

电化学氧化制备生物质基平台分子研究进展

李裕程¹, 刘碧莹², 李 柯², 张苏宇², 严 凯², 罗惠霞^{1,*}

(1. 中山大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510275;

2. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 在众多资源中, 生物质能以清洁、低碳、原料丰富和可再生等特点, 展现出巨大的发展潜力。其中, 木质纤维素是地球上最丰富的生物质资源, 经过水解和脱水, 可得到一系列重要的呋喃类和芳香类物质, 如糠醛(Fur)、糠醇(FFA)、苯甲醛(BAD)和苯甲醇(BAL)等生物质基平台分子。环境友好、符合绿色化学要求的电化学手段在生物质基平台分子的转化中具有明显的优势。同时, 水滑石类催化剂因其活性位点多、接触面积大、导电性好等特点, 是一类很有潜力的催化材料, 可通过剥离或调控电子结构提高电催化性能, 取得了优异的催化性能。首先介绍了生物质基重要平台分子的组成及其物理化学性质, 深入分析了各种重要化学品的合成路线。接着, 综述了近期关于水滑石类催化剂在生物质基分子的电化学氧化中的机理与研究进展。最后, 展望了未来研究面临的挑战与前景, 为水滑石类催化剂用于电化学氧化生物质基平台分子的研究提供理论指导和参考意义, 以实现生物质能的充分利用, 助力“碳达峰、碳中和”目标的实现。

关键词: 生物质基平台分子; 电化学氧化; 水滑石类催化剂; 生物质能; 绿色低碳

中图分类号: X712

文献标识码: A

Research Progress on Electrocatalytic Oxidation of Biomass-derived Key Platform Molecules

LI Yucheng¹, LIU Biying², LI Ke², ZHANG Suyu², YAN Kai², LUO Huixia^{1,*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Biomass, widely distributed in the world and carbon-neutral sources, demonstrates significant development potential for fine chemicals and renewable energy due to its cleanliness, low carbon footprint, abundance, and renewability. Lignocellulose, one of the most abundant biomass resources on Earth, can be processed to obtain a series of important biomass-based platform molecules, such as furans and aromatic substances like furfural (Fur), furfuryl alcohol (FFA), benzaldehyde (BAD), and benzyl alcohol (BAL), through a series of hydrolysis and dehydration reactions. Conventional heterogeneous catalytic oxidation or hydrogenation of biomass-based platform molecules typically requires relatively high temperatures (190-300 °C), high-pressure oxygen/hydrogen sources, and expensive precious metal catalysts such as supported Pt, Pd, or Au, which incur potential safety risks and additional operating costs. Electrooxidation or hydrogenation at room temperature and atmospheric pressure is an emerging alternative to conventional heterogeneous catalytic pathways, with the advantage of being electrically powered by renewable water. Additionally, eco-friendly electrochemical approaches, compliant with the principles of green chemistry, offer distinct advantages in the molecular transformation of these biomass-based platforms, avoiding the use of organic solvents to reduce

收稿日期: 2024-11-27

修回日期: 2024-12-11

接受日期: 2024-12-13

DOI: 10.20078/j.eep.20250103

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22078374, 11922415, 12274471)

第一作者: 李裕程(1998—), 男, 湖北武汉人, 博士后, 主要研究方向为拓扑量子催化。E-mail: 804124213@qq.com

通讯作者: 罗惠霞(1984—), 女, 广东清远人, 教授, 主要研究方向为拓扑量子催化。E-mail: luohx7@mail.sysu.edu.cn

secondary pollution, saving high energy consumption, and usually achieving only one end of the reaction. Among these catalytic systems, hydrotalcite-based catalysts are a promising category of catalytic materials due to a plurality of active sites, large surface area, and good electrical conductivity. The unique structure of these hydrotalcite-based catalysts guarantees large exposure of active sites to the electrolyte and thus high catalytic performance. Furthermore, these catalysts can enhance electrocatalytic performance through exfoliation or regulation of the electronic structure, achieving outstanding catalytic performance. This paper presents the composition and physicochemical properties of biomass-based platform molecules. Significant research efforts have focused on the catalytic transformation of inexpensive biomass-derived feedstock into value-added products. It then reviews the mechanism of electrochemical oxidation of biomass-based molecules using hydrotalcite-based catalysts and discusses recent research progress in this area. Hydrotalcite is often compared to brucite because they both exhibit sheet-like morphologies. Both have octahedral symmetry where the metal cations are bonded to six hydroxide groups, and each hydroxide group is bonded to three metals. The relationship between the structure of hydrotalcite and its catalytic performance is analyzed in depth. Finally, the challenges and prospects for future research are outlined. This work provides theoretical guidance and reference significance for the study of hydrotalcite catalysts in electrochemical oxidation, facilitating the full utilization of biomass energy and contributing to "carbon peak and carbon neutrality".

Keywords: Biomass-based platform molecules; Electrochemical oxidation; Hydrotalcite-based catalyst; Bioenergy; Green and low-carbon

0 引 言

我国是农业大国,根据《2020—2024年中国生物质能利用产业深度分析及发展规划咨询建议报告》,每年可作为生物质能利用的农业废弃物资源量约4亿t,折算成标准煤约为2亿t^[1]。我国生物质能分布广泛,自1980年以来,其稳步增长,过去30年生物质能增长了114.61EJ,预计从2010年至2060年生物质能增加值共计542.90EJ,增加值将在2030年达到峰值。然而,大约有1/3的农业废弃物被直接焚烧处理,焚烧残留物严重污染了土壤,且焚烧过程中产生大量的浓烟和灰尘会破坏大气环境;还有一些农业废弃物不经过任何无害化处理便随意丢弃于农田中,导致土壤贫瘠,影响农作物正常生长。

随着人类社会的进步与发展,能源的消耗速度不断加快,传统的一次能源如石油、煤、天然气等的储存量和可开采量急速下降,同时价格也不断飙升。根据英国石油公司2021年公布的《BP世界能源统计年鉴(2021)》的数据显示:由于新冠肺炎疫情影响,石油消费量同比大幅下降,但其在全球能源消费结构的占比仍高居榜首(31.2%);此外,煤炭占比27.2%,天然气占比24.7%,化石能源仍然是2020年能源消费领域的绝对霸主,合计占

比高达83.1%。这种不可再生资源在转化和使用过程中,会产生大量CO₂或SO₂等气体,危害环境和人体健康。因此,开发可持续发展的绿色新能源替代传统的不可再生能源对地球和人类都是迫切的需求。2020年,全球可再生能源消费量(除水能,包括生物燃料)同比增长了9.7%。相比于其他新能源如太阳能、水能、风能等,生物质能具有污染低、分布应用广泛、储存量高等优点,成为极具发展潜力的绿色新能源之一^[2]。结合我国国情,大量的农业废弃物是潜在的生物质能,将农业废弃物变废为宝,利用科学手段将其转化成高价值的能源化学品,不仅能保护环境,解决大量农业废弃物无处安放的问题,还能缓解我国对进口原油的依赖,减少一次能源的消耗。在这过程中,催化剂的选择和转化方式至关重要。水滑石类催化剂,作为一种新型、环保的催化材料,因其独特的物理化学性质,成为生物质转化领域的热门研究对象,通过调节水滑石催化剂的合成条件和催化剂的金属组成,能够有效提升反应速率和选择性,从而实现高效的生物质转化。电化学法能够降低反应的操作温度和压力,减缓催化剂的失活过程,从而提高水滑石类催化剂的稳定性和可重复使用性。电化学反应的温和条件使得催化剂在多个循环过程中依然保持良好的催化性能,因此

