

CoPc/g-C₃N₄ Z 型异质结可见光催化氧化 苄胺偶联产 H₂O₂ 研究

刘宇昂¹, 李心忠^{2,3,4,5*}, 游锦芳², 杨艳辉^{2,3,4,5}

(1. 福州大学化工学院, 福建 福州 350108; 2. 闽江大学材料与化工学院, 福建 福州 350108;
3. 福建省中国漆新型材料工程研究中心, 福建 福州 350108; 4. 绿色材料与化工福建省高校工程研究中心,
福建 福州 350108; 5. 福建省海洋传感功能材料重点实验室, 福建 福州 350108)

摘要: 通过将酞菁钴 (CoPc) 在 K/Na 掺杂的 g-C₃N₄ 纳米片表面自组装制备了一种稳定的 CoPc/K/Na@CN Z 型异质结复合材料, 将其作为可循环光催化剂, 在室温、60 W 蓝光 LED 灯照射下实现了苄胺直接光催化氧化为 *N*-亚苄基苄胺联产 H₂O₂。在最佳反应条件下得到 *N*-亚苄基苄胺和过氧化氢, 苄胺的转化率为 97%, 过氧化氢产率为 113.7 μmol/(g·h)。在简单离心、溶剂洗涤并在真空下干燥后, 将 CoPc/K/Na@CN 异质结复合材料回收利用 5 次, 其光催化活性基本保持不变。

关键词: 异质结; g-C₃N₄; 酞菁钴; 苄胺氧化; 过氧化氢

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)05-0144-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.024

CoPc/g-C₃N₄ Z-type heterojunction for visible light-driven catalytic oxidation of benzylamine to *N*-benzylidene benzylamine and H₂O₂

LIU Yu-ang¹, LI Xin-zhong^{2,3,4,5*}, YOU Jin-fang², YANG Yan-hui^{2,3,4,5}

(1. College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. College of Materials and
Chemical Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China; 3. Fujian Engineering and
Research Centre of New Chinese Lacquer Materials, Fuzhou 350108, China; 4. Fujian Provincial Universities
Engineering Research Centre of Green Materials and Chemical Engineering, Fuzhou 350108, China;
5. Fujian Key Laboratory of Functional Marine Sensing Materials, Fuzhou 350108, China)

Abstract: A stable Z-type CoPc/K/Na@CN heterojunction composite is fabricated via simple self-assembly of cobalt phthalocyanine (CoPc) on the surface of K/Na-doped g-C₃N₄ nanosheets, and used as a recyclable photocatalyst to realize the direct photocatalytic oxidation of benzylamine to *N*-benzylidene benzylamine and H₂O₂ at room temperature under irradiation by an 60 W blue LED lamp. Under the optimum reaction conditions, *N*-benzylidene benzylamine and hydrogen peroxide are obtained, with a conversion rate of 97% for benzylamine, and a production rate of 113.7 μmol/(g·h) for hydrogen peroxide. After simple centrifugation, washing with solvent and drying under vacuum, CoPc/K/Na@CN heterojunction composite can be recovered and recycled for five times, and its photocatalytic activity remains basically unchanged.

Key words: Z-type heterojunction; g-C₃N₄; cobalt phthalocyanine; benzylamine oxidation; H₂O₂

亚胺作为生产农药、药品和其他生物活性化合物的关键中间体^[1-2], 引起了学术界和工业界研究人员的极大兴趣。按照传统的方法, 亚胺的合成需要在酸性或碱性和高温的条件下进行。然而, 在这些苛刻的条件下, 所得产品的转化率和选择性依旧较差。近年来, 胺类化合物的光催化氧化偶联反应因其温和、高效、环保等特点而成为合成亚胺的重要方法^[3-5]。如 Su 等^[6]合成了 SnS₂/聚吡咯 (PPy), 在温和的条件下 (25°C 空气中, 不添加牺牲剂、氧化

还原介体和光敏剂) 对苄胺的光催化氧化表现出很高的催化活性。Wu 等^[7]用 4-硝基苯乙炔 (4-NA) 官能化生成简单的 Cu₂O 多面体粒子, 功能化的 Cu₂O 菱形十二面体在室温富氧气氛中 370 nm 光照 18 h, 产品收率可达 98%。上述结果表明, 在常温下实现光催化选择性胺氧化偶联特别是以 O₂ 为氧化剂是发展绿色化学的理想途径。但是, 传统的胺氧化偶联过程在原子上的不经济, 因为在反应过程中产生的氢原子没有好的去处。事实上, 在胺的光

收稿日期: 2024-07-10; 修回日期: 2025-03-06

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2022J011115)

作者简介: 刘宇昂 (2000-), 男, 硕士生, 研究方向为光催化, 841004701@qq.com; 李心忠 (1982-), 男, 博士, 教授, 研究方向为光催化, 通讯联系人, lixinzhong@mju.edu.cn。

催化氧化过程中,分子氧(O₂)可以作为电子受体,其被氨基释放的氢原子还原产生过氧化氢(H₂O₂)。光催化H₂O₂生产与有机转化相结合以可持续、绿色生产有价值的化合物的优点已引起人们的极大关注。这种方法避免了使用不可再生的化石燃料,并绕过了极端或能源密集型的反应条件,使其成为促进环境友好和经济可持续发展的工业生产的有利途径^[8-10]。

