



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目: 负载 NiFe-LDH 电催化膜电极的制备及其合成环己酮肟性能研究
作者: 张晓慧, 戴文静, 罗兰, 张杭, 尹振
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250183
收稿日期: 2025-12-10
网络首发日期: 2026-09-02
引用格式: 张晓慧, 戴文静, 罗兰, 张杭, 尹振. 负载 NiFe-LDH 电催化膜电极的制备及其合成环己酮肟性能研究[J/OL]. 天津科技大学学报.
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20250183>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250183

负载 NiFe-LDH 电催化膜电极的制备及其合成环己酮肟性能研究

张晓慧, 戴文静, 罗兰, 张杭, 尹振

(天津科技大学化工与材料学院, 生物基纤维材料全国重点实验室, 天津 300457)

摘要: 环己酮肟 (CHO) 是己内酰胺及尼龙-6 生产的重要中间体, 开发绿色安全的环己酮肟合成路线具有重要意义。本研究采用水热法在微滤钛膜基底上构筑 NiFe 层状双金属氢氧化物(NiFe-LDH)电催化剂, 实现亚硝酸根(NO_2^-) 在温和条件下的选择性电还原, 并与环己酮偶联生成环己酮肟。结构表征表明: NiFe-LDH 具有均匀的花球状层状结构与丰富的孔隙, 形成了均一的双金属氢氧化物相, 电化学活性面积显著高于 $\text{NiO}(\text{OH})$ 与 $\text{FeO}(\text{OH})$ 。NiFe-LDH 在 NO_2^- 还原中表现出更高的电流密度与环己酮肟生成速率。通过优化环己酮浓度、温度与电位, 在 0.5 mol/L、0 °C 与 -0.5 V(相对于可逆氢电极)条件下获得最高 34.95% 的法拉第效率和 108 $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$ 的环己酮肟生成速率。循环测试表明催化剂结构稳定、性能保持良好。本研究为肟类化合物的电催化高效合成提供了可行策略。

关键词: 亚硝酸根还原; NiFe-LDH 催化剂; 环己酮肟; 电催化合成

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510 (0000)00-0000-00

Preparation and Performance of NiFe-LDH Loaded Electrocatalytic Membrane Electrodes for Cyclohexanone Oxime Synthesis

ZHANG Xiaohui, DAI Wenjing, LUO Lan, ZHANG Hang, YIN Zhen

(College of Chemical Engineering and Materials Science, State Key Laboratory of Bio-based Fiber Materials, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Cyclohexanone oxime (CHO) is an important intermediate in the production of caprolactam and nylon-6. It is of great significance to develop a green and safe synthesis route of cyclohexanone oxime. In this study, NiFe-LDH electrocatalyst was constructed on the microfiltration titanium membrane substrate by hydrothermal method to realize the selective electroreduction of NO_2^- under mild conditions, and coupled with cyclohexanone to form cyclohexanone oxime. he structural characterization shows that NiFe-LDH has a uniform layered structure and abundant pores, forming a uniform bimetallic hydroxide phase, and the electrochemical active area is significantly higher than that of $\text{NiO}(\text{OH})$ and $\text{FeO}(\text{OH})$. NiFe-LDH exhibits higher current density and cyclohexanone oxime yield in NO_2^- reduction. By optimizing the cyclohexanone concentration, temperature and potential, the highest Faraday efficiency of 34.95% and the yield rate of CHO cyclohexanone oxime of 108 $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$ were obtained under the conditions of 0.5 mol/L, 0 °C and -0.5 V (vs. RHE). The cycle test showed that the catalyst had stable structure and good performance. This study provides a feasible strategy for the efficient electrocatalytic synthesis of oxime compounds.

Keywords: NO_2^- reduction; NiFe-LDH catalyst; cyclohexanone-oxime; electrocatalytic synthesis

收稿日期: 2025-12-10; 修回日期: 2026-04-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22572144, 22508304)

作者简介: 张晓慧 (2000—), 女, 内蒙古包头人, 硕士研究生; 通信作者: 尹振, 教授, yinzen@tust.edu.cn

环己酮肟 (cyclohexanone oxime, CHO) 是一种具有代表性的肟类有机氮化合物, 其在有机合成及工业生产中占据重要地位^[1]。环己酮肟最主要的工业应用是作为合成 ϵ -己内酰胺(ϵ -caprolactam)的关键中间体, 后者是尼龙-6(Nylon-6)聚合反应的单体原料。随着纺织行业和汽车、电子等制造业的发展, 对尼龙-6 纤维和工程塑料的需求不断增长, 从而拉动了对环己酮肟的需求^[2-3]。

环己酮肟的制备方法有硫酸羟胺法、磷酸羟胺法以及氮氧化物还原法。上述羟胺法通过羟胺与环己酮之间的亲核加成-消除反应生成环己酮肟^[4-5]。该方法目前仍占据全球 90% 以上的环己酮肟生产份额。羟胺(NH_2OH)通常通过硝酸盐(NO_x)的还原或氨的氧化制得, 其制备过程依赖于高温、高压、贵金属催化剂(如 Pd 或 Pt)等严苛条件^[6-8], 不仅能耗高, 而且存在较大的安全与环境隐患。羟胺是一种不稳定的高危中间体, 易发生爆炸, 在存储与操作过程中要求严格, 成为工业安全管理中的难点之一。钛硅分子筛催化的氨肟化法已成为工业上有潜力的替代路线^[9-10], 该方法通过环己酮(cyclohexanone, CYC)、氨气(NH_3)与过氧化氢(H_2O_2)在钛硅分子筛(如 TS-1)等催化剂上协同反应, 一步生成环己酮肟。由于反应过程中羟胺在催化剂表面原位生成, 避免了高浓度 NH_2OH 的直接使用, 显著提高了反应的安全性。然而, 该方法仍依赖于工业级 H_2O_2 , 其生产主要基于蒽醌法, 能耗大、依赖贵金属且运输与储存成本高。因此, 从绿色化学和过程可持续性角度出发, 亟需开发温和条件下、环境友好且安全的新型环己酮肟合成策略, 以替代现有的羟胺工艺体系。

