

# 氧-氮等离子体表面改性石墨烯用于 肉桂醛水相加氢反应

王一龙<sup>1</sup>, 王平<sup>2</sup>, 张盟<sup>2</sup>, 易霞<sup>3</sup>, 魏亚男<sup>3</sup>, 朱劼<sup>1,3\*</sup>

(1. 常州大学药学院、生物与食品工程学院, 江苏常州 213164; 2. 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 3. 生物质高效炼制及高质化利用国家地方联合工程研究中心, 江苏常州 213164)

**摘要:** 使用等离子体表面改性技术对石墨烯 (GR) 进行处理, 通过优化气源、放电功率、放电时间和工作气压, 制备了具有两亲表面的氮掺杂 GR (NDGR), 以其为载体制备了 Pt 纳米催化剂 (Pt/NDGR)。采用 FTIR、Raman、元素分析仪、TEM 和光学接触角测量仪对催化剂进行了表征, 并评价了其对于肉桂醛 (CAL) 水相加氢反应的催化性能。结果表明, 采用等离子体两步接枝工艺, 即先以 O<sub>2</sub> 为等离子体气源活化 GR 表面, 再以 NH<sub>3</sub> 为等离子体气源在 GR 表面接枝含氮基团得到的氮掺杂 GR [NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)] 具有最佳的表面性质。与 GR 负载 Pt 催化剂 (Pt/GR) 相比, 在放电功率 140 W、工作气压 200 Pa、放电时间 6 min 的最佳条件下制备的 NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 负载 Pt 催化剂 [Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)] 在 CAL 水相加氢反应中显示出优良的催化性能。在 80 °C、3 MPa、Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 为催化剂、4 h 的反应条件下, CAL 的转化率达 98%, 肉桂醇的选择性约为 84%, 反应速率常数为 (1.072±0.051) h<sup>-1</sup>, 远高于 Pt/GR 为催化剂的 (0.624±0.023) h<sup>-1</sup>; 其反应活化能约为 14 kJ/mol, 仅为 Pt/GR 为催化剂的 (约 29 kJ/mol) 的 48.3%。Pt/NPGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 的高催化性能得益于 GR 表面接枝少量含氮基团后 Pt 纳米粒子锚定位点的增加、对底物的高吸附性能以及金属-载体间协同作用。

**关键词:** 氮掺杂石墨烯; 等离子体; 表面改性;  $\alpha,\beta$ -不饱和醛; 选择性加氢; 催化技术  
中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 07-1581-09

## Oxygen-ammonia plasma surface modified graphene for aqueous hydrogenation of cinnamaldehyde

WANG Yilong<sup>1</sup>, WANG Ping<sup>2</sup>, ZHANG Meng<sup>2</sup>, YI Xia<sup>3</sup>, WEI Ya'nan<sup>3</sup>, ZHU Jie<sup>1,3\*</sup>

(1. School of Pharmacy & School of Biological and Food Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 3. National-Local Joint Engineering Research Center of Biomass Refining and High-Quality Utilization, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

**Abstract:** Nitrogen doped graphene (NDGR) with amphiphilic surface was prepared from plasma surface modification of GR via optimization in gas source, discharge power, discharge time as well as working pressure, and then used as carrier for synthesis of Pt nanocatalyst (Pt/NDGR). The catalyst obtained was characterized by FTIR, Raman, element analyzer, TEM and optical contact angle measurement, and evaluated for its catalytic performance in cinnamaldehyde (CAL) hydrogenation. The results showed that nitrogen-doped GR [NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)] obtained by two-step plasma grafting process, which used O<sub>2</sub> as plasma gas source activating GR surface and then grafted nitrogen-containing groups onto GR surface with NH<sub>3</sub> as plasma gas source, exhibited the best surface properties. Compared with GR supported Pt catalyst (Pt/GR) with nitrogen doping, NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) supported Pt catalyst [Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)], prepared under the optimal conditions of discharge power 140 W, working pressure 200 Pa and discharge time 6 min, displayed excellent catalytic performance in CAL aqueous hydrogenation reaction. Under the reaction

conditions of 80 °C, 3 MPa, Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) as catalyst for 4 h, the conversion rate of CAL reached 98%, the selectivity of cinnamol was ~84%, and the reaction rate constant was (1.072±0.051) h<sup>-1</sup>, which was much higher than that of Pt/GR as catalyst [(0.624±0.023) h<sup>-1</sup>]. The activation energy of the reaction was ~14 kJ/mol, only 48.3% of that of Pt/GR catalyst (about 29 kJ/mol). The high catalytic performance of Pt/NPGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) was attributed to the increase in anchoring sites of Pt nanoparticles after a small amount of nitrogen-containing groups grafted on the surface of GR, the high adsorption performance of substrate and the synergistic effect between metal and carrier.

**Key words:** nitrogen-doped graphene; plasma; surface modification;  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes; selective hydrogenation; catalysis technology

对  $\alpha,\beta$ -不饱和醛（如柠檬醛、肉桂醛和巴豆醛等）进行选择催化加氢一直是人们研究的热点。该类分子结构中存在两个不饱和键，即 C=O 和与羰基共轭的 C=C。对该类化合物进行催化加氢，可得到一系列不饱和中间产物和饱和终产物，其在精细化学品和医药工业上用途广泛<sup>[1-2]</sup>。其中，由于 C=O 在热力学上更为稳定，导致对该基团加氢获得的中间产物不饱和醇选择性通常较低。因此，如何提高 C=O 加氢效率成为开发选择性加氢催化剂及催化体系的难点<sup>[3-7]</sup>；而催化剂的活性中心<sup>[8-12]</sup>、催化剂载体及其表面化学性质<sup>[13-16]</sup>以及溶剂<sup>[17-18]</sup>等因素是其中探索的重点内容。

石墨烯（GR）是一种具有蜂窝结构的二维碳纳米材料，其导电性能好、比表面积大、机械强度高、传质阻力低、化学性质稳定、表面特性优良。这些优势使 GR 非常适合作为载体而应用于选择性催化加氢领域<sup>[19-21]</sup>。KLYUEV 等<sup>[22]</sup>和 WANG 等<sup>[23]</sup>合成了 GR 负载 Pt 和 Ir 纳米催化剂，与活性炭和氧化 GR 负载催化剂相比，其在肉桂醛（CAL）和对氯硝基苯（*p*-CNB）选择性加氢反应中显示出较高的催化活性。GR 的表面疏水性和良好的电子传递特性虽然有利于有机底物的吸附，提高催化剂催化活性，但其疏水表面不利于金属纳米颗粒的锚定，导致催化剂上活性位点少、分散度低。为提高 GR 负载金属催化剂的催化活性，通常对 GR 进行表面改性，例如：引入少量含氧或含氮基团，以增加金属纳米颗粒的锚定位点<sup>[24-25]</sup>，尤其是引入氮原子后，其原子外层的孤对电子能与 GR 碳结构外层的  $\pi$  电子之间形成  $p-\pi$  共轭结构，和锚定其上的金属纳米颗粒产生相互作用，可以提高催化加氢效率。迄今为止，在 GR 表面引入含氮基团通常是以一些含氮化合物（如氨、尿素和三聚氰胺）为前体通过水热反应实现。NABID 等<sup>[26]</sup>先用浓硫酸氧化 GR，再以氨为前体在 180 °C 下反应 12 h，最终制备了氮掺杂 GR。但这些工艺常涉及一些氧化还原试剂（浓硫酸和水合肼等）和高温条件，存在很大的安全和环境污染问题。因此，开发一种绿色、高效的氮掺杂方法来

