文章编号:1674-2869(2025)03-0259-08

P-Nb_2O_5的制备及其光催化氧化芳香醇的应用

黄淼煜[1],李浩勋[1],徐 智[1],吴华东[1],熊 芸[1],丁一刚[1],刘生鹏[1],盖晓宏*[2]
1.武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430205;
2.国投新疆罗布泊钾盐有限责任公司,新疆 哈密 839000

摘 要:针对铌基半导体材料在光催化选择性氧化芳香醇中存在的催化效率较低以及产物选择性较低等问题,采用非金属元素掺杂的方式来改善光催化剂的能带结构。通过水热法与高温煅烧法,以次磷酸钠为磷源制备了磷化的海胆状Nb_2O_5催化剂(P-Nb_2O_5)。利用X射线光电子能谱、紫外可见漫反射光谱以及电子显微镜等手段对其光电性质以及微观结构进行了分析。通过对比磷化前后催化剂的价带位置,P-Nb_2O_5的价带位置从原先的3.088 eV缩小至2.524 eV,这表明磷化后的Nb_2O_5光能吸收能力明显提升,同时通过光电流测试,发现适量的磷掺杂还有利于光催化剂光生载流子的分离。该P-Nb_2O_5在芳香醇的光催化氧化中具有较高选择性(>99%),具有一定的潜在研究及应用价值。

关键词:Nb_2O_5;光催化;磷掺杂;芳香醇氧化
中图分类号:TQ032 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202404013

Preparation of P-Nb_2O_5 and its application in photocatalytic oxidation of aromatic alcohols

HUANG Miaoyu[1], *LI Haoxun*[1], *XU Zhi*[1], *WU Huadong*[1], *XIONG Yun*[1], *DING Yigang*[1], *LIU Shengpeng*[1], *GAI Xiaohong*[*2]
1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. State Development Investment Corporation Xinjiang Luobupo Potash Co., Ltd, Hami 839000, China

Abstract: To address the challenges of low catalytic efficiency and poor product selectivity in niobium-based semiconductor materials for photocatalytic selective oxidation of aromatic alcohols, we proposed a strategy to modulate the energy band structure of photocatalysts via non-metal element doping. Phosphorus-doped sea urchin-like Nb_2O_5 catalysts (P-Nb_2O_5) were synthesized through a hydrothermal method followed by high-temperature calcination, using sodium hypophosphite as the phosphorus precursor. The physicochemical properties and microstructure of the catalysts were systematically characterized via X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and electron microscopy. Comparative analysis of valence band positions revealed that phosphorus doping reduced the valence band edge of Nb_2O_5 from 3.088 eV to 2.524 eV, significantly enhancing its photoabsorption capability. Photocurrent measurements further demonstrated that optimal phosphorus doping facilitated efficient separation of photogenerated charge carriers. Notably, the P-Nb_2O_5 catalyst exhibited exceptional selectivity (>99%) in the photocatalytic oxidation of aromatic alcohols, underscoring its potential for both fundamental research and industrial applications in high-precision photocatalytic systems.

Keywords: Nb_2O_5; photocatalysis; phosphorus doping; oxidation of aromatic alcohols

收稿日期:2024-04-09
基金项目:国家自然科学基金(22272124)
作者简介:黄淼煜,硕士研究生。Email:miaoyuhuang@foxmail.com
***通信作者**:盖晓宏,高级工程师。 Email:1491642451@qq.com
引文格式:黄淼煜,李浩勋,徐智,等. P-Nb_2O_5的制备及其光催化氧化芳香醇的应用[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(3):259-266.

近年来,随着人口增加、工业化覆盖和生活水平提高,能源危机变得愈为严峻。考虑到环境可持续性和成本效益,各国都积极推广能源的转型,我国作为全球能源消费和碳排放大国也在能源政策上实行“双碳”战略,大力发展新能源。光催化技术作为一种利用光能作为直接能源的技术逐渐成为研究热点[1-2]。醇氧化成相应的羰基化合物一直是一类重要的有机反应,其被广泛应用于食品[3]、化工[4]、制药[5]等领域,与传统醇氧化法相比,光催化氧化兼具反应条件温和、反应底物绿色、反应选择性高等优点。

苯甲醇的氧化一般作为醇选择性氧化的探针反应被广泛研究,因此在光催化选择性氧化醇的研究中,以苯甲醇的选择性催化氧化的研究居多,并且与非活性脂肪醇相比,芳香醇及其衍生物在温和的反应条件下碳氢键具有较高的反应活性,更有利于催化剂研究的进行[6]。目前应用于苯甲醇光催化选择性氧化的催化剂种类主要包括金属氧化物光催化剂[7]、硫基光催化剂[8]、金属有机框架(metal organic framework, MOF)光催化剂[9]、基于共轭聚合物的光催化剂[10]。

五氧化二铌(Nb_2O_5)是一种带隙宽度为3.4 eV的金属氧化物半导体,具有优异的耐腐蚀性、优秀的热力学稳定性、丰富的Lewis酸中心和较强的氧化还原性能,是一种极具前景的半导体光催化剂[11]。然而,与其他半导体光催化剂一样,Nb_2O_5同样面临着诸多问题[12],如较高的光生载流子复合率、催化氧化选择性差、禁带带隙较宽和光能利用率低等。为了解决这些问题,已经通过离子掺杂[13]、缺陷工程[14]、异质结工程[15]和辅助催化剂工程[16-17]等方法对催化剂进行了改性,但通常制备步骤较为复杂,制备成本高昂,因此在现有的研究基础上探索并开发一种低成本、高效率、易制备的光催化剂势在必行。

