

КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ (обзор)

© О. В. Шерстюк, А. Н. Кузнецов, Д. В. Козлов

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: kdv@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 21 июля 2023 г.

После доработки 5 сентября 2023 г.

Принята к публикации 25 сентября 2023 г.

В последние годы ведутся активные исследования в области катализаторов процессов электроокисления водорастворимых продуктов переработки биомассы на анодах электролизеров, сопряженных с процессом получения водорода на катодах этих устройств. Продуктами переработки биомассы, перспективными для электроокисления, являются глицерин, глюкоза, фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол. В обзоре рассмотрены исследования катализаторов электроокисления глицерина, глюкозы, фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола на основе металлов различных групп. Электроокисление данных органических соединений на катализаторах на основе благородных металлов (металлов платиновой группы и золота) и их сплавов начинаются в интервале потенциалов от 0.3 до 0.7 В (о.в.э.), достигая максимума при ~1 В (о.в.э.). Основным недостатком катализаторов на основе благородных металлов является их высокая стоимость. Среди неблагородных металлов, изучаемых в качестве компонентов катализаторов данных реакций, перспективными признаны никель и кобальт. Но в присутствии катализаторов на основе этих металлов реакции электроокисления обсуждаемых органических соединений начинаются при потенциалах выше 1 В (о.в.э.). В результате электроокисления глицерина могут быть получены глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая, тартроновая, гликолевая, щавелевая, глиоксальная и мезоксальная кислоты. Ценным продуктом электроокисления глюкозы является глюконовая кислота, фурфурола — 2-фуранкарбоновая кислота, 5-гидроксиметилфурфурола — 2,5-фурандикарбоновая кислота.

Ключевые слова: электрокатализ; переработка биомассы; глицерин; глюкоза; 5-гидроксиметилфурфурол; фурфурол

DOI: 10.31857/S0044461823020019; EDN: OUTBTU

Введение

Увеличивающиеся энергетические потребности человечества* постепенно ведут к истощению за-

пасов ископаемых источников топлива. Одним из решений этой проблемы может стать переход к низкоуглеродной экономике [1], что в перспективе может привести к существенному снижению потребления ископаемых видов топлива и развитию возобновляемых источников энергии (с применением солнечного света, ветра, приливов, геотермальной теплоты), а также к более полному использованию биомассы и производимых из нее биотоплив [1–3].

* Loony B. British Petroleum Statistical Review of World Energy. 2022. P. 10. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>

Ввиду стохастического характера генерации электроэнергии при применении возобновляемых источников ее необходимо запасать с целью последующего использования или транспортировки. Перспективным способом концентрирования и сохранения энергии считается трансформация электроэнергии в энергию химической связи молекулы водорода [4, 5]. Это можно реализовать посредством электролиза воды [см., например, 6, 7]. Одновременно с выделением водорода на катодах в анодном пространстве электролизеров можно проводить электроокисление органических соединений, в том числе водорастворимых продуктов переработки биомассы [8–11], получаемых путем каталитического гидролиза–гидрогенолиза растительного сырья [12–14], что позволит синтезировать ценные химические соединения с высокой добавленной стоимостью. Следует отметить, что подобный метод переработки биомассы позволяет вести процессы при комнатной температуре и атмосферном давлении в отличие от традиционного метода термокатализа, в котором применяются высокие температуры и давления, существенно увеличивающие эксплуатационные затраты [15, 16]. Подробно применение электрохимических технологий для переработки биомассы рассмотрено в обзоре [17].

Перспективными для превращения в электролизерах продуктами переработки биомассы считаются глицерин, глюкоза, 5-гидроксиметилфурфурол и фурфурол ввиду их хорошей растворимости в водных растворах электролитов и возможности получения ценных продуктов [18–20].

Глицерин $[C_3H_5(OH)_3]$ является простейшим представителем трехатомных спиртов и образуется в больших количествах как побочный продукт при производстве биодизеля [21, 22]. Несмотря на то, что глицерин в неизменном виде широко используется в фармацевтической, косметической и пищевой отраслях промышленности, его производство заметно превышает потребление [23, 24]. Относительно низкая стоимость, простота хранения, отсутствие токсичности и высокая реакционная способность делают его перспективным исходным соединением для получения других необходимых для развития народного хозяйства химических веществ в процессах химического синтеза. Глюкоза ($C_6H_{12}O_6$) — моносахарид, из которого электрохимическим способом можно получить 5-гидроксиметилфурфурол, а также глюконовую и левулиновую кислоты, используемые в фармацевтической промышленности [8, 25, 26]. 5-Гидроксиметилфурфурол ($C_6H_6O_3$) — гетерофункциональное соединение, которое может служить исходным веществом для полу-

чения 2,5-фурандикарбоновой кислоты ($C_6H_4O_5$) [27], используемой в синтезе полимеров. Фурфурол ($C_5H_4O_2$) — альдегид, являющийся производным фурана. В процессах электрокаталитических превращений фурфурола могут быть получены различные химические соединения, в том числе фурановая кислота и фурфуриловый спирт, используемые в полимерной и фармацевтической отраслях промышленности [28–31].

Цель обзора — анализ рассмотренных в научной литературе процессов электроокисления глицерина, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфурола и фурфурола на электродных материалах различной природы и электрокаталитических свойств таких материалов.

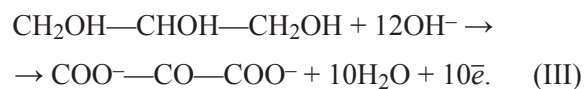
Катализаторы процесса электроокисления глицерина

Исследования реакции электроокисления глицерина были начаты в конце XX века [32] и продолжают в настоящее время [см., например, 33–38].

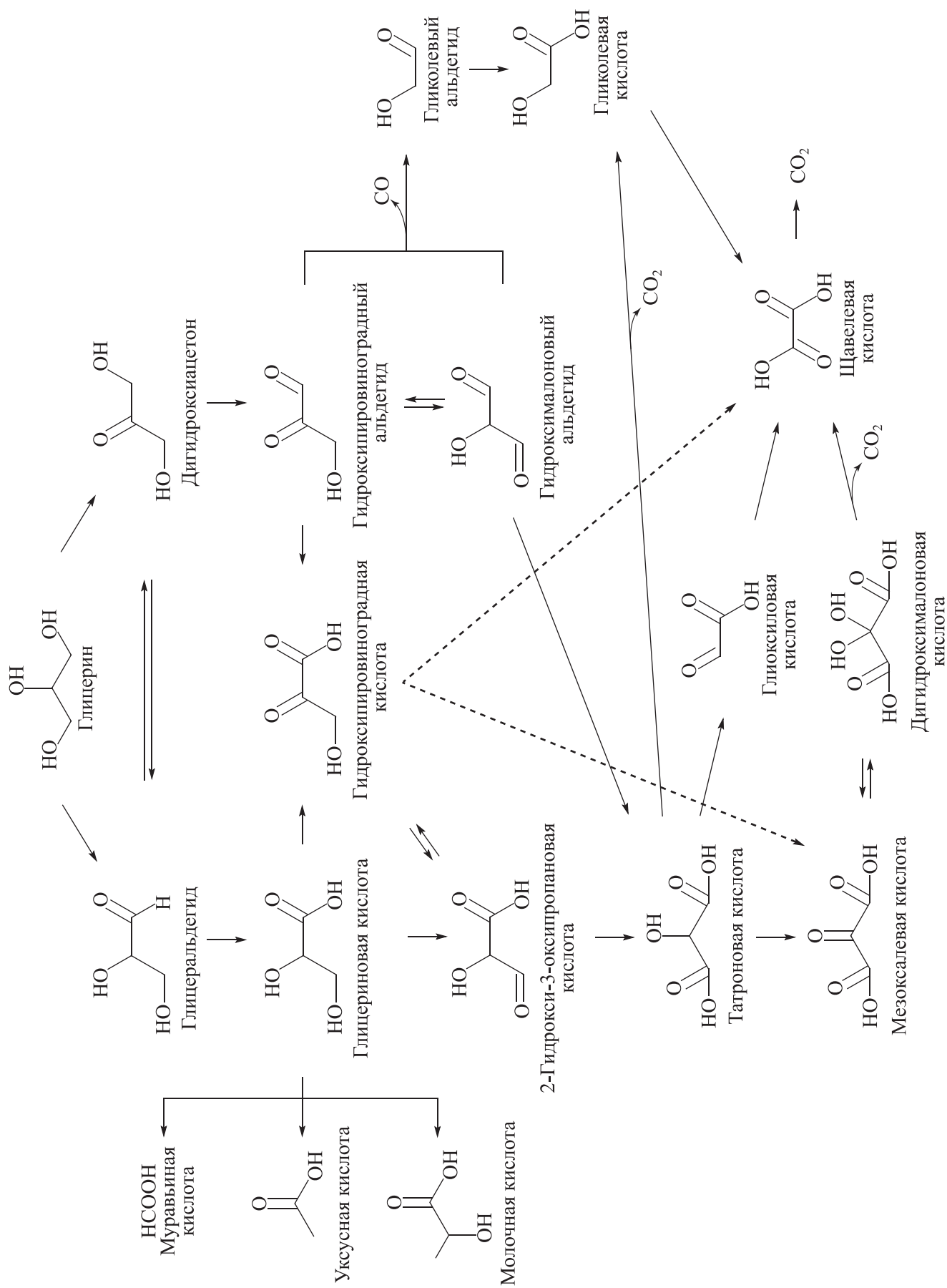
Полное электроокисление глицерина до CO_2 в кислой среде протекает по уравнению (I), в щелочной — по уравнению (II) [37, 38]:



При неполном электроокислении глицерина возможно получение различных органических соединений, например мезоксалевой кислоты [уравнение (III)] [22, 39], которую применяют при разработке противовирусных препаратов [40], а также в органическом синтезе. Помимо мезоксалевой кислоты могут быть получены глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая, тартроновая, гликолевая, щавелевая, глиоксалева кислоты и некоторые другие вещества (IV) [22].



Большое количество исследований процесса электрокаталитического окисления глицерина проведено на электродных материалах на основе благородных металлов (металлов платиновой группы и золота) и их сплавов различного состава, что связано с хорошей электропроводностью и высокой электрокаталитической активностью этих материалов в различных электрохимических процессах [см., например, 22, 41].