由于电荷分离能力的改善和光吸收能力的增强,在2个半导体之间构建异质结被认为是提高光催化性能的一种有前途的策略^[4-5]。异质结光催化剂可以有效地分离光生电子-空穴对,极大地减少了二者复合,最大限度地利用了光生载流子。Z型异质结受到自然光合作用过程的启发,也就是一种半导体的光生电子与另一种半导体的光生空穴在二者界面电场的作用下复合,而剩余的光生电子或空穴则会迁移到表面并参加反应^[11-13],通过这种双电荷转移途径增强了催化剂的氧化还原能力,为高效光催化提供了一条可行的途径^[14-15]。卢卡斯等开发了一种用于废水净化的直接Z型结构的SrMoO₄/g-C₃N₄异质结,在太阳光下对亚甲基蓝的降解率高达90.70%^[16]。Sun等^[17]构建了一种用于可见光催化析氢的全固态直接Z型异质结AgBr纳米球/HCCN复合光催化剂(AgBr/HCCN),在410 nm的光照条件下,其催化效率是单一HCCN的4倍。由此可以看出,Z型异质结的构建的确提高了光催化剂的氧化还原能力和催化活性,其中氮化碳(CN)基光催化剂是常见的构建异质结的半导体之一。

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为一种聚合物有机半导体,具有可见光吸收能力,在胺的选择氧化等各种光催化反应中成为研究的热点^[18-20]。通过一般热聚合法合成的氮化碳通常为块状,催化活性较差。尽管具有更大比表面积的氮化碳纳米片十分有潜力,其光催化活性和选择性也往往不尽如人意。这种限制源于光吸收不足、电荷分离效率低下以及氧气活化的催化位点不足。为了提高胺的选择性氧化产率,必须拓宽其可见光吸收光谱、促进氮化碳中的电荷分离或加入额外的催化位点以更有效地促进其光催化活性。

金属酞菁(MPc)配合物表现出良好的可见光吸收和相对较低的环状电子离域,适合用作电子供体和受体^[21]。此外,由于其高度共轭的18 π 电子结构,MPc表现出高稳定性、多样的配位性质和可逆的氧化还原化学性质^[22]。这些特性使MPc在制备

高性能光催化剂方面具有巨大的潜力。

因此,笔者设计并合成了一种稳定的Z型异质结复合材料,CoPc/K/Na@CN Z型异质结复合材料不仅可以有效地分离光生电子和空穴,具有较高的电荷分离效率,而且可以拓宽可见光吸收范围。作为一种有效的可循环光催化,对光催化氧化苄胺偶联产H₂O₂具有很高的催化活性和选择性。

1 实验部分

1.1 化学药品

邻苯二甲酸钴(CoPc)、苯甲胺(BZA),上海麦克林生化有限公司生产;双氰胺(DCD),无锡亚泰联合化工有限公司生产;氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl),天津恒兴化工股份有限公司生产。所有材料直接使用,没有任何后续的纯化。

1.2 钾/钠掺杂氮化碳纳米片的合成

将7 g(120 mmol)的氯化钠、5 g(67 mmol)的氯化钾和5 g(60 mmol)的双氰胺的混合物反复研磨得到均匀的白色粉末。将得到的白色粉末转移到马弗炉中,在氮气气氛中于550℃(升温速率为2℃/min)煅烧4 h。冷却至室温后,用去离子水和乙醇多次洗涤,离心,60℃条件下烘24 h。收集的粉末被标记为钾/钠掺杂的氮化碳纳米片(K/Na@CN)。

1.3 CoPc/K/Na@CN催化剂的合成

通过简单旋转蒸发法合成CoPc/K/Na@CN催化剂。将1 g K/Na@CN纳米片分散在50 mL无水乙醇中。在K/Na@CN悬液中分别加入10、20 mg和40 mg的酞菁钴,以25℃的温度超声分散30 min。将均匀悬浮液转移到旋转蒸发器中旋蒸,直到乙醇被完全蒸发,将得到的淡绿色粉末命名为XCoPc/K/Na@CN(X=1%、2%和4%)。

1.4 催化剂的表征

利用X射线衍射仪(Rigaku Mini Flex 600)对晶体结构进行分析,CoK- α 辐射,电压为20 kV,电流为10 mA。利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(Nicolet 5700)测量了样品在400~4 000 cm⁻¹范围内的特征振动。利用扫描电子显微镜(日立S-4800型)对样品进行形貌和元素分析。利用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS,岛津UV-3600)在200~800 nm范围内记录光吸收光谱。电化学测试光电流响应(*I-t*)和莫特-肖特基(M-S)曲线使用电化学工作站(CHI-660D,辰华仪器,中国)。

1.5 光催化胺氧化偶联

首先,在石英管中加入100 μ L(0.5 mmol)的苄

胺和 15 mg 的催化剂。随后,将 4.0 mL 乙醇加入容器中。用真空泵抽真空,然后充氧,混合溶液超声 10 min 后用 60 W 蓝色 LED 灯在室温下光照搅拌 12 h。每隔 4 h 取约 0.2 mL 溶液,用 0.42 μm 微孔滤器过滤,除去光催化剂。用碘量法测定过氧化氢浓度。在 100 μL 样品溶液中,加入 0.1 mol/L 邻苯二甲酸氢钾(C₈H₅KO₄)0.45 mL 和 0.4 mol/L 碘化钾 0.45 mL。然后将混合物在黑暗中储存 30 min。用紫外-可见光谱在 350 nm 波长处的吸收分析产生过氧化氢的浓度。反应结束后,产物用旋转蒸发器分离,用气相色谱-质谱仪(GC-MS)进行分析。计算苯胺的转化率和 *N*-亚苄基苯胺的选择性:

$$\text{转化率} = (\text{消耗的苯胺} / \text{初始的苯胺}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{选择性} = [N\text{-亚苄基苯胺} / (N\text{-亚苄基苯胺} + \text{副产物})] \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 CoPc/K/Na@CN 异质结的合成路线

