

电氧化 5-羟甲基糠醛的高效催化剂 构效关系及调控策略研究进展

沈奕, 贾志林, 何泓雨, 余子晟, 沈少华
(西安交通大学绿色氢能全国重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 电催化氧化生物质衍生的 5-羟甲基糠醛(HMF)制备 2,5-呋喃二甲酸(FDCA),不仅本身具有绿色、经济性优势,还能在电解水过程中替代动力学缓慢的析氧反应与析氢反应耦合,从而降低整体能耗并获得高附加值产品。开发高性能电催化剂是实现电催化氧化 HMF 高效转化生产 FDCA 的核心关键。综述了电氧化 HMF(HMFOR)制备 FDCA 催化剂的最新研究进展,特别关注催化剂的构效关系以及优化策略。首先,详细阐述了 HMFOR 的反应路径及两种电化学氧化机理。其次,系统梳理了贵金属基及过渡金属基电催化剂的研究进展,重点剖析了不同金属元素在 HMFOR 过程中的促进机制,并阐明了其构效关系。再次,深入分析了电催化剂性能的优化策略,包括调控表面重构、平衡表面吸附、构建协同催化以及加速质子转移。最后,从动态机理、反应稳定性、器件集成及系统耦合等方面总结并展望了高效 HMFOR 催化剂开发面临的主要挑战和未来发展方向。该综述旨在为设计和开发高效电催化剂、深化反应机理以及推动生物质资源的高值转化应用提供理论指导和有益启示。

关键词: 电氧化;5-羟甲基糠醛;电催化剂;2,5-呋喃二甲酸;构效关系

中图分类号: TQ35 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202606002 **文章编号:** 0253-987X(2026)06-0019-20

Research Progress on Structure-Activity Relationship and Regulation Strategy of Efficient Catalysts for the Electrooxidation of 5-Hydroxymethylfurfural

SHEN Yi, JIA Zhilin, HE Hongyu, YU Zisheng, SHEN Shaohua

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Electrocatalytic oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA) is not only a green and economically attractive route, but can also substitute the kinetically sluggish oxygen evolution reaction to couple with the hydrogen evolution reaction during water electrolysis, thereby reducing overall energy consumption while yielding value-added chemicals. The development of high-performance electrocatalysts is recognized as the key to achieving efficient electrocatalytic oxidation of HMF to FDCA. In this review, recent research progress on catalysts for the electrooxidation of HMF (HMFOR) to FDCA is summarized, with particular emphasis placed on structure-activity relationships and optimization strategies of catalysts. Firstly, the reaction pathways of HMFOR and two electrochemical oxidation mechanisms are

收稿日期: 2025-10-03。 作者简介: 沈奕(1999—),女,博士生;沈少华(通信作者),男,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金资助项目(52225606)。

网络出版时间: 2025-12-12

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20251212.1011.004>

detailed. Secondly, research advances in noble-metal-based and transition-metal-based electrocatalysts are systematically reviewed; the promotion mechanisms associated with different metal elements in HMFOR are mainly analyzed, and their structure-activity relationships are clarified. Thirdly, optimization strategies for electrocatalyst performance are examined in depth, including regulation of surface reconstruction, balancing of surface adsorption, construction of synergistic catalytic architectures, and acceleration of proton transfer. Finally, the principal challenges and future directions for the development of efficient HMFOR catalysts are summarized and envisaged from the perspectives of dynamic mechanisms, reaction stability, device integration, and system coupling. This review is intended to provide theoretical guidance and useful insights for the design and development of efficient electrocatalysts, for further elucidation of reaction mechanisms, and for promoting the value-added conversion of biomass resources.

Keywords: electrooxidation; 5-hydroxymethylfurfural; electrocatalyst; 2, 5-furandicarboxylic acid; structure-activity relationship

5-羟甲基糠醛(HMF)是一种重要的可持续生物质衍生物,也是一种极具潜力的生物基平台分子^[1-2]。它可通过高效氧化转化为多种高附加值化学品,如 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)、5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCA)和呋喃二甲醛(DFP)等^[3-4]。其中,FDCA 作为合成生物基聚合物(如聚呋喃二甲酸乙二醇酯)的关键前驱体,在工程塑料、医药及纺织等领域展现出广阔的应用前景^[5-6]。目前,HMF 向 FDCA 的转化主要依赖热化学氧化和化学氧化等方法^[7-8],这些方法通常存在能耗高、反应条件苛刻、需使用贵金属催化剂或强氧化剂/有毒溶剂等问题^[9-10]。相比之下,电催化氧化法能够在常温常压下实现 FDCA 的高选择性转化^[11-12]。该方法兼具反应可控性强^[13]、产物选择性高^[14]、环境友好(避免贵金属和有毒试剂)^[15]等显著优势,被视为最具发展潜力的 HMF 氧化制备 FDCA 技术路线之一。

尤为关键的是,在碱性电解水体系中,利用热力学上更有利的 HMF 电氧化反应(HMFOR)替代动力学缓慢的传统阳极析氧反应(OER),可协同实现能效提升与产物增值的双重目标。热力学优势的根本在于,HMFOR 的标准电极电势(0.30 V vs. RHE,即可逆氢电极)远低于 OER(1.23 V vs. RHE),这源于有机分子脱氢氧化过程相较于水分子裂解-氧氧成键过程具有更低的吉布斯自由能。因此,HMFOR 的低电位特性可大幅降低阳极过电位,有效降低制氢能耗^[16-17]。此外,该策略消除了阴阳极氢气交叉扩散带来的安全隐患及后续纯化成本,同时将阳极产生高附加值的 FDCA,提高了经济效益^[18]。因此,发展高效 HMFOR 技术,对于实现绿氢与高值化学品联产、推动生物质资源的高

效循环利用具有重大意义。

开发高性能催化剂是实现 HMF 高效转化为 FDCA 的关键。近年来,针对 HMFOR 已开发出多种催化剂体系,主要包括贵金属(如 Au、Pd、Pt 和 Ru 等)基材料^[19-21]及非贵金属^[22-24]的过渡金属(如 Co、Ni 和 Cu 等)基催化剂(如单原子、氧化物、氢氧化物、合金、硫化物和磷化物等)。然而,开发兼具高活性、高选择性及优异稳定性的催化剂,并深入理解其构效关系与性能优化策略,仍是推动该技术实际应用的关键挑战。

本文系统综述了 HMFOR 催化剂设计的最新研究进展,特别关注催化剂的构效关系及性能优化策略。首先,详细阐述了 HMFOR 的反应路径及电化学氧化机理。其次,系统梳理了贵金属基及过渡金属基电催化剂的研究进展,重点剖析了不同金属元素对 HMFOR 过程的促进机制,并阐明了其构效关系。再次,总结了电催化剂性能优化策略,包括调控表面重构、平衡表面吸附、构建协同催化以及加速质子转移。最后,展望了高效 HMFOR 电催化剂的未来发展方向。本综述旨在为设计高性能生物质转化电催化剂提供理论依据与技术参考。

1 HMFOR 的反应路径及机理

1.1 反应路径

HMF 转化为 FDCA 是一个涉及 6 电子转移的氧化过程^[25]。在碱性介质中,阳极发生 HMFOR 最终高效生成 FDCA;同时,阴极发生析氢反应(HER)产生氢气。该耦合过程的反应化学方程式为

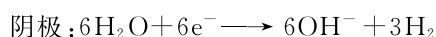
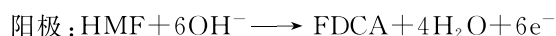


图 1 展示了 HMFOR 存在的两条反应路径。路径 I 是优先氧化醛基形成 HMFCFA^[11, 26], 而路径 II 则优先氧化羟基形成 DFF 中间体^[27], 随后 HMFCFA 和 DFF 均被进一步氧化为 5-甲酰基-2-呋喃甲酸 (FFCA), 最终转化为 FDCA。大量研究表明, HMFOR 的反应途径与电解液的 pH 有关^[28-29]。

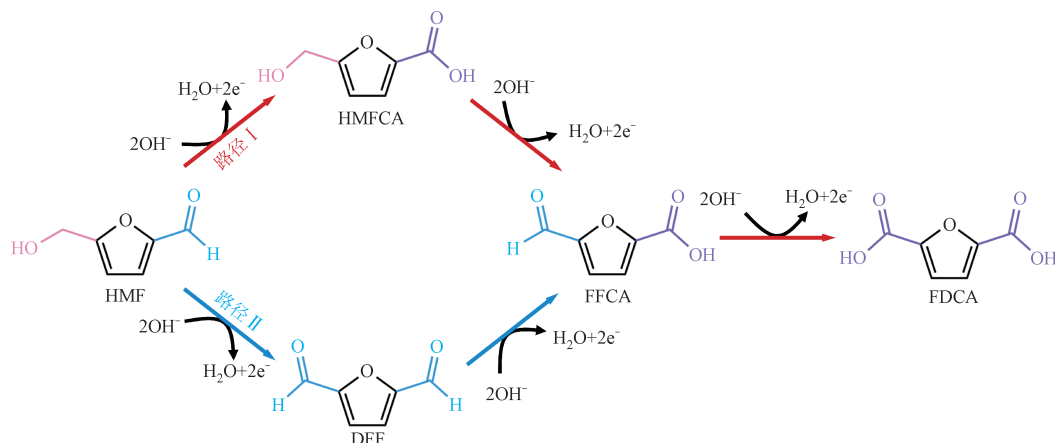


图 1 HMFOR 的两种反应路径

Fig. 1 Two reaction pathways for HMFOR

1.2 电氧化机理

HMFOR 的氧化机理可分为直接氧化和间接氧化^[30]。在直接氧化机制中,电催化剂保持稳定价态,施加的电势直接驱动 HMF 氧化。而在间接氧化机制中,催化剂表面金属物种在电位作用下原位生成高价活性相,该活性相作为化学氧化介体促进 HMF 转化为 FDCA。无论遵循何种机制, HMF 完全氧化为 FDCA 均涉及 6 电子转移过程。值得注意的是,这两种氧化机制在实际催化体系中并非互斥,可能同时存在并协同促进 FDCA 的生成。

1.2.1 直接氧化

如图 2 所示,在直接氧化机制中,吸附于电极表面的 OH^- 夺取反应底物中的质子 H 实现脱氢,并在电极表面失去电子。在整个过程中,催化剂保持价态稳定,氧化反应由外加电位直接驱动。该电位需提供足够的能量以超越 HMFOR 的理论电压,并克服反应过程中的额外能垒^[31-32]。外加电位在氧化过程中具有双重作用:一方面驱动 OH^- 在电极表面的吸附 ($* + \text{OH}^- \rightarrow * \text{OH} + \text{e}^-$),另一方面通过及时消除电极表面积累的电荷,维持脱氢氧化过程的持续进行。直接氧化活性通常与 HMF 中 $\text{C}-\text{H}/\text{O}-\text{H}$ 键的解离能(即脱质子能垒)相关。因此,除施加电位外,催化剂表面的 OH^- 吸附能力对 $\text{C}-\text{H}/\text{O}-\text{H}$ 键的活化至关重要^[33]。然而, OH^- 在

在强碱性介质中 ($\text{pH} \geq 13$), 反应以路径 I 为主,而在非强碱性环境中 ($\text{pH} < 13$), 路径 II 是主要途径。但是,部分情况下,两种反应路径可能同时发生,因此在实际反应过程中,通常需要借助液相色谱、原位红外等原位检测技术,并结合理论计算,才能准确阐明具体的反应机制。

催化剂表面的过度吸附会导致竞争性 OER 的发生,导致 FDCA 的法拉第效率显著下降^[34]。因此,在直接氧化机制中合理调控 OH^- 的吸附强度,是提升 HMFOR 活性和选择性的关键。

