

文章编号:2095-0411(2016)04-0013-08

介孔氮化碳负载氧化钒催化苯甲醇选择氧化反应

尚介坤,王悦,蒋权,许杰,李永昕
(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:制备一系列介孔石墨相氮化碳负载氧化钒催化剂(V/CND)。通过 N₂ 吸-脱附、小角 X 射线散射、透射电镜、X 射线衍射、拉曼光谱、傅里叶红外光谱、X 射线光电子能谱等表征手段对 V/CND 材料的结构、形貌等理化性质进行表征。在苯甲醇选择氧化反应中,V/CND 催化剂表现出较高的催化活性及良好的循环使用性。与传统载体材料(SBA-15、碳纳米管和活性炭)相比,V/CND 催化剂具有更高的选择性(>84%)。测试结果表明催化剂活性中心是分散的氧化钒物种。CND 材料作为一种碱性载体可以有效地抑制苯甲醛的深度氧化。

关键词:氮化碳;介孔材料;氧化钒;氧化反应

中图分类号:O 643

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.04.003

Vanadia Supported on Mesoporous Carbon Nitride as a New Catalyst for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol

SHANG Jiekun, WANG Yue, JIANG Quan, XU Jie, LI Yongxin

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Mesoporous graphitic carbon nitride (CND) was prepared and used as a catalytic support to load vanadia. The obtained V/CND materials were characterized by several characterization techniques including N₂ adsorption-desorption, SAXS, TEM, XPS, Raman, FT-IR, and XPS spectroscopy. In the selective oxidation reactions of benzyl alcohol, the V/CND showed high catalytic performances and good recyclability, especially superior selectivities (> 84%) to the values obtained over other vanadia catalysts supported on traditional materials (SBA-15, carbon nanotubes, and active carbon). As revealed by FT-IR and XPS results, the active sites were attributed to the dispersed vanadia species. More importantly, the basic chemical environment of the CND support was regarded to effectively restrain the deep oxidation of benzaldehyde.

Key words: carbon nitride; mesoporous material; vanadia; oxidative reactions

石墨相氮化碳(g-CN)是一种新型的无金属催化材料,因具有众多特殊的理化性质,在光催化^[1-3]、多相催化^[4-7]、燃料电池^[8]、气体存储^[9-10]等领域受到了人们广泛的关注。在众多研究领域,g-CN 材料逐渐被用来代替传统碳材料^[11-12]。普通的 g-CN

材料是由含 N 的前驱体(如氰胺、二氰二胺、三聚氰胺等)直接热缩聚合成。该方法制得的 g-CN 比表面通常较低($\leq 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[5,13],活性位少,在多相催化中不利于反应物和产物的传质扩散。相比之下,以模板法制得的介孔 g-CN 拥有较高的比表面

收稿日期:2016-04-01。

基金项目:国家自然科学基金(21203014);江苏省普通高校学术学位研究生科研创新计划(KYLX_1097、KYLX15_1119);江苏省高校优势学科建设工程资助项目。

作者简介:尚介坤(1992—),男,江苏盐城人,硕士生。通讯联系人:许杰(1982—),E-mail:shine6832@163.com

积($>100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和丰富的孔道结构($>0.20\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),能显著提高 g-CN 材料的活性位数量,从而提升其在多相催化中的活性^[11,14]。因此,在过去十年中,介孔 g-CN 的合成与应用在材料和催化领域成了一个重要的研究课题。

g-CN 材料的基本单元是三均三嗪,每个三均三嗪环通过 N 原子桥联,最终以类石墨形式多层堆积^[13,15]。由于这一结构特点,g-CN 材料能催化 Friedel-Crafts 反应^[5]、 CO_2 的环加成^[16-17]、酯交换^[11,18]、Knoevenagel 缩合^[19-20]等多种有机反应。此外,g-CN 材料中含有大量的 N 元素。相关研究发现,以 g-CN 材料作为载体可高度分散贵金属(如 Au、Pd 等)^[21-23],从而高效催化醛、炔和胺三组分偶联反应和加氢反应。尽管如此,与光催化相比,g-CN 材料用于多相催化氧化反应的应用实例却很少。

最近,本课题组以介孔 g-CN 材料为载体,制备了一系列氧化钒的负载型催化剂。在以 H_2O_2 为氧化剂,苯羟化合成苯酚反应中,苯的转化率和苯酚选择性分别高达 20% 和 99%^[24]。表征结果证实富含 N 物种的介孔 g-CN 材料能很好地分散氧化钒物种。在此研究上,本文通过简单浸渍法制备 V/CND 多相催化剂,研究其在苯甲醇选择氧化合成苯甲醛反应中的催化性能。结果显示:相比传统介孔载体(SBA-15 和碳纳米管等),介孔 g-CN 材料负载的氧化钒催化剂能高选择性催化氧化苯甲醇合成苯甲醛。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 CND 的制备

