

基于合成电化学技术的水中污染物 增值转化研究进展

何宽畅¹, 冯诗洋¹, 杨文剑¹, 杨奎^{1,2}, 尹征³, 何燕生³, 马金星^{1,*}

(1. 广东工业大学生态环境与资源学院 大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室, 广东广州 510006; 2. 北京师范大学珠海校区 环境与生态前沿交叉研究院, 广东珠海 519087; 3. 河北建滔能源发展有限公司, 河北邢台 054200)

摘要: 合成电化学技术因其能够在外电场的驱动下将低价值反应物转化为高价值产物, 提供了水中污染物高效转化的创新途径。同时, 污染物氧化反应作为电解水析氧反应的替代, 可以实现增值产物和氢气的同步回收, 有望解决传统工艺中污染物降解过程能耗高等问题。首先详细阐述合成电化学技术的机制, 随后以 5-羟甲基糠醛、木质素、甘油、葡萄糖及其他具有代表性的污染物作为综述对象, 分析并总结了该领域相关工作的研究现状。通过梳理催化剂表面结构的设计、反应体系条件的调控及污染物转化反应的活性和选择性之间的联系, 揭示了催化剂与污染物转化之间的构-效关系, 为开发高活性催化剂以促进污染物增值转化提供了理论支撑。此外, 还对合成电化学技术和其他技术生成的产物进行了技术经济分析, 并讨论了如何抑制可能存在的干扰目标污染物转化反应以及降低增值产物纯度的副反应, 为支撑合成电化学技术的经济适用性提供了有力证据。最后, 还探讨了该领域面临的挑战和未来的发展前景。

关键词: 低碳水处理; 资源化; 合成电化学技术; 污染物转化; 增值产物回收

中图分类号: X703

文献标识码: A

Research Progress of Transforming Wastewater Contaminants into Valuable Products via Synthetic Electrochemical Technologies

HE Kuanchang¹, FENG Shiyang¹, YANG Wenjian¹, YANG Kui^{1,2},
YIN Zheng³, HE Yansheng³, MA Jinxing^{1,*}

(1. *Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, School of Ecology, Environment and Resources, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*; 2. *Advanced Interdisciplinary Institute of Environment and Ecology, Beijing Normal University at Zhuhai, Zhuhai 519087, China*; 3. *Hebei Kingboard Energy Development Company Limited, Xingtai 054200, China*)

Abstract: Synthetic electrochemical technologies, which have the potential to transform low-value substrates into valuable products, offer a promising pathway for achieving both environmental remediation and economic benefits. As an alternative to the oxygen evolution reaction in conventional water electrolysis, the pollutant oxidation reaction at the anode can facilitate the simultaneous recovery of value-added products as well as hydrogen evolution at the counter electrode (*i.e.*, cathode). This dual functionality holds promise for potentially addressing the high energy consumption challenges

收稿日期: 2024-11-09

修回日期: 2024-12-19

接受日期: 2024-12-22

DOI: 10.20078/j.eep.20241206

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFC3901304); 国家自然科学基金资助项目(52470028); 广东省自然科学基金-杰出青年资助项目(2022B1515020053)

第一作者: 何宽畅(1997—), 女, 广东河源人, 博士研究生, 主要研究方向为电化学资源化过程。E-mail: 378873429@qq.com

通讯作者: 马金星(1987—), 男, 辽宁丹东人, 教授, 主要研究方向为电化学水清洁原理与新技术。E-mail: jinxing.ma@gdut.edu.cn

associated with traditional pollutant degradation processes. This review first elucidates the mechanisms of synthetic electrochemical technologies, providing strong evidence for the advantages of generating valuable products in ambient environments in comparison with those produced through traditional chemical pathways. Recent advancements in synthetic electrochemical technologies are then summarized, focusing on the electrochemical treatment of representative contaminants such as 5-hydroxymethylfurfural, lignin, glycerol, glucose, and other refractory organics in wastewater, with the aim of analyzing and summarizing the current research landscape in this field. Specifically, the valuable products from 5-hydroxymethylfurfural and glycerol transformations can be diversified into high- or low-degree oxidation ones according to the oxidation degree of reaction sites. The engineered bond-breaking position of depolymerization products from lignin can achieve the recovery of desired products. Beyond the transformations of representative contaminants, the conversions of other refractory organics such as phenols, chlorinated organics, and nitrobenzene into valuable products are also discussed further. By examining the interplay between the design of catalyst surface structures, the regulation of reaction system conditions, and the activity and selectivity of pollutant conversion reactions, we uncover the structure–activity relationships between catalysts and pollutant transformation. This understanding provides theoretical support for developing highly active catalysts that can enhance the value-added conversion of pollutants. Furthermore, this review conducts a techno-economic analysis of products generated by synthetic electrochemical technology compared with other technologies. We delve into strategies to suppress side reactions that interfere with target pollutant conversion and diminish the purity of value-added products, offering robust evidence supporting the economic viability of synthetic electrochemical technology. Finally, the challenges facing this field and its future developmental prospects are explored in detail. Addressing these challenges requires a multidisciplinary approach, integrating insights from materials science, chemical engineering, and environmental technology. Research efforts need to focus on high flux design and in situ characterization of catalysts, as well as isolation and purification of value-added products for industrial applications. Future work should also consider the integration of synthetic electrochemical technology with machine learning technology to improve efficiency.

Keywords: Low-carbon wastewater treatment; Resource recovery; Synthetic electrochemical technology; Pollutant conversion; Value-added product recovery

0 引言

随着世界经济发展水平的不断提升, 频繁的人类生产活动对清洁水资源的消耗量急剧增长。由于全球淡水资源仅占总水量的 2%^[1], 为保障清洁水资源的持续供应, 以实现水资源可持续利用为核心目的的污水处理工艺发挥了关键作用。然而, 目前污水处理工艺以达标排放为最终目标, 仍存在污染物降解过程能耗高、温室气体排放量大等严峻问题^[2], 进一步加剧了全球气候变暖和能源危机等挑战。为缓解以上危机, 我国提出了“双碳”政策, 力争在 2030 年前实现碳达峰、2060 年前实现碳中和。在“双碳”政策的指导下, 传统污

水处理技术亟须进行变革。因此, 近年来污水低碳减污同步资源回收的理念被广泛接受, 推动污水管理模式逐渐从末端处理工艺向低碳减污同步合成增值产物工艺转变^[3]。

合成电化学技术具有在低能耗下驱动低值反应物向增值产物转化、原子效率高和经济性优等核心优势, 被国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)评为化学领域的 2023 年度十大新兴技术之一^[4], 可为污水低碳减污同步资源回收提供高效和创新途径。目前已有关于含 5-羟甲基糠醛(HMF)、木质素、甘油、葡萄糖或某些难降解污染物废水的增值转化研究案例。以上低值反应物可通过不同转化反应生成不同增值产物, 如甘油可通过氧化

反应生成含不同碳原子个数的产物(如 C_1 产物甲酸、 C_2 产物草酸和 C_3 产物甘油酸)^[5]。然而,产物种类的可控性与反应物增值转化反应发生位点等因素密切相关,尤其是 C_2 和 C_3 产物,前者要求催化剂仅对甘油的 C—C 键进行部分氧化断键反应,后者则要求保留 C—C 键且氧化反应仅发生在甘油的醇基团^[5],这说明实现污水低碳减污同步高效资源回收的关键点主要在于如何准确控制反应物发生氧化程度或位置,以提高反应的选择性。基于这个共识,为提高增值产物的产率,近年来合成电化学的前沿研究主要着重于增值产物生成反应的过程设计、高选择性/活性电催化剂的开发以及电化学反应体系运行条件的精准调控。

综上所述,由于利用合成电化学技术实现污染物增值转化符合污水低碳减污协同资源化的核心目标,具有广阔的应用前景。本文通过综述该领域的最新进展,重点聚焦于如何进行合理的污染物转化反应的设计;阐述催化剂结构、反应条件与污染物转化的活性和选择性的联系,揭示催化剂与污染物转化之间的构-效关系,厘清增值产物生成反应活性提升的机理。针对目前该领域面临的挑战,为设计高效的电化学污水处理-增值产物回收耦合系统提供指导意见,对未来发展方向进行展望。