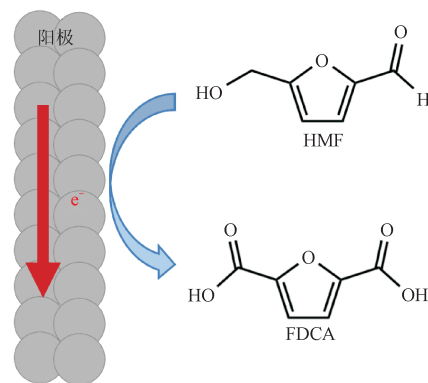


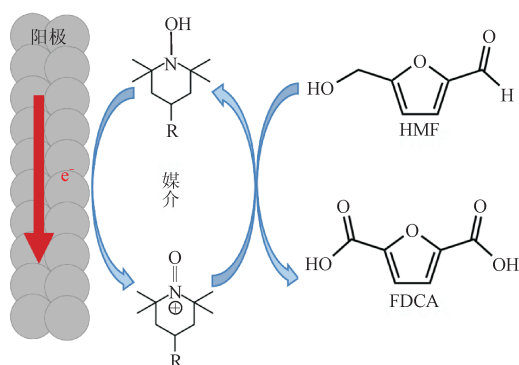
图 2 直接氧化反应机制图

Fig. 2 Direct oxidation reaction mechanism diagram

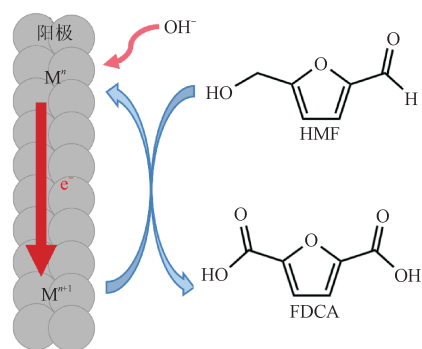
1.2.2 间接氧化

在间接氧化机制中,施加的电位并非直接氧化底物,而是通过额外添加或原位生成的氧化还原介质充当催化活性位点,且介质不断在还原与氧化状态之间循环再生,进而实现对底物的氧化转化,因此该过程被称为间接氧化^[35-36]。根据氧化还原介质的存在形式,间接氧化可分为均相与非均相两种类

型:若介质为可溶性的离子、分子或团簇,属于均相间接氧化,如图 3(a)所示;若介质为电极材料本身,则属于非均相间接氧化,如图 3(b)所示。



(a) 均相间接氧化反应机制图



(b) 非均相间接氧化反应机制图

图 3 间接氧化反应机制图

Fig. 3 Indirect oxidation reaction mechanism diagram

在均相间接氧化路径中,氧化介质与底物处于同一相态,HMF 无需吸附于电极表面即可进行氧化反应,因此电极材料性质对其催化效率不构成决定性影响^[37]。然而,此类均相电催化体系通常活性较低,限制了其规模化应用。

在非均相间接氧化路径中,电极材料于外加电势驱动下发生动态重构,原位形成高价态物质作为活性中心。该反应通常涉及两个连续步骤:首先,低价态催化剂经历电化学氧化转化为高价态;随后,生成的高价活性相通过氢原子转移机制实现对有机官能团的化学氧化(即裂解 C—H/O—H 键),同时自身被还原为初始价态,完成循环^[38-39]。值得注意的是,此过程仍需 OH⁻ 的参与。

目前,多种基于过渡金属(如 Co、Ni、Cu、Fe)的催化剂,包括单原子、氧化物、氢氧化物、合金、硫化物及磷化物等,已广泛用于非均相间接氧化 HMFOR 体系。高价态氧化介质是实现 HMF 间接氧化的必备条件,且其生成通常伴随 OH⁻ 的吸附。

因此,催化剂的电化学重构能力以及 HMF 与 OH⁻ 在电极表面的吸附竞争行为,共同决定了间接氧化的反应速率。此外,无论是直接氧化还是间接氧化,HMF 的高效氧化均依赖于以下关键步骤:反应物在活性位点上的吸附/脱附、C—H/O—H 键的断裂以及伴随的电子-质子协同转移过程。深入理解上述步骤所涉及的构效关系,并系统优化催化剂活性位点的设计策略,是未来提升 HMFOR 性能的重要研究方向。

2 催化剂的构效关系

明确催化剂的构效关系是合理设计高活性 HMFOR 催化剂的基础。目前,HMFOR 电催化剂主要包括两大类:贵金属(如 Au、Pd、Pt、Ru 等)基材料和过渡金属(如 Ni、Co、Fe、Cu、Mn 等)基材料。

2.1 贵金属催化剂

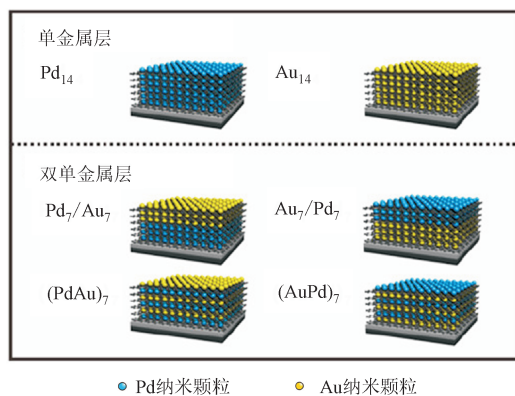
贵金属凭借其独特的电子结构和轨道特性,在多种电催化反应中表现出较低的起始电位和较高的催化活性。此外,其优异的物理化学稳定性也确保了催化剂在反应过程中的长期运行。因此,贵金属催化剂在 HMFOR 研究中受到广泛关注,目前的研究体系主要包括单金属(如 Au、Pd、Pt、Ru 等)体系及多元合金(如 AuPd 等)体系。

2.1.1 Au/Pd 基催化剂

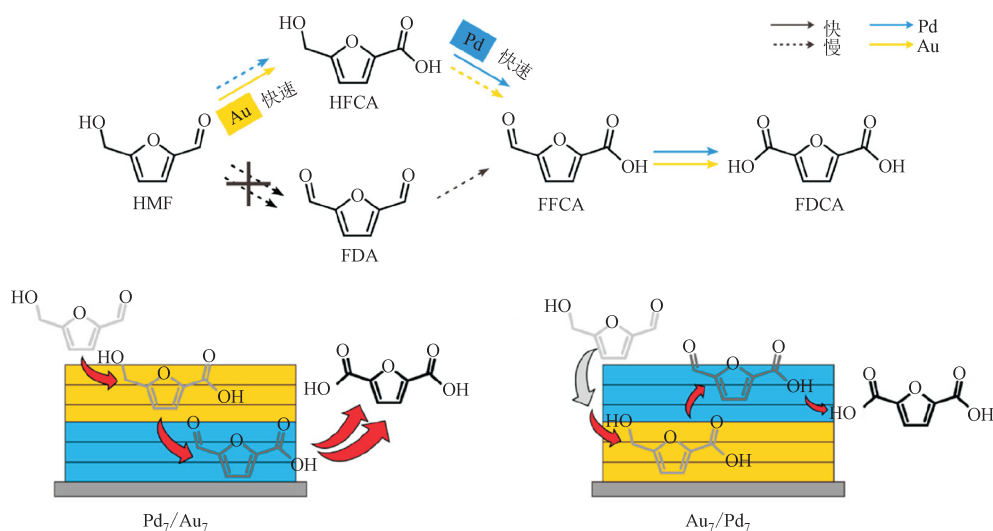
Chadderton 等^[40]首次报道了 Au 和 Pd 催化剂在 HMFOR 中的潜力。他们合成的碳负载型单金属纳米颗粒催化剂(Au/C 与 Pd/C)在碱性电解液中表现出不同的催化机制:Au/C 对 HMF 分子的醛基具有显著的氧化活性,而 Pd/C 则更易活化羟基。鉴于 Pd 与 Au 在分别活化羟基和醛基方面所表现出的催化特性,该文作者进一步合成了具有特定原子比的 Pd₁Au₂ 合金催化剂,该催化剂在 0.9 V vs. RHE 的阳极电位下,实现了高达 83% 的 FDCA 选择性。Park 等^[41]通过逐层组装制备了具有不同三维构型的 AuPd 多层电极,进一步揭示了电催化活性与 Au、Pd 组分及三维结构之间的构效关系,见图 4(a)。研究表明,调控 Au 和 Pd 的组分可显著影响 HMFOR 活性:Au 组分倾向于促进 HMF 快速氧化为中间体 HMFCA,而 Pd 组分则有效催化 HMFCA 进一步转化为 FDCA,见图 4(b)。得益于二者之间的协同效应,所制备的 Pd₇Au₇ 合金催化剂的 HMFOR 活性显著优于单金属催化剂。此外,即使组分比例相同,由于外层 Au 能促进中间体 HMFCA 向内层 Pd 位点的传质,因此 Au 位于外层

的催化剂(Pd_7/Au_7)的催化性能优于 Pd 位于外层的催化剂(Au_7/Pd_7)。综上所述可知,单一组分的 Au 或 Pd 催化剂受限于其本征催化活性,难以实现

HMF 至 FDCA 的完全转化。通过合理的 AuPd 合金化设计,利用组分间的协同作用并对其空间结构进行定向调控,是实现 FDCA 高选择性生成的有效策略。



(a) 三维多层电极组装方案



(b) Pd 和 Au 对 HMFOR 的反应路径促进机制示意图

图 4 三维 AuPd 多层电极的设计及 HMFOR 促进机制^[41]

Fig. 4 Design and HMFOR promotion mechanism of 3D AuPd multilayered electrode^[41]

2.1.2 Pt/Ru 基催化剂

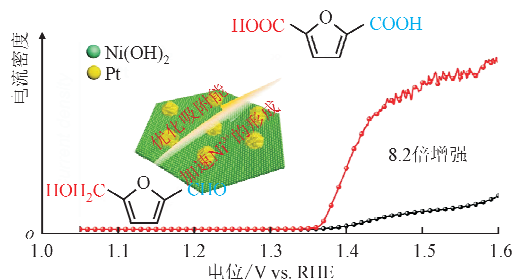
Vuyyuru 等^[42]在碱性体系中研究了 Pt 电极上的 HMFOR 活性,结果发现反应 12 h 后 HMF 转化率约为 70%,但主要产物为 DFF,难以进一步氧化 FDCA。类似地,Kashparova 等^[43]在酸性条件下的研究也证实,Pt 仅能催化 HMF 氧化生成 DFF,而无法有效促进 DFF 向 FDCA 的转化。以上结果揭示了 Pt 催化剂在不同 pH 条件下均倾向于 HMF 氧化生成 DFF,无法实现向 FDCA 的转化。为克服此局限,Zhou 等^[44]构建了 Pt 与过渡金属氢氧化物的协同催化体系,成功实现了 FDCA 的高效合成。该研究通过水热法制备了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片负载的 Pt 纳米颗粒催化剂。以纳米颗粒形式存在的 Pt 的

引入有效促进了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 向高活性 $\text{Ni}(\text{OH})\text{O}$ 物质的形成,如图 5(a)所示。同时,Pt 可作为 HMF 的有效吸附位点,优化反应物在催化剂表面的吸附行为。最终,所合成的 $\text{Pt}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 催化剂实现了 8.2 倍的 HMFOR 活性提升,见图 5(b)。基于类似的贵金属-氢氧化物协同机制,Yang 等^[45]通过在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面掺杂高价态的 Ru 物种,显著调控了其电子结构。研究表明,以离子掺杂形式存在的 Ru^{4+} 可从 Ni 的 d 带中提取电子,在费米能级附近形成部分占据态,从而显著提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面的电子电导率。这种电子结构的优化使 HMF 在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面的氧化反应能垒从 2.4 eV 降至 0.7 eV。所制备的 $\text{PO}_4/\text{Ru}-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 催化剂表现出远高于纯

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 HMFOR 性能: 在 1.45 V vs. RHE 电位下电流密度超过 $1\,000\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 并实现了 98% 的 FDCA 选择性和 97% 的法拉第效率。



(a) $\text{Pt}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 催化剂的 HMFOR 反应机理



(b) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pt}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 HMFOR LSV 曲线

