文章编号:1674-2974(2024)12-0195-08 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2024301

CO_2响应型聚合物光催化剂的制备及其活性研究

李润†,方静,李宇航
(湖南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙, 410082)

摘 要:报道了两种CO_2响应型聚合物光催化剂DTS-LP1和BT-LP2,这两种光催化剂可以在CO_2的调节下改变亲水性,实现在水溶液中均匀分散.与此同时,反应后通过排出CO_2可以快速分离出光催化剂,从而实现光催化剂的回收利用.另外,通过电化学测试分析了两种聚合物的光电流响应和电化学阻抗,其中,DTS-LP1具有更大的光电流响应强度和较低的电荷转移电阻.采用循环伏安法测试得到了两种聚合物的能带结构,结果显示均满足光催化硫化物氧化条件.当采用DTS-LP1和BT-LP2为光催化剂时,10 h内光催化硫化物氧化的转化率分别为97%和42%,表明聚合物光催化剂具有优异的催化性能.

关键词:硫化物氧化;CO_2响应;共轭聚合物;光催化剂回收
中图分类号:TG733 **文献标志码**:A

Preparation of CO_2-responisve Polymer Photocatalysts and Their Catalytic Performance Investigation

LI Run†, FANG Jing, LI Yuhang
(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Two kinds of CO_2-responsive linear polymers, DTS-LP1 and BT-LP2, were reported. Both can change their hydrophilicity under CO_2 regulation and thus can uniformly disperse in aqueous solution. At the same time, after the reaction, the polymer photocatalyst can be quickly separated and reused simply by removing CO_2 from the system. In addition, the photocurrent and impedance were investigated by electrochemical measurements, where DTS-LP1 demonstrates a greater light current response intensity and small charge transfer impedance. The band position of these two polymers can be obtained by cyclic voltammetry (CV) characterization, indicating that it meets the oxidation condition of photocatalysis sulfides. When DTS-LP1 and BT-LP2 were employed as photocatalysts, the conversion rates of photocatalytic sulfide oxidation within 10 h were 97% and 42%, respectively, indicating that the polymer photocatalyst has excellent catalytic performance.

Key words: oxidation of sulfides; CO_2-responsive; conjugated polymer; recovery of photocatalyst

---

亚砜,一种含亚磺酰基的化合物,是合成高附加 值有机物如化学品[1]、药物[2]和代谢调节剂[3]等十分

* **收稿日期**:2023-10-16
基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2022JJ30003), Hunan Provincial Natural Science Foundation (2022JJ30003)
作者简介:李润(1988—),男,湖北黄冈人,湖南大学副教授,博士
† 通信联系人,E-mail: lirun@hnu.edu.cn

常用的反应中间体.一般而言,亚砜主要由硫化物经氧化剂(如H_2O_2[4]、N-氯酰亚胺[5]、叔丁基氢过氧化物[6]和碘酸[7])加热氧化来制备.然而,该类反应通常需要较高的反应温度和助氧化剂的参与,这样不可避免地增加了能量输入并容易过度氧化而降低了反应选择性.光催化硫化物氧化,由于其高转化率、温和的反应条件、以可见光作为绿色清洁能源等优势,为亚砜的制备提供了一种十分重要的合成路径.在过去的几十年中,大量的光催化剂,包括无机半导体如TiO_2[8]、$BiVO_4$[9]和氧卤化铋[10],以及有机小分子如有机染料[11]和金属络合物[12],被报道出来作为硫化物氧化的光催化剂.然而,这些催化剂稳定性较差,光漂白严重,不利于其在工业中的应用.因此,探索高效稳定的光催化剂仍是一项重要任务.

共轭有机聚合物(COPs)具有优异的光热稳定性、灵活的设计策略、可调节的化学结构和多样化的合成方法等特点,在近年来被认为是最有前景的可见光催化剂.迄今为止,已有大量的聚合物光催化剂被应用于光催化化学反应,如水分解[13]、CO_2还原[14]、污染物修复[15]和有机转化[16].此外,COPs如聚合物氮化碳(PCN)[17]、金属有机框架(MOFs)[18]、共价有机框架(COFs)[19]、共价三嗪框架(CTFs)[20]和共轭微孔聚合物(CMPs)[21]在亚砜的制备中也显示出良好的催化效率.然而,大多数光催化硫化物氧化都在有机溶剂(乙腈、甲醇和三甲胺)中进行.水作为一种绿色、环境友好的溶剂,在硫化物氧化中可提供全新的反应特征[22].而大多数COPs水润湿性差,在水相中氧化硫化物仍较少报道.目前,构建水分散性纳米颗粒,即聚合物点,可明显增加聚合物在水中的分散性,从而提高材料的催化效率[23].此外,其他的改性,方法如质子化[24]、胶束化[25]和用亲水性片段[26]修饰也可增强聚合物对水的亲和力.然而,这些改性聚合物大多数要么水溶性有限,要么不可逆使得聚合物难以回收.目前,具有可切换水润湿性的COP光催化剂仍然很少报道.

