

Pt/a-C 纳米材料电催化 2,5-呋喃二甲醇 选择性氧化合成 2,5-呋喃二甲酸

杨 洋¹, 钱 俊², 邓佩锋¹, 徐晨晖¹, 刘佳伦¹,
李亚太¹, 杨真真¹, 付明臣¹, 张根磊¹

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009;
2. 东华工程科技股份有限公司, 合肥 230009)

摘要 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)作为一种关键的生物质基平台化合物,其绿色合成备受关注.本文以稳定性优于5-羟甲基糠醛(HMF)的2,5-呋喃二甲醇(BHMF)为原料,采用Pt/非晶碳(Pt/a-C)纳米材料为催化剂,在温和条件下(1.45 V *vs.* RHE, 常温常压)实现了BHMF高效电催化氧化制备FDCA.结果表明,Pt以纳米线形式通过Pt—C键均匀负载于非晶碳载体,形成强界面相互作用;Pt/a-C的起始电位较商业Pt/C负移220 mV, Tafel斜率为34.63 mV/dec,电荷转移电阻显著降低.在1.45 V(*vs.* RHE)电位下,FDCA产率达92.80%,法拉第效率为91.45%,且循环5次后性能保持稳定.机理研究揭示,反应遵循双路径并行机制: BHMF经2,5-呋喃二甲醛(DF)或5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCA)两条路径,最终通过5-甲酰基-2-呋喃甲酸(FFCA)转化为FDCA, Pt活性中心与载体的协同作用促进了反应动力学.

关键词 2,5-呋喃二甲醇; 2,5-呋喃二甲酸; 电催化氧化; Pt/非晶碳; 生物质高值化

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260070

Electrocatalytic Selective Oxidation of 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan to 2,5-Furandicarboxylic Acid over Pt/a-C Nanomaterials

YANG Yang¹, QIAN Jun², DENG Peifeng¹, XU Chenhui¹, LIU Jialun¹, LI Yatai¹,
YANG Zhenzhen^{1*}, FU Mingchen^{1*}, ZHANG Genlei^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. East China Engineering Science and Technology Co. Ltd., Hefei 230009, China)

Abstract 2,5-Furandicarboxylic acid (FDCA), as a key biomass-derived platform chemical, has attracted considerable attention for its green synthesis. In this study, 2,5-bis(hydroxymethyl)furan (BHMF), which exhibits higher stability than 5-hydroxymethylfurfural (HMF), was used as the feedstock. Pt/amorphous carbon (Pt/a-C) nanomaterials were employed as the catalyst to achieve efficient electrocatalytic oxidation of BHMF to FDCA under mild conditions (1.45 V *vs.* RHE, room temperature and ambient pressure). The results show that Pt nanowires are uniformly loaded onto the amorphous carbon support *via* Pt-C bonds, forming a strong interfacial interaction. Pt/a-C exhibits a 220 mV negative shift in onset potential compared to commercial Pt/C, with a Tafel slope of 34.63 mV/dec and a significantly reduced charge transfer resistance. At an applied potential of 1.45 V (*vs.* RHE), the FDCA yield

收稿日期: 2026-02-04. 网络首发日期: 2026-05-12.

联系人简介: 杨真真, 女, 博士, 副教授, 主要从事生物质转化/电催化方面的研究. E-mail: zzyang@hfut.edu.cn

付明臣, 男, 博士, 教授, 主要从事光电催化/生物质转化方面的研究. E-mail: mcfu@hfut.edu.cn

张根磊, 男, 博士, 副教授, 主要从事催化剂工程/电催化方面的研究. E-mail: genleizhang@hfut.edu.cn

基金项目: 东华工程科技股份有限公司研发项目(批准号: W2023JSKF0971)和安徽省自然科学基金(批准号: JZ2024AKZR0546)资助.

Supported by the Research Fund of East China Engineering Science and Technology Co., Ltd., China(No.W2023JSKF0971) and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China(No.JZ2024AKZR0546).

reached 92.80% with a Faradaic efficiency of 91.45%, and the performance remains stable after five cycles. Mechanistic investigation reveals that the reaction follows a dual-pathway parallel mechanism: BHMF is converted FDCA *via* either 2,5-diformylfuran (DFF) or 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid (HMFCA), both ultimately proceeding through 5-formyl-2-furancarboxylic acid (FFCA) to FDCA. The synergistic effect between the Pt active sites and the support promotes the reaction kinetics. This study provides a new strategy for the green synthesis of biomass-based FDCA.

Keywords 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan; 2,5-Furandicarboxylic acid; Electrocatalytic oxidation; Pt/amorphous carbon; High-value utilization of biomass

面对日益严峻的化石能源枯竭与生态环境问题,开发利用可再生生物质资源以替代传统石化原料,已成为备受关注的焦点^[1-3].在此背景下,生物质基平台化合物的高效转化至关重要.2,5-呋喃二甲酸(FDCA)因其与石油基大宗化学品对苯二甲酸(PTA)具有高度相似的刚性平面芳环结构与双羧基官能团,被认为是最具潜力的生物基PTA替代品^[4-6].FDCA可用于合成一系列高性能聚合物,如聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)、聚酰胺(PAFs)及聚氨酯等,应用前景广阔.

目前,以生物质衍生平台分子5-羟甲基糠醛(HMF)为原料,通过多相催化氧化制备FDCA的“HMF路线”已被广泛研究.该路线常采用负载型贵金属催化剂(如Au, Pt, Pd, Ru;载体为活性炭、碳纳米管、TiO₂等),在碱性介质中可实现HMF的高效转化,表现出较高的催化活性与FDCA收率^[7-10].然而,该路线面临两个困难:(1)HMF熔点低(约31℃),化学性质活泼,需低温储存与运输,显著增加了实际应用成本;(2)在反应所需的强碱性环境中,HMF容易发生羟醛缩合、开环降解等副反应,这不仅降低了反应选择性,也导致电化学过程中的法拉第效率下降^[11,12].

