高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

P-NiCoMo-LDH电催化5-羟甲基糠醛氧化制备2,5-呋喃二甲酸的性能

惠辰洋, 徐晨晖, 杨　洋, 刘佳伦, 李亚太, 郭振国, 杨真真, 张根磊
(合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009)

摘要　近年来, 催化氧化5-羟甲基糠醛(5-HMF)合成2,5-呋喃二甲酸(FDCA)的研究备受关注. 与传统热催化方法相比, 电催化5-HMF氧化具有反应条件温和、环境污染小等优势, 被认为是一种绿色可持续的替代方案. 本文通过溶剂热与高温煅烧两步法制备了具有独特海胆状形貌的P-NiCoMo-LDH材料, 并研究了其在电催化5-HMF氧化制备FDCA反应中的催化性能. 通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和X射线光电子能谱(XPS)等手段对材料的组成、结构和表面化学性质进行了表征; 同时, 利用线性扫描伏安(LSV)和电化学阻抗谱(EIS)等方法评估了其电化学性能. 结果表明, 该催化剂展现出优异的电化学性能和催化性能, 在1.5 V(*vs*. RHE)电位下进行5-HMF氧化反应时, FDCA产率可达93.2%, 法拉第效率可达89.7%, 与未掺杂P的NiCoMo-LDH相比, 分别上升了44.3%和40.5%. 通过反应机理的探究和稳定性测试, 进一步揭示了P-NiCoMo-LDH材料的催化机制及其在FDCA合成中的应用潜力.

关键词　5-羟甲基糠醛; 2,5-呋喃二甲酸; 金属纳米材料; 电催化氧化; 生物质
中图分类号　O646　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20250126

Preparation of 2,5-Furandicarboxylic Acid by Electrocatalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural with P-NiCoMo-LDH

HUI Chenyang, XU Chenhui, YANG Yang, LIU Jialun, LI Yatai,
GUO Zhenguo, YANG Zhenzhen*, ZHANG Genlei*
(*School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Hefei University of Technology*, *Hefei* 230009, *China*)

Abstract　Recently years, research on the catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) to synthesize 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) has garnered significant attention. Compared with conventional thermal catalytic methods, electrocatalytic oxidation of 5-HMF offers advantages such as mild reaction conditions and reduced environmental pollution, making it a promising green and sustainable alternative. A P-doped NiCoMo-layered double hydroxide (P-NiCoMo-LDH) material with a unique sea urchin-like morphology was synthesized *via* a two-step process involving solvothermal treatment followed by high-temperature calcination. Its catalytic performance in the electrocatalytic oxidation of 5-HMF to FDCA was systematically investigated. The composition, structure, and surface chemical properties of the material were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Additionally, its electrochemical performance was evaluated through linear sweep voltammetry (LSV) and

收稿日期: 2025-04-30. 网络首发日期: 2025-06-05.
联系人简介: 杨真真, 女, 博士, 副教授, 主要从事生物质能源/化学品/材料/烟气脱硝方面的研究. E-mail: zzyang@hfut.edu.cn
张根磊, 男, 博士, 副教授, 主要从事功能催化剂的开发与应用/催化机理/无机多功能纳米材料控制制备方面的研究. E-mail: genleizhang@hfut.edu.cn
基金项目: 安徽省自然科学基金(批准号: JZ2024AKZR0546, JZ2023AKZR0560)资助.
Supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province, China(Nos.JZ2024AKZR0546, JZ2023AKZR0560).

electrochemical impedance spectroscopy(EIS). The results demonstrate that the catalyst exhibits outstanding electrochemical and catalytic performance. At an applied potential of 1.5 V(*vs*. RHE), the FDCA yield reaches 92.3%, with a Faradaic efficiency of 90.5%. Compared to undoped NiCoMo-LDH, these values represent increases of 44.3% and 40.5%, respectively. Furthermore, mechanistic studies and stability tests provide deeper insights into the catalytic mechanism of the P-NiCoMo-LDH material and its potential for FDCA synthesis.

Keywords 5-Hydroxymethylfurfural; 2, 5-Furandicarboxylic acid; Metalnanomaterials; Electrocatalytic oxidation; Biomass

在过去的几个世纪，化石燃料及其衍生品的大规模开发利用导致了日益严峻的能源短缺与环境污染[1,2]. 因此，开发来源广泛、储量丰富的可再生能源已成为全球研究的热点[3]. 其中，由纤维素等生物质组分水解得到的5-羟甲基糠醛(5-HMF)是一种重要的平台化合物，其可以衍生出一系列高附加值下游产物，并被广泛应用于医药中间体、聚合物单体等领域[4~9]. 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)作为5-HMF的最终氧化产物，可用于制备替代石油基聚合物的聚2,5-呋喃二甲酸乙二酯(PEF)[10~14]. 目前，传统的工业FDCA制备方法是通过贵金属催化剂在高温高压的条件下热催化氧化5-HMF[15,16]. 相比之下，利用5-HMF电催化氧化具有条件温和等优势，是一种极具潜力的替代方案[17].

5-HMF的电催化氧化涉及到多种反应中间产物，为了提高5-HMF氧化制备FDCA的产率，亟需开发出一种高性能的催化材料. 现有催化材料可以分为贵金属基与非贵金属基两类. 贵金属基催化剂因其独特的电子和轨道性质，在许多化学反应中表现出较高的催化活性. 但是在5-HMF氧化(HMFOR)过程提供的电流密度却十分有限，且很难实现5-HMF到FDCA的完全转化，如Strasser等[18]在催化环境pH=10时，发现5-HMF在铂电极上的转化率仅为70.0%，并且FDCA的产率更是低于1.0%. 因此，开发稳定高效且廉价的非贵金属基催化剂就显得尤其重要. 其中，层状双金属氢氧化物(LDHs)因其具有稳定层状结构和可调控组分的优势受到广泛关注[19]，在HMFOR领域中显示出巨大潜力. 但LDHs电荷转移能力较差以及边缘位点催化活性不足，仍无法适应HMFOR的大规模工业化生产[20]. 由于催化材料的组成几乎决定了催化剂的本征活性，故可以通过元素掺杂等策略对催化剂进行改性，从而提升催化剂的HMFOR性能. Zhang等[21]通过改进的共沉淀法合成了三金属NiCoFe-LDHs纳米片，在1 h内实现了95.5%的5-HMF转化率与84.9%的FDCA收率，并展现超过10 h的运行稳定性. Gao等[22]设计的NiVCo-LDHs由于双原子协同催化机制，仅在1.376 V(*vs*. RHE)的工作电位下即可催化5-HMF进行氧化，且获得93.2%~99.7%的FDCA收率和86.5%~97.8%的法拉第效率. Wang等[23]制备了CoMoP催化剂，并用于电催化HMFOR制备FDCA，其中CoP参与了甲酰基的氧化，而MoO_x和CoOOH具有氧化羟基的能力. 同时Mo的引入使CoP晶格膨胀，导致Co的*d*带中心上移，促进了HMFOR的活性. Lee的团队[24]以$NiCl_2$，$CoCl_2$和NaH_2PO_2为原料，借由微波合成器制备了Ni-Co-P催化剂，该催化剂Ni的适度磷酸化部分形成Ni_2P相，并在表面形成丰富的Ni^{2+}和Ni^{3+}物质，有利于HMFOR过程中5-HMF的强吸附和活性NiOOH相的快速再生，从而促进5-HMF彻底氧化. Cao等[25]制备了一种基于PMo_{12}/Cu的簇级异质结构催化剂，该催化剂展现出了优异的法拉第效率(98%)，研究表明，磷的掺杂构建了PMo_{12}/Cu异质结构，不仅增强了H^*的生成，还创造了一个有利于酮基自由基氢化的独特界面，其独特的电子性质和几何结构促进了水分子解离生成H^*，并降低了5-HMF氢化的反应能垒.