近年来, 电催化合成因其绿色可持续、条件温和的优点^[11-12], 逐渐成为环己酮肟合成的重要发展方向。该方法可在常温常压下, 通过 NO_x 类氮氧化物(如 NO 、 NO_2^- 、 NO_3^-)电还原生成关键中间体 NH_2OH^* , 并进一步与环己酮在催化剂表面发生碳氮偶联反应, 形成目标产物环己酮肟^[13-16]。此方法避免了引入额外的氧化剂, 不仅简化了反应步骤, 也显著提升了反应的选择性与原子经济性, 具有良好的工业前景。

本研究以微滤钛膜为电极基底, 通过水热法原位负载具有层状结构的 NiFe-LDH 催化剂, 用于在温和条件下实现 NO_2^- 的选择性电催化还原, 并与环己酮偶联合成环己酮肟。本研究通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征催化剂

的形貌特征, 结合 X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)分析 NiFe-LDH 的物相组成及元素价态, 并系统考察不同反应条件下合成环己酮肟的最优反应参数。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、亚硝酸钾(KNO_2)、环己酮($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$), 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 氟化铵(NH_4F)、尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 甲醇(CH_3OH)、乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)、85%磷酸水溶液, 色谱纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸氢钠(NaHCO_3), 分析纯, 天津江天化工技术有限公司; 去离子水, 实验室自制。

CHI760 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; Agilent 1290 Infinity II 型液相色谱仪, 美国安捷伦科技有限公司; Apreo 型场发射扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; XRD-6100 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线源, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 日本岛津公司; Talos F200s 型透射电子显微镜, 美国 FEI 公司; UV-2600i 型紫外分光光度计, 日本岛津公司; Bruker Avance III 400 HD 型核磁共振波谱仪, 德国布鲁克公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 钛膜预处理

为确保钛膜表面洁净度以满足后续实验要求, 依次采用碱洗与酸洗对基底进行预处理。首先进行碱洗处理以去除生产过程中残留的油污: 将 10 g NaOH、40 g Na_2CO_3 及 7.5 g 吐温-80 溶于 1 L 去离子水, 80 °C 恒温搅拌至完全溶解后, 将钛膜浸入溶液并维持 80 °C 水浴加热 50 min, 随后在超声辅助下用去离子水反复冲洗至表面液体为中性, 70 °C 烘干备用。随后采用酸洗以清除表面颗粒及杂质: 将 100 g 草酸溶于 1 L 去离子水形成酸性清洗液, 将碱洗后的钛膜置于溶液中室温超声处理 50 min, 再次通过超声辅助去离子水冲洗至表面液体为中性, 70 °C 烘干, 获得高洁净度钛膜基底。

1.2.2 NiFe-LDH 的制备

取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素和 NH_4F 加到 60 mL 去离子水中, 混合后 600 r/min 磁力搅拌 30 min; 将处理后的钛膜放于上述溶液中超

声 30 min, 将混合溶液及钛膜一同置入 80 mL 带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 120 °C 保温 6 h, 待体系自然冷却至室温后取出, 使用去离子水和乙醇反复冲洗, 以去除残留的杂质。随后将产物置于 60 °C 的烘箱中烘干, 确保其完全干燥, 即成功制得 NiFe-LDH 电催化剂。

1.2.3 NiO(OH)的制备

除不添加铁源外, 其余合成方法与 NiFe-LDH 合成方法相同。

1.2.4 FeO(OH)的制备

除不添加镍源外, 其余合成方法与 NiFe-LDH 合成方法相同。

1.3 电化学测试及产物检测

1.3.1 电化学测试

构建标准三电极体系, 在 H 型电解池中对合成的催化电极进行电化学性能测试, 以制备的催化剂为工作电极, Pt 片为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。以 pH 为 9 的 0.5 mol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 缓冲液作为电解液, 在 900 r/min 连续磁力搅拌下进行, 以 -0.3 ~ -0.7 V (相对于可逆氢电极) 为测试区间, 在每个电位下电解 1 h。

1.3.2 产物检测

为了鉴定反应产物环己酮肟, 将反应 1 h 后收集的样品用配备有 C18 柱的 Agilent 1290 Infinity II

型液相色谱仪(HPLC)进行分析, 采用等度洗脱的双相流动相体系, 流动相设置为乙腈: 磷酸水溶液 (5 mmol/L) = 1 : 4, 检测器波长设置为 210 nm, 时间 18 min。反应产物通过 ^1H NMR 波谱仪进行定性分析。此外, 为进一步分析反应过程中可能生成的含氮中间体以及反应路径, 利用紫外-可见分光光度计对电解液中的 NH_2OH 和 NH_4^+ 进行检测。其中, NH_2OH 的浓度通过邻菲罗啉分光光度法检测, NH_4^+ 的浓度则通过靛酚蓝比色法进行检测。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌及结构表征