CoPc/K/Na@CN 的合成路线如图 1 所示。以双氰胺为前驱体制备了具有纳米片状形貌的高度结晶的 *g*-C₃N₄, 碱金属掺杂被认为具有提高结晶度的能力,该过程使用氯化钾和氯化钠作为熔融盐来影响 *g*-C₃N₄ 的结晶度和电子性质。酞菁钴具有特殊的二维共轭 π 电子结构,其与石墨相氮化碳之间产生的 π-π 堆积相互作用帮助形成 Z 型异质结。

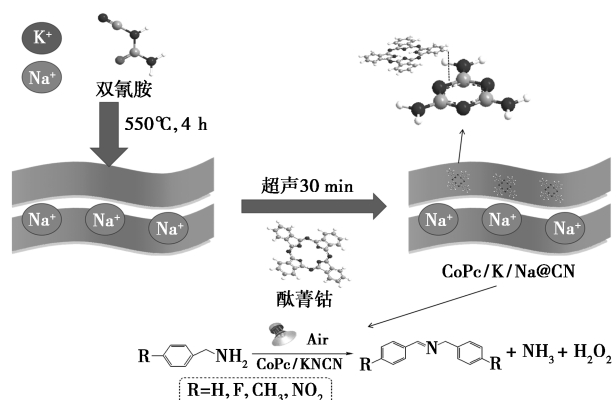


图 1 CoPc/K/Na@CN 异质结的合成路线

2.2 晶体结构和形貌

CoPc/K/Na@CN 的 SEM、EDS、XRD 和 FT-IR 分析与表征结果如图 2~5 所示。

从图 2 中可以看出,CoPc/K/Na@CN 复合材料呈独特的二维片层结构,其是由许多平均颗粒尺寸约为 100 nm 的纳米片层层堆积而成,这种层状排列

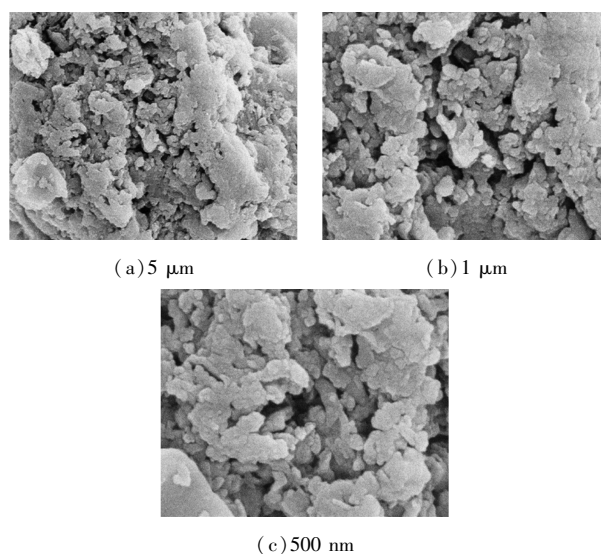


图 2 2% CoPc/K/Na@CN 的 SEM 图

证明钾和钠成功地掺杂到 CN 基质中。而酞菁钴由于尺寸很小,并没有改变 K/Na@CN 纳米片固有的二维形态。

此外,从图 3 中可以看出,CoPc/K/Na@CN 复合材料的元素图谱证实了碳(C)、氮(N)、氧(O)、钾(K)、钠(Na)和钴(Co)元素在催化剂上的均匀分布。这种均匀的元素分布表明酞菁钴成功地附着在氮化碳纳米片上,确保了催化活性中心在整个材料中均匀分布。

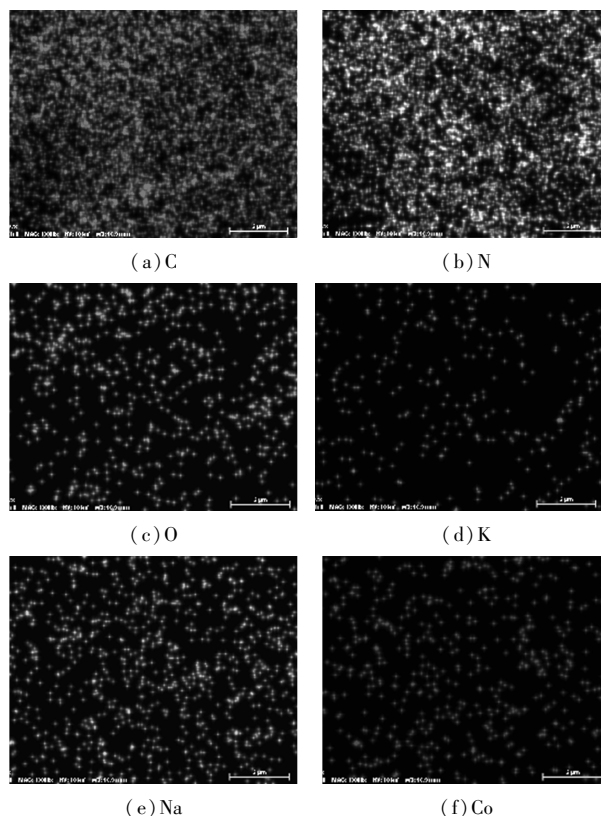
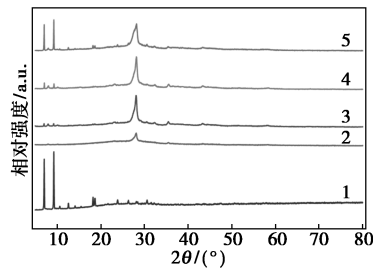


