

5-羟甲基糠醛选择性氧化催化体系及反应路径研究进展

刘炜杰

兰州交通大学国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年7月22日; 录用日期: 2026年8月12日; 发布日期: 2026年8月28日

摘要

5-羟甲基糠醛(HMF)是连接生物质资源与精细化工产业的核心平台化合物, 在生物质高值化转化中具有重要研究价值。其选择性氧化可制得2,5-二甲酰基呋喃(DFF)、5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCA)、2-甲酰基-5-呋喃甲酸(FFCA)及2,5-呋喃二甲酸(FDCA)等多种高附加值衍生物, 在生物基高分子、医药中间体及功能材料等领域应用前景广阔。本文系统阐述了HMF氧化反应机理, 总结了传统与新型催化体系的设计策略及性能优化路径, 以期HMF高效、高选择性定向氧化提供理论指导与技术支持。光电催化(PEC)融合光催化与电催化优势, 在该领域展现出显著发展潜力, 本文对此进行了重点梳理。此外, 本文归纳了当前HMF选择性氧化面临的核心挑战, 包括催化剂稳定性不足、产物选择性调控难度大及产物分布复杂等, 并从多功能催化体系设计、反应工艺优化及催化机制深度解析等方面提出未来研究方向, 以期HMF高效转化技术发展提供参考。

关键词

5-羟甲基糠醛, 光电催化, 2,5-呋喃二甲酸, 生物质转化

Research Progress on Catalytic Systems and Reaction Pathways for Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural

WeiJie Liu

National Engineering Research Center for Technology and Equipment of Environmental Deposition, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: July 22, 2026; accepted: August 12, 2026; published: August 28, 2026

Abstract

5-Hydroxymethylfurfural (HMF) is a core platform chemical bridging biomass resources and the

fine chemical industry, holding significant research value in biomass valorization. Its selective oxidation yields a range of high-value-added derivatives, including 2,5-diformylfuran (DFF), 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid (HMFA), 2-formyl-5-furancarboxylic acid (FFCA), and 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), which exhibit broad application prospects in bio-based polymers, pharmaceutical intermediates, and functional materials. This review systematically elucidates the reaction mechanism of HMF oxidation and summarizes the design strategies and performance optimization pathways for both conventional and emerging catalytic systems, aiming to provide theoretical guidance and technical support for the efficient and highly selective oxidation of HMF. Photoelectrocatalysis (PEC), which integrates the strengths of both photocatalysis and electrocatalysis, shows considerable promise in this field, and the relevant progress is highlighted herein. Furthermore, this review identifies the central challenges in the selective oxidation of HMF, including insufficient catalyst stability, difficulties in tuning product selectivity, and the complexity of product distributions. Future research directions are proposed in terms of multifunctional catalytic system design, process optimization, and in-depth mechanistic understanding, with the goal of providing a reference for the advancement of efficient biomass conversion technologies.

Keywords

5-Hydroxymethylfurfural, Photoelectrocatalysis, 2,5-Furandicarboxylic Acid, Biomass Conversion

Copyright © 2026 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

在现代社会中，化石资源日益枯竭，可持续能源与绿色化学工艺的需求持续攀升，开发新型替代能源体系与环境友好合成路径已成为研究重点[1]。生物质来源广泛，涵盖植物、微生物及木材、秸秆、生活垃圾、农业残余物等有机废弃物，是应对能源与环境双重挑战的核心可再生资源[2]。生物质是一类极具潜力的可再生能源与化工原料，可有效降低对化石资源的依赖[3]。其源于植物光合固碳，转化利用时形成短周期闭合碳循环，因而具有低碳乃至近零排放特征，对温室气体减排与可持续发展意义重大[4]。生物质碳素主要以纤维素、半纤维素等大分子形式存在，转化过程中被固定于新生有机分子内，可实现碳的资源化循环利用[5]；废弃植物原料、农业残余物及生活垃圾等均可作为原料，通过选择性转化生产生物燃料、生物基塑料等高附加值产品，兼具废弃物减量与缓解环境压力之效[6]。然而，高选择性定向转化以制备高值化学品与燃料[7]仍是生物质利用的核心难点。现有转化过程普遍存在反应选择性低、副产物多、能效偏低等问题；传统工艺依赖高温、高压及催化体系，常伴随能耗高、催化剂选择性欠佳及副产物与废弃物排放量大等缺陷，环境负荷较重[8]，亟需开发高效可持续的新路径。

光电催化(PEC)技术为此提供了新方案。借助外加偏压，PEC可在弱光乃至无光条件下维持反应，突破了传统光催化对自然光强的依赖，显著提升了运行稳定性与操作灵活性[9]；外电场还可实现阴阳极产物分区生成，便于产物分离纯化。光能与电能协同活化机制进一步增强了反应选择性，有望提高高值化学品与燃料的制备效率，并降低过程环境影响[10]。

光电催化(PEC)是一种先进反应技术，其核心在于光敏半导体吸收紫外或可见光，激发价带电子跃迁至导带，形成光生电子-空穴对[11]。电子与空穴经快速分离后迁移至表面活性位点，分别驱动还原与氧化反应[12]。外加偏压作为关键调控手段，既能活化反应中间体、降低活化能而加快动力学进程，又能有效抑制载流子非辐射复合，提升光能向化学能的转化效率[13]。适宜的外加电位使反应在更温和的温度和

压力下高效进行, 缩短反应周期并降低能耗与环境负荷; 同时, 电催化剂更易再生与循环使用, 可降低生产成本和废弃物排放[14]。上述优势使光电催化成为有机合成与能量转化领域的重要发展方向, 为构建可持续化工体系提供了可行方案。

2. HMF 氧化反应机理

2.1. HMF 的结构特征和氧化反应活性

5-羟甲基糠醛(HMF)是生物质衍生的核心平台化合物, 其电氧化产物 2-甲酰基-5-呋喃甲酸(FFCA)在抗菌制剂、医药中间体及聚酯合成中应用广泛。将生物质反应性转化与近红外光子利用相耦合, 以 HMF 转化为模型反应, 为基于太阳能和地球丰富生物质资源的可持续、高选择性合成提供了范式。催化强化热化学转化可将生物质定向升级为生物炭、生物油与合成气等高值产物。HMF 通常由纤维素经水解、异构化和脱水三步串联制得, 如图 1 所示, 其分子含呋喃环、C=C 双键及 C2 位甲酰基与 C5 位羟甲基两类活性官能团, 可发生氧化、加氢、氢解、氨化、脱羧、羟醛缩合、醚化等多种反应, 由此衍生出丰富的精细化学品和高分子材料。HMF 的选择性氧化主要发生在羟甲基和甲酰基: 羟甲基氧化首先生成 2,5-呋喃二甲醛(DFF), 进一步氧化可得到 FFCA, 该类反应需温和条件, 常用金属氧化物及铂、钯、金等贵金属催化剂; 甲酰基氧化可经一步法直接得到 2,5-呋喃二甲酸(FDCA), 常用铜基、钴基及氧化还原活性双金属催化剂, 或经两步法先形成 5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCA), 再进一步氧化为 FDCA, 各步需匹配不同催化体系以保障选择性。

