

## 改性氮化碳光催化剂在生物质氧化反应中的应用

刘雪晨<sup>1</sup>, 曾滴<sup>1,2</sup>, 周沅逸<sup>1,2</sup>, 王海鹏<sup>1,2</sup>, 张玲<sup>1,2</sup>, 王文中<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院大学 杭州高等研究院, 杭州 310024)

**摘要:** 利用氮化碳光催化剂催化生物质选择性转化, 不仅扩展了非金属催化剂的应用领域, 而且能够缓解化工产品过度依赖于化石能源的现状。2,5-二甲酰基呋喃是生产多种化工产品的关键中间体, 本研究将均苯四甲酸二酐引入氮化碳骨架, 并利用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 进行处理, 制备了含有氮羟基的改性氮化碳光催化剂, 并探究其在可见光激发下将生物质平台分子 5-羟甲基糠醛通过绿色化学的方法选择性地氧化为 2,5-二甲酰基呋喃的性能。结果表明: 经过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 改性的催化剂, 在可见光激发下可以产生氮氧自由基, 使得底物分子侧链上的羟基选择性地氧化为醛基, 避免了在水相光催化条件下可能产生的多种活性氧物种引起的开环、矿化反应等副反应。特别是, 当光催化剂前驱体中蜜勒胺与均苯四甲酸二酐的比例为 1:2 时, 在 400 nm LED 光源激发下, 目标产物的选择性可达到 96.2%。

**关键词:** 光催化; 5-羟甲基糠醛; 2,5-二甲酰基呋喃; 氮氧自由基; 氮化碳

中图分类号: O643 文献标志码: A

### Selective Oxidation of Biomass over Modified Carbon Nitride Photocatalysts

LIU Xuechen<sup>1</sup>, ZENG Di<sup>1,2</sup>, ZHOU Yuanyi<sup>1,2</sup>, WANG Haipeng<sup>1,2</sup>, ZHANG Ling<sup>1,2</sup>, WANG Wenzhong<sup>1,2,3</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China)

**Abstract:** Using carbon nitride photocatalysts to catalyze the selective conversion of biomass platform molecules could not only expand the application fields of non-metallic catalysts but also alleviate the dependence on fossil energy in chemical manufacturing. 2,5-diformylfuran is an indispensable intermediate for the production of value-added chemicals. In this study, pyromellitic dianhydride and melem were used as the precursors. The pyromellitic dianhydride monomer was incorporated into the carbon nitride skeleton by high-temperature heat-treatment, and the catalysts were further treated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Finally non-metallic carbon nitride photocatalysts containing nitrogen hydroxyl groups were prepared. Moreover, its performance in the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-diformylfuran under visible light excitation was investigated. The results showed that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-treated samples could generate nitroxide radicals under light irradiation, resulting in the selective oxidation of hydroxyl groups on the side chains of 5-hydroxymethylfurfural molecules into aldehyde groups, avoiding undesired side-reactions (ring-opening,

收稿日期: 2021-04-20; 收到修改稿日期: 2021-06-23; 网络出版日期: 2021-06-30

基金项目: 国家自然科学基金(51972327, 51972325)

National Natural Science Foundation of China (51972327, 51972325)

作者简介: 刘雪晨(1996-), 女, 硕士研究生. E-mail: xuechen1215@shu.edu.cn

LIU Xuechen(1996-), female, Master candidate. E-mail: xuechen1215@shu.edu.cn

通信作者: 张玲, 副教授. E-mail: lingzhang@mail.sic.ac.cn; 王文中, 教授. E-mail: wzwang@mail.sic.ac.cn

ZHANG Ling, associate professor. E-mail: lingzhang@mail.sic.ac.cn;

WANG Wenzhong, professor. E-mail: wzwang@mail.sic.ac.cn

mineralization reactions, etc.) caused by various reactive oxygen species that may be generated in aqueous solutions. In particular, under the excitation of an LED light source with a specific wavelength (400 nm), when the ratio of melem to PMDA precursor was 1 : 2, the selectivity of 2,5-diformylfuran over the photocatalyst could reach 96.2%.

**Key words:** photocatalysis; 5-hydroxymethylfurfural; 2,5-diformylfuran; nitroxide radical; carbon nitride

在众多光催化剂中, 氮化碳材料作为一种非金属半导体催化剂, 具有成本低廉、环境友好和易于回收等优点<sup>[1]</sup>, 在光催化领域已得到广泛应用<sup>[2]</sup>, 如光催化固氮<sup>[3]</sup>与光催化染料降解<sup>[4]</sup>等。近年来光催化剂在生物质的选择性转化领域的应用逐渐成为研究热点, 其反应条件温和, 无需高压氧气条件, 反应后排放物对环境友好, 具有良好的发展前景<sup>[5]</sup>。将来源于自然界的可再生的生物质转化为化工原料, 能够替代传统的石油衍生物<sup>[6]</sup>。将生物质平台分子 5-羟甲基糠醛(HMF)选择性地转化为 2,5-二甲酰基呋喃(DFF)是生物质升值转化过程中的重要反应之一, 后者是生产药物、杀菌剂及生物基聚合物不可或缺的中间体<sup>[7]</sup>。

HMF 分子含有一个呋喃环, 并且两边侧链各有一个羟基和一个醛基, 化学性质非常活泼<sup>[8]</sup>。已有研究使用氮化碳光催化剂氧化呋喃类醇多在有机介质中进行, Krivtsov 等<sup>[9]</sup>首次利用热剥离法得到 TE-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂, 并在水相体系中氧化 5-羟甲基糠醛至 2,5-二甲酰基呋喃, 但选择性仅为 45%。在绿色水相体系中, 催化剂易产生强氧化性物种, 导致呋喃环发生开环反应<sup>[10]</sup>, 甚至深度矿化底物为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[8]</sup>, 限制了目标产物的选择性。因此, 寻找合适的光催化材料高选择性地转化合成 DFF 依然是生物质转化中的一个重要挑战。

