

光催化单糖转化为高值化学品的研究进展

程晓嫒, 孙 涵, 申万岭*

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2024年5月10日; 录用日期: 2024年7月5日; 发布日期: 2024年7月15日

摘 要

化石燃料的枯竭要求寻找可替代的可再生原料和利用对环境无害的方法来生产高附加值的化合物和燃料。在此背景下, 生物质的高效利用已成为一个重要的研究领域, 因为它产量大, 来源广泛, 代表了一种可替代的绿色可再生碳源。目前已经探索了多种转化技术, 其中多相光催化具有反应条件温和、催化剂与产物易分离、绿色无害等优点, 逐渐受到研究人员关注。利用不同的生物质组分作为原料, 调整光催化剂的类型、溶剂和催化剂的物理化学特性等实验条件, 获得了有价值的不同选择性的化学物质。本文主要论述了金属化合物和碳氮聚合物催化剂对单糖的光催化转化活性。本文还梳理了光催化葡萄糖和果糖生成5-羟甲基糠醛(HMF), 以及进一步光催化氧化HMF的反应机理, 整理了近年来光催化单糖转化为高值化学品反应的研究进展, 同时对最新的一锅法转化单糖和HMF为高值化学品反应进行了展望。

关键词

葡萄糖, 果糖, 光催化, 5-羟甲基糠醛, 2,5-呋喃二甲醛, 2,5-呋喃二甲酸

Research Progress in Photocatalytic Conversion of Monosaccharides to High-Value Chemicals

Xiaoman Cheng, Han Sun, Wanling Shen*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: May 10th, 2024; accepted: Jul. 5th, 2024; published: Jul. 15th, 2024

Abstract

The depletion of fossil fuels requires the search for alternative renewable feedstocks and the use

*通讯作者。

文章引用: 程晓嫒, 孙涵, 申万岭. 光催化单糖转化为高值化学品的研究进展[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(4): 244-257. DOI: 10.12677/hjct.2024.144026

of environmentally sound methods to produce high value-added compounds and fuels. In this context, the efficient utilisation of biomass has become an important area of research as it is highly productive, widely available and represents an alternative green renewable carbon source. Various conversion technologies have been explored, among which multiphase photocatalysis has gradually gained the attention of researchers due to its advantages of mild reaction conditions, easy separation of catalysts and products, and green and harmless nature. Using different biomass components as feedstocks and adjusting experimental conditions such as the type of photocatalyst, solvent and physicochemical properties of the catalyst, valuable chemicals with different selectivities have been obtained. This paper deals with the photocatalytic conversion activity of metal compounds and carbon and nitrogen polymer catalysts for monosaccharides. This paper also teases out the reaction mechanism of photocatalytic glucose and fructose to produce 5-hydroxy methyl furfural (HMF), and further photocatalytic oxidation of HMF, and collates the research progress in recent years on photocatalytic monosaccharides conversion to high-value chemicals reactions, as well as the outlook of the most recent one-pot method of converting monosaccharides and HMF to high-value chemicals reactions.

Keywords

Glucose, Fructose, Photocatalytic, HMF, DFF, FDCA

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

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

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



Open Access

1. 引言

能源是人类社会生存的必需品, 对发展全球经济和提高生活水平具有重要意义[1]。随着全球经济的发展, 对能源的需求也迅速增加, 全球石化产品和化石燃料消费量的迅速增长导致我们的环境发生了剧烈的变化。空气污染和水污染直接影响到人类的健康, 同时能源燃烧产生大量的二氧化碳, 导致了全球变暖[2]-[4]。资源的短缺和严重的环境污染, 威胁到了人类的生存和发展, 在面临这些巨大的压力下, 世界各地的人们正在努力寻找和开发新的清洁、安全的能源以减少对化石燃料的依赖[5] [6]。太阳能、风能、潮汐能、地热能、核能等可再生能源日益受到人们的关注, 世界各国都在积极采取措施推动利用这些能源技术的发展[7]-[9]。生物质是丰富的可再生资源, 年产量达 1700 亿吨, 被认为是一种有前途的候选资源。根据国际能源机构(IEA)的定义, 生物质(Biomass)是指通过光合作用而形成的各种有机体, 包括所有的动植物和微生物。生物质能则是太阳能以化学能形式储存在生物质中的能量形式, 它一直是人类赖以生存的重要能源之一, 是仅次于煤炭、石油、天然气之后第四大能源, 在整个能源系统中占有重要的地位。

生物质作为新兴可再生能源引起广泛关注[10], 但是因其构成广泛, 涵盖种类较多, 如何从生物质当中获取工业生产的基础原料成为学术界较为关心的问题[11]。如何将生物质原料转化为高附加值精细化学品是充分利用生物质率先需要解决的一个关键问题。75%可利用的生物质是以糖类为主要构成的碳水化合物, 包含单糖、双糖、低聚糖和多糖四大类。糖基碳水化合物经过酯化、氧化、氢化、氢解、水解、脱水等过程可以转变为具有高附加值的过渡化合物, 例如非离子两亲分子、多元醇、多元酸, 呋喃及呋喃衍生物等等。过渡化合物能够继续作为反应原料实现深加工以合成其他具有更高附加值的化学品。

为了从生物质中生产工业化学品, 重要的是找到一系列从可再生资源中提取的化学中间体。其中, 5-羟甲基糠醛(HMF)被认为是最有价值的化学中间体, 因为它不仅可以从果糖中获得, 也可以从葡萄糖中

获得,甚至直接从纤维素中获得。HMF 是 C_6 碳水化合物的脱水产物,被认为是多种商业化学品生产的关键平台分子[12]。例如, HMF 的选择性氧化可以生成几种重要的呋喃化合物,如马来酸酐(MA)、2,5-二甲酰呋喃(DFP)、5-羟甲基-2-呋喃羧酸(HFCA)和 2,5-呋喃二羧酸(FDCA) [13]。近年来,DFP 和 FDCA 的生产受到了广泛关注。DFP 是一种应用于药物、大环配体和功能高分子材料的平台化学品,FDCA 具有巨大的全球市场容量,具有替代对苯二甲酸(PTA)生产聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基塑料的潜力[14]。

2. 光催化葡萄糖果糖生成 HMF 的研究进展

2.1. 葡萄糖果糖生成 HMF 的反应机理

2.1.1. 葡萄糖生成 HMF 的反应机理

葡萄糖是一种吡喃糖,分子结构中有六元环,而 HMF 的主体结构是一个五元呋喃环。从葡萄糖制备 HMF 的催化路径大致可分两种,第一种为葡萄糖在 Lewis (路易斯)酸、酶或碱的作用下异构成呋喃式果糖,然后果糖脱去三分子水生成 HMF;第二种为葡萄糖直接在 Brønsted (布朗斯特)酸的作用下脱去三分子水生成 HMF。此外,在葡萄糖制备 HMF 的反应过程中往往伴随着不溶性黑腐物和可溶性聚合物,即所谓胡敏素(Humin)的产生。

2.1.2. 果糖生成 HMF 的反应机理

早在 1944 年, Haworth 等就首次提出果糖催化脱水制备 HMF 的反应机理,此后关于该反应机理的报道很多,观点不一,目前普遍被人们接受的主要有两种:一种是果糖分子首先脱去一个水分子后形成环状结构,而后依次再脱去两分子水生成 HMF;另一种是果糖分子在直链结构中依次脱去三分子水后得到 HMF。