基于此，本文首先通过水热法在泡沫镍(NF)基底上原位生长NiCoMo-LDH前驱体，随后在Ar保护气氛下与次磷酸钠(NaH_2PO_2)进行低温磷化处理，最终获得P-NiCoMo-LDH催化剂，表征了该催化剂的组成、结构和形貌，并探究了其电催化5-HMF氧化制备2,5-呋喃二甲酸的性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

5-羟甲基糠醛(5-HMF，纯度98%)、5-羟甲基糠酸(HMFCA，纯度98%)、2,5-呋喃二甲醛(DFF，纯度98%)、5-甲酰基-2-呋喃甲酸(FFCA，纯度98%)和2,5-呋喃二甲酸(FDCA，纯度99%)，分析纯，上海

阿拉丁生化科技有限公司；六水合氯化镍($NiCl_2·6H_2O$，纯度99%)、六水合氯化钴($CoCl_2·6H_2O$，纯度99%)、钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}·4H_2O$，纯度99%]、尿素[$CO(NH_2)_2$，纯度99%]和次磷酸钠(NaH_2PO_2，纯度98%)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；去离子水(电导率0.055 μS/cm).

Agilent 1260型高效液相色谱仪(HPLC)，美国安捷伦科技有限公司；CHI660E型电化学工作站，上海辰华仪器科技有限公司；D/max-2200型X射线衍射仪(XRD)，日本理学公司；K-Alpha+型X射线光电子能谱仪(XPS)，美国Thermo Fisher公司；S-4800型扫描电子显微镜(SEM)，日本株式会社日立制作所；JEM-1400Flash型透射电子显微镜(TEM)和JEM-2100F型高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)，日本电子株式会社.

1.2 实验部分

1.2.1 电催化剂的制备 (1)泡沫镍(NF)预处理：将NF切割为1.0 cm×1.5 cm的矩形片，依次置于无水乙醇、2 mol/L盐酸以及去离子水中分别超声3 min，之后，将NF置于60 ℃的真空中干燥12 h.

(2) NiCoMo-LDH前驱体制备：首先配制含金属盐的混合溶液，将1 mmol $NiCl_2·6H_2O$(237.69 mg)，2 mmol $CoCl_2·6H_2O$(475.34 mg)，0.5 mmol $(NH_4)_6Mo_7O_{24}·4H_2O$(123.6 mg)及$CO(NH_2)_2$(600 mg)溶于30 mL去离子水中. 将预处理后的NF倾斜置于50 mL聚四氟乙烯内衬中，加入上述溶液，于100 ℃下水热反应10 h. 反应结束后，用去离子水冲洗3次，并于60 ℃下干燥6 h，得到NF负载的NiCoMo-LDH(NiCoMo-LDH/NF).

(3)磷化处理：将NiCoMo-LDH(50 mg)与NaH_2PO_2(200 mg)分别置于管式炉上下游区域，在Ar气氛下以2 ℃/min升温速度升至300 ℃，再恒温保持2 h. 最终产物记为P-NiCoMo-LDH/NF.

1.2.2 5-HMF电化学性能测试 5-HMF电催化测试均采用三电极系统，制备的催化剂为工作电极(几何面积1 cm^2)，饱和Ag/AgCl为参比电极，铂丝电极为对电极. 所有测试电位均转换为可逆氢电极(RHE)标度：$E(vs.\ RHE)=E(vs.\ Ag/AgCl)+0.197\ V+0.059pH-0.85iR$，其中，iR为内阻.

采用线性扫描伏安法(LSV)来评估催化剂的HMFOR性能，电解液为含有10 mmol/L 5-HMF的1 mol/L KOH溶液，电压范围1.0~1.7 V(*vs.* RHE)，扫描速率为5 mV/s；根据LSV曲线绘制电极电势与电流密度对数的关系图，拟合直线的斜率即为Tafel斜率；通过在非法拉第区间[0.4~0.5 V(*vs.* RHE)]以不同的扫描速率(20~120 mV/s)进行CV扫描来获得催化剂的双电层电容(C_{dl})，其与电化学活性面积(ECSA)成正比关系($ECSA=C_{dl}/C_s$，其中，理论单位面积电容(C_s)值为0.49 mF/cm^2)；通过电化学交流阻抗测试(EIS)来研究催化剂表面的电荷传输与物质传输，测试频率为10^{-2}~10^5 Hz，振幅为5 mV.

1.2.3 5-HMF电催化氧化测试及产物分析 5-HMF恒电位氧化测试使用电化学的恒电位电解(*i-t*)，电解液为含有10 mmol/L 5-HMF的1 mol/L KOH溶液. 使用HPLC对氧化产物进行分析：检测器为示差折光检测器，色谱柱为ChromCore sugar-10h柱(7.8 mm×300 mm). 流动相为5 mmol/L硫酸水溶液，流速为0.7 mL/min，柱温为50 ℃. 采用外标法来确定反应后产物各组分浓度. 在实验中，将20 μL电解液注入HPLC仪器进行检测，绘制标准曲线进行电量分析，计算5-HMF转化率、FDCA产率以及法拉第效率.