此外, 溶剂、氧源、pH、温度及压力等条件显著影响 HMF 的选择性氧化路径: 水相倾向于羟甲基氧化生成 DFF, 有机相则有利于甲酰基氧化; O_2 、 H_2O_2 等氧化剂对反应途径起决定性作用; 酸性条件通常促进羟甲基氧化, 碱性条件更利于甲酰基氧化。氧化选择性的调控依赖于反应条件与催化剂(如 Pt、Rh、Cu 等金属催化剂)的协同匹配。

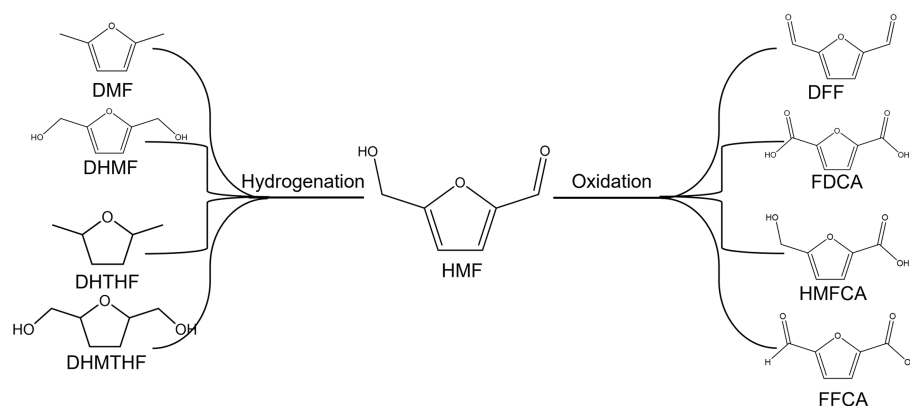


Figure 1. Schematic illustration of oxidation and reduction/hydrogenation products of 5-hydroxymethylfurfural (HMF)

图 1. 5-羟甲基糠醛(HMF)的氧化和还原/氢化产物图解

2.2. HMF 四大定向氧化转化分支

2.2.1. 选择性氧化制备 DFF

2,5-二甲酰基呋喃(DFF)是 5-羟甲基糠醛(HMF)羟甲基选择性氧化的核心平台产物, 作为可生物降解树脂的关键单体, 广泛用于胶粘剂、泡沫与包装材料。目前 DFF 合成多依赖多相催化氧化 HMF, 存在条件苛刻、需使用环境有害有机溶剂等缺陷, 因而开发绿色的光电催化(PEC)转化路径兼具环保与节能意义。

在催化体系方面, Chen [15]等利用 12% Bi_2WO_6 负载于介孔石墨相氮化碳(mpg- C_3N_4)的复合催化剂, 实现了 59.3% 的 HMF 转化率和 84.3% 的 DFF 选择性; 其中 mpg- C_3N_4 作为光敏剂产生电子-空穴对, 光生电子还原 O_2 生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$), Bi_2WO_6 传导空穴协同驱动选择性氧化。其他路线还包括 H_2O_2 /金属催化、介孔锰掺杂钴氧化物等多相体系。如图 2(a), VOSO_4 /乙腈体系中, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 解离的 Cu^{2+} 可通过稳定中间体抑制 C-C 键氧化断裂[16]; 如图 2(b), Rodikova 等发现升温有利于提高 DFF 收率, 归因于杂多酸解离的活性 VO^{2+} 浓度及迁移速率增大[17]。

HMF 向 DFF 定向氧化的关键在于羟甲基氧化为醛基, 其特征氧化电位约为 +1.23 V (vs. NHE), 光催化体系须提供该电位以抑制副反应。催化剂的能带结构是调控选择性的核心: 导带位置需比氧还原电位负 0.2~0.3 V, 以高效驱动 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成; 价带需正于 +1.23 V, 确保充分的氧化驱动力。同时, 构建 Z 型异质结等结构可抑制载流子复合, 提升分离效率, 进而提高 DFF 选择性与转化率。

相较于传统热催化所需的高温高压及由此带来的高能耗、催化剂失活和选择性受限, PEC 融合光催化与电催化优势, 可强化反应动力学、实现过程精准调控, 推动绿色可持续生产。未来应重点开发光电一体化的环境友好催化体系, 在温和条件下完成 HMF 向 DFF 的高选择性转化, 兼顾高选择性与低成本, 以提升高附加值化学品合成的绿色化与经济可行性。

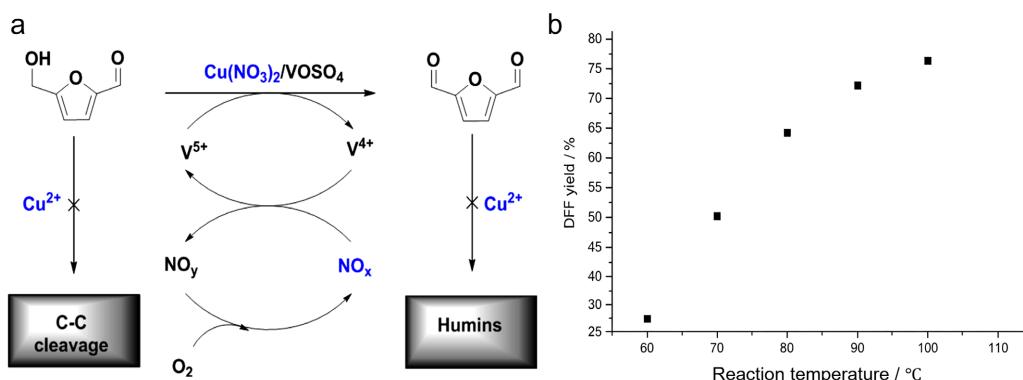


Figure 2. (a) Mechanism of HMF oxidation in acetonitrile catalyzed by $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and VOSO_4 . [16] (b) Dependence of DFF yield on reaction temperature [17]

图 2. (a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 VOSO_4 催化乙腈氧化 HMF 的机理[16]。 (b) DFF 收率对反应温度的依赖性[17]

2.2.2. 选择性氧化制备 FDCA

2,5-呋喃二甲酸(FDCA)是一种重要的生物基二羧酸, 因其环境友好性被美国能源部列为最具发展潜力的生物基化学品之一。作为对苯二甲酸(TPA)的理想替代单体, FDCA 在增塑剂、涂料、胶粘剂和金属有机框架材料等领域应用广泛, 其双羧酸结构赋予其丰富的反应活性, 在有机合成与药物制备中发挥关键作用。Han 等报道了一种碱性条件下的催化氧化工艺, 以 Pt/C 为催化剂、1 bar O_2 为氧源, FDCA 产率可达 96% [18]。该工艺在温和氧压下实现高效转化, 为 FDCA 的绿色合成提供了可行路径。HMF 氧化为 FDCA 需匹配 +1.5~+1.8 V (vs. NHE) 的特征氧化电位, 以确保醛基与羟甲基同时深度氧化并抑制副反应; 同时, 催化剂的能带结构须提供足够驱动力, 支撑两个活性位点的完全转化。Xu 等[19]构建了硫卟啉钴(CoPz)负载于 g- C_3N_4 的复合光催化剂, 在太阳光照射下激活 CoPz 产生单线态氧($^1\text{O}_2$), 实现 HMF 向 FDCA 的选择性氧化, 转化率为 18.6%, 选择性达 90.9%; g- C_3N_4 兼具载体与协同催化功能, 既提高活性位点可及性, 又通过抑制羟基自由基生成保障高选择性。