2.1.3. 金属化合物光催化葡萄糖和果糖生成 HMF

近年来,葡萄糖果糖制备 HMF 的所有溶剂体系中,多相溶剂体系优异的催化剂重复使用性和高效的产物分离性等特点使得应用更为广泛。光催化是一种很有前途的抑制高温副反应的方法,可以进一步探索成为一种经济高效的葡萄糖果糖选择性脱水制羟甲基糠醛的新技术[15]。光催化可以有效地实现对底物的选择性氧化还原,产生高价值的化学物质。半导体辅助光催化体系中的活性物质(如 e^- 、 h^+ 、 OH^- 和 O_2^-)触发了光催化还原、氧化、异构化、C-N 和 C-C 键的形成以及 C-H 键的激活。在这种有机转化体系中,活化能可以由半导体的高效光激发和电荷重组提供。因此,设计和制备具有高效可见光捕获和载流子优异转移分离性能的潜在光催化剂是很有必要的。尽管光催化葡萄糖果糖转化反应非常重要,但文献中关于这一反应的报道并不多。

1) TiO_2 光催化剂

TiO_2 作为一种典型的光催化半导体材料,具有化学稳定性高、氧化能力强、耐光腐蚀等优点。但是 TiO_2 光催化活性差,并且光生电子和空穴极易复合,导致其量子效率较低(低于 5%)。可以通过金属掺杂、复合半导体等技术对催化剂进行改良提高 TiO_2 的催化活性,制备出适用于以太阳光为光源的高效光催化剂[16]。

Colmenares 等人[17]用超声催化的溶胶-凝胶法合成了二氧化钛粉末光催化剂,对葡萄糖进行了氧化反应获得高价值的化学物质。Bellardita [18]等人用溶剂热法制备纳米二氧化钛颗粒,将 $H_3PW_{12}O_{40}$ (标记为 PW_{12})和 $K_7PW_{11}O_{39}$ Keggin 盐(标记为 PW_{11})与 TiO_2 进行溶剂热耦合,得到 PW_{12}/TiO_2 和 PW_{11}/TiO_2 复合材料。此外,为了比较还进行了饱和的 PW_{12} 在工业二氧化钛表面的浸渍。研究了所制备材料的一些理化性质及其在 pH 不同条件下对葡萄糖氧化的光活性。Jiraporn 等人[19]二氧化钛为催化剂,通过光催化转化葡萄糖得到高价值的化学物质。

Hattori [20]等人在前人的基础上研究了锐钛矿型 TiO_2 催化剂的光辅助磷酸化反应, 以提高其催化葡萄糖直接合成 5-羟甲基糠醛的性能。以四异丙醇钛($\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$)为原料通过简单的溶胶-凝胶反应制备锐钛矿 TiO_2 , 通过浸渍将磷酸盐固定在 TiO_2 上得到 P- TiO_2 -L 催化剂。在荧光灯照射下, TiO_2 表面磷酸化使表面磷酸盐密度提高到 50%, 高于常规极限, 从而阻止了亲水葡萄糖分子在 TiO_2 上的吸附, 从而使葡萄糖更有选择性地生成 HMF。

Ken 等人[21]研究半导体在有机反应中的应用, 以促进化学合成技术的发展, 通过转换光到热半导体协助 Brønsted 酸催化果糖脱水。从这一过程出发, 提出了半导体辅助有机转化体系。半导体用于促进 Brønsted 酸催化果糖在可见光照射下脱水成 5-羟甲基糠醛。并发现与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 WO_3 和 TiO_2 相比, 硅是更适合果糖转化为 HMF 的半导体。

2) 其他金属氧化物光催化剂

铁酸锌氧化物(ZnFe_2O_4)作为一种 n 型近红外光响应型光催化剂, 由于其窄带隙(约 1.9 eV)、优异的光化学耐久性、强磁性和低成本等优点, 在水分解、污染物降解和有机合成等方面受到了广泛关注。纯 ZnFe_2O_4 的低电荷转移和载流子快速复合导致其光催化活性较差, 采用元素掺杂来克服 ZnFe_2O_4 的上述固有缺陷。通常 ZnFe_2O_4 与两种或多种半导体结合可以增强电荷分离, 延长载流子寿命, 提高光催化能力[22] [23]。Fu 等人[24]制备了 ZnFe_2O_4 包覆银纳米线($\text{Ag}@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ NWs), 用于 Photo-Fenton 诱导果糖在可见光区脱水生成 5-羟甲基糠醛。详细考察了 ZnFe_2O_4 含量、DMSO 与去离子水体积比、反应温度、果糖用量、 H_2O_2 含量、pH 值、无机离子、猝灭剂等因素对果糖转化率、5-羟甲基糠醛收率和 5-羟甲基糠醛选择性的影响。Brønsted 酸 $\text{Ag}@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ NWs 在可见光照射下表现出优异的 Photo-Fenton 催化果糖脱水生成 5-羟甲基糠醛的活性。

3. 光催化氧化

3.1. 光催化基本原理

光催化是光化学和催化科学的交叉点, 一般是指在催化剂参与下的光化学反应。半导体材料之所以具有光催化特性, 是由它的能带结构所决定。半导体的晶粒内含有能带结构, 其能带结构通常由一个充满电子的低能价带(Valent-Band, VB)和一个空的高能导带(Conduction Band, CB)构成, 价带和导带之间由禁带分开, 该区域的大小称为禁带宽度, 其能差为带隙能, 半导体的带隙能一般为 0.2~3.0 eV。当用能量等于或大于带隙能的光照射催化剂时, 价带上的电子被激发, 越过禁带进入导带, 同时在价带上产生相应的空穴, 即生成电子/空穴对。

由于半导体能带的不连续性, 电子和空穴的寿命较长, 在电场作用下或通过扩散的方式运动, 与吸附在催化剂粒子表面上的物质发生氧化还原反应, 或者被表面晶格缺陷俘获。空穴和电子在催化剂内部或表面也可能直接复合。因此半导体光催化关键步骤是: 催化剂的光激发, 光生电子和空穴的迁移和俘获, 光生电子和空穴与吸附之间表面电荷迁移以及电子和空穴的体内或表面复合。光催化反应的量子效率低是其难以实用化最为关键的因素。光催化反应的量子效率取决于电子和空穴的复合几率, 而电子和空穴的复合过程则主要取决于两个因素: 电子和空穴在催化剂表面的俘获过程; 表面电荷的迁移过程。

3.2. 光催化氧化原理

光催化氧化反应的原理可以用半导体的能带理论来阐述。以 TiO_2 的光催化氧化反应为例。n 型半导体粒子纳米 TiO_2 的能带结构一般由低能价带和高能导带构成, 价带和导带之间存在禁带。能带和导带之间的带隙能为 3.2 eV。当半导体二氧化钛受到能量大于其禁带宽度的光源照射时, 其价带的电子就被激发, 跃迁到导带, 产生原初电荷分离, 从而产生导带电子和禁带空穴。这些电子和空穴对迁移到表面后,

具有强的接收电子的倾向，可以参加氧化还原反应，直接将有机分子氧化为正碳自由基或将表面现象的水分子氧化为羟基自由基。生成的羟基自由基进攻有机物分子，使之氧化和分解，最终使有机污染物转化为 CO_2 、 H_2O 和无机盐达到矿化。