本研究将均苯四甲酸二酐(PMDA)引入氮化碳材料的结构中<sup>[11-12]</sup>, 使用双氧水对其进行改性, 通过提高光催化材料价带电位, 提高其空穴氧化能力, 另外通过在催化剂表面引入活性的氮羟基基团, 使其在光引发下可以转化为对醇分子具有选择性氧化能力的氮氧自由基。基于此, 本研究在可见光激发下, 以空气中的氧为氧化反应助剂, 在水溶液反应体系中将 HMF 高选择性地转化为目标产物, 结合对催化剂的各种表征以及反应中各种氧化物物种对选择性氧化反应影响的分析, 提出一种可能的氮氧自由基参与的催化氧化机制, 为氮化碳材料的设计与改性提供新的思路。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

以三聚氰胺与均苯四甲酸二酐(PMDA)合成改

性氮化碳材料(PI)。首先, 将 10 g 三聚氰胺置于坩埚中, 使用马弗炉在 425 °C 保温 4 h 制备得到蜜勒胺(melem)。制备得到的粉末样品与均苯四甲酸二酐在玛瑙研钵中等摩尔比混合后在 325 °C 马弗炉中保温 4 h, 取出, 使用去离子水清洗后 60 °C 干燥, 得到 PI(1:1)。改变两种前体的混合比例(1:2 与 2:1)所制备得到的样品分别命名为 PI(1:2)与 PI(2:1)。

取 1 g 制备得到的 PI(1:2)材料加入三颈烧瓶中, 再加入 20 mL 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液(浓度 ≥ 30%), 置于油浴锅中升温至 120 °C 后继续保温 1 h, 使用去离子水清洗后 60 °C 干燥, 得到 PI(1:2)-120。改变 PI 材料用量, 制备步骤同上得到 PI(1:1)-120。将 10 g 三聚氰胺置于坩埚中, 在 550 °C 马弗炉中保温 4 h, 取出, 去离子水清洗后 60 °C 干燥, 得到 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

### 1.2 样品表征

通过 Rigaku Miniflex II 台式 X 射线衍射仪表征样品的结晶性能, X 射线为 Cu 靶的 K $\alpha$  射线, 测试范围是 10° ≤ 2 $\theta$  ≤ 60°; 利用 Lambda FTIR-7600 光谱仪在 4000~400 cm<sup>-1</sup> 范围内采集样品的红外光谱; 利用 Hitachi U-3010 分光光度计测定样品的 UV-Vis 漫反射光谱(DRS); 在 JEM-F2500 透射电子显微镜(TEM)上采集样品图像; 在 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)上测试样品的 XPS 图谱; 在 Auto Chem II 2920 仪器上测量氧气程序升温脱附(O<sub>2</sub>-TPD); 室温下, 以 320 nm 为激发波长, 在 Hitachi F-4600 荧光分光光度计上测量样品的光致发光光谱(PL); 在 Thermo Scientific Nicolet iS10 红外光谱仪上原位采集样品的傅立叶变换红外光谱, 光源选择 300 W 氙灯; 在上海辰华公司的 CHI660D 电化学工作站进行样品的电化学测试, 采用三电极体系在 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(pH=6.8)中进行电化学测试, 使用 500 W Xe 灯(CHF-XM500)作为光源。

### 1.3 光催化氧化性能研究

在具有石英窗口玻璃反应器中测试样品的光催化性能, 反应使用 300 W 氙灯(均使用滤波片滤去  $\lambda < 300$  nm 的光)与 400 nm LED 灯。反应操作过程如下: 在 30 mL 不同浓度的 HMF 水溶液中, 均匀分散 50 mg 催化剂。在暗态条件下, 持续搅拌 30 min, 使

HMF 与催化剂之间达到吸附-解吸平衡后, 开灯光照开始氧化反应。在适当的时间间隔取出 1 mL 溶液过滤去除粉末催化剂, 通过高效液相色谱(Agilent C18 色谱柱)分析溶液中各物质的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化剂的表征

图 1 为不同制备条件下获得样品的 XRD 谱图。图 1(a)为 PI 样品、 $C_3N_4$  样品与蜜勒胺、均苯四甲酸二酐前体的 XRD 图谱。PI(1:1)在  $2\theta=15^\circ\sim 30^\circ$  范围内出现了与前体均不重合的新峰, 说明 PI 样品中具有三种结构单元:  $2\theta=19.0^\circ$  处的衍射峰对应于均苯四甲酸二酐亚胺(PDI)与其自身形成的结构单元, 即 PDI-PDI;  $2\theta=27.4^\circ$  处的衍射峰对应于蜜勒胺与其自身形成的结构单元, 即 melem-melem; 而  $2\theta=29.6^\circ$  处的衍射峰则对应 PDI-melem 复合的结构单元<sup>[13]</sup>。图 1(b)显示, 当其他制备条件不变时, 改变前体的摩尔比例, PI 样品的结晶度会发生显著的变化。当蜜勒胺与均苯四甲酸二酐的摩尔比例为 1:2 时, PI(1:2)样品具有最明显的衍射峰, 说明其结晶度最高; 当蜜勒胺与均苯四甲酸二酐的摩尔比例为 1:2 与 1:1 时, 从样品的 XRD 图谱中能观察到三种不同结构单元的衍射峰, 但 PI(1:1)的 PDI-melem 复合结构单元衍射峰减小。当均苯四甲酸二酐的摩尔比例进一步降低时, 样品在  $2\theta=29.6^\circ$  处的衍射峰几乎完全消失, 同时在  $2\theta=10^\circ\sim 15^\circ$  范围内出现蜜勒胺的衍射峰, 说明此条件下得到的样品中不存在 PDI-melem 的复合结构, 且存在部分没有参与结合的蜜勒胺单体<sup>[14]</sup>。此外, 实验对比了经过  $120^\circ C$   $H_2O_2$  处理后 PI(1:2)的结构变化: PDI-melem 的衍射峰的整体强度有所下降, 而  $2\theta=19.0^\circ, 27.4^\circ$  处的衍射峰强度增强, 说明 melem-melem 之间和 PDI-PDI 之间结构相对稳定,  $H_2O_2$  处理主要导致 PDI-melem 之间结构的断裂。

