient strategies for the preparation of non-noble metal catalysts for electrocatalytic glycerol oxidation towards high-value-added chemicals [J]. RSC Advances, 2025, 15(26): 20513-20529.

[18] Xie Yanan, Sun Lingzhi, Pan Xun, et al. Carbon paper supported gold nanoflowers for tunable glycerol electrooxidation boosting efficient hydrogen evolution [J]. Carbon, 2023, 203: 88-96.

[19] Fang Qie, Wang Lijin, Xu Lin, et al. Pt atomic site-engineered redox mediator boosts electrosynthesis of formic acid from glycerol [J/OL]. Angewandte Chemie: International Edition, 2025, 64(42): e202513672. https://doi. org/10. 1002/anie. 202513672.

[20] Lu Huiling, Liu Min, He Baiyin Menghe. Electrooxidation of glycerol to formic acid coupled with Energy-Saving hydrogen production over ruthenium doped Cobalt-Based nanosheet arrays [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499: 155923.

[21] Ren Hongji, Huang Zijian, Cai Guopu, et al. Cobalt (II) oxide for efficient glycerol electrooxidation for formic acid coupled with hydrogen production [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 996: 174781.

[22] Kim D, van Dang Cu, Lee M S, et al. Selective formic acid production in Ni and NiFe layered hydroxides via glycerol electro-oxidation [J]. ACS Catalysis, 2024, 14(10): 7717-7725.

[23] Li Jiachun, Meng Xiangtong, Song Xuedan, et al. Valence engineering via manganese-doping on cobalt nitride nanoarrays for efficient electrochemically paired glycerol valorization and H_2 production [J]. Advanced Functional Materials,2024, 34(33): 2316718.

[24] Yang Longcheng, Ma Yi, Yu Jing, et al. Organic oxidation-assisted hydrogen production: Glycerol electroreforming to formate on nickel diselenide nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 700: 138535.

[25] Wu Gangfeng, Dong Xiao, Mao Jianing, et al. Anodic glycerol oxidation to formate facilitating cathodic hydrogen evolution with earth-abundant metal oxide catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 468: 143640.

[26] Tang Yuxiang, Zhang Yong, Qin Wenjun, et al. Highly selective glycerol electrooxidation assisted hybrid water electrolysis using a trifunctional heterojunction CoP/$(Fe_{0.25}Co_{0.75})_3N$ catalyst [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2026: 100922.

[27] Fang Ying, Dai Congfu, Liu Xinyu, et al. Sulfur-doped manganese-cobalt hydroxide with promoted surface reconstruction for glycerol electrooxidation assisted hydrogen production [J]. Nano Energy, 2024, 127: 109754.

[28] Wang Yajie, Jiang Mingkun, Li Yuwei, et al. Active site decoupling via fluorine doping in spinel $CuCo_2O_4$ for concurrent selective glycerol electrooxidation and OER suppression [J/OL]. Science China Chemistry, 2026: s11426. https://doi. org/10. 1007/s11426-025-3245-1.

CuO Nanowires Arrays for Glycerol Oxidation Coupled with CO_2 Electroreduction Towards Bipolar Formate Production

YANG Heng, *ZHAO Nianning*, *SHA Xuelan*, *PENG Juan**

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: To develop an efficient and low-cost electrocatalyst for the glycerol oxidation reaction(GOR), a copper foam-supported CuO nanowire array(CuO/CF) anode was prepared. The CuO/CF anode was then coupled with an In_2O_3/CP cathode for the CO_2 reduction reaction (CO_2RR) to construct a CO_2RR‖GOR dual-electrode coupled electrolysis system. At an oxidation potential of 1.5 V, the system exhibited a Faradaic efficiency (η_{fe}) of up to 98.0% for formate production from GOR, demonstrating outstanding reaction selectivity and catalytic activity. At a cell voltage of 3.0 V, simultaneous formate production at both the cathode and anode was achieved, with η_{fe} of 86.1% for cathodic CO_2RR and 95.2% for anodic GOR, respectively. This study provides a new strategy for developing efficient GOR electrocatalysts and offers important guidance for the value-added routes for the simultaneous production of formate at both electrodes.

Key words: glycerol electrooxidation; CO_2 electroreduction; coupling; formate

(责任编辑 高继红)

(上接第429页)

Application of Machine Learning in Chemical Process Optimization

LIU Xinyu[1], *TANG Haomeng*[2], *LI Hongping*[1], *WU Peiwen*[1*], *ZHU Wenshuai*[2]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;
2. College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: Chemical processes and material development involve complex multiphase interactions and dynamic variations. Traditional mechanistic models have limitations when dealing with unknown mechanisms or non-ideal conditions. This paper systematically reviews the current applications and cutting-edge progress of machine learning in chemistry and related fields, focusing on core areas such as process optimization and automatic control, reverse screening and design of new materials, intelligent closed-loop experimental platforms, and large-scale molecular dynamics simulations. The results show that data-driven models provide effective methods for solving fault diagnosis and nonlinear control challenges in complex chemical processes. The deep integration of generative algorithms and automated robotics remarkably accelerates the closed-loop iteration speed of physical experiments. Equivariant graph neural networks and machine learning force fields break through the spatiotemporal scale limitations of traditional quantum chemical calculations. Machine learning promotes the shift from traditional trial-and-error R&D models to fully automated and self-correcting proactive design paradigms. The findings offer theoretical references for the intelligent transformation of complex chemical systems and the next generation of precise chemical design.

Key words: machine learning; data-driven; chemical process; process control; material design

(责任编辑 高继红)