取代传统的工艺具有重要意义。

等离子体表面改性不仅能通过自由基反应有效引入一些所需的化学基团<sup>[27-33]</sup>，还能保持材料的本体特性。与传统的水热反应工艺相比，该方法环保、高效、经济、可控。PARAMBHATH 等<sup>[32]</sup>用氮等离子体制备了氮掺杂 GR，在室温、2 MPa 压力下，其储氢能力比 GR 提高了 66%。水作为绿色溶剂，近年来在催化和有机合成领域受到越来越多的关注<sup>[34]</sup>。在 GR 表面引入适量含氧或含氮基团，可以增加其电负性和亲水性，有利于 GR 在水中分散用于水相催化反应。目前，采用等离子体表面改性 GR，并以其为载体制备负载型催化剂应用于水相催化反应鲜见报道。

本研究拟使用氮等离子体表面改性技术，通过优化工艺条件在 GR 表面引入适量含氮基团来制备具有两亲表面的氮掺杂 GR（NDGR）。以其为载体进一步制备负载 Pt 催化剂（Pt/NDGR）。以 CAL 水相加氢为模型反应，探索氮掺杂引起的 GR 表面性质改变对  $\alpha,\beta$ -不饱和醛选择性加氢催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

GR，优级纯，苏州恒球科技有限公司；H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O（Pt 质量分数 ≥ 37%）、NaBH<sub>4</sub>（质量分数 97%），天津希恩思生化科技有限公司；CAL（质量分数 95%）、苯丙醛（HCAL，质量分数 95%）、肉桂醇（COL，质量分数 95%）、苯丙醇（HCOL，质量分数 99%），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；氨水（NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O）、乙醚，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>，高纯气体，常州市武进华阳气体有限公司。

HD-300 型低温等离子体处理仪，常州中科常泰等离子体科技有限公司；HD-U805-1 型光学接触角测量仪（CA），海达国际仪器有限公司；TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）、SENTERRA 型拉曼光谱仪（Raman），德国 Bruker 公司；Vario

MACRO cube 型元素分析仪(OEA), 德国 Elementar 公司; JEM 2011 型透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社; GC-2020 型气相色谱仪, 滕州中科普分析仪器有限公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 GR 的改性处理

使用低温等离子体处理仪对 GR 进行处理。分别使用  $N_2$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$  和  $O_2$  作为等离子体气源改性 GR。具体方法如下:

(1) 将 0.5 g GR 置于处理腔体中的玻璃平板上。充填  $O_2$  至处理腔体中, 保持 20 Pa 工作压力。待稳定后, 开启等离子体射频电源, 调节功率至 160 W, 使其放电产生  $O_2$  等离子体, 处理 GR 6 min, 将得到的氧掺杂 GR 记为 ODGR。

(2) 取 0.5 g GR 按(1)中方法, 首先使用  $O_2$  等离子体活化表面 3 min, 接着转换为  $NH_3 \cdot H_2O$ , 通过减压, 使其气化进入处理腔体中, 在放电功率 140 W、工作压力 200 Pa 条件下继续处理氧活化的 GR 6 min, 将得到的氮掺杂 GR 记为 NDGR( $O_2$ - $NH_3$ )。

(3) 取 0.5 g GR 按照(2)中的方法, 不经活化, 直接使用  $NH_3 \cdot H_2O$  等离子体处理 GR。处理条件为: 放电调节功率 140 W、工作压力 200 Pa, 处理时间 6 min。将得到的 GR 标记为 NDGR( $NH_3$ )。

(4) 取 0.5 g GR 不经活化, 直接以  $N_2$  为等离子体气源来处理。处理条件为: 放电调节功率 140 W, 工作压力 20 Pa, 处理时间 6 min。将得到的 GR 记为 NDGR( $N_2$ )。

### 1.2.2 Pt 催化剂的制备

首先, 分别将 0.2 g 上述处理后的 GR 样品分散在 200 mL 去离子水中; 接着, 逐滴加入 2.65 mL 质量浓度为 10 g/L 的  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  水溶液, 室温下搅拌 30 min; 然后, 调至 1000 r/min 的搅拌速率, 将 40 mL 质量浓度为 2 g/L 的  $NaBH_4$  水溶液缓慢滴入混合溶液中, 还原反应室温进行 1 h; 反应结束后, 经过滤和漂洗除去杂质和未吸附的 Pt 纳米颗粒, 并在 60 °C 下干燥 12 h。将得到的催化剂分别命名为 Pt/ODGR、Pt/NDGR( $O_2$ - $NH_3$ )、Pt/NDGR( $NH_3$ ) 和 Pt/NDGR( $N_2$ ) (Pt 理论负载量 5.0%, 以改性 GR 质量计, 下同)。采用与上述相同的制备方法, 以 GR 为载体制备相同负载量的 Pt 催化剂 (Pt/GR) 作为对照。

### 1.2.3 $NH_3$ 等离子体处理参数条件优化

首先, 将  $NH_3$  等离子体放电功率和工作气压保持在 120 W 和 150 Pa, 而放电时间调节 2、4、6、8、10 min, 选择出最佳放电时间; 再将放电时间固定为最佳放电时间, 工作气压 150 Pa, 而放电功率调节为 100、120、140、160、180 W, 选择出最佳放电功率; 最后选择出最佳工作气压, 工作气压调节

为 100、150、200、250、300 Pa。

### 1.2.4 $\alpha, \beta$ -不饱和醛选择性加氢实验

反应在 100 mL 高压釜中进行。反应条件: 80 °C、 $H_2$  压力 3.0 MPa、搅拌速率 500 r/min。将 0.04 g 催化剂、2.00 g CAL、38.00 g 去离子水依次加入到反应釜中, 并填充氩气置换釜内空气, 防止升温过程中反应发生。当温度升至 80 °C 时, 用  $H_2$  充分置换氩气, 反应压力保持在 3.0 MPa。在不同的反应时间节点从高压釜中取出一定量的反应样品, 用乙醚萃取过滤。通过气相色谱仪分析 CAL 转化率和产物选择性。

