

电催化 5-羟甲基糠醛氧化为 2,5-呋喃二甲酸的研究进展

潘远江, 郭珍燕, 黄金术, 李 虎*

(贵州大学 绿色农药全国重点实验室 教育部绿色农药与农业生物工程重点实验室 生物质资源综合利用国家地方联合工程实验室 精细化工研究开发中心, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 在可持续发展导向下, 替代能源需求不断增加, 生物质资源的有效利用成为研究焦点。5-羟甲基糠醛(HMF)作为一种生物质基平台化合物, 具有广阔的应用前景。通过选择性氧化反应, HMF 可以转化为高附加值化合物, 如 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)。近年来, 电催化氧化作为一种绿色环保的新型手段, 在 HMF 转化为 FDCA 的研究中取得了显著进展。然而, 这一过程涉及竞争反应, 如水氧化, 对 FDCA 的产率和法拉第效率产生影响。催化剂对降低反应能垒、提高产物选择性至关重要, 但面临稳定性不足、过电位偏高和酸性环境下活性不足等挑战。本综述聚焦于高效催化剂的研究进展, 从贵金属催化剂到非贵金属催化剂和非金属催化剂进行深入探讨, 旨在为生物质的高效转化提供有益参考。

关键词: 电化学氧化; 生物质; 5-羟甲基糠醛; 2,5-呋喃二甲酸; 电催化剂

中图分类号: X705

文献标识码: A

Research progress in electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid

PAN Yuanjiang, GUO Zhenyan, HUANG Jinshu, LI Hu*

(National Key Laboratory of Green Pesticide, Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, State-Local Joint Laboratory for Comprehensive Utilization of Biomass, Center for Research and Development of Fine Chemicals, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: With the increasing demand of alternative energy for achieving sustainable development, the effective utilization of biomass resources has become a research focus. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), as a biomass-based platform compound, has broad application prospects. It can be converted into high value-added compounds such as 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) through selective oxidation. Electrooxidation, as a new green and environmentally friendly method, has made significant progress in the research of converting HMF to FDCA in recent years. However, this process involves competitive reactions, such as water oxidation, which affects the yield and Faradaic efficiency of FDCA. The catalyst is crucial for reducing reaction energy barriers and improving product selectivity, but it faces challenges such as insufficient stability, high overpotential, and insufficient activity in acidic environments. This review focuses on the research progress of high-performance catalysts, exploring in depth from noble metal catalysts to non-noble metal catalysts and non-metal catalysts, aiming to provide useful references for the efficient conversion of biomass.

Keywords: Electrooxidation; Biomass; 5-Hydroxymethylfurfural; 2,5-Furandicarboxylic acid; Electrocatalyst

收稿日期: 2024-02-19

修回日期: 2024-03-07

DOI: 10.20078/j.eep.20240311

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22368014)

作者简介: 潘远江(1999—), 男, 贵州从江人, 硕士研究生, 主要研究方向为光电催化生物质转化。E-mail: gs.yjpan23@gzu.edu.cn

通讯作者: 李 虎(1986—), 男, 湖北孝感人, 教授, 主要研究方向为农林生物质催化转化。E-mail: hli13@gzu.edu.cn

随着全球可持续发展和替代能源的需求日益增加,生物质资源的有效利用成为一个重要的研究方向。5-羟甲基糠醛(HMF)是一种具有广泛应用潜力的生物质源化合物,在生物质高值化领域具有广阔的应用前景^[1-3]。HMF是在酸催化剂的作用下将生物质中的葡萄糖或果糖等糖类物质进行水解得到的^[4-5],它作为一种重要的平台化合物,可以通过化学反应转化为各种高附加值化合物。

HMF具有羟基和醛基,可以通过选择合适的催化剂,实现选择性氧化,甚至于呋喃环的氧化^[6-8]。通过氧化醛基、羟基和呋喃,HMF可以生成各种不同的氧化产物。当醛基和羟基同时被氧化时,能够获得2,5-呋喃二甲酸(FDCA);单独的醛基氧化则会生成5-羟甲基呋喃-2-甲酸(HMFCA);羟基的氧化则能得到2,5-呋喃二甲醛(DFF)。值得注意的是,HMF可经过呋喃环氧化断键,生成马来酸(MA)。在这些高附加值产物中,FDCA作为石油化学衍生物对苯二甲酸的替代品,在医药包装、工程塑料、尼龙、涂料、增塑剂等领域具有广阔的应用前景^[9-11]。然而,传统的热催化制备方法不仅能耗高,而且对环境具有一定的污染。相比于传统的热催化,电催化具有更绿色、更环保的显著优势。在适当的条件下,HMF可通过电氧化反应转化为FDCA,而且其产率和转化率已达到甚至超过热催化水平。因此,近年来科研人员对电氧化HMF制备FDCA进行了深入研究,并开发了多种高效电催化剂^[12-13]。然而,HMF电氧化(HMF-EOR)为FDCA的过程涉及多个竞争反应,包括水氧化和呋喃环氧化等。其中,水氧化是主要的竞争反应,它对FDCA产率和法拉第效率(FE)的影响不容忽视。催化剂在降低

反应能垒、提高产物选择性方面起着关键作用。为了有效抑制竞争反应的发生,实现HMF的高效转化,除了严格控制反应条件外,还需要精心选择适合的催化剂。尽管已经开发出多种高效的电催化剂,但仍然存在许多挑战和局限,如催化剂稳定性不足、过电位偏高以及酸性环境下活性不足等问题。

为了深入了解电催化HMF氧化为FDCA的研究进展,本文对近几年的综述文章进行精炼整理,并补充最新的研究成果^[14-16]。尽管现有文献综述提供了丰富的信息,但其广泛的讨论范围可能对读者集中注意力构成挑战。因此,本文系统地审视了电催化HMF氧化FDCA高效催化剂的分类与性能,包括贵金属催化剂、非贵金属催化剂以及非金属催化剂的各类候选材料,并进行了深入分析。本综述旨在揭示电催化HMF氧化领域的最新进展,以便能够快速且精确地把握该领域的动态。此外,本文预期为促进生物质资源的高效转化提供有价值的参考。

1 HMF电氧化为FDCA的反应途径

在HMF氧化转化为FDCA的过程中,主要存在2条反应路径:DFF路径和HMFCA路径(图1(a))。这2条路径在HMF第一步氧化时存在差异,但第二步氧化都会到达5-甲酰基-2-呋喃甲酸(FFCA),最终得到FDCA。一般情况下,在强碱反应条件($\text{pH} \geq 13$)下,反应主要倾向于遵循HMFCA路径进行;在非强碱反应条件($\text{pH} < 13$)下,反应则主要倾向于遵循DFF路径^[17]。然而,在某些特殊情况下,即使在强碱条件下($\text{pH} \geq 13$),反应也可能倾向于遵循DFF路径。以JIANG等^[18]的研究为例,他们制备了Co-P/CF催化剂,并通过计时电流法实验发现,在强碱条件下($\text{pH} = 14$),HMFCA的生成可以忽略不计,而DFF则出现积累

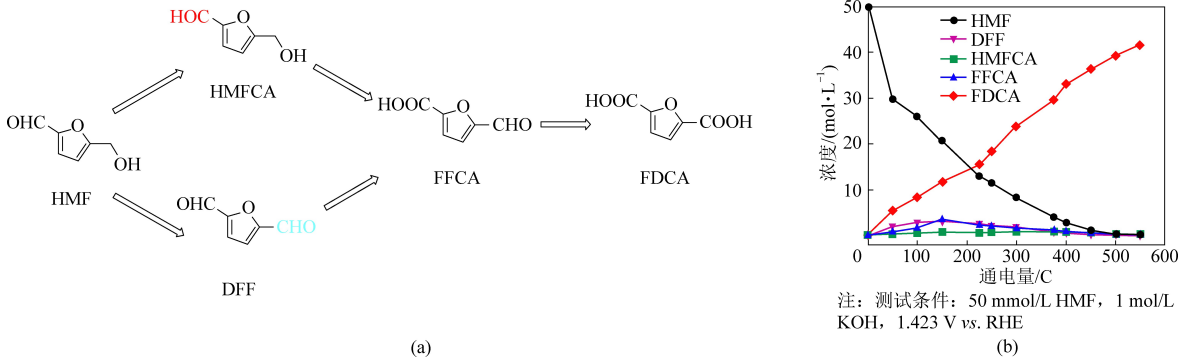


图1 (a)HMF氧化为FDCA的2条反应路径,(b)HMF氧化的产物分布^[18]