可以有效提高转化效率,并实现绿色、低能耗的反应过程^[3]。

水滑石类催化剂结合电化学氧化方法,为生物质基重要平台分子的转化提供了高效、绿色、可控的转化途径。本研究综述了水滑石类催化剂应用于生物质基重要平台分子的电化学氧化反应,而大多数现有研究集中于热催化或传统化学氧化反应中水滑石催化剂的应用。水滑石类催化剂因其独特的层状结构和调节酸碱性的,能够提供更加高效的催化作用。相比传统催化剂,水滑石催化剂在电化学反应中展现了显著的性能提升,尤其在反应物的选择性和稳定性方面有独特优势^[4]。电化学方法的环保性、低能耗和高选择性进一步增强了水滑石催化剂在生物质转化中的应用前景。未来,随着催化剂设计和电化学技术的发展,水滑石类催化剂将在生物质基平台分子的转化中发挥更大的作用,为绿色化学和可持续发展提供重要支持。

1 生物质及其重要平台分子

1.1 生物质的组成

目前,淀粉、甘油三酸酯和木质纤维素是用于制备燃料添加剂和高价值化学品的主要生物质原料。其中,木质纤维素是较为适合的原料,一是其不可食用,避免与粮食发生冲突;二是来源广泛、储量丰富、供应稳定;三是生长速度快,与具有农业价值的粮食作物原料相比,成本更低。木质纤维素主要成分为纤维素、半纤维素和木质素(图1),分别占干物质重的30.0%~50.0%、15.0%~25.0%和15.0%~30.0%^[5],还含有少量的结构蛋白、脂类和灰分,木质素具有牢固的结构,其中纤维素作为骨架,而木质素与半纤维素则如同建材一般与之进行紧密的物理缠结和化学结合^[6]。纤维素是由葡萄糖单元通过 β -1,4糖苷键线性连接形成的均相聚合物,纤维素之间通过氢键相互作用,不溶于水和有机物,是自然界分布最广泛、含量最丰富的多糖,占植物界含碳量50%以上;半纤维素属于异质多聚糖,由不同类型的单糖(包括五碳糖和六碳糖)组成,其中木聚糖占比约为50%;木质素是一种无定形的多酚类芳香族聚合物,分子结构中富含氧代苯丙醇结构或其衍生结构单元(香豆醇、松柏醇和芥子醇),其数量在自然界有机物中排列第二,是植物细胞壁的组成部分,赋予植物细胞刚性从而保护植物细胞。

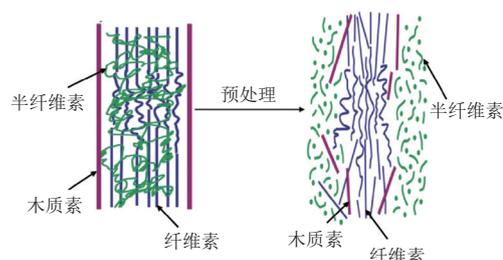


图1 木质纤维素结构示意图^[5]

Fig. 1 Schematic diagram of lignocellulose structure^[5]

木质纤维素原料向高价值化学品的转化一般需要经过2个步骤,如图2所示。首先,原料经过水解获得可溶性糖,糖脱水得到一系列生物质基平台分子;然后,生物质基平台分子经过物理化学反应衍生出各类精细化学品,可应用于社会生活中的各行业^[7]。2010年,BOZELL和PETERSEN提出一份顶端化学品“Top 10+4”名单,包括乙醇、呋喃类、甘油、乳酸、琥珀酸、羟基丙酸/醛、乙酰丙酸、山梨糖醇和木糖醇等^[8],属于呋喃类的糠醇(FFA)与糠醛(Fur)位列其中。糠醇是一种有机溶剂,广泛应用于树脂、涂料及其他化学产品的合成中,而糠醛是从农业废弃物如玉米秸秆、甘蔗渣等中提取的有机化合物,具有广泛的应用,包括作为溶剂、合成树脂、化肥以及药品的中间体。糠醛进一步氧化转化生成的糠酸可用于合成塑料、医药、食品添加剂等,具有巨大的市场需求。糠醛和糠酸的产业化具有较高的经济回报和市场潜力。此外,近年来具有高辛烷值特点的芳香族化合物也被广泛应用于燃料,能够缓解石油消耗和相关的环境问题。苯甲醛(BAD)和苯甲醇(BA)是最简单的芳香醛和醇,由木质素热解而来,是重要的香料和溶剂原料。苯甲酸(BAC)广泛用于食品防腐、染料、塑料和医药合成等领域,且苯甲酸及其衍生物的需求稳步增长,尤其是在制药和化工产业中。通过一系列化学反应可以转化为各种有机化学品,因此同样受到了广泛的关注与研究^[9]。

1.2 糠醛与糠醇

1.2.1 糠醛的物理化学性质

在众多生物质基平台分子中,Fur最常见且具有高度商业化潜力,可转化升级为各种具有类似于石油衍生物性质的高价值化学品,是重要的可持续生产化学品和燃料的平台分子。1831年,首次在实验室从木质纤维素中分离出Fur;1921年,Quaker Oats公司实现了工业化生产Fur^[10]。目前,Fur全球年产量约 6.52×10^5 t,生产路线为利用酸

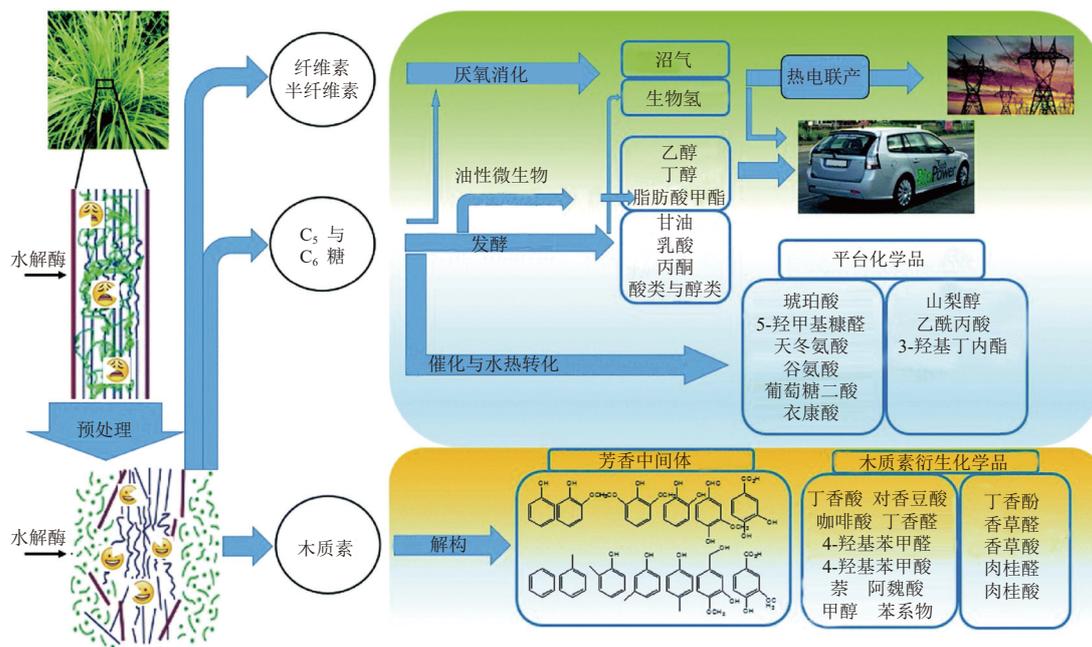


图 2 从木质纤维素原料获得各种化学品的示意图^[7]

Fig. 2 Schematic diagram of various chemicals obtained from the lignocellulosic^[7]