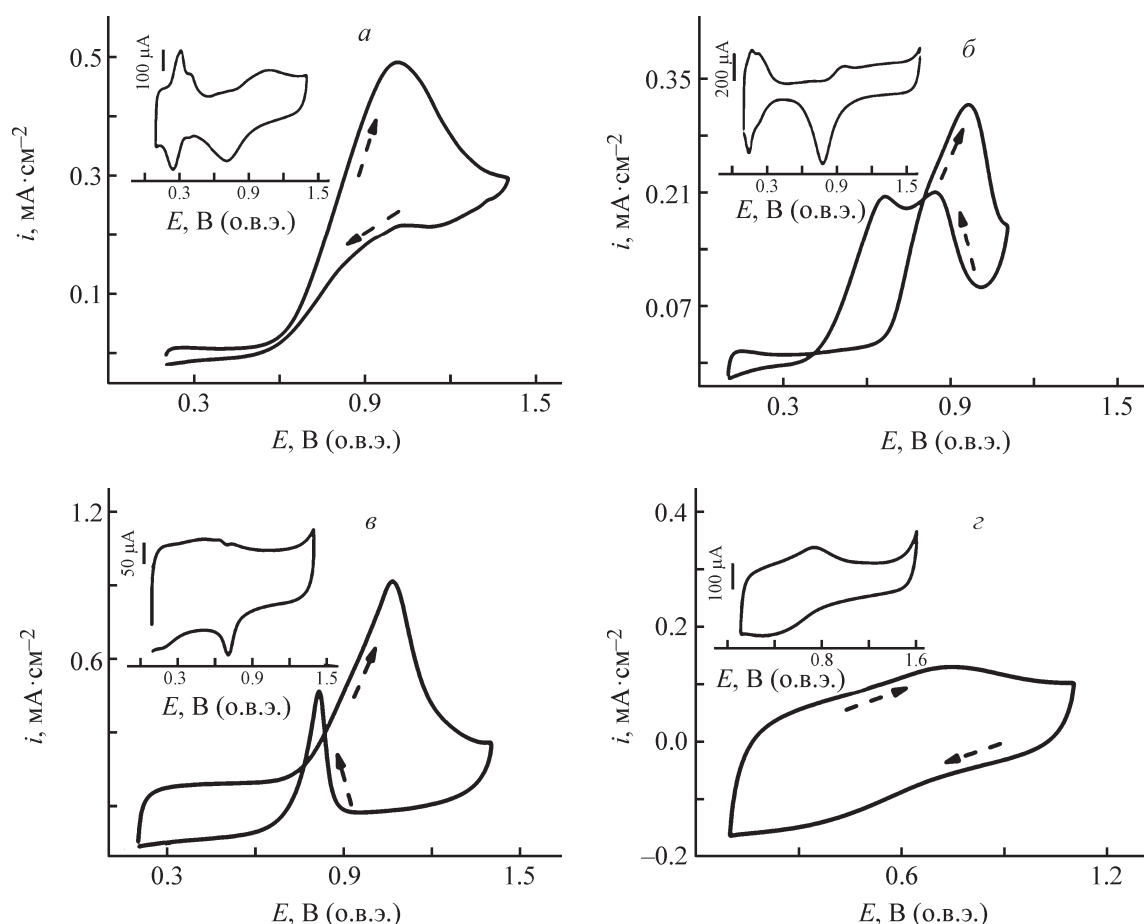


Рис. 1. Циклические вольт-амперные кривые Pt/C (а, б) и Pd/C (в, з), зарегистрированные в 0.1 М KOH + 1 М C₃H₅(OH)₃ (а, в), 0.1 М HClO₄ + 1 М C₃H₅(OH)₃ (б, з).

На вставках показаны вольтамперограммы Pt/C и Pd/C в 1.0 М KOH (а, в), 1.0 М HClO₄ (б, з) [42].*

Пик электроокисления глицерина регистрируется на анодном ходе циклической вольт-амперной кривой, полученной в щелочной среде на платинированном углероде (Pt/C) при потенциале ~1 В (о.в.э.) (рис. 1, а), тогда как на палладированном углероде (Pd/C) — при потенциале ~1.1 В (о.в.э.) (рис. 1, в), что свидетельствует о более высокой активности электрокаталитической системы на основе Pt по сравнению с таковой на основе Pd. Это наблюдение подтверждается и сравнением потенциалов начала данной реакции, также отражающих активность катализаторов. На Pt/C электроокисление глицерина начинается при потенциале ~0.6 В (о.в.э.), а на Pd/C — при ~0.7 В (о.в.э.). Следует отметить, что снижение потенциала начала реакции приводит к уменьшению энергозатрат на проведение процесса,

что в итоге способствует снижению себестоимости получения продуктов [43].

В кислой среде на Pt/C и начало реакции, и пик электроокисления глицерина наблюдаются примерно при тех же потенциалах, что и в щелочной (рис. 1, б). На циклической вольт-амперной кривой, зарегистрированной на Pd/C в кислой среде, в области потенциалов от ~0.1 до 1.1 В пик электроокисления глицерина отсутствует (рис. 1, з) [42]. Авторы [42] не приводят объяснения данного явления. Можно предположить, что электроокисление глицерина на Pd/C в кислой среде протекает при более высоких потенциалах или отсутствие пика связано с растворением частиц Pd при циклировании до высоких анодных потенциалов [44, 45].

Электроокисление глицерина на электродных материалах на основе благородных металлов начинается при потенциалах от 0.3 до 0.7 В (о.в.э.) (табл. 1). Потенциал пика на анодном ходе вольт-амперной кривой наблюдается при потенциалах ~1 В (о.в.э.) на

* Перепечатано с разрешения The Royal Society of Chemistry от 19.07.2023. Copyright © The Royal Society of Chemistry 2020.

Таблица 1
Характеристики процесса электроокисления глицерина в присутствии катализаторов на основе благородных металлов

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{\text{нач}}$, В (о.в.э.)	Потенциал анодного пика процесса электроокисления, $E_{\text{пик}}$, В (о.в.э.)	Условия проведения процесса (состав электролита, температура среды, электродный потенциал, продолжительность процесса и др.)	Обнаруженные продукты	Литературный источник
Pt	0.1 М HClO_4 + 0.255 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	0.67	~0.80	Нет данных	Нет данных	[46]
Pt	0.1 М HClO_4 + 0.4 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	Нет данных	Нет данных	0.1 М HClO_4 + 0.4 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 20°C, гальваностатический режим $i = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Глицеральдегид, муравьиная кислота	[47]
Pt/C	0.1 М HClO_4 + 0.255 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	0.58	~0.85	Нет данных	Нет данных	[46]
Pt/C	0.5 М H_2SO_4 + 2 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	~0.7	0.85	0.5 М H_2SO_4 + 0.1 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 60°C, 1.136 В, 6 ч	Глицеральдегид, глицериновая кислота	[24]
Pt/C	0.1 М КОН + 1 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	0.55	0.90	0.5 М КОН + 0.5 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 0.90 В, 2 ч	Глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая кислота, гликолевая кислота, шавелевая кислота, тартроновая кислота, глиоксиловая кислота	[42]
Pt ₉ Bi ₁ /C	0.10 М NaOH + 1.0 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	~0.3	~0.85	0.10 М NaOH + 1.0 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 20°C, ~0.4–1.1 В, 1 мВ·с ⁻¹	Глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая кислота, тартроновая кислота, мезоксалева кислота	[43]
Pd/C	0.1 М КОН + 1 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	~0.7	~1.1	0.5 М КОН + 0.5 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 0.90 В, 2 ч	Глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая кислота, шавелевая кислота	[42]
Pd/C	1 М КОН + 1 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	~0.53	~1.0	Нет данных	Нет данных	[48]
Pd/C	0.5 М КОН + 0.5 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	~0.66	~1.0	0.5 М КОН + 0.5 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, ~1.06 В, 30 мин	Глицеральдегид, дигидроксиацетон, тартроновая кислота, шавелевая кислота, мезоксалева кислота	[50]

Таблица 1 (продолжение)

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{\text{нач}}$, В (о.в.э.)	Потенциал анодного пика процесса электроокисления, $E_{\text{пик}}$, В (о.в.э.)	Условия проведения процесса (состав электролита, температура среды, электродный потенциал, продолжительность процесса и др.)	Обнаруженные продукты	Литературный источник
PtPd/C	0.1 М КОН + 0.5 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	~0.62	~1.1	Нет данных	Нет данных	[49]
P-Pd/C	0.5 М КОН + 0.5 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	~0.53	~0.93	0.5 М КОН + 0.5 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 0.8 В, 0.5 ч	Глицеральдегид, дигидрок- сиацетон, шавелевая кис- лота, мезоксалеваая кислота	[50]
Pd ₃ Pb	1.0 М КОН + 1.0 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	~0.65	~0.97	Нет данных	Нет данных	[51]
AuPd/C	1 М КОН + 1 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	~0.67	~0.97	Нет данных	Нет данных	[52]
Pd ₅ Au ₁ /C	1 М КОН + 1 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	~0.45	~1.0	Нет данных	Нет данных	[48]
Au/C	0.1 М КОН + 0.1 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	0.7	~1.4	2 М КОН + 1 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 50°C, 0.35– 0.7 В, 1 ч	Тартроновая кислота, мезок- салеваая кислота	[53]
Au/C	1 М КОН + 1 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	~0.7	~1.3	Нет данных	Нет данных	[48]

Примечание. «~» — величина получена оценкой и пересчетом из данных, приведенных в источнике.

электродах на основе Pt и Pd и на 300–400 мВ выше в случае систем на основе Au.

Разница потенциалов начала и пика электроокисления глицерина в присутствии одних и тех же по химическому составу электрокаталитических систем связана, вероятно, с их различной структурой и разными условиями проведения электрохимического процесса [48]. В качестве примера можно сравнить структурные особенности электрокатализаторов Pd/C, использованных для электроокисления глицерина в работах [48, 50]. Размер частиц палладия электрокатализатора Pd/C, используемого в работе [48], составляет 10.3 нм, а в работе [50] — 3.0 нм, в качестве углеродного носителя авторы [48] использовали углеродную сажу Вулкан XC-72, тогда как авторы [50] — углеродные нанотрубки. Кроме того, в работе [50] электроокисление глицерина исследовали в 0.5 М КОН, а в работе [48] — в 1 М КОН (табл. 1). Вероятно, эти различия в итоге привели к тому, что электроокисление глицерина в [48] начинается на ~0.1 В раньше, чем в работе [50]. Исследования, проведенные на монокристаллах Pt(111), Pt(110), Pt(100), показали, что данный процесс является зависимым от поверхностной кристаллографической структуры катализаторов [41, 46, 54]. На Pt(110) электроокисление глицерина начинается при потенциале 0.65 В (о.в.э.), на Pt(100) — при потенциале 0.75 В (о.в.э.), а на Pt(111) — при ~0.5 В (о.в.э.) [41]. Таким образом, разная кристаллографическая структура поликристаллических металлических частиц также может влиять на их электрокаталитические свойства.

Катализаторы на основе Au не проявляют электрокаталитической активности в процессе электроокис-

ления глицерина в кислой среде [55, 56]. Авторы работы [57] полагают, что поликристаллический золотой катализатор все же обладает небольшой активностью в данной реакции, если в качестве фонового электролита использовать хлорную, а не серную кислоту (рис. 2, а, б), что, по предположению авторов, связано с более прочной адсорбцией на поверхности золота SO_4^{2-} по сравнению с ClO_4^- . Активность катализаторов на основе Au выше в щелочной среде, чем в кислой, что, вероятно, также связано с адсорбцией анионов SO_4^{2-} или ClO_4^- в кислой среде, приводящей к блокировке активных центров на поверхности металла [58]. В щелочной среде активность катализаторов на основе золота предположительно связана с активацией О—Н-связи молекулы глицерина адсорбированными на поверхности металла частицами $\text{OH}_{\text{адс}}$ [58].

