



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240013

数字出版日期: 2024-07-13; 数字出版网址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.N.20240710.1029.004>

电催化 5-羟甲基糠醛制备 2, 5-呋喃二甲酸的研究进展

姜均政, 徐宝钗, 彭祥

(等离子体化学与新材料湖北省重点实验室, 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430205)

摘要: 5-羟甲基糠醛(HMF)作为一种重要的生物质资源备受关注,其氧化产物 2,5-呋喃二甲酸具有替代对苯二甲酸合成高聚物的商业潜力。生物质资源的充分利用可减少对传统化石能源的依赖,而将生物质高效催化转化为高价值化学品是生物质循环利用的重要途径之一。本文系统综述了依赖 pH 的 HMF 电催化氧化反应路径,并深入分析其反应机制;重点讨论用于 HMF 催化氧化反应的电催化剂的设计策略,并总结了催化剂研究的最新进展及其电催化性能的优化策略;对未来的研究方向进行展望。对这些研究进展的系统分析,将为实现生物质资源的可持续利用和高效转化提供理论和实践指导。

关键词: 5-羟甲基糠醛; 2, 5-呋喃二甲酸; 生物质利用; 电催化氧化; 电催化剂

中图分类号: TQ150.9

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2024)05-0001-13

Advances in Electrocatalytic Production of 2, 5-Furandicarboxylic Acid from 5-Hydroxymethylfurfural

JIANG Junzheng, XU Baochai, PENG Xiang

(Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) has attracted significant attention as an important biomass resource due to the commercial potential of its oxidation product, 2,5-furandicarboxylic acid, as a substitute for terephthalic acid in polymer synthesis. The full utilization of biomass resources can reduce dependence on traditional fossil energy sources, and the efficient catalytic conversion of biomass into high-value chemicals is one of the important pathways for biomass recycling. This article provides a systematic review of the pH-dependent electrocatalytic oxidation pathway of HMF and offers an in-depth analysis of its reaction mechanism. It focuses on the design strategies of electrocatalysts for the HMF catalytic oxidation reaction, and summarizes the latest advances in catalyst research and optimization strategies for electrocatalytic performance. Future research directions are also discussed. Through a comprehensive analysis of these research advances, this study will provide theoretical and practical guidance for achieving the sustainable utilization and efficient conversion of biomass resources.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural; 2, 5-furandicarboxylic acid; biomass utilization; electrocatalytic oxidation; electrocatalyst

引文格式:

姜均政, 徐宝钗, 彭祥. 电催化 5-羟甲基糠醛制备 2, 5-呋喃二甲酸的研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2024, 39(5): 1-13.

JIANG J Z, XU B C, PENG X. Advances in electrocatalytic production of 2, 5-furandicarboxylic acid from 5-hydroxymethylfurfural[J]. Journal of Tianjin university of science & technology, 2024, 39(5): 1-13.

收稿日期: 2024-01-26; 修回日期: 2024-04-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(52002294); 武汉市知识创新专项-曙光计划项目(2022010801020364)

作者简介: 姜均政(2002—), 男, 河南周口人, 硕士研究生; 通信作者: 彭祥, 教授, xpeng@wit.edu.cn

随着社会的快速发展,化石燃料的过度消耗和大量碳排放造成了严重的资源与环境问题。寻找能够替代传统能源的新型能源是解决能源危机和环境污染问题的重要途径^[1-2]。由光合作用形成的生物质碳资源储量丰富且来源广泛,可以通过生物质精炼过程制备燃料和其他化学品^[3]。此外,开发生物质衍生的高附加值产品可以带来巨大的经济效益。因此,生物质能源的开发利用对降低化石能源的依赖和可持续发展具有重要意义。

5-羟甲基糠醛(HMF)作为一种重要的生物质衍生物,可由葡萄糖、果糖等脱水形成^[4]。HMF因含醛基(—CHO)、羟基(—OH)和呋喃环等多种官能团而具有多功能性,可通过降解反应、聚合反应、氢化反应、氧化反应和还原反应等一系列反应过程转化为工业、农业和商业化学品^[5]。例如,通过催化氧化 HMF 中的不同官能团(—CHO 或—OH)可获得用于化学合成和制药生产的高价值生物基化学中间体 5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCA)、2,5-二甲酰基呋喃(DFC)、5-甲酰基-2-呋喃甲酸(FFCA)和 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)等^[6-8]。中间体 FDCA 是合成聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)的原料之一^[9-10],而 PEF 是未来有望代替石油基聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的生物基聚酯材料。

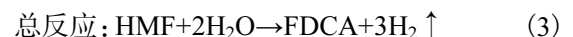
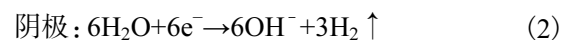
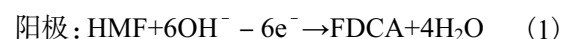
FDCA 在聚合物产品生产中具有巨大的潜力,早在 1876 年,科学家首次通过热催化的方法制备了 FDCA^[11]。然而,热催化依赖于高温、高压环境($\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0.3\sim 2.0\text{ MPa}$)和贵金属催化剂,该方法存在较大的安全问题且成本较高^[12-13]。因此,如何高效地制备 FDCA 引起了研究人员的关注。采用电催化氧化法,将 HMF 转化为 FDCA,在温和的条件下(常温、常压)即可实现高选择性、高转化率、高稳定性以及高法拉第效率(FE)的转化。通过设计合适的电催化剂和调控电解液的 pH,多数非贵金属催化剂可以实现 90% 以上的 FDCA 产率^[14]。此外,HMF 电催化

氧化反应(HMFOR)可以与不同的还原反应耦合成全反应系统,同时在阴阳两极联产高价值的化学品,从而大幅度提高能源利用效率^[15]。因此,HMFOR 在未来将会成为实现可持续发展的关键技术。

HMF 电催化氧化制备 FDCA 的工艺路线在温和条件下即可实现生物质的转化。然而,关于其反应路径、反应机制以及催化剂优化策略的系统性总结鲜有报道。本文在综述 HMF 电催化合成 FDCA 的最新研究进展的基础上,深入分析 HMFOR 过程中 pH 对反应路径的影响机制,讨论基于掺杂工程、空位工程、界面工程的催化剂设计策略。最后,对 HMF 电催化氧化制备 FDCA 的应用前景和可能面临的挑战进行展望。

1 5-羟甲基糠醛的电催化氧化机制

HMF 电催化氧化制备 FDCA 是一个涉及 6 电子转移的反应。该反应分为 3 个步骤,每个步骤包含 2 个电子的转移^[16-17]。在碱性条件下,HMF 电催化氧化的电极反应和总反应如下:



根据优先氧化官能团的不同,可将 HMF 氧化为 FDCA 的反应路径分为 2 条。在反应过程中,如果呋喃环上的—CHO 优先被氧化,则 HMF 首先被氧化为 HMFCA;若位于呋喃环上的—CH₂OH 先被氧化,则 HMF 会转变为 DFC。随后,上述两个反应路径的中间产物都可与 OH⁻ 反应生成 FFCA,FFCA 则进一步氧化为 FDCA。

1.1 反应路径

HMFOR 的反应路径与电解液的 pH 存在密切关系^[15,18]。不同 pH 条件下 HMF 电催化氧化制备 FDCA 的反应路径如图 1 所示。

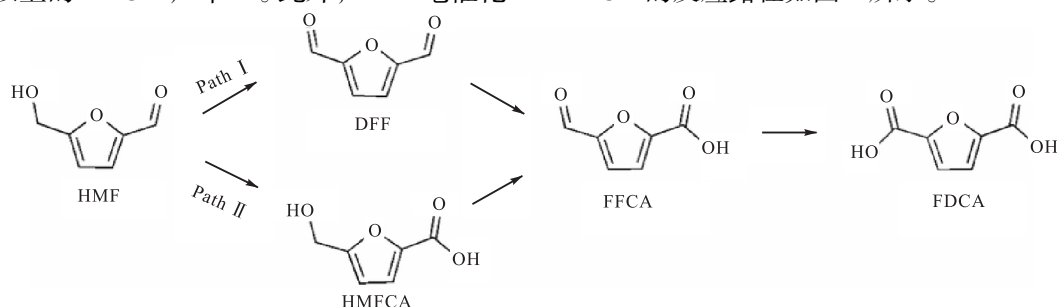


图 1 HMF 电催化氧化制备 FDCA 的反应路径

Fig. 1 Reaction path of electrocatalytic oxidation of HMF into FDCA

在 $\text{pH} < 13$ 时, $-\text{CH}_2\text{OH}$ 被氧化为 $-\text{CHO}$, 形成中间产物 DFF (路径 I); 而当 $\text{pH} \geq 13$ 时, $-\text{CHO}$ 更易被氧化, HMF 将 $-\text{CHO}$ 氧化, 生成中间体 HMFCFA (路径 II)。