1 合成电化学技术简介与优势

合成电化学技术是一种通过外加电场驱动化学反应发生于电极表面的方法,其利用电能持续提供的绿色清洁电子驱动体系的氧化/还原反应,将污染物进行增值转化,具有操作简易、能量耗散低和允许在温和条件(室温、常压和近中性介质)下获得目标增值产物(增值产物传统生产方法通常需要严苛的反应条件,如高温高压、强碱/酸等)等诸多优势^[4]。与具有固定氧化还原电位的传统化学试剂相比,合成电化学技术可根据循环伏安法测定污染物发生氧化还原反应的电位,通过精准调节电极电势直接实现污染物转化^[6]。此外,许多通过阳极转化的污染物氧化反应的热力学和/或动力学平衡电位较低,其发生反应的起始电压通常低于析氧反应(OER)的电位^[7]。因此,针对污染物氧化转化的阳极反应还可以作为电解水 OER 的替代反应,使电化学体系能利用低电压 (<1.23 V vs. RHE)驱动反应,在阳极回收增值产物的同时在阴极回收氢气(图 1),进一步体现基于合

成电化学技术的污水处理工艺的高经济价值和良好发展潜力。

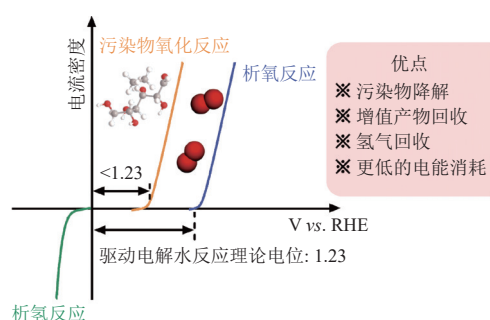


图 1 电化学体系降解水中污染物同步回收增值产物示意图

Fig. 1 Schematic diagram of simultaneous contaminant removal and resource recovery from wastewater

2 合成电化学技术的机制

根据电子的传递途径,增值产物的电化学氧化合成方式分为直接电氧化和间接电氧化^[8]。直接电氧化是指污染物直接在电极表面发生电子转移,原位生成活性中间体并生成增值产物(图 2(a))。TILLEY 团队^[9]通过制备一系列具有不同 $(10\bar{1}0)/\{0001\}$ 面比例的镍分支催化剂,发现 HMF 倾向在 $(10\bar{1}0)$ 面表面发生电子转移,氧化生成 5-羟甲基糠酸(HMFCA)、5-甲酰基-2-咪唑甲酸(FFCA)和 2,5-咪唑二羧酸(FDCA)。间接电氧化是指利用氧化-还原介质作为媒介先向电极表面转移电子,再与污染物进行电子传递,使污染物转化为增值产物,新生成的氧化-还原介质再重复和电极发生电子转移,实现氧化-还原介质的循环生成和污染物的持续转化(图 2(b))。LUO 团队^[10]报道了由 Co^{2+}/Co^{3+} 氧化-还原介质介导的 HMF 氧化反应,指出当体系的驱动电压为 1.1 V vs. RHE 时,可实现 HMF 的有效增值转化,法拉第效率 >90%。此外,在间接电氧化过程中,由于氧化-还原介质需要同时参与非均相氧化反应(介质与电极的氧化还原过程)和均相氧化还原反应(介质与污染物的氧化还原过程),其在电化学体系内需要具备以下性质^[6]: (1)化学稳定性,不与体系内其他化合物(如溶剂)或离子发生副反应;(2)与电极/污染物的电子交换过程速率快,且氧化态和还原态的介质循环生成速度快;(3)于电解质溶液充分溶解。据报道,用于合成电化学技术的常见氧化-还原介质主要包括金属盐及其络合物和三芳基胺类化合物等^[6]。

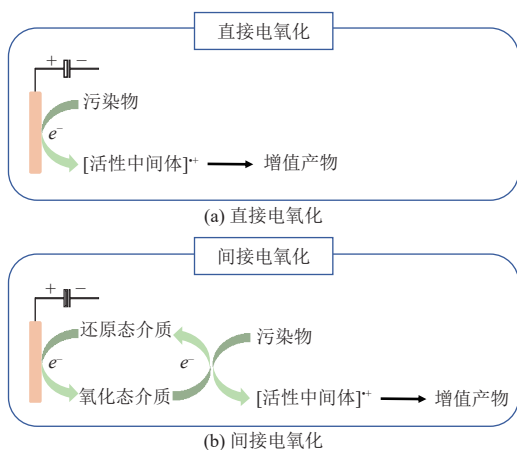


图 2 增值产物的电化学氧化合成方式

Fig. 2 Production pathways of valuable products

3 电化学污水处理-增值产物回收的研究进展

3.1 含 5-羟甲基糠醛(HMF)废水增值转化

HMF 作为一种由羟甲基、醛基和环氧 3 种含氧官能团组成的小分子化合物,其化学性质活泼,是具有潜在安全隐患的内源性污染物^[11-12]。同时,由于 HMF 的氧化衍生物,如 HMFCFA、DFE (2,5-二甲酰基呋喃)、FFCA 和 FDCA 在生物医药等方面具有广泛应用前景,对含 HMF 的废水进行氧化升级回收能够实现 HMF 的资源化利用^[13-14](图 3)。

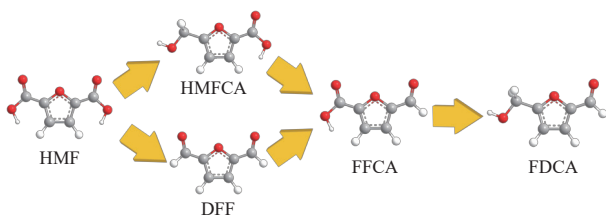


图 3 HMF 转化生成 HMFCFA、DFE、FFCA 和 FDCA 的途径

Fig. 3 Transformation pathways of HMF toward HMFCFA, DFE, FFCA, and FDCA

近年来,研究人员利用合成电化学技术成功将 HMF 转化为 FDCA,其中 Ni 基和 Co 基化合物是 HMF 的电氧化反应中最受关注的 2 种催化剂^[11]。据报道,利用杂原子掺杂法调控催化剂的表面结构,暴露更多的活性位点有助于 HMF 增值转化为 FDCA。ZHENG 团队^[15]通过表面重构策略制备铜原子掺杂、与氧硫化物配位的非晶 NiOOH (Cu/Ni₃S₂-R) 催化剂,使其具有大量缺陷和不饱和位点,当槽电压为 1.45 V 时,该催化剂在 120 min

后使 96.9% 的 HMF 转化为 FDCA。此外,增强催化剂活性位点有利于 HMF 的吸附和增值转化。WANG 团队^[16]向 Co₃O₄ 引入 Ir 位点制备 Ir 单原子 Co₃O₄(Ir-Co₃O₄) 催化剂,不同于常规途径, Ir 单原子在催化剂中不作为主要活性位点,而是作为助催化剂以提升 Co₃O₄ 对 HMF 的催化活性。Ir-Co₃O₄ 催化剂通过增强 HMF 共轭 C=C 键在 Co₃O₄ 表面的吸附性能,降低 HMF 电氧化反应起始电压(Ir-Co₃O₄: 1.15 V vs. RHE, Co₃O₄: 1.35 V vs. RHE), 促进 HMF 的增值转化。然而, HMF 电氧化反应通常在碱性条件下进行,该过程易引起由 OH⁻ 启动的 OER 副反应,出现与 HMF 竞争活性位点的现象。考虑到仅增强催化剂活性位点仍无法避免 OH⁻ 对活性位点的争夺, WANG 团队^[17]通过合成含氧空位的 Co₃O₄(Vo-Co₃O₄) 催化剂,利用 Vo-Co₃O₄ 的氧空位吸附 OH⁻, 增强 HMF 在活性位点氧化生成 FDCA 的性能。目前针对 HMF 增值转化生成 FDCA 的中试试验已得到验证,且在国外已有扩大化生产的案例。据报道, LATSUZBAIA 团队^[18]搭建了集成 FDCA 合成和分离的连续流中试设备,其中阴/阳极面积均为 400 cm²/片,电解液总体积为 700 mL, FDCA 产率达到 30 g/h。荷兰 Avantium 公司^[19]成功运行基于 YXY 技术的 FDCA 中试生产后,于 2023 年启动年产量为 5 000 t 的旗舰工厂生产。