基于此,采用Suzuki-Miyaura交叉偶联反应,以叔胺为CO_2响应单元,以苯并噻二唑或苯并噻吩为光敏单元,制备了2种具有CO_2响应特性的光催化剂.通过鼓入CO_2使催化剂呈现亲水性,实现了硫醚的均相催化.在光照10 h后聚合物DTS-LP1和BT-LP2的催化转化率可达到97%和42%.通过去除CO_2使催化剂恢复疏水性,实现2种光催化剂的快速分离与回收利用.

1 实验部分

1.1 主要化学试剂

二苯并噻吩砜、N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)、四(三苯基膦)钯(0)、双(频哪醇合)二硼化物、2,5-二溴氢醌、3-(二甲基氨基)氯丙烷盐酸盐、硫代苯甲醚购自阿拉丁公司.[1,1′-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯(Ⅱ)从国药化学试剂公司获得.3,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)二苯并[b,d]噻吩5,5-二氧化物(Ar^{1a})的制备,参照我们以前的工作[27].

1.2 3,3′-((2,5-二溴-1,4-亚苯基)双(氧))双(N,N-二甲基丙-1-胺)(Ar^2)[28]的制备

将3-(二甲氨基)氯丙烷盐酸盐(6.640 g,42 mmol)、K_2CO_3(11.567 g, 83.67 mmol)和2,5-二溴氢醌(4.487 g, 16.73 mmol)加入200 mL丙酮中.脱气10 min后,在Ar下回流2 d.冷却至室温后,除去溶剂并将剩余固体溶解在二氯甲烷中.用水萃取2次,经无水$MgSO_4$干燥后除去有机溶剂,收集粗产物,采用柱色谱法进一步纯化得到淡黄色固体(1.5 g,3.42 mmol).^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.14 (s, 2H)、4.04 (t, J=6.0 Hz, 4H)、2.54.^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 150.05、118.58、111.16、68.39、56.15、45.41、27.27.

1.3 线性聚合物(LPs)的制备

采用钯催化Suzuki-Miyaura交叉偶联反应来制备线性聚合物.对于DTS-LP1:将Ar^{1a}(234.1 mg, 0.50 mmol)、Ar^2(219.1 mg, 0.50 mmol)和四(三苯基膦)钯(35 mg, 0.03 mmol)加入DMF(18 mL)与K_2CO_3水溶液(2 mL, 2.0 mol/L)的混合溶液中.用Ar脱气并在150 ℃下搅拌48 h.冷却至室温后,过滤混合物并分别用水、甲醇和丙酮洗涤.最后,经真空烘箱干燥后获得黄色粉末(230.4 mg).另一种聚合物BT-LP2也用类似的方法合成.对于BT-LP2:Ar^{1b}(232.9 mg, 0.60 mmol)和Ar^2(262.9 mg, 0.6 mmol).

1.4 水溶液中光催化硫化物氧化

向烧瓶中加入1 mmol硫化物、1 mg聚合物光催化剂和6 mL水.将混合物用CO_2鼓泡至聚合物完全分散.然后,将混合物置于LED灯(32.5 mW·cm^{-2})照

射下.当反应结束后,用二氯甲烷提取有机物并用无水 $MgSO_4$干燥.经旋转蒸发除去有机溶剂后得到亚砜产物.最后,采用NMR来监测和测定反应转化率.

1.5　样品表征方法

通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)观察材料形貌.分别使用紫外-可见分光光度计(岛津UV-2600)和荧光分光光度计(日立F-7000)进行UV-Vis吸收和荧光光谱测试.傅立叶变换红外光谱采用赛默飞世尔科技公司的Nicolet iS10 FTIR光谱仪.使用STA449F5同步热分析仪进行热重分析.通过Bruker AVANCE 400MHZ NMR装置记录NMR光谱.用MiniFlex X射线多晶粉末衍射仪在Cu Kα源(λ=0.514 1 nm)下获得了X射线衍射(XRD)图谱.在三电极电化学工作站(IVIUM)上进行光电流、循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试.其中,饱和甘汞、铂和涂有聚合物的玻碳电极分别用作参比、对和工作电极,Bu_4NPF_6溶液(0.1 mol/L乙腈溶液)为电解质.

2　结果与分析

线性聚合物的制备过程和结构单元如图1所示,其形态特征如图2所示,DTS-LP1和BT-LP2均呈现层状结构.然而,BT-LP2的斑片状结构更为明显.DTS-LP1的形态趋于不规则的层状.

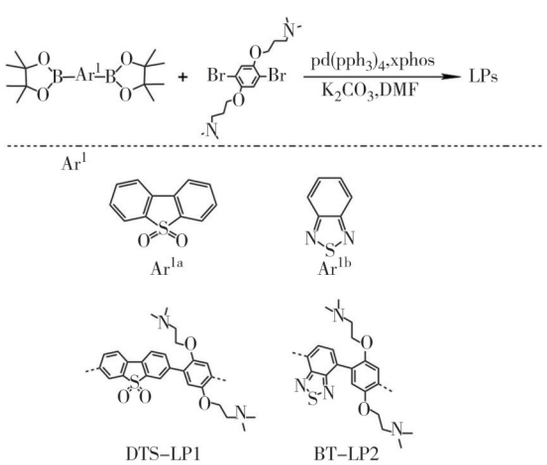
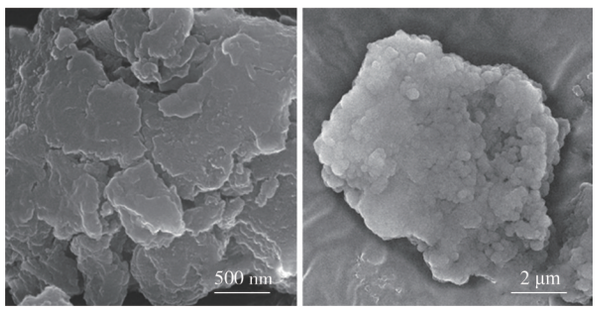