介孔 g-CN 材料是以 SBA-15 为模板,二氰二胺(DCDA)为前驱体,通过纳米浇铸法合成。具体步骤如下:室温下称取 2.5g 的 DCDA 溶于 10mL 乙二胺中,使其均匀溶解。将该溶液均匀滴加浇灌到 1g SBA-15 中,搅拌均匀,陈化 6h 后,90℃ 油浴干燥过夜,得到橘黄色固体。将该块状固体研细,置于 N_2 氛围保护的管式炉中焙烧 4h,得到黑色粉末。随后放入到 200mL, $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4HF_2 溶液中搅拌 2 天。离心分离后,用去离子水和乙醇各洗涤数次。最后,在 50℃ 下真空干燥 2h,得到黑色固体粉末,记为 CND。

1.1.2 V/CND 的制备

将 0.5g CND 加入一定量的 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中,50℃ 油浴下干燥过夜。将得到的固体粉末置于管式炉中氮气保护下 300℃ 焙烧 2h,得到黑色粉末记为 $w\text{V/CND}$ (w 为 V_2O_5 的负载量)。

1.2 催化剂表征

采用美国 Micromeritics Instrument 公司的 ASAP 2020 型物理吸附仪测定样品的织构参数。采用日本 JEOL 2010 型透射电子显微镜(TEM)观测样品形貌。采用德国 Bruker 公司生产的 NanoS-TAR U 小角 X 射线散射(SAXS)仪器分析样品介孔结构的有序性,管电压为 40kV,管电流为 35mA。X 射线衍射(XRD)数据在 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪上进行收集(Cu 靶, K_α 为辐射源,管电压 40kV,管电流 100mA)。激光拉曼(Raman)测试是在 Jobin Yvon Lab Ram 型拉曼光谱仪上进行。采用 Bruker 公司的 TENSOR 27 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品表面的特征基团。采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 PHI 5000C ESCA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)来分析样品的表面化学组成。使用 Quantachrome ChemBET-3000 分析仪对样品进行 CO_2 程序升温脱附(CO_2 -TPD)测定样品的碱性质。

1.3 催化剂性能测试

以苯甲醇选择氧化反应为探针反应,来测试催化剂的催化性能。具体方法如下:在 50mL 两口烧瓶中,加入 0.2mL 苯甲醇,5mL 乙腈,100mg 催化剂,60℃ 油浴加热,当温度达到 60℃ 时逐滴加入 1mL 叔丁基过氧化氢水溶液(TBHP, 70%),反应 5h。反应结束后取样,离心分离,通过气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1(a)是 CND 和 10V/CND 材料的 N_2 吸-脱附等温线图。CND 材料的等温线是典型的 IV 型曲线。在相对压力 $p/p_0 = 0.5 \sim 0.95$ 处呈现明显的滞后环,说明载体 CND 材料具有典型的介孔结构。引入氧化钒后,10V/CND 材料表现出与 CND 类似的等温曲线,表明该材料同样具有典型的介孔结构。

如表 1 所示,CND 载体的比表面和孔体积分别高达 $320\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.36\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,而 10V/CND 材料的比表面和孔体积分别下降到 $109\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.15\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这显示负载氧化钒后,CND 材料的部分介孔结构遭到堵塞,但是载体的总体介孔结构得到较好的保留。

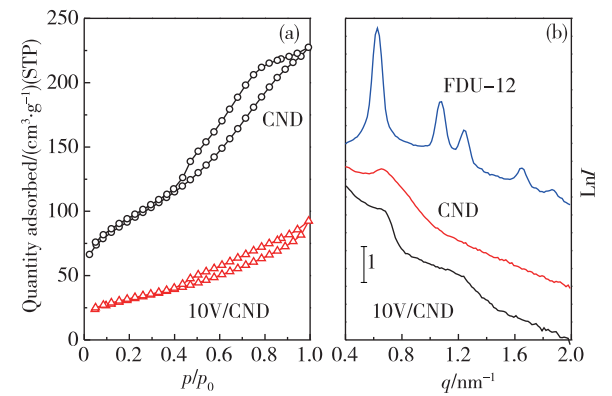


图 1 CND、10V/CND 和 SBA-15 材料的 N₂ 吸-脱附等温线和 SAXS 图

Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms and SAXS patterns of CND, 10V/CND, and SBA-15 materials

表 1 不同材料的织构参数

Table 1 Surface areas, pore sizes, and volumes of various materials

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CND	320	3.8	0.36
10V/CND	109	3.5	0.15
10V/SBA15	463	6.7	0.92
10V/AC	1430	4.0	0.78
10V/CNTs	128	3.5	0.56