2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌与结构表征

采用SEM和TEM对P-NiCoMo-LDH催化剂的形貌和微观结构进行了表征[图1(A)和(B)]，可见，催化剂在泡沫镍(NF)基底上形成了均匀分布的海胆状纳米球结构. HRTEM照片进一步揭示，每个海胆状纳米球由大量径向生长的纳米棒组成[图1(C)和(D)]. 因此，这些纳米球是由纳米棒通过自组装方式紧密堆叠而形成的具有高比表面的三维多级结构，这种独特的形貌有利于暴露更多的活性位点，并促进反应物传质. 进一步通过HRTEM探究纳米棒的晶体结构[图1(E)]，可见，纳米棒中存在间距为0.187和0.221 nm的清晰晶格条纹，分别对应于CoP(PDF#29-0497)的(211)晶面和Ni_2P(PDF#03-0953)的(111)晶面. 值得注意的是，实测晶格间距较标准卡片值[标准CoP(211)为0.191 nm，

Ni_2P(111)为0.225 nm]略有减小. 这种晶格收缩现象可归因于Mo原子对Ni和Co原子的同晶取代, 导致晶格产生压缩畸变, 进而可能引发晶格应变效应. 这种应变效应能够优化催化剂表面电子结构, 增强催化剂对反应中间体的吸附能力.

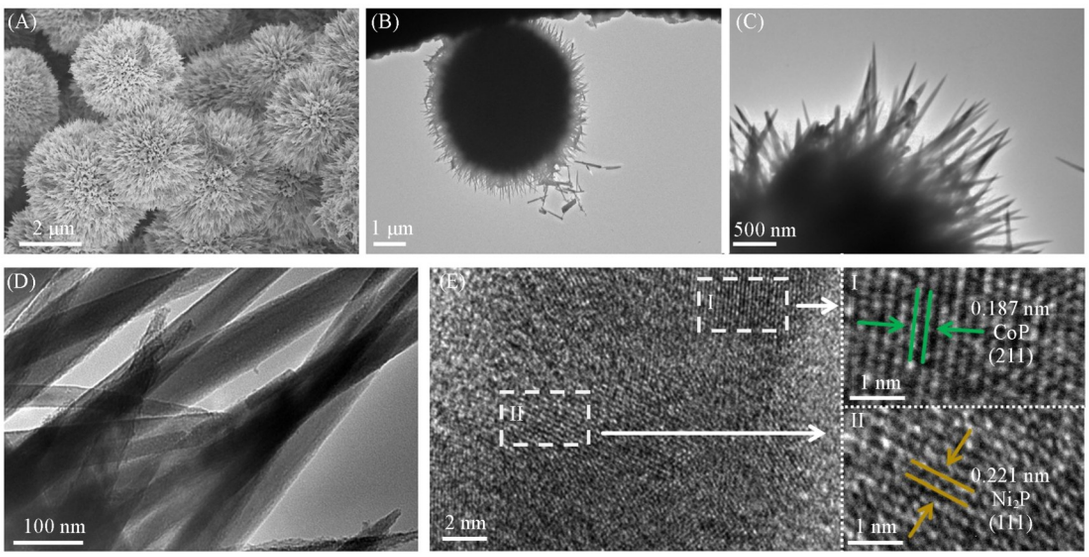


Fig. 1 SEM(A), TEM(B) and HRTEM(C—E) images of P-NiCoMo-LDH

此外, 通过能量色散X射线光谱(EDS)元素面分布分析证实, Ni, Co, Mo和P 4种元素在纳米球中均匀分布, 未观察到明显的元素偏聚现象(图2).

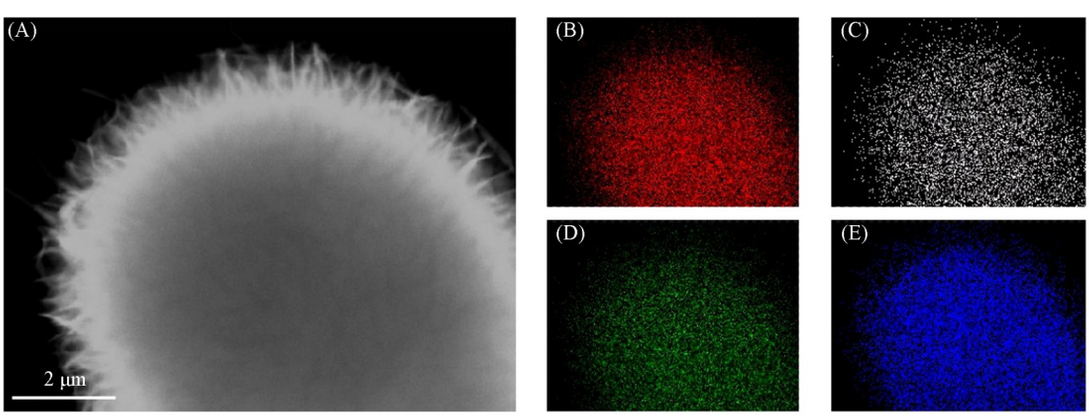


Fig. 2 TEM image(A), elemental mapping images of Co(B), Mo(C), Ni(D) and P(E) of P-NiCoMo-LDH

在NiCoMo-LDH前驱体的XRD谱图中, 分别对应于NiCo-LDH的各个标准晶面(PDF#48-0083)与典型水滑石层状结构特征一致(图3). 磷化处理后的P-NiCoMo-LDH在2θ=10.0°, 33.8°处仍保留类似的衍射峰, 表明主体水滑石层状结构得以保留. 此外, 在2θ=40.1°, 47.3°, 54.2°处出现的衍射峰可分别归属为Ni_2P的(111), (210)和(300)晶面, 而在2θ=31.6°, 36.3°, 48.1°, 56.0°处出现的衍射峰分别对应于CoP的(011), (111), (211)和(020)晶面, 证实部分NiCoMo-LDH前驱体成功转化为Ni_2P和CoP. 值得注意的是, 在NiCoMo-LDH和P-NiCoMo-LDH的XRD谱图中均未观察到明显的MoP或Mo相关化合物的特征峰, 结合HRTEM中未检测到Mo的独立相[图1(E)], 可推断Mo以掺杂的形式均匀分散在LDH晶格中.