针对上述瓶颈,以HMF的完全加氢产物2,5-呋喃二甲醇(BHMF)为氧化前驱体合成FDCA的“BHMF路线”应运而生.与HMF相比,BHMF为固体,熔点(约75.5℃)较高,且具有优异的化学稳定性,尤其在碱性溶液中不易降解,可从源头上减少副产物的生成.此外,BHMF可通过高选择性、低成本的HMF加氢工艺便捷获得,使得该路线在原料储存、运输及反应选择性方面均展现出更强的竞争力^[13-16].尽管BHMF路线优势明显,但采用传统热催化氧化工艺(通常使用Pt, Pd等贵金属催化剂)仍存在反应条件苛刻(如反应温度高于80℃,需要高压氧气,反应时间长)等问题,制约了其经济性与能效^[17-19].电催化氧化技术作为一种绿色替代方案,可在常温常压下水为氧源,通过外电路供给电能驱动反应,无需额外氧化剂,过程清洁且易于控制^[20,21].对于醇类选择性氧化为羧酸的反应,Pt基催化剂已被证明是有效的电催化剂^[22,23],但其性能仍有待进一步提升.

为此,本文致力于开发高效稳定的电催化剂,以实现BHMF在温和条件下高效转化为FDCA.设计并制备了一种新型的Pt纳米线负载于非晶碳载体的复合材料(Pt/a-C).在BHMF电催化氧化反应中,该催化剂表现出卓越的性能:在优化电位1.45 V(*vs.* RHE)下进行恒电位电解,FDCA产率达92.80%,法拉第效率为91.45%.这一优异性能归因于Pt纳米线的独特结构所提供的丰富活性位点与非晶碳载体良好的导电性及传质特性之间的协同效应.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

5-羟甲基糠醛(HMF,纯度99%)、盐酸(HCl,质量分数38%)、全氟磺酸树脂(Nafion,质量分数5%)、2,5-呋喃二甲醇(BHMF,纯度99%)、2,5-呋喃二甲醛(DFF,纯度99%)、5-甲酰基-2-呋喃甲酸(FFCA,纯度99%)、5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCA)、2,5-呋喃二甲酸(FDCA,纯度99%)和六水合氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O,纯度99%),分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;过硫酸铵[(NH₄)₂S₂O₈,纯度99%]、吡咯(C₄H₅N,纯度99%)、乙二醇(C₂H₆O₂,纯度99%)、氢氧化钾(KOH,纯度98%)、二甲胺[(CH₃)₂NH,纯度98%]、甲酸(CH₂O₂,纯度88%)和乙醇(C₂H₆O,纯度98%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

Agilent 1260型高效液相色谱仪(HPLC), 美国安捷伦科技有限公司; CHI660E型电化学工作站, 上海辰华仪器科技有限公司; D/max-2200型X射线衍射仪(XRD), 日本理学公司; K-Alpha+型X射线光电子能谱仪(XPS)和 Nicolet iS50型电化学原位傅里叶变换红外光谱仪(*in situ* FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司; JEM-1400Flash型透射电子显微镜(TEM)和 JEM-2100F型高分辨率透射电子显微镜(HRTEM), 日本电子株式会社; Optima 8000型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), 美国珀金埃尔默股份有限公司。

1.2 电催化剂的制备

1.2.1 a-C的制备 非晶碳(a-C)载体的合成采用高温热解法。首先, 将0.66 g过硫酸铵与0.2 mL吡咯单体均匀混合, 在60 °C下搅拌并蒸发至完全干燥, 得到固态聚吡咯前驱体。随后, 将该前驱体充分研磨成粉末, 转移至管式炉中, 在氮气气氛保护下, 以5 °C/min的升温速率加热至500 °C, 恒温煅烧4 h。待炉体自然冷却至室温后, 取出煅烧产物, 先后用去离子水和乙醇各洗涤3次, 最后于80 °C下真空干燥12 h, 即得目标非晶碳材料。

1.2.2 Pt/a-C催化剂的制备 采用乙二醇还原法制备非晶碳负载铂纳米催化剂(Pt/a-C)。首先, 将10 mg a-C、3 g KOH、6.8 mL二甲胺及2.33 mL甲酸(88%)依次加入24 mL乙二醇溶剂中, 超声分散形成均匀悬浮液。随后, 向该体系中加入0.68 mL H₂PtCl₆前驱体溶液(浓度为1 mg H₂PtCl₆·6H₂O/mL H₂O)。充分搅拌后, 将混合溶液转移至聚四氟乙烯为内衬的不锈钢水热反应釜中, 密封后置于烘箱, 于170 °C下反应8 h。待反应体系自然冷却至室温后, 将产物依次用无水乙醇和去离子水离心洗涤数次, 以去除残留的反应物及副产物, 最后于60 °C下真空干燥12 h, 即得目标Pt/a-C催化剂。

1.2.3 工作电极的制备 采用滴涂法制备工作电极。首先, 将泡沫镍(NF)裁剪为1.5 cm×1 cm的小片, 依次浸入无水乙醇、2 mol/L HCl溶液和去离子水中, 各超声清洗3 min以去除表面氧化物及有机物, 随后于60 °C下干燥12 h, 完成基底预处理。然后, 精确称取5.0 mg Pt/a-C催化剂, 与470 μL无水乙醇及30 μL Nafion溶液(5%)混合, 在冰水浴中超声处理30 min, 形成均匀稳定的催化剂墨汁。使用微量移液器吸取100 μL该墨汁, 均匀滴涂于预处理后的NF表面(活性面积约为1 cm×1 cm), 于60 °C下干燥30 min, 即制得Pt/a-C工作电极。作为对照, 采用完全相同的步骤, 将催化剂替换为相同质量的商业Pt/C(20%, 质量分数)催化剂, 制备对照电极。