通过 SAXS 来研究催化剂介孔结构的有序性,其结果如图 1(b)所示。对于硬模板 SBA-15,在 $q=0.63\sim1.65\text{nm}^{-1}$ 处出现了 4 个明显的散射峰。分别归属于 SBA-15 中二维六方结构 ($p6mm$) 的 (100)、(110)、(200)和(210)晶面^[25]。与 SBA-15 相比,CND 材料在 $q=0.65\text{nm}^{-1}$ 和 1.2nm^{-1} 处分别出现了一个较强和一个较宽的散射峰,表明 CND 材料与其硬模板相似,都具有有序的孔道结构。然而,CND 的晶面间距(d 值)较 SBA-15 有所下降,说明 CND 材料在反向复制其模板 SBA-15 后,介孔结构的有序程度有所下降。尽管如此,材料总体的有序介孔结构得到较好的保留。

采用 TEM 进一步观察 CND 和 10V/CND 材

料的微观形貌。CND 样品的 TEM 图呈现黑白相间的“百叶窗”图案(图 2(a))。从图中可以看出 CND 样品的介孔孔道存在部分收缩的现象。这可能是由于 CND 材料在除模板过程中介孔结构的坍塌所致。这一现象在先前的工作中也有发现^[24]。负载氧化钒的 10V/CND(图 2(b))与 CND 材料展现出相似的图像,但是部分孔道遭到堵塞。总体而言,负载氧化钒后,介孔的有序结构仍能较好的保留,这一结果与上述 N₂ 吸-脱附和 SAXS 结果吻合。

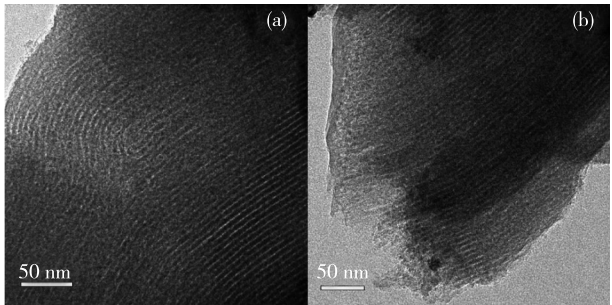


图 2 CND 和 10 V/CND 的 TEM 图像

Fig.2 TEM images of CND and 10 V/CND

图 3 是 CND 和 10V/CND 样品的 XRD 与 Raman 图。在 XRD 图中,每个样品在 $2\theta=27^\circ$ 处均出现一明显的衍射峰,归属于类石墨结构的层间堆积,即(002)面^[5];在 $2\theta=43^\circ$ 处有一较弱的峰,表明 CND 材料具有高度层内缩聚的石墨相结构^[26]。尽管负载了 10%的氧化钒,但是在 10V/CND 样品的 XRD 图中并未发现 V_2O_5 的特征衍射峰(PDF # 41-1426)^[27]。这说明氧化钒物种能高度分散在 CND 载体上。Raman 结果显示 CND 和 10V/CND 样品在 1348cm^{-1} 和 1554cm^{-1} 处皆出现了两个特征峰,分别对应于无序型碳(D)和石墨型碳(G)^[14] 模式。这进一步证实 CND 材料具有较高的石墨相结构。

如图 4 所示,纯的 CND 载体在 1606cm^{-1} 和 1292cm^{-1} 处都显示出明显的谱带,分别归属于芳环模式和 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动^[20]; 2356cm^{-1} 处的透射峰归属于 g-CN 材料平面网络结构中共轭的 $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ 单元^[28]。而 3300cm^{-1} 到 3450cm^{-1} 处的峰归属于脂肪胺和吸附的水分子^[20]。这些谱带证明 CND 载体的母体结构为三均三嗪,与先前文献报道的结果一致^[20,24]。与 CND 相比,负载不同氧化钒量的 V/CND 材料展现出相似的红外谱带。同时,每个 $\omega\text{V/CND}$ 样品在 970cm^{-1} 处都显示一特征峰,归属于孤立的 $\text{V}=\text{O}$ 基团 (VO_4^{3-}) 的伸缩振

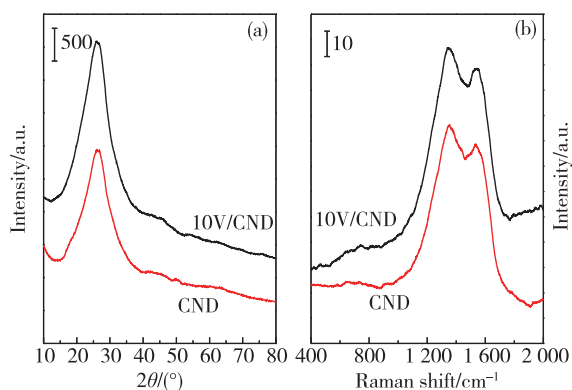


图3 CND和10V/CND材料的XRD和Raman图

Fig.3 XRD patterns and Raman spectra of CND and 10V/CND

动^[29],且峰强度随着负载量增大而增大。这表明氧化钒已经成功地负载到CND载体上。Raman图是分析氧化钒物种分散度的最直接的证据。然而,在Raman图(图3)中并未观察到氧化钒的特征峰(1040cm^{-1})。这可能是由于V/CND材料的Raman图上D峰强度很高,与潜在的 VO_4^{3-} 物种的特征峰^[30]发生重叠造成的。