进一步采用XPS分析磷化前后催化剂的表面化学成分和电子状态. XPS全谱表明, NiCoMo-LDH中存在Ni, Co, Mo和O元素, 而P-NiCoMo-LDH在此基础上可检测到P元素, 证实P的成功引入[图4(A)]. 高分辨Ni_{2p} XPS谱表明, P-NiCoMo-LDH催化剂中Ni元素存在典型的多价态分布, 如金属态

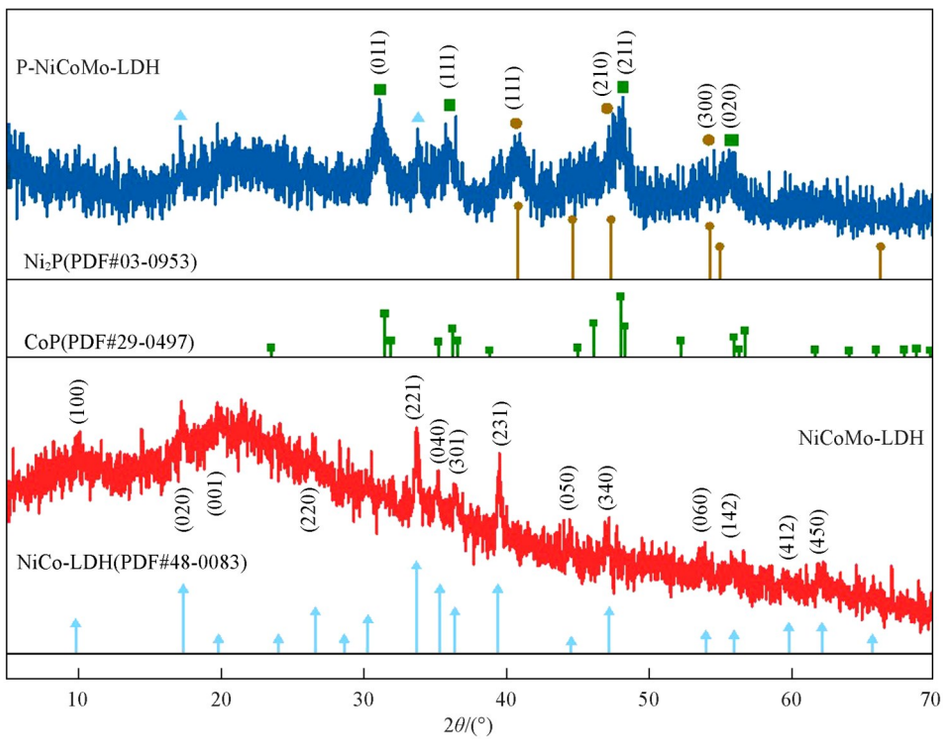


Fig. 3　XRD patterns of NiCoMo-LDH and P-NiCoMo-LDH

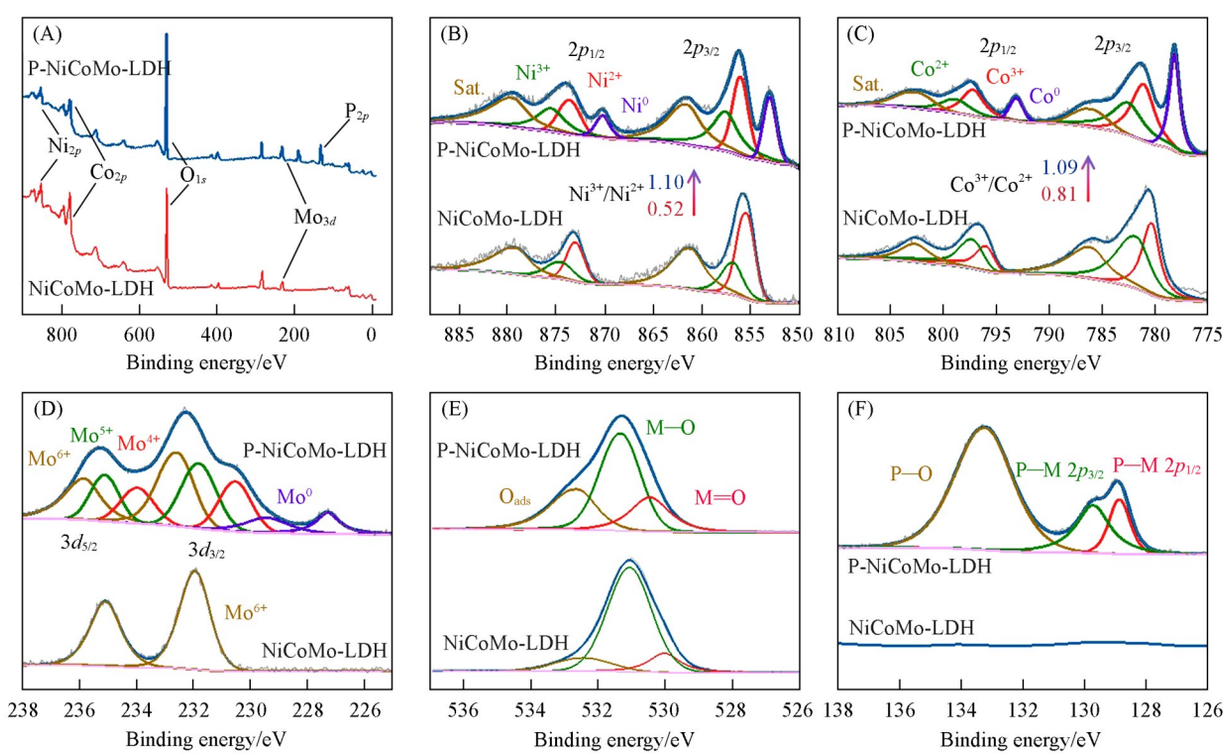


Fig. 4　Survey(A), Ni_{2p}(B), Co_{2p}(C), Mo_{3d}(D), O_{1s}(E) and P_{2p}(F) XPS spectra of P-NiCoMo-LDH and NiCoMo-LDH

Ni^0(843.0 eV，$2p_{3/2}$；870.2 eV，$2p_{1/2}$)、氧化态 Ni^{2+}(856.1/873.6 eV)以及高价态 Ni^{3+}(857.6/875.6 eV)，而 861.5/879.5 eV 处的特征锋归属于卫星峰[图 4(B)]. Co_{2p} XPS 谱同样表明该元素呈现出多种价态，如金属态 Co^0(778.1/793.1 eV)、氧化态 Co^{2+}(781.1/797.2 eV)和 Co^{3+}(782.6/798.9 eV)[图 4(C)]. 相较于未磷化的 NiCoMo-LDH，P-NiCoMo-LDH 中金属态 Ni^0 和 Co^0 的出现表明，磷化过程中部分高价态的金

属Co或Ni离子被NaH_2PO_2还原. 此外, Ni^{3+}和Co^{3+}的结合能均显著正向偏移, 且定量分析发现Ni^{3+}相对含量分别从34.2%提升至52.4%, Co^{3+}从44.8%提升至52.1%. 这些高价态金属中心被证实是HMFOR的高效活性位点[24], 其含量的增加有助于催化活性的提升. Mo_{3d} XPS谱图表明, NiCoMo-LDH经过磷化处理后, P-NiCoMo-LDH中Mo元素表现出更加丰富的价态, 如Mo^{4+}, Mo^{5+}以及Mo^0[图4(D)]. O_{1s}的XPS谱图中位于532.7, 531.3和530.4 eV处的3个峰, 分别归属于表面吸附H_2O中的O, M—OH, M═O[图4(E)]. 由图4(F)可见, P-NiCoMo-LDH的P_{2p} XPS谱中位于133.2 eV处的特征峰对应于P—O键以及129.7/128.9 eV处的特征峰对应于P—M键.

