中国科学: 化学 2024 年 第 54 卷 第 2 期: 147 ~ 159
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

光催化/光电催化5-羟甲基糠醛的研究进展

郭琳[1], 苗锦[2], 谭涛[2], 王振华[2,3,4*]

1. 重庆科技大学化学化工学院, 重庆 401331
2. 重庆科技大学冶金与材料工程学院, 重庆 401331
3. 重庆科技大学垃圾焚烧发电技术研究院, 重庆 401331
4. 纳微复合材料与器件重庆市重点实验室, 重庆 401331
*通讯作者, E-mail: zhenhuaw@mail.ustc.edu.cn

收稿日期: 2023-08-13; 接受日期: 2023-11-01; 网络版发表日期: 2024-01-08
重庆市研究生科研创新项目(编号: CYS23742)、重庆科技学院研究生创新计划(编号: YKJCX2220519, YKJCX2220225)、重庆市博士后特别资助项目(编号: 2021XM3007)、重庆市教委科学技术研究项目(编号: KJQN202301501)、重庆市自然科学基金创新发展联合基金(市教委)(编号: 2022NSCQ-LZX0166)和重庆市高校创新研究群体(编号: CXQT19031)资助项目

摘要 储量丰富的生物质作为一种可再生的有机资源, 可通过化学反应转化为高附加值的化学品或燃料, 有助于降低对化石能源的依赖. 5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, HMF)是一种关键的生物质平台分子, 其含有醛基、羟甲基和呋喃环, 具有优越的化学性能, 可通过氧化、加氢、开环水解、醚化和聚合等化学反应转化为一系列高价值的衍生物, 可应用于医药、材料、化工、生物燃料等领域. 近年来, 光催化作为一种经济有效的绿色化学方法不仅克服了传统热催化的缺点, 还应用于生物质转化. 本文系统地综述了近年来光催化/光电催化HMF的研究进展. 同时, 本文重点关注了光催化氧化过程中活性物种对HMF选择性的影响和用HMF氧化取代动力学迟缓的水氧化以促进光解水产氢. 最后, 还对未来的研究方向进行了展望, 包括探索多步骤反应策略以提高2,5-呋喃二羧酸(FDCA)的产率, 深入研究光催化HMF氧化反应动力学和催化活性位点以全面理解HMF的光催化氧化机制, 以及优化光催化剂实现高效选择性的HMF转化, 为可持续能源、生物质转化和液体生物燃料领域提供新的创新解决方案.

关键词 光催化, 部分氧化, 催化剂, 生物质, 还原

1 引言

目前全球正面临严峻的能源危机, 实现“双碳”目标变得至关重要. 为了实现这一目标, 发展可再生清洁能源已经成为一项重要举措. 生物质作为唯一可再生有机资源, 可以通过催化反应转化为液态燃料、医药化工产品或中间体, 这有利于减少对化石能源的依赖, 并为减少碳排放提供了最佳选择. 生物质转化离不开平台分子, HMF作为美国能源部公布的12种生物质平台分子之一, 因其特殊的结构和丰富重要的转化产物备受关注[1,2]. 如图1所示, HMF的结构中含有羟基、醛基和呋喃环, 其可通过氧化、还原、水化、脱碳、醚化等多种反应转化成2,5-二甲酰呋喃(DFF)、5-羟甲基-2-呋喃羧酸(HMFCA)、5-甲酰基-2-呋喃羧酸

引用格式: Guo L, Miao J, Tan T, Wang Z. Research progress in photocatalytic/photoelectrocatalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 147–159, doi: 10.1360/SSC-2023-0185

© 2024 《中国科学》杂志社

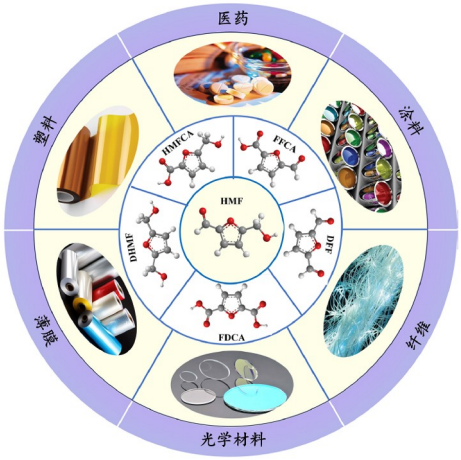


图 1 HMF衍生的各类高附加值化学品(网络版彩图)
Figure 1 Various high-value added chemicals derived from HMF (color online).

(FFCA)、2,5-呋喃二羧酸(FDCA)、2,5-呋喃二甲醇(DHMF)等高附加值的衍生物, 这些衍生物可作为生物塑料、生物燃料添加剂、功能聚合物和大分子前体等, 应用于能源、化工、医药领域[3~5], 因此HMF被称为"沉睡的巨人"[6~8]. 在过去几十年里, 研究人员致力于利用各种多相催化剂以实现HMF的转化, 但传统热催化需要在较高的反应温度或压力下进行, 其能源消耗大、工艺成本高[9~11].

太阳能是地球上最丰富的能源之一, 光催化反应将太阳能转化为化学能, 是一种经济高效、环保可持续的方法. 近年来, 光催化被逐渐应用于HMF的催化转化中, 这不仅避免了使用化石燃料和有毒的氧化剂, 减少了能源消耗和对环境的污染, 还提高了其经济价值和利用效益.

本文系统综述了近年来光催化HMF的研究进展, 重点关注了光催化HMF氧化过程中, 常见的氧化性活性物种对反应产物的选择性和产率的影响; 同时还综述了用HMF氧化取代动力学迟缓的水氧化以促进光解水产氢的研究, 这类研究不仅提高了产氢效率, 还提高了整个过程的经济价值. 此外, 本文还综述了光催化与电催化相结合, 利用光电催化HMF转化可以获得深度氧化产物的研究. 最后, 本文介绍了目前报道较少的光催化、光电催化HMF还原的研究现状, 提出其存在的难点并探讨解决策略. 大量研究表明, HMF的光催化转化具有广阔的前景, 但其离实际应用还存在较大差距.

2 光催化HMF氧化

HMF含有醛基(–CHO)和羟基(–OH)两种较容易被氧化的活性官能团, 可以氧化生成多种具有高附加值的衍生物, 如DFF、HMFCA、FFCA和FDCA[12], 这些衍生物都是化工和制药行业重要的原料. 其中, DFF和FDCA被认为是呋喃基聚酯、医药中间体、抗菌剂和呋喃聚烯碱最有价值的起始试剂[13]. 目前报道的绝大多数光催化HMF都集中在以上两种产物.

然而, 在相同的反应条件下, HMF的–CHO和–OH很容易被进一步氧化(图2), 即HMF的–CHO被氧化为羧基(–COOH), 生成HMFCA; HMFCA的–OH经过氧化变为–CHO, 生成FFCA; DFF分子中的一个–CHO可以被氧化为–COOH, 生成FFCA; FFCA进一步氧化, 将另一个–CHO氧化为–COOH, 生成FDCA. 这种过度氧化的问题导致产物的选择性较差、HMF转化率较低, 难以有效利用光激发的电子和空穴[14].

当光照射到光催化剂表面时, 光子能量被吸收, 激发催化剂中的电子到导带(CB), 同时在价带(VB)留下一个空穴(h^+). 在CB中具有高能量的电子可将氧分子激发形成单线态氧($^1O_2$), 并能将其还原成超氧自由基($\cdot O_2^-$), 在VB上的h^+与水分子发生反应, 生成羟基自由基(·OH). 在光催化HMF的选择性氧化过程中, 反应主要通过具有氧化性的$\cdot O_2^-$、h^+、·OH、$^1O_2$等活性物种的作用进行. 因此, 活性物种在HMF选择性氧化过程中具有重要的作用, 它极大地影响产物的产率和选择性. 根据活性物种的不同作用方式, HMF的氧化反应可以分为单一活性物种作用和协同作用. 因此, 了解活性物种对HMF氧化反应的影响机制将有助于提高HMF氧化反应的选择性, 实现更高的转化率.

2.1 单一活性物种作用

2.1.1 超氧自由基

HMF的结构含有一个–CHO和一个–OH, 其–OH极易被氧化成–CHO, 生成DFF. 研究表明, $\cdot O_2^-$作为活

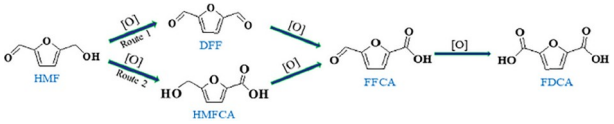


图 2 HMF的氧化产物(网络版彩图)
Figure 2 Oxidation products of HMF (color online).