催化水解将木质纤维素中的戊糖转化为木糖，木糖脱水生成 Fur，然后通过汽提从液相中回收 Fur 以避免其进一步降解，最后通过双蒸馏提纯。Fur 在常温下为黄色透明油状液体，散发杏仁味的芳香气味，微溶于水，易溶于乙醇、苯等有机溶剂。Fur 中含有一个醛基和一个芳香呋喃环，醛基可进行缩醛化、酰化、醛醇缩合和 Knoevenagel 缩合、还原、胺化、脱羧、氧化和格氏反应，芳香呋喃环可进行烷基化、氢化、氧化、卤化和硝化反应。由于其活泼的化学性质，Fur 转化可直接或间接获得 80 多种高价值化合物，如图 3 所示^[11]。当前糠醛转化的研究在实验室层面已经取得了不少突破性的进展。本团队先前的工作中^[12]开发出一种使用 CO₂ 作为绿色溶剂的催化剂制备方法，所

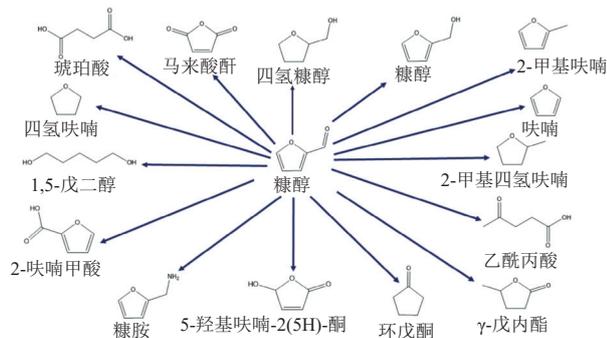


图 3 由糠醛转化得到的相关增值化学品^[11]

Fig. 3 Various value-added chemicals obtained from furfural^[11]

合成的单金属 Pd、Pt 以及双金属 Pd-Pt 催化剂在糠醛加氢为糠醇以及四氢糠醇中显示出卓越的性能；PENG 等^[13]通过三金属催化剂 CuNiRe/H β ，在 240 °C、3 MPa H₂ 压力下反应 1 h 将糠醛加氢脱氧，得到了 80% 的 2-甲基四氢呋喃产率；CHEN 等^[14]则通过 Ni/La 取代的 CeO₂ 催化剂成功将糠醛加氢开环，转化为 1, 5-戊二醇。

1.2.2 糠醇的转化机制研究

FFA 是衍生自 Fur 的最重要化学品。FFA 的工业合成是通过 Fur 催化加氢，分为气相和液相两条途径。气相加氢是优选的工业路线：将 Fur 送入蒸发器系统，该系统包括填充塔、循环泵和加热器，使 Fur 温度保持在 393 K；随后，在反应器底部引入 H₂，与向下流动的 Fur 相逆流；最后，将反应产物冷凝，并通过蒸馏技术分离得到 FFA^[15]。1933 年桂格燕麦公司首次报道了 Fur 的液相加氢反应，在 10~20 MPa 的极高 H₂ 压力下利用搅拌罐或间歇式反应器进行转化。目前实际的液相工业操作是通过将亚铬酸铜和 Fur 混合形成浆料，与 H₂ 一起连续地送入管状气泡反应器中；之后，浆料减压，过量的 H₂ 重新注入反应器，在反应器中将液相和液化的顶部蒸汽进行精馏以获得高纯度 FFA，并去除固体催化剂和高沸点聚合物^[11]。FFA 在常温下同样为黄色透明液体，暴露在日光或空气中会变成棕色或深红色，味苦，能与水混溶，但在水中不稳定，易溶于乙醇、乙醚、苯

和氯仿,不溶于石油烃。FFA 经过转化也可获得一系列高价值化学品,包括乙基糠基醚、乙酰丙酸、 γ -戊内酯、糠酸(FurAc)等,如图 4 所示^[16]。在先前的工作中^[17],使用电沉积的非贵金属 NiFe 微型花状催化剂成功将糠醇高效电催化氧化为糠酸;LI 等^[18] 通过从 ZSM-5 沸石合成体系中提取出具有高度短程有序和超小尺寸的 ZSM-5 沸石亚晶,显著提高了糠醇醚化反应的催化性能;XU 等^[19] 通过水热法合成硫酸化木质素/锆配位聚合物,在 180 °C 成功将糠醇转化为乙酰丙酸甲酯。

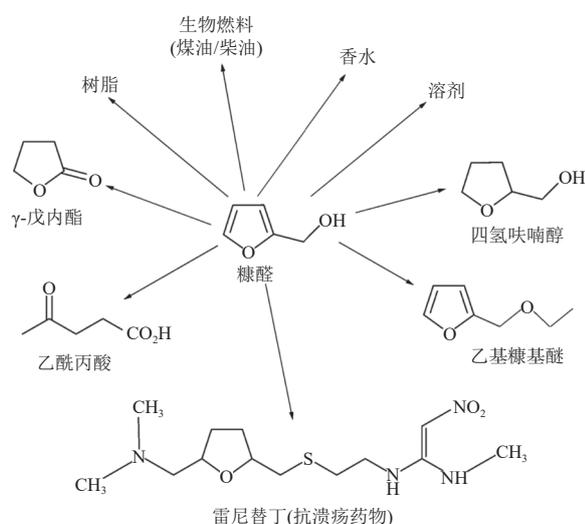


图 4 可衍生自糠醇的化学品和生物燃料^[16]

Fig. 4 Chemicals and biofuels derived from FFA^[16]

1.2.3 糠酸的高附加值转化研究进展

将 FFA 或 Fur 进行选择性氧化均可得到 FurAc, 其广泛应用于各行各业。在制药行业中, FurAc 是莫米松糠酸酯的生产原料; 在食品业中, 可用于生产食品防腐剂; 除此以外, 还是农药、香精、香料、香水等行业的中间体, 也是有机合成的原料, 转化为酯、酰氯、酸酐、酰胺等衍生物, 用于生产增塑剂和热固性树脂等。FurAc 的工业化生产是在碱溶液中通过 Fur 的歧化反应获得, 该方法虽然成熟但是仍存在不少问题^[20]: (1) 反应过程中所需的碱液浓度较高, 约为 50%~60%, 存在操作安全风险; (2) 需要使用贵金属催化剂推动反应, 成本较高; (3) 歧化反应为放热反应, 需要严格控制温度; (4) 歧化反应会同时产生 FFA 和 FurAc, 需要使用有机溶剂萃取出目标产物, 造成环境污染; (5) 加入硫酸可以中和溶液 pH, 提高 FurAc 产率, 但同时也有副产物亚硫酸氢钠生成。

