

多层碳基固体酸催化合成生物基 5-羟甲基糠醛的研究

汤静洁^{1,3}, 彭其达^{1,2}, 张平军^{1,3}, 黄冬婷^{1,3}, 秦健南^{1,3}, 李明富^{1,3*}

(1.广东省科学院生物与医学工程研究所, 广东 广州 510316;
2.仲恺农业工程学院化学化工学院, 广东 广州 510230;
3.广东省绿色制糖工程技术研究中心, 广东 广州 510316)

摘要:为改善碳基固体酸制备工艺并扩大其在生物基化学品合成领域的应用,利用L-抗坏血酸与对甲苯磺酸(TsOH)直接研磨共混并结合低温碳化制备了多层碳基固体酸催化剂,探究了催化剂制备条件及催化反应条件对果糖转化率和5-羟甲基糠醛(HMF)产率的影响。利用SEM、TG和FT-IR对催化剂进行表征与分析。结果表明,随着酸用量的增加,碳基固体酸形貌由多层片状变为块状,且其内部含有大量多孔结构;催化剂的热分解温度随着酸用量的增加而升高;碳基固体酸表面含有磺酸基、羧基和羟基。碳基固体酸催化果糖合成HMF最佳条件为:TsOH质量为1.5 g、催化剂质量为50 mg、果糖质量为90 mg、反应温度为120°C、反应时间为60 min,此时果糖转化率达到100%,HMF产率为98.5%。

关键词:生物基平台化学品;碳基固体酸;果糖;5-羟甲基糠醛;多相催化

中图分类号: O629; O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)01-0143-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.026

Synthesis of biobased 5-hydroxymethylfurfural over multilayer carbon-based solid acid

TANG Jing-jie^{1,3}, PENG Qi-da^{1,2}, ZHANG Ping-jun^{1,3}, HUANG Dong-ting^{1,3},
QIN Jian-nan^{1,3}, LI Ming-fu^{1,3*}

(1. Institute of Biological and Medical Engineering, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510316, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510230, China; 3. Guangdong Provincial Green Sugar Engineering and Technology Research Centre, Guangzhou 510316, China)

Abstract: In order to improve the preparation process of carbon-based solid acids and expand their application in the synthesis of bio-based chemicals, a multilayer carbon-based solid acid catalyst is prepared through direct milling and blending of L-ascorbic acid and *p*-toluenesulfonic acid (TsOH) combined with low-temperature carbonization. Influences of catalyst preparation conditions and catalytic reaction conditions on the conversion of fructose and the yield of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) are explored. The catalyst is characterized by means of SEM, TG and FTIR. It is indicated that the morphology of carbon-based solid acid changes from multilayer sheet to block with the increase of acid dosage, and there exist a lot of porous structure within carbon-based solid acid. The catalyst's thermal decomposition temperature increases with the increase of acid dosage. The surface of carbon-based solid acid contains sulfonic group, carboxyl group and hydroxyl group. The optimum conditions for the synthesis of HMF from fructose over carbon-based solid acid are obtained as follows: the dosages of TsOH, catalyst and fructose are 1.5 g, 50 mg, and 90 mg, respectively, reaction temperature is 120°C, and reaction time is 60 min. Under these conditions, the conversion rate of fructose and the yield of HMF are 100% and 98.5%, respectively.

Key words: bio-based platform chemicals; carbon-based solid acids; fructose; 5-hydroxymethylfurfural; heterogeneous catalysis

5-羟甲基糠醛(HMF)作为一种重要的生物基平台化合物,可通过氧化、还原和开环等反应制备多种高附加值的下游产物^[1],如HMF选择性氧化成FDCA用于制作可降解塑料^[2];HMF开环形成乙酰丙酸、甲酸等用于药物生产^[3];HMF加氢反应得到2,5-二羟甲基呋喃用于制备生物燃料等^[4],因此,提高HMF合成效率并降低其制备成本至关重要。利用生物质衍生糖类为原料制备HMF,主要包括单

糖和多糖,但多糖转化效率普遍较低,单糖中利用果糖催化效果最佳。在合成HMF的催化体系中,催化剂是影响催化效率的关键因素之一。目前,催化剂可分为均相和非均相固体催化剂,均相催化剂主要为Bronste酸型。Todsapon等^[5]在DMSO中使用硫酸催化果糖,当反应温度为100°C、反应时间为5 h时,得到93% HMF收率。Lai等^[6]用HCl在异丙醇中催化果糖,当反应温度120°C、反应时间为1 h时,

收稿日期:2024-03-25;修回日期:2024-10-30

基金项目:广东省科学院发展专项资金项目(2023GDASZH-2023010102);广州市科技计划项目(2023A04J1844)

