

参赛学生姓名：李铄

中学：上海市世外中学

省份：上海市

国家/地区：中国

指导老师姓名：李伟

指导老师单位：复旦大学

论文题目：温和条件下的热催化水活化：

二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片催化 5-羟甲基糠醛

高选择性氧化制 2,5-呋喃二甲醛

温和条件下的热催化水活化：二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片催化 5-羟甲基糠醛高选择性氧化制 2,5-呋喃二甲醛

李铎

上海市世外中学

摘 要

面向重要生物质平台分子 5-羟甲基糠醛 (HMF) 绿色定向转化为 2,5-呋喃二甲醛 (DFF) 的需求, 提出盐模板界面自组装结合碳热还原策略, 制备了富含氧空位团簇的二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片催化剂。该纳米片厚约 8 nm, 具有有序介孔结构, 约 1.2 nm 的氧化铈团簇均匀分散于碳骨架中, 并形成富含氧空位团簇相关电子态。在无需外加光/电能、酸碱、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 等氧化剂及贵金属的温和条件下, 该催化剂在 10 h 内实现水相中 HMF 几乎完全转化, DFF 选择性>99%, 表观活化能约为 30 kJ mol^{-1} , 循环 10 次后转化率和选择性均保持>99%。自由基捕获及 H_2^{18}O 同位素交换实验表明, 氧空位团簇促进水分子活化生成羟基型活性物种, 参与界面氢转移实现羟甲基选择性脱氢, 同时介孔结构与 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 界面协同抑制醛基过度氧化, 实现高选择性生成 DFF。本研究构建了不依赖光、电、酸碱、 O_2 、 H_2O_2 和贵金属的水相温和热催化体系, 为生物质平台分子转化及缺陷型介孔催化剂设计提供了新思路。

关键词: 水活化; 二维介孔催化材料; 氧空位团簇; 5-羟甲基糠醛; 2,5-呋喃二甲醛

Abstract

To address the need for the green and selective conversion of 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a key biomass-derived platform molecule, into 2,5-diformylfuran (DFF), a salt-templated interfacial self-assembly strategy coupled with carbothermal reduction was developed to prepare two-dimensional (2D) mesoporous $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ nanosheets with oxygen vacancy clusters. The nanosheets are approximately 8 nm thick and possess an ordered mesoporous structure, with CeO_2 clusters approximately 1.2 nm in size uniformly dispersed within the carbon framework. They are enriched with electronic states associated with oxygen-vacancy clusters. Without external light or electrical energy input, added acids or bases, externally supplied strong oxidants such as H_2O_2 and O_2 and added precious metals, the catalyst achieved nearly complete conversion of HMF in water within 10 h, with a DFF selectivity exceeding 99%. The apparent activation energy was approximately 30 kJ mol^{-1} , and both HMF conversion and DFF selectivity remained above 99% after 10 catalytic cycles. Radical-trapping and H_2^{18}O isotope-exchange experiments support the view that oxygen-vacancy clusters facilitate the activation of water to generate hydroxyl-type reactive species, which participate in interfacial hydrogen transfer and promote the selective dehydrogenation of the hydroxymethyl group. Meanwhile, the mesoporous architecture and the $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ interface synergistically suppress overoxidation of the aldehyde group, thereby enabling high DFF selectivity. This study establishes a mild aqueous-phase thermocatalytic system that does not rely on light, electricity, added acids or bases, strong oxidants, or precious metals, providing a new strategy for the selective conversion of biomass-derived platform molecules and the rational design of defect-engineered mesoporous catalysts.

Keywords: water activation; two-dimensional mesoporous catalyst; oxygen vacancy clusters; 5-hydroxymethylfurfural; 2,5-diformylfuran

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
1 前言.....	1
1.1 研究背景与产业需求.....	1
1.2 5-羟甲基糠醛选择性氧化的反应路径与挑战.....	1
1.3 表面氧空位在催化中的作用.....	3
1.4 二维介孔CeO _{2-x} -C催化剂的设计思路.....	4
2 实验部分.....	5
2.1 实验试剂与材料.....	5
2.2 催化材料制备.....	5
2.3 催化材料表征.....	6
2.4 催化性能评价及动力学测试.....	7
3 结果与讨论.....	10
3.1 二维介孔CeO _{2-x} -C纳米片的合成策略.....	10
3.2 富含氧空位团簇的二维介孔CeO _{2-x} -C纳米片结构特征.....	11
3.3 二维介孔CeO _{2-x} -C纳米片催化HMF选择性氧化性能.....	16
3.4 二维介孔CeO _{2-x} -C纳米片催化剂稳定性研究.....	17
3.5 二维介孔CeO _{2-x} -C纳米片活化水机制.....	21
4 结论与展望.....	26
4.1 结论.....	26
4.2 展望.....	26
参考文献.....	27
致 谢.....	32

1 前言

1.1 研究背景与产业需求

在化石资源约束与减碳目标的共同驱动下，将碳水化合物等可再生原料转化为结构明确的含氧平台分子，是发展生物基化学品与材料的重要路径¹。欧洲生物塑料协会与nova-Institute发布的2025年数据表明，全球生物基塑料产能约为231万吨；预计2030年产能将增至约469万吨。与此同时，生物基塑料仍仅占全球约4.31亿吨塑料年产量的0.5%，表明该领域具有较大的发展空间。然而，其规模化发展仍受原料成本、催化效率、产物纯化及工艺放大等因素制约。因此，开发高效绿色生物质平台分子定向转化技术，是推动生物基化学品产业发展的关键²。

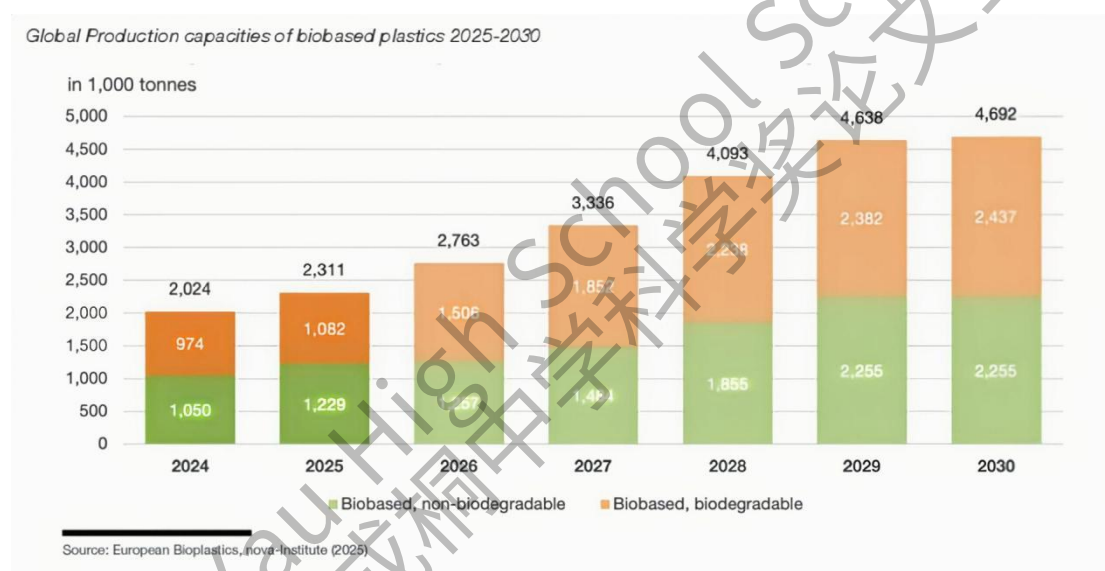


图 1.1 2025 - 2030 年全球生物基塑料生产能力（2030 年为预测产能）²。

5-羟甲基糠醛（HMF）可由果糖、葡萄糖及纤维素衍生糖经脱水获得，其分子同时含有呋喃环、醛基与羟甲基，是重要的可再生碳平台分子，但多官能团共存也导致其转化过程中存在多条竞争反应路径^{3,4}。其中，2,5-呋喃二甲醛（DFF）含有两个对称且反应活性较高的醛基，可进一步参与缩合、加成和交联等反应，在生物基聚合物、功能材料及精细化学品合成中具有潜在应用价值。

1.2 5-羟甲基糠醛选择性氧化的反应路径与挑战

HMF的氧化反应路径较为复杂(图1.2)：羟甲基选择性氧化脱氢可生成DFF，醛基优先氧化则会形成5-羟甲基-2-呋喃甲酸（HMFCA）；生成的DFF还可能继

续氧化为5-甲酰基-2-呋喃甲酸（FFCA）；二者均可进一步转化并最终深度氧化生成2,5-呋喃二甲酸（FDCA）⁵。在较高温度或不适宜的酸碱条件下，还可能发生呋喃环开裂、缩合及聚合等副反应。由于HMF和DFF均含有活泼醛基，实现HMF高转化的同时保持DFF高选择性尤其困难。因此，与深度氧化制备FDCA相比，HMF定向转化为DFF更依赖对活性物种性质、底物吸附构型、界面氢转移过程、产物脱附速率及反应停留时间的精细调控⁶⁻⁸。

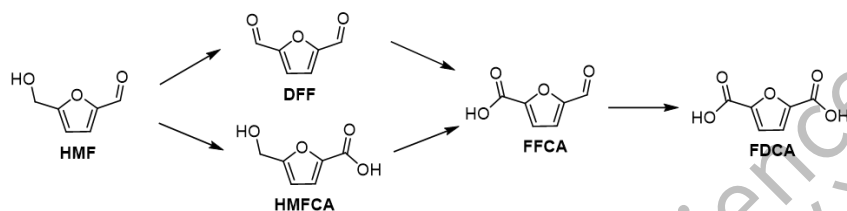


图 1.2 HMF 氧化/脱氢反应网络。

当前工业普遍使用 O_2 和 H_2O_2 等氧化剂，反应过程往往伴随较强放热、升温速度快、存在爆炸风险。水是绿色安全试剂，其作为氧化剂或参与氧化脱氢反应，在温和条件下实现高选择性氧化，是当前催化化学的重要挑战⁹。然而，水分子中O-H键解离能高达约 500 kJ mol^{-1} ，使其在温和条件下的活化极为困难¹⁰。目前，实现水分子高效活化通常依赖光化学或电化学的能量输入。

在光催化HMF转化中， TiO_2 、g- C_3N_4 及其复合材料受光激发后产生电子-空穴对，继而可通过界面电荷转移形成光生空穴（ h^+ ）、超氧自由基（ $\cdot O_2^-$ ）、羟基自由基（ $\cdot OH$ ）或单线态氧（ $^1O_2$ ）等活性物种，但这类体系常因高氧化性的 h^+ 或 $\cdot OH$ 可能引起HMF过度氧化为FDCA，甚至矿化^{11,12}。在电催化方面，NiFe层状双氢氧化物（NiFe LDH）可在外加电势和碱性电解质中高效催化HMF氧化，获得约98%的FDCA收率和99.4%的法拉第效率¹³。Duan及其合作者进一步采用NiCoMoO₄阳极催化剂结合固体聚合物电解质反应器，实现了HMF向FDCA的选择性电氧化及规模化制备（图1.3）¹⁴。相较之下，在不借助光能或电能的热催化条件下，以水作为氧原子来源或“形式氧化剂”实现有机物氧化的报道较为有限，常常依赖均相贵金属分子催化剂和强碱体系。例如，Milstein及其合作者报道了钌钳形配合物催化水和碱共同作用的醇类氧化脱氢为酸¹⁵；类似地，直接均相催化糠醛和HMF分别氧化生成糠酸和2,5-呋喃二甲酸（FDCA）¹⁶。当高氧化性活性物种占主导，或DFF在催化剂表面停留时间过长时，可能发生醛基连续氧化、呋喃环开裂及非选择性降解，从而使高HMF转化率与高DFF选择性难以兼顾¹⁷⁻¹⁹。

因此，亟须发展一种不依赖外加光能或电能、强酸或强碱、外加 O_2 或 H_2O_2 等氧化剂以及贵金属的温和热催化策略：利用界面促进水分子的吸附与活化，形成受界面约束的羟基型活性物种，并通过调控界面氢转移、底物吸附构型和产物脱附过程，使HMF羟甲基选择性转化为醛基，同时抑制DFF进一步氧化，从而实现HMF向DFF的高效定向转化。