CAL 转化率以及不同催化产物 (COL、HCOL、HCAL) 的选择性按式 (1) 和 (2) 计算:

$$X / \% = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

$$S_i / \% = \frac{c_i}{c_0 - c} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $X$  为 CAL 转化率, %;  $S_i$  为产物选择性, %;  $c_0$  为反应体系中加入的 CAL 初始浓度, mol/L;  $c$  和  $c_i$  为反应过程中 CAL 和产物的瞬时浓度, mol/L。

使用 Arrhenius 方程 [式 (3) 和 (4)] 确定催化剂上不饱和醛加氢的活化能:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

$$\ln \left( \frac{c_0}{c_t} \right) = k \times t \quad (4)$$

式中:  $k$  为反应速率常数,  $h^{-1}$ ;  $c_0$  为反应体系中加入的 CAL 初始浓度, mol/L;  $c_t$  为反应时间为  $t$  时 CAL 的浓度, mol/L;  $t$  为反应时间, h;  $E_a$  为活化能, J/mol;  $T$  为反应温度, K;  $A$  为频率因子,  $h^{-1}$ ;  $R$  为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

初始转换频率按式 (5) 计算:

$$TOF_i = k \times n_{CAL}^0 / n \quad (5)$$

式中:  $TOF_i$  为初始转换频率,  $h^{-1}$ ;  $k$  为反应速率常数,  $h^{-1}$ ;  $n_{CAL}^0$  为 CAL 的初始物质的量, mol;  $n$  为催化剂表面上 Pt 的物质的量, mol。

## 1.3 表征方法和性能测试

### 1.3.1 FTIR 测试

在红外烤灯下, 将样品与 KBr 按质量比 1 : 200 进行压片, 烘干后在傅里叶变换红外光谱仪上以 KBr 粒料的透射模式收集样品的 FTIR 光谱, 在 3200~800  $cm^{-1}$  范围内, 分辨率为 4  $cm^{-1}$ , 每个光谱扫描 32 次, 测得每个样品的 FTIR 谱图。

### 1.3.2 OEA 测试

通过高温燃烧法, 用元素分析仪来精确测定载体中 C、H、N、O 元素质量分数。

### 1.3.3 TEM 测试

载体及催化剂的微观形貌和金属晶型的晶格条纹间距通过 TEM 观测。取少许样品置于去离子水中，通过超声使其均匀分散，吸取少量混合液中的悬浮物滴加到微栅铜网上，烘干后在辐射范围为  $20^{\circ}\sim 100^{\circ}$ 、30 kV 下进行 TEM 测试。

### 1.3.4 Raman 测试

不同载体的 Raman 光谱通过拉曼光谱仪获得。激发波长为 532 nm，测试范围  $500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.3.5 ICP-AES 测试

采用低温等离子处理仪，用雾化器蠕动泵进样进行元素分析。垂直观测高度 12 mm，射频 (RF) 功率 1400 W，冷却气流量 16 L/min，辅助气流量 0.2 L/min，雾化气流量 1.0 L/min，重复测定 3 次，蠕动泵流速 1.5 mL/min，冲洗时间 30 s，积分时间 5 s。比较各元素几条分析线的特点，考虑共存元素的相互干扰，从中选择灵敏度高、背景低、基体对测定元素不干扰或者干扰小的谱线 Pt (214.4 nm) 为分析线，经过实际样品实验，选择合适的扣背景位置，所选用的分析线基本无光谱干扰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GR 材料的表征

#### 2.1.1 水相和油相分散性测试

GR、ODGR、NDGR(NH<sub>3</sub>)、NDGR(N<sub>2</sub>)和 NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)在纯水和 CAL 中的分散性如图 1 所示。

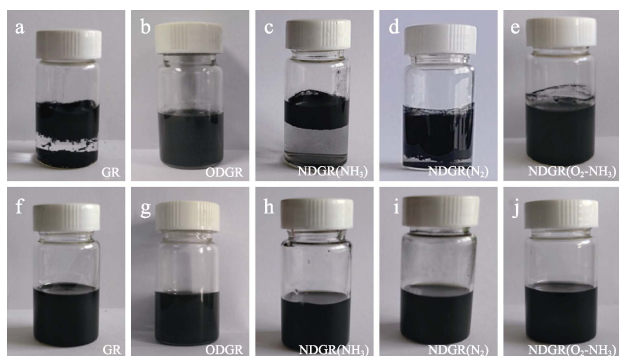


图 1 GR 材料在水中 (a~e) 和 CAL 中 (f~j) 的分散性  
Fig. 1 Dispersion of graphene-based materials in water (a~e) and CAL (f~j)

从图 1a、f 可见，GR 具有明显的疏水亲 CAL 特性。这种表面性质有利于分散和吸附 CAL 分子，但因为表面缺少极性基团而不利于锚定金属纳米颗粒。相比之下，ODGR、NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)在水和 CAL 中均具有较好的分散性 (图 1b、e、g、j)，表明它们具有两亲性；而 NDGR(NH<sub>3</sub>)和 NDGR(N<sub>2</sub>)在水中均表现出一定的聚集，说明其水中的分散性较差。结果表明，GR 亲水性的改善可以通过表面接枝含氧

或含氮基团的等离子体表面改性 GR 来实现。尤其是，ODGR 和 NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)表现出极佳的两亲特性。这既有助于金属纳米颗粒在其表面上的锚定，又有利于有机底物分子在材料表面的吸附，在一定程度上解决了纯 GR 作为催化剂载体的缺陷。

进一步测量了 5 种 GR 材料的水接触角 (WCA)，数据为 3 个不同位置的实验平均值 $\pm$ 标准偏差)，并依据 Fowkes 法<sup>[34]</sup>计算其表面能，结果如表 1 所示。

表 1 GR 材料的水接触角和表面能

Table 1 Water contact angle and surface energy of GR materials

| 材料                                     | 水接触角/( $^{\circ}$ ) | 表面能/(mJ/m <sup>2</sup> ) |
|--|---------------------|--------------------------|
| GR                                     | 139 $\pm$ 3         | 2.74                     |
| ODGR                                   | 16 $\pm$ 3          | 175.14                   |
| NDGR(NH <sub>3</sub> )                 | 126 $\pm$ 3         | 7.74                     |
| NDGR(N <sub>2</sub> )                  | 85 $\pm$ 2          | 53.81                    |
| NDGR(O <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> ) | 63 $\pm$ 3          | 96.26                    |