作者简介:汤静洁(1989-),女,博士,研究方向为生物医药中间体的有机合成,tangjingjie1989@126.com;李明富(1991-),男,博士后,助理研究员,研究方向为生物基化学品的催化合成与转化,通讯联系人,limingfuzd51@126.com。

得到 82% HMF 收率。此外,研究发现金属盐类 Lewis 酸也能催化单糖得到 HMF。Wang 等^[7]用 Nb_2O_5 在 DMSO 中催化果糖,在 120℃ 下反应 2 h,得到 100% 果糖转化率、86.2% HMF 收率。但由于均相催化剂存在不可回收性、对环境不友好、酸腐蚀反应设备且难分离等问题,难以实现工业化应用。非均相固体催化剂由于能够回收循环利用、腐蚀性低、环境友好等优点,受到广泛青睐。碳基固体酸由于具有原料来源广泛、易制备等优势,被广泛用于催化合成 HMF^[8]。Hou 等^[9]在石墨烯上负载磺酸基得到催化剂磺化石墨烯,以 $m(\text{AMIMCl}):m(\text{DMSO})=1:1$ 为反应介质,催化果糖得到的 HMF 产率达到 94%,果糖转化率达 100%。Hu 等^[10]以植物叶片为碳源,水热碳化得到磺化量子点,催化果糖得到 92.6% HMF 收率,并且该催化剂经过 6 次循环后, HMF 收率保持在 56.2%。然而,利用生物质(单糖或多糖)碳化制备碳载体的温度较高(500~900℃)和碳得率较低(<25%),影响后续碳基催化剂的制备得率和整体成本,制备碳化温度低且碳得率高的碳载体,将有利于提高碳基固体酸的制备效率并降低制备成本。抗坏血酸(Vc , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)是一种对环境友好的化学物质,价格低廉,相比于葡萄糖和纤维素等生物质, Vc 中 C 元素比例较高、热分解温度较低(<210℃),因此,以 Vc 作为碳源并通过低温碳化制备碳载体的碳得率相对较高,从而导致制备成碳基催化剂的产率较高。因此,笔者以 Vc 为碳源制备碳基固体酸催化剂并催化果糖,以期降低碳基固体酸制备条件和提高碳得率,提升 HMF 的合成效率。

1 材料试剂与仪器

1.1 材料与试剂

L-抗坏血酸(Vc),上海麦克林生化科技股份有限公司生产;果糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、5-羟甲基糠醛(HMF),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。对甲苯磺酸一水合物(TsOH),分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司生产;二甲基亚砜(DMSO),分析纯,安徽泽升科技有限公司生产;硫酸钾(K_2SO_4),分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;浓硫酸(质量分数为 98%),珠海市华成达化工有限公司生产;工业乙醇(质量分数为 95%);超纯水(H_2O),实验室自制。

1.2 仪器

101A-1E 型电热鼓风干燥箱,上海标卓科学仪器有限公司生产;1260 Infinity II 型高效液相色谱,

安捷伦科技有限公司生产;Invenio S 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司生产;SA2-9-12TP 型马弗炉,南阳市鑫宇新材料科技有限公司生产;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产;AL204 型万分之一天平,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司生产;PROX 型扫描电镜,荷兰 Phenom 公司生产。

2 实验方法

2.1 碳基固体酸催化剂的制备

取 3 g L-抗坏血酸、1.5 g 对甲苯磺酸、0.5 g 硫酸钾于坩埚中研磨共混 10 min,用马弗炉煅烧,升温速率为 10℃/min,200℃ 保温 2 h。煅烧结束待冷却至室温后,取出固体研磨成颗粒状后,先用 100 mL 去离子水洗涤固体,再用 95% 乙醇洗涤至滤液 pH 为 7,洗涤后的固体放入鼓风干燥箱中 105℃ 烘 4 h,得到催化剂 $\text{Vc}-1.5 \text{ g}/\text{SO}_3\text{H}$ (1.5 g 代表对甲苯磺酸添加质量),该催化剂得率约为 47%。并以相同条件制备 $\text{Vc}-1.0 \text{ g}/\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{Vc}-2.0 \text{ g}/\text{SO}_3\text{H}$ 催化剂。

2.2 结构表征

利用 Phenom 台式扫描电镜分析碳基固体酸催化剂形貌,扫描加速电压为 10 kV,放大倍数为 2000。利用 Bruker 的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对催化剂进行分析,扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。利用德国耐驰 NETZSCH 热重分析仪对碳基固体酸催化剂的热稳定性进行分析,测试温度范围为 30~800℃,升温速率为 10 K/min,空气和氮气流量均为 20 mL/min。