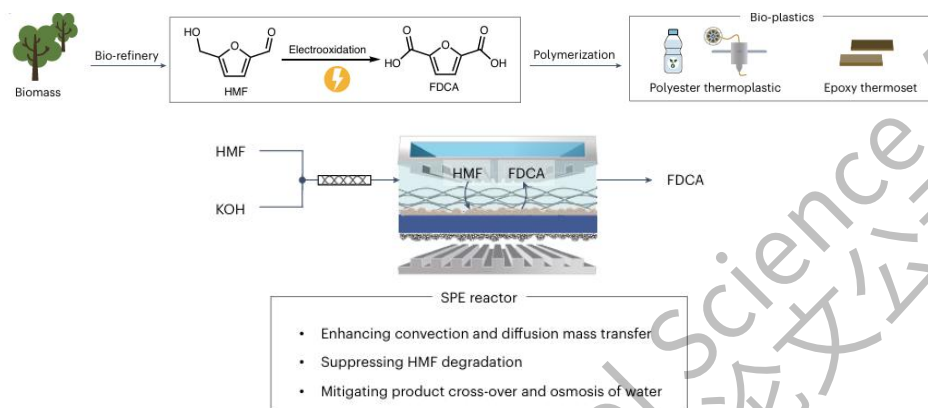


图 1.3 碱性条件下选择性电氧化 HMF 示意图¹⁴。

1.3 表面氧空位在催化中的作用

在稀土氧化物中， CeO_2 的可还原性与 $Ce 4f$ 电子局域化密切相关。当晶格氧在还原处理或缺氧条件下脱除时，产生的电子可局域于邻近 Ce 离子的 $4f$ 轨道，使部分 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} ，并伴随氧空位（ V_O ）的形成²⁰。氧空位能够改变 CeO_2 表面的局域配位环境和电荷分布，为水分子的吸附与活化提供潜在位点。研究表明，与近化学计量比表面相比，含氧空位的还原 CeO_{2-x} 表面通常与水具有更强的相互作用，更有利于水发生解离吸附，形成表面羟基物种^{21,22}。这些羟基物种的稳定性和后续反应路径同样受到氧空位浓度及表面结构的调控²³。类似的缺陷促进水活化机制也在其他金属氧化物中得到验证。例如， Ni 掺杂 TiO_2 中形成的 $V_O-V_{Ti}-V_O$ 三重空位缔合体不仅能够促进水分子解离，还可加速吸附羟基（ OH^* ）的后续脱质子过程，实现缺陷位再生，从而有效缓解单氧空位被羟基占据而失活的问题²⁴。

但是，传统 CeO_2 催化剂在水活化中仍面临两方面限制：其一，表面氧空位密度有限，水分子吸附与解离位点不足，高效水活化往往仍需引入过渡金属组分²⁵；其二，一旦生成活性氧物种，缺乏有效的路径约束机制，难以将氧化过程精准停留在中间产物阶段²⁶。为提高 CeO_2 表面氧空位密度，研究者已广泛采用溶剂热法^{27,28}、溶胶-凝胶法²⁹、共沉淀法³⁰等多种合成策略。尽管上述方法能够有效提高

CeO₂的氧空位浓度,但其对氧空位的空间分布、局域结构及其介导的氧化路径仍缺乏精准控制。此外,高浓度氧空位易发生迁移或湮灭,其稳定性面临挑战³¹。

1.4 二维介孔CeO_{2-x}-C催化剂的设计思路

有序介孔材料具有较大的孔径和比表面积,有利于较大有机分子的扩散及催化活性位点暴露^{32,33}。Zhao及其合作者以低聚酚醛树脂为碳前驱体、F127为软模板,通过有机-有机自组装制得了有序介孔碳^{34,35}。在此基础上,研究人员通过精准控制前驱体分子结构,利用配位自组装构建了稳定的有序介孔氧化物-碳催化材料³⁶;将粒径小于4 nm的TiO₂等颗粒均匀嵌入有序介孔碳骨架中,表明碳骨架与介孔限域有助于控制金属氧化物颗粒的尺寸与分散状态,并抑制其在孔外团聚³⁷。与此同时,还可通过碳-氧化物界面电子耦合作用调节氧化物的局域电子结构,促进界面电荷转移。例如,含氧缺陷的TiO₂-C材料已被证实可有效调控TiO₂的能带结构,提高光催化活性³⁸;在有序介孔MnO-C中,配位不饱和MnO纳米颗粒被限域于介孔碳骨架内,在湿法氧化中表现出较高的催化活性和稳定性³⁹。

二维介孔材料将纳米级厚度与开放介孔通道相结合,可缩短反应物和产物在液相与活性位点之间的扩散路径,并提高孔内表面和外表面的可接近性⁴⁰。

综上,为解决温和条件下水活化的难题,实现HMF定向氧化,本研究提出构筑二维介孔CeO_{2-x}-C纳米片催化剂,建立界面水活化策略。本研究从材料设计与反应调控两个层面进行创新。在材料层面,提出了盐模板界面自组装结合碳热还原策略,在二维介孔碳载体上锚定高缺陷CeO_{2-x}团簇。所制备的二维介孔CeO_{2-x}-C纳米片厚度仅8 nm,具有有序介孔结构,介孔碳壁中均匀分散的1.2 nm CeO_{2-x}团簇极大地增强了热催化界面水活化性能。在反应调控层面,以生物质平台分子5-羟甲基糠醛为底物,仅以水参与绿色氧化脱氢,成功将产物精准控制在2,5-呋喃二甲醛。水分子于氧空位处解离生成被表面束缚的·OH自由基物种,选择性地将羟甲基转化为醛基,从而高选择性地获得DFF。催化剂的循环稳定性测试表明,经10次循环后转化率与选择性均保持>99%,未见明显失活。综上,本研究通过在二维介孔碳上构筑高缺陷CeO_{2-x}团簇,发展了利用水参与绿色氧化脱氢的温和热催化精准氧化策略,不仅为HMF等生物质平台分子的选择性氧化提供了无需光/电能输入、无需外加碱/酸、无需外加O₂、H₂O₂等氧化剂、无过渡金属的温和方案,也为设计具有产物选择性可控能力的缺陷基催化剂提供了新的设计思路。

2 实验部分

2.1 实验试剂与材料

苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, AR, $\geq 99\%$)、氢氧化钠 (NaOH , GR, $\geq 96\%$)、盐酸 (HCl , GR, 36 – 38 wt.%)、甲醛溶液 (HCHO , AR, 37 wt.%)、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR, $\geq 99.7\%$)、氯化钠 (NaCl , GR, $\geq 99.5\%$)、尿素 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, GR, $\geq 99\%$)、六水合硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, GR, $\geq 99\%$)、正硅酸四乙酯 (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, AR, $\geq 98\%$)、叔丁醇 ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, AR, $\geq 99\%$) 购自国药集团。三嵌段共聚物 Pluronic F127 ($\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{106}$, $\text{Mw} = 12600 \text{ g mol}^{-1}$)、5-羟甲基糠醛 (HMF, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, $\geq 99\%$)、2,5-呋喃二甲醛 (DFF, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3$, $\geq 98\%$)、5-羟甲基-2-呋喃甲酸 (HMFA, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$, $\geq 98\%$)、5-甲酰基-2-呋喃甲酸 (FFCA, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$, $\geq 98\%$)、2,5-呋喃二甲酸 (FDCA, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, $\geq 99\%$)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, $\geq 97\%$)、重氧水 (H_2^{18}O , 98 atom% ^{18}O) 购自 Sigma-Aldrich 公司。所有化学品均直接使用, 未经过进一步纯化。所有实验均使用去离子水。

2.2 催化材料制备

(1) 低聚酚醛树脂 (PF) 的制备

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 8.0 g 苯酚, 于 45 °C 加热至熔融; 逐滴加入 1.7 g 质量分数 20% 的 NaOH 水溶液, 再滴加 14.2 g、质量分数 37% 的甲醛溶液。升温至 70 °C 并冷凝回流约 1 h, 冷却后用 2 mol L^{-1} HCl 调至中性。于 50 °C 真空除水至质量恒定, 将所得树脂配制成质量分数 20% 的乙醇溶液, 离心取上清液备用。

(2) 二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片催化剂的制备

将 1.5 g F127 溶于 10.0 g 乙醇, 在 40 °C 搅拌 30 min 形成无色透明溶液; 加入 0.32 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并搅拌 1 h 使其完全溶解, 随后加入 5.0 g 质量分数 20% 的 PF 乙醇溶液, 混合 1 h。将前驱液浸润装有干燥 NaCl 颗粒的玻璃柱, 抽滤后室温静置 24 h。样品在 N_2 气氛下以 2 °C min^{-1} 升至 600 °C 并保温 3 h。冷却后以去离子水充分洗去 NaCl , 干燥得到二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片, 命名为 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 。

(3) 对照催化剂的制备

介孔 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合体: 将 1.5 g F127 溶解于 10 g 乙醇中, 加入 0.15 mL 0.2 M

HCl后, 在40 °C条件下搅拌溶解30 min, 再加入0.32 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 搅拌1–2 h使其完全溶解; 向溶液中滴加1.5 g TEOS, 继续在40 °C条件下搅拌1 h, 所得混合溶液转移至表面皿中, 在40 °C条件下干燥5–8 h后, 升温至100 °C, 热聚24 h。所得淡黄色粉末样品在 N_2 中以2 °C min^{-1} 升至600 °C并保温3 h, 得黑色粉末状材料; 随后将样品置于空气气氛中, 以2 °C min^{-1} 升至500 °C并保温4 h除去残余碳, 得到 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合体, 命名为 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 。

纳米氧化铈: 将 5.0 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 水, 加入 1.5 g 尿素, 转移至水热釜后于 140 °C晶化 5 h; 经过滤、水洗、110 °C干燥过夜, 再以2 °C min^{-1} 升至 450 °C并在空气中煅烧 3 h, 得到纳米氧化铈, 命名为 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 。

二维介孔碳纳米片: 与二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片催化剂的制备步骤类似, 只是不加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 将其命名为 2DOMC。

2.3 催化材料表征

原子力显微镜 (AFM) 图像采用 Bruker Dimension ICON 原子力显微镜在室温大气环境下以轻敲模式 (Tapping Mode) 采集。测试前, 将样品分散于乙醇中, 超声处理后滴加于新鲜剥离的云母片表面, 自然干燥后进行表征。透射电子显微镜 (TEM) 实验在 JEOL JEM-2100F 显微镜上进行, 电压为 200 kV。实验时, 将样品分散在乙醇中, 然后滴在铜网上进行 TEM 表征。在 Hitachi Model S-4800 和 Gemini SEM 500 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 上收集图像。能量色散 X 射线光谱 (EDS)、球差校正高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (AC-HAADF-STEM) 图像在 JEOL ARM200F 显微镜上采集。

N_2 吸附-脱附等温线在 77 K 下用 Micromeritics 2460 和 Autosorb-iQ 物理吸附仪测量, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法用于计算比表面积 (S_{BET}), 根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型, 计算孔体积和孔径分布。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 型号为 Rigaku Dmax-3C) 表征晶体结构。采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管压 40 kV, 管流 20 mA, $\lambda=0.15408$ nm。扫描速度 5° min^{-1} 。

正电子湮没寿命谱 (PALS) 测试采用英国 Ametek 公司生产的 EG&G Ortec 快-快符合正电子湮没寿命谱仪完成, 利用 ^{22}Na 作为正电子源, 通过采集正电子在样品中的湮没寿命谱, 并对寿命组分进行拟合分析, 获得材料中空位型缺陷 (如氧空位、金属空位等) 的浓度及分布信息。

电子自旋共振 (ESR) 谱图采集使用日本电子株式会社 (JEOL) 生产的 JES-FA200 型电子自旋共振波谱仪 (测试条件: 300 K, 9.063 GHz, X 波段)。

程序升温脱附-质谱联用 (TPD-MS) 和程序升温还原-质谱联用 (TPR-MS) 测试依托麦克默瑞提克 (Micromeritics) 公司 AutoChem II 2920 全自动化学吸附仪串联英国 Hiden 公司 QIC-20 在线质谱检测器完成。

采用 Varian VISTA-MPX 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 选择 Ce II 413.765 nm 分析线, 测定 10 次循环反应液中 Ce 元素含量。

2.4 催化性能评价及动力学测试

(1) 催化性能测试

在干燥的 Schlenk 管中加入 60 mg 催化剂、2.0 mL 去离子水和 0.5 mmol (约 63.1 mg) HMF 纯品。经双排管抽真空-氮气置换 3-5 次除去体系内空气, 在氮气保护、常压无碱条件下, 将 Schlenk 管置于设定温度为 110 °C 的油浴中恒温磁力搅拌, 完成 HMF 的选择性氧化过程 (图 2.1a), 不同实验的反应时间为 0-12 h。反应后离心分离固体, 采用美国安捷伦科技公司 (Agilent Technologies) 1260 Infinity 型高效液相色谱仪 (HPLC) 进行检测分析, 色谱分离采用 C18 反相色谱柱 (图 2.1b)。HMF、DFF、HMFCA、FFCA 和 FDCA 通过标准品保留时间与外标曲线定量。气相产物 (CH_4 、 CO 、 H_2 、 CO_2) 采用配备热导检测器 (TCD) 和火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱仪 (型号: 7890A, 载气为氩气, 安捷伦科技有限公司) 检测分析。每组实验数据至少重复 3 次, 碳平衡保持在 5% 的误差范围内, 实验误差为 $\pm 5\%$ 。初始反应速率根据反应初期转化率在 20% 以内的数据计算。在 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 反应条件下, 选取多个不同反应温度点, 分别测定 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 催化 HMF 氧化的初始反应速率, 根据 Arrhenius 方程计算反应活化能。