非原位表征技术与理论计算的联用已经广泛应用于 HMFOR 反应路径的研究。非原位表征技术可以监测催化反应中的物种和反应中间体的产生和转化。结合理论计算, 可获得关于反应机制的更详细的信息。Lu 等^[19]采用高效液相色谱 (HPLC) 与理论计算联用的方法探索了 HMFOR 的反应路径。研究表明, 随着电解液 pH 的增加, 在 HMF 氧化过程中,

HMFCFA 浓度逐步增大, 而 DFF 浓度则呈现下降趋势 [图 2(a) 与图 2(b)^[19]]。理论计算结果显示, 当电解液 pH 为 13.8 时, 醛基的水合能垒仅为 0.75 eV , 远低于羟基水合时所需的能量 (1.67 eV) [图 2(c)^[19]]。综合 HPLC 和理论计算结果可知, 在强碱性环境中, HMF 的氧化路径主要为路径 II。同时, Lu 等^[19]还进一步探讨了在不同 pH 环境中, 糠醛 (FF) 和糠醇 (FA) 的氧化行为。在 $\text{pH} = 13$ 时, FF 的氧化性能优于 FA。这些结果表明, HMF 的电催化氧化受 pH 影响, 在强碱性和弱碱性条件下分别遵循路径 II 和路径 I。

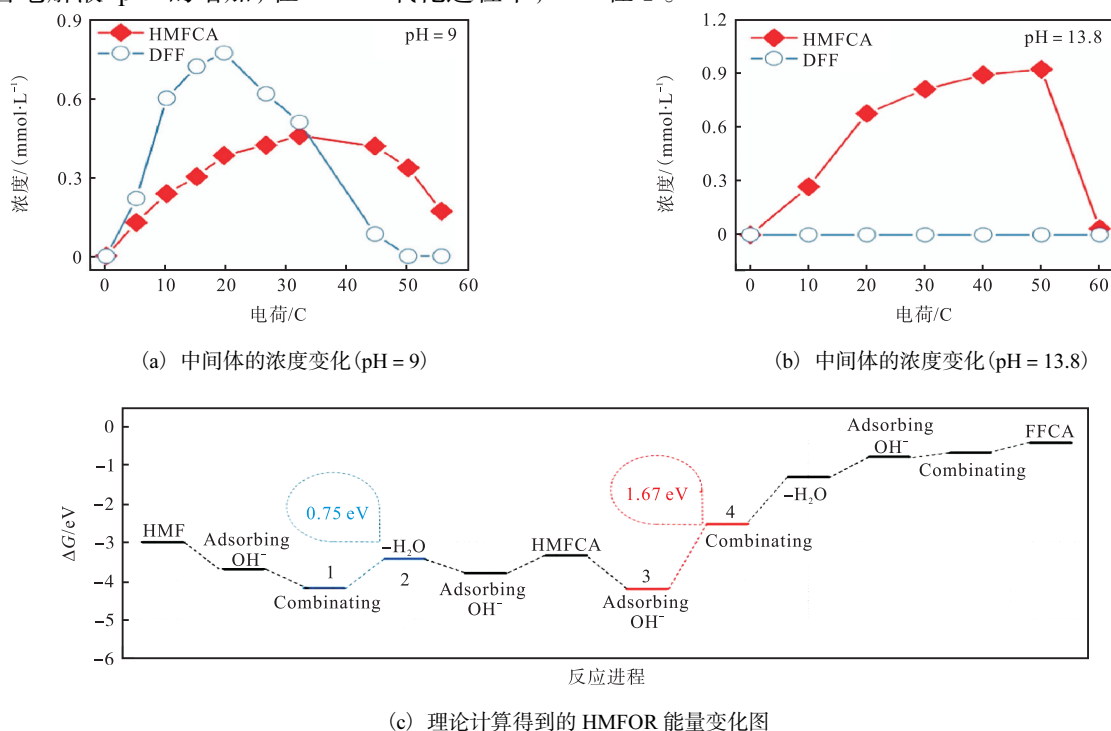


图 2 在 $\text{pH} = 9$ 和 $\text{pH} = 13.8$ 的溶液中获得中间体 HMFCFA 和 DFF 的浓度变化图以及理论计算得到的 HMFOR 能量变化图
Fig. 2 Concentration changes of HMFCFA and DFF intermediates in HMFOR obtained in $\text{pH} = 9$ and $\text{pH} = 13.8$ solutions and DFT calculation of the energy diagrams for HMFOR

运用先进的原位表征技术可以检测反应过程中的中间产物和副产物的种类, 更加精确地阐释反应路径。Zhang 等^[20]运用原位和频光谱 (SFG) 这一具有本征界面选择性的二阶非线性光谱技术探讨 HMF 的电催化氧化路径及机制。在浓度为 10 mmol/L 的 HMF 碱性电解液 (1 mol/L 的 KOH 溶液) 中, 通过 SFG 技术对在不同时间和电位下电解得到的产物进行检测。观察图谱发现, 产物仅有 HMFCFA, 没有 DFF (图 3^[20]), 说明在强碱性环境中, 更有利于发生路径 II。

除了 pH 对 HMFOR 反应路径有影响外, 电催化剂也对其有至关重要的影响。Cheng 等^[21]制备了一

种多孔碳纳米球负载低浓度掺杂 Ru 的 Ni 纳米颗粒 (NiRu@PCNS) 作为 HMF 电催化氧化的催化剂。 NiRu@PCNS 、 Ni@PCNS 和 Ru@PCNS 的极化曲线和氧化电流表明 Ru 显著地改变了 HMFOR 的反应路径 [图 4(a)^[21]]。Liu 等^[22]用 S 修饰 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 将低价的 Ni^{2+} 转变为高价的 $\text{Ni}^{2+\delta}$ 物种, 研究结果显示 HMFOR 的反应路径遵循路径 II, 即 $\text{HMF} \rightarrow \text{HMFCFA} \rightarrow \text{FFCA} \rightarrow \text{FDCA}$ 的反应路径 [图 4(b)^[22]]。因此, HMFOR 的反应路径受到 pH 和电催化剂的综合影响。在相同 pH 的电解液中, 选择合适的电催化剂是提高 HMF 选择性氧化为 FDCA 的关键。

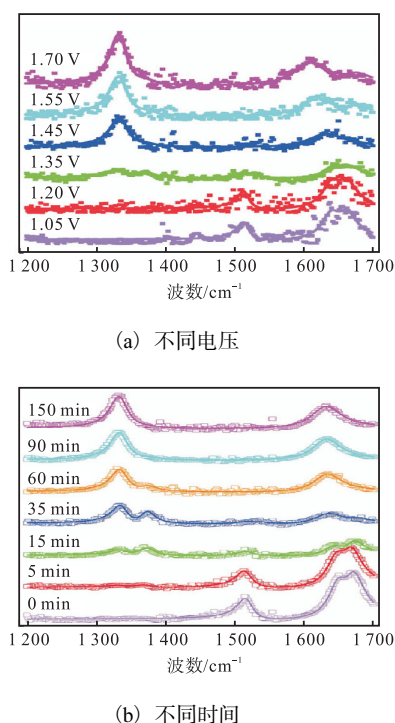


图3 HMFOR过程中不同电压和不同时间下的SFG光谱
Fig. 3 SFG spectra for different voltages and different times in HMFOR

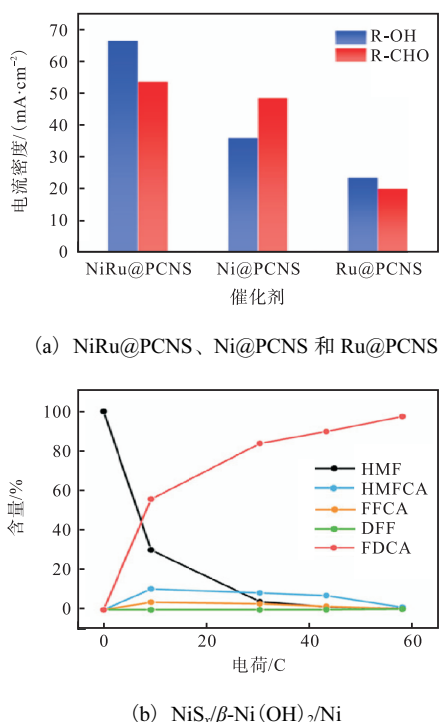


图4 不同电催化剂对HMFOR反应路径的影响
Fig. 4 Effects of different electrocatalysts on the HMFOR reaction pathway