3.3. HMF 氧化机理

3.3.1. 氧化途径 I

Davis 等人[25] [26]在前人工作的基础上，采用 Pt、Au 为催化剂，探索了以 HMFCFA 为中间产物的氧化机理。机理主要分为五个步骤，如图 1 所示。

a) 反应溶剂中的 OH^- 进攻 HMF 中的羰基碳，发生亲核加成，生成偕二醇水合物中间体，此过程为快速可逆的水解反应；

b) 加入催化剂后，溶剂中的 OH^- 吸附到催化剂表面，与偕二醇中的质子结合生成水，同时释放出两个电子，形成 FDCA 中的第一个羧酸，生成中间产物 HMFCFA；

c) 在碱和催化剂作用下，HMFCFA 中的羟甲基氧化为羰基，同时 OH^- 与羟基侧链上的质子结合生成水，并释放出两个电子，形成 FFCA；

d) FFCA 上的醛基进行快速可逆水解生成偕二醇水合物；

e) 最后一步是偕二醇的脱氢反应，与第二步类似，伴随着释放出电子的反应。

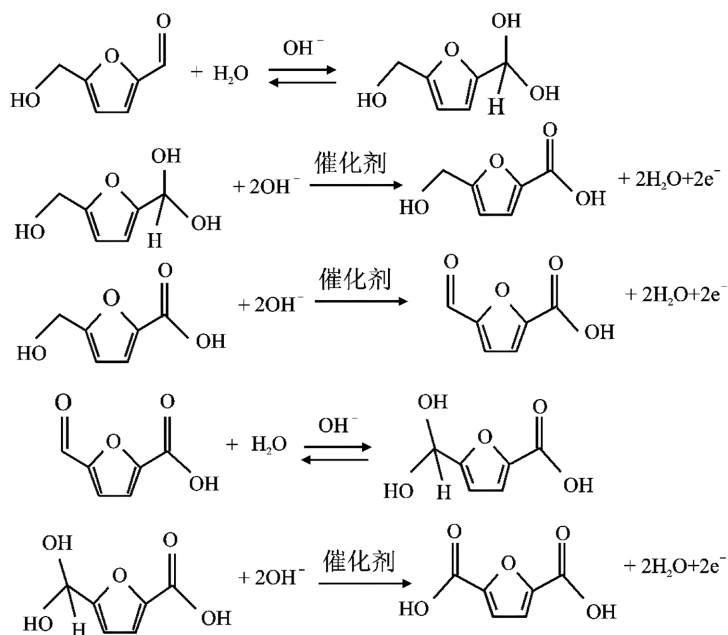


Figure 1. Reaction mechanism of oxidation route I [27]

图 1. 氧化途径 I 反应机理[27]

3.3.2. 氧化途径 II

Siankevich 等人[28]在反应体系中不存在碱的条件下，用 Pt/PVP 纳米粒子为催化剂，对 HMF 的氧化机制进行了讨论。研究发现，在此过程中中间副产物为 DFF，反应过程没有检测到 HFCA。机理主要分为三个步骤，如图 2 所示。

HMF 中的羟基侧链脱去两个质子产生中间产物 DFF，DFF 中的羰基快速可逆水解反应生成偕二醇中间体；

偕二醇中间体发生脱氢反应, OH^- 被吸附到催化剂表面。 OH^- 与质子发生反应生成水, 同时释放出两个电子, 生成中间产物 FFCA;

FFCA 中的羟基侧链发生亲核加成, 生成第二个偕二醇中间体, 偕二醇中间体再次进行脱氢反应生成 FDCA。

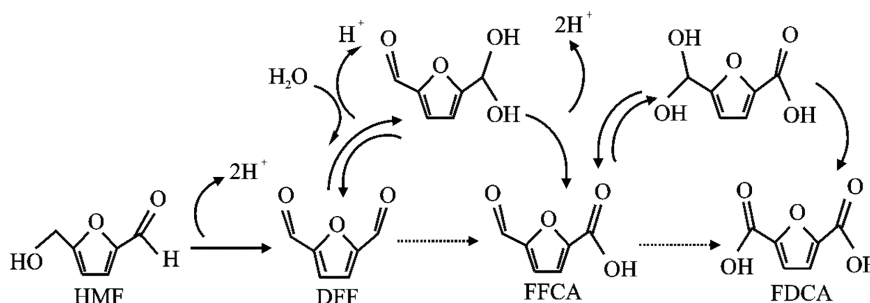


Figure 2. Reaction mechanism of oxidation route II [27]

图 2. 氧化途径 II 反应机理[27]

Davis 等人为了探究清楚 HMF 氧化产物中氧原子的来源, 首次采用同位素标记法来追踪产物中的氧原子是来自于氧气还是水[25]。以 $^{18}\text{O}_2$ 为氧化剂, 在 H_2O 溶液中进行 HMF 氧化反应, 在最后产物中没有检测到 ^{18}O 原子。以 $^{16}\text{O}_2$ 为氧化剂, 在 H_2^{18}O 溶液中进行 HMF 氧化反应, 最后的产物被检测出 ^{18}O 原子, 由此说明产物中的氧原子来自于水。HFCA 中有 2 个来自于水的氧原子, 而 FDCA 中有 4 个来自水的氧原子。

3.4. 光催化氧化 HMF

1) TiO_2 光催化剂

由于二氧化钛氧化物在醇氧化反应中被广泛用于催化和光催化, 因此二氧化钛基催化剂的制备受到了人们的特别关注。Lolli 等人[29]制备了高比表面积的纳米结构多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 混合氧化物, 通过催化和光催化两种方法对 5-羟甲基糠醛进行氧化。HMF 在水中的氧化和光氧化为合成 DFF 和 FDCA 提供了环保的方法, DFF 和 FDCA 是合成生物聚合物的重要分子起点。微粒径 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 颗粒具有堆积孔隙和高比表面积, 同时负载 Pt 纳米颗粒(2 nm), 在中性 pH 条件下对 HMF 进行液相氧化, 产物为 DFF、FFCA 和 FDCA。碱的加入使反应机理发生变化, 形成 HMFCFA 作为第一中间体; 然而, 由于羟甲基糠醛在这些高 pH 条件下的降解, 产生了大量的高分子副产物。

Kimya 等人[14]利用自制的锐钛矿、金红石和板钛矿三种纳米 TiO_2 , 在水介质中选择性地氧化 5-羟甲基糠醛为 2,5-呋喃二甲醛。以 TiCl_4 为 TiO_2 前驱体, 采用溶胶-凝胶法制备 HP 样品。通过 BET 比表面积、XRD、TGA 和 SEM 等对样品进行了表征, 结果表明, HP 催化剂以无定形为主, 对 DFF 的选择性是商业 TiO_2 的两倍以上。

Igor Krivtsov 等人[30]在不同温度下分别制备了 N 掺杂和氧掺杂的 TiO_2 纳米颗粒(N/TiO_2 , O/TiO_2), 然后使用 HMF 作为氧化底物考察了两种催化剂的反应活性。实验结果表明 N 掺杂比氧掺杂具有更高的反应活性, 对目标产物 FDCA 有更好的选择性。通过实验作者认为, 较低的热处理温度会让 N 进入二氧化钛锐钛矿晶体的间隙位置, 从而导致缺陷的产生(氧空位)。较高的热处理温度会完全去除 N 掺杂物, 从而使 Ti 配位处于不平衡状态, 并导致 TiO_2 单元中的电荷不平衡, 迫使其相邻的氧原子占据一个空位, 进而导致空气中的氧气在其表面吸附并向晶格扩散。

2) Nb_2O_5 光催化剂

五氧化二铌(Nb_2O_5)是一种典型的无毒固体氧化物,具有很强的氧化还原能力和独特的 Lewis 酸位点(LASs)和 Brønsted 酸位点(BASs) [31]。此前, Ziolk 的团队和 T sang 的团队分别在 1999 年和 2012 年提到了不同的铌化合物和纳米结构的 Nb_2O_5 的光催化性能[31] [32]。近年来将 Nb_2O_5 应用拓展到废塑料的光催化转化、碳氢化合物的活化、 CO_2 的光还原、胺类和醇类的选择性转化等领域[31]。