性物种对HMF氧化为DFF具有良好的选择性.

Krivtsov等[15]利用石墨氮化碳(g-C_3N_4)选择性地将HMF氧化为DFF并发现不同氮化碳前体对g-C_3N_4的结构和性能有很大的影响, 其中, 三聚氰胺作为前体是最有效的, 在太阳光照射下对DFF的选择性达到50%. 同时, Wu等[16]也通过简单煅烧三聚氰胺合成了g-C_3N_4, 并通过在反应体系中加入不同的清除剂, 观察催化性能的变化. 图3为活性物种捕获实验, 当以乙二胺四乙酸(EDTA, h^+的清除剂)和异丙醇(IPA, ·OH的清除剂)作为清除剂时, 光催化性能变化不明显, 而加入苯醌(BQ, $\cdot O_2^-$)大大降低了HMF的转化率. 由此说明, $\cdot O_2^-$是HMF光催化氧化为DFF的主要活性物种. 在波长>400 nm的光照射下, DFF选择性最高可达85.6%.

单一的g-C_3N_4可以有效地吸收可见光, 但催化活性不强、效率不高[17], García-López等[18]探索了一种纳米海绵g-C_3N_4以增加光催化活性. 此外, 构筑异质结提高载流子的转移效率以增强光催化活性也是有效方法. Zhu等[19]构筑了MoS_2/$CdIn_2S_4$ (MC)异质结, Zhang等[20]也设计了一个界面接触的Ti_3C_2 MXene/$CdIn_2S_4$肖特基结, 用于光催化HMF氧化为DFF, 在他们的研究中发现活性物种均为$\cdot O_2^-$. 同样, Cheng等[21]采用Bi_2WO_6/mpg-C_3N_4光催化HMF氧化时, 也证实了$\cdot O_2^-$是主要活性物种, DFF选择性达到84.3%. 通过进一步研究发现光催化剂为Z形异质结(图4), mpg-C_3N_4上光激发的电子将O_2氧化为$\cdot O_2^-$, 由于Bi_2WO_6的CB能级较高, 光激发的电子从Bi_2WO_6的CB跃迁到mpg-C_3N_4的VB并与空穴复合[22]. 这种Z形异质结的形成可以有效地转移电子和空穴, 并提高光生电子对的分离效率.

除了研究光催化HMF过程中的活性物种外, 研究人员也结合HMF的结构对其光催化氧化机理进行了探究. Khan等[23]制备了SGH-TiO_2 (溶胶-凝胶和水热辅助法制备的TiO_2), 在配体-金属电荷转移(LMCT)介导下光催化HMF转化为DFF的选择性达到87%. 通过活性物种捕获实验, 确认活性物种是$\cdot O_2^-$, 其推测机理如图5所示: HMF先吸附在SGH-TiO_2表面(步骤1, 图5); 当可见光照射后, 吸附在SGH-TiO_2表面的HMF形成了一个LMCT复合物, 该复合物向SGH-TiO_2的CB注入电子, 并将HMF转化为相应的自由基阳离子(步骤2, 图5); 溶解的氧气从SGH-TiO_2的CB中获得一个电子, 并转化为$\cdot O_2^-$, 然后自由基阳离子与$\cdot O_2^-$反应, 生成·OOH和烯基(步骤3, 图5); 最后·OOH从烯基中抽取

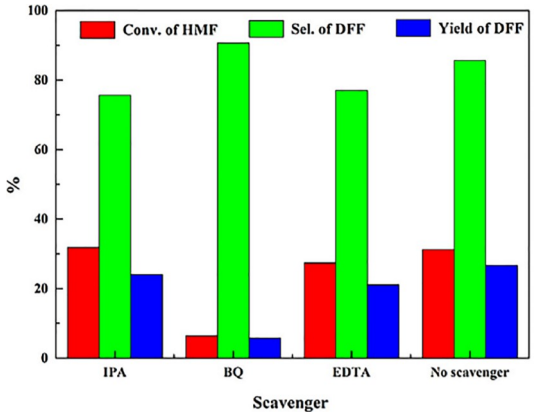


图 3　清除剂对反应性能的影响[16](网络版彩图)

Figure 3　The impact of cleaning agents on reaction performance [16] (color online).

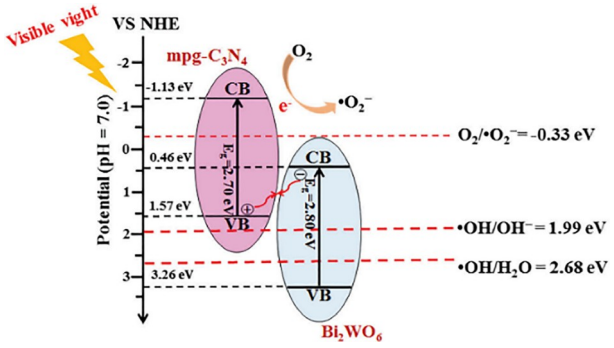


图 4　Bi_2WO_6/mpg-C_3N_4光催化HMF反应机理[21](网络版彩图)

Figure 4　Photocatalytic HMF reaction mechanism of Bi_2WO_6/mpg-C_3N_4 [21] (color online)

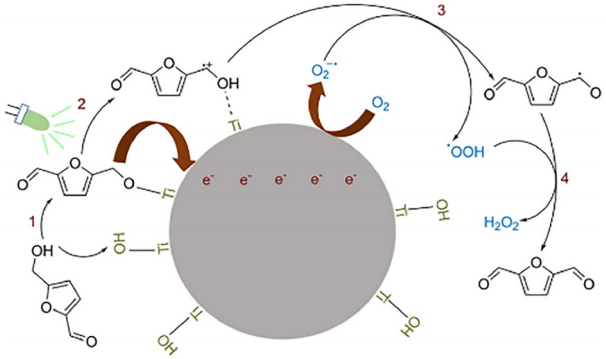


图 5　HMF在SGH-TiO_2上光氧化生成DFF的反应途径[23](网络版彩图)

Figure 5　Reaction pathway of HMF photocatalytic oxidation to produce DFF on SGH-TiO_2 [23] (color online).

一个氢原子, 形成DFF和副产物H_2O_2 (步骤4, 图5). 进一步研究发现, 将鼓泡空气引入光催化体系后, DFF的选择性可提高至96%, 这表明增加的氧气可能通过中和副产物H_2O_2所产生的·OH以防止副反应的发生; 同时, 鼓泡空气还有助于DFF从催化剂表面脱附, 进一步提高了DFF的选择性. 这些发现说明鼓泡空气在光催化氧化反应中对于提高反应选择性具有重要意义.

金属催化剂因其高活性和高选择性等优点而被广泛应用. 然而, 单金属催化剂存在活性位单一, 在高温下易团聚以及容易受到毒物竞争吸附等缺点. 为了克服这些问题, 构筑负载型双金属催化剂已成为一种常见的策略, 特别是在HMF氧化反应中[24], 可利用双金属之间的协同作用来提高反应效率, 这不仅在热催化HMF中适用, 在光催化HMF中也同样可行.

Ma等[25]利用这点, 构筑了$Au_{0.5}Ru_{2.5}$/rGO催化剂, 在·O_2^-的作用下HMF的选择性高达91%. 由于电荷分布的非均质性可以增强反应物分子与催化剂之间的相互作用, 从而降低反应的活化能, 提高催化活性[26,27]. 因此, 在吸附反应物分子后, 光敏电子可能从双金属纳米颗粒转移到O_2上形成·O_2^-, 随后·O_2^-再氧化HMF形成DFF和水. 近年来, Chen等[28]构筑了基于Pt(II)金属环结构的二维层状超分子组装体(2D HSAs), 这种材料不仅具有多孔结构, 还可以有效分散各种带有负电荷的纳米催化剂, 并增强电荷分离和传递过程. 因此, 它们可以用作双模催化平台, 分别用于催化氧化和光催化还原反应(图6). 这一策略不仅为其他基于大环的超分子系统的开发提供新的思路, 还为超分子功能材料的发展开辟了新的途径.