1.3 电化学测试方法

所有电化学测试均在标准三电极体系中, 使用电化学工作站完成。工作电极为自制的催化剂电极, 对电极为铂丝电极, 参比电极为Ag/AgCl电极(饱和KCl溶液), 电解液为1 mol/L KOH溶液。所有测试电位均已通过公式 $E(vs. RHE) = E(vs. Ag/AgCl) + 0.197 V + 0.059 pH$ 转换为相对于可逆氢电极(RHE)的电位。具体测试项目与参数如下: (1) 循环伏安法(CV): 在含10 mmol/L BHMF的电解液中, 于0.4~0.5 V(*vs.* RHE)电位窗口内, 分别以10, 20, 50和100 mV/s的扫描速率进行测试。通过计算电流差与扫描速率的线性关系获得双电层电容(C_{dl}), 并依据公式 $ECSA = C_{dl}/C_s$ 计算电化学活性表面积(比电容 C_s 取文献值0.49 mF/cm²); (2) 线性扫描伏安法(LSV): 在室温下以5 mV/s的扫描速率进行测试, 评估催化剂的稳态极化性能; (3) 塔菲尔(Tafel)分析: 基于线性扫描伏安法数据, 按塔菲尔方程 $\eta = a + b \lg |j|$ 进行拟合, 并通过外推法求得塔菲尔斜率(b)和交换电流密度(j_0); (4) 电化学阻抗谱(EIS): 在开路电位下, 于10⁻²~10⁵ Hz频率范围内测量, 用于分析电极的电荷转移电阻; (5) 计时电流法(CA): 在1.5 V(*vs.* RHE)恒定电位下, 使用含10 mmol/L BHMF的电解液进行测试, 评估催化剂的长时间运行稳定性。所有测试过程中, 电解液均以250 r/min的转速持续搅拌以确保传质均匀。

1.4 产物分析

反应液相产物使用高效液相色谱进行定性与定量分析。色谱条件为: 色谱柱, ChromCore Sugar-10H柱; 检测器, 示差折光检测器(RID); 流动相, 5 mmol/L 硫酸水溶液; 流速0.7 mL/min; 柱温50 °C。

采用外标法测定反应后产物中各组分浓度。取电解液20 μL注入HPLC进行检测, 绘制标准曲线

进行定量分析. BHMF转化率(%）、FDCA产率(%)及法拉第效率(%)按下式计算:

$$\text{BHMF Conversion} = \frac{m_{\text{BHMF consumed}}}{m_{\text{BHMF initial}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{FDCA Yield} = \frac{m_{\text{FDCA actual}}}{m_{\text{FDCA theoretical}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{FDCA Faradaic efficiency} = \frac{n_{\text{FDCA}} \times 8F}{Q} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $m_{\text{BHMF consumed}}$ (g)为反应消耗的BHMF质量; $m_{\text{BHMF initial}}$ (g)为反应初始的BHMF质量; $m_{\text{FDCA actual}}$ (g)为实际生成的FDCA质量; $m_{\text{FDCA theoretical}}$ (g)为理论上完全转化可生成的FDCA质量; n_{FDCA} (mol)为实际生成的FDCA物质的量; F (96485 C/mol)为法拉第常数; Q (C)为反应通过的总电荷量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌与结构表征

如图1(A)所示, Pt/a-C复合物呈现出两种截然不同的形貌: 纳米片与纳米线. 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像进一步揭示了二者的结构差异. 纳米线表面可见清晰的晶格条纹, 其测量的晶面间距约为0.138 nm, 对应于金属Pt的(220)晶面, 证实该纳米线为结晶态Pt[图1(B)和(C)]. 与之形成鲜明对比的是, 纳米片区域即使在20 nm的高分辨尺度下也未观察到任何晶格条纹, 表明其为非晶结构[图1(D)和(E)]. 综合以上结果, 可以确定该催化剂的构型为结晶态Pt纳米线负载于非晶碳(a-C)纳米片之上. 通过扫描透射电子显微镜-能量色散X射线光谱(STEM-EDS)元素面分布分析进一步验证了上述结构[图1(F)], 可见, C元素在整个样品中均匀分布, 而Pt元素的信号特异性地富集于纳米线区域, 在a-C纳米片基底上的信号微弱. 该结果直观地证实了Pt物种在a-C载体上的选择性负载, 构筑了目标Pt/a-C复合结构. 通过ICP-OES测得Pt/a-C与对比催化剂商用Pt/C中Pt的含量分别为19.1%与19.6% (质量分数).

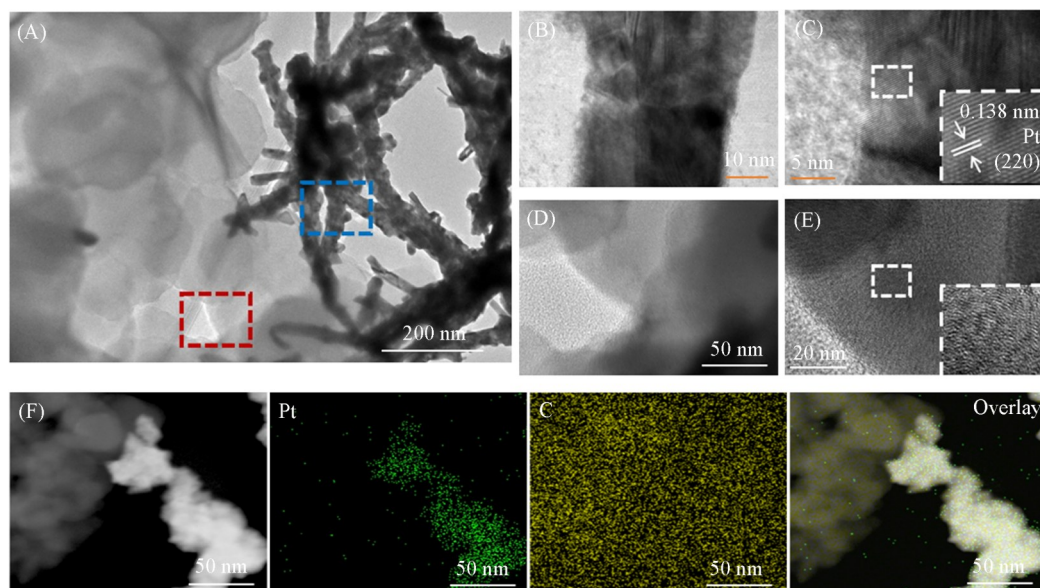


Fig. 1 Low-magnification TEM image of Pt/a-C catalyst(A), HRTEM images of a Pt nanowire(B, C), HRTEM images of an a-C nanosheet region(D, E), STEM-EDS elemental mapping of Pt/a-C catalyst(F)