Fig. 1 (a) Two reaction paths of HMF oxidation to FDCA and (b) Product distribution of HMF oxidation^[18]

状态(图 1(b))。为了进一步探究反应路径,他们以反应中间体为底物进行了线性扫描伏安法(LSV)测试,结果发现活性顺序为 FFCA>DFF>HMFCa。因此认为该反应是通过 DFF 途径。在另一项研究中,CHADDERDON 等^[19]也发现在强碱溶液中,HMF 氧化也能走 DFF 路径。值得一提的是,他们还发现电压也能影响反应路径。

HMF 转化为 FDCA 的转化路径受到多种因素的影响,包括反应液的酸碱度、反应电压以及催化剂对羟基或醛基的活化能力。虽然在 FDCA 的制备中哪种转化路径更具优势目前尚无定论,但了解这些影响因素有助于更深入研究 HMF 的氧化反应机理。此外,在选择性制备 DFF 和 HMFCa 时,了解这些因素也有助于选择合适的催化剂和优化反应条件。

2 高效催化剂的研究进展

在电催化 HMF 制备 FDCA 的过程中,催化剂的选取对整个反应的效率和产物收率具有决定性影响。贵金属催化剂、非贵金属催化剂以及非金属催化剂作为三大催化剂类型,均在催化反应中

发挥着不可替代的作用。非贵金属催化剂因其具有高效的催化活性和广泛的应用范围,已成为电催化领域的研究焦点。同时,贵金属催化剂和非金属催化剂也在 HMF 氧化过程中展现出令人瞩目的催化性能和潜力。接下来,本文将深入探讨这三大类催化剂在电催化 HMF 制备 FDCA 过程中的最新研究进展和未来的应用前景。

2.1 贵金属催化剂

由于贵金属具有独特的电子和轨道性质,其在众多化学过程中展现出卓越的活性,尤其在热催化领域取得了显著的成果^[20-22]。出色的催化性能推进了贵金属催化剂在电催化 HMF 领域的应用(表 1)。

2.1.1 单组分贵金属电催化剂

一般来说,单组分贵金属催化剂催化活性很低,难以将 HMF 氧化为 FDCA^[23]。为了改善单组分贵金属催化剂活性,PARK 等^[24]通过逐层(LbL)组装制备了 3D 电催化电极(图 2),将 HMF 氧化为 FDCA。虽然 FDCA 产率较低,但这种 LbL 组装方式能够提高单贵金属催化剂同时活化醛基和羟基的能力。基于此方法,他们还制备了 3D 双

表 1 贵金属催化剂的 HMF 电氧化性能

Table 1 Noble metal catalysts of HMF electrooxidation performance

电极	电解质	工作/起始电势 /V vs. RHE	反应时间 /h	HMF 浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)/ 转化率(%)	FDCA 产率/%	FDCA FE/%	参考文献
Pt/C	0.1 mmol/L NaOH	—	12	5/70	<1.0	—	[23]
PtNiS _x /CB	1.0 mol/L KOH	—/1.40	2	10/约 100	约 99.0	约 98	[55]
Pd/C	0.1 mol/L KOH	0.90/0.55	1	20/97	29.0	—	[19]
Au/C	0.1 mol/L KOH	1.20/0.29	1	20/99	14.0	—	[19]
Pd ₂ Au ₁ /C	0.1 mol/L KOH	0.90/0.48	1	20/100	64.0	—	[19]
Pd ₁ Au ₂ /C	0.1 mol/L KOH	0.90/0.30	1	20/100	83.0	—	[19]
Pd ₇ Au ₇ /nGO	1.0 mol/L KOH	0.82/0.34	2	5/—	16.4	—	[24]

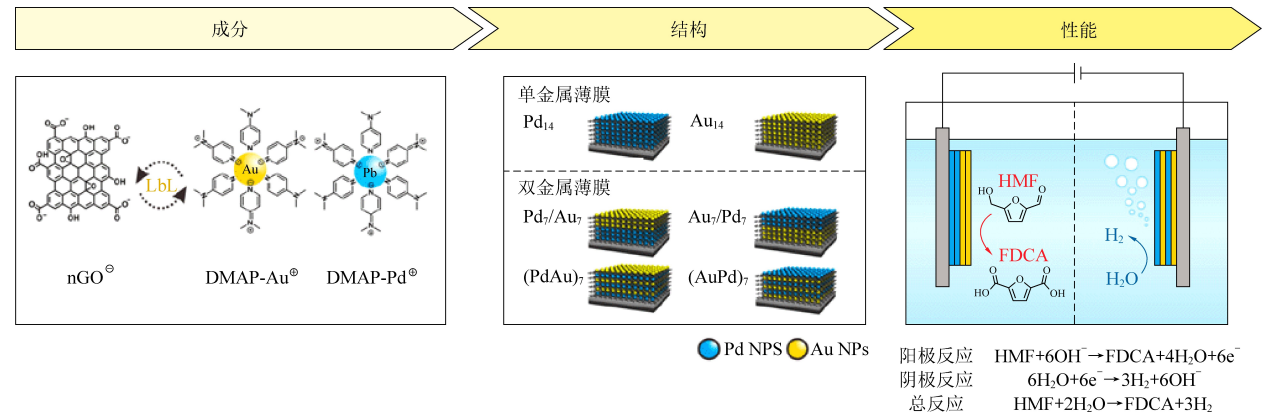


图 2 用于 HMF 氧化和制氢的双功能 LbL 组装混合 3D 多层薄膜电极^[24]

Fig. 2 The bifunctional LbL-assembled hybrid 3D multilayer thin-film electrodes for HMF oxidation and H₂ production^[24]

贵金属混合电催化电极,能够将 FDCA 产率提高至 16.4%。该策略能够提高单组分贵金属和双贵金属组分催化活性,但考虑到贵金属本身成本较高,并且性能也比不上绝大多数非贵金属催化剂,因此该策略在贵金属上并无太大优势,但可为后续在非贵金属上的研究提供思路。

2. 1. 2 多组分贵金属催化剂

与仅由单一贵金属组成的催化剂不同,多组分贵金属催化剂在电催化 HMF 转化为 FDCA 的过程中通常展现出更高的活性。CHADDERDON 等^[19]采用改进的有机相还原法制备了炭黑负载的单金属催化剂 (Pd/C 和 Au/C)。Pd/C 催化剂能够实现 29% 的 FDCA 产率,Au/C 催化剂主要活化醛基生成 HMFCa,其选择性高达 98%,而 FDCA 的选择性仅为 1%。考虑到不同贵金属对不同官能团的活化能力差异,研究人员进一步将 Pd 和 Au 的合金负载到碳上 (Pd_xAu_y/C)。实验发现,当 Pd 和 Au 的摩尔比为 1 : 2 时,FDCA 的产率显著提高至 83%,几乎是 Pd/C 的 3 倍。而纯 Au/C 在该电位下对 FDCA 的形成几乎无活性。除了贵金属负载在碳上表现出良好的性能外,WANG 等^[25]发现贵金属氧化物负载在碳纳米管 (CNT) 上也能获得较好的效果。他们通过将 RuO₂ - MnO₂负载到 CNT 上,在中性溶液中实现了 72.1% 的 FDCA 产率。虽然这一数值相比其他报道较低,但成功实现在中性环境中制备 FDCA 的目标。

