

# 糠醛电化学氧化催化剂的研究现状

周沈时, 苗新桐, 姚旭, 丁丽萍, 王艳青\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年7月18日; 录用日期: 2024年8月22日; 发布日期: 2024年8月30日

## 摘要

氢能被认为是一种环保的二次能源。电解水生成氢气, 这一过程不仅环保, 而且拥有极大的潜力。典型的水电解程序要求一个相对较高的电压来完成分解过程。糠醛与电解水的热力学分解特性相比较, 表现更为优越, 因此在电解氢的生产过程中, 采用糠醛可以显著减少能耗。糠醛氧化催化剂的高性能制备, 成为当前糠醛电解氢气生产领域关注的核心。本文开篇阐述了电催化氧化糠醛的研究背景。近期研究对糠醛电化学氧化催化剂的进展进行了梳理, 涵盖了贵金属及金属氧化物两类催化剂的研究情况。对未来的研究愿景进行了描绘, 针对糠醛电化学氧化催化剂的领域。

## 关键词

糠醛, 电解制氢, 催化剂, 节能

# Research Status on Electrochemical Oxidation Catalysts for Furfural

Shenshi Zhou, Xintong Miao, Xu Yao, Liping Ding, Yanqing Wang\*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 18<sup>th</sup>, 2024; accepted: Aug. 22<sup>nd</sup>, 2024; published: Aug. 30<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Hydrogen serves as a clean and eco-conscious alternative energy source. Electrolytic water splitting is a method of hydrogen generation that offers significant environmental benefits and exhibits a wide range of potential applications. However, conventional water electrolysis necessitates a substantial theoretical voltage for decomposition. Furfural exhibits superior thermodynamic properties for decomposition compared to water electrolysis, thereby offering a significant poten-

\*通讯作者。

文章引用: 周沈时, 苗新桐, 姚旭, 丁丽萍, 王艳青. 糠醛电化学氧化催化剂的研究现状[J]. 物理化学进展, 2024, 13(3): 552-564. DOI: 10.12677/japc.2024.133059

tial to diminish energy consumption during hydrogen production via electrolytic processes. The development of high-performance furfural oxidation catalysts represents a significant focus in the field of furfural electrolysis for hydrogen production research. This study presents an exploration of the electrocatalytic oxidation of furfural. This study collates and reviews the current progress in the field of furfural electrochemical oxidation, encompassing both noble metal and metal oxide catalysts, as documented in recent scholarly contributions. Finally, potential avenues for future research into the electrochemical oxidation catalyst for furfural are outlined.

## Keywords

Furfural, Electrolytic Hydrogen Production, Catalyst, Energy Saving

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

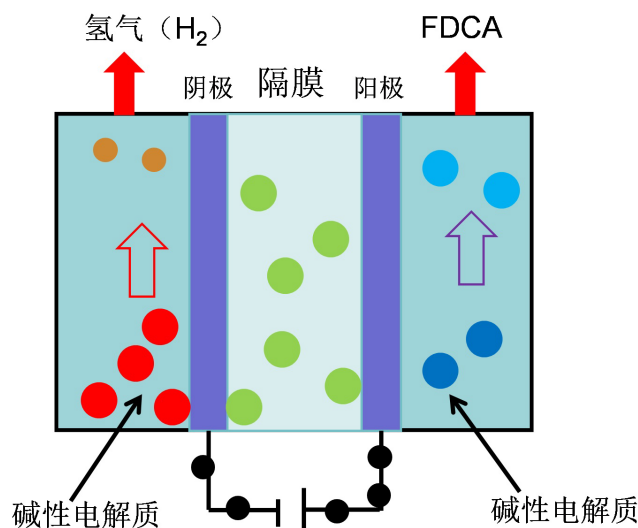
### 1.1. 电催化氧化糠醛的研究背景

环境污染的日益严重，以及全球范围内对可持续发展的追求，使得在电解水领域，利用生物质资源成为了当前研究的一个焦点。在比较电解水和电解糠醛的过程中，可以观察到，对水进行直接电解时，需要一个相对较高的电位来促进氧气的释放，即析氧反应。与此同时，糠醛分子由于其不饱和结构以及所含有的特定官能团，导致电解HMF (5-羟甲基糠醛)的氧化步骤与氢气的析出步骤相比，涉及更多的电子转移，因此其动力学过程显得更为缓慢[1]-[3]水在较低电位时容易遭受氧化作用。糠醛的电化学转换过程中，相较于纯水的电解，氧化起始电位有明显的降低现象。糠醛，作为生物质废弃物的一种，在能源的利用及可持续发展的议题上扮演着至关重要的角色。将糠醛转化为具有高经济价值的2,5-呋喃二甲酸(FDCA)，这是聚合物工业中一种关键的化学品，从而确保资源得到充分利用[2]。如图1该图展示了电催化氧化HMF的流程，整个过程涉及两个半反应，一个在阳极发生，另一个在阴极进行。HMF分子在阳极释放电子，转化为FDCA，与此同时，水分子在阴极吸收电子，产生氢气。尽管在电催化氧化糠醛的领域，科研人员已经取得了一些成果，但他们同样面临着不少难题。在经典电催化剂的开发过程中，研究者们主要着眼于HMF的氧化作用，但对于这些催化剂的活性部位以及作用机理的探究却不充分，这个缺陷对电催化剂的广泛应用造成了制约。尤其是，对于HMF的氧化作用，非贵金属催化剂展现出了较好的性能，然而，它们的固有活性并未得到充分的激活[3]。此外，诸如金(Au)、铂(Pt)和钯(Pd)等贵金属电催化剂在HMF氧化的过程中展现出显著的活性，然而它们面临着催化剂活性衰减的问题。糠醛的电解与水的电解相比较，尽管其氧化电位有明显的下降，但这会在高电流密度条件下造成选择性的限制[4]。

研究在电解糠醛氧化过程中催化剂的挑选与创新，构成了核心探索领域之一。催化剂的种类繁多，它们各自展现出独特的催化作用和原理。故在挑选催化剂时，必须考虑到实际应用的需求，以确保其适用性。此外，对反应机制的探究同样具有重大意义。深入剖析催化反应中的电子传递、活性位点的构建以及产物的选择性等核心要素，将对催化剂的研制与改进起到重要的指导作用。优化反应条件同样是对反应效率提升起到重要作用的关键环节。温度、电流密度及催化剂浓度等因素均会影响力学反应成效，故必须开展一系列实验与理论探讨，目的是为了准确识别最适宜的反应条件。