目前, 绝大多数研究表明以·O_2^-催化氧化HMF的产物是DFF. 然而, Xia等[29]研究发现, 在不同的气氛下, 会产生不同的活性物种, 这会导致选择性不同及产物不同(图7). 他们将Ru络合物(Ru TBC)锚定在CdS量子点作为光催化剂, 在氩气(Ar)气氛下, 活性物种为·OH, 产物是DFF, 并有少量H_2生成. 其机理(图8)为CdS量子点吸收光能, 产生激发态的电子和空穴, 产生的空穴在CdS量子点和Ru TBC催化剂之间传递用于氧化水分子形成·OH, 适量的·OH与HMF发生反应, 不会导致过度氧化. 但在空气气氛下, 活性物种为·O_2^-, 产物为HMFCA, 其机理为Ru TBC吸收光能, 产生激发态的电子和空穴, CdS量子点上的激发态电子和O_2发生反应, 生成·O_2^-, ·O_2^-与底物HMF反应, 导致部分

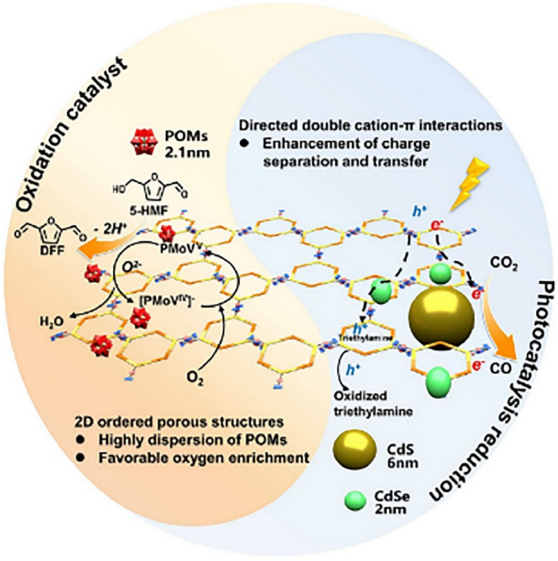


图 6 基于二维HSAs双模催化平台的机理. 左图: POM@2D HSAs的氧化催化. 右图: QDs@2D HSAs的光催化还原[28](网络版彩图)

Figure 6 The proposed mechanism of 2D HSAs based dual-mode catalytic platform. Left: POM@2D HSAs based oxidative catalysis. Right: QDs@2D HSAs based photocatalysis reduction [28] (color online).

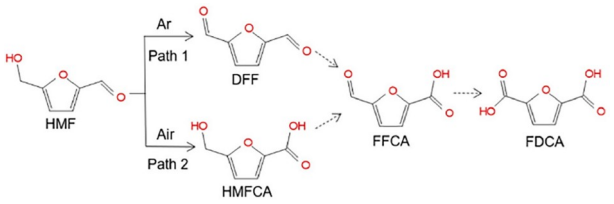


图 7 HMF在不同气氛下选择性光催化氧化产物[29](网络版彩图)

Figure 7 Selective photocatalytic oxidation products of HMF under different atmospheres [29] (color online).

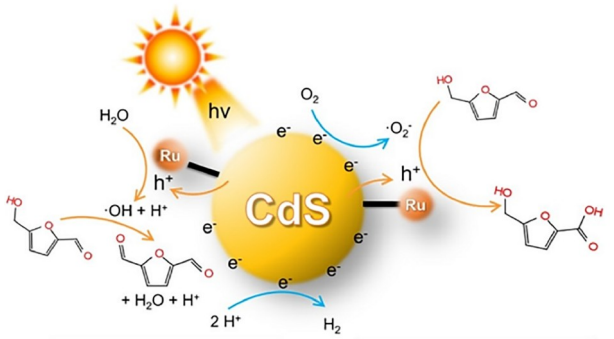


图 8 Ru-CdS选择性光催化氧化HMF制备DFF和HMFCA的机理示意图[29](网络版彩图)

Figure 8 Schematic representation of the mechanism for the selective photocatalytic oxidation of HMF to produce DFF and HMFCA using Ru-CdS [29] (color online)

选择性氧化为HMFCA. 此外, 改变选择性还可通过调控催化剂组成成分, Pham等[30]通过改变Zn^{2+}的浓度, 构筑$Zn_xCd_{1-x}S$氧化HMF, 得到HMFCA、DFF和FDCA等多种氧化物.

综上所述, $\cdot O_2^-$在HMF光催化氧化为DFF的过程中起主导作用, 但不同催化剂和不同反应条件如气氛对产物的选择性和产率有影响, 这为设计高效、高选择性的催化剂和反应条件提供了指导.

2.1.2　空穴

$\cdot O_2^-$通过溶解的氧气从光催化剂的CB获得一个电子而形成, 但电子在助催化剂作用下, 可以将水或质子(H^+)还原为氢气. 半导体光催化水分解涉及两个半反应: 一个是在CB上将水/H^+还原产生H_2, 另一个是在VB上将水氧化产生O_2. 且O_2的经济价值较低, 同时产H_2和O_2可能对反应并不有利, 因此, 有效利用VB上的光生空穴从而得到更具经济附加值的化学产品是一种颇具前景的方法[31~33].

Zhang等[34]采用高温煅烧法制备了Nb_2O_5光催化剂, HMF可在Nb_2O_5上被氧化成DFF. Nb_2O_5的带隙大于3.2 eV, 但在黑暗中HMF的醇羟基吸附在Nb_2O_5上, 由于醇类物质的形成使Nb_2O_5的带隙降低到可见光范围(<3.2 eV). 经实验证明, h^+是主要的活性物种(图9a), 推测其反应机理(图9b)可能是HMF吸附在Nb_2O_5后, 将一个电子转移到CB, 使吸附在Nb_2O_5上的醇羟基在可见光照射下被激活, Nb^{5+}被还原为Nb^{4+}, 同时在醇羟基上留下h^+, 形成的烯基自由基可转化为羰基化合物DFF, 最后, 目标产物被解吸, 还原的Nb^{4+}位点被分子氧再氧化.

同样, 在无贵金属催化剂情况下, Dhingra等[35]构筑了不同比例的$Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/MnO_2$, 通过水裂解反应与HMF氧化偶联从水中分离H_2. 当1%的MnO_2添加到$Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$复合材料中时, 复合催化剂的DFF产率比原始样品高出9倍, H_2生成速率高出4倍. 这是由于$Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$具有适合将水的H^+还原生成H_2的负CB边缘, 而MnO_2具有适合从$Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$的VB中高效提取空穴的正CB边缘(图10), 从而降低了电子空穴复合的可能性. 因此, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/MnO_2$光催化剂在产氢的同时促进了HMF到DFF的高效氧化.

Battula等[36]利用多孔氮化碳(SGCN)将HMF光催化为DFF的同时产氢. 在h^+的作用下, DFF的选择性为99%以上. 该反应对DFF的高选择性有两个主要原因(图11): (1) SGCN具有适当的VB位置, 只能将–OH氧化为–CHO, 而不能将–CHO氧化为–COOH; (2) 反应在水介质中进行(由于坎尼扎罗机理, –CHO基团在碱性介质中不稳定), 铂(Pt)作为辅助催化剂在还原半反应中将质子还原为H_2, 形成Pt–H键, 并通过CB电子将质子还原为H_2. 越来越多的研究表明利用h^+的作用, 在氧化HMF的同时产生H_2[37~43]. 这不仅能实现高价值的精细化学品的转化还能实现清洁能源的生产.

2.2　活性物种协同作用

在光催化过程中通常会出现多种活性物种, 除了单一活性物种作用外, 在某些情况下多种活性物种会

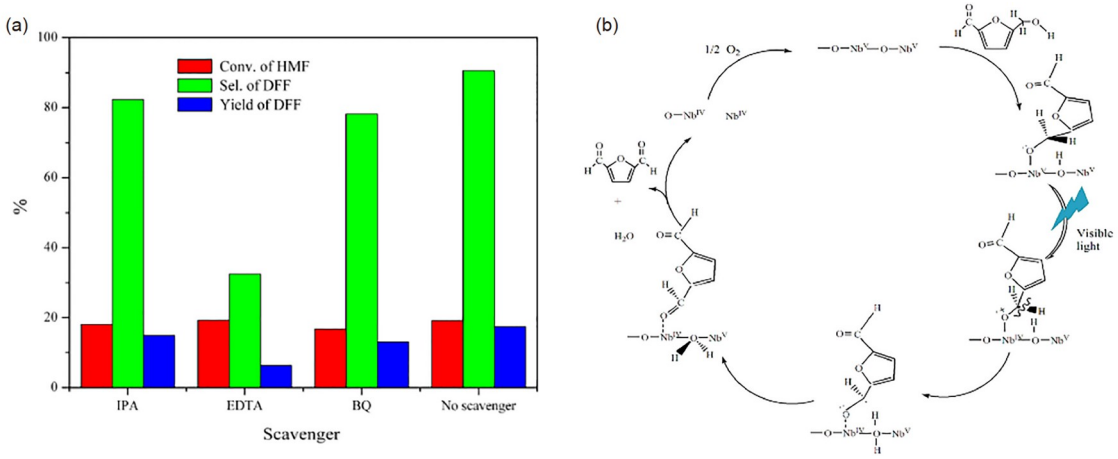


图 9　Nb_2O_5光催化氧化HMF反应[34]. (a) 自由物种清除实验; (b) 反应机理(网络版彩图)

Figure 9　Photocatalytic oxidation of HMF using Nb_2O_5 [34]. (a) Free species clearance experiment. (b) Reaction mechanism (color online).