为深入分析催化剂的体相结构与表面化学组成, 对合成的Pt/a-C样品进行了XRD与XPS表征. 如图2(A)所示, 在Pt/a-C的XRD谱图中, 位于 $2\theta=39.76^\circ$, 46.40° 和 67.6° 处的3个特征衍射峰分别对应于面心立方(fcc)结构金属Pt的(111), (200)和(220)晶面. 同时在 $2\theta \approx 20^\circ$ 附近观察到一个宽而弥散的“馒头峰”, 此为典型非晶态结构的特征, 归属于非晶碳(a-C)载体. XRD结果表明, 所制备催化剂由结晶态Pt与非晶碳复合而成, 与HRTEM观察结果一致.

XPS表面化学态分析结果如图2(B)~(D)所示. 全谱显示样品主要由Pt与C元素组成[图2(B)], 未检测到明显杂质信号, 表明材料纯度较高. 对 Pt_{4f} 轨道高分辨XPS谱图[图2(C)]进行分峰拟合, 得到两对双峰: 位于70.93和74.28 eV处的一对强峰分别归属于零价 Pt^0 的 $4f_{7/2}$ 与 $4f_{5/2}$ 轨道; 位于72.18和75.28 eV处的一对较弱峰则对应于二价Pt物种(Pt^{2+}), 可归因于表面轻微氧化. 定量分析表明 Pt^0 为主要存在形态, 这对其作为电催化剂的性能至关重要. C_{1s} 轨道高分辨XPS谱图[图2(D)]经拟合可分解为3个组分: 位于284.8 eV处的主峰对应C—C/C=C键(sp^2 碳), 反映a-C载体的石墨化微区结构; 位于285.98 eV处的峰可归属为Pt—C键, 表明Pt物种与碳载体之间存在强相互作用; 位于287.53 eV处的较弱峰则来源于表面含氧官能团(C=O).

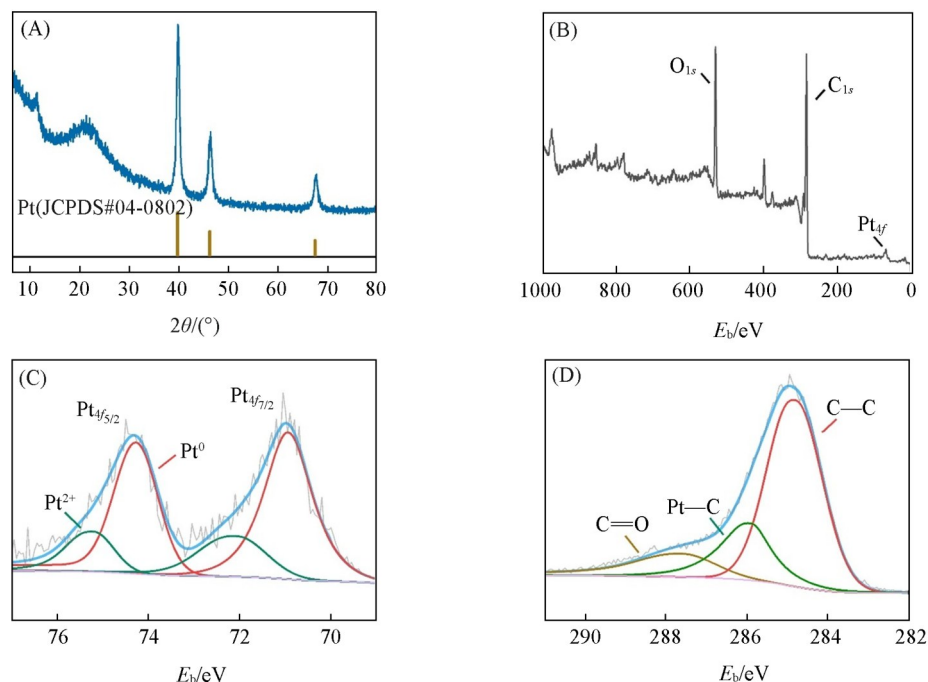


Fig. 2 XRD pattern of the Pt/a-C catalyst(A), XPS survey spectrum(B), high-resolution XPS spectra of Pt_{4f} (C) and C_{1s} (D) of the Pt/a-C catalyst

通过氮气吸附-脱附实验测定了不同催化剂的比表面积及孔结构, 相关数据汇总于表1. 与a-C相比, 负载Pt后比表面积由202.17 m^2/g 增加至206.43 m^2/g , 平均孔径由5.06 nm增至6.19 nm, 表明Pt纳米线的负载并未造成孔道堵塞, 对载体孔结构影响较小. 与商业Pt/C(148.29 m^2/g)相比, Pt/a-C具有更大的比表面积, 可提供更多的活性位点, 改善金属分散性, 并增强Pt与非晶碳载体之间的相互作用, 从而有助于提高催化剂的稳定性和催化活性.