通过扫描电子显微镜观察样品的微观形貌, 结果如图 1 所示。 FeO(OH) 为纳米颗粒形成的无序团簇结构, 整体形貌较为致密, 未观察到明显的片层状结构。 NiO(OH) 和 NiFe-LDH 呈现出明显的花状纳米片结构。相比之下, NiFe-LDH 表现出更加立体且均匀的花球状结构, 其整体形貌更为疏松, 层状特征更加清晰, 有利于电解液对电极表面的充分浸润, 并促进反应物与产物在电极界面的快速扩散, 从而有效缓解传质限制, 为其在电催化反应中展现优异性能奠定了结构基础。

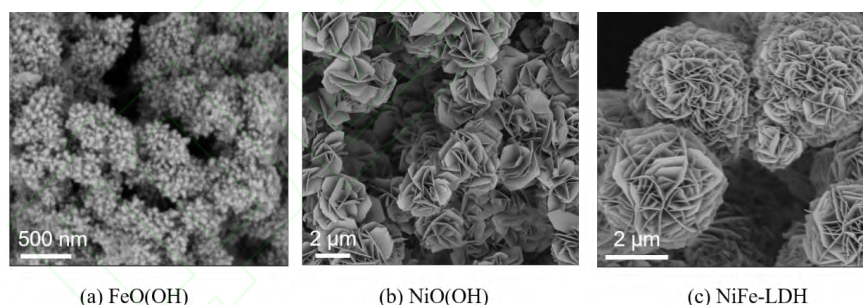


图 1 FeO(OH) 、 NiO(OH) 及 NiFe-LDH 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of FeO(OH) , NiO(OH) and NiFe-LDH

NiFe-LDH 的 TEM 和 HRTEM 图如图 2 所示。通过 TEM 对 NiFe-LDH 的微观形貌进行观察, 可以清晰观察到 NiFe-LDH 的花球状结构, 各纳米片呈径向自内向外生长, 构成整体均一且规则的球形轮廓。HRTEM 图像进一步揭示了 NiFe-LDH 的精细晶体结构特征。在局部放大区域中可清晰观察到排列规整且连续的晶格条纹, 其间距约为 0.253 nm, 对应于 NiFe-LDH 的 (012) 晶面, 说明该区域内晶体呈现良好的有序性。

NiO(OH) 、 FeO(OH) 和 NiFe-LDH 的 XRD 图谱如图 3 所示。NiFe-LDH 的 XRD 图谱呈现出典型的

层状双金属氢氧化物衍射特征峰, 在 11.6° 与 35.5° 处的衍射峰分别对应 (003) 与 (012) 晶面, 与标准卡片 (PDF#97-010-7625) 的衍射峰位置一致, 证明所制备材料具有良好的结晶度。 NiO(OH) 和 FeO(OH) 的衍射峰位置分别与其标准卡片 (PDF#97-007-6650 和 PDF#97-016-7358) 中的位置相符, 且与 NiFe-LDH 的衍射位置明显不同。

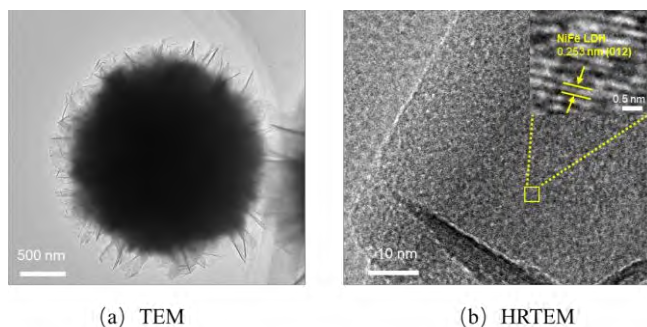


图 2 NiFe-LDH 的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 2 TEM and HRTEM images of NiFe-LDH