本研究首先利用水热法制备了海胆状Nb_2O_5,并在此基础上以次磷酸钠为磷源,通过高温煅烧法对海胆状Nb_2O_5进行磷化,最后制备得到了一种磷改性的海胆状Nb_2O_5(P-Nb_2O_5)。探讨了磷化时间和磷化温度对催化剂催化效率的影响。考察了所制得P-Nb_2O_5在芳香醇中的催化氧化效果,并探究了其催化氧化机理。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

1.1.1 主要试剂 草酸铌(分析纯,罗恩试剂);次磷酸钠(分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司);无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);苯甲醇(分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司);乙腈(分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司)。所有试剂均未进一步提纯,按原始状态使用。

1.1.2 主要仪器 电子天平[AL204,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];氙气灯光源系统(CEL-HXF300-T3,北京中教金源科技有限公司);高速台式离心机(TG16G,河南北弘实业有限公司);气相色谱仪(GC9790PLUS,浙江福立分析仪器股份有限公司);管式炉(OTF-1200X,合肥科晶材料技术有限公司);电化学工作站(CHI760E,上海辰华仪器有限公司)。

1.2 P-Nb_2O_5的制备

海胆状Nb_2O_5通过水热法进行制备。称取2.5 g草酸铌置于100 mL烧杯中,并向其中加50 mL去离子水和20 mL无水乙醇。室温下搅拌至溶液呈无色透明后,将混合溶液转移到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢水热反应釜中,并在180 ℃下水热反应6 h,最后用去离子水和无水乙醇交叉洗涤,干燥后得到海胆状Nb_2O_5。称量0.5 g海胆状Nb_2O_5和5 g次磷酸钠于两个陶瓷坩埚中,并放入管式炉中,将装有次磷酸钠固体的陶瓷坩埚置于上风口,装有海胆状Nb_2O_5的坩埚置于下风口,通入Ar气,气体流速设置为100 mL/min,设置升温速率2 ℃/min,保温时间为4 h,煅烧温度分别设置为260、300、340、380 ℃,并分别标记为260-P-Nb_2O_5、300-P-Nb_2O_5、340-P-Nb_2O_5、380-P-Nb_2O_5。

1.3 光催化实验

为了测定所合成催化剂在可见光下的光催化氧化效果,称取一定量的Nb_2O_5光催化剂于夹套烧杯中,并向其中添加10 mL乙腈以及一定量的苯甲醇,超声分散。然后将反应器置于黑暗条件下打开室温冷凝水并向其中通入氧气,在氧气吹扫下15 min后密封反应器保证反应在氧气气氛下进行,打开300 W氙灯光源开始光催化反应,4 h后关闭氙灯光源,分离催化剂与反应液,并利用气相色谱检测反应液中各组分含量,计算反应产率以及选择性概率。

1.4 光电流测试

称取10 mg粉末样品分散于1 mL去离子水中,并向其中加入50 μL Nafion溶液,超声30 min,待溶液分散完全形成均匀的悬浊液后,取100 μL滴加在ITO导电玻璃上,室温下晾干备用。光电

流测试条件为三电极系统，以Ag/AgCl作为参比电极，ITO作为工作电极，铂电极作为对电极，光照电源为300 W氙灯光源，光照间隔为20 s，底液为Na_2SO_4溶液。

1.5　P-Nb_2O_5的表征

用X射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD，Rigaku Smart Lab SE）分析P-Nb_2O_5粉末的晶体结构。同时，利用场发射扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM，Zeiss Gemini SEM 300）和透射电子显微镜（transmission electron microscope，TEM，JEOL jem-2100）分析材料的形貌和结构，同时利用SEM所配备的EDS探头对所合成催化剂的元素分布进行了表征。采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪对各样品中P元素含量进行了测定。利用具有单色Al-$K\alpha$源（1 486 eV）的X射线光电子能谱仪（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS，ESCALAB MK II）分析了光催化剂元素状态以及能带结构。光学性质则通过紫外可见漫反射光谱（UV-vis diffuse reflectance spectrum，UV-Vis DRS，Shimadzu UV-3600）进行表征。

2　结果与讨论

2.1　P-Nb_2O_5光催化剂的结构与性能

通过X射线衍射分析了所制备催化剂的相关晶体信息，获得的衍射图谱如图1所示。图中谱线自下而上分别属于未煅烧Nb_2O_5和经过260、300、340和380 ℃煅烧后的Nb_2O_5，通过观察所合成Nb_2O_5催化剂的衍射图谱，在2θ为22.6°和46.2°处出现了2个较为尖锐的衍射峰，其分别对应于（001）晶面和（002）晶面，属于TT-Nb_2O_5（JCPDS No.28-0317），同时通过对比未煅烧磷化的Nb_2O_5样品，磷化后样品的XRD图谱峰位整体向右发生了1°~2°的偏移，这是由于磷原子掺杂后，使其内部晶格出现了收缩，导致晶格常数变小。HNb_3O_8在$2\theta \approx 26°$处形成宽峰，表明所合成产物中含有一些结晶水，当煅烧掺杂温度为260 ℃时，水峰出现了明显的减小，并且温度升高到300 ℃后，通过XRD图像可清楚地观察到水峰的变化不大，表明此时样品在煅烧过程中已经失去了绝大部分结晶水[18]，同时通过比较煅烧掺杂前与煅烧掺杂后的样品XRD图可以很明显地观察到煅烧过的样品（001）晶面峰更加明显，这说明随着煅烧的进行，含水量下降，TT-Nb_2O_5的（001）晶面逐渐显露，结晶度上升。掺杂有磷元素的Nb_2O_5和未掺杂磷元素的Nb_2O_5都具有几乎一致的XRD图像，这表明掺杂改性过程对催化剂的整体晶体结构的影响较小。

