

文章编号: 1001-3555(2023)06-0559-10

掺杂多孔碳材料催化醇选择性氧化研究进展

刘 玮, 高永乐, 蒋丽佳, 段婷婷, 黄彩艳, 戎梅竹*

(云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 羰基化合物是重要的有机中间体, 醇类化合物的选择性氧化是合成羰基化合物的一类重要反应. 在这类反应中, 掺杂多孔碳材料因其独特的性能可直接作为催化剂或者催化剂载体. 我们综述了单一掺杂多孔碳材料、共掺杂多孔碳材料和负载型掺杂多孔碳材料的制备方法, 可能存在的活性位点和催化机理. 最后, 讨论了掺杂多孔碳材料目前需要解决的问题, 指出设计绿色高效的负载非贵金属的掺杂多孔碳材料是未来的一个重要发展方向.

关键词: 掺杂多孔碳材料; 醇; 选择性氧化; 催化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.06.005

羰基化合物是重要的化工原料和有机中间体, 广泛应用在制药、化工等研究领域^[1]. 醇类化合物的选择性氧化是合成醛、酮的重要途径之一, 在传统的氧化过程中常常涉及 Cr(VI)、MnO₂ 等无机氧化物, 这类氧化剂存在成本高、不稳定、易产生有毒有害的副产物等缺点^[2]. 基于过渡金属与分子氧或过氧化物结合的催化体系是一类可以代替传统催化剂的一种有效催化体系^[3].

碳元素具有很强的成键能力, 易形成各种碳材料. 近年来, 碳材料被广泛用作催化剂或者催化剂载体^[4]. 多孔碳材料具有发达的孔隙结构、可控的比表面积和优良的化学稳定性等优点, 在醇类化合物的选择性氧化反应中表现出广阔的应用前景^[5]. 然而, 多孔碳材料表面缺乏活性位点, 作为催化剂时并没有表现出良好的催化活性. 最近, 研究人员发现将杂原子引入多孔碳材料可以催化醇类化合物的选择性氧化^[6]. 杂原子的引入有效的改善了多孔碳材料表面的理化性质, 增强了碳材料的电子传输性能, 提升了掺杂多孔碳材料的催化性能^[7]. 此外, 掺杂的多孔碳材料还可以用作催化剂载体负载金属纳米粒子, 引入的杂原子可以更好的稳定和分散金属纳米粒子, 赋予负载型掺杂多孔碳材料更好的催化性能^[8]. 文章综述了氮掺杂、共掺杂以及负载型掺杂多孔碳材料的制备. 重点介绍了在醇类化合物选择性氧化

过程中可能存在的催化活性位点和催化机理. 总结了掺杂多孔碳材料在催化醇类化合物选择性氧化过程中存在的问题, 并对未来进行展望.

1 单一掺杂多孔碳材料

1.1 氮掺杂

根据氮掺杂顺序的不同, 可以分为直接氮掺杂和间接氮掺杂. 直接氮掺杂就是在惰性气体存在下直接热解含氮有机化合物; 间接氮掺杂是采用氨气、尿素、硝酸等含氮化合物对多孔碳材料进行热处理得到的氮掺杂多孔碳材料^[9]. 经掺杂后, 氮的形态表现为两种: 化学氮和结构氮. 化学氮是以官能团的形式连接在碳表面; 结构氮则分为吡啶型、吡咯型、石墨型和氧化氮型, 是以氮的形式填充在碳骨架中, 如图 1^[10]. 其中, 吡啶氮和石墨氮是醇类化合物选择性氧化的重要活性位点^[11].

Luo 等^[12]以苯胺和二甲苯为原料采用化学气相沉积的方法合成氮掺杂的碳纳米管, 通过对比实验测得掺杂氮的碳纳米管在苯甲醇的催化反应中表现出更高的催化活性. 该实验证明了在碳材料中引入氮原子对醇的催化反应具有促进作用.

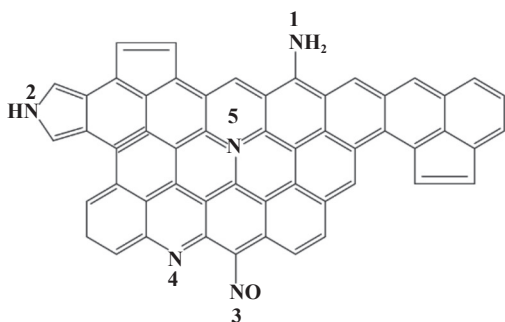
随后, Gong 等^[13]以自制的富氮聚离子液体为前体, 通过在碱水溶液中热解形成氮质量分数为 40%, 比表面积为 1 742 m²·g⁻¹, 总孔体积为 1.415 m³·g⁻¹

收稿日期: 2023-05-15; 修回日期: 2023-07-16.

基金项目: 国家自然科学基金 (21662047); 云南省自然科学基金地区项目 (2013FZ044)(Natural Science Foundation of China (21662047); Yunnan Provincial Natural Science Foundation of China (2013FZ044)).

作者简介: 刘玮 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 绿色化学工艺, E-mail: weiliu97@outlook.com(Liu Wei(1997-), female, master degree candidate, mainly engaged in research of green chemical process. E-mail: weiliu97@outlook.com).

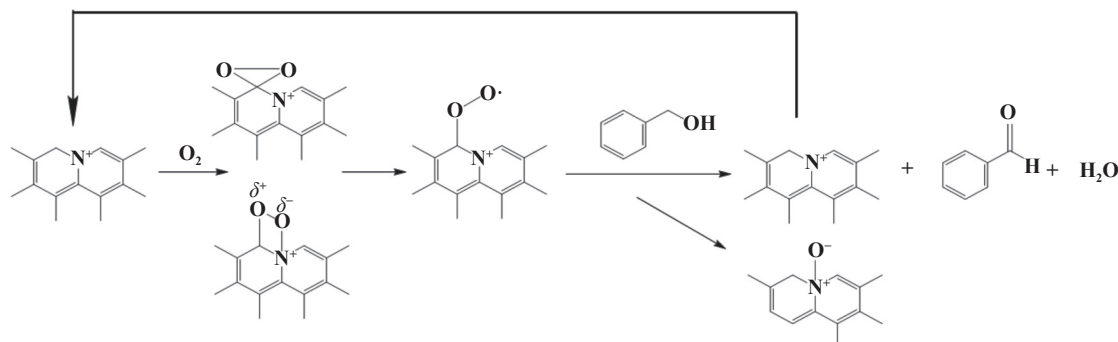
* 通信联系人, E-mail: meizhurong@hotmail.com.