使用XPS进一步分析催化剂的表面化学组成。XPS全谱(图5(a))显示CND的表相化学成分含有C、N和O3种元素。在10V/CND样品的全谱中,

517eV处出现了V的特征峰。在CND材料的O1s谱图(图5(b))中,531.9eV处的峰归属于吸附的水分子中的O;在10V/CND材料的O1s谱图(图5(c))中,531.1eV处高强度的峰对应于氧化钒中O—V键。对10V/CND的V2p谱进行细致分析,523.2eV和516.5eV处的峰分别归属于V2p_{1/2}和V2p_{3/2}。而且,从V/CND材料的V2p_{3/2}中看出,517.1eV和516.0eV处的峰分别对应于 V^{5+} 和 V^{4+} 物种^[31]。结合以上XPS和FT-IR图,证明氧化钒成功地负载到CND载体上,并且氧化钒中的钒由两种价态组成,满足参与催化氧化还原反应的基本条件^[32]。

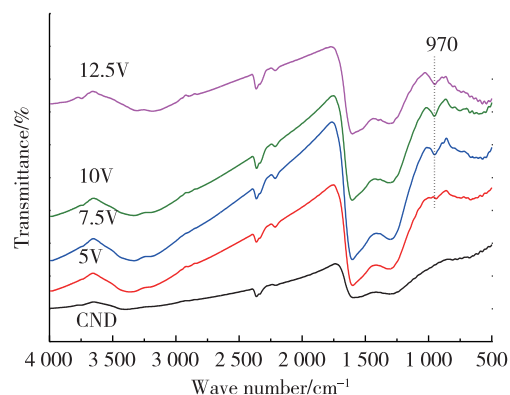


图4 CND和wV/CND材料的FT-IR谱图

Fig.4 FT-IR spectra of CND and wV/CND samples

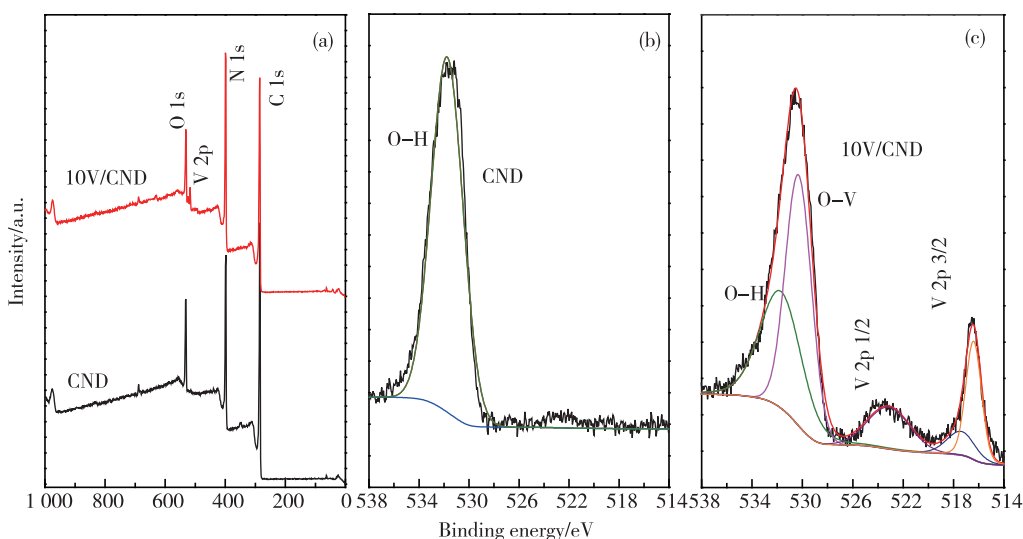


图5 CND和10V/CND材料的XPS全谱、O1s和V2p谱图

Fig.5 XPS survey of CND and 10V/CND and their deconvoluted O1s and V2p spectra

2.2 催化性能

苯甲醛是合成染料、涂料、医药、油漆等精细化

学品的重要原料。目前工业上大多采用甲苯侧链氯化水解法和甲苯直接氧化法来制备苯甲醛。甲苯侧链氯化水解法需要经过多步反应,消耗大量的氯气,

腐蚀严重。特别是苯甲醛产品中含有氯元素,限制了苯甲醛的应用^[33]。另外,甲苯直接氧化法是采用化学计量的无机氧化剂,如高锰酸钾,这一生产过程生成大量的副产物和有毒的废物,并且产品分离和后处理困难,还造成金属盐浪费^[34]。相比之下,苯甲醇选择氧化合成苯甲醛受到广泛关注。