总的来说,在电催化 HMF 转化为 FDCA 的过程中,单一组分的贵金属催化剂很难同时氧化羟

基和醛基,多组分贵金属催化剂以及贵金属合金催化剂往往展现出更高的活性。因此,通过这种策略,可以更充分地利用贵金属催化剂的优势。尽管目前已有一些策略能够提高贵金属电催化剂的活性,但其催化性能仍远不及贵金属热催化剂。因此,对于贵金属催化剂在电催化 HMF 的研究仍需深入。

2. 2 非贵金属催化剂

尽管贵金属催化剂在研究中取得了一些进展,但相较于非贵金属催化剂,其制备成本较高,同时在电催化性能上也有所不足。尤其在 HMF-EOR 方面,第四周期过渡金属催化剂展现出更为优越的性能。同时,考虑到非贵金属催化剂具有巨大的工业化应用潜力,它极有可能成为未来的首选催化剂材料。因此,目前的研究重心更多地放在非贵金属催化剂上。

2. 2. 1 镍基催化剂

镍因其丰富的 3d 电子数和独特的 E_g 轨道,增强了过渡金属-氧键的共价性,展现出对醛基和羟基的高催化活性^[26]。这一特性使镍基材料在 HMF 电氧化为 FDCA 的研究中备受青睐。早在 1991 年,GRABOWSKI 等^[27]便报道了 NiOOH 催化剂在 pH 为 14 的条件下成功将 HMF 转化为 FDCA,收率达 71%。在随后的几十年里,表征手段和材料制备技术的不断进步,研究者们能够从原子层面深入研究镍基催化剂。得益于此,目前大部分镍基催化剂在制备 FDCA 时,HMF 转化率、FDCA 产率以及 FE 均超过了 90%(表 2)。

表 2 镍基催化剂的 HMF 电氧化性能
Table 2 Nickel based catalysts of HMF electrooxidation performance

电极	电解质	工作/起始电势 /V <i>vs.</i> RHE	反应时间 /h	HMF 浓度 (mmol · L ⁻¹) / 转化率 (%)	FDCA 产率/%	FDCA FE/%	参考文献
Ni ₃ N@C	1.0 mol/L KOH	1.450/1.300	—	10/100	98.0	—	[56]
NiS@NOSC	1.0 mol/L KOH	1.423/1.350	—	10/100	99.6	99.40	[57]
Ni _x B-modified NF	1.0 mol/L KOH	1.450/1.380	0.5	10/100	98.5	100	[59]
NiS _x /β-Ni(OH) ₂ /Ni	1.0 mol/L KOH	1.413/—	—	10/97.7	—	98.30	[60]
NiSe@NiO _x	1.0 mol/L KOH	1.423/1.350	2.0	10/100	99.0	99.00	[62]
NiP ₂ /NiS _x	1.0 mol/L KOH	1.460/1.250	—	10/100	—	—	[69]
NiRu@PCNS	1.0 mol/L KOH	1.450/1.310	—	10/99.9	99.9	99.70	[58]
Ni(OH) ₂ /NF	1.0 mol/L KOH	1.390/1.300	1.5	10/100	100	99.00	[70]
Ni ₂ S ₃ /NF	1.0 mol/L KOH	1.498/1.350	2.0	10/100	98.0	94.00	[61]
Ni(OH) ₂ /NiFeP-NF	1.0 mol/L KOH	1.435/1.220	—	10/—	99.4	94.62	[67]

对于多数镍基催化剂来说,在电催化过程中形成的 $\text{Ni}^{3+}-\text{O}$ 通常作为 HMF 氧化的活性物种,且该过程被认为是化学氧化过程,而不是电化学过程^[28],因此,镍基材料催化氧化 HMF 常被视为间接氧化过程。换言之,在催化过程中,外加电压是直接作用于 $\text{Ni}^{3+}-\text{O}/\text{Ni}^{2+}-\text{O}$,而 HMF 是被高价镍氧化成 FDCA,反应起始电位主要由 $\text{Ni}^{2+}-\text{O}$ 的氧化所决定的。鉴于此类材料的独特性,有文献指出,催化剂活性的提高得益于 $\text{Ni}^{2+}-\text{O}$ 转化速率的提升,这一过程被视为整个反应的限速步骤^[28,68]。然而,YANG 等^[29]通过对 6 种不同金属元素 (Co、Mn、Fe、Cr、Ga、Mo) 掺杂的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的

活性和 $\text{Ni}(\text{OH})_2-\text{NiOOH}$ 的动态转变进行研究,发现最大电流密度与 Ni^{3+} 还原的质子耦合电子转移(PCET)过程密切相关。他们认为 Ni^{3+} 还原为 Ni^{2+} 并伴随 HMF 脱氢的 PCET 过程是影响 HMF 转化效率的速率决定步骤,而不是将 Ni^{2+} 电氧化为 Ni^{3+} 。CHENG 等^[30]的研究也证实了这一点。他们对 HMF 转化过程中的催化机理进行了深入研究,发现无论是 $\text{RuNPs}/\text{NiOOH}$ 催化剂还是 NiOOH 催化剂,HMF 电氧化过程决速步骤都是 HMF 的 PCET 过程,分别是 *HMFCA 氢质子耦合过程和 *FFCA 氢质子耦合过程,如图 3 所示。

总之,对于镍基催化剂而言,仅通过增加活性

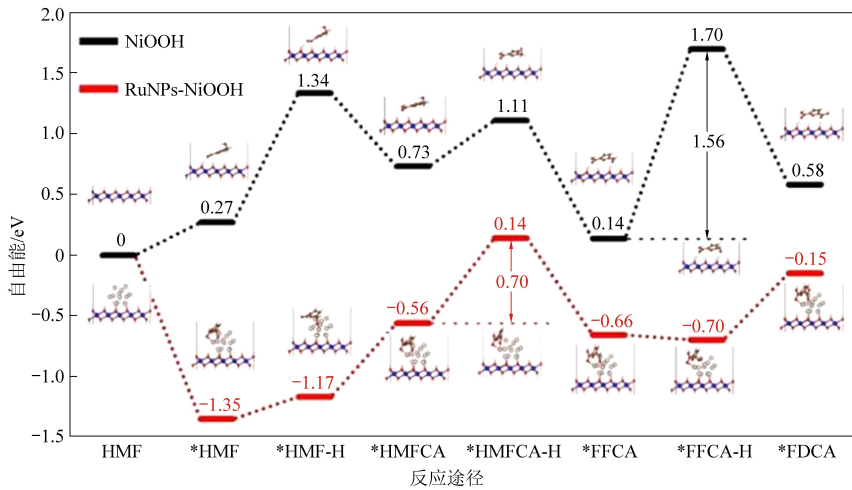


图 3 HMF 在 NiOOH 和 $\text{RuNPs}-\text{NiOOH}$ 上转化为 FDCA 的自由能分布^[30]

Fig. 3 Free energy profiles for the conversion of HMF into FDCA on NiOOH and $\text{RuNPs}-\text{NiOOH}$ ^[30]

物种的占比来解释其活性的提高是不够准确的。催化剂活性的显著增强,并不一定源于活性物种的增加。更有可能的是,这种变化是由活性物种氧化底物能力的增强所驱动的。因此,决速步骤的研究仍需进一步深入探索,以开发出更高效的催化剂。

2.2.2 钴基催化剂

钴基催化剂在低电势条件下容易通过氧化 Co^{2+} 产生具有高价态的 Co^{3+} 和 Co^{4+} 活性物种,已被广泛用于 HMF 电氧化(表 3)。

与镍基催化剂催化机理类似,钴基催化剂在 HMF 电氧化中也是通过高价态物种氧化,属于化

表 3 钴基催化剂的 HMF 电氧化性能

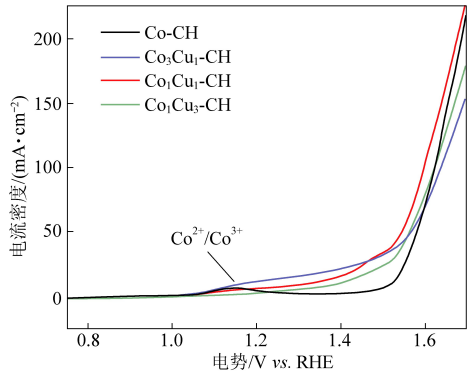
Table 3 Cobalt based catalysts of HMF electrooxidation performance