1.2 反应机制

HMF电催化氧化涉及底物吸附、氧化和分子脱附等步骤。在HMF电催化氧化过程中,金属基材料

被用作反应的催化剂促进HMF的氧化过程^[23]。在反应开始时,HMF分子首先吸附在催化剂上;然后,HMF分子逐步失去电子,形成中间体和最终产物FDCA;最后,FDCA分子从活性位点处脱附^[24]。在HMFOR过程中,根据施加的电势是否直接驱动HMF的氧化,HMFOR分为直接氧化和间接氧化两种情况。

1.2.1 直接氧化

若电极上施加的电势直接用来驱动HMF的氧化过程,这种情况被称为直接氧化。该过程中催化剂的价态不改变,底物分子通过吸附在电极上活化的OH⁻捕获自身质子从而实现脱氢,并且在电极表面失去电子^[25]。施加的电势在该过程中不仅促进了OH⁻的吸附,也加速了电极表面电子的去除,从而直接氧化底物。

在弱碱条件下(pH < 13),醛基的氧化被抑制,吸附在电极表面的HMF的羟甲基会通过OH⁻的活化优先触发C—H键和O—H键的去质子化,导致DFF中间体的产生。之后,DFF上的—CHO分步水合并氧化为羧基(—COOH) [图5(a)^[26]]。

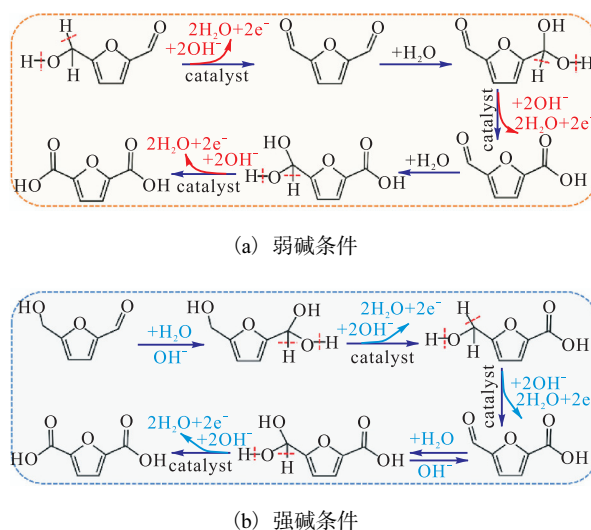


图5 弱碱条件下和强碱条件下电催化HMF制备FDCA的反应机制

Fig. 5 Reaction mechanism for the preparation of FDCA by HMFOR under weak and strong base conditions

在强碱条件下(pH ≥ 13),吸附在催化剂表面的醛基发生水合反应形成偕二醇,然后与电解液中的OH⁻相互作用以活化C—H/O—H并去质子化形成—COOH;随后,HMFCa中呋喃环上的羟基通过与电解液中的OH⁻活化脱氢并在电极表面失去电子形成—CHO;紧接着,FFCA中的—CHO再次水合并与

OH^- 相互作用去质子, 形成另一个 $-\text{COOH}$ [图 5(b)^[26]]。经历上述过程后, HMF 通过路径 II 高选择性地氧化为 FDCA。

总之, 施加的电势会促进 OH^- 在电极上的吸附, OH^- 失去电子形成吸附羟基 ($^*\text{OH}$)。因此, 在大量 OH^- 存在的情况下, HMF 分子会立即在富含 $^*\text{OH}$ 的表面上被氧化。

1.2.2 间接氧化

HMF 的另一种氧化方式是间接氧化。与直接氧化不同, 间接氧化所施加的电势不直接作用于底物, 而是用来催化氧化还原中间体, 进而驱动底物的化学氧化, 并且催化过程中催化剂的价态会发生变化。间接氧化分为两个步骤: 首先, 外加电势作用于催化剂上, 使低价态/还原态的催化剂电氧化形成高价态/氧化态的中间体; 然后, 高价态/氧化态的中间体与 HMF 上的官能团 ($-\text{CHO}/-\text{OH}$) 发生自发的氧化还原反应, 使高价态/氧化态中间体被还原, HMF 则被氧化, 最终 HMF 被氧化为 FDCA。此外, 间接氧化分为非均相电催化剂间接氧化和均相电催化剂间接氧化, 如图 6^[23] 所示。非均相电催化剂的氧化过程需要 OH^- 参与, 因此强碱条件有利于非均相电催化剂体现出更高的催化活性。

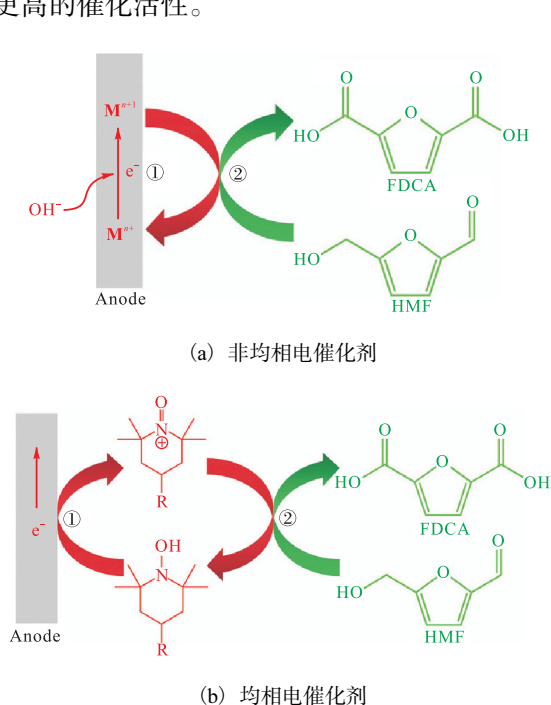


图 6 非均相和均相电催化剂的间接氧化反应机制示意图
Fig. 6 Schematic reaction mechanism of indirect oxidation mediated by heterogeneous and homogeneous electrocatalysts

在 HMF 的间接氧化反应路径中, 若是步骤①为

决速步骤(红色箭头), 则 HMF 的氧化速率与所施加的电势有关。随着外加电势的增大, 高价态/氧化态中间体的生成速率变快, 从而加快了整个反应过程。若步骤②(绿色箭头)为决速步骤, 则施加的电势只需将低价态/还原态的催化剂氧化即可, HMF 的氧化与电势无关。因此, 以步骤①为决速步骤的 HMFOR 称为依赖电位氧化, 而以步骤②为决速步骤的 HMFOR 称为不依赖电位氧化。

在强碱性环境中, 由于 HMF 的醛基比羟基更倾向于吸附在催化剂表面, 中间体能够在低电位下首先被氧化, 形成 HMFCFA, 如图 7(a)^[27] 所示, 图中: M^{n+} 表示中间体的低价态, M^{n+1} 表示中间体的高价态。在非强碱性电解质环境中, HMF 的羟基更容易吸附在催化剂表面从而优先被氧化, 如图 7(b)^[27] 所示。此外, 在非强碱环境中, HMF 在催化剂表面上的键合强度超过了 OH^- , 导致 OH^- 的吸附位点容易被占据, 因而中间体难以被氧化。HMF 更倾向于在电极表面直接被氧化, 以 DFF 作为中间体或最终产物, 而不会涉及中间体的氧化还原过程, 这一过程通常需要较高的电势。总之, 在不同 pH 环境中, HMF 的氧化过程和产物有所不同, 这也会影响中间体的氧化行为。

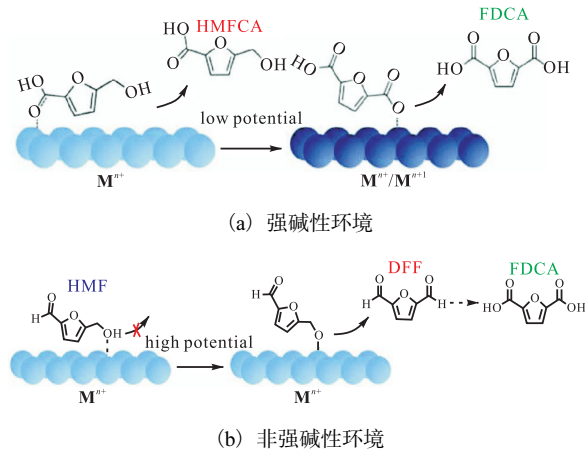


图 7 强碱性环境和非强碱性环境的间接氧化反应示意图
Fig. 7 Schematic representation of the indirect oxidation reaction in strongly and non-strongly basic media