利用 TEM 表征 PI(1:2)及 PI(1:2)-120 样品的形貌变化。从图 2 可以看出, 两种样品均为片状结构, 经  $H_2O_2$  处理后, 样品的孔隙数量增加。图 2(d)更清晰地显示出 PI(1:2)-120 疏松多孔的形貌特征。结合 XRD 谱图的分析结果, 可以推测合成的 PI 样品经  $H_2O_2$  进行处理后, 部分结构被分解, 断裂处形成大量孔洞, 造成了催化剂形貌结构的改变。

利用 X 射线光子能谱(XPS)进一步表征了制备样品的化学成分。如图 3(a~d)所示, 以 PI(1:1)为例, 285.1 eV 的 C1s 峰来源于均苯四甲酸二酐亚胺结

构中苯环(C=C)上的碳原子, 而 288.0 和 288.6 eV 的 C1s 峰分别对应三嗪环(C=N)中的碳原子和亚胺的羰基(C=O)碳原子<sup>[15]</sup>。与 PI(1:1)对比, PI(1:2) 285.1 eV 处的峰明显增强, 说明 PI(1:2)中具有更高比例的 PDI 结构。经过  $H_2O_2$  处理后, PI 样品的苯环 C1s 峰均明显减小, 且均苯四甲酸二酐亚胺中的羰基 C1s 峰均向高结合能偏移, 说明  $H_2O_2$  处理使部分 PDI 结构脱离与 PI 有序结构的连接。

$O_2$ -TPD 的谱图可以反映催化剂对  $O_2$  的吸附能力<sup>[16]</sup>。如图 4(a), PI(1:2)仅在  $115^\circ C$  下出现一个

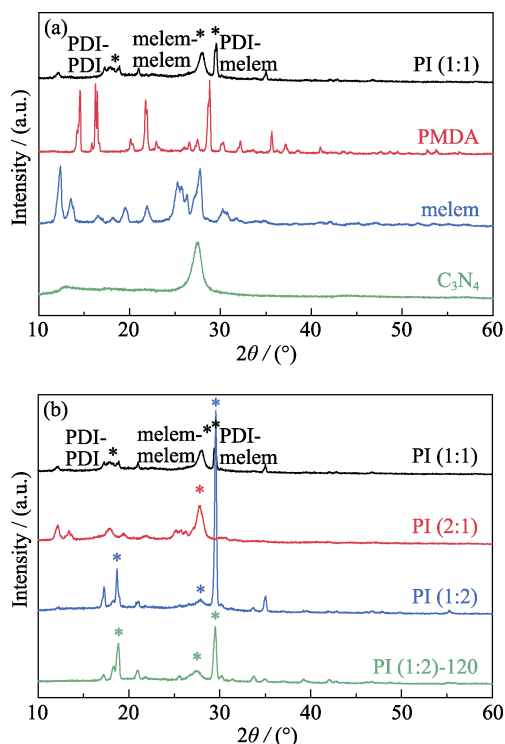


图 1 不同制备条件下获得样品的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of samples prepared at different conditions (a) Sample PI (1:1) and its precursor PMDA and melem; (b) Samples PI (1:1), PI (2:1), PI (1:2), and PI (1:2)-120

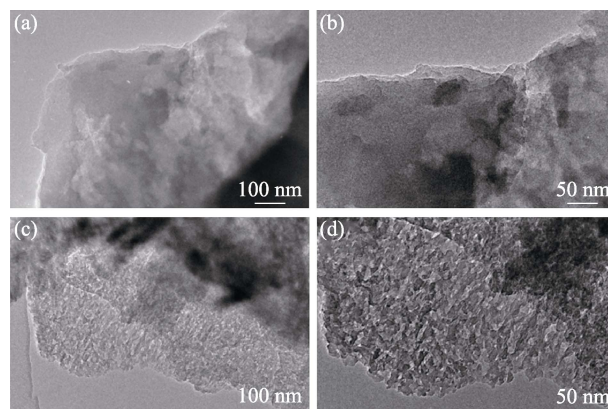


图 2 样品 PI(1:2)(a, b)和样品 PI(1:2)-120(c, d)的 TEM 照片  
Fig. 2 TEM images of sample PI (1:2) (a, b) and sample PI (1:2)-120 (c, d)

氧解吸峰, 而 PI(1:2)-120 在 102 和 250 °C 下表现出两个氧解吸峰, 说明经过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后, 催化剂的 O<sub>2</sub> 吸附能力增强。图 4(b) 为不同样品的紫外-可见漫反射(UV-Vis)光谱, 与 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, 不同前体比例的 PI 样品在 450~800 nm 可见光波段的吸收均有提高, 经过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后的 PI(1:2) 催化剂在 400~500 nm 波段吸收进一步增强。

图 4(c) 为光照下催化剂在 FTO 电极上的光电流响应, PI(1:2)-120 与 PI(1:2) 的光电流响应都显著高于 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。但与 PI(1:2) 相比, 处理后的 PI 样品光电流响应较弱, 这可能是由于 PI(1:2)-120 在 500~800 nm 可见光区域的光吸收较弱<sup>[17]</sup>。除了光电流响应的强弱, 光生载流子的复合时间也是反映光催化剂光电性能的一个重要因素, 图 S1 给出了瞬时光电流的衰减率, 对比了不同催化剂的电荷重组行为<sup>[18]</sup>。

PI(1:2)-120 的瞬时光电流的衰减比 PI(1:2) 明显更缓慢, 说明其电荷重组较慢, 光催化活性更高。图 S2 中根据 Mott-Schottky 图, 催化剂的光吸收特性以及 VB XPS 的表征, 得出了 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、PI(1:2) 以及 PI(1:2)-120 催化剂的能带位置示意图。

## 2.2 光催化性能测试及影响因素分析

不同催化剂催化 HMF 氧化反应的性能汇总于表 1, 第 3~5 行显示随着前驱体中均苯四甲酸二酐比例的增加, 氧化反应的转化率下降, 而选择性逐渐增加, 不同前体比例催化剂的性能变化可能与其结晶度的差异有关。用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对样品进一步处理后, 反应目标产物的选择性显著提升, 以 PI(1:2) 为例, 选择性由 19.3% 增至 67.8%。在前期的实验探究中发现, 小于 400 nm 波长的光照易将 HMF 转化为开环副产物。选择 400 nm LED 灯与性能最优的