糠醛氧化催化剂领域的研究虽已取得若干成果，但依旧问题重重。未来的进步依赖于催化剂设计的

集成、反应机制的探究以及反应环境的精致调整，这些方法将助力推动该行业的前进，并达成对糠醛的卓越运用与资源的再生化。



**Figure 1.** Schematic diagram of electrocatalytic oxidation of HMF  
**图 1.** 糠醛的电催化氧化过程展示图

## 1.2. 电催化氧化糠醛的研究意义

研究电解HMF具有深远的意义，其重要性主要体现在几个核心领域。

将生物质派生化合物HMF送入电解过程，能够呈现出相对较低的电池电位与显著增快的氢气产出速度，此法有助于达成高效节能的制氢目标[5]。糠醛在贵金属催化下经氧化反应，能达到高效率的转变。这类催化剂不仅提升了糠醛氧化过程的速率，同时也增强了反应的选择性，促进了能源的节约使用[5]。

**提高安全性：**一般情况下，电解水过程在阴极释放氢气，阳极释放氧气。在某些极个别的情况下，氢气和氧气有可能渗透过薄膜，彼此接触，这可能导致形成一种具有爆炸性的氢气和氧气的混合物[6]导致严重的安全隐患。电解下HMF不会生成氧气，反而会产生有机酸和二氧化碳。在减少潜在风险的同时，亦有助于生态维护。

糠醛，作为一种生物质废弃物的转化产物，在农业、食品加工业以及木质纤维工业等诸多领域中具有广泛的分布[7]。糠醛氧化催化剂的研究，能够把糠醛转变成为高附加值的化学品或能源，从而实现生物质资源的高效利用和资源化，减少对传统石油化工原料的依赖，推动可持续发展的进程[8]。

**Table 1.** Comparison of electrocatalytic oxidation of HMF and OER

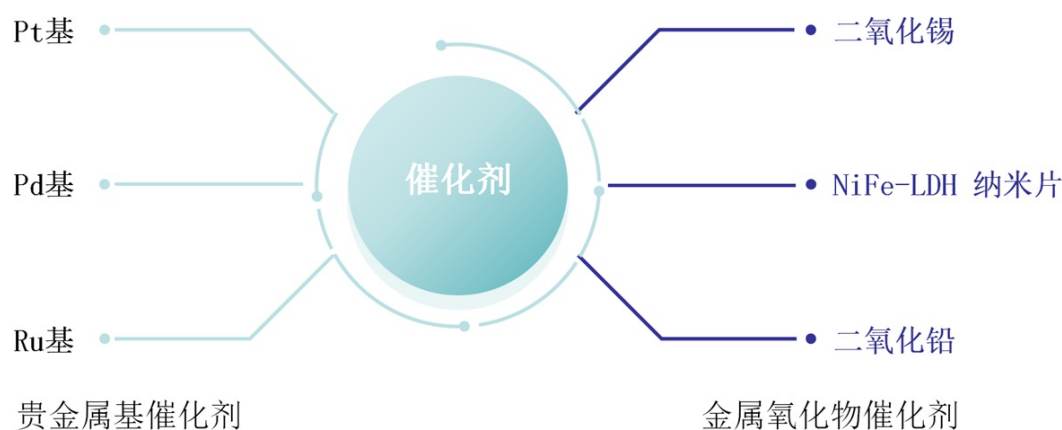
**表 1.** HMF电催化氧化和OER的对比

项目	OER	HMF 电催化氧化
动力学	缓慢	缓慢
热力学	劣势	优势
安全性	易与氢气形成易爆混合物	安全
效能	低	高
来源	水	可再生资源
产物	价值有限	高附加值产物

## 2. 电催化氧化糠醛的研究现状

### 2.1. 电催化氧化糠醛催化剂

糠醛电催化氧化的催化剂主要类别可以划分为两大主要群体：一类是基于贵金属的催化剂，另一类则是以金属氧化物为主的催化剂如图 2。贵金属基催化剂主要包括以 Pt、Pd 和 Ru 为基础的催化剂。催化剂的种类繁多，其中包括金属氧化物催化剂，如 SnO<sub>2</sub> (二氧化锡)、LDH (过度金属层状双氢氧化物)以及 PbO<sub>2</sub> (二氧化铅)等。近期，科研工作的持续推进使得金属氧化物催化剂展现出越来越卓越的性能，同时，由于其成本相对较低，这类催化剂正在逐渐替代传统的单一贵金属催化剂，其研究意义显著提升。



**Figure 2.** Schematic representation of the electrocatalytic oxidation process of furfural occurring at an anodic catalyst interface

**图 2.** 糠醛电催化氧化催化剂种类图解

#### 2.1.1. 贵金属基催化剂

贵金属基催化剂虽然在电催化氧化糠醛领域备受关注，因其卓越的性能，但高昂的成本却限制了其应用范围。该物质由于展现了优秀的催化作用，进而能够高效地将糠醛转变成了目标产物。通常，为了在不损害其性能的前提下增加贵金属的使用效率，以及在化学环境中的高活性与稳定性，人们会采取混合和增加负担等策略来降低其使用量。

##### (1) Pt 基催化剂

铂(Pt)在担当电催化氧化生物质衍生物例如糠醛的反应中，充当了关键的电催化剂角色，发挥着显著的效能。铂独特的物理化学性质是它催化效能的主要原因，这些性质包括含有众多活性位点、优越的导电能力以及稳定的表面结构。铂的这些属性使其在催化氧化糠醛反应中，能高效地捕捉并激活糠醛分子，进而促进氧化过程的加速进行[9]。

Pt/C 被认为是一个有潜力的催化剂，用于促进 HMF 的氧化反应，进而合成 FDCA [10]。Verdeguer 团队在标准实验环境下(采用 1.25M 的 NaOH 溶液，温度为 25℃，氧气流量为每秒 2.5 毫升)，成功实现了 100% 的 HMF 转化率以及 81% 的 FDCA 产率[11]。探索表明，Bi 对于 Pt/C 催化组合在将 HMF 转化为 FDCA 的过程中的作用。在理想环境下，以 Pt/C 为催化剂时的 FDCA 产率仅为 69%，相较之下，Pt-Bi/C 催化剂能显著提升产率至 99% [12]。此外，通过添加 Bi 元素，可以增强催化剂的稳定性。另外，该研究团队也观察到，相较于 Pt/TiO<sub>2</sub>, Bi 的活性和稳定性更为出色，在相同反应条件下，含有 Pt-Bi/TiO<sub>2</sub> 的 FDCA 产量从 84% 提升至 99% [13]。研究表明，通过向 CeO<sub>2</sub> 中引入 Bi 基质，可以显著增强 Pt/CeO<sub>2</sub> 的催化效率。具体而言，Pt/Ce<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> 催化剂实现了 HMF 的完全转化，以及 FDCA 的高效产率，高达 98%，相

比之下, 其它 Pt/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 HMF 转化率仅为其 20% [14] [15]。