两种氧化机制是电催化 HMF 的重要途径。在直接氧化过程中, 催化剂的活性位点不发生改变, 且可通过 OH^- 促进 $\text{C}-\text{H}/\text{O}-\text{H}$ 的去质子化从而加快 HMFOR。此外, 电势直接驱动 HMF 的氧化, 可通过调节电位实现高选择性。但 HMF 和 OH^- 在电极表面的竞争吸附会影响氧化速率, 因此需要适当的吸附平衡。在间接氧化过程中, 催化剂活性材料作为氧化还原中间体, 金属位点的化学价态发生改变, 通过调节

中间体的氧化行为可以降低其氧化电位,从而提高 HMF 的氧化效率。但反应过程包含两个连续过程,涉及更复杂的反应动力学。综合考虑反应效率、选择性和成本等因素,选择合适的氧化机制至关重要。

2 催化剂优化策略

过渡金属基催化剂拥有可调节的电子结构和丰富的地壳储量,研究人员已经进行大量的研究,证实过渡金属的硼化物^[15,28]、氮化物^[29]、磷化物^[30]、氧化物^[31]、硫化物^[32]和氢氧化物^[33-34]等都可以用来催化 HMFOR。然而,这些催化剂在 HMFOR 过程中催化性能有限。为提升 HMF 的应用价值,研究人员提出多种催化剂优化策略以提高它们在 HMFOR 中的催化活性、产物选择性和稳定性。

2.1 掺杂工程

掺杂工程是将杂原子引入催化剂中,改变催化剂的晶体结构和电子结构进而提高其催化活性的策略。Li 等^[35]制备了 Mn 掺杂的 NiS 纳米片(Mn-NiS), Mn 的掺杂使 NiS 的 d 带中心能量由 -1.62 eV 上移至 -1.57 eV,如图 8^[35]所示。

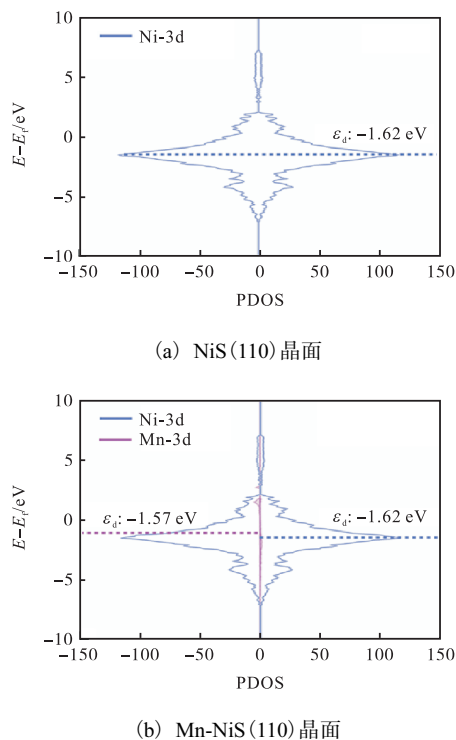


图 8 NiS(110)晶面和 Mn-NiS(110)晶面上的 Ni 3d 轨道和 Mn 3d 轨道的投影态密度

Fig. 8 Projected density of states for Ni 3d orbital and Mn 3d orbital on NiS(110) crystal plane and Mn-NiS(110) crystal plane

d 带中心的能级高低决定了反键能带被电子填充的程度,从而决定了吸附成键的稳定性和强度^[36],因此 HMF 在 Mn-NiS 上的吸附能(-0.98 eV)低于在 NiS 上的吸附能(-0.68 eV)。在 HMFOR 中,该催化剂可在工业电流密度(500 mA/cm²)下实现 HMF 的快速氧化,高效制备 FDCA。Sun 等^[37]采用水热法制备了 Co 掺杂的 Ni₃S₂(Co_x-Ni₃S₂)电催化剂,Co 掺杂到 Ni₃S₂ 的晶格间隙中造成 Ni₃S₂ 的晶格畸变和结晶度降低。在 HMFOR 制备 FDCA 系统中,Co_x-Ni₃S₂ 催化剂起始氧化电位仅为 0.9 V,产生 497 mA/cm² 的电流密度时所需要的电势为 1.45 V(相对于标准氢电极的电位)。

Song 等^[28]制备了 P 掺杂的 NiB_x电催化剂,通过改变 P 的掺杂量制备了不同 n_P/n_{Ni} (催化剂中 P 和 Ni 的物质的量之比)的 NiB_x-P_y 催化剂。P 的掺杂改变了表面 Ni 的电子结构,促进活性物种的形成,从而提高了催化剂的活性。当 $n_P/n_{Ni} = 0.07$ 时,该催化剂在 HMFOR 过程中将 FDCA 的产率由 75.5% 提升至 90.6% 。Lu 等^[38]将 Ir 原子引入 Co₃O₄ 尖晶石中的四面体中心位点,如图 9^[38]所示。理论计算结果表明,C=C 在 Ir 位点上的吸附能低于 Co 位点,Ir 掺杂后,HMF 的 C=C 吸附在 Ir 原子上,降低反应能垒并加快 HMFOR 过程。该催化剂材料在 HMFOR 过程中,起始氧化电位仅为 1.15 V(相对于标准氢电极的电位),并表现出优于 Co₃O₄ 的 FDCA 产率。

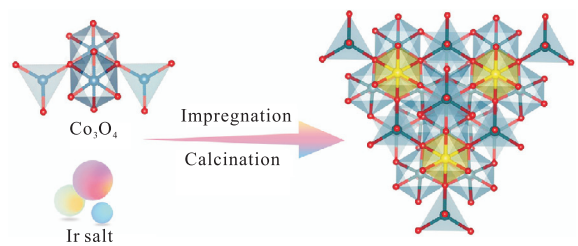


图 9 Ir-Co₃O₄的合成示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the synthesis of Ir-Co₃O₄

Xu 等^[39]制备了 Ni 掺杂的类金属合金催化剂 NiCoB_x 并将其用作生物质电氧化耦合制氢系统中的阳极。Ni 掺杂有助于在 HMFOR 过程中促进 Co³⁺活性位点的生成。Ni 的掺杂改变了催化剂的电子结构,从而降低从 Co(OH)₂ 到 CoOOH 转变的能垒。此外,HMFOR 过程抑制了从 Co³⁺到 Co⁴⁺的转变,从而保留更多的活性物种 Co³⁺。因此,NiCoB_x 电催化剂表现出优异的 HMFOR 性能,在 1.62 V 槽电压下即可产生 400 mA/cm² 的电流密度。产物选择性和 FDCA 产率分别高达 100% 和 99.7% 。同时,在与制氢的耦

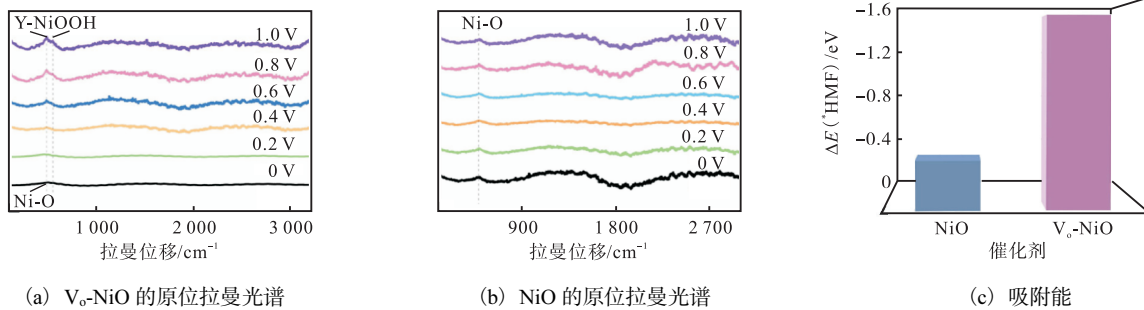
合系统中, 每产出 $1 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ 可以节约 $1.03 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 的能耗。

综上所述, 掺杂不同原子可以调节催化剂表面原子的化学状态, 从而促进活性物种的产生。此外, 掺杂可以影响催化剂的电子结构使催化剂原子的 d 带能级发生偏移, 进而优化 HMF 的吸附能。

2.2 空位工程

在催化剂设计中, 空位工程是指有意地创建或利用催化剂中的空位, 以调控催化剂的性能和活性的策略。使用激光刻蚀技术可在金属表面造成各类缺陷, 空位就是其中之一。基于此, Wang 等^[40]使用激光刻蚀技术在 Ni 盘表面引入了氧空位 (V_o), 并将该催化