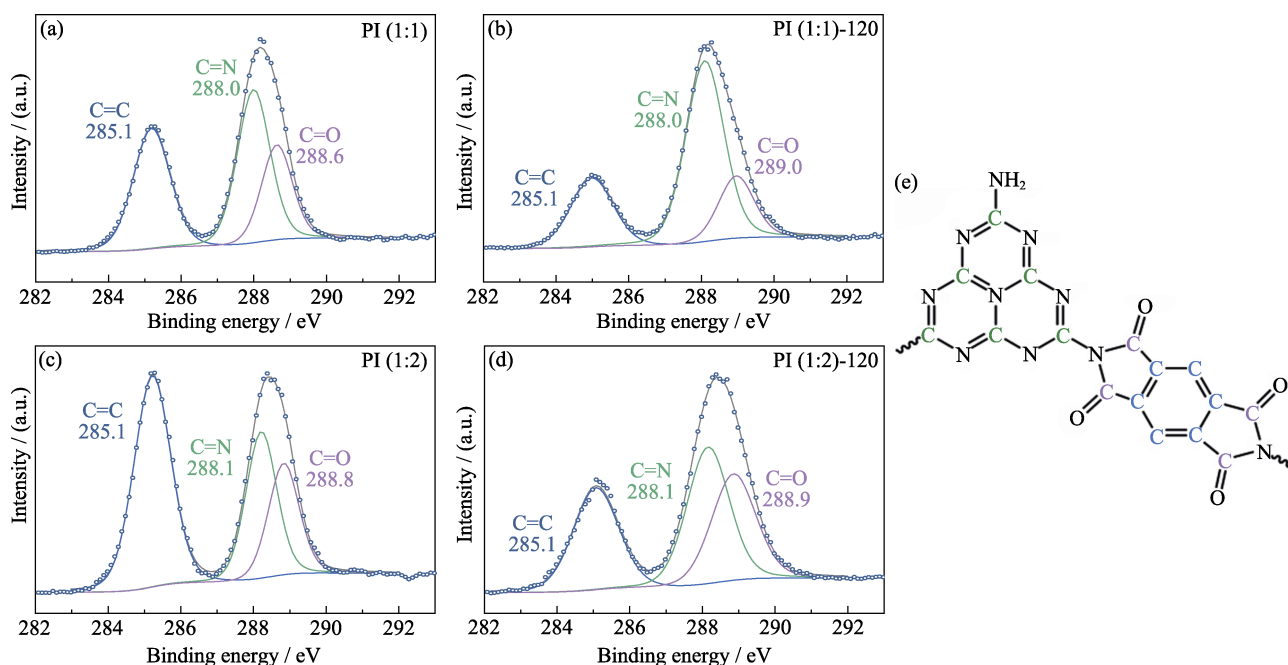


图 3 不同样品的 XPS 谱图(C1s)(a~d)和 PI 样品的结构简图(e)(不同颜色的 C 原子与 XPS 谱图对应)

Fig. 3 XPS spectra of different samples (C1s)(a-d), and structural illustration of PI sample (e)

(different colors of C atoms correspond to XPS spectra)

(a) PI (1:1); (b) PI (1:1)-120; (c) PI (1:2); (d) PI (1:2)-120; Colorful figures are available on website

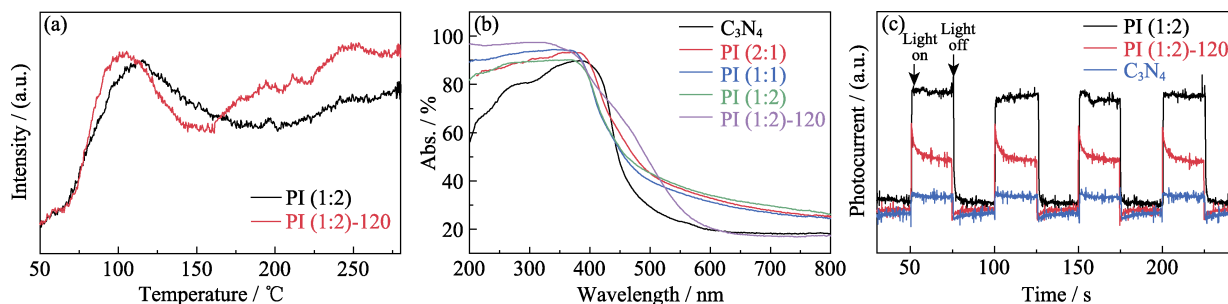


图 4 不同样品的 O<sub>2</sub>-TPD 图(a), 紫外-可见漫反射图(b)及光电流图谱(c)

Fig. 4 O<sub>2</sub>-TPD (a), UV-Vis diffuse reflectance spectra (b) and photocurrent profiles (c) of different samples

Colorful figures are available on website

表 1 不同催化剂对 HMF 催化氧化的实验结果  
Table 1 Experimental results of catalytic oxidation of HMF by different catalysts

Entry	Catalyst	Con./%	Sel./%
1 <sup>[a]</sup>	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	62.8	13.5
2 <sup>[a]</sup>	Melem	69.9	12.4
3 <sup>[a]</sup>	PI (1:1)	72.4	16.4
4 <sup>[a]</sup>	PI (2:1)	94.6	3.4
5 <sup>[a]</sup>	PI (1:2)	72.0	19.3
6 <sup>[a]</sup>	PI (1:1)-120	14.7	57.3
7 <sup>[a]</sup>	PI (1:2)-120	22.3	67.8
8 <sup>[b]</sup>	PI (1:2)-120	53.3	96.2
9 <sup>[c]</sup>	PI (1:2)	85.9	9.7

[a] Experimental conditions: 50 mg catalyst, 300 W Xe lamp, 30 mL deionized water, 3.33 mmol/L HMF, atmospheric pressure air atmosphere, 15 °C, reaction time: 3 h;

[b] Experimental conditions: 400 nm LED lamp, 30 mL 0.67 mmol/L HMF aqueous solution, 15 °C, reaction time: 12 h;