近期, 活性炭、还原氧化石墨烯(RGO)和碳纳米管(CNT)等碳基材料作为催化剂载体受到了研究的热潮。这些材料对 Pt 在 HMF 氧化反应中的催化机理、操作条件以及相互作用影响等方面进行了详尽的探讨和研究[16]。碳基材料具备强大的酸性、碱性位点和多种官能团的承载能力, 加之其稳定的物理特性, 使之成为将 HMF 转化为 FDCA 的理想选择。例如, 乙二醇能够起到还原的作用[17]在常温条件下, 本催化剂能在 24 小时内保持稳定的 HMF 转化率, 并实现 84% 的 FDCA 产率, 具备三次循环使用的能力而活性无显著下降; HMFCa 在催化反应中扮演了关键的中间产物角色。采用无碱性环境成功制备了 Pt/CNT、Pd/CNT、Ru/CNT 催化剂, 深入分析了 HMF 氧化成 FDCA 的反应机制。研究结果表明, Pt/CNT 催化剂在促进 FDCA 生成方面展现出卓越的选择性和催化活性, 使得 HMF 完全转化, 进而实现了 97% 的 FDCA 产率[18]。碳纳米管表层的活性基团提升了 HMF 及其反应中间体的附着能力; 在 FDCA 的生成过程中, 羰基/醌和苯酚扮演了关键角色[19]。

### (2) Pd 基催化剂

钯基催化剂在电化学领域的研究中, 其在促进 HMF 氧化反应方面已展现出重要突破。钯基纳米电催化剂在将可再生能源转换成可用形式的过程中, 表现出了显著的效率。这种催化剂的活性与铂相似, 并且在某些情况下, 其效率甚至超过了铂。这些促进剂在氢气的释放与氧化作用、氧气的还原反应以及液态燃料的氧化过程中均展现了卓越的活性表现[20]。

钯-金合金是众多 HER 催化反应系统中探究最为深入的。研究表明, 金基底上 Pd 层的交换电流密度可能会因 Pd 的表面覆盖率和沉积厚度的不同而出现几个数量级的变化[21]。特别是金基底上的钯覆盖率减少到一定程度时, 会出现非常高的 HER 活性。虽然已经有很多努力和投入到探索这个引人注目的现象中, 但其确切的基本原理依然模糊不清。在未来的实验中, 将控制 HAuCl<sub>4</sub> 在 Pd 正方形纳米板存在条件下的注入速度, 以此来制备具有多样化构造的 PdAu 双金属纳米板块[22]。PdAu 纳米板, 其结构特征为核壳与合金的集成, 展现出卓越的 HER 活性, 其性能之高甚至可与标准的 Pt/C 材料相匹敌。另一项研究采用肽模板法成功制备出 Au/Pd 核/壳结构, 这一结构同样显示出卓越的 HER 活性和稳定性。观察结果显示, 在酸性环境中, 随着 Pd 含量的增加, OOR 的生成呈现先上升后下降的趋势[23]。除 PdAu 合金之外, 其他 Pd 基合金在氢析出反应(HER)活性方面亦表现出比纯 Pd/C 更卓越的性能。后续调查揭示, 在酸性电解液环境下, Pd<sub>71</sub>Cu<sub>29</sub> 材料展现出异常优异的氢气析出反应(HER)催化活性, 并且其耐用性同样引人注目, 在所有对比物质中脱颖而出。同时采用 PdCu<sub>3</sub> 纳米颗粒作为初始材料, 成功制备了用于氢析出反应(HER)的去合金化核/壳结构 PdCu/Pd 纳米催化剂, 其活性与贵金属铂(Pt)相媲美[24]。

针对 HMF 的电催化氧化过程, 钯基催化剂因成本较为低廉而备受瞩目。近期, 学术界专注于设计出效率更高、稳定性更强的以 Pd 为基础的电催化剂, 目的是减少或取代价格高昂的 Pt 的使用。研究焦点主要集中在氢气的释放反应(HER)、以及燃料电池的各类反应上, 这些包括氢氧化反应(HOR)、氧的还原反应(ORR)、乙醇的氧化反应(EOR)和甲酸的氧化反应(FAOR) [25]。

钯基氧还原以及乙醇氧化反应的电催化剂研究领域, 纳米催化剂的结构解析与反应机理的理解, 实验数据与理论计算的紧密结合发挥了不可或缺的核心作用。这些探索为新一代催化剂的构建与改进指明了关键路径。

### (3) Ru 基催化剂

Ru 因成本远低于 Pt, Au 而近年来受到广泛关注。早期研究中, 科学家主要专注于对碳基材料上负载的 Ru 纳米粒子进行深入探讨[26]在 0.02 的 HMF/Ru 比例下, 对稀溶液使用了各类碱性物质作为 Ru/C 催化剂。通过实验挑选出了不同碱性水平的化合物, 从较强的碱如 NaOH 到较弱的碱例如 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。在 HMF 完全转化的条件下, FDCA 的产率观察到显著增长, 从 69% 和 80% 上升至 93%。研究



指出,在强碱性条件下,HMF的分解或凝聚过程更为顺利。值得注意的是,在理想环境下,1 eq.的部署使得CaCO<sub>3</sub>的FDCA回收率高达95%。稀释底物的浓度(HMF/Ru = 0.01)并与之无碱条件联合作用下,反应周期延长至10小时,此时FDCA的产出率可达88%。Xie团队的研究表明,使用Ru/C催化剂在甲苯中能够实现95%的DFF产率[27] Ru展现出了相对于Pt、Pd、Rh和Au更高的DFF选择性。这些研究结果展示了FDCA制造费用被有效削减,这一趋势指向了其工业化大批量生产的可能未来性。

近期,Artz与Palkovits就共价三嗪框架(CTF)上固定的Ru团簇进行了探讨,这促进了在没有碱性条件下的以Ru为基础的催化剂的深入研究[28]介孔碳微球(以37%的FDCA产率)在筛选催化剂的过程中显示出较微孔碳微球(产率为8.2%的FDCA)更优越的催化效率。因此,催化性能受到固体载体的孔隙率、比面积和亲水性的影响,当FDCA的收率为78%时,Ru/CTF展现了优秀的可重塑特性。然而,在回收过程中,催化剂通常会经历明显的活性下降。据资料显示,Ru [29]该物质提供的是99%的FDCA,与此同时,Ru/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂实现了99%的FDCA产出[30]。显著的成效得益于载体表面的Lewis与Brønsted酸性活性位点,它们提升了催化效率;Ru和Mn的相互作用,Co通过DFF和FFCA的生成而非HMFCa转化为FDCA来引导反应,且该催化剂展现了五次连续运行中无明显活性下降的可重复使用性。MnOx-CeO<sub>2</sub>杂化物在20bar氧气压力及一致的碱性环境下,显示出卓越的HMF氧化作用,FDCA的产率达到了91% [31]。Gao团队的研究成果揭示了Ru/Mn<sub>6</sub>Ce<sub>1</sub>O<sub>y</sub>催化剂的改良,其能在短短15小时内达成99%的FDCA产出率,得益于HMF与Ru之间较高的摩尔比(80)。在这一过程中,Mn与Ce的协同效应及催化剂表面的高浓度显著提升了活性氧分子的有效氧含量及其迁移速率,进而提升了催化效率[32]。