剂用于 HMF 高效转化为 FDCA。激光刻蚀技术使 Ni 盘表面发生不均匀氧化, 产生大量的 V_o 。从而导致部分 Ni 位点的配位环境发生改变。原位拉曼光谱表征结果表明, V_o 的存在使低价态的 Ni 在低电势下发生氧化, 有利于催化剂的表面重构形成 NiOOH 活性物种 [图 10(a)—(b)^[40]]。此外, 密度泛函理论(DFT)计算结果显示, $\text{V}_\text{o}\text{-NiO}$ 对 HMF 的吸附能 (-1.48 eV) 低于 NiO 对 HMF 的吸附能 (-0.38 eV), 如图 10(c)^[40]所示。这表明 V_o 的存在可以加快反应动力学过程。因此, 在 HMFOR 过程中, $\text{V}_\text{o}\text{-NiO}$ 的起始氧化电位比 NiO 低 200 mV 。



(a) $\text{V}_\text{o}\text{-NiO}$ 的原位拉曼光谱

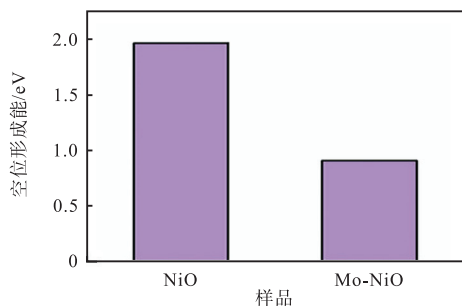
(b) NiO 的原位拉曼光谱

(c) 吸附能

图 10 $\text{V}_\text{o}\text{-NiO}$ 和 NiO 在 HMFOR 过程中的原位拉曼光谱以及 HMF 在 NiO 和 $\text{V}_\text{o}\text{-NiO}$ 催化剂表面的吸附能

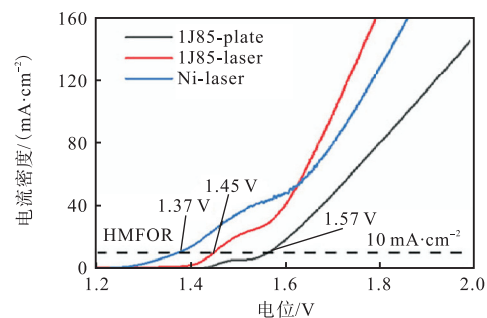
Fig. 10 In situ Raman spectra of $\text{V}_\text{o}\text{-NiO}$ and NiO in HMFOR and adsorption energy of HMF on the surface of NiO and $\text{V}_\text{o}\text{-NiO}$ catalysts

与上述研究类似, Liu 等^[41]利用激光刻蚀技术处理富含 Ni 的合金 (1J85)。1J85 合金中除 Ni 元素外还含有少量 Mo 和 Fe, Fe 元素的存在可以提高活性物种 NiOOH 的稳定性^[42], Mo 元素的存在可以造成 Ni 的不饱和配位, 从而降低空位形成能 [图 11(a)^[41]]。在 Mo 和 Fe 的协同作用下, 激光刻蚀后



(a) NiO 和 Mo-NiO 的 V_o 形成能

的 1J85 合金催化剂在 HMFOR 中的起始氧化电位为 1.45 V (相对于标准氢电极的电位), 比未进行激光处理的催化剂低 20 mV [图 11(b)^[41]]。激光处理后的 1J85 合金表现出良好的稳定性, 在经历 15 次循环后 HMF 的转化率仍高达 95.92% 。



(b) 1J85 在激光处理前后的 LSV 曲线

图 11 NiO 和 Mo-NiO 的 V_o 形成能以及 1J85 在激光处理前后的 LSV 曲线

Fig. 11 Formation energy of V_o on NiO and Mo-NiO and LSV curves of the catalysts before and after laser treatment

除了激光刻蚀产生空位外, 也可以通过掺杂的方式产生空位。Zhang 等^[43]利用水热和电化学的方式将 W 和 V 引入二维层状金属氢氧化物 (LMH) 中, 合成了具有褶皱表面的 $\text{NiVW}_\text{v}\text{-LMH}$ 催化剂, 如图 12^[43]

所示, 图中: 红色位置代表 Ni 原子, 绿色位置代表 V 原子, 黄色位置代表 W 原子, 天蓝色位置代表 O 原子, 紫色位置代表 O 空位。

W 和 V 的引入促进了晶格空位的产生, 从而暴

露出更多的不饱和 Ni 位点,加速了 NiOOH 活性物种的形成。此外,空位可作为碱的阳离子插入的位点,从而增加催化剂的导电性,加速 HMFOR 过程中的电荷转移。因此,在 HMFOR 过程中, NiVW_v-LMH 在 1.43 V(相对于标准氢电极的电位)的外加电势下可达到 193 mA/cm² 的电流密度。NiVW_v-LMH 电催化剂同时表现出 HMF 的高转化率(接近 100%)和 FDCA 的高选择性(大于 99%)。

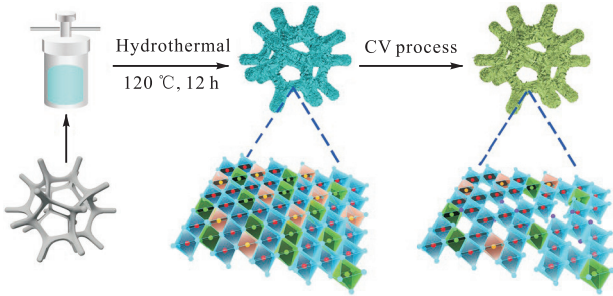
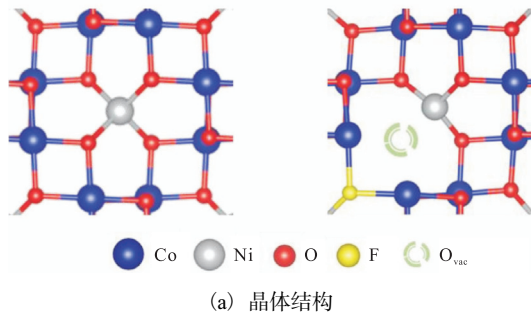
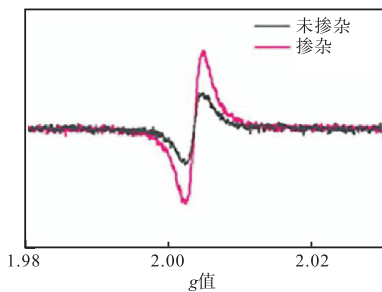


图 12 NiVW_v-LMH 褶皱纳米片的制备示意图
Fig. 12 Schematic illustration of preparation of NiVW_v-LMH crumpled nanosheets

Yang 等^[44]将 F 离子引入 NiCo₂O₄ 中,由于 F 的电负性比 O 大,电子在 F 附近聚集从而弱化了金属-氧键,使部分氧逃逸产生 V_o^[45],如图 13(a)^[44]所示。



(a) 晶体结构



(b) EPR 图

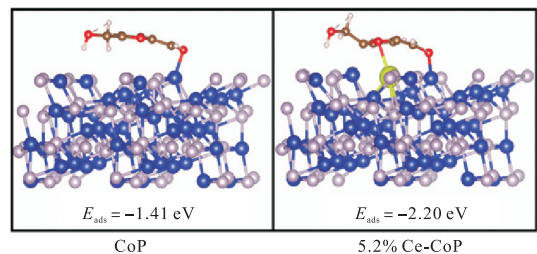
图 13 未掺杂和 F 掺杂 NiCo₂O₄ 的晶体结构与 EPR 谱图
Fig. 13 Crystal structures and EPR spectra of undoped and F-doped NiCo₂O₄

电子顺磁共振(EPR)表征结果显示,与 V_o 有关的峰($g = 2.003$)强度变大[图 13(b)^[44]],说明 F 离

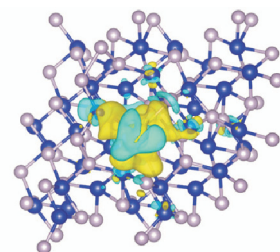
子的掺杂成功地引入了 V_o^[46]。电化学结果表明,该催化剂在 HMFOR 中的产物选择性和 FE 分别达 97% 和 96.5%。

Yue 等^[47]通过水热合成和退火处理制备了 Ce 掺杂的 Co 氧化物(Ce-Co₃O₄)用于阳极 HMFOR 的催化剂。在 HMFOR 过程中,Ce 发生溶解促进 V_o 的产生。V_o 调节了催化剂表面电子分布,使 Co²⁺ 向活性物种 CoOOH 转变,而 OH⁻ 进入 V_o 与有机分子反应加快 HMFCFA 的脱氢速率,共同促进 HMF 氧化。结果表明,Ce-Co₃O₄ 在 1.45 V(相对于标准氢电极的电位)的电位下展现出了 98% 的 HMF 转化率,以及 95.48% 的 FDCA 产率和 97% 的 FE。