Table 1 BET specific surface area(S_{BET}) and average pore diameter of the catalysts

Catalyst	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	Average pore size/nm
Pt/a-C	206.43	6.19
Pt/C	148.29	9.26
a-C	202.17	5.06

2.2 电化学性能测试

首先, 采用LSV评估了催化剂对2,5-呋喃二甲醇(BHMF)电氧化(BHMFOR)的催化性能. 如图3(A)所示, 在含有10 mmol/L BHMF的电解液中, Pt/a-C的起始电位较商业Pt/C负移约220 mV, 表明其可在更低过电位下启动反应, 具有更优的热力学活性. 当电位升至约1.45 V(*vs.* RHE)时, 析氧反应(OER)开始与BHMFOR竞争. 为准确评估BHMFOR的本征活性, 从总电流中扣除背景OER电流, 得到净BHMFOR电流[图3(A)插图]. 结果表明, Pt/a-C在整个电位区间内均展现出明显高于Pt/C的净电

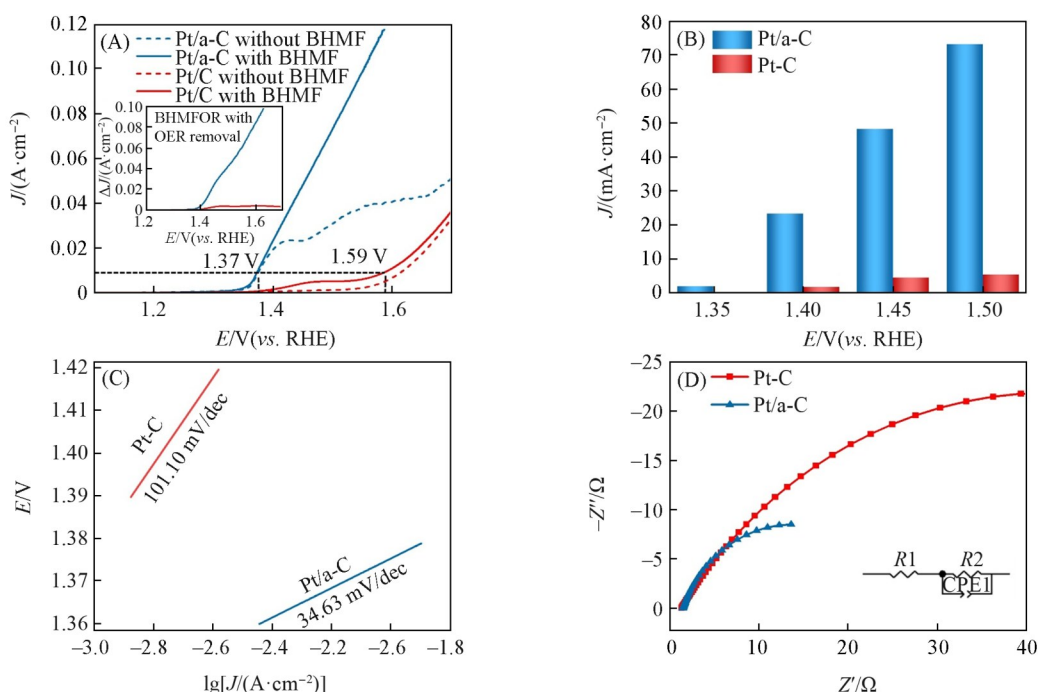


Fig. 3 LSV curves in 1 mol/L KOH electrolyte with and without 10 mmol/L BHMF(A), current densities at selected potentials(B), Tafel plots derived from LSV data(C), Nyquist plots of electrochemical impedance spectroscopy(EIS)(D) of Pt/a-C and commercial Pt/C catalysts

(A) The inset shows the net BHMF oxidation currents; (D) the inset shows the equivalent circuit model.

流密度. 进一步对比了选定电位下的电流密度, 直观证实了 Pt/a-C 在 BHMFOR 中具有更优异的电催化活性[图 3(B)].

为进一步探究反应动力学, 对催化剂进行了 Tafel 斜率分析和 EIS 测试. 如图 3(C) 所示, Pt/a-C 的 Tafel 斜率 (34.63 mV/dec) 显著低于商业 Pt/C (101.10 mV/dec), 表明其具有更快的电荷转移动力学过程. 相应的 EIS 结果[图 3(D)] 显示, Pt/a-C 的 Nyquist 谱图呈现更小的半圆直径, 对应更低的电荷转移电阻 (R_{ct}). 上述结果相互印证, 共同证实了 Pt/a-C 催化剂在 BHMFOR 中具有显著增强的界面反应动力学.

2.3 样品的原位阻抗谱分析

为深入探究反应界面过程, 通过原位电化学阻抗谱结合 Bode 相位图(图 4) 对催化行为进行了动态分析. 如图 4(A) 所示, 在 1 mol/L KOH 纯电解液中, Pt/a-C 在约 1.45 V (vs. RHE) 电位下呈现出清晰的低频相位峰, 对应于典型的 OER 特征. 当电解液中引入 10 mmol/L BHMF 后[图 4(B)], 在约 1.35 V (vs. RHE) 处出现一个显著的新低频相位峰, 明确归属于 BHMF 电氧化过程 (BHMFOR), 表明 BHMFOR 在热力学上较 OER 更为优先. 随着电位进一步提高至 1.45 V (vs. RHE), 该峰中心逐渐向低频偏移且相位角显著增大, 表明 BHMFOR 的反应动力学随着电位升高而加快. 这一现象可能源于

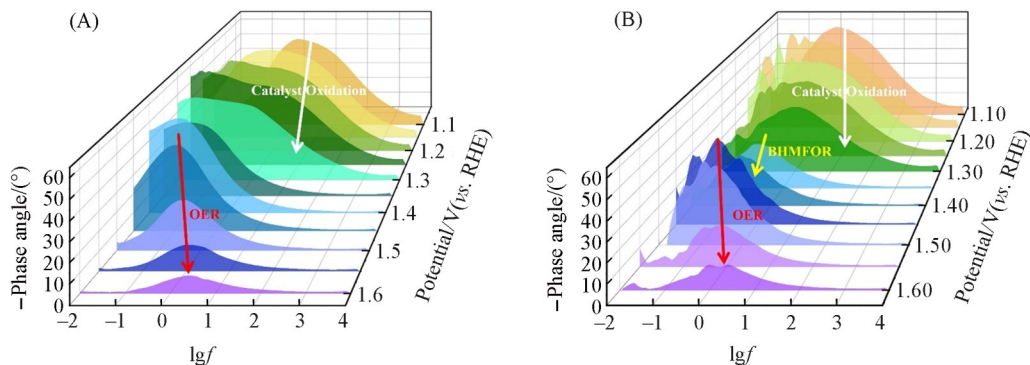


Fig. 4 Operando Bode phase plots of Pt/a-C in different electrolytes of 1 mol/L KOH(A) and 1 mol/L KOH containing 10 mmol/L BHMF(B)