图1　线性聚合物的制备和结构单元示意图

Fig.1　Illustration of the preparation and structural unit of LPs

为证明成功制备了聚合物材料,我们使用红外光谱分析了的材料官能团.从图3(a)中不难发现,单体 Ar^2在2 970 cm^{-1}、2 760 cm^{-1}和790 cm^{-1}处吸收可分别归因于C—Br、C—N和N—CH_3振动.Ar^{1a}中2 990 cm^{-1}和1 155 cm^{-1}处为C—B和O═S═O特征

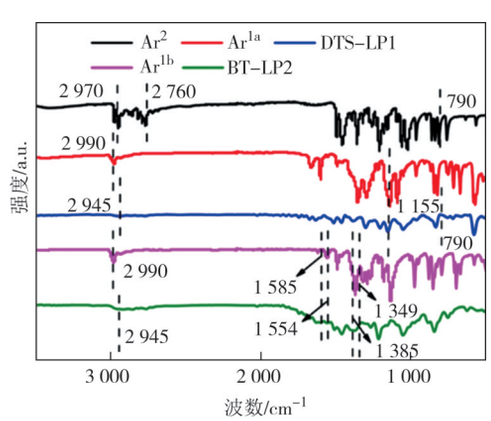


(a)DTS-LP1　　(b)BT-LP2

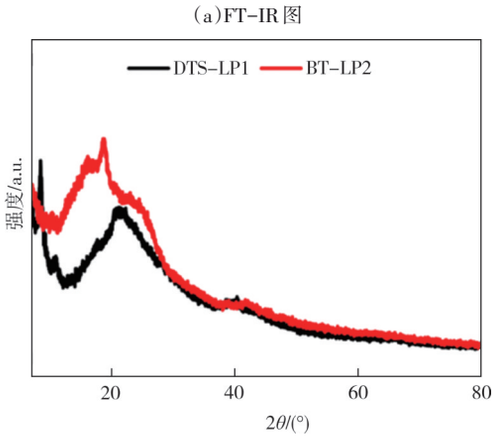
图2　DTS-LP1和BT-LP2的SEM图

Fig.2　SEM images of DTS-LP1 and BT-LP2

峰.在DTS-LP1中,出现了1 155 cm^{-1}处的O═S═O和N—CH_3、C—H振动峰,而没有出现其他的特征峰,说明该聚合物成功合成.同样地,Ar^{1b}中2 990 cm^{-1}为C—B特征峰,BT-LP2中2 945 cm^{-1}处对应于脂肪族C—H拉伸振动.Ar^{1b}和BT-LP2在1 349 cm^{-1}、1 385 cm^{-1}、1 554 cm^{-1}和1 585 cm^{-1}处表现出特征峰吸收,分别对应于苯并噻二唑的C═N和N—S拉伸振动,这些特征峰的存在表明,二苯并噻吩-5,5-二氧化物和苯并噻二唑光敏单元成功地连接到聚合物上,并且胺末端也成功引入两种线性聚合物中.



(a)FT-IR图



(b)XRD图

图3　单体和线性聚合物的FT-IR和XRD图

Fig.3　FT-IR and XRD spectra of the monomers and LPs

为研究聚合物的物理结构,分别对这2种聚合物进行了X射线衍射分析.XRD图谱[图3(b)]显示,DTS-LP1和BT-LP2在粉末X射线衍射图谱中都显示出少量尖锐特征峰,表明这2种聚合物光催化剂均处于半结晶状态.

为研究光学性质,分别测试了线性聚合物的UV-Vis吸收和光致发光.根据UV-Vis漫反射光谱[图4(a)],DTS-LP1在整个可见光区域具有相对较宽的吸收,最大吸收对应的波长约400 nm.与DTS-LP1相比,BT-LP2在可见光区域的吸收明显红移,这可能是因为DTS-LP1结构主链共轭度比BT-LP2高.结合Kubelka-Munk函数对吸收光谱进行变换计算出DTS-LP1和BT-LP2的光学带隙分别为2.53 eV和2.05 eV[图4(c)和4(d)].通过循环伏安法测量DTS-LP3的还原电位为-1.37 V(图5).根据其光学带隙值推算出DTS-LP1氧化电位为1.16 V.BT-LP2的氧化电位为0.76 V,2种线性聚合物的能带位置详细记录在图4(d)中.