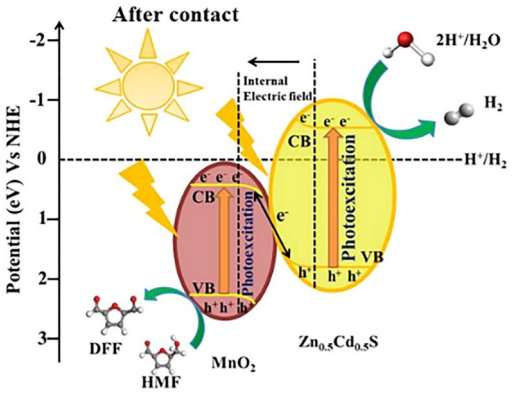


图 10 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/MnO_2$的异质结示意图[35](网络版彩图)
Figure 10 Schematic representation of the heterostructure of $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/MnO_2$ [35] (color online).

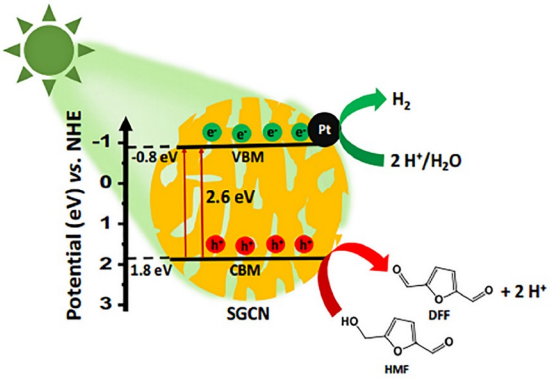


图 11 可见光下SGCN氧化HMF产H_2机理[36](网络版彩图)
Figure 11 Mechanism of visible-light-induced H_2 production from HMF using SGCN [36] (color online).

有协同作用, 共同促进反应发生, 这有助于提高HMF的转化率和产物的选择性与产率.

利用h^+吸附氧化HMF形成中间活性物种, 再通过$\cdot O_2^-$进一步氧化生成DFF可以获得极高的产率和选择性, 许多研究证明了此方法的有效性. Kumar等[44]合成了玫瑰花状的Bi_2WO_6纳米材料, 发现其光催化HMF氧化为DFF的选择性高达99.5%. 进一步研究发现其高选择性来源于光催化过程中产生的h^+和$\cdot O_2^-$的协同作用. 如图12所示, 由于Bi_2WO_6的VB高于HMF/DFF的氧化还原电位[45], 这使得光生h^+具有氧化吸附HMF的能力, 同时能够将吸附的HMF氧化成自由基中间体[46,47]. 不仅如此, Bi_2WO_6的VB能将HMF氧化为DFF, 因此它不会过度氧化. 此外, Bi_2WO_6的导带CB低于$O_2/\cdot O_2^-$的

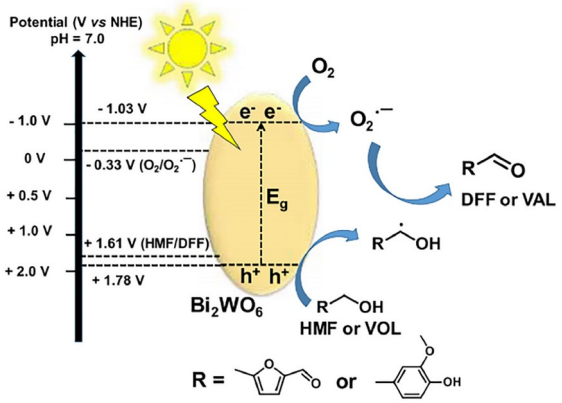


图 12 可见光照射下HMF在Bi_2WO_6上选择性氧化的可行机制途径[44](网络版彩图)
Figure 12 Feasible mechanistic pathways for the selective oxidation of HMF on Bi_2WO_6 under visible light irradiation [44] (color online).

氧化还原电势[48], 这意味着在光生电子存在的情况下, O_2很容易被激活形成$\cdot O_2^-$, 从而进一步氧化成DFF. Yuan等[49]、Chu等[50]的研究也证明了h^+和$\cdot O_2^-$的协同作用能以高达90%以上的选择性氧化HMF为DFF.

在光催化氧化反应中, 除了常见的h^+、$\cdot OH$和$\cdot O_2^-$外, 单线态氧($^1O_2$)也是活性物种之一. Ayed等[51]、Zhang等[52]分别使用共价三嗪结构(CTF)和卤化铅钙钛矿($MAPbBr_3$, MA=甲基铵)作为光催化剂, 对HMF进行光催化氧化反应, DFF选择性高达100%. 活性物种捕获实验(图13)表明, $\cdot O_2^-$、$^1O_2$和h^+三种活性物种协同参与了HMF光催化氧化生成DFF的过程. 研究人员认为(图14), 在可见光照射下, CTF内发生电荷分离, 光生电子将O_2还原形成$\cdot O_2^-$, 随后与HMF中的一个质子结合而形成相应的阴离子醇盐和高活性的$\cdot$OOH. 同时, 形成的烷氧基阴离子(**1a**)可以通过电子转移与光生空穴反应, 并形成相应的烷氧基自由基(**1b**), 将该自由基与$\cdot$OOH物质重新结合产生最终产物DFF并释放H_2O_2. 此外, $^1O_2$也驱动了另一种HMF氧化为DFF的途径, 单线态氧通过自旋态交叉(ISC)光生, 插入到HMF的C–H键中, 形成化合物5-(羟基过氧(羟基)甲基)呋喃-2-甲醛(**3**). 该中间体可以进行独立的光解[53], 形成中间体(**4**), 并进一步分解为最终产物DFF (**2**)和副产物H_2O_2. 同样, Yu等[54]也利用这三种活性物种, 制备了Au/TiO_2光催化氧化HMF.

卤化铅钙钛矿($MAPbBr_3$, MA=甲基铵)用作光催化剂时, 其光催化过程与CTF的机理类似(图15). 在

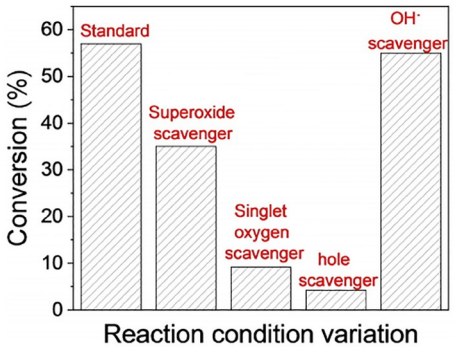


图 13　活性物种清除实验[51](网络版彩图)

Figure 13　Free radical scavenging experiment [51] (color online).

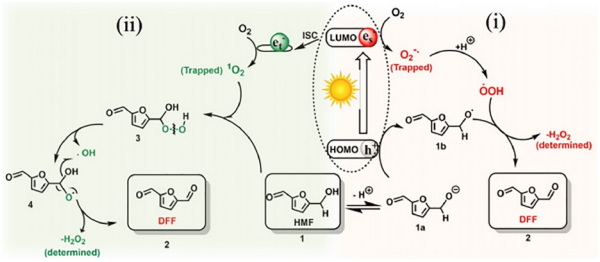


图 14　通过$^1O_2$或$\cdot O_2^-$两种不同的途径将HMF光催化部分氧化为DFF的反应机理[51](网络版彩图)

Figure 14　The reaction mechanism of partial photo-oxidation of HMF to DFF through two different pathways involving $^1O_2$ or $\cdot O_2^-$ [51] (color online).