Основными продуктами электроокисления глицерина на электродных материалах на основе благородных металлов являются глицеральдегид, глицериновая кислота, дигидроксиацетон, в отдельных экспериментах обнаружены щавелевая, тартроновая и мезоксалеваая кислоты (табл. 1). Следует иметь в виду, что чем выше потенциал проведения процесса, тем полнее идет реакция и тем меньше выход C_3 продуктов [59].

Использование благородных металлов является одной из причин высокой стоимости синтезированных на их основе катализаторов и, как следствие, электролизеров с их использованием, что препятствует широкому применению таких устройств. Снижение себестоимости катализаторов возможно двумя способами. Первый заключается в уменьшении доли благородного металла в составе электродного

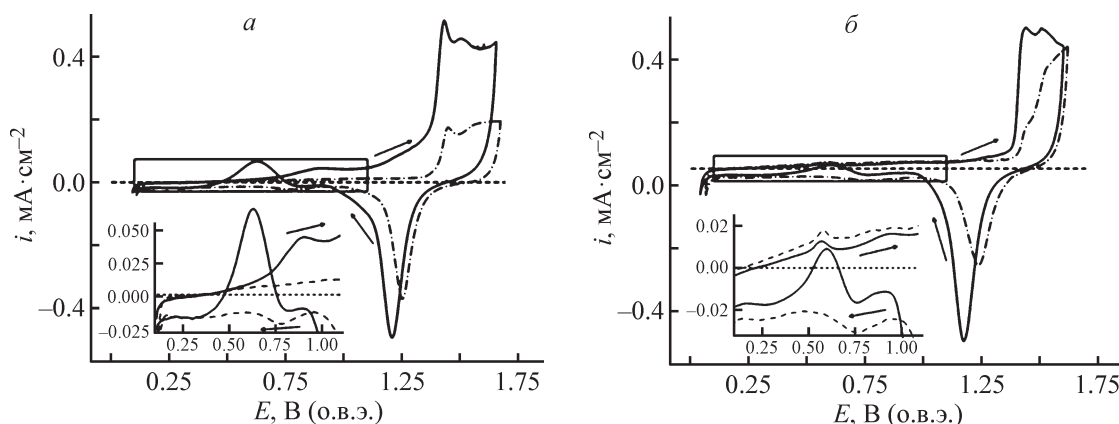


Рис. 2. Циклические вольт-амперные кривые Au, зарегистрированные в 0.1 М HClO_4 + 0.1 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (сплошная линия) и в 0.1 М HClO_4 (пунктирная линия) (а), 0.1 М H_2SO_4 + 0.1 М $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (сплошная линия) и в 0.1 М H_2SO_4 (пунктирная линия) (б) [57].*

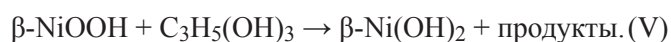
* Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 19.07.2023. Copyright © 2018, American Chemical Society.

материала за счет добавления металлов, не являющихся благородными. Введение второго компонента может продлить срок службы катализатора за счет уменьшения скорости отравления его поверхности промежуточными веществами — интермедиатами реакций. Добавляемый металл подбирают так, чтобы образующиеся в ходе реакции промежуточные вещества могли адсорбироваться на его поверхности при более низких потенциалах, чем на поверхности основного металла, тем самым облегчая окисление как самих интермедиатов, например адсорбированного СО, образование которого вероятно в процессе электроокисления органических соединений, так и других возможных адсорбированных промежуточных продуктов реакции [52].

В электроокислении глицерина заметных результатов удалось добиться путем введения висмута в состав электродного материала на основе Pt [60] или Pd [61]. Использование платино-висмутового материала Pt_9Bi_1/C позволило сдвинуть начало электроокисления глицерина, по разным данным, на 200–250 мВ [43, 62] в сторону меньших (катодных) потенциалов по отношению к началу протекания процесса на Pt/C (табл. 1). В литературе полученные результаты объясняют сильным электронным взаимодействием между Pt и Bi, а также переходом $Bi(0)/Bi(II)$ в ходе электрохимического превращения спирта [63].

Второй способ состоит в разработке каталитических электродных материалов, основой которых являются неблагородные металлы. В заметном числе работ в качестве катализаторов электроокисления глицерина исследованы системы на основе Ni [см., например, 64]. Отличительной особенностью Ni помимо существенной электрокаталитической активности и доступности является его стабильность в щелочной среде, что существенно увеличивает срок службы таких электродных материалов [65].

Электроокисление глицерина на Ni начинается при потенциале ~ 1.3 В (о.в.э.), что на ~ 0.6 В выше, чем в случае использования в качестве анода материалов на основе благородных металлов. При этих же потенциалах начинается окисление поверхности Ni с образованием β -NiOOH, и, вероятно, именно центры поверхности, покрытой β -NiOOH, или соседствующие с этими участками, играют активную роль в данной реакции [33, 38, 65]. Авторы [66] предполагают, что электроокисление глицерина происходит согласно схеме реакции (V) с образованием β -Ni(OH)₂, который затем превращается снова в β -NiOOH.



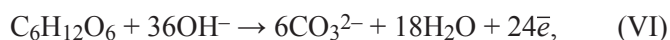
При использовании электродных материалов на основе Ni, Co и Cu электроокисление глицерина начинается при потенциалах 1.1–1.4 В (о.в.э.) (табл. 2), [67], что на 400–700 мВ выше потенциалов начала реакции на электродах на основе благородных металлов. Потенциал начала реакции на электродных материалах на основе Ni может быть понижен за счет введения других компонентов в состав катализатора, например Cu (табл. 2).

Основными продуктами электроокисления глицерина на электродных материалах на основе неблагородных металлов, как и в случае благородных металлов, являются глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая, щавелевая и тартроновая кислоты (табл. 2). При проведении процесса на катализаторах из неблагородных металлов в продуктах реакции не обнаружено мезоксалево́й кислоты, которая была найдена в составе продуктов при проведении экспериментов на электродных материалах, содержащих благородные металлы.

При добавлении висмута к никельсодержащим системам найдено, что выход C_3 продуктов электроокисления глицерина выше, чем в присутствии Ni катализатора, не содержащего висмут. Авторы полагают, что такой результат может быть связан с образованием на поверхности Ni-Bi катализатора структур Ni—Bi—OH, которые и участвуют в реакции [70].

Катализаторы процесса электроокисления глюкозы

Глюкоза, как и любое другое органическое вещество, может быть окислена до CO_2 в кислой или CO_3^{2-} в щелочной среде (VI) [77]. В то же время глюкоза является довольно устойчивым соединением, в процессе ее электрокаталитического окисления основным продуктом является глюконо́вая кислота в кислой или соответственно глюконат-ион в щелочной среде (VII) [78–81]:



Большая часть опубликованных в литературе исследований по электроокислению глюкозы проведены на электродных материалах на основе благородных металлов (табл. 3).

Электроокисление глюкозы на электродных материалах на основе благородных металлов — Pt, Pd, Au — начинается при потенциалах менее 0.80 В (о.в.э.) (табл. 3), которые более чем на 400 мВ ниже потенци-

Таблица 2

Характеристики реакции электроокисления глицерина на электродных материалах на основе Ni, Co, Cu и неметаллов

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{нач}$, В (о.в.э.)	Условия проведения реакции (состав электролита, температура среды, электродный потенциал, продолжительность процесса и др.)	Обнаруженные продукты	Литературный источник
Ni	1 М КОН + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$	1.27	1 М КОН + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$, 1.2–1.4 В	Муравьиная кислота,	[65]
Ni/C	1 М NaOH + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$	~1.4	Нет данных	Нет данных	[33]
NiO _x /C	0.1 М NaOH + 0.008 М $C_3H_5(OH)_3$	~1.37	Нет данных	Нет данных	[68]
Ni/сталь	1 М КОН + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$	1.32	Нет данных	Нет данных	[69]
Ni ₉₀ Bi ₁₀	1 М КОН + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$	~1.37	1 М КОН + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$, 1.3 В, 50°C, 6 ч	Тартроновая кислота, щавелевая кислота, глицериновая кислота, муравьиная кислота, молочная кис- лота, гликолевая кислота	[70]
NiCu/C	0.1 М NaOH + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$	~1.1	0.1 М NaOH + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$, 1.665 В, 26°C, 3 ч	Щавелевая кислота, муравьиная кис- лота, глицериновая кислота, глико- левая кислота, тартроновая кисло- та, глицеральдегид, глиоксалева кислота	[71]
Ni ₃ B	1 М КОН + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$	~1.4	2 М КОН + 0.5 М $C_3H_5(OH)_3$, 1.56 В, 24 ч	Гликолевая кислота, глицериновая кислота, щавелевая кислота, мо- лочная кислота, муравьиная кис- лота	[72]
Ni ₃ B	1 М КОН + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$	~1.35	1 М КОН + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$, 1.8 В, 2 ч	Гликолевая кислота, глицериновая кислота, щавелевая кислота, мо- лочная кислота, муравьиная кис- лота, тартроновая кислота	[38]
NiCuFe/оксид графена	0.1 М КОН + 0.005 М $C_3H_5(OH)_3$	~1.33	Нет данных	Нет данных	[73]
NiCo ₂ O ₄ /Ni	1 М NaOH + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$	~1.3	1 М NaOH + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$, 1.8 В	Гликолевая кислота, муравьиная кис- лота	[74]
CuO	0.1 М NaOH + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$	~1.25	0.1 М NaOH + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$, 1.29 В, 3 ч	Дигидроксинацетон, глицериновая кислота, муравьиная кислота, ща- велевая кислота	[59]
Co ₃ O ₄	1.0 М КОН + 0.50 М $C_3H_5(OH)_3$	~1.23	1.0 М КОН + 0.50 М $C_3H_5(OH)_3$, 1.53 В, 24 ч	Муравьиная кислота	[75]
N ₂ F ₂ /C	1.0 М КОН + 1.0 М $C_3H_5(OH)_3$	~1.52	Нет данных	Нет данных	[76]

Примечание. «~» — величина получена оценкой и пересчетом из данных, приведенных в источнике.

Таблица 3
Характеристики реакции электроокисления глюкозы на различных электродных материалах

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{\text{нач}}$, В (о.в.э.)	Потенциал анодного пика процесса электроокисления $E_{\text{пик}}$, В (о.в.э.)	Массовая активность (плотность тока анодного пика), $\text{А} \cdot \text{г}^{-1}$ металла	Литературный источник
Pt/C	0.1 М фосфатный буферный рас- твор (рН 7.4) + 1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.35	~1.1	~37.20	[82]
Pt/N-C	0.1 М фосфатный буферный рас- твор (рН 7.4) + 1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.35	~1.1	~48.36	[83]
Pd/C	0.1 М NaOH + 0.1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.4	~0.9	~3.05	[81]
Pd/C	0.1 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.67	~1.0	62	[79]
Pd/C	1.0 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	0.77	1.0	94.16	[77]
$\text{Pd}_{0.90}\text{In}_{0.10}/\text{C}$	1.0 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	0.72	1.0	161.15 $\text{А}/\text{гPd}$	[77]
$\text{Pd}_3\text{Cu-B/C}$	0.1 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.37	~1.0	105 $\text{А}/\text{гPd}$	[79]
Au/оксид графена	0.3 М КОН + 0.005 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.80	~1.20	Нет данных	[84]
Au/C	0.1 М NaOH + 0.1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.20	~0.5	~2.38	[81]
$\text{Pd}_3\text{Au}_7/\text{C}$	0.1 М NaOH + 0.1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	0.10	~0.48	Нет данных	[81]
In/C	1.0 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	0.76	0.99	149.38	[77]
NiCuO	1.0 М КОН + 0.030 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~1.2	~1.75	376.80	[78]
Cu	1 М NaOH + 0.1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~1.2	~1.55	Нет данных	[85]
Cu/C	1.0 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.73	~0.97	1768.80	[86]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{ITO}$	0.1 М КОН + 0.0075 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~1.45	~1.65	Нет данных	[87]
Органический катализа- тор индол-производ- ное/стеклоуглерод	1.0 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~1.40	~1.55	2.45	[88]

Примечание. «~» — величина получена оценкой и пересчетом из данных, приведенных в источнике.