2.3 催化果糖转化合成 HMF

取 10 mL 二甲基亚砜(DMSO)于 50 mL 三口烧瓶中,放入磁力搅拌子,调节转速为 300 r/min,设置相应温度。温度为 120℃,加入 90 mg 果糖,再加入 50 mg 催化剂 $\text{Vc}-1.5 \text{ g}/\text{SO}_3\text{H}$,反应 3 h,分别在 5、10、30、60、90、120、150、180 min 连续取样,每次取样 0.1 mL,稀释 10 倍,然后通过高效液相色谱仪分析样品中各成分含量。

2.4 果糖和 HMF 含量测定

采用 Agilent 高效液相色谱仪(HPLC)进行检测,色谱仪配有四元泵(1260 Quat Pump VT)、自动进样器与柱箱(1260 Vialsampler)、紫外检测器(1260 VWD)、示差折光检测器(1260 RID)、糖柱。测试条件:5 mmol/L 硫酸作流动相,流速为 0.5 mL/min,柱温为 65℃,紫外检测波长为 280 nm,示差折光检测器温度为 50℃,进样量为 5 μL 。采用外标法定量分

析反应液中的果糖质量分数及 HMF 产率:

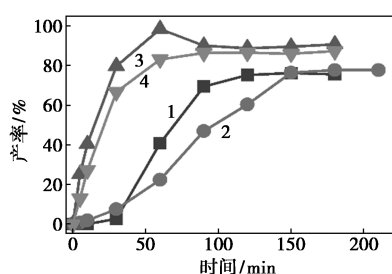
$$Y_{\text{HMF}}(\%) = \left\{ \frac{\text{稀释后的样品质量浓度} \times \text{稀释倍数} \times \text{体积}}{[\text{HMF 摩尔质量} \times (\text{果糖质量} / \text{果糖摩尔质量})]} \right\} \times 100\%$$

$$C_{\text{果糖}}(\%) = [1 - (\text{稀释后的样品质量浓度} \times \text{稀释倍数} \times \text{体积}) / \text{果糖质量}] \times 100\%$$

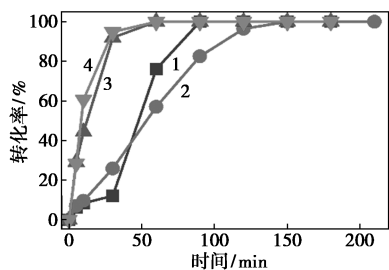
3 结果与讨论

3.1 碳基固体酸催化剂制备条件对 HMF 产率和果糖转化率的影响

无催化剂和添加催化剂对 HMF 产率和果糖转化率的影响如图 1 所示。



(a) 对 HMF 产率的影响



(b) 对果糖转化率的影响

1—不加催化剂;2—Vc-1.0 g/SO₃H;3—Vc-1.5 g/SO₃H;
4—Vc-2.0 g/SO₃H

图 1 不同 TsOH 含量催化剂的 HMF 产率及果糖转化率随时间变化情况

注:反应条件:果糖质量为 90 mg,反应温度为 120℃,DMSO 用量为 10 mL,催化剂质量为 50 mg。

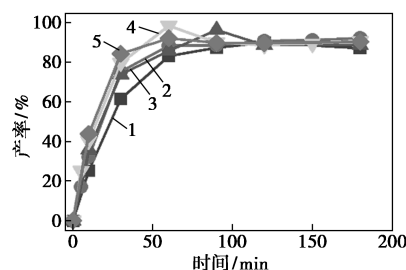
从图 1 中可以看出,HMF 产率和果糖转化率随反应时间的增加而增加,HMF 产率达到最高点后略微下降,果糖转化率均能达到 100%。添加催化剂的 HMF 产率均比无催化剂的 HMF 产率高,说明碳基固体酸催化剂能够促进 HMF 的生成。但无催化剂反应 150 min 时,HMF 产率达到 76.2%,说明纯 DMSO 对果糖具有脱水作用。Amarasekara 等^[11]采用¹H 和¹³C 核磁共振谱(NMR)对果糖在纯 DMSO 中脱水机理进行研究。DMSO 中 S 原子通过与果糖中 O 原子结合和 DMSO 中 O 原子去除果糖中 H,从而实现逐步脱水。在反应过程中,反应时间的延长

导致 HMF 产率略微下降,原因是 HMF 在高温及长时间反应下易再水合生成乙酰丙酸和甲酸等副产物^[12-14]。由图 1(b)可知,Vc-2.0 g/SO₃H 催化剂果糖转化速率最大,说明该催化剂负载的 Bronsted 酸性位点最多,能够更快转化果糖,但是 HMF 产率比 Vc-1.5 g/SO₃H 催化剂要低,这是由于过高的酸位点密度导致 HMF 发生副反应而降低其产率^[13]。而 Vc-1.0 g/SO₃H 催化剂的 HMF 生成速率及产率和果糖转化速率比 Vc-1.5 g/SO₃H、Vc-2.0 g/SO₃H 低,其原因是该催化剂负载的 Bronsted 酸性位点较少,催化效率降低。因此适宜的催化剂为 Vc-1.5 g/SO₃H 催化剂,在 Vc-1.5 g/SO₃H 碳基固体酸催化剂作用下,反应 60 min,HMF 产率最高达到 98.5%。