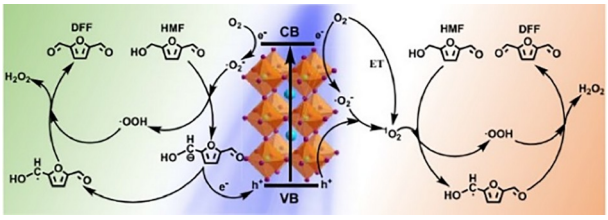


图 15　$MAPbBr_3$光催化剂和O_2选择性氧化HMF的机理研究[52](网络版彩图)

Figure 15　The mechanism investigation of $MAPbBr_3$ photocatalyst and O_2 for the selective oxidation of HMF [52] (color online).

h^+、$\cdot O_2^-$和$^1O_2$等多种活性物种的协同作用下，实现了HMF 100%的转化.

HMF含有一个–CHO和一个–OH，–CHO容易被氧化成–COOH，–OH也可被氧化为–CHO或–COOH，例如，Gonzalez-Casamachin等[55]以水为溶剂，利用ZnO/PPy光催化氧化HMF，得到了不同的氧化产物HMFCA、DFF、FFCA和FDCA，HMF的选择性不高. 为了提高DFF的选择性，绝大多数关于光催化HMF氧化的研究都致力于抑制过度氧化. 但FDCA也是生物质资源中12大增值化学品之一，具有很大的商业潜力. Zhu等[56]利用Au/ZnO催化剂，在可见光下将HMF深度氧化成FDCA，选择性达到90%. 之所以能实现深入氧化，是由于在可见光照射下，局域表面等离子共振效应(LSPR)使Au纳米颗粒产生热电子，热电子克服肖特基势垒并进入ZnO的CB，同时在Au纳米颗粒上留下相同数量的h^+. 其中，ZnO支撑体上的氧空位可以捕获e^-和O_2，促进$\cdot O_2^-$的生成，进而提高电子-空穴对的分离效率. 最后，在碱性条件下，通过$\cdot O_2^-$和h^+的协同作用，HMF在光催化下被氧化为FDCA (图16).

除了光催化过程中产生的活性物种外，氢溴酸(HBr)不仅是一种价格低廉、易于处理的强酸催化剂，而且是一种良好的均相光催化剂，可以在可见光下有效地实现醇类氧化生成相应的醛类[57]. Hu等[58]和Yang等[59]利用HBr将HMF高活性、高选择性地氧化为DFF. Hu等通过活性物种试验和EPR谱图的结果发现，HBr在O_2中光解产生的溴(Br)原子和$\cdot O_2^-$是HMF氧化成DFF的活性物种. 图17所示的反应机理中，Br原子与$\cdot O_2^-$协同作用，促进HMF的选择性氧化. 首先，方程式(1)表示HBr在氧气中的光解会产生活性的Br原子和衍生的$\cdot O_2^-$ [60,61]；方程式(2)表示Br原子自由基可能会从HMF中抽取一个氢原子形成苯甲基自由基(化合物**1**)，同时再生HBr；然后，化合物1与$\cdot O_2^-$ (主要途径[25])或O_2 (次要途径[52])反应，形成$\cdot O_2^-$或过氧自由基(化合物**2**)，后者可以与HBr的H^+结合或与HBr/HMF反应形成过氧物种(化合物**3**)；随后，化合物**3**进一步反应以再生Br原子或化合物**1**. 最终，化合物**4**通过分子内脱水反

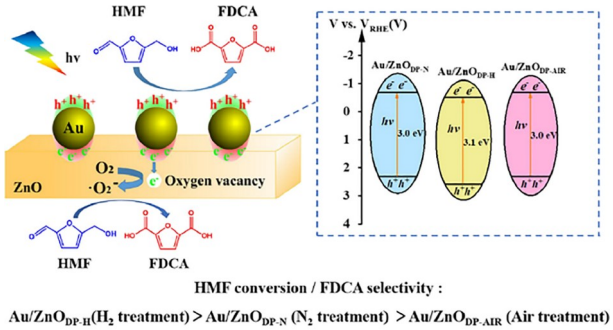


图 16　可见光下Au/ZnO光催化氧化HMF制FDCA的示意图[56](网络版彩图)

Figure 16　A schematic illustration of visible light-driven Au/ZnO photocatalytic oxidation of HMF to produce FDCA [56] (color online).

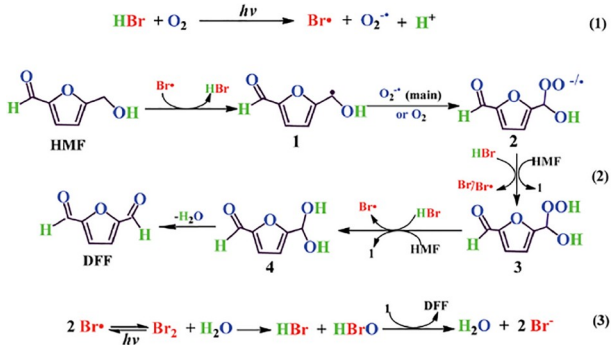


图 17 可见光下HBr光催化HMF氧化成DFF的机理图. (1) 自由基的生成; (2) HMF选择性氧化成DFF; (3) N_2气氛下可能的反应途径[58](网络版彩图)

Figure 17 The mechanism diagram of visible light-driven HBr photocatalytic oxidation of HMF to DFF. (1) Generation of free radicals; (2) selective oxidation of HMF to DFF; (3) possible reaction pathways under N_2 atmosphere [58] (color online).

应被转化为目标产物DFF. 方程式(3)则是在N_2下的HBr光催化HMF氧化, 通过引入水参与反应提供有效的氧源, 形成次溴酸(HBrO), 两个溴原子结合生成溴分子, 后者容易与水反应产生HBrO和HBr, 然后, 作为强氧化剂的HBrO可以直接夺取化合物**1**的羟基氢原子产生HBr和DFF.

以上研究结果表明, 在光催化反应中, 不同的活性物种之间的协同作用对于控制反应路径和产物选择性起着重要的作用, 这为实现高选择性的反应转化提供了指导.

3 光电催化HMF氧化

光电催化, 即多相光催化与电催化的结合. 光电化学在未来可持续能源方面发挥着关键作用. 在产氢的光电电化学电池(PECs)中, 阴极中的水还原(析氢)伴随着阳极水氧化(产氧). 然而, 水氧化不是一个对动力学有利的反应, 其产物O_2的价值很小. 此外, H_2和O_2同时产生可能导致形成爆炸性的H_2/O_2混合物. 利用HMF作为替代阳极反应氧化不仅能产生更有价值的化学品, 还能排除爆炸性气体混合物. 同时光催化HMF更倾向于得到初级氧化产物DFF, 而光电催化可以获得深度氧化产物.

Özcan等[62]通过PEC制备纳米管结构的TiO_2 (Ti/TiO_2NT), HMF转化率最高为59%, DFF选择性为40%. 通过进一步的研究发现, 加大Pt的负载量后, DFF中的一个–CHO被氧化为–COOH生成FFCA, 这可能是由于Pt阻止了h^+和e^-的复合导致的. 反应机理可能为h^+或•OH与HMF的相互作用产生DFF, 随后DFF被氧化为FFCA, 由于过氧化作用, HMF、DFF或FFCA也可能生成其他中间产物, 如断环产物(图18). 这证实了光电催化HMF的可行性, 但HMF的转化率、产物的选择性和产率不佳.

Cha等[63]同样利用光电化学电池(PEC), 在常温常压下, 以2,2,6,6-四甲基-1-哌啶(TEMPO)为氧化介导, 在1.04 V *vs*. RHE[64]的外加电压条件下, 实现了HMF向FDCA的转化, 产率达到了99%. 在这个PEC体系中(图19), 使用n型纳米多孔材料钒酸铋($BiVO_4$)作为光阳极材料以吸收光子并产生电子-空穴对, $BiVO_4$的VB位置足够高, 使得电子-空穴对的电子能够转移到Pt阴极, 用于将H^+还原为H_2气体. 同时, 光生成的h^+能够氧化TEMPO为$TEMPO^+$. TEMPO被用作氧化介导剂, 通过在外部加电压, 有效地将HMF氧化为FDCA. 相较于以金电极作为氧化阳极的电催化体系, 利用$BiVO_4$光电极构建的PEC体系所需的电位降低了约700 mV. 这一结果表明, 通过降低TEMPO的氧化电位, 整个反应的所需电位也相应降低, 这进一步提高了HMF的高效转化效率. 这种方法可以有效降低反应所需的电能, 同时实现太阳能与生物质能的高效利用. 在此基础上, Chadderdon等[65]将CoPi修饰的$BiVO_4$ ($BiVO_4$/CoPi)材料用作光阳极, 同样也成功地将HMF氧化为FDCA, 并在降低TEMPO氧化所需的电位方面取得了显著进展, 降低了约0.5 V, 从而使HMF在更低电位下氧化, 无疑推动了 了HMF氧化所需的电位方面的研究进展.