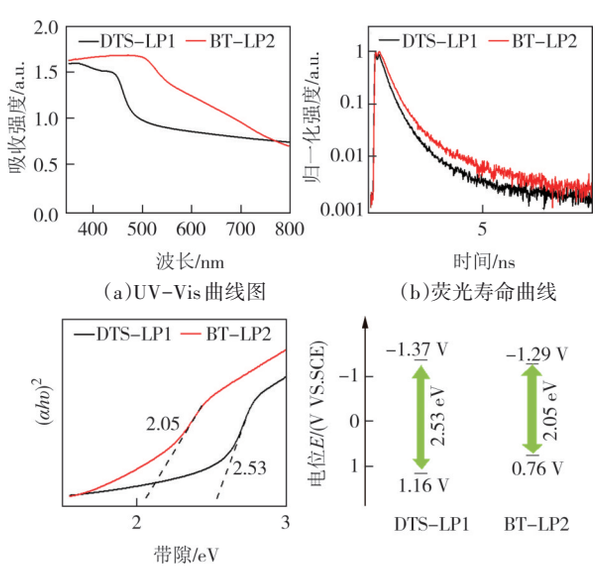


图4 DTS-LP1和BT-LP2的光学性质图

Fig.4 Optical properties of DTS-LP1 and BT-LP2

此外,时间分辨光致发光衰减光谱显示,DTS-LP1和BT-LP2的荧光寿命值分别为0.44 ns和0.69 ns.从图4(b)中可以看出,DTS-LP1的荧光寿命最短,表明激发态寿命相对较低.

为了进一步探索这2种聚合物的光电性能,我们通过三电极电池系统评估聚合物光催化剂的光电流和阻抗.从图6(a)可以清楚地看到含有二苯并噻吩-5,5-二氧化物光敏单元的线性聚合物DTS-LP1光电流响应强度显著高于含有苯并噻二唑光敏单元的BT-LP2,表明DTS-LP1具有最有效的光诱导电子导电性和电子/空穴分离效率.此外,电化学阻抗谱显示DTS-LP1的电弧半径较小,表明DTS-LP1的电荷转移电阻较低[图6(b)].以上结果表明在这2种线性聚合物中,DTS-LP1具有更好的光诱导电荷分离效率.

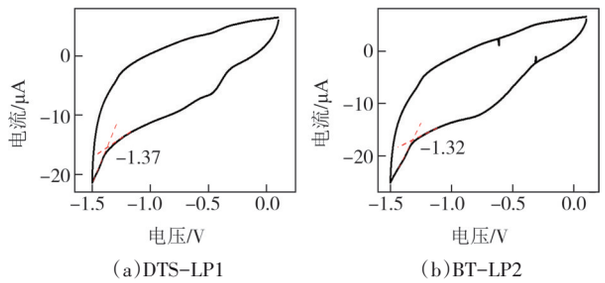


图5 DTS-LP1,BT-LP2的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry (CV) of DTS-LP1 and BT-LP2

为研究DTS-LP1和BT-LP2的CO_2响应特性,首

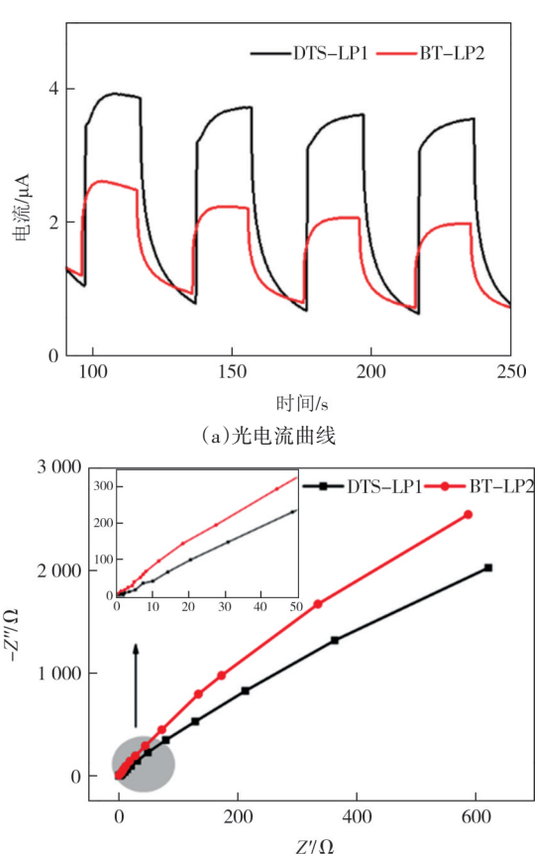


图6 DTS-LP1和BT-LP2的电化学图

Fig.6 Electrochemistry characterizations of DTS-LP1 and BT-LP2

先将2种聚合物分散在水相中.图7可清楚地观察到在通入CO_2前，这2种聚合物都以疏水状态漂浮在水面上.然后，向体系中通入5 min CO_2后，DTS-LP1和BT-LP2在CO_2的作用下完全溶入水相之中，而且能够稳定地维持此状态，表明两者均具有优异的CO_2响应性能.最后，通入Ar以移除CO_2，将DTS-LP1和BT-LP2从水中沉淀出来并返回到原来的疏水状态.