图 3 2% CoPc/K/Na@CN 的 EDS 图

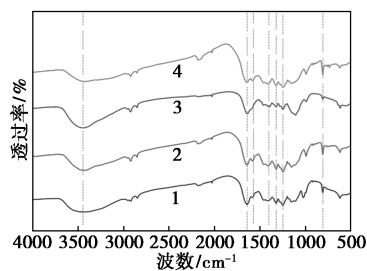
从图 4 中可以看出,在 K/Na@CN 和 CoPc/K/Na@CN 样品中,原始块状氮化碳的(100)和(002)晶面上的特征峰分别出现在 12.7°和 28.1°。此外,在 CoPc/K/Na@CN 复合材料中,在 7.1、9.3°和 23.2°的衍射峰是由于 CoPc 相(JCPDS 卡片 44-1995)的存在。CoPc/K/Na@CN 的 X 射线衍射谱进一步证实 CoPc 分子在不改变其晶体结构的情况下成功地负载在 K/Na@CN 基质上。



1—CoPc;2—K/Na@CN;3—1% CoPc/K/Na@CN;
4—2% CoPc/K/Na@CN;5—4% CoPc/K/Na@CN

图 4 CoPc、K/Na@CN、1% CoPc/K/Na@CN、
2% CoPc/K/Na@CN、4% CoPc/K/Na@CN 的
XRD 图

从图 5 中可以看出,3 448 cm⁻¹处的吸收峰主要与其表面羟基有关。与石墨相氮化碳结构相关的光谱位于 1 244、1 319、1 401、1 572 cm⁻¹和 1 639 cm⁻¹[23-24]处,这些谱带是氮化碳固有的特征伸缩振动所产生的,证实复合材料中保留了石墨相氮化碳的骨架。此外,807 cm⁻¹处的峰代表了三嗪环独特的振动模式,进一步验证了 CoPc/K/Na@CN 复合材料中 K/Na@CN 的结构完整性。



1—K/Na@CN;2—1% CoPc/K/Na@CN;
3—2% CoPc/K/Na@CN;4—4% CoPc/K/Na@CN

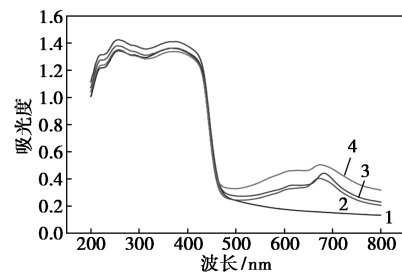
图 5 K/Na@CN、1% CoPc/K/Na@CN、
2% CoPc/K/Na@CN、4% CoPc/K/Na@CN 的
FT-IR 谱图

2.3 电化学测试

CoPc/K/Na@CN 的 UV-Vis DRS 图、带隙(Tauc)图、Mott-Schottky 曲线和能带结构(pH = 7)如图 6~

9 所示。

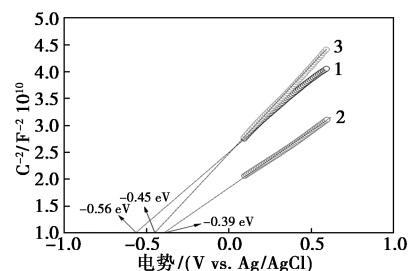
从图 6 中可以看出,相比于 K/Na@CN 纳米片,CoPc/K/Na@CN 复合材料的吸收边缘仍保持在约 476 nm 处,不受 CoPc 掺杂的影响。不同之处在于,CoPc 修饰的 K/Na@CN 在 420~200 nm 处表现出更强的可见光吸收,这得益于酞菁钴在该波长段内良好的光吸收能力。在所测试的样品中,2% CoPc/K/Na@CN 显示出最显著的紫外光吸收。这种光吸收能力的增强意味着光照射下更高的催化活性,使 CoPc 修饰的 K/Na@CN 成为强大光吸收能力的复合材料。



1—K/Na@CN;2—1% CoPc/K/Na@CN;
3—2% CoPc/K/Na@CN;4—4% CoPc/K/Na@CN

图 6 K/Na@CN、1% CoPc/K/Na@CN、
2% CoPc/K/Na@CN、4% CoPc/K/Na@CN 的
UV-Vis 漫反射图

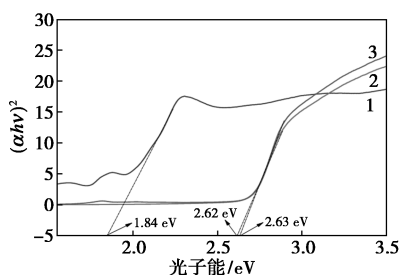
由图 7 中可以看出,K/Na@CN、CoPc 和 CoPc/K/Na@CN 的曲线都显示出正斜率,这是 n 型半导体的特征[25]。K/Na@CN、CoPc 和 CoPc/K/Na@CN 的平带电势分别为 -0.39、-0.56 eV 和 -0.45 eV。根据定理,n 型半导体的导带电势比平带电势低约 0.1~0.2 eV[26]。可以计算出 K/Na@CN、CoPc 和 CoPc/K/Na@CN 的 ECB 相对于正常氢电极(NHE)分别为 -0.59、-0.76 eV 和 -0.65 eV。ECB 的下移表明 CoPc/K/Na@CN 复合材料中有更高的电子给体密度,意味着更多的电子可用于氧化还原反应,提高了光催化活性。