随着研究者对 HMF 电氧化反应的深入研究,发现 HMFCFA 和 DFE 在生成过程中容易被过度氧化而转化成 FDCA,因此如何将 HMF 选择性氧化生成 HMFCFA 或 DFE,成为 HMF 电氧化反应新的研究热点。据报道, HMFCFA 和 DFE 分别通过氧化 HMF 的醛基(-CHO)和羟甲基(-CH₂OH)生成。在强碱性介质中(如 1 mol/L KOH), HMF 醛基比羟甲基优先发生氧化,而在弱碱性介质或中性介质中(如 10 mmol/L KOH 或 1 mol/L 磷酸盐缓冲液(PBS)),体相 OH⁻ 浓度较低时将促进 HMF 的羟甲基与催化剂发生相互作用,使 HMF 羟甲基比 HMF 醛基优先发生氧化^[5, 20]。此外,施加的电极电势也会影响 HMF 转化产物的选择性,当电极电势较低时会促进 HMF 选择性生成 HMFCFA 和 DFE^[20]。如 WANG 团队^[21]利用铜改性玻碳电极,通过低电极电势(≤ 0.4 V vs. RHE)在 30 min 内驱动 50 mmol/L HMF 在 1 mol/L KOH 中实现选择性氧化生成 HMFCFA,使 HMFCFA 在溶液中的浓度达到 34.4 mmol/L(图 4(a));当电极电势提高到 1.4 V

vs. RHE 及以上时, HMFCa 发生进一步氧化, 使体系内的主要增值产物为 FDCA(图 4(b)), 但在高电极电势的情况下, FDCA 和其他氧化产物(HMFCa、DFE 和 FFCA)的浓度较低, 其中 FDCA 的浓度约为 6.5 mmol/L, 其他氧化产物的浓度为 0~2.8 mmol/L。KORNIENKO 团队^[20] 证明当电极电势约为 1 V vs. Ag/AgCl 时, Ni/NiOH₂ 催化剂在 10 mmol/L KOH 下将 HMF 主要转化为 DFE; 当 KOH 浓度提高到 1 mol/L, 电极电势仅为 0.1 V vs. Ag/AgCl 时, HMF 主要转化为 HMFCa; 电极电势提高到 0.4 V vs. Ag/AgCl 后, HMF 主要转化为 FDCA(图 4(d))。DUAN 团队^[22] 通过施加 1.3~1.5 V vs. RHE 的电极电势, 利用 Ru₁-NiO 催化剂实现在 1 mol/L PBS 溶液中 50 mmol/L HMF 高效增值转化生成 DFE, 选择性为 88%~90%; 当电极

电势增加到 1.6~1.8 V vs. RHE 时, HMF 的主要转化产物为 DFE 和 FFCA(图 4(c)(e))。由此可见, 调节电解质的 pH 和反应体系的电极电势是实现 HMF 选择性转化生成目标增值产物的可行策略。此外, 含 HMF 的废水通常存在大量果糖, 果糖的存在影响 HMF 资源化利用效率。据报道, 可通过投加碱液将 HMF 和果糖进行有效分离。王博等^[23] 提出利用四氢呋喃有机溶剂、溶液总质量分数为 1% 的磷酸、氯化钙以及乙酸乙酯萃取废水中的 HMF 和果糖, 向萃后废水投加质量分数为 10% 的石灰乳水溶液, 置于冰水浴中控制温 0~5 °C, 使 HMF 保留在溶液中, 果糖转移至混合物沉淀中, 实现 HMF 和果糖分离, 避免果糖对后续 HMF 的增值转化产生影响。

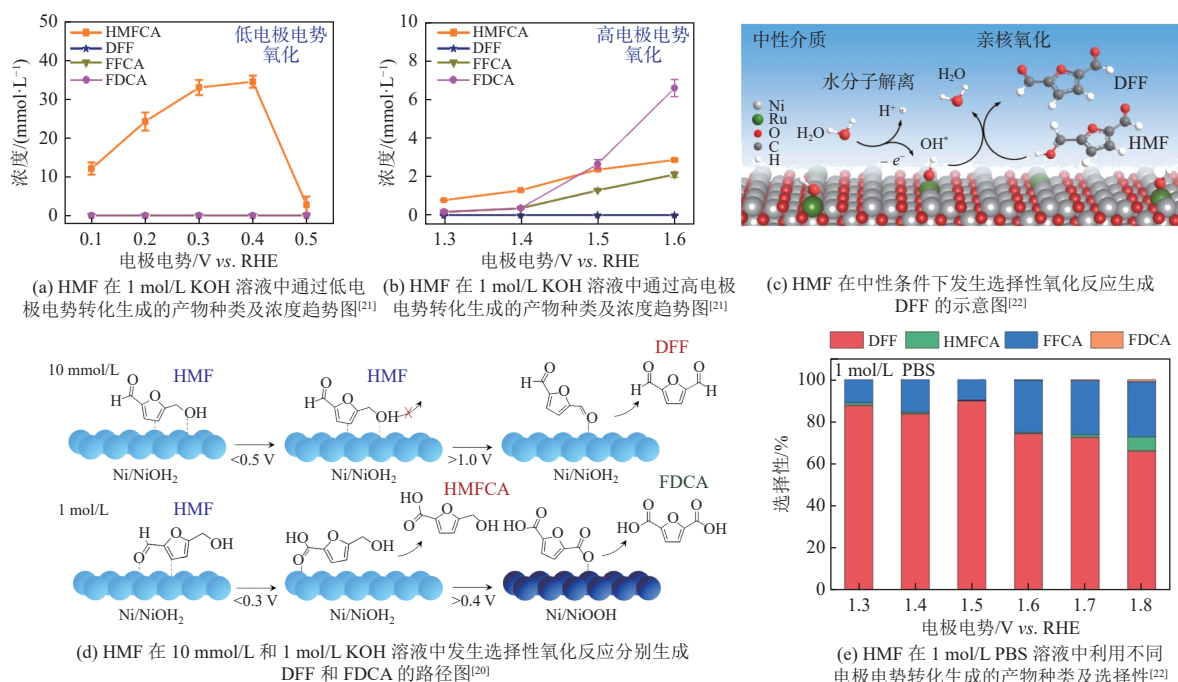


图 4 电解质 pH 和电极电势对 HMF 增值转化产物种类的调控

Fig. 4 Regulation of categories of valuable products that transform from HMF via the electrolyte pH and electrode potentials

3.2 含木质素废水增值转化

具有复杂聚合物结构的木质素作为造纸企业废水中典型的难降解有机物, 是一种天然高分子生物质资源, 其聚合物结构由几种酚类衍生物单体通过各种醚键(β -O-4, α -O-4 和 4-O-5)和 C-C 键(β -5, β - β 和 5-5)交联组成^[5, 24-25]。由于木质素被认为是化学品和燃料生产的可再生替代品, 实现造纸企业废水中木质素的无害化和增值转化, 可为行业低碳减排提供可持续发展的解决方案。

木质素结构固有的非均质性导致其进行直接增值转化反应时, 产物的选择性和产率较低, 为提高木质素的转化效率, 通常需要先对木质素进行解聚。因此目前所开展的关于木质素增值转化的研究主要集中在木质素解聚产物(木质素衍生物)的转化反应, 如各种芳香族单体/低聚物增值转化生成不同高值产物^[26-27]。

近年来, 利用合成电化学技术增值转化木质素衍生物已成为一种可行的资源化策略, 主要通过合理设计催化剂以调控木质素衍生物的键裂解

选择性,实现木质素衍生物的定向增值转化。据报道,选择性裂解含 β -O-4键木质素衍生物中的 C_α - C_β 键可回收酸/醛类的增值产物。DUAN团队^[28]利用掺Mn的氢氧化钴($MnCoOOH$)催化剂,通过碱催化 and 催化剂原位生成的吸附羟基(*OH)促进芳香族单体的 C_α - C_β 键断裂,将不同芳香族单体选择性转化为对应的羧酸盐(80%~99%),以及将含混合芳香族单体和酮醇油转化为苯甲酸盐和己二酸盐,产率和反应时间分别为91.5%/12h和64.2%/17h(图5(a))。DUAN团队^[29]通过制备具有 $Pt-N_3C_1$ 位点的Pt单原子氮掺杂碳纳米管($Pt_1/N-CNTs$)催化剂,利用自由基/自由基交叉耦合途径破坏芳香族低聚物(2-苯氧基-1-苯乙醇)的 C_α - C_β 键,将2-苯氧基-1-苯乙醇选择性转化为苯甲醛,2-苯氧基-1-苯乙醇的转化率为

为99%,苯甲醛的产率为81%(图5(b))。对含 β -O-4键的木质素衍生物的 C_β -O键进行选择裂解可回收酮/酚类的增值产物。WANG团队^[30]通过CdS量子点催化剂将2-苯氧基-1-苯乙醇的 C_α - C_β 键中的 C_α 转化为 C_α 自由基中间体,使 C_β -O键发生裂解,将2-苯氧基-1-苯乙醇在12h内选择性转化为苯乙酮和苯酚,产率均大于90%。通过调控CdS量子点催化剂的颗粒尺寸大小(3.8~6.1nm)在3h内实现52%~87%的苯乙酮和苯酚的产率(图5(c)(d))。

3.3 含甘油废水增值转化

随着全球生物柴油工业的飞速发展,甘油作为生物柴油炼制过程的主要副产品,目前出现产能过剩等现象,导致甘油在市场上表现出供需失衡和经济价值下降的问题^[31-32],这使得甘油的高