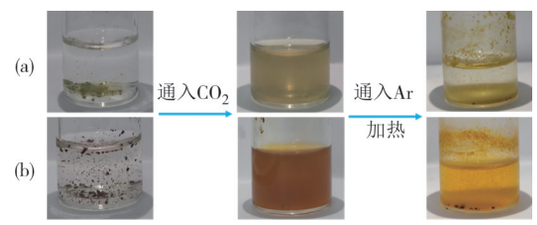


图7　聚合物(a)DTS-LP1和(b)BT-LP2的CO_2响应情况

Fig.7　CO_2 response properties of DTS-LP1 and BT-LP2

聚合物在水中的浸润性可通过Zeta电位来监测.未通入CO_2时，DTS-LP1悬浮液的Zeta电位值为2 mV，是一种不稳定的胶体，处于凝聚状态；当通入CO_2之后，其Zeta电位增加到21 mV，表明CO_2通入后DTS-LP1的亲水性得到显著的增加，可以更加稳定、均匀地分散在水中.

接下来，通过荧光光谱和电导率测试研究了DTS-LP1对CO_2响应的稳定性.图8(a)和8(b)显示通入CO_2和Ar后DTS-LP1的荧光强度和电导率的变化.从图8(a)可以看出，4次CO_2通入/排出循环过程中，DTS-LP1在水溶液中的荧光强度基本没有改变，4次循环后其在水溶液的残留量也可以忽略不计.DTS-LP1电导率测试如图8(b)所示.当CO_2通入时，DTS-LP1悬浮液的电导率迅速增加至最大值0.18 mS/cm，表明发生了质子化过程.排出CO_2后，体系的电导率逐渐降低到最小值0.062 mS/cm，表明发生了去质子化过程.经过4次循环，DTS-LP1溶液的电导率仍保持良好的稳定性.

之后进一步探索了DTS-LP1在水中溶解和析出的内在机制，FT-IR光谱记录了CO_2注入后产物的变化.如图9所示，CO_2泵入后，DTS-LP1的红外光谱在1 635 cm^{-1}和3 390 cm^{-1}处出现了新的信号峰，分别归因于HCO_3^-和OH^-基团的拉伸振动.1 635cm^{-1}处信号峰表明体系产生了HCO_3^-，即在泵入CO_2后，在DTS-LP1表面形成了亲水性碳酸氢盐.因此，DTS-LP1亲水性变化与碳酸氢盐的形成有重要关联.

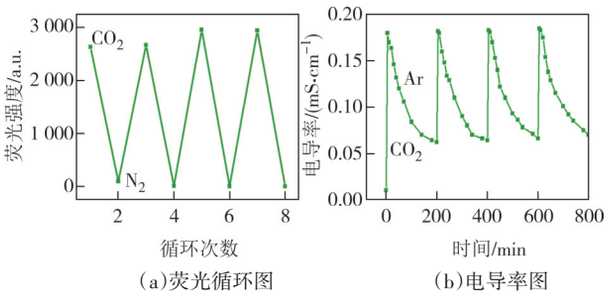


图8　聚合物DTS-LP1的荧光循环图和电导率图

Fig.8　Fluorescence intensity and the conductivity of DTS-LP1

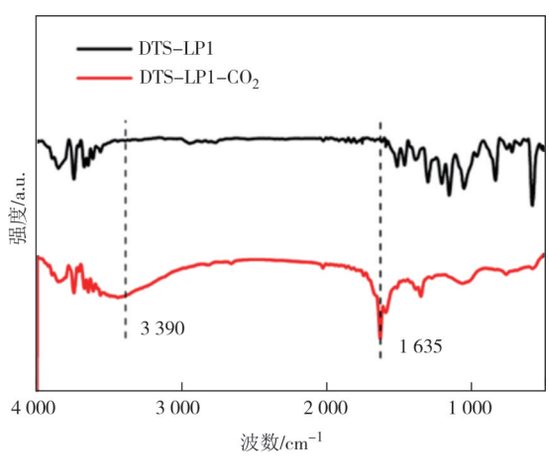
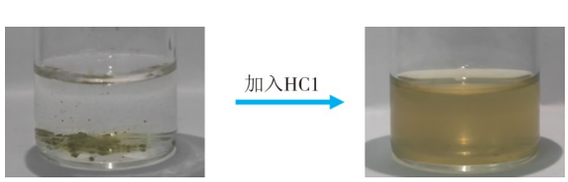


图9　聚合物DTS-LP1通入CO_2前后的FT-IR曲线

Fig.9　FT-TR spectra of DTS-LP1 before and after CO_2 bubbling

为验证该结论，我们将盐酸加入聚合物的悬浮液中.如图10所示，加入盐酸溶液后，DTS-LP1可以很好地溶解在水中.充分表明了DTS-LP1的CO_2响应特性是基于CO_2和水的质子化过程.



(a)加入盐酸前　　(b)加入盐酸后

图10　DTS-LP1加入HCl前后在水相中的分散情况图

Fig.10　Photograph of DTS-LP1 in water before and after adding diluted HCl solution

图11为DTS-LP1的CO_2响应机理示意图.当通入CO_2时，DTS-LP1与H_2O作用发生质子化过程，产生亲水性碳酸氢盐，使DTS-LP1从原来的疏水状态变为亲水状态，DTS-LP1可以很好地溶解在水相中.当排出CO_2时，DTS-LP1的可逆去质子化过程使其从亲水状态变为原始疏水状态，即从水相中沉淀出来.