1—CoPc;2—K/Na@CN;3—2% CoPc/K/Na@CN

图 7 CoPc、K/Na@CN、2% CoPc/K/Na@CN 的
莫特-肖特基曲线

从图 8 中可以看出,漫反射光谱(DRS)分析得出 K/Na@CN、CoPc 和 CoPc/K/Na@CN 的带隙分别为 2.62、1.84 eV 和 2.63 eV。利用 $E_{VB} = E_{CB} + E_g$ 关系式计算出 K/Na@CN、CoPc 和 CoPc/K/Na@CN 的价带电势分别为 2.03、1.08 eV 和 1.98 eV。因此得出 K/Na@CN 的导带最小值(CBM)比 CoPc 的导带最小值(CBM)更正。



1—CoPc; 2—K/Na@CN; 3—2% CoPc/K/Na@CN

图 8 CoPc、K/Na@CN、2% CoPc/K/Na@CN 的禁带宽度

这种差异表明 2 种半导体之间存在交错的能带结构,如图 9 所示。这种能带排列有利于异质结结构的形成,从而实现有效的电荷分离和转移,这是提高光催化性能的关键。异质结促进了光生电子从 K/Na@CN 的 CBM 向 CoPc 的迁移,而空穴则向相反的方向迁移,促进了界面电荷转移,降低了电子-空穴对的复合速率。

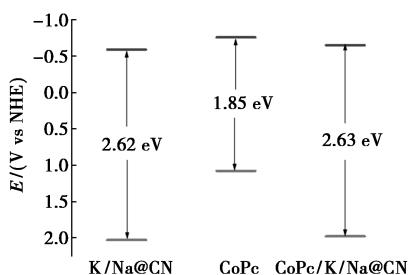
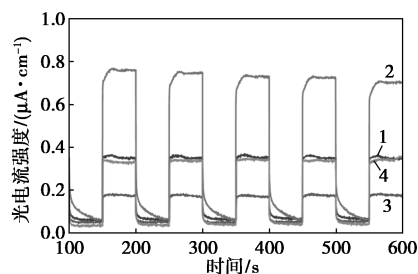


图 9 CoPc、K/Na@CN、2% CoPc/K/Na@CN 的能带结构

合成的光催化材料的瞬态光电流响应曲线如图 10 所示。从图 10 中可以看出,稳定的瞬态光电流响应曲线表明,CoPc/K/Na@CN 对光具有良好的稳定性。值得注意的是,当 CoPc 的负载量为 1% 和 2% 时,CoPc/K/Na@CN 复合材料的光电流值超过了单一 K/Na@CN 纳米片。结果证实 K/Na@CN 和 CoPc 之间形成的异质结有助于产生更多的光生电荷,并促进他们的快速分离和迁移。在 2% CoPc 的负载量下,CoPc/K/Na@CN 具有最佳的光电流响应,证实了在该特定浓度下,CoPc 和 K/Na@CN 之

间理想的协同作用。而当 CoPc 的负载量上升至 4% 时,CoPc/K/Na@CN 复合材料的光电流值低于单一 K/Na@CN 纳米片,说明过多 CoPc 的引入反而会阻碍光生电荷的产生与分离。



1—1% CoPc/K/Na@CN; 2—2% CoPc/K/Na@CN; 3—4% CoPc/K/Na@CN; 4—K/Na@CN

图 10 K/Na@CN、1% CoPc/K/Na@CN、2% CoPc/K/Na@CN、4% CoPc/K/Na@CN 的瞬态光电流响应曲线

2.4 光催化性能及机理

CoPc/K/Na@CN 在 60 W 蓝色 LED 灯照射下对苄胺氧化偶联反应的光催化活性如表 1 所示。

表 1 光催化氧化苄胺为亚胺联产 H₂O₂ 的结果^①

序号	催化剂	转化率/ %	选择性/ %	H ₂ O ₂ 产率/ [μmol·(g·h) ⁻¹]
1	blank	—	—	—
2	K/Na@CN	40	>99	66.2
3	CoPc	18	>99	12.3
4	1% CoPc/K/Na@CN	72	>99	82.0
5	2% CoPc/K/Na@CN	97	>99	113.7
6	4% CoPc/K/Na@CN	81	>99	110.5
7 ^②	CN/BW (75%) ^[27]	98	98	—
8 ^③	g-C ₃ N ₄ /BiOBr ^[28]	94	87	—

注:①反应条件:光催化剂 15 mg,苄胺 0.5 mmol,乙醇 4 mL,氧气气氛,室温,12 h,60 W 蓝色 LED 灯。②光催化剂 20 mg,苄胺 0.2 mmol,乙腈 5 mL,3 h,λ>420 nm 可见光。③光催化剂 100 mg,苄胺 5 mmol,4 h,50 mW/m² LED 灯。

首先,以 CoPc/K/Na@CN 为催化剂,考察了溶剂种类和催化剂用量对反应的影响。与 H₂O、CH₃OH、CH₃CN 和 DMF 相比,苄胺在 CH₃CH₂OH 溶剂中的氧化反应表现出最高的活性,这是因为其具有合适的极性和良好的溶氧量。此外,考察了催化剂质量(0、10、15、20 mg)对苄胺转化率的影响,在催化剂质量从 0 mg 增加到 20 mg 的过程中,苄胺的转化率逐步增加,并在 15 mg 时趋于平稳。在最佳反应条件下,考察了不同催化剂对苄胺氧化的光催