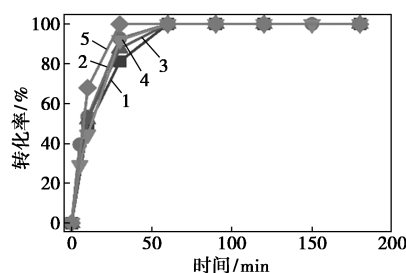
3.2 不同催化反应条件对 HMF 产率和果糖转化率的影响

3.2.1 催化剂质量的影响

催化剂质量对 HMF 产率及果糖转化率的影响如图 2 所示。



(a) 对 HMF 产率的影响



(b) 对果糖转化率的影响

1—20 mg;2—30 mg;3—40 mg;4—50 mg;5—60 mg

图 2 催化剂质量对 HMF 产率及果糖转化率的影响

注:反应条件:果糖质量为 90 mg,反应温度为 120℃,DMSO 用量为 10 mL。

由图 2 可知,随着催化剂质量的增加,反应开始时 HMF 生成速率及果糖转化速率均增加,而不同催化剂质量下 HMF 最高产率先增加后减少。当催化剂质量为 50 mg 时,HMF 产率最高。催化剂质量的

增加会导致酸活性位点增加,因此能够提高反应速率,但是催化剂质量过高会导致含有更多的活性位点,促进再水合反应、水解反应、缩聚反应等副反应的发生^[13]。因此催化剂最佳质量为 50 mg。

3.2.2 温度的影响

反应温度对 HMF 产率及果糖转化率的影响如图 3 所示。

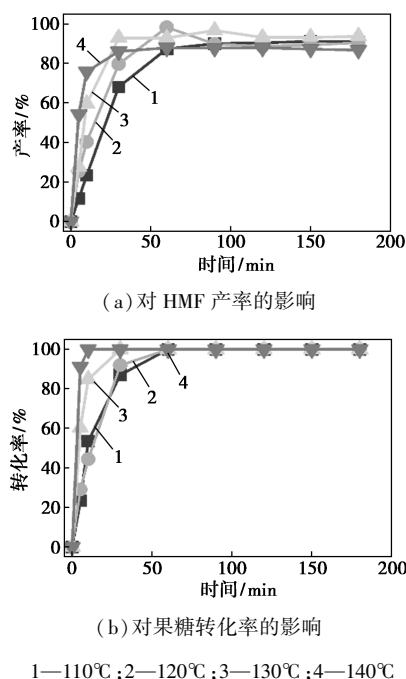


图 3 反应温度对 HMF 产率及果糖转化率的影响
注:反应条件:90 mg 果糖、50 mg 催化剂 Vc-1.5 g/SO₃H、10 mL DMSO。

由图 3 可知,在任一温度下,随着反应时间的延长,果糖转化率提高到 100%,HMF 产率先上升后略微下降。温度越高,反应前期生成 HMF 速率及果糖转化率越大。但温度越高会加剧 HMF 降解、缩聚等副反应的发生^[15],从而降低 HMF 产率。温度为 110℃时,反应速率慢且 HMF 产率比 120℃和 130℃的产率低,而该反应是吸热反应^[14],温度增加有利于反应的正向进行,所以温度对 HMF 产率有一定的影响。在 120℃、60 min 时,HMF 产率最高,达到 98.5%,所以适宜的反应温度为 120℃。

3.2.3 果糖底物质量对 HMF 产率及果糖转化率的影响

果糖底物质量对 HMF 产率及果糖转化率的影响如图 4 所示。

由图 4 中可以看出,在底物果糖质量为 80 mg 时,果糖转化率在 30 min 时达到 100%,而升高果糖质量后,均在 60 min 时果糖转化率才达到 100%,说