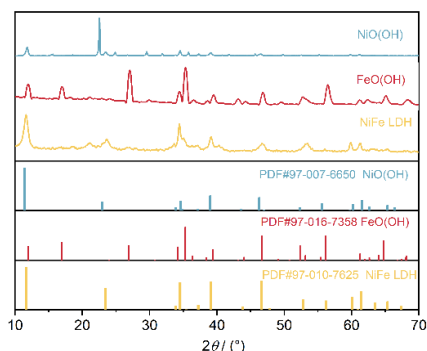


图 3 NiO(OH)、FeO(OH)和 NiFe-LDH 的 XRD 图谱

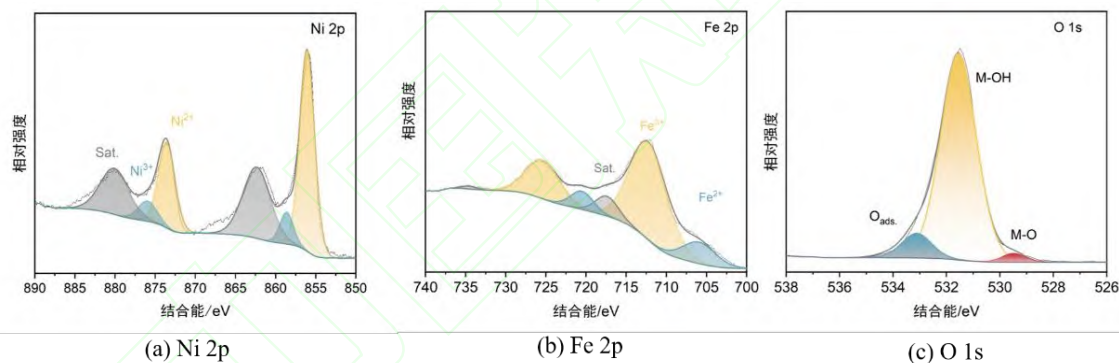


图 4 NiFe-LDH 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of NiFe-LDH

2.2 电催化性能、反应机理与稳定性分析

在非法拉第区间内，以不同的扫描速率进行 CV 扫描。将 -0.05 V（银/氯化银电极）的电位下的电流密度差值 ($\Delta j = |j_a - j_c|/2$) 对扫描速率作图，其斜

Fig. 3 XRD patterns of NiO(OH), FeO(OH) and NiFe-LDH

以上结果说明，引入 Fe 后形成了均一的 NiFe-LDH 相，而非 NiO(OH) 或 FeO(OH) 的简单物理混合^[17]。该结果进一步表明，通过水热法成功合成了 NiFe-LDH，为其后续优异的电化学活性提供了稳定的结构基础。

NiFe-LDH 的 XPS 谱图如图 4 所示。对于 NiFe-LDH 的 Ni 2p XPS 谱图，位于 858.86 和 875.87 eV 的峰分别对应于 Ni²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 能级，而位于 856.19 和 873.81 eV 的峰分别对应于 Ni³⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 能级^[18-19]。此外，Fe 2p XPS 谱图中 708.11 和 720.59 eV 的峰分别对应于 Fe²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 能级，而 712.48 和 725.69 eV 的峰分别对应于 Fe³⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 能级^[20-21]。NiFe-LDH 的 O 1s XPS 谱图中 529.39、531.44、533.58 eV 的峰分别对应于晶格氧 (M-O)、氢氧化物 (M-OH) 和吸附氧。

率即为双电层电容 (C_{dl})。NiO(OH)、FeO(OH) 和 NiFe-LDH 在不同扫速下的循环伏安图和催化活性区域拟合直线如图 5 所示。

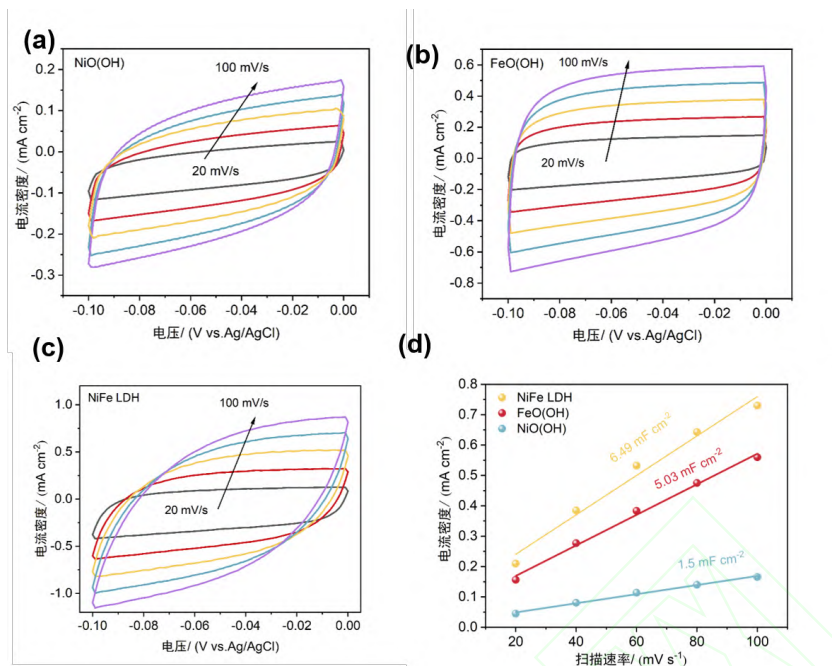
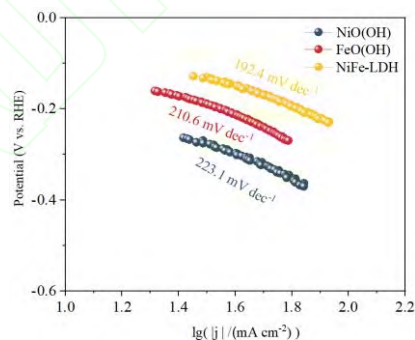


图 5 NiO(OH)、FeO(OH) 和 NiFe-LDH 在不同扫速下的循环伏安图和催化活性区域拟合直线

Fig. 5 CV curves and fitting straight lines for the area of catalytic activity of the NiO(OH), FeO(OH) and NiFe-LDH at different scan rates

由图 5 可以看出, 随着循环伏安扫描速率的增加, 膜电极双电容面积逐渐增大。NiFe-LDH 的 C_{dl} 值为 6.49 mF/cm^2 , 高于 FeO(OH) (5.03 mF/cm^2)、NiO(OH) (1.5 mF/cm^2), 是制备的催化剂中 C_{dl} 最高值, 表明 NiFe-LDH 具有最大的电化学活性面积。