图 1 碳骨架中 N 原子的存在形式^[10]

1-氨基; 2-吡咯氮; 3-亚硝基; 4-吡啶氮; 5-四价氮

Fig.1 The form of existence of N atoms in the carbon skeleton^[10]

的氮掺杂微-介孔碳. 他们将所得的微-介孔碳应用

图 2 氮掺杂 AC 催化剂上苯甲醇有氧氧化的可能反应途径^[14]Fig.2 Possible reaction pathways for aerobic oxidation of benzyl alcohol over nitrogen-doped AC catalyst^[14]

1.2 氧掺杂

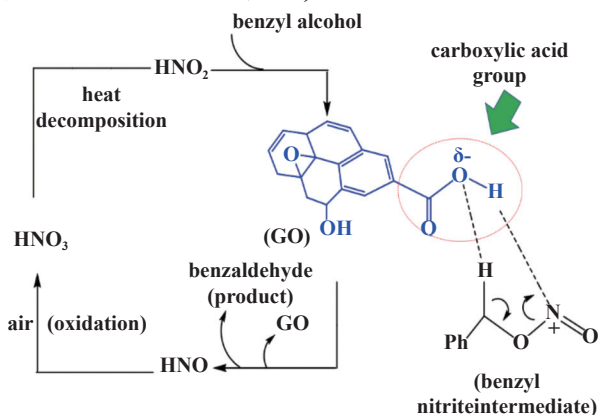
在碳基材料催化剂中,除了氮掺杂之外,氧掺杂也是改善碳基材料表面惰性的一种有效方法.其中,氧化石墨烯是一类具有优良催化性能的碳基催化剂. Dreyer 等^[15]通过对石墨烯进行氧化,合成了氧化石墨烯.研究发现,该催化剂不仅可以很好的催化芳香醇,而且对脂肪醇也可以达到很好的催化效果(转化率大于 98%),他们认为,氧化石墨烯中的丰富含氧官能团和空位缺陷为活化醇类化合物提供了可能.

然而,以氧化石墨烯作为醇类化合物的催化剂往往需要很高的负载量(20%~400%(质量分数)).为解决这一问题, Cui 课题组^[16]报道了一种仅使用 5%(质量分数)的氧化石墨烯作为苯甲醇的催化剂,苯甲醇的转化率达到 99% 以上,选择性也达到 94%. 课题组证明了氧化石墨烯表面的羧基官能团是催化过程中的关键因素,并提出可能的反应机理:首先,在氧化石墨烯的存在下, HNO_3 发生热分解生

到苯甲醇的有氧氧化反应,发现石墨氮是催化反应的活性位点,并且大比表面积和大孔体积增强了吸附与传质性能,有利于苯甲醇和分子氧接近活性位点促进催化反应的进行.

最近, Watanabe 等^[14]采用氨气和过氧化氢处理市售的活性炭得到氮掺杂活性炭.经测定发现活性炭表面含有吡啶型、吡咯型、石墨型 3 种形态的氮物种,并以苯甲醇作为反应底物,氧气为氧化剂,乙醇作溶剂探究了氮掺杂活性炭的催化作用.经过一系列实验发现石墨氮是催化反应的活性中心,并提出了可能的催化机理:石墨氮的邻位碳原子带有部分正电荷,吸附液相反应中的氧分子形成 $\text{SP}^2 \text{N-O}_2$ 中间体,并迅速形成氧自由基,随后与苯甲醇分子反应生成苯甲醛并再生活性中心,如图 2.

成 NO_2 分子,并被吸附到氧化石墨烯表面的空位缺陷中,同时迅速与水结合形成了 HNO_2 分子,进一步与苯甲醇分子结合生成亚硝酸苄酯中间体,中间体水解后生成了苯甲醛分子,如图 3.

图 3 伯醇氧化成醛的可能机理^[16]Fig.3 Proposed mechanism for the oxidation of primary alcohol to aldehyde^[16]

1.3 磷掺杂

与氮掺杂的碳材料相比, 磷掺杂的多孔碳材料能够克服氮掺杂碳材料带来的空间位阻效应. Patel 等^[17] 采用植酸为原料, 通过微波加热的方法合成了磷掺杂石墨多孔碳材料 (PGc). 首次证明了磷掺杂的多孔碳材料可以催化醇类化合物的选择性氧化, 并提出可能的催化机理: 第一步, PGc 表面的 P-OH 与醇分子之间的氢键作用促进了醇分子与 PGc 表面的 P=O 发生缩合, 形成醇化物中间体; 第二步, 醇化物中间体经过脱水生成了产物醛和 P(III) 基团并进一步与分子氧结合再生成催化剂完成循环, 如图 4.

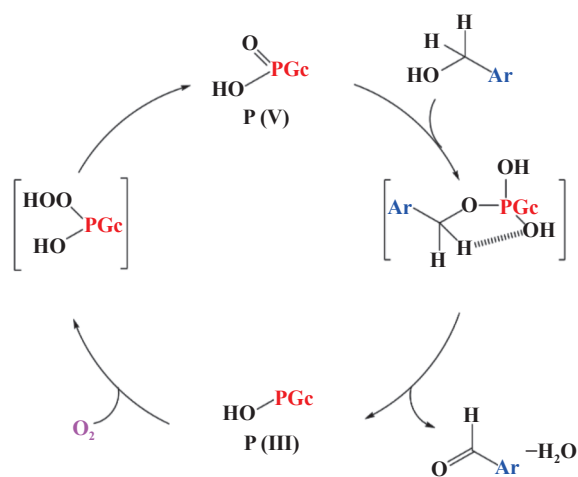


图 4 PGc 催化苯甲醇氧化可能的机理^[17]

Fig.4 Possible mechanisms for catalyzing the oxidation of benzyl alcohol^[17]

一般来说, 氮掺杂多孔碳材料催化醇类化合物选择性氧化需要加入有机溶剂或者需要纯氧等苛刻的条件. Long 等^[18] 合成了一种磷掺杂的无金属多孔碳材料 (MCEl-PC-800), 在以苯甲醇为反应底物, 空气为氧化剂, 水相条件下, 苯甲醛的收率大于 99.7%. 经 XPS 分析, 磷元素存在于 3 个物种: C-O-PO₃、C-PO₃ 和 C₃PO. 经 DFT 计算表明, C₃PO 与苯甲醇分子之间的结合能为 -19.94 eV, 远高于 C-PO₃ (-13.76 eV) 和 C-O-PO₃ (-15.69 eV). 表明 C₃PO 物种更易与苯甲醇分子结合, C₃PO 物种是磷掺杂多孔碳材料催化苯甲醇选择性氧化的关键活性物种.