电极	电解质	工作/起始电势 /V vs. RHE	反应时间 /h	HMF 浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) / 转化率 (%)	FDCA 产率/%	FDCA FE/%	参考文献
Co-P_DES	0.5 mol/L NaHCO_3	1.45/1.34	—	5/99.00	85.3	77.3	[13]
CoO-CoSe	1.0 mol/L KOH	1.43/1.25	~1.00	10/100	99.0	97.9	[63]
Co_3O_4 nanowires/NF	1.0 mol/L KOH	1.72/1.30	5.73	100/100	96.8	96.6	[65]
Co_2O_4	1.0 mol/L KOH	1.50/1.39	~1.00	5/99.63	—	87.5	[64]
NiCo_2O_4 /NF	1.0 mol/L KOH	1.50/1.26	~1.00	5/99.63	90.8	87.5	[64]
NiCo-MOFs	pH 13	1.55/1.48	6.00	10/—	99.0	78.8	[66]

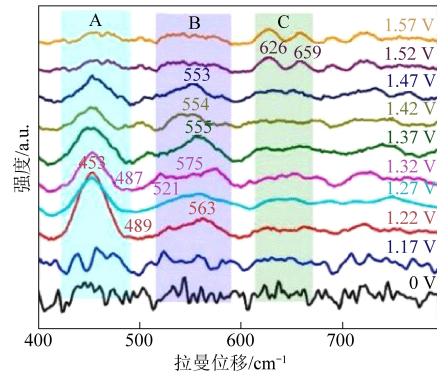
学氧化过程。然而,与镍基催化剂不同的是,钴元素的 2 种高价态 (Co^{3+} 和 Co^{4+}) 都可参与反应,且

这 2 种高价态活性物种在氧化 HMF 过程中所发挥的作用有所不同。DENG 等^[31]选择电沉积的

CoO_xH_y作为模型电催化剂,研究了电生成的 Co³⁺和 Co⁴⁺物种在选择性调节 HMF 氧化中的作用。研究发现,Co³⁺物种只能将 HMF 的醛基氧化获得 HMFCa,而 Co⁴⁺物种则对激活 HMF 的羟基起着关键作用,并且 Co⁴⁺表现出明显更快的 HMF 氧化动力学。虽然研究人员并没有对多种钴基催化剂模型展开研究,但从他们的研究中可知,在 HMF 氧化过程中 Co⁴⁺的作用是不可忽略的。GU 等^[32]



的研究也证实了这一点。
与 DENG 等^[31]的结论有所不同,LI 等^[33]发现在 Cu 调节的 Co 碳酸氢氧化物的 HMF 电氧化过程中,LSV 和原位红外测试结果中均未观察到 Co⁴⁺物种的存在,仅观察到 Co³⁺物种(图 4)。然而在这一条件下,HMF 可以被有效氧化为 FDCA,同时保持了高选择性(99.91%)和高 FE(98.88%)。
出现这种差异的原因可能有以下几点:首先,



注: A、B波段峰为Co³⁺的特征峰, C波段为CoOOH的特征峰

图 4 (a)在 1 mol/L KOH 中扫描速率为 5 mV/s 时 Co_xCu_y-CH 的 LSV 曲线,(b) Co₁Cu₁-CH 在 0.5 mol/L KOH 中的原位拉曼光谱^[33]

Fig. 4 (a) The LSV curves of Co_xCu_y-CH in 1 mol/L KOH along with a scanning rate of 5 mV/s and (b) In situ Raman spectra of Co₁Cu₁-CH in 0.5 mol/L KOH^[33]

DENG 等^[31]和 LI 等^[33]所研究的催化剂和实验条件有所不同,这可能导致观察到的氧化态和催化活性存在差异;其次,催化能力不仅与氧化物种有关,还与催化剂对底物分子的吸附能力有关(即化学氧化过程有关),不同的催化剂可能具有不同的吸附性能,从而影响催化反应的活性;最后,Co⁴⁺物种氧化速率太快,存在时间可能很短,使得在某些实验条件下难以观察到。

为了更深入地理解钴基催化剂的电氧化机制,需要进一步探索不同催化剂模型、实验条件以及底物分子与催化剂之间的相互作用。同时,发展更灵敏和高效的表征手段也是非常重要的。只

有这样,才能更好地优化钴基催化剂电氧化 HMF 的活性、选择性和稳定性,为实际应用提供更好的解决方案。

2.2.3 铜基催化剂

铜作为一种具有成本效益的过渡金属,其化合物在电催化水氧化反应中通常需要较高的电位,而且这一过程与有机物氧化反应过程存在竞争关系^[34]。幸运的是,铜基催化剂,包括铜氧化物和氢氧化物,能在较低电位下高效催化 HMF 氧化。这种特性极大地便利了铜基催化剂的优化工作。学者通过精确调控以减少水氧化反应的影响,已经开发出活性极高的铜基催化剂(表 4)。

表 4 铜基催化剂的 HMF 电氧化性能

Table 4 Copper based catalysts of HMF electrooxidation performance

电极	电解质	工作/起始电势 /V vs. RHE	反应时间 /h	HMF 浓度 (mmol · L ⁻¹)/ 转化率 (%)	FDCA 产率/%	FDCA FE/%	参考文献
NCF	0.1 mol/L KOH	1.62/1.25	—	5/99.0	95.0	95.3	[35]
Cu(OH) ₂ NWs/CuF	0.1 mol/L KOH	1.60/1.40	3.4	5/96.4	80.3	80.5	[36]
CuO NWs/CuF	0.1 mol/L KOH	1.60/1.30	1.5	5/99.4	90.9	90.4	[36]
CuNi(OH) ₂ /C	1.0 mol/L KOH	1.45/1.20	5.0	5/98.8	93.3	94.4	[71]
NiOOH-Cu(OH) ₂	0.1 mol/L NaOH	1.50/—	2.7	5/100	98.5	98.5	[72]
CuO-SO ₄ ²⁻ -NRs	1.0 mol/L KOH	1.45/—	—	10/100	>99.0	>99.0	[37]

相比于镍基和钴基催化剂,铜基催化剂在电化学 HMF 氧化方面的研究起步较晚,直到 2018 年才开始有相关的研究报道。NAM 等^[35]对纳米晶体泡沫铜(NCF)电极和普通 Cu 块电极进行活性测试,结果表明,两者都具有比较优异的催化性

能。此外,还指出 CuO 和 Cu(OH)₂是反应中的活性物质,为后续的研究提供了重要的线索。在此之后,PHAM 等^[36]将 CuO 和 Cu(OH)₂两种活性物质制成纳米线,并以泡沫铜为基底,探究电极活性大小(图 5)。

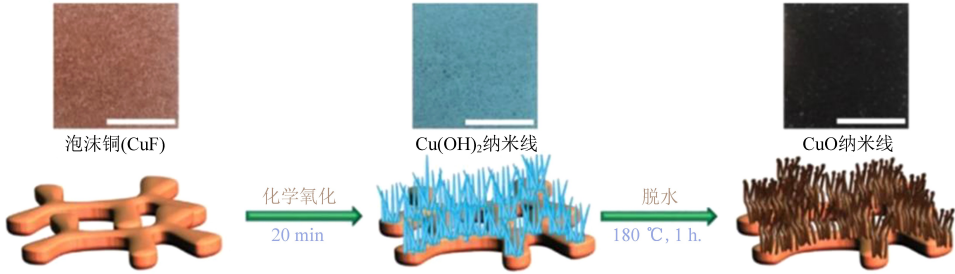


图 5 Cu(OH)₂和 CuO NWs/CuF 的光学图像和制备方案^[36]

Fig. 5 Optical images and scheme of fabrication methods for Cu(OH)₂ and CuO NWs/CuF^[36]