总而言之, 碱性条件下 HMF 氧化制 FDCA 具有重要价值, 多种非贵金属氧化物催化剂在坎尼扎罗反应路径中展现出高活性和高产率。相较于传统热催化, 电催化和光催化等非热技术在降低能耗、提升

操作安全性与原子经济性方面优势显著，未来应着力发展光电催化(PEC)体系，推动 FDCA 在更温和环保条件下的高效制备。

2.2.3. 选择性氧化制备 HMFCFA

5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCFA)是呋喃基聚酯的高价值单体，兼具抗肿瘤、神经保护、抗炎及白细胞介素抑制等药理活性，同时也是 5-羟甲基糠醛(HMF)选择性氧化生成高附加值化学品的关键中间体。生物转化受限于转化率与选择性，金属催化因而成为主流，早期以 Ru、Au 等贵金属为主，双金属及多金属体系也进展显著。不同催化剂作用下 HMF 氧化生成 HMFCFA 如表 1 所示。如图 3 所示，Su 等以 Ag₂O/CaCO₃ 为多相催化剂、H₂O₂ 为氧化剂，在常规加热与 30 W 微波辅助下均可实现 HMF 向 HMFCFA 的定向转化，转化率 89%，选择性 95% [20]；微波辅助较同等条件下油浴加热性能提升约 8%。El Fergani 等[21]设计了双功能 MO_x@Nb-沸石催化剂，利用其双峰孔结构降低扩散阻力，Mn@Nb-Y30 可获得 95.0% 转化率与 97.0%选择性，且 AlO_x 相关酸性位点能有效抑制 HMFCFA 深度氧化为 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)。

Table 1. HMF oxidation to HMFCFA under different catalysts
表 1. 不同催化剂作用下 HMF 氧化生成 HMFCFA

Entry	Catalyst	Catalyst loading	HMF Con. (%)	HMFCFA Yield (%)	HMFCFA Sel. (%)
1	Blank	0	35	1	3
2	Ag ₂ O-Zr(OH) ₄	20	25	22	88
3	Ag ₂ O-HT	20	27	24	88
4	Ag ₂ O-HAP	20	28	24	85
5	Ag ₂ O-CaCO ₃	20	31	30	96

精准调控氧化电位是 HMF→HMFCFA 高选择性转化的核心：其特征电位约+0.85 V (vs. NHE)，可驱动醛基氧化为羧基而不引发过度氧化，相应光催化剂的价带须正于此电位以提供充足驱动力。构建 Z 型半导体异质结可强化光生电荷分离，协同提升体系整体的氧化与还原能力，进一步提高选择性。

碱性条件在氧化过程中起关键作用，Ag、Pd、Au 等贵金属基及沸石基催化剂均展现出高效催化性能。未来研究应着力开发非贵金属催化剂，探索非碱性条件下 HMFCFA 的高效合成路径，并利用光电催化(PEC)技术耦合光能与电能，实现能量高效利用与资源可持续转化。

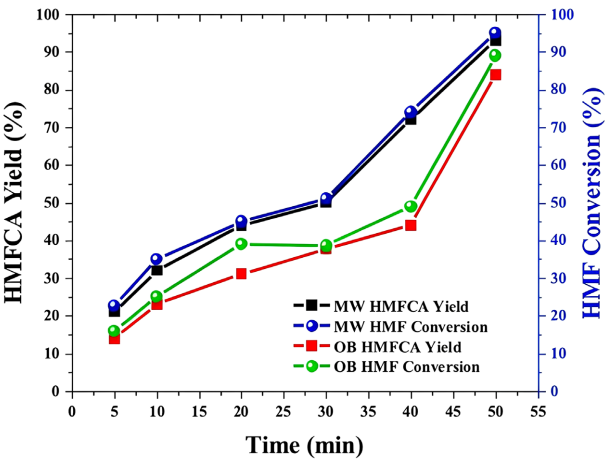


Figure 3. Effect of MW and oil bath (OB) in the function of reaction time [22]
图 3. 微波加热(MW)与油浴加热(OB)的作用效果随反应时间的变化规律[22]

2.2.4. 选择性氧化制备 FFCA

2-甲酰基-5-呋喃甲酸(FFCA)是 2,5-呋喃二甲醛(DFF)氧化制 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)的关键中间体,兼具呋喃环、醛基与羧基,在表面活性剂、医药、树脂[23]及呋喃基聚酯领域应用潜力显著。目前 5-羟甲基糠醛(HMF)向 FFCA 的选择性氧化研究相对有限。Xu 等以 FeMo_6 多酸为催化剂、N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂,证实反应遵循 $\text{HMF} \rightarrow \text{DFF} \rightarrow \text{FFCA}$ 逐步氧化路径,8 h 时 FFCA 选择性达 91%,延长至 12 h 则出现过度氧化生成 FDCA [24]; Buonerba 等[25]采用纳米金/聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)复合催化体系,在过量碱、110℃、2.5~3.5 MPa O_2 下实现转化。现有工艺普遍依赖高压、贵金属及有机溶剂,操作风险大、成本高,开发温和条件下高选择性氧化路径是核心挑战。该转化需将醛基定向氧化为羧基,特征电位约+1.4 V(vs. NHE);催化剂导带需比氧还原电位负 0.2~0.3 V 以活化 O_2 ,价带需正于+1.4 V 以提供充足驱动力。光电催化(PEC)融合光、电协同优势,为绿色合成提供了新思路。如图 4 可知,Zhu 等设计的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 异质结体系中,反应 8 h FFCA 产率 31.3%、选择性 87.4%,延长反应时间导致产率下降[26];该异质结促进电荷分离并抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的生成,从而保障高选择性,验证了 PEC 技术在 FFCA 安全经济绿色生产中的可行性。

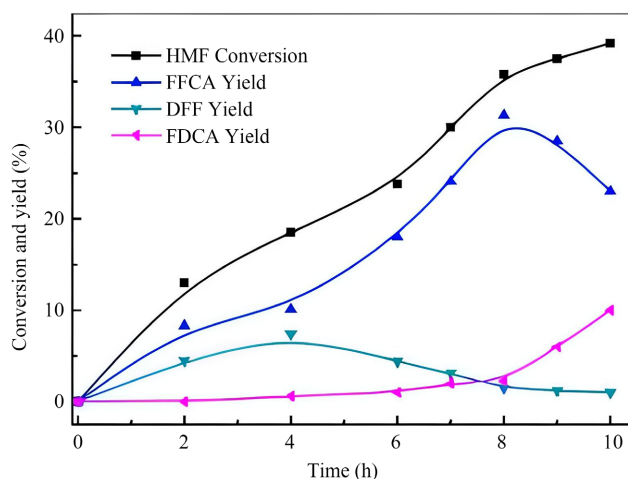


Figure 4. Influence of reaction time on the photocatalytic performance of C/N-59.6 composite [26]
图 4. 反应时间对 C/N-59.6 复合光催化剂光催化性能的影响[26]