Nb_2O_5 是一种 n 型半导体, Nb_2O_5 的结构取决于制备条件。随着温度的升高, Nb_2O_5 可以转变为伪六方相(TTNb $_2\text{O}_5$)、正交相(T-Nb $_2\text{O}_5$)和单斜相(H-Nb $_2\text{O}_5$) [32]。在 Nb_2O_5 中观察到独特的性质。 Nb_2O_5 的能带能(E_g) $\approx 3.0 - 3.4$ eV, 适合于光催化氧化还原反应[33]。如图 3(a)所示, Nb_2O_5 上的激发态电子和空穴在光照射下迁移到表面, 然后在还原和氧化过程中与衬底相互作用。此外, 在四面体 NbO_4 和八面体 NbO_6 单元上分别观察到 LASs 和 BASs (图 3(b)、图 3(c)) [34]-[36]。 Nb_2O_5 具有较高的酸强度, 可用于脱水反应、水解反应和加氢脱氧反应[32] [37] [38]。除了独特的酸性和氧化还原特性外, Nb_2O_5 在有机酸溶液中也很有活性。这一特性表明, Nb_2O_5 在由生物质和其他光催化酸产物产生的酸性溶液中是稳定的。然而, Nb_2O_5 仍有一定的局限性, Nb_2O_5 的光吸收能力和光氧化还原能力之间平衡性有待提高。

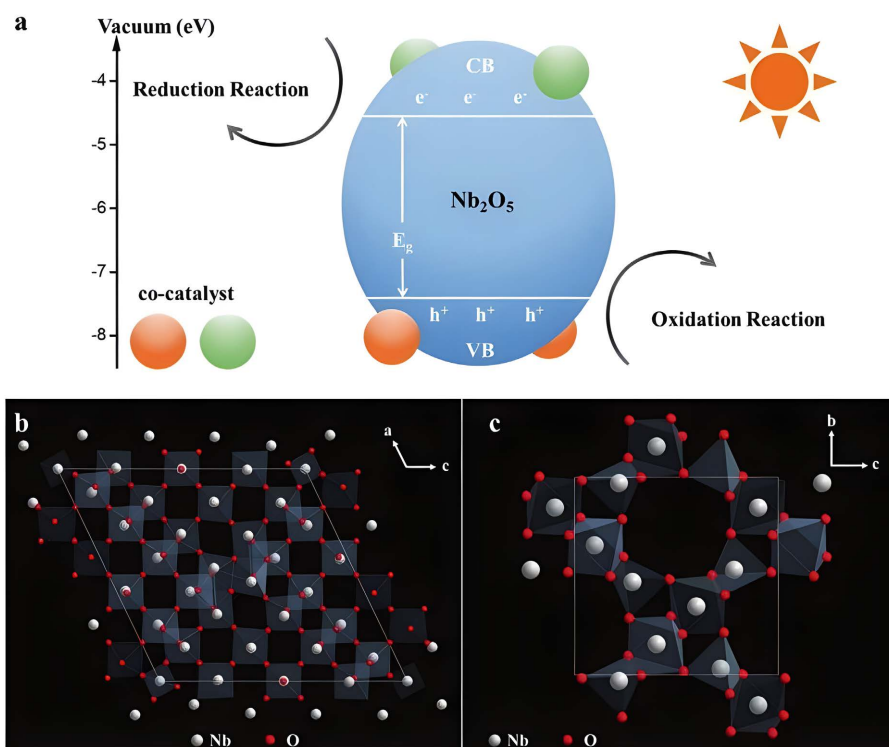


Figure 3. (a) Photocatalytic processes on Nb_2O_5 and the local structures of (b) H- Nb_2O_5 , (c) T- Nb_2O_5 [38]

图 3. (a) Nb_2O_5 上的光催化过程和局部结构(b) H- Nb_2O_5 , (c) T- Nb_2O_5 [38]

Wang 等人[39]采用水热法制备了一种双功能 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (ZIS/NbO)光催化剂,在 ZnIn_2S_4 微球上生长 Nb_2O_5 纳米球。原位辐照 X 射线光电子能谱(si-xps)和电子自旋共振(ESR)测量证实了该复合材料具有 Z-scheme 异质结构。由于 Z-scheme 体系具有良好的电荷分离效率, ZIS/NbO 体系的载流子寿命明显延长。因此,优化后的 ZIS/NbO 的析氢速率分别是 Nb_2O_5 和 ZnIn_2S_4 的 2.8 倍和 1.8 倍。此外, ZIS/NbO 还表现出良好的氧化性能,可将生物衍生中间体 5-羟甲基糠醛氧化成增值产品。更重要的是,在 ZIS/NbO Z-scheme 异质结构上,实现了 H_2 还原和 HMF 氧化的耦合光催化。由于复合材料中存在 z 构型异质结,阻止了光生电子和空穴的复合, ZIS/NbO 表现出了优异的光催化性能。

Zhang 等人[40]采用简单的焙烧法制备了 Nb_2O_5 。先将铌酸磨碎,然后在炉中以 $2^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度在 300°C 、 500°C 、 800°C 下焙烧 6 h。得到的白色粉末分别为 Nb_2O_5 -300、 Nb_2O_5 -500、 Nb_2O_5 -800,并将其用于在可见光下氧化 HMF。考察了焙烧温度、入射波长和反应时间对光催化性能的影响。在可见光照射下,以三氟苯为溶剂、 O_2 存在下, Nb_2O_5 -800 的 DFF 选择性达到 90.6%。本研究为利用阳光选择性氧化生物质醇类化合物提供了一种潜在的方法。

3) ZnO 光催化剂

纳米氧化锌是一种多功能性的新型无机材料,其颗粒大小约在 1~100 纳米。由于晶粒的细微化,其表面电子结构和晶体结构发生变化,产生了宏观物体所不具有的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应以及高透明度、高分散性等特点。近年来发现它在催化、光学、磁学、力学等方面展现出许多特殊功能,使其在陶瓷、化工、电子、光学、生物、医药等许多领域有重要的应用价值,具有普通氧化锌所无法比较的特殊性和用途。

氧化锌是一种半导体催化剂的电子结构,在光照射下,当一个具有一定能量的光子或者具有超过这个半导体带隙能量 E_g 的光子射入半导体时,一个电子从价带 VB 激发到导带 CB,而留下了一个空穴。激发态的导带电子和价带空穴能够重新结合消除输入的能量和热,电子在材料的表面态被捕捉,价态电子跃迁到导带,价带的空穴把周围环境中的羟基电子抢夺过来使羟基变成自由基,作为强氧化剂而完成对有机物的降解。

Dhingra 等人[41]展示了 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{MnO}_2$ 的 Z-scheme 光催化体系的应用,该体系可以同时生成 H_2 ,并通过氧化 HMF 获得高产量的 DFF。结果表明,异质结构 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/1\%\text{MnO}_2$ (S2) 具有较好的催化活性。该异质结构的催化活性增强归因于光生载流子在 Z-scheme 机制下的有效空间分离以及 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 与 MnO_2 的协同作用。在没有使用贵金属助催化剂的文献报道的催化剂中,该催化剂的 DFF 收率最高。些结果突出了 z 型异质结光催化剂对同时生成 H_2 和选择性氧化 HMF 到 DFF 的重要性。总的来说,这项工作展示了可见光驱动的清燃料(H_2)的可持续生产,并将生物质衍生的化学物质转化为增值产品。