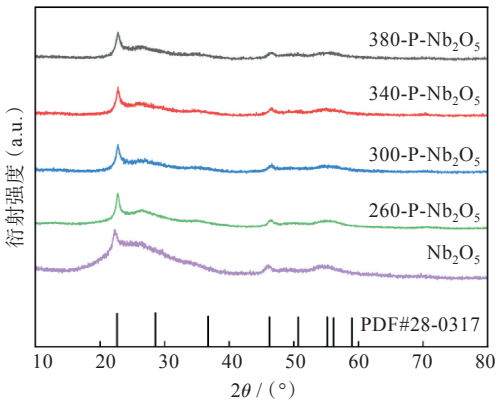


图1　Nb_2O_5及不同P-Nb_2O_5样品的XRD图谱

Fig. 1　XRD patterns of Nb_2O_5 and varied P-Nb_2O_5 samples

如图2（a）为未改性Nb_2O_5与磷化后Nb_2O_5的XPS全谱谱图，通过XPS分析研究了Nb_2O_5以及340-P-Nb_2O_5材料的表面化学组成和化合价态。与未改性的Nb_2O_5相比，340-P-Nb_2O_5样品测得的光谱在133 eV处有1个小的突起，该峰属于磷酸盐中的P^{5+}，该峰的存在证明了P元素成功掺杂到了Nb_2O_5中。图2（b）为Nb_2O_5以及P-Nb_2O_5样品的价带谱，通过比较价带谱拟合的一次曲线与基线位置的交点，可以很明显地观察到P掺杂后，Nb_2O_5催化剂的价带位置发生了明显的偏移，从原先的3.088 eV偏移到2.524 eV，这从侧面证明了非金属元素的掺杂有助于缩小半导体催化剂的禁带宽度。

图3为样品中各种元素的XPS精细谱，图3（a）为P-Nb_2O_5中P元素的精细谱，该谱图中只有133.2 eV处存在一个谱峰，在128.5 eV处并不存在较为明显的谱峰，这说明在P-Nb_2O_5样品中P元素仅以P^{5+}形式存在，并不存在P^{3-}的P元素，这符合大部分非金属元素掺杂到半导体中的规律。图3（b）为样品中Nb的精细谱，通过比较掺杂前与掺杂后的精细谱可以很清晰地观察到，P元素掺杂后Nb_2O_5中Nb的精细谱发生红移，这是Nb原子周围的电子云密度下降所引起的，这是由于晶体缺陷或者氧空位形成后有助于电荷在其点位聚集，间接证明P元素掺杂后在晶体中形成了晶体缺陷或氧空位。图3（c）为O的精细谱，P掺杂后Nb_2O_5中的O元素精细谱可反卷积为3个峰，根据Nb—O键、P—O键以及H—O键在XPS谱图中的分布规律[19]，其中531.38 eV处为P—O键所对应的谱峰，这进一步证明了磷化Nb_2O_5中的P以P—O—Nb的

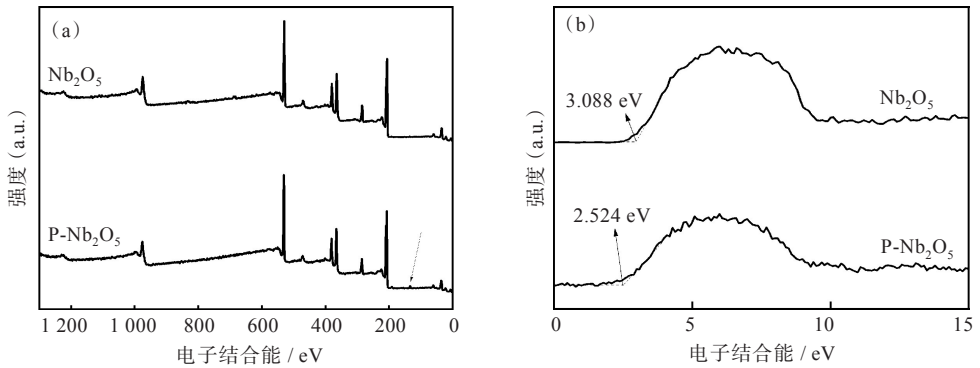


图 2 340-P-Nb_2O_5以及Nb_2O_5的(a)XPS全谱和(b)价带谱

Fig. 2 (a) XPS full spectrum and (b) valence band spectrum of 340-P-Nb_2O_5 and Nb_2O_5