氮元素、磷元素和氧元素的掺入, 有效的改善了碳材料表面化学惰性的缺点, 增强了碳材料的催化性能, 特别是在醇类化合物的选择性氧化方面表现出很高的选择性, 但是在转化率方面依然表现的较差. 因此, 研究者们开发了共掺杂多孔碳材料.

2 共掺杂多孔碳材料

通过多孔碳材料中引入两种或两种以上的杂原子而合成的材料称为共掺杂多孔碳材料. 其中, 氮掺杂是最常见的掺杂方式, 在掺杂氮的同时引入其他杂原子可以明显的增强多孔碳材料的催化性能^[19].

2.1 氮氧共掺杂

Wang 等^[20] 以酰胺聚合物为原料合成了氮氧共掺杂的酰胺基碳 (QAC). 以苯甲醇为反应底物, 水作反应溶剂, 在室温条件下, 表现出较高的 TOF 值 (TOF=29.7×10⁻⁴ mol·g⁻¹·h⁻¹). 这主要是由于氮和氧之间的协同作用. 他们通过自由基淬灭和捕获实验, 提出了可能的催化机理: 首先, 苯甲醇分子被吸附到 QAC 表面, 在弱的 π - π 相互作用下, 苯甲醇分子发生活化; 随后, 苯甲醇分子中 α 氢和羟基上的氢迁移到 QAC 表面上的含氧基团, 通过脱水形成苯甲醛分子; 最后, 被还原的 QAC 在氧气氛围下再生形成催化剂完成循环, 如图 5.

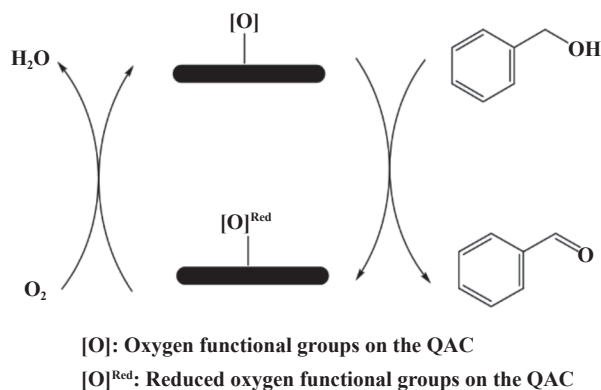


图 5 QAC 有氧氧化苯甲醇反应途径^[20]

Fig.5 Reaction pathway for aerobic alcohol oxidation over QAC^[20]

Li 课题组^[21] 采用硝酸铵作添加剂对氧化石墨烯进行修饰, 合成了氮、氧共掺杂石墨烯 (NGO-A/N). 以苯甲醇为反应底物, 过一硫酸盐 (PMS) 为氧化剂, 测试了 NGO-A/N 的催化活性. 结果显示, 转化率可以达到 96%, 选择性也可以达到 85.4%. 这主要是由于 NGO 表面含有丰富的吡啶氮和羰基物质, 构建起苯甲醇和 PMS 之间电子的转移, 发生非自由基过程, 证明了掺杂的氮和氧之间存在协同作用, 从而使 NGO 表现出良好的催化活性.

单一的磷掺杂多孔碳材料可以催化醇类化合物的选择性氧化, 研究发现, 氮和磷共同掺杂到多孔碳材料中, 表现出更优异的催化活性.

2.2 氮磷共掺杂

Yang 等^[22]以石墨为原料制备功能化石墨烯纳米片,并以此为碳源,六氯环三磷腈为氮源和磷源,经高温煅烧合成了氮、磷共掺杂类石墨烯碳(NPG),如图 6.研究发现与未掺杂的功能化石墨烯碳相比,NPG 表面的氮和磷元素都可以作为活性位点,在对甲氧基苯甲醇为反应底物、NPG 为催化剂、水为溶剂、过氧化氢叔丁醇为氧化剂时,经气相分析茴香醛的产率接近 100%.

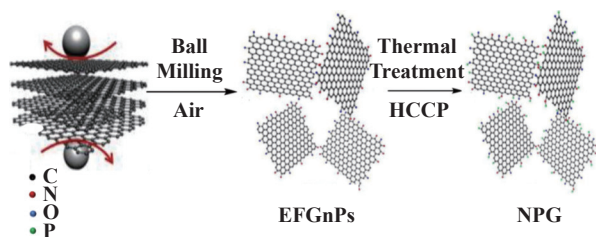


图 6 NPG 的合成^[22]

Fig.6 A schematic illustration of the fabrication of NPG^[22]

Xia 等^[23]以大豆为碳源,磷酸为磷源,经氮气高温煅烧,制备氮、磷共掺杂生物碳.磷元素的引入可以大大提高氮掺杂多孔碳材料的催化性能.与未掺杂磷的氮掺杂生物碳相比,苯甲醇的转化率可以达到 99%.研究者认为氮、磷共掺杂生物碳催化剂与苯甲醇之间形成了一种醇化物中间体,该中间体经脱水之后形成苯甲醛,如图 7.这种氮、磷共掺杂生物碳的催化活性显著提高,说明制备的生物碳中氮和磷之间存在协同效应.