García 等人[42]制备了 ZnO 纳米粒子,然后将其负载到聚吡咯上制备了 ZnO/PPy 复合催化剂,研究了该催化剂的光催化性能。该研究认为,PPy 聚合物基质在复合材料中充当电子给体,与分别使用 ZnO 和 PPy 相比,提高了材料的光电流响应的同时改善光子吸收。降低了最高占据分子轨道(HOMO)能级与最低未占据分子轨道(LUMO)能级之间的能差,避免了电子空穴对的重组,有利于提高 ZnO/PPy 在可见光下的催化活性。从模型串联-平行反应机理计算的动力学参数来看,在可见光照射下 HMF 在 ZnO/PPy 催化剂上的光氧化反应遵循平行可逆步骤和串联不可逆步骤的组合,其中 HMF 到 DFF 的氧化步骤是总反应的决速步。

4) 金属硫化物催化剂

常见的纳米金属硫化物光催化剂有 ZnS、CdS 和 PbS 等。因为 CdS 的带隙宽度,可以与太阳光谱近紫外段进行匹配,与光源的结合使光腐蚀现象出现的概率增加,使用寿命不太理想。CdS 的禁带宽度为 2.4 eV,在 400~750 nm 的可见光区域也有强吸收带。CdS 的立方晶相片状结构使其具有较好的光催化活性,这种结构有利于电子和空穴的分离以及活性位点的暴露。

Han 等人[43]以纳米镍颗粒修饰载体超薄 CdS 纳米片(厚度约为 1 nm) (Ni/CdS),对生物质中间体 5-羟甲基糠醛进行了光催化氧化,制备增值产物醛和酸。更重要的是,利用这些生物质中间体作为质子源,在可见光照射下实现了同时制氢。研究了糠醛醇和 HMF 在中性水中向醛类转化的差异。通过理论计算,认为 HMF 中醛基与 Ni/CdS 的结合亲和力和略强,导致 HMF 向 2,5-二甲酰呋喃的转化较糠醛醇向糠醛的转化低。然而,在碱性条件下糠醛醇和 HMF 的光催化氧化完全转化为各自的羧基化合物,并同时产生 H_2 。

Hui-Fang Ye 等人[44]首先制备了含有硫空穴的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$,然后以 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 为底物制备了 P 掺杂

催化剂 $Zn_xCd_{1-x}S-P$ 用于 5-羟甲基糠醛光催化析氢反应, 同时获得高附加值的氧化产物。作者认为, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S-P$ 的光催化放氢和稳定性的提高主要归因于 HMF 氧化过程中光生空穴的有效利用, 从而有效促进光生电荷的分离并抑制固溶体的光腐蚀。

Meng 等人[45]制备了 2D/2D-3D 分层结构的复合催化剂 NiS/ZIS, 其中 NiS 作为共催化剂。作者首先通过水热法合成了含有 2D/2D-3D 分层结构的 NiS/ $Zn_3In_2S_6$ (ZIS) 催化剂, 通过调节 Ni 和 S 的比例控制 NiS 的复合量, 然后将新制的 ZIS 催化剂转移至新水热釜中继续反应以得到另一种复合催化剂 NiS-ZIS。作者研究了 NiS-ZIS 和 NiS/ZIS 两种催化剂选择性氧化 HMF 的性能。结果表明可见光驱动的光催化引发 DFF 的产生和 H_2 的释放, 通过沉积 NiS 作为助催化剂可以同时提高 ZIS 产生 DFF 和释放 H_2 的光催化活性, NiS 和 ZIS 之间的协同作用能够明显有效的提高光氧化活性。

5) 碳氮聚合物光催化氧化 HMF

碳氮聚合物是目前综合研究利用较为广泛的新型无机材料, 通用分子式为 C_3N_4 。由于碳和氮原子的空间排布不同, 因而 C_3N_4 具有多种晶体形貌, $\alpha-C_3N_4$ (α 相), $\beta-C_3N_4$ (β 相), $g-C_3N_4$ (类石墨相), $c-C_3N_4$ (立方相) 和 $p-C_3N_4$ (准立方相)。 $g-C_3N_4$ 的类石墨结构, 具有优异的化学稳定性, 因而以 $g-C_3N_4$ 成为主要的研究对象[46]。

$g-C_3N_4$ 是一种近似石墨烯的平面二维片层结构, 有两种基本单元, 分别以三嗪环如图 4 (C_3N_3 , 左图) 和 3-s-三嗪环(C_6N_7 , 右图) 为基本结构单元无限延伸形成网状结构, 二维纳米片层间通过范德华力结合。Kroke 等人[47]通过密度泛函理论(DFT)计算表明 3-s-三嗪环结构较三嗪环结构连接而成的 $g-C_3N_4$ 更稳定。 $g-C_3N_4$ 的能带间隙仅有 2.7 eV, 能够高效响应可见光。比起 TiO_2 , $g-C_3N_4$ 更能有效活化分子氧, 产生超氧自由基用于有机官能团的光催化转化和有机污染物的光催化降解, 更适用于室内空气污染治理和有机物降解。

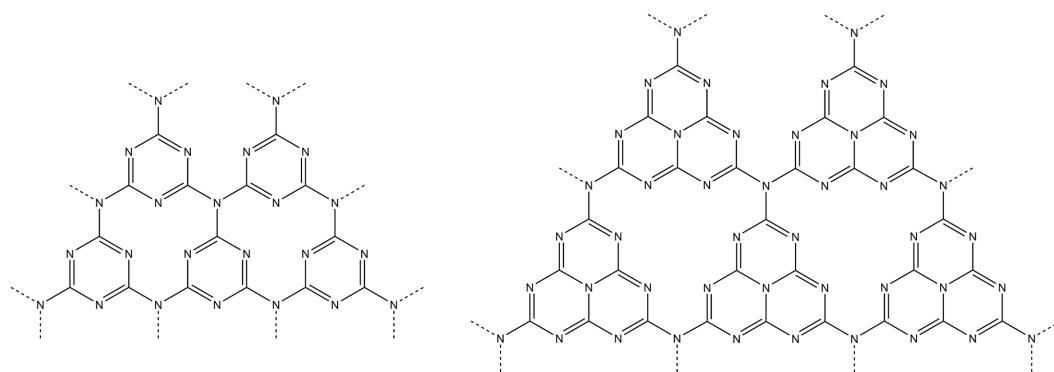


Figure 4. Structural scheme of C_3N_3 (left) and C_6N_7 (right)

图 4. C_3N_3 (左) 和 C_6N_7 (右) 的结构示意图

Wang 等人[48]制备了 MXene/ $g-C_3N_4$ 复合材料(MX/CN), 用于光催化选择性氧化 HMF 生成 2,5-呋喃二甲醛(DFF)。在 2D $g-C_3N_4$ (CN) 上负载 2D MXene (MX) 作为助催化剂。可见光驱动的 CN 具有合适的能带结构, 可以为 HMF 选择性转化为 DFF 提供可行的氧化还原电位。MX 能显著提高 CN 光生载流子的分离和转移效率。因此, MX/CN 在可见光照射下对 HMF 选择性转化为 DFF 具有较高的光催化性能。

GarcíaLópez 等人[49]采用间歇式反应器对 5-羟甲基糠醛在自然的太阳光照射下进行了光催化氧化。自制的四芳基取代卟啉(Pps), 无金属(H_2Pp) 或含 Cu (II)、Zn (II) 配合物($CuPp$, $ZnPp$), 通过亲脂化[(3-n-十五烷基苯氧乙氧基)-]链, 将其负载在石墨($g-C_3N_4$) 或热剥离的氮化碳(C_3N_4-TE) 上, 得到了一组非均相光催化剂。Pps 在两种氮化碳上的负载均为 $6 \mu\text{mol/g}$ 。在实验中, 所有的光催化剂都对 5-羟甲基糠醛的转