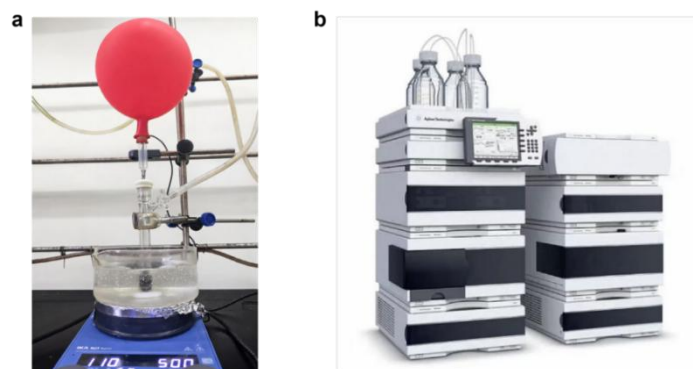


图 2.1 (a) 催化反应装置和 (b) 高效液相色谱。

(2) 动力学计算公式

(i) 底物转化率 (Conversion)

$$\text{Conversion (\%)} = (N_0 - N_t) / N_0 \times 100\% \quad \text{公式 (2-1)}$$

公式中 N_0 和 N_t 分别表示反应物的初始摩尔量和反应 t 小时后反应物剩余的摩尔量。

(ii) 产物选择性 (Selectivity)

$$\text{Selectivity (\%)} = N_{\text{product}} / (N_0 - N_t) \times 100\% \quad \text{公式 (2-2)}$$

公式中 N_{product} 表示反应 t 小时后产物的摩尔量。

(iii) 产物收率 (Yield)

$$\text{Yield (\%)} = \text{Conversion (\%)} \times \text{Selectivity (\%)} / 100 \quad \text{公式 (2-3)}$$

(iv) 表观活化能 (E_a)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{公式 (2-4)}$$

公式中 A 、 R 、 T 分别表示频率因子、摩尔气体常数和热力学温度。

(v) 初始反应速率 (r_0)

$$r_0 = N_0 \times k_0 / m_{\text{cat}} \quad \text{公式 (2-5)}$$

公式中 k_0 表示在反应物转化率低于 20% 的初始线性区间内, 以底物转化率对反应时间 t 进行线性拟合所得的斜率, m_{cat} 表示催化剂的质量。

(vi) 平均质量生产率 (P_{DFF})

$$P_{\text{DFF}} = m_{\text{DFF}} / (m_{\text{cat}} \times t) \quad \text{公式 (2-6)}$$

公式中 m_{DFF} 表示反应 t 小时后生成的 DFF 质量。

(3) 循环稳定性测试

循环实验中, 每次反应后离心回收催化剂, 依次用去离子水和乙醇洗涤三次, 以去除表面吸附的反应物及产物。回收后的催化剂在 60 °C 真空干燥过夜后称重, 无需进一步活化处理, 直接投入下一轮循环反应。为确保每次循环中催化剂投料量一致, 同时设置了若干组平行反应作为参照。使用回收的催化剂, 在相同反应条件下 (仅有水相、 N_2 气氛保护、110 °C 油浴、无碱条件) 考察其催化性能。10 次循环反应后的催化剂记作 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C-R}$ 。

(4) 自由基捕获测试

分别将自由基捕获剂 DMPO 或猝灭剂叔丁醇 ($t\text{-BuOH}$) 加入反应体系中。反应在 Ar 气氛下进行, 加入 DMPO, 通过 ESR 检测自由基种类。叔丁醇 (100

μL) 作为 $\cdot\text{OH}$ 自由基特异性猝灭剂, 用于验证羟基自由基对反应的贡献。

(5) 同位素标记测试

HMF 选择性氧化反应中, 以 H_2^{18}O 替代普通去离子水进行同位素示踪实验。在相同 Ar 气氛和温度条件下反应, 反应结束后, 采用 DMPO 作为自由基捕获剂, 通过 ESR 检测反应体系中生成的自由基物种; 同时收集反应后的催化剂, 依次进行程序升温脱附-质谱联用 (TPD-MS) 及程序升温还原-质谱联用 (H_2 -TPR-MS) 测试。

3 结果与讨论

3.1 二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片的合成策略

采用盐模板界面自组装结合碳热还原策略，制备二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片（图 3.1）。在合成过程中，以低聚合度的酚醛树脂为碳源、六水合硝酸铈为金属氧化物前驱体、三嵌段共聚物 F127 为结构导向剂，并以 NaCl 作为盐模板。金属水合配位层与非离子表面活性剂分子中的氧乙烯（EO）链段通过氢键发生弱相互作用，诱导嵌段共聚物分子自组装形成溶致液晶相⁴¹。铈离子均匀分布于有序液晶相的亲水区域。随着乙醇溶剂挥发，酚醛树脂羟基与三嵌段共聚物 F127 的 EO 基团之间形成较强氢键，诱导含铈离子的液晶相与酚醛树脂发生自组装，形成胶束，并在该阶段形成有序介观结构⁴²。NaCl 晶体提供大量刚性固体界面，对前驱体的生长空间产生二维限域作用，使胶束/酚醛树脂复合体优先沿盐晶体界面铺展，抑制其在三维空间中的无序聚集并形成厚块⁴³。

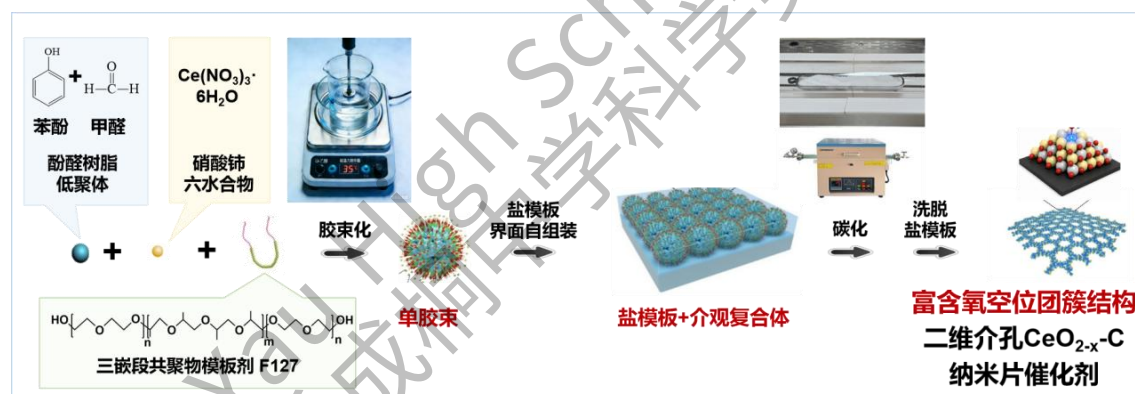


图 3.1 二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片的合成流程示意图。

经过热聚后，酚醛树脂发生聚合交联，形成碳质骨架前驱物。将自组装与聚合分步进行，有利于固定介观结构⁴⁴。由于三嵌段共聚物中含有大量氧原子，且玻璃化转变温度较低，因此它可以在较低的温度下被除去而不破坏酚醛树脂的骨架。在惰性气氛中于 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 简单热处理即可去除嵌段共聚物，介孔随之开放且有序介观结构得以保持。更高的温度下，酚醛树脂的热稳定性使聚合物骨架进一步缩合、碳化，转化为介孔碳骨架。铈盐热分解并受碳骨架限域，在限域空间中原位形成嵌入有序孔壁且高度分散的 CeO_{2-x} 团簇。最后通过水洗去除 NaCl 模板，保留二维介孔纳米片结构。

3.2 富含氧空位团簇的二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片结构特征

原子力显微镜像高度曲线表明，二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片厚度约 8 nm（图 3.2a）。AC-HAADF-STEM 图像中可清晰观察到规则孔道和由高原子序数 Ce 元素产生的亮斑，其中 Ce 富集区域呈现尺寸约 1.2 nm 的纳米团簇，并均匀分布在介孔碳孔壁中（图 3.2b-d）。相应的 EDS 进一步证实了上述结构特征（图 3.2e-h）。C、O、Ce 三元素叠加映射图显示，三种元素在整个二维纳米片范围内实现了均匀共分布，未出现明显的元素偏聚或相分离区域，进一步证实氧化铈团簇以高度分散的状态均匀锚定于介孔碳孔壁之中。

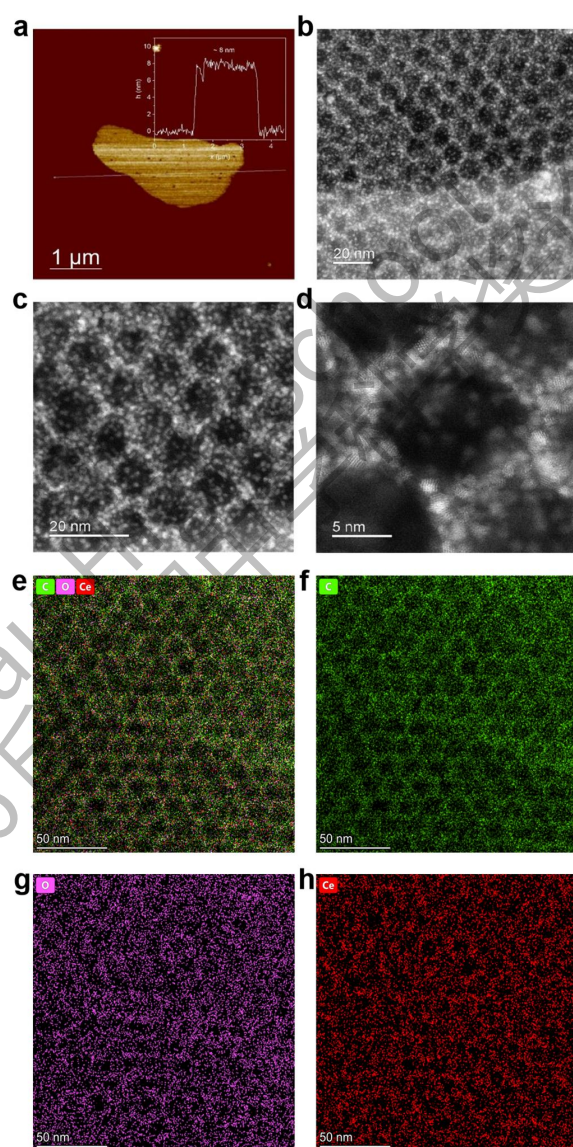


图 3.2 二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片的（a）AFM 图像以及对应沿白线方向的高度曲线；（b-d）不同倍率的 AC-HAADF-STEM 图像；（e-h）图 b 对应的 EDS 元素分布图。

对典型氧化铈团簇进行了原子分辨 AC-HAADF-STEM 及强度剖面分析。如图 3.3a 所示，每个氧化铈团簇中 Ce 原子柱的衬度明暗不均；对应的三维强度表面图更直观地呈现了 Ce 原子柱的高度起伏，表明 Ce 原子在团簇内呈非均匀分布。沿 Line a 和 Line b 提取的强度剖面显示（图 3.3b），剖面上交替出现高强度的 Ce 峰与低强度的 Trap 凹陷位点，Trap 位点沿整条剖面线多处分布而非仅限于两端，表明形成了独特的 Ce 缺陷局部扰动结构。