### 2.1.2. 金属氧化物催化剂

现今,金属氧化物催化剂展现出了优势,但同时也暴露出一些缺陷。在优势层面,比如,利用热解方法,以金属有机骨架(MOF)为前驱体,成功制备的双金属氧化物催化剂(例如MnCeO<sub>x</sub>),在糠醛的电氧化反应中,展现出卓越的催化活性,从而促进了马来酸(MA)的生成。金属氧化物催化剂不仅有能力捕捉糠醛分子,还能提供氧化反应所必需的激活能,进而推动氧化反应的进行。

然而,也存在若干难题与制约因素。例如,非贵金属催化剂虽然成本较为低廉,却可能面临活性不高或稳定性不够的挑战。另外,虽然电化学转化在操作条件上较为温和,选择性可以控制,扩展性也好,但可能需要深入研究以提升催化剂的性能和稳定性。

综合考量,糠醛的电催化氧化领域中,金属氧化物催化剂显示出一定的应用潜力。然而,为了充分发挥其作用,仍需深入研究和不断开发,以克服目前面临性能及稳定性的考验。

#### (1) 二氧化锡催化剂

SnO<sub>2</sub>催化剂在电催化氧化HMF的探究领域表现出特定的优势和特性。研究重点关注了二氧化锡及锡基催化剂在电催化二氧化碳还原反应中的作用。通过原位表面增强拉曼光谱技术以及反应性分析,研究结果揭示了在还原环境下,这两种催化剂表面均存在氧化态物种。然而,这些氧化态物种在种类及分布上存在显著不同,这对于深入理解二氧化锡催化剂在电催化作用中的功能机制提供了关键的洞察信息[33]。

近期,研究人员来自北京化工大学成功开发了一种新型协同催化剂,其通过在SnO<sub>2</sub>纳米片阵列表面附着银纳米颗粒(AgNPs)而实现[34]。该催化剂在宽广的电位范围内(-0.62至-1.12 V)成功实现了电催化将HMF还原成2,5-二羟甲基呋喃(DHMF),展现出极高的法拉第效率(超过95%),并且具备良好的可逆性及氢电极特性。电化学和原位测量结果显示,银纳米粒子(AgNPs)能够加速水分解,生成活性氢(H\*),从而有效促进与HMF的反应,这一过程遵循Langmuir-Hinshelwood动力学机制。此外,SnO<sub>2</sub>上的氧空位形成过程被AgNPs加快,这些氧空位作为亲电子位点,促进了HMF中的羰基键(C=O)在吸附和氢化

过程中选择性的形成 DHMF。该团队最终构建了一个耦合系统,通过电化学方法同时实现了 HMF 的还原和氧化,由此产生了 DHMF 和 2,5-呋喃二甲酸。这一系统展现出了相较于传统的阴极 HMF 还原与阳极析氧反应更优化的电位表现。

### (2) NiFe-LDH 纳米片

近期,LDH 催化剂因其卓越的氧化还原性能以及电子在 eg 轨道上的分布特性,受到了广泛关注。NiFe-LDH 纳米片在众多 LDH 电催化剂之中,因为其卓越的性能而受到广泛关注。双金属 NiFe-LDH 纳米片,制备于碳纤维纸基底上,拥有众多活性位点,这使得它们在将 HMF 氧化成 FDCA 的催化反应中表现出高效性。然而,固态 LDH 的导电性能差和活性位点难以高效利用,这对提高其催化效率构成了明显障碍。

通过优化在 LDH 结构中的 Ce 掺杂,可以调整电子结构及局部化学环境,进而提升催化活性,这样整体性能也会得到改善。此外,通过 CeO<sub>2</sub> 修饰产生的异质界面,可以有效促进催化剂结构的优化,进而 enhance 电荷传输效率。通过氧化还原互动涉及 Ce<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>离子,可以有效调整 LDHs 的电子结构,并加快催化电荷转移的速度。改性铈掺杂的层状双氢氧化物(LDHs)通过提升电子与离子之间的传导性以及离子与电荷之间的转移效率,得以提供充足的活性中心,并迅速将氧分子运送至反应点,这极大促进了电催化过程的稳定性和效率。CC@NiFeCe (3%)-LDH 展现了卓越的性能,在 1.44 VRHE 的条件下,HMF 的转化率达到 95.73%,FDCA 的产率为 93.31%,法拉第效率为 99.47%。虽然如此,目前关于掺杂 Ce、CeO<sub>2</sub> 改性或它们的组合效应如何协同提升 LDHs 的电催化性能的理解尚存在争议,这需要进一步的系统研究[35]。

### (3) 二氧化铅催化剂

二氧化铅电催化剂,作为一种非活性阳极材料,已经在大规模环保研究中被广泛探讨,用于有效分解有机污染物。虽然传统的 Ti/PbO<sub>2</sub> 阳极存在一些不足,比如析氧电位低、使用寿命短、铅泄漏等,但研究者们正通过研发三维结构的 PbO<sub>2</sub> 电催化剂、应用新型夹层以及将主要电催化剂活性层进行掺杂等方法,来增强其电催化作用、稳定性和环保安全性[36]。

PbO<sub>2</sub> 与纯 SnO<sub>2</sub> 相比较,展现出更为卓越的属性,克服了前者电阻率高和耐用性短的缺陷。它突出的阳极导电性能和可提升的电催化活性,能够通过多种热化学或电化学途径进行制备,过程简洁而成本低廉。此外,其稳定性也相当出色,这些优点共同促成了 PbO<sub>2</sub> 作为生成自由基的高效能电催化剂的地位[37] [38]。基于 PbO<sub>2</sub> 的阳极中,可以观察到两种形态的  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 和  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>。 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 由于其出色的稳定性特性,常常被选用作为中间层材料。 $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 被称为主导电催化剂,归因于其卓越的电导性能和氧电极势[39]。阳极表面 PbO<sub>2</sub> 对糠醛的分解作用,是通过两种氧化过程实现的,一种直接,另一种间接。糠醛中的电子向阳极转移的过程称作直接氧化,这一现象仅在电位低于析氧反应之前才会发生。