Pahari等[66]制备了由含有磷酸基团的配体(FLP-P)和铋铁氧体(BFO)组成为FLP-P-BFO的催化剂, 用于PEC水裂解反应. 该反应利用FLP-P-BFO光电电极, 通过FLP-P-BFO形成的type-II型异质结有助于电子和空穴的传输(图20). 在阳极部分, 可见光激发后在BFO表面产生电子-空穴对, 电子从BFO迁移到FLP-P, 然后通过外部电路传输到阴极. 与此同时, h^+留在BFO中, 导致有效的电子-空穴分离. 随后, 水分子在BFO表面被空穴氧化, 形成了氧化还原反应中间体(ROS)、质子和电子, 而选择性的ROS用于将HMF氧化为FDCA. 在阴极部分, 电子被阳极收集, 并受到可见光的激发, 从而消耗质子并生成H_2. 整个反应过程实现了高效的电子-空穴分离和利用, 从而实现了HMF到FDCA的高效

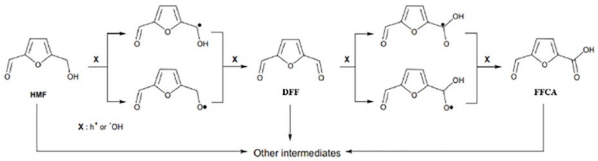


图 18　HMF氧化为DFF和FFCA的机理[62]
Figure 18　The mechanism of HMF oxidation to DFF and FFCA [62].

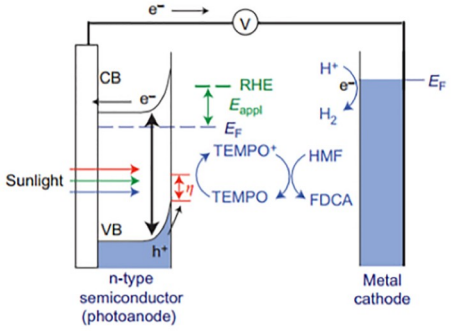


图 19　光电化学Tempo介导的HMF氧化[63](网络版彩图)
Figure 19　Photoelectrochemical TEMPO-mediated HMF oxidation [63] (color online).

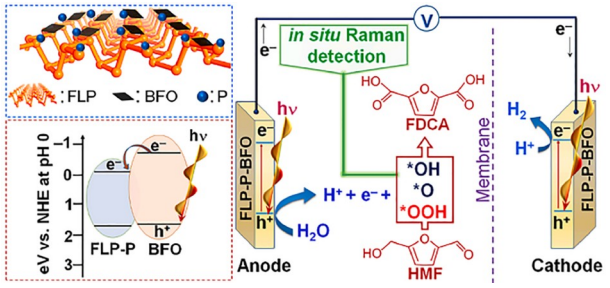


图 20　PEC催化生物质HMF为FDCA[66](网络版彩图)
Figure 20　The PEC-catalytic biomass upgrading reaction from HMF to FDCA [66] (color online).

转化的同时产生H_2. 这一策略不仅可用于HMF转化为高附加值产品，还可用于将阴极的析氢反应与其他阳极烃氧化反应结合，从而为未来的能源需求提供可持续发展方向.

4　光电催化及光催化HMF还原

与光(电)催化氧化HMF相比，关于HMF的还原报道较少. Roylance等[67]构建了具有n型结构半导体阳极材料$BiVO_4$和阴极材料Ag_{gd} (通过电偶置换法制备的高表面积银电极)的PEC. HMF转化为DHMF的选择性和法拉第效率(FE)均接近100%. 上述光电化学电池中利用$BiVO_4$在光照下产生电子-空穴对，其中h^+在$BiVO_4$表面氧化水生成O_2，而光激发的电子在$BiVO_4$的CB中转移到银阴极以将HMF还原为DHMF. 为了促进水的氧化反应，$BiVO_4$电极表面被覆盖有氧进化催化剂(OECs)，由于$BiVO_4$的CB中的光激发电子已经具有负电位，所以减少了将HMF还原为DHMF所需的额外电位；$BiVO_4$的VB边缘处于足够高的位置，光激发的空穴在施加任何外部偏压之前就具有足够的过电位来进行水的氧化反应. 相比电化学电池，在光电池中，不需要为阳极反应(HMF还原)和阴极反应(水的氧化)提供外部偏压的过电位.

上述光电催化中的DHMF，其不仅可以用于药物合成，还可用于人造纤维、聚合物和树脂等应用. 目前，人们在研究中致力于开发具有选择性催化性能的催化剂以实现光催化HMF为DHMF. 2016年, Guo等[68]以石墨氮化碳上的铂催化剂(Pt/g-C_3N_4)光催化HMF为DHMF，产率仅为6.5%；Hao等[69]研究了Au/SiC在2-丙醇中利用可见光高选择性氢化HMF为DHMF. 金纳米颗粒的LSPR效应激发后，在光驱动下2-丙醇氧化生成丙酮，并在界面上产生活性氢，为反应提供活性物种，由于LSPR效应激活的Au的存在，C=O末端基团更容易在界面上优先吸附，与氢反应生成醇. 得益于Au的LSPR效应与Au/SiC界面的电荷分离性质协同作用，使得DHMF选择性高达93%. 对此，Hu等[70]也利用LSPR效应，在Au/$CuCo_2O_4$纳米管上进行不饱和醛的选择性氢化，DHMF的选择性接近100%，产率高达93%. 这是由于Au和$CuCo_2O_4$的协同效应，Au纳米颗粒通过局域表面LSPR效应产生e^-和h^+，电子从Au纳米颗粒迁移到$CuCo_2O_4$的CB，导致Au纳米颗粒表面产生正电荷点，Au和$CuCo_2O_4$之间的界面产生负电荷点. 与此同时，由于Au和$CuCo_2O_4$的功函数不同，在Au/$CuCo_2O_4$界面形成肖特基势垒，只允许电子从Au转移到$CuCo_2O_4$，从而实现了更好的电荷分离. 此外，Au/$CuCo_2O_4$界面处的空间位阻效应有利于不饱和醛分子末端C=O键的吸附和活化，有助于选择性加氢将C=O基团转化为不饱和醇.

2019年, Qiao等[71]报道了在惰性气氛下，以乙醇为氢供体，采用光催化氧化/氢化级联策略，将HMF还原为DHMF，转化率和选择性均达到99%. 由于在光照条

件下产生的h^+和活性氧物种可能会引起副反应导致选择性降低, 而通过在暗反应中存储质子和电子, 可以减少光诱导的h^+和活性氧物种的存在, 从而提高反应的选择性. 因此, 他们在非晶态TiO_2 (A-TiO_2)表面上储存H^+和e^-, 当系统切换到"黑暗"条件时, HMF的–CHO通过与表面羟基的氢键相互作用, 储存的H^+和e^-进行质子耦合电子转移(PCET), 实现HMF的高选择性氢化(图21). 此外, Cui等[72]也在HMF还原的领域取得了显著的突破, 他们制备了双金属PtNi修饰的TiO_2光催化剂(PtNi/TiO_2), 不仅HMF转化效率达到100%, 而且DHMF的选择性高达99.7%. 这些策略都为制备高效的HMF选择性加氢光催化剂提供了新思路.

5 总结与展望

利用光催化技术将HMF高效地转化为高附加值的化学产品具有极大的应用前景. 尽管目前已经取得了一定的研究成果, 但其反应产物以DFF为主, 选择性氧化还原研究方面仍处于初级阶段. 因此, 探索新的光催化反应体系, 优化反应条件以及加深对光催化反应机理的探究将成为未来研究的重点关注领域.

综合文献研究结果, 本文得出以下结论.