目前, 国内外的研究者正通过不同手段促进

FFA 和 Fur 氧化获得 FurAc, 主要方法包括对催化剂进行调控、使用不同的催化剂载体、建立与改进反应系统、添加助催化剂等。GUPTA 等^[21] 在 40 °C 下以原位产生的高活性无金属 N-环状碳化物作为催化剂将 Fur 选择性地氧化成 FurAc, 反应过程中 N-环状碳化物会与 Fur 产生 Breslow 中间体, 进而激活分子氧。然而动力学研究表明, 该反应的活化能仅为 20 kJ·mol⁻¹, 显著低于在醇氧化、烯烃环氧化反应中常用的负载型金(Au)催化剂 (30.4 kJ·mol⁻¹)。适当的酸性位点被证明有助于对醛基与羟基的吸附, 从而促进 FFA 和 Fur 的氧化, LIN 等^[22] 制备了一系列 Pd-UiO-66 催化剂, 通过添加不同量的乙酸实现了对配体空位含量的调控。研究表明, 随着配体空位数量的增加, 催化剂的 pH 呈现先减少后增加的趋势, 其与 Fur 在反应过程中催化剂对醛基的吸附和活化活性形成了良好的构效关系, 证实了酸性位点与醛基和羟基之间的相互作用。利用太阳能推动的光催化手段可以更节省反应过程中的能源投入。WANG 等^[23] 制备了单层 H_{1.4}Ti_{1.65}O₄·H₂O 纳米片作为光催化剂, 在三氟化苯溶剂和 0.1 MPa O₂ 的协助下利用可见光对 FFA 进行氧化, 6h 内 FFA 的转化率为 54.0%。单层纳米片暴露出更多路易斯酸位点, 有利于 FFA 吸附在其上, 并通过—CO 基团形成表面配位物质, 积极响应可见光吸收; 同时, 吸附在 Ti 和 O 缺陷上的氧分子在可见光照射下被光电子活化形成·O₂⁻, 推动反应进行。DI 等^[24] 报道了一种组合的新型催化体系 (PSB-TEMPO/NO_x), 将 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 1-氧基负载于多孔二氧化硅微球上, NO_x 气体作为助催化剂充满了二氧化硅孔道, 以 O₂ 作为末端氧化剂, 广泛适用于多种非均相醇氧化, 以二氯甲烷为溶剂在 4 h 内可将 FFA 完全氧化。

然而, 这些转化手段通常需要一定的温度、氧气压力、贵金属催化剂或使用有毒有害的溶剂, 甚至需要使用强氧化剂如过硫酸盐、过氧化物、重铬酸钾、高锰酸钾、氯酸盐等, 原料昂贵且不可再生, 反应条件严格且环境污染严重, 并不符合绿色合成的要求。近年来, 电催化技术被应用于糠酸的合成, 电催化反应具有较低的能量消耗、较高的选择性和反应速率, 以及良好的环境友好性。特别是通过优化电催化剂(如水滑石类催化剂), 能够提高反应效率, 减少副产物生成。

1.3 苯甲醛与苯甲醇

1.3.1 苯甲醛的物理化学性质

BAD 属于重要的生物质基平台分子,可以通过木质素转化而得。首先,将木质素进行热解,获得大量的丙烯基脂肪族组分,丙烯基脂肪族组分再经过氧化即可得到 BAD^[25]。BAD 为无色液体,具有苦杏仁、樱桃和坚果香,微溶于水,能与乙醇、乙醚、苯、氯仿等有机溶剂混溶,常见的物理属性见表 1^[26]。BAD 是最简单且工业上最常用的芳香醛,可进一步转化为增值的可再生化学品,如含苯乙烯基的甲基、丁基、戊基或己基肉桂醛、BA、BAC 等。

表 1 苯甲醛的物理性质^[26]

Table 1 Physical property of BAD^[26]

物理性质参数	数值
沸点(101.3 kPa)/°C	179
熔点/°C	-26
闪点/°C	63
自燃温度/°C	192
折射率/n ²⁰	1.545 5
黏度(25 °C)/(mPa·s(=cP))	1.321
密度(25 °C)/(g·cm ⁻³)	1.046
比热容(25 °C)/(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.615
蒸发潜热(179 °C)/(J·g ⁻¹)	362
标准燃烧热/(kJ·g ⁻¹)	-31.9
在水中的溶解度(20 °C)/%	约0.6
水在其中的溶解度(20 °C)/%	约1.5

1.3.2 苯甲醇的物理化学性质

BAL 呈现无色透明黏稠液体,有微弱芳香气味,毒性低,可用作醇类溶剂,可燃,微溶于水。BAL 属于木质素上丰富的官能团之一,以针叶木和阔叶木为例(表 2),BAL 在其中的占比可达 30.0%~50.0%^[27]。BAL 经氧化可生成有价值的 BAC,加氢可生成甲苯、联苯或甲基环己烷、环己基甲醇,与羧酸发生酯化反应可生成相应的酯,在氯化锌、三氯化硼、硼酸或磷酸及硫酸存在下可缩合成树脂状物。BAL 中的羟基化学性质活泼,可以与苯反应生成二苯甲烷,与丙烯腈通过 Ritter 反应生成 N-苄基丙烯酰胺,也可以与卤化磷和氢卤酸反应生成卤化苄。

1.3.3 苯甲酸的高附加值转化研究进展

BAC 作为重要的有机化工原料,广泛应用于

表 2 针叶木和阔叶木木质素官能团的含量^[27]

Table 2 Functional groups content in softwood and hardwood lignin^[27]

官能团类型	针叶木	阔叶木
酚羟基	20~30	10~20
脂肪族羟基	115~120	110~115
苯甲醇	28~30	32~50
甲氧基	90~95	140~160
羰基	10~15	15
C=C	3~4	—

注:针叶木或阔叶木中,每100个木质素C₃-C₆结构单元中官能团的含量。

食品、药品、塑料等领域,其生产过程的可持续性一直是研究重点。BAC 是最简单的芳香族羧酸,既具有芳香性,又具有羧酸的性质,因此可以发生两大类化学反应,一是苯环上的取代反应,二是羧基的反应。BAC 具有弱酸性,酸性比脂肪酸强,化学性质相似,能形成盐、酯、酰卤、酰胺、酸酐等,不易被氧化。鉴于其性质,BAC 具有广泛的应用。在食品业中,可用作防腐剂,具有杀菌和抑制细菌生长的作用,且低毒无味,还可用作果汁饮料的定香剂、食用香精等;在医药行业中,可用于制造各种药物,还可用作局部麻醉剂,如苯甲酸水杨酸软膏以 BAC 和水杨酸为原料,可治疗皮肤真菌病等;在化工行业上,BAC 是生产增塑剂、黏合剂、染料、涂料、树脂等产品的重要中间体^[28]。

BAC 的生产方法经过几次更替,最初由三氯甲苯在 ZnCl₂(或石灰乳及铁粉)的存在下与水反应制得,也可由马尿酸水解得到。之后,由邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸液相或气相脱羧生产 BAC 是主要的生产方法,液相法以邻苯二甲酸铬盐和钠盐为催化剂,气相法以碳酸铜和氢氧化钙为催化剂,副产物有邻苯二甲酸、少量联苯、二苯甲酮和蒽醌。目前,甲苯液相空气氧化法迅速发展起来,逐渐成为生产 BAC 的主要方法之一。该法由美国联合化学公司提出,利用自由基反应机理,以乙酸为溶剂、可溶性钴盐或锰盐为催化剂,反应温度为 165 °C,压力为 0.6~0.8 MPa;副产物主要有 BAD、BA、邻甲基联苯、联苯、对甲基联苯及酯类。然而,这几类传统合成方法存在以下缺点:(1)三氯甲苯水解法耗氯量大,加热的 HCl 水溶液会对设备造成严重腐蚀;(2)所用的原料如甲苯、

邻二甲苯和萘等, 需要从煤焦油或石油中提取, 耗费不可再生资源, 且它们都被归类为有害物质的芳烃; (3) 对目标产物的选择性低, 均有副产物生成, 需要后续的纯化步骤; (4) 均需要一定的温度和压力, 反应条件严苛^[29]。