除了氧空位外,其他类型的空位也能调控催化剂的电子结构并优化其电催化性能。Bi 等^[48]通过低共熔溶剂法将元素掺杂、空位缺陷和二维纳米结构结合在一起,设计并制备了 Ce 掺杂 CoP 多孔纳米片(Ce-CoP)。DFT 计算结果表明,HMF 在 CoP 上的吸附能为 -1.41 eV,而在 Ce-CoP 上的吸附能为 -2.20 eV [图 14(a)^[48]]。较低的吸附能有利于降低反应能垒,加快反应动力学过程,从而加速 HMF 的氧化。Ce 掺杂和 P 空位引起电子再分配 [图 14(b)^[48]],使 Ce-CoP 表现出高达 98% 的 FDCA 产率和 96.4% 的 FE,超过了很多已报道的电催化剂。



(a) HMF 在 CoP 和 Ce-CoP 上的吸附能



(b) Ce-CoP 的差分电荷密度图

图 14 HMF 在 CoP 和 Ce-CoP 上的吸附能以及 Ce-CoP 的差分电荷密度图

Fig. 14 Adsorption energies of HMF on CoP and Ce-CoP and differential charge density of Ce-CoP

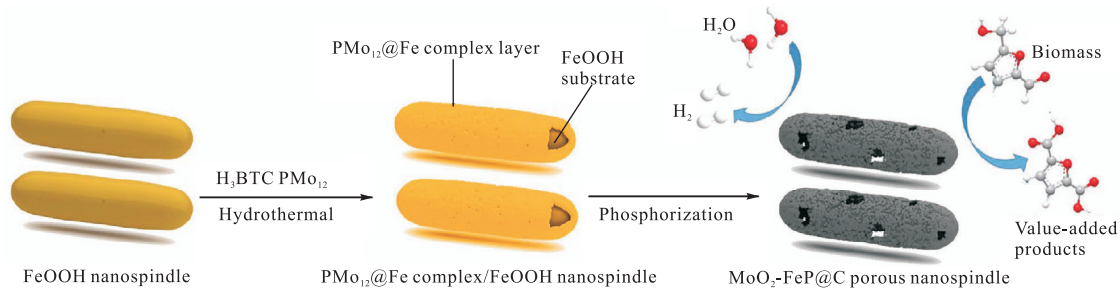
总之,空位工程对提升过渡金属电催化剂在

HMFOR 中的电催化性能具有重要意义。首先, 通过引入催化剂表面的缺陷位点, 可以改变催化剂的表面结构和电子状态, 从而调控活性位点的性质和数量; 其次, 空位工程可以改变催化剂材料中的电子传输性能, 加快反应的传荷过程; 最后, 通过空位工程, 可以促进 HMFOR 过程中催化剂的表面重构过程, 从而优化催化剂对 HMF 的吸附和反应活性。

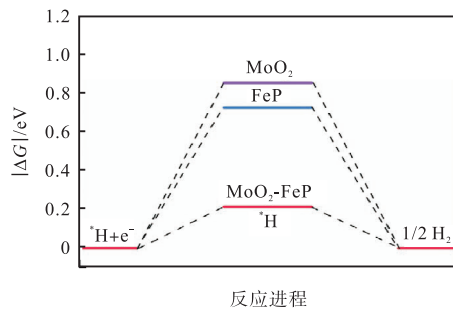
2.3 界面工程

电催化剂的界面调控有利于加快电子转移和传质速率, 从而加快反应动力学过程, 在增强催化剂活性方面也发挥着重要作用^[2,49]。异质界面可以提供更多的活性位点, 增强电催化过程中质子传递和电子传

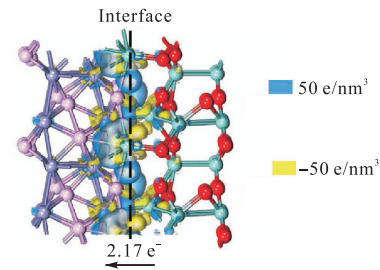
递效率, 提高反应速率和效率^[50]。Yang 等^[51]合成了一种碳包覆的 $\text{MoO}_2\text{-FeP}$ 异质结 ($\text{MoO}_2\text{-FeP@C}$), 用作析氢反应 (HER) 和生物质电催化氧化反应 (BEOR) 的双功能电催化剂 [图 15 (a)^[51]]。DFT 计算结果表明, 电子在异质界面处发生再分配, 电子由 MoO_2 转移到 FeP [图 15 (b) — (c)^[51]]。FeP 上的电子积累有利于 H_2O 和 H 吸附的优化, 从而提高 HER 活性; 而 MoO_2 上的电子缺失有利于 HMF 的吸附, 进而提高 HMFOR 性能。将 $\text{MoO}_2\text{-FeP@C}$ 作为 HMFOR 的电催化剂时, FDCA 的选择性和 FE 分别达到 98.6% 和 97.8%。使用该电催化剂材料作为双功能电极, 可在 1.486 V 产生 10 mA/cm^2 的电流密度。



(a) $\text{MoO}_2\text{-FeP@C}$ 的合成示意图



(b) 氢吸附能



(c) $\text{MoO}_2\text{-FeP}$ 界面的差分电荷密度

图 15 $\text{MoO}_2\text{-FeP@C}$ 的合成示意图与性能分析结果

Fig. 15 Schematic illustration of the synthesis and performance analysis results of $\text{MoO}_2\text{-FeP@C}$

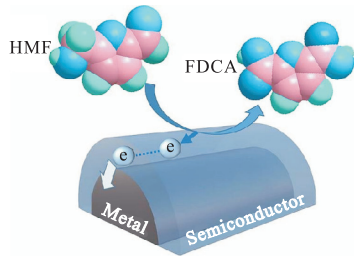
Fan 等^[52]在泡沫钴上原位锚定 NiCo 层状双金属氢氧化物 (NiCo-LDH) 纳米片, 制备了具有 Mott-Schottky 异质结的 Co@NiCo-LDH 催化剂 [图 16^[52]]。当金属与 n 型半导体接触时, 两者界面处存在能级畸变, 导致电子由半导体的导带流向金属, 从而提高了 n 型半导体的能级^[53]。由于 NiCo-LDH 具有 n 型半导体的性质, 因此在 Co@NiCo-LDH 异质界面形成了高价态的 Ni 和 Co 物种。由于金属核的存在, 较低的电位就能达到较高的电流密度。在 HMFOR 过程中, 产生 10 mA/cm^2 和 100 mA/cm^2 的电流密度, Co@NiCo-LDH 催化剂仅需要 1.076 V (相对于标准氢电极的电位) 和 1.336 V (相对于标准氢电

极的电位) 的电势, 表明 Co@NiCo-LDH 催化剂具有较高的本征催化活性。

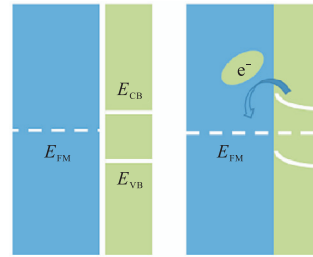
Liu 等^[22]通过 S 掺杂诱导 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 催化剂表面改性, 掺杂后 S 代替了部分 OH^- 形成 NiS_x 物种, NiS_x 的修饰会使 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 发生表面重构, 形成 NiOOH 活性物种。形成的 $\text{NiS}_x/\text{NiOOH}$ 异质结构可以调节 HMFOR 过程的质子耦合电子转移过程 (PCET), 其中表面重构生成的 NiOOH 活性物种可有效捕获 HMF 中 $-\text{CHO}$ 端的质子, 从而实现电子转移, 优化了 HMF 的催化氧化行为。DFT 计算以及实验结果证实, 通过增加 NiS_x 组分可以优化 HMF 在催化剂表面的吸附能, 从而有效地捕获 HMFOR 中的