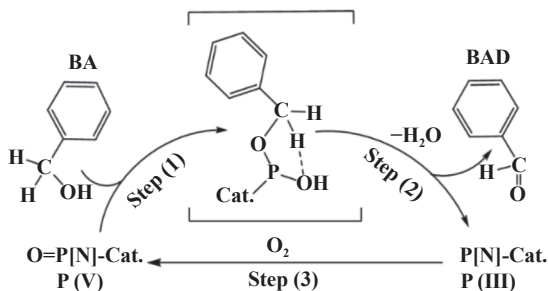


图 7 磷、氮共掺杂生物碳催化苯甲醇氧化为苯甲醛的催化途径^[23]

Fig.7 Phosphorus and nitrogen co-doped biochar catalyzes the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde^[23]

3 负载型掺杂多孔碳材料

在醇选择性氧化过程中,无金属负载的掺杂多孔碳材料可以促进醇的有氧氧化反应,但是这种催化剂的催化活性普遍不高.有研究表明,金属纳米粒

子对醇有良好的催化性能^[24].然而,金属纳米粒子易发生团聚的现象,为解决这一问题,研究人员将金属纳米粒子固载到载体上^[25].掺杂多孔碳材料具有电荷密度高、结构缺陷多、反应活性位点多的优势^[26].同时,引入的杂原子增强了多孔碳材料对金属纳米粒子的吸附,稳定和分散金属纳米粒子,从而提高负载型掺杂多孔碳材料的催化性能^[27].

氮掺杂多孔碳材料负载金属纳米粒子是一类优异的催化剂.根据负载的金属不同可以分为贵金属纳米粒子和非贵金属纳米粒子.贵金属催化活性高、可重复利用,但稀缺性和高昂的价格限制了应用;非贵金属价格便宜,但是在使用过程中易由于金属脱落导致催化活性降低^[28].因此,设计合理的负载金属纳米粒子的氮掺杂多孔碳材料是实现醇选择性氧化的一种途径.

3.1 负载贵金属纳米粒子的掺杂多孔碳材料

贵金属纳米粒子具有可重复利用、催化效率高等优点,但是在催化过程中容易聚集和浸出,导致催化活性降低^[29].有研究表明,氮掺杂的多孔碳材料可以稳定和分散金属纳米粒子^[30].从这个意义上讲,探索可以稳定贵金属纳米粒子的载体是有意义的.

金的电子排布式是 $5d^{10}6s^1$,决定金是一种惰性金属.然而,当金的粒径达到纳米级别时,构成金纳米粒子的微粒表现出高度的配位不饱和性,显示出很高的选择性和催化性能^[31].

Mao 等^[32]采用松木屑为碳源、 NH_4Cl 为氮源、 NaHCO_3 为活化剂,合成了氮掺杂的多孔碳材料(NPC).与未掺杂的 Au/PC 相比,Au 的粒径减少了 5.11 nm.证明了氮的引入更好的分散了金纳米粒子.实验测得在 60°C 、0.1 MPa 下,NPC 对苯甲醇的转化率达到 98.9%,选择性接近 100%,课题组认为氮的引入增强了对苯甲醇的吸附作用,促进了苯甲醇的催化氧化.

Xie 等^[33]采用氨气对石墨烯进行氮的后处理获得氮掺杂的石墨烯,课题组将其用作载体合成了粒径为 3 nm 的负载型金纳米粒子.经测定,石墨烯表面的吡咯氮和石墨氮是金纳米粒子的成核和生长的位点,石墨氮与金纳米粒子之间存在强烈的库伦作用力,促使金纳米粒子可以以较小的粒径稳定在石墨烯表面,并将负载金的氮掺杂石墨烯可以应用于一系列苯甲醇的有氧氧化反应中.

虽然金纳米粒子催化活性高,但是金的价格昂贵限制了金纳米粒子的应用.近年来发现金属钯也

可以应用在醇的选择性氧化中,但是钯纳米粒子在催化过程中经常会发生氧化或者浸出的现象导致催化效率降低^[34].负载Pd的氮掺杂多孔碳材料具有催化活性高、稳定性好和易回收分离等优点,是一种比较好的醇选择性催化剂^[35].

Xu等^[36]采用F127为软模板,间苯二酚作为碳源,间氨基苯酚为氮源,合成了含氮有序介孔碳(NOMC),可以作为载体负载质量分数为2%的Pd纳米粒子,在苯甲醇的选择性氧化中表现出良好的催化性能.这可能是因为Pd纳米粒子均匀分散在NOMC中,与载体上的石墨型氮之间存在某种相互作用促进了苯甲醇的催化作用.

Song课题组^[37]采用与Xu相似的方法,经聚合和高温炭化,制备氮掺杂有序介孔碳.实验发现,氮源和碳源的比例以及炭化温度对氮掺杂有序介孔碳的氮含量和比表面积有一定影响.炭化温度在750℃,氮源与碳源的比例控制在0.3,制备的氮掺杂有序介孔碳的比表面积达到637 m²·g⁻¹,孔体积为0.31 cm³·g⁻¹,将其作为载体负载Pd纳米粒子用于苯甲醇催化体系时获得了非常高的转换频率.这得益于Pd纳米粒子均匀分散在载体上.此外载体上氮的引入以及载体孔道的有序性都为高效的催化提供了可能性.

Hao等^[38]通过热解含Pd的聚苯并恶嗪聚合物纳米球得到Pd纳米粒子仅有3 nm的氮掺杂碳纳米球(Pd@PBFS-500),如图8.纳米粒子的高度分散、氮的掺杂以及纳米粒子与载体之间的络合作用赋予Pd@PBFS-500更高的催化活性.当Pd@PBFS-

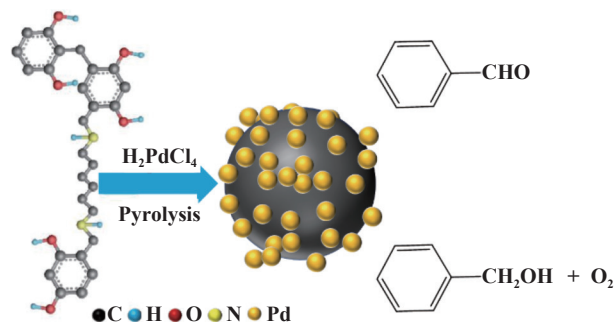


图8 Pd@PBFS-500的合成^[38]

Fig.8 Synthesis of Pd@PBFS-500^[38]

500用作苯甲醇的催化氧化反应时,以分子氧做氧化剂,80℃水相介质中反应0.5 h,反应的转化率即可达到87%,生成苯甲醛的选择性接近100%.

