

碱性铌酸钾催化单糖异构化的研究

朱福莉, 王 蕾, 李思宇, 张焕杰, 王新承*

(恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京石油化工学院新材料与化工学院, 北京 102617)

摘要:针对生物质催化转化副反应多、产物结构复杂的问题,采用铌酸钾催化剂促进果糖向葡萄糖异构化,抑制因果糖导致的过度副反应,同时起到调控反应路径的作用。系统考察了碱液中反应温度、反应物浓度等对葡萄糖、果糖异构化的影响。结果表明,以果糖为反应物,葡萄糖收率达到 68.29%,相应果糖转化率为 99.87%;而以葡萄糖为反应物时,果糖收率仅为 44.27%。同时对铌酸钾溶液体系中葡萄糖及果糖的异构化进行了动力学分析发现,铌酸钾有效降低了果糖向葡萄糖异构化的活化能。最后对纤维素化学转化的反应机理及产物结构进行了系统分析。

关键词:葡萄糖;果糖;碱催化;异构化

中图分类号:TQ032.41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)11-0110-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.021

Isomerization of monosaccharide over alkaline potassium niobates

ZHU Fu-li, WANG Lei, LI Si-yu, ZHANG Huan-jie, WANG Xin-cheng*

(Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The catalytic conversion of biomass has the drawbacks of vast side reactions and complex product structure. Herein, potassium niobate catalyst is used to promote the isomerization of fructose to glucose, inhibit the excessive side reactions caused by fructose, and regulate the reaction path. The influences of reaction temperature and reactant concentrations on the isomerization of glucose and fructose in alkaline solution are systematically explored. Results show that the yield of glucose reaches 68.29% and the corresponding fructose conversion rate reaches 99.87% when fructose is used as the reactant. The yield of fructose is only 44.27% when glucose is used as the reactant. Meanwhile, the kinetic analysis shows that potassium niobate effectively reduces the activation energy for the isomerization of fructose to glucose. Finally, the reaction mechanism and product structure of cellulose chemical conversion are systematically analyzed.

Key words: glucose; fructose; alkaline catalysis; isomerization

生物质资源高效转化制备燃料及化学品是改善环境质量、发展循环经济的有效途径之一^[1]。碳水化合物(纤维素、半纤维素、淀粉等)占生物质资源的 3/4^[2],可以水解转化为简单的单糖,单糖经发酵或催化转化可以获得一系列高附加值的化学品,如乳酸、山梨醇、乙二醇、乙酰丙酸、5-羟甲基糠醛(5-HMF)等,进而能够作为可持续资源制备生物燃料及精细化学品,从而推动人类社会可持续发展^[3-5]。

在化学法催化木质纤维素水解过程中,纤维素首先水解生成葡萄糖,葡萄糖在 Lewis 酸或碱的催化下经烯醇式中间体异构生成果糖,果糖经脱水反应生成 5-羟甲基糠醛或乙酰丙酸,或经逆羟醛缩合反应分子内 C3~C4 键断裂生成三碳糖(甘油醛和二羟基丙酮),三碳糖进一步发生脱水、水合及 1,2-

氢转移反应生成乳酸^[6]。传统酸催化或碱催化体系中产物结构较为复杂,往往多达数十种,因此,高选择性制备平台化合物是生物质催化转化的关键。研究表明,一些催化剂(如 CrCl_3 ^[7]、 $\text{CrCl}_2-\text{RuCl}_3$ 、 SnCl_4 、 $\text{DMA}-\text{LiCl}$ 等)能够催化葡萄糖异构生成果糖,但对果糖的逆羟醛缩合反应催化性能不高,对于脱水反应有较高的选择性,使得最终产物为 5-羟甲基糠醛(5-HMF)和乙酰丙酸^[8-9];另一方面,钨和钨基催化剂对于葡萄糖的逆羟醛缩合反应有着良好的催化作用^[10-11],却无法有效催化葡萄糖进行异构化反应,导致葡萄糖直接发生 C2~C3 键断裂的逆羟醛缩合反应,生成产物为乙醇醛和乙醇醛的衍生物(如乙二醇等)^[12]。然而,纤维素催化转化制备小分子平台化合物过程中,首先生成六碳糖单体^[13],而六碳糖单体间的异构化会影响产物选择性,调控