2.3. HMF 氧化反应途径

如图 5(a), HMF 电催化氧化生成 FDCA 的反应路径复杂,分为强碱性($\text{pH} \geq 13$)下的 HMFCa 中间体途径(路径 1)和非强碱性($\text{pH} < 13$)下的 DFF 中间体途径(路径 2)。为验证在 $\text{Ni}_3\text{N}@\text{C}$ 催化剂表面的转化路径,原位 SFG 光谱(图 5(b)、图 5(c))证实,在不同电位和电解时间内仅检测到 HMFCa,无 DFF 信号,证实其严格遵循路径 1 [27]。该反应机理分为直接和间接氧化两类,两者均涉及 6 电子转移,且高度依赖 OH^- 的吸附与活化。

直接氧化(图 5(d)):在直接氧化过程中,施加的电位直接驱动底物(HMF)在电极表面发生脱氢并失去电子,而催化剂的氧化态始终保持恒定。该过程的核心在于 OH^- 在催化剂表面的强吸附作用,它能显著降低 C-H 和 O-H 键的活化能垒。在强碱性条件下,高浓度 OH^- 促使 HMF 的醛基优先发生水合反应,进而高效去质子化生成 HMFCa (途径 1);而在非强碱性($\text{pH} < 13$)介质中,醛基水合动力学受阻,反应将转向优先形成 DFF 中间体(途径 2) [28]。因此,反应的选择性高度依赖于 pH 值、电位大小及温度。若电位或温度控制不当,极易生成 DFF、FFCA 等副产物,甚至导致过度氧化生成 CO_2 。从材料角度,开发具有

特定表面结构的催化剂, 以增强 OH⁻的吸附并优化反应能垒, 是实现高效定向转化的关键。

间接氧化(图 5(e)): 间接氧化遵循电子中介机制, 施加的电位仅用于驱动催化剂的氧化态变化, 而非直接作用于底物[28]。该过程分为两个连续步骤: 首先, 低价态催化剂(介体)在电极上失去电子, 电氧化为高价态活性相(过程①); 随后, 高价态介体通过氢化物或氢原子转移, 将 HMF 化学氧化为 FDCA, 自身同步还原回低价态, 实现循环再生(过程②)。此过程中的介体可以是多相(需 OH⁻参与)或均相。该机制对催化剂氧化态的稳定性要求极高: 若催化能力过剩, 易发生深度氧化生成 CO₂; 若催化强度不足, 则会滞留为 DFF 或 CMF 等不完全氧化副产物。因此, 必须通过催化剂掺杂改性、优化反应碱度以及温度与溶剂体系, 以精确平衡介体的再生速率和化学氧化选择性, 最大化目标产物的产率。

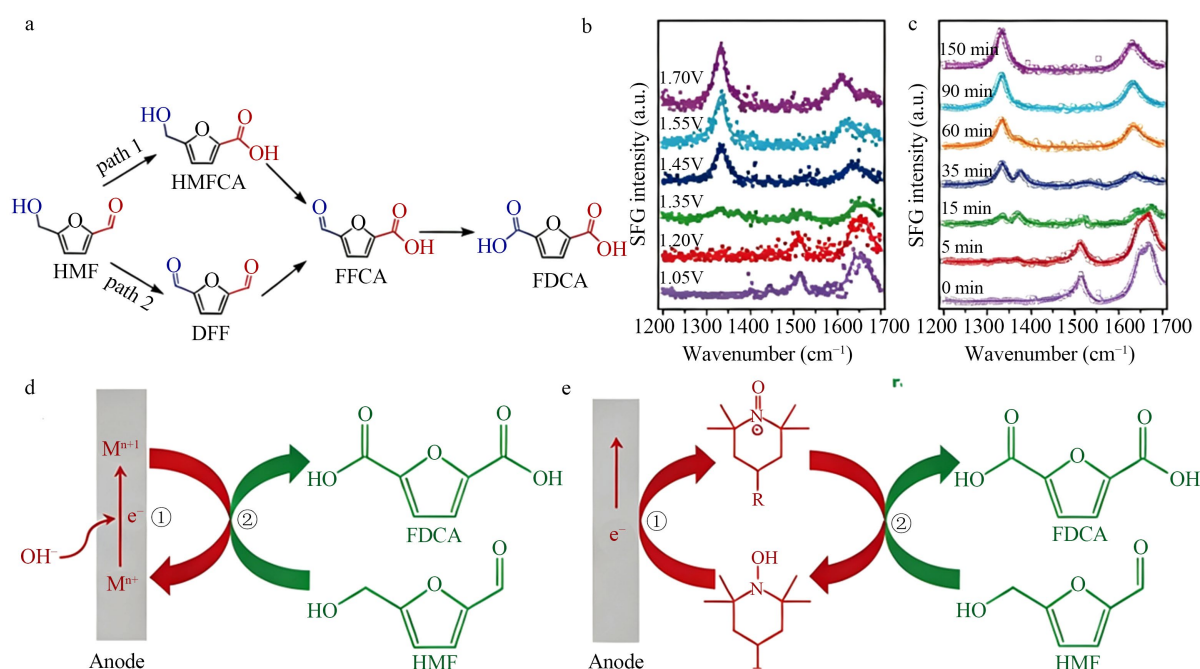


Figure 5. (a) Two possible pathways of electrochemical oxidation of HMF. The SFG spectra with ssp polarizations were recorded at the interface of working electrode/electrolyte. (b) after operating the cell at various voltages for 90 minutes, and (c) by monitoring the reaction over different times at 1.45 V vs. RHE in 1.0 M KOH and 20 mM HMF. The term “ssp” refers to the polarization direction of the light source. [27] Schematic diagrams of the indirect oxidation reaction mechanism in (d) heterogeneous redox medium and (e) homogeneous redox medium [28]

图 5. (a) HMF 电化学氧化的两种可能途径。在工作电极/电解液界面记录具有 ssp 极化的 SFG 光谱: (b) 在不同电压下操作电池 90 min, (c) 在监测不同时间的反应 1.45 V vs. 在 1.0 M KOH 和 20 mM HMF。术语 “ssp” 是指光源的偏振方向。[27] (d) 非均相氧化还原介质和(e) 均相氧化还原介质中间接氧化反应机理示意图[28]

2.4. HMF 氧化催化剂的研究

近年来, HMF 选择性氧化研究备受关注, 研究者围绕热催化、电催化与光催化等技术路径开发新型催化体系, 系统考察了反应条件对选择性和转化效率的调控规律[29]。基于绿色化学理念, HMF 氧化工艺正向低能耗、低/零排放、环境友好型溶剂与助剂及高选择性方向演进。催化剂是决定反应性能的核心, 通过调控活性中心的几何与电子结构可不断优化催化活性与产物选择性。其中, 热催化因效率高、操作简便、体系选择范围广而研究最为深入, 多相催化剂凭借易分离、可循环的优势成为重点方向。研究证实, 多相催化体系中 HMF 定向氧化为 DFF、HMFCa、FFCA 和 FDCA 的反应遵循相似机理, 产物差异主要源于氧化程度[30], 这为深入理解氧化机制和构建高效可持续催化体系提供了理论支撑。该领域的持