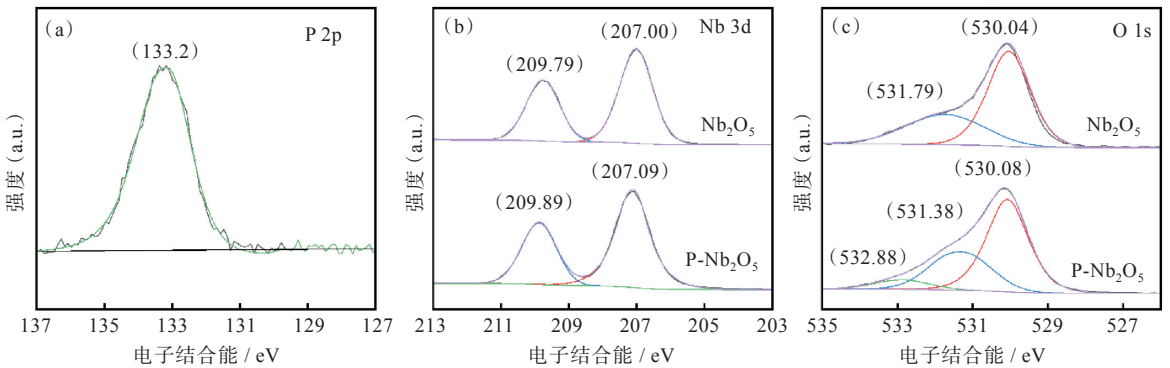


图 3 340-P-Nb_2O_5以及Nb_2O_5中P(a)、Nb(b)以及O(c)元素的精细谱

Fig. 3 Fine spectra of P (a), Nb (b) and O (c) elements in 340-P-Nb_2O_5 and Nb_2O_5

形式掺杂进入Nb_2O_5的晶格中。

利用SEM与TEM研究了磷改性后的Nb_2O_5的微观形貌。图4(a)为未掺杂的海胆状Nb_2O_5的SEM图像,图4(b)显示了340-P-Nb_2O_5的SEM图像,通过对比掺杂前和掺杂后SEM图像可知,煅烧掺杂后其具有十分明显的煅烧特征,且其中大量分布着各种无规则但尺寸较为均匀的颗粒,这是由于煅烧条件下,Nb_2O_5原料逐渐脱去结晶水,导致其形貌发生改变,较大粒径的海胆状结构逐渐退化,其表面的晶须结构发生断裂由此形成更加细小的无规则纳米颗粒,较小粒径的海胆状结构在高温下互相缠结或碎裂。为了解所掺杂的P元素在样品中的分布情况,利用SEM配备的EDS探头对340-P-Nb_2O_5样品进行了EDS能谱面扫测试,

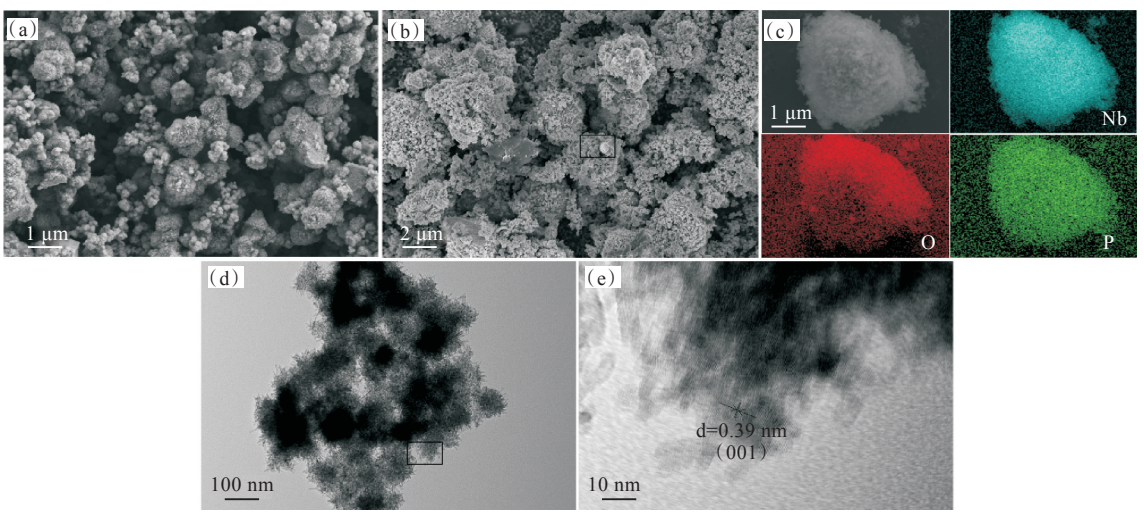


图 4 (a)未改性Nb_2O_5的SEM图,(b) 340-P-Nb_2O_5的SEM图,(c) 340-P-Nb_2O_5的EDS mapping图,(d) 340-P-Nb_2O_5的TEM图和(e) 340-P-Nb_2O_5的高倍TEM图

Fig. 4 (a) SEM image of undoped Nb_2O_5, (b) SEM image of 340-P-Nb_2O_5, (c) EDS mapping image of 340-P-Nb_2O_5, (d) TEM image of 340-P-Nb_2O_5 and (e) high-magnification TEM image of 340-P-Nb_2O_5

图 4(c)为 mapping 形式表现出来的 EDS 能谱面扫测试结果，从图中可以清晰地观察到 P 元素均匀地分布在样品表面。为了更好地了解煅烧掺杂后对 Nb_2O_5结构产生的影响，图 4(d,e)为煅烧掺杂改性后的 TEM 图像，从较低倍数 TEM 图像[图 4(d)]可知，煅烧掺杂后粒径较小的海胆状 Nb_2O_5的晶须结构仍然存在，这说明煅烧掺杂对粒径较小的海胆状 Nb_2O_5影响较小，同时通过高倍 TEM 图像可以观察到煅烧掺杂后样品晶格条纹，通过计算得出其条纹间距约为 0.39 nm，这与 TT 相 Nb_2O_5的(001)晶面相对应。

为了确定合成的各个掺杂样品中的磷含量，采用了电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行 ICP-AES 测试。其所测得数据如表 1。

表 1　不同 P-Nb_2O_5样品的 P 的质量分数

Tab. 1　Mass fraction of P in varied P-Nb_2O_5 samples

样品	w(P) / %
260-P-Nb_2O_5	1.69
300-P-Nb_2O_5	2.16
340-P-Nb_2O_5	2.68
380-P-Nb_2O_5	3.04