[c] Experimental conditions were the same as [a], with 100 μL of 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> added before the reaction; Con: conversion; Sel: selectivity

PI(1:2)-120 样品进一步进行实验, 反应 12 h 后, 转化率超过 50%, 且其选择性能达到 96.2%。

实验检测了不同 PI 样品在水溶液中所产生的活性氧物种。超氧自由基(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)能够将氮蓝四唑(NBT)还原为蓝色甲臌, 因此通过检测反应后 NBT 水溶液中甲臌的含量, 能够对比催化剂产生超氧自由基的能力。由图 S3(a)所示, PI(1:2)的吸光度高于 PI(1:2)-120 样品, 说明在光照反应过程中 PI(1:2)产生的超氧自由基更多。如图 S3(b)所示, 在对苯二甲酸水溶液中对两种催化剂光照下羟基自由基产量, 与 PI(1:2)相比, PI(1:2)-120 样品产生的羟基自由基更少。进一步定量对比两种催化剂中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产量, 如图 S3(c), 光照反应 1 h, 两者分别产生 8.6、32.8 μmol 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。此外, 如果 PI(1:2)不经过前期的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理, 而是直接在反应体系中添加双氧水反而会显著降低 DFF 的选择性(表 1, 第 9 行), 由此说明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 并不是作为氧化剂提升反应的性能, 而是通过在一定温度下对催化剂本身的改性来提升催化体系中目标产物的选择性。结合催化剂对 HMF 实验结果与氧化物物种的测试, PI(1:2)-120 样品在光照下产生的非选择性氧化物物种减少对应于目标产物 DFF 选择性的显著提升。

半导体催化剂中存在激子效应, 三线态激子与基态氧分子之间的共振能量转移能够促进单线态氧产生, 使其进一步参与催化氧化反应<sup>[19-21]</sup>。因此, 本研究同样考虑了在改性氮化碳催化剂中激子效应

对于催化性能的潜在作用。根据已有文献[1]的报道, 单线态氧将选择性氧化 HMF 分子至 2,5-呋喃二甲酸, 而非 2,5-二甲酰基呋喃<sup>[1]</sup>。在前述实验条件下, 使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理前后的改性氮化碳为催化剂, 但产物中均未检测到 2,5-呋喃二甲酸, 反映此催化模型中没有明显的激子效应对催化性能的影响。

### 2.3 氮氧自由基的检测及催化机理分析

综合材料表征与性能测试, 推测 PI 催化剂经过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后, 其有序结构被破坏, 主要发生了两种结构单元之间连接的断裂。断裂后, 暴露的酰亚胺基团中的仲胺被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高温处理转化为相应的氮羟基化合物。据文献[22-25]报道, 氮羟基化合物在超氧自由基或空穴的活化下能够生成具有选择性氧化能力的氮氧自由基。因此, 对催化剂 PI(1:2)-120 表面是否存在氮羟基, 以及在光激发下是否可能产生氮氧自由基进行了表征。

如图 5(a), 经 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理的 PI(1:2)-120 样品的红外光谱中, C=O 双键对应的 724、1712 与 1774 cm<sup>-1</sup> 峰强度均有所增加<sup>[26]</sup>, 并且 1360 cm<sup>-1</sup> 处信号增强, 对应于催化剂表面 N-OH 的振动<sup>[27]</sup>。结合催化剂的表征结果, 经过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后, 催化剂的 melem-PDI 结构减少, 即断裂主要发生在米勒胺与四甲酸二酐的连接部位, 而四甲酸二酐中的羰基没有受到 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的影响。原位红外光谱通过持续通入湿润空气, 模拟催化反应进行时的反应条件, 并间隔一定的光照时间点, 进一步表征了 PI 催化剂在光照射下的变化。如图 5(b), 3000~3500 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰来源于吸附水, 由于通入的是湿润空气, 水的信号峰不可避免。但能够观察到, 随着光照时间的延长, 3000~3500 cm<sup>-1</sup> 处峰的宽度逐渐增加, 并且峰形发生改变, 由单一宽峰逐渐分裂为两个峰。根据文献[28], 未活化的 N-OH 与活化后的 N-O·之间存在氢键的相互作用, 红外谱图中能够观察到 3250 cm<sup>-1</sup> 处信号增强。此外, 使用紫外-可见分光光度计测量特定波长处的吸收变化能够表征溶液中氮氧自由基的浓度变化<sup>[29]</sup>。根据已有文献[30]报道, 水溶液中氮氧自由基形成后在 λ=385 nm 处产生一个吸收峰, 吸收峰值的大小与氮氧自由基的浓度呈正相关。本研究将 4 mmol/L 的 HMF 水溶液滴加到分散有催化剂的比色皿中, 检测了 λ=385 nm 处吸光度随时间的变化情况。图 5(c)显示出催化剂在水溶液中产生的 N-O·浓度随时间的变化曲线, 未经过处理的 PI(1:2)催化剂对应的曲线没有明显的变化, 说明其中没有产生 N-O·; 经过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 改性后的 PI(1:2)-120 催化剂水溶液中 N-O·浓度逐渐上升并最终达到平衡。

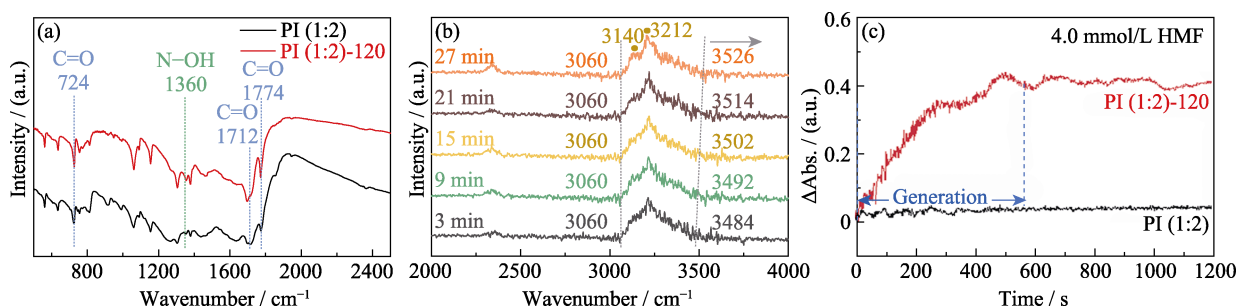
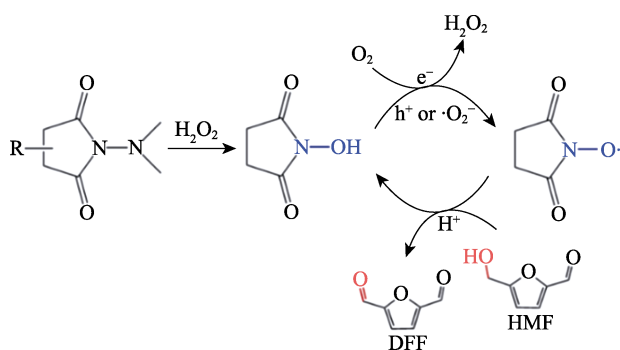