为研究CO_2响应型聚合物在光催化领域中的应

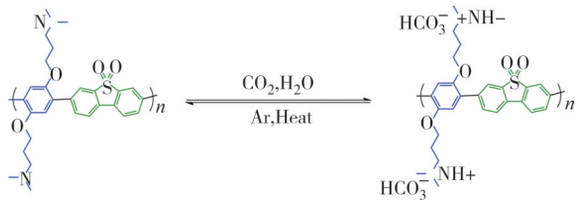


图 11 DTS-LP1 的 CO_2 响应机理图

Fig.11 CO_2 response mechanism of DTS-LP1

用,我们将聚合物光催化剂进行光催化硫醚及其衍生物氧化反应.反应示意图如图 12 所示.

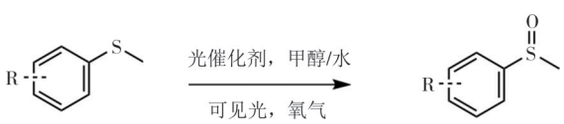


图 12 DTS-LP1 光催化硫醚及其衍生物氧化示意图

Fig.12 Schematic illustration of photocatalytic thioether and its derivates oxidation by DTS-LP1

首先,对于光催化氧化甲基苯基硫醚而言,从表 1(序号 1,2)可以看出,当采用 DTS-LP1 和 BT-LP2 为光催化剂时,反应的转化率分别为 97% 和 42%.DTS-LP1 表现出更好的光催化转化率及选择性,这也与前文聚合物光物理结果保持一致.

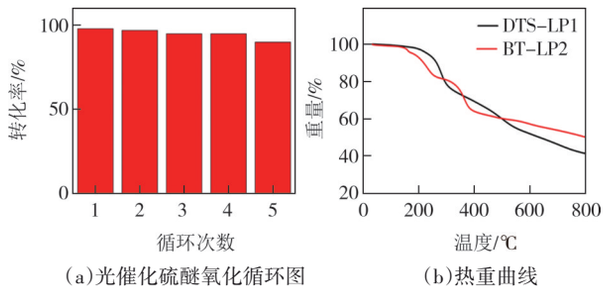
表 1 聚合物在相同条件下的光催化氧化数据

Tab.1 Photocatalytic performances of polymers under the same reaction conditions

序号	催化剂	R	转化率/%	选择性/%
1	DTS-LP1	H	97	98
2	BT-LP2	H	42	99
3	DTS-LP1	*p*-F	99	>95
4	DTS-LP1	*p*-Cl	84	>95
5	DTS-LP1	*p*-Br	>99	>99
6	DTS-LP1	*p*-OCH_3	>99	>98
7	DTS-LP1	*p*-CH_3	>99	>94
8	DTS-LP1	*p*-COOH	<6	>99
9	DTS-LP1	*p*-OH	<2	>99
10	DTS-LP1	*o*-Cl	>99	>99
11	DTS-LP1	*m*-Cl	>99	>95

注:反应均在纯氧环境下,用 420 nm 光源照射 10 h

为了探究光催化剂的稳定性,我们对 2 种聚合物进行了光催化循环实验和热重分析.如图 13(a)所示,在 5 次光催化硫醚氧化实验中,DTS-LP1 仍能保持 90% 的转化率,此外,DTS-LP1 在 280 ℃左右开始分解[图 13(b)],BT-LP2 在 180 ℃左右便开始分解,这些数据均表明,DTS-LP1 较 BT-LP2 而言,具有较好的热稳定性.



(a)光催化硫醚氧化循环图 (b)热重曲线

图 13 DTS-LP1 和 BT-LP2 的稳定性图

Fig.13 Stability of DTS-LP1 and BT-LP2

接下来,我们阐述光催化苯硫醚氧化的反应机理.如图 14 所示,在可见光照条件下,聚合物内部电荷和空穴发生分离,空穴氧化底物苯甲基硫醚生成中间体 1,电子被氧气捕获生成超氧自由基.超氧自由基与中间体 1 反应得到中间体 2,中间体 2 进一步氧化苯甲基硫醚形成亚砜产物.

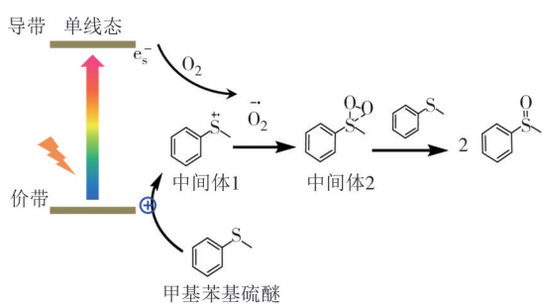


图 14 光催化苯硫醚氧化机理示意图

Fig.14 Reaction mechanism of photocatalytic thioether oxidation

另外,为评估光氧化硫醚反应的普适性,我们测试了不同底物下光催化反应的转化率和选择性.当卤素类和吸电子基团取代的甲基苯硫醚为反应底物时(序号 3,4,5,10,11),以及给电子取代基,如甲基、甲氧基(序号 6,7),光催化剂 DTS-LP1 对其具有良好的催化效果,反应的转化率和选择性分别高于 84% 和 94%;当酸基和羟基取代的甲基苯硫醚为反应底物时(序号 8、9),反应转化率均较低,这可能是由于这 2 种底物具有较高的氧化电位,导致聚合物 DTS-LP1 无法对它们进行有效的催化.总体而言,在光催化条件下,DTS-LP1 氧化硫化物形成亚砜具有较好的普适性.最后,值得一提的是,本文的光催化剂 DTS-LP1 在水相中光照 10 h 的转化率能够达到 99%,与前人报道的材料相比,反应条件更加绿色环保、转化率更高(表 2).

