

Research
Frontiers of Chemical Engineering—Article

石墨相氮化碳负载杂多酸——水相中高效光氧化苯甲醇

吴立夫, 安赛*, 宋宇飞*

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 November 2019

Revised 3 July 2020

Accepted 3 July 2020

Available online 19 November 2020

关键词

光催化

杂多酸

石墨相氮化碳

苯甲醇

摘要

苯甲醛是一类重要化学品, 其在医药、化学合成和食品等领域具有广泛应用。然而, 苯甲醛的生产过程通常涉及三氟甲苯或乙腈等危险溶剂的使用, 并且, 苯甲醛在水相反应体系中的转化率, 尤其是选择性一直是难点。因此, 开发一种环境友好的苯甲醛合成工艺具有极其重要的意义。在本文中, 我们通过在磷酸功能化的石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$) 纳米片上负载磷钨酸成功制备了新型光催化剂 (PW_{12} -P-UCNS, 其中, PW_{12} 为 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, P-UCNS 为磷酸修饰的超薄 $g-C_3N_4$)。选取水相中苯甲醇光氧化制备苯甲醛的反应为模型反应, 在室温条件下, 对 PW_{12} -P-UCNS 的催化性能进行了系统探究。所制备的 PW_{12} -P-UCNS 光催化剂在 2 h 内的转化率为 58.3%, 选择性为 99.5%, 可重复使用 5 次以上, 且活性未发生明显损失。同时, 本文揭示了 PW_{12} -P-UCNS 催化模型反应的 Z 型机理, 系统分析了催化剂的光电流和电化学阻抗性能, 并通过电子自旋共振测试和自由基捕获实验证明了超氧自由基和光生空穴是其主要的反应活性物质。基于此, 所设计的 PW_{12} -P-UCNS 光催化剂对于在温和条件下通过水相光氧化反应生产苯甲醛具有广阔的应用前景。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

芳香醛, 如苯甲醛, 因其在众多领域具有广泛应用, 是一类高需求的重要精细化学品[1]。在工业生产过程中, 苯甲醛通过甲苯氯化以及随后的皂化获得[2]。此合成过程通常使用强氧化剂, 如 Cr^{VI} 、 ClO^- 、 Br_2 或过氧酸, 使得目标产物过度氧化, 从而导致选择性较低。近年来, 随着环境和能源问题的日益突出, 以及对能耗大、后处理繁琐、分离困难的工业生产过程不断改善的需求, 发展环境友好型的苯甲醛合成工艺迫在眉睫。

近年来, 光催化化学反应生成高附加值化学品被认

为是一种富有潜力的绿色合成方法, 吸引了研究者的关注[3,4]。与传统的热催化相比, 太阳能的利用可作为工业生产过程中的潜在能源, 从而达到节约能源和保护环境的目。因此, 基于绿色化学和可持续化学的原则, 利用半导体将苯甲醇选择性转化为苯甲醛的方法被认为是最具潜力的方法之一。迄今为止, 在苯甲醇的氧化反应中已经使用了多种半导体, 如金属氧化物、氮化物、硫化物等[1,4–8]。然而, 它们大多生产成本高, 生产过程对环境不利, 选择性差。因此, 设计一种新型、经济、高效的用于水相合成苯甲醛的光催化剂具有很大的挑战性。石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$) 具有稳定的物理化学性

* Corresponding authors.

E-mail addresses: ansai@mail.buct.edu.cn (S. An), songyf@mail.buct.edu.cn (Y.-F. Song).

质、无毒性 and 适宜的带隙 (2.7 eV) 等优良特性。此外, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可通过各种丰富且廉价的原料获得, 如氰胺、尿素、三聚氰胺和硫脲。然而, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性受限于光生电子 (e_{CB}^-) 和空穴 (h_{VB}^+) 的快速复合, 这使其光催化效率大大降低。将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与多种半导体耦合是有效解决上述问题的策略之一[9]。

多金属氧酸盐 (POM) 是个庞大且快速扩展的家族, 其为过渡金属氧化物团簇。由于 POM 具有独特的化学结构和与半导体金属氧化物团簇相似的众多特性, 通常被认为是后者的类似物, 并在各种化学反应中表现出优异的光化学性能[5]。在光的照射下, 光催化剂的表面可以捕获光产生的电子和空穴, 从而形成 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 (或) $\cdot\text{OH}$ 自由基的活性物种, 进而加速光催化反应。自 POM 作为催化剂 ($[\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$) [10] 用于太阳光照射下催化氧化苯甲醇后, POM 在光催化合成高附加值化学品, 尤其是芳香醛的合成过程中展现了独特的优势[5,11]。