图 5(a)为各种 Nb_2O_5样品的 UV-Vis 吸收光谱，其中 380-Nb_2O_5为仅煅烧样品。UV-Vis 谱图显示，掺杂后的样品在可见光波段吸光能力明显强于未掺杂的样品，同时随着掺杂反应温度的提升，Nb_2O_5在可见光波段的吸收也逐渐增强，当温度达到 340 ℃时吸光效率达到最大，通过比较 340 ℃样品与 380 ℃样品的吸收光谱曲线可以发现进一步提高煅烧温度后，样品的可见光波段吸光能力出现下降，同时通过比较未掺杂未煅烧的 Nb_2O_5样品、未掺杂已煅烧 Nb_2O_5样品以及 380 ℃煅烧改性的样品吸收光谱，一方面可以证明煅烧对于催化剂吸光性能的影响较小，另一方面可以证明磷的掺杂有助于提高样品的吸光能力。

图 5(b)为各种 Nb_2O_5样品和 P-Nb_2O_5样品的 $[\alpha hv]^2$-hv 图像，对该图线性部分进行拟合，其拟合曲线与 x 轴的交点即为 E_g[20]。从该图计算所得 E_g大小关系可知，300 ℃煅烧掺杂样品的吸光能力虽然强于 260 ℃以及 380 ℃煅烧掺杂的样品，但却通过计算发现其带隙宽度较大，这是由于掺杂过程中，次磷酸钠的少量有色分解产物如焦磷酸钠等飞溅到样品中，导致 300 ℃样品在可见光波段的吸收峰产生了轻微的波动，进而导致计算所得的带隙宽度较大。除此之外这些结果同样表明，掺杂前后催化剂的催化氧化能力并未出现较为显著的降低。结合 XPS 价带谱分析，340-P-Nb_2O_5的价带位置约位于费米能级下 0.778 eV 处，相比于未改性 Nb_2O_5位于费米能级下 0.805 eV，价带位置有所提升。

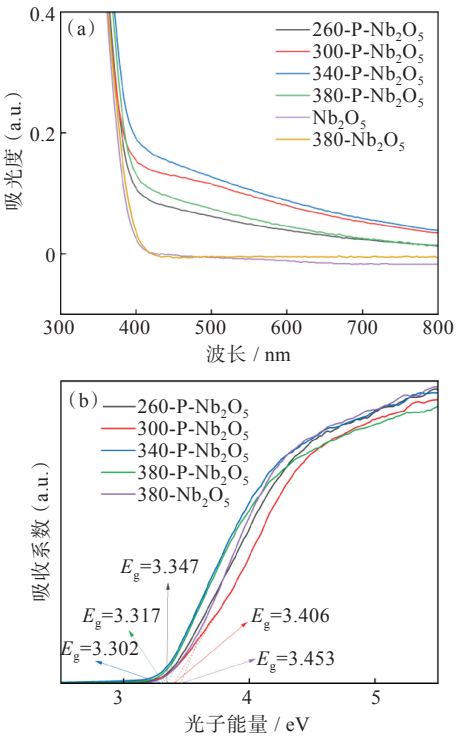


图 5　Nb_2O_5和 P-Nb_2O_5的 UV-Vis 漫反射光谱(a)以及 $(\alpha hv)^2$-hv 图谱(b)

Fig. 5　UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and $(\alpha hv)^2$-hv spectra (b) of Nb_2O_5 and P-Nb_2O_5

如图 6 为各种磷化后样品的光电流测试图像，从图中可知不同磷化温度下样品的光电流也不同，从 260 ℃开始，随着磷化温度的升高，催化剂的光电流密度逐渐上升，当磷化温度到达 340 ℃时光电流密度达到最大，该样品中光生载流子的分离效果最强，当进一步升高磷化温度到 380 ℃时，光电流密度开始出现显著下降，这是由于在较低温度条件下磷化时，随着催化剂表面结晶水的失去，

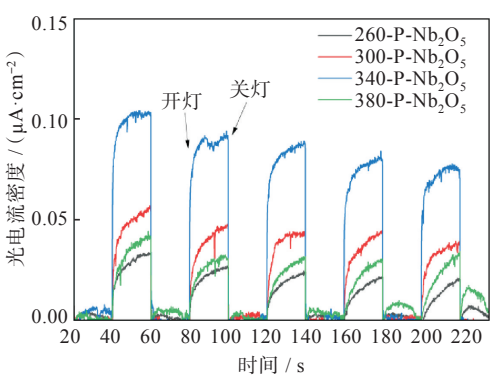


图 6　不同 P-Nb_2O_5光电流密度-时间曲线

Fig. 6　Density-time curves of varied P-Nb_2O_5 photoelectrodes

氧空位集中在催化剂表面形成，其表面形成的氧空位有利于光生载流子的分离，然而当磷化反应温度进一步提高时，催化剂体相中的结晶水开始逐渐失去，氧空位开始在催化剂体相内形成，而体相中形成的氧空位有利于光生载流子的复合[21]，因此当磷化温度上升时其光电流密度下降。此外，随着磷化温度的上升，催化剂中的磷含量也逐渐升高，当催化剂中非金属元素掺杂量过大时也会导致其光电性能出现显著降低。