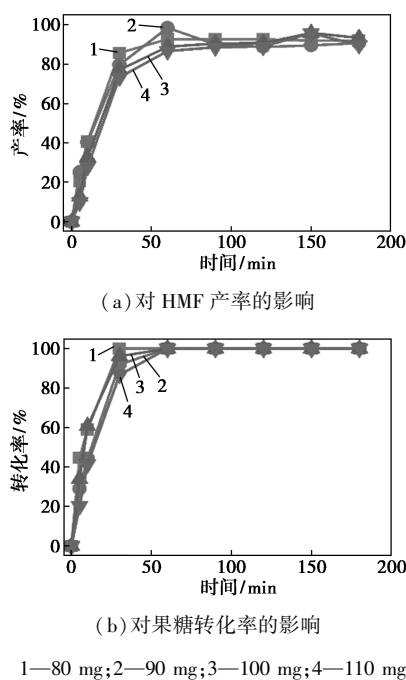


图 4 果糖底物质量对 HMF 产率及果糖转化率的影响
1—80 mg;2—90 mg;3—100 mg;4—110 mg

注:反应条件:Vc-1.5 g/SO₃H 催化剂质量为 50 mg,反应温度为 120℃,10 mL DMSO。

明降低果糖质量有利于提高果糖转化速率。但是降低果糖质量后 HMF 产率并没有得到提高。果糖底物质量为 80 mg 时,在 60 min 时,HMF 产率为 92.7%,而 90 mg 果糖质量下在相同时间得到 HMF 产率为 98.5%。在底物果糖质量为 100 mg 和 110 mg 时,反应 150 min 时得到 HMF 产率分别为 95.8%和 95.7%。由此可知提高果糖质量,虽然得到 HMF 最高产率的时间延长,但是仍有 95%左右的 HMF 产率。但果糖质量为 90 mg 时,反应 HMF 产率最高。

3.2.4 DMSO 与 H₂O 体积比对 HMF 产率及果糖转化率的影响

DMSO 与 H₂O 体积比对 HMF 产率及果糖转化率的影响如表 1 所示。

表 1 V(DMSO)/V(H₂O)对 HMF 产率及果糖转化率的影响

| V(DMSO)/V(H ₂ O) | 果糖转化率/% | HMF 产率/% |
|-----------------------------|---------|----------|
| 10:0 | 100.0 | 98.5 |
| 9:1 | 54.8 | 50.2 |
| 8:2 | 27.7 | 24.5 |
| 7:3 | 7.2 | 6.2 |

注:反应条件:90 mg 果糖、50 mg Vc-1.5 g/SO₃H 催化剂、120℃、反应时间 60 min。

由表 1 中可以看出,随着溶剂中 H₂O 体积分数

的增加, HMF 产率和果糖转化率急剧下降。当 $V(\text{DMSO}):V(\text{H}_2\text{O}) = 7:3$ 时, 果糖转化率仅有 7.2%, HMF 产率为 6.2%。相比纯 DMSO, 反应 60 min 得到 98.5% 的 HMF 产率, 表明 H_2O 体积分数的增加会抑制反应的进行, 可能是果糖在水中很难形成呋喃环^[16], 而果糖在 DMSO 中更易形成呋喃型中间体^[17], 从而加快 HMF 的生成; 且 DMSO 本身具有催化果糖脱水的能力^[11, 18-19]。同时水的存在会导致 HMF 发生再水合反应生成乙酰丙酸和甲酸副产物^[20-22], 降低 HMF 产率, 所以选择纯 DMSO 作为溶剂效果最佳。

3.3 碳基固体酸催化剂表征结果与分析

3.3.1 SEM 分析

碳基固体酸 SEM 分析结果如图 5 所示。

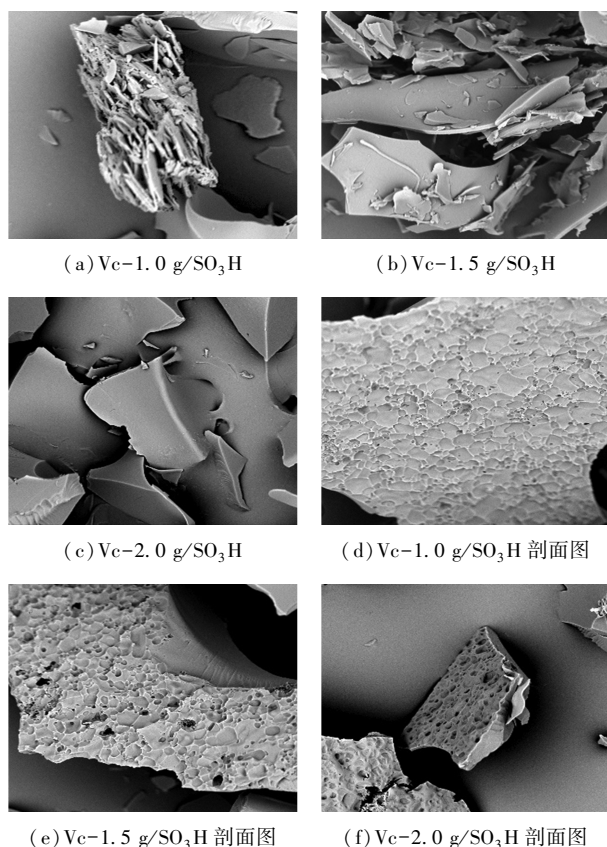


图 5 碳基固体酸 SEM 分析结果

由图 5 可知, 不同酸量负载催化剂的形貌不一致。由图 5(a) 和图 5(c) 可知, Vc-1.0 g/SO₃H 和 Vc-1.5 g/SO₃H 碳基固体酸催化剂为多层片状结构。Vc-2.0 g/SO₃H 催化剂为块状结构。碳基固体酸催化剂形貌由片状变为块状, 这是由于添加对甲苯磺酸量增加导致。Li 等^[23] 用对甲苯磺酸、硫酸钠和蔗糖共混碳化后制备碳基固体酸, 对比未加对甲苯磺酸的空白组, 空白组呈现片状结构, 而添加对甲