在众多已报道的用于苯甲醇选择氧化的催化体系中,负载型贵金属催化剂具有极高的催化活性^[35],但是开发一种低成本的高效催化剂仍然具有一定挑战。氧化钒作为一种经典催化剂,在大量氧化反应^[36]中表现出优越的活性与稳定性。据报道,氧化钒可有效促进醇的选择氧化,例如苯甲醇的选择氧化^[37-38]。在大部分醇氧化反应中^[39-41]选择性主要取决于氧化钒的分散度。高度聚合的氧化钒物种很容易促使醇的深度氧化,使其氧化成酸^[38,42]。因此,获得高分散的孤立的氧化钒物种是提高催化反应活性与选择性的关键。

如前所述,在 g-CN 材料母体结构和类石墨边缘存在丰富的 N 物种。由于这一结构特点,g-CN 材料可作为催化剂载体高度分散金属或金属氧化物。本文以 g-CN 材料为载体制备氧化钒负载型催化剂,对其催化苯甲醇选择氧化合成苯甲醛反应展开研究。如表 2 所示,单纯的 CND 材料的催化活性很低,苯甲醇的转化率只有 9.1%。引入氧化钒后,V/CND 材料的催化活性明显提升,且随着负载量的增大,苯甲醇的转化率逐渐提高。然而,引入过量的氧化钒易导致苯甲醛的选择性降低。以 10V/CND 为催化剂,进一步考察反应条件对苯甲醇选择氧化反应的影响。当提高反应温度(图 6(a)),苯甲醇转化率逐渐提升。但温度过高,苯甲醛易深度氧化而导致选择性降低;同样,延长反应时间可以促进苯甲醇的转化,但苯甲醇选择性不可避免出现降低(图 6(b))。

表 2 wV/CND 催化剂在苯甲醇选择氧化反应中的催化性能
Table 2 Catalytic performances of wV/CND catalysts in selective oxidation of benzyl alcohol¹⁾

样品	转化率/%	选择性/% ²⁾	
		苯甲醛	苯甲酸
CND	9.1	>99	—
2.5 V/CND	34.6	95.0	5.0
5 V/CND	49.4	85.8	14.2
7.5 V/CND	54.7	85.2	14.8
10 V/CND	65.5	84.8	15.2
12.5 V/CND	65.6	76.3	23.7

1) 0.2 mL of benzyl alcohol, 1 mL of TBHP (70%, a.q.), 5 mL of CH₃CN, W_{catal.} = 100 mg, θ = 60 °C, and t = 4 h; 2) Benzyl benzoate was also detected.

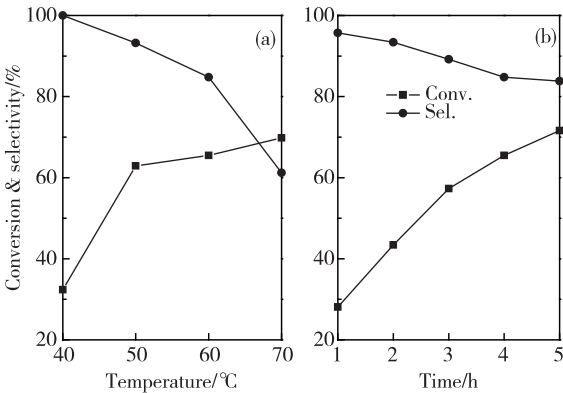


图 6 10V/CND 材料在不同温度和时间下的催化性能
Fig.6 Effects of reaction temperature and reaction time on selective oxidation of benzyl alcohol over the 10V/CND catalyst

除了催化活性,催化剂的循环使用性也是评价多相催化剂的重要指标。鉴于此,以 10V/CND 催化剂为代表,对其进行一系列的重复使用实验(图 7)。结果发现,在连续 5 次的重复使用中,苯甲醛的选择性仍能达到 83%以上,而苯甲醇的转化率基本没有明显的下降。重复使用后的催化剂的比表面积、孔径和孔体积分别为 104m² · g⁻¹、3.5nm 和 0.14cm³ · g⁻¹,与新鲜的催化剂相比,无明显变化,说明其介孔结构并没有遭到破坏。而负载的氧化钒含量则由 10%下降到 9.6%,这可能是因为在催化剂回收过程中(洗涤、干燥)部分钒物种的溶脱所致。总体而言,V/CND 催化剂的稳定性较高。