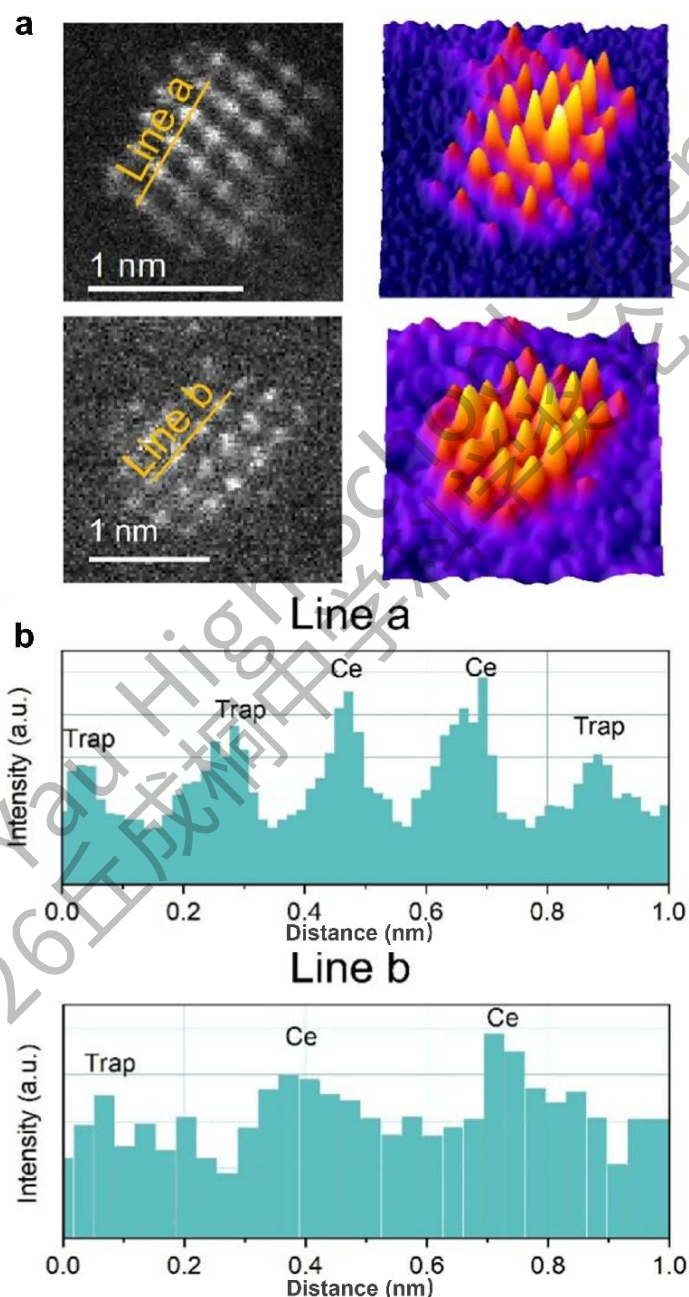


图 3.3 二维介孔 CeO_{2-x}-C 纳米片中（a）典型 CeO_{2-x} 团簇的 AC-HAADF-STEM 图像及对应的三维转化图；（b）沿图 a 中提取线的强度剖面。

为进一步分析二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片氧化铈团簇内部的原子级缺陷结构，将其与对比催化剂进行结构比较。广角 XRD 谱显示 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 在 2θ 约 28.5° 、 33.1° 、 47.5° 、 56.3° 出现衍射峰，对应于萤石型 CeO_2 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面，与标准卡片一致（JCPDS No. 75-0390），表明 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 具有较高的结晶度（图 3.4）。依据 Scherrer 方程估算晶粒尺寸约 11 nm。相比之下， $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 中仅呈弥散峰，说明氧化铈物种晶域很小或结晶度较低。

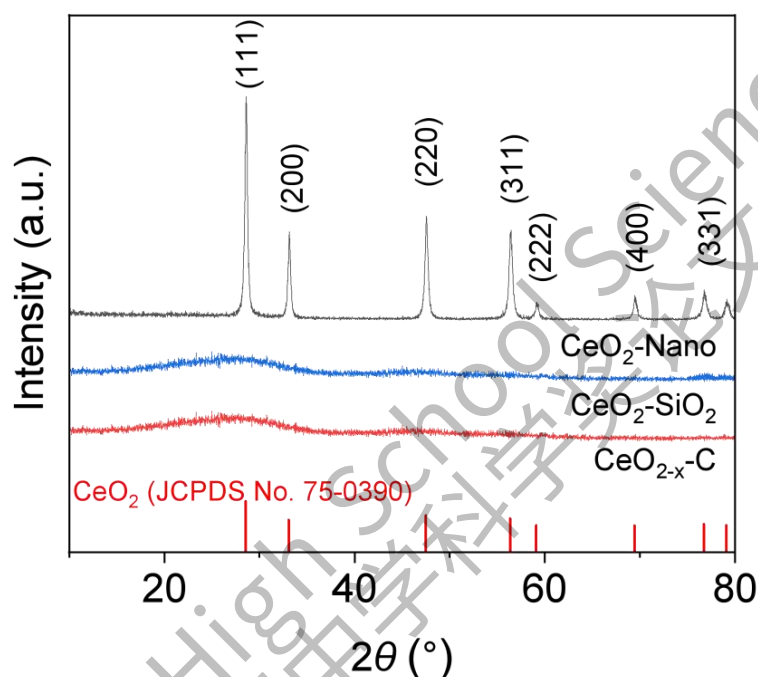


图 3.4 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 与 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 样品的 XRD 谱图。

如图 3.5 所示，三种 CeO_2 基样品在 $g \approx 2.002$ 处均出现明显的 ESR 特征信号。结合 CeO_2 的缺陷化学特征，该信号可主要归属于单电离氧空位及其相关的局域化未成对电子⁴⁵。 CeO_2 晶格失氧后，产生的多余电子可局域于氧空位附近或相邻 Ce 原子的 $4f$ 轨道，并伴随部分 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 还原，从而形成能够被 ESR 探测的顺磁缺陷中心。与另外两种 CeO_2 样品相比，二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片表现出更强的 ESR 响应，表明在相同测试条件下，其可能具有更高浓度的可探测缺陷相关顺磁中心。其丰富的缺陷电子态可能来源于超薄二维结构所提供的大量低配位表面位点，以及 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 界面电子耦合和碳骨架限域对局域电子与氧空位的稳定作用；同时，开放的介孔结构有利于这些缺陷位点充分暴露。

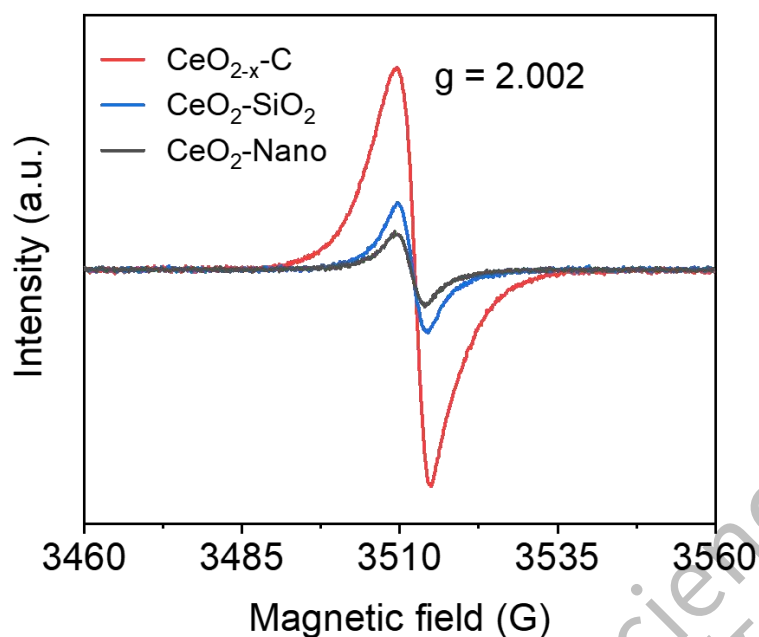


图3.5 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 与 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 样品的ESR谱。

正电子湮没寿命谱（PALS）进一步揭示了三种氧化铈基催化剂中氧空位的性质及其分布（图 3.6）²⁴。正电子寿命 τ 与局域电子密度呈负相关。采用多指数模型对谱图进行解卷积，得到三个寿命分量（ τ_1 、 τ_2 和 τ_3 ），其对应拟合参数列于表 3.1。最短寿命分量 τ_1 可作为探测体相中孤立、单分散氧空位的特征参数： $\tau_1 < 187 \text{ ps}$ 表明正电子在无缺陷晶格区域中湮没，而 $\tau_1 > 187 \text{ ps}$ 则意味着正电子被体相中的孤立氧空位 V_O 俘获。值得注意的是，二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片的 $\tau_1 > 187 \text{ ps}$ ，表明其体相中存在高浓度的氧空位。相比之下， $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 的 τ_1 均小于 187 ps ，表明二者均不存在显著数量的体相氧空位。中间寿命分量 τ_2 归因于正电子被团簇化的表面氧空位（例如较大开放体积缺陷或表面缺陷团簇）的俘获。二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片的 τ_2 值（ 1104.3 ps ）显著大于 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ （ 352.0 ps ）和 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ （ 340.6 ps ），表明二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片中存在与表面缺陷相关的更大尺寸氧空位团簇或孔洞。同时，其具有显著更高的相对强度（ $I_2 = 75.39\%$ ），进一步证实了该样品具有高浓度的团簇化表面氧空位。对于最长寿命分量，三者的 I_3 均较低，说明它们在大孔洞和/或界面处发生的正电子湮没程度相当^{24,46}。由此说明由于二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片中超薄二维结构以及 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 界面电子耦合作用，形成了由体相孤立氧空位、表面团簇化缺陷构成的缺陷结构，并产生丰富的缺陷电子态。

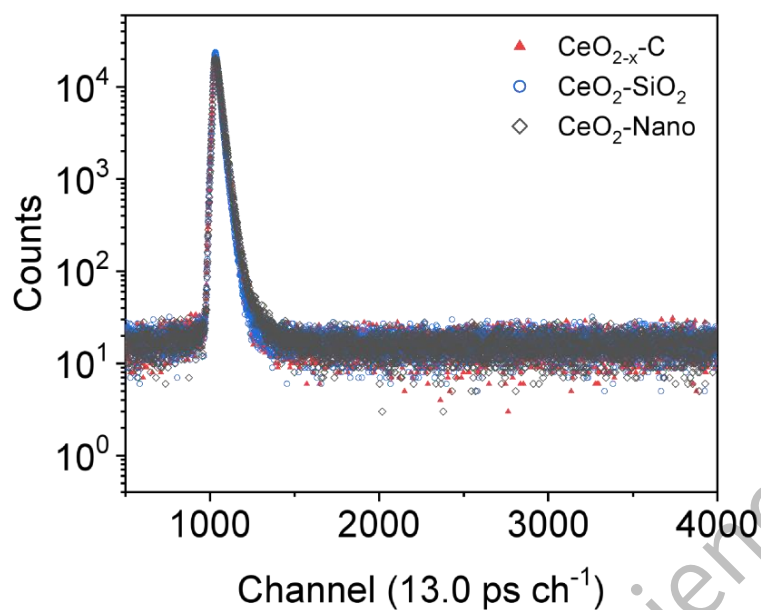


图3.6 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 与 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 样品的正电子湮没寿命谱。

表3.1 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 与 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 样品的正电子湮没寿命参数

Sample	τ_1/ps	$I_1/\%$	τ_2/ps	$I_2/\%$	τ_3/ns	$I_3/\%$
$\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$	344.1	24.31	1104.3	75.39	1.6	0.30
$\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$	174.1	32.99	352.0	66.70	1.6	0.31
$\text{CeO}_2\text{-Nano}$	163.9	32.39	340.6	67.31	1.5	0.30

$\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片样品的 N_2 吸附-脱附等温线呈典型的IV型吸附曲线，并具有明显的 H2 型滞后回环（图 3.7），与二维介孔碳纳米片相似。IV型曲线表明在介孔中发生毛细凝聚；H2 型滞后通常与墨水瓶形孔相关⁴⁷，表明存在尺寸较均一但并非完全理想的圆柱形孔道，说明 CeO_2 纳米粒子的引入并未破坏二维介孔碳的基本介孔骨架，其介孔结构特征得以较好保留。根据 BET 公式计算的比表面积为 $239 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ （表 3.2）。孔径分布图表明催化剂的孔径分布均一，根据 BJH 模型计算的孔径为 11.5 nm 。这说明三嵌段共聚物经加热去除后，均一介孔得以开放。值得注意的是，相比于二维介孔碳纳米片较小的孔径， $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 的孔径相对较大，这可能是由于氧化铈纳米粒子的引入限制了高温碳化过程中碳骨架的收缩，也从侧面说明氧化铈纳米粒子被限制在孔墙内³⁴。相比之下， $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 的比表面积、孔容以及孔径均远小于 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 。