2.2 P-Nb_2O_5光催化剂光催化氧化性能测试

为探究磷化温度对催化效果的影响，设计如下反应，反应投料量为90 mg催化剂、10 mL乙腈以及0.3 mmol苯甲醇，反应时间为4 h。反应结果如图7(a)，其表明相同条件下，260 ℃磷化后其催化氧化效率较未磷化样品提高了约1.2倍，为54.89%，当磷化温度达到300 ℃时，其转化率为58.33%，磷化温度为340 ℃时转化率达到最大为60.31%，进一步提高磷化温度到380 ℃时，转化率出现了明显的下降，为55.29%，这一方面是由于煅烧过程中随着煅烧温度的上升，晶体的结晶度逐渐提高，表面的缺陷位点逐渐减少，另一方面是由于过多的P掺杂到Nb_2O_5表面影响了反应底物在催化剂表面的吸附，除此之外UV-Vis测试很好地证明380 ℃磷化下，催化剂的光吸收能力出现下降，从而导致其催化氧化效能下降。因此选用340 ℃磷化下的Nb_2O_5进行接下来的相关测试。该实验也表明，磷化在一定程度上可以提高Nb_2O_5催化剂的催化氧化效率。

根据以上磷化温度对光催化性能的研究分析，设置磷化温度为340 ℃，设计5组对照试验，其磷化时间分别为1、2、4、8以及12 h，光催化反应条件与磷化温度探索时相同，其反应结果如图7(b)所示，从图中可知延长磷化时间可明显帮助提高光催化反应效率，但当继续延长磷化时间到8 h时苯甲醇的转化率仅出现了小幅度上升，当磷化时间为12 h时，与8 h磷化相比苯甲醇转化率开始出现小幅度下降，由62.37%下降至58.46%。与磷化温度对光催化性能的影响类似，延长磷化时间有助于提升Nb_2O_5催化剂中的P含量，当P含量超过临界值时对催化剂光催化效能的提升影响逐渐变小，另一方面长时间的煅烧会对催化剂表面结构、晶体类型以及催化剂的化学组成产生影响，这些

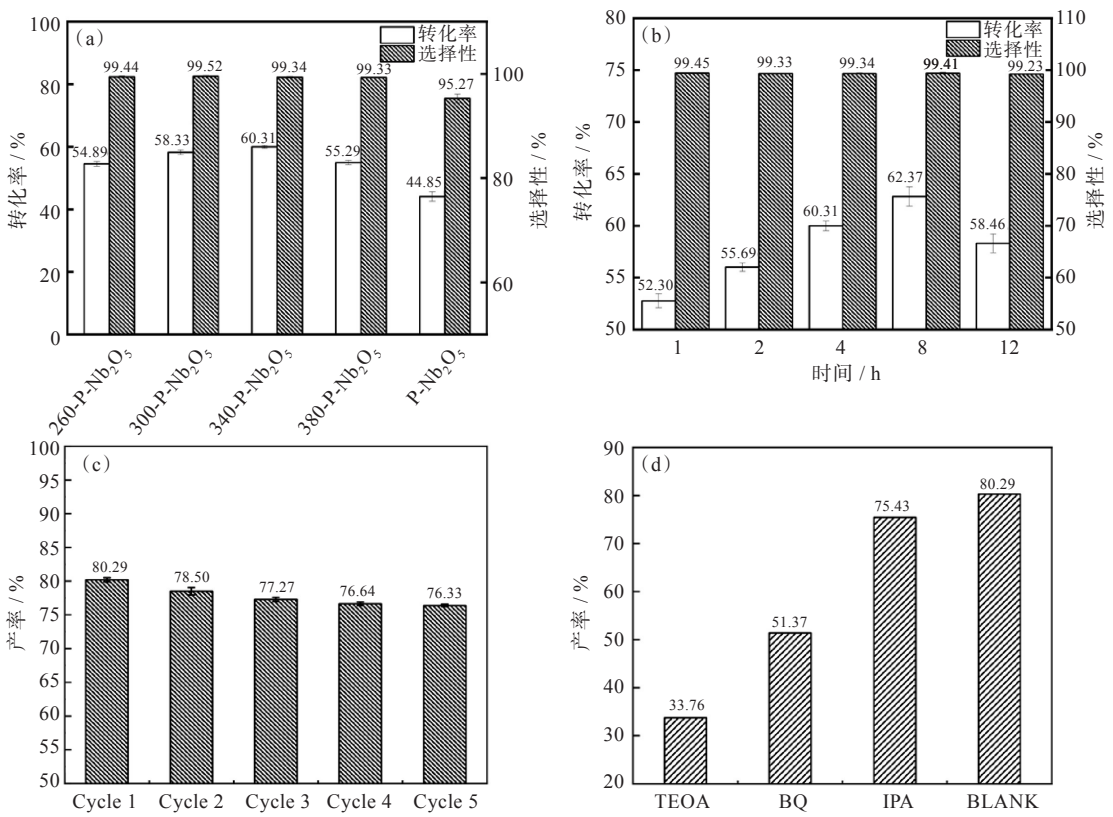


图7 (a) 不同磷化温度的P-Nb_2O_5催化氧化苯甲醇、(b) 不同磷化时间的P-Nb_2O_5催化氧化苯甲醇、(c) 340-P-Nb_2O_5催化氧化苯甲醇的循环利用测试、(d) 340-P-Nb_2O_5催化氧化苯甲醇的氧化活性物种捕捉

Fig. 7 (a) P-Nb_2O_5 catalytic oxidation of benzyl alcohol at different phosphating temperatures, (b) P-Nb_2O_5 catalytic oxidation of benzyl alcohol with different phosphating times, (c) recycling test of 340-P-Nb_2O_5 catalyzed oxidation of benzyl alcohol, (d) 340-P-Nb_2O_5 catalytic oxidation of benzyl alcohol oxidation active species capture