当工作电位超过 2.3 V,主要的反应机制将从直接氧化转变为间接氧化,具体过程如下所述。水分子的解离在 PbO<sub>2</sub> 电极表面发生,随后产生自由基。阳极中的 PbO<sub>2</sub> 在物理吸附过程中促进糠醛的矿化。在标准状况下,氧化还原电位(ORP)读数为 2.59 V,此时溶液的 pH 值为 0。在另一种 pH 值的溶液环境中,借助能斯特方程,我们可以观察到,在酸性环境中,ORP 自由基的浓度较高,这将对有机物的分解过程起到促进作用[40]。

尽管 PbO<sub>2</sub> 阳极的好处已被指出,但它们依旧带有某些不足,这些缺陷对其在水及废水处理领域的应用造成了制约。阳极上 PbO<sub>2</sub> 对污染物的电催化降解作用,本质上属于一种非均质反应过程。因此,阳极表层独占氧化反应的显著增大。传质限制和低表面积与体积比成为二维(2D) Ti/PbO<sub>2</sub> 阳极的两大难题,这些问题进一步削减了污染物和电极接触的表面积。在污染物浓度不高的情况下,这一问题显得格外突出[41] [42]。

最近,为提升  $\text{PbO}_2$  阳极在电催化作用下的表现及其稳定性,研究人员采纳了一种关键性的方法:将  $\text{PbO}_2$  阳极构建为多金属氧化物(MMO)形态。例如,经过 Co 和 Sm 掺杂剂改性的 Co 修饰后,  $\text{PbO}_2$  晶体的体积缩小和密度提高[43]。

## 2.2. 电催化氧化糠醛的机制研究

研究糠醛催化氧化的阳极机制主要涉及两个领域:一是反应的动态学,二是催化剂的作用原理。

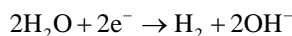
对糠醛催化氧化阳极的反应动力学进行研究,主要关注反应速率与各种反应条件(包括温度、压力等)之间的联系。研究该领域可以通过追踪反应物与结果物浓度之转变,亦或是借助电化学技术,诸如循环伏安法、计时电流法等实验手段来进行。通过解析反应速率方程以及活化能等关键参数,能够阐明反应的动力学特性和反应的机理[44]-[47]。

糠醛促进氧化阳极过程中的催化剂效应机制,主要探究了几个关键方面:包括其表层构造、催化活性位点,以及其与反应分子间的互作影响。常规的研究手段涵盖了表层科学技巧,比如X射线光电子能谱分析等。探索催化剂表层构造及其活性位点,能促进对糠醛作用机理的洞察,进而明晰催化过程及其路径[48]。以下为电催化氧化HMF的正负极反应[49]。

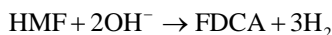
阳极反应式:



阴极反应式:



总反应式:



存在两种主要的方法,在特定的偏差条件下,可以把HMF氧化成FDCA,这两种方法主要涉及到羟基和醛基的优先氧化过程。途径一涉及将HMF首先转化为DFF,随后DFF被进一步氧化成为FFCA。途径二涉及HMF首先经过氧化转变为HMFCFA,继而进一步氧化生成FFCA。最终,FDCA将通过提升电位深度,从FFCA中实现氧化获得[50]。研究者在考虑到两种路径可能同时进行的情况下,最初采用高效液相色谱法(HPLC)来检测了中间代谢物的生成。然而,反应过程无法被非原位表征直接精确映射。此外,还采用了若干原位/操作特性以核实未决问题。研究发现,HMF的电化学氧化过程在  $\text{pH} < 13$  的弱碱性环境中,更倾向于沿着路径1进行;相对地,在  $\text{pH} \geq 13$  的强碱性环境中,则更偏向于路径2进行[31]。在 1.35 V 的 1.0 M KOH 溶液中,利用原位和频生成(SFG)振动光谱技术,仅在 1335 和 1380  $\text{cm}^{-1}$  处观察到HMFCFA的中间产物特征峰,而DFF在 1300 至 1600  $\text{cm}^{-1}$  范围内未显示出任何信号[52]。此外,电化学耦合衰减全反射红外光谱技术在 1.0 M KOH 的 1.38 V 电位下,对HMFCFA波段进行了检测,明确了 1386 和 1351  $\text{cm}^{-1}$  的波段特征[53] [54]。另外,通过表面增强拉曼光谱的实验操作,观察到DFF是在电压超过 1.0 V 的弱碱性环境( $\text{pH} = 12$ )下,HMF发生氧化反应后产生的物质。

## 2.3. 影响电催化氧化糠醛性能结果的因素

糠醛催化氧化阳极的机制可从两个角度进行分析,其中温度、所采用的金属催化剂的浓度以及周围环境因素均会显著影响其最终性能表现。

温度因素:通常来说,反应温度适当地增加可以明显加快反应速度,并且提高反应物的活力。在高温环境下,分子拥有更多的能量,这导致它们之间的相互碰撞更为频繁且更有成效,进而推动了反应的加速进行。然而,一个值得关注的问题是,温度过高可能会产生不良后果,例如导致催化剂失去活性或



引发不期望的副反应，这会直接影响反应的选择性和最终产物的分布[55]。

阳极催化剂的作用：铂、钯、钌等贵金属催化剂能够显著提升反应的速率和选择性。这些催化剂，由贵金属制成，通过赋予反应场所活性位点，有效减少了反应所需的能量，进而促使反应速度加快[56]。此外，它们还能通过改变催化剂的结构和表面性质，进一步控制反应的选择性，确保获得所需的主要产物并提高其产率[57]。因此，研究糠醛催化氧化阳极反应时，选择合适的贵金属催化剂并优化相关条件，显得尤为关键。

### 3. 总结与展望

尽管电解水可能作为制造高纯度氢的替代方法之一，但它也面临着一些至关重要的成长瓶颈：昂贵的费用。高成本主要源于高电压输入带来的影响。电解水的过程并非无忧无虑，存在若干潜在风险。水分解的反应中，负极(阴极)会产生氢气( $H_2$ )，而正极(阳极)会产生氧气( $O_2$ )。在某些极个别的情形下，氢气和氧气有可能穿透隔离层，发生直接接触，这可能导致形成具有爆炸性的氢氧混合气体[58]导致了严重的安全隐患。此外，当  $H_2/O_2$  混合气体与活性催化剂一同存在时，可能会导致水电解槽内部的膜遭受活性物种的破坏[55]。开发一种新型的电解系统，其在低电池电压下能高效生产氢气，对于科技进步而言极为关键，这样的系统将确保能源转换的安全性及效率同时得到提升糠醛电催化氧化技术目前所遭遇的挑战，除了先前所提及的难题外，还主要包含以下两个核心问题：