续进展将推动绿色化学与可持续化工技术发展,为 HMF 高值化利用提供环境友好、经济可行的工业化方案。

2.4.1. 贵金属催化剂

贵金属催化剂,如 Au、Pd、Pt、Ru 和 Ag,因其对分子 O₂ 出色的活化活性而在 HMF 的选择性氧化中获得了广泛关注并得到了广泛研究。例如,研究表明钌基催化剂在有机溶剂中比其他催化剂表现出更高的活性,能有效将 HMF 转化为 DFF [31]。此外,对 Ru 催化剂上 HMF 氧化为 DFF 的机理进行了全面研究。Sarmah 等提出了类似的反应过程,他们使用负载 Ru 纳米颗粒的 Ru/h-β 催化剂成功地将 HMF 氧化为 DFF [32]。HMF 在贵金属催化剂上氧化为 FDCA 的反应途径受活性金属类型和反应介质碱度的影响。同位素标记技术的应用提供了证据,表明水或氧气在不同催化体系的 HMF 氧化过程中所起的作用相似。Davis 等使用 Au/TiO₂ 和 Pt/C 催化剂在 ¹⁶O₂ 压力下进行了 HMF 氧化反应,在 H₂¹⁸O 中检测到 HMFCa 和 FDCA 产物中的 ¹⁸O。然而,当分析在 H₂¹⁶O 中 ¹⁸O₂ 压力下 HMF 的氧化产物时,未观察到 ¹⁸O 原子掺入 HMFCa 和 FDCA 中。这些结果表明,在碱性环境中,醛的水相氧化通过可逆的水合反应发生,生成二醇[33]。

2.4.2. 价格低廉的金属催化剂

然而,从经济角度来看,在大规模工业过程中使用这些贵金属催化剂进行 HMF 的氧化,由于这些贵金属的难以获取和高昂价格,必然会增加生产成本。近年来,非贵金属催化剂凭借原料储量丰富、成本低廉的优势,成为该领域的研究热点,涵盖过渡金属氧化物、氮化物、磷化物及多金属复合材料等体系。Wang 等构建的强耦合 Ni₃N /碳杂化电催化剂在碱性电解质中展现出优异的 HMF 氧化活性[34],结合原位和频共振光谱证实反应优先沿 HMFCa 路径进行,为非贵金属体系的反应路径调控提供了关键实验依据。此外,钴基、铜基氧化物及锰掺杂复合氧化物可通过调控活性位点的电子结构与表面酸碱性质,实现 HMF 向不同氧化产物的选择性转化。目前非贵金属催化剂的本征活性仍有提升空间,通过形貌调控、异质结构建及杂原子掺杂等策略可进一步优化其催化性能。

催化剂的氧化还原特性在其对 HMF 氧化的催化活性中起着关键作用。此外,催化剂的酸碱性质也会影响 O-H 键的解离。因此,选择更高效、选择性和可持续的催化剂并进行设计,有助于为符合绿色化学原则的经济可行工艺铺平道路。尽管如此,进一步提高催化剂的活性和稳定性将凸显绿色可持续的非金属催化体系在 HMF 和其他生物质衍生化合物氧化中日益重要的作用。

3. 光电催化(PEC)用于 HMF 选择性氧化

3.1. PEC 协同催化基础原理

光电催化体系由光阳极、阴极、外偏压电源组成。半导体光阳极吸收光能生成电子-空穴对,外加偏压驱动电子沿外电路迁移至阴极[35],大幅降低载流子复合概率;空穴富集于光阳极表面活化 HMF 分子,阴极同步发生还原副反应(产氢),实现光能、电能双重利用。

相比单一催化技术,PEC 具备显著综合优势:无需高温高压,全程温和液相反应;依托电场精准调控氧化电位,可实现单一官能团定向氧化,大幅抑制副反应;阴阳极分区反应,产物自动分离,有效提升产物纯度;可充分利用太阳能辅助驱动反应,降低化石电力能耗。同时该技术存在固有短板:光阳极材料普遍存在光腐蚀问题,长期运行活性衰减明显;大面积电极制备工艺复杂、成本较高;光电耦合放大工艺不成熟,限制工业化应用[36]。

3.2. PEC 光阳极催化材料分类与调控策略

适配 5-羟甲基糠醛(HMF)选择性氧化的 PEC 光阳极材料体系品类繁多,不同材料在光电响应、结构

稳定性及催化适配性上存在明显差异,是决定 PEC 体系反应效率与产物调控能力的核心因素。当前研究中,适配 HMF 氧化反应的主流光阳极材料可划分为四大类别,各类材料的催化优势与应用局限差异显著,适配场景各有侧重。

金属氧化物基光阳极是 HMF 氧化 PEC 领域工业化与科研应用中最成熟的材料体系,典型代表为 BiVO_4 、 TiO_2 、 NiO [37]。该类材料最突出的优势是化学稳定性与电化学耐受性优异,能够耐受长期电解液浸泡和持续光电循环,不易出现结构坍塌、组分溶出等问题,可适配严苛的光电催化工况。但纯金属氧化物存在固有短板,光谱响应范围狭窄,大多仅能吸收紫外光,太阳能利用率极低,同时光生电子-空穴对复合速率快、界面电荷传输阻力大,严重制约整体光电催化活性。为改善这一问题,现有研究普遍采用碳量子点掺杂、贵金属与过渡金属纳米颗粒修饰、离子掺杂等改性手段,有效调控材料能带结构、拓宽可见光吸收区间,同时构筑高效界面电荷传输通道,大幅提升载流子分离与迁移效率,显著优化 HMF 选择性氧化的催化性能。

金属硫化物以 CdS 、 MoS_2 为核心代表,是高活性 PEC 光阳极的优选材料。其窄带隙特性可高效捕获可见光与部分近红外光,光电响应能力远超常规金属氧化物,且表面富含不饱和活性位点,能快速吸附并活化 HMF 分子,加速界面氧化动力学,可在低电位下高效转化 HMF,精准适配 FFCA、HMFCA 等中间产物的定向制备[38]。短板在于光腐蚀问题突出,光照与电场耦合作用下易出现晶格破损、硫元素流失,造成活性快速衰减、循环稳定性差。目前主要通过碳层包覆、异质结复合、助催化剂负载改性,稳定晶格结构、隔绝电解液腐蚀,平衡催化活性与稳定性。

碳基复合材料涵盖石墨相氮化碳、碳纳米管、石墨烯及多孔碳等,是 PEC 催化体系中不可或缺的功能载体与改性助剂[39]。该类材料具备高导电性、大比表面积、结构可调控性与优异的化学稳定性,既可独立作为弱活性光阳极参与光电反应,更多用于负载各类金属、金属化合物活性组分。其不仅能有效分散活性颗粒、避免团聚堆积,还可搭建高速电荷传输网络,抑制光生载流子复合,同时凭借多孔结构优化电解液传质,强化 HMF 与催化剂界面接触,减少副反应,有效提升目标产物选择性。