质子和电子(图 17^[22], 图中 Ni、O、H、S 和 C 原子分

别用蓝色、红色、白色、黄色和黑色标注)。



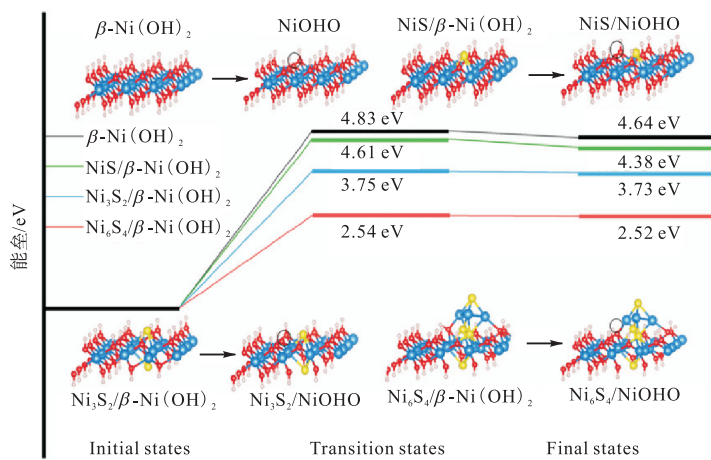
(a) Mott-Schottky 异质结



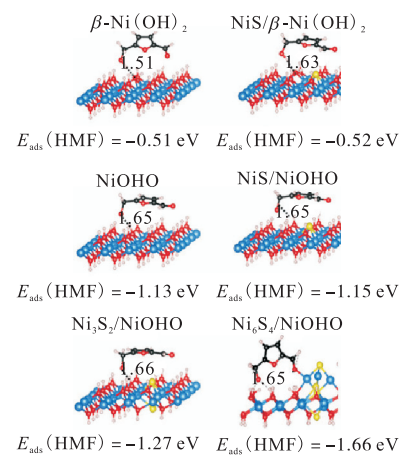
(b) 金属-半导体界面能级图

图 16 Co@NiCo-LDH 催化剂中的 Mott-Schottky 异质结以及金属-半导体界面能级图

Fig. 16 Mott-Schottky heterojunction structure in Co@NiCo-LDH and energy level maps of metal-semiconductor interface



(a) 脱氢能量曲线



(b) HMF 吸附构型的侧视图

图 17 Ni(OH)₂ 和 S 掺杂 Ni(OH)₂ 电极上 Ni—OH 的脱氢能量曲线以及各种模型上 HMF 吸附构型的侧视图

Fig. 17 Energy profiles for Ni—OH dehydrogenation at Ni(OH)₂ and S-doped Ni(OH)₂ electrodes and side views of HMF adsorption configurations on various models

Shang 等^[54]通过一步硒化法开发了一种基于 NiSe₂-NiMoO₄ 异质结构纳米线的双功能电催化剂, 该催化剂在促进 HMFOR 和 HER 方面展现出卓越的性能。在 HMFOR 中 HMF 转化率和 FDCA 选择性高达 98% 和 96.5%。此外, 该催化剂在两电极电解槽中展现出优异的稳定性和低能耗性能, 仅需 1.53 V 的电压即可达到 50 mA/cm² 的电流密度, 比传统电解水低 201 mV。这归因于异质界面处的电子由 NiMoO₄ 转移至 NiSe₂, 促进高价活性物种 Ni³⁺ 的形成。同时, NiSe₂ 与 NiMoO₄ 的异质界面优化了 HMF 的吸附能。

首先, 通过界面工程可以精确调控催化剂表面的活性位点, 从而提高对 HMFOR 的催化活性。其次, 通过在催化剂表面引入特定的功能化位点或改变表面性质, 可以增强对反应物的吸附能力, 这对提高催化反应的速率和选择性至关重要。最后, 在多组分催化剂中, 界面工程可以促进不同组分之间的协同效应, 从而提高催化剂的活性和稳定性。

3 总结与展望

利用可再生能源产生的电能驱动 HMF 电催化氧化转化为高价值的 FDCA, 具有巨大的社会和经济效益。本文综述了 HMF 电催化氧化的最新研究进展。首先, 阐述了 HMFOR 反应路径的影响因素, 并深入分析了 pH 对反应路径的影响; 其次, 为更深入理解 HMFOR 的反应过程, 讨论了 HMFOR 过程中的直接氧化和间接氧化两种反应路径和机制; 最后, 深入讨论了催化剂的掺杂工程、空位工程和界面工程对 HMFOR 催化性能的优化机制和应用。

目前 HMF 电催化氧化工艺正在快速发展, 取得了一定的研究成果。但是该技术的进一步发展和大规模工业化应用仍存在诸多问题。

第一, 反应机制的深入研究。通过更加精准的原位表征技术明晰反应过程中催化剂表面原子的电子

结构、活性中心和中间体的演变机制,可以促进高效、高选择性和良好稳定性的催化剂的设计。

第二,消除副反应。在 HMFOR 过程中,随着外加电势的升高,会出现析氧反应(OER)这一竞争反应,导致 HMFOR 过程受阻。副反应的出现不仅降低 FDCA 的产率和选择性,而且增加了反应过程的能耗。消除 HMFOR 过程中的竞争反应对提升其转化效率至关重要。在催化剂的设计中,可以加入对 OER 惰性的元素以达到抑制 OER 过程的目的。此外,副反应的发生是由于 OER 过程中的 OH^- 与 HMF 发生竞争性吸附。因此,设计双位点催化剂使 HMF 和 OH^- 吸附在不同位点也可以消除副反应。

第三,提高电催化剂在 HMFOR 过程中的稳定性。在 HMFOR 中,催化剂的稳定性是一个不容忽视的问题。目前报道的大量催化剂只能循环使用 5~10 次,较差的稳定性限制了 HMFOR 的广泛应用。选择合适的催化剂载体材料使催化剂均匀分散,有助于防止活性物种团聚及在反应过程中的失活和流失。调控电极界面(如引入纳米材料或构建多层结构),可以提高催化剂的电子传输效率和稳定性。

参考文献:

- [1] CHU S, CUI Y, LIU N. The path towards sustainable energy[J]. *Nature materials*, 2017, 16(1): 16–22.
- [2] LI W, ZHAO L, JIANG X L, et al. Confinement engineering of electrocatalyst surfaces and interfaces[J]. *Advanced functional materials*, 2022, 32(46): 2207727.
- [3] ILIOPOULOU E F, STEFANIDIS S D, KALOGIANNIS K G, et al. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2012, 127: 281–290.
- [4] GIANNAKOUDAKIS D A, COLMENARES J C, TSIPLAKIDES D, et al. Nanoengineered electrodes for biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural electrocatalytic oxidation to 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *ACS Sustainable chemistry & engineering*, 2021, 9(5): 1970–1993.
- [5] TUCK C O, PÉREZ E, HORVÁTH I T, et al. Valorization of biomass: deriving more value from waste[J]. *Science*, 2012, 337(6095): 695–699.
- [6] HU L, ZHAO G, HAO W W, et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(30): 11184–11206.
- [7] BOZELL J J, PETERSEN G R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates: the US Department of Energy's "Top 10" revisited[J]. *Green chemistry*, 2010, 12(4): 539–554.
- [8] TONG X L, MA Y, LI Y D. Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes[J]. *Applied catalysis A: general*, 2010, 385(1): 1–13.
- [9] LIGUORI F, BARBARO P, CALISI N. Continuous-flow oxidation of HMF to FDCA by resin-supported platinum catalysts in neat water[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(12): 2558–2563.
- [10] MISHRA D K, LEE H J, KIM J, et al. MnCo_2O_4 spinel supported ruthenium catalyst for air-oxidation of HMF to FDCA under aqueous phase and base-free conditions[J]. *Green chemistry*, 2017, 19(7): 1619–1623.
- [11] SAJID M, ZHAO X B, LIU D H. Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes[J]. *Green chemistry*, 2018, 20(24): 5427–5453.
- [12] ZHANG Z H, DENG K J. Recent advances in the catalytic synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid and its derivatives[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(11): 6529–6544.
- [13] HAN G Q, JIN Y H, BURGESS R A, et al. Visible-light-driven valorization of biomass intermediates integrated with H_2 production catalyzed by ultrathin Ni/CdS nanosheets[J]. *Journal of the American chemical society*, 2017, 139(44): 15584–15587.
- [14] GU K Z, WANG D D, XIE C, et al. Defect-rich high-entropy oxide nanosheets for efficient 5-hydroxymethylfurfural electrooxidation[J]. *Angewandte chemie*, 2021, 60(37): 20253–20258.
- [15] BARWE S, WEIDNER J, CYCHY S, et al. Electrocatalytic oxidation of 5-(hydroxymethyl) furfural using high-surface-area nickel boride[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2018, 57(35): 11460–11464.
- [16] KANG M J, PARK H, JEGAL J, et al. Electrocatalysis of 5-hydroxymethylfurfural at cobalt based spinel catalysts with filamentous nanoarchitecture in alkaline media[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2019, 242: 85–91.
- [17] LATSUZBAIA R, BISSELINK R, ANASTASOPOUL A, et al. Continuous electrochemical oxidation of biomass derived 5-(hydroxymethyl) furfural into 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Journal of applied electro-*