化活性。当没有添加任何催化剂时,该反应不会发生。然后,对单一 CoPc 分子和 K/Na@CN 纳米片的催化活性进行了研究,发现他们对苄胺的氧化活性和选择性很差(表 1 中序号 2、3)。相比之下,2% CoPc/K/Na@CN 几乎可以完全转化为 *N*-亚苄基苄胺。当使用了不同负载量的 CoPc/K/Na@CN(1%、2%和 4%) 催化剂时,转化率有着显著变化,1% CoPc/K/Na@CN、2% CoPc/K/Na@CN 和 4% CoPc/K/Na@CN 的光催化活性与瞬时光电流响应结果一致。由此可见,2% CoPc/K/Na@CN 优异的光催化活性源于其在载流子分离和转移方面的优势。此外,2% CoPc/K/Na@CN 催化剂对于联产 H₂O₂ 的产率可达 113.7 μmol/(g·h)。与其他异质结催化

剂(表 1 中序号 7、8)相比,CoPc/K/Na@CN 仍表现出对苄胺氧化优异的催化能力和过氧化氢产率。

2% CoPc/K/Na@CN 光催化剂在最佳反应条件下进行底物拓展实验,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,对于卤素取代的苄胺,转化率分别为 77%(-F)和 65%(-Cl)。对于具有给电子取代基的苄胺,转化率达到 60%(-CH₃)。结果表明,2% CoPc/K/Na@CN 能够广泛地将芳香胺转化为亚胺。与苄胺相比,具有 -F、-Cl 和 -CH 对位取代基的苄胺的转化率降低,这归因于电子效应(-F、Cl)和空间位阻(-CH₃)。吸电子基团对氧化反应不利,而大的取代基则阻碍底物分子与催化剂之间的接触。

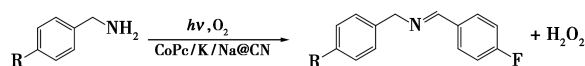


表 2 2% CoPc/K/Na@CN 催化剂光催化氧化苄胺偶联联产 H₂O₂ 的底物拓展

序号	底物	产物	转化率/%	选择性/%	H ₂ O ₂ 产率/[μmol·(g·h) ⁻¹]
1			77	>99	78.4
2			65	>99	62.1
3			60	>99	55.6

注:反应条件:光催化剂 15 mg,苄胺 0.5 mmol,乙醇 4 mL,氧气气氛,室温,12 h,60 W 蓝色 LED 灯。

CoPc/K/Na@CN 催化苄胺转化为 *N*-亚苄基苄胺的循环实验结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,该催化剂对苄胺的光催化氧化活性一直很高,与新制备的催化剂相比,活性没有明显下降。

表 3 2% CoPc/K/Na@CN 催化苄胺转化为 *N*-亚苄基苄胺的循环实验结果

循环次数/次	1	2	3	4	5
转化率/%	97.0	95.8	95.3	94.9	94.7

为了进一步了解光催化机理,分别采用对苯醌(p-BQ)、EDTA 和 AgNO₃ 作为捕获剂对 ·O₂⁻、h⁺ 和 e⁻ 进行了自由基捕获实验,结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,当引入 EDTA(h⁺ 捕获剂)时,亚胺的产率急剧下降,表明形成了空穴,并成为亚胺生成的主要活性物质。当电子捕获剂 AgNO₃ 存在时,亚胺的产率比空白的略高,这是由于电子的猝灭减少了电荷载流子复合过程,使更多的空穴参与到氧化反应当中。

表 4 2% CoPc/K/Na@CN 催化苄胺转化为 *N*-亚苄基苄胺的自由基捕获实验结果

捕获剂	捕获的自由基	转化率/%
blank	—	97.0
BQ	·O ₂ ⁻	92.1
EDTA	h ⁺	22.3
AgNO ₃	e ⁻	98.6

CoPc/K/Na@CN 上光催化氧化苄胺偶联产生 H₂O₂ 的机理如图 11 所示。在可见光照射下,CoPc/K/Na@CN 被激发产生光生电子和空穴,CoPc/K/Na@CN 复合材料中的电荷转移遵循 Z 型方案机制。首先,氧化能力强的 CoPc 的 VB 上的光生空穴通过吸氢过程氧化苄胺,分别产生 H⁺ 和碳中心苄胺自由基,然后产生的碳中心苄胺自由基进一步氧化产生 *N*-苄基亚胺和另一个 H⁺。随后,*N*-苄基亚胺与另一个苄胺缩合生成 *N*-亚苄基苄胺并释放 NH₃ 分子。同时,g-C₃N₄ 纳米片的庚嗪结构和中间嵌入

的强碱性 K^+ 都是 O_2 分子吸附和活化位点, O_2 分子接受 $K/Na@CN$ 的 CB 上的光生电子并产生超氧自由基阴离子, 然后与 H^+ 结合, 经过 $2e^-$ ORR 途径生成 H_2O_2 。