图 5 Pt 在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极上的促进作用^[44]

Fig. 5 Promotional effect of Pt on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode^[44]

由此可见, Pt、Ru 等贵金属作为修饰组分, 可有效调控载体材料(如过渡金属氢氧化物)对 HMF 的吸附/活化能力、表面电子电导率及关键步骤的反应动力学。值得注意的是, 贵金属的促进机制与其在催化剂中的具体存在形式(如 Pt 常为金属纳米颗粒负载, Ru 常为高价态离子掺杂)密切相关。构建此类贵

金属-过渡金属复合催化剂的策略, 不仅显著降低了贵金属的用量与成本, 更能通过协同效应大幅提升 HMFOR 的整体催化性能。综上所述, 不同贵金属元素在 HMFOR 过程中的促进机制总结如图 6 所示。

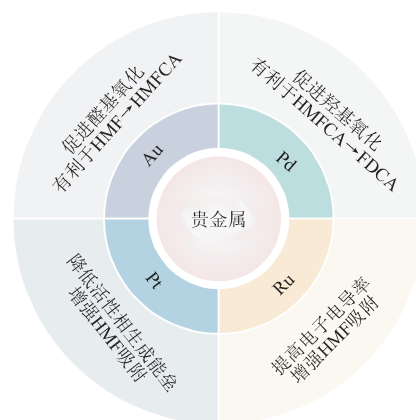


图 6 贵金属元素对 HMFOR 过程的促进机制示意图

Fig. 6 Promotion effects of precious metal elements in HMFOR process

2.2 过渡基金属催化剂

相较于贵金属催化剂, 非贵金属基催化剂凭借其成本低廉和资源丰富的显著优势, 在推动 HMFOR 工业化应用方面前景广阔。近年来, 此类催化剂在 HMFOR 领域取得了显著进展, 如表 1 所示。其中, 以 Ni、Co 和 Cu 为基础的催化剂体系在活性和选择性方面表现优异, 展现出巨大的发展潜力。

表 1 过渡基金属催化剂 HMFOR 活性

Table 1 HMFOR performances of transition metal catalysts

催化剂	反应电解液	反应电位/ V vs. RHE	HMF 转化率/ %	FDCA 产率/ %	FDCA 法拉第 效率/%	文献
NiS@NOSC	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.42	100.0	99.6	99.4	[46]
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CB}$	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.45	100.0	98.1	95.0	[47]
$\text{Ni}_3\text{N}/\text{C}$	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.45		98.0	99.0	[48]
$\text{Ni}(\text{NS})/\text{CP}$	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.36	99.7	99.4	95.3	[49]
$\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-TPA}$	1 mol/L KOH+100 mmol/L HMF	1.45		97.3	96.8	[50]
NiOOH	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.37	100.0	97.4	98.1	[51]
$\text{Ni}@\text{Ni}_3\text{S}_2$	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.45		99.2	99.4	[52]
$\text{Co}(\text{OH})_2@\text{ZIF-67}$	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.42	90.9	81.8	83.6	[53]
$\text{N-Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.42	99.5	96.4	97.3	[54]
$\text{Co}_4\text{N}/\text{NC}$	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.42	100.0	98.6	97.8	[55]
CoP/Cu	1 mol/L KOH+50 mmol/L HMF	1.42	100.0	90.0	90.0	[56]
CoOOH	0.1 mol/L KOH+5 mmol/L HMF	1.56	95.5	35.1	35.1	[38]
$\text{BZ-NiCo}(\text{OH})_x$	1 mol/L KOH+50 mmol/L HMF	1.40		95.2	95.4	[57]

续表

催化剂	反应电解液	反应电位/ V vs. RHE	HMF 转化率/ %	FDCA 产率/ %	FDCA 法拉第 效率/%	文献
CuCo ₂ O ₄	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.45		93.7	94.0	[58]
CoBDC@CeO ₂	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.40	92.5	92.5	98.5	[59]
Ce-CoP	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.44	100.0	98.0	96.4	[60]
R-ZIF-CoNi(g)	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.48	100.0	99.6	98.5	[61]
CuO-SO ₄ ²⁻ NRs	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.45	99.9	99.9	99.9	[62]
Ni-Cu/NF	1 mol/L KOH+50 mmol/L HMF	1.45	99.5	98.3	99.7	[63]
CuO@CoOOH	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.45	100.0	98.0	98.0	[64]
NiO-CuO	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.40	100.0	99.8	96.4	[65]
NiVW _V -LDHs	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.43	100.0	99.2		[66]
CoFe@NiFe LDH	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.40	100.0	100.0	99.8	[67]
NiCo ₂ @MoO ₂ /N	1 mol/L KOH+10 mmol/L HMF	1.36	100.0	99.2	99.0	[68]
Mn _{0.2} NiS/GF	1 mol/L KOH+100 mmol/L HMF	1.48		97.6	94.2	[69]

2.2.1 Ni 基催化剂

Ni 基催化剂因其丰富的 3d 电子和独特的 e_g 轨道电子构型被广泛用于 HMFOR, 其氧化物、氢氧化物、硫化物、磷化物、氮化物等均表现出较高的催化活性。例如, Sun 等^[46] 制备了嵌入 N、O、S 共掺杂超薄碳纳米片的 NiS 量子点催化剂(NiS@NOSC)。该类具有不饱和配位结构的 NiS 量子点为 HMFOR 提供了高效活性位点, 在 1.36 V vs. RHE 下即可实现 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 并获得近 100% 的 HMF 转化率、99.6% 的 FDCA 选择性及 99.4% 的法拉第效率。Yuan 等^[47] 采用碱化乙酰丙酮盐法, 在炭黑载体上构筑了超薄多孔 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CB}$)。该催化剂实现了近 100% 的 HMF 转化率与 98.1% 的 FDCA 产率。Zhang 等^[48] 则通过水热-氮化两步策略制备了 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{C}$ 纳米片, 该催化剂在连续 6 次循环后, FDCA 产率仍保持在 98% 以上。

以上结果表明, Ni 基催化剂因其高氧化电流密度与快速反应动力学特性, 成为 HMFOR 的高效催化体系。为深入解析其高活性本质, Wang 等^[70] 采用密度泛函理论(DFT)计算, 系统研究在不同碱性环境下的 Ni 基催化剂对 HMFOR 的反应机理, 如图 7 所示。结果表明: 在较弱碱性条件下, 醛基的吸附与活化过程占主导, 反应以醛基氧化为主要途径, 氧化机制为间接氧化, 活性位点为原位生成的 NiOOH; 随体系碱度提升到强碱性环境, NiOOH 中氢原子覆盖率降低, 进一步生成高价态 Ni^{4+} 活性物种, 该物种可能更有利于 OER。理论计算表明,

NiOOH 能够有效降低 C—H 与 O—H 键断裂的能垒, 并增强对羟基与醛基的氧化能力, 因此被认为是 HMFOR 的高活性相。类似地, 多种镍基催化剂(如 $\text{NiS}^{[46]}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2^{[47]}$ 、 $\text{Ni}_3\text{N}^{[48]}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}^{[71]}$ 等)在常见的碱性溶液中均遵循相似的“电化学-化学”间接氧化机制, 即在电位施加过程中会发生电化学重构, 生成高活性 NiOOH 物种以驱动反应。

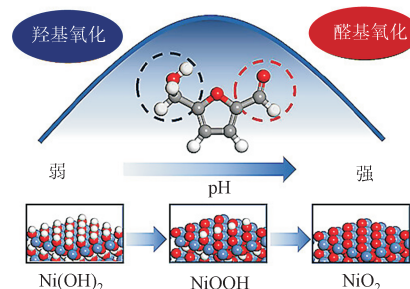


图 7 Ni 基催化剂在不同碱性环境下的 HMFOR 机制^[70]
Fig. 7 HMFOR mechanism on Ni-based catalysts under different alkaline conditions^[70]

然而, 动态重构过程与活性相 NiOOH 的稳定性, 正是 Ni 基催化剂面临的核心挑战: 首先, 动态重构过程往往难以控制, 导致活性位点数量与结构不可控, 降低反应动力学; 其次, NiOOH 可能进一步氧化生成高价态 Ni^{4+} 物种, 更倾向于驱动 OER, 导致 HMFOR 效率降低。因此, 如何精准调控动态重构路径并稳定 NiOOH 活性相, 已成为当前研究的关键难点。为了克服以上问题, 研究者通过界面工程和电子结构调控等手段优化重构行为。例如, Xiao 等^[72] 通过构建 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiFeO}_x\text{H}_y/\text{NF}$ 异质

结构来优化重构过程。该策略利用 Ni-O-Fe 电子转移路径,既保留了 Fe 对 Ni^{3+} 还原的促进作用,又通过晶态/非晶态界面与氧空位增加了活性 Ni 位点密度,从而有效抵消 Fe 对 Ni^{2+} 氧化的抑制作用,最终实现了重构动力学的增强。Tan 等^[73]通过缺陷锚定和强金属-载体相互作用引入单原子 Ru。Ru 作为 Lewis 酸位点不仅能促进 Ni^{3+} 活性物种的形成,还与 NiFe LDH 中的 Lewis 碱性位点协同,驱动 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的可逆转化,进而有效抑制了活性位点的过度氧化与失活,显著提升了催化稳定性。

2.2.2 Co 基催化剂

多种 Co 基电催化剂,包括氢氧化化物($\text{Co}(\text{OH})_2$ ^[53])、氧化物(Co_3O_4 ^[54])、氮化物(Co_4N ^[55])和磷化物(CoP ^[56])等,已被证实可作为高效 HMFOR 催化剂。在反应机理方面,与 Ni 基催化剂类似,Co 基材料在 HMFOR 中亦遵循“电化学-化学”间接氧化机制,其活性同样依赖于原位电化学生成的高价态 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 物种。Deng 等^[74]将钴氢氧化合物($\text{CoO}_x\text{H}_y\text{C}$)电沉积于碳布表面,系统探究了碱性介质中 Co^{3+} 与 Co^{4+} 对 HMF 选择性氧化的调控机制,如图 8 所示。研究表明, Co^{3+} 主导醛基的活化与氧化,而 Co^{4+} 特异性促进羟基的氧化过程。基于不同价态 Co 物种的协同作用,通过精确调控电位窗口可实现 HMFCFA 与 FDCA 产物的选择性生成。

Co 基催化剂在 HMFOR 中的应用主要受限于其较高的反应起始电位。Taitt 等^[38]的研究为此提供了直接证据: $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 体系仅在 1.47 V vs.