ала выделения кислорода (1.23 В), образующегося в анодном пространстве при окислении воды. Авторы работы [81] отмечают, что выход глюконовой кислоты на электродных материалах, содержащих Pt, выше, чем на электродных материалах, содержащих Pd.

Исследований электроокисления глюкозы в присутствии катализаторов из неблагородных металлов — Ni, Cu, Co — относительно немного. Среди катализаторов на основе таких металлов выделяется медная система на углеродных нанотрубках Cu/CNT (табл. 3). На катализаторе Cu/CNT электроокисление глюкозы начинается при потенциалах, сравнимых с таковыми для катализаторов на основе благородных металлов, при этом его активность, нормированная на единицу массы металла, также является довольно высокой. Электроокисление глюкозы на электродах на основе Ni и Co протекает при высоких анодных потенциалах, что снижает привлекательность этих металлов для использования в качестве электродных материалов из-за высоких энергозатрат.

Из общего потока публикаций, посвященных каталитическим системам на основе металлов, выделяются исследования электроокисления глюкозы на стеклоуглероде, модифицированном сложными органическими соединениями, такими как бензотиофен [89], индол и его производные [88]. В то же время непонятно, как определять электрохимически активную площадь поверхности таких модифицированных электродных материалов и соответственно их удельную электрокаталитическую активность. Определение электрохимически активной площади поверхности электрокатализаторов является важным вопросом [90], поскольку электрохимическая реакция является гетерогенной, протекает на поверхности

электрода, и при расчете удельной электрокаталитической активности токи, регистрируемые в электрохимических реакциях, необходимо нормировать на эту величину. Авторы приводят электрокаталитические активности своих систем, рассчитанные путем нормирования токов на геометрическую площадь стеклоуглерода, на поверхность которого были нанесены органические соединения [88]. В этом случае вопрос о сравнении удельной электрокаталитической активности описанных электрокаталитических систем с соответствующими величинами для металлических катализаторов остается открытым.

Катализаторы процесса электроокисления 5-гидроксиметилфурфурола

Электроокисление 5-гидроксиметилфурфурола может идти по двум маршрутам (VIII). В ходе реализации маршрута 1 происходит превращение гидроксильной группы, приводящее к образованию 2,5-диформилфурана, в ходе маршрута 2 — превращение карбонильной группы, приводящее к образованию 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновой кислоты. В то же время в ходе обоих маршрутов одним из промежуточных соединений является 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, поэтому определение точного механизма процесса в присутствии того или иного катализатора является непростой задачей [27, 91–94]. Известно, что одну из ключевых ролей в активации C—H- и O—H-связей органического вещества играют адсорбированные на поверхности катализатора частицы $\text{OH}_{\text{адс}}$ [27].

Электроокисление 5-гидроксиметилфурфурола изучали на электродных материалах на основе как

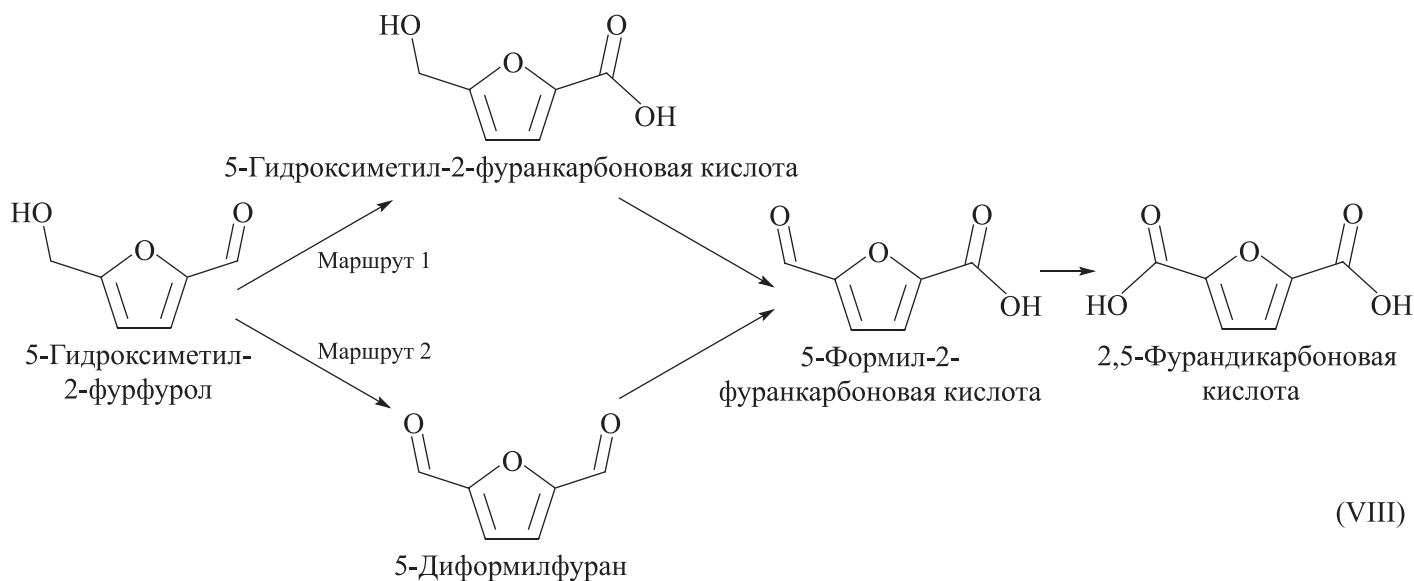


Таблица 4
Характеристики реакции электроокисления 5-гидроксииметилфурфурола на различных электродных материалах

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{\text{нач}}, \text{В (о.в.э.)}$	Обнаруженные продукты/основной продукт	Литературный источник
Pt	H ₂ SO ₄ (pH 1) + 20 мМ 5-гидрокси- метилфурфурол	1.80	2,5-Диформилфуран, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота, малеи- новая кислота/2,5-диформилфуран	[98]
Pd/C	0.1 М КОН + 20 мМ 5-гидрокси- тилфурфурол	0.55	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фуран- дикарбоновая кислота/5-формил-2-фуранкарбоно- вая кислота	[99]
Au/C	0.1 М КОН + 20 мМ 5-гидрокси- тилфурфурол	0.29	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фуран- дикарбоновая кислота/5-гидроксииметил-2-фуран- карбоновая кислота	[99]
Pd-Au/C	0.1 М КОН + 20 мМ 5-гидрокси- тилфурфурол	0.30	5-Формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фуран- дикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[99]
Co ₃ O ₄	1 М КОН + 50 мМ 5-гидрокси- тилфурфурол	1.30	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фу- рандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[100]
Co ₃ O ₄	1 М КОН + 5 мМ 5-гидроксииметил- фурфурол	~1.48	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фу- рандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[101]
Co ₃ O ₄	1 М КОН + 50 мМ 5-гидрокси- тилфурфурол	1.30	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фу- рандикарбоновая кислота	[102]
CoAl-Слонистые двой- ные гидроксиды	1 М КОН + 10 мМ 5-гидрокси- тилфурфурол	1.30	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фу- рандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[103]

Таблица 4 (продолжение)

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{нач}$, В (о.в.э.)	Обнаруженные продукты/основной продукт	Литературный источник
CuCo_2O_4	1 М КОН + 50 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.23	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[97]
$\text{Co}_8\text{Ce}_2\text{O}_x$	0.1 М КОН + 5 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	~1.1	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/5-формил-2-фуранкарбоновая кислота	[104]
$\text{NiO}-\text{Co}_3\text{O}_4$	1 М КОН + 10 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.20	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[92]
NiCoP	1 М КОН + 300 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	~1.3	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[105]
$\text{NiCo}-\text{Терефталевая}$ кислота/ Ni	0.1 М КОН + 10 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.45	2,5-Фурандикарбоновая кислота	[96]
$(\text{FeCr}-\text{CoNiCu})_3\text{O}_4$	1 М КОН + 50 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.35	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота	[106]
$\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Ni}$ пена	1 М КОН + 500 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	~1.1	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота	[107]
Ru_1 (монокатионное покрытие)– NiO	1.0 М фосфатный буферный раствор + 50 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	~1.1	2,5-Диформилфуран, 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-диформилфуран	[108]
$\text{Ni}/\text{F}-\text{SnO}$	0.1 М LiClO_4 + 5 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.50	5-Формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[109]
$\text{NiO}-\text{OH}$	1 М LiOH + 5 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.47	Формиат, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[94]

Таблица 4 (продолжение)

Катализатор (электропроводный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{\text{нач}}$, В (о.в.э.)	Обнаруженные продукты/основной продукт	Литературный источник
Ni/C	0.1 М КОН + 5 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.33	2,5-Фурандикарбоновая кислота	[110]
Ni ₃ N/C	1 М КОН + 10 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.35	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[111]
N-NiMoO ₄	1 М КОН + 10 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	~1.35	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[93]
β -Co _x Ni _{1-x} (OH) ₂	1 М КОН + 10 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.34	2,5-Фурандикарбоновая кислота	[112]
MoO ₂ -FeP	1 М КОН + 10 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.36	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[91]
MnO _x	H ₂ SO ₄ (pH 1) + 20 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	~1.35	2,5-Диформилфуран, 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота, малеиновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[98]

Примечание. «~» — величина получена оценкой и пересчетом из данных, приведенных в источнике.

благородных [см., например, 95], так и неблагородных металлов (табл. 4). Большая часть исследований, опубликованных в доступной литературе, проведена в щелочной среде, однако проводить процесс при $\text{pH} > 13$ нежелательно, так как в сильнощелочной среде возможно диспропорционирование 5-гидроксиметилфурфурола по реакции Канниццо [96, 97].

На электродах на основе Pd и Au электроокисление 5-гидроксиметилфурфурола начинается уже при 0.3 В (о.в.э.) в отличие от Pt, на которой электроокисление начинается при потенциале 1.8 В, однако при этом на Pd и Au электродах не удается окислить 5-гидроксиметилфурфурол до 2,5-фурандикарбоновой кислоты (табл. 4). Процесс останавливается на промежуточных веществах, не являющихся ценными с экономической точки зрения.