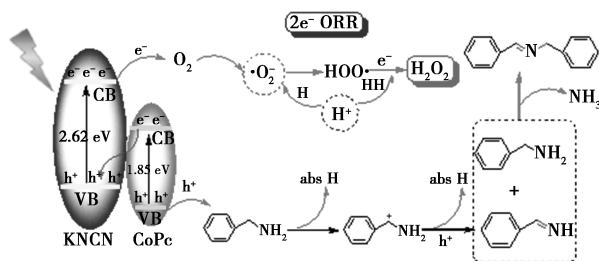


图 11 $CoPc/K/Na@CN$ Z 型异质结上苯胺偶联产 H_2O_2 的电荷迁移和光氧化示意图

3 结论

利用 Z 型方案电荷转移的协同作用, 以 K/Na 双离子官能化 $g-C_3N_4$ 和 $CoPc$ 为构建单元, 通过简单的自组装设计并制备了稳定的 $CoPc/K/Na@CN$ 异质结催化剂。实验结果表明, 平面 $CoPc$ 分子组装在 $K/Na@CN$ 纳米片表面作为单层, 以及 $CoPc/K/Na@CN$ 中的电荷转移异质结复合材料遵循 Z 方案机制, 不仅极大地促进了电荷分离, 保留了光生电子和空穴的强大氧化还原能力, 而且扩展了光吸收范围, 增强了光吸收能力。获得的 $CoPc/K/Na@CN$ Z 型异质结作为可循环光催化材料, 对苯胺氧化偶联产生亚胺并产 H_2O_2 具有较高的催化活性和选择性, 其他具有不同官能团的亚胺也可以在 $CoPc/K/Na@CN$ 催化剂上实现高效的光催化 $C=N$ 偶联并产 H_2O_2 。

参考文献

- [1] You S, Ding Z, Yuan R, *et al.* Confined synthesis of conjugated microporous polymers for selective photocatalytic oxidation of amines [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 664: 63–73.
- [2] Jin J, Yang C, Zhang B, *et al.* Selective oxidation of amines using O_2 catalyzed by cobalt thioporphyrazine under visible light [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 361: 33–39.
- [3] Bao T, Tang C, Li S, *et al.* Hollow structured $CdS@ZnIn_2S_4$ Z-scheme heterojunction for bifunctional photocatalytic hydrogen evolution and selective benzylamine oxidation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 659: 788–798.
- [4] Zhang K, Xi Z, Wu Z, *et al.* Visible-light-induced selective oxidation of amines into imines over $UiO-66-NH_2@Au@COF$ core-shell photocatalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(37): 12623–12633.
- [5] Wei S, Zhong H, Wang H, *et al.* Oxygen vacancy enhanced visible

light photocatalytic selective oxidation of benzylamine over ultrathin $Pd/BiOCl$ nanosheets [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305: 121032.

- [6] Su Z, Zhang B, Cheng X, *et al.* $SnS_2/polyppyrrrole$ for high-efficiency photocatalytic oxidation of benzylamine [J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(36): 13601–13605.
- [7] Wu E T, Huang M H. Photocatalytic oxidative amine coupling with 4-nitrophenylacetylene-modified Cu_2O polyhedra [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(22): 14746–14752.
- [8] He B, Xiao P, Wan S, *et al.* Rapid charge transfer endowed by interfacial Ni-O bonding in S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic H_2 and imine production [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(50): e202313172.
- [9] Liu Y, He Y, Li C, *et al.* Indium-vacancy-rich $In_2S_3/Ni@C$ photocatalyst with chemical bonds for producing hydrogen and benzylamine oxidation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 324: 124571.
- [10] Tang C, Bao T, Li S, *et al.* Bioinspired 3D penetrating structured micro-mesoporous $NiCoFe-LDH@ZnIn_2S_4$ Z-scheme heterojunction for simultaneously photocatalytic H_2 evolution coupled with benzylamine oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123384.
- [11] Liu Y, Yuan A, Xiao Y, *et al.* Two-dimensional/two-dimensional Z-scheme photocatalyst of graphitic carbon nitride/bismuth vanadate for visible-light-driven photocatalytic synthesis of imines [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 16157–16165.
- [12] Huang C, Li D, Cui X, *et al.* Constructing 2D/2D $g-C_3N_4/BiOCl$ Z-scheme heterojunction for synthesis of imines via photocatalytic coupling of benzylamine [J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 559: 114051.
- [13] Wang R, Qiu G, Xiao Y, *et al.* Optimal construction of $WO_3 \cdot H_2O/Pd/CdS$ ternary Z-scheme photocatalyst with remarkably enhanced performance for oxidative coupling of benzylamines [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 374: 378–390.
- [14] Fu J, Yu J, Jiang C, *et al.* $g-C_3N_4$ -Based heterostructured photocatalysts [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3): 1701503.
- [15] Low J, Jiang C, Cheng B, *et al.* A review of direct Z-scheme photocatalysts [J]. *Small Methods*, 2017, 1(5): 1700080.
- [16] Do Rosário L O, Castro M A, Tranquilin R L, *et al.* Direct Z-scheme $SrMoO_4/g-C_3N_4$ heterostructure with enhanced photocatalytic activity for decontamination in wastewater: UV and solar irradiation approach [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2024, 449: 115402.
- [17] Sun W, Ahmed T, Elbouazzaoui K, *et al.* Facile fabrication of $AgBr/HCCN$ hybrids with Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 651: 159292.
- [18] Hou S, Gao X, Lv X, *et al.* Decade milestone advancement of defect-engineered $g-C_3N_4$ for solar catalytic applications [J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 70.