MOF 基衍生光阳极是近几年新兴的高性能 PEC 催化材料。依托 MOF 前驱体独特的多孔骨架、可调控孔径及均匀分布的活性位点,经高温热解与氧化改性后,可制备出兼具多级孔结构与高活性位点密度的衍生光阳极[40]。通过精准调控前驱体配比和热解工艺,可定向调控材料形貌、孔径及表面活性位点类型,精准匹配 HMF 吸附与定向氧化需求,在产物选择性调控方面具备其他材料无法比拟的优势。不过该材料工况适应性偏弱,在高温反应、碱性电解液长期浸泡条件下易出现结构塌陷、孔道堵塞,稳定性欠佳,现阶段仍停留于实验室基础研究阶段,尚未实现规模化工艺应用。

为突破各类光阳极材料的单一性能短板、充分释放 PEC 体系的 HMF 氧化催化潜力,当前学界摒弃单一改性手段,普遍采用多策略耦合改性方案协同优化材料综合性能。主流改性技术包含异质结构筑、氧空位/缺陷工程、金属/非金属元素掺杂、碳材料复合及助催化剂负载五大类,各类改性机制优势互补、协同增效。其中,异质结构筑通过复合能带匹配的半导体材料构建界面内建电场,从根本上加快载流子分离与迁移,降低复合损耗[41];氧空位与缺陷工程可精准调控表面电子结构,构筑丰富不饱和活性位点,降低 HMF 氧化反应能垒;元素掺杂可有效调控带隙、拓宽光谱响应范围,提升太阳能利用效率;碳材料复合与助催化剂负载则显著优化界面导电性与反应动力学,抑制光腐蚀与材料结构失活。多手段协同可全方位优化光阳极的光电响应、结构稳定性与催化选择性,实现 HMF 选择性氧化的高效、精准可控转化。

3.3. PEC 技术目前面临的挑战

当前 PEC 体系应用于 HMF 选择性氧化仍存在诸多专属技术瓶颈,制约其产业化落地:一,光阳极稳定性不足,半导体材料易发生光腐蚀、晶格缺陷累积[42],导致载流子复合加剧,催化活性持续衰减;

二，规模化制备难度大，高性能光阳极多依赖精细制备工艺，大面积电极均匀性难以保证，制备成本偏高；三，反应器放大体系缺失，实验室小试工艺无法直接复刻至中试、工业化装置，光电耦合反应器的结构设计、流体调控体系尚未成熟；四，电解液适配性差，高活性碱性电解液会腐蚀电极基底与装置配件，缩短设备使用寿命；五，机理表征受限，适配光电耦合体系的原位表征设备稀缺，界面瞬态反应、电子传递机制难以直接观测，机理研究滞后于工艺开发。

4. HMF 选择性氧化面临的挑战

HMF 的选择性氧化是生物质高值化转化的核心反应，但反应过程中副产物生成严重，导致目标产物选择性下降，制约了效率与经济性。选择性不佳的根源在于多反应路径共存且催化活性位点作用机制不清，使目标转化与副反应相互竞争[43]。HMF 分子含羟甲基、醛基及呋喃环等多个活性位点[41]，除不同官能团的氧化竞争外，还可发生乙酰化、转羰基化、羟醛缩合、还原胺化、Wittig 烯基化等反应，易诱发 HMF 与中间体、产物之间的偶联聚合，生成结构复杂的缩合副产物。同时，呋喃环在特定条件下易发生开环断裂与重排，如在 MOF 衍生 NiCu 双金属催化水相加氢体系中，HMF 可重排为 3-羟甲基环戊酮。多路径交织使反应网络高度复杂，极大增加了副产物生成风险。以 HMF 氧化制备 FDCA 为例，实际反应体系常伴随 2,5-呋喃二甲酸甲酯、2-羟基苯甲酸、3-羟基丙酸等副产物[44]，主要源于缩合、开环断裂等非预期反应路径，最终导致反应选择性与产物纯度降低。

4.1. 催化剂失活

在 HMF 的选择性氧化反应中，在催化剂的催化作用下，HMF 和氧化剂的竞争可能生成一系列中间体[45]。这些中间体随后可能发生进一步的反应，包括氧化、缩合和断裂过程，导致各种副产物的形成。此外，催化剂可能具有多个活性位点，其中一些更倾向于氧化 HMF，而另一些则促进缩合和断裂等副反应[46]。这种不确定性增加了副产物的可能性，并降低了目标产物的纯度。因此，我们需要复杂的分离和纯化过程来获得更高纯度的目标产物。更重要的是，副产物的生成不仅会降低目标产物的收率，还可能对催化剂具有毒性或腐蚀性，导致催化剂失活，从而降低反应的可持续性和稳定性。催化剂失活意味着催化剂在使用过程中由于各种原因活性降低或完全丧失，这可能影响反应的效率和选择性。这进一步增加了生产成本，并限制了规模化应用和工业生产。

4.2. 反应机理不明确

精确控制生物质衍生平台化学品的选择性氧化仍然是一项具有挑战性的任务。加深我们对这一氧化过程所涉及机理的理解已变得尤为必要。在 HMF 的选择性氧化中，通常涉及多种潜在的反应途径，导致反应机理的多样性，从而使确定明确的反应机理更加复杂和不确定。例如，Du [47]团队从原子和分子水平对 HMF 氧化生产 FDCA 的反应机理进行了理论研究。他们确定了两种氧化反应途径。一种途径涉及可见光照射并使用 O_2 作为绿色氧化剂来氧化羟甲基位置上的 H。在此过程中， O_2 首先攻击 CH_2 上的活性 H 形成 $HOHC\cdot$ ，然后 O_2 诱导在 $HOHC\cdot$ 的 C 位发生加成反应形成 $O_2\cdot$ ，然后消除 $HOO\cdot$ 形成 DFF。在失去醛基上的 H 后，DFF 形成 DFF 自由基， O_2 在 DFF 自由基的 C 位诱导加成反应后，最终形成过氧自由基。然后过氧自由基引发夺氢反应并进一步生成过氧乙酸，随后重排产生两个 FFCA 分子。最后，另一个 FFCA 的醛基通过相同的方式被氧化为羧基形成 FDCA。另一种途径涉及可见光照射，其中 O_2 氧化 HMF 醛基上的 H。最初， O_2 从 HMF 的醛基上夺取 H，形成 HMF 自由基。然后 O_2 加成到 HMF 的 C 原子上形成过氧自由基。过氧自由基引发 HMF 的夺氢反应，进一步形成过氧乙酸，然后重排产生两个 HMFCFA 分子。其次，HMFCFA 的羟甲基经历一系列反应包括脱氢、氧化和重排生成 FFCA。最后，FFCA

的醛基被氧化为羧基形成 FDCA，类似于上述醛氧化为酸的过程。

对 HMF 选择性氧化机理的深入研究使我们能够更好地理解在不同反应条件下导致不同产物的途径和反应机理。然而，反应途径的多样性也增加了优化反应条件的挑战，因为不同的反应条件可能导致不同的反应途径和产物，使确定最佳反应条件更加复杂。因此，理解和把握反应途径的多样性是进一步优化 HMF 选择性氧化的关键。