图 5 氮氧自由基的检测及催化机理分析

Fig. 5 Nitrogen oxide radical detection and catalytic mechanism analysis

(a) FT-IR spectra of PI (1:2) and PI (1:2)-120; (b) *In situ* FT-IR spectra of PI (1:2)-120 illuminated in air; (c) Absorption intensity versus time for catalyst suspensions with 4 mmol/L HMF added

图 6 PI 催化剂在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理前后可能的结构变化及其催化氧化 HMF 可能的机制Fig. 6 Possible structural changes in PI catalysts before and after H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment and their possible mechanism for catalytic oxidation of HMF

结合催化剂的结构(表面具有氮羟基)及在光催化条件下能产生光生载流子的特点, 本研究提出 PI(1:2)-120 催化氧化 HMF 的可能机制(如图 6): 在光照下, 催化剂产生光生电子与空穴, 其中空穴转移至氮羟基化合物结构中, 活化 N-OH 为 N-O 自由基, 同时放出的质子与 O<sub>2</sub> 和光生电子共同作用转化为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[31]</sup>。氮氧自由基能够选择性地氧化羟基<sup>[29]</sup>, 可以将反应底物的羟甲基基团氧化至醛基, 并在氧化过程中夺取质子, 重新回到 N-OH 状态<sup>[25]</sup>。PI(1:2)-120 在光照下利用氮氧自由基实现选择性氧化, 避免了过氧化导致的反应底物分解, 这是其选择性高的重要原因。

通过重复实验对催化剂的循环性能进行了表征(图 S4), 从图中可以看出, 在前四轮循环实验中, 反应底物的转化率基本维持在同一水平(53.3%~59.9%), 产物的选择性则呈现下降趋势, 由 96.2% 降至 54.6%。通过催化剂再生能够很好地解决选择性下降的问题, 在 120 °C 下对用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 将经过四轮反应后的催化剂重新处理, 经过清洗烘干后用于第五轮循环测试。结果显示, 经过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 再处理后, 失

活催化剂的催化活性能恢复到至接近初始水平, 反应达到 82.9% 的高选择性。

### 3 结论

将 5-羟甲基糠醛高选择性地催化氧化生成 2,5-二甲酰基呋喃, 对于基于生物质的绿色化工发展具有重要的实际意义。通过改变催化剂组分及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理, 获得了高性能改性氮化碳催化剂 PI(1:2)-120, 在 400 nm 的 LED 光照下, 能够实现高于 96% 的 DFF 选择性转化。结合对催化剂结构的表征、催化剂的催化性能、活性物种的测试结果及原位表征, 提出了一种可能的反应机理, 即处理后催化剂在光激发下能够产生氮氧自由基参与选择性氧化过程。通过原位引入生成的氮氧自由基在绿色水相体系中实现了生物质平台分子的高选择性转化, 并拓展了氮化碳材料的改性方法。

### 补充材料:

与本文相关的补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20210262> 查阅。

### 参考文献:

- [1] XU S, ZHOU P, ZHANG Z, *et al.* Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid using O<sub>2</sub> and a photocatalyst of co-thiopyrphrazine bonded to g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(41): 14775–14782.
- [2] NENG L, ZHOUZHOU K, XINGZHU C, *et al.* Research progress of novel two-dimensional materials in photocatalysis and electrocatalysis. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(7): 735–747.
- [3] XIAO C, ZHANG L, WANG K, *et al.* A new approach to enhance photocatalytic nitrogen fixation performance via phosphate-bridge: a case study of SiW<sub>12</sub>/K-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **239**: 260–267.
- [4] ZHANG S, ZOU Y T, CHEN Z S, *et al.* Visible-light-driven activation of persulfate by RGO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites for