1) 糠醛的电催化氧化过程中，阳极上发生的氧析出反应频繁出现，这个现象与糠醛的氧化还原反应争夺电子，结果是减少了整个过程的能量效率。尽管在阳极过程中，产生糠酸的电极反应式的电位较析氧反应更负，然而依旧会有少量的氧气生成。这并非仅仅关乎电极本身，还包括催化剂、电解质、电压、电流密度和温度等多个因素的相互作用。因此，当前一大挑战是如何控制阳极上的析氧反应。

2) 糠醛在电催化氧化的过程中，若电流密度过大，则会有活性物质在反应中沉积于催化剂的孔隙内。另外，电极材料会因大电流密度而遭受腐蚀，产生的腐蚀物质；随着电化学反应的不断进行，电解液的浓度逐渐增加，进而引发副反应，这些因素都会造成通道的堵塞，以致影响催化剂的性能和糠醛的转化率。

针对电催化氧化糠醛过程中所遇到的挑战，众多建议纷纷涌现，主要的解决策略涵盖了几个关键领域。

1) 研制选择性高的催化转换器。该催化剂必须具有有效减缓氧析出反应的能力，并且要有助于糠醛的氧化过程。当前，学术界的探讨主要聚焦于贵金属催化剂以及复合催化剂，目的是增强它们的选择性和稳定性。2) 通过优化操作条件如调整电流密度、pH 值和温度，可以有效减少副反应的发生，进而减少孔道堵塞的风险，并且能够抑制析氧反应。3) 在化学反应开展之前，需对催化介质进行一系列预处理步骤，例如酸性浸渍或高温炉焙，目的是消除那些可能妨碍通道畅通的杂质。4) 增加阳极的过电位有助于控制氧气的析出，但这要求外加电压的提升。

电催化氧化糠醛技术在未来的发展空间巨大。随着科技的不断进步，特别是在材料科学和化学工程领域，高效催化剂的研发已经取得了显著的成就，这将进一步促进其在工业应用中的广泛运用。通过过程改进，可以显著提升糠醛的转换效率和目标产物的纯度，从而达成糠醛的优化利用。扩大生产规模能够应对糠醛市场需求的持续上升，并促进电催化氧化糠醛技术在化工领域的普及。此外，将电催化氧化糠醛技术与可再生能源相结合，可以提升能源效率，推动绿色化学的发展。化工流程的深度融合，将大幅拓展其适用边界，为化学产业带来更为高效、环境友好和持久的转换方法。

### 参考文献

[1] 赵雪莹, 李根蒂, 孙晓彤等. “双碳”目标下电解制氢关键技术及其应用进展[J]. 全球能源互联网, 2021, 4(5):

436-446.

- [2] Bertuccioli, L., Chan, A., Hart, D., *et al.* (2015) Study on Development of Water Electrolysis in the EU. Fuel Cells Hydrogen Joint Undertakings, Lausanne.
- [3] Chen, L. and Shi, J. (2018) Chemical-Assisted Hydrogen Electrocatalytic Evolution Reaction (CAHER). *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 13538-13548. <https://doi.org/10.1039/c8ta03741h>
- [4] Miao, J., Teng, X., Zhang, R., Guo, P., Chen, Y., Zhou, X., *et al.* (2020) "Carbohydrate-Universal" Electrolyzer for Energy-Saving Hydrogen Production with  $\text{CO}_3\text{FeP}_x\text{@NF}$  as Bifunctional Electrocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **263**, Article 118109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118109>
- [5] Arshad, F., Haq, T.U., Hussain, I. and Sher, F. (2021) Recent Advances in Electrocatalysts toward Alcohol-Assisted, Energy-Saving Hydrogen Production. *ACS Applied Energy Materials*, **4**, 8685-8701. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01932>
- [6] Wang, Z., Xu, L., Huang, F., Qu, L., Li, J., Owusu, K.A., *et al.* (2019) Copper-Nickel Nitride Nanosheets as Efficient Bifunctional Catalysts for Hydrazine-Assisted Electrolytic Hydrogen Production. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article 1900390. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900390>
- [7] Zhang, K., Zhang, G., Qu, J. and Liu, H. (2018) Intensification of Anodic Charge Transfer by Contaminant Degradation for Efficient  $\text{H}_2$  Production. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 10297-10303. <https://doi.org/10.1039/c8ta01849a>
- [8] Li, C., Liu, Y., Zhuo, Z., Ju, H., Li, D., Guo, Y., *et al.* (2018) Local Charge Distribution Engineered by Schottky Heterojunctions toward Urea Electrolysis. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article 1801775. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801775>
- [9] Zhao, D., Su, T., Wang, Y., Varma, R.S. and Len, C. (2020) Recent Advances in Catalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Molecular Catalysis*, **495**, Article 111133. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111133>
- [10] Li, X., Xia, Q., Nguyen, V.C., Peng, K., Liu, X., Essayem, N., *et al.* (2016) High Yield Production of HMF from Carbohydrates over Silica-Alumina Composite Catalysts. *Catalysis Science & Technology*, **6**, 7586-7596. <https://doi.org/10.1039/c6cy01628f>
- [11] Verdeguer, P., Merat, N. and Gaset, A. (1993) Oxydation catalytique du HMF en acide 2,5-furane dicarboxylique. *Journal of Molecular Catalysis*, **85**, 327-344. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)80059-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)80059-4)
- [12] Ait Rass, H., Essayem, N. and Besson, M. (2013) Selective Aqueous Phase Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid over Pt/C Catalysts: Influence of the Base and Effect of Bismuth Promotion. *Green Chemistry*, **15**, 2240-2251. <https://doi.org/10.1039/c3gc40727f>
- [13] Ait Rass, H., Essayem, N. and Besson, M. (2015) Selective Aerobic Oxidation of 5-HMF into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Pt Catalysts Supported on  $\text{TiO}_2$ - and  $\text{ZrO}_2$ -Based Supports. *ChemSusChem*, **8**, 1206-1217. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403390>
- [14] Miao, Z., Wu, T., Li, J., Yi, T., Zhang, Y. and Yang, X. (2015) Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Effectively Catalyzed by a  $\text{Ce}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  Supported Pt Catalyst at Room Temperature. *RSC Advances*, **5**, 19823-19829. <https://doi.org/10.1039/c4ra16968a>
- [15] Sahu, R. and Dhepe, P.L. (2014) Synthesis of 2,5-Furandicarboxylic Acid by the Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl Furfural over Supported Metal Catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **112**, 173-187. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0689-z>
- [16] Davis, S.E., Benavidez, A.D., Gosselink, R.W., Bitter, J.H., de Jong, K.P., Datye, A.K., *et al.* (2014) Kinetics and Mechanism of 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation and Their Implications for Catalyst Development. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **388**, 123-132. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.013>
- [17] Niu, W., Wang, D., Yang, G., Sun, J., Wu, M., Yoneyama, Y., *et al.* (2014) Pt Nanoparticles Loaded on Reduced Graphene Oxide as an Effective Catalyst for the Direct Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) to Produce 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA) under Mild Conditions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **87**, 1124-1129. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20140096>
- [18] Sharma, P., Solanki, M. and Sharma, R.K. (2019) Metal-Functionalized Carbon Nanotubes for Biomass Conversion: Base-Free Highly Efficient and Recyclable Catalysts for Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *New Journal of Chemistry*, **43**, 10601-10609. <https://doi.org/10.1039/c9nj01555h>
- [19] Shen, J., Chen, H., Chen, K., Qin, Y., Lu, X., Ouyang, P., *et al.* (2018) Atomic Layer Deposition of a Pt-Skin Catalyst for Base-Free Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 2811-2818. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05101>
- [20] Luo, M., Sun, Y., Qin, Y., Li, Y., Li, C., Yang, Y., *et al.* (2018) Palladium-Based Nanoelectrocatalysts for Renewable Energy Generation and Conversion. *Materials Today Nano*, **1**, 29-40. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.04.008>
- [21] Schäfer, P.J. and Kibler, L.A. (2010) Incorporation of Pd into Au (111): Enhanced Electrocatalytic Activity for the