Wei等^[39]以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为氮源,氧化石墨烯为碳源,得到含氮的石墨烯(NGO),并

以此作为载体获得了负载质量分数为7.8%的Pd纳米粒子的氮掺杂石墨烯.与未掺杂的石墨烯负载Pd纳米粒子相比,N的引入改变了石墨烯表面的电子分布促使石墨烯表面的活性位点增加.此外,在应用在苯甲醇的催化氧化过程中,获得72.2%的转化率和94.5%的选择性.课题组认为载体表面的吡啶型氮易与金属纳米粒子形成配位键,有效地增强了载体对纳米粒子的相互作用力,从而有效地避免了Pd纳米粒子的聚集,极大地促进了苯甲醇的催化.

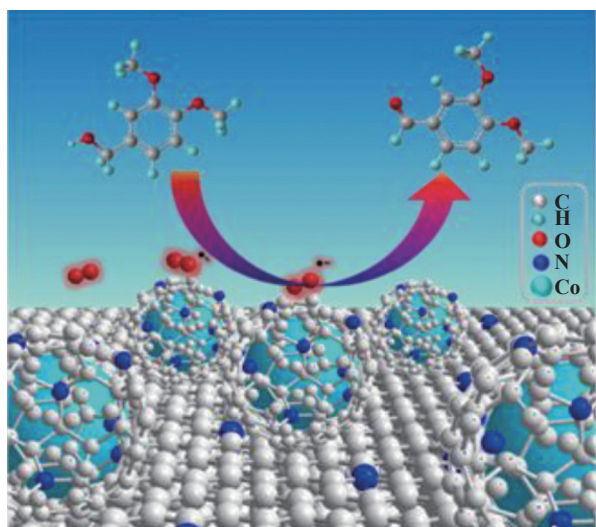
在醇的选择性氧化反应中,贵金属纳米粒子负载到掺杂氮的碳材料中可以获得较好的转化率.然而贵金属因其价格昂贵、来源不便,限制了其应用领域.用非贵金属代替贵金属负载到掺杂氮的碳材料中作为醇选择性氧化的催化剂,是一种行之有效的方法.

3.2 负载非贵金属纳米粒子的掺杂多孔碳材料

Zhao等^[40]以含钴的DES(低共熔溶剂)和商业活性碳为原料,采用直接热解的方法可以将钴纳米粒子嵌入到掺杂氮的商业活性炭中(Co-N-C).研究人员将其应用到苯甲醇的有氧氧化反应中,经过对比实验发现负载钴纳米粒子的活性炭和氮掺杂的活性炭对苯甲醇的转化率非常低(<10%),而Co-N-C对苯甲醇的转化率可以达到92%.Co—N被认为是苯甲醇有氧氧化反应的活性位点,Co与N之间存在协同作用.

随后,Sun等^[41]采用直接热解苯并咪唑基钴(II)配位聚合物(Co-PhIm)的方法制备了封装Co纳米粒子的掺杂氮的石墨碳(Co@N-C).此外实验还以1,3,5-三苯甲酸和活性炭为碳源分别合成了Co@C和Co/AC,经过实验测定,Co@N-C对芦藜醇的转化率达到99%,选择性到90.9%,但是,Co@C对芦藜醇的转化率只有23.5%,Co/AC对芦藜醇的转化率也仅有17.1%.他们根据实验结果认为在Co@N-C催化剂中,Co纳米粒子与掺杂氮的石墨碳之间存在协同作用,并由此提出反应的机理如图9:被封装在氮掺杂的石墨碳壳层中的钴纳米粒子与氮之间可能发生主客体电子相互作用,氮的引入增强了对氧分子的吸附作用,并诱导产生超氧自由基,在超氧自由基的作用下,C—OH转化为C=O.

Barakat等^[42]表明Ni可以与Co发生强烈的相互作用.Fu等^[43]采用氨气后处理的方法制备了在掺杂氮的介孔碳材料上负载镍、钴双金属氧化物纳米粒子催化剂(Ni-Co/FDU-15-N).实验以苯甲醇为

图 9 Co @ N-C 对木质素衍生醇的有氧氧化^[41]Fig.9 Aerobic oxidation of lignin-derived alcohols by Co @ N-C^[41]

反应模型, 对比了 Co/FDU-15_N 和 Ni/FDU-15_N 对苯甲醇反应的影响. 结果表明在相同的条件下, Ni-Co/FDU-15_N 催化苯甲醇的转化率达到 93.4%, 选择性达到 97.8%, 而 Co/FDU-15_N 和 Ni/FDU-15_N 对苯甲醇的转化率分别是 87.9% 和 67.8%, 远低于 Ni-Co/FDU-15_N 催化剂. 这一结果表明 Ni 与 Co 之间具有协同作用.

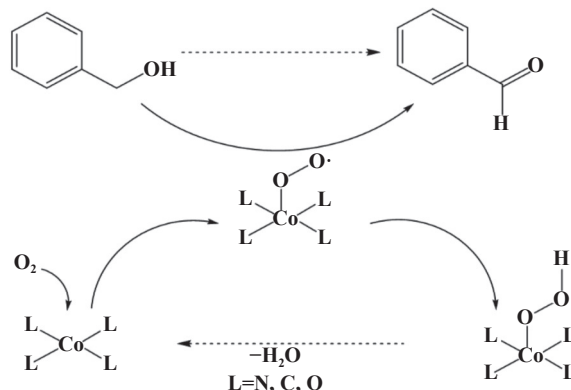
最近, 有研究人员发现分散的单原子也具有一定的催化作用^[44-45]. Ji 课题组^[46] 以 Zn/Co 双金属沸石咪唑骨架 (ZnCo-ZIF-68) 为核, 聚 (环三磷腈-Co-4,4'-二氨基二苯醚) (PZM) 为壳, 合成了 ZnCo-ZIF-68@PZM 核壳复合材料, 经高温热解获得了分散在氮、磷共掺杂碳上的 Co 单原子催化剂 (Co₁/P-NC). 当以 Co₁/P-NC 作为催化剂时, 对各种取代苯甲醇以及环己醇都表现出很高的转化率和选择性. 他们发现锌离子与 2-甲基咪唑将钴原子有效地隔离开, 最大限度地保证钴以单原子的形式存在, 他们认为 Co—N 是反应的活性位点.