В литературе приведены результаты исследований процесса на электродах, в состав которых входят неблагородные металлы, главным образом Ni и Co. Впервые о возможности электроокисления 5-гидроксиметилфурфурола на электродных материалах на основе никеля — NiO/NiOOH — было заявлено в 1991 г. [113]. На Ni электроокисление 5-гидроксиметилфурфурола можно эффективно провести до 2,5-фурандикарбоновой кислоты (табл. 4). Найдено, что 5-гидроксиметилфурфурол начинает окисляться на Ni-содержащих системах при довольно высоких анодных потенциалах $[\geq 1.30 \text{ В (о.в.э.)}]$. Моноатомное нанесение рутения на NiO ($\text{Ru}_1\text{-NiO}$) позволило снизить потенциал начала электрохимической реакции [1.1 В (о.в.э.)] по сравнению с процессом, протекающим на немодифицированном NiO [1.6 В (о.в.э.)] [108].

Однако получить в результате этого процесса желаемую 2,5-фурандикарбоновую кислоту не удалось — продуктом электроокисления 5-гидроксиметилфурфурола на $\text{Ru}_1\text{-NiO}$ является 2,5-диформилфуран.

В опубликованной доступной литературе нет ясного описания механизма электроокисления 5-гидроксиметилфурфурола на никельсодержащих электродных материалах. Полагают, что поскольку процесс происходит при высоких анодных потенциалах, активными центрами являются центры поверхности, покрытой аморфным NiOOH [94, 105, 114].

На кобальтсодержащих электродных материалах электроокисление 5-гидроксиметилфурфурола начинается при меньших потенциалах $[\sim 1.1 \text{ В (о.в.э.)}]$ по сравнению с никельсодержащими системами, однако скорость процесса значительно снижается [27].

Катализаторы процесса электроокисления фурфурола

Работ, посвященных исследованию электроокисления фурфурола, недостаточно. Имеющиеся в литературе публикации представляют противоречивую картину данного процесса. Согласно результатам исследования [115] электроокисление фурфурола на платине начинается при потенциале 0.80 В (о.в.э.), около 1.2 В (о.в.э.) на анодной ветви кривой ЦВА наблюдается широкий пик (рис. 3 [115]). В работе [116] представлены данные вольтамперометрического исследования, из которых следует, что фурфурол на платине начинает окисляться уже при 0.6 В (о.в.э.) (рис. 4).

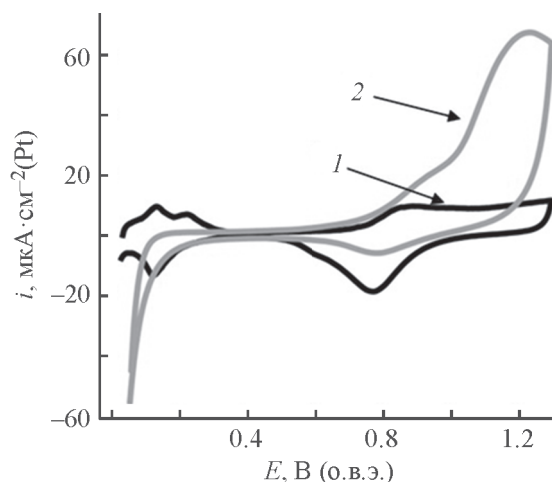


Рис. 3. Циклическая вольтамперная кривая, зарегистрированная на электрокатализаторе Pt/C в 0.25 М HClO_4 в отсутствие (1) и в присутствии 100 мМ фурфурола (2) [115].*

* Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 19.07.2023. Copyright © 2019, American Chemical Society.

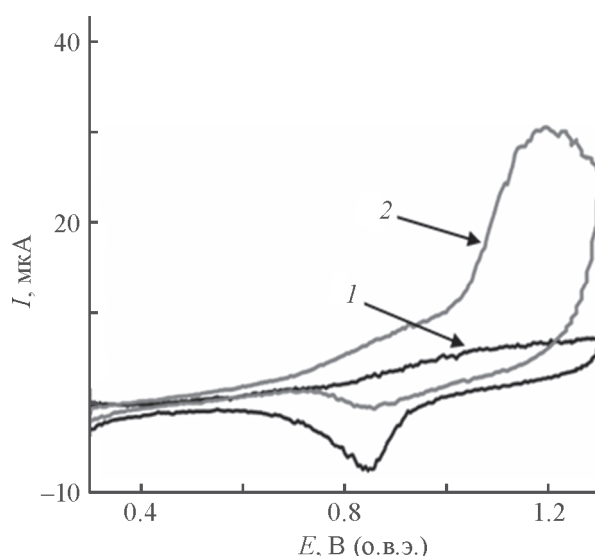


Рис. 4. Циклическая вольт-амперная кривая, зарегистрированная на Pt электрокатализаторе в 0.25 М HClO_4 в отсутствие (1) и в присутствии 100 мМ фурфурола (2) [116].*

Потенциал начала электроокисления фурфурола на электродных материалах, содержащих Pt, заметно ниже, чем соответствующий потенциал на электродных материалах на основе неблагородных металлов. Электроокисление фурфурола на электродном материале на основе металлического Ni начинается около 1.55 В (о.в.э.) в карбонатном буферном растворе с pH 9.4 [117]. Добавление к никелю других компонентов, а именно кобальта и марганца [118], серы [119], позволило снизить потенциал начала электроокисления фурфурола до 1.35 В (о.в.э.). В присутствии Co_3O_4 электроокисление фурфурола начинается при потенциале 1.4 В (о.в.э.), тогда как нанесение на Co_3O_4 частиц платины приводит к снижению начала реакции на 100 мВ [120].

Согласно большинству доступных в литературе исследований, основным продуктом электрокаталитического окисления фурфурола является 2-фуранкарбоновая (пироглизиновая) кислота, обнаруженная при проведении реакции в средах с различным pH на различных электродных материалах, например: Pt/C в кислой среде [115, 121], Au/C в кислой среде [122], Ru/оксид графена в щелочной среде [123, 124], Ni в слабощелочной среде [117], NiCoMn/Ni в щелочной среде [118], дисперсная медь, нанесенная на медную фольгу, Cu/Cu, в щелочной среде [125]. Согласно данным работы [116], основным продук-

том электроокисления фурфурола в кислой среде в присутствии Pt является 5-гидроксифуранон. Кроме 2-фуранкарбоновой кислоты в продуктах электроокисления фурфурола обнаружены 5-гидрокси-2-фуранкарбоновая кислота, малеиновая кислота, 2,3-дигидрофуран, 5-гидрокси-2,5-дигидрофуран-2-он [см., например, 115].

При исследовании в качестве катализатора реакции электроокисления фурфурола нитрида углерода, допированного селеном, $\text{C}_{3.0}\text{N}-\text{Se}_{0.03}$, в слабощелочной среде было обнаружено, что основным продуктом является малеиновая кислота ($\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$) [126].

Из данных, приведенных в литературе, сделать вывод о механизме протекающего процесса затруднительно. Авторы [127] предполагают, что электроокисление фурфурола происходит посредством его взаимодействия с адсорбированными на поверхности металла частицами OH. Напротив, авторы исследования [117] считают, что на Au электроокисление фурфурола происходит без участия прочно адсорбированных $\text{OH}_{\text{адс}}$, и высказывают предположение о том, что частицы $\text{OH}_{\text{адс}}$ ингибируют данную реакцию.

Заключение

Сопряжение реакций электроокисления водорастворимых продуктов переработки биомассы, проводимых на анодах электролизеров, с катодным выделением водорода позволяет одновременно с получением стратегически важного для энергетики водорода по-

* Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 19.07.2023. Copyright © 2022, American Chemical Society.

лучать ценные для промышленности химические соединения. Водорастворимыми продуктами переработки биомассы, электроокисление которых активно изучается для использования в электролизерах, являются глицерин, глюкоза, 5-гидроксиметилфурфурол и фурфурол. В результате электроокисления глицерина могут быть получены глицеральдегид, ди-гидроксиацетон, глицериновая, тартроновая, гликолевая, щавелевая, глиоксалева и мезоксалева кислоты. Ценным продуктом электроокисления глюкозы является глюконовая кислота, фурфурола — 2-фуранкарбоновая кислота, 5-гидроксиметилфурфурола — 2,5-фурандикарбоновая кислота.

Наиболее высокой активностью в реакциях электроокисления глицерина, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфурола и фурфурола и в кислой, и в щелочной средах обладают системы на основе благородных металлов — платины, палладия, рутения, золота и их сплавов. Катализаторы на основе благородных металлов кроме высокой активности характеризуются хорошей стабильностью и коррозионной стойкостью. Основным недостатком электрокаталитических систем на основе благородных металлов является их высокая стоимость, поэтому ведутся исследования по разработке электродных материалов с использованием неблагородных металлов. Использование неблагородных металлов в синтезе катализаторов электроокисления глицерина, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфурола и фурфурола позволяет или уменьшить количество благородного металла, или полностью исключить его применение. Среди неблагородных металлов, изучаемых в качестве компонентов электрокаталитических систем, выделяют никель и кобальт. В то же время, несмотря на доступность этих металлов и их низкую стоимость по сравнению с благородными металлами, активности катализаторов на их основе в данных реакциях значительно ниже соответствующих величин для систем на основе благородных металлов.

Дальнейшие исследования в этой области электрокатализа следует направить на повышение электрокаталитической активности электродных материалов, улучшение селективности процессов электроокисления глицерина, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфурола и фурфурола, а также на изучение механизмов данных реакций.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в

рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шерстюк Ольга Викторовна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-9899-1029>

Кузнецов Алексей Николаевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7888-0074>

Козлов Денис Владимирович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4107-8694>

Список литературы

- [1] *Иванова Н. А., Ахпаш А. А., Дворянчикова А. А.* Переход к низкоуглеродной экономике: особенности и дальнейшее развитие // Экономика. 2022. Вып. 1. С. 31–37.
https://doi.org/10.52375/20728689_2022_1_31
- [2] *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 // Green Chem. 2010. V. 12. P. 539–554.
<https://doi.org/10.1039/B922014C>
- [3] *Марченко Г. Н., Алтынбаева Э. Р.* Перспективы использования новых видов топлива и развития возобновляемых источников энергии // Энергетическая политика. 2010. С. 6–13.
<https://www.elibrary.ru/nxxccb>
- [4] *Staffell I., Scamman D., Abad A. V., Balcombe P., Dodds P. E., Ekins P., Shahd N., Ward K. R.* The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 463–491.
<https://doi.org/10.1039/C8EE01157E>
- [5] *Филиппов С., Голодницкий А., Кашин А.* Топливные элементы и водородная энергетика // Энергетическая политика. 2020. № 11 (153). С. 28–39.
https://doi.org/10.46920/2409-5516_2020_11153_28
- [6] *Perivoliotis D. K., J. Ekspong, Zhao X., Hu G., Wågberg T., Gracia-Espino E.* Recent progress on defect-rich electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions // Nano Today. 2023. V. 50. 101883.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2023.101883>
- [7] *Song A., Song S., Duanmu M., Tian H., Liu H., Qin X., Shao G., Wang G.* Recent progress of non-noble metallic heterostructures for the electrocatalytic hydrogen evolution // Small Sci. 2023. ID 2300036.
<https://doi.org/10.1002/smssc.202300036>