2.2 电化学性能

电催化HMFOR性能优异的催化剂需要兼具低的起始电位和高氧化电流特征. LSV曲线分析结果表明, P-NiCoMo-LDH在1.2~1.4 V(*vs.* RHE)区间表现出比NiCoMo-LDH更显著的Ni^{2+}/Ni^{3+}氧化峰[图5(A)], 这归因于磷掺杂促进了更多高活性Ni^{3+}位点的形成[26]. 此外, P-NiCoMo-LDH催化HMFOR的起始电位为1.18 V(*vs.* RHE), 相较NiCoMo-LDH的起始电位[1.35 V(*vs.* RHE)]负移了170 mV. 这种更低的起始电位有效拓宽了HMFOR的电位窗口, 从而在与氧析出反应(OER)的竞争反应中占据优势, 有利于提高FDCA收率和法拉第效率. 由图5(B)进一步可见, P-NiCoMo-LDH在10 mmol/L HMF溶液中达到10, 20, 30和50 mA/cm^{2}电流密度所需的过电位分别为1.18, 1.24, 1.30和1.37 V(*vs.* RHE), 均显著低于NiCoMo-LDH.

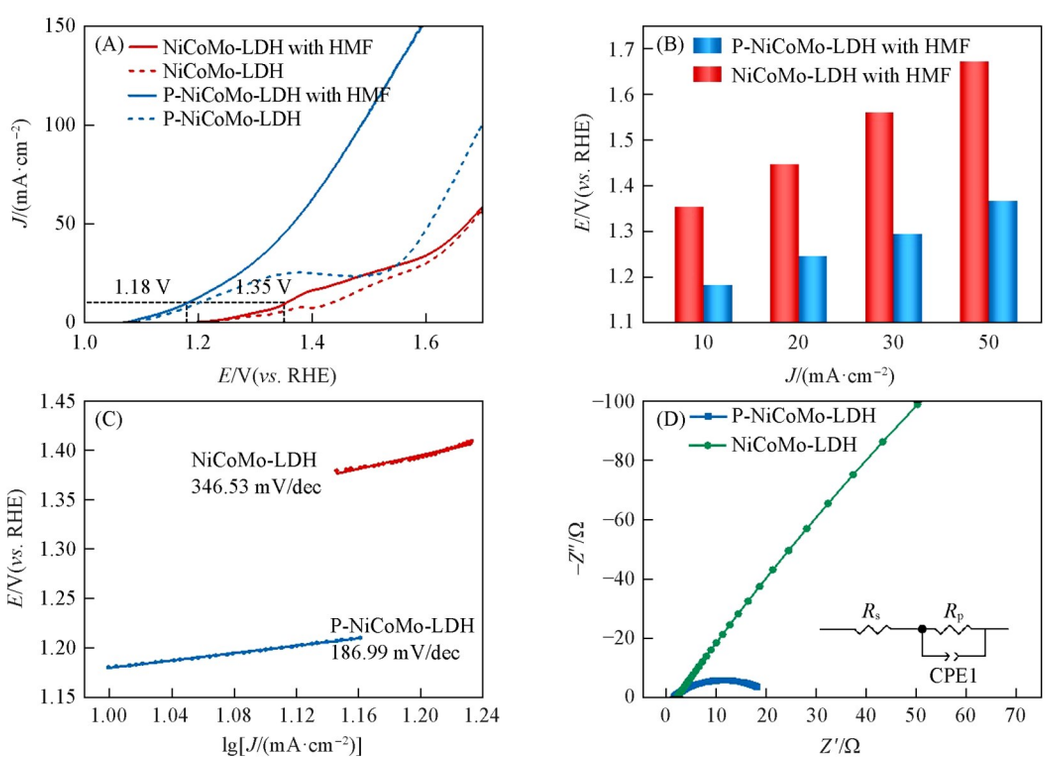


Fig. 5 LSV curves(A, B) of NiCoMo-LDH with HMF, NiCoMo-LDH, P-NiCoMo-LDH with HMF, P-NiCoMo-LDH, Tafel slope(C) and EIS spectra(D) of P-NiCoMo-LDH and NiCoMo-LDH

Inset of (D): equivalent circuit diagram.

动力学研究结果表明, P-NiCoMo-LDH具有更优异的催化性能, 其Tafel斜率(186.99 mV/dec)较NiCoMo-LDH(346.53 mV/dec)显著降低[图5(C)], 同时其EIS测试结果显示更小的电荷转移电阻, 表明磷掺杂有效加速了电荷转移过程(R_s为溶液电阻, R_p为极化阻抗, CPE1为常相角元件)[图5(D)].

此外, 通过双层电容法测得的数据显示, P-NiCoMo-LDH的C_{dl}值(16.130 mF/cm^2)远高于NiCoMo-LDH(0.392 mF/cm^2), 根据ECSA的计算公式可得出以下结论: P-NiCoMo-LDH具有更高的电化学活性

面积(图6).

以上实验结果表明，P掺杂通过增加活性位点数量、降低电荷转移势垒和优化反应动力学等多重作用，显著提升了P-NiCoMo-LDH的HMFOR催化性能.