- degradation of BPA in wastewater. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(3)**: 329–336.
- [5] WU Q, HE Y, ZHANG H, *et al.* Photocatalytic selective oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran on metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Molecular Catalysis*, 2017, **436**: 10–18.
- [6] CHENG L, ZHANG Y, ZHU Y, *et al.* Selective oxidation of HMF. *Progress in Chemistry*, 2021, **33(2)**: 318–330.
- [7] HU L, LIN L, WU Z, *et al.* Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **74**: 230–257.
- [8] YURDAKAL S, TEK B S, ALAGÖZ O, *et al.* Photocatalytic selective oxidation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde to 2,5-furandicarbaldehyde in water by using anatase, rutile, and brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, **1(5)**: 456–461.
- [9] KRIVTSOV I, GARCÍA-LÓPEZ E I, MARCÌ G, *et al.* Selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural to 2,5-furandicarboxyaldehyde in aqueous suspension of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **204**: 430–439.
- [10] LI S, SU K, LI Z, *et al.* Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by a molybdenum complex. *Green Chemistry*, 2016, **18(7)**: 2122–2128.
- [11] CHU S, PAN Y, WANG Y, *et al.* Polyimide-based photocatalysts: rational design for energy and environmental applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(29)**: 14441–14462.
- [12] CHU S, WANG Y, GUO Y, *et al.* Band structure engineering of carbon nitride: in search of a polymer photocatalyst with high photooxidation property. *ACS Catalysis*, 2013, **3(5)**: 912–919.
- [13] KOFUJI Y, ISOBE Y, SHIRAISHI Y, *et al.* Carbon nitride-aromatic diimide-graphene nanohybrids: metal-free photocatalysts for solar-to-hydrogen peroxide energy conversion with 0.2% efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(31)**: 10019–10025.
- [14] YANG C, FOLENS K, DU LAING G, *et al.* Improved quantum yield and excellent luminescence stability of europium-incorporated polymeric hydrogen-bonded heptazine frameworks due to an efficient hydrogen-bonding effect. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(39)**: 2003656.
- [15] CUI Z, ZHOU J, LIU T, *et al.* Porphyrin-containing polyimide with enhanced light absorption and photocatalysis activity. *Chemistry, an Asian Journal*, 2019, **14(12)**: 2138–2148.
- [16] BAI J, SUN Y, LI M, *et al.* The effect of phosphate modification on the photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production ability of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst prepared via acid-hydrothermal post-treatment. *Diamond and Related Materials*, 2018, **87**: 1–9.
- [17] KOFUJI Y, OHKITA S, SHIRAISHI Y, *et al.* Graphitic carbon nitride doped with biphenyl diimide: efficient photocatalyst for hydrogen peroxide production from water and molecular oxygen by sunlight. *ACS Catalysis*, 2016, **6(10)**: 7021–7029.
- [18] NG Y H, IWASE A, KUDO A, *et al.* Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, **1(17)**: 2607–2612.
- [19] WANG H, JIANG S, CHEN S, *et al.* Insights into the excitonic processes in polymeric photocatalysts. *Chemical Science*, 2017, **8(5)**: 4087–4092.
- [20] HUI W, DONG Z X, YI X. Recent progresses on the photoexcitation processes of polymeric carbon nitride-based materials. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, **33(11)**: 1897–1913.
- [21] WANG H, JIANG S, CHEN S, *et al.* Enhanced singlet oxygen generation in oxidized graphitic carbon nitride for organic synthesis. *Advanced Materials*, 2016, **28(32)**: 6940–6945.
- [22] ZHANG C, HUANG Z, LU J, *et al.* Generation and confinement of long-lived N-oxyl radical and its photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(6)**: 2032–2035.
- [23] ZHAO G, HU B, BUSSEER G W, *et al.* Photocatalytic oxidation of alpha-C-H bonds in unsaturated hydrocarbons through a radical pathway induced by a molecular cocatalyst. *ChemSusChem*, 2019, **12(12)**: 2795–2801.
- [24] KASHPAROVA V P, KLUSHIN V A, LEONTYEVA D V, *et al.* Selective synthesis of 2,5-diformylfuran by sustainable 4-acetamido-TEMPO/halogen-mediated electro-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. *Chemistry, an Asian Journal*, 2016, **11(18)**: 2578–2585.
- [25] LIU G, TANG R, WANG Z. Metal-free allylic oxidation with molecular oxygen catalyzed by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and N-hydroxyphthalimide. *Catalysis Letters*, 2014, **144(4)**: 717–722.
- [26] KOFUJI Y, OHKITA S, SHIRAISHI Y, *et al.* Mellitic triimide-doped carbon nitride as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen peroxide production. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5(8)**: 6478–6485.
- [27] HU K, TANG J, CAO S, *et al.* TEMPO-Functionalized aromatic polymer as a highly active, pH-responsive polymeric interfacial catalyst for alcohol oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123(14)**: 9066–9073.
- [28] FRANCHI P, LUCARINI M, PEDRIELLI P, *et al.* Nitroxide radicals as hydrogen bonding acceptors. an infrared and EPR study. *ChemPhysChem*, 2002, **3**: 789–793.
- [29] KOMPANETS M O, KUSHCH O V, LITVINOV Y E, *et al.* Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran with molecular oxygen in the presence of N-hydroxyphthalimide. *Catalysis Communications*, 2014, **57**: 60–63.
- [30] RECUPERO F, PUNTA C. Free radical functionalization of organic compounds catalyzed by N-hydroxyphthalimide. *Chemical Reviews*, 2007, **107**: 3800–3842.
- [31] HAO H, SHI J L, XU H, *et al.* N-hydroxyphthalimide-TiO<sub>2</sub> complex visible light photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **246**: 149–155.

补充材料:

## 改性氮化碳光催化剂在生物质氧化反应中的应用

刘雪晨<sup>1</sup>, 曾滴<sup>1,2</sup>, 周沅逸<sup>1,2</sup>, 王海鹏<sup>1,2</sup>, 张玲<sup>1,2</sup>, 王文中<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院大学 杭州高等研究院, 杭州 310024)

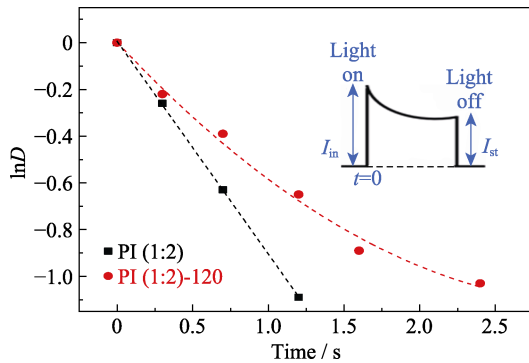


图 S1 PI(1:2)、PI(1:2)-120 的瞬时光电流衰减的归一化曲线  
Fig. S1 Normalized decay of the transient photocurrent of PI (1:2) and PI (1:2)-120 samples

衰减率通常用参数  $D$  归一化处理: 其中  $I_{in}$  为  $t=0$  s 时的初始光电流,  $I_t$  为某一时间  $t$  时的光电流,  $I_{st}$  为稳态光电流,  $D$  值的计算公式为:

$$D = (I_t - I_{st}) / (I_{in} - I_{st}) \quad (S1)$$

根据文献[18], 将瞬态时间常数  $\tau$  定义为  $\ln D = -1$  的时间。PI(1:2) 的  $\tau=1.1$  s, PI(1:2)-120 的  $\tau=2.2$  s。