- Hydrogen Evolution Reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 15225-15230. <https://doi.org/10.1039/c0cp00780c>
- [22] Jiang, Y., Yan, Y., Han, Y., Zhang, H. and Yang, D. (2017) Core-Shell and Alloy Integrating PdAu Bimetallic Nanoplates on Reduced Graphene Oxide for Efficient and Stable Hydrogen Evolution Catalysts. *RSC Advances*, **7**, 43373-43379. <https://doi.org/10.1039/c7ra08517f>
- [23] Zong, Z., Xu, K., Li, D., Tang, Z., He, W., Liu, Z., *et al.* (2018) Peptide Templated Au@Pd Core-Shell Structures as Efficient Bi-Functional Electrocatalysts for Both Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions. *Journal of Catalysis*, **361**, 168-176. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.02.020>
- [24] Jana, R., Bhim, A., Bothra, P., Pati, S.K. and Peter, S.C. (2016) Electrochemical Dealloying of PdCu<sub>3</sub> Nanoparticles to Achieve Pt-Like Activity for the Hydrogen Evolution Reaction. *ChemSusChem*, **9**, 2922-2927. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601081>
- [25] Zhang, L., Chang, Q., Chen, H. and Shao, M. (2016) Recent Advances in Palladium-Based Electrocatalysts for Fuel Cell Reactions and Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Energy*, **29**, 198-219. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.044>
- [26] Xie, J., Nie, J. and Liu, H. (2014) Aqueous-Phase Selective Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural on Ru/C in the Presence of Base. *Chinese Journal of Catalysis*, **35**, 937-944. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(14\)60136-4](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(14)60136-4)
- [27] Nie, J., Xie, J. and Liu, H. (2013) Activated Carbon-Supported Ruthenium as an Efficient Catalyst for Selective Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran. *Chinese Journal of Catalysis*, **34**, 871-875. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(12\)60551-8](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(12)60551-8)
- [28] Artz, J. and Palkovits, R. (2015) Base-Free Aqueous-Phase Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural over Ruthenium Catalysts Supported on Covalent Triazine Frameworks. *ChemSusChem*, **8**, 3832-3838. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501106>
- [29] Gao, T., Yin, Y., Fang, W. and Cao, Q. (2018) 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. *Molecular Catalysis*, **450**, 55-64. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.03.006>
- [30] Mishra, D.K., Lee, H.J., Kim, J., Lee, H., Cho, J.K., Suh, Y., *et al.* (2017) MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Supported Ruthenium Catalyst for Air-Oxidation of HMF to FDCA under Aqueous Phase and Base-Free Conditions. *Green Chemistry*, **19**, 1619-1623. <https://doi.org/10.1039/c7gc00027h>
- [31] Han, X., Li, C., Liu, X., Xia, Q. and Wang, Y. (2017) Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> Composite Catalysts. *Green Chemistry*, **19**, 996-1004. <https://doi.org/10.1039/c6gc03304k>
- [32] Gao, T., Chen, J., Fang, W., Cao, Q., Su, W. and Dumeignil, F. (2018) Ru/Mn<sub>x</sub> Ce<sub>1</sub>O<sub>y</sub> Catalysts with Enhanced Oxygen Mobility and Strong Metal-Support Interaction: Exceptional Performances in 5-Hydroxymethylfurfural Base-Free Aerobic Oxidation. *Journal of Catalysis*, **368**, 53-68. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.09.034>
- [33] He, M., Xu, B. and Lu, Q. (2022) Probing the Role of Surface Speciation of Tin Oxide and Tin Catalysts on CO<sub>2</sub> Electroreduction Combining in Situ Raman Spectroscopy and Reactivity Investigations. *Chinese Journal of Catalysis*, **43**, 1473-1477. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(21\)64014-7](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(21)64014-7)
- [34] Guo, X., Fu, H., Yang, J., Luo, L., Zhou, H., Xu, M., *et al.* (2023) Promoting Electrocatalytic Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural over a Cooperative Ag/SnO<sub>2</sub> Catalyst in a Wide Potential Window. *ACS Catalysis*, **13**, 13528-13539. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c03005>
- [35] Zhang, Y., Hai, G., Huang, Z., *et al.* (2024) Ce-Doping Rather than CeO<sub>2</sub> Modification and Their Synergistic Effect: Promotion from Ce Species in the Electrocatalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural Over NiFe-LDH. *Advanced Energy Materials*, Article 2401449. <https://doi.org/10.1002/aenm.202401449>
- [36] Rahmani, A., Shabanloo, A. and Shabanloo, N. (2023) A Mini-Review of Recent Progress in Lead Dioxide Electrocatalyst for Degradation of Toxic Organic Pollutants. *Materials Today Chemistry*, **27**, Article 101311. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101311>
- [37] Samarghandi, M.R., Ansari, A., Dargahi, A., Shabanloo, A., Nematollahi, D., Khazaei, M., *et al.* (2021) Enhanced Electrocatalytic Degradation of Bisphenol a by Graphite/β-PbO<sub>2</sub> Anode in a Three-Dimensional Electrochemical Reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, Article 106072. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106072>
- [38] Samarghandi, M.R., Dargahi, A., Rahmani, A., Shabanloo, A., Ansari, A. and Nematollahi, D. (2021) Application of a Fluidized Three-Dimensional Electrochemical Reactor with Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/β-PbO<sub>2</sub> Anode and Granular Activated Carbon Particles for Degradation and Mineralization of 2,4-Dichlorophenol: Process Optimization and Degradation Pathway. *Chemosphere*, **279**, Article 130640. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130640>
- [39] Feng, D., Shang, Z., Xu, P., Yue, H. and Li, X. (2022) Electrochemical Degradation of Hydrolyzed Polyacrylamide by a Novel La-In Co-Doped PbO<sub>2</sub> Electrode: Electrode Characterization, Influencing Factors and Degradation Pathway.