5. 结论与展望

在全球能源危机与环境污染加剧的驱动下，高效可持续的能量转换与环境治理技术成为研究重点。5-羟甲基糠醛(HMF)的选择性光催化、电催化及光电催化(PEC)氧化转化因此受到广泛关注。本文系统综述了 HMF 氧化反应机理、PEC 技术优势及核心挑战，总结了反应路径与作用机制、催化剂设计策略及关键瓶颈等方面的进展。金属纳米颗粒、碳基材料及半导体等多类催化体系的设计显著提升了反应活性与选择性，并有效降低了能耗与环境影响。催化剂表面的碱性位点可促进氧化反应速率及呋喃环 C-O、C-C 键的加氢活化，形貌与尺寸同样对催化性能起关键调控作用。除贵金属催化剂外，铁、镍、钴、铜等非贵金属多相体系被广泛探索，且因其储量丰富、成本低廉而持续受到关注。反应工艺优化与催化机制的深入解析，也为该领域发展提供了理论与技术支撑。

尽管已取得显著进展，HMF 选择性氧化仍面临若干关键问题。其一，开发无需中间体分离纯化的一步法定向转化工艺仍是核心目标。其二，活性中心的作用机制尚未完全明晰，需联合实验表征与理论计算，系统阐明活性位起源、最优配比及其对活性与选择性的调控规律。其三，新型催化策略与原位表征技术的融合发展，将为在分子层面揭示反应转化机制提供有力支撑。针对上述问题开展深入研究，将深化对 HMF 氧化过程的认知与调控，通过高效催化体系的理性设计，最终实现生物质平台化合物向精细化化学品与燃料的定向合成。

参考文献

- [1] Lu, Y., Liu, T., Dong, C.L., Huang, Y.C., *et al.* (2021) Tuning the Selective Adsorption Site of Biomass on Co₃O₄ by Ir Single Atoms for Electrosynthesis. *Advanced Materials*, **33**, Article 2007056. <https://doi.org/10.1002/adma.202007056>
- [2] Kumar Sarangi, P., Subudhi, S., Bhatia, L., Saha, K., Mudgil, D., Prasad Shadangi, K., *et al.* (2023) Utilization of Agricultural Waste Biomass and Recycling toward Circular Bioeconomy. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 8526-8539. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20669-1>
- [3] Poulsen, T.G., Astrup, T. and Ragossnig, A.M. (2012) Biomass Waste—The Way Ahead. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, **30**, 999-1000. <https://doi.org/10.1177/0734242x12461577>
- [4] Takkellapati, S., Li, T. and Gonzalez, M.A. (2018) An Overview of Biorefinery-Derived Platform Chemicals from a Cellulose and Hemicellulose Biorefinery. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **20**, 1615-1630. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1568-5>
- [5] Navarro, R.M., Sánchez-Sánchez, M.C., Alvarez-Galvan, M.C., Valle, F.D. and Fierro, J.L.G. (2009) Hydrogen Production from Renewable Sources: Biomass and Photocatalytic Opportunities. *Energy & Environmental Science*, **2**, 35-54. <https://doi.org/10.1039/b808138g>
- [6] Deng, W., Feng, Y., Fu, J., Guo, H., Guo, Y., Han, B., *et al.* (2023) Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass into Chemicals and Fuels. *Green Energy & Environment*, **8**, 10-114. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.07.003>
- [7] Biswas, S. and Sharma, D.K. (2021) A Review on the Co-Processing of Biomass with Other Fuels Sources. *International Journal of Green Energy*, **18**, 793-811. <https://doi.org/10.1080/15435075.2021.1880914>
- [8] Luo, X., Li, Y., Gupta, N.K., Sels, B., Ralph, J. and Shuai, L. (2020) Protection Strategies Enable Selective Conversion of Biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 11704-11716. <https://doi.org/10.1002/anie.201914703>
- [9] Goldemberg, J. and Teixeira Coelho, S. (2004) Renewable Energy—Traditional Biomass vs. Modern Biomass. *Energy Policy*, **32**, 711-714. [https://doi.org/10.1016/s0301-4215\(02\)00340-3](https://doi.org/10.1016/s0301-4215(02)00340-3)
- [10] Liu, L., Liu, Z., Ruan, M., Guo, Z. and Wang, C. (2024) Piezoelectric Polarization Assisted Surface Defect Engineering to Improve BiVO₄ Photoelectrochemical Water Splitting. *Catalysis Letters*, **154**, 4157-4168.