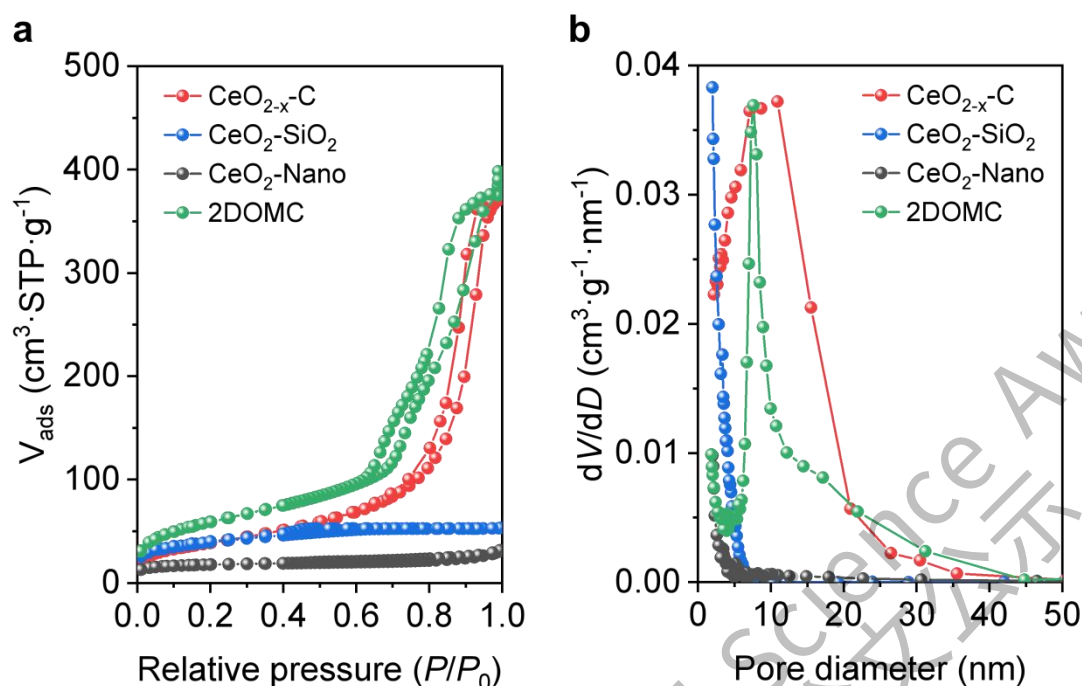


图 3.7 三种 CeO_2 基样品以及二维介孔碳纳米片 2DOMC 的 (a) N_2 吸附-脱附等温线和 (b) 孔径分布图。

表 3.2 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 、2DOMC 样品的孔结构参数

Sample	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_t (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$
$\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$	239	0.58	11.5
$\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$	132	0.08	2.0
$\text{CeO}_2\text{-Nano}$	56	0.04	2.0
2DOMC	275	0.62	7.8

3.3 二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片催化 HMF 选择性氧化性能

如前所述, HMF 氧化反应主要有两种途径 (图 1.2): 一是羟甲基优先氧化生成 DFF (途径 1), 二是醛基氧化生成 HMFCFA (途径 2)⁴⁸。形成的 DFF 和 HMFCFA 中间体, 可进一步氧化生成 FFCA 和 FDCA。

首先考察二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片在只有水参与绿色氧化脱氢的条件下 (N_2 保护) 对 HMF 氧化的催化性能。结果显示转化率随时间持续升高: 约 3–4 h 超过 50%, 约 7 h 达到接近 90%, 10 h 达到约 100% (图 3.8)。而 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 对比催化剂在 12 h 时的转化率仍低于 5%。空白试验也显示, 不加任

何催化剂以及仅有二维介孔碳纳米片存在的条件下，HMF 几乎不转化。这说明富含氧空位团簇的二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片催化剂具备活化水能力，显著缩短转化时间。

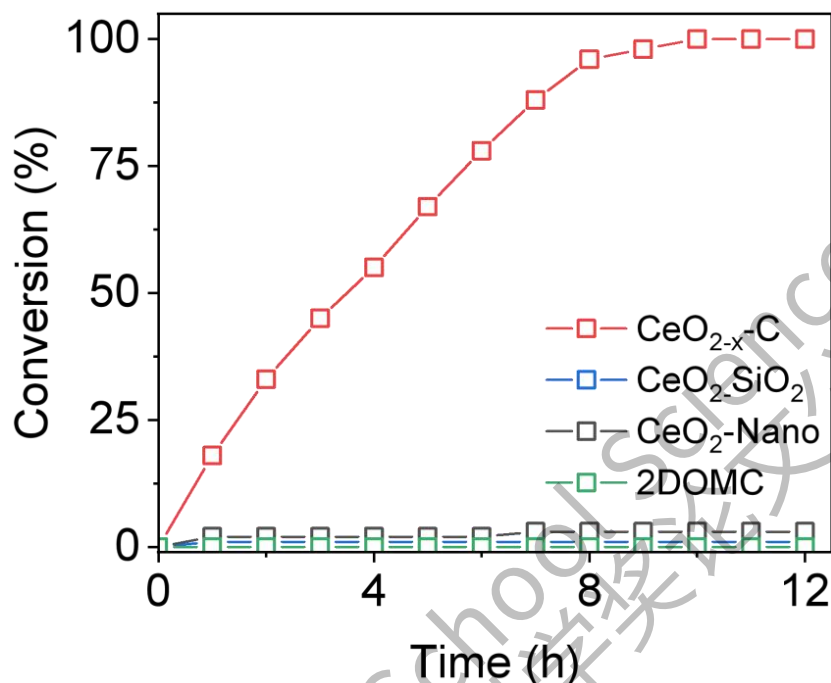


图 3.8 不同催化剂上 HMF 转化率随时间的变化曲线。

从产物选择性上来看，二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片催化剂上仅检测到 DFF 产物，选择性接近 100%（图 3.9）。 $\text{CeO}_2\text{-Nano}$ 的产物中 DFF 约占 75%， $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 则出现较多 FFCA/FDCA。上述结果表明二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片对 HMF 具备优异的催化精准氧化性能，过度氧化被抑制。以 10 h 终点近似计算，0.5 mmol 底物在 0.060 g 催化剂上完全转化，DFF 产率约 99%，平均质量生产率约 $0.102 \text{ g}_{\text{DFF}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。

进一步地，我们在不同温度下测试了 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 样品在 HMF 氧化反应中的初始反应速率，线性拟合得到其表观活化能较低，约 30 kJ mol^{-1} （图 3.10）。

3.4 二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片催化剂稳定性研究

进一步考察了催化剂的循环稳定性。如图3.11所示，10次循环中，初始反应速率（ $1.50 \text{ mmol}_5\text{-HMF g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ）和完全转化时DFF的选择性（>99%）均得以保持，未观察到明显的性能衰减趋势，表明二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片催化剂具有良好的循环稳定性。

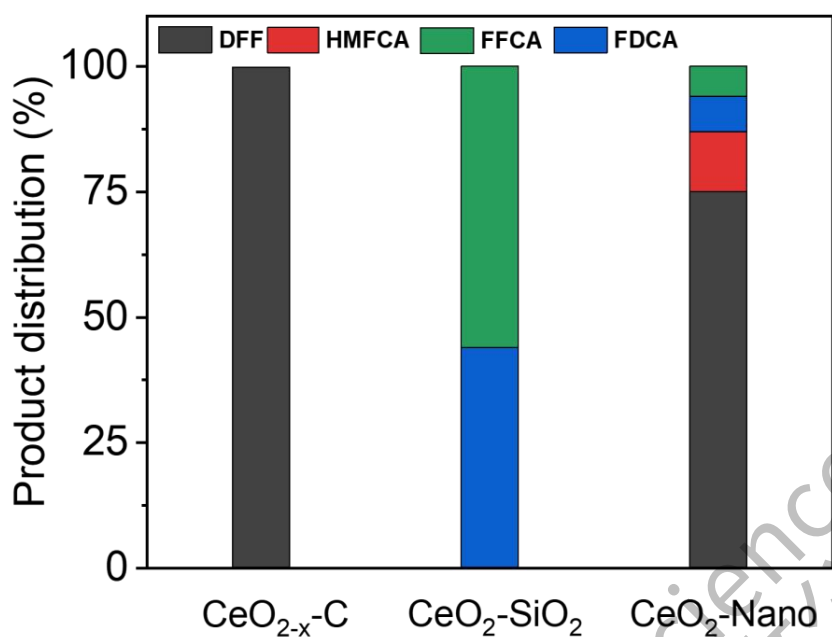


图 3.9 三种氧化铈基催化剂在最大转化率时的产物选择性比较。

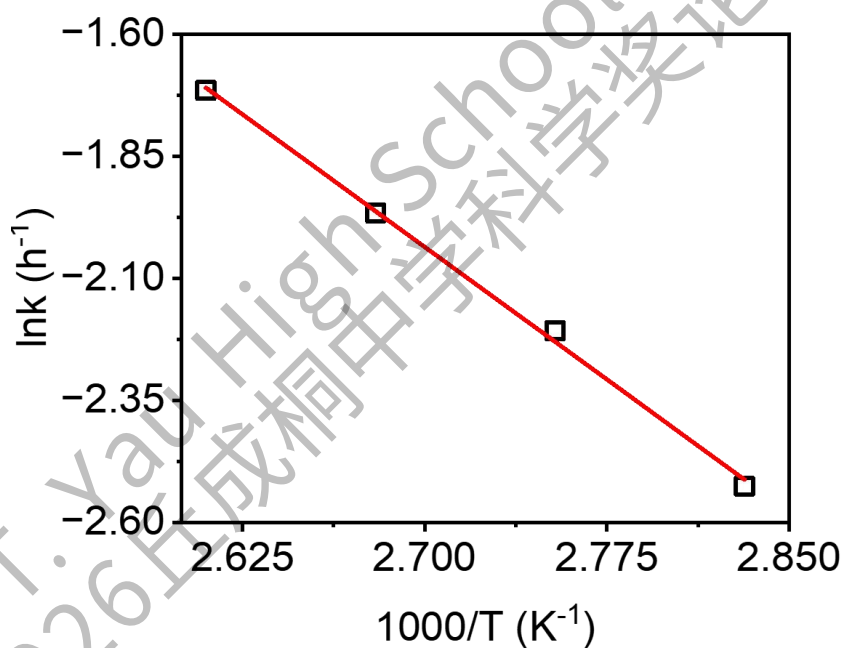


图 3.10 二维介孔 CeO_{2-x}-C 纳米片催化剂 HMF 转化的 Arrhenius 拟合结果。

为进一步明确催化剂循环过程中的结构稳定性,对反应后的催化剂进行了回收率、Ce浸出以及结构表征分析。循环过程中催化剂回收率均保持在99%以上,说明二维介孔碳骨架能够有效固定氧化铈活性组分,避免催化剂损失。对循环反应液进行ICP-AES检测,Ce元素浓度低于最低检测限,表明Ce物种在水相氧化体系中未发生显著溶解流失,证明CeO_{2-x}-C催化剂具有良好的化学稳定性。

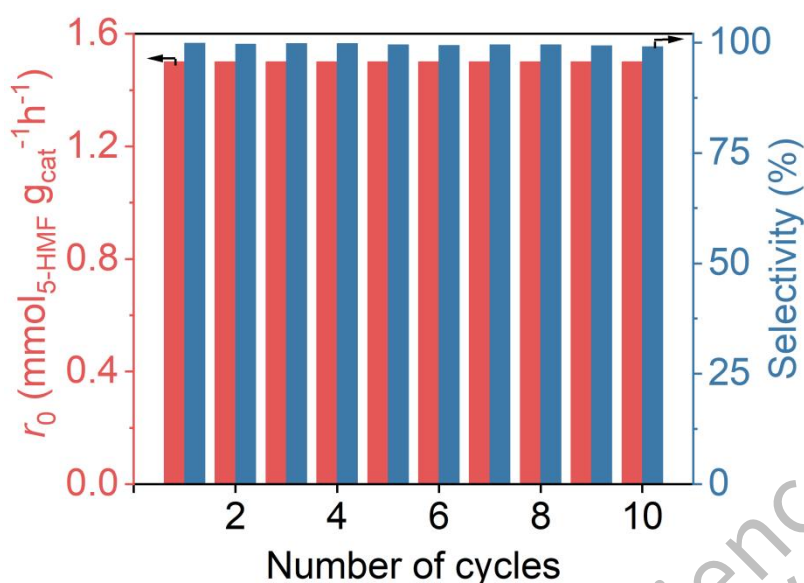


图3.11 催化剂循环稳定性结果。

AC-HAADF-STEM结果显示,循环使用后二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C-R}$ 纳米片中氧化铈物种的分散状态(图3.12)基本与新鲜催化剂一致,介孔碳骨架中的 CeO_{2-x} 纳米团簇仍保持均匀分散,粒径主要集中于约1.2 nm,未观察到明显的迁移或团聚现象,表明二维介孔碳结构能够有效稳定活性氧化铈物种。循环反应后 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C-R}$ 催化剂的XRD谱图也基本与新鲜催化剂的谱图相似(图3.13),均未出现明显的 CeO_2 晶相衍射峰,仅表现出宽弥散峰特征,表明氧化铈物种以高度分散的纳米团簇或低晶化状态存在于介孔碳骨架中。进一步说明介孔结构能够有效抑制氧化铈物种在反应过程中的迁移、聚集及晶粒长大,从而保持活性组分的稳定分散。

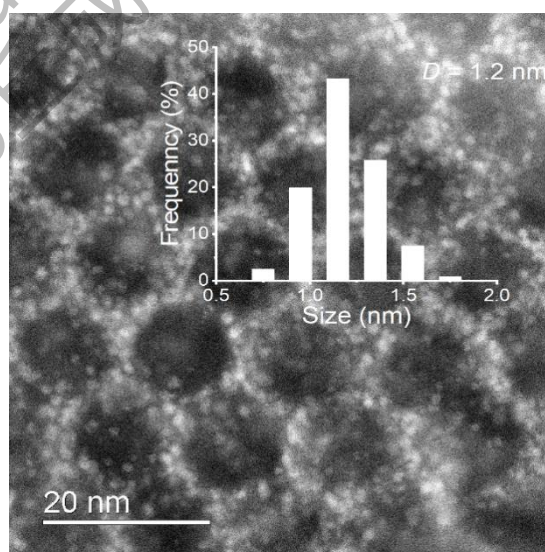


图3.12 循环使用10次后 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C-R}$ 催化剂的AC-HAADF-STEM像。