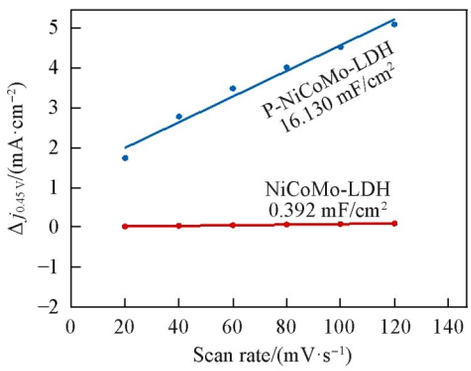


Fig. 6　C_{dl} of P-NiCoMo-LDH and NiCoMo-LDH

2.3　样品的原位阻抗谱

通过原位EIS研究了催化剂的界面电化学行为，以揭示其结构与活性之间的构效关系. 图7(A)~(C)分别为不同电极的Bode相位图，可见，低频区的相位峰与电极-电解质界面的电化学反应(OER/HMFOR)相关，反映了不均匀电荷分布导致的界面氧化行为；而高频区则对应电极体相内部的氧化过程[27]. 对于P-NiCoMo-LDH催化剂，在未加入5-HMF的条件下，在1.5 V(*vs.* RHE)时达到峰值电流[图7(A)]. 由图7(B)可见，当加入10 mmol/L HMF后，在1.2 V(*vs.* RHE)处出现新的低频峰，对应于HMFOR在1.15~1.20 V(*vs.* RHE)范围内的反应活性，随着电位进一步升高至1.50 V(*vs.* RHE)，OER竞争反应逐渐成为主导反应，此时相位峰中心向低频移动，且相位角显著增大. 这一现象归因于5-HMF对催化剂表面组分的部分还原作用，导致金属氧化动力学减弱. 对比NiCoMo-LDH的Bode相位图[图7(C)]，尽管其趋势相似，但HMFOR对应的相位峰出现在更高电位(ΔE≈0.1 V)，且相位角更大. 这表明P-NiCoMo-LDH具有更低的HMFOR起始电位和更小的界面电荷转移电阻(R_{ct})，进一步证实其对HMFOR的催化活性优于NiCoMo-LDH.

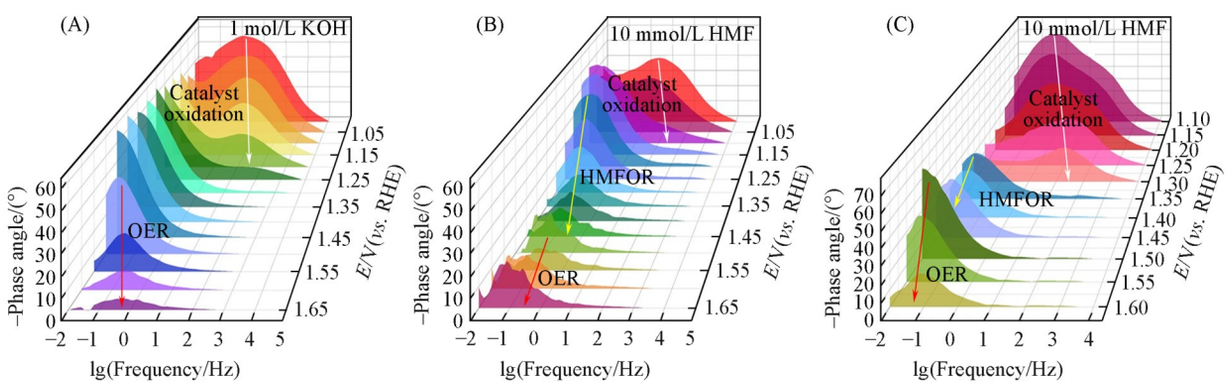


Fig. 7　Bode phase plots of P-NiCoMo-LDH(A, B) and NiCoMo-LDH(C)

2.4　样品的HMFOR效果与循环稳定性

进一步通过恒电位电解实验研究了NiCoMo-LDH和P-NiCoMo-LDH催化剂对HMFOR的催化性能差异. 5-HMF氧化为FDCA的过程遵循两条竞争性反应路径[图8(A)]：(1) 羟基优先氧化路径(5-HMF → DFF → FFCA → FDCA)；(2) 醛基优先氧化路径(5-HMF → HMFCA → FFCA → FDCA). 通过HPLC对反应过程的实时监测发现，以P-NiCoMo-LDH为催化剂时，仅检测到中间产物HMFCA(最高浓度为0.8 mmol/L)，而未检出DFF[图8(B)]，这一现象明确表明P-NiCoMo-LDH催化HMFOR主要经由醛基优先氧化路径进行. 在最优电位1.5 V(*vs.* RHE)条件下，P-NiCoMo-LDH表现出优异的催化性能[图8(C)]，实现了接近完全的5-HMF转化率[(99.2±0.5)%]，同时获得93.2%的FDCA产率和89.7%的法拉第效率. 相比之下，NiCoMo-LDH催化剂的性能显著降低(FDCA产率为48.9%，法拉第效率为49.2%)，这一对比结果充分表明了磷化处理对提升催化剂活性的重要作用. 此外，通过连续3次循环稳定性测试表明，P-NiCoMo-LDH催化剂具有出色的稳定性[图8(D)]，第三次循环后仍能保持91.5%以上的FDCA产率，且法拉第效率(FE)衰减小于5%，说明该催化剂在反应过程中保持了良好的

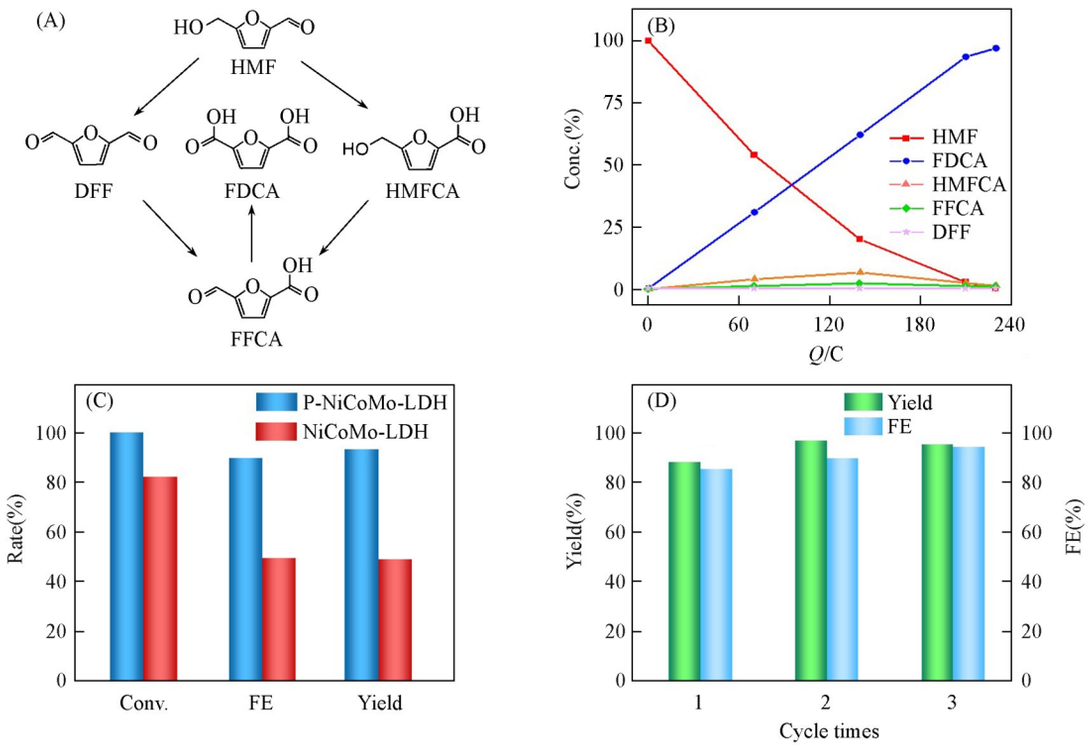


Fig. 8 Reaction path of oxidation from 5-HMF to FDCA(A), the concentration of oxidation products during HMFOR on P-NiCoMo-LDH(B), catalytic performance of P-NiCoMo-LDH and NiCoMo-LDH in HMFOR(C), catalytic stability of P-NiCoMo-LDH(D)

结构稳定性. 这些实验结果证实了P-NiCoMo-LDH作为高效HMFOR催化剂的潜力.