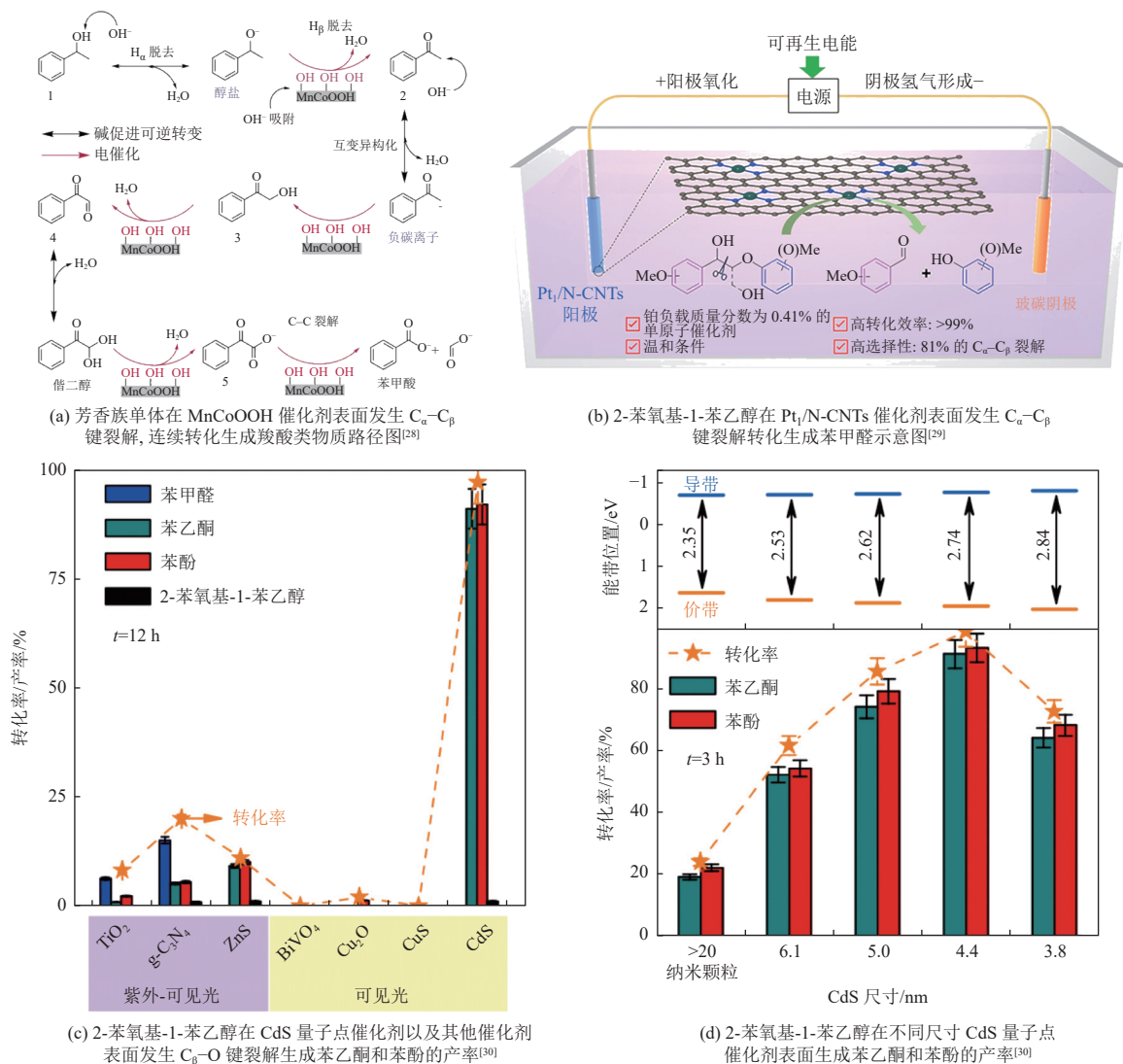


图5 木质素衍生物的增值转化

Fig. 5 Valuable products from lignin-derived substrates

价值利用成为推动生物柴油工业整体产业链升级优化与高质量发展的关键因素之一^[33]。据报道,甘油可通过合成电化学技术进行增值转化生成各种产物,根据产物的碳原子个数可分为 C₁、C₂ 和 C₃ 产物(图 6),主要包括甲酸、草酸和甘油酸等^[13]。

甘油主要通过连续的 C—C 键氧化裂解生成 C₁ 产物甲酸^[5],目前利用杂原子掺杂的过渡金属催化剂定向转化甘油生成甲酸已被广泛研究。SHAO 团队^[34]证明 Cu 掺杂的磷化镍(Cu_xNi_{2-x}P)催化剂,通过形成 Ni^{III}—OOH 活性物种和加强甘油在 Cu_xNi_{2-x}P 表面的富集,在不同甘油浓度下(10~100 mmol/L)实现对甘油 C—C 键裂解选择性的增强,当反应时间为 20 min 时,生成甲酸的法拉第效率为 79.3%;与原始磷化镍(Ni₂P)催化剂相比(法拉第效率:24.2%),Cu_xNi_{2-x}P 更有利于甲酸的定向生成(图 7(a))。此外,DUAN 团队^[35]指出,甘油 C—C 键的裂解能力与催化剂表面形成的^{*}OH 含

量高度相关。ZHANG 团队^[36]报道的 Ni₃N/Co₃N 纳米导线(Ni₃N/Co₃N-NWs)催化剂具有增强^{*}OH 的生成以改善甘油脱氢动力学的能力,该催化剂实现 94.6% 的甲酸生成选择性(图 7(c))。

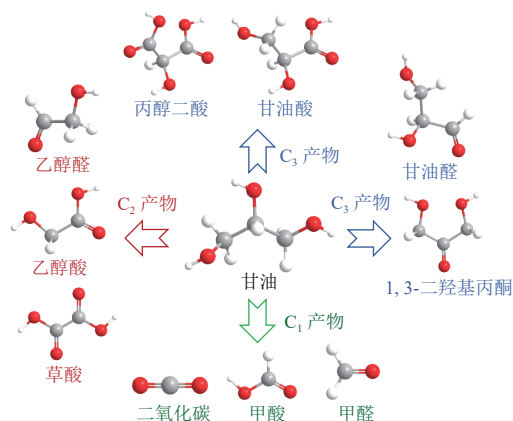
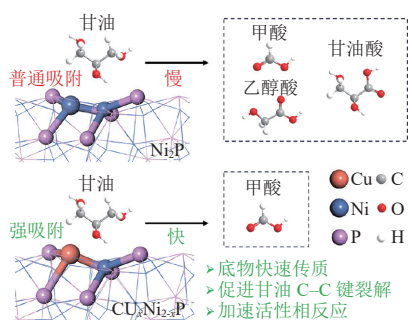
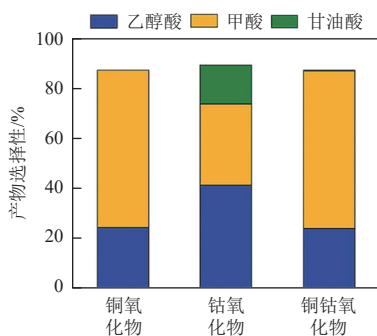


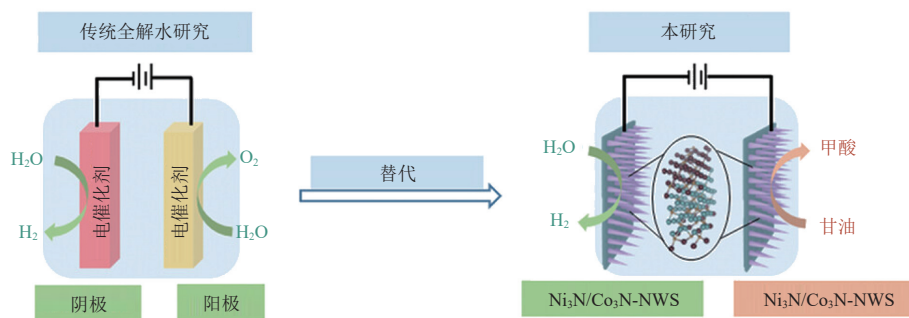
图 6 甘油通过增值转化生成的 C₁-C₃ 产物
Fig. 6 Valuable C₁-C₃ products transformed from glycerol



(a) 甘油在 Cu_xNi_{2-x}P 和 Ni₂P 催化剂表面转化生成甲酸和其他产物的示意图^[34]



(b) 钴氧化物、铜氧化物和铜钴氧化物催化剂利用甘油生成甲酸、乙醇酸和甘油酸的选择性^[37]



(c) 甘油在 Ni₃N/Co₃N-NWs 催化剂表面转化生成甲酸示意图^[36]