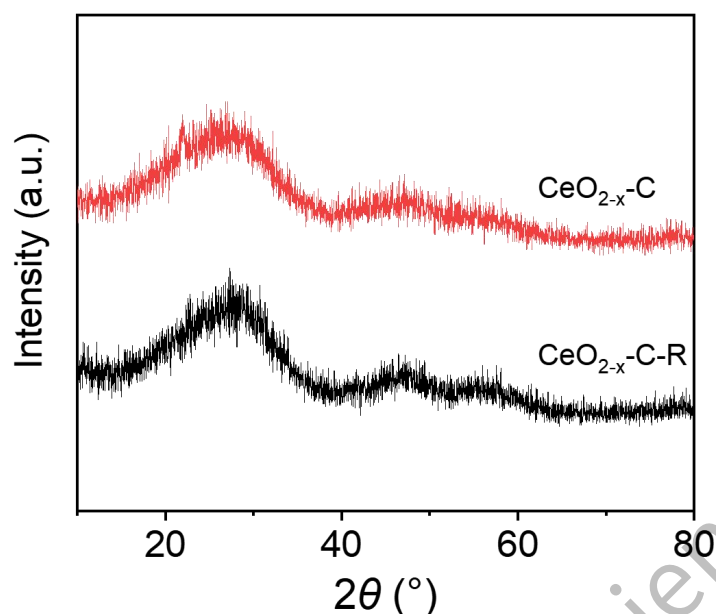


图3.13 新鲜 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 催化剂和循环反应后催化剂（ $\text{CeO}_{2-x}\text{-C-R}$ ）的XRD谱图。

如图3.14所示，循环后的 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C-R}$ 仍保持与新鲜催化剂相似的IV型等温线，表明介孔结构在反应过程中得到较好保持。循环后样品仍以约11.5 nm的介孔孔道为主，未出现明显孔道坍塌，表明二维介孔碳骨架能够有效抵抗反应过程中水热环境导致的结构退化。反应后 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C-R}$ 催化剂的比表面积和孔容分别为 $231 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $0.58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ，与新鲜催化剂非常接近，说明反应物传质通道及表面暴露活性位点能够维持。

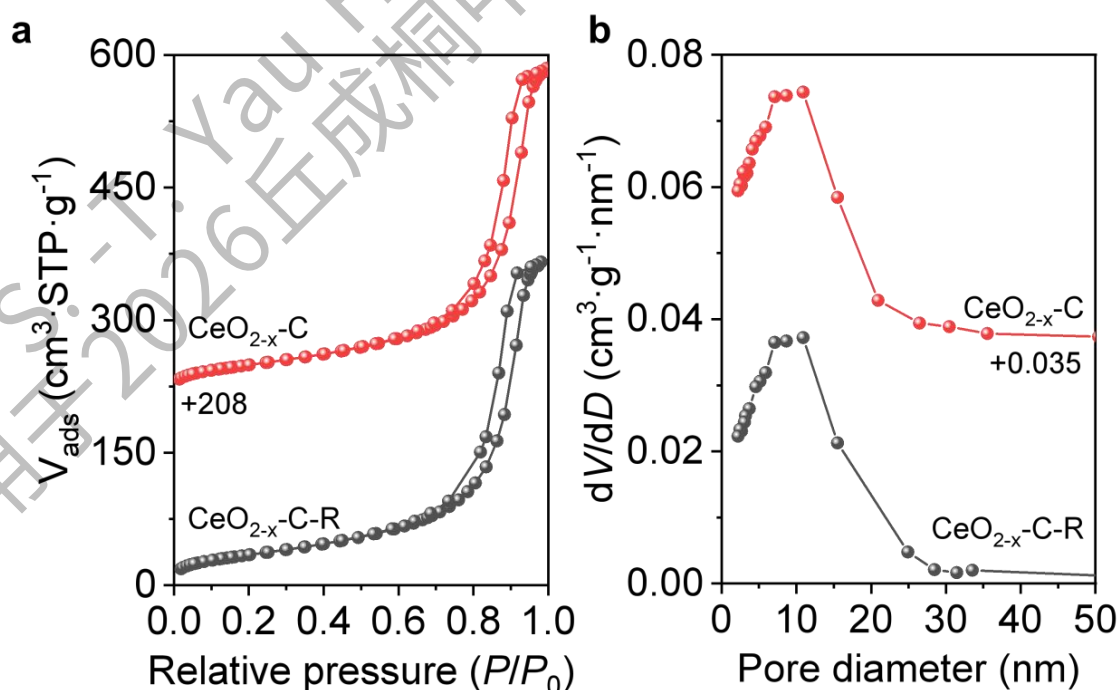


图3.14 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 催化剂循环前后的（a） N_2 吸脱附等温线和（b）孔径分布图。

3.5 二维介孔CeO_{2-x}-C纳米片活化水机制

为了探索二维介孔CeO_{2-x}-C纳米片催化仅以水参与绿色氧化脱氢的反应机理，采用自由基捕获与猝灭实验对可能参与反应的活性物种进行分析。首先，加入5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物（DMPO）捕获自由基中间体，并形成可被ESR检测的DMPO-自由基自旋加合物⁴⁹。在Ar气氛下，加入CeO_{2-x}-C后出现1:2:2:1四重峰，而无催化剂时未见明显信号，峰型与DMPO-·OH加合物相符（图3.15），该对照说明催化剂促进了可被DMPO捕获的羟基型活性物种形成，提示其来自于H₂O。其次，在反应中加入叔丁醇作为自由基猝灭剂后，HMF转化率由接近100%降至约9%，而已形成DFF的选择性仍接近99%（图3.16）。HMF转化率大幅下降，说明醇类猝灭剂显著阻断了速率相关的活性路径⁵⁰。这一结果进一步佐证羟基型活性物种参与了反应。

为进一步考察羟基活性物种在反应过程中的动态演变，在Ar气氛下，加入DMPO自由基捕获剂，进行了原位ESR实验，用于动态检测·OH活性物种的浓度。如图3.17所示，仅出现了DMPO-·OH的1:2:2:1信号，表明在该检测条件下主要检测到羟基型自由基信号。时间分辨结果显示，羟基型自由基表观浓度由约 4.6×10^{15} spins mm⁻³（早期）升至60 min时约 7.3×10^{15} spins mm⁻³，增幅约59%；随后在80 min降至约 6.4×10^{15} spins mm⁻³，较峰值下降约12%。这表明观测信号是生成、捕获、衰减和底物消耗共同决定的稳态量。反应过程中·OH自由基物种并非瞬间一次性生成，而是经历持续生成、积累和消耗的动态过程。

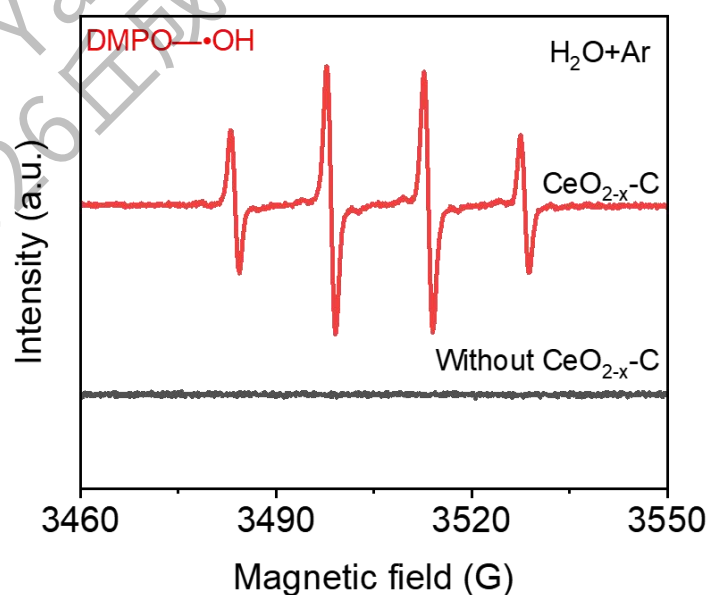


图3.15 二维介孔CeO_{2-x}-C催化HMF氧化DMPO捕获ESR谱图。

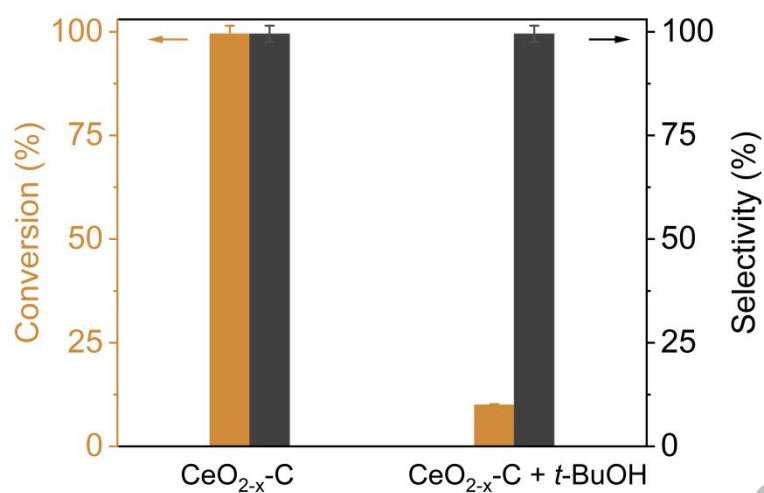


图3.16 叔丁醇 (*t*-BuOH) 对HMF转化率和DFF选择性的影响。

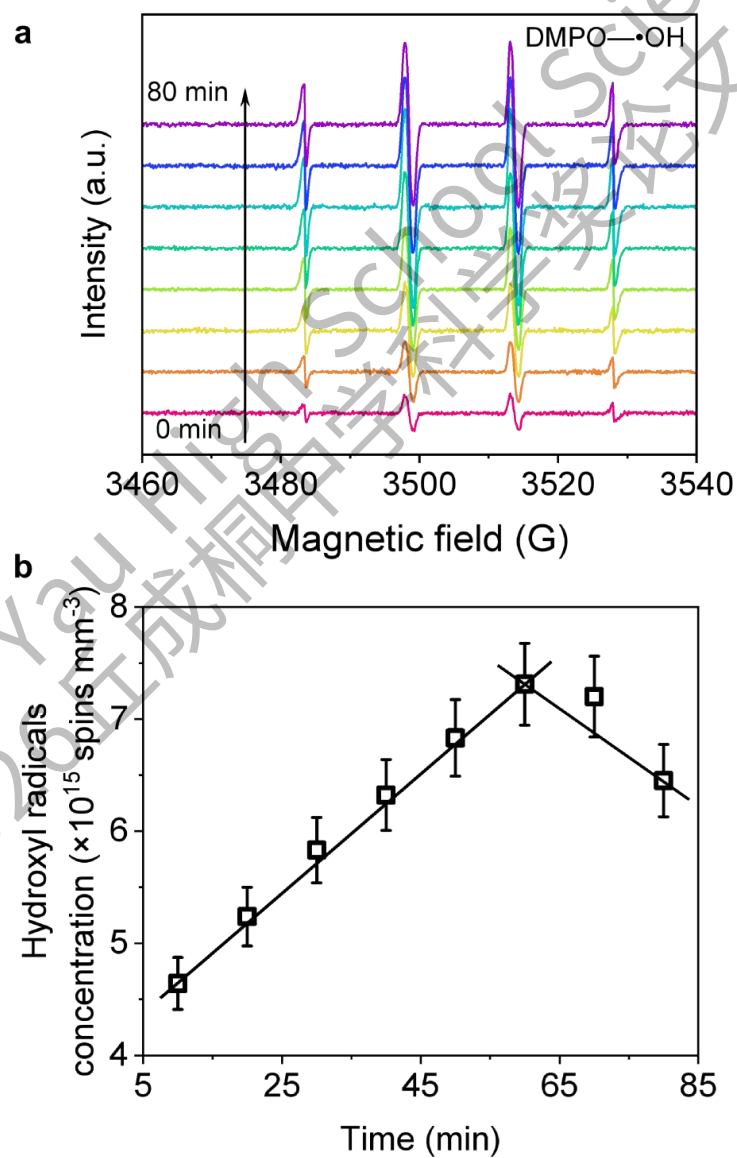


图 3.17 (a) DMPO·OH 信号随反应时间的变化及 (b) 其表观浓度。

进一步采用 H_2^{18}O 同位素示踪实验，考察了水在 HMF 氧化脱氢过程中的作用。以 H_2^{18}O 进行同位素示踪的反应体系中仍检测到具有 1:2:2:1 强度比的 DMPO 加合物四重峰（图 3.18），其谱学特征与 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 一致。与此同时，产物质谱仅观察到 DFF 的分子离子峰（ $m/z = 124$ ），未检测到由 ^{18}O 掺入引起的质量位移。该同位素实验支持水在催化剂表面发生吸附与动态交换， $\cdot\text{OH}$ 自由基参与界面氢转移，促进 HMF 羟甲基选择性脱氢制 DFF。