收稿日期:2024-01-22;修回日期:2024-09-10

基金项目:北京市属高等学校优秀青年人才培养计划(BPHR202203092);国家自然科学基金(21908009)

作者简介:朱福莉(1997-),女,硕士生,研究方向为催化新材料,zhufuli@ipe.ac.cn;王新承(1988-),男,博士,副教授,研究方向为生物质精细化工,通讯联系人,wangxc@bipt.edu.cn。

六碳糖异构化成为高选择性制备平台化合物的关键。

笔者探究了碱催化糖转化过程中铌酸钾或钽酸钾的助催化作用,考察了反应温度、反应物浓度的影响,并对葡萄糖、果糖转化动力学进行了对比分析。最后,对纤维素催化转化的反应机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以 Nb:KOH 摩尔比为 1:10 进行计算并称量,把 2.66 g 五氧化二铌、4.41 g 氧化钽分别与 5.60 g 氢氧化钾放入研钵中研磨,倒入长方形平底坩埚中铺平,分别放置于 600℃ 的马弗炉中焙烧 6 h、500℃ 的马弗炉中焙烧 5 h。取出炉中焙烧好的催化剂,放置于空气中冷却,待完全冷却后,用 200 mL 蒸馏水分别溶解于不同的烧杯中。

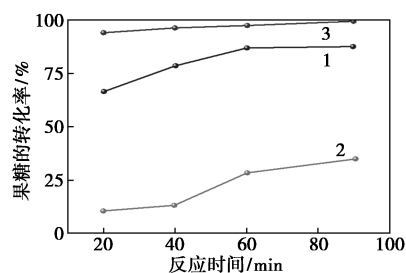
1.2 催化性能评价

称取 6.3 g 果糖,加入 70 mL 蒸馏水溶解并置于 100 mL 烧杯中。用移液枪移取 4 mL 果糖溶液,移取 1 mL 铌酸钾溶液于 15 mL 厚壁耐压瓶中,拧紧瓶盖,用油浴加热,将温度设置到反应所需温度,待油浴温度逐渐升高到达反应温度后不要立即开始反应,待温度稳定后开启搅拌。根据之前设计好的反应时间,小心取出厚壁耐压瓶,放入冰水浴中冷却,用 pH 试纸进行测试,若为碱性则按比例(1 200 μ L 反应物+300 μ L 流动相)添加 0.5 mmol/L 硫酸至 pH 呈酸性,取样、过滤后,通过液相色谱仪进行分析检测。

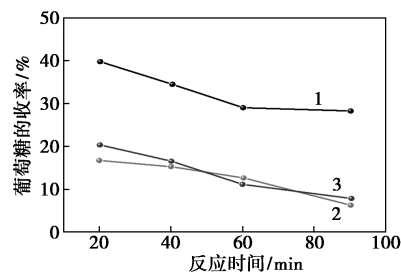
2 结果与讨论

2.1 铌酸钾助剂的作用

以 6.3 g 果糖(0.5 mol/L)为原料,反应温度 T 为 160℃,探究使用不同的催化剂对果糖反应催化作用的影响,结果如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,加入氢氧化钾后果糖的转化率最低,为 34.64%,加入铌酸钾溶液后果糖的转化率升高至 87.95%,加入钽酸钾溶液后果糖的转化率最高为 99.57%。从图 1(b)中可以看出,加入氢氧化钾后葡萄糖的收率最低,为 16.65%,加入钽酸钾溶液后葡萄糖的收率升高至 20.28%,加入铌酸钾溶液后果糖的转化率最高为 39.78%。由此可见催化活性大小为:铌酸钾溶液>钽酸钾溶液>氢氧化钾。选择的 2 种金属离子确实对单糖的水解反应具有催化活性。