BHMF对催化剂表面氧化层(如Pt-OH/Pt-O)的部分还原作用,从而释放活性位点并减缓金属的进一步氧化.这一原位EIS分析直观揭示了BHMFOR与OER在电极界面上的竞争关系,也与LSV, Tafel及EIS动力学结果相互印证.

2.4 催化性能与循环稳定性测试

为全面评估催化剂性能,在BHMFOR活性较高且OER竞争较弱的1.45 V(*vs.* RHE)电位下进行了恒电位电解实验. BHMF完全氧化至FDCA为8电子转移过程,理论所需电荷量为240 C. 电解至理论电荷量时, Pt/a-C催化剂实现了93.32%的BHMF转化率、92.80%的FDCA产率以及91.45%的法拉第效率,各项指标均显著优于Pt/C对照组[图5(A)]. 催化剂稳定性测试结果如图5(B)所示, Pt/a-C在连续4次循环中, FDCA产率与法拉第效率均保持稳定,未出现明显衰减. 对循环测试后的Pt/a-C催化剂进行了XRD测试和形貌分析. 如图6(A)所示,经稳定性测试后, Pt/a-C催化剂的XRD谱图与新鲜催化剂几乎完全一致,未出现新的衍射峰或明显的峰位偏移. 纳米线表面仍可观察到清晰的晶格条纹[图6(B)和(C)],其晶格间距为0.137 nm,对应于金属Pt的(220)晶面. 纳米线周围分布有纳米片, HRTEM下未观察到晶格条纹,表明其为非晶结构. STEM-EDS元素面分布分析进一步验证了该结构. 如图6(D)所示, C元素均匀分布于整个样品,而Pt元素信号特异性富集于纳米线区域. 以上结果表明,该催化剂在稳定性测试后结构保持稳定,具有良好的结构稳定性和实际应用潜力.

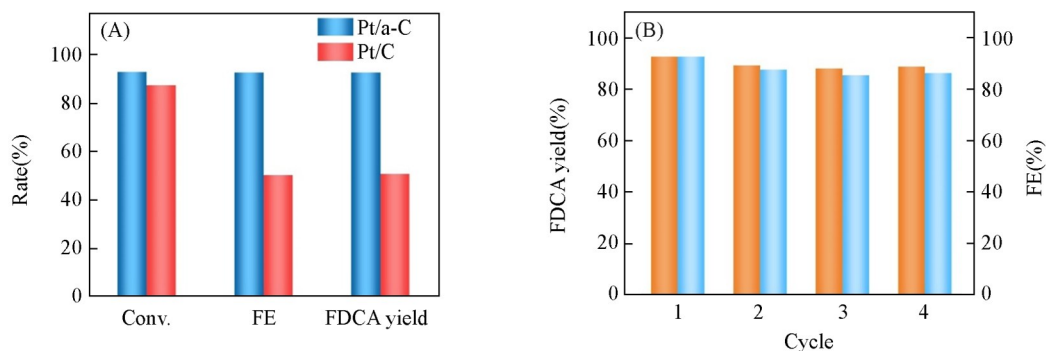


Fig. 5 Comparison of BHMF conversion, FDCA yield, and Faradaic efficiency between Pt/a-C and commercial Pt/C(A), cycling stability test of Pt/a-C: FDCA yield and Faradaic efficiency(FE) over four consecutive runs(B)

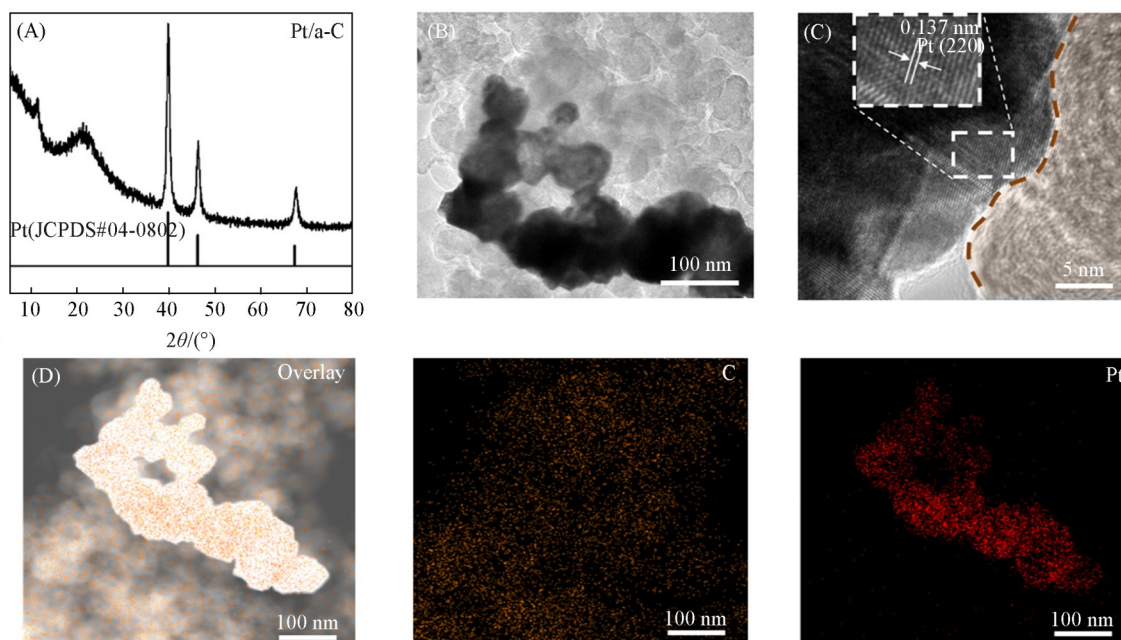


Fig. 6 XRD patterns(A), HRTEM images of a Pt nanowires(B, C), STEM-EDS elemental mapping(D) of the Pt/a-C catalyst after stability testing