不同催化剂的 ECSA 归一化曲线和塔菲尔曲线如图 6 所示。在进行 ECSA 归一化后, NiFe-LDH 的单位活性位点电流略低于 NiO(OH), 表明其整体性能提升来源于它的活性位点数量的增加, 从而弥补了本征活性的不足。NiFe-LDH 的 Tafel 斜率 (192.4 mV/dec) 明显低于 NiO(OH) (223.1 mV/dec) 和 FeO(OH) (210.6 mV/dec), 表明其在 NO_2 -还原过程中具有更优的反应动力学特征。

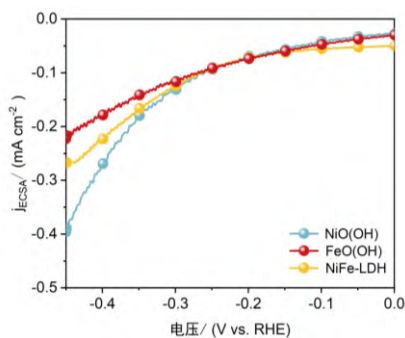


(b) 塔菲尔曲线

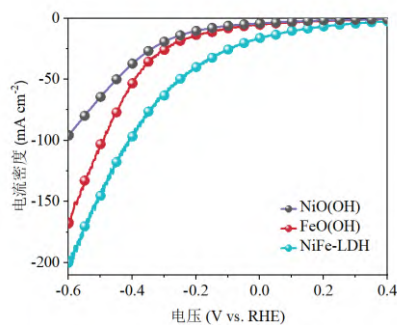
图 6 不同催化剂的 ECSA 归一化曲线和塔菲尔曲线

Fig. 6 ECSA-normalized curves and Tafel plots of different catalysts

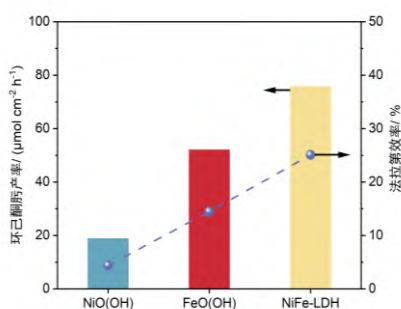
在常温常压的条件下, 采用三电极 H 型电解池体系, 对环己酮肟进行电化学合成研究。不同催化剂的线性扫描伏安曲线以及生成速率和法拉第效率如图 7 所示。由图 7(a)可知, FeO(OH)和 NiO(OH)在 -0.5 V (相对于可逆氢电极) 下的电流密度绝对值低于 NiFe-LDH, 表明其整体电化学响应更强。由图 7(b)可知, 在 -0.5 V (相对于可逆氢电极) 电位附近, NiFe-LDH 表现出相对较高的环己酮肟生成速率与法拉第效率 (FE), 其性能在一定程度上优于 FeO(OH)和 NiO(OH)。



(a) ECSA 归一化曲线



(a) 不同催化剂的线性扫描伏安曲线

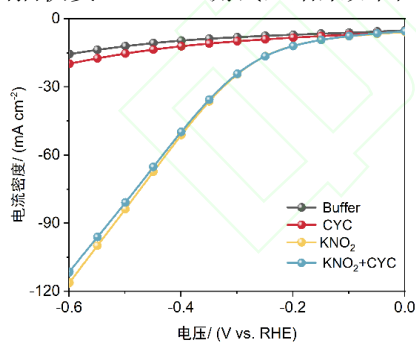


(b) 不同催化剂的生成速率和法拉第效率

图7 不同催化剂的线性扫描伏安曲线以及生成速率和法拉第效率

Fig.7 LSV curves, yield and Faradaic efficiency of different catalysts.

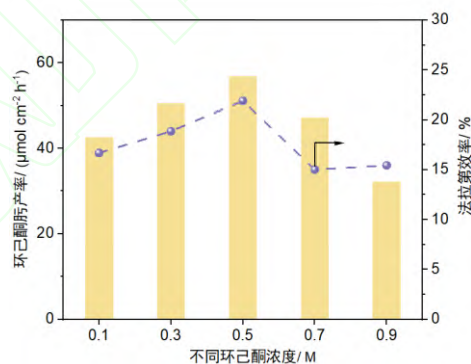
为探究 NiFe-LDH 上 KNO_2 与环己酮的电催化还原过程, 分别在有无环己酮的条件下对催化剂进行线性扫描伏安 (LSV) 测试, 结果如图 8 所示。

图8 0.5 mol/L 环己酮和 KNO_2 电解液中 NiFe-LDH 的 LSV 曲线Fig. 8 LSV curves with and without cyclohexanone and KNO_2 over NiFe-LDH

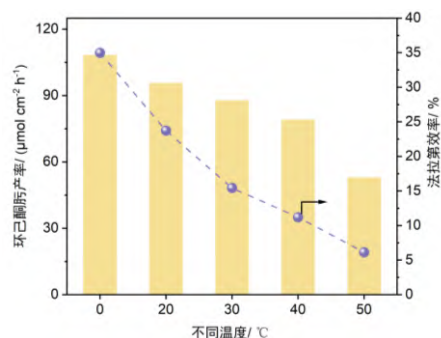
在纯电解液中, NiFe-LDH 表现出较低的析氢反应 (HER) 活性; 引入环己酮后, 电流密度变化不明显, 表明环己酮在该电位区间内不会发生还原反应。当电解液中加入 KNO_2 时, NiFe-LDH 的电流密度在 -0.2 V (相对于可逆氢电极) 之后显著增加, 说明催化剂上发生了电催化 NO_2^- 还原反应。进