(1) 对于光催化HMF氧化反应来说, 活性物种的不同会导致产物选择性不同. 目前, 光催化HMF氧化的主要产物为DFF, 其中活性物种主要是$\cdot O_2^-$; 当h^+作为活性物种时, 得到DFF的同时还能产氢; $^1O_2$驱动了另一种HMF氧化为DFF的途径; 当$\cdot O_2^-$和h^+协同作用时, 通过先将HMF氧化为中间体, 再进一步氧化得到DFF的方式可获得高选择性和高产率; 在活性物种$\cdot O_2^-$、h^+、$^1O_2$协同作用时, 可相互促进反应进行, 从而提高

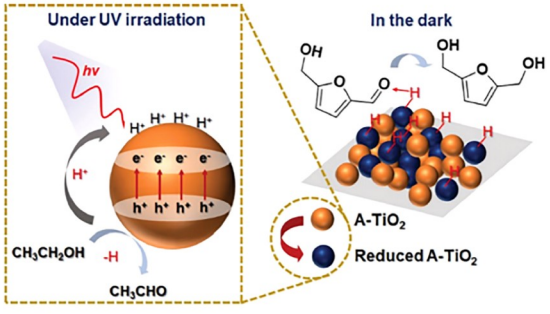


图 21 在A-TiO_2上加氢HMF的假设机理[71](网络版彩图)
Figure 21 The hypothetical mechanism for hydrogenation of HMF on A-TiO_2 [71] (color online).

HMF的转化率和产物的选择性, 可生成DFF或FDCA.

(2) 产物的选择性和产率不仅与活性物种的种类相关, 还与催化剂的能带结构有关. 催化剂的能带结构可以调控光吸收、电子传递和活性物种的生成, 从而影响反应的选择性和产率. 在光激发后, 催化剂的能带结构可以促进电子转移至底物, 形成活性物种, 并进一步参与氧化反应. 在光吸收过程中, 催化剂能带结构的调控可以匹配HMF的吸收波长, 从而提高光催化活性. 同时, 催化剂的能带结构还可以影响活性物种的生成速率和类型, 进而影响反应的选择性. 因此, 通过精确设计和调控催化剂的能带结构, 可以实现对光催化HMF氧化反应中产物选择性和产率的调控, 从而提高反应效率和产品的附加值.

(3) 目前光电化学还原HMF的研究已经取得了一些进展. 研究表明, 利用光电化学电池可以实现高选择性和高转化率的HMF还原到DHMF. 不同的催化体系和界面设计可以调控反应的选择性和效率. 光电化学电池的设计可以通过合理选择催化剂和光敏材料, 以及调节电极表面的界面结构来实现. 光敏材料吸收光能并产生电子-空穴对, 催化剂则利用这些电子-空穴对参与反应. 通过精确选择催化剂的能带结构和界面设计, 可以实现高效的电子转移和选择性的催化反应. 此外, 催化剂的选择和表面修饰也对反应选择性起到重要作用. 不同的催化剂具有不同的表面活性位点和反应特性, 可以选择适合HMF还原反应的催化剂, 从而提高选择性和效率.

尽管在光催化HMF氧化和还原反应方面已经取得了一些突破, 但其效率并未达到传统氧化方法的同级水平, 还未达到产业化生产水平. 综合本文文献和其他文献结果, 本文提出以下展望.

(1) HMF的氧化产物大多为DFF, 其深度氧化产物FDCA可用于生产聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF), 可在包装市场上取代聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)[73]. 然而, 在HMF的光氧化过程中, 对于FDCA的报道较少. 未来的研究方向可以探索将光催化HMF氧化反应与其他反应路径相结合, 以实现更高效的转化过程. 研究人员还可以考虑通过引入中间产物或过渡产物, 将HMF的光催化氧化过程与FDCA的生成相连接. 这种多步骤反应策略有望提高FDCA的产量, 同时克服直接制备FDCA所面临的技术和经济上的挑战. 未来的研究还可以重点关注开发高效的催化剂和反应工程,

以实现对HMF的高效转化.

(2) 目前, 大部分文献仅限于揭示HMF光催化氧化过程中起关键作用的活性物种, 而反应动力学和催化活性位点方面仍需深入研究. 同时, 为了全面理解HMF的光催化氧化机制, 必须进行原位表征和建立恰当的理论模型. 此外, 光催化HMF氧化在生物质转化领域有着巨大的前景. 未来的研究应重点关注机理解析、动力学特性研究、催化剂设计优化以及其在生物质转化领域的应用, 这将推动该领域的进一步发展, 并为可持续能源和绿色化学品生产提供新的创新解决方案.

(3) 目前, 光催化/光电催化HMF反应的研究主要集中在其选择性氧化方面, 而HMF还原方面的研究相对较少. HMF的还原产物有5-甲醇基糠醛(5-MFAL)、5-甲基呋喃醛(5-MFA)和2,5-二甲基呋喃(DMF)等. 其中, DMF由于其高能量密度, 即31.5 MJ/L, 这不仅高于乙醇的能量密度23.0 MJ/L, 还能与汽油的能量密度35.0 MJ/L相媲美, 被视为一种有潜力的燃料[74]. 但目前对DMF的研究仍需要HMF在贵金属催化剂、高温和高压条件下转化, 且选择性较低. 因此, 未来可以通过探索不同的光催化剂材料和反应条件, 设计具有适当的能带结构和表面活性位点的光催化剂来实现HMF还原为DMF, 以获得一种可持续、更清洁地获得DMF液体生物燃料的方法.

参考文献

1 Bao X, Liu M, Wang Z, Dai D, Wang P, Cheng H, Liu Y, Zheng Z, Dai Y, Huang B. *ACS Catal*, 2022, 12: 1919–1929
2 Jurado-Vázquez T, Arévalo A, García JJ. *J Organomet Chem*, 2022, 957: 122162
3 Pichler CM, Al-Shaal MG, Gu D, Joshi H, Ciptonugroho W, Schüth F. *ChemSusChem*, 2018, 11: 2083–2090
4 Rao KTV, Hu Y, Yuan Z, Zhang Y, Xu CC. *Appl Catal A-Gen*, 2021, 609: 117892
5 Mahendran S, Srinivasan VV, Karthikeyan G, Pachamuthu MP. *Mol Catal*, 2021, 510: 111682
6 Tong X, Ma Y, Li Y. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 385: 1–13
7 Lima S, Antunes MM, Pillinger M, Valente AA. *ChemCatChem*, 2011, 3: 1686–1706
8 Huang R, Cai W, Zhang H, Wang Z, Zhang Q, Gao R, Chen G, Deng X, Lei X, Dong J, Liu X, Fu C. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 110177
9 Zhang Z, Deng K. *ACS Catal*, 2015, 5: 6529–6544
10 Bozell JJ, Petersen GR. *Green Chem*, 2010, 12: 539–554
11 Kong X, Zhu Y, Fang Z, Kozinski JA, Butler IS, Xu L, Song H, Wei X. *Green Chem*, 2018, 20: 3657–3682
12 Sun H, Xu R, Jia X, Liu Z, Chen H, Lu T. *Biomass Convers Biorefin*, 2023: 1–18
13 Partenheimer W, Grushin VV. *Adv Synth Catal*, 2001, 343: 102–111
14 Pal P, Saravanamurugan S. *ChemSusChem*, 2019, 12: 145–163
15 Krivtsov I, Ilkaeva M, Salas-Colera E, Amghouz Z, García JR, Díaz E, Ordóñez S, Villar-Rodil S. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 6770–6780
16 Wu Q, He Y, Zhang H, Feng Z, Wu Y, Wu T. *Mol Catal*, 2017, 436: 10–18
17 Zhang H, Feng Z, Zhu Y, Wu Y, Wu T. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2019, 371: 1–9
18 García-López EI, Arcidiacono F, Di Vincenzo A, Palmisano L, Lo Meo P, Marcì G. *Photochem Photobiol Sci*, 2023, 22: 1517–1526
19 Zhu Q, Zhuang Y, Zhao H, Zhan P, Ren C, Su C, Ren W, Zhang J, Cai D, Qin P. *Chin J Chem Eng*, 2023, 54: 180–191
20 Zhang M, Zhang Y, Ye L, Yu Z, Liu R, Qiao Y, Sun L, Cui J, Lu X. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 330: 122635
21 Cheng L, Huang D, Zhang Y, Wu Y. *Appl Organom Chemis*, 2021, 35: e6404
22 Zhang ZJ, Wang WZ, Wang L, Sun SM. *Acs Energy Lett*, 2012, 4: 593–597
23 Khan A, Goepel M, Kubas A, Łomot D, Lisowski W, Lisovytskiy D, Nowicka A, Colmenares JC, Gläser R. *ChemSusChem*, 2021, 14: 1351–1362
24 Chadderdon DJ, Xin L, Qi J, Qiu Y, Krishna P, More KL, Li W. *Green Chem*, 2014, 16: 3778–3786
25 Ma B, Wang Y, Guo X, Tong X, Liu C, Wang Y, Guo X. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 552: 70–76
26 Sarina S, Zhu H, Jaatinen E, Xiao Q, Liu H, Jia J, Chen C, Zhao J. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5793–5801
27 Cho CS, Ren WX, Shim SC. *Bull Korean Chem Soc*, 2005, 26: 1611–1613
28 Chen W, Chen Z, Chi Y, Tian W. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 19746–19758