2.5 反应路径与机理探索

为探究Pt/a-C电催化BHMF氧化制备FDCA的反应路径,通过HPLC测定了反应过程中产物分布.如图7(A)所示,随着电荷量增加,BHMF浓度持续下降,中间体HMFCa和DFF先后生成并消耗.该结果表明反应可能经两条平行路径进行:羟基优先氧化生成2,5-呋喃二甲醛(DFF),或醛基优先氧化生成5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCa),二者最终均经由5-甲酰基-2-呋喃甲酸(FFCA)转化为FDCA[图7(B)].与文献[8,9]结果相似.此外,通过原位红外光谱在不同反应时间与电位下对中间产物进行了监测.如图7(C)和(D)所示,1560 cm⁻¹处的振动峰归属于BHMF中C=C键的伸缩振动;1648 cm⁻¹处的峰归属于HMF分子中醛基(—CHO)基团的C=O伸缩振动.1540, 1554, 1574和1680 cm⁻¹处的峰分别对应HMFCa, FFCA, FDCA和DFF^[24,25].由图7(C)显示,反应过程中检测到了DFF与HMFCa,证实了双路径的存在.图7(D)表明,当电位从开路电位1.1 V(*vs.* RHE)升高至1.5 V(*vs.* RHE)时,C=O(1648 cm⁻¹)特征峰强度逐渐增强,说明在高电位下—CHO中间体的吸附增强.由此推断,该反应遵循双路径并行机制.

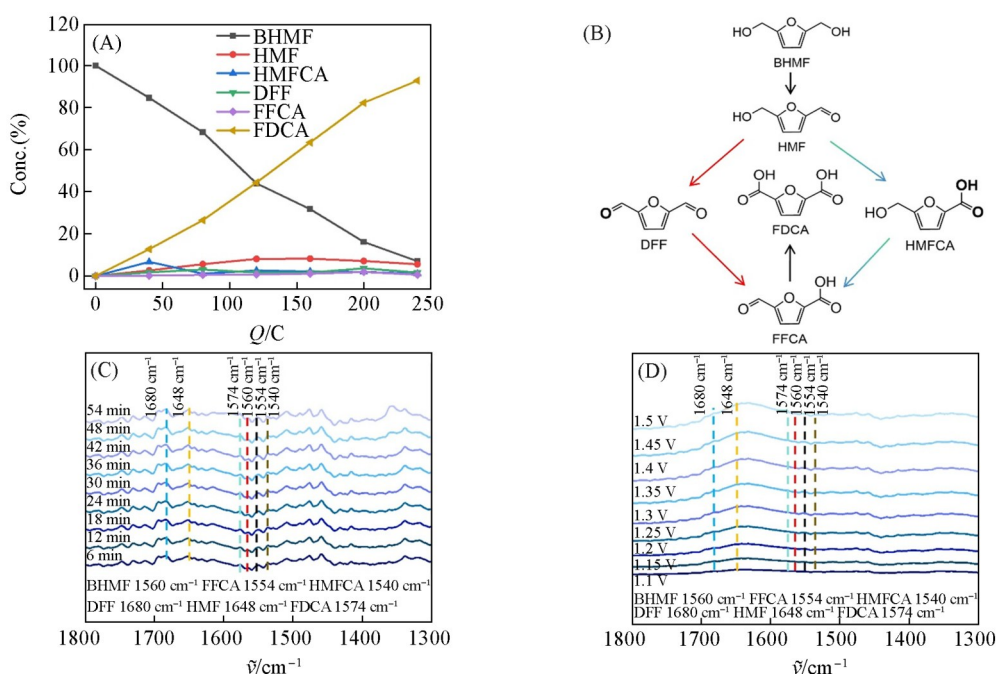


Fig. 7 Concentration profiles of BHMF and its intermediates/products obtained during chronoamperometric electrolysis using Pt/a-C(A), proposed reaction pathways from BHMF to FDCA(B), *in situ* FTIR spectra of the Pt/a-C catalyst recorded at various testing durations(C) and applied potentials(D)

为深入理解Pt/a-C在BHMF氧化反应中的催化机制,通过XPS对比分析了反应前后催化剂的表面化学状态(图8).反应后,Pt_{4f}XPS谱显示,金属态Pt⁰与氧化态Pt²⁺的特征峰均向较低结合能方向发生

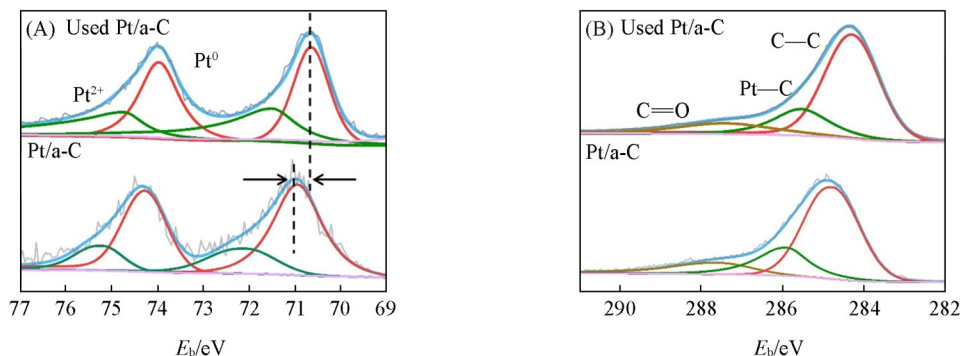


Fig. 8 High-resolution XPS spectra of Pt_{4f}(A) and C_{1s}(B) of the Pt/a-C catalyst before and after the BHMF oxidation reaction

了约0.2~0.3 eV的偏移[图8(A)]. 这一现象表明, 在反应过程中Pt中心获得了电子, 可能与反应中间体在Pt表面的吸附及电子转移有关. 同时, C_{1s} XPS谱中位于约285.9 eV处的Pt—C键信号在反应前后强度基本不变[图8(B)], 表明Pt与碳载体之间的强相互作用在反应过程中得以保持, 这有利于稳定活性中心并维持催化结构. 以上结果说明, Pt活性中心直接参与催化循环, 通过表面电子结构调变促进BHMF的吸附与氧化, 而稳定的Pt-C界面则为催化反应提供了结构支撑.