(a) 对果糖转化率的影响



(b) 对葡萄糖收率的影响

1—铌酸钾溶液;2—氢氧化钾;3—钽酸钾溶液

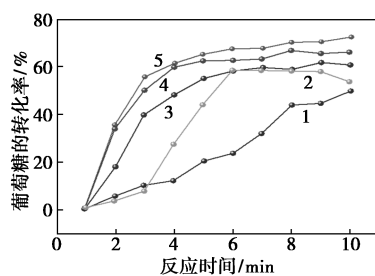
图 1 不同催化剂对果糖的转化率和葡萄糖的收率的影响

2.2 反应工艺优化

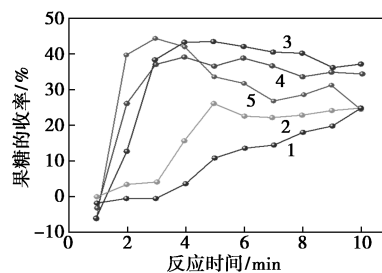
2.2.1 反应温度的影响

以 6.3 g 葡萄糖和果糖(0.5 mol/L)为原料,催化剂用量为 1 mL,探究反应温度对葡萄糖和果糖反应催化作用的影响,结果如图 2 所示。

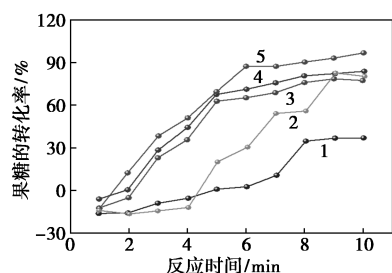
从图 2(a)中可以看出,随着反应温度的升高,葡萄糖的转化率逐渐变大。当反应温度为 80℃ 时,葡萄糖的转化率为 49.19%;当反应温度升高至 120℃ 时葡萄糖转化率升至 61.43%;当反应温度升



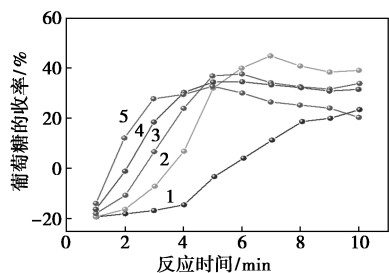
(a) 铌+葡萄糖中葡萄糖的转化率



(b) 铌+葡萄糖中果糖的收率



(c) 铈+果糖中果糖的转化率



(d) 铈+果糖中葡萄糖的收率

1— $T=80^{\circ}\text{C}$; 2— $T=100^{\circ}\text{C}$; 3— $T=120^{\circ}\text{C}$;
4— $T=140^{\circ}\text{C}$; 5— $T=160^{\circ}\text{C}$

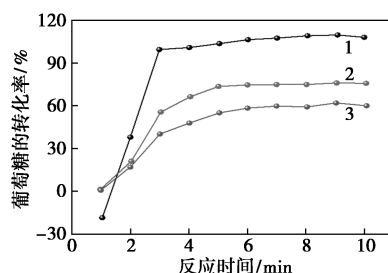
图 2 反应温度对葡萄糖和果糖反应催化作用的影响

高至 140°C 时葡萄糖转化率升高至 66.93% ; 当反应温度升高至 160°C 时葡萄糖转化率升至 72.0% 。可见高温对葡萄糖逆羟醛缩合反应有利。从图 2(b) 中可以看出, 在 120°C 时葡萄糖的收率最高, 在葡萄糖 (0.5 mol/L) 的水解反应中, 最合适的温度为 120°C 。从图 2(c) 中可以看出, 随着反应温度的升高, 果糖的转化率先逐渐变大后逐渐变小。当反应温度为 80°C 时果糖的转化率为 34.29% ; 当反应温度升高至 120°C 时果糖转化率升至 70.27% ; 当反应温度升高至 140°C 时果糖转化率升高至 80.03% 。当反应温度升高至 160°C 时果糖转化率降低至 71.46% 。从图 2(d) 中可以看出, 在反应温度为 160°C 时果糖的收率最高, 可见果糖 (0.5 mol/L) 的水解反应中, 最合适的温度为 160°C 。