化具有活性,并且在所有情况下,在水悬浮液中得到氧化产物 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)。两种氮化碳均发挥了重要的光催化剂作用,卟啉的存在提高了可见光吸收。金属卟啉的存在略微提高了复合材料对 FDCA 的选择性。在自然 pH, ZnPp-C₃N₄-TE 光催化剂存在下, FDCA 的选择性为 36%, HMF 的转化率为 73% 此时为最佳反应。在 pH 为 9 时, CuPp-C₃N₄-TE 样品表现出最佳的光催化性能,说明 pH 可以影响样品对 HMF 部分选择性氧化成 FDCA 的光催化活性。

Zhang 等人[50]以水合钨酸铵和三聚氰胺为原料,通过直接焙烧法制备 WO₃/g-C₃N₄ (石墨氮化碳)复合材料,首次应用于 5-羟甲基糠醛的光催化氧化为 2,5-呋喃二甲醛。用 HR (TEM)、XRD、FT-IR、XP、UV-vis、PL、PC 和 EIS 等方法对其理化性质进行了表征。结果表明,WO₃ 掺杂到 g-C₃N₄ 中可以降低电荷复合的可能性,从而提高光催化活性。研究了入射波长、反应时间、溶剂等因素对光催化性能的影响。在可见光(>400 nm)照射下,4.7% WO₃/g-C₃N₄ 复合催化剂的 HMF 转化率最高,为 27.4%, DFF 选择性为 87.2%。O²⁻和 h⁺是 HMF 转化为 DFF 的活性物质。最后,结合 WO₃/g-C₃N₄ 催化剂的光催化性能和活性氧物种研究,提出了 Z-scheme 机理和反应路线。

3.5. 光催化氧化单糖和 HMF 一锅法转化为高值化学品

一锅法反应是一种非常具有前景的有机合成方法。一锅法反应中的多步反应可以从相对简单易得的原料出发,不经中间体的分离,直接获得结构复杂的分子。这样的反应显然在经济和环境友好上较为有利。目前研究最多的是从果糖一锅法转化为 2,5-呋喃二甲醛(DFF)或者 5-羟甲基糠醛(HMF)一锅法转化为 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)。光催化氧化一锅法转化葡萄糖果糖所涉及的文献较少。

Xu 等人[51]制备了一种分散在 g-C₃N₄ (简称: CoPz/g-C₃N₄)上的硫卟啉钴(CoPz)光催化剂,该催化剂以空气中的氧分子为良性氧化剂,在模拟阳光下对 5-羟甲基糠醛选择性氧化为 2,5-呋喃二甲酸表现出良好的催化活性。在一定温度和压力下, pH = 9.1 的水溶液中 FDCA 的产率为 96.1%。pH = 4.0 时,产物为 2,5-呋喃二甲醛。因此,可以通过控制反应体系的 pH 值来控制反应结果。因为在实验条件下, g-C₃N₄ 会生成羟基自由基,从而直接将 HMF 氧化成 CO₂ 和 H₂O,所以 g-C₃N₄ 本身并不是选择性氧化的催化剂。另一方面,CoPz 激活 O₂,产生单线态氧(¹O₂),从而更可控地将 HMF 氧化为 FDCA,但是产率较低(36.2%)。实验证明了 CoPz/g-c3n4 催化剂中 CoPz 与 g-cC₃N₄ 之间的强相互作用,不仅提高了 CoPz 位点的可及性以及催化剂的可循环性,而且抑制了 g-C₃N₄ 生成羟基自由基,促进了 CoPz 位点上生成 O₂,显著提高了催化剂的催化性能。

石墨烯氧化物作为石墨烯基材料一类重要的衍生物,尽管氧化过程破坏了石墨烯高度共轭结构,但是仍保持着特殊的表面性能与层状结构。含氧基团的引入不仅使得氧化石墨烯具有化学稳定性,而且为合成石墨烯基/氧化石墨烯基材料提供表面修饰活性位置和较大的比表面积。氧化石墨烯作为合成石墨烯基复合材料的前驱物与支撑载体,易功能化与可控性高[52]。氧化石墨烯也显示出自身优异的物理、化学、光学、电学性质,是一种性能优异的新型碳材料,具有较高的比表面积和表面丰富的官能团。氧化石墨烯复合材料包括聚合物类复合材料以及无机物类复合材料更是具有广泛的应用领域,因此氧化石墨烯的表面改性成为另一个研究重点。

Ma 等人[53]在铜/石墨烯制备的基础上,采用类似的还原方法制备了 Au/rGO 单金属催化剂[54]。与 Au/rGO 催化剂不同, Ru/rGO 催化剂是通过 H₂ 还原法制备的[55]。采用两步法制备了 Au-Ru/rGO 双金属催化剂。首先,按照上述策略将 Au 纳米颗粒加载到还原氧化石墨烯上。然后以 Au/rGO 催化剂为载体,采用 H₂ 还原法在 Au/rGO 表面沉积钌纳米粒子。将催化剂用于 5-羟甲基糠醛或者果糖一锅转化为 2,5-呋喃二甲醛,与 rGO 负载的 Au 或 Ru 单金属催化剂相比, Au-Ru/rGO 催化剂表现出更高的光催化活性,这是因为光激发电子通过导电石墨烯载体从 Ru 转移到 Au 纳米颗粒。由于 Au-Ru/rGO 催化剂能够充分利用

太阳能, 避免使用碱基, 具有高选择性和良好的可重复使用性, 本研究为 DFF 的生产提供了一条绿色、经济、高效的合成路线。

4. 结论与展望

FDCA、DFF 是很有前途的生物质衍生化合物, 在许多领域有着广泛的应用。因此, 有效的催化合成 FDCA 将在未来产生巨大的经济效益, 对可持续化学的发展也将起到至关重要的作用。目前, 研究人员主要利用负载型贵金属催化剂(Au、Pt 和 Pd)用于 HMF 好氧化制 FDCA、DFF 的化学催化体系。催化剂的活性和反应途径受催化剂本身(如活性相、载体、粒径)和反应条件(如氧气压力、氧气流速、pH 值、温度)的影响。光催化在醇类氧化为羰基化合物, 烯烃环氧化, 硫醚氧化为亚砷和砷类化合物等等有机反应已经取得了一系列相关的研究成果, 在光催化单糖和 HMF 选择性氧化制备高附加值产品方面的研究则处于起始阶段, 因此积极拓展单糖、HMF 光催化剂的应用种类将成为日后研究的重点关注领域。

光催化中无论是葡萄糖果糖转化为 HMF 还是 HMF 转化为 DFF 和 FDCA, 其中金属化合物是目前研究最多的催化剂, 其中金属硫化物比金属氧化物表现出了更强的催化活性, CdS 能够直接将 HMF 氧化为 FDCA。增强催化剂的吸光程度能够有效提升催化剂的活性, 并且光照波长与光照时间对催化剂的活性也会产生明显的影响。HMF 的光催化氧化以石墨烯为代表的新型无机催化剂可能会具有更高的催化活性。有机聚合物催化剂在目前的研究中, 其活性明显高于大部分金属化合物催化剂和碳氮聚合物催化剂, 在未来将获得更多的关注。同时在单糖或 HMF 一锅法转化研究中以石墨烯为代表的新型无机催化剂和碳氮聚合物催化剂具有较好的发展前景。单糖催化转化产物大部分以 HMF 为主, 同时 HMF 光催化选择性氧化的产物以 DFF 为主, 少部分以 FDCA 为目标产物, 因此, 研究单糖或 HMF 一步转化为 FDCA 的研究将会获得更多的关注。同时, 以水作为氧源进行 HMF 氧化的研究也会逐渐得到越来越多的重视。