RHE 电压下即表现出显著氧化电流,而 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ 体系需达大约 1.56 V vs. RHE 电压才产生有效 HMFOR 电流。近 0.1 V 的电位差,清晰地揭示了 Co 基材料在反应动力学上的相对劣势。

为克服此瓶颈,研究者采用元素掺杂、构建异质结、氧空位等策略,以调控 Co 基材料的电子结构与表面性质从而改善其反应动力学。例如,Zhou 等^[59]通过水热-浸渍法构筑 CeO_2 修饰的 CoBDC 金属有机框架材料($\text{NF}/\text{CoBDC}@\text{CeO}_2$),该催化剂在 HMFOR 过程中会发生原位重构转化为 $\text{NF}/\text{CoOOH}@\text{CeO}_2$ 活性相,在 1.29 V vs. RHE 极低电位下即达到 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 HMFOR 电流密度。研究表明, CeO_2 通过异质界面调控 CoOOH 的电子结构,协同增强 OH^- 与 HMF 中间体在催化剂表面的吸附,从而显著降低反应能垒。Bi 等^[60]通过共熔溶剂法合成了具有 Ce 掺杂和 P 空位的多孔 Ce-CoP 纳米片,该催化剂在低电位下实现了 100% 的 HMF 转化率、98% 的 FDCA 选择性以及 96.4% 的 FDCA 法拉第效率。Cui 等^[75]构建了一种含有丰富氧空位和晶格 F 杂原子的 F-Vo-CoMoO₄ 催化剂。该催化剂能够协同调控并在低电位下激活 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原对,从而显著提升 HMFOR 性能:在 1.15 V vs. RHE 的较低电位下,即可实现 95.6% 的 FDCA 产率。其优异性能归因于氧空位与 F 的协同作用:氧空位有效促进了 Co^{3+} 在低电位下的电化学生成,而晶格 F 杂原子则增强了 Co^{3+} 活性中心的亲电性,二者共同作用,大幅加速了低电位下的反应动力学。

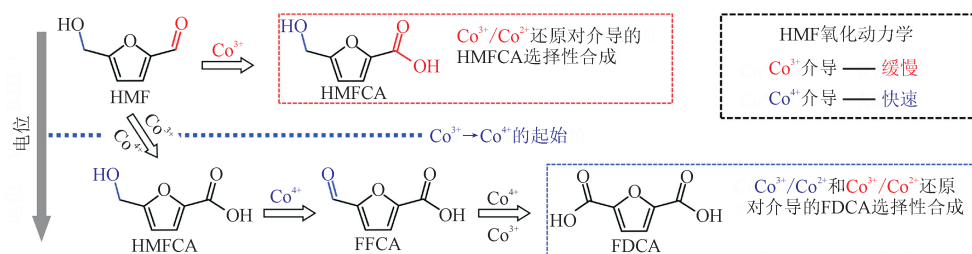


图 8 Co^{3+} 和 Co^{4+} 物种的 HMFOR 过程中的机理示意图^[74]

Fig. 8 Mechanistic illustration of Co^{3+} and Co^{4+} species in HMFOR process^[74]

2.2.3 Cu 基催化剂

作为储量丰富、成本低廉的过渡金属材料,Cu 基材料在 HMFOR 中展现出良好的催化活性。通常,Cu 基材料本身具有较弱的 OER 活性,该特性有助于抑制竞争性副反应的发生,从而提高 FDCA 的法拉第效率。目前,关于 Cu 基催化剂的 HMFOR

氧化机制尚未形成统一认识。Nam 等^[76]系统研究了 Cu 在 HMFOR 中的催化行为,发现以纳米晶泡沫铜(NCF)作为催化剂时,反应过程中原位生成的 Cu_2O 、CuO 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为其关键的活性组分。Tong 等^[77]进一步以泡沫铜负载 CuO_xH_y 为模型电催化剂,系统揭示了其电位依赖的氧化机制。在高

电位下, CuO 转化形成的 $\text{Cu}^{3+}-\text{OOH}$ 活性相通过间接氧化路径优先催化醛基氧化; 随着电位进一步升高, 催化剂表面底物覆盖度增加阻碍醛基吸附, 从而激活 $\text{Cu}^{3+}-\text{OOH}$ 的直接氧化路径, 转向选择性氧化羟基。Fan 等^[78] 揭示了 CuO 在 HMFOR 中的动态活化机制, 指出吸附羟基桥连的 $\text{Cu}^{\delta+}-\text{oxy}$ 物种为真实活性中心, 其与稳定的 $^*\text{OH}$ 物种构成双位点协同机制, 显著提升了反应效率, 实现了 97.1% 的 FDCA 法拉第效率。尽管 Cu 基催化剂具有优异的 HMFOR 活性与选择性, 但其反应电流密度普遍偏低, 仍是当前发展的主要瓶颈。

鉴于此, 研究者们通常将 Cu 基材料与具有高活性的 Ni 基或 Co 基材料通过合金化或构筑异质结构的方式进行复合, 从而显著提升 HMFOR 的整体催化活性。例如, Chen 等^[63] 报道了一种负载在泡沫镍上的双金属 NiCu 电催化剂 (Ni-Cu/NF), 在 1.50 V vs. RHE 的电压下, 实现了高达 $1\,000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 并且在较宽的电位范围内, FDCA 产率和法拉第效率均接近 100%。机理研究表明, Cu 组分有效钝化了竞争性 OER 过程, 而 Ni 组分则作为主要的 HMFOR 活性位点, 二者协同显著提升了催化活性。Woo 等^[79] 通过原位表征进一步揭示了 Cu 、 Ni 组分在 HMFOR 中的分工机制: Cu 基材料有利于醛基氧化, 而 Ni 基材料则更利于羟基氧化, 如图 9 所示。

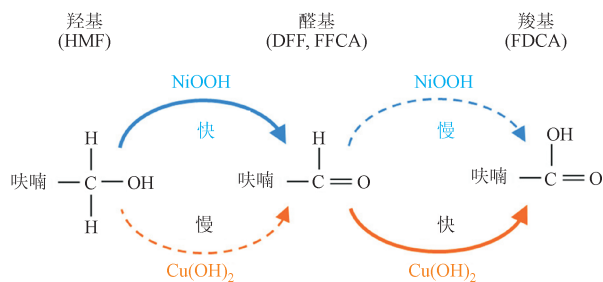


图 9 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极的 HMFOR 过程机理示意图^[79]

Fig. 9 Mechanistic illustration of $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ in HMFOR process^[79]

基于此认识, 他们构建的 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 混合电极在 HMFOR 过程中表现出更高的本征活性和更快的反应动力学。Liu 等^[64] 报道的双金属 Cu-Co 电催化剂 (CuO@CoOOH) 则阐释了另一种协同机制: Cu 的引入不仅增强了反应底物的吸附能力, 还促进了高价态 Co^{4+} 活性物种的形成, 从而实现了 98% 的 FDCA 产率与 98% 的 FDCA 法拉第效

率。综上所述可知, Ni 、 Co 和 Cu 元素在 HMFOR 中的构效机制总结如图 10 所示。

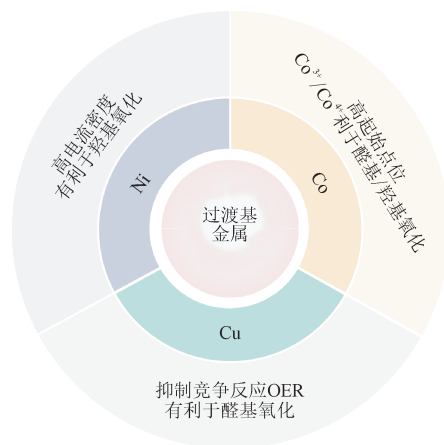


图 10 过渡金属元素对 HMFOR 过程的促进机制示意图

Fig. 10 Promotion effects of transition metal elements in HMFOR process

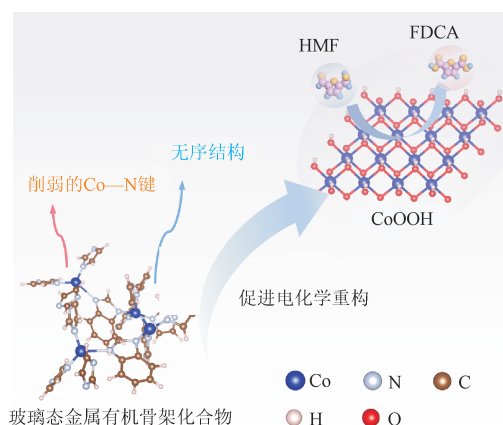
3 性能优化策略

3.1 调控表面重构

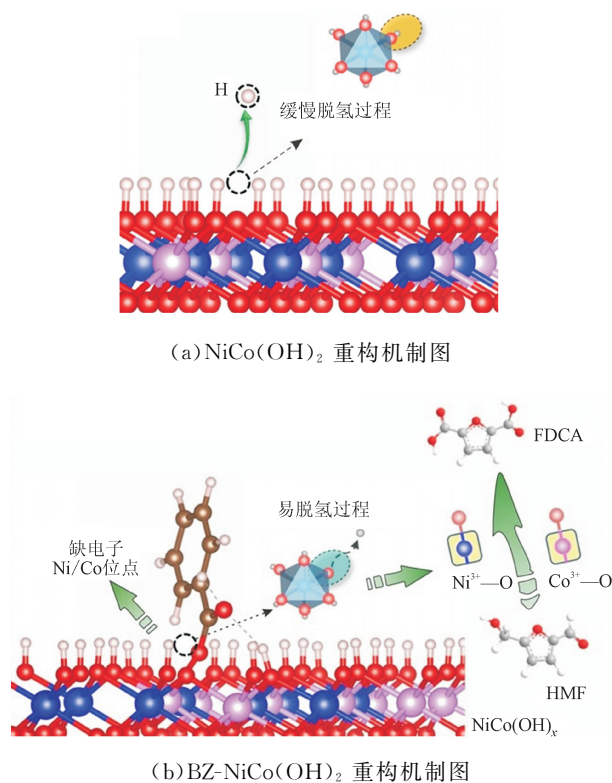
在 HMFOR 过程中, 电极表面持续发生动态电化学重构, 即晶格羟基 ($\text{M}^{2+}-\text{O}-\text{H}$) 的电化学脱氢过程 ($\text{M}^{2+}-\text{O}-\text{H} \rightleftharpoons \text{M}^{3+}-\text{O}$)^[80], 从而形成高价金属氢氧化物反应活性物种 (如 NiOOH 、 CoOOH 、 CuOOH 等)。该类表面重构过程是决定电催化性能的关键因素。因此, 加速高价态活性相的形成有助于显著提升 HMFOR 活性^[81-82]。此外, 深入理解表面重构的机制与动力学行为, 对于揭示 HMFOR 反应路径与活性位点本质具有重要意义^[83]。

3.1.1 降低重构能垒

最近, 本文课题组^[61] 发现玻璃化处理可显著促进电化学重构, 成功制备出富含 CoOOH 活性位点的玻璃态 R-ZIF-CoNi(g) 催化剂。该催化剂在 HMFOR 中展现出优异性能: 在 1.48 V vs. RHE 电位下, HMF 转化率达 100%, FDCA 产率及法拉第效率分别高达 99.6% 和 98.5%。研究结果表明, 玻璃化处理所形成的非晶结构具有更高的结构无序性和更弱的 $\text{Co}-\text{N}$ 键, 从而有效降低了电化学重构过程中的能垒, 促进了 ZIF 骨架向活性物相的转化。这一过程诱导生成丰富的 CoOOH 活性位点, 显著提升了 HMFOR 的反应动力学, 见图 11。

图 11 玻璃化促进电化学重构机制^[61]Fig. 11 Mechanism of glassification promoted electrochemical reconstruction^[61]

Liu 等^[57]采用配体工程策略,有效促进了 $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ 的电化学重构过程。该策略利用苯甲酸配体的强吸电子特性,诱导电子从 $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ 向配体转移,有效削弱了 Ni/Co—O—H 晶格羟基中的 O—H 键强度,从而显著加速了电化学重构过程(即 $\text{M}^{2+}\text{—O—H} \rightleftharpoons \text{M}^{3+}\text{—O}$),促进大量缺电子、高价态 Ni/Co 活性位点的形成,如图 12 所示。