一步在体系中同时加入环己酮与 KNO_2 后, 电流密度未出现明显变化, 说明环己酮不直接参与电催化还原过程, 而主要通过后续的化学偶联反应生成环己酮肟。

不同环己酮浓度、温度下环己酮肟的生成速率和法拉第效率如图 9 所示。由图 9(a)可知, 在 0.5 mol/L CYC 浓度下, 环己酮肟生成速率达到最大值同时 FE 也达到峰值, 说明该浓度下反应活性与选择性最优。在浓度过低 (0.1 mol/L) 时, 反应底物供应不足, 导致生成速率与 FE 偏低; 当浓度升高至 0.7 mol/L 时, 尽管底物浓度更高, 但是生成速率与 FE 反而显著下降, 可能由于高浓度环己酮在电极表面造成传质受限以及降低溶液导电性, 影响了产物生成速率。由图 9(b)可知, 在 0 °C 时, 该反应法拉第效率为 34.95%, 生成速率为 108 $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$ 。在相同的电压下, 随着温度的升高, 环己酮肟的生成速率和法拉第效率均下降, 证明低温有利于环己酮肟的产生。



(a) 20 °C、-0.4 V (相对于可逆氢电极) 下不同环己酮浓度



(b) 0.5mol/L 环己酮、-0.5 V (相对于可逆氢电极) 下不同反应温度

图9 不同环己酮浓度、温度下环己酮肟的生成速率和法拉第效率

Fig. 9 Yield and Faradaic efficiency of NiFe-LDH at different cyclohexanone concentrations and temperatures.

在不同电压下, 0.5 mol/L 环己酮、20 °C 时环己酮肟的生成速率和法拉第效率如图 10 所示。从 -0.4

V 到 -0.7 V (相对于可逆氢电极), 环己酮肟的生成速率逐渐加快, 法拉第效率呈火山形趋势, 环己酮肟的 FE 比在 -0.5 V (相对于可逆氢电极) 更负的电势下的下降归因于竞争性析氢反应的发生和 NH_2OH 向 NH_4^+ 的过度氢化。

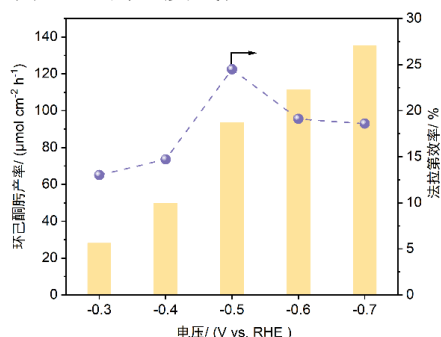


图 10 不同电压下环己酮肟的生成速率和法拉第效率

Fig.10 Yield and Faradaic efficiency of NiFe-LDH at different potentials

为了进一步解释反应路径, 在有无环己酮的条件下, 取电解后的反应液对 NH_2OH 和 NH_4^+ 进行检测, 结果如图 11 所示。在无环己酮的体系中, NiFe-LDH 催化剂表面 NO_2^- 还原主要生成 NH_4^+ , 生成速率为 $417.7 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$, 说明 NH_2OH 在未及时偶联时易被进一步电还原为 NH_4^+ , 导致选择性降低。在加入环己酮后, 几乎无 NH_2OH 积累, 表明 NH_2OH 被快速消耗, 用于与环己酮发生偶联反应生成目标产物环己酮肟; 同时, NH_4^+ 的产率显著下降 (生成速率为 $164.8 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$), 表明 NH_2OH 的进一步还原也受到明显抑制。

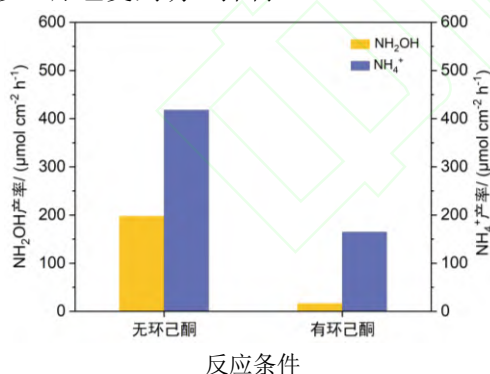


图 11 在无环己酮和有环己酮的条件下, NiFe-LDH 上 NO_2^- 电还原过程中 NH_2OH 与 NH_4^+ 的生成速率

Fig. 11 Production of NH_2OH and NH_4^+ during electrocatalytic nitrite reduction over NiFe-LDH with and without cyclohexanone

结合实验结果与前人研究, NO_2^- 和环己酮电合成环己酮肟的反应过程如图 12 所示。该反应过程主要包括 NO_2^- 的逐步电还原产生 NH_2OH 的电化学过程 ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}^* \rightarrow \text{HNO}^* \rightarrow \text{NH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{NH}_2\text{OH}$) 以及

NH_2OH 与环己酮发生自发脱水缩合反应生成环己酮肟的化学过程两个阶段。 NO_2^- 在电极表面被还原为 NO^* 、 HNO^* 等吸附中间体, 通过四电子还原生成关键中间体 NH_2OH 。随后生成的 NH_2OH 与体系中的环己酮发生自发脱水缩合反应, 生成目标产物环己酮肟。与此同时, 在较负电位条件下, 部分 NH_2OH 中间体可进一步发生电还原反应, 生成副产物 NH_4^+ , 从而与目标反应形成竞争。