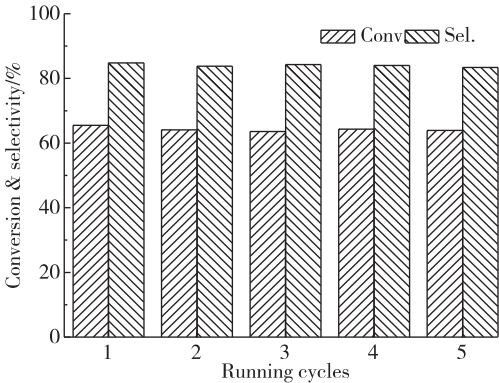


图 7 10V/CND 材料经过 5 次循环使用后的苯甲醇选择氧化性能
Fig.7 Catalytic performance of 10V/CND for selective oxidation of benzyl alcohol during five catalytic runs

除了介孔 g-CN 材料,本文还制备了一系列以 SBA-15、活性炭(AC)和碳纳米管(CNTs)为载体负

载的氧化钒催化剂。就结构参数而言(表 1),相比于 10V/CND 催化剂,这三种载体负载等量的氧化钒后,具有更高的比表面和孔体积。表 3 列出了不同材料负载氧化钒催化剂的催化性能。在同等的催化条件下,SBA-15、AC 和 CNTs 负载的氧化钒催化剂对苯甲醇的转化率显著高于 10V/CND,但前三者的苯甲醛选择性均不到 40%。很明显,选择性的明显差异可能是因为 CND 载体中含有大量的碱性的 N 物种。另一方面,根据 Velusamy^[37]等人报道,在苯甲醇选择氧化反应中,加入适量的碱可以抑制醛到酸的深度氧化。为了进一步证实这个观点,通过 CO₂-TPD 来分析催化剂载体的碱性,其结果如图 8 所示。尽管 SBA-15 和 AC 的比表面积很大,但是这些载体对 CO₂ 脱附峰很小,说明材料的碱性很弱。而 CND 材料在 260℃有一明显的脱附峰,根据这个峰计算得到 CND 材料的碱量大约是

185 μmol · g⁻¹,证明 CND 材料具有丰富的碱性位。鉴于此,在苯甲醇选择氧化反应中,用碱性的 CND 材料作为载体,相比其他普通载体,不仅可以高效分散氧化钒物种,还能提高苯甲醛的选择性。

目前,将介孔 g-CN 材料用于氧化反应大多是在光催化条件下进行。如表 3 所示,尽管所有的光催化反应都是以 O₂ 作为氧化剂,但是反应条件如温度、时间和底物与催化剂的比值都与本文的多相催化体系非常接近。实际上,光催化体系中催化剂的催化活性比 10V/CND 材料的催化活性低,而且光催化的实验设备较普通多相催化反应复杂。因此,相比较而言,g-CN 负载的氧化钒催化剂对苯甲醇的选择氧化具有高活性、良好的循环使用性以及优越的选择性。鉴于此优点,该类型的催化剂有望应用于更多的液相氧化反应体系中。

表 3 不同载体负载氧化钒催化剂和 CN 基材料在苯甲醇选择氧化反应中的催化性能的比较

Table 3 Comparison of catalytic activities of supported vanadia catalysts and CN-based materials¹⁾

序号	样品	底物量/mL	催化剂量/mg	温度/℃	时间/h	转化率/%	选择性/%	
							苯甲醛	苯甲酸
1 ²⁾	10 V/CND	0.2	100	60	4	65.5	84.8	15.2
2 ²⁾	10 V/SBA-15	0.2	100	60	4	72.9	39.4	59.4
3 ²⁾	10 V/AC	0.2	100	60	4	82.1	27.5	55.3
4 ²⁾	10 V/CNTs	0.2	100	60	4	82.9	28.9	63.5
5 ³⁾ [3]	mpg-C ₃ N ₄	0.1	50	100	3	40	>99	N. D. ⁶⁾
6 ⁴⁾ [43]	mpg-CN	0.08	50	60	3	10	96	4
7 ⁵⁾ [44]	MCN-ATCN _{0.05}	0.01	5	60	3	53	>99	N. D. ⁶⁾

1)Unless specified, each entry was conducted using toluene as a solvent under atmospheric pressure (0.1MPa); 2)1mL of TBHP (70%, a.q.) was used as an oxidative agent; 3)Mesoporous graphitic carbon nitride prepared using cyanamide as a precursor via a hard-templating method. The reaction was conducted under irradiation of visible light (420nm cut-off filter) using pure oxygen (0.8MPa) as an oxidative agent; 4)Mesoporous graphitic carbon nitride like entry 5. The reaction was also conducted under irradiation of visible light using pure oxygen (0.8MPa) as an oxidative agent, while the solvent was water; 5)The mesoporous catalyst was fabricated via copolymerization between 3-aminophenyl-2-carbonitrile (ATCN) and dicyandiamide. The reaction was performed under irradiation of visible light using trifluorotoluene as a solvent and pure oxygen (0.1MPa) as an oxidative agent; 6)Not detected.