图 7 甘油增值转化生成 C₁-C₃ 产物的研究结果

Fig. 7 Research progress of the C₁-C₃ products transformed from glycerol

与 C₁ 产物相比,甘油增值转化生成的 C₂ 和 C₃ 产物在成熟或新兴市场更具有应用价值。然而,研究者发现利用合成电化学技术对甘油进行转化的过程中,C—C 键的裂解反应通常占主导地位,导致电化学体系非选择性地收获 C₁ 产物^[38]。

因此用于甘油增值转化生成 C₂ 和 C₃ 产物的催化剂要求具有抑制甘油 C—C 键裂解的能力。具体而言,利用甘油转化生成 C₂ 产物,催化剂需要具备仅对甘油部分 C—C 键进行裂解的能力,而用于生成 C₃ 产物的催化剂则只能对甘油的醇基团

进行氧化反应。KIM 团队^[37]通过对比铜氧化物 (Cu-oxide)、钴氧化物 (Co-oxide) 和铜钴氧化物 (CuCo-oxide) 催化剂转化甘油生成增值产物的选择性和产率,发现 Co-oxide 催化剂对 C—C 键的裂解能力弱,当电极电势为 1.31 V vs. RHE 时,该催化剂在 30 min 内将 100 mmol/L 甘油增值转化生成 C₂ 和 C₃ 产物(乙醇酸和甘油酸)的选择性为 62.9%。然而 Cu-oxide 和 CuCo-oxide 催化剂倾向生成 C₁ 和 C₂ 产物(甲酸和乙醇酸),选择性分别为约 66.0% 和 90.0%(图 7(b))。此外,CHOI 团队^[39]证明利用弱碱性介质 (pH=9~10) 和低电极电势 (1.48~1.52 V vs. RHE) 可以促进 NiOOH 催化剂将甘油大量转化为 C₃ 产物(1,3-二羟基丙酮)(图 8)。总的来说,开发具有弱 C—C 键裂解能力的催化剂以及控制反应条件都是调控甘油选择性增值转化生成 C₂ 和 C₃ 产物的可行方针。KIM 团队^[40]针对甘油增值转化生成 C₃ 产物甘油酸进行了技术经济分析,结果显示甘油通过合成电化学技术增值转化生成的甘油酸的最低销售价格(MSP)为 2 300 美元/t,而其他增值转化技术生成的甘油酸的

MSP 为 4 910 美元/t,证明了利用合成电化学技术对甘油进行增值转化的优势。此外,含甘油废水的含盐量通常高达 20%^[41],且大部分是氯化钠,高盐度可能使甘油增值转化生成的目标产物纯度下降,同时产生消毒副产物。为实现甘油高效增值转化回收价值产物,需要有效分离甘油和盐类物质。陈源等^[42]提出一种含甘油高盐废水分离处理系统,该系统耦合了废水预处理单元和蒸发提取装置,将废水 pH 调整至中性后,通过蒸发浓缩使盐类积累在沉盐池中,含甘油的蒸汽转移至甘油提浓蒸发器中,使甘油与盐类物质分离。TANG 团队^[43]报道了一种变温溶剂萃取技术,利用二异丙胺作为溶剂,成功使含 10%~80%甘油的高盐废水脱盐率 92.88%~93.86%,该技术具有实现甘油和盐类物质的有效分离的能力。总的来说,为增加高盐甘油废水中甘油增值转化生成目标产物的选择性和纯度,需要对甘油和盐类物质进行分离。

3.4 含葡萄糖废水增值转化

含葡萄糖废水主要来源于制药、糖果和乳制品

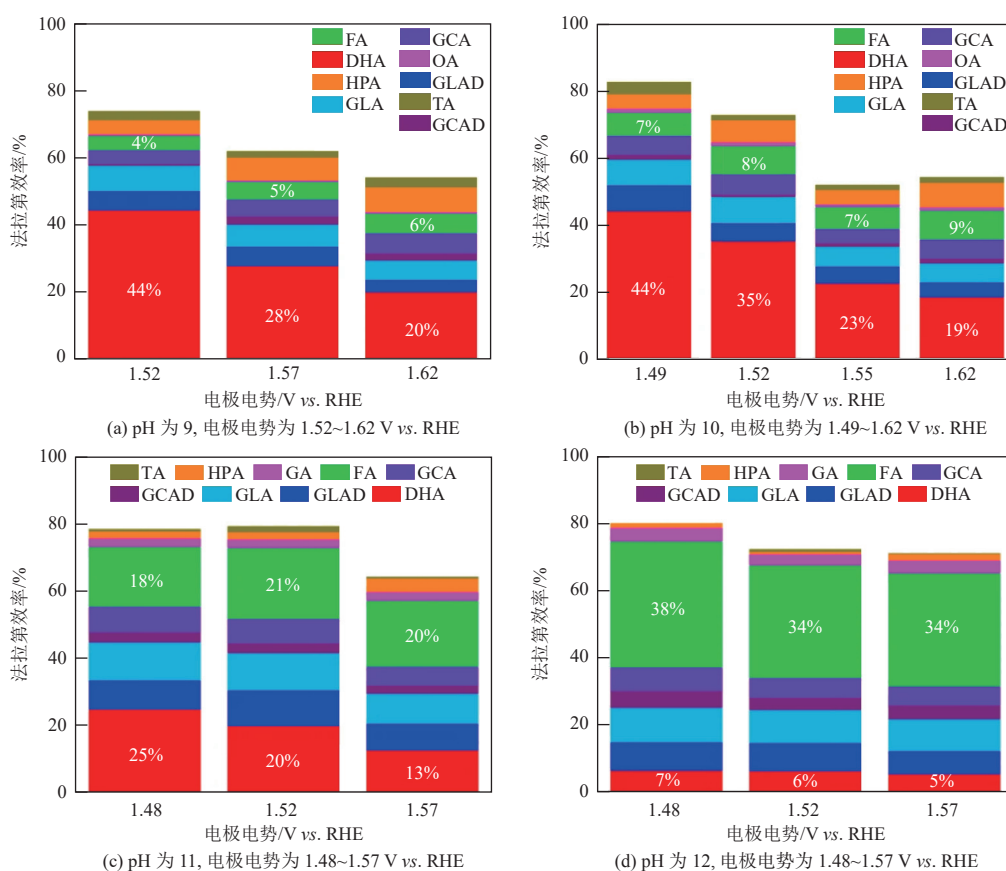


图 8 不同 pH 和电极电势对 NiOOH 催化剂转化甘油生成 C₁-C₃ 产物的法拉第效率的影响^[39]

Fig. 8 Influence of Faradaic efficiency of the glycerol transformation toward C₁-C₃ products via NiOOH catalyst under different pH values and electrode potentials

品等行业,由于含葡萄糖废水具有有机物含量高和易生物降解等特点,目前常用的处理方法是利用微生物的代谢作用对其进行处理^[44]。然而这种处理方法的温室气体(CO₂)排放量过高,不利于碳中和目标的实现。据报道,合成电化学技术可在低电压驱动的情况下将葡萄糖转化为其他增值产物,如葡萄糖酸(GNA)和葡萄糖二酸(GRA)。SHEN团队^[45]利用负载在泡沫铜上的钴氮共掺杂碳纳米片(CF@CoNC-2T)催化剂,构建了低电压下驱动葡萄糖增值转化生成GNA和GRA同步回收氢气的系统(图9(a)(b))。在葡萄糖存在的情况下,系统在电压为0.9V时电流密度高达100 mA/cm²。WANG团队^[46]利用低电压驱动Cu₂O/Cu(OH)₂电极持续进行Cu⁺/Cu²⁺氧化还原循环,将葡萄糖增值转化为GNA,法拉第效率为98.7%,该

系统的电流密度达到100 mA/cm²时仅需0.92V电压维持(图9(c))。此外,关于葡萄糖转化生成GNA和GRA机制,YU团队^[47]通过揭示葡萄糖在NiFe氧化物(NiFeO_x)催化剂表面的转化路径给出了解释。原位红外光谱等结果证明葡萄糖末端的醛基进行氧化后生成GNA,GNA发生进一步氧化生成GRA(图9(d))。KIBRIA团队^[48]对太阳能驱动葡萄糖废水增值转化生成GNA、GRA和氢气进行了敏感性分析和技术经济分析。敏感性分析结果表明,葡萄糖原料和产物分离成本对增值转化过程的经济性有重大影响。通过合成电化学技术合成的GRA的MSP仅为1420~6940美元/t,远低于市场售卖的GRA价格(24000~200000美元/t)。