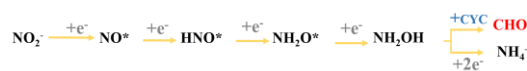


图 12 NO_2^- 和环己酮电合成环己酮肟的反应过程

Fig. 12 Reaction process of electrochemical synthesis of CHO

在 0°C 、 0.5mol/L 环己酮、 -0.5 V (相对于可逆氢电极) 的条件下对 NiFe-LDH 进行循环稳定性测试, 结果如图 13 所示。NiFe-LDH 通过 10 个 (10 h) 连续再循环测试后, 环己酮肟的生成速率和法拉第效率基本保持不变, 呈现良好的催化稳定性。

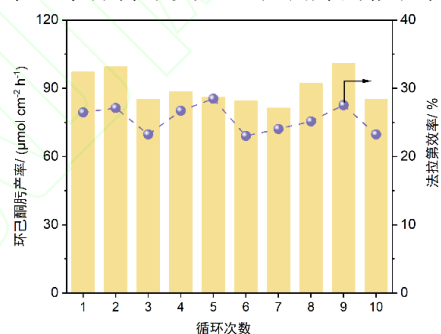


图 13 催化剂在连续 10 次循环反应中的环己酮肟产率与法拉第效率

Fig. 13 Faradaic efficiency and yield of CHO products over the NiFe-LDH during 10 consecutive reaction cycles

对循环 10 次后的电极材料进行微观结构观察, 结果如图 14 所示。从反应后的 SEM 形貌可以看出, 10 次循环后的 NiFe-LDH 样品后展现出优异的结构稳定性。循环前材料呈现片状结构; 循环后其整体形貌框架未发生明显坍塌, 形貌特征与原始状态保持一致, 表明该材料具有良好的稳定性。

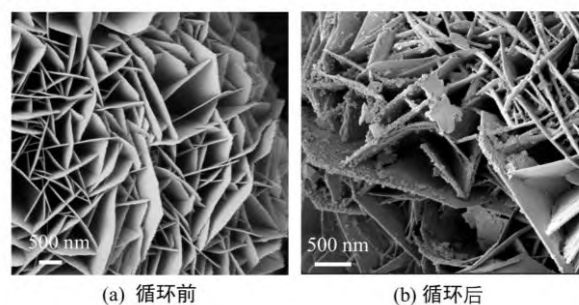


图 14 NiFe-LDH 在 10 次循环后的 SEM 图

Fig.14 SEM of NiFe-LDH after 10 cycles

在验证催化剂结构稳定性的基础上,进一步将本研究体系的电催化性能与近年来已报道的代表性环己酮肟电合成体系进行对比,相关结果汇总见表1。与已报道的环己酮肟电合成体系相比,本研究

所构建的 NiFe-LDH 膜电极在较低电位下实现了良好的法拉第效率,表明输入电子更倾向于参与 NO_2^- 向目标中间体的转化及其与环己酮的偶联过程,而非被用于析氢反应等竞争反应,从而显著提升了电子利用效率和反应路径选择性。

表 1 不同催化剂体系下环己酮肟电合成研究的汇总

Tab. 1 Summary of cyclohexanone oxime electrosynthesis over different catalysts

催化剂	电位/V(相对于可逆氢电极)	环己酮肟生成速率	法拉第效率/%	参考文献
CP/PTFE	-0.4	$88 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$	44.8	[22]
Cu-S	-0.36	$165 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$	26	[23]
Fe	-0.45	$59.5 \text{ g h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$	29.2	[24]
Cu_2Se	-0.8	$180 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$	29.4	[15]
NiFe-LDH	-0.5	$108 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$	34.95	本研究

3 结 论

本研究采用水热法制备出以钛膜为基底的具有层状结构的 NiFe-LDH 复合材料,用于在温和条件下实现 NO_2^- 选择性还原并与环己酮偶联合成环己酮肟。钛膜电极由于其较大的比表面积,可以在表面和孔隙中负载更多的催化剂。在反应过程中,电化学反应主要发生在电极表面及反应物通过钛膜孔道的过程中,产物可沿孔道方向迁移,避免了过度还原,并且使产物能够及时脱附,从而增强传质。NiFe-LDH 呈现出均匀且疏松的花球状纳米结构,具有清晰的层级结构和丰富的片层间孔隙,有利于电解液对电极表面的充分浸润,并促进反应物与产物在电极界面的快速扩散,在一定程度上也有效增强传质,为其优异的电催化性能提供了结构基础。XRD 和 XPS 分析证实 NiFe-LDH 为高结晶度的双金属氢氧化物,形成了均一的 NiFe-LDH 物相。

电催化环己酮肟合成反应中, NiFe-LDH 表现出优于 $\text{NiO}(\text{OH})$ 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的催化活性。电催化性能测试表明,该催化剂在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 缓冲体系(pH 9)中表现出优异的法拉第效率与产率,通过调节环己酮浓度、反应温度以及电位条件,实现了反应活性与选择性的优化。在环己酮浓度为 0.5 mol/L 、 0°C 以及 -0.5 V (相对于可逆氢电极)的条件下,法拉第效率最高可达 34.95%,生成速率达 $108 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$ 。本研究不仅开发了一种绿色、高效的环己酮肟合成策略,同时为催化剂制备和电极设计方面提供了新思路,为肟类目标产物的电合成提供了一定的理论依据与实践基础。