研究发现 CuO 纳米线具有更高的催化性能,在反应 89 min 后,HMF 转化率为 99.4%,FDCA 收率为 90.9%,FE 为 90.4%。相比之下,Cu(OH)₂纳米线在反应 206 min 后,HMF 转化率、FDCA 收率以及 FE 分别只有 96.4%、80.3%和 80.5%。出现这种差异的原因是 CuO 纳米线暴露在表面的 Cu 原子数比 Cu(OH)₂纳米线多了 3 倍。

目前,在 FAN 等^[37]的努力下,FDCA 的产率已经达到了 99.9%。他们巧妙地利用硫化亚铜纳米片(Cu₂S-NSs)作为“预催化剂”,并在 HMFOR 的第一个反应循环中,这些纳米片自发转变成硫酸盐封端的氧化铜纳米棒(CuO-SO₄²⁻-NRs)。这一创新性的转化过程实现了 FDCA 的高效合成,其产率高达 99.9%以上。

总的来说,铜基电催化材料在 HMF-EOR 过程中展现出了令人瞩目的性能。然而,在现有的研究中,铜基催化剂的电流密度在工作电位范围内通常低于 20 mA·cm⁻²,仍有提升空间。

2.2.4 铁基催化剂

铁基电催化剂作为一种高效、低成本的选择,在电化学转化和能源储存与转化领域中受到了广泛关注。由于铁的丰富性、低成本性质,铁基催化剂在 HMF-EOR 上也具有一定的应用前景。

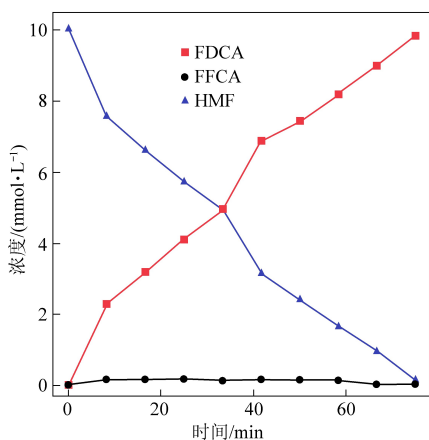
MOOH(M=Ni, Co, Fe 等)通常作为 HMF 氧化的活性物种,其含量和 MOOH/M(OH)₂电对的氧化还原电势是影响催化剂活性的主要因素。BRANDON 等^[38]比较了 NiOOH、CoOOH 和 FeOOH 电极在 pH 为 13 的溶液中 HMF 电化学氧化制备 FDCA 的催化活性。研究结果表明,NiOOH 和 CoOOH 能够有效地将 HMF 氧化为

FDCA,而 FeOOH 在低于水氧化起始电位的条件下未表现出任何催化活性,只有在高电位下(1.71 V vs. RHE)才能检测到微量的 FDCA 产生。尽管 FeOOH 有能力将 HMF 氧化为 FDCA,但产率和 FE 极低,因此单独的铁基材料不适合用于研究。目前,将铁与其他金属或金属(氧)氢氧化物混合是研究含铁催化材料的重点,被视为提高含铁材料活性的有效途径。LIU 等^[39]构建了由 Fe 和 Ni 组成的层状双氢氧化物(NiFe-LDH)纳米片,用于 HMF 的电化学氧化,表现出较为优异的催化性能(图 6)。在 1.23 V vs. RHE 的电位下,HMF 可直接电化学氧化生成 FDCA,产率高达 98%,FE 为 99.4%。

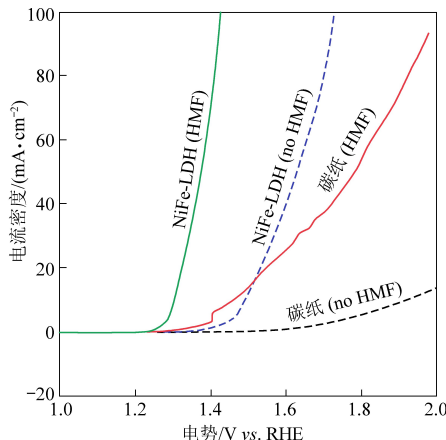
在 HMF 氧化反应中,虽然单独的铁基材料的催化活性相对较低,但通过与其他金属或金属氢氧化物进行混合,其催化性能可以得到显著提升。这些混合材料不仅展现出更高的稳定性,在催化效果方面也表现出色。因此,未来对于铁基材料的研究应聚焦于开发新型的含铁复合材料,以期在能源储存与转化领域取得更大的突破。

2.2.5 钒基催化剂

钒基材料因其多样化的氧化态和独特的晶体结构而备受瞩目。近年来,这些材料广泛用于热催化 HMF 氧化的研究,展现出优异的催化性能^[40-43]。鉴于此,钒基材料在电催化方向上也逐渐受到人们的关注。其中,氮化钒(VN)因其高导电性和贵金属般的催化活性,被视为理想的电催化材料^[44]。例如,LI 等^[45]制备了 3D VN,其在稳定性测试后表现出优异的电化学氧化性能,具有高 HMF 转化率(≥98%)、FDCA 选择性(≥96%)和 FE(≥84%)。值得注意的是,钒基材料常用作镍基催



(a) 10 mmol/L HMF, 1 mol/L KOH, 1.33 V vs. RHE



(b) 10 mmol/L HMF, 1 mol/L KOH, 10 mV/s

图 6 NiFe-LDH 催化剂性能测试^[39]

Fig. 6 Performance test of NiFe-LDH catalyst^[39]

化剂的助催化剂,这得益于金属钒具有未填充的 3d 轨道 ($3d^34s^2$) 和灵活的氧化还原态,可以与金属镍的 3d 轨道互补。基于这一特性,JIA 等^[46]在泡沫镍 (NF) 表面制备了具有多孔 Ni-VN 异质结纳米片。HMF 转化率超过了 99%,FDCA 产率达到了 99%,同时 FE 也保持在较高的水平上 (>98%)。

总之,对于钒基材料的研究趋势主要集中在将其与其他组分构建独特的异质结构界面,进而提高其他组分催化活性,担任助催化剂的角色。这种趋势旨在充分利用钒及其氧化物的特性,提升催化性能,为实际应用奠定基础。

2.2.6 锰基催化剂

目前,高效催化 HMF 氧化为 FDCA 的催化剂通常需要在强碱环境下才能发挥活性。然而,FDCA 是有机酸,在碱性环境中主要以有机盐形式存在,一般通过添加酸才能得到 FDCA,因此会产生大量的废盐,从工业角度来说,这是不利的。此外,HMF 一般通过生物质中的葡萄糖或果糖等糖

类物质在酸性环境下水解得到的。因此,开发能在酸性条件下高效催化 HMF 为 FDCA 的催化剂对工业制备 FDCA 至关重要。KUBOTA 等^[47]利用氧化锰 (MnO_x) 作为阳极,首次在酸性介质 (pH 为 1 的 H_2SO_4 溶液) 中实现 HMF 向 FDCA 的转化。尽管 FDCA 的产率偏低 (53.8%),但这一发现具有重要意义。为了进一步优化催化剂性能,GAO 等^[48]制备了 TiO_x 纳米线骨架约束的 MnO_x 催化剂 ($TiO_x@MnO_x$),通过将活性 MnO_x 物种限制在耐酸的 TiO_x 纳米线框架内,展现出了卓越的稳定性。

当前研究为酸性条件下高效催化 HMF 为 FDCA 提供了新的可能,有望推动工业制备 FDCA 的发展。然而,产率和 FE 仍处于较低水平,仍需进一步提升。

2.3 非金属催化剂

尽管金属基催化剂在将 HMF 氧化为 FDCA 方面占据主导地位,但非金属催化剂在克服金属催化剂的高成本和产品污染方面具有优势,这使其受到一定的关注 (表 5)。