- [8] Lai Z. I., Lee L. Q., Li H. Electroreforming of biomass for value-added products // *Micromachines*. 2021. V. 12. ID 1405. <https://doi.org/10.3390/mi12111405>
- [9] Garlyyev B., Xue S., Fichtner J., Bandarenka A. S., Andronesco C. Prospects of value-added chemicals and hydrogen via electrolysis // *ChemSusChem*. 2020. V. 13. P. 2513–2521. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000339>
- [10] Yang M., Yuan Z., Peng R., Wang S., Zou Y. Recent progress on electrocatalytic valorization of biomass-derived organics // *Energy Environ. Mater.* 2022. V. 5. P. 1117–1138. <https://doi.org/10.1002/eem2.12295>
- [11] Li R., Xiang K., Peng Z., Zou Y., Wang S. Recent advances on electrolysis for simultaneous generation of valuable chemicals at both anode and cathode // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. N 46. ID 2102292. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102292>
- [12] Gromov N. V., Taran O. P., Semeykina V. S., Danilova I. G., Pestunov A. V., Parkhomchuk E. V., Parmon V. N. Solid Acidic NbO_x/ZrO₂ catalysts for transformation of cellulose to glucose and 5-hydroxymethylfurfural in pure hot water // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. N 6. P. 1485–1495. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2056-y>
- [13] Aymonier C., Gromov N. V., Taran O. P., Parmon V. N. Hydrolysis-dehydration of cellulose to glucose and 5-hydroxymethylfurfural over sibunit solid acid carbon catalysts under semi-flow conditions // *Wood Sci. Technol.* 2021. V. 55. P. 607–624. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01271-z>
- [14] Громов Н. В., Таран О. П., Сорокина К. Н., Мищенко Т. И., Утанди Ш., Пармон В. Н. Новые методы одностадийной переработки полисахаридных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (целлюлозы и гемицеллюлозы) в ценные продукты. Часть 1. Методы активации биомассы // *Катализ в пром-сти*. 2016. Т. 16. № 1. С. 74–83. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-1-74-83>
- [15] Sherbo R. S., Kurimoto A., Brown C. M., Berlinguette C. P. Efficient electrocatalytic hydrogenation with a palladium membrane reactor // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. N 19. P. 7815–7821. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01442>
- [16] Garedew M., Young-Farhat D., Jackson J. E., Saffron C. M. Electrocatalytic upgrading of phenolic compounds observed after lignin pyrolysis // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 9. P. 8375–8386. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00019>
- [17] Liu W., Liu C., Gogoi P., Deng Y. Overview of biomass conversion to electricity and hydrogen and recent developments in low-temperature electrochemical approaches // *Engineering*. 2020. V. 6 P. 1351–1363. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.02.021>
- [18] Kwon Y., Schouten K. J. P., van der Waal J. C., de Jong E., Koper M. T. M. Electrocatalytic conversion of furanic compounds // *ACS Catal.* 2016. V. 6. N 10. P. 6704–6717. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01861>
- [19] Du L., Shao Y., Sun J., Yin G., Du C., Wang Y. Electrocatalytic valorisation of biomass derived chemicals // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 3216–3232. <https://doi.org/10.1039/C8CY00533H>
- [20] Carneiro J., Nikolla E. Electrochemical conversion of biomass-based oxygenated compounds // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2019. V. 10. P. 85–104. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060718-030148>
- [21] Houache M. S. E., Hughes K., Baranova E. A. Study on catalyst selection for electrochemical valorization of glycerol // *Sustain. Energy Fuels*. 2019. V. 3. P. 1892–1915. <https://doi.org/10.1039/C9SE00108E>
- [22] Othman P. N. A. M., Karim N. A., Kamarudin S. K. Research and innovation in the electrocatalyst development toward glycerol oxidation reaction // *Int. J. Energy Res.* 2021. V. 45. N 9. P. 12693–12727. <https://doi.org/10.1002/er.6712>
- [23] Ciriminna R., Pina C. D., Rossi M., Pagliaro M. Understanding the glycerol market // *Euro J. Lipid Sci. Technol.* 2014. V. 116. N 10. P. 1432–1439. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400229>
- [24] Lee D., Kim Y., Kwon Y., Lee J., Kim T. W., Noh Y., Kim W. B., Seo M. H., Kim K., Kim H. J. Boosting the electrocatalytic glycerol oxidation performance with highly dispersed Pt nanoclusters loaded on 3D graphene-like microporous carbon // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2019. V. 245. P. 555–568. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.022>
- [25] Brouzgou A., Tsiakaras P. Electrocatalysts for glucose electrooxidation reaction: A Review // *Top Catal.* 2015. V. 58. P. 1311–1327. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0499-1>
- [26] Canete-Rodríguez A. M., Santos-Duenas I. M., Jiménez-Hornero J. E., Ehrenreich A., Liebl W., García-García I. Gluconic acid: Properties, production methods and applications — An excellent opportunity for agro-industrial by-products and waste biovalorization // *Process Biochem.* 2016. V. 51. N 12. P. 1891–1903. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.08.028>
- [27] Yang Y., Mu T. Electrochemical oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF): Pathway, mechanism, catalysts and coupling reactions // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 4228–4254. <https://doi.org/10.1039/D1GC00914A>
- [28] Li X., Jia P., Wang T. Furfural: A Promising platform compound for sustainable production of C4 and C5 chemicals // *ACS Catal.* 2016. V. 6. N 11. P. 7621–7640. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01838>
- [29] Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sardaba I., Lopez Granados M. Furfural: A Renewable and versatile platform molecule for the synthesis of

- chemicals and fuels // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 1144–1189.
<https://doi.org/10.1039/C5EE02666K>
- [30] Cao Y., Knijff J., Delparish A., d'Angelo M. F. N., Noël T. A Divergent paired electrochemical process for the conversion of furfural using a divided-cell flow microreactor // *ChemSusChem*. 2021. V. 14. N 2. P. 590–594. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002833>
- [31] Li K., Sun Y. Electrocatalytic upgrading of biomass-derived intermediate compounds to value-added products // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. N 69. P. 18258–18270. <https://doi.org/10.1002/chem.201803319>
- [32] Gonçalves R. S., Triaca W. E., Rabockai T. The Potentiodynamic electrooxidation of glycerol on platinized platinum electrodes // *Analyt. Lett.* 1985. V. 18. N 8. P. 957–973.
<https://doi.org/10.1080/00032718508066191>
- [33] Nacef M., Chelaghmia M. L., Khelifi O., Pontie M., Djelaibia M., Guerfa R., Bertagna V., Vautrin-UI C., Fares A., Affoune A. M. Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electrooxidation in alkaline media // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. N 75. P. 37670–37678.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.104>
- [34] Цивадзе А. Ю., Тарасевич М. Р., Андреев В. Н., Богдановская В. А. Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. I. № 6. С. 109–114. <https://www.elibrary.ru/hzyywh>
- [35] Давыдова Е. С., Модестов А. Д., Новиков В. Т., Тарасевич М. Р. Исследование анодных неплатиновых катализаторов в реакциях электрохимического окисления спиртов в щелочной среде // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2010. Т. XXIV. № 9. С. 21–25. <https://www.elibrary.ru/rccdeb>
- [36] Цивадзе А. Ю., Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Эренбург М. Р. Неплатиновые наноразмерные электрокатализаторы окисления глицерина // *ДАН*. 2008. Т. 419. № 2. С. 210–213.
<https://www.elibrary.ru/ijjxfz>
[Tsivadze A. Yu., Tarasevich M. R., Bogdanovskaya V. A., Ehrenburg M. R. Platinum-free nanosize electrocatalysts for glycerol oxidation // *Doklady Chemistry*. 2008. V. 419. P. 54–56.
<https://doi.org/10.1134/S0012500808030038>]
- [37] Simoes M., Baranton S., Coutanceau C. Electrochemical valorisation of glycerol // *Chem. Sus. Chem*. 2012. V. 5. N 11. P. 2106–2124.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201200335>
- [38] Cychy S., Lechler S., Huang Z., Braun M., Brix A. C., Blümmler P., Andronesco C., Schmid F., Schuhmann W., Muhler M. Optimizing the nickel boride layer thickness in a spectroelectrochemical ATR-FTIR thin-film flow cell applied in glycerol oxidation // *Chin. J. Catal.* 2021. V. 42. N 12. P. 2206–2215.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63766-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63766-4)
- [39] Ahmad M. S., Rahim M. H. A., Alqahtani T. M., Witoon T., Lim J. W., Cheng C. K. A Review on advances in green treatment of glycerol waste with a focus on electro-oxidation pathway // *Chemosphere*. 2021. V. 276. ID 130128.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130128>
- [40] Ciriminna R., Pagliaro M. One-pot homogeneous and heterogeneous oxidation of glycerol to ketomalononic acid mediated by TEMPO // *Adv. Synth. Catal.* 2003. V. 345. P. 383–388.
<https://doi.org/10.1002/adsc.200390043>
- [41] Li T., Harrington D. A. An Overview of glycerol electrooxidation mechanisms on Pt, Pd and Au // *ChemSusChem*. 2021. V. 14. N 6. P. 1472–1495.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202002669>
- [42] Zhou Y., Shen Y., Luo X., Liu G., Cao Y. Boosting activity and selectivity of glycerol oxidation over platinum-palladium-silver electrocatalysts via surface engineering // *Nanoscale Adv.* 2020. V. 2. P. 3423–3430. <https://doi.org/10.1039/D0NA00252F>
- [43] González-Cobos J., Baranton S., Coutanceau C. A Systematic in situ infrared study of the electrooxidation of C3 alcohols on carbon-supported Pt and Pt-Bi catalysts // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. N 13. P. 7155–7164.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00295>
- [44] Smiljanic M., Bele M., Moriau L., Ruiz-Zepeda F., Sala M., Hodnik N. Electrochemical stability and degradation of commercial Pd/C catalyst in acidic media // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. P. 27534–27542.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08496>
- [45] Ruvinsky P. S., Pronkin S. N., Zaikovskii V. I., Bernhardt P., Savinova E. R. On the enhanced electrocatalytic activity of Pd overlayers on carbon-supported gold particles in hydrogen electrooxidation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10. P. 6665–6676. <https://doi.org/10.1039/b803703e>
- [46] Caneppele G. L., Martins C. A. Revisiting glycerol electrooxidation by applying derivative voltammetry: From well-ordered bulk Pt to bimetallic nanoparticles // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 865. ID 114139.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114139>
- [47] Корниенко Г. В., Чаенко Н. В., Корниенко В. Л. Непрямое электрокаталитическое окисление глицерина на платиновом электроде в кислом электролите с участием активных форм кислорода // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 12. С. 1254–1257. <https://doi.org/10.7868/S0424857015110067>
[Kornienko G. V., Chaenko N. V., Kornienko V. L. Indirect electrocatalytic oxidation of glycerin on platinum electrode in acidic electrolyte involving active oxygen forms // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. P. 1115–1118.
<https://doi.org/10.1134/S1023193515110063>].