- Journal of Electroanalytical Chemistry*, **906**, Article 116017. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116017>
- [40] Feng, J., Tao, Q., Lan, H., Xia, Y. and Dai, Q. (2022) Electrochemical Oxidation of Sulfamethoxazole by Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets Composite PbO<sub>2</sub> Electrode: Kinetics and Mechanism. *Chemosphere*, **286**, Article 131610. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131610>
- [41] Tan, X., Zhao, Y., Sun, W., Jin, C., Chen, L., Wei, H., *et al.* (2020) Three-Dimensional Hierarchically Porous PbO<sub>2</sub> Electrode for Electrochemical Degradation of *m*-Cresol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **856**, Article 113726. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113726>
- [42] Duan, X., Wang, W., Wang, Q., Sui, X., Li, N. and Chang, L. (2020) Electrocatalytic Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) on a 3D Graphene-Lead Dioxide (3DG-PbO<sub>2</sub>) Composite Anode: Electrode Characterization, Degradation Mechanism and Toxicity. *Chemosphere*, **260**, Article 127587. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127587>
- [43] Chen, S., He, P., Wang, X., Xiao, F., Zhou, P., He, Q., *et al.* (2021) Co/Sm-Modified Ti/PbO<sub>2</sub> Anode for Atrazine Degradation: Effective Electrocatalytic Performance and Degradation Mechanism. *Chemosphere*, **268**, Article 128799. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128799>
- [44] Zhou, Z., Chen, C., Gao, M., Xia, B. and Zhang, J. (2019) *In situ* Anchoring of a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanowire on Nickel Foam: An Outstanding Bifunctional Catalyst for Energy-Saving Simultaneous Reactions. *Green Chemistry*, **21**, 6699-6706. <https://doi.org/10.1039/c9gc02880c>
- [45] Chong, X., Liu, C., Wang, C., Yang, R. and Zhang, B. (2021) Integrating Hydrogen Production and Transfer Hydrogenation with Selenite Promoted Electrooxidation of  $\alpha$ -Nitrotoluenes to *E*-Nitroethenes. *Angewandte Chemie*, **133**, 22181-22187. <https://doi.org/10.1002/ange.202108666>
- [46] Wang, T., Cao, X., Qin, H., Chen, X., Li, J. and Jiao, L. (2021) Integrating Energy-Saving Hydrogen Production with Methanol Electrooxidation over Mo Modified Co<sub>4</sub>N Nanoarrays. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 21094-21100. <https://doi.org/10.1039/d1ta05894k>
- [47] Liu, W., Xu, Z., Zhao, D., Pan, X., Li, H., Hu, X., *et al.* (2020) Efficient Electrochemical Production of Glucaric Acid and H<sub>2</sub> via Glucose Electrolysis. *Nature Communications*, **11**, Article No. 265. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14157-3>
- [48] Hu, E., Yao, Y., Chen, Y., Cui, Y., Wang, Z. and Qian, G. (2021) Boosting Hydrogen Generation by Anodic Oxidation of Iodide over Ni-Co(OH)<sub>2</sub> Nanosheet Arrays. *Nanoscale Advances*, **3**, 604-610. <https://doi.org/10.1039/d0na00847h>
- [49] Pang, X., Zhao, H., Huang, Y., Luo, B., Bai, H. and Fan, W. (2023) Electrochemically Induced NIOOH/Ag<sup>+</sup> Active Species for Efficient Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Applied Surface Science*, **608**, Article 155152. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155152>
- [50] Guo, L., Zhang, X., Gan, L., Pan, L., Shi, C., Huang, Z., *et al.* (2022) Advances in Selective Electrochemical Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to Produce High-Value Chemicals. *Advanced Science*, **10**, Article 2205540. <https://doi.org/10.1002/advs.202205540>
- [51] Zhang, B., Fu, H. and Mu, T. (2022) Hierarchical NiS<sub>x</sub>/Ni<sub>2</sub>P Nanotube Arrays with Abundant Interfaces for Efficient Electrocatalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Green Chemistry*, **24**, 877-884. <https://doi.org/10.1039/d1gc04206h>
- [52] Zhang, N., Zou, Y., Tao, L., Chen, W., Zhou, L., Liu, Z., *et al.* (2019) Electrochemical Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural on Nickel Nitride/Carbon Nanosheets: Reaction Pathway Determined by *in Situ* Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy. *Angewandte Chemie*, **131**, 16042-16050. <https://doi.org/10.1002/ange.201908722>
- [53] Poerwoprajitno, A.R., Gloag, L., Watt, J., Cychy, S., Cheong, S., Kumar, P.V., *et al.* (2020) Faceted Branched Nickel Nanoparticles with Tunable Branch Length for High-Activity Electrocatalytic Oxidation of Biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 15487-15491. <https://doi.org/10.1002/anie.202005489>
- [54] Barwe, S., Weidner, J., Cychy, S., Morales, D.M., Dieckhöfer, S., Hiltrop, D., *et al.* (2018) Electrocatalytic Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)Furfural Using High-Surface-Area Nickel Boride. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 11460-11464. <https://doi.org/10.1002/anie.201806298>
- [55] Zhao, B., Liu, J., Wang, X., Xu, C., Sui, P., Feng, R., *et al.* (2021) CO<sub>2</sub>-Emission-Free Electrocatalytic CH<sub>3</sub>OH Selective Upgrading with High Productivity at Large Current Densities for Energy Saved Hydrogen Co-Generation. *Nano Energy*, **80**, Article 105530. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105530>
- [56] Glasscott, M.W., Pendergast, A.D., Goines, S., Bishop, A.R., Hoang, A.T., Renault, C., *et al.* (2019) Electrosynthesis of High-Entropy Metallic Glass Nanoparticles for Designer, Multi-Functional Electrocatalysis. *Nature Communications*, **10**, Article No. 2650. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10303-z>
- [57] Huang, K., Zhang, B., Wu, J., Zhang, T., Peng, D., Cao, X., *et al.* (2020) Exploring the Impact of Atomic Lattice Deformation on Oxygen Evolution Reactions Based on a Sub-5 Nm Pure Face-Centred Cubic High-Entropy Alloy Elec-



trocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 11938-11947. <https://doi.org/10.1039/d0ta02125c>

- [58] Qiu, H., Fang, G., Gao, J., Wen, Y., Lv, J., Li, H., *et al.* (2019) Noble Metal-Free Nanoporous High-Entropy Alloys as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Materials Letters*, **1**, 526-533. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00414>