针对上述问题, 不少研究者提出了新的思路。ZHANG 等^[30] 设计了一种以非金属有机分子充当催化活性组分、以金属离子充当配体的均相催化体系, N-杂芳环的 N-羟基化合物与适当的金属盐发生络合产生的吸电子效应, 提高了甲苯转化为 BAC 的反应性能。相比于均相催化剂, 多相催化剂可以容易地从反应混合物中分离出来, 因此更受青睐。CHEN 等^[31] 筛选了合适的碳和氮前驱体用于制备 Co@N/Co-CNT 催化剂, 在无溶剂、无自由基添加剂的情况下, 将甲苯好氧化为 BAC, 选择性高达 91.6%。除了甲苯选择性氧化, 将 BAD 氧化也可以得到 BAC。SINGH 等^[32] 将 12-钨磷酸 (TPA) 锚定在 MCM-41、MCM-48 和 ZrO₂ 上, 使用 O₂ 和过氧化氢将 BAD 氧化成 BAC, 其中 TPA₃/MCM-48 表现出色, 不仅获得了最高的转化数 (Turnover Number, TON) (TON (H₂O₂) > 1 500, TON (O₂) > 7 000), 并且获得了 4.3~20.0 min⁻¹ 的极高的转化频率 (Turnover Frequency, TOF), 重复使用 4 次而催化活性未降低。然而, 负载型催化剂存在一些缺点, 一是负载在固体上的几种掺杂剂在反应条件下不稳定, 在反应过程中会发生浸出或失活现象; 二是固体催化剂的反应速率和选择性比可溶性催化剂低; 三是固定化过程会带来额外的成本和增加催化剂的制备时间。负载型催化剂的替代方案是使用不溶性缺位杂多盐作为固体催化。DA SILVA 等^[33] 将 Keggin 杂多酸 (H₃PW₁₂O₄₀、H₃PMo₁₂O₄₀ 和 H₄SiW₁₂O₄₀) 转化为缺钾盐, 利用金属阳离子 (Cu²⁺、Co²⁺、Fe³⁺、Ni²⁺ 或 Al³⁺) 填补空位获得固体催化剂。其中, K₆SiW₁₁CoO₃₉ 对过氧化氢的活化效果最佳, 能够实现最高的 BAD 转化率 (约 90%) 和 BAC 选择性 (约 90%)。

然而, 这些方法都存在不足之处: (1) 工业使用的过氧化氢一般浓度较高 (>30%), 若未经正确处理会带来安全风险, 在通风不良区域内吸入蒸汽、雾气或气溶胶形式的过氧化氢可致窒息; (2) 反应时间长, 目标产物产率低; (3) 操作步骤繁多, 反应后需要将分散均匀的固体催化剂与反应液分离。传统地, 苯甲酸主要通过苯的氧化反应合成, 然而, 苯的氧化过程常常需要高温、高压条

件, 且能耗较高。利用电催化方法合成苯甲酸具有显著的优势。通过选择合适的电催化剂 (如水滑石类材料), 能够在温和的条件下高效地将苯醇或苯甲醛氧化为苯甲酸。电催化法不仅能够降低反应温度, 还能减少有害气体的排放, 实现绿色化学的目标。

2 电催化转化生物质基平台分子

2.1 电催化转化生物质基平台分子研究进展

近年来, 电催化方法在生物质基平台分子转化上发展迅速, 具有传统催化不可比拟的优势: (1) 使用可再生能源如太阳能、风电、水电等替代化学计量的氧化剂或还原剂; (2) 反应条件温和, 在常温常压下即可发生反应, 也可避免使用危险的 H₂ (水可以有效地用作质子源), 成本低廉; (3) 可以通过适当调整电化学参数来驱动氧化还原反应的化学选择性; (4) 利用简单快速的分析技术如循环伏安法即可简单控制反应进程。以碱性溶液作为电解质的电催化装置如图 5 所示^[34]。

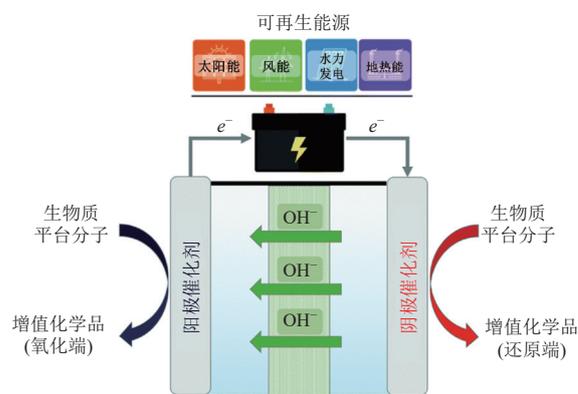


图 5 基于碱液电解质的电催化装置示意图^[34]

Fig. 5 Schematic diagram of an electrocatalytic device using alkaline electrolyte^[34]

电化学氧化反应对于生物质基重要平台分子的转化至关重要, 尤其是对于含氧官能团 (如醛基、羧基) 的化合物。常见的催化剂包括贵金属 (如 Au、Pd、Pt) 和非贵金属 (如 Ni、Cu)。电化学氧化 FFA 或 Fur 通常需要含贵金属 Au、Pd 或 Pt 的催化剂。PARPOT 等^[35] 在 2004 年研究了 Fur 在贵金属 (Au、Pt 和 Pb) 和非贵金属 (Ni 和 Cu) 电极上的氧化反应。研究发现, Fur 在 Au 上的转化效率较低 (20%), 但对 FurAc 的选择性很高 (95%); 在碱性介质中 (0.5 mol/L NaOH, 电流密度 (j) = 0.8 mA·cm⁻²), 在 Ni 电极上获得了最佳的 FurAc 产率 (80%)。除了比较不同金属的催化

性能, 研究人员还对反应体系进行改造。CHAMOULAUD 等^[36]将分离的流动池(流速为 $2.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)应用到电催化氧化 Fur 反应中, 以 $1 \text{ mol/L NaCl} + \text{NaOH} + \text{LiOH}$ ($\text{pH}=12$)为电解质, 在改性镀镍石墨毡电极上对 Fur 进行电催化氧化, 获得高达 96% 的 FurAc 选择性。此外, 研究者们通过不同的理论计算或表征手段来探究反应过程的机理。GONG 等^[37]使用密度泛函理论研究了 Fur 在 Pt(111)表面的电氧化机理, 提出了 Fur 氧化的途径和关键中间体。在 Pt 电极上施加 $0.9 V_{\text{RHE}}$ (可逆氢电极(Reversible Hydrogen Electrode, RHE))进行 Fur 电氧化反应, 得到的主要氧化产物为 FurAc(选择性大于 80%), 该过程中关键的中间体是水氧化得到的产物如 O^* 、 OH^* 或一些表面氧化物。进一步的氧化会受到 FurAc 脱羧的限制, 由于高能的 C—C 键解离而减缓。在 2(3H)-呋喃酮的作用下, FurAc 可以进一步氧化成为琥珀酸; 在 2(5H)-呋喃酮的作用下, FurAc 可以进一步氧化成为马来酸和马来酐, 因此可以通过改变电极电位来调整 Fur 氧化反应中的产物选择性。ROMÁN 等^[38]则利用差分反应器与在线电化学质谱(OLEMS)和原位红外光谱衰减全反射-表面增强红外反射-吸收光谱(ATR-SEIRAS), 发现 FurAc 和 5-羟甲基糠酸是主要产物; 而在高电位下, 选择性转向 5-羟基呋喃-2(5H)-酮和马来酸。进一步研究了 Fur 在 Au 催化剂上的氧化反应途径, 发现 FurAc 生产速率在 Au 催化剂上比 Pt 催化剂高一个数量级, 以糠酸酯为主要中间产物在催化剂表面充分吸附^[39]。