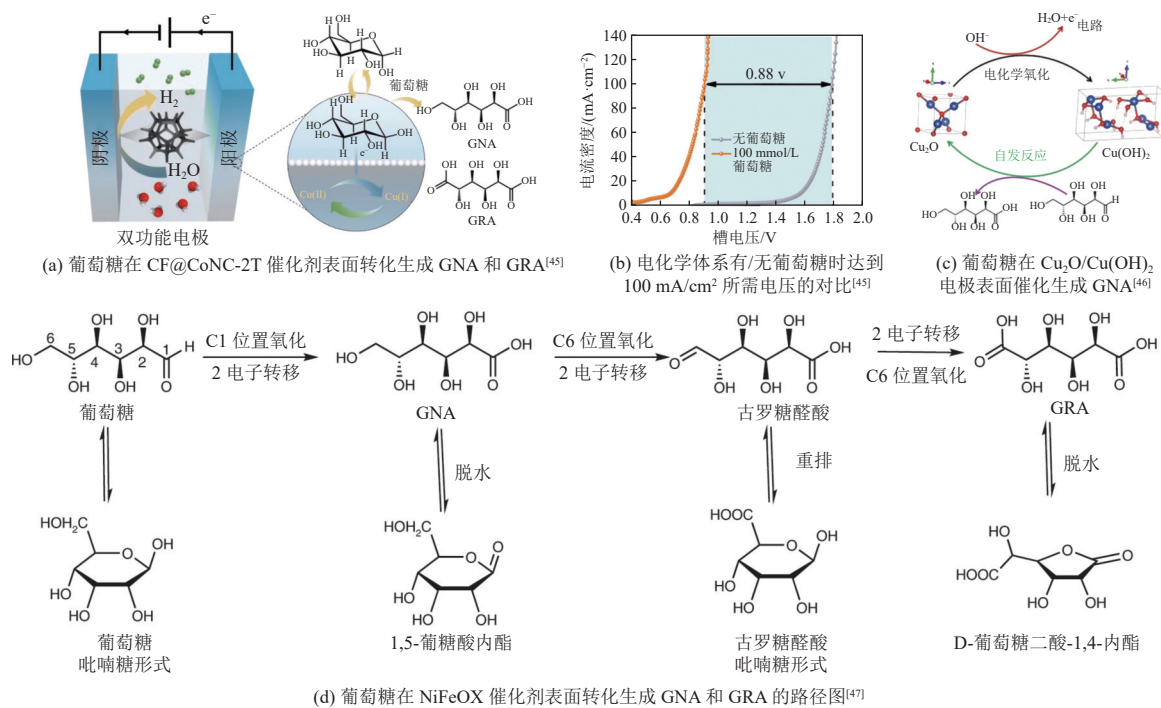


图9 葡萄糖增值转化生成GNA和GRA及转化机制

Fig. 9 Generations of GNA and GRA from glucose and the corresponding mechanisms

3.5 废水中其他污染物增值转化

除了含HMF、木质素、甘油和葡萄糖的污水,还应关注合成电化学技术对其他类型的污染物进行增值转化的可行性,尤其是水中难降解污染物,如苯酚、含氯有机物和硝基苯等。据报道,WANG团队^[49]报道负载Ru纳米粒子的Ni(OH)₂(NiRu)催化剂在中性条件、槽电压为1.0V时,在150min内实现对0.5 mmol/L苯酚高达96.5%的转化率和83.4%的对苯醌产率。以负载NiRu催化剂

的碳布(NiRu/C)为阳极,装配至流动电解槽并与萃取-蒸馏分离装置耦合(图10(a)),24h后苯酚的去除率和对苯醌的回收率达到94.1%和60.4%,法拉第效率为48.8%。理论计算结果显示,NiRu催化剂通过增强对苯酚的吸附、削弱对对苯醌的吸附以及抑制催化剂表面的OER反应实现苯酚高效氧化生成对苯醌(图10(b))。同时,还考察了NiRu催化剂对模拟含盐苯酚废水(以Cl⁻计含盐量,100 mmol/L)的增值转化性能,结果显示当

槽电压为 1.0 V、含盐废水中苯酚含量为 0.5 mmol/L 时, NiRu 催化剂在 150 min 内苯酚的转化率和 对苯醌的产率仍可达到约 90.0% 和 82.0%(无盐情况下分别为 96.5% 和 83.4%), 说明在该槽电压下 Cl⁻在阳极发生氯化学反应能力弱, 对苯酚增值转化反应影响较小。然而, 通过降低槽电压避免 Cl⁻发生氯化学反应的操作无法处理含较高浓度苯酚的废水。如 NiRu 催化剂在同一槽电压下处理含 10 mmol/L 苯酚的含盐废水时, 其在 150 min 内

苯酚的转化率和 对苯醌的产率仅为 66.7% 和 50.9%。据报道, 在催化剂表面覆盖一层硬路易斯酸^[50], 如 Cr₂O₃ 和 CeO₂, 可在催化剂活性位点附近原位形成局部碱性微环境, 该环境内富集的 OH⁻具有抑制 Cl⁻靠近催化剂表面的作用, 从而抑制催化剂表面的氯化学反应, 为在高槽电压情况下阳极催化剂高效转化含较高浓度苯酚的含盐废水提供解决方案。

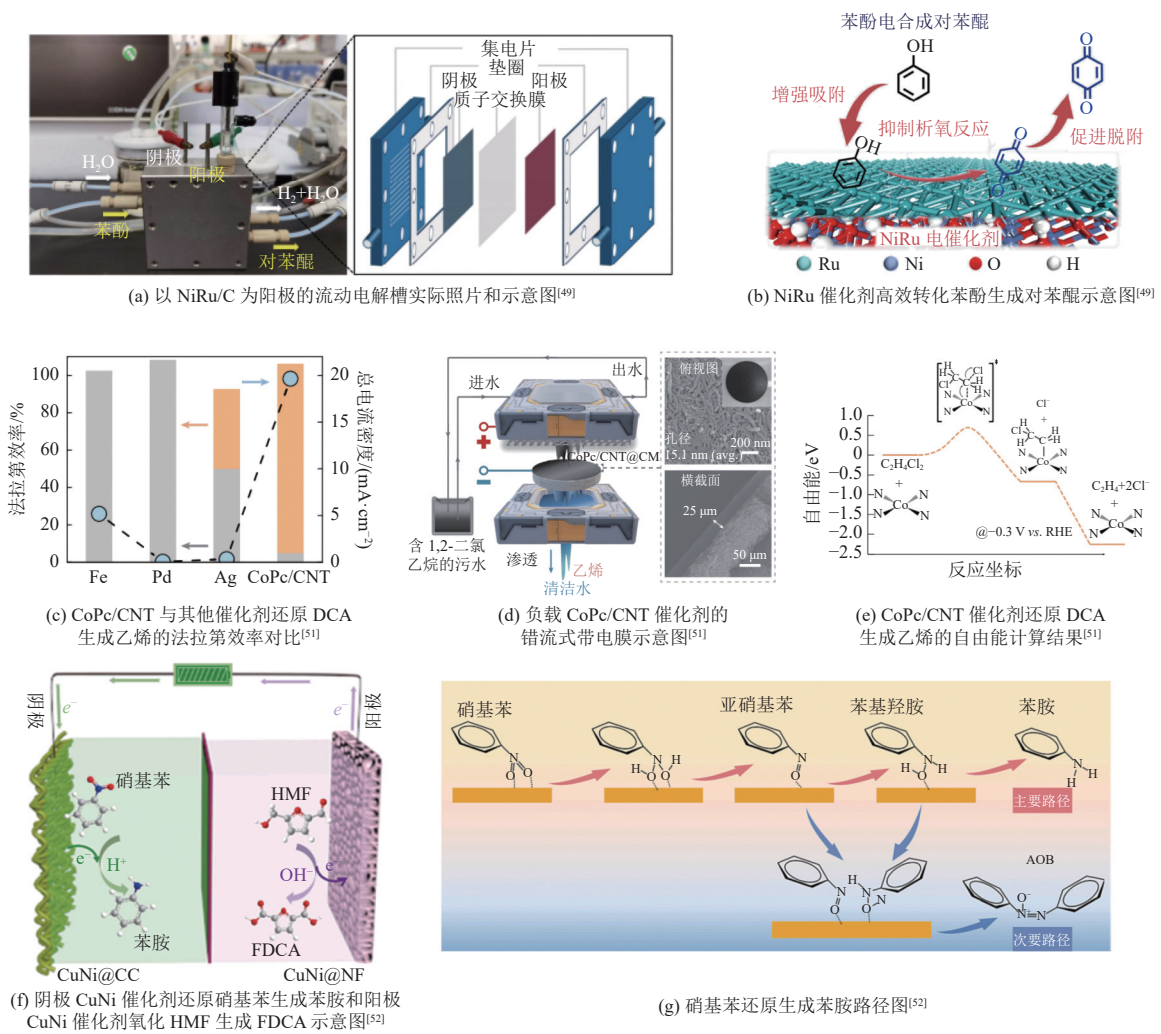


图 10 污水中难降解污染物的增值转化

Fig. 10 Valuable products from refractory contaminants conversion in wastewater

此外, 合成电化学技术还可通过阴极电还原反应增值转化污染物。ELIMELECH 团队^[51]通过开发一种由多壁碳纳米管负载的酞菁钴分子 (CoPc/CNT) 的催化剂, 在高电流密度和高能量效率下实现水中含氯有机物 1,2-二氯乙烷 (DCA) 的增值转化, 该转化反应在宽电势和反应物浓度范围内, 生成乙烯的法拉第效率约为 100%(图 10(c))。