另外, 与最近报道的先进的HMFOR电催化剂相比(表1)[21,28~32], P-NiCoMo-LDH在催化性能方面表现出了优势, 这意味着P-NiCoMo-LDH具有巨大的应用潜力.

Table 1 Comparison of the performance of P-NiCoMo-LDH and other reported catalysts towards electrochemical oxidation of 5-HMF

Electrode	Electrolyte	Potential applied/V(*vs.* RHE)	Substrate conversion(%)	Yield(%)	FE(%)	Ref.
P-NiCoMo-LDH	1 mol/L KOH + 10 mmol/L HMF	1.18	99.2	93.2	89.7	This work
$NiMoO_4$-CNTs-CF	1 mol/L KOH + 10 mmol/L HMF	1.35	96.30	93.78	89.42	[28]
$NiCo_2O_4$@NF	1 mol/L KOH + 5 mmol/L HMF	1.50	99.6—90.0	90.8	87.5—80.0	[29]
$NiCo_2O_4$-CFP	1 mol/L KOH + 10 mmol/L HMF	1.43	98.4—90.0	—	89.6—80.0	[30]
NiCoFe-LDHs/CFP	1 mol/L NaOH + 10 mmol/L HMF	1.52	95.5	—	90	[21]
Co-P-Cu foam	0.5 mol/L $NaHCO_3$ +5 mmol/L HMF	1.45	99	85.3	—	[31]
RuO_2/MnO_2/CNT	0.1 mol/L K_2SO_4 + 20 mmol/L HMF	0.90	100	72	—	[32]

2.5 催化机理

为了阐明P-NiCoMo-LDH催化剂在HMFOR中的催化机制, 通过XPS对电解前后的催化剂进行了表面化学状态分析. 如图9(A)~(C)所示, 在长时间电解过程中, 催化剂表面经煅烧产生的低价态金属Ni, Co, Mo组分被原位氧化为高价态物种, 并保持稳定的化学状态. 值得注意的是, 反应后Ni^{3+}/Ni^{2+}, Co^{3+}/Co^{2+}和Mo^{6+}/Mo^{5+}的比值均呈现明显下降的趋势, 这一现象直接证实了这些氧化还原电对在催化循环中作为活性中心参与了5-HMF的氧化过程. 特别地, P_{2p}高分辨XPS谱图显示, 反应前后P元素的化学状态基本保持不变[图9(D)], 且未观察到明显的P元素流失, 表明磷化处理形成的稳定结构为催化剂提供了良好的稳定性. 与NiCoMo-LDH相比, P-NiCoMo-LDH催化剂表现出显著增强的HMFOR活性, 这一性能提升可归因于以下几个关键因素: (1) 磷化处理显著增大了催化剂的电化学活性面积

(ECSA增加约41倍)；(2) P的引入有效调控了金属位点的电子结构，降低了反应能垒；(3) 形成了更为高效的三金属协同催化体系，其中Ni-Co-Mo三者通过电子相互作用产生了独特的协同效应．这些结构优势共同促进了5-HMF分子的吸附活化和电子转移过程，从而实现了高效的FDCA制备．

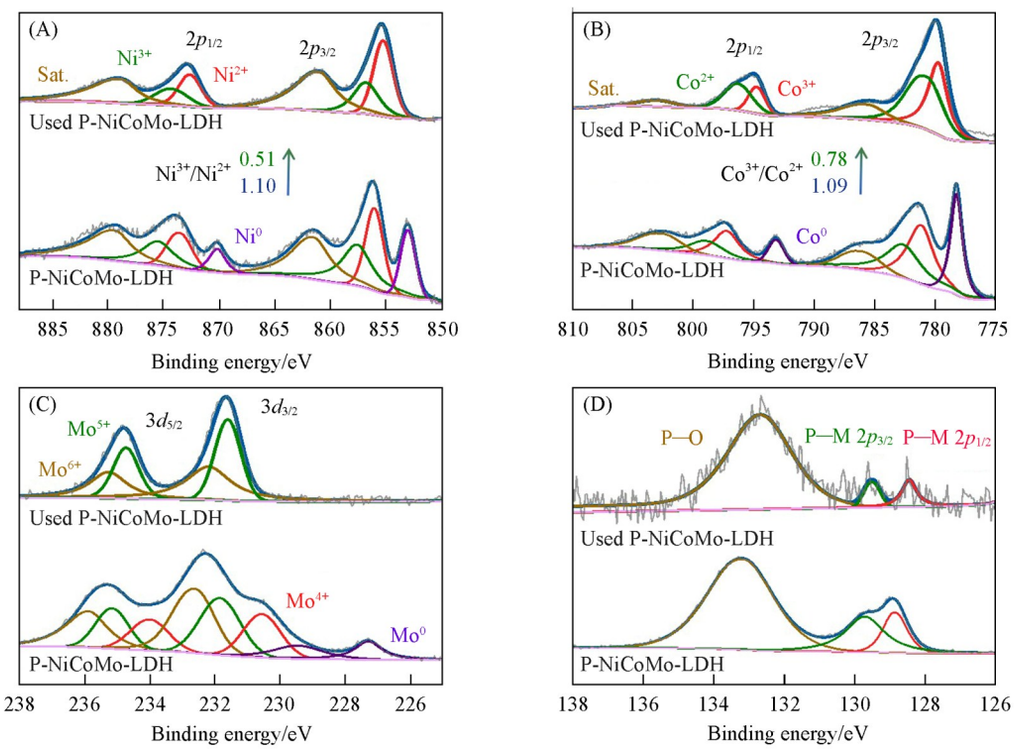


Fig. 9 High-resolution XPS spectra of Ni_{2p}(A), Co_{2p}(B), Mo_{3d}(C) and P_{2p}(D) of P-NiCoMo-LDH before and after HMFOR