表 2　不同光催化剂对可见光下硫醚氧化的催化性能比较

Tab.2　Comparison of thioether oxidation between different catalysts under visible light

序号	催化剂	光源	溶剂	时间/h	转化率/%
1	$Fe(NO_3)_3·9H_2O$[28]	300 W LED（405 nm）	AcOH	3	88
2	Zn-AcTA[29]	模拟太阳光（100 mW·cm^{-2}）	MeOH	9	96
3	MOF-150[30]	300 W Xe灯	MeOH	10	98
4	TBPA-COF[17]	蓝色LED灯［(460±10) nm］	MeOH	1.2	95
5	OxP-ZrMOF[31]	宽带可见光	MeOH	24	95
6	Py(4)-TzTz-CMP[25]	绿色LED灯	MeOH	2.1	90
7	DTS-LP1（本工作）	20.4 W·m^{-2} LED灯（410 nm）	H_2O	10	99

3　结 论

本文以双(N,N-二甲氨基-1-氧)苯为连接单元，以二苯并噻吩砜或苯并噻二唑为光敏单元，通过Suzuki-Miyaura交叉偶联反应制备了2种聚合物光催化剂.分别对聚合物进行了一系列测试，探究了其CO_2响应和光物理特征对光催化性能的影响，实验取得的主要结论如下.

1)采用Suzuki-Miyaura交叉偶联反应制备了2种聚合物DTS-LP1和BT-LP2，聚合物为层状结构，XRD结果表明2种聚合物均为非晶态.通过紫外-可见光吸收以及循环伏安法探究了聚合物的光学特性和能带结构，其在热力学上均满足光催化硫化物氧化；光致发光、荧光寿命测试、光电流测试以及阻抗测试等测试，显示DTS-LP1有着较高的荧光强度、较短的荧光寿命、较高的光电流及较小的电化学阻抗，表明DTS-LP1的光生电子/空穴对分离效率更高，具有更好的光催化性能.

2)分析了聚合物CO_2响应行为，FT-IR表明DTS-LP1的CO_2响应机理可归因于其结构中的胺端在CO_2刺激下发生了可逆质子化，从而实现DTS-LP1亲水性的可逆转换.荧光光谱及电导率测试表明这种可逆转换具有较好的稳定性，能很好地解决均相催化分离和异相回收的问题.

3)在DTS-LP1光催化氧化甲基苯硫醚及其衍生物反应中，DTS-LP1对多种含有不同吸电子或给电子取代基的硫化物均有着很好的选择性(>94%)及较高的反应转化率(>84%).这表明此CO_2响应型聚合物除具有优异的CO_2响应特性外，还拥有优异的光催化性能.

总之，本文设计的CO_2响应型聚合物光催化剂成功地同时拥有了CO_2响应特性及光敏特性，代表着此催化剂能在CO_2/Ar的作用下从异相催化可逆地转换为均相催化，以此完成高效的光催化过程，这不仅仅在一定程度上解决了均相催化剂的分离回收问题，也说明此聚合物能在光催化领域有着很好的应用前景.

参考文献

[1] LI G L, NIEVES-QUINONES Y, ZHANG H, et al. Transition-metal-free formal cross-coupling of aryl methyl sulfoxides and alcohols *via* nucleophilic activation of C-S bond[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2890.

[2] HUANG F W, HAO H M, SHENG W L, et al. Dye-TiO_2/SiO_2 assembly photocatalysis for blue light-initiated selective aerobic oxidation of organic sulfides[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423: 129419.

[3] 刘艳丽，刘倩. ZnO/g-C3N4复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版)，2017，44(12)：40-46.
LIU Y L, LIU Q. Preparation of ZnO/g-C3N4 composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2017, 44(12): 40-46. (in Chinese)

[4] 谷振超，邬东，陈莉荣，UV/H_2O_2对化工废水中2,6-二氯吡啶的降解研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版)，2021，48(2)：132-140.
GU Z C, WU D, CHEN L R. Study on the degradation of 2, 6-dichloropyridine in chemical wastewater by UV/H_2O_2 [J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2021, 48(2): 132-140. (in Chinese)

[5] FUKUDA N, IKEMOTO T. Imide-catalyzed oxidation system: sulfides to sulfoxides and sulfones[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2010, 75(13): 4629-4631.

[6] QIAN Z F, YAN Y J, LIANG Z Q, et al. Enhancing charge separation in conjugated microporous polymers for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Materials Advances, 2021, 2(22): 7379-7383.

[7] FORCHETTA M, SABUZI F, STELLA L, et al. KuQuinone as a highly stable and reusable organic photocatalyst in selective oxidation of thioethers to sulfoxides[J]. Journal of Organic Chemistry, 2022, 87(21): 14016-14025.