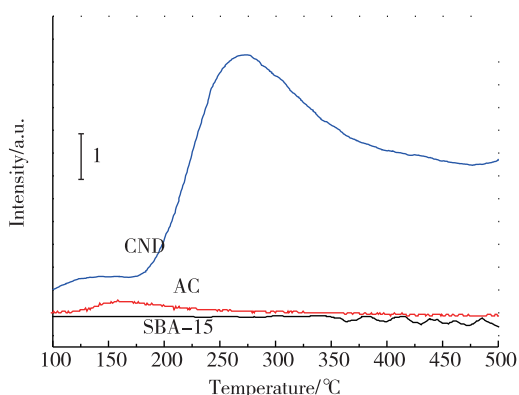


图 8 SBA-15、AC 和 CND 材料的 CO₂-TPD 图

Fig.8 CO₂-TPD profiles of SBA-15, AC, and CND materials

3 结 论

本文以介孔 g-CN 材料为载体,制备了一系列氧化钒负载型催化剂,并用于苯甲醇选择氧化反应。苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性分别达到 65% 和 85%。V/CND 催化剂能高选择性催化苯甲醇合成苯甲醛归因于在引入氧化钒后 g-CN 材料的介孔结构及其有序性未遭到破坏,从而获得高效分散的氧化钒活性位。而且介孔 g-CN 材料作为一种固体碱可以有效地抑制苯甲醛的深度氧化。

参考文献:

- [1]ZHANG J, GRZELCZAK M, HOU Y, et al. Photocatalytic oxidation of water by polymeric carbon nitride nano-hybrids made of sustainable elements [J]. Chemical Science, 2012, 3: 443-443.
- [2]SU F, MATHEW S C, M HLMANN L, et al. Aerobic oxidative coupling of amines by carbon nitride photocatalysis with visible light [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50: 657-660.
- [3]SU F, MATHEW S C, LIPNER G, et al. mpg-C₃N₄-Catalyzed selective oxidation of alcohols using O₂ and visible light [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132: 16299-16301.
- [4]ANSARI M B, MIN B-H, MO Y-H, et al. CO₂ activation and promotional effect in the oxidation of cyclic olefins over mesoporous carbon nitrides [J]. Green Chemistry, 2011, 13: 1416-1421.
- [5]GOETTMANN F, FISCHER A, ANTONIETTI M, et al. Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel-Crafts reaction of benzene [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45: 4467-4471.
- [6]XU J, CHEN T, JIANG Q, et al. Utilization of environmentally benign dicyandiamide as a precursor for the synthesis of ordered mesoporous carbon nitride and its application in base-catalyzed reactions [J]. Chemistry-Asian Journal, 2014, 9: 3269-3277.
- [7]LIU G, TANG R, WANG Z. Metal-free allylic oxidation with molecular oxygen catalyzed by g-C₃N₄ and N-hydroxyphthalimide [J]. Catalysis Letters, 2014, 144: 717-722.
- [8]ZHENG Y, LIU J, LIANG J, et al. Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5: 6717-6731.
- [9]LAKHI K S, CHA W S, JOSEPH S, et al. Cage type mesoporous carbon nitride with large mesopores for CO₂ capture [J]. Catalysis Today, 2015, 243: 209-217.
- [10]LI Q, YANG J, FENG D, et al. Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for CO₂ capture [J]. Nano Research, 2010, 3: 632-642.
- [11]JIN X, BALASUBRAMANIAN V V, SELVAN S T, et al. Highly ordered mesoporous carbon nitride nanoparticles with high nitrogen content: a metal-free basic catalyst [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48: 7884-7887.
- [12]XU J, WU H-T, WANG X, et al. A new and environmentally benign precursor for the synthesis of mesoporous g-C₃N₄ with tunable surface area [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15: 4510-4517.
- [13]THOMAS A, FISCHER A, GOETTMANN F, et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18: 4893-4908.
- [14]XU J, SHEN K, XUE B, et al. Synthesis of three-dimensional mesostructured graphitic carbon nitride materials and their application as heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensation reactions [J]. Catalysis Letters, 2013, 143: 600-609.
- [15]KROKE E, SCHWARZ M. Novel group 14 nitrides [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248: 493-532.
- [16]SU Q, SUN J, WANG J, et al. Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO₂ conversion into cyclic carbonates [J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4: 1556-1562.
- [17]XU J, WU F, JIANG Q, et al. Metal halides supported on mesoporous carbon nitride as efficient heterogeneous catalysts for the cycloaddition of CO₂ [J]. Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 403: 77-83.
- [18]XU J, WU F, WU H-T, et al. Three-dimensional ordered mesoporous carbon nitride with large mesopores: synthesis and application towards base catalysis [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2014, 198: 223-229.
- [19]ZHANG L, WANG H, QIN Z, et al. Synthesis of two-dimensional mesoporous carbon nitride under different carbonization temperatures and investigation of its catalytic properties in Knoevenagel condensations [J]. RSC Advances, 2015, 5: 22838-22846.
- [20]TALAPANENI S N, ANANDAN S, MANE G P, et al. Facile synthesis and basic catalytic application of 3D mesoporous carbon nitride with a controllable bimodal distribution [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 9831-9840.
- [21]DATTA K K R, REDDY B V S, ARIGA K, et al. Gold nanoparticles embedded in a mesoporous carbon nitride stabilizer for highly efficient three-component coupling reaction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49: 5961-5965.
- [22]LI Y, XU X, ZHANG P, et al. Highly selective Pd@