29 Xia T, Gong W, Chen Y, Duan M, Ma J, Cui X, Dai Y, Gao C, Xiong Y. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202204225
30 Pham VN, Lee S, Lee H, Kim HS. *Inorg Chem*, 2023, 62: 3703–3711
31 Zong X, Yan H, Wu G, Ma G, Wen F, Wang L, Li C. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7176–7177
32 Filiciotto L, Balu AM, Van der Waal JC, Luque R. *Catal Today*, 2018, 302: 2–15
33 Liang W, Zhu R, Li X, Deng J, Fu Y. *Green Chem*, 2021, 23: 6604–6613
34 Zhang H, Wu Q, Guo C, Wu Y, Wu T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 3517–3523
35 Dhingra S, Chhabra T, Krishnan V, Nagaraja CM. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 7138–7148
36 Battula VR, Jaryal A, Kailasam K. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 5643–5649
37 Ye HF, Shi R, Yang X, Fu WF, Chen Y. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 233: 70–79
38 Yan H, Yang J, Ma G, Wu G, Zong X, Lei Z, Shi J, Li C. *J Catal*, 2009, 266: 165–168
39 Sun Y, Sun J, Long JR, Yang P, Chang C. *J Chem Sci*, 2013, 4: 118
40 Yin S, Han J, Zou Y, Zhou T, Xu R. *Nanoscale*, 2016, 8: 14438–14447
41 De S, Dutta S, Saha B. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 7364–7385
42 Shan T, Luo L, Chen T, Deng L, Li M, Yang X, Shen L, Yang MQ. *Green Chem*, 2023, 25: 2745–2756
43 Han G, Jin YH, Burgess RA, Dickenson NE, Cao XM, Sun Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 15584–15587
44 Kumar A, Srivastava R. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4: 9080–9093
45 Wang XX, Meng S, Zhang S, Zheng X, Chen S. *Catal Commun*, 2020, 147: 106152
46 Yurdakal S, Tek BS, Alagöz O, Augugliaro V, Loddo V, Palmisano G, Palmisano L. *ACS Sustain Chem Eng*, 2013, 1: 456–461
47 Lolli A, Maslova V, Bonincontro D, Basile F, Ortelli S, Albonetti S. *Molecules*, 2018, 23: 2792
48 Zhou T, Zhang G, Zhang H, Yang H, Ma P, Li X, Qiu X, Liu G. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 2402–2416
49 Yuan C, Liu Q, Wei M, Zhao S, Yang X, Cao B, Wang S, El-Fatah Abomohra A, Liu X, Hu Y. *Fuel*, 2022, 320: 123994
50 Chu S, Shao J, Qu H, Wang X, Xiao R, Zhang H. *ChemSusChem*, 2023, 16: e202300886
51 Ayed C, Huang W, Kizilsavas G, Landfester K, Zhang KAI. *ChemPhotoChem*, 2020, 4: 571–576
52 Zhang M, Li Z, Xin X, Zhang J, Feng Y, Lv H. *ACS Catal*, 2020, 10: 14793–14800
53 Wan P, Muralidharan S, McAuley I, Babbage CA. *Can J Chem*, 1987, 65: 1775–1783
54 Yu W, Wang Y, Zhang H, Zhang Q, Wang S, Liu Z, Yang G, Peng F. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 13116–13125
55 Gonzalez-Casamachin DA, Rivera De la Rosa J, Lucio-Ortiz CJ, Sandoval-Rangel L, García CD. *Chem Eng J*, 2020, 393: 124699
56 Zhu P, Zhang W, Li Q, Xia H. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 8778–8787
57 Gazi S, Ananthakrishnan R. *RSC Adv*, 2012, 2: 7781–7787
58 Hu W, She J, Fu Z, Yang B, Zhang H, Jiang D. *RSC Adv*, 2021, 11: 23365–23373
59 Yang B, Hu W, Wan F, Zhang C, Fu Z, Su A, Chen M, Liu Y. *Chem Eng J*, 2020, 396: 125345
60 Hirashima S, Hashimoto S, Masaki Y, Itoh A. *Tetrahedron*, 2006, 62: 7887–7891
61 Hirashima S, Itoh A. *Synthesis*, 2006, 2006(11): 1757–1759
62 Özcan L, Yalçın P, Alagöz O, Yurdakal S. *Catal Today*, 2017, 281: 205–213
63 Cha HG, Choi KS. *Nat Chem*, 2015, 7: 328–333
64 Park Y, McDonald KJ, Choi KS. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2321–2337
65 Chadderdon DJ, Wu L-, McGraw ZA, Panthani M, Li W. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 3387–3392
66 Pahari SK, Chen YT. *Chem Eng J*, 2023, 473: 145232
67 Roylance JJ, Kim TW, Choi KS. *ACS Catal*, 2016, 6: 1840–1847
68 Guo Y, Chen J. *RSC Adv*, 2016, 6: 101968–101973
69 Hao CH, Guo XN, Pan YT, Chen S, Jiao ZF, Yang H, Guo XY. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 9361–9364
70 Hu G, Huang ZP, Hu CX, Zhang ZQ, Liu RT, Li XY, Zhang L, Wang Q, Zhang HL. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 8288–8294
71 Qiao S, Zhou Y, Hao H, Liu X, Zhang L, Wang W. *Green Chem*, 2019, 21: 6585–6589
72 Cui E, Li Q, Wang X, Xu N, Zhang F, Hou G, Xie M, Wang Z, Yang X, Zhang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 329: 122560
73 Totaro G, Sisti L, Marchese P, Colonna M, Romano A, Gioia C, Vannini M, Celli A. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202200501
74 Castillo C, Brijaldo MH, Silva LPC, Passos FB. *ChemCatChem*, 2023, 15: 202300480

Research progress in photocatalytic/photoelectrocatalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural

Lin Guo[1], Jin Miao[2], Tao Tan[2], Zhenhua Wang[2,3,4*]

[1] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China*
[2] *School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China*
[3] *Research Institute of Waste Incineration Power Generation Technology, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China*
[4] *Chongqing Key Laboratory of Nano-Micro composites and Devices, Chongqing 401331, China*
**Corresponding author (email: zhenhuaw@mail.ustc.edu.cn)*

Abstract: Abundant biomass, as a renewable organic resource, can be transformed into high-value chemicals or fuels *via* chemical reactions, which contributes to a reduction in dependence on fossil energy. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) is a significant biomass platform molecule composed of an aldehyde group, a hydroxymethyl group, and a furan ring. It exhibits outstanding chemical properties and can be converted into a range of high-value derivatives using oxidation, hydrogenation, ring-opening hydrolysis, etherification, and polymerization reactions. These derivatives have applications in medicine, materials, chemicals and biofuels. Photocatalysis, which is gradually utilized in biomass conversion and surpasses the limitations of traditional thermal catalysis, has emerged as a cost-effective and environmentally friendly method in recent years. This review provides a systematic summary of the recent research progress on photocatalytic/photoelectrocatalytic conversion of HMF, and concerns the way that reactive radicals affect the selectivity of HMF during photocatalytic oxidation and how HMF oxidation promotes photocatalytic water splitting to improve the slow kinetics of water oxidation. Finally, this review highlights future forthcoming research objectives, such as exploring multi-step reaction strategies to increase the yield of FDCA, in-depth investigation of the kinetics and catalytic active sites in the photocatalytic HMF oxidation process to understand the mechanism of photocatalytic oxidation comprehensively, and optimization of photocatalysts to achieve efficient and selective HMF conversion. All of the above show the potential to provide innovative solutions in the fields of sustainable energy, biomass conversion, and liquid biofuels.

Keywords: photocatalysis, partial oxidation, catalyst, biomass, reduction

doi: 10.1360/SSC-2023-0185