从表 1 可以看出，改性后的 GR 水接触角均有不同程度的降低。其中，ODGR 和 NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)表现出较强的亲水性 (表面能分别 175.14 和 96.26 mJ/m<sup>2</sup>)，这与 GR 材料的分散性结果一致。

#### 2.1.2 FTIR 分析

通过 FTIR 测试了 5 种 GR 材料的表面化学基团，结果如图 2 所示。

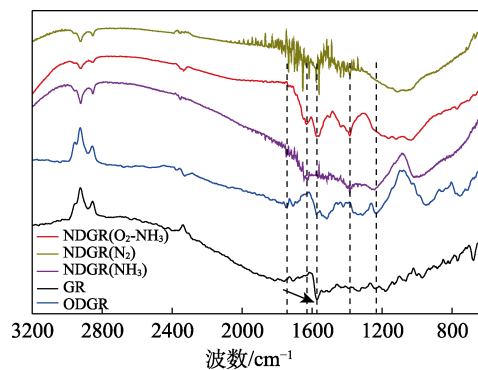


图 2 GR 材料的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of GR materials

从图 2 可见，NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)出现酰胺特征吸收带，包括 N—H ( $1631\text{ cm}^{-1}$ ) 和 C—N ( $1374\text{ cm}^{-1}$ )；而 ODGR 也出现羰基 (C=O,  $1725\text{ cm}^{-1}$ ) 和羟基 (—OH,  $1234\text{ cm}^{-1}$ ) 两种含氧基团特征峰<sup>[35-36]</sup>。结果表明，经等离子体表面改性，氧元素和氮元素被成功掺杂到 GR 表面。

GR 材料的元素质量分数见表 2。

从表 2 可知，经等离子体表面改性，氧元素和氮元素成功引入到 GR 表面，与 FTIR 的结果一致。

表 2 GR 材料的元素质量分数  
Table 2 Element mass fraction of GR materials

| 样品                                     | 质量分数/% |       |      |      |
|--|--------|-------|------|------|
|  | N      | C     | H    | O    |
| GR                                     | 0.05   | 98.92 | 0.32 | 0.71 |
| ODGR                                   | 0.03   | 95.64 | 0.29 | 4.04 |
| NDGR(NH <sub>3</sub> )                 | 0.54   | 98.52 | 0.21 | 0.73 |
| NDGR(N <sub>2</sub> )                  | 0.87   | 98.04 | 0.41 | 0.68 |
| NDGR(O <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> ) | 1.81   | 96.79 | 0.79 | 0.61 |

然而, 不同等离子体表面改性工艺对氮掺杂的程度有较大影响: NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)中的氮元素质量分数最高, 为 1.81%, NDGR(NH<sub>3</sub>)最低, 仅为 0.54%, 这与 GR 表面活化有很大关系。O<sub>2</sub>为反应性气体, 经射频放电形成氧等离子体后, 轰击 GR 材料表面形成氧自由基活化层, 可促使后续的含氮自由基进一步与之反应, 高效实现 GR 材料的表面改性。而 N<sub>2</sub>和 NH<sub>3</sub>虽为反应性气体, 但形成的自由基没有氧自由基活泼。因此, 含氮基团不经氧活化而直接在 GR 表面接枝相对较弱, 最终导致 GR 表面氮掺杂量较低。

### 2.1.3 Raman 光谱分析

Raman 光谱可以分析 GR 材料的石墨化程度, GR 和 NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)的 Raman 光谱如图 3 所示。

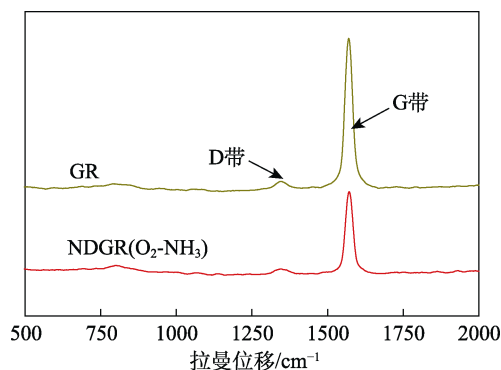


图 3 GR 和 NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)的 Raman 光谱  
Fig. 3 Raman spectra of GR and NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)

从图 3 可以看出, 两种 GR 材料的谱图中均存在 1350 cm<sup>-1</sup> (D 带) 和 1575 cm<sup>-1</sup> (G 带) 两个峰, 其强度 (*I*) 之比 (*I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>*) 代表石墨层中碳原子晶格的缺陷水平, 该值越大, 碳原子晶体缺陷越多<sup>[15,35]</sup>。显然, 与高度石墨化的 GR (*I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>*=0.04) 相比, NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 仍保持高度石墨化水平 (*I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>*=0.07)。结果证明, 利用低温等离子体技术在 GR 表面适当引入杂原子并不影响 GR 的整体性质。NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 既保持了 GR 的优异性能, 又有利于后续催化剂的制备及催化反应。

## 2.2 Pt 催化剂表征

用 TEM 观察 GR 材料上 Pt 纳米颗粒的负载及粒径分布情况, 结果如图 4 所示, 具体数据见表 3。

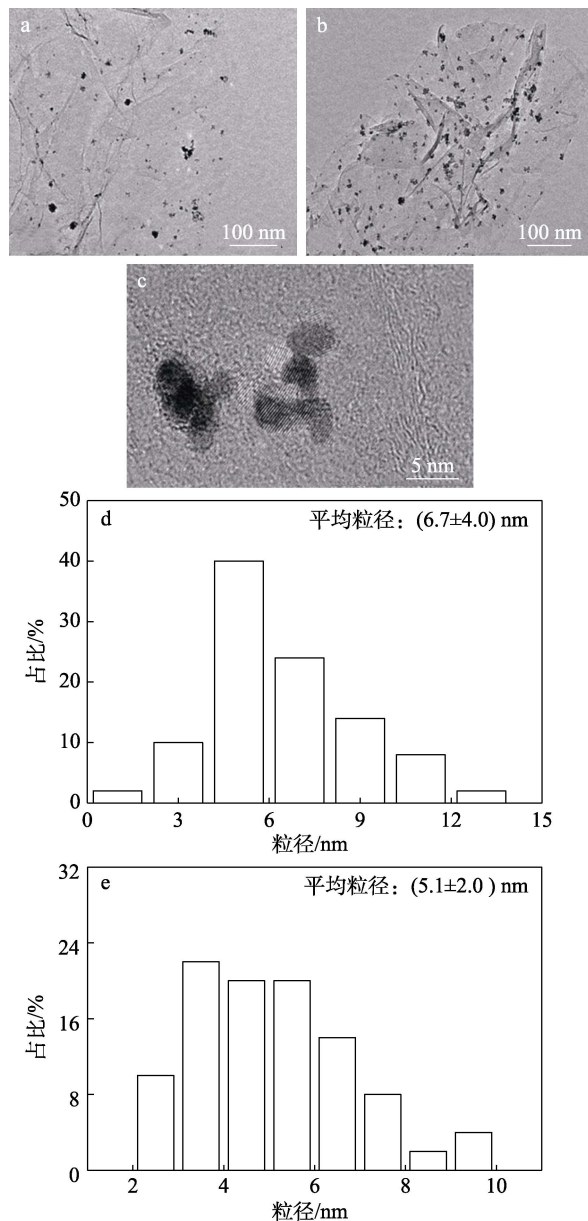


图 4 Pt/GR 的 TEM 图 (a)、Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)的 TEM 图 (b) 及其 Pt 晶面图 (c)、Pt/GR 和 Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 的 Pt 粒径分布 (d、e)