- mpg-C₃N₄ catalyst for phenol hydrogenation in aqueous phase [J]. RSC Advances, 2013, 3: 10973-10982.
- [23] GONG Y, ZHANG P, XU X, et al. A novel catalyst Pd@ompg-C₃N₄ for highly chemoselective hydrogenation of quinoline under mild conditions [J]. Journal of Catalysis, 2013, 297: 272-280.
- [24] XU J, JIANG Q, CHEN T, et al. Vanadia supported on mesoporous carbon nitride as a highly efficient catalyst for hydroxylation of benzene to phenol [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5: 1504-1513.
- [25] ZHAO D, SUN J, LI Q, et al. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15 [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12: 275-279.
- [26] PARAKNOWITSCH J P, THOMAS A, ANTONIETTI M. A detailed view on the polycondensation of ionic liquid monomers towards nitrogen doped carbon materials [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 6746-6758.
- [27] FRANK B, DINSE A, OVSITSER O, et al. Mass and heat transfer effects on the oxidative dehydrogenation of propane (ODP) over a low loaded VO_x/Al₂O₃ catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 323: 66-76.
- [28] BOJDYS M J, MILLER J-O, ANTONIETTI M, et al. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride [J]. Chemistry-A European Journal, 2008, 14: 8177-8182.
- [29] KRISTENSEN S B, KUNOV-KRUSE A J, RIISAGER A, et al. High performance vanadia-anatase nanoparticle catalysts for the selective catalytic reduction of NO by ammonia [J]. Journal of Catalysis, 2011, 284: 60-67.
- [30] XU J, CHEN M, LIU Y-M, et al. Vanadia supported on H₂O₂-detemplated mesoporous SBA-15 as new effective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 118: 354-360.
- [31] KANG L, XIE L, CHEN Z, et al. Asymmetrically modulating the insulator-metal transition of thermochromic VO₂ films upon heating and cooling by mild surface-etching [J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 676-683.
- [32] CAVANI F, TRIFIRO F. Some aspects that affect the selective oxidation of paraffins [J]. Catalysis Today, 1997, 36: 431-439.
- [33] SUN Z, LI G, ZHANG Y, et al. Ag-Cu-BTC prepared by postsynthetic exchange as effective catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde [J]. Catalysis Communications, 2015, 59: 92-96.
- [34] WANG T, SHOU H, KOU Y, et al. Base-free aqueous-phase oxidation of non-activated alcohols with molecular oxygen on soluble Pt nanoparticles [J]. Green Chemistry, 2009, 11: 562-568.
- [35] BESSON M, GALLEZOT P. Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts [J]. Catalysis Today, 2000, 57: 127-141.
- [36] ZHU Y, DONG Y, ZHAO L, et al. Preparation and characterization of mesoporous VO_x/SBA-16 and their application for the direct catalytic hydroxylation of benzene to phenol [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 315: 205-212.
- [37] VELUSAMY S, PUNNIYAMURTHY T. Novel vanadium-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones under atmospheric oxygen [J]. Organic Letters, 2004, 6: 217-219.
- [38] FENG T, VOHS J M. Temperature-programmed desorption study of the selective oxidation of alcohols on silica-supported vanadium oxide [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 2120-2127.
- [39] XU J, LIU Y-M, XUE B, et al. A hybrid sol-gel synthesis of mesostructured SiC with tunable porosity and its application as a support for propane oxidative dehydrogenation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13: 10111-10118.
- [40] GRZYBOWSKA-ŚWIERKOSZ B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons [J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 157: 263-310.
- [41] HU L, WANG C, YE L, et al. Direct hydroxylation of benzene to phenol using H₂O₂ as an oxidant over vanadium-containing mesoporous carbon catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 504: 440-447.
- [42] QUARANTA N E, SORIA J, CORBER N V C, et al. Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde on V₂O₅/TiO₂/SiO₂ catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1997, 171: 1-13.
- [43] LONG B, DING Z, WANG X. Carbon nitride for the selective oxidation of aromatic alcohols in water under visible light [J]. ChemSusChem, 2013, 6: 2074-2078.
- [44] CHEN Y, ZHANG J, ZHANG M, et al. Molecular and textural engineering of conjugated carbon nitride catalysts for selective oxidation of alcohols with visible light [J]. Chemical Science, 2013, 4: 3244-3248.

(责任编辑:殷丽莉)