影响也可能会导致其催化氧化效能的下降，因此从时间成本和耗能角度考虑，选择4 h磷化时间为最佳磷化时间。

为测定P-Nb_2O_5光催化剂用于苯甲醇光催化氧化的循环利用性能，进行了可回收循环实验，实验中使用添加了0.3 mmol苯甲醇、10 mL乙腈和120 mg的340-P-Nb_2O_5催化剂，反应时间为6 h，循环次数为5次，每次实验结束后通过高速离心机对底物进行离心分离，将分离后的催化剂洗涤后置于60 ℃下真空干燥12 h并称重后进行下一次反应，结果如图7(c)所示，图中反应转化率随反应次数的增加有轻微下降，这可以归因于洗涤干燥过程中催化剂的少量损失，同时将循环利用后的样品送检ICP-AES测得P质量分数为2.65%，总而言之催化剂仍然具有优良的稳定性以及循环利用性能。

自由基猝灭结果如图7(d)所示。反应投料量为120 mg的340-P-Nb_2O_5催化剂、0.3 mmol苯甲醇以及10 mL乙腈，反应时间6 h，当使用异丙醇(IPA)作为自由基猝灭剂，猝灭·OH时与空白组相比光催化氧化转化率由原先的80.29%下降为75.43%，这可能是由于少量水的加入，导致化学反应平衡向左移动，同时这也表明·OH对反应的影响较小。此外，当使用苯醌(BQ)作为猝灭剂，猝灭$\cdot O_2^-$时，观察到产率出现了适度下降，从原先的80.29%下降到51.37%，这表明$\cdot O_2^-$参与了催化氧化反应。然而当使用三乙醇胺(TEOA)作为猝灭剂时产率出现了显著下降，从80.29%下降到33.76%，这同样表明h^+在苯甲醇的催化氧化中起着至关重要的作用。

如图8为P-Nb_2O_5催化氧化苯甲醇的反应机理示意图，P改性后的Nb_2O_5的表面存在大量的晶体缺陷，这使得电子更容易在缺陷处聚集形成更多的反应活性位点，同时，随着P元素的掺入，半导体的禁带宽度逐渐减小，这有利于提升光催化剂对可见光波段的利用效率，拓展光催化剂的吸收波长范围，进而更高效的利用光能。其具体反应过程如下：首先氧气通过扩散作用到达并吸附到Nb_2O_5的表面，并在其导带上获得e^-转化为$\cdot O_2^-$；然后苯甲醇在Nb_2O_5价带h^+的作用下被$\cdot O_2^-$分别拔除α-C原子上的1个H与羟基上的1个H被氧化为苯甲醛，同时生成H_2O_2。P掺杂后催化剂的价带位置从原先的3.088 eV，下降到2.524 eV后更接近于苯甲醛氧化为苯甲酸的氧化还原电位，这在一定程度上抑制了苯甲醛向苯甲酸的转化，从理论上证明了340-P-Nb_2O_5在苯甲醇的催化氧化中具有较高的选择性。

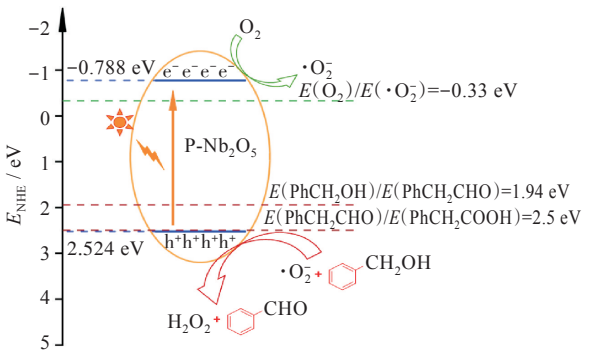


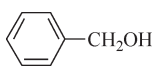
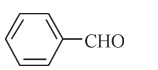
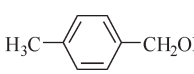
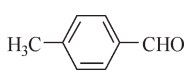
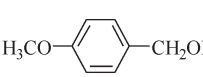
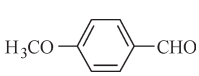
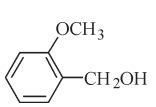
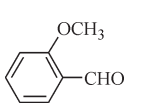
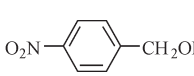
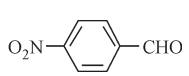
图8　P-Nb_2O_5催化苯甲醇氧化机理

Fig. 8　Mechanism of P-Nb_2O_5 catalyzed benzyl alcohol oxidation

为了进一步探寻P-Nb_2O_5催化剂在芳香醇光催化选择性氧化运用中的普适性，分别以具有各种吸电子基团(硝基)取代基或给电子基团(甲基)取代基的苯甲醇作为反应底物，研究了其在光照条件下各种基团对其催化氧化效率的影响。如表2所示，2号、3号、5号反应底物的取代基分别为甲基(—CH_3)、甲氧基(—OCH_3)、硝基(—NO_2)，其给电子能力依次减弱，从反应结果可以看出随着取代基给电子能力下降，产率也随之下降，这是由于取代基给电子能力下降后苄基氧上的电子云密度也随之下降，这不利于底物在催化剂表面吸附，同时降低了—OH的反应活性。此外，通过比较3号与4号产率可以发现间位对位取代的反应效率明显高于邻位取代，这可以归因于邻位取代基的底物的空间位阻效应。综上，340-P-Nb_2O_5在芳香醇的选择性催化氧化中具有较为良好的普适性。