表 5 非金属基催化剂的 HMF 电氧化性能

Table 5 Non-metal based catalysts of HMF electrooxidation performance

电极	电解质	工作/起始电势 /V vs. RHE	反应时间 /h	HMF 浓度 (mmol · L ⁻¹) / 转化率 (%)	FDCA 产率/%	FDCA FE/%	参考文献
BNC-2	0.1 mol/L KOH	1.90/—	6	5/71.0	57.0	—	[49]
TEMPO	0.5 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇	1.54/1.10	—	5/99.9	99.0	93.0	[51]
ACT	0.5 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇	1.40/—	—	20/99.2	93.5	93.5	[52]
4-氨基-TEMPO (非均相)	pH 12	1.70/—	10	30/—	约 78.0	约 88.0	[54]

目前,已报道的文献中,电催化 HMF 氧化的非金属催化剂主要包括非均相碳基催化剂和均相氮-氧基催化剂。值得注意的是,这 2 种催化剂的

氧化机制不同,前者主要采用直接氧化机制,而后者则采用间接氧化机制。一般而言,间接氧化机制 (即自由基介导) 更容易将 HMF 转化为 FDCA。

因此,在均相氮-氧基催化剂方面的研究较多,而非均相碳基催化剂的研究相对较少,目前仅有少量关于碳基催化剂的报道^[49]。因此,我们将重点介绍均相氮-氧基催化剂,主要是 TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)及其衍生物。

TEMPO 介导的电催化过程是指在电驱动下,TEMPO 分子转化为具有高催化活性的 TEMPO⁺ 自由基,之后通过该自由基将底物进行氧化,最终 TEMPO⁺ 自由基在反应中得以再生(图 7)。

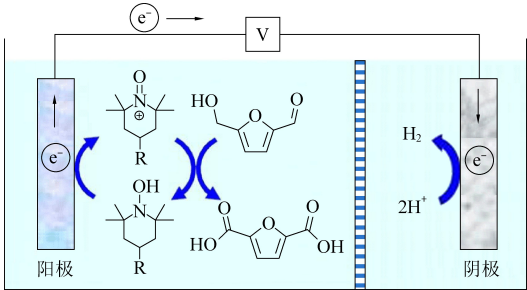


图 7 TEMPO 介导的 HMF 氧化示意图^[50]

Fig. 7 Schematic diagram of TEMPO mediated HMF oxidation^[50]

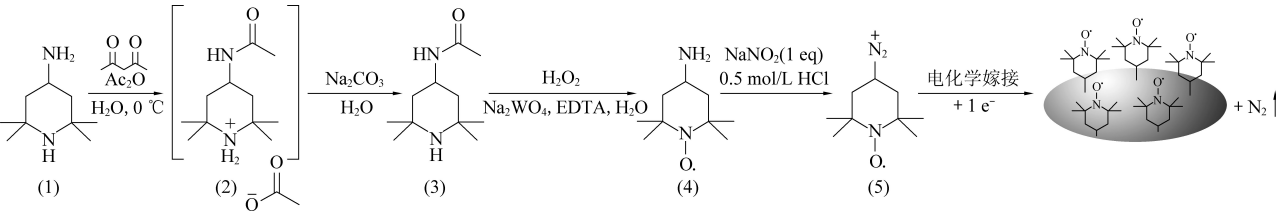


图 8 碳电极表面电接枝 4-氨基-TEMPO 的方法^[54]

Fig. 8 Method of 4-amino-TEMPO electrografting onto carbon electrode surfaces^[54]

将 TEMPO 及其衍生物转变为非均相催化剂的策略确实具有诸多优点。首先,它能有效固定自由基介导的活性物质于电极表面,从而轻松分离活性物质与反应产物,大大缓解了分离困难的问题。其次,通过这种键合方式,不需要考虑电极对 TEMPO 及其衍生物的吸附能力,提高电子转移能力,同时降低了起始电位。

不过,目前针对 TEMPO 及其衍生物在 HMF 电氧化上的非均相化研究还处于初级阶段。因此,未来还有待进一步探索和研究,以期开发出更高效、更稳定的催化剂。

3 总结与展望

HMF 作为生物质衍生的核心平台分子,其重要性在生物质转化利用领域日益凸显。HMF 的氧化产物 FDCA 由于其独特的化学性质,正成为石油衍生物对苯二甲酸的理想替代品。在合成聚

CHA 等^[51]已经证明,在 pH 为 9.2 的水介质中,使用 TEMPO 作为媒介可以高效地将 HMF 转化为 FDCA,产率高达 99%,FE 高达 93%。几年后,CARDIEL 等^[52]对他们工作进行了改进,用更便宜的 4-乙酰氨基-TEMPO(ACT)代替 TEMPO,并使用碳毡代替 Au 作为 HMF 氧化的电极。该研究报告了在 pH 为 10 的溶液中,HMF 转化率为 99.2%,FDCA 产率为 93.5%。尽管 TEMPO 或其衍生物介导的电催化 HMF 具有一些优势,但在与溶液中其他物质混合时会导致目标产物分离困难。此外,为了获得最高的催化活性,催化剂剂量必须与底物分子成一定比例,这使得在扩大反应底物时需要增加催化剂的量,不利于高附加值产物的工业化生产。针对这些问题,研究人员提出了一个创新的设想:通过特定的方法将 TEMPO 或其衍生物固定到电极上,并成功解决上述问题^[53]。后来 Guo 等^[54]也将这种策略用于 HMF 氧化的研究。他们巧妙地利用重氮离子可以被还原为哌啶自由基中间体,进而与碳底物形成共价键的特性。成功地将 4-氨基-TEMPO 固定到碳基电极上(图 8)。

乙烯-2,5-呋喃二甲酸酯等高值化学品方面,FDCA 的前体物质角色不可替代。电化学转化技术作为生产 FDCA 等高值化学品的有效手段,正受到广泛关注。

本文对各种类型的催化剂进行了深入探讨和比较。从传统的贵金属催化剂,到非贵金属催化剂和非金属催化剂,对每种催化剂的特性和性能进行了系统的总结,并针对部分催化剂的活性物种进行介绍与讨论,提出一些独特的见解。同时,本文也明确指出了部分高活性催化剂在实际应用中存在的局限和挑战。针对这些挑战,分享了一些可能解决这些问题的新型催化剂或新开发策略的研究成果。例如,锰氧化物展现出在酸性环境中保持高活性的潜力,从而克服了其他高效催化剂在此环境中的活性问题;自由基非均相化策略为解决产物分离困难和起始电位高等问题提供了新的可能。这些研究成果不仅拓展了对催化剂性

能的理解,也为未来的研究和应用提供了有价值的参考。尽管目前已经开发出多种高效催化剂,如镍基、钴基和铜基催化剂,使 HMF 的转化率、FDCA 的产率及 FE 均达到 90% 以上,但 HMF 电氧化为 FDCA 仍面临诸多挑战。

目前大多数材料仅在强碱溶液中展现催化活性,这导致产物分离过程既繁琐又耗时,同时还需加入酸并产生大量废盐。尽管锰氧化物在酸性环境中展现出一定的活性潜力,但其性能仍逊于镍基、钴基和铜基等催化剂。因此,首先研发具备高催化性能且环保的新型催化材料,以及寻找能够在强酸条件下实现 FDCA 高选择性的催化材料,是当前的重点任务。其次,从实际应用的角度出发,寻找一种高效、稳定且环保的非金属催化剂将 HMF 高效转化为 FDCA,是至关重要的。与昂贵且污染性高的金属材料相比,非金属催化剂更能满足生产需求,同时降低对环境的负面影响。

参考文献 (References):

[1] WU Jinghui, YAN Siqi, WANG Chi, et al. Fabrication of ordered mesoporous POMs/SiO₂-NH₂ nanofibers for production of DFF from 5-HMF for cellulose wastewater resource recovery [J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130316-130325.

[2] ZHANG Chengyu, CHANG Xin, ZHU Lin, et al. Highly efficient and selective production of FFCA from CotA-TJ102 laccase-catalyzed oxidation of 5-HMF[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 128:132-139.