Fig. 4 TEM image of Pt/GR (a), TEM image (b) and Pt crystal plane diagram (c) of Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>), Pt particle size distribution of Pt/GR and Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) (d, e)

从图 4 可见, 与 GR 相比, NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 上 Pt 纳米颗粒分布较为均一, 分散度高。进一步在 TEM 图中随机选取 50 个 Pt 纳米颗粒, 统计它们的平均粒径以及标准差, 得到 Pt 纳米颗粒的平均粒径数据 (表 3), Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 上 Pt 纳米颗粒的平均粒径为 (5.1±2.0) nm, 分散度 (基于半球模型计算)<sup>[36]</sup>

为 24.1%，高于 Pt/GR 上的分散度（18.3%）。显然，GR 表面适量含氮和含氧基团的引入增加了 Pt 纳米颗粒的锚定位点。其较高的分散度将有利于增大催化剂与底物分子的接触面积，进而可能提高催化剂的催化性能。此外，Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)上 Pt 纳米颗粒的晶格间距为 0.22 nm，对应于 Pt(111)晶面（图 4c）。这种晶面在 α,β-不饱和醛的选择性加氢中将有利于对 C=O 的吸附加氢，以提高中间产物不饱和醇的选择性<sup>[37]</sup>。

表 3 Pt/GR 和 Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)上 Pt 纳米粒子的负载量、尺寸和分散性

Table 3 Loading amount, size and dispersion of Pt nanoparticles on Pt/GR and Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)

| 样品  | Pt 实际负载量/% | Pt 平均粒径/nm | Pt 分散度/% |
|---|------------|------------|----------|
| Pt/GR                                     | 4.76       | 6.7±4.0    | 18.3     |
| Pt/NDGR(O <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> ) | 4.82       | 5.1±2.0    | 24.1     |

注：Pt 实际负载量通过 ICP-AES 检测。

### 2.3 等离子体表面改性工艺参数优化

#### 2.3.1 等离子体气源对催化剂催化活性的影响

使用不同等离子体气源对 GR 进行等离子体表面改性，并以其为载体制备 Pt 催化剂，通过 CAL 选择性加氢反应评价其催化活性，结果见图 5。

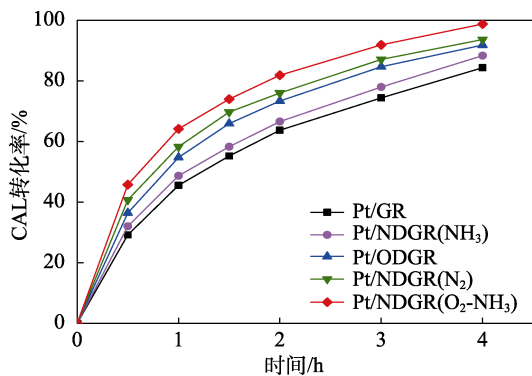


图 5 不同 GR 材料制备的催化剂对 CAL 转化率的影响  
Fig. 5 Effect of catalysts prepared with different GR materials on CAL conversion rate

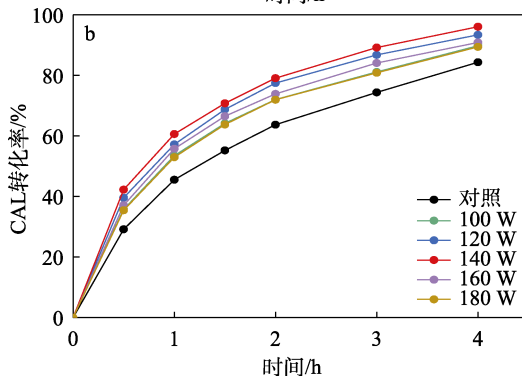
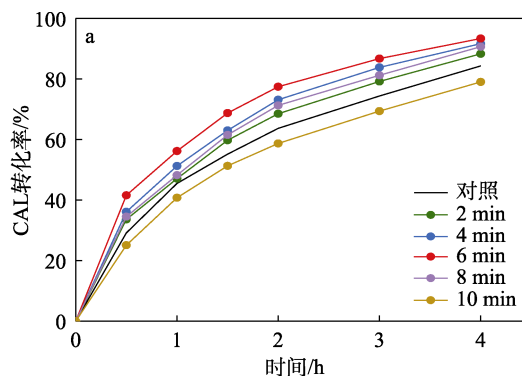
从图 5 可知，经等离子体表面改性的 GR 负载 Pt 后催化剂的催化活性均高于原始 GR 负载 Pt 催化剂（Pt/GR）。在相同条件下反应 4 h，以 Pt/GR 为催化剂的 CAL 转化率为 84.3%，而 Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)高达 98.7%。这是因为，第一，GR 表面适量含氮和含氧基团的引入增加了 Pt 纳米颗粒的锚定位点，使 Pt 纳米颗粒在 GR 表面具有较高分散性；第二，催化剂表面亲水性的提高使其在水中分散较为均匀，

增加底物与催化剂的接触面积；第三，在 GR 表面适度改性，并没有破坏其整体结构，保持了 GR 的优异性能，不会降低其对有机底物的吸附。但经不同等离子体气源和处理工艺改性的 GR 材料，负载 Pt 后的催化剂催化活性有较大差异。从 4 h 的 CAL 转化率数据来看，在相同反应条件下，使用 Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)、Pt/NDGR(N<sub>2</sub>)、Pt/ODGR、Pt/NDGR(NH<sub>3</sub>)作为催化剂，CAL 的转化率分别为 98.7%、93.6%、91.8%、88.3%。结果表明，采用两步接枝工艺，即先用 O<sub>2</sub> 等离子体活化 GR 表面，再用 NH<sub>3</sub> 等离子体接枝适量含氮基团的表面改性工艺，可以增加 Pt 纳米颗粒锚定位点、改善催化剂的水分散性，使催化剂 Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)在水相加氢反应中具有高催化活性。因此，后续的实验中，均以催化剂 Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)为研究对象。