- [48] *Velazquez-Hernandez I., Zamudio E., Rodriguez-Valadez F. J., Garcia-Gomez N. A., Alvarez-Contreras L., Guerra-Balcazar M., Arjona N.* Electrochemical valorization of crude glycerol in alkaline medium for energy conversion using Pd, Au and PdAu nanomaterials // *Fuel*. 2020. V. 262. ID 116556. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116556>
- [49] *Zhao J., Jing W., Tan T., Liu X., Kang Y., Wang W.* Etching high-Fe-content PtPdFe nanoparticles as efficient catalysts towards glycerol electrooxidation // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 4604–4612. <https://doi.org/10.1039/C9NJ06259A>
- [50] *Ahmad M. S., Singh S., Cheng C. K., Ong H. R., Abdullah H., Khan M. R., Wongsakulphasatch S.* Glycerol electrooxidation to dihydroxyacetone on phosphorous-doped Pd/CNT nanoparticles in alkaline medium // *Catal. Commun.* 2020. V. 139. ID 105964. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105964>
- [51] *Duan Y., Liu Z., Zhao B., Liu J.* Raspberry-like Pd₃Pb alloy nanoparticles: Superior electrocatalytic activity for ethylene glycol and glycerol oxidation // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 15769–15774. <https://doi.org/10.1039/D0RA00564A>
- [52] *Duan Y., Liu Z., Zhao B., Liu J.* Bowl-like carbon supported AuPd and phosphotungstic acid composite for electrooxidation of ethylene glycol and glycerol // *Inorg. Chem. Commun.* 2020. V. 117. ID 107976. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107976>
- [53] *Zhang Z., Xin L., Qi J., Chadderton D. J., Sun K., Warsko K. M., Li W.* Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2014. V. 147. P. 871–878. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.018>
- [54] *Fernández P. S., Martins C. A., Angelucci C. A., Gomes J. F., Camara G. A., Martins M. E., Tremiliosi-Filho G.* Evidence for independent glycerol electrooxidation behavior on different ordered domains of polycrystalline platinum // *ChemElectroChem*. 2014. V. 2. N 2. P. 263–268. <https://doi.org/10.1002/celec.201402291>
- [55] *Kwon Y., Lai S. C., Rodriguez P., Koper M. T. M.* Electrocatalytic oxidation of alcohols on gold in alkaline media: Base or gold catalysis? // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 18. P. 6914–6917. <https://doi.org/10.1021/ja200976j>
- [56] *Kwon Y., Schouten K. J. P., Koper M. T. M.* Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. N 7. P. 1176–1185. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100023>
- [57] *Valter M., Busch M., Wickman B., Grönbeck H., Baltrusaitis J., Hellman A.* Electrooxidation of glycerol on gold in acidic medium: A Combined experimental and DFT study // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. N 19. P. 10489–10494. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02685>
- [58] *Verma A. M., Laverdure L., Melander M. M., Honkala K.* Mechanistic origins of the pH dependency in Au-catalyzed glycerol electro-oxidation: Insight from first-principles calculations // *ACS Catal.* 2022. V. 12. N 1. P. 662–675. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03788>
- [59] *Liu C., Hirohara M., Maekawa T., Chang R., Hayashi T., Chiang C. Y.* Selective electrooxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a nonprecious electrocatalyst — CuO // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2020. V. 265. ID 118543. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118543>
- [60] *de Souza M. B. C., Vicente R. A., Yukuhiro V. Y., Pires C. T. G. V. M. T., Cheuquepan W., Bott-Neto J. L., Solla-Gullyn J., Fernandez P. S.* Bi-modified Pt electrodes towards glycerol electrooxidation in alkaline solution: Effects on activity and selectivity // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 6. P. 5104–5110. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00190>
- [61] *Zalineeva A., Baranton S., Coutanceau C.* How do Bi-modified palladium nanoparticles work towards glycerol electrooxidation? An in situ FTIR study // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 176. P. 705–717. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.073>
- [62] *Kouame B. S. R., Baranton S., Brault P., Canaff C., Chamorro-Coral W., Caillard A., De Oliveira Vigier K., Coutanceau C.* Insights on the unique electro-catalytic behavior of PtBi/C materials // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 329. ID 135161. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135161>
- [63] *Zheng W., Li Y., Tsang C. S., So P. K., Lee L. Y. S.* Stabilizer-free bismuth nanoparticles for selective polyol electrooxidation // *iScience*. 2021. V. 24. N 4. ID 102342. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102342>
- [64] *Alaba P. A., Lee C. S., Abnisa F., Aroua M. K., Cognet P., Peres Y., Daud W. M. A. W.* A Review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation // *Rev. Chem. Eng.* 2020. V. 36. P. 1–34. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0013>
- [65] *Houache M. S. E., Sandoval M. G., Safari R., Gaztañaga F., Escudero F., Hernández-Laguna A., Sainz-Díaz C. I., Botton G. A., Jasen P. V., González E. A., Juan A., Baranova E. A.* Morphology alteration of nickel microstructures for glycerol electrooxidation // *J. Catal.* 2021. V. 404. P. 348–361. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.10.010>
- [66] *Houache M. S. E., Cossar E., Ntais S., Baranova E. A.* Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation // *J. Power Sources*. 2018. V. 375. P. 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.089>

- [67] Fan L., Liu B., Liu X., Senthilkumar N., Wang G., Wen Z. Recent progress in electrocatalytic glycerol oxidation // *Energy Technol.* 2021. V. 9. ID 2000804. <https://doi.org/10.1002/ente.202000804>
- [68] Ghaith M. E., El-Nagar G. A., Abd El-Moghny M. G., Alalawy H. H., El-Shakre M. E., El-Deab M. S. Electrocatalysis by design: Enhanced electrooxidation of glycerol at NiO_x nanoparticle modified 3D porous carbon felts // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2020. V. 45. N 16. P. 9658–9668. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.213>
- [69] Sivasakthi P., Sangaranarayanan M. V. Pulse electrodeposited nickel with structure directing agents as an electrocatalyst for oxidation of glycerol // *New J. Chem.* 2019. V. 43. N 21. P. 8352–8362. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01351B>
- [70] Houache M. S. E., Hughes K., Safari R., Botton G. A., Baranova E. A. Modification of nickel surfaces by bismuth: Effect on electrochemical activity and selectivity toward glycerol // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. N 13. P. 15095–15107. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22378>
- [71] Zhang J., Shen Y. Electrooxidation of glycerol into formic acid by nickel-copper electrocatalysts // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168. N 8. ID 084510. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac1cfd>
- [72] Brix A. C., Morales D. M., Braun M., Jambrec D., Junqueira J. R. C., Cychy S., Seisel S., Masa J., Muhler M., Andronesco C., Schuhmann W. Electrocatalytic oxidation of glycerol using solid-state synthesised nickel boride: Impact of key electrolysis parameters on product selectivity // *ChemElectroChem.* 2021. V. 8. N 12. P. 2336–2342. <https://doi.org/10.1002/celec.202100739>
- [73] Rahmani K., Habibi B. Electrofabrication of the ternary NiCuFe alloy nanoparticles/ERGO nanocomposite: Effective electrooxidation of the glucose and glycerol in alkaline media // *Chem. Select.* 2020. V. 5. N 26. P. 7990–8001. <https://doi.org/10.1002/slct.202001561>
- [74] Wu G., Dong X., Mao J., Li G., Zhu C., Li S., Chen A., Feng G., Song Y., Chen W., Wei W. Anodic glycerol oxidation to formate facilitating cathodic hydrogen evolution with earth-abundant metal oxide catalysts // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 468. ID 143640. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143640>
- [75] Sun S., Sun L., Xi S., Du Y., Prathap M. U. A., Wang Z., Xu Z. J. Electrochemical oxidation of C₃ saturated alcohols on Co₃O₄ in alkaline // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 228. P. 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.086>
- [76] Alaba P. A., Lee C. S., Abnisa F., Aroua M. K., Abakr Y. A., Ibrahim M. D., Cognet P., Pèrès Y., Daud W. M. W. Investigating the electrocatalytic oxidation of glycerol on simultaneous nitrogen- and fluorine-doped on activated carbon black composite // *Diam. Relat. Mater.* 2020. V. 101. ID 107626. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107626>
- [77] Er O. F., Caglar A., Kivrak H. Enhanced electrochemical glucose oxidation in alkaline solution over indium decorated carbon supported palladium nanoparticles // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 254. ID 123318. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123318>
- [78] Cao M., Cao H., Meng W., Wang Q., Bi Y., Liang X., Yang H., Zhang L., Lang M. F., Sun J. Nickel-copper oxide nanoflowers for highly efficient glucose electrooxidation // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2021. V. 46. N 56. P. 28527–28536. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.089>
- [79] Chai D., Zhang X., Chan S. H., Li G. Facile aqueous phase synthesis of Pd₃Cu-B/C catalyst for enhanced glucose electrooxidation // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. V. 95. P. 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.009>
- [80] Antolini E. External abiotic glucose fuel cells // *Sustain. Energy Fuels.* 2021. V. 5. P. 5038–5060. <https://doi.org/10.1039/D1SE00727K>
- [81] Rafaeideen T., Baranton S., Coutanceau C. Highly efficient and selective electrooxidation of glucose and xylose in alkaline medium at carbon supported alloyed PdAu nanocatalysts // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2019. V. 243. P. 641–656. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.006>
- [82] Wu Y. S., Wang T. P., Chen P. Y., Lee C. L. Vacant graphene nanosheet-supported platinum nanoparticles as catalysts for neutral glucose oxidation reaction // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 578. ID 152060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152060>
- [83] Wang T. P., Tsou P. Y., Lee C. L. Supportive activity of Pt nanoparticles on the nitrogendoped graphene nanosheet with vacancy defects for catalyzing neutral glucose oxidation // *Int. J. Energy Res.* 2022. V. 46. P. 8491–8502. <https://doi.org/10.1002/er.7710>
- [84] Escalona-Villalpando R. A., Gurrola M. P., Trejo G., Guerra-Balcázar M., Ledesma-García J., Arriaga L. G. Electrodeposition of gold on oxidized and reduced graphite surfaces and its influence on glucose oxidation // *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 816. P. 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.03.037>
- [85] Ostervold L., Bakovic S. I. P., Hestekin J., Greenlee L. F. Electrochemical biomass upgrading: Degradation of glucose to lactic acid on a copper (II) electrode // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 31208–31218. <https://doi.org/10.1039/D1RA06737K>
- [86] Er O. F., Kivrak H. Highly active carbon nanotube supported iridium, copper, ruthenium catalysts for glucose electrooxidation // *Energy Storage.* 2021. V. 3. N 6. P. 1–12. <https://doi.org/10.1002/est2.271>
- [87] Neto N. F. A., Pereira A. L. J., Leite D. M. G., da Silva J. H. D., da Silva Pelissari M. R. Evaluation of ITO/TiO₂/Co₃O₄ as a non-enzymatic heterojunction