苯磺酸后则变成块状结构, 由此可知, 对甲苯磺酸能够促进催化剂的碳化。由图 6(b)、图 6(d)、图 6(f) 可知, 碳基固体酸催化剂的横截面均为网络多孔结构, 但 Vc-1.0 g/SO₃H 催化剂内部的孔径相比于其余两者明显较小, 这也是该催化剂性能不如其他催化剂的原因之一。

3.3.2 热重分析

不同碳基固体酸的热重分析结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 碳基固体酸 Vc-1.0 g/SO₃H 的热分解温度为 331℃, 当对甲苯磺酸质量增加至 1.5 g 和 2.0 g 时, Vc-1.5 g/SO₃H 和 Vc-2.0 g/SO₃H 热分解温度分别为 451.5℃ 和 468.5℃, 表明对甲苯磺酸用量增加提高了碳基固体酸的热分解温度, 这是由于对甲苯磺酸促进了 Vc 的碳化过程, 提高了碳基固体酸的石墨化程度, 从而提升了其热分解稳定性。当分解温度为 800℃ 时, Vc-1.0 g/SO₃H、Vc-1.5 g/SO₃H 和 Vc-2.0 g/SO₃H 的残余质量分数分别为 48.2%、51.3% 和 47.6%, 表明高温下不同碳基

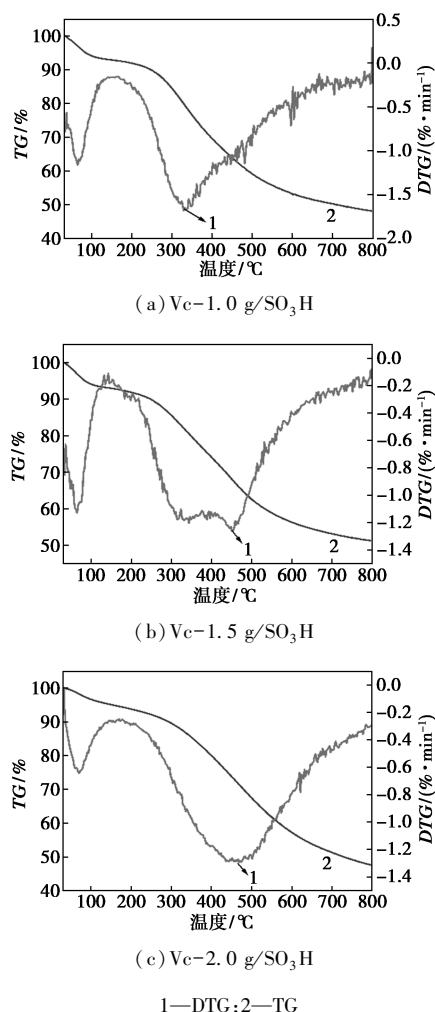
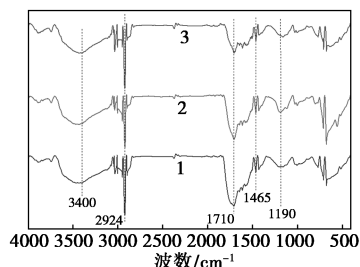


图 6 不同碳基固体酸的热重分析 TG 和 DTG 曲线

固体酸的分解程度基本一致。

3.3.3 FT-IR 分析

碳基固体酸催化剂 FT-IR 谱图分别图 7 所示。



1—Vc-1.0 g/SO₃H; 2—Vc-1.5 g/SO₃H; 3—Vc-2.0 g/SO₃H

图 7 碳基固体酸催化剂 FT-IR 图

从图 7 中可以看出, 3 400 cm⁻¹ 处吸收峰是—OH 的特征峰, 表明催化剂中含有羟基。2 924 cm⁻¹ 处吸收峰是—CH₂—产生的, 1 465 cm⁻¹ 处吸收峰是由于 C—H 键的弯曲振动产生^[24]。1 710 cm⁻¹ 处吸收峰则由 C=O 键伸缩振动产生, 表明催化剂中含有羧基或羰基^[24-25]。在 1 190 cm⁻¹ 处, Vc-1.0 g/SO₃H、Vc-1.5 g/SO₃H、Vc-2.0 g/SO₃H 均出现—SO₃H 的特征峰^[24-25], 且强度先增强后降低, 证明催化剂成功引入磺酸基官能团, 促进了果糖转化为 HMF。