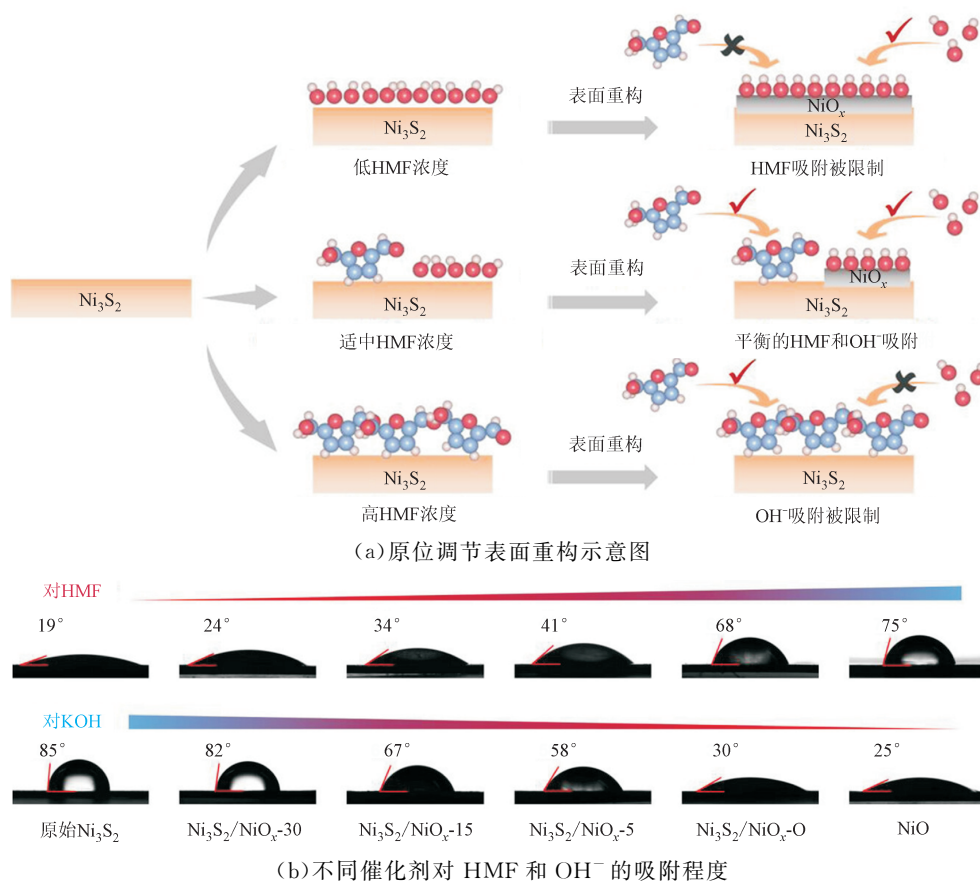
图 12 苯甲酸配体促进电化学重构机制^[57]Fig. 12 Mechanism of benzoic acid ligand promoted electrochemical reconstruction^[57]

此外,重构过程中脱出的质子倾向于与苯甲酸配体形成氢键,从而增强了 HMFOR 过程中的质子传输效率。优化后的 $\text{BZ-NiCo}(\text{OH})_x$ 催化剂在 1.4 V vs. RHE 电位下展现出优异的 HMFOR 性能:电流密度高达 $111.20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FDCA 产率为 95.24%, 法拉第效率为 95.39%。除配体工程外,元素掺杂也被证实是促进电化学重构生成 HMFOR 活性位点的有效策略。

Liu 等^[84]通过在 Ni 基催化剂中引入 Pd 和 Co 元素,成功制备了 Pd/NiCo 催化剂。该催化剂在 1.38 V vs. RHE 电位下即可提供 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 HMFOR 电流密度,展现出优异的电催化活性。研究表明, NiOOH 物种的较低形成电位主要源于 Co 掺杂效应,其缩短了 Ni—O 键长,从而有效降低了电化学重构能垒,而 NiOOH 的高形成速率则可归因于 Pd 簇的促进作用。Pd 与 Co 的协同作用促进了电化学重构过程中大量活性位点的生成,从而显著提升了 HMFOR 性能。

3.1.2 控制重构限度

如前所述,相变、配体工程、掺杂等策略均可有效促进过渡金属基催化剂的电化学重构过程,进而生成高活性高价态物种。然而,重构程度的精确调控仍具挑战性,且其对 HMFOR 性能至关重要。为克服该难题,Xiao 等^[85]创新性地提出了一种电化学原位可控表面重构策略,以 Ni_3S_2 作为预催化剂,通过调控反应体系中 HMF 的浓度,实现了对催化剂表面重构程度的连续精确调节,构建了一系列 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiO}_x-n$ 催化剂,如图 13 所示。其中,具有适度重构程度的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiO}_x-15$ 催化剂展现出卓越的 HMFOR 性能,FDCA 法拉第效率可达 98%。原位光谱研究表明, NiO_x 组分在电位驱动下被氧化为高活性物种 NiOOH ; NiOOH 随后与 HMF 发生自发化学反应生成 FDCA,同时自身被还原回 NiO_x ,完成催化循环。性能提升的关键机制在于适度重构形成的独特表面结构,实现了 HMF 和 OH^- 之间竞争吸附的平衡。 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiO}_x-15$ 催化剂对 HMF 和 OH^- 展现出最适中的吸附强度,有效协调了底物吸附与活性物种生成之间的关系,从而展现出卓越的 HMFOR 活性。该研究不仅提供了一种通过原位调控表面重构程度以优化 HMFOR 性能的有效策略,也深化了对重构程度与催化活性构效关系的理解。

图 13 原位调控表面重构以促进 HMFOR 反应活性^[85]Fig. 13 *In-situ* modulation of surface reconstruction for enhanced HMFOR activity^[85]

3.1.3 小结

综上所述可知,调控表面重构过程对实现高效 HMFOR 具有决定性作用。其重要性主要体现在:重构过程能显著改变催化剂的表面原子排列、配位环境和电子结构,不仅有助于增加活性位点的数量,更关键的是能够诱导并稳定高价态、高活性的物种(如 MOOH),从而有效提升反应速率和 FDCA 产率。此外,电化学重构还可显著改变催化剂与反应物之间的相互作用,进而影响吸附、解离和扩散等步骤的反应能垒。因此,深入理解重构机制并实现对重构过程的精准控制对于设计高效催化剂至关重要。然而,大多数表面重构过程复杂且难以控制,这极大限制了其实际应用。未来研究应更加注重通过调节反应条件与催化剂组成,实现对表面重构过程的有效引导与优化。

3.2 调控吸附行为

反应物在催化剂表面的吸附行为是决定 HMFOR 效率的关键。该过程依赖于 HMF 与 OH⁻ 在活性位点上的协同吸附机制:HMF 的初始吸附启动催化循环,随后界面富集的 OH⁻ 经活化形成高活

性氧物种(如^{*}OH),该物种可促进 HMF 分子中的 C—H/O—H 键的活化,通过脱氢步骤生成关键反应中间体,同时捕获的氢原子则与氧结合生成水。

3.2.1 促进协同吸附

为了强化 HMF 和 OH⁻ 的吸附协同效应,Li 等^[86]设计了 Pt 纳米颗粒修饰的氧化铜催化剂(Pt/CuO@CF),成功优化了 HMF 与 OH⁻ 的共吸附行为。研究发现:未修饰 Pt 时,HMF 与 OH⁻ 均吸附于 Cu 位点;而引入 Pt 后,HMF 的羟基和醛基分别锚定于 CuO 与 Pt 位点,^{*}OH 则优先富集在 Pt-CuO 界面。该协同促进效应使体系在 1.50 V vs. RHE 电位下获得 119 mA·cm⁻² 的电流密度(达 CuO@CF 的 2 倍),FDCA 法拉第效率、转化率和产率均大于 95%。

3.2.2 平衡竞争吸附

然而,受限于催化剂表面活性位点密度有限,HMF 与 OH⁻ 之间存在显著的竞争吸附效应。表面过强的 HMF 吸附会占据 OH⁻ 的关键结合位点,抑制活性物种(^{*}OH)的生成;而 HMF 吸附过弱则导致反应物界面浓度不足,加剧 OER 副反应的竞争。因此,精准调控 HMF 与 OH⁻ 在催化剂表面的

吸附平衡,是实现高选择性 HMFOR 过程的核心策略^[87-88]。为实现吸附平衡的精准调控,Dai 等^[89]创新性地设计双位点协同催化剂,即通过电沉积构建 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Co}(\text{OH})_2$ 异质界面。其中, Al^{3+} 位点凭借强 Lewis 酸性优先吸附富集 HMF,而 OH^- 诱导重构后的 Co^{3+} 位点则作为高效催化中心,二者协同实现高效的 HMFOR。该策略使催化剂在 1.5 V vs. RHE 电压下获得了 100% 的 HMF 转化率、99.1% 的 FDCA 产率和 99.4% 的法拉第效率。

Nie 等^[90]采用共沉淀-电氧化策略制备了系列过渡金属掺杂 CoO_x 催化剂(CoMO_x , $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$),通过调控活性位点平衡 OH^- 与 HMF 的竞争吸附,如图 14 所示。

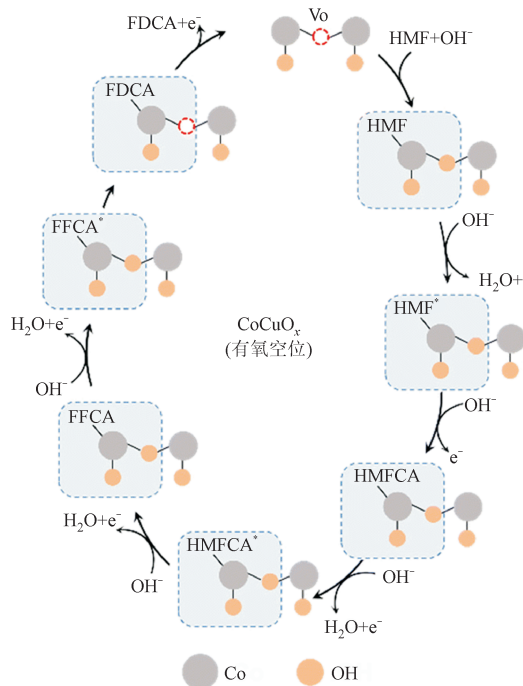
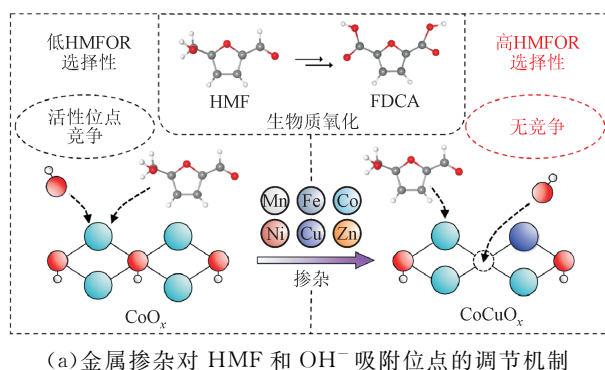


图 14 金属掺杂诱导的氧空位调节 HMF 和 OH^- 的竞争吸附^[90]

Fig. 14 Modulation of competitive adsorption between HMF and OH^- via oxygen vacancies induced by metal doping^[90]

其中, CoCuO_x 表现出最优 HMFOR 性能:起始电位低至 1.20 V vs. RHE,电流密度为 CoO_x 的 7 倍,并实现了 99.8% FDCA 产率与 97.7% 的法拉第效率。该文作者研究揭示: Cu 掺杂显著降低 Co-O 配位数,产生高密度氧空位,氧空位选择性捕获 OH^- 转化为晶格 OH^- ,规避其与 HMF 的吸附竞争,使释放的钴位点高效吸附 HMF,实现 FDCA 完全转化。

利用相似的掺杂诱导的氧空位调节吸附机制,Zubair 等^[91]通过 Ce 掺杂在 NiFe-LDH 中构筑氧空位,实现了 HMF 与 OH^- 竞争吸附的动态平衡,如图 15 所示。原位同步辐射的价态拟合结果证实:氧空位诱导表面重构,提升 Ni^{3+} 活性位点密度,强化 HMF 吸附;同时,氧空位作为专属 OH^- 吸附位点,规避与 HMF 在金属位点的吸附竞争。制备的 Ce-NiFe 催化剂 FDCA 法拉第效率达 91%,远高于 NiFe 的 60%。

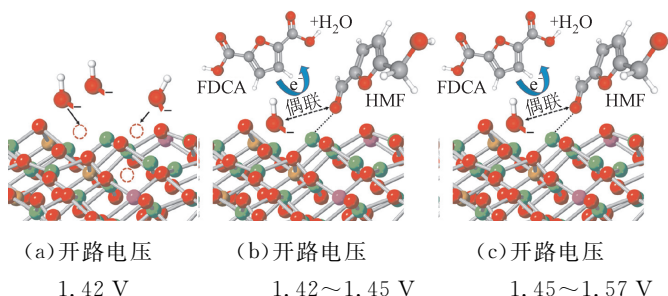


图 15 Ce 掺杂调节 HMF 和 OH^- 竞争吸附^[91]