- electrode to glucose electrooxidation // *Ionics*. 2021. V. 27. P. 1597–1609.
<https://doi.org/10.1007/s11581-021-03933-1>
- [88] Hamad A. R., Calis H., Caglar A., Kivrak H., Kivrak A. Indole-based novel organic anode catalyst for glucose electrooxidation // *Int. J. Energy Res.* 2022. V. 46. P. 1659–1671. <https://doi.org/10.1002/er.7282>
- [89] Ozok O., Kavak E., Er O. F., Kivrak H., Kivrak A. Novel benzothiophene based catalyst with enhanced activity for glucose electrooxidation // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. V. 45. N. 53. P. 28706–28715.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.195>
- [90] Trasatti S., Petrii O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. // *J. Electroanal. Chem.* 1992. V. 321. P. 353–376.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W)
- [91] Yang G., Jiao Y., Yan H., Xie Y., Wu A., Dong X., Guo D., Tian C., Fu H. Interfacial engineering of MoO₂-FeP heterojunction for highly efficient hydrogen evolution coupled with biomass electrooxidation // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. N 17. ID 2000455.
<https://doi.org/10.1002/adma.202000455>
- [92] Lu Y., Dong C. L., Huang Y. C., Zou Y., Liu Y., Li Y., Zhang N., Chen W., Zhou L., Lin H., Wang S. Hierarchically nanostructured NiO-Co₃O₄ with rich interface defects for the electro-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural // *Sci. China Chem.* 2020. V. 63. P. 980–986.
<https://doi.org/10.1007/s11426-020-9749-8>
- [93] Wang W., Wang M. Nitrogen modulated NiMoO₄ with enhanced activity for the electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. P. 7326–7330.
<https://doi.org/10.1039/D1CY00786F>
- [94] Gouda L., Sévery L., Moehl T., Mas-Marzá E., Adams P., Fabregat-Santiago F., Tilley S. D. Tuning the selectivity of biomass oxidation over oxygen evolution on NiO-OH electrodes // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 8061–8068.
<https://doi.org/10.1039/D1GC02031E>
- [95] Леонтьева Д. В., Смирнова Н. В. О кинетике электрохимического окисления 5-гидроксиметилфурфуrolа и 2,5-диформилфурана на платиновом электроде в водной среде // *Изв. вузов. Северо-Кавказ. регион. Естеств. науки*. 2015. № 4. С. 91–95.
<https://doi.org/10.18522/0321-3005-2015-4-91-95>
- [96] Cai M., Zhang Y., Zhao Y., Liu Q., Li Y., Li G. Two-dimensional metal-organic framework nanosheets for highly efficient electrocatalytic biomass 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF) valorization // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. P. 20386–20392.
<https://doi.org/10.1039/D0TA07793C>
- [97] Vuyyuru K. R., Strasser P. Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis // *Catal. Today*. 2012. V. 195. N 1. P. 144–154.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.008>
- [98] Kubota S. R., Choi K. S. Electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) in acidic media enabling spontaneous FDCA separation // *ChemSusChem*. 2018. V. 11. N 13. P. 2138–2145.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201800532>
- [99] Chadderton D. J., Xin L., Qi J., Qiu Y., Krishna P., Moreb K. L., Li W. Electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid on supported Au and Pd bimetallic nanoparticles // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 3778–3786.
<https://doi.org/10.1039/C4GC00401A>
- [100] Lu Y., Dong C. L., Huang Y. C., Zou Y., Liu Z., Liu Y., Li Y., He N., Shi J., Wang S. Identifying the geometric site dependence of spinel oxides for the electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. N 43. P. 19215–19221.
<https://doi.org/10.1002/anie.202007767>
- [101] Zhong R., Wang Q., Du L., Pu Y., Ye S., Gu M., Zhang Z. C., Huang L. Ultrathin polycrystalline Co₃O₄ nanosheets with enriched oxygen vacancies for efficient electrochemical oxygen evolution and 5-hydroxymethylfurfural oxidation // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 584. ID 152553.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152553>
- [102] Lu Y., Liu T., Dong C. L., Yang C., Zhou L., Huang Y. C., Li Y., Zhou B., Zou Y., Wang S. Tailoring competitive adsorption sites by oxygen-vacancy on cobalt oxides to enhance the electrooxidation of biomass // *Adv. Mater.* 2022. V. 34. N 2. ID 2107185.
<https://doi.org/10.1002/adma.202107185>
- [103] Song Y., Li Z., Fan K., Ren Z., Xie W., Yang Y., Shao M., Wei M. Ultrathin layered double hydroxides nanosheets array towards efficient electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural coupled with hydrogen generation // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2021. V. 299. ID 120669.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120669>
- [104] Le T. H. H., Vo T. G., Chiang C. Y. Highly efficient amorphous binary cobalt-cerium metal oxides for selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran // *J. Catal.* 2021. V. 404. P. 560–569. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.10.032>
- [105] Wang H., Li C., An J., Zhuang Y., Tao S. Surface reconstruction of NiCoP for enhanced biomass upgrading // *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. P. 18421–18430. <https://doi.org/10.1039/D1TA05425B>
- [106] Gu K., Wang D., Xie C., Wang T., Huang G., Liu Y., Zou Y., Tao L., Wang S. Defect-rich high-entropy oxide nanosheets for efficient 5-hydroxymethylfurfural electrooxidation // *Angew.*

- Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. N 37. P. 20253–20258. <https://doi.org/10.1002/anie.202107390>
- [107] Lie W. H., Deng C., Yang Y., Tsounis C., Wu K. H., Hioe M. V. C., Bedford N. M., Wang D. W. High yield electrooxidation of 5-hydroxymethyl furfural catalysed by unsaturated metal sites in CoFe Prussian Blue Analogue films // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 4333–4337. <https://doi.org/10.1039/D1GC01208H>
- [108] Ge R., Wang Y., Li Z., Xu M., Xu S. M., Zhou H., Ji K., Chen F., Zhou J., Duan H. Selective electrooxidation of biomass-derived alcohols to aldehydes in a neutral medium: Promoted water dissociation over a nickel-oxide-supported ruthenium single-atom catalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. N 19. P. 1–8. <https://doi.org/10.1002/anie.202200211>
- [109] Cai M., Ding S., Gibbons B., Yang X., Kessinger M. C., Morris A. J. Nickel(II)-modified covalent-organic framework film for electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 14361–14364. <https://doi.org/10.1039/D0CC02206C>
- [110] Lu X., Wu K. H., Zhang B., Chen J., Li F., Su B. J., Yan P., Chen J. M., Qi W. Highly efficient electro-reforming of 5-Hydroxymethylfurfural on vertically oriented nickel nanosheet/carbon hybrid catalysts: Structure-function relationships // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. N 26. P. 14528–14535. <https://doi.org/10.1002/anie.202102359>
- [111] Zhang N., Zou Y., Tao L., Chen W., Zhou L., Liu Z., Zhou B., Huang G., Lin H., Wang S. Electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural on nickel nitride/carbon nanosheets: Reaction pathway determined by in situ sum frequency generation vibrational spectroscopy // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 131. N 44. P. 16042–16050. <https://doi.org/10.1002/ange.201908722>
- [112] Lu L., Wen C., Wang H., Li Y., Wu J., Wang C. Tailoring the electron structure and substrate adsorption energy of Ni hydroxide via Co doping to enhance the electrooxidation of biomass-derived chemicals // *J. Catal.* 2023. V. 424. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.05.001>
- [113] Grabowski G., Lewkowski J., Skowronski R. The electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with the nickel oxide/hydroxide electrode // *Electrochim. Acta.* 1991. V. 36. N 13. P. 1995. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85084-K](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85084-K)
- [114] 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 // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. P. 1798–1806. <https://doi.org/10.1039/D0SC00136H>
- [115] Roman A. M., Hasse J. C., Will Medlin J., Holewinski A. Elucidating acidic electrooxidation pathways of furfural on platinum // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 11. P. 10305–10316. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02656>
- [116] Hasse J. C., Agrawal N., Janik M. J., Holewinski A. ATR-SEIRAS investigation of the electrooxidation mechanism of biomass-derived C₅ furanics on platinum electrodes // *J. Phys. Chem. C.* 2022. V. 126. N 16. P. 7054–7065. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01259>
- [117] Parpot P., Bettencourt A. P., Chamoulaud G., Kokoh K. B., Belgsir E. M. Electrochemical investigations of the oxidation–reduction of furfural in aqueous medium. Application to electrosynthesis // *Electrochim. Acta.* 2004. V. 49. N 3. P. 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.08.021>
- [118] Liu B., Xu S., Zhang M., Li X., Decarolis D., Liu Y., Wang Y., Gibson E. K., Catlow C. R. A., Yan K. Electrochemical upgrading of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural and furfural over oxygen vacancy-rich NiCoMn-layered double hydroxides nanosheets // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 4034–4043. <https://doi.org/10.1039/D1GC00901J>
- [119] You B., Liu X., Jiang N., Sun Y. A General strategy for decoupled hydrogen production from water splitting by integrating oxidative biomass valorization // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. N 41. P. 13639–13646. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07127>
- [120] Begildayeva T., Theerthagiri J., Lee S. J., Min A., Kim G. A., Manickam S., Choi M. Y. Sustainable furfural biomass feedstocks electrooxidation toward value-added furoic acid with energy-saving H₂ fuel production using Pt-decorated Co₃O₄ nanospheres // *Energy Environ. Mater.* 2023. V. 0. ID e12563. <https://doi.org/10.1002/eem2.12563>
- [121] Gong L., Agrawal N., Roman A., Holewinski A., Janik M. J. Density functional theory study of furfural electrochemical oxidation on the Pt (III) surface // *J. Catal.* 2019. V. 373. P. 322–335. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.012>
- [122] Román A. M., Agrawal N., Hasse J. C., Janik M. J., Medlin J. W., Holewinski A. Electro-oxidation of furfural on gold is limited by furoate self-assembly // *J. Catal.* 2020. V. 391. P. 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.034>
- [123] Bharath G., Banat F. High-grade biofuel synthesis from paired electrohydrogenation and electrooxidation of furfural using symmetric Ru/reduced graphene oxide electrodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. N 21. P. 24643–24653. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02231>
- [124] Bharath G., Rambabu K., Hai A., Ponpandian N., Schmidt J. E., Dionysiou D. D., Haija M. A., Banat F. Dual-functional paired photoelectrocatalytic system

- for the photocathodic reduction of CO₂ to fuels and the anodic oxidation of furfural to value-added chemicals // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2021. V. 298. ID 120520.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120520>
- [125] Wang T., Huang Z., Liu T., Tao L., Tian J., Gu K., Wei X., Zhou P., Gan L., Du S., Zou Y., Chen R., Li Y., Fu X.Z., Wang S. Transforming electrocatalytic biomass upgrading and hydrogen production from electricity input to electricity output // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. N 12. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1002/anie.202115636>
- [126] Huang X., Song J., Hua M., Chen B., Xie Z., Liu H., Zhang Z., Meng Q., Han B. Robust selenium-doped carbon nitride nanotubes for selective electrocatalytic oxidation of furan compounds to maleic acid // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. P. 6342–6349.
<https://doi.org/10.1039/D1SC01231B>
- [127] Ristic N. M., Kotorcevic M., Lacnjevac C. M., Jokic A. M., Jaksic M. M. Some specific potentiodynamic behaviour of certain aldehydes and monosaccharides. Some simple and some specific aldehydes // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. N 18. P. 2973–2989.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00376-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00376-5)
-