- chemistry, 2018, 48: 611–626.
- [18] LU Y X, DONG C L, HUANG Y C, et al. Identifying the geometric site dependence of spinel oxides for the electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2020, 59(43): 19215–19221.
- [19] LU Y X, LIU T Y, HUANG Y C, et al. Integrated catalytic sites for highly efficient electrochemical oxidation of the aldehyde and hydroxyl groups in 5-hydroxymethylfurfural[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(7): 4242–4251.
- [20] ZHANG N N, ZOU Y Q, TAO L, et al. Electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural on nickel nitride/carbon nanosheets: reaction pathway determined by in situ sum frequency generation vibrational spectroscopy [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2019, 58(44): 15895–15903.
- [21] CHENG Z, DENG W F, CHEN R, et al. Promoted formation of catalytically active species in Ni nanoparticles by low content Ru doping for electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *ACS Sustainable chemistry & engineering*, 2023, 11(36): 13441–13450.
- [22] LIU C F, SHI X R, YUE K H, et al. S-species-evoked high-valence $\text{Ni}^{2+\delta}$ of the evolved $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ electrode for selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Advanced materials*, 2023, 35(12): 2211177.
- [23] YANG Y C, MU T C. Electrochemical oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF): pathway, mechanism, catalysts and coupling reactions[J]. *Green chemistry*, 2021, 23(12): 4228–4254.
- [24] DENG X H, KANG X M, LI M, et al. Coupling efficient biomass upgrading with H_2 production via bifunctional $\text{Cu}_3\text{S}@\text{NiCo-LDH}$ core-shell nanoarray electrocatalysts [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2020, 8(3): 1138–1146.
- [25] HU K, ZHANG M, LIU B Y, et al. Efficient electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid using the facilely synthesized 3D porous WO_3/Ni electrode[J]. *Molecular catalysis*, 2021, 504: 111459.
- [26] JIANG X L, LI W, LIU Y X, et al. Electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural for sustainable 2,5-furandicarboxylic acid production: from mechanism to catalysts design[J]. *SusMat*, 2023, 3(1): 21–43.
- [27] HEIDARY N, KORNIENKO N. Electrochemical biomass valorization on gold-metal oxide nanoscale heterojunctions enables investigation of both catalyst and reaction dynamics with operando surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chemical science*, 2020, 11(7): 1798–1806.
- [28] SONG X J, LIU X H, WANG H F, et al. Improved performance of nickel boride by phosphorus doping as an efficient electrocatalyst for the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2020, 59(39): 17348–17356.
- [29] LI S Q, SUN X, YAO Z H, et al. Biomass valorization via paired electrosynthesis over vanadium nitride-based electrocatalysts[J]. *Advanced functional materials*, 2019, 29(42): 1904780.
- [30] YANG G C, JIAO Y Q, YAN H J, et al. Unraveling the mechanism for paired electrocatalysis of organics with water as a feedstock[J]. *Nature communications*, 2022, 13(1): 3125.
- [31] WANG C L, BONGARD H J, WEIDENTHALER C, et al. Design and application of a high-surface-area mesoporous $\delta\text{-MnO}_2$ electrocatalyst for biomass oxidative valorization[J]. *Chemistry of materials*, 2022, 34(7): 3123–3132.
- [32] GAO L F, LIU Z B, MA J L, et al. $\text{NiSe}@\text{NiO}_x$ core-shell nanowires as a non-precious electrocatalyst for upgrading 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2020, 261: 118235.
- [33] ZHENG R J, ZHAO C H, XIONG J H, et al. Construction of a hierarchically structured, NiCo-Cu-based trifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting and 5-hydroxymethylfurfural oxidation[J]. *Sustainable energy & fuels*, 2021, 5(16): 4023–4031.
- [34] ZHANG M, LIU Y Q, LIU B Y, et al. Trimetallic NiCoFe-layered double hydroxides nanosheets efficient for oxygen evolution and highly selective oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(9): 5179–5189.
- [35] LI S Q, WANG S B, WANG Y H, et al. Doped Mn enhanced NiS electrooxidation performance of HMF into FDCA at industrial-level current density[J]. *Advanced functional materials*, 2023, 33(24): 2214488.
- [36] JIAO S L, FU X W, HUANG H W. Descriptors for the evaluation of electrocatalytic reactions: d-band theory

- and beyond[J]. *Advanced functional materials*, 2022, 32(4): 2107651.
- [37] SUN Y, WANG J, QI Y F, et al. Efficient electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural using Co-doped Ni₃S₂ catalyst: promising for H₂ production under industrial-level current density[J]. *Advanced science*, 2022, 9(17): 2200957.
- [38] LU Y X, LIU T Y, DONG C L, et al. Tuning the selective adsorption site of biomass on Co₃O₄ by Ir single atoms for electrosynthesis[J]. *Advanced materials*, 2021, 33(8): 2007056.
- [39] XU H G, NING X R, ZHAO J Y, et al. Reactant-induced activation over amorphous metal-metalloid electrocatalysts for HMF electrooxidation[J]. *Chem*, 2024, 10(7): 2147–2169.
- [40] WANG H L, ZHANG J W, TAO S Y. Nickel oxide nanoparticles with oxygen vacancies for boosting biomass-upgrading[J]. *Chemical engineering journal*, 2022, 444: 136693.
- [41] LIU J B, TAO S Y. Laser promoting oxygen vacancies generation in alloy via Mo for HMF electrochemical oxidation[J]. *Advanced science*, 2023, 10(27): 2302641.
- [42] JIN Y S, HUANG S L, YUE X, et al. Mo- and Fe-modified Ni(OH)₂/NiOOH nanosheets as highly active and stable electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(3): 2359–2363.
- [43] ZHANG B L, YANG Z H, YAN C Y, et al. Operando forming of lattice vacancy defect in ultrathin crumpled NiVW-layered metal hydroxides nanosheets for valorization of biomass[J]. *Small*, 2023, 19(16): 2207236.
- [44] YANG S X, XIANG X P, HE Z Y, et al. Anionic defects engineering of NiCo₂O₄ for 5-hydroxymethylfurfural electrooxidation[J]. *Chemical engineering journal*, 2023, 457: 141344.
- [45] LIU Y, WANG W, XU X M, et al. Recent advances in anion-doped metal oxides for catalytic applications[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2019, 7(13): 7280–7300.
- [46] WEI C, FENG Z X, SCHERER G G, et al. Cations in octahedral sites: a descriptor for oxygen electrocatalysis on transition-metal spinels[J]. *Advanced materials*, 2017, 29(23): 1606800.
- [47] YUE F, DUAN W, LI R, et al. Ce dissolution induced in situ generating oxygen defects of Co₃O₄ boosting electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Applied surface science*, 2024, 649: 159223.
- [48] BI J H, YING H, XU H, et al. Phosphorus vacancy-engineered Ce-doped CoP nanosheets for the electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Chemical communications*, 2022, 58(56): 7817–7820.
- [49] LI W, WANG D D, LIU T Y, et al. Doping-modulated strain enhancing the phosphate tolerance on PtFe alloys for high-temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Advanced functional materials*, 2022, 32(8): 2109244.
- [50] ZHANG Y K, LIN Y X, DUAN T, et al. Interfacial engineering of heterogeneous catalysts for electrocatalysis[J]. *Materials today*, 2021, 48: 115–134.
- [51] YANG G C, JIAO Y Q, YAN H J, et al. Interfacial engineering of MoO₂-FeP heterojunction for highly efficient hydrogen evolution coupled with biomass electrooxidation[J]. *Advanced materials*, 2020, 32(17): 2000455.
- [52] FAN S L, ZHU B, ZHONG Y, et al. Core-skin Co@NiCo-LDH as an efficient Mott-Schottky electrocatalyst for biomass upgrading coupled with hydrogen evolution[J]. *Chemical engineering journal*, 2023, 474: 145905.
- [53] HE K, TSEGA T T, LIU X, et al. Utilizing the space charge region of the FeNi LDH/CoP p-n junction to promote performance in oxygen evolution electrocatalysis[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2019, 58(34): 11903–11909.
- [54] SHANG N Z, LI W J, WU Q Y, et al. High-valence metal sites induced by heterostructure engineering for promoting 5-hydroxymethylfurfural electrooxidation and hydrogen generation[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2024, 659: 621–628.

责任编辑: 周建军