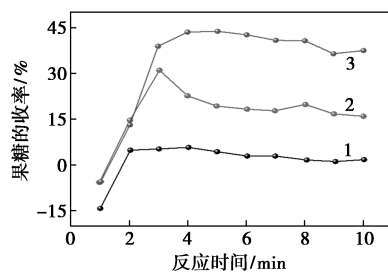
2.2.2 反应物浓度的影响

以 2.24 g 葡萄糖和果糖 (0.2 mol/L) 以及 4.42 g (0.35 mol/L) 葡萄糖和果糖为原料, 催化剂用量为 1 mL , 反应温度为 160°C , 研究反应物浓度对葡萄糖和果糖反应催化作用的影响, 结果如图 3 所示。

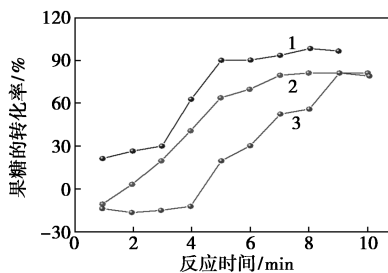
由图 3(a) 中可以看出, 随反应物浓度的增加, 葡萄糖的转化率逐渐降低。当反应物浓度为 0.2 mol/L 时葡萄糖的收率为 5.79% ; 当反应物浓度为 0.35 mol/L 时葡萄糖的收率升至 30.93% ; 当反应物浓度为 0.5 mol/L 时葡萄糖的收率升高至



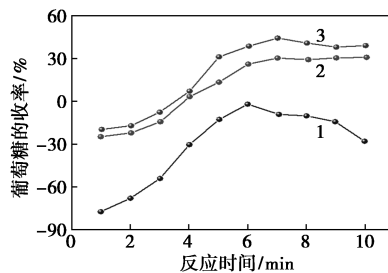
(a) 铈+葡萄糖中葡萄糖的转化率



(b) 铈+葡萄糖中果糖的收率



(c) 铈+果糖中果糖的转化率



(d) 铈+果糖中葡萄糖的收率

1—反应物浓度为 0.2 mol/L ; 2—反应物浓度为 0.35 mol/L ;
3—反应物浓度为 0.5 mol/L

图 3 反应物浓度对葡萄糖和果糖反应催化作用的影响

43.56% , 可见最合适反应物浓度为 0.5 mol/L 。从图 3(c) 中可以看出, 随着反应物浓度的增加, 果糖的转化率逐渐下降。从图 3(d) 中可以看出, 当反应物浓度为 0.2 mol/L 时葡萄糖的收率为 26.37% ; 当反应物浓度为 0.35 mol/L 时葡萄糖的收率升至 40.12% ; 当反应物浓度为 0.5 mol/L 时果糖的收率升高至 68.30% , 可以看出最合适的反应物浓度为 0.5 mol/L 。

2.3 动力学分析

根据 Arrhenius 方程: $\ln K = -(E_a/RT) + \ln A$, 以 $\ln K$ 为横坐标, 反应温度 $1/T$ 为纵坐标, 根据图中的斜率 $k = -E_a/R$ 即可求出反应的活化能。

果糖和葡萄糖为反应物的 $\ln K-1/T$ 曲线如图 4 所示。从图 4(a) 可知, $k = -E_{a1}/R = -0.000122501$, 求得 $E_{a1} = 0.00101846 \text{ J/mol}$ 。同理, 由图 4(b) 可知, $k = -E_{a2}/R = -0.000257156$, 求得 $E_{a2} = 0.00213795 \text{ J/mol}$ 。 $E_{a1} < E_{a2}$ 。在相同的反应条件下, ($E_a > 0$), E_a 越小, 其直线斜率越大, 也就是 k 的变化就越大, 反应速率的变化也越大, 表明对 E_a 小的反应影响更显著。在实验中因为果糖反应的活化能较低, 所以果糖的反应速度更快。且降低活化能有利于促进反应的进行。