表2　340-P-Nb_2O_5用于不同芳香醇催化氧化实验结果

Tab. 2　Experimental results of 340-P-Nb_2O_5 used for catalytic oxidation of varied aromatic alcohols

编号	反应底物	目标产物	产率 / %
1			80
2			85
3			82
4			72
5			79

3 结 论

本研究成功制备了一种磷改性海胆状Nb_2O_5光催化剂，在可见光照射下能够高选择性催化氧化苯甲醇转化为苯甲醛。同时，通过改变磷化温度和时间，发现在340 ℃磷化条件下制备的P-Nb_2O_5显示出了最佳的光催化性能。此外，研究还通过一系列的测试与表征从理论上证明了其高选择性产生的原因。最后，P-Nb_2O_5还表现出良好的循环利用性能，且在不同取代基的苯甲醇衍生物上同样表现出良好的普适性和高选择性。该P-Nb_2O_5光催化剂在芳香醇的催化氧化中选择性高，普适性好，具有一定的潜在研究与应用价值。

参考文献

[1] WU J, WANG Y, ZHANG S, et al. Poly (dibenzothiophene-S, S-dioxide)-Fe_2O_3 heterojunction for photocatalytic hydrogen production coupled with selective oxidation of benzyl alcohol [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023,332: 122741.

[2] ZHOU P, NAVID I A, MA Y J, et al. Solar-to-hydrogen efficiency of more than 9% in photocatalytic water splitting[J]. Nature, 2023,613(7942): 66-70.

[3] WU K G, ZHANG T, CHAI X H, et al. Encapsulation efficiency and functional stability of cinnamon essential oil in modified β-cyclodextrins: in vitro and in silico evidence[J]. Foods, 2023,12(1): 45.

[4] GAO Q H, GUO Y M, SUN Z H, et al. Deaminative cyclization of tertiary amines for the synthesis of 2-arylquinoline derivatives with a nonsubstituted vinylene fragment[J]. Organic Letters, 2023,25(1): 109-114.

[5] NAGARAJU B, RAJESWARI M, MOUNIKA T, et al. Synthesis and anti-microbial studies of new series of 1, 2, 3, 4-tetrazole integrated thieno [2, 3-d] pyrimidine derivatives [J]. Journal of Molecular Structure, 2024,1295: 136485.

[6] LI X L, WANG T, ZHENG Z Q, et al. Pd modified defective HNb_3O_8 with dual active sites for photocatalytic coproduction of hydrogen fuel and value-added chemicals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,296: 120381.

[7] SUN N, SONG J J, TAO Q M, et al. High-loading single-atom Pt/TiO_2 mesoporous catalysts for superior photocatalytic oxidation of benzyl alcohol [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 337: 111949.

[8] SUN X S, LUO X, ZHANG X D, et al. Enhanced superoxide generation on defective surfaces for selective photooxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019,141(9): 3797-3801.

[9] QIU X Y, ZHU Y F, ZHANG X F, et al. Cerium-based metal-organic frameworks with UiO architecture for visible light-induced aerobic oxidation of benzyl alcohol[J]. Solar RRL, 2020,4(8): 1900449.

[10] MOHAMMADI M, HADADZADEH H, KAIKHOSRAVI M, et al. Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol at ambient conditions using spray-dried g-C_3N_4/TiO_2 granules[J]. Molecular Catalysis, 2020,490: 110927.

[11] 薛佼. 五氧化二铌的改性及其光催化性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.

[12] WANG Y W, HU X S, SONG H R, et al. Oxygen vacancies in actiniae-like Nb_2O_5/Nb_2C MXene heterojunction boosting visible light photocatalytic NO removal[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,299: 120677.

[13] XIE F Q, XU J L, LIAO Q Z, et al. Progress in niobium-based oxides as anode for fast-charging Li-ion batteries[J]. Energy Reviews,2023,2(2):100027.

[14] WOLSKI L, LEBEDEV O I, HARMER C P, et al. Unraveling the origin of photocatalytic deactivation in CeO_2/Nb_2O_5 heterostructure systems during methanol oxidation: insight into the role of cerium species[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2021,125(23): 12650-12662.

[15] 邹明鑫, 程清蓉, 潘志权. 核壳CdS@ZIF-9异质结的合成、光催化性能及机理研究[J]. 武汉工程大学学报, 2023,45(6): 606-612.

[16] GUO S Q, ZHANG X, ZHOU Z, et al. Facile preparation of hierarchical Nb_2O_5 microspheres with photocatalytic activities and electrochemical properties [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014,2(24): 9236-9243.

[17] 宁靖, 李广芳, 陈嵘, 等. Au/g-C_3N_4纳米复合材料可见光催化产氢[J]. 武汉工程大学学报, 2022,44(5): 509-515.

[18] KOMMULA B, PRABHU B R, KOPPERI H, et al. Diverse morphologies of Nb_2O_5 nanomaterials: a comparative study for the growth optimization of elongated spiky Nb_2O_5 and carbon nanosphere composite [J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2024,41(3): 2300118.

[19] XIA D C, ZHANG G X, LENG Z L, et al. Effective utilization of low NO concentration for the electrochemical synthesis of NH_3[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023,127(46):22548-22556.

[20] MAKUŁA P, PACIA M, MACYK W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra [Z]. The Journal of Physical Chemiestry Letters, 2018,9(23): 6814-6817.

[21] JESUS E T, MOREIRA A J, SÁ M C, et al. Potential of Nb_2O_5 nanofibers in photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28: 69401-69415.

本文编辑：张 瑞