一般来说, 非贵金属的反应机理与贵金属的反应机理有差别。FANG 等^[40]使用 CuO 研究 FFA 在非贵金属催化剂上的电催化氧化途径, 在工作电极表面发现了 2 种 Cu^{III} 中间体: 在 $1.50 \sim 1.39 V_{\text{RHE}}$ 电位范围内, 生成 $(\text{Cu}_2\text{O}_6)^{6-}$, 诱导 FFA 氧化为 Fur, 产率 $\geq 98\%$; 在大于 $1.39 V_{\text{RHE}}$ 电位下, 生成 $(\text{CuO}_2)^-$, 则氧化为 FurAc, 产率 $\geq 99\%$ 。在此基础上, 为了使能量转换效率最大化, YOU 等^[41]提出了将生物质基平台分子氧化升级反应与析氢反应耦合的概念, 乙醇、BA、Fur、FFA 和 5-羟甲基糠醛(HMF)被选为 5 种具有代表性的生物质基平台分子, 电化学测试结果表明, 这 5 种生物质基平台分子的过电位皆远低于析氧反应(OER), 可在较低的电位下被氧化成增值化学品, 并在环境条件下获得接近定量的产率和 100% 的法拉第效率(FE)。

BAC 也可通过电催化氧化 BAD 或 BA 获得, 该反应一开始也以含贵金属的材料为主要催化剂。RISTIC 等^[42]研究了 BAD 在 Au、Pt 和 Pd 电极上的电化学吸附特性, 发现醛的氧化伴随着氧气的释放, 在高的正电位下电极表面氧化物的形成占据主导地位, 从而降低羧酸产生的速度; 此外, 在 Au 电极上, 还出现了一个明显的羧基氧化峰, 羧基氧化产生 CO_2 , 优先于 OER。随着发展, 发现非贵金属尤其是过渡金属镍催化剂, 也具有较好的 BAD 选择性氧化性能。MOTHEO 等^[43]在高压滤池中使用 NiOOH 电极催化 BAD 和 BA 的氧化反应, 结果表明, 当溶液中存在有机分子时过电位降低, 2 个氧化反应的主要产物均为 BAC, 且 BAC 的形成速率保持恒定, 选择性分别达到了 94% 和 86%。WANNAPROM 等^[44]比较了镍基催化剂对何种生物质基平台分子响应更大, 以电聚合镍羟基盐改性玻碳电极作为阳极, 发现 10 mmol/L BAD 在 0.1 mol/L NaOH 溶液中的阳极峰值电流为 $(7.23 \pm 0.24) \mu\text{A}$, 高于 Fur 的峰值电流 $((5.65 \pm 0.17) \mu\text{A})$, 说明 BAD 在电极表面的电子转移和质量传递更快, 从而产生了更大的信号。然而, 相对较弱的催化性能和显著的低电流效率严重限制了电催化氧化的工业化应用。针对此问题, YIN 等^[45]在三维的导电多孔 Ti 膜上原位生长了一维 Co_3O_4 纳米线, 构建出具有三维电极的电催化膜反应器, 具有高电流效率的反应器在 14 min 内即可以获得 99% 的 BA 转化率和 92% 的 BAC 选择性; 在低温($0 \text{ }^\circ\text{C}$)下, 仍能保持 60.7% 转化率和 61.5% 选择性。HUANG 等^[46]合成了无定型 Ni、Co 氢氧化物负载于 Ni 泡沫上, 可在超过 $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度下工作并将 BA 电催化氧化为 BAC, 法拉第效率接近 100%, 从电解液中结晶分离出高纯度的 BAC 固体, 为大规模生产和分离精细化学品提供了指导和可视化证据。整体而言, 通过综述现有研究, 展示了电化学氧化在生物质基平台分子转化中的重要作用, 特别是在贵金属与非贵金属催化剂的性能对比、反应机理的解析以及电催化过程优化方面的进展, 为未来的工业化应用提供了理论支持和实践指导。

2.2 水滑石在电催化转化生物质基平台分子中的应用

从众多研究成果来看, 电化学氧化初见成效, 具有较好的社会和经济效益, 但是对高价值产物的选择性和反应效率仍有待提高, 在电化学氧化

过程中重要的是选择活性位点多、接触面积大、导电性好的电极材料。水滑石(Layered Double Hydroxides, LDHs)是一类二维层状纳米材料,成本低、资源丰富,由带正电荷的主体层板和层间阴离子通过非共价键的相互作用组装而成,具有酸碱度可调、阴阳离子可换、热稳定性、记忆效应、吸附能力佳等特点^[47]。与单一金属氢氧化物相比,具有电子转移和轨道跃迁的混合金属氢氧化物被认为有利于提高电催化活性^[48]。因此,LDHs被认为是电化学领域中极具潜力的催化材料,引起广泛研究。

LDHs 由于其金属结构中心的暴露特征,发挥协同作用,有助于降低电化学反应的能垒,提高电解质离子的电导率,进一步加速电化学反应的动力^[49-50]。LIU 等^[51]首次提出了将 LDHs 应用到生物质基平台分子 HMF 的电催化氧化反应中,使用水热法在碳纤维纸上生长 NiFe-LDHs,该催化剂可有效地催化 HMF 氧化为 2,5-呋喃二甲酸(FDCA),在环境条件下实现了接近 100% 的 FDCA 产率和 99.4% 的法拉第效率。QI 等^[52]开发了一种具有阳离子空位的 d-NiFe LDHs,表现出优异的电化学氧化性能,在 1.48 V_{RHE} 的应用电位下,实现了 HMF 的几乎完全转化(97.35%)、FDCA 的高收率(96.8%)和 84.47% 的法拉第效率,并且在 10 个循环中被证明是稳定的。本课题组进行了 NiV-LDHs 纳米片对生物质基平台分子 BAD 的研究,NiV-LDHs 薄膜(2.6 nm)能有效电催化氧化 BAD^[53]。以 BAD 为底物,在 1.8 V_{RHE} 条件下获得了 200 mA·cm⁻² 的电流密度,转化率达到 81.1%,BAC 产率达到 77.6%,FE 达到 90.8%。同时分别采用邻甲氧基、间甲氧基和对甲氧基苯甲醛作为底物的研究表明,NiV-LDHs 薄膜具有普遍适用性,如图 6 所示,将水滑石催化剂与多种不同类型的催化剂对比,前者具有优异的电催化性能。此外,还假设了氧化过程,NiV-LDHs 表面的电场产生了丰富的羟基自由基,苯甲醛分子通过脱质子作用附着在富含空位的催化剂表面,然后与氢氧离子作为氧结合形成-CHOOH⁻中间体,然后通过电子转移进一步生成苯甲酸。在二元 LDHs 的基础上,采用超声方法^[54]开发了三元 NiCoFe-LDHs 用于 HMF 反应,在 1 h 内获得了超过 95% 的 HMF 转化率和 84.9% 的 FDCA 选择性,法拉第效率约为 90%,进一步提高了电催化氧化反应的效率。

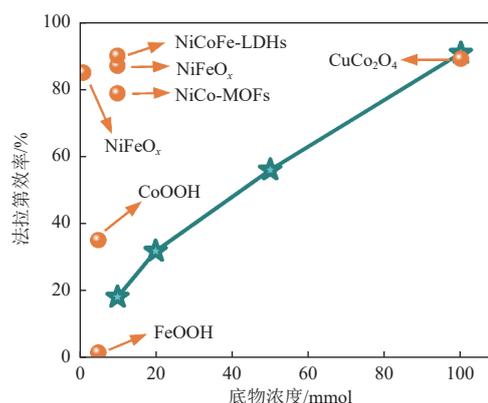


图 6 不同催化剂的 BAD 性能比较^[53]

Fig. 6 Comparison of BAD properties of different catalysts^[53]