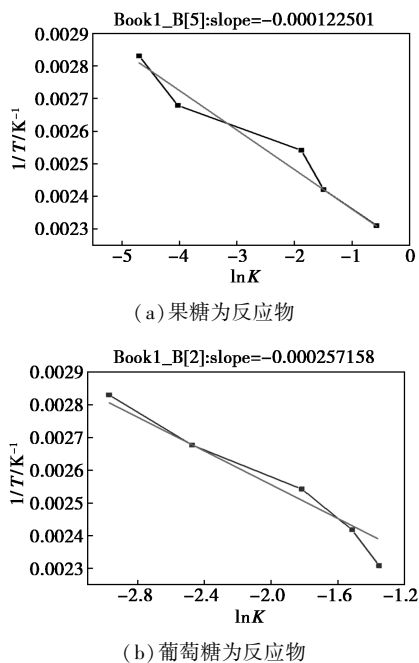


图 4 $\ln K-1/T$ 关系

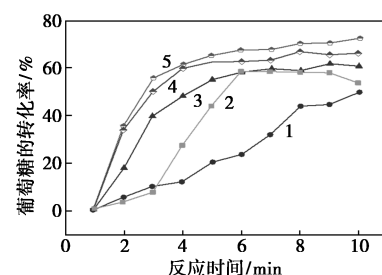
2.4 碱性铈酸钾溶液体系

因为铈与铈为同族元素, 且铈酸与铈酸同为强固体酸, 因此, 进一步探究了碱性铈酸钾溶液体系中葡萄糖与果糖的转化规律。

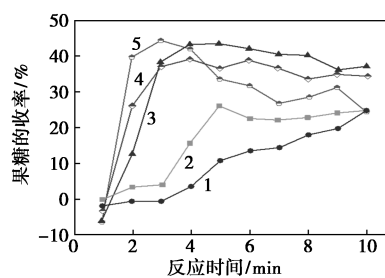
2.4.1 反应温度的影响

以 6.3 g 葡萄糖和果糖 (0.5 mol/L) 为原料, 催化剂用量为 1 mL , 探究反应温度对葡萄糖和果糖反应催化作用的影响, 结果如图 5 所示。由图 5(a) 中可以看出, 随着反应温度的升高葡萄糖的转化率逐渐变大。当反应温度 T 为 80°C 时葡萄糖的转化率为 49.18% ; 当反应温度升高至 120°C 时葡萄糖转化率升至 61.43% ; 当反应温度升高至 160°C 时葡萄糖

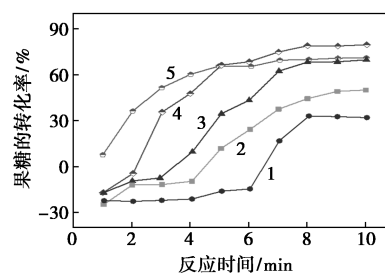
转化率升高至 72% 。从图 5(b) 中可以看出, 在反应温度为 120°C 时果糖的收率最高, 可见葡萄糖 (0.5 mol/L) 的水解反应中, 最合适的温度为 120°C 。从图 5(c) 中可以看出, 果糖的转化率随反应温度的升高逐渐变大。当反应温度为 80°C 时果糖的转化率为 37.92% ; 当反应温度升高至 120°C 时果糖转化率升至 78.16% ; 当反应温度升高至 160°C 时果糖转化率升高至 96.49% 。从图 5(d) 中可以看出, 随着反应温度的升高, 葡萄糖的收率先逐渐增加



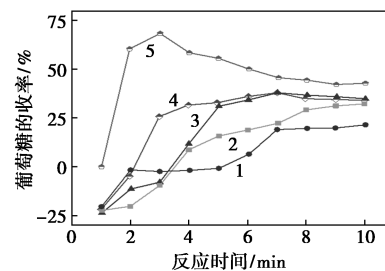
(a) 铈+葡萄糖中葡萄糖的转化率



(b) 铈+葡萄糖中果糖的收率



(c) 铈+果糖中果糖的转化率



(d) 铈+果糖中葡萄糖的收率

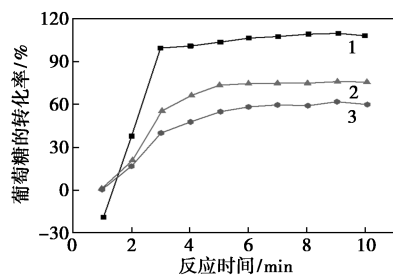
1— $T=80^\circ\text{C}$; 2— $T=100^\circ\text{C}$; 3— $T=120^\circ\text{C}$;
4— $T=140^\circ\text{C}$; 5— $T=160^\circ\text{C}$