#### 2.3.2 NH<sub>3</sub> 等离子体处理参数对制备的催化剂催化活性的影响

不同放电时间、放电功率和工作气压对制备催化剂催化活性的影响如图 6 所示。

图 6a 中，NH<sub>3</sub> 等离子体放电功率和工作气压保持在 120 W 和 150 Pa，而放电时间调节 2、4、6、8、10 min。从图 6a 可以看出，随着 NH<sub>3</sub> 等离子体对 GR 表面处理时间的延长，Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)在反应中的催化活性出现先上升再下降的趋势。其中，NH<sub>3</sub> 等离子体处理 6 min 时制备的催化剂活性最高，CAL 反应 4 h 的转化率约 93%。



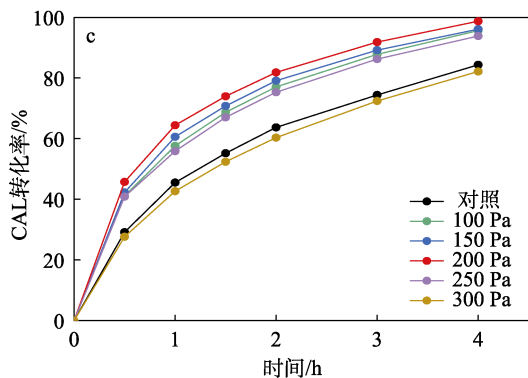


图 6 放电时间 (a)、放电功率 (b)、工作气压 (c) 对制备催化剂催化活性的影响

Fig. 6 Effects of discharge time (a), discharge power (b) and working pressure (c) on catalytic activity of prepared catalysts

放电时间过长,  $\text{NH}_3$  等离子体的持续轰击使 GR 表面缺陷程度增大, 不利于其在反应过程中对有机底物的吸附; 而放电时间过短, 含氮基团在表面接枝率低, Pt 纳米颗粒在 GR 表面的锚定位点较少。因此, 最佳放电时间为 6 min。

图 6b 中, 将放电时间和工作气压分别控制在 6 min 和 150 Pa, 而放电功率调节 100、120、140、160、180 W。从图 6b 可以看出, 当放电功率达到 140 W 时制备的催化剂活性最高, CAL 反应 4 h 的转化率约 96%。放电功率低, 放电产生的等离子体能量同样较低, 导致其在 GR 表面的接枝量少; 而放电功率过高, 放电产生的高能粒子对 GR 表面的破坏较大, 缺陷程度加深, 同样不利于其在反应过程中对有机底物的吸附。因此, 最佳放电功率为 140 W。

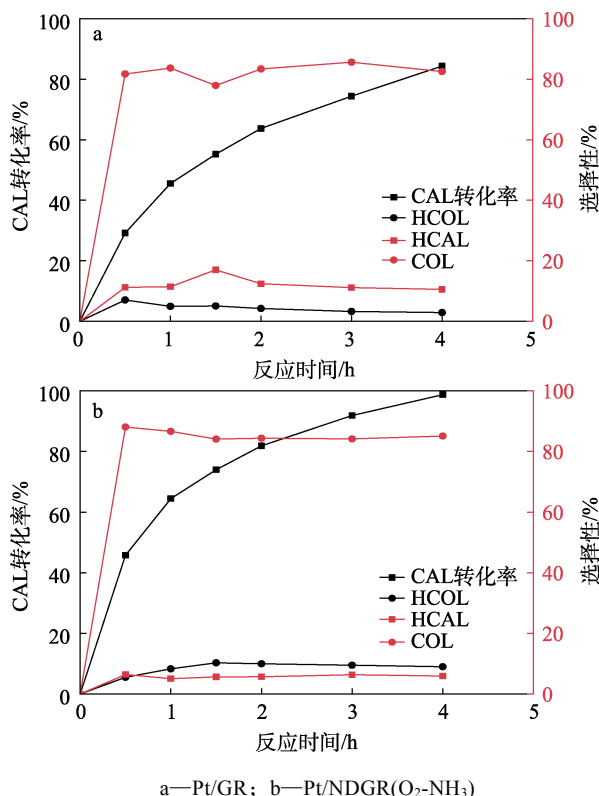
图 6c 中,  $\text{NH}_3$  等离子体的放电时间和功率分别保持在 6 min 和 140 W, 而工作气压调节 100、150、200、250、300 Pa。从图 6c 可以看出, 工作气压 200 Pa 条件下制备的催化剂催化活性最高, CAL 反应 4 h 的转化率约 98%。低温等离子对材料表面的改性效果通常与轰击表面的等离子体数量及其能量密切相关。当工作气压较低时, 腔体内的粒子数少, 材料表面引入的活性基团较少; 相反, 工作气压过高, 腔体内的粒子数量虽多, 但粒子之间相互碰撞, 使轰击到材料表面的粒子能量相对较低, 因此作用不明显。

综上,  $\text{NH}_3$  等离子体改性 GR 的最佳参数选择为: 放电时间 6 min、放电功率 140 W、工作气压 200 Pa。

#### 2.4 催化性能评价

在最佳  $\text{NH}_3$  等离子体表面改性工艺下制备催化剂 Pt/NDGR( $\text{O}_2\text{-NH}_3$ ), 其在 CAL 水相加氢反应中的催化性能如图 7 所示, 以催化剂 Pt/GR 为对照。通

过式 (5) 计算了 Pt/GR 和 Pt/NDGR( $\text{O}_2\text{-NH}_3$ ) 的初始 TOF, 结果见表 4。



a—Pt/GR; b—Pt/NDGR( $\text{O}_2\text{-NH}_3$ )

图 7 Pt 催化剂在 CAL 选择性加氢反应中的催化性能  
Fig. 7 Catalytic performance of Pt catalysts in selective hydrogenation of CAL

由图 7a、b 可知, Pt/NDGR( $\text{O}_2\text{-NH}_3$ ) 在 CAL 水相加氢反应中显示出较高的催化活性, 反应的  $k=(1.072\pm 0.051) \text{ h}^{-1}$ ; 而在相同条件下 Pt/GR 催化反应的  $k=(0.624\pm 0.023) \text{ h}^{-1}$ 。

表 4 催化剂反应速率常数与初始 TOF

| 催化剂                                 | $k/\text{h}^{-1}$ | 初始 TOF/ $\text{h}^{-1}$ |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Pt/GR                               | $0.624\pm 0.023$  | 1.80                    |
| Pt/NDGR( $\text{O}_2\text{-NH}_3$ ) | $1.072\pm 0.051$  | 1.88                    |