[3] LI Yanmei, ZHANG Xueying, LI Ning, et al. Biocatalytic reduction of HMF to 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan by HMF-tolerant whole cells[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(2): 372-378.

[4] QUIROZ Natalia Rodriguez, CHEN Tso Hsuan, CARATZOULAS Stavros, et al. Direct brønsted acid-catalyzed dehydration of glucose to HMF in Methyl isobutyl ketone[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(21): 14221-14232.

[5] DOAN Vinh Thanh Chau, NGUYEN Trinh Hao, PHAN Ha Bich, et al. Microwave-assisted conversion of fructose to 5-HMF using carbonaceous acidic catalysts[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 549: 113-518.

[6] GAO De, HAN Feng, WATERHOUSE Geoffrey I N, et al. Porous nitrogen-doped carbons supporting Fe-porphyrins for the highly efficient catalytic oxidation of HMF to HMFCA[J/OL]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022; 1-13 [2024-01-02]. <https://link.springer.com/journal/13399>.

[7] PETER Kisszekelyi, RIFAN Hardian, HAKKIM Vovusha, et al. Selective electrocatalytic oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran: From mechanistic investigations to catalyst recovery[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(12): 3127-3136.

[8] JIA Wenlong, ZHANG Jie, ZUO Miao, et al. Boosting the acid

sites and lattice oxygen activity of the Fe-Cu catalyst for one-pot producing 2,5-diformylfuran from fructose[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 10(1): 421-430.

[9] CHEBBI Yosra, KASMI Nejib, MAJDOUB Mustapha, et al. Solid-state polymerization of poly(ethylene furanoate) biobased polyester, III: Extended study on effect of catalyst type on molecular weight increase[J]. *Polymers*, 2019, 11(3): 438-462.

[10] LOMELÍ Rodríguez Mónica, CORPAS Martínez José, WILLIS Susan, et al. Synthesis and characterization of renewable polyester coil coatings from biomass-derived isosorbide, FDCA, 1,5-pentanediol, succinic acid, and 1,3-propanediol[J]. *Polymers*, 2018, 10(6): 600-618.

[11] HE Zhuang, LU Yanyu, LIU Changqu, et al. Designing anti-migration furan-based plasticizers and their plasticization properties in poly(vinyl chloride) blends[J]. *Polymer Testing*, 2020, 91: 106793-106801.

[12] LI Mengyuan, CHEN Lifang, YE Shuteng, et al. Dispersive non-noble metal phosphide embedded in alumina arrays derived from layered double hydroxide precursor toward efficient oxygen evolution reaction and biomass upgrading[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(22): 13695-13704.

[13] KANG Myung Jong, YU Hye Jin, KIM Hyun Sung, et al. Deep eutectic solvent stabilised Co-P films for electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(33): 14239-14245.

[14] ZHAO Yiyue, CAI Mengke, XIAN Jiahui, et al. Recent advances in the electrocatalytic synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid from 5-(hydroxymethyl)furfural[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(36): 20164-20183.

[15] LIN Zhenzhen, CHEN Xianlei, LU Lu, et al. Recent advances in electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid: Mechanism, catalyst, coupling system[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2023, 12(1): 20220518-20220537.

[16] GIDIA Leyla, AMALRAJ John, TENREIRO Claudio, et al. Recent progress, trends, and new challenges in the electrochemical production of green hydrogen coupled to selective electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF)[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(40): 28307-28336.

[17] GUO Lei, ZHANG Xiaoxue, GAN Li, et al. Advances in selective electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to produce high-value chemicals[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(4): 2205540-2205568.

[18] JIANG Nan, YOU Bo, BOONSTRA Raquel, et al. Integrating electrocatalytic 5-hydroxymethylfurfural oxidation and hydrogen production via Co-P-derived electrocatalysts[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(2): 386-390.

[19] CHADDERDON David J, XIN Le, LI Wenzhen, et al. Electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid on supported Au and Pd bimetallic nanoparti-

- cles[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(8): 3778–3786.
- [20] ANTONYRAJ Churchil Angel, HUYNH Nhan Thanh Thien, LEE Kyung Won, et al. Base-free oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural to 2,5-furan dicarboxylic acid over basic metal oxide-supported ruthenium catalysts under aqueous conditions[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2018, 130(11): 156–164.
- [21] GAO Tianyu, YIN Yongxuan, FANG Wenhao, et al. Highly dispersed ruthenium nanoparticles on hydroxyapatite as selective and reusable catalyst for aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under base-free conditions[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 450: 55–64.
- [22] LIU Huai, CAO Xuejuan, WANG Ting, et al. Efficient synthesis of bio-monomer 2,5-furandicarboxylic acid from concentrated 5-hydroxymethylfurfural or fructose in DMSO/H₂O mixed solvent[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 77: 209–214.
- [23] VUYURU Koteswara Rao, STRASSER Peter. Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis[J]. *Catalysis Today*, 2012, 195(1): 144–154.
- [24] PARK Minju, GU Minsu, KIM Byeong Su. Tailorable electrocatalytic 5-hydroxymethylfurfural oxidation and H₂ production: Architecture – performance relationship in bifunctional multilayer electrodes[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(6): 6812–6822.
- [25] WANG Tianci, SONG Yu, ZHAO Wanna, et al. Electro-catalytic oxidation of HMF to FDCA over RuO₂/MnO₂/CNT catalysts in base-free solution[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(45): 21285–21292.
- [26] YANG Yuechao, MU Tiancheng. Electrochemical oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF): Pathway, mechanism, catalysts and coupling reactions[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23: 4228–4254.
- [27] GRABOWSKI Grzegorz, LEWKOWSKI Jarosław, SKOWRONSKI Romuald. The electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with the nickel oxide/hydroxide electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(13): 1995.
- [28] LIU Xupo, WANG Ran, WEI Mengyun, et al. Cross-linked α -Ni(OH)₂ nanosheets with a Ni³⁺-rich structure for accelerating electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 657: 438–448.
- [29] YANG Zhaohui, ZHANG Baolong, YAN Chuanyu, et al. The pivot to achieve high current density for biomass electrooxidation: Accelerating the reduction of Ni³⁺ to Ni²⁺[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 330: 122590–122598.
- [30] CHENG Zhong, FU Dingbang, ZHOU Wenjing. et al. Ru nanoparticle decorated Ni(OH)₂ nanosheets for highly efficient electrochemical synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid: Experimental and theoretical studies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(47): 25983–25991.
- [31] DENG Xiaohui, XU Geyang, ZHANG Yuejiao, et al. Understanding the roles of electrogenerated Co³⁺ and Co⁴⁺ in selectivity-tuned 5-hydroxymethylfurfural oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(37): 20535–20542.
- [32] GU Wenlei, PEI An, ZHANG Shiyi, et al. Atomic-interface effect of single-atom Ru/CoO_x for selective electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(23): 28036–28043.
- [33] LI Huimin, HUANG Xinyuan, LYU Ye, et al. Highly efficient electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by Cu regulated Co carbonate hydroxides boosting hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(97): 38279–38295.
- [34] XU Han, FENG Jinxian, TONG Yexiang, et al. Cu₂O-Cu hybrid foams as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline media[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(2): 986–991.
- [35] NAM Do Hwan, TAITT Brandon J, CHOI Kyoung Shin. Copper-based catalytic anodes to produce 2,5-furandicarboxylic acid, a biomass-derived alternative to terephthalic acid[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(2): 1197–1206.
- [36] PHAM Hoang Minh, KANG Myung Jong, KIM Kyung An, et al. Which electrode is better for biomass valorization: Cu(OH)₂ or CuO nanowire? [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2020, 37(3): 556–562.
- [37] FAN Ziyi, YANG Qianqian, ZHANG Wenjun, et al. Self-reconstruction of sulfate-terminated copper oxide nanorods for efficient and stable 5-hydroxymethylfurfural electrooxidation[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(23): 11314–11322.
- [38] TAITT Brandon J, NAM Do Hwan, CHOI Kyoung Shin. A comparative study of nickel, cobalt, and iron oxyhydroxide anodes for the electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 9(1): 660–670.
- [39] LIU Wujun, DANG Lianna, XU Zhuoran, et al. Electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with NiFe layered double hydroxide (LDH) nanosheet catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5533–5541.
- [40] YAN Yibo, LI Kaixin, ZHAO Jun, et al. Nanobelt-arrayed vanadium oxide hierarchical microspheres as catalysts for selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural toward 2,5-diformylfuran[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207: 358–365.
- [41] LAI Jinhua, ZHOU Shuolin, CHENG Feng, et al. Efficient and selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-diformylfuran catalyzed by magnetic vanadium-based catalysts with air as oxidant[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(5): 1301–1308.
- [42] SETTAKORN Upasen, PATIPARN Boonruam, JOONGJAI Panpranot, et al. Catalytic activity of vanadium oxide doped with palladium nanoparticles on oxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *ASEAN Engineering Journal*, 2020, 10(2): 13–23.
- [43] ZHAO Jun, CHEN Xiaoping, DU Yonghua, et al. Vanadium-