Fig. 15 Modulation of competitive adsorption between HMF and OH^- via Ce doping^[91]

3.2.3 小结

综上所述可知,通过多位点协同、元素掺杂、缺陷工程等手段可调节 HMF 和 OH^- 的吸附行为,有效平衡活性位点和吸附位点的竞争,从而显著提升 HMFOR 活性和 FDCA 的法拉第效率。未来研究需结合原位表界面表征技术实时追踪 HMF/ OH^- 竞争吸附动力学过程,深入揭示界面动态重构与吸附演变的耦合机制。

3.3 构建协同催化

HMFOR 过程主要包括 HMF 吸附、羟基氧化为醛基以及醛基进一步氧化为羧基 3 个关键步骤。羟基氧化涉及 $\alpha\text{-C-H}$ 键脱氢和羟基脱氢,而醛基氧化则需经历水合、 $\alpha\text{-C-H}$ 键脱氢及羟基脱氢等过程^[92]。由于羟基氧化与醛基氧化在反应机制上存在明显差异,单一的催化活性位点难以同时对两个阶段均表现出高效催化性能。因此,近年来研究者不再局

限于使用单一活性位点,转而致力于构建多功能复合催化结构,使不同组元分别负责 HMFOR 中的特定步骤,通过协同催化策略实现反应全程的高效推进,从而有效加速 HMFOR 的反应动力学。

3.3.1 羟基与醛基氧化协同

以 Lu 等^[93]的研究为例,他们通过水热法将 Ni 引入钻尖晶石氧化物的四面体位点,成功制备出 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ 催化剂。该催化剂在 HMFOR 中展现出优异性能,在 1.5 V vs. RHE 电压下,FDCA 产率和法拉第效率分别达到 92.42% 和 90.35%。DFT 计算和电化学性能测试结果表明,其高性能可归因于 Co_3O_4 组分优异的醛基氧化活性和 NiO 组分突出的羟基氧化能力。Ni 与 Co 活性位点形成串联催化机制,同时优化了羟基与醛基的氧化过程,从而协同提升了整体反应效率,如图 16 所示。类似地,Liu 等^[64]开发的 Cu-Co 串联催化剂通过位点分工实现了 HMFOR 的高效催化: CuO_x 位点主要负责醛基氧化, CoOOH 位点则同时对羟基和醛基均具活性,二者协同促进了 HMFOR 过程。此外,Ni 与 Cu 活性位点的整合也展现出优异的串联催化性能。Woo 等^[79]研究表明, NiOOH 优先氧化 HMF 中的羟基,而 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 则负责醛基氧化。他们通过电沉积构建的 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 催化剂在 1.40 V vs. RHE 下反应 4 h,FDCA 产率高达 98.3%。该体系的高性能源于界面协同机制: NiOOH 先将羟基快速氧化为醛基,随后 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 高效地将醛基逐步转化为羧基,从而显著推动了 HMF 向 FDCA 的完全转化。

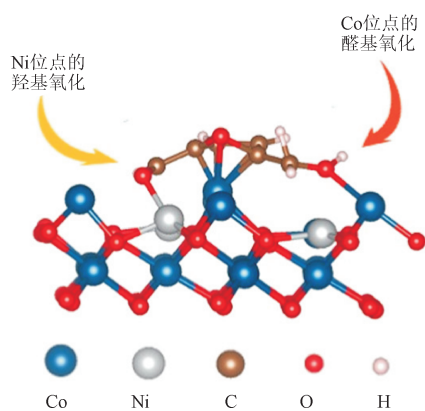


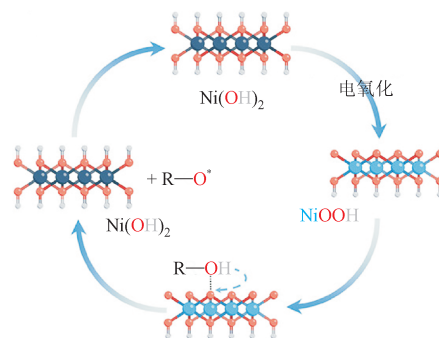
图 16 Co_3O_4 与 NiO 协同催化醛基与羟基氧化^[93]

Fig. 16 Co_3O_4 and NiO synergistic catalysis of aldehyde and hydroxyl oxidation^[93]

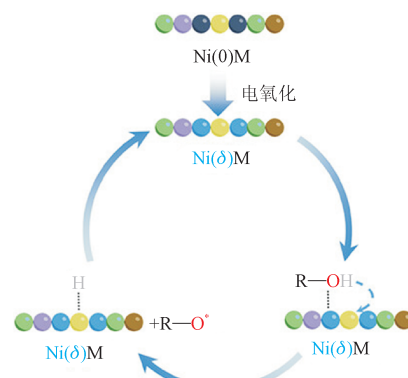
3.3.2 吸附与脱氢过程协同

Ren 等^[92]采用聚合物纳米纤维限域生长策略,

在电纺碳纳米纤维上负载了 CoNiMnMoPd 高熵合金纳米颗粒 (HEA/CNFs)。该设计通过将 HMF 的吸附位点与脱氢氧化位点分离,突破了传统 Ni 基催化剂中单一活性位点的限制,实现了多位点协同催化,如图 17 所示。该结构能够使 Ni 位点始终保持高价态,从而显著提升催化剂的本征活性,最终实现了 95.8% 的 FDCA 产率以及 92.5% 的 FDCA 法拉第效率。表征与理论计算结果表明,HEA 中 Ni 的邻近金属 (Co/Mn/Mo/Pd) 位点具有最低的脱氢能垒,说明脱氢过程优先发生在这些非 Ni 位点上。此外,HEA/CNFs 对 HMF 的吸附能力较单金属 Ni 显著增强,且 HMF 醛基以倾斜构型优先吸附于 Ni 位点。因此,Ni 位点是 HMF 的主要吸附中心,而脱氢反应则更易发生在 HEA 中的非 Ni 位点上。这种“吸附-脱氢”分工协作机制有效维持了 Ni 的高价态,显著增强了 HMFOR 的反应动力学。



(a) 传统 Ni 基催化剂的 HMFOR 机制



(b) HEA/CNF 中 Ni 的 HMFOR 机制

图 17 HEA/CNF 催化剂不同金属位点作用机制^[92]

Fig. 17 Promotion mechanism of metal sites in HEA/CNF catalysts^[92]

3.3.3 小结

综上所述可知,协同催化体系所采用的“分工协作”策略是提升 HMFOR 电化学性能的重要途径。该策略弥补了单一活性位点对反应物吸附以及不同

官能团氧化行为上的固有局限,从而加快反应动力学并降低反应能垒。此外,不同活性位点之间的相互作用有利于调节电子结构,从而增强活性位点的本征活性和稳定性。目前,该领域研究多集中于不同金属元素之间的串联协同作用,而对同种元素多尺度协同(如单原子与纳米颗粒之间)以及催化位点间距对协同效率的调控机制仍缺乏系统探索。因此,未来有必要拓展协同催化体系的研究范畴,重点关注多尺度、多元素协同的串联活性位点催化剂设计。

3.4 加速质子转移

HMFOR 通常涉及质子耦合电子转移过程,因此质子在电极/电解液界面的高效迁移对整体反应动力学至关重要。质子转移速率不足易导致反应中间体积聚,阻碍反应进程,并限制催化性能的提升。因此,通过优化催化界面结构与反应微环境,加速质子在电极/电解液界面的传输过程,可有效降低反应能垒,从而显著提升 HMFOR 的反应速率与 FDCA

的法拉第效率。

3.4.1 加速活性位点再生

在 HMFOR 过程中, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiOOH 之间的动态相变对于反应的高效进行至关重要,其中 NiOOH 的还原过程涉及质子耦合电子转移,直接决定反应动力学行为。受生物酶质子传递机制启发,Chen 等^[50]提出了一种仿生质子中继策略,如图 18 所示。在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 层间引入对苯二甲酸(TPA)配体,利用其未配位的羧酸根基团作为质子中继中心,高效转运反应生成的质子。优化后的催化剂在 $1\,000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下,仍能保持 96.9% 的 FDCA 法拉第效率,并在超过 $200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的工业级电流密度下稳定运行 240 h,实现了 kg 级 FDCA 的连续高效制备。原位拉曼光谱证实,TPA 中的自由羧酸基团能在反应过程中快速质子化,并将质子有效传递至活性中心,显著加速了 NiOOH 与 HMF 之间的氧化还原循环,从而提升界面反应动力学。

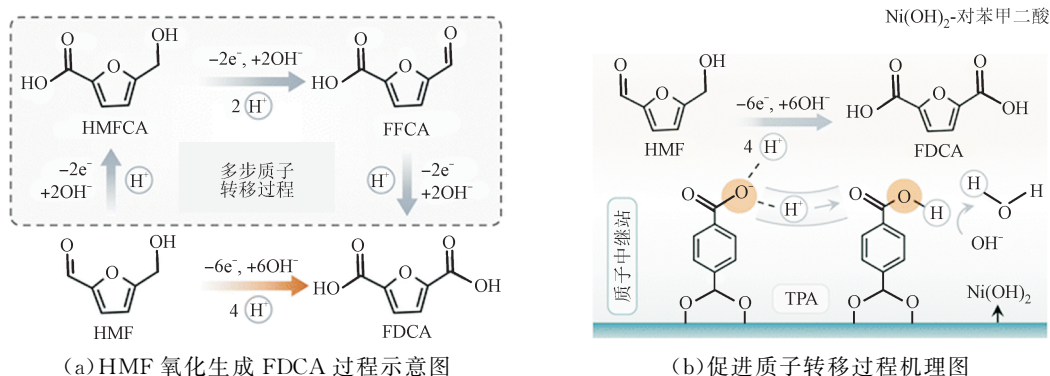


图 18 仿生质子策略增强 HMFOR 的质子转移^[50]

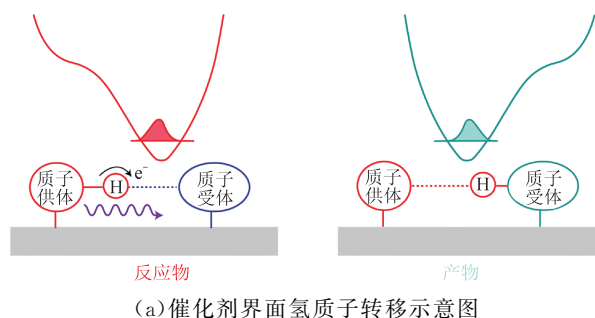
Fig. 18 Bio-inspired proton strategy for enhanced proton transfer in HMFOR^[50]

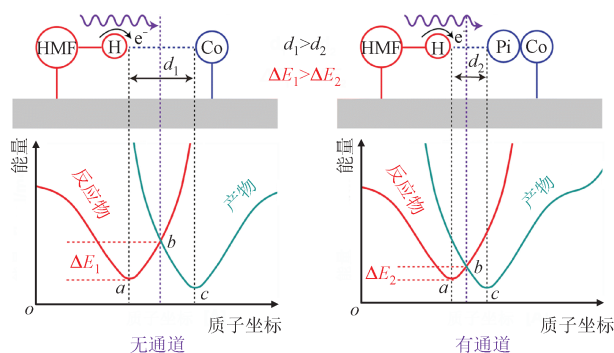
Liu 等^[82]通过构建 $\text{NiS}_x/\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 催化剂体系,进一步探究了质子转移在 NiOOH 还原过程中的作用。研究表明, NiS_x 修饰可调控 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电子结构,增强 NiOOH 对反应过程中产生质子的捕获能力,进而加速其还原过程。理论计算表明, NiS_x 的修饰使 Ni 位点电子密度降低,增强了脱氢氧位点($\ast\text{O}$)的亲电性,使 HMF 中 $-\text{CHO}$ 的质子解离吸附能显著降低。此外,该策略有效促使高价态的 Ni^{3+} 迅速还原为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 实现“ $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiOOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$ ”的快速循环。