[8] 余健，赵令晖，唐浩，等. In_2S_3-Ag/TiO_2三元纳米体系光催化降解2,4-D的实验研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版)，2015，42(12)：107-114.
YU J, ZHAO L H, TANG H, et al. The investigation of

photodegradation of 2,4-D by the three-component system In_2S_3-Ag/TiO_2 nanotube arrays [J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2015,42(12): 107-114.(in Chinese)

[9] KUMAR A, RAIZADA P, KUMAR THAKUR V, et al. An overview on polymeric carbon nitride assisted photocatalytic CO_2 reduction: strategically manoeuvring solar to fuel conversion efficiency[J]. Chemical Engineering Science, 2021,230:116219.

[10] ZHAO W, YANG C X, HUANG J D, et al. Selective aerobic oxidation of sulfides to sulfoxides in water under blue light irradiation over $Bi_4O_5Br_2$ [J]. Green Chemistry, 2020, 22(15): 4884-4889.

[11] YANG C, YE H F, BYUN J, et al. N-rich carbon catalysts with economic feasibility for the selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(19):12621-12630.

[12] AYED C, YIN J, LANDFESTER K, et al. Visible-light-promoted switchable selective oxidations of styrene over covalent triazine frameworks in water [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(15):e202216159.

[13] FANG Y X, HOU Y D, FU X Z, et al. Semiconducting polymers for oxygen evolution reaction under light illumination [J]. Chemical Reviews, 2022, 122(3):4204-4256.

[14] YANG C, HUANG W, DA SILVA L C, et al. Functional conjugated polymers for CO_2 reduction using visible light [J]. Chemistry, 2018, 24(66):17454-17458.

[15] KUCKHOFF T, LANDFESTER K, ZHANG K, et al. Photocatalytic hydrogels with a high transmission polymer network for pollutant remediation [J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(23):9131-9138.

[16] LI R, BYUN J, HUANG W, et al. Poly(benzothiadiazoles) and their derivatives as heterogeneous photocatalysts for visible-light-driven chemical transformations [J]. ACS Catalysis, 2018, 8(6): 4735-4750.

[17] LI J J, CHEN Y N, YANG X, et al. Visible-light-mediated high-efficiency catalytic oxidation of sulfides using wrinkled C_3N_4 nanosheets[J]. Journal of Catalysis, 2020, 381:579-589.

[18] SHENG W L, WANG X X, WANG Y X, et al. Integrating TEMPO into a metal-organic framework for cooperative photocatalysis: selective aerobic oxidation of sulfides [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(18):11078-11088.

[19] ZHANG F L, MA X M, DONG X Y, et al. Inserting acetylene into an olefin-linked covalent organic framework for boosting the selective photocatalytic aerobic oxidation of sulfides [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451:138802.

[20] WANG X P, ZHANG S Q, LI X, et al. Two-dimensional crystalline covalent triazine frameworks *via* dual modulator control for efficient photocatalytic oxidation of sulfides [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(30):16405-16410.

[21] LI X, MA X M, ZHANG F L, et al. Selective photocatalytic formation of sulfoxides by aerobic oxidation of sulfides over conjugated microporous polymers with thiazolo [5, 4-d] thiazole linkage [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 298: 120514.

[22] FERGUSON C T J, HUBER N, KUCKHOFF T, et al. Dispersible porous classical polymer photocatalysts for visible light-mediated production of pharmaceutically relevant compounds in multiple solvents [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(3): 1072-1076.

[23] MA X M, HAO H M, SHENG W L, et al. Bridging green light photocatalysis over hierarchical Nb_2O_5 for the selective aerobic oxidation of sulfides[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(4):2214-2222.

[24] PAVLIUK M V, WREDE S, LIU A J, et al. Preparation, characterization, evaluation and mechanistic study of organic polymer nano-photocatalysts for solar fuel production [J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(16):6909-6935.

[25] LI X, WANG Y X, ZHANG F L, et al. Symmetry-dependent photocatalysis of conjugated microporous polymers based on pyrene for oxygenation of sulfides with O_2[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 340:123190.

[26] REN F Y, CHEN K H, QIU L Q, et al. Amphiphilic polycarbonate micellar rhenium catalysts for efficient photocatalytic CO_2 reduction in aqueous media [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(27):e202200751.

[27] LAN F, WANG Q, CHEN H, et al. Preparation of hydrophilic conjugated microporous polymers for efficient visible light-driven nicotinamide adenine dinucleotide regeneration and photobiocatalytic formaldehyde reduction [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(21):12976-12986.

[28] LIU K, MENG J L, JIANG X F. Gram-scale synthesis of sulfoxides *via* oxygen enabled by $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [J]. Organic Process Research & Development, 2023, 27(7):1198-1202.

[29] TAMULY P, MOORTHY J N. *De novo* synthesis of acridone-based Zn-metal-organic framework (Zn-MOF) as a photocatalyst: application for visible light-mediated oxidation of sulfides and enaminones[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(3):3348-3358.

[30] LI Y, GAO F, XUE J J, et al. Selective visible-light photocatalytic oxidation of sulfides and catalytic CO_2 fixation by two-interpenetrated photoresponsive MOF-150 [J]. Crystal Growth & Design, 2023, 23(5):3702-3710.

[31] HYNEK J, PAYNE D T, SHRESTHA L K, et al. Mild selective photochemical oxidation of an organic sulfide using OxP-polyimide porous polymers as singlet oxygen generators [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2024, 25(1): 2322458.