将 CoPc/CNT 催化剂负载于错流式带电膜上, 对环境水样的 DCA 去除率大于 95%(图 10(d))。理论计算结果显示, DCA 转化为乙烯具有 2 个电子耦合脱氯步骤, 包括形成吸附态的氯乙基以及乙烯的生成(图 10(e))。

除单独利用阳极电氧化反应和阴极电还原反应转化污染物外, 合成电化学技术还可同时耦合

阴极还原反应和阳极电化学氧化反应,实现污染物的增值转化。ZHENG 团队^[52]利用 CuNi 催化剂在阴极选择性还原硝基苯生成苯胺(图 10(f)),硝基苯的转化率和苯胺的产率约 100%,同时利用 CuNi 催化剂在阳极将 HMF 转化为 FDCA。原位衰减全反射傅里叶变换红外光谱揭示了硝基苯向苯胺的转化路径,主要是硝基苯通过一系列还原反应生成亚硝基苯、苯基羟胺,最后生成苯胺(图 10(g))。对硝基苯转化为苯胺,以及 HMF 转化生成 FDCA 的投入能效与产出增值进行技术经济分析,结果显示硝基苯、苯胺、HMF 和 FDCA 的 MSP 为 1 242.8、1 913.2、1 070.0 和 3 885.0 美元/t,说明对含硝基苯和 HMF 的废水进行增值转化生成苯胺和 FDCA 具有较高经济价值。

4 结论与展望

利用合成电化学技术对水中污染物进行增值转化是达成“双碳”战略目标的可行方案之一。本文以 HMF、木质素、甘油、葡萄糖和其他代表性污染物作为对象,通过分析并总结污染物转化生成的增值产物的种类和选择性的影响因素,梳理了催化剂设计策略、体系反应条件调控和污染物化学键选择性裂解机理的关系脉络。尽管目前合成电化学技术在低碳减污回收增值产物领域已取得显著进展,但仍存在挑战有待进一步研究。

4.1 催化剂高通量设计与原位表征

近年来,许多具有新颖结构和高活性的催化剂被开发用于污染物增值转化。然而,不同于析氢反应(例如, H 的束缚自由能, ΔG_H)和析氧反应(例如, 电化学阶对称指数 ESSI)已建立成熟理论描述符,目前评价催化剂转化污染物性能仍主要依赖于实验试错法。造成这种现状的原因在于污染物转化反应类型的多样性以及目前对其基元反应机理和动力学研究的不足。为降低高活性催化剂开发成本,可结合理论计算和机器学习技术,进行高通量筛选;通过提出并验证适用于不同化学环境的污染物电子传输性能和催化剂界面结构描述符,实现对催化剂性能的普适性评估。此外,动力学同位素实验等方法可用于阐明不同化学键断裂在氧化反应限速步骤中的作用,建立污染物氧化速率与化学键解离能的关系,为高活性催化剂的开发提供数据支撑。

此外,由于不同污染物的转化反应经历步骤各异,主要包括脱氢/质子耦合电子转移、亲核氧

化导致的键裂解和形成等。为深入探究污染物的转化步骤,可通过原位表征技术探测催化剂反应过程的重构现象,以及反应物中间体的生成等,明确污染物转化生成增值产物的具体路径。

4.2 增值产物分离与纯化

合成电化学技术转化污染物生成的增值产物通常溶解于电解质中,其分离纯化过程的难度和成本是制约该技术经济效益的关键因素之一。现有萃取和蒸馏工艺,因反应体系中反应物与溶剂体积比低,导致产物浓度有限,从而造成试剂和能源消耗过大,经济性差。为解决该问题,可开发具有靶向吸附能力的电极材料,利用靶向电化学吸附技术富集增值产物,有望降低分离纯化成本。此外,探索将污染物转化为疏水性增值产物的途径,也可有效降低分离成本。

参考文献 (References):

- [1] 陈二烈. 全球淡水资源危机愈演愈烈 [J]. 生态经济, 2022, 38(10): 5-8.
CHEN Erlie. The looming crisis of freshwater resource[J]. Ecological Economy, 2022, 38(10): 5-8.
- [2] 罗雨莉, 潘艺蓉, 马嘉欣, 等. 污水再生与增值利用的碳排放研究进展 [J]. 环境工程, 2022, 40(6): 83-91+187.
LUO Yuli, PAN Yirong, MA Jiabin, et al. Research advances on carbon emission of wastewater resource recovery and valorization[J]. Environmental Engineering, 2022, 40(6): 83-91+187.
- [3] 温汉泉, 潘元, 俞汉青. 低碳水处理与资源化技术: 厌氧膜生物反应器(AnMBR)的特性、应用与新技术简介 [J]. 能源环境保护, 2024, 38(1): 1-11.
WEN Hanquan, PAN Yuan, YU Hanqing. Low-carbon water treatment and resource recovery technology: A brief overview of anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) characteristics, applications, and innovations[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(1): 1-11.
- [4] 高淳, 刘欣, 王明慧, 等. 电化学不对称合成反应的研究进展 [J]. 有机化学, 2024, 44(3): 673-727.
GAO Chun, LIU Xin, WANG Minghui, et al. Advances in asymmetric electrochemical synthesis[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2024, 44(3): 673-727.
- [5] LI Jing, DUAN Haohong. Recent progress in energy-saving hydrogen production by coupling with value-added anodic reactions[J]. Chem, 2024, 10(10): 3008-3039.
- [6] 王振华, 马聪, 方萍, 等. 有机电化学合成的研究进展 [J]. 化学学报, 2022, 80(8): 1115-1134.
WANG Zhenhua, MA Cong, FANG Ping, et al. Advances in organic electrochemical synthesis[J]. Acta Chimica Sinica, 2022, 80(8): 1115-1134.
- [7] WANG Tongzhou, CAO Xuejie, JIAO Lifang. Progress in