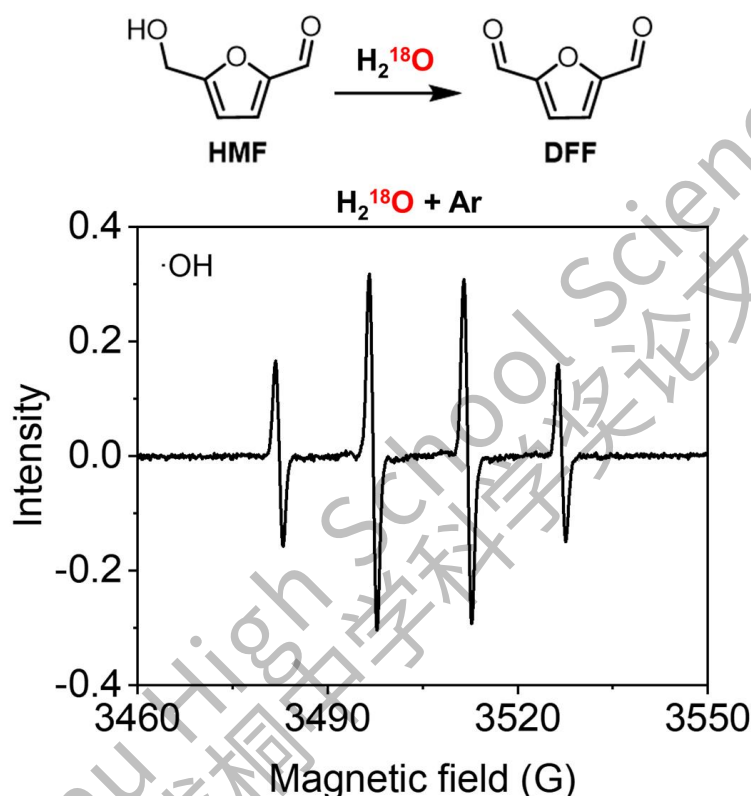


图 3.18 H_2^{18}O 条件下的 DMPO 自旋捕获结果与反应示意图。

对 H_2^{18}O 同位素反应后的催化剂进行 TPD-MS 分析验证催化剂吸附 H_2^{18}O 的情况。如图 3.19a 所示，在约 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现明显 $m/z = 20$ 信号，同时存在 $m/z = 18$ 响应，这分别对应于 H_2^{18}O 和 H_2O 的特征分子离子信号⁵¹，表明 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 催化剂在反应后，表面保留了同位素水。此外，对 H_2^{18}O 同位素反应后的催化剂进行了 H_2 -TPR-MS 实验，如图 3.19b 所示，在约 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 出现两个还原水信号，分别归属于较易还原的表面氧物种和更高温还原的体相/晶格氧；在 $m/z = 20$ 的特征信号中存在弱响应，提示部分 ^{18}O 进入晶格氧可能交换，尚需验证。

结合催化剂结构、性能、自由基捕获及同位素示踪结果，可提出如下可能的反应机制（图3.20）：（1）水和HMF在二维介孔 $\text{CeO}_{2-x}\text{-C}$ 纳米片的氧空位团簇位

点上吸附；（2）氧空位团簇促进水解离，形成界面羟基自由基活性物种；（3）HMF羟甲基在氧空位团簇旁边的Ce-O键上发生C-H与O-H活化，羟基型自由基参与界面氢转移，并将羟甲基转化为醛基；该活性物种被界面限域，具有良好的官能团选择性，仅靶向氧化HMF的羟甲基，可实现DFF产物的精准可控生成。推测氢物种以 H_2 的形式离开；氧空位团簇可能通过水-氧交换恢复，基于二维介孔结构与高密度氧空位团簇，催化剂实现缺陷位点动态再生，稳定界面催化路径。

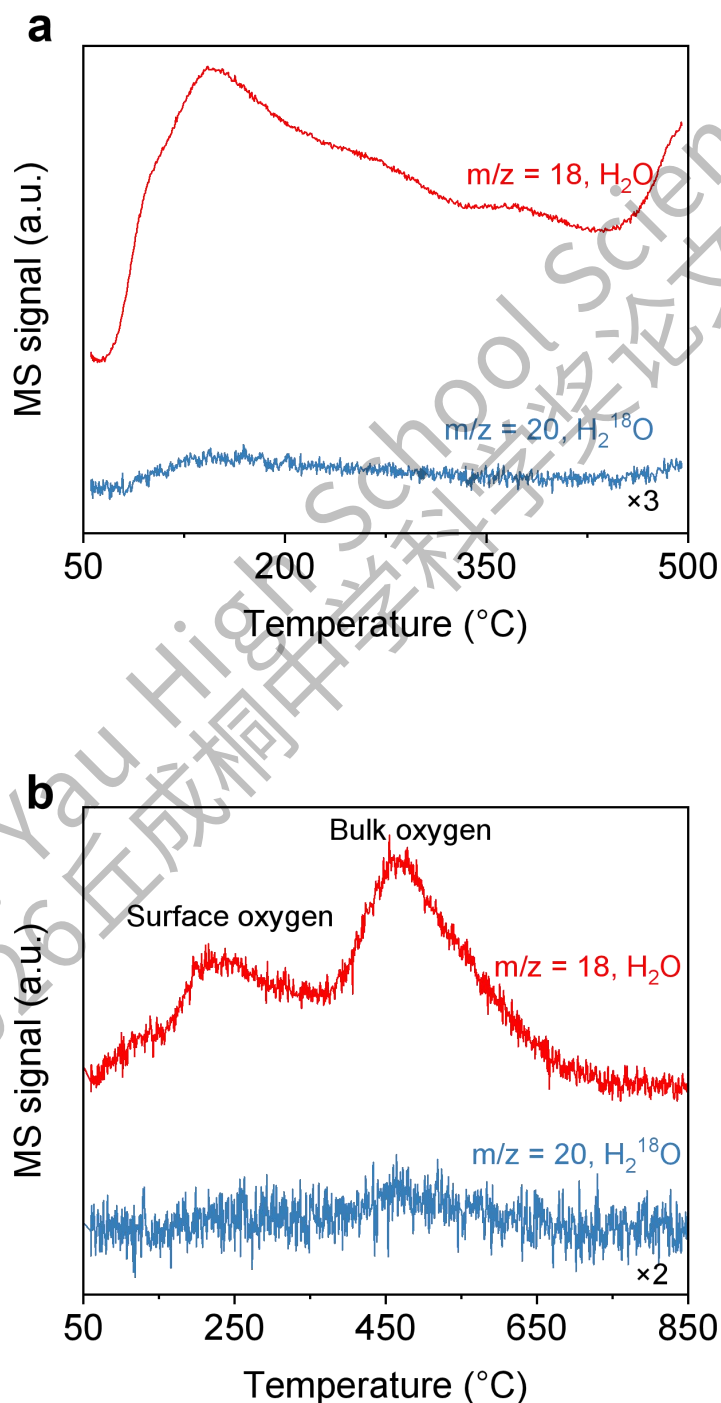
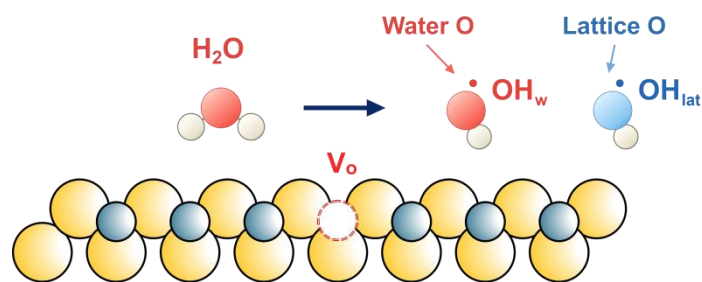
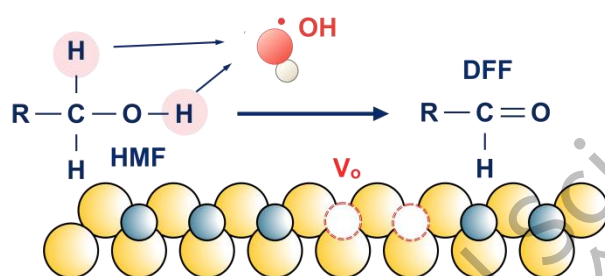


图 3.19 $H_2^{18}O$ 处理后催化剂的 (a) TPD-MS 和 (b) H_2 -TPR-MS 图。

Step 1: Water adsorption and activation



Step 2: C-H/O-H bond cleavage and DFF formation



Step 3: Product release and site regeneration

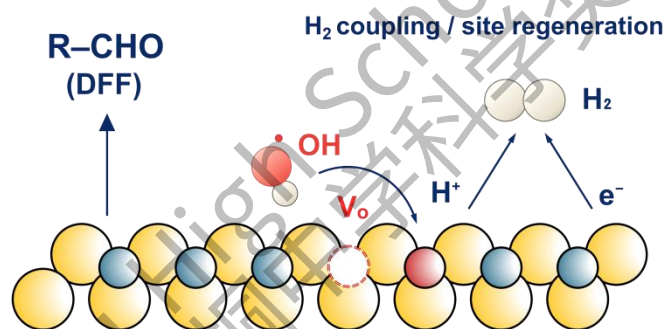


图 3.20 富含氧空位 CeO_{2-x} 团簇仅以水参与 HMF 氧化脱氢的反应路径示意图。

4 结论与展望

4.1 结论

本研究围绕温和热催化条件下水分子高效活化及生物质平台分子定向氧化这一关键问题，从介孔材料精准构筑、定向催化性能增强和水活化机制揭示三个层面开展研究。现阶段主要结论如下：

(1) 构筑了富含氧空位团簇的二维介孔 CeO_{2-x} -C纳米片催化剂。

提出盐模板界面自组装结合碳热还原策略，获得二维介孔 CeO_{2-x} -C纳米片，厚度约为8 nm，具有有序介孔结构和较大的比表面积，尺寸约1.2 nm的氧化铈团簇均匀分散于介孔碳骨架中，且富含氧空位团簇结构。

(2) 建立了温和条件下水参与HMF绿色氧化脱氢制DFF的催化体系。

在无需外加光/电能、酸碱、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化剂及贵金属的条件下，二维介孔 CeO_{2-x} -C纳米片高效催化HMF转化，目标产物DFF选择性达99%以上。催化剂连续循环使用10次后仍保持良好的活性和选择性。

(3) 提出并初步揭示了水活化生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基的作用机制。

提出并获得初步支持的机制为： CeO_{2-x} 中氧空位团簇促进水分子吸附解离，在界面处生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基活性物种，参与界面氢转移，并将HMF羟甲基转化为醛基，定向制备DFF；水与缺陷界面动态作用促进活性位点再生，稳定界面催化。

4.2 展望

本研究成功构筑了富含氧空位团簇的二维介孔 CeO_{2-x} -C纳米片催化剂，构建了不依赖光、电能输入及外加酸碱和贵金属的温和热催化体系，实现了仅以水参与HMF氧化脱氢制DFF，具有创新性，并具备用于生物质基塑料单体合成的应用潜力。下一步研究工作可进一步拓展至不同类型的醇、醛及其他生物质平台分子，以验证该缺陷介导水活化策略的普适性，并探索通过界面结构调控，实现不同目标产物的选择性制备，提高反应速率，缩短反应时间。同时，结合人工智能与精准调控策略，从传统的经验试错逐步走向面向目标反应产物选择性的催化材料精准设计。应用研究工作着力推进催化材料放大制备工艺优化，针对生物质基塑料单体连续化生产的具体场景开展产学研联合验证，最终完成从高性能催化材料到高纯度生物质基塑料单体绿色制造的全链条技术覆盖。