由表 4 可知, Pt/NDGR( $\text{O}_2\text{-NH}_3$ ) 在加氢反应中初始 TOF 为  $1.88 \text{ h}^{-1}$ , 高于 Pt/GR ( $1.80 \text{ h}^{-1}$ )。Pt/GR 和 Pt/NDGR( $\text{O}_2\text{-NH}_3$ ) 在 CAL 水相加氢反应中均更倾向于对 C=O 双键加氢, 保持对产物 COL 的高选择性。由图 7b 还可以发现, 以 Pt/NDGR( $\text{O}_2\text{-NH}_3$ ) 为催化剂, 反应时间 4 h 时, CAL 的转化率为 98%, COL 的选择性约 84%。这是因为, 一方面, Pt 原子外层电子具有较宽的  $d$  带, 有利于 C=O 双键的加氢; 另一方面, NDGR( $\text{O}_2\text{-NH}_3$ ) 中, 氮原子外层的孤对电子能与 GR 的  $sp^2$  碳外层的  $\pi$  电子之间形成  $p\text{-}\pi$  共轭结构, 有助于其对 CAL 分子中苯环结构的吸附,

这使 CAL 分子中 C=O 基团易与邻近的 Pt 纳米颗粒接触, 促使 C=O 键加氢<sup>[38-40]</sup>。

两种 Pt 催化剂在不同温度下的  $k$  和 Arrhenius 曲线如图 8 所示。

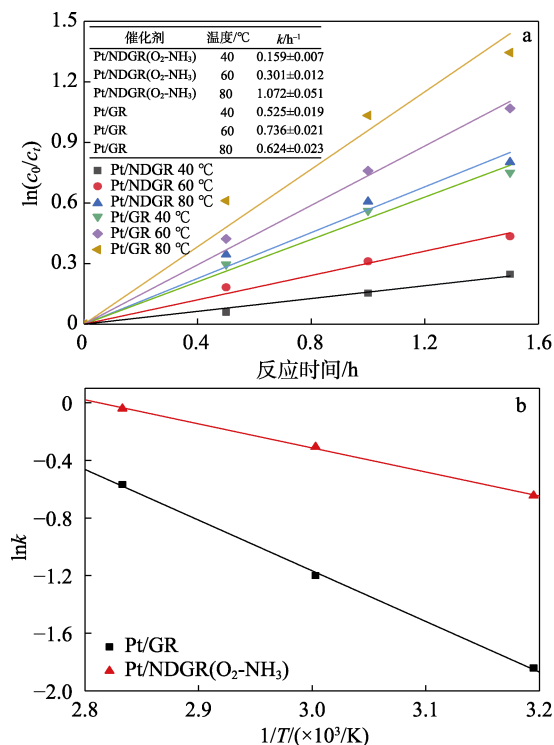


图 8 不同温度下 CAL 在 Pt/GR 和 Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 上的加氢反应速率常数 (a) 及其 Arrhenius 曲线 (b)  
Fig. 8 Reaction rate constants of CAL hydrogenation at different temperature (a) and Arrhenius curves (b) over Pt/GR and Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)

由图 8a 可见, 随反应温度的上升, CAL 催化加氢反应速率加快。以 Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 为例, 当反应温度从 40 °C 升至 80 °C,  $k$  从(0.159±0.007) h<sup>-1</sup> 提高至(1.072±0.051) h<sup>-1</sup>。CAL 加氢反应的  $E_a$  通过 Arrhenius 曲线 (图 8b) 和式 (3) 进一步计算。以 Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 为催化剂的水相反应的  $E_a$  约为 14 kJ/mol, 仅为 Pt/GR (约 29 kJ/mol) 的 48.3%, 也低于文献[41]报道的 Pt/GR 以异丙醇为溶剂的 CAL 加氢反应  $E_a$  (18.8 kJ/mol)。这很可能是由于含氮基团掺杂入 GR 表面后, 氮掺杂 GR 和锚定在其表面的金属纳米颗粒之间产生较强相互作用, 降低了加氢反应的活化能, 使反应更容易发生。

### 3 结论

本研究利用等离子体表面改性技术成功制备了一种具有两亲性的氮掺杂石墨烯 NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)。其负载 Pt 的催化剂 Pt/NDGR(O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>) 与 GR 负载 Pt 的催化剂 Pt/GR 相比, 在 CAL 水相加氢反应中表现

出更高的催化活性, 并保持了对不饱和醇 COL 的较高选择性, 主要归因于适量 NH<sub>3</sub> 等离子体对 GR 表面改性后其表面性能的提高。一方面, 其表面亲水含氮基团的引入有利于 Pt 纳米颗粒的锚定, 并提高催化剂在水中的分散; 另一方面, 其表面疏水的共轭碳环有利于其对有机底物的吸附, 提高反应速率。两者协同达到提高水相催化加氢性能的目的。本研究为  $\alpha,\beta$ -不饱和醛选择性加氢反应的研究与应用构建了一种绿色、经济、可持续的催化反应体系, 为提高催化加氢选择性提供了可行的方案, 具有实用价值。目前, 本研究依然存在一些尚待改进之处, 如催化剂制备工艺、反应条件的优化等, 并需要通过进一步提高转化率、选择性以及分离纯化效率, 同时降低成本。

### 参考文献:

- [1] MÁKI-ARVELA P, HÁJEK J, SALMI T, *et al.* Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 292(18): 1-49.
- [2] GIZIŃSKI D, GOSZEWSKA I, ZIELIŃSKI M, *et al.* Chemoselective flow hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde with nano-nickel[J]. Catalysis Communications, 2017, 98: 17-21.
- [3] WANG X F, LIANG X H, GENG P, *et al.* Recent advances in selective hydrogenation of cinnamaldehyde over supported metal-based catalysts[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(4): 2395-2412.
- [4] ZHANG W (张伟), WANG H (王红). Research progress in the catalysts for selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde[J]. Zhejiang Chemical Industry (浙江化工), 2015, 46(10): 37-40.
- [5] HAO C H, GUO X N, PAN Y T, *et al.* Visible-light-driven selective photocatalytic hydrogenation of cinnamaldehyde over Au/SiC catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(30): 9361-9364.
- [6] GONG W B, HAN M M, CHEN C, *et al.* CoO<sub>x</sub>@Co nanoparticle-based catalyst for efficient selective transfer hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes[J]. ChemCatChem, 2019, 12(4): 1019-1024.
- [7] GOMBOS R, NAGYHÁZI B, JOÓ F. Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes in aqueous media with a water-soluble Pd(II)-sulfosalan complex catalyst[J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2018, 126(1): 439-451.
- [8] YANG Y S, RAO D M, CHEN Y D, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Co-based intermetallic compounds derived from layered double hydroxides[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(12): 11749-11760.
- [9] ZHU M W, HUANG B, SHAO Q, *et al.* Highly networked platinum-tin nanowires as highly active and selective catalysts towards the semihydrogenation of unsaturated aldehydes[J]. ChemCatChem, 2018, 10(15): 3214-3218.
- [10] JIANG Z, ZHAO Y H, KONG L Z, *et al.* Structure-dependent selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes over platinum nanocrystals decorated with nickel[J]. ChemPlusChem, 2014, 79(9): 1258-1262.
- [11] GIROIR-FENDLER A, RICHARD D, GALLEZOT P. Chemoselectivity in the catalytic hydrogenation of cinnamaldehyde. Effect of metal particle morphology[J]. Catalysis Letters, 1990, 5(2): 175-181.
- [12] LI W J, WANG Y H, CHEN P, *et al.* Thermoregulated phase-transfer iridium nanoparticle catalyst: Highly selective hydrogenation of the C=O bond for  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and the C=C bond for  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones[J]. Catalysis Science & Technology, 2016,