图 5 反应温度对葡萄糖和果糖反应催化作用的影响

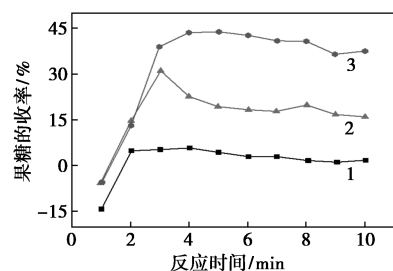
后逐渐降低,在 100℃ 时葡萄糖的收率最高,可见果糖(0.5 mol/L)的水解反应中,最合适的反应温度为 100℃,此时,乳酸的收率为 2.41%。

2.4.2 反应物浓度的影响

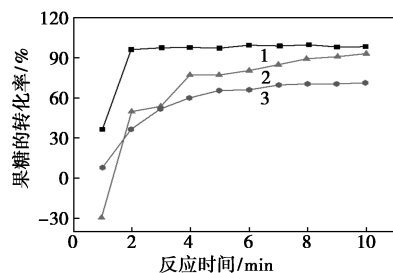
以 2.24 g(0.2 mol/L)葡萄糖和果糖以及 4.42 g(0.35 mol/L)葡萄糖和果糖为原料,催化剂用量为 1 mL,反应温度为 120℃,研究了反应物浓度对葡萄糖和果糖水解脱化作用的影响,结果如图 6 所示。



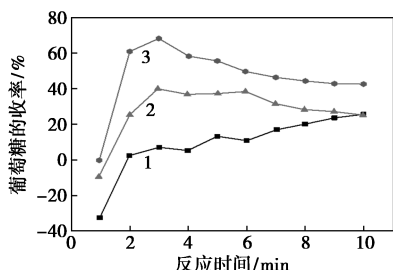
(a) 钼+葡萄糖中葡萄糖的转化率



(b) 钼+葡萄糖中果糖的收率



(c) 钼+果糖中果糖的转化率



(d) 钼+果糖中葡萄糖的收率

1—反应物浓度为 0.2 mol/L; 2—反应物浓度为 0.35 mol/L;
3—反应物浓度为 0.5 mol/L

图 6 反应物浓度对葡萄糖和果糖水解脱化作用的影响

从图 6(a) 中可以看出,随着反应物浓度的升

高,葡萄糖的转化率逐渐降低。从图 6(b) 中可以看出,当反应物浓度为 0.2 mol/L 时果糖的收率为 5.79%;当反应物浓度为 0.35 mol/L 时果糖的收率升至 30.93%;当反应物浓度为 0.5 mol/L 时果糖的收率升高至 43.29%,可以看出最合适反应物浓度为 0.5 mol/L。从图 6(c) 中可以看出,随着反应物浓度的升高,果糖的转化率逐渐减小。从图 6(d) 中可以看出,当反应物浓度为 0.2 mol/L 时果糖的收率为 0%;当反应物浓度为 0.35 mol/L 时果糖的收率升至 30.28%;当反应物浓度为 0.5 mol/L 时果糖的收率升高至 44.19%,可以看出最合适的反应物浓度为 0.5 mol/L。当反应物浓度为 0.2 mol/L 时乳酸的收率为 6.7%;当反应物浓度为 0.35 mol/L 时乳酸的收率升至 14.0%;当反应物浓度为 0.5 mol/L 时乳酸的收率为 0%。