(下转第 157 页)

$n(\text{APEG-2400}) : n(\text{NVP}) = 100 : 8 : 1 : 1 : 0.5$ 、反应 pH 为 8、单体质量分数为 35%、反应温度为 60℃、反应时间为 5 h、引发剂质量分数为 0.3%、反应时间 5 h。

(2) 通过 FT-IR 结构表征得到了目标产物, GPC 测得数均分子质量为 6×10^5 , 分子质量大小合适, 同时热重分析表明降滤失剂 DASAN 有较好的热稳定性。

(3) DASAN 质量分数为 1.5%, 200℃ 老化后, API 滤失量为 8.6 mL。NaCl 质量分数为 36% 时, 160℃ 老化前后滤失量分别为 3.7 mL 和 17.5 mL; CaCl_2 质量分数为 1.0% 时, 160℃ 老化前后滤失量为 7.3 mL 和 15.6 mL。在 10% NaCl、10% KCl、0.1% CaCl_2 和 0.1% MgCl_2 复合盐水浆中 160℃ 老化前后滤失量为 4.9 mL 和 8.1 mL。

(4) 通过对钻井液滤饼 Zeta 电位、钻井液粒度分析表明, DASAN 能有效地提高滤饼质量, 增强静电稳定性和降低黏土颗粒大小, 使其具有优良的抗温、耐盐能力。

参考文献

- [1] 邓雪菲, 吕开河, 黎剑, 等. 超深井钻井液用聚合物降滤失剂研究现状及发展趋势[J/OL]. 化工进展, 2025. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2024-0559.
- [2] 何立成, 唐波. 准噶尔盆地超深井钻井技术现状与发展建议[J]. 石油钻探技术, 2022, 50(5): 1-8.
- [3] 张金辉, 李浩然, 杨双春, 等. 新型耐高温降滤失剂的研究和应用现状[J]. 应用化工, 2020, 49(10): 2625-2629.
- [4] Liu L M, Sun J S, Wang R, *et al.* Synthesis of a new high tempera-

ture and salt resistant zwitterionic filtrate reducer and its application in water-based drilling fluid[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 651: 129730.

- [5] Lin Z W, Li F, Liu X Y, *et al.* Synthesis of a network-structured polymer with low viscosity effect and its use as filtrate reducer for water-based drilling fluids[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(43): e54581.
- [6] Liu X X, Rao P H, Xiao W F, *et al.* Synthesis and performance of fluid loss agents based on different acrylamide monomers (Article) [J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2015, 5(4): 409-415.
- [7] 马喜平, 朱忠祥, 侯代勇, 等. 抗高温抑制型钻井液降滤失剂的合成与评价[J]. 现代化工, 2016, 36(2): 117-121.
- [8] 李东, 王翟, 赵英杰, 等. 高温高盐钻井液用降滤失剂的合成与性能评价[J]. 现代化工, 2021, 41(8): 187-192.
- [9] 常晓峰. 一种具有“盐响应”特性的两性离子聚合物增黏降滤失剂[J]. 天然气工业, 2024, 44(5): 118-126.
- [10] 屈沅治, 林凌, 孙金声, 等. 一种甜菜碱型聚合物降滤失剂及其制备方法: CN 114716607A [P]. 2022-07-08.
- [11] 张蒙. 甜菜碱型共聚物降滤失剂 PADAN 的合成及性能研究 [D]. 成都: 西南石油大学, 2019.
- [12] 马喜平, 朱忠祥, 石伟, 等. 一种甜菜碱型共聚物作钻井液降滤失剂的合成方法: CN 106366243A [P]. 2017-02-01.
- [13] 吴艳婷, 全红平, 黄志宇, 等. 抗高温钻井液降滤失剂的合成及机理研究[J]. 石油化工, 2023, 52(7): 946-955.
- [14] 邢林庄, 袁玥辉, 叶成, 等. 抗高温抗复合盐支链型聚合物降滤失剂的合成及其性能[J]. 钻井液与完井液, 2023, 40(6): 703-710.
- [15] 全红平, 徐为明, 袁志平. AM/APEG/AA/SSS 聚合物降滤失剂的合成及性能[J]. 石油化工, 2017, 46(3): 356-363.
- [16] 全红平, 张拓森, 黄志宇, 等. 抗高温耐盐钻井液降滤失剂的合成与评价[J]. 应用化工, 2022, 51(6): 1691-1696, 1701. ■

(上接第 150 页)

- [19] Wang Y, Wang X, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(1): 68-89.
- [20] Wen J, Xie J, Chen X, *et al.* A review on g-C₃N₄-based photocatalysts[J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 72-123.
- [21] Sorokin A B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(10): 8152-8191.
- [22] Zhang X, Wu Z, Zhang X, *et al.* Highly selective and active CO₂ reduction electrocatalysts based on cobalt phthalocyanine/carbon nanotube hybrid structures [J]. Nature communications, 2017, 8(1): 14675.
- [23] Cong X, Li A, Guo F, *et al.* Construction of CdS@g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst for highly efficient degradation of gaseous toluene[J]. Science of the Total Environment, 2024, 913: 169777.
- [24] Li P, Hou C, Zhang X, *et al.* Ethylenediamine-functionalized CdS/

tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin iron (III) chloride hybrid system for enhanced CO₂ photoreduction[J]. Applied Surface Science, 2018, 459: 292-299.

- [25] Wang Q, Shi Y, Pu L, *et al.* Fabrication of the carnation-like CCN-CuS p-n heterojunctions with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2016, 367: 109-117.
- [26] Xia Z, Wang X, Liu K, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of WSe₂/BiVO₄ pn heterojunction photocatalytic materials[J]. Catalysis Communications, 2024, 187: 106857.
- [27] Yuan A, Lei H, Wang Z, *et al.* Improved photocatalytic performance for selective oxidation of amines to imines on graphitic carbon nitride/bismuth tungstate heterojunctions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 560: 40-49.
- [28] Zhang B, Hu X, Liu E, *et al.* Novel S-scheme 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(9): 1519-1529. ■