4 结论

(1) 在低温 200℃ 碳化下, 固体碳得率为 47%, 相比于高温碳化 (>500℃), 不仅降低了碳化温度和提高了固体碳得率, 还有利于提高碳基固体酸催化剂的制备效率, 降低制备成本。采用单因素法探究碳基固体酸催化剂反应条件对果糖脱水生成 HMF 的影响。最优条件为: 催化剂为 Vc-1.5 g/SO₃H、催化剂质量为 50 mg、反应温度为 120℃、反应时间为 60 min、果糖底物质量为 90 mg、溶剂为纯 DMSO。在最优条件下, 果糖转化率达到 100%, HMF 产率达到 98.5%。碳基固体酸催化剂形貌随着酸用量的增加由片状结构变成块状结构; 随着对甲苯磺酸质量的增加会提高碳基固体酸的热分解温度, 通过 FT-IR 分析证实了磺酸基成功引入催化剂中。

(2) 新型碳基固体酸对果糖脱水具有非常好的催化效果, 碳得率高、催化时间短、温度低和催化产率高, 具有较好的市场应用价值。同时, 碳基固体酸催化体系还有优化的空间, 如替换更为绿色环保的溶剂、降低反应温度和时间, 进一步提升催化效率和降低合成成本。

参考文献

- [1] Fan W, Verrier C, Queneau Y, *et al.* 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in organic synthesis: A review of its recent applications towards fine chemicals[J]. *Current Organic Synthesis*, 2019, 16(4): 583-614.
- [2] Hwang K R, Jeon W, Lee S Y, *et al.* Sustainable bioplastics: Recent progress in the production of bio-building blocks for the bio-based next-generation polymer PEF[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124636.
- [3] Zhang M, Wang N, Liu J, *et al.* A review on biomass-derived levulinic acid for application in drug synthesis[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2022, 42(2): 220-253.
- [4] Aricò F. Synthetic approaches to 2, 5-bis (hydroxymethyl) furan (BHMF): A stable bio-based diol [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2021, 93(5): 551-560.
- [5] Todsapon T, B T R. Efficient route to hydroxymethylfurans from sugars via transfer hydrogenation [J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(10): 1139-1141.
- [6] Lai L, Zhang Y. The Production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose in isopropyl alcohol: A green and efficient system [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(12): 1745-1748.
- [7] Wang F, Wu H, Liu C, *et al.* Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb₂O₅ catalyst in organic solvent [J]. *Carbohydrate Research*, 2013, 368: 78-83.
- [8] Dong K, Zhang J, Luo W, *et al.* Catalytic conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethyl furfural over sulfonated hyper-cross-linked polymer in DMSO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1055-1064.
- [9] Hou Q, Li W, Ju M, *et al.* One-pot synthesis of sulfonated graphene oxide for efficient conversion of fructose into HMF [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(106): 104016-104024.
- [10] Hu Y, Li M, Gao Z, *et al.* Leaf-derived sulfonated carbon dots: Efficient and recoverable catalysts to synthesize 5-hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 20: 100423.
- [11] Amarasekara S A, Williams D L, Ebende C C. Mechanism of the dehydration of d-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150℃: An NMR study [J]. *Carbohydrate Research*, 2008, 343(18): 3021-3024.
- [12] 邢立艳, 刘润东, 敬凡尘, 等. 造纸污泥基固体酸催化果糖制备 5-羟甲基糠醛 [J]. *化学工程*, 2021, 49(12): 59-64.
- [13] Iris K M, Tsang D C W. Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 716-732.
- [14] 陶加明. 超声强化固体酸催化果糖脱水制备五羟甲基糠醛及其作用机制 [D]. 南宁: 广西大学, 2022.
- [15] Yu I K M, Tsang D C W, Yip A C K, *et al.* Organic acid-regulated Lewis acidity for selective catalytic hydroxymethylfurfural production from rice waste: An experimental-computational study [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(1): 1437-1446.