- <https://doi.org/10.1007/s10562-024-04630-0>
- [11] Hu, X., Fang, Z., Sun, F., Zhu, C., Jia, M., Miao, X., *et al.* (2024) Deciphering Oxygen-Independent Augmented Photodynamic Oncotherapy by Facilitating the Separation of Electron-Hole Pairs. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202401036. <https://doi.org/10.1002/anie.202401036>
 - [12] Miao, Y. and Shao, M. (2022) Photoelectrocatalysis for High-Value-Added Chemicals Production. *Chinese Journal of Catalysis*, **43**, 595-610. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(21\)63923-2](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(21)63923-2)
 - [13] Brillas, E. and Garcia-Segura, S. (2023) Recent Progress of Applied TiO₂ Photoelectrocatalysis for the Degradation of Organic Pollutants in Wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article 109635. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109635>
 - [14] Li, P., Zhang, T., Mushtaq, M.A., Wu, S., *et al.* (2021) Research Progress in Organic Synthesis by Means of Photoelectrocatalysis. *The Chemical Record*, **21**, 841-857. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000186>
 - [15] Chen, C., Zhang, J., Xiong, X.S., Lin, J.H., *et al.* (2022) A Novel Z-Type Multidimensional FeSe₂/CuSe Heterojunction Photo-Catalyst with High Photocatalytic and Photoelectrochemical Performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 28879-28893. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.219>
 - [16] Jia, X.Q., Ma, J.P., Wang, M., Du, Z.T., Lu, F., Wang, F. and Xu, J. (2014) Promoted Role of Cu(NO₃)₂ on Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran over VOSO₄. *Applied Catalysis A: General*, **482**, 231-236. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.031>
 - [17] Rodikova, Y.A. and Zhizhina, E.G. (2020) Catalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Diformylfuran Using V-Containing Heteropoly Acid Catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **130**, 403-415. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01782-z>
 - [18] Han, X., Li, C., Guo, Y., Liu, X., *et al.* (2016) N-Doped Carbon Supported Pt Catalyst for Base-Free Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Applied Catalysis A: General*, **526**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.011>
 - [19] Xu, S., Zhou, P., Zhang, Z., Yang, C., Zhang, B., Deng, K., *et al.* (2017) Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid Using O₂ and a Photocatalyst of Co-Thiophopyrazine Bonded to g-C₃N₄. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 14775-14782. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08861>
 - [20] Su, T., Liu, Q., Lü, H.Y., Ali Alasmery, F., Zhao, D.Y. and Len, C. (2021) Selective Oxidation of 5 Hydroxymethylfurfural to 5 Hydroxymethyl 2 Furancarboxylic Acid Using Silver Oxide Supported on Calcium Carbonate. *Molecular Catalysis*, **502**, 111374. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111374>
 - [21] Tirsoaga, A., El Fergani, M., Nuns, N., Simon, P., *et al.* (2020) Multifunctional Nanocomposites with Non-precious Metals and Magnetic Core for 5-HMF Oxidation to FDCA. *Applied Catalysis B: Environmental*, **278**, 119309. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119309>
 - [22] Dadashi-Silab, S., Doran, S. and Yagci, Y. (2016) Photoinduced Electron Transfer Reactions for Macromolecular Syntheses. *Chemical Reviews*, **116**, 10212-10275. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00586>
 - [23] Chen, Y., Xie, Y., Sun, X., Wang, Y. and Wang, Y. (2021) Tunable Construction of Crystalline and Shape-Tailored Co₃O₄@TAPB-DMTP-COF Composites for the Enhancement of Tert-Butylhydroquinone Electrocatalysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **331**, Article 129438. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129438>
 - [24] Xu, J.J., Zhu, Z.G., Yuan, Z.L., Sun, T., *et al.* (2019) Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 5-Formyl-2-furancarboxylic Acid over a Fe-Anderson Type Catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **104**, 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.08.006>
 - [25] Buonerba, A., Impemba, S., Dentoni Litta, A., Capacchione, C., *et al.* (2018) Aerobic Oxidation and Oxidative Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural by Gold Nanoparticles Supported on Nanoporous Polymer Host Matrix. *ChemSusChem*, **11**, 3139-3149. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801560>
 - [26] Wang, Y., Wang, Y., Zhang, L., Liu, C.S. and Pang, H. (2019) Metal-Organic Frameworks and Their Derived Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion: Promises and Challenges. *Chemistry—An Asian Journal*, **14**, 2790-2795. <https://doi.org/10.1002/asia.201900791>
 - [27] Zhang, N.N., Zou, Y.Q., Tao, L., Chen, W., Zhou, L., *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 International Edition*, **58**, 15895-15903. <https://doi.org/10.1002/anie.201908722>
 - [28] Yang, Y.C. and Mu, T.C. (2021) Electrochemical Oxidation of Biomass Derived 5-Hydroxymethylfurfural (HMF): Pathway, Mechanism, Catalysts and Coupling Reactions. *Green Chemistry*, **23**, 4228-4254. <https://doi.org/10.1039/d1gc00914a>
 - [29] 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>
- [30] Zhao, D., Rodriguez-Padron, D., Luque, R. and Len, C. (2020) Insights into the Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 5-Hydroxymethyl-2-Furancarboxylic Acid Using Silver Oxide. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 8486-8495. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07170>
- [31] Strataki, N., Antoniadou, M., Dracopoulos, V. and Lianos, P. (2010) Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production from Ethanol-Water Mixtures Using a Pt-CdS-TiO₂ Photocatalyst. *Catalysis Today*, **151**, 53-57. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.036>
- [32] Sarmah, B., Satpati, B. and Srivastava, R. (2018) One-Pot Tandem Conversion of Monosaccharides and Disaccharides to 2,5-Diformylfuran Using a Ru Nanoparticle-Supported H-Beta Catalyst. *Catalysis Science & Technology*, **8**, 2884-2895. <https://doi.org/10.1039/C8CY00489G>
- [33] Davis, S.E., Zope, B.N. and Davis, R.J. (2012) On the Mechanism of Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid over Supported Pt and Au Catalysts. *Green Chemistry*, **14**, 143-147. <https://doi.org/10.1039/C1GC16074E>
- [34] Zhang, N., Zou, Y.Q., Tao, L., Chen, W., *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 International Edition*, **58**, 16042-16050. <https://doi.org/10.1002/ange.201908722>
- [35] An, Y., Lei, T., Jiang, W. and Pang, H. (2024) Research Progress on Photocatalytic, Electrocatalytic and Photoelectrocatalytic Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Green Chemistry*, **26**, 10739-10773. <https://doi.org/10.1039/d4gc03597f>
- [36] Luo, H., Yu, P., Li, G. and Yan, K. (2022) Topological Quantum Materials for Energy Conversion and Storage. *Nature Reviews Physics*, **4**, 611-624. <https://doi.org/10.1038/s42254-022-00477-9>
- [37] Zhu, Y., Zhang, Y., Cheng, L., Ismael, M., Feng, Z. and Wu, Y. (2020) Novel Application of g-C₃N₄/NaNbO₃ Composite for Photocatalytic Selective Oxidation of Biomass-Derived HMF to FFCA under Visible Light Irradiation. *Advanced Powder Technology*, **31**, 1148-1159. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.12.040>
- [38] Jiang, W., Zhang, H., An, Y., Mao, Y., Wang, Z., Liu, Y., *et al.* (2022) Free-Standing Nanoarrays with Energetic Electrons and Active Sites for Efficient Plasmon-Driven Ammonia Synthesis. *Small*, **18**, Article 2201269. <https://doi.org/10.1002/sml.202201269>
- [39] Cai, J.W., Wu, L.M., Lee, W.H., Chuang, C.E. and Lee, T.C. (2025) Optimized Nickel Phosphate Cocatalyst on Ge-Doped Hematite Photoanode for Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **13**, 5483-5492. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c08378>
- [40] Pothu, R., Gundaboyina, R., Boddula, R., Perugopu, V. and Ma, J. (2022) Recent Advances in Biomass-Derived Platform Chemicals to Valeric Acid Synthesis. *New Journal of Chemistry*, **46**, 5907-5921. <https://doi.org/10.1039/d1nj05777d>
- [41] Solanki, B.S., Roh, H.S. and Rode, C.V. (2023) Selective Oxidation of 5-HMF to DFF over Alkali Promoted Mn Nanocomposite. *Applied Catalysis A: General*, **659**, Article 119180. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119180>
- [42] An, Y., Liu, Y., An, P., Dong, J., Xu, B., Dai, Y., *et al.* (2017) Ni(II) Coordination to an Al-Based Metal-Organic Framework Made from 2-Aminoterephthalate for Photocatalytic Overall Water Splitting. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 3036-3040. <https://doi.org/10.1002/anie.201612423>
- [43] Zhou, X. and Liu, H. (2026) Research Progress on Photo-Driven Catalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Materials Chemistry A*, **14**, 5118-5144.
- [44] Maity, D. and Khan, G.G. (2023) Organic/Inorganic Metal Halide Perovskites for Solar-Driven Water Splitting: Properties, Mechanism, and Design. *Materials Today Energy*, **37**, Article 101407. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101407>
- [45] Wang, X., Liu, X., Liu, L., Hao, Y., Zhou, Z., Chen, F., *et al.* (2024) Electro-Assisted Photothermal Synergy for Removal of Volatile Organic Compounds over Au Single Atoms Anchored TiO₂ Nanotubes. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **358**, Article 124338. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124338>
- [46] Marie, O., Portier, X., Korsunskaya, N. and Khomenkova, L. (2020) CO-PROX Reactions on Copper Y₂O₃-ZrO₂ Catalysts Prepared by a Single Step Co-Precipitation Technique. *Applied Catalysis B: Environmental*, **278**, Article 119258. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119258>
- [47] Jia, G., Xue, W., Jia, Z. and Schubert, M. (2023) Giant Photonic Spin Hall Effect Induced by Hyperbolic Shear Polaritons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **25**, 11245-11252. <https://doi.org/10.1039/D3CP00205E>