- 6(20): 7386-7390.
- [13] WENG Z H, ZAERA F. Sub-monolayer control of mixed-oxide support composition in catalysts *via* atomic layer deposition: Selective hydrogenation of cinnamaldehyde promoted by (SiO<sub>2</sub>-ALD)-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(9): 8513-8524.
- [14] ZHU J, DOU M D, LU M H, *et al.* Thermo-responsive polymer grafted carbon nanotubes as the catalyst support for selective hydrogenation of cinnamaldehyde: Effects of surface chemistry on catalytic performance[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 575: 11-19.
- [15] ZHU J, DING X J, LI D, *et al.* Graphene oxide-supported catalyst with thermoresponsive smart surface for selective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(18): 16443-16451.
- [16] CHEN H N, CULLEN D, LARESE J. Highly efficient selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over gold supported on zinc oxide materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(52): 28885-28894.
- [17] GAO X, DAI H, PENG L L, *et al.* Effect of hydrotalcites interlayer water on Pt-catalyzed aqueous-phase selective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(2): 2516-2524.
- [18] MOHIRE S S, YADAV G D. Selective synthesis of hydrocinnamaldehyde over bimetallic Ni-Cu nanocatalyst supported on graphene oxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(28): 9083-9093.
- [19] LIU Z J, YUAN Z Y, ZHOU W Z, *et al.* Co/carbon-nanotube monometallic system: The effects of oxidation by nitric acid[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(12): 2518-2521.
- [20] PEREIRA M, FIGUEIREDO J, ÓRFÃO J M, *et al.* Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene[J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2807-2813.
- [21] NOVOSELOV K, GEIM A, MOROZOV S, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [22] KLYUEV M V, MAGDALINOVA N A, KALMYKOV P A. Metal-containing graphene-like materials: Synthesis and use in hydrogenation[J]. *Petroleum Chemistry*, 2016, 56: 1093-1106.
- [23] WANG Y, RONG X M, WANG T, *et al.* Influence of graphene surface chemistry on Ir-catalyzed hydrogenation of *p*-chloronitrobenzene and cinnamaldehyde: Weak molecule-support interactions[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 377: 524-533.
- [24] LI W J, GAO Y J, CHEN W L, *et al.* Catalytic epoxidation reaction over N-containing *sp*<sup>2</sup> carbon catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(5): 1261-1266.
- [25] XIN L, YANG F, RASOULI S, *et al.* Understanding Pt nanoparticle anchoring on graphene supports through surface functionalization[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(4): 2642-2653.
- [26] NABID M, BIDE Y, FERREIDOUNI N, *et al.* Maghemite/nitrogen-doped graphene hybrid material as a reusable bifunctional catalyst for glycolysis of polyethylene terephthalate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144: 434-441.
- [27] MENGJIN W, LIXIA J, SULING L, *et al.* Interfacial performance of high-performance fiber-reinforced composites improved by cold plasma treatment: A review[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 24: 101077.
- [28] OHTA S, SUZUKI Y, SUDOH M. Surface modification of activated carbon with cold plasma treatment for high power capacitor[J]. *Electrochemistry*, 2007, 75: 702-704.
- [29] ABDELKADER-FERNÁNDEZ V K, DOMINGO-GARCÍA M, LÓPEZ-GARZÓN F J, *et al.* Expanding graphene properties by a simple S-doping methodology based on cold CS<sub>2</sub> plasma[J]. *Carbon*, 2019, 144: 269-279.
- [30] LI S, HAN K Q, RONG H P, *et al.* Surface modification of aramid fibers *via* ammonia-plasma treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(10): 40250.
- [31] TSAI M H, LIN C H, CHEN W T, *et al.* Temperature effect of low-damage plasma for nitrogen-modification of graphene[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020, 9(12): 121007.
- [32] PARAMBHATH V B, NAGAR R, RAMAPRABHU S. Effect of nitrogen doping on hydrogen storage capacity of palladium decorated graphene[J]. *Langmuir*, 2012, 28(20): 7826-7833.
- [33] IMRAN J R, RAJALAKSHMI N, RAMAPRABHU S. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(34): 1021-1068.
- [34] NATSUI S, TONYA K, NOGAMI H, *et al.* SPH simulations of binary droplet deformation considering the Fowkes theory[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 229: 116035.
- [35] ZHU J, GU Y K, WU J, *et al.* Aqueous grafting ionic liquid on graphene oxide for CO<sub>2</sub> cycloaddition[J]. *Catalysis Letters*, 2017, 147: 335-344.
- [36] SUN X Y, YU L Z, GAO X Q, *et al.* Influence of platinum dispersity on oxygen transport resistance and performance in PEMFC[J]. *Electacta*, 2019, 332: 135474.
- [37] XUE B, XU T C, LI D S, *et al.* A pickering emulsion of a bifunctional interface prepared from Pd nanoparticles supported on silicane-modified graphene oxide: An efficient catalyst for water-mediated catalytic hydrogenation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(4): 1096-1105.
- [38] GONG Z L, LI S J, HAN W F, *et al.* Recyclable graphene oxide grafted with poly(*N*-isopropylacrylamide) and its enhanced selective adsorption for phenols[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362: 459-468.
- [39] LOFFREDA D, DELBECQ F, VIGNÉ F, *et al.* Catalytic hydrogenation of unsaturated aldehydes on Pt(111): Understanding the selectivity from first-principles calculations[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 117(33): 5413-5416.
- [40] ZHENG Y, JIAO Y, GE L, *et al.* Two-step boron and nitrogen doping in graphene for enhanced synergistic catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52: 3110-3116.
- [41] HE F, WANG M, SHI S Y, *et al.* Confined synthesis of condensed  $\pi$ -conjugation C-PAN/MS-CN nanotubes for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58: 4352-4355.