2.5 反应机理分析

当前,研究人员多倾向于从 Lewis 酸与 Brønsted 酸协同催化的角度阐释多功能催化体系中葡萄糖异构、果糖逆醇醛缩合及脱水反应的耦合效应^[14]。如将 Lewis 酸性金属(Sn、Ti、Zr 或 Hf 等)负载到分子筛载体上,同时引入—SO₃H、—COOH 等 Brønsted 酸中心,构建双功能分子筛催化剂或直接用金属氧化物(如 ZrO₂、MoO₃ 等)或金属阳离子(如 Zn²⁺、Pb²⁺ 等)催化糖转化^[15-17]。然而,酸催化会同时作用于葡萄糖 C1~C2 键断裂制甲酸、C2~C3 键断裂制乙醇醛以及果糖分子内脱水制 5-HMF 等反应,使得产物趋于多样化。

虽然葡萄糖和果糖可相互异构得到,但以葡萄糖或果糖为反应物时,六碳糖分子内 C—C 断键具有不同的催化作用机制,因此,调控葡萄糖、果糖异构化能够有效调节产物结构。研究发现,铈酸钾与钼酸钾的存在更有利于果糖向葡萄糖的转化,因此,更有利于生成小分子化合物如甲酸、乳酸等。同时,由于果糖更易生成腐殖质等副产物,其异构化能够有效抑制副反应,提高原子利用效率。

葡萄糖、果糖异构化及 C—C 键断键机制见图 7。

3 总结

碱性铈酸钾溶液能够高效催化葡萄糖、果糖异构化反应,以葡萄糖为反应物时,果糖的收率为 44.27%,相应转化率为 89.29%;而以果糖为反应物时,葡萄糖的收率达到 68.29%,相应果糖转化率为 99.87%。动力学分析发现,碱性铈酸钾溶液中,果