3.4.2 促进 HMF 脱氢

Wu 等^[94]在 Co 基催化剂表面引入磷酸基团,改善后的催化剂在 1.41 V vs. RHE 电压下的电流

密度提升 6.5 倍, FDCA 产率接近 100%。结果表明 Co 表面的磷酸基团缩短了质子供体(即 HMF)与受体间(即催化剂)的距离,有效促进了 HMF 脱氢过程中的界面质子转移,如图 19 所示。该研究通过调控表面质子转移路径,同步实现了反应速率与选择性的提升,为高效电催化剂设计提供了新思路。





(b) HMF 与 Co/CoPi 之间质子转移能垒

图 19 引入磷酸基团促进界面质子转移机制^[94]Fig. 19 Mechanism of proton transfer following phosphoric acid groups incorporation^[94]

3.4.3 小结

由此可见,利用仿生质子中继与催化剂表面功能化等策略加速质子转移,已成为提升 HMFOR 性能的关键途径。目前,该过程的微观机制尚未明确。未来工作应聚焦于界面质子通量的动态行为研究,尤其需结合先进原位技术与理论模拟,阐明电化学重构过程中的质子转移路径,为实现 HMFOR 动力学的精准调控奠定基础。

4 结论与展望

FDCA 作为关键的生物基平台分子,其电催化合成是实现生物质高值化利用的重要路径。本文综述了近年来 HMFOR 的研究进展,重点探讨了催化剂的构效关系与性能优化策略,旨在为高效阳极催化剂的设计开发提供参考。尽管该领域已取得显著进展,但迈向实际应用仍面临以下核心挑战与未来方向。

(1)从静态到动态的机理研究。当前对活性位点的理解多源于静态表征。未来需融合时间分辨的原位技术与理论计算,在原子尺度实时追踪催化剂在工况下的动态重构过程,揭示真实活性中心的结构与反应路径。

(2)高电流密度下的选择性挑战。工业级电流密度($\geq 300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下,HMF 传质限制导致界面 OH^- 富集,引发剧烈 OER,大幅降低 FDCA 选择性。突破这一瓶颈需设计强化 HMF 传质的三维电极或开发本征抑制 OER 的新型活性位点。

(3)迈向中性条件的路径探索。HMF 在碱液中不稳定的特性制约了其使用浓度。转向中性介质虽可缓解此问题,但面临动力学缓慢与电流密度过

低的难题。未来应着力开发中性条件下高效的催化剂或设计局域 pH 缓冲体系。

(4)长期稳定性难题。活性位点溶出与载体腐蚀是长期运行的主要障碍。根本出路在于从材料设计入手,构建具有强相互作用的自支撑电极或具备自修复能力的自适应界面,以实现工业级稳定运行。

(5)器件工艺集成。为实现连续化生产,需开发专用膜电极以抑制产物交叉,并构建高效的散热体系(如嵌入式冷却流道、散热装置)来精准控温,从而解决大功率运行时的 HMF 降解问题,提高产物收率。

(6)耦合增值反应的电解体系。将 HMFOR 与 CO_2 还原等阴极增值反应耦合,可提升全过程经济性。该体系的核心挑战在于解决阴阳极反应条件兼容性问题,并开发高效的双功能催化剂。

参考文献:

- [1] 漆新华,王浩业,冯艺璇. 过渡金属基电极电催化氧化 5-羟甲基糠醛为 2,5-呋喃二甲酸研究进展 [J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2025, 48(4): 427-439.
QI Xinhua, WANG Haoye, FENG Yixuan. Transition metal-based electrodes for electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid [J]. Journal of Sichuan Normal University (Natural Science), 2025, 48(4): 427-439.
- [2] FAN Ziyi, ZHANG Wenjun, LI Liang, et al. Recent developments in electrode materials for the selective upgrade of biomass-derived platform molecules into high-value-added chemicals and fuels [J]. Green Chemistry, 2022, 24(20): 7818-7868.
- [3] 潘远江,郭珍燕,黄金术,等. 电催化 5-羟甲基糠醛氧化为 2,5-呋喃二甲酸的研究进展 [J]. 能源环境保护, 2024, 38(2): 81-93.
PAN Yuanjiang, GUO Zhenyan, HUANG Jinshu, et al. Research progress in electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid [J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(2): 81-93.
- [4] FORRESTER M, BECKER A, HOHMANN A, et al. RAFT thermoplastics from glycerol: a biopolymer for development of sustainable wood adhesives [J]. Green Chemistry, 2020, 22(18): 6148-6156.
- [5] MOTAGAMWALA A H, WON W, SENER C, et al. Toward biomass-derived renewable plastics: production of 2,5-furandicarboxylic acid from fructose [J]. Science Advances, 2018, 4(1): eaap9722.
- [6] DE JONG E, DAM M A, SIPOS L, et al. Furandicarboxylic acid (FDCA), a versatile building block for a

- very interesting class of polyesters [M]//SMITH P B, GROSS R A. *Biobased Monomers, Polymers, and Materials*. Washington, DC, USA: ACS, 2012; 1-13.
- [7] 徐俊明, 翟巧龙, 龙锋, 等. 木质纤维生物质的电催化氧化研究进展 [J]. 林业工程学报, 2022, 7(1): 11-22. XU Junming, ZHAI Qiaolong, LONG Feng, et al. Electrocatalytic oxidation and reduction of biomass-derived chemicals: a review [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2022, 7(1): 11-22.
- [8] LEI Jing, ZHANG Huijie, YANG Jian, et al. Structural designs and mechanism insights into electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 100: 792-814.
- [9] LU Yuxuan, CHEN Mingyu, WANG Yuqing, et al. Aqueous electrocatalytic small-molecule valorization trilogy [J]. *Chem*, 2024, 10(5): 1371-1390.
- [10] ZIMMERMAN J B, ANASTAS P T, ERYTHROPEL H C, et al. Designing for a green chemistry future [J]. *Science*, 2020, 367(6476): 397-400.
- [11] GIANNAKOUDAKIS D A, COLMENARES J C, TSIPLAKIDES D, et al. Nanoengineered electrodes for biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural electrocatalytic oxidation to 2,5-furandicarboxylic acid [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(5): 1970-1993.
- [12] 闫海静, 焦艳清, 刘悦, 等. 碳中和背景下的绿氢制备与有机物氧化耦合技术 [J]. 中国科学(化学), 2025, 55(9): 2635-2652. YAN Haijing, JIAO Yanqing, LIU Yue, et al. A novel coupled electrolysis system for green hydrogen generation and organic oxidation toward carbon neutrality [J]. *Scientia Sinica(Chimica)*, 2025, 55(9): 2635-2652.
- [13] REZAEI S, SHAHROKHIAN S. Facile synthesis of petal-like NiCo/NiO-CoO/nanoporous carbon composite based on mixed-metallic MOFs and their application for electrocatalytic oxidation of methanol [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2019, 244: 802-813.
- [14] XI Wanlong, YANG Peng, JIANG Mingkun, et al. Electrochemical CO₂ reduction coupled with alternative oxidation reactions: electrocatalysts, electrolytes, and electrolyzers [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2024, 341: 123291.
- [15] LI Yuwei, HUANG Huiting, JIANG Mingkun, et al. Advancements in transition bimetal catalysts for electrochemical 5-hydroxymethylfurfural (HMF) oxidation [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 98: 24-46.
- [16] 付钰, 栗振华, 邵明飞. 电解水制氢耦合氧化制备可降解塑料单体研究进展 [J]. 中国科学(化学), 2025, 55(9): 2619-2634. FU Yu, LI Zhenhua, SHAO Mingfei. Research progress in the preparation of degradable plastic monomer by electrochemical hydrogen-evolution coupled with alternative oxidation [J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2025, 55(9): 2619-2634.
- [17] LIU Cuibo, CHEN Fanpeng, ZHAO Bohang, et al. Electrochemical hydrogenation and oxidation of organic species involving water [J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2024, 8(4): 277-293.
- [18] ZENG Lingyou, ZHAO Zhonglong, LV Fan, et al. Anti-dissolution Pt single site with Pt(OH)(O₃)/Co(P) coordination for efficient alkaline water splitting electrolyzer [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3822.
- [19] CHICO-MESA L, RODES A, ARÁN-AIS R M, et al. Insights into catalytic activity and selectivity of 5-hydroxymethylfurfural oxidation on gold single-crystal electrodes [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 3349.
- [20] JIANG Xiaoli, MA Xianhui, YANG Yuanteng, et al. Enhancing the electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural through cascade structure tuning for highly stable biomass upgrading [J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 275.
- [21] WANG Jiansong, ZHAO Wenru, ZHAO Ziyi, et al. Breaking kinetic barriers in the electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural over Ni-based catalysts via rational electronic structure modulation [J]. *Applied Catalysis: B Environment and Energy*, 2025, 371: 125229.
- [22] 王洪雷, 牛彩云, 朱宏跃, 等. NiFe₂O₄/rGO 电极材料的制备及电催化 HMF 氧化性能研究 [J]. 材料导报, 2024, 38(14): 23-28. WANG Honglei, NIU Caiyun, ZHU Hongyue, et al. Preparation of NiFe₂O₄/rGO electrode material and its electrocatalytic performance for HMF oxidation [J]. *Materials Reports*, 2024, 38(14): 23-28.
- [23] CHEN Lan, YANG Zhaohui, HU Qilu, et al. Engineering gradient D-d orbital occupancy to boost substrate adsorption for efficient electrocatalytic biomass valorization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(42): e202511868.
- [24] REN Yue, KONG Wei, LI Yang, et al. Selective electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural at pilot scale by engineering a solid polymer electrolyte reactor [J]. *Nature Catalysis*, 2025, 8(8): 771-783.
- [25] ZHOU Yongfang, SLATER T J A, LUO Xuanli, et

- al. A versatile single-copper-atom electrocatalyst for biomass valorization [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2023, 324: 122218.
- [26] YOU Bo, LIU Xuan, JIANG Nan, et al. A general strategy for decoupled hydrogen production from water splitting by integrating oxidative biomass valorization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(41): 13639-13646.
- [27] BARWE S, WEIDNER J, CYCHY S, et al. Electrocatalytic oxidation of 5-(hydroxymethyl)furfural using high-surface-area nickel boride [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(35): 11460-11464.
- [28] YOU Bo, JIANG Nan, LIU Xuan, et al. Simultaneous H₂ generation and biomass upgrading in water by an efficient noble-metal-free bifunctional electrocatalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(34): 9913-9917.
- [29] KAHLSTORF T, HAUSMANN J N, MONDAL I, et al. Water-soluble nickel and iron salts for hydroxymethylfurfural (HMF) and water oxidation: the simplest precatalysts? [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(21): 8679-8686.
- [30] MARTÍNEZ-HUITLE C A, FERRO S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35(12): 1324-1340.
- [31] COMNINELLIS C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(11/12): 1857-1862.
- [32] ROMÁN A M, AGRAWAL N, HASSE J C, et al. Electro-oxidation of furfural on gold is limited by furate self-assembly [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 391: 327-335.
- [33] ZHANG Man, LIU Yuqian, LIU Biying, et al. Trimetallic NiCoFe-layered double hydroxides nanosheets efficient for oxygen evolution and highly selective oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(9): 5179-5189.
- [34] MA Yuanhang, XIAO Yi, LEI Can, et al. Design of hierarchical CeO₂@Co-Ni₃S₂ catalyst for rapid high-valent Ni³⁺ generation and optimized organic adsorption toward enhanced biomass conversion [J/OL]. *Advanced Functional Materials*. (2025-07-04) [2025-09-01]. <https://doi.org/10.1002/adfm.202512292>.
- [35] ZHANG Kai, ZHAN Zixiang, ZHU Minzhi, et al. An efficient electrocatalytic system composed of nickel oxide and nitroxyl radical for the oxidation of bio-platform molecules to dicarboxylic acids [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 80: 58-67.
- [36] BENDER M T, LAM Y C, HAMMES-SCHIFFER S, et al. Unraveling two pathways for electrochemical alcohol and aldehyde oxidation on NiOOH [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(51): 21538-21547.
- [37] MATHEW A T, BHAT V S, B A K, et al. TEMPO mediated electrocatalytic oxidation of pyridyl carbinol using palladium nanoparticles dispersed on biomass derived porous nanoparticles [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 354: 136624.
- [38] TAITT B J, NAM D H, CHOI K S. 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] ZHANG Jifang, SHEN Yue, WU Zenglong, et al. Efficient alkaline-free electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid using electrochemically-charged Ni_xCo_{1-x}(OH)₂ as a redox mediator [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(13): e202423109.
- [40] CHADDERDON D J, XIN Le, QI Ji, et al. Electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid on supported Au and Pd bimetallic nanoparticles [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(8): 3778-3786.
- [41] PARK M, GU Minsu, KIM B S. Tailorable electrocatalytic 5-hydroxymethylfurfural oxidation and H₂ production: architecture-performance relationship in bifunctional multilayer electrodes [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(6): 6812-6822.
- [42] VUYYURU K R, STRASSER P. Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis [J]. *Catalysis Today*, 2012, 195(1): 144-154.
- [43] KASHPAROVA V P, PAPINA E N, KASHPAROV I I, et al. One-pot electrochemical synthesis of acid anhydrides from alcohols [J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, 87(11): 2733-2735.
- [44] ZHOU Bo, LI Yingying, ZOU Yuqin, et al. Platinum modulates redox properties and 5-hydroxymethylfurfural adsorption kinetics of Ni(OH)₂ for biomass upgrading [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(42): 22908-22914.
- [45] YANG Zhaohui, WANG Shao, WEI Chenyang, et al.