参考文献:

- [1] 陈佳星. 己内酰胺生产工艺方法综述[J]. 河南化工, 2019, 36(10): 7-10.
- [2] Deng Renjie, Liu Yunxuan, Li Yan, et al. Enhanced hydration efficiency of cyclohexene to cyclohexanol over acid-modified HZSM-5 catalysts under solvent-free conditions[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2025, 79(03): 1-10.
- [3] Yang Zhihao, Yin Chaoyi, Lu Haiyang, et al. Strain-Durable high-conductivity nylon-6 fiber with 1D nanomaterial lamellar cladding for massive production[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(48): 57767.
- [4] Su Yuansha, Li Fanqing, Zhou Zhiwei, et al. Acidic-treated TS-1 zeolites with high titanium for cyclohexanone efficient oximation[J]. Molecular Catalysis, 2022, 533: 112752.
- [5] Luo Lan, Li Lingxiu, Xu Liang, et al. Electrosynthesis of the Nylon-6 Precursor from nitrate and cyclohexanone over a rutile TiO_2 catalyst[J]. CCS Chemistry, 2025, 7(1): 266-278.
- [6] Molodkina E B, Botryakova I G, Danilov A I, et al. Kinetics and mechanism of nitrate and nitrite electroreduction on Pt(100) electrodes modified by copper adatoms[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2013, 49(3): 285-293.
- [7] Zong Baoning, Sun Bin, Cheng Shibiao, et al. Green production technology of the monomer of nylon-6: caprolactam[J]. Engineering, 2017, 3(3): 379-384.

- [8] Vooyoys A C A D, Beltramo G L, Riet B V, et al. Mechanisms of electrochemical reduction and oxidation of nitric oxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 49(8): 1314.
- [9] Chu Changqing, Zhao Haitao, Qi Yanying, et al. Density functional theory studies on hydroxylamine mechanism of cyclohexanone ammoximation on titanium silicalite-1 catalyst[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19(6): 2224.
- [10] Xu Yuanyuan, Li Zhihui, Gao Liya, et al. An Integrated Process for the synthesis of solid hydroxylamine salt with ammonia and hydrogen peroxide as raw materials[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(3): 1073.
- [11] Yin Zhaohui, Gao Zirui, Luo Lan, et al. A green and efficient electrocatalytic route for the highly-selective oxidation of C-H bonds in aromatics over 1D Co₃O₄-based nanoarrays[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(3): e202415044.
- [12] Yin Zhaohui, Hou Wenxiang, Zhang Yujun, et al. Highly selective electrocatalytic hydrogenation of biomass-derived aldehydes to alcohols over a one-dimensional sulfur-doped TiO₂ nanocatalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(42): 17824.
- [13] Xu You, Xie Jiangwei, Sheng Youwei, et al. Strong p-d orbital hybridization in atomically ordered intermetallic Pd₃Bi metallene enables energy-efficient simultaneous electrosynthesis of a nylon-6 precursor and glycolic acid[J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(8): 6617.
- [14] Zhao Runyao, Wang Yiding, Fu Jiaju, et al. Achieving over 90% faradaic efficiency in cyclohexanone oxime electrosynthesis using the Cu-Mo dual-site catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(40): 27963.
- [15] Sheng Youwei, Yang Ruidong, Xie Jiangwei, et al. Energy-saving ambient electrosynthesis of nylon-6 precursor coupled with electrocatalytic upcycling of polyethylene terephthalate[J]. *Small*, 2024, 20(47): e2404477.
- [16] Qin Lubing, Chen Yuping, Liu Ziyi, et al. Construction of atomic-scale compressive strain for oxime electrosynthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(21): 18016.
- [17] Qiu Zhen, Ma Yue, Tomas E. In operando Raman investigation of Fe doping influence on catalytic NiO intermediates for enhanced overall water splitting[J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104118.
- [18] Zhai Panlong, Xia Mingyue, Wu Yunzhen, et al. Engineering single-atomic ruthenium catalytic sites on defective nickel-iron layered double hydroxide for overall water splitting[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4587.
- [19] Wang Xueyuan, Tuo Yongxiao, Zhou Yan, et al. Ta-doping triggered electronic structural engineering and strain effect in NiFe LDH for enhanced water oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126297.
- [20] Zhang Yongchao, Zhao Minghui, Wu Jinting, et al. Construction of Pt single-atom and cluster/FeOOH synergistic active sites for efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(10): 7876.
- [21] Zhang Qing, Xiao Wei, Fu Hongchuan, et al. Unraveling the mechanism of self-repair of NiFe-based electrocatalysts by dynamic exchange of iron during the oxygen evolution reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(22): 14986.
- [22] Zhang Xianhao, Jing Huijuan, Chen Shiming, et al. Direct electro-synthesis of valuable C=N compound from NO[J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(7):1807-1818.
- [23] Wu Yongmeng, Zhao Jinghui, Wang Changhong, et al. Electrosynthesis of a nylon-6 precursor from cyclohexanone and nitrite under ambient conditions[J]. *Nature Communications*, 2023, 14 (1): 3057.
- [24] Wu Yandong, Chen Wei, Jiang Yimin, et al. Electrocatalytic synthesis of nylon-6 precursor at almost 100 % yield[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 64(3): e202305491.