然而,有限的活性位点和催化位点较差的内在活性阻碍了 LDHs 作为高性能电催化剂的发展。一般通过 2 类方法解决上述问题。一是将块状 LDHs 剥离成超薄片状结构,增加活性位点的数量。二维超薄结构具有高比表面积、丰富的活性位点、快速的电荷转移速率和方便的扩散途径,提高催化性能。如 WANG 等^[55]通过 Ar 等离子体刻蚀破坏固有的层间静电相互作用,将块状 CoFe-LDHs 干式剥离成超薄纳米片,增加了暴露的活性位点数量,增大了催化剂与电解液的接触面积,带来了优越的电催化性能。受 LDHs 纳米片的大比表面积和开放结构的启发,ZHONG 等^[56]将 NiFe-LDHs 组装到 Ni_xSe_y 纳米线阵列上,构建了三维分层核壳电催化剂(Ni_xSe_y-NiFe@NF)。二是调控催化剂的电子结构,改变晶体的晶格和键长,提高催化位点的内在活性,从而改善材料的电催化性能。一般可利用优化组成、调整配位状态、调整缺陷/相/界面和掺杂杂原子来实现电子调节,如过渡金属氧化物/氢氧化物中的氧空位可帮助吸附含氧物种,金属空位可造成多种电子和轨道分布从而提高附近金属位点的价态^[57]。采用超声-机械搅拌方法制备的超薄 NiCoMn-LDHs 纳米片,厚度仅为 1.15 nm,在糠醛电催化氧化反应中获得了高产率的糠酸(92.4%),证实了是 Mn²⁺ 掺入的贡献。这主要得益于金属间的相互协同作用,调控催化剂的电子结构并提高催化位点的内在活性^[58]。已有研究表明,通过调整催化剂的电子结构可以获得含氧中间体,增强电催化过程中含氧中间体的吸附能力;而且,电子结构的调整通常伴随着电子转移速率和电导率的提高^[59]。

3 总结与展望

生物质作为地球上最丰富的可再生碳源,可以替代有限的一次能源。生物质资源高值化利用正是积极响应我国“十四五”规划中对生态文明建设的要求,缓解对能源的依赖,有利于实现“减污降碳”的目标,助力“碳达峰、碳中和”工作。

本综述详细介绍了生物质基重要平台分子的组成及其物理化学性质,并对近期报道的生物质基分子的电化学氧化机理与研究进展进行了详细总结。通过引入第三金属、改良制备手段、优化反应条件参数提高材料的催化活性和反应效率,为水滑石类催化剂的设计及其在生物质基平台醛类和醇类分子电催化氧化领域的研究提供了理论指导,但电化学氧化生物质基重要平台分子的实际应用仍具有挑战,提出以下展望。

(1)普适性: 研究内容主要关注在水滑石类催化剂将生物质基平台分子转化为高价值化学品上,但对于结构更复杂的生物质基化学品如多糖类的转化没有进一步分析。可考虑将电催化氧化反应体系与糖类甚至原始生物质如玉米、秸秆等衔接,扩大产品源头,扩展反应体系的应用潜力。

(2)应用性: 对于电催化氧化系统,从电解质中分离和回收阳极产物也是巨大挑战之一。从实际生产需求方面考虑,还应探究高价值产品的分离纯化工艺,如蒸馏、萃取、吸附、结晶、离子交换等。

参考文献 (References):

- [1] YAN Pu, XIAO Chunwang, XU Li, et al. Biomass energy in China's terrestrial ecosystems: Insights into the nation's sustainable energy supply[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 127: 109857.
- [2] HU Di, ZHANG Man, XU Hong, et al. Recent advance on the catalytic system for efficient production of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 147: 111253.
- [3] JIANG Zhiwei, ZENG Yongjian, GUO Ruichao, et al. Recent advances on CO₂-assisted synthesis of metal nanoparticles for the upgrading of biomass-derived compounds[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 203: 114756.
- [4] DENG Weiping, FENG Yunchao, FU Jie, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(1): 10-114.
- [5] 武刚, 肖睿, 张会岩. 生物质定向热解制备高附加值化学品研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(2): 43-56.
WU Gang, XIAO Rui, ZHANG Huiyan. Research progress in the preparation of high value added chemicals by directional pyrolysis of biomass[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(2): 43-56.
- [6] ZHANG Xiya, ZHANG Lili, FAN Yimin, et al. The case-dependent lignin role in lignocellulose nanofibers preparation and functional application—a review[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(6): 1553-1566.
- [7] 尹凡, 曾德望, 邱宇, 等. 生物质热化学制氢技术研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(1): 29-41.
YIN Fan, ZENG Dewang, QIU Yu, et al. Advances in biomass-based thermochemical hydrogen production technology[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(1): 29-41.
- [8] 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.
- [9] ZHANG Man, ZHENG Zhikeng, WANG Yuchen, et al. Recent progress on electrocatalytic oxidation of biomass-derived chemicals over layered double hydroxides nanosheets[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2024, 69(816): 2203-2220.
- [10] MIKA L T, CSÉFALVAY E, NÉMETH Á. Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: Chemistry and sustainability[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(2): 505-613.
- [11] JASWAL A, SINGH P P, MONDAL T. Furfural—a versatile, biomass-derived platform chemical for the production of renewable chemicals[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(2): 510-551.
- [12] HU Di, XU Hong, YI Zixiao, et al. Green CO₂-assisted synthesis of mono- and bimetallic Pd/Pt nanoparticles on porous carbon fabricated from sorghum for highly selective hydrogenation of furfural[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(18): 15339-15345.
- [13] PENG Yang, XU Zhanwei, YU Le, et al. Trimetallic Cu-Ni-Re/H β catalyst for the direct conversion of furfural to 2-Methyltetrahydrofuran[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 139746.
- [14] CHEN Xiao, LI Rongrong, ZHONG Ying, et al. Insights on the hydrogenation of furfural and its derivatives to 1, 5-Pentanediol over Ni/La-substituted CeO₂ catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 155854.
- [15] YAN Kai, WU Guosheng, LAFLEUR T, et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38: 663-676.
- [16] GUO Ruichao, ZENG Yongjian, LIN Lu, et al. CO₂-assisted controllable synthesis of PdNi nanoalloys for highly

- selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024; e202418234.
- [17] LIU Biying, ZHANG Man, LIU Yaoyu, et al. Electrodeposited 3D hierarchical NiFe microflowers assembled from nanosheets robust for the selective electrooxidation of furfuryl alcohol[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(3): 874-882.
- [18] LI He, YU Jiayu, DU Ke, et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite nanosheets with tunable silanol nest contents across an ultra-wide pH range and their catalytic validation[J]. *Angewandte Chemie*, 2024, 136(24): 2405092.
- [19] XU Yingying, GUO Haixin, QI Xinhua. One-pot assembly of sulfated lignin/Zr coordination polymer for efficient alcoholysis of furfuryl alcohol to methyl levulinate[J]. *Renewable Energy*, 2024, 229: 120742.
- [20] ARIAS P L, CECILIA J A, GANDARIAS I, et al. Oxidation of lignocellulosic platform molecules to value-added chemicals using heterogeneous catalytic technologies[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(9): 2721-2757.
- [21] GUPTA N K, FUKUOKA A, NAKAJIMA K. Metal-free and selective oxidation of furfural to furoic acid with an *N*-heterocyclic carbene catalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 3434-3442.
- [22] LIN Lu, ZENG Yongjian, ZHANG Suyu, et al. Tuning ligand-vacancies in Pd-UiO-66 to boost biofuel production from 5-hydroxymethylfurfural hydrodeoxygenation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 361: 124592.
- [23] WANG Hao, SONG Yujie, XIONG Jinhua, et al. Highly selective oxidation of furfuryl alcohol over monolayer titanate nanosheet under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 394-403.
- [24] DI Lei, HUA Zhang. Porous silica beads supported TEMPO and adsorbed NO_x (PSB-TEMPO/NO_x): An efficient heterogeneous catalytic system for the oxidation of alcohols under mild conditions[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2011, 353(8): 1253-1259.
- [25] 黄曹兴, 何娟, 梁辰, 等. 木质素的高附加值应用研究进展[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(1): 17-26.
HUANG Caoxing, HE Juan, LIANG Chen, et al. Progress in applications of high value-added lignin materials[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(1): 17-26.
- [26] GUADIX MONTERO S, SANKAR M. Review on catalytic cleavage of C—C inter-unit linkages in lignin model compounds: Towards lignin depolymerisation[J]. *Topics in Catalysis*, 2018, 61(3): 183-198.
- [27] 魏文慧, 平清伟, 盛雪茹, 等. 木质素型橡胶助剂的研究进展[J]. *中国造纸*, 2021, 40(8): 83-89.
WEI Wenhui, PING Qingwei, SHENG Xueru, et al. Research progress of lignin as additive in rubber composites[J]. *China Pulp & Paper*, 2021, 40(8): 83-89.
- [28] YUAN Zhihong, CHEN Bingzhen, ZHAO Jinsong. Controllability analysis for the liquid-phase catalytic oxidation of toluene to benzoic acid[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(21): 5137-5147.
- [29] JIANG Jun, JING Yuanyuan, ZHANG Yaofa, et al. Highly efficient oxidation of toluene to benzoic acid catalyzed by manganese dioxide and *N*-hydroxyphthalimide[J]. *Catalysis Letters*, 2011, 141(4): 544-548.
- [30] ZHANG Qiaohong, CHEN Chen, XU Jie, et al. A complexation promoted organic *N*-hydroxy catalytic system for selective oxidation of toluene[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2011, 353(2-3): 226-230.
- [31] CHEN Bingfeng, LI Shaopeng, LIU Shoujie, et al. Aerobic selective oxidation of methylaromatics to benzoic acids over Co@N/Co-CNTs with high loading CoN₄ species[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(48): 27212-27216.
- [32] SINGH S, PATEL A. Selective solvent free oxidation of aldehydes to carboxylic acids over anchored 12-tungstophosphoric acid using different oxidants[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 52: 120-126.
- [33] DA SILVA M J, DE ANDRADE LELES L C, NATALINO R, et al. An efficient benzaldehyde oxidation by hydrogen peroxide over metal substituted lacunary potassium heteropolyacid salts[J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(4): 1202-1214.
- [34] XU C, PAONE E, RODRÍGUEZ PADRÓN D, et al. Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(13): 4273-4306.
- [35] PARPOT P, BETTENCOURT A P, CHAMOULAUD G, et al. Electrochemical investigations of the oxidation–reduction of furfural in aqueous medium application to electrosynthesis[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(3): 397-403.
- [36] CHAMOULAUD G, FLONER D, MOINET C, et al. Biomass conversion II: Simultaneous electrosyntheses of furoic acid and furfuryl alcohol on modified graphite felt electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(18): 2757-2760.
- [37] GONG Li, AGRAWAL N, ROMAN A, et al. Density functional theory study of furfural electrochemical oxidation on the Pt (111) surface[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 373: 322-335.
- [38] ROMÁN A M, HASSE J C, MEDLIN J W, et al. Elucidating acidic electro-oxidation pathways of furfural on platinum[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(11): 10305-10316.
- [39] ROMÁN A M, AGRAWAL N, HASSE J C, et al. Electro-oxidation of furfural on gold is limited by furoate self-assembly[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 391: 327-335.
- [40] FANG Zhiyong, ZHANG Peili, WANG Mei, et al. Selective electro-oxidation of alcohols to the corresponding aldehydes in aqueous solution *via* Cu(III) intermediates from CuO

- nanorods[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(35): 11855-11861.
- [41] YOU Bo, LIU Xuan, JIANG Nan, et al. A general strategy for decoupled hydrogen production from water splitting by integrating oxidative biomass valorization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(41): 13639-13646.
- [42] RISTIC N M, KOTORCEVIC M, LACNJEVAC C M, et al. Some specific potentiodynamic behaviour of certain aldehydes and monosaccharides Some simple and some specific aldehydes[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(18): 2973-2989.
- [43] MOTHEO A J, TREMILIOSI FILHO G, GONZALEZ E R, et al. Electrooxidation of benzyl alcohol and benzaldehyde on a nickel oxy-hydroxide electrode in a filter-press type cell[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, 36(9): 1035-1041.
- [44] WANNAPROM N, VANALABHPATANA P. Electrooxidation of aldehydes in alkaline solution by electropolymerized nickel salen-based film modified electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(12): G86-G97.
- [45] YIN Zhen, ZHENG Yumei, WANG Hong, et al. Engineering interface with one-dimensional Co_3O_4 nanostructure in catalytic membrane electrode: Toward an advanced electrocatalyst for alcohol oxidation[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12365-12377.
- [46] HUANG Hongling, YU Chang, HAN Xiaotong, et al. Ni, Co hydroxide triggers electrocatalytic production of high-purity benzoic acid over $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(12): 4990-4999.
- [47] YAN Kai, LIU Yuqian, LU Yiran, et al. Catalytic application of layered double hydroxide-derived catalysts for the conversion of biomass-derived molecules[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(8): 1622-1645.
- [48] HUANG Liangliang, CHEN Ru, XIE Chao, et al. Rapid cationic defect and anion dual-regulated layered double hydroxides for efficient water oxidation[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(28): 13638-13644.
- [49] LV Lin, YANG Zhaoxi, CHEN Kun, et al. 2D layered double hydroxides for oxygen evolution reaction: From fundamental design to application[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(17): 1803358.
- [50] WANG Yuchen, ZHANG Man, LIU Yaoyu, et al. Recent advances on transition-metal-based layered double hydroxides nanosheets for electrocatalytic energy conversion[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(13): 2207519.
- [51] LIU Wujun, DANG Lianna, XU Zhuoran, et al. Electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with NiFe layered double hydroxide (LDH) nanosheet catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5533-5541.
- [52] QI Yufeng, WANG Kaiyao, SUN Yan, et al. Engineering the electronic structure of NiFe layered double hydroxide nanosheet array by implanting cationic vacancies for efficient electrochemical conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(1): 645-654.
- [53] LIU Biying, ZHENG Zhikeng, LIU Yaoyu, et al. Efficient electrooxidation of biomass-derived aldehydes over ultrathin NiV-layered double hydroxides films[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 78: 412-421.
- [54] ZHANG Man, LIU Yuqian, LIU Biying, 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.
- [55] WANG Yanyong, ZHANG Yiqiong, LIU Zhijuan, et al. Layered double hydroxide nanosheets with multiple vacancies obtained by dry exfoliation as highly efficient oxygen evolution electrocatalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 5867-5871.
- [56] ZHONG Yan, REN Ruquan, WANG Jianbo, et al. Grass-like Ni_2Se_3 nanowire arrays shelled with NiFe LDH nanosheets as a 3D hierarchical core-shell electrocatalyst for efficient upgrading of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural and furfural[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(1): 201-211.
- [57] XU Lei, JIANG Qianqian, XIAO Zhaohui, et al. Plasma-engraved Co_3O_4 nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(17): 5277-5281.
- [58] LIU Biying, XU Shaojun, ZHANG Man, et al. Electrochemical upgrading of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural and furfural over oxygen vacancy-rich NiCoMn-layered double hydroxides nanosheets[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(11): 4034-4043.
- [59] HUANG Junheng, CHEN Junting, YAO Tao, et al. CoOOH nanosheets with high mass activity for water oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(30): 8722-8727.