- Proton transfer mediator for boosting the current density of biomass electrooxidation to the ampere level [J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(4): 1603-1611.
- [46] 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.
- [47] YUAN Mengyao, LU Wangting, ZHANG Geng, et al. Alkalization of acetylacetonates: a facile and versatile method to prepare Ni-based hydroxides for the electrochemical production of bio-based 2, 5-furandicarboxylic acid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 145149.
- [48] 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.
- [49] LU Xingyu, WU K H, ZHANG Bingsen, et al. Highly efficient electro-reforming of 5-hydroxymethylfurfural on vertically oriented nickel nanosheet/carbon hybrid catalysts; structure-function relationships [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(26): 14528-14535.
- [50] CHEN Dexin, LI Wenlong, LIU Junbo, et al. Bio-inspired proton relay for promoting continuous 5-hydroxymethylfurfural electrooxidation in a flowing system [J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(7): 3120-3128.
- [51] CHOI J, YOO S, NGUYEN P M, et al. Phase transition kinetics via operando monitoring electro-oxidation reaction of 5-hydroxymethylfurfural on amorphous nickel oxyhydroxide [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(9): 6906-6917.
- [52] CHEN Ye, QIU Jiayao, LI Shilong, et al. Spontaneous corrosion induced scalable fabrication of bayberry-like Ni@Ni₃S₂ core-shell catalysts for 5-hydroxymethylfurfural oxidation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(5): 2414587.
- [53] PILA T, NUEANGNORAJ K, KETRAT S, et al. Electrochemical production of 2, 5-furandicarboxylic from 5-hydroxymethylfurfural using ultrathin Co(OH)₂ on ZIF-67 [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(11): 12909-12916.
- [54] SUN Mengxiao, WANG Yue, SUN Chunsen, et al. Nitrogen-doped Co₃O₄ nanowires enable high-efficiency electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(1): 385-389.
- [55] ZHANG Deliang, XING Miaomiao, MOU Xiaoming, et al. Deep eutectic solvent induced ultrathin Co₄N/N-doped carbon nanosheets self-supporting electrode for boosting hydrogen evolution integrated with biomass electrooxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 608: 155283.
- [56] JIANG Nan, YOU Bo, BOONSTRA R, et al. Integrating electrocatalytic 5-hydroxymethylfurfural oxidation and hydrogen production via Co-P-derived electrocatalysts [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(2): 386-390.
- [57] LIU Xupo, WANG Xihui, MAO Chenxing, et al. Ligand-hybridization activates lattice-hydroxyl-groups of NiCo(OH)_x nanowires for efficient electrosynthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(41): e202408109.
- [58] LU Yuxuan, DONG C L, HUANG Yucheng, et al. Identifying the geometric site dependence of spinel oxides for the electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(43): 19215-19221.
- [59] ZHOU Peiyun, PAN Haokun, HAI Guangtong, et al. Expediting *OH accumulation kinetics on metal-organic frameworks-derived CoOOH with CeO₂ "accelerator" for electrocatalytic 5-hydroxymethylfurfural oxidation valorization [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 98: 721-732.
- [60] BI Jiahui, YING Hao, XU Hui, et al. Phosphorus vacancy-engineered Ce-doped CoP nanosheets for the electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(56): 7817-7820.
- [61] SHEN Yi, DENG Hao, HUANG Yucheng, et al. Promoted electrochemical reconstruction of glassy metal-organic frameworks for efficient electrocatalytic 5-hydroxymethylfurfural oxidation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(18): 2405364.
- [62] 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.
- [63] CHEN Dexin, DING Yunxuan, CAO Xing, et al. Highly efficient biomass upgrading by a Ni-Cu electro-

- catalyst featuring passivation of water oxidation activity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(37): e202309478.
- [64] LIU Sheng, DOU Shuo, MENG Juan, et al. Efficient biobased carboxylic acids synthesis by synergistic electrocatalysis of multi-active sites on bimetallic Cu-Co oxide/oxyhydroxide [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2023, 331: 122709.
- [65] ZHU Yumei, WEI Jinlv, WU Jia, et al. Built-in electric field in NiO-CuO heterostructures to regulate the hydroxide adsorption sites for 5-hydroxymethylfurfural electrooxidation assisted hydrogen production [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 673: 301-311.
- [66] ZHANG Baolong, YANG Zhaohui, YAN Chuanyu, et al. Operando forming of lattice vacancy defect in ultrathin crumpled NiVW-layered metal hydroxides nanosheets for valorization of biomass [J]. *Small*, 2023, 19(16): 2207236.
- [67] MUSELLA E, GUALANDI I, SCAVETTA E, et al. Newly developed electrochemical synthesis of Co-based layered double hydroxides; toward noble metal-free electro-catalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2019, 7(18): 11241-11249.
- [68] WU Jia, CHEN Jinli, YU Tianqi, et al. Boosting electrochemical kinetics of NiCo₂ via MoO₃ modification for biomass upgrading assisted hydrogen evolution [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(20): 13257-13266.
- [69] LI Suiqin, WANG Shibin, WANG Yuhang, et al. Doped Mn enhanced NiS electrooxidation performance of HMF into FDCA at industrial-level current density [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(24): 2214488.
- [70] WANG Si, FENG Haisong, LIU Tianyong, et al. Theoretical exploration of the origin of alkaline dependence in the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by NiO₂H_x [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(13): 9860-9869.
- [71] YAO Wenjing, LIU Caizhi, XIAO Weiming, et al. Hydrophilicity-redox-coupling enhancement by pizza-structure engineering of Ni₂P@CePO₄@CFC for boosting furfuraldehyde biomass electro-oxidation [J]. *Applied Catalysis: B Environment and Energy*, 2025, 378: 125626.
- [72] XIAO Yue, ZHAO Ziqi, LONG Pengfei, et al. Enhancing selective electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural via coordinating the contradictory role of Fe in Ni(II)/Ni(III) redox kinetics [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(19): 16522-16538.
- [73] TAN Minyuan, LIU Tong, SUN Yuanhua, et al. Lewis acid-base interactions in Ru-stabilized NiFe (Oxy)hydroxide promoting biomass upgrading at industrial currents [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(10): 7823-7832.
- [74] 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.
- [75] CUI Jingwei, DU Bingyi, JIN Xiuqi, et al. Activating Co²⁺/Co³⁺ redox couple mediated-electrooxidation of 5-hydroxymethyl furfuryl under low potentials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(49): e202513396.
- [76] NAM D H, TAITT B J, CHOI K S. 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.
- [77] TONG Guangyao, ZHENG Kaitian, FENG Zhaoyu, et al. Unraveling the potential-regulated selectivity of the Cu-based catalyst in 5-hydroxymethylfurfural electro-oxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(39): e202512175.
- [78] FAN Ziyi, YANG Qianqian, ZHANG Wenjun, et al. Unravelling the dynamic modulation of copper (Oxy) hydroxides for electrocatalytic organic nucleophile oxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(50): e202516322.
- [79] WOO J, MOON B C, LEE U, 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.
- [80] HUANG Ningyu, CHU Bingxian, CHEN Di, et al. Rational design of a quasi-metal-organic framework by ligand engineering for efficient biomass upgrading [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(10): 8832-8840.
- [81] XU Gang, CHEN Chenyu, LI Mengxia, et al. W exsolution promotes the in situ reconstruction of a NiW electrode with rich active sites for the electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(10): 3363-3371.
- [82] 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.
- [83] WANG Honglei, LI Chong, AN Jintao, et al. Surface reconstruction of NiCoP for enhanced biomass upgrading [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2021, 9(34): 18421-18430.
- [84] LIU Guihao, NIE Tianqi, SONG Ziheng, et al. Pd loaded NiCo hydroxides for biomass electrooxidation: understanding the synergistic effect of proton deintercalation and adsorption kinetics [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(45): e202311696.
- [85] XIAO Difei, BAO Xiaolei, DAI Dujuan, et al. Boosting the electrochemical 5-hydroxymethylfurfural oxidation by balancing the competitive adsorption of organic and OH^- over controllable reconstructed $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiO}_x$ [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(45): 2304133.
- [86] LI Jiaran, QIU Rongxing, ZHANG Siwang, et al. Synergistically enhanced Co-adsorption of reactant and hydroxyl on platinum-modified copper oxide for high-performance HMF oxidation [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(10): 2417684.
- [87] ZHOU Peng, LV Xingshuai, TAO Shasha, et al. Heterogeneous-interface-enhanced adsorption of organic and hydroxyl for biomass electrooxidation [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(42): 2204089.
- [88] CHEN Wei, XIE Chao, WANG Yanyong, et al. Activity origins and design principles of nickel-based catalysts for nucleophile electrooxidation [J]. *Chem*, 2020, 6(11): 2974-2993.
- [89] DAI Hongliang, HUANG Yifei, BAI Hongye, et al. Adsorption-activation bifunctional center of Al/Co-base catalyst for boosting 5-hydroxymethylfurfural oxidation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(43): 2402789.
- [90] NIE Tianqi, LIU Guihao, SONG Ziheng, et al. Large enhancement of electrochemical biomass oxidation by optimizing the competitive adsorption of HMF and OH^- on doped CoO_x [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(11): 3178-3186.
- [91] ZUBAIR M, USOV P M, OHTSU H, et al. Vacancy mediated electrooxidation of 5-hydroxymethyl furfuryl using defect engineered layered double hydroxide electrocatalysts [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(35): 2400676.
- [92] REN Pengfei, GAN Tao, CAI Jian, et al. High-entropy environments enable metal surface-catalyzed nucleophilic electrooxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(22): e202502776.
- [93] LU Yuxuan, LIU Tianyang, HUANG Yucheng, et al. Integrated catalytic sites for highly efficient electrochemical oxidation of the aldehyde and hydroxyl groups in 5-hydroxymethylfurfural [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(7): 4242-4251.
- [94] WU Jia, ZHANG Jianlong, ZHAI Zhixiang, et al. Brønsted bases promote interfacial proton transfer for enhanced biomass electrocatalysis [J]. *Chemical Science*, 2025, 16(34): 15666-15675.

(编辑 陶晴)