(下转第 155 页)

表面的晶体结构有一定的破坏,在 SC-NCM 的表面有部分层状结构因高温导致锂损失形成不连续的岩盐相。SC-NCM 拥有优异的长循环性能:在 1 C 循环 200 圈依旧拥有 86.2% 的容量保持率,全电池在相同的电流密度下具有 94.1% 的容量保持率。电化学的测试结果表明单晶型正极材料表面存在的不连续岩盐相并影响材料表面的 Li^+ 迁移,反而对正极材料的层状结构主体起到保护作用,缓解了正极材料与电解液之间的副反应,大幅度提升 NCM811 正极材料的电化学性能。

参考文献

- [1] Zhang X, Zhang Y, Liu J, *et al.* Syntheses, challenges and modifications of single-crystal cathodes for lithium-ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 63: 217–229.
- [2] Zheng J, Engelhard M H, Mei D, *et al.* Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(3): 17012.
- [3] Klein S, Harte P, Henschel J, *et al.* On the beneficial impact of Li_2CO_3 as electrolyte additive in NCM523 // graphite lithium ion cells under high-voltage conditions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(10): 2003756.
- [4] Brow R, Donakowski A, Mesnier A, *et al.* Mechanical pulverization of Co-free nickel-rich cathodes for improved high-voltage cycling of lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(6): 6996–7005.
- [5] 甘掌根. 锂离子电池高镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的制备和改性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- [6] Wang R, Wang L, Fan Y, *et al.* Controversy on necessity of cobalt in nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 110: 120–130.
- [7] Dai P, Kong X, Yang H, *et al.* Single-Crystal Ni-rich layered $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ enables superior performance of Co-free cathodes for lithium-ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(14): 4381–4390.
- [8] Li J, Huang J, Kong X, *et al.* The apparent capacity decay by kinetic degradation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ during cycling under the high upper-limit charging potential[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 496: 229856.
- [9] 胡斌. 单晶型 NCM811 正极材料的合成及其改性研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2023.
- [10] 胡欣宏. 富镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的界面改性及机理研究[D]. 开封: 河南大学, 2023.
- [11] 李天天. 锂离子电池高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 的制备、界面修饰与性能优化研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2023.
- [12] Kong X, Yang H, Zhang Y, *et al.* Design and mechanism exploration of single-crystalline NCM811 materials with superior comprehensive performance for Li-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139431.
- [13] Zhu J, Zheng J, Cao G, *et al.* Flux-free synthesis of single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ boosts its electrochemical performance in lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 464: 228207.
- [14] Shishino K, Yamada T, Fujisawa K, *et al.* Growth of polyhedral $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ crystals in a molten Li_3BO_3 flux and their role in electrode density and dispersion design[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(3): 2747–2757.
- [15] 吴兆国. 锂离子电池高镍三元正极材料的制备与改性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- [16] Zhang Z, Bai M, Fan X, *et al.* A low cost single-crystalline $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ layered cathode enables remarkable cycling performance of lithium-ion batteries at elevated temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 503: 230028.
- [17] Deng X, Zhang R, Zhou K, *et al.* A comparative investigation of single crystal and polycrystalline Ni-rich NCMs as cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, 6(3): 12331.
- [18] Lu Y, Zhang Q, Li F, *et al.* Emerging lithiated organic cathode materials for lithium-ion full batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 62(7): 1–12.
- [19] Cheng L, Zhou Y, Zhang B, *et al.* High-rate Ni-rich single-crystal cathodes with highly exposed {010} active planes through in-situ Zr doping[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139336. ■
- [20] comparison and evaluation based on kinetic modeling[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(10): 7430–7444.
- [22] Tomer R, Biswas P. Reaction kinetics study and the estimation of thermodynamic parameters for the conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) in a dimethyl sulfoxide (DMSO) medium in the presence of a mesoporous TiO_2 catalyst[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 136: 104427.
- [23] Li M, Jiang L, Feng S, *et al.* Aluminum ion intercalation in mesoporous multilayer carbocatalysts promotes the conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Dalton Transactions*, 2024, 53(7): 3386–3396.
- [24] 王敬尊, 王霆. 如何解释红外谱图[J]. *大学化学*, 2016, 31(6): 90–97.
- [25] Ma'rifah Y N, Nata I F, Wijayanti H, *et al.* One-step synthesis to enhance the acidity of a biocarbon-based sulfonated solid acid catalyst [J]. *International Journal of Technology*, 2019, 10(3): 512–520. ■

(上接第 148 页)

- [16] 陈光宇, 吴林波, 李伯耿. HMF 路线合成生物基单体 2,5-呋喃二甲酸的研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(8): 3146–3154.
- [17] 陈光宇. 基于 5-羟甲基糠醛原位氧化的果糖“一锅两步法”高效合成 2,5-呋喃二甲酸[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [18] Brown D W, Floyd A J, Kinsman R G, *et al.* Dehydration reactions of fructose in non-aqueous media [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1982, 32(7-12): 920–924.
- [19] Perez G P, Mukherjee A, Dumont M J. Insights into HMF catalysis [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 70: 1–34.
- [20] Jung D, Körner P, Kruse A. Kinetic study on the impact of acidity and acid concentration on the formation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF), humins, and levulinic acid in the hydrothermal conversion of fructose [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 11: 1155–1170.
- [21] Sajid M, Bai Y, Liu D, *et al.* Organic acid catalyzed production of platform chemical 5-hydroxymethylfurfural from fructose: Process