\*第五轮循环实验中催化剂在再处理过程中存在部分损耗(反应前称量为 38.5 mg, 与初始催化剂质量相比减少 23.0%), 转化率相较前四轮实验有所下降。

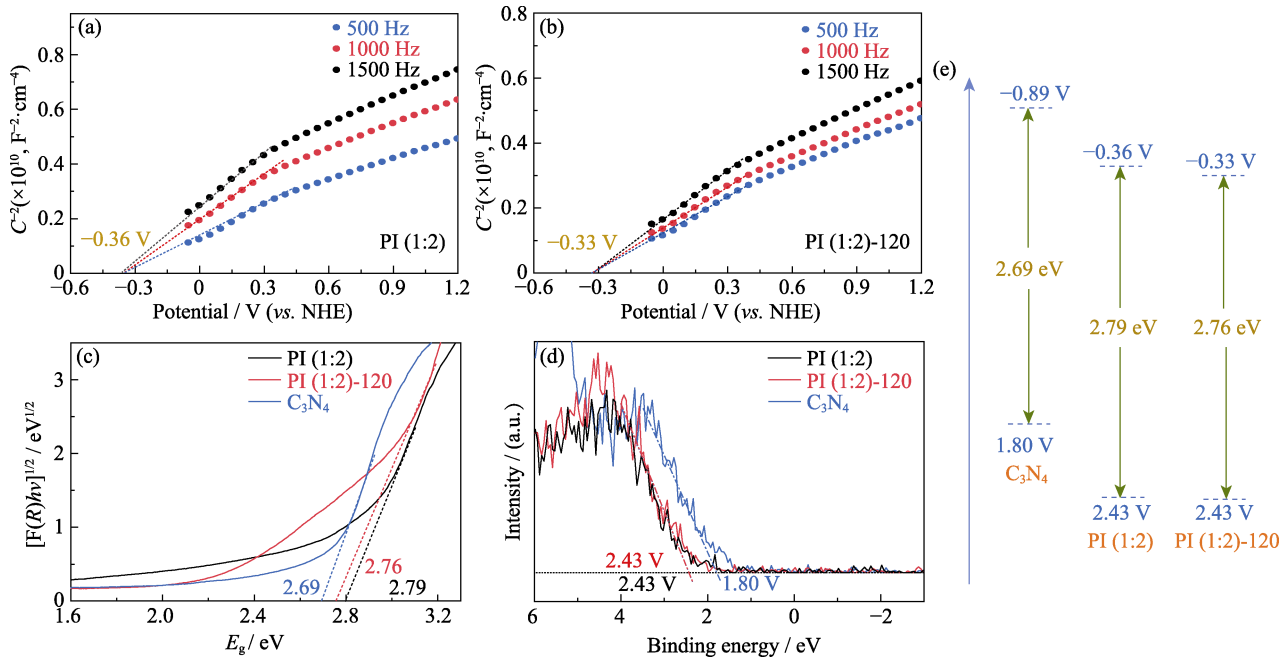


图 S2 不同样品的 Mott-Schottky 图(a, b), 基于紫外-可见漫反射的带隙估算图(c), 基于 VB XPS 的价带位置估算图(d)以及催化剂能带位置示意图(e)

Fig. S2 Mott-Schottky spectra (a, b), estimated bandgap based on UV-Vis diffuse reflectance (c), valence band position estimation based on VB XPS (d), schematic diagram of catalyst energy band position (e) of different samples



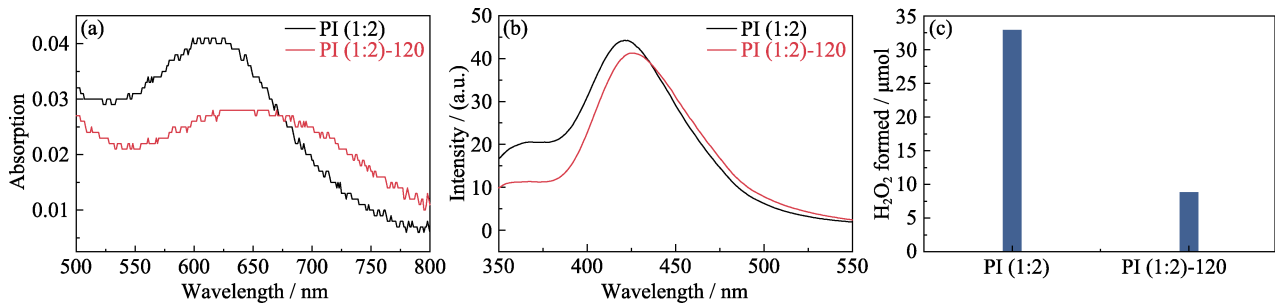


图 S3 (a)测试反应后甲脞的吸光度对比超氧自由基产量; (b)羟基自由基产量对比; (c)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产量对比

Fig. S3 (a) Comparison of absorbance of methanone after testing the superoxide radical reaction;

(b) Comparison of the yields of OH; (c) Comparison of the yields of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Experimental condition: 50 mg Catalyst, 30 mL deionized water, atmospheric pressure: air atmosphere, 15 °C, reaction time: 1 h (Fig. S3(a) concentration of NBT solution=0.2 mmol/L)

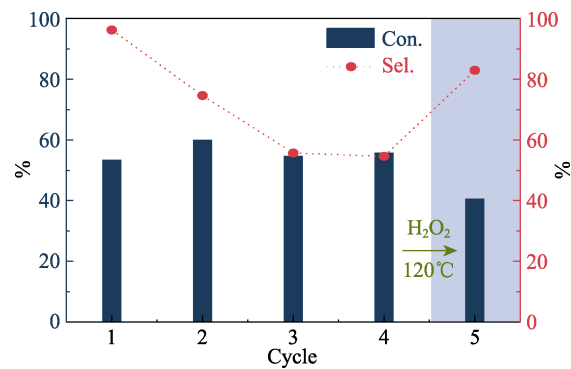


图 S4 PI(1 : 2)-120 催化剂的循环实验

Fig. S4 Cycling experiments of PI(1 : 2)-120 catalyst

Experimental conditions: 50 mg PI(1:2)-120 catalyst, 400 nm LED lamp, 30 mL 0.67 mmol/L HMF aqueous solution, atmospheric pressure air, reaction for 12 h at 15 °C