致 谢

感谢河南省自然科学基金项目(232300420136)的支持。

参考文献

- [1] Ang, B.W. and Zhang, F.Q. (2000) A Survey of Index Decomposition Analysis in Energy and Environmental Studies. *Energy*, **25**, 1149-1176. [https://doi.org/10.1016/s0360-5442\(00\)00039-6](https://doi.org/10.1016/s0360-5442(00)00039-6)
- [2] Kermani, M.B. and Morshed, A. (2003) Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium. *CORROSION*, **59**, 659-683. <https://doi.org/10.5006/1.3277596>
- [3] Meinshausen, M., Meinshausen, N., Hare, W., Raper, S.C.B., Frieler, K., Knutti, R., *et al.* (2009) Greenhouse-Gas Emission Targets for Limiting Global Warming to 2°C. *Nature*, **458**, 1158-1162. <https://doi.org/10.1038/nature08017>
- [4] Fearnside, P.M. (2000) Global Warming and Tropical Land-Use Change: Greenhouse Gas Emissions from Biomass Burning, De-Composition and Soils in Forest Conversion, Shifting Cultivation and Secondary Vegetation. *Climatic Change*, **46**, 115-158. <https://doi.org/10.1023/A:1005569915357>
- [5] Sabonnadiere, J.-C. (2010) *Renewable Energy Technologies*. John Wiley & Sons.
- [6] Foxon, T.J., Gross, R., Chase, A., Howes, J., Arnall, A. and Anderson, D. (2005) UK Innovation Systems for New and Renewable Energy Technologies: Drivers, Barriers and Systems Failures. *Energy Policy*, **33**, 2123-2137. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2004.04.011>
- [7] Johansson, T.B. (1993) *Renewable Energy: Sources for Fuels and Electricity*. Island Press.
- [8] Jacobson, M.Z. and Delucchi, M.A. (2011) Providing All Global Energy with Wind, Water, and Solar Power, Part I: Technologies, Energy Resources, Quantities and Areas of Infrastructure, and Materials. *Energy Policy*, **39**, 1154-1169. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.11.040>
- [9] Twidell, J. and Weir, T. (2015) *Renewable Energy Resources*. Routledge.
- [10] Bozell, J.J. and Petersen, G.R. (2010) Technology Development for the Production of Biobased Products from Biorefinery Carbohydrates—The US Department of Energy’s “Top 10” Revisited. *Green Chemistry*, **12**, 539-554. <https://doi.org/10.1039/b922014c>

- [11] Zhou, C., Xia, X., Lin, C., Tong, D. and Beltramini, J. (2011) Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Fine Chemicals and Fuels. *Chemical Society Reviews*, **40**, 5588-5617. <https://doi.org/10.1039/c1cs15124j>
- [12] Zakrzewska, M.E., Bogel-Lukasik, E. and Bogel-Lukasik, R. (2010) Ionic Liquid-Mediated Formation of 5-Hydroxymethylfurfural—A Promising Biomass-Derived Building Block. *Chemical Reviews*, **111**, 397-417. <https://doi.org/10.1021/cr100171a>
- [13] Zhang, Z., Liu, B., Lv, K., Sun, J. and Deng, K. (2014) Aerobic Oxidation of Biomass Derived 5-Hydroxymethylfurfural into 5-Hydroxymethyl-2-Furancarboxylic Acid Catalyzed by a Montmorillonite K-10 Clay Immobilized Molybdenum Acetylacetonate Complex. *Green Chemistry*, **16**, 2762-2770. <https://doi.org/10.1039/c4gc00062e>
- [14] De Jong, E., Dam, M.A., Sipos, L. and Gruter, G.J.M. (2012) Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters. *ACS Symposium Series*, **1105**, 1-13. <https://doi.org/10.1021/bk-2012-1105.ch001>
- [15] Tsutsumi, K., Kurata, N., Takata, E., Furuichi, K., Nagano, M. and Tabata, K. (2014) Silicon Semiconductor-Assisted Brønsted Acid-Catalyzed Dehydration: Highly Selective Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose under Visible Light Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **147**, 1009-1014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.032>
- [16] 卢秋杭, 任凯彬, 姜昊, 等. 光催化剂的种类及制备与应用研究进展[J]. 中国陶瓷工业, 2020, 27(4): 19-23.
- [17] Colmenares, J.C., Magdziarz, A. and Bielejewska, A. (2011) High-Value Chemicals Obtained from Selective Photo-Oxidation of Glucose in the Presence of Nanostructured Titanium Photocatalysts. *Bioresource Technology*, **102**, 11254-11257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.101>
- [18] Bellardita, M., García-López, E.I., Marci, G., Megna, B., Pomilla, F.R. and Palmisano, L. (2015) Photocatalytic Conversion of Glucose in Aqueous Suspensions of Heteropolyacid-TiO₂ Composites. *RSC Advances*, **5**, 59037-59047. <https://doi.org/10.1039/c5ra09894g>
- [19] Payormhorm, J., Chuangchote, S., Kiatkittipong, K., Chiarakorn, S. and Laosiripojana, N. (2017) Xylitol and Gluconic Acid Productions via Photocatalytic-Glucose Conversion Using TiO₂ Fabricated by Surfactant-Assisted Techniques: Effects of Structural and Textural Properties. *Materials Chemistry and Physics*, **196**, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.058>
- [20] Hattori, M., Kamata, K. and Hara, M. (2017) Photoassist-Phosphorylated TiO₂ as a Catalyst for Direct Formation of 5-(Hydroxymethyl) Furfural from Glucose. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**, 3688-3693. <https://doi.org/10.1039/c6cp06864b>
- [21] Tsutsumi, K., Kurata, N., Takata, E., Furuichi, K., Nagano, M. and Tabata, K. (2014) Silicon Semiconductor-Assisted Brønsted Acid-Catalyzed Dehydration: Highly Selective Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose under Visible Light Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **147**, 1009-1014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.032>
- [22] Cao, J., Xing, J., Zhang, Y., Tong, H., Bi, Y., Kako, T., *et al.* (2013) Photoelectrochemical Properties of Nanomultiple CaFe₂O₄/ZnFe₂O₄pn Junction Photoelectrodes. *Langmuir*, **29**, 3116-3124. <https://doi.org/10.1021/la304377z>
- [23] Xu, Q., Feng, J., Li, L., Xiao, Q. and Wang, J. (2015) Hollow ZnFe₂O₄/TiO₂ Composites: High-Performance and Recyclable Visible-Light Photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, **641**, 110-118. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.076>
- [24] Fu, X., Li, S., Wen, J., Kang, F., Huang, C. and Zheng, X. (2021) Visible Light-Induced Photo-Fenton Dehydration of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural over ZnFe₂O₄-Coated Ag Nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **609**, Article 125685. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125685>
- [25] 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>
- [26] Davis, S.E., Benavidez, A.D., Gosselink, R.W., Bitter, J.H., de Jong, K.P., Datye, A.K., *et al.* (2014) Kinetics and Mechanism of 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation and Their Implications for Catalyst Development. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **388**, 123-132. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.013>
- [27] 邹彬, 陈学珊, 郭静. 5-羟甲基糠醛催化氧化为 2,5-呋喃二甲酸的研究进展[J]. 应用化工, 2016, 45(11): 2130-2134, 2138.
- [28] Siankevich, S., Savoglidis, G., Fei, Z., Laurency, G., Alexander, D.T.L., Yan, N., *et al.* (2014) A Novel Platinum Nanocatalyst for the Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid under Mild Conditions. *Journal of Catalysis*, **315**, 67-74. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.04.011>
- [29] Chen, C., Wang, L., Zhu, B., Zhou, Z., El-Hout, S.I., Yang, J., *et al.* (2021) 2,5-Furandicarboxylic Acid Production via Catalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural: Catalysts, Processes and Reaction Mechanism. *Journal of Energy*