- embedded mesoporous carbon microspheres as effective catalysts for selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-diformylfuran[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 568: 16–22.
- [44] ZHONG Yu, CHAO Dongliang, DENG Shengjue, et al. Confining sulfur in integrated composite scaffold with highly porous carbon fibers/vanadium nitride arrays for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(38): 1706391–1706399.
- [45] LI Suiqin, SUN Xiang, YAO Zihao, et al. Biomass valorization via paired electrosynthesis over vanadium nitride-based electrocatalysts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(42): 1904780–1904788.
- [46] JIA Wanqi, LIU Bowen, REN Zhiyu, et al. Electronic modulation induced by Ni-VN heterojunction reinforces electrolytic hydrogen evolution coupled with biomass upgrade[J]. *Small*, 2023, 19(39): 2302025–2302036.
- [47] KUBOTA Stephen R, CHOI Kyoung Shin. Electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) in acidic media enabling spontaneous FDCA separation[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(13): 2138–2145.
- [48] GAO Lifang, GAN Shiyu, MA Jinling, et al. Titanium oxide-confined manganese oxide for one-step electrocatalytic preparation of 2,5-furandicarboxylic acid in acidic media[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(20): 4251–4258.
- [49] QIN Qing, HEIL Tobias, SCHMIDT Johannes, et al. Electrochemical fixation of nitrogen and its coupling with biomass valorization with a strongly adsorbing and defect optimized boron-carbon-nitrogen catalyst[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(11): 8359–8365.
- [50] CARDIEL Allison C, TAITT Brandon J, CHOI Kyoung Shin. Stabilities, regeneration pathways, and electrocatalytic properties of nitroxyl radicals for the electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11138–11149.
- [51] CHA Hyun Gil, CHOI Kyoung Shin. Combined biomass valorization and hydrogen production in a photoelectrochemical cell[J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(4): 328–333.
- [52] CARDIEL Allison C, TAITT Brandon J, CHOI Kyoung Shin. Stabilities, regeneration pathways, and electrocatalytic properties of nitroxyl radicals for the electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11138–11149.
- [53] DAS Amit, STAHL Shannon S. Noncovalent immobilization of molecular electrocatalysts for chemical synthesis; Efficient electrochemical alcohol oxidation with a pyrene-TEMPO conjugate[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(30): 8892–8897.
- [54] GUO Jiaxun, ABDINEJAD Maryam, FARZI Amirhossein, et al. Effective electro-oxidation of hydroxymethylfurfural using the electrografted immobilized aminoxyl radical[J]. *Energy Advances*, 2023, 2(6): 877–885.
- [55] WANG Jialu, ZHANG Xian, WANG Guozhong, et al. Sustainable 2,5-furandicarboxylic synthesis by a direct 5-hydroxymethylfurfural fuel cell based on a bifunctional PtNiS_x catalyst[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(88): 13611–13614.
- [56] ZHANG Nana, ZOU Yuqin, TAO Li, et al. Electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural on nickel nitride/carbon nanosheets; Reaction pathway determined by in situ sum frequency generation vibrational spectroscopy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(44): 15895–15903.
- [57] SUN Changhong, ZHANG Deliang, ZHAO Yudi, et al. In-situ growth of NiS quantum dots embedded in ultra-thin N, O, S-tri-doped carbon porous nanosheets on carbon cloth for high-efficient HMF oxidation coupling hydrogen evolution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650: 129597–129605.
- [58] CHENG Zhong, DENG Wenfang, CHEN Rong, et al. Promoted formation of catalytically active species in Ni nanoparticles by low content Ru doping for electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(36): 13441–13450.
- [59] BARWE Stefan, WEIDNER Jonas, CYCHY Steffen, et al. Electrocatalytic oxidation of 5-(hydroxymethyl) furfural using high-surface-area nickel boride[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(35): 11460–11464.
- [60] LIU Chaofan, SHI Xuerong, YUE Kaihang, et al. S-species-evoked high-valence Ni^{2+δ} of the evolved β-Ni(OH)₂ electrode for selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(12): 2211177–2211185.
- [61] WANG Wei, KONG Fanhao, ZHANG Zhe, et al. Sulfidation of nickel foam with enhanced electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(31): 10922–10927.
- [62] GAO Lifang, LIU Zhenbang, MA Jinling, et al. NiSe@NiO_x core-shell nanowires as a non-precious electrocatalyst for upgrading 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 261: 118235–118242.
- [63] HUANG Xin, SONG Jinliang, HUA Manli, et al. Enhancing the electrocatalytic activity of CoO for the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural by introducing oxygen vacancies[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(3): 843–849.
- [64] KANG Myung Jong, PARK Heesun, JEGAL Jonggeon, et al. Electrocatalysis of 5-hydroxymethylfurfural at cobalt based spinel catalysts with filamentous nanoarchitecture in alkaline media[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 85–91.
- [65] ZHOU Zhenqiang, CHEN Chunlin, GAO Minrui, et al. In situ anchoring of a Co₃O₄ nanowire on nickel foam; An outstanding bifunctional catalyst for energy-saving simultaneous reactions[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(24): 6699–6706.
- [66] CAI Mengke, ZHANG Yawei, ZHAO Yiyue, et al. Two-dimensional metal-organic framework nanosheets for highly effi-

- cient electrocatalytic biomass 5 - (hydroxymethyl) furfural (HMF) valorization [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(39) : 20386–20392.
- [67] LUO Ruipeng, LI Yuyang, XING Lixin, et al. A dynamic Ni(OH)₂-NiOOH/NiFeP heterojunction enabling high-performance E-upgrading of hydroxymethylfurfural [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 311 : 121357–121365.
- [68] XU Xuli, SONG Xiaojie, LIU Xiaohui, et al. Cross-linked α-Ni(OH)₂ nanosheets with a Ni³⁺-rich structure for accelerating electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 657 : 438–448.
- [69] ZHANG Baolong, FU Hui, MU Tiancheng. Hierarchical NiS_x/Ni₂P nanotube arrays with abundant interfaces for efficient electrocatalytic oxidation of 5 - hydroxymethylfurfural [J]. Green Chemistry, 2022, 24(2) : 877–884.
- [70] ZHANG Jifang, GONG Wanbing, YIN Huajie, et al. In situ growth of ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets as catalyst for electrocatalytic oxidation reactions [J]. ChemSusChem, 2021, 14(14) : 2935–2942.
- [71] CHEN Hao, WANG Jiatuan, YAO Yuan, et al. Cu-Ni bimetallic hydroxide catalyst for efficient electrochemical conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid [J]. ChemElectroChem, 2019, 6(23) : 5797–5801.
- [72] WOO Jongin, MOON Byeong Cheul, LEE Ung, et al. Collaborative electrochemical oxidation of the alcohol and aldehyde groups of 5-hydroxymethylfurfural by NiOOH and Cu(OH)₂ for superior 2,5-furandicarboxylic acid production [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(7) : 4078–4091.