在本研究中, 我们通过将磷钨酸负载于磷酸修饰的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面, 成功构筑了一种新型非均相光催化剂 ($\text{PW}_{12}\text{-P-UCNS}$, 其中 PW_{12} 为 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, P-UCNS 为磷酸修饰的超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片), 并将该光催化剂应用于绿色光催化反应体系, 用于水相选择性光氧化合成苯甲醛。在此催化体系中, 制备的 $\text{PW}_{12}\text{-P-UCNS}$ 催化剂展现出优异的光催化氧化性能, 这归因于以下三点: ①引入的 POM 作为优异的电子受体, 能够有效促进光生空穴-电子对的分离; ②磷酸的修饰提高了 P-UCNS 表面催化剂对 O_2 分子的吸附能力, 从而有利于在反应过程中生成更多的反应活性物种 ($\cdot\text{O}_2^-$ 自由基); ③ $\text{PW}_{12}\text{-P-UCNS}$ 的光生电子遵循 Z 型机理, 实现了光生载流子的

快速分离。 $\text{PW}_{12}\text{-P-UCNS}$ 光催化剂的高氧化活性和可循环使用的特点显示了其广阔的应用前景。

2. 实验部分

2.1. 药品和试剂

所有溶剂和化学品均由上海安耐吉化学有限公司提供, 均为分析级, 使用时未经进一步处理。

2.2. UCNS 的合成

体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的合成参考文献[12]。将 0.9 g 体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 分散到 150 mL HCl 溶液 (质量分数为 14.8%) 中, 超声 1 h, 搅拌 24 h, 随后在 110 °C 下进行水热处理 5 h, 然后将悬浮液离心、过滤、水洗, 最后在 80 °C 下烘干过夜, 形成无堆叠的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片 (UCNS)。

2.3. $\text{PW}_{12}\text{-P-UCNS}$ 的合成

如图 1 所示, 将 0.1 g UCNS 分散在 100 mL $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液中, 搅拌 5 h, 通过离心获得 P-UCNS。经 60 °C 干燥 180 min 后, 将样品研磨, 并再在 300 °C 下焙烧 90 min。随即用蒸馏水清洗后干燥, 以去除其表面上未结合的磷酸[13]。将一定量的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 均匀分散于 20 mL P-UCNS 乙醇悬浮液中, 持续搅拌。过夜干燥后, 最终得到 $\text{PW}_{12}\text{-P-UCNS}$ 光催化剂。

2.4. 表征

使用 HT7700 机器进行透射电子显微镜 (TEM) 扫描。使用日本岛津公司的 XRD-6000 衍射仪采集角度为

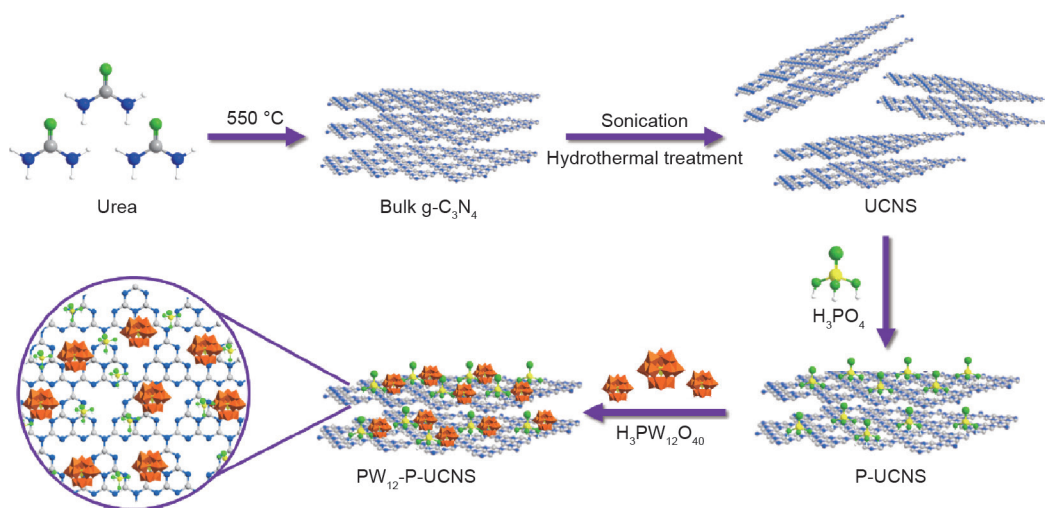


图1. $\text{PW}_{12}\text{-P-UCNS}$ 光催化剂的合成路线。

3°~70°的X射线衍射(XRD)光谱图。采用Bruker Vector 22红外光谱仪采集波长为400~4000 cm⁻¹的傅里叶变换红外光谱。采用METTLER TOLEDO(美国)TGA/DSC 1仪器(SF型,温度最高至1100 °C)在氮气气氛下进行热重分析(TGA)。使用ULVAC-PHI公司(日本)的Quantera SXM采集X射线光电子能