3 结　　论

通过水热-煅烧两步法制备了具有独特海胆状形貌的P-NiCoMo-LDH纳米球催化剂，催化剂呈均匀的海胆状纳米结构，具有较大的比表面积和丰富的活性位点．研究表明，该催化剂在1.5 V(*vs*. RHE)电位下对5- HMF电氧化制备FDCA表现出优异的催化性能，实现了93.2%的FDCA收率和89.7%的法拉第效率．Ni，Co，Mo 3种金属组分通过电子相互作用产生了独特的协同效应，而P元素的引入有效调控了金属电子结构，显著提升了催化活性．稳定性测试结果表明，经过3次循环反应后催化剂性能衰减小于5%，展现出良好的结构稳定性．该研究为开发高效稳定的生物质基平台分子转化催化剂提供了重要参考．

参　考　文　献

[1] Zhu B., Chen C. L., Huai L. Y., Zhou Z. Q., Wang L., Zhang J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, *297*, 120396
[2] Chen C. L., Zhou Z. Q., Liu J., Zhu B., Hu H. L., Yang Y., Chen G. X., Gao M. R., Zhang J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, *307*, 121209
[3] Li Y., Wu Y. J., Delbari S. A., Kim A., Namini A. S., Van Le Q., Xia C. L., Luque R., Jang H. W., Shokouhimehr M., *Mol. Catal.*, **2023**, *538*, 113003
[4] Liu J., Zhu B., Zhong Y., Fan S. L., Huai L. Y., Hu H. L., Yang Y., Zhang J., Chen C. L., *Chem. Engin. J.*, **2023**, *472*, 144877
[5] Cunha J. T., Romaní A., Domingues L., *Catalysts*, **2022**, *12*(2), 202
[6] Prasad S., Narishetty V., Kumar V., Dutta S., Ahmad E., *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2023**, *6*, 502—521
[7] Koopman F., Wierckx N., de Winde J. H., Ruijssenaars H. J., *Bioresour. Technol.*, **2010**, *101*(16), 6291—6296
[8] Pham N. N., Chen C. Y., Li H., Nguyen M. T. T., Nguyen P. K. P., Tsai S. L., Chou J. Y., Ramli T. C., Hu Y. C., *ACS Synth. Biol.*, **2020**, *9*(5), 1138—1149

[9] Li Z. Y., Huai L. Y., Hao P. P., Zhao X., Wang Y. Z., Zhang B. S., Chen C. L., Zhang J., *Chinese J. Catal.*, **2022**, *43*(3), 793—801
[10] Giannakoudakis D. A., Zormpa F. F., Margellou A. G., Qayyum A., Colmenares-Quintero R. F., Len C., Colmenares J. C., Triantafyllidis K. S., *Nanomaterials*, **2022**, *12*(10), 1679
[11] Vaidyanathan V. K., Saikia K., Kumar P. S., Rathankumar A. K., Rangasamy G., Saratale G. D., *Bioresour. Technol.*, **2023**, *378*, 128975
[12] Zhang Q. Z., Zhang H., Gu B., Tang Q. H., Cao Q., Fang W. H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2023**, *320*, 122006
[13] Cai J. W., Li K. H., Wu S. P., *Biomass Bioenerg.*, **2022**, *158*, 106358
[14] Xu H. C., Li X. Y., Hu W. X., Lu L. F., Chen J. G., Zhu Y. M., Zhou H. R., Si C. L., *Fuel Process. Technol.*, **2022**, *234*, 107338
[15] Kong Q. S., Li X. L., Xu H. J., Fu Y., *Fuel Process. Technol.*, **2020**, *209*, 106528
[16] Chen C. L., Wang L., Zhu B., Zhou Z. Q., El-Hout S. I., Yang J., Zhang J., *J. Energy Chem.*, **2021**, *54*, 528—554
[17] Park M., Gu M., Kim B. S., *ACS Nano*, **2020**, *14*(6), 6812—6822
[18] Vuyyuru K. R., Strasser P., *Catal. Today*, **2012**, *195*(1), 144—154
[19] Liu H., Tang X., Zeng X. H., Sun Y., Ke X. X., Li T. Y., Zhang J. R., Lin L., *Green Energy Environ.*, **2022**, *7*(5), 900—932
[20] Liu B. Y., Xu S. J., Zhang M., Li X., Decarolis D., Liu Y. Q., Wang Y. C., Gibson E. K., Catlow C. R. A., Yan K., *Green Chem.*, **2021**, *23*(11), 4034—4043
[21] Zhang M., Liu Y. Q., Liu B. Y., Chen Z., Xu H., Yan K., *ACS Catal.*, **2020**, *10*(9), 5179—5189
[22] Gao L. F., Wen X., Liu S. P., Qu D. Y., Ma Y. M., Feng J. H., Zhong Z. W., Guan H. Y., Niu L., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*(39), 21135—21141
[23] Wang H. L., Niu C. Y., Liu W., Tao S. Y., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2024**, *340*, 123249
[24] Woo J., Choi J., Choi J., Lee M. Y., Kim E., Yun S., Yoo S., Lee E., Lee U., Won D. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*(4), 2413951
[25] Cao X., Ding Y. X., Chen D. X., Ye W. T., Yang W. X., Sun L. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*(36), 25125—25136
[26] Li S. Q., Wang S. B., Wang Y. H., He J. H., Li K., Xu Y. J., Wang M. X., Zhao S. Y., Li X. N., Zhong X., Wang J. G., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(24), 2214488
[27] Zhao G. C., Hai G. T., Zhou P. Y., Liu Z. M., Zhang Y. Y., Peng B. X., Xia W., Huang X. B., Wang G., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(14), 2213170
[28] Wu Y., Guo Z. L., Sun C. X., Yang Y. D., Li Q., *Ind. Crop. Prod.*, **2022**, *187*, 115492
[29] Kang M. J., Park H., Jegal J., Hwang S. Y., Kang Y. S., Cha H. G., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, *242*, 85—91
[30] Zhong Y., Ren R. Q., Qin L., Wang J. B., Peng Y. Y., Li Q., Fan Y. M., *New J. Chem.*, **2021**, *45*(25), 11213—11221
[31] Kang M. J., Yu H. J., Kim H. S., Cha H. G., *New J. Chem.*, **2020**, *44*(33), 14239—14245
[32] Wang T. C., Song Y., Zhao W. N., Zhou C. M., Jin Y. G., Wan X. Y., Dai Y. H., Yang Y. H., *New J. Chem.*, **2021**, *45*(45), 21285—21292

(Ed.: Y, K, S)