表 1 单一掺杂多孔碳材料、共掺杂多孔碳材料、负载型掺杂多孔碳材料的异同

Table 1 Similarities and differences between single doped porous carbon materials, co-doped porous carbon materials and supported doped porous carbon materials

	Single doped porous carbon materials	Co-doped porous carbon materials	Supported doped porous carbon materials
Active site	Single	Multiple	Multiple
Catalytic effect	Poor	General	Remarkable
Synergistic effect	No	Yes (between elements)	Yes (between metals and heteroatoms)

Li 等^[47] 通过氨气后处理钴盐和氧化石墨烯的混合物, 得到钴呈单原子分散的氮掺杂石墨烯碳. 在应用到苯甲醇的有氧氧化反应中表现出良好的催化活性. 经表征, 研究人员发现负载于掺杂氮的石墨烯上的钴并不以纳米粒子的形式存在, 而是以单原子的形式存在. Co 易于与氮进行配位, Co—N_x 是反应的活性位点, 他们推测反应机理如图 10: 氧分子经化学吸附可以被吸附到 Co—N_x 表面, 并在其表面进行活化形成超氧化物自由基用于夺取苯甲醇分子中的氢, 进而形成苯甲醛.

图 10 Co-NG 对苯甲醇有氧氧化反应可能的反应机理^[47]Fig.10 The possible reaction mechanisms for aerobic oxidation of benzyl alcohol over Co-NG^[47]

以掺杂多孔碳材料作为醇类化合物的催化剂, 表现出催化活性位点少、催化效率不高的缺点. 然而, 掺杂多孔碳材料具有比表面积大、孔隙发达的优势, 是良好的催化剂载体, 有利于金属在孔道内更好的分散, 这些掺杂的杂原子与金属之间存在的协同作用, 为提升催化性能提供了可能.

在醇类化合物的选择性氧化反应中, 掺杂多孔碳材料有望成为一种绿色、高效的催化剂, 如表 1. 按照掺杂元素的数目不同, 分为单一掺杂多孔碳材料和共掺杂多孔碳材料. 单一掺杂多孔碳材料催化活性位点单一, 催化活性有限; 共掺杂多孔碳材料具有多个催化活性位点, 与单一掺杂多孔碳材料相

比, 催化效果较好. 然而, 掺杂多孔碳材料的合成过程繁琐、催化效果普遍不高. 以掺杂多孔碳材料作为催化剂载体负载金属纳米粒子, 合成方法简便, 解决了金属纳米粒子易团聚的问题, 而且金属与载体上掺杂的杂原子之间存在的协同作用, 促进了醇类化合物的选择性氧化.

4 结语与展望

醛、酮是重要的有机中间体, 广泛应用在医药、化工等研究领域. 醇类化合物的选择性氧化是合成醛酮的一种有效方法. 传统的催化剂毒性较强, 设计高效绿色的醇选择性氧化的催化剂具有重要意义. 多孔碳材料具有比表面积大、孔隙发达的特点, 广泛用于催化领域, 但多孔碳材料表面的活性位点较少限制了应用范围. 通过对多孔碳材料进行掺杂或者负载可以有效地改善多孔碳材料表面化学惰性的缺点, 提高催化性能. 其中, 氮、氧和磷掺杂是最常见的掺杂方式, 按照掺杂元素的数目分为单一掺杂多孔碳材料和共掺杂多孔碳材料. 与单一掺杂多孔碳材料相比, 共掺杂多孔碳材料中的多种元素之间存在协同作用, 这种协同作用促进了醇类化合物的选择性氧化. 然而, 合成掺杂多孔碳材料需要对有机前体进行高温热解, 过程繁琐, 并且对醇类化合物的催化活性不高. 利用载体与金属之间存在的相互作用力, 在掺杂的多孔碳材料中引入金属, 得到负载型掺杂多孔碳材料. 这种掺杂的多孔碳载体可以更好地稳定和分散金属. 对于贵金属而言, 高成本和稀缺性限制了使用; 而非贵金属, 在循环过程中更容易发生金属脱落从而导致催化活性降低. 因此, 开发更简易的方法合成掺杂的多孔碳材料是今后的一种研究趋势. 此外, 设计贵金属和非贵金属共掺杂的二元合金负载型掺杂多孔碳材料也是未来的一种发展方向. 设计绿色、高效的负载非贵金属的掺杂多孔碳材料作为醇类化合物的催化剂, 可以大大降低反应过程中的成本, 是走向工业应用的一个重要发展方向. 总之, 掺杂多孔碳材料对于醇类化合物的选择性氧化具有重要意义.

参考文献:

- [1] a. Silva T F S, Martins L M D R S. Recent advances in copper catalyzed alcohol oxidation in homogeneous medium[J]. *Molecules*, 2020, **25**(3): 748.
- b. He Dong-cheng(何东城), Li Teng(李腾), Liu Shu-juan(柳淑娟), *et al.* N-Ligand regulated hetero genous copper catalyst for selective hydrogenation of cinnamaldehyde(1,10-菲啰啉修饰 Cu/Al₂O₃ 催化肉桂醛羰基高效选择性加氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(3): 213–224.
- c. Xu Peng-cheng(徐鹏程), Liu Yu-yu(刘玉玉), Qian Bo(钱 波), *et al.* Palladium-catalyzed hydroaminocarbonylation of alkene with triazine(钯催化的烯烃与三嗪烷氢胺羰基化反应研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(3): 225–233.
- [2] a. Jiang Y W, Chai, K J, Wang, Y Q, *et al.* Mesoporous silica-supported CuCo₂O₄ mixed-metal oxides for the aerobic oxidation of alcohols[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, **2**(7): 4435–4442.
- b. Lan Yong-cheng(兰永成), Lu Yan-mei(鲁艳梅), Yun Dong(郇 栋), *et al.* Application of ionic liquid functionalized MOFs/COFs in catalytic reactions(离子液体功能化金属/共价-有机框架材料在催化反应中应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 480–498.
- c. Lu Yan-mei(鲁艳梅), Lan Yong-cheng(兰永成), Yun Dong(郇 栋), *et al.* Research progress of alkene hydroesterification catalyzed by palladium-phosphine-acid system(钯-膦-酸体系催化烯烃氢酯基化反应研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(4): 360–373.
- d. Pan Yin-yin(潘茵茵), Song Guang-jie(宋广杰), Xue Kuan-rong(薛宽荣), *et al.* The development of hydroformylation of alkenes and alkynes with syngas substitutes(非合成气法烯烃、炔烃氢甲酰化研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 166–177.
- [3] a. Li R J, Zhang Y Y, Xing B, *et al.* Modulating the electronic structure of Co-Ni bimetal oxides on mesoporous silica for promoting selective oxidation of alcohol[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2023, **350**: 112407.
- b. Sun Ze-ping(孙泽平), Wu Jian-bing(武建兵), Li Peng(李 鹏), *et al.* Effect of citric acid modification of ZSM-5 zeolite on vapor-phase dimethoxymethane carbonylation(柠檬酸处理对 ZSM-5 分子筛甲缩醛气相羰基化性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(1): 22–30.
- [4] Zhang L H, Shi Y M, Wang Y, *et al.* Nanocarbon catalysts: Recent understanding regarding the active sites[J]. *Adv Sci*, 2020, **7**(5): 1902126.
- [5] Xing Chen(邢 忱). Nitrogen-doped porous carbon materials for green catalytic oxidation(含氮多孔碳材料的制备及其绿色催化氧化研究) [D]. Changsha(长沙):

- Hunan University(湖南大学), 2021.
- [6] Campisi S, Marzorati S, Spontoni P, *et al.* Tailored N-Containing carbons as catalyst supports in alcohol oxidation[J]. *Materials*, 2016, **9**(2): 114.
- [7] Liao C J, Liu B, Chi Q, *et al.* Nitrogen-doped carbon materials for the metal-free reduction of nitro compounds[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, **10**(51): 44421–44429.
- [8] Wang Yong-sheng (王永胜), Zhao Yun-lu (赵云鹭), Zhao Zhen-zhen (赵珍珍), *et al.* Study on preparation of Cu-ZrO₂ catalyst coated by nitrogen-doped carbon and catalytic dehydrogenation performance (氮掺杂碳包覆 Cu-ZrO₂ 催化剂的制备及其催化脱氢性能研究) [J]. *Acta Chim Sinica (China)* (化学学报), 2019, **77**(7): 661–668.
- [9] Zhou Y K, Neyerlin K, Olson T S, *et al.* Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports[J]. *Energy Environ Sci*, 2010, **10**(3): 1437–1446.
- [10] Yu Zheng-fa (余正发), Wang Xu-zhen (王旭珍), Liu Ning (刘宁), *et al.* Recent progress of N-doped porous carbon materials (N掺杂多孔碳材料研究进展) [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2013, **32**(4): 824–831, 862.
- [11] Xu S, Lin B Q, Huang Q H, *et al.* Enhanced activity of alcohol oxidation on nitrogen-doped carbon by Fe–N interaction[J]. *Diam Relat Mater*, 2023, **132**: 109635.
- [12] Luo J, Peng F, Wang H J, *et al.* Enhancing the catalytic activity of carbon nanotubes by nitrogen doping in the selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol[J]. *Catal Commun*, 2013, **39**: 44–49.
- [13] Gong J, Lin H J, Grygie K, *et al.* Main-chain poly(ionic liquid)-derived nitrogen-doped micro/mesoporous carbons for CO₂ capture and selective aerobic oxidation of alcohols[J]. *Appl Mater Today*, 2017, **7**: 159–168.
- [14] Watanabe H, Asano S, Fujita S I, *et al.* Nitrogen-doped metal-free activated carbon catalysts for aerobic oxidation of alcohols[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(5): 2886–2894.
- [15] Dreyer D, Jia H P, Bielawski C. Graphene oxide: A convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(38): 6813–6816.
- [16] Cui Y, Lee Y H, Yang J W. Impact of carboxyl groups in graphene oxide on chemoselective alcohol oxidation with ultra-low carbocatalyst loading[J]. *Sci Rep*, 2017, **7**(1): 3146.
- [17] Patel M A, Luo F X, Khoshi R, *et al.* P-Doped porous carbon as metal free catalysts for selective aerobic oxidation with an unexpected mechanism[J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(2): 2305–2315.
- [18] Long Z Y, Sun L M, Zhu W J, *et al.* P-doped carbons derived from cellulose as highly efficient metal-free catalysts for aerobic oxidation of benzyl alcohol in water under air atmosphere[J]. *Chem Commun*, 2018, **54**(65): 8991–8994.
- [19] Li L, Wei Z D, Gou X L. Nitrogen and phosphorus dual-doped graphene/carbon nanosheets as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(7): 4133–4142.
- [20] Wang W T, Jiang X L, Diao J X, *et al.* Quinone-amine polymers derived N and O dual doped carbocatalyst for metal-free benzyl alcohol aerobic oxidation[J]. *Mol Catal*, 2020, **498**: 111257.
- [21] Li J Q, Li F P, Yang Q, *et al.* Tailoring collaborative N–O functionalities of graphene oxide for enhanced selective oxidation of benzyl alcohol[J]. *Carbon*, 2021, **182**: 715–724.
- [22] Yang F, Cao Y, Xu C, *et al.* Nitrogen and phosphorus co-doped graphene-like carbon catalyzed selective oxidation of alcohols[J]. *Asian J Org Chem*, 2019, **8**(3): 422–427.
- [23] Xia X S, Liu S, Long Z Y, *et al.* P,N co-doped biomass carbon as a remarkable metal-free catalyst for solvent-free oxidation of benzyl alcohol with ambient air: The key promoting role of N co-doping[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, **571**: 151409.
- [24] Sharma A S, Kaur H, Shah D. Selective oxidation of alcohols by supported gold nanoparticles: Recent advances[J]. *RSC Adv*, 2016, **34**(6): 28688–28727.
- [25] Davis S E, Ide M S, Davis R J. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles[J]. *Green Chem*, 2013, **15**(1): 17–45.
- [26] Slot T K, Eisenberg D, Noordenne D V, *et al.* Cooperative catalysis for selective alcohol oxidation with molecular oxygen[J]. *Chem-Eur J*, 2016, **22**(35): 12307–12311.
- [27] Campisi S, Chan-Thaw C E, Villa A. Understanding heteroatom-mediated metal-support interactions in functionalized carbons: A perspective review[J]. *Appl Sci*, 2018, **8**(7): 1159.
- [28] Begum R, Rehan R, Farooqi Z H, *et al.* Physical chemistry of catalytic reduction of nitroarenes using various nanocatalytic systems: Past, present and future[J]. *J*