- hydrogen production coupled with electrochemical oxidation of small molecules[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2022, 61(51): e202213328.
- [8] NUTTING J E, RAFIEE M, STAHL S S. Tetramethylpiperidine *N*-oxyl (TEMPO), phthalimide *N*-oxyl (PINO), and related *N*-oxyl species: Electrochemical properties and their use in electrocatalytic reactions[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(9): 4834-4885.
- [9] POERWOPRAJITNO A R, GLOAG L, WATT J, et al. Faceted branched nickel nanoparticles with tunable branch length for high-activity electrocatalytic oxidation of biomass[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(36): 15487-15491.
- [10] DENG Xiaohui, XU Geyang, ZHANG Yuejiao, et al. Understanding the roles of electrogenerated Co^{3+} and Co^{4+} in selectivity-tuned 5-hydroxymethylfurfural oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(37): 20535-20542.
- [11] 夏博文, 朱斌, 刘静, 等. 电催化氧化制备 2, 5-呋喃二甲酸 [J]. *化学进展*, 2022, 34(8): 1661-1677.
- XIA Bowen, ZHU Bin, LIU Jing, et al. Synthesis of 2, 5-furandicarboxylic acid by the electrocatalytic oxidation[J]. *Progress in Chemistry*, 2022, 34(8): 1661-1677.
- [12] 庞绪良. 羟基氧化物重构及 5-羟甲基糠醛和环境污染对硝基苯酚协同转化的研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2022: 17-18.
- PANG Xuliang. Reconstruction of oxyhydroxide and synergistic transformation of 5-hydroxymethylfurfural and environmental pollutant 4-nitrophenol[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2022: 17-18.
- [13] LI Chenyang, WANG Yi, WANG Xiao, et al. Electrochemical refining of energy-saving coupled systems toward generation of high-value chemicals[J]. *Chem*, 2024, 10(9): 2666-2699.
- [14] GAO Yingjie, GE Lei, XU Haolan, et al. Electrocatalytic refinery of biomass-based 5-hydroxymethylfurfural to fine chemicals[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(17): 11204-11231.
- [15] XU Penghui, BAO Zhenyu, ZHAO Yujian, et al. Anionic regulation and heteroatom doping of Ni-based electrocatalysts to boost biomass valorization coupled with hydrogen production[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(2): 2303557.
- [16] LU Yuxuan, LIU Tianyang, DONG C L, et al. Tuning the selective adsorption site of biomass on Co_3O_4 by Ir single atoms for electrosynthesis[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(8): 2007056.
- [17] LU Yuxuan, LIU Tianyang, DONG C L, et al. Tailoring competitive adsorption sites by oxygen-vacancy on cobalt oxides to enhance the electrooxidation of biomass[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(2): 2107185.
- [18] LATSUZBAIA R, BISSELINK R, ANASTASOPOL A, et al. Continuous electrochemical oxidation of biomass derived 5-(hydroxymethyl) furfural into 2, 5-furandicarboxylic acid[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2018, 48(6): 611-626.
- [19] DAVIDSON M G, ELGIE S, PARSONS S, et al. Production of HMF, FDCA and their derived products: A review of life cycle assessment (LCA) and techno-economic analysis (TEA) studies[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(9) : 3154-3171.
- [20] 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.
- [21] WANG Tehua, TAO Li, ZHU Xiaorong, et al. Combined anodic and cathodic hydrogen production from aldehyde oxidation and hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5: 66-73.
- [22] GE D R, WANG Ye, LI Zezhou, et al. Selective electrooxidation of biomass-derived alcohols to aldehydes in a neutral medium: Promoted water dissociation over a nickel-oxide-supported ruthenium single-atom catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(19) : e202200211.
- [23] 王博, 梁越, 张宇. 一种从 5-羟甲基糠醛生产废水中分离回收果糖的方法: CN117417393A[P]. 2024-01-19.
- WANG Bo, LIANG Yue, ZHANG Yu. A method for separation and recovery of fructose from 5-hydroxymethylfurfural wastewater: CN117417393A[P]. 2024-01-19.
- [24] 范中秋, 沙克菊, 安兴业, 等. 制浆黑液木质素分离提取技术研究进展 [J]. *中国造纸学报*, 2023, 38(1): 88-98.
- FAN Zhongqiu, SHA Keju, AN Xingye, et al. Research progress of lignin separation and extraction technologies of black liquor from pulping process[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2023, 38(1): 88-98.
- [25] 许从峰, 郭芳杏, 胡春, 等. 制浆造纸废水处理技术研究进展及思考 [J]. *中国造纸*, 2024, 43(4): 177-188.
- XU Congfeng, GUO Fangxing, HU Chun, et al. Research progress and thinking of pulping and papermaking wastewater treatment technology[J]. *China Pulp & Paper*, 2024, 43(4): 177-188.
- [26] HU Rui, ZHAO Yuying, TANG Chen, et al. Electrochemical biorefinery toward chemicals synthesis and bio-oil upgrading from lignin[J]. *Engineering*, 2023, 27: 178-198.
- [27] WIJAYA Y P, SMITH K J, KIM C S, et al. Electrocatalytic hydrogenation and depolymerization pathways for lignin valorization: Toward mild synthesis of chemicals and fuels from biomass[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(21) : 7233-7264.
- [28] ZHOU Hua, LI Zhenhua, XU Simin, et al. Selectively upgrading lignin derivatives to carboxylates through electrochemical oxidative C(OH)-C bond cleavage by a Mn-doped cobalt oxyhydroxide catalyst[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(16): 9058-9064.
- [29] CUI Tingting, MA Lina, WANG Shibin, et al. Atomi-

- cally dispersed Pt-N₃C₁ sites enabling efficient and selective electrocatalytic C-C bond cleavage in lignin models under ambient conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(25): 9429-9439.
- [30] WU Xuejiao, FAN Xueting, XIE Shunji, et al. Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1: 772-780.
- [31] 郝鹏杰. 电催化甘油氧化制乳酸及产物分离研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2024: 1-2.
HAO Pengjie. Electrocatalytic oxidation of glycerol to lactic acid and separation of products[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024: 1-2.
- [32] 张林峰. 生物基甘油酸高价值转化的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2021: 5-6.
ZHANG Linfeng. Study on high value conversion of biobased glyceric acid[D]. Nanchang: Nanchang University, 2021: 5-6.
- [33] 谢浩东, 胡尊龙, 魏豪斌, 等. 甘油选择性氧化制乳酸贵金属催化剂 [J]. 化学进展, 2024, 36(7): 1088-1101.
XIE Haodong, HU Zunlong, WEI Haobin, et al. Recent advances in selective oxidation of glycerol to lactic acid over noble metal catalysts[J]. *Progress in Chemistry*, 2024, 36(7): 1088-1101.
- [34] MA Lili, MIAO Yucong, YANG Jiangrong, et al. Promoting electrocatalytic glycerol C-C bond cleavage to formate coupled with H₂ production over a Cu_xNi_{2-x}P catalyst[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(34): 2401061.
- [35] WANG Ye, ZHU Yuquan, XIE Zhiheng, et al. Efficient electrocatalytic oxidation of glycerol *via* promoted OH^{*} generation over single-atom-bismuth-doped spinel Co₃O₄[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(19): 12432-12443.
- [36] ZHU Yin, QIAN Qizhu, CHEN Yanxu, et al. Biphasic transition metal nitride electrode promotes nucleophile oxidation reaction for practicable hybrid water electrocatalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(25): 2300547.
- [37] OH L S, PARK M, PARK Y S, et al. How to change the reaction chemistry on nonprecious metal oxide nanostructure materials for electrocatalytic oxidation of biomass-derived glycerol to renewable chemicals[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(4): e2203285.
- [38] GOETZ M K, USMAN E, CHOI K S. Understanding and suppressing C-C cleavage during glycerol oxidation for C₃ chemical production[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(24): 15758-15769.
- [39] GOETZ M K, BENDER M T, CHOI K S. Predictive control of selective secondary alcohol oxidation of glycerol on NiOOH[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5848.
- [40] KIM H J, KIM Y, LEE D, et al. Coproducing value-added chemicals and hydrogen with electrocatalytic glycerol oxidation technology: Experimental and techno-economic investigations[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8): 6626-6634.
- [41] TANG Xiaodong, YAO Meijun, LI Jingjing. Boric acid-modified activated carbon for glycerol removal from high-salt wastewater[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 670: 160660.
- [42] 陈源, 戴伍国, 朱进铭, 等. 一种高盐含甘油有机废水的处理回收系统及方法: CN109851121B[P]. 2022-05-13.
CHEN Yuan, DAI Wuguo, ZHU Jinming, et al. A recycling system for glycerol in organic wastewater under high-salinity: CN109851121B[P]. 2022-05-13.
- [43] ZHANG Linyu, TANG Xiaodong, LI Jingjing, et al. Temperature swing solvent extraction for salt and glycerin separation from wastewater[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 205: 111295.
- [44] RAJESH BANU J, KAVITHA S, YUKESH KANNAH R, et al. Industrial wastewater to biohydrogen: Possibilities towards successful biorefinery route[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 298: 122378.
- [45] XIN Yu, WANG Fengliang, CHEN Liyu, et al. Superior bifunctional cobalt/nitrogen-codoped carbon nanosheet arrays on copper foam enable stable energy-saving hydrogen production accompanied with glucose upgrading[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(17): 6544-6555.
- [46] ZHANG Yiqiong, ZHOU Bo, WEI Zengxi, et al. Coupling glucose-assisted Cu(I)/Cu(II) redox with electrochemical hydrogen production[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(48): 2104791.
- [47] LIU Wujun, XU Zhuoran, ZHAO Dongting, et al. Efficient electrochemical production of glucaric acid and H₂ *via* glucose electrolysis[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 265.
- [48] KHAN M A, AL ATTAS T A, YASRI N G, et al. Techno-economic analysis of a solar-powered biomass electrolysis pathway for coproduction of hydrogen and value-added chemicals[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(11): 5568-5577.
- [49] LIU Fuqiang, CHEN Wei, WANG Tong, et al. Efficient electrosynthesis of valuable Para-benzoquinone from aqueous phenol on NiRu hybrid catalysts[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2024: e202415438.
- [50] GUO Jiabin, ZHENG Yao, HU Zhenpeng, et al. Direct seawater electrolysis by adjusting the local reaction environment of a catalyst[J]. *Nature Energy*, 2023, 8: 264-272.
- [51] CHOI C, WANG Xiaoxiong, KWON S, et al. Efficient electrocatalytic valorization of chlorinated organic water pollutant to ethylene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(2): 160-167.
- [52] ZHAO Yujuan, XU Tianhan, BAI Xinwen, et al. Selective electrochemical hydrogenation of nitrobenzene to aniline coupled with efficient 5-hydroxymethylfurfural oxidation in aqueous electrolyte using a broccoli-like CuNi catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 149054.