- Chemistry*, **54**, 528-554. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.068>
- [30] Krivtsov, I., Ilkaeva, M., Salas-Colera, E., Amghouz, Z., García, J.R., Díaz, E., *et al.* (2017) Consequences of Nitrogen Doping and Oxygen Enrichment on Titanium Local Order and Photocatalytic Performance of TiO₂ Anatase. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 6770-6780. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00354>
- [31] Nowak, I. and Ziolek, M. (1999) Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, **99**, 3603-3624. <https://doi.org/10.1021/cr9800208>
- [32] Jiao, X., Zheng, K., Chen, Q., Li, X., Li, Y., Shao, W., *et al.* (2020) Photocatalytic Conversion of Waste Plastics into C₂ Fuels under Simulated Natural Environment Conditions. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 15497-15501. <https://doi.org/10.1002/anie.201915766>
- [33] Eleutério, A., Santos, J.F., Passos, F.B., Aranda, D.A.G. and Schmal, M. (1998) The Effect of Preparation Method on Pt/Nb₂O₅ Catalysts. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **15**, 192-197. <https://doi.org/10.1590/s0104-66321998000200014>
- [34] Murayama, T., Chen, J., Hirata, J., Matsumoto, K. and Ueda, W. (2014) Hydrothermal Synthesis of Octahedra-Based Layered Niobium Oxide and Its Catalytic Activity as a Solid Acid. *Catalysis Science & Technology*, **4**, 4250-4257. <https://doi.org/10.1039/c4cy00713a>
- [35] Nakajima, K., Baba, Y., Noma, R., Kitano, M., Kondo, J.N., Hayashi, S., *et al.* (2011) Nb₂O₅·nH₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 4224-4227. <https://doi.org/10.1021/ja110482r>
- [36] Kreissl, H.T., Li, M.M.J., Peng, Y., Nakagawa, K., Hooper, T.J.N., Hanna, J.V., *et al.* (2017) Structural Studies of Bulk to Nanosize Niobium Oxides with Correlation to Their Acidity. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 12670-12680. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06856>
- [37] Xia, Q., Chen, Z., Shao, Y., Gong, X., Wang, H., Liu, X., *et al.* (2016) Direct Hydrodeoxygenation of Raw Woody Biomass into Liquid Alkanes. *Nature Communications*, **7**, Article No. 11162. <https://doi.org/10.1038/ncomms11162>
- [38] Huang, H., Wang, C., Huang, J., Wang, X., Du, Y. and Yang, P. (2014) Structure Inherited Synthesis of N-Doped Highly Ordered Mesoporous Nb₂O₅ as Robust Catalysts for Improved Visible Light Photoactivity. *Nanoscale*, **6**, 7274-7280. <https://doi.org/10.1039/c4nr00505h>
- [39] Wang, Y., Kong, X., Jiang, M., Zhang, F. and Lei, X. (2020) A Z-Scheme ZnIn₂S₄/Nb₂O₅ Nanocomposite: Constructed and Used as an Efficient Bifunctional Photocatalyst for H₂ Evolution and Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **7**, 437-446. <https://doi.org/10.1039/c9qi01196j>
- [40] Zhang, H., Wu, Q., Guo, C., Wu, Y. and Wu, T. (2017) Photocatalytic Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran over Nb₂O₅ under Visible Light. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 3517-3523. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00231>
- [41] Dhingra, S., Chhabra, T., Krishnan, V. and Nagaraja, C.M. (2020) Visible-Light-Driven Selective Oxidation of Biomass-Derived HMF to DFF Coupled with H₂ Generation by Noble Metal-Free Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/MnO₂ Heterostructures. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 7138-7148. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01189>
- [42] Gonzalez-Casamachin, D.A., Rivera De la Rosa, J., Lucio-Ortiz, C.J., Sandoval-Rangel, L. and García, C.D. (2020) Partial Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid Using O₂ and a Photocatalyst of a Composite of ZnO/PPy under Visible-Light: Electrochemical Characterization and Kinetic Analysis. *Chemical Engineering Journal*, **393**, Article 124699. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124699>
- [43] Han, G., Jin, Y., Burgess, R.A., Dickenson, N.E., Cao, X. and Sun, Y. (2017) Visible-light-driven Valorization of Biomass Intermediates Integrated with H₂ Production Catalyzed by Ultrathin Ni/cds Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 15584-15587. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08657>
- [44] Ye, H., Shi, R., Yang, X., Fu, W. and Chen, Y. (2018) P-Doped Zn_xCd_{1-x}S Solid Solutions as Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water Splitting Coupled with Photocatalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Applied Catalysis B: Environmental*, **233**, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.060>
- [45] Meng, S., Wu, H., Cui, Y., Zheng, X., Wang, H., Chen, S., *et al.* (2020) One-Step Synthesis of 2D/2D-3D NiS/Zn₃In₂S₆ Hierarchical Structure toward Solar-to-Chemical Energy Transformation of Biomass-Relevant Alcohols. *Applied Catalysis B: Environmental*, **266**, Article 118617. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118617>
- [46] Teter, D.M. and Hemley, R.J. (1996) Low-Compressibility Carbon Nitrides. *Science*, **271**, 53-55. <https://doi.org/10.1126/science.271.5245.53>
- [47] Zhang, Y., Thomas, A., Antonietti, M. and Wang, X. (2008) Activation of Carbon Nitride Solids by Protonation: Morphology Changes, Enhanced Ionic Conductivity, and Photoconduction Experiments. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 50-51. <https://doi.org/10.1021/ja808329f>
- [48] Wang, X., Meng, S., Zhang, S., Zheng, X. and Chen, S. (2020) 2D/2D MXene/g-C₃N₄ for Photocatalytic Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Formylfuran. *Catalysis Communications*, **147**, Article 106152. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106152>

- [49] García-López, E.I., Pomilla, F.R., Bloise, E., Lü, X., Mele, G., Palmisano, L., *et al.* (2020) C₃N₄ Impregnated with Porphyrins as Heterogeneous Photocatalysts for the Selective Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-Furfural under Solar Irradiation. *Topics in Catalysis*, **64**, 758-771. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01293-0>
- [50] Zhang, H., Feng, Z., Zhu, Y., Wu, Y. and Wu, T. (2019) Photocatalytic Selective Oxidation of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran on WO₃/g-C₃N₄ Composite under Irradiation of Visible Light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **371**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.044>
- [51] 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-Thioporphyrazine Bonded to g-C₃N₄. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 14775-14782. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08861>
- [52] 陈建丽. 氧化石墨烯的功能化及其衍生物, 复合物的制备与性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [53] Ma, B., Wang, Y., Guo, X., Tong, X., Liu, C., Wang, Y., *et al.* (2018) Photocatalytic Synthesis of 2,5-Diformylfuran from 5-Hydroxymethylfurfural or Fructose over Bimetallic Au-Ru Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxides. *Applied Catalysis A: General*, **552**, 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.002>
- [54] Guo, X., Hao, C., Jin, G., Zhu, H. and Guo, X. (2014) Copper Nanoparticles on Graphene Support: An Efficient Photocatalyst for Coupling of Nitroaromatics in Visible Light. *Angewandte Chemie*, **126**, 2004-2008. <https://doi.org/10.1002/ange.201309482>
- [55] Guo, X., Jiao, Z., Jin, G. and Guo, X. (2015) Photocatalytic Fischer-Tropsch Synthesis on Graphene-Supported Worm-Like Ruthenium Nanostructures. *ACS Catalysis*, **5**, 3836-3840. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00697>