参考文献

1. Rosenboom J.-G., Langer R., Traverso G., Bioplastics for a circular economy. *Nat. Rev. Mater.* **2022**, 7, 117.
2. European Bioplastics, nova-Institute, Bioplastics market development update 2025. **2025**, <https://www.european-bioplastics.org/eubp-presents-the-results-of-the-2025-market-data-report/>.
3. Delidovich I., Hausoul P. J. C., Deng L., Pfützenreuter R., Rose M., Palkovits R., Alternative monomers based on lignocellulose and their use for polymer production. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 1540.
4. 蔡佳伟, 李亢悔, 蒋涌泉, 吴述平, HMF制备FDCA的新型催化工艺研究进展. *生物质化学工程* **2022**, 56, 61.
5. 吕帅, 钱恒力, 鞠美庭, 5-羟甲基糠醛热催化定向氧化制备2,5-二甲酰基呋喃的研究进展. *洁净煤技术* **2025**, 31, 109.
6. Yan Q., Chen Y., Tang B., Wu X., Zhou H., Wang H., Li H., Lu L., Zhang H., Yang S., Xu C., Ma T., Precise engineering of asymmetric tri-active sites by symbiotic strategy for photocontrolled directional reforming of biomass. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202505718.
7. Fang R., Luque R., Li Y., Selective aerobic oxidation of biomass-derived HMF to 2,5-diformylfuran using a MOF-derived magnetic hollow Fe-Co nanocatalyst. *Green Chem.* **2016**, 18, 3152.
8. Bao X., Liu M., Wang Z., Dai D., Wang P., Cheng H., Liu Y., Zheng Z., Dai Y., Huang B., Photocatalytic selective oxidation of HMF coupled with H₂ evolution on flexible ultrathin g-C₃N₄ nanosheets with enhanced N-H interaction. *ACS Catal.* **2022**, 12, 1919.
9. Kar S., Milstein D., Oxidation of organic compounds using water as the oxidant with H₂ liberation catalyzed by molecular metal complexes. *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 2304.
10. Ozerov O. V., Oxidative addition of water to transition metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 83.
11. Xiong L., Tang J., Strategies and challenges on selectivity of photocatalytic oxidation of organic substances. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2003216.
12. Xu S., Zhou P., Zhang Z., Yang C., Zhang B., Deng K., Bottle S., Zhu H., Selective

- oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid using O₂ and a photocatalyst of co-thiophorphyrazine bonded to g-C₃N₄. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 14775.
13. Liu W.-J., Dang L., Xu Z., Yu H.-Q., Jin S., Huber G. W., Electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with NiFe layered double hydroxide (LDH) nanosheet catalysts. *ACS Catal.* **2018**, 8, 5533.
 14. Ren Y., Kong W., Li Y., Zhan W., Zhang C., Miao Y., Yao B., Li S., Li Z., Liu X., Zhan S., Zhou H., Shao M., Duan H., Selective electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural at pilot scale by engineering a solid polymer electrolyte reactor. *Nat. Catal.* **2025**, 8, 771.
 15. Balaraman E., Khaskin E., Leitun G., Milstein D., Catalytic transformation of alcohols to carboxylic acid salts and H₂ using water as the oxygen atom source. *Nat. Chem.* **2013**, 5, 122.
 16. Kar S., Zhou Q.-Q., Ben-David Y., Milstein D., Catalytic furfural/5-hydroxymethyl furfural oxidation to furoic acid/furan-2,5-dicarboxylic acid with H₂ production using alkaline water as the formal oxidant. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 1288.
 17. Khan A., Goepel M., Kubas A., Łomot D., Lisowski W., Lisovytskiy D., Nowicka A., Colmenares J. C., Gläser R., Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran by visible light-driven photocatalysis over in situ substrate-sensitized titania. *ChemSusChem* **2021**, 14, 1351.
 18. Kaur M., Rej S., Navrátil J., Santiago E. Y., Otyepka M., Livraghi S., Mino L., Kment Š., Xu Z., Zhu H., Fornasiero P., Govorov A. O., Błoński P., Naldoni A., Near-infrared plasmonic activation of molecular oxygen for selective oxidation of biomass derivatives. *Nat. Catal.* **2025**, 8, 1370.
 19. 白继峰, 杨雨, 蒋志薪, 程曼芳, 张霖, 王景芸, 过渡金属基催化剂催化5-羟甲基糠醛合成2, 5-呋喃二甲醛研究进展. *林产化学与工业* **2021**, 41, 100.
 20. Esch F., Fabris S., Zhou L., Montini T., Africh C., Fornasiero P., Comelli G., Rosei R., Electron localization determines defect formation on ceria substrates. *Science* **2005**, 309, 752.
 21. Chen B., Ma Y., Ding L., Xu L., Wu Z., Yuan Q., Huang W., Reactivity of hydroxyls and water on a CeO₂(111) thin film surface: The role of oxygen vacancy. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 5800.

22. Mullins D. R., Albrecht P. M., Chen T.-L., Calaza F. C., Biegalski M. D., Christen H. M., Overbury S. H., Water dissociation on CeO₂(100) and CeO₂(111) thin films. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 19419.
23. Zhong J.-Q., Han Z.-K., Werner K., Li X.-Y., Gao Y., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., Water-assisted homolytic dissociation of propyne on a reduced ceria surface. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 6150.
24. Bi F., Meng Q., Zhang Y., Chen H., Jiang B., Lu H., Liu Q., Zhang H., Wu Z., Weng X., Engineering triple O-Ti-O vacancy associates for efficient water-activation catalysis. *Nat. Commun.* **2025**, 16, 851.
25. Wang M., Xie Y., Fang M., Zhang Y., Wang Y., Zhang Z., Jia S., Chen C., Wu H., He M., Han B., Promoted electrochemical CO₂ methanation over ultrastable Cu(II)-Vo pair sites in Cu-CeO₂ catalyst: Water activation and intermediate adsorption tuning. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 44781.
26. Li M., Hu S., Zhang Y., Qin J., Min D., Chen C., Zhang P., Jiang L., Zhang J., Regulation of oxygen vacancy in Mn-Co oxides to enhance selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. *Appl. Catal. B: Environ. Energy* **2025**, 368, 125130.
27. Tripathy S. R., Baral S. S., Tunable oxygen vacancies in CeO₂ nanorods via one-step NaBH₄-assisted synthesis for enhanced visible-light photocatalytic water splitting. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **2026**, 15, 16.
28. 刘玉娟, 许骥, 佟宇飞, 张娜, 张磊, 刘道胜, 韩蛟, 张财顺, 氧化铈纳米材料合成方法的研究进展. *辽宁石油化工大学学报* **2017**, 37, 8.
29. He H.-W., Wu X.-Q., Ren W., Shi P., Yao X., Song Z.-T., Synthesis of crystalline cerium dioxide hydrosol by a sol-gel method. *Ceram. Int.* **2012**, 38, S501.
30. 韦薇, 杨冬霞, 杨申明, 李路, 袁葵, 化学共沉淀法制备纳米二氧化铈的研究. *稀土* **2009**, 30, 19.
31. Wu X.-P., Gong X.-Q., Clustering of oxygen vacancies at CeO₂(111): Critical role of hydroxyls. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, 116, 086102.
32. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **1998**, 279, 548.
33. Hao N., Wang H., Webley P. A., Zhao D., Synthesis of uniform periodic mesoporous organosilica hollow spheres with large-pore size and efficient

- encapsulation capacity for toluene and the large biomolecule bovine serum albumin. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, 132, 543.
34. Meng Y., Gu D., Zhang F., Shi Y., Yang H., Li Z., Yu C., Tu B., Zhao D., Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7053.
 35. Meng Y., Gu D., Zhang F., Shi Y., Cheng L., Feng D., Wu Z., Chen Z., Wan Y., Stein A., Zhao D., A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4447.
 36. Wang W., Wang H.-Y., Wei W., Xiao Z.-G., Wan Y., Self-assembling and size-selective synthesis of Ni and NiO nanoparticles embedded in ordered mesoporous carbon and polymer frameworks. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13461.
 37. Zhao X., Cao Y., Duan L., Yang R., Jiang Z., Tian C., Chen S., Duan X., Chen D., Wan Y., Unleash electron transfer in C-H functionalization by mesoporous carbon-supported palladium interstitial catalysts. *Natl. Sci. Rev.* **2021**, 8, nwaa126.
 38. Wei W., Yu C., Zhao Q., Li G., Wan Y., Improvement of the visible-light photocatalytic performance of TiO₂ by carbon mesostructures. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 566.
 39. Kong L., Wei W., Zhao Q., Wang J.-Q., Wan Y., Active Coordinatively unsaturated manganese monoxide-containing mesoporous carbon catalyst in wet peroxide oxidation. *ACS Catal.* **2012**, 2, 2577.
 40. Lan K., Zhao D., Functional ordered mesoporous materials: Present and future. *Nano Lett.* **2022**, 22, 3177.
 41. Yang P., Zhao D., Margolese D. I., Chmelka B. F., Stucky G. D., Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature* **1998**, 396, 152.
 42. Chu W. C., Chiang S. F., Li J. G., Kuo S. W., Hydrogen bonding-mediated microphase separation during the formation of mesoporous novolac-type phenolic resin templated by the triblock copolymer, PEO-b-PPO-b-PEO. *Materials (Basel)* **2013**, 6, 5077.
 43. Xiao X., Song H., Lin S., Zhou Y., Zhan X., Hu Z., Zhang Q., Sun J., Yang B., Li T., Jiao L., Zhou J., Tang J., Gogotsi Y., Scalable salt-templated synthesis of two-dimensional transition metal oxides. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 11296.

44. Yin F., Lv Y., Che R., Wu H., Zhang X., Gu D., Zheng G., Zhao D., Two-dimensional mesoporous carbon nanosheets and their derived graphene nanosheets: Synthesis and efficient lithium ion storage. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1524.
45. Zhu H., Yang C., Li Q., Ren Y., Neuefeind J. C., Gu L., Liu H., Fan L., Chen J., Deng J., Wang N., Hong J., Xing X., Charge transfer drives anomalous phase transition in ceria. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 5063.
46. Su Z., Yang W., Wang C., Xiong S., Cao X., Peng Y., Si W., Weng Y., Xue M., Li J., Roles of oxygen vacancies in the bulk and surface of CeO₂ for toluene catalytic combustion. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, 54, 12684.
47. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051.
48. Yuan S., Huang T., Yu Z., Zhou Y., Li Z., Lin L., Feng Y., Zeng X., Rapidly constructed Ru-NiMn sites regulate the -CHO/-CH₂OH pathway and deprotonate to elevate biomass-derived molecule electrooxidation. *Joule* **2026**, 10, 102545.
49. Wang L., Rao L., Ran M., Shentu Q., Wu Z., Song W., Zhang Z., Li H., Yao Y., Lv W., Xing M., A polymer tethering strategy to achieve high metal loading on catalysts for Fenton reactions. *Nat. Commun.* **2023**, 14, 7841.
50. Xia T., Gong W., Chen Y., Duan M., Ma J., Cui X., Dai Y., Gao C., Xiong Y., Sunlight-driven highly selective catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural towards tunable products. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202204225.
51. Wang Y., Wang F., Song Q., Xin Q., Xu S., Xu J., Heterogeneous ceria catalyst with water-tolerant Lewis acidic sites for one-pot synthesis of 1,3-diols via Prins condensation and hydrolysis reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1506.

致 谢

本研究在复旦大学李伟教授的悉心指导、无私帮助与支持下完成，谨向李老師致以诚挚的感谢。

我在化学学习中发现，氧化反应往往使用 O_2 、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 等强氧化剂，存在火灾、爆炸等风险。那么能否使用更安全更绿色的氧化剂呢？例如比 H_2O_2 少一个氧原子的 H_2O 是否可以作为氧化剂？ H_2O 作为氧化剂的关键是高效催化剂。我的指导教师复旦大学李伟教授年轻而富有活力，幽默亲切，鼓励我探索这一具有挑战性的研究方向，指导我确立构筑二维介孔催化剂实现利用水参与氧化反应的研究课题。在研究过程中，李老师在介孔材料设计、催化剂制备、结构与催化性能关系分析、关键科学问题凝练以及研究结果分析等方面给予了及时而富有启发性的指导。李老师严谨求实的治学态度、敏锐深刻的科学思维和精益求精的科研精神，使我深受启发并受益匪浅。研究过程使我深刻体会到科学探索的意义与乐趣。

感谢段林林博士在本研究过程中给予的耐心指导和无私帮助。从实验方案的细化到实验过程中具体问题的分析与解决，段博士始终给予我细致而专业的建议。在数据整理、结果分析和论文撰写过程中，段博士也提出了许多宝贵意见，使我能够更加准确地理解实验现象，并以更加严谨、清晰的方式呈现研究结果。许多仪器表征的基本原理和数据分析方法对我而言较为陌生，感谢您耐心地将复杂的知识转化为易于理解的内容，帮助我逐步掌握相关实验技能和分析方法。同时，衷心感谢杨阳、王静怡和王梦哲同学在实验开展和图表绘制中给予的热情帮助。面对实验过程中出现的各种问题，你们总是认真分析并提出切实可行的建议，帮助我不断完善实验方案并推进研究工作。由于催化剂合成和催化反应需要较长时间，感谢你们在一次次漫长的实验过程中给予我的耐心帮助、陪伴与鼓励，特别是在我因上课暂时离开实验室时，你们帮助我照看实验，保障实验安全。你们严谨细致的科研态度、认真负责的工作作风以及乐于助人的精神，都让我受益良多。

最后，感谢所有在本研究和论文撰写过程中给予我关心、鼓励与帮助的老师、同学和家人。这段科研经历不仅使我学习了专业知识和实验技能，也培养了我独立思考、严谨求证以及面对困难坚持探索的能力。谨向所有关心、指导和帮助过我的人致以衷心的感谢。