



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108927198 A

(43)申请公布日 2018.12.04

(21)申请号 201810743520.X

(22)申请日 2018.07.09

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381号

(72)发明人 彭新文 马纪亮 钟林新

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245

代理人 陈智英

(51) Int. Cl.

B01J 27/24(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

C07C 51/295(2006.01)

C07C 59/105(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图6页

(54)发明名称

一种改性氮化碳光催化剂及其制备与光催化氧化木糖合成木糖酸的方法

(57)摘要

本发明属于催化剂和木糖酸的技术领域,公开了一种改性氮化碳光催化剂及其制备与光催化氧化木糖合成木糖酸的方法。光催化剂的制备方法:(1)将含氮有机物前驱体与低熔点含氯的盐类化合物在溶剂中混匀,去除溶剂,获得固体产物;(2)将固体产物煅烧,酸处理,洗涤,干燥,获得改性氮化碳光催化剂。改性氮化碳光催化剂用于光催化氧化木糖合成木糖酸。合成木糖酸的方法:在碱性溶液中,改性氮化碳光催化剂在光照的条件下光催化氧化木糖,获得木糖酸。本发明的光催化剂热稳定好、催化活性高及良好的循环使用性。本发明利用光催化剂光催化氧化木糖成功合成木糖酸,合成方法安全、无毒、见效快、能耗低;木糖酸产率高;易于实现工业化生产。

1. 一种改性氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将含氮有机物前驱体与含氯的盐类化合物在溶剂中混匀,去除溶剂,获得固体产物;所述含氯的盐类化合物为低熔点盐类化合物,熔点 $\leq 550^{\circ}\text{C}$ ;

(2) 将固体产物进行煅烧,酸处理,洗涤,干燥,获得改性氮化碳光催化剂。

2. 根据权利要求1所述改性氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述含氮有机物前驱体为尿素、硫脲、二氰二胺或三聚氰胺中一种以上;

所述含氯的盐类化合物为无水的氯盐和/或氯盐水合物。

3. 根据权利要求2所述改性氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:所述含氯的盐类化合物为 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氯化铝、氯化铁、氯化锌、六水氯化镁及氯化铵中一种以上。

4. 根据权利要求1所述改性氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述含氮有机物前驱体与含氯的盐类化合物的质量比为10:(0~10);

步骤(2)中所述煅烧的温度为 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求4所述改性氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述含氮有机物前驱体与含氯的盐类化合物的质量比为10:(0.5~2);

步骤(2)中所述煅烧的温度为 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述改性氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的溶剂为水;

步骤(2)中所述煅烧的时间为2~6h;

步骤(2)中所述酸为盐酸或氢氟酸。

7. 一种由权利要求1~6任一项所述制备方法得到的改性氮化碳光催化剂。

8. 根据权利要求7所述改性氮化碳光催化剂在木糖酸合成中的应用。

9. 一种改性氮化碳光催化剂光催化氧化木糖合成木糖酸的方法,其特征在于:包括如下步骤:

在碱性溶液中,改性氮化碳光催化剂在光照的条件下光催化氧化木糖,获得木糖酸;所述改性氮化碳光催化剂如权利要求7所定义。

10. 根据权利要求9所述改性氮化碳光催化剂光催化氧化木糖合成木糖酸的方法,其特征在于:所述碱性溶液的浓度为 $0\sim 0.1\text{mol/L}$ ;

所述光催化氧化的时间为 $15\sim 120\text{min}$ ;光催化氧化的温度为 $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ ;

所述木糖与改性氮化碳光催化剂的质量比为 $0.1\text{g}:(10\sim 70)\text{mg}$ 。

## 一种改性氮化碳光催化剂及其制备与光催化氧化木糖合成木糖酸的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种改性氮化碳光催化剂及其制备与光催化氧化木糖合成木糖酸的方法,属于催化剂和木糖酸技术领域。

### 背景技术

[0002] 随着石油等不可再生资源的日益枯竭,以可再生的生物质为原料生产化工产品已经成为实现化工产业可持续发展的趋势。木质纤维素作为一种重要的生物质原料,主要由半纤维素和纤维素组成,可用于生物炼制制备生物液体燃料(如燃料乙醇或丁醇)及其他生物基化学品。作为发展生物经济和生物质转化的关键资源,木质纤维原料对于推动世界低碳经济,维护能源安全,提升生态经济和社会经济具有重要的意义。木糖基作为自然界第二大糖类物质,在木质纤维原料中占有很大比例,如在农林废弃物中,木糖基的含量可以达到18%~30%,该比例约占总糖类的30%~50%。因此,木糖的高效利用和转化是影响木质纤维原料生物炼制工业化生产体系经济效益和商业化生产的关键因素和前提条件。而当前我们仍然缺乏木糖高效生物转化的技术与手段,木糖的利用成为本领域的关键性技术瓶颈之一。

[0003] 木糖酸,最具发展前途的木糖生物转化产物,为生物质炼制最具发展潜力的30种目标产品或化工基本构件单元之一。木糖酸作为一种多功能的平台化合物,可用作络合剂、螯合剂、增塑剂、玻璃清洗剂、冶金除锈剂、纺织助漂剂、农药悬浮剂、鞣革剂、混凝土的分散剂或高效水泥粘结剂,可作为聚酰胺、聚酯、水凝胶等一些混合物的前体物质;除此之外,木糖酸还是重要含能材料丁三醇硝酸酯前体1,2,4-丁三醇的中间体,还可能被用作生物杀菌剂。由此可见,作为一种用途广泛的绿色生物基化工品,基于廉价、可再生资源的木糖产木糖酸极富吸引力和发展前景,有望成为木质纤维素生物炼制产业化的一条新出路。

[0004] 目前,利用醛糖制备糖酸主要有生物氧化法、均相催化氧化法、电解氧化法和多相催化氧化法。生物氧化法生产条件温和,对环境友好,但对实验条件要求严格,周期长,副产物难以分离,影响产品纯度。均相催化氧化过程中间步骤复杂,副产物多,产物难以分离,催化剂难以回收利用,废弃物对环境产生较大危害。电解氧化法解决了生物发酵法和均相化学氧化法副产物多、步骤繁琐等缺点,但工业生产中能耗大,条件不易控制。多相催化氧化采用负载型贵金属材料作为催化剂,氧气(或空气)作为氧化剂,在碱性或中性条件下催化氧化糖类制备糖酸及相应衍生物,但是也存在反应条件需要高温、高压等问题。因此,开展一种新的简单、高效的方法合成木糖酸具有重要的意义。