- Nanopart Res*, 2016, **18**(8): 231.
- [29] Wen B, Ma J H, Chen C C, *et al.* Supported noble metal nanoparticles as photo/sono-catalysts for synthesis of chemicals and degradation of pollutants[J]. *Sci China Chem*, 2011, **54**(6): 887–897.
- [30] Hui Y H, Zhang S Q, Wang W T. Recent progress in catalytic oxidative transformations of alcohols by supported gold nanoparticles[J]. *Adv Synth Catal*, 2019, **361**(10): 2215–2235.
- [31] Ishida T, Murayama T, Taketoshi A, *et al.* Importance of size and contact structure of gold nanoparticles for the genesis of unique catalytic processes[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(2): 464–525.
- [32] Mao D L, Jia M M, Qiu J H, *et al.* N-doped porous carbon supported Au nanoparticles for benzyl alcohol oxidation[J]. *Catal Lett*, 2020, **150**: 74–81.
- [33] Xie X Q, Long J L, Xu J, *et al.* Nitrogen-doped graphene stabilized gold nanoparticles for aerobic selective oxidation of benzylic alcohols[J]. *RSC Adv*, 2012, **2**(32): 12438–12446.
- [34] Kolobova E N, Pestryakov A N, Bogdanchikova N, *et al.* Silver catalysts for liquid-phase oxidation of alcohols in green chemistry: Challenges and outlook[J]. *Catal Today*, 2019, **333**: 81–88.
- [35] Labulo A H, Omond B, Nyamori V O, *et al.* Suzuki-Miyaura reaction and solventfree oxidation of benzyl alcohol by Pd/nitrogen-doped CNTs catalyst[J]. *J Mater Sci*, 2018, **53**: 15817–15836.
- [36] Xu J, Yi X L, Zhao T, *et al.* Solvent-free aerobic selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by palladium nanoparticles supported on nitrogen-containing ordered mesoporous carbon[J]. *Mol Catal*, 2021, **511**: 111749.
- [37] Song H B, Liu Z, Gai H J, *et al.* Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon anchored pd nanoparticles for solvent free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by using O₂[J]. *Front Chem*, 2019, **7**: 458.
- [38] Hao Y, Wang S, Sun Q, *et al.* Uniformly dispersed Pd nanoparticles on nitrogen - doped carbon nanospheres for aerobic benzyl alcohol oxidation[J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(4): 612–619.
- [39] Wei Q L, Liu T J, Wang Y Y, *et al.* Three-dimensional N-doped graphene aerogel-supported Pd nanoparticles as efficient catalysts for solvent-free oxidation of benzyl alcohol[J]. *RSC Adv*, 2019, **9**(17): 9620–9628.
- [40] Zhao X, Zhou Y, Jin A L, *et al.* Co-N-C catalysts synthesized by pyrolysis of co-based deep eutectic solvents for aerobic oxidation of alcohols[J]. *New J Chem*, 2018, **42**: 15871–15878.
- [41] Sun Y X, Ma H, Luo Y, *et al.* Activation of molecular oxygen using durable cobalt encapsulated with N-doped graphitic carbon shells for aerobic oxidation of lignin-derived alcohols[J]. *Chem-Eur J*, 2018, **24**(18): 4653–4661.
- [42] Barakat N A M, Motlak M, Kim B S, *et al.* Carbon nanofibers doped by Ni_xCo_{1-x} alloy nanoparticles as effective and stable non precious electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline media[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2014, **394**: 177–187.
- [43] Fu X, Wu S J, Li Z F, *et al.* Highly efficient Ni-Co oxide nanoparticles on nitrogen-doped FDU-15 for aerobic benzyl alcohol oxidation[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(62): 575007–57513.
- [44] Yang X F, Wang A, Qiao B, *et al.* Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis[J]. *Accounts Chem Res*, 2013, **46**(8): 1740–1748.
- [45] Xie J H, Yin K H, Serov A, *et al.* Selective aerobic oxidation of alcohols over atomically-dispersed non-precious metal catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2016, **10**(2): 359–362.
- [46] Ji S F, Chen Y J, Zhang Z D, *et al.* Single-atomic-site cobalt stabilized on nitrogen and phosphorus co-doped carbon for selective oxidation of primary alcohols[J]. *Nanoscale Horiz*, 2019, **4**: 902–906.
- [47] Li M, Wu S J, Yang S Y, *et al.* Highly efficient single atom cobalt catalyst for selective oxidation of alcohols[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2017, **543**: 61–66.

Research Progress on Catalyzed Selective Oxidation of Alcohols by Doped Porous Carbon Materials

LIU Wei, GAO Yong-le, JIANG Li-jia, DUAN Ting-ting, HUANG Cai-yan, RONG Mei-zhu^{*}
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: Carbonyl compounds are important organic intermediates, and selective oxidation of alcohol compounds is an important reaction for the synthesis of carbonyl compounds. In this type of reaction, doped porous carbon materials can be directly used as catalysts or catalyst carriers because of their unique properties. The preparation methods of single doped porous carbon materials, co-doped porous carbon materials and supported doped porous carbon materials are reviewed, and the possible active sites and catalytic mechanisms are pointed out. Finally, the problems that need to be solved in the current problem of doped porous carbon materials are discussed, and the design of green and efficient doped porous carbon materials loaded with non-precious metals is a future development direction.

Key words: doped porous carbon; alcohol; selective oxidation; catalysis

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物. 主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目. 内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。

工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生; 用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容, 本刊亦有报道. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘 (CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录. 《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊. 曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊, 每逢双月末出版, 大 16 开本, 约 16 万字, 每册定价 30.00 元. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN62-1227/O6.

欢迎订阅, 欢迎来稿.