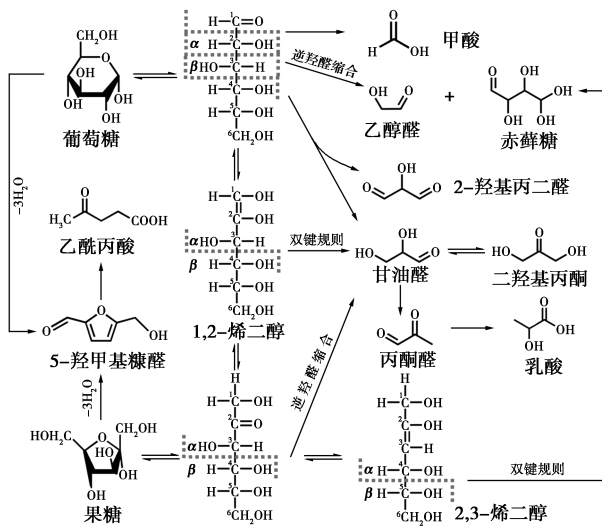


图7 葡萄糖、果糖异构化及C—C键断键机制

糖转化活化能明显低于葡萄糖体系,因此,该体系更有利于果糖向葡萄糖的异构化。最后,对纤维素化学转化的反应机理进行了分析,该研究适用于调控碳水化合物选择性催化转化。

参考文献

- [1] Gao L, Du K, Yan T, *et al.* One-pot two-step process directly converting biomass-derived carbohydrate to lactide[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(29): 4627–4630.
- [2] Liu W J, Li W W, Jiang H, *et al.* Fates of chemical elements in biomass during its pyrolysis[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(9): 6367–6398.
- [3] Ding Y, Cao Y, Chen D. Relay photo/thermal catalysis enables efficient cascade upgrading of sugars to lactic acid; Mechanism study and life cycle assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139687.
- [4] Gonzaga A B S J, Santos R C, Rodriguez-Castellon E, *et al.* Catalytic conversion of glucose into sorbitol over niobium oxide supported Ru catalysts[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, (507): 507.
- [5] Wang J, Wang X, Zhao H. Selective C₃-C₄ cleavage via glucose photoreforming under the effect of nucleophilic dimethyl sulfoxide[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(22): 14418–14428.
- [6] Oscar D L I, Sarango M, Munarriz M, *et al.* Mesoporous Sn-In-MCM-41 catalysts for the selective sugar conversion to methyl lactate and comparative life cycle assessment with the biochemical process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10: 2868–2880.
- [7] Yan L, Ma R, Wei H, *et al.* Ruthenium trichloride catalyzed conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 279: 84–91.
- [8] Mika L T, Cséfalvay E, Németh Á. Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: Chemistry and sustainability[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 118(2): 505–613.
- [9] 宋金良, 吴玲巧, 周宝文, 等. 新型吗啉基离子液体中碳水化合物高效转化为5-羟甲基糠醛[J]. *科学通报*, 2015, 60(16): 1522–1529.
- [10] Pizzolitto C, Menegazzo F, Ghedini E, *et al.* Ethanol steam reforming on lanthanum Ni-ZrO₂ catalysts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(29): 10756–10766.
- [11] Pansare S S, Goodwin J G. Ammonia decomposition on tungsten-based catalysts in the absence and presence of syngas[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(12): 4063–4070.
- [12] Wang A, Zhang T. One-pot conversion of cellulose to ethylene glycol with multifunctional tungsten-based catalysts[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(7): 1377.
- [13] 崔天一, 刘英焱, 王颖慧, 等. 相分离强化六碳糖转化合成5-羟甲基糠醛的进展[J]. *辽宁化工*, 2023, 52(10): 1502–1505.
- [14] Fu X, Hu Y, Zhang Y, *et al.* Solvent effects on degradative condensation side reactions of fructose in its initial conversion to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(3): 501–512.
- [15] 马光远, 徐艳飞, 王捷, 等. 合成气直接法制取低碳烯炔铁基催化体系研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(3): 992–1000.
- [16] Caratzoulas, Stavros, Vlachos, *et al.* A periodic-DFT study of retroaldol fragmentation of fructose on MoO₃[J]. *Applied Catalysis, A: General: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications*, 2017, 530: 75–82.
- [17] Verma D, Insyani R, Suh Y W, *et al.* Direct conversion of cellulose to high-yield methyl lactate over Ga-doped Zn/H-nanozeolite Y catalysts in supercritical methanol[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(8): 1969–1982. ■
- [18] neutral electrosynthesis of hydrogen peroxide[J]. *Chem Eng J*, 2022, 434: 134788.
- [19] Cheng N, Zhou W, Liu J, *et al.* Reversible oxygen-rich functional groups grafted 3D honeycomb-like carbon anode for super-long potassium ion batteries[J]. *Nano-Micro Lett*, 2022, 14(1): 146.
- [20] Chen Y, Xi B, Huang M, *et al.* Defect-selectivity and “order-in-disorder” engineering in carbon for durable and fast potassium storage[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(7): 2108621.
- [21] Wang M, Wang J, Huang P, *et al.* New strategies to improve two-electron oxygen reduction reaction selectivity of polypyrrole-based catalysts[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(5): 2168–2177.
- [22] Cheng N, Zhou W, Liu J, *et al.* Reversible oxygen-rich functional groups grafted 3D honeycomb-like carbon anode for super-long potassium ion batteries[J]. *Nano-Micro Lett*, 2022, 14(1): 146. ■

(上接第109页)

- [26] Kim H W, Park H, Roh J S, *et al.* Carbon defect characterization of nitrogen-doped reduced graphene oxide electrocatalysts for the two-electron oxygen reduction reaction[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(11): 3967–3973.
- [27] Sun Y, Silvioli L, Sahraie N R, *et al.* Activity-selectivity trends in the electrochemical production of hydrogen peroxide over single-site metal-nitrogen-carbon catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(31): 12372–12381.
- [28] Guo Y, Zhang R, Zhang S, *et al.* Ultrahigh oxygen-doped carbon quantum dots for highly efficient H₂O₂ production via two-electron electrochemical oxygen reduction[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(10): 4167–4174.
- [29] Gao M, Wang Z Y, Yuan Y R, *et al.* Ball-milled biochar for efficient