[0005] 目前,光催化技术因其无毒、安全、稳定性好、催化活性高、见效快、能耗低、可重复使用等优点被广泛用于二氧化碳还原、氮还原、光解水以及有机物的降解等领域。将光催化技术应用于木糖酸的合成将会开辟一条崭新的合成木糖酸的途径。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有木糖酸合成的不足,提供一种能够催化合成木糖酸的光催化剂(改性氮化碳光催化剂)及其制备方法。本发明将光催化技术用于木糖酸的合成中,形成一种合成木糖酸的新途径。本发明以含氮有机物前驱体(尿素、硫脲、二氰二胺及三聚氰胺等)与低熔点氯盐或氯盐水合物(如氯化铝六水合物、氯化铁六水合物、氯化锌、氯化镁及氯化铵等)为反应物,通过一定方法选择性引入氰基,获得改性氮化碳( $g-C_3N_x$ )光催化材料。本发明的 $g-C_3N_x$ 光催化材料具有热稳定性好、催化活性高及可重复利用等优点;其制备方法具有较好的普适性,且可大规模生产。

[0007] 本发明的另一目的在于提供一种利用上述光催化剂光催化氧化木糖合成木糖酸的方法。本发明以 $g-C_3N_x$ 为光催化剂,通过光照反应将自然界中第二大糖类物质-木糖氧化合成木糖酸。本发明的合成方法简单易控,成本低,“绿色”无污染。 $g-C_3N_x$ 光催化材料光催化氧化制备木糖酸过程具有无毒、安全、见效快及能耗低等优点,解决了目前微生物法及化学法合成木糖酸存在的问题,为木糖酸的合成提供了一条崭新的途径。

[0008] 为了达到上述目的,本发明采用了如下技术方案:

[0009] 一种改性氮化碳光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将含氮有机物前驱体与含氯的盐类化合物在溶剂中混匀,去除溶剂,获得固体产物;所述含氯的盐类化合物为低熔点盐类化合物,熔点 $\leq 550^\circ\text{C}$ ;

[0011] (2) 将固体产物进行煅烧,酸处理,洗涤,干燥,获得改性氮化碳光催化剂( $g-C_3N_x$ 光催化剂)。

[0012] 步骤(1)中所述含氮有机物前驱体为尿素、硫脲、二氰二胺或三聚氰胺中一种以上;

[0013] 所述含氯的盐类化合物为无水的氯盐和/或氯盐水合物;优选为氯化铝六水合物( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、氯化铁六水合物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、氯化铝、氯化铁、氯化锌、六水氯化镁及氯化铵中一种以上;

[0014] 步骤(1)中所述含氮有机物前驱体与含氯的盐类化合物的质量比为10:(0~10),优选为10:(0.5~2);

[0015] 步骤(1)中所述的溶剂优选为水;

[0016] 步骤(1)中所述混匀以含氮有机物前驱体与含氯的盐类化合物完全溶解为止;所述去除溶剂是指蒸干,蒸干的温度为 $40\sim 100^\circ\text{C}$ ,优选为 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 。

[0017] 步骤(1)中所述固体产物在进行煅烧前可进行研磨处理。

[0018] 步骤(2)中所述煅烧的温度为 $400\sim 600^\circ\text{C}$ ,优选为 $500\sim 600^\circ\text{C}$ ;煅烧的时间为2~6h。

[0019] 步骤(2)中所述酸为盐酸或氢氟酸,盐酸的质量浓度 $\geq 20\%$ ,氢氟酸的质量浓度 $\geq 20\%$ ;酸处理的时间为6~15h。

[0020] 步骤(2)中煅烧是在氮气氛围中进行的。

[0021] 步骤(2)中所述的洗涤是指采用水进行洗涤。

[0022] 所述改性氮化碳光催化剂通过上述方法制备得到。

[0023] 所述改性氮化碳光催化剂在木糖酸合成中的应用,特别是在光催化氧化木糖合成木糖酸中的应用。

[0024] 一种改性氮化碳光催化剂光催化氧化木糖合成木糖酸的方法,包括如下步骤:

[0025] 在碱性溶液中,改性氮化碳光催化剂在光照的条件下光催化氧化木糖,获得木糖酸。

[0026] 所述碱性溶液为强碱性溶液或弱碱性溶液;所述强碱性溶液为KOH溶液、NaOH溶液中一种以上,弱碱性溶液为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液、NaHCO<sub>3</sub>溶液、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液和KHCO<sub>3</sub>溶液中的一种以上;所述碱性溶液优选为KOH溶液;所述碱性溶液的浓度为0~0.1mol/L,优选为0.01~0.1mol/L;

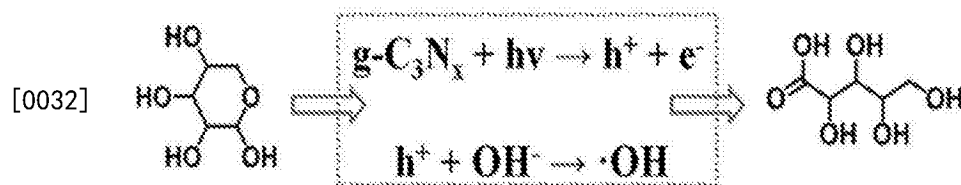
[0027] 所述光催化氧化的时间为15~120min;光催化氧化的温度为20~60℃;

[0028] 所述木糖与改性氮化碳光催化剂的质量比为0.1g:(10~70)mg;

[0029] 所述木糖与碱性溶液的质量体积比为0.1g:(5~20)mL。

[0030] 本发明的原理:

[0031] 本发明采用光催化剂在光照和碱性的条件下光催化氧化木糖合成木糖酸,其合成路线为:



[0033] 光催化剂g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>在光照下产生电子和空穴,空穴本身具有氧化性,在碱性溶液中也可与氢氧根离子反应生成氢氧根自由基,氢氧根自由基也具有氧化性,此时,体系中的氧化性物质将木糖氧化为木糖酸。

[0034] 所述g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>光催化剂光催化氧化合成的木糖酸可作为一种新的能源及高价值化学品。

[0035] 与现有技术相比,本发明具有如下优点及有益效果:

[0036] (1) 本发明合成的木糖酸是一种具有高价值的化学品,是一种重要的化工中间体;

[0037] (2) 本发明的催化剂的制备方法具有普适性,且可大规模生产;

[0038] (3) 本发明的催化剂的制备原料相对价廉易得,适宜于工业化生产;

[0039] (4) 本发明制备的g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>作为催化剂,具有热稳定好、催化活性高及良好的循环使用性等优点;

[0040] (5) 本发明利用g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>光催化剂光催化氧化木糖成功合成木糖酸,合成方法安全、无毒、见效快、能耗低;合成过程中反应条件温和;本发明的合成方法能够实现工业化生产;

[0041] (6) 本发明利用g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>光催化剂光催化氧化木糖合成木糖酸,木糖酸产率高;本发明的产品为解决能源危机问题提供了一种有效地途径。

## 附图说明

[0042] 图1为实施例1制备的g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>光催化剂的XRD谱图;a:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(即g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0),b:g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0.005,c:g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0.05,d:g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0.1,e:g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0.5,f:g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-1.0;g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0表示含氯盐类化合物的加入量为0,g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0.005表示表示含氯盐类化合物的加入量为0.005g;

[0043] 图2为实施例1制备的g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>光催化剂的FT-IR谱图;a:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(即g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0),b:g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0.005,c:g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0.05,d:g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0.1,e:g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0.5,f:g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-1.0;g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0表示含氯盐类化合物的加入量为0,g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>-0.005表示表示含氯盐类化合物的加入量为0.005g;

[0044] 图3为实施例1制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的PL谱图;a: $g-C_3N_4$ , b: $g-C_3N_x-0.05$ , c: $g-C_3N_x-0.5$ , d: $g-C_3N_x-1.0$ ;

[0045] 图4为实施例制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的UV-vis-DRS谱图和光电子能谱;其中A为实施例1制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂( $g-C_3N_4$ (即 $g-C_3N_x-0$ ),  $g-C_3N_x-0.005$ ,  $g-C_3N_x-0.05$ ,  $g-C_3N_x-0.1$ ,  $g-C_3N_x-0.5$ ,  $g-C_3N_x-1.0$ )的UV-vis-DRS谱图;B为实施例1制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的光电子能谱;C为实施例4制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂UV-vis-DRS谱图和光电子能谱(对应右上角的小图);D为实施例5制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂UV-vis-DRS谱图和光电子能谱(对应右上角的小图);E为实施例7和实施例8制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的UV-vis-DRS谱图和光电子能谱(对应右上角的小图);F为实施例6制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂UV-vis-DRS谱图和光电子能谱(对应右上角的小图);

[0046] 图5为实施例1制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的ESR谱图;其中 $g-C_3N_4$ (即 $g-C_3N_x-0$ ),  $g-C_3N_x-0$ 表示含氯盐类化合物的加入量为0,  $g-C_3N_x-0.5$ 表示表示含氯盐类化合物的加入量为0.5g;  $g-C_3N_x-1.0$ 表示含氯盐类化合物的加入量为1g;control为未施加光照;

[0047] 图6为实施例1制备的 $g-C_3N_x-1.0$ 光催化剂的SEM图;A、B为不同放大倍数图;

[0048] 图7为实施例1制备的 $g-C_3N_x-1.0$ 光催化剂的TEM图;A、B、C为不同放大倍数图;

[0049] 图8为不同的KOH浓度、催化剂用量、光照时间及反应温度对 $g-C_3N_x$ 光催化氧化合成木糖酸的影响谱图;

[0050] 图9为实施例1制备的 $g-C_3N_x-1.0$ 光催化剂的循环使用性能图。

## 具体实施方式

[0051] 下面结合具体实施例对本发明作进一步地说明,但是本发明要求保护的范围并不仅限于此。

### [0052] 实施例1

[0053] 一种改性氮化碳光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0054] (1) 将10g含氮有机物前驱体尿素加入30mL水中,随后分别加入0、0.005g、0.01g、0.05g、0.1g、0.5g、1g含氯盐类化合物 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ,室温搅拌均匀后,60℃加热蒸干水分,充分研磨,获得固体产物;

[0055] (2) 将步骤(1)的固体产物在550℃煅烧4h,获得煅烧产物;

[0056] (3) 将步骤(2)的煅烧产物经过质量浓度为20%的氢氟酸处理10h去除金属离子,随后经离心、用水洗涤、80℃干燥12h,得到 $g-C_3N_x$ 光催化材料( $g-C_3N_x-n$ ,  $n=0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$ )。

### [0057] 实施例2

[0058] 一种改性氮化碳光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0059] 步骤(1)的含氮有机物前驱体换为硫脲, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 的用量改为1g,其余条件同实施例1;

[0060] 步骤(2)、步骤(3)同实施例1。

### [0061] 实施例3

[0062] 一种改性氮化碳光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0063] 步骤(1)的含氮有机物前驱体换为二氰二胺, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 的用量改为1g,其余条件

同实施例1；

[0064] 步骤(2)、步骤(3)同实施例1。

[0065] 实施例4

[0066] 一种改性氮化碳光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0067] 步骤(1)的含氮有机物前驱体换为三聚氰胺, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的用量改为1g,其余条件同实施例1;

[0068] 步骤(2)、步骤(3)同实施例1。

[0069] 实施例5

[0070] 一种改性氮化碳光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0071] 步骤(1)的含氯盐类化合物改为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,用量维持在1g,其余条件同实施例1;

[0072] 步骤(2)、步骤(3)同实施例1。

[0073] 实施例6

[0074] 一种改性氮化碳光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0075] 步骤(1)的含氯盐类化合物改为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,用量维持在1g,其余条件同实施例1;

[0076] 步骤(2)、步骤(3)同实施例1。

[0077] 实施例7

[0078] 一种改性氮化碳光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0079] 步骤(1)的含氯盐类化合物改为 $\text{ZnCl}_2$ ,用量维持在1g,其余条件同实施例1;

[0080] 步骤(2)、步骤(3)同实施例1。

[0081] 实施例8

[0082] 一种改性氮化碳光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0083] 步骤(1)的低熔点含氯盐类化合物改为 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,用量维持在1g,其余条件同实施例1;

[0084] 步骤(2)、步骤(3)同实施例1。

[0085] 实施例9

[0086] 一种改性氮化碳光催化剂光催化氧化木糖合成木糖酸的方法,包括如下步骤:

[0087] (1)取0.10g木糖、10mL不同浓度的KOH溶液(0.01mol/L,0.02mol/L,0.03mol/L,0.04mol/L,0.05mol/L,0.06mol/L,0.07mol/L,0.08mol/L,0.09mol/L,0.1mol/L),50mg实施例1制备的g- $\text{C}_3\text{N}_x$ 光催化剂(g- $\text{C}_3\text{N}_x$ -1.0)加入到耐压瓶中;

[0088] (2)将步骤(1)体系中加入一颗磁子,超声5min;

[0089] (3)将步骤(2)体系在氙灯下,于30℃反应60min;

[0090] (4)将步骤(3)得到的滤液经高效液相色谱法测定木糖酸合成量。

[0091] 实施例10

[0092] 一种改性氮化碳光催化剂光催化氧化木糖合成木糖酸的方法,包括如下步骤:

[0093] 步骤(1)中KOH溶液浓度维持在0.05mol/L,g- $\text{C}_3\text{N}_x$ 光催化剂用量分别为10mg、20mg、30mg、40mg、50mg、60mg、70mg,其他同实施例9;

[0094] 步骤(2)、步骤(3)同实施例9;

[0095] (4)将步骤(3)得到的滤液经高效液相色谱法测定木糖酸合成量。

[0096] 实施例11

[0097] 一种改性氮化碳光催化剂光催化氧化木糖合成木糖酸的方法,包括如下步骤:

[0098] 步骤(1)中 $g-C_3N_x$ 光催化剂用量维持在50mg,其他同实施例10;

[0099] 步骤(2)同实施例9;

[0100] 步骤(3)中氙灯施加不同的光照时间(15min,30min,45min,60min,90min,120min);

[0101] (4)将步骤(3)得到的滤液经高效液相色谱法测定木糖酸合成量。

[0102] 实施例12

[0103] 一种改性氮化碳光催化剂光催化氧化木糖合成木糖酸的方法,包括如下步骤:

[0104] 步骤(1)中 $g-C_3N_x$ 光催化剂用量维持在50mg,其他同实施例10;

[0105] 步骤(2)同实施例9;

[0106] 步骤(3)中氙灯施加的光照时间为90min,反应的温度分别为20、30、40、50、60℃;

[0107] (4)将步骤(3)得到的滤液经高效液相色谱法测定木糖酸合成量。

[0108] 实施例13

[0109] 一种改性氮化碳光催化剂光催化氧化木糖合成木糖酸的方法,包括如下步骤:

[0110] (1)将步骤(1)光照时间维持为90min,催化剂改为循环使用的过的催化剂,其他同实施例11;

[0111] 步骤(2)、步骤(3)同实施例9;

[0112] (4)将步骤(3)得到的滤液经高效液相色谱法测定木糖酸合成量。

[0113] 实施例14

[0114] 一种改性氮化碳光催化剂光催化氧化木糖合成木糖酸的方法,包括如下步骤:

[0115] (1)取50g木糖、5000mL KOH溶液(0.05mol/L),25g实施例1制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂( $g-C_3N_x-1.0$ )g加入到烧杯中;

[0116] (2)将步骤(1)体系进行机械搅拌;

[0117] (3)将步骤(2)在太阳光下机械搅拌90min;

[0118] (4)将步骤(3)得到的滤液经高效液相色谱法测定木糖酸合成量。

[0119] 性能测试:

[0120] 图1为实施例1制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的XRD谱图;a: $g-C_3N_4$ (即 $g-C_3N_x-0$ ),b: $g-C_3N_x-0.005$ ,c: $g-C_3N_x-0.05$ ,d: $g-C_3N_x-0.1$ ,e: $g-C_3N_x-0.5$ ,f: $g-C_3N_x-1.0$ ;  $g-C_3N_x-0$ 表示含氯盐类化合物的加入量为0, $g-C_3N_x-0.005$ 表示表示含氯盐类化合物的加入量为0.005g。从图中可以看出 $g-C_3N_x$ 催化剂的谱图与 $g-C_3N_4$ 催化剂的谱图非常的相似,随着 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 添加量的增加, $g-C_3N_x$ 催化剂的基本骨架并没有发生改变。从图1的a可以看出, $g-C_3N_4$ 催化剂在 $13^\circ$ 和 $27.4^\circ$ 两个位置具有明显的特征峰,归属于 $g-C_3N_4$ 催化剂的(100)和(002)晶面,分别代表 $g-C_3N_4$ 催化剂的面内堆积和界面堆叠。随着 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量的增加,横向峰移到更高的 $2\theta$ 角度,表明 $g-C_3N_4$ 纳米片之间的堆积距离逐渐减小。另外,随着 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量的增加,(100)和(002)晶面的这两个峰都变宽并逐渐减弱,这表明 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 可以在热聚合过程中与 $g-C_3N_4$ (或其分子前体)发生反应,导致骨架内有序结构的损失。

[0121] 图2为实施例1制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的FT-IR谱图;a: $g-C_3N_4$ (即 $g-C_3N_x-0$ ),b: $g-C_3N_x-0.005$ ,c: $g-C_3N_x-0.05$ ,d: $g-C_3N_x-0.1$ ,e: $g-C_3N_x-0.5$ ,f: $g-C_3N_x-1.0$ ;  $g-C_3N_x-0$ 表示含氯盐类化合物的加入量为0, $g-C_3N_x-0.005$ 表示表示含氯盐类化合物的加入量为0.005g。从图



中可以看出 $g-C_3N_x$ 催化剂的谱图与 $g-C_3N_4$ 催化剂的谱图非常的相似,随着 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 添加量的增加, $g-C_3N_x$ 催化剂的基本骨架并没有发生明显的改变。从图2的a可以看出 $g-C_3N_4$ 在 $810\text{cm}^{-1}$ 处有一个特征峰,代表庚苯环的面外弯曲,在 $900\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 之间的特征峰归属于催化剂框架中的 $N-C=N$ 杂化,在 $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 之间的多个峰对应于 $N-H$ 键的伸缩振动。对于 $g-C_3N_x$ 系列样品,在FT-IR光谱中可以观察到两个明显的变化。随着 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量的增加,第一个变化是在 $3000\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 之间的 $N-H$ 拉伸峰的强度逐渐降低。另一个变化是随着 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量的增加,在 $2177\text{cm}^{-1}$ 处逐渐出现一个新的特征峰,其对应于氰基的不对称拉伸振动。结果表明,在合成 $g-C_3N_x$ 系列样品时, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 的加入降低了 $N-H$ 基团的浓度,引入了氰基。这可能是因为 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 水分挥发后得到的 $AlCl_3$ 在 $178^\circ\text{C}$ 升华,它的蒸气是缔合的双分子 $Al_2Cl_6$ ,在热聚合过程中与尿素的衍生中间体反应生产氰基。

[0122] 图3为实施例1制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的PL谱图;a: $g-C_3N_4$ ,b: $g-C_3N_x-0.05$ ,c: $g-C_3N_x-0.5$ ,d: $g-C_3N_x-1.0$ 。研究发现,随着 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量的增加,PL强度急剧降低,这表明 $g-C_3N_x$ 中光生载流子的复合被有效抑制。这可能主要归属于两个方面的原因:首先N缺陷的引入能够有效地提高催化剂的导电能力,有利于光生载流子的快速迁移和运输,其次N缺陷的引入易在催化剂产生表面异质结,促进光生载流子的有效分离,进而抑制其重新复合。

[0123] 图4为实施例制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的UV-vis-DRS谱图和光电子能谱;其中A为实施例1制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂( $g-C_3N_4$ (即 $g-C_3N_x-0$ ), $g-C_3N_x-0.005$ , $g-C_3N_x-0.05$ , $g-C_3N_x-0.1$ , $g-C_3N_x-0.5$ , $g-C_3N_x-1.0$ )的UV-vis-DRS谱图;B为实施例1制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的光电子能谱;C为实施例4制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂UV-vis-DRS谱图和光电子能谱(对应右上角的小图);D为实施例5制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂UV-vis-DRS谱图和光电子能谱(对应右上角的小图);E为实施例7和实施例8制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的UV-vis-DRS谱图和光电子能谱(对应右上角的小图);F为实施例6制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂UV-vis-DRS谱图和光电子能谱(对应右上角的小图)。研究发现,随着 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量的增加, $g-C_3N_x$ 样品的带隙能逐渐降低。带隙能的降低可提高 $g-C_3N_x$ 样品对可见光的吸收能力,进而提高光催化性能。另外,不同的含氮类化合物前驱体和不同的低熔点氯盐或氯盐水合物在相同的条件下制备 $g-C_3N_x$ 样品的带系能也会明显的降低,说明该光催化剂的制备方法具有普适性,且可选择性引入氰基。

[0124] 图5为实施例1制备的 $g-C_3N_x$ 光催化剂的ESR谱图;其中 $g-C_3N_4$ (即 $g-C_3N_x-0$ ), $g-C_3N_x-0$ 表示含氯盐类化合物的加入量为0, $g-C_3N_x-0.5$ 表示表示含氯盐类化合物的加入量为0.5g; $g-C_3N_x-1.0$ 表示含氯盐类化合物的加入量为1g;control为未施加光照,其它组光照10min。研究发现, $e^-$ 未发生转移,检测到较强的 $e^-$ 信号峰。施加光照后, $e^-$ 从 $g-C_3N_4$ 或者 $g-C_3N_x$ 表面转移至TEMPO形成TEMPOH, $e^-$ 信号减弱。随着 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量的增加, $g-C_3N_x$ 样品的 $e^-$ 信号减弱程度增大。而 $h^+$ 信号同 $e^-$ 类似。另外,在黑暗条件下, $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_x$ 均未出现 $\cdot OH$ 信号峰;光照条件下, $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_x$ 均出现 $\cdot OH$ 的信号峰;相同光照条件下, $g-C_3N_x$ 的 $\cdot OH$ 信号强度大于 $g-C_3N_4$ ,且随 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量的增加, $\cdot OH$ 信号强度逐渐增大。同样, $\cdot O_2^-$ 在黑暗条件下也为检测到信号。一旦施以光照, $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_x$ 样品均出现 $\cdot O_2^-$ 信号峰,且随 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量的增加, $\cdot O_2^-$ 信号强度逐渐增大。

[0125] 图6为实施例1制备的 $g-C_3N_x-1.0$ 光催化剂的SEM图;A、B为不同放大倍数图;图7为实施例1制备的 $g-C_3N_x-1.0$ 光催化剂的TEM图;A、B、C为不同放大倍数图。研究发现, $g-C_3N_x$ 催化剂具有明显片状结构。

[0126] 图8为不同的KOH浓度、催化剂用量、光照时间及反应温度对g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> (实施例1制备的g-C<sub>3</sub>N<sub>x-1.0</sub>)光催化氧化合成木糖酸的影响谱图。pH值是碳水化合物转化的一个重要参数。研究发现,中性条件下仅观察到微量的木糖酸。当KOH浓度为0.01mol/L时,g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>在光照条件下催化氧化合成木糖酸的产率为25.4%,但以g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>作为光催化剂时,同样的反应条件仅观察到痕迹量的木糖酸,表明KOH浓度和g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>对木糖转化为木糖酸具有促进作用。因此,我们对不同浓度的KOH进行了研究。当KOH浓度提高到0.05mol/L时,木糖酸的产率由25.4%提高到56.9%。但进一步将KOH浓度提高至0.06~0.10mol/L,木糖酸的产率出现一定程度的下降,这可以归因于副产物逐渐增加的缘故。因此,反应体系的最佳KOH浓度为0.05mol/L。催化剂的用量也是影响木糖转化的一个重要参数。我们研究了g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>的用量对光催化氧化木糖转化为木糖酸的影响。研究发现,随着g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>用量的增加,木糖酸产率增加。但当g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>用量大于50mg时,木糖酸的产率出现一定程度的下降。这可能是因为反应物在催化剂表面形成中间体,降低了反应的活化能所致。因此,催化剂的用量优选为50mg作为进一步研究催化过程的最佳条件。随后,在最佳KOH用量和催化剂用量的条件下,我们探究了不同的反应时间对g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>光催化氧化木糖合成木糖酸的影响。研究发现,随着反应时间从15min增加到120min,木糖酸的产率呈先上升后减少的趋势。在90min时,产率最大为64.4%。这可能是由于在相同条件下,随着反应时间的延长,生成的木糖酸被进一步反应生成其他副产物。最后,我们在最佳KOH用量、催化剂用量和反应时间的条件下探究了反应温度对g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>光催化氧化木糖合成木糖酸的影响。研究发现,当反应温度从20℃增加到40℃时,木糖酸的产率逐渐增加,然而随着温度的进一步升高,木糖酸的产率出现了一定程度的下降。这可能是因为木糖酸在高温下发生反应生成了其他副产物。因此,我们选择40℃最佳反应温度。

[0127] 图9为实施例1制备的g-C<sub>3</sub>N<sub>x-1.0</sub>光催化剂的循环使用性能图。研究发现,催化剂在循环使用10次后,木糖的转化率和木糖酸的产率依然可达最初反应时的99%和97.2%。说明催化剂具有良好的稳定性和循环使用性能。

[0128] 将实施例14所获得产物进行检测:光源为太阳光,反应温度为室温,光照90min后对样品进行检测,木糖酸产率为64%。该光催化氧化制备木糖酸过程具有一定的工业化生产的潜力。

[0129] 上述实施例为本发明的部分实施过程,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何违背本发明的精神实质与原理下所作的改变、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

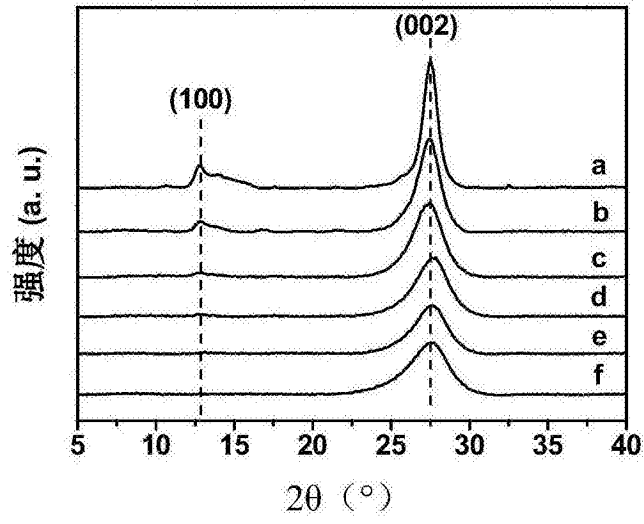


图1

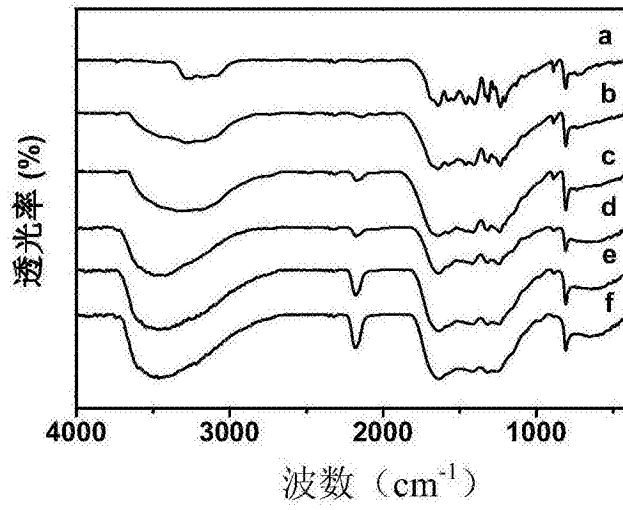


图2

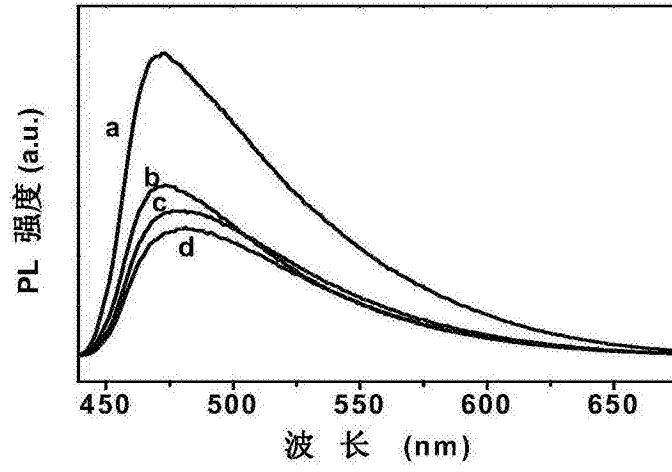


图3

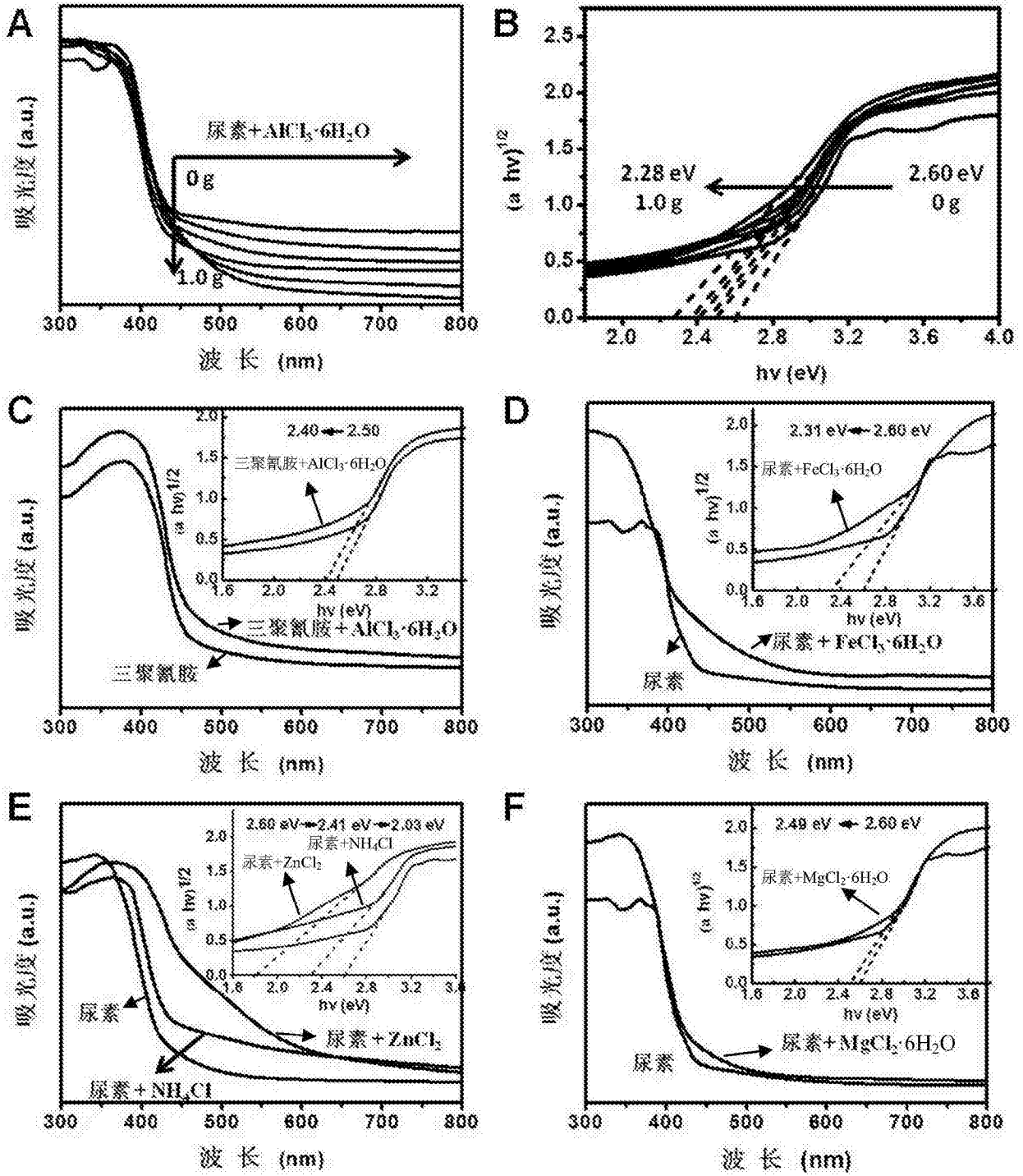


图4

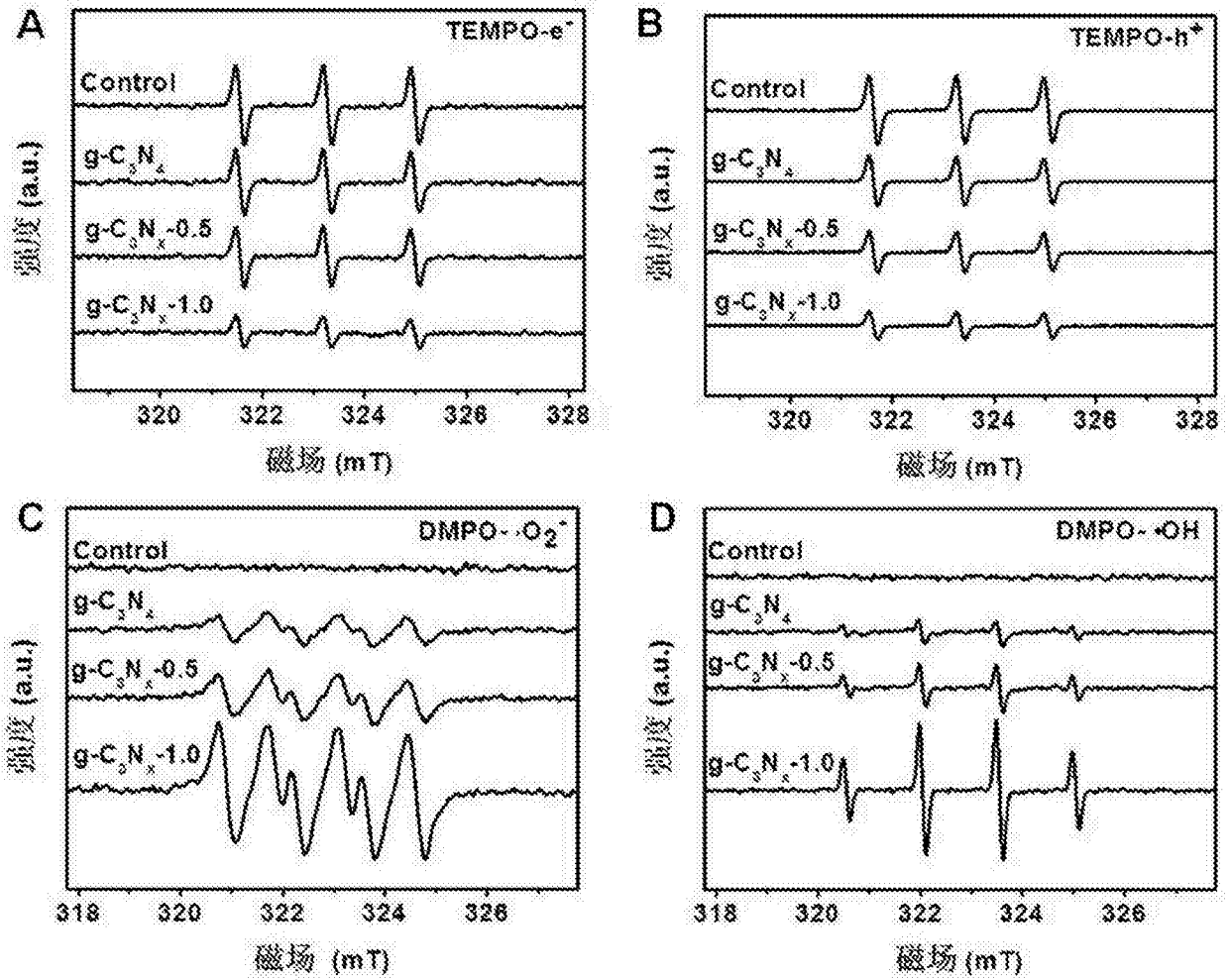


图5

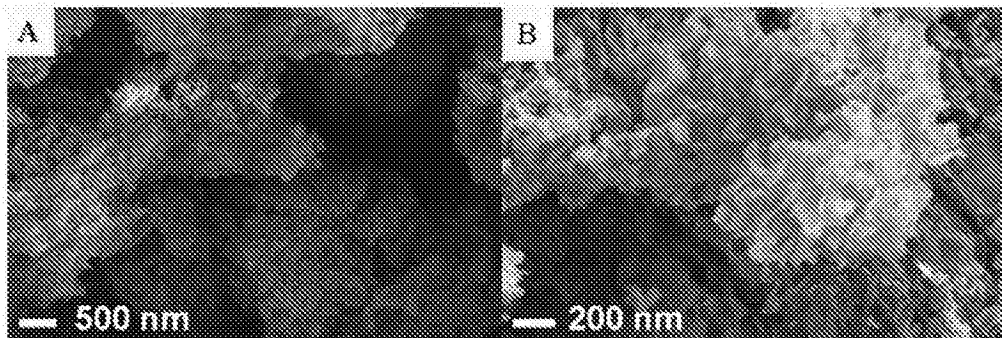


图6

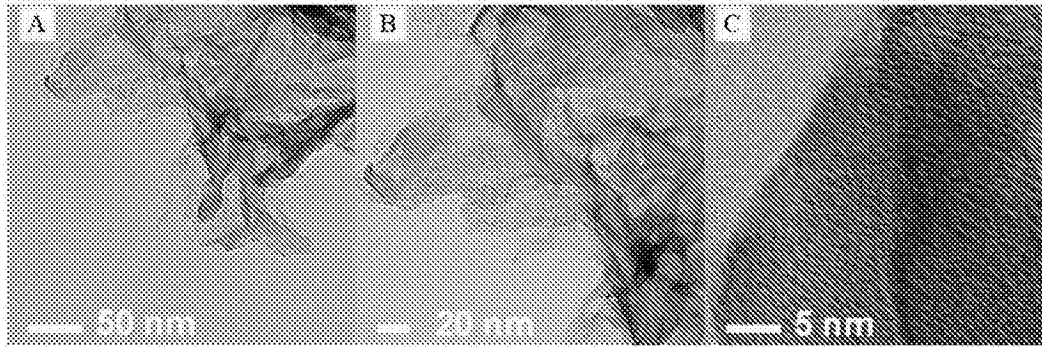


图7

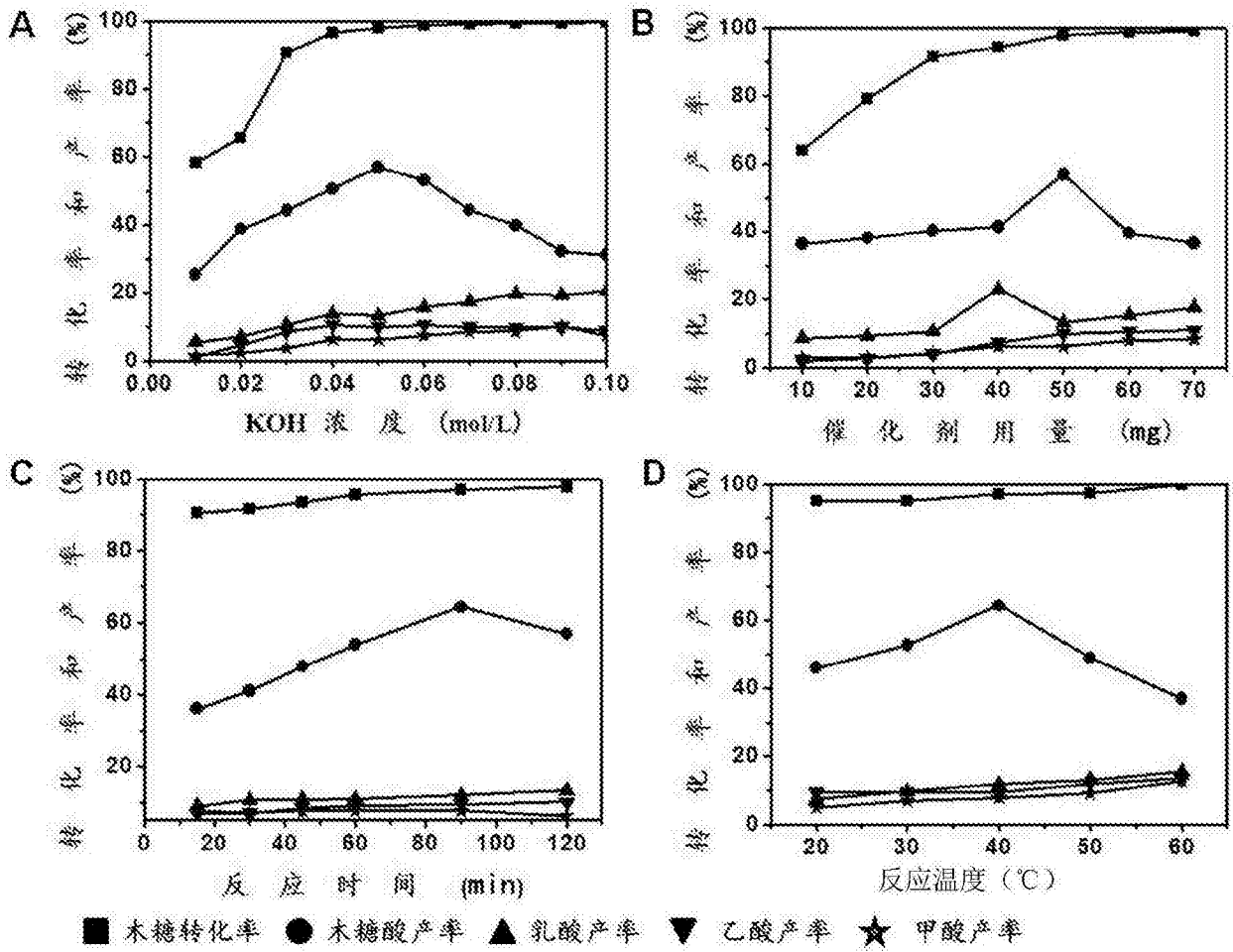


图8

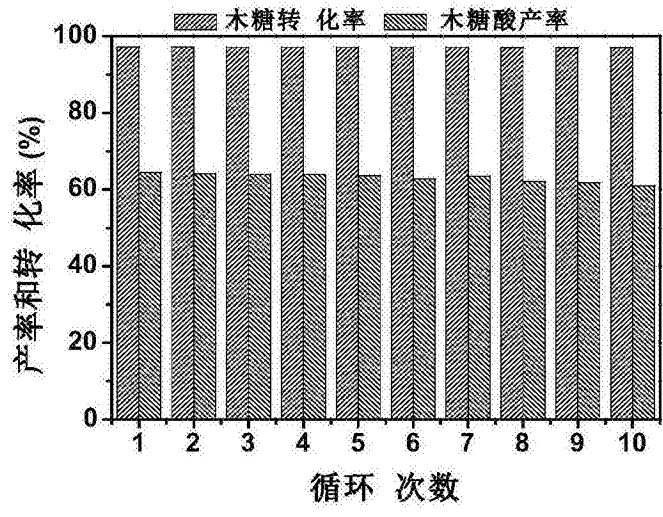


图9