3 结 论

制备了一种非晶碳负载铂纳米线催化剂(Pt/a-C), 用于高效电催化2,5-呋喃二甲醇(BHMF)氧化制备2,5-呋喃二甲酸(FDCA). 结构表征表明, 结晶态Pt纳米线均匀负载于非晶碳载体表面, 并通过Pt—C键形成强界面相互作用. 该催化剂在BHMF电氧化反应中表现出优异的催化性能: 其起始电位较商业Pt/C负移约220 mV, Tafel斜率降至34.63 mV/dec, 显示出更优的热力学活性和更快的电荷转移动力学. 在1.45 V(*vs.* RHE)恒电位电解中, Pt/a-C实现了93.32%的BHMF转化率、92.80%的FDCA产率和91.45%的法拉第效率, 且连续循环测试中性能保持稳定. 机理分析确认反应遵循双路径过程(经DFF或HMFCA中间体), 反应过程中Pt活性中心发生电子结构调变, 直接参与催化循环, 而稳定的Pt-C相互作用是维持高活性和结构稳定性的关键. 本研究为设计高效、稳定的生物质电催化转化材料提供了新思路.

参 考 文 献

- [1] Bender M. T., Yuan X., Goetz M. K., *ACS Catal.*, **2022**, 12(19), 12349—12368
- [2] Chen C., Zhou Z., Liu J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, 307, 13598—13612
- [3] Liu X., Leong D. C. Y., Sun Y., *Green Chem.*, **2020**, 22(19), 6531—6539
- [4] He Y., Zhu B., Wang F., Xiong J., Akram M. A., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(26), 14284—14293
- [5] Luo R., Li Y., Xing L., Wang N., Zhong R., Qian Z., Du C., Yin G., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, 311, 1569—1575
- [6] Luo R., Li Y., Wang N., Zhong R., Xing L., Zhu L., Wang Y., *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127(10), 4967—4974
- [7] Zhou P., Liu X., Chen Z., Tang C., Zhao X., Zheng J., Ge R., Duan H., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(35), 359—368
- [8] Zhang J., Shen Y., Wu Z., Zhang X., Kang J., Wu Y., Zhang S., Chen S., Wang G., Zhang H., Yin H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(13), 5664—5679
- [9] Li J., Qiu R., Zhang S., Peng L., Dong Y., Jiang Y., Li Y., *Adv. Mater.*, **2025**, 37(10), 2569—2581
- [10] Liu Y., Ma H. Y., Lei D., Lou L. L., Liu S., Zhou W., Wang G. C., Yu K., *ACS Catal.*, **2019**, 9(9), 8306—8315
- [11] Zhu B., Chen C., Huai L., Zhou Z., Wang L., Zhang J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 297, 557—569
- [12] Zhu B., Wang Q., Wang J., Yu X., Zhang J., Chen C., *ChemSusChem*, **2024**, 18(4), 1358—1364
- [13] Li Z., Tian J., Yan J., Ma B., Chen L., Zhao C., *ChemSusChem*, **2025**, 18(14), 556—579
- [14] Xiong J., Wang F., Zhu B., You K., Wu S., Jin P., Feng L., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(24), 14491—14500
- [15] Liu P., Huai L., Zhu B., Zhong Y., Zhang J., Chen C., *Green Chem.*, **2024**, 26(9), 5377—5385
- [16] Zhou B., Li Y., Zou Y., Chen W., Zhou W., Song M., Wu Y., Lu Y., Liu J., Wang Y., Wang S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(42), 22908—22914
- [17] Han X., Geng L., Guo Y., Jia R., Liu X., Zhang Y., Wang Y., *Green Chem.*, **2016**, 18(6), 1597—1604
- [18] Zhang H., Zhang R., Zhang W., Gu B., Tang Q., Cao Q., Fang W., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2023**, 330, 566—578
- [19] Zheng X., Li C., Mao H., Liu X., Guo Y., Wang Y., *Ind. Crops Prod.*, **2022**, 186, 114—129
- [20] Li C. C., Na Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(9), 2896—2903(李晨晨, 那永. 高等学校化学学报, **2021**, 42(9), 2896—2903)
- [21] Hui C. Y., Xu C. H., Yang Y., Liu J. L., Li Y. T., Guo Z. G., Yang Z. Z., Zhang G. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, 46(8), 20250126(惠辰洋, 徐晨晖, 杨洋, 刘佳伦, 李亚太, 郭振国, 杨真真, 张根磊. 高等学校化学学报, **2025**, 46(8), 20250126)
- [22] Zhang M. W., Zhou J., Wang Z. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, 46(9), 20250109(张明文, 周杰, 王兆宇. 高等学校化学学报, **2025**, 46(9), 20250109)
- [23] Ding G., Yu Y., Yan D., Zhang J., Shuai L., Chen L., Liao G., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 33(23), 265—279
- [24] Tong G., Zheng K., Feng Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64, e202512175
- [25] Huang R. L., Liu C., Zhang K. L., *Nano-Micro Lett.*, **2026**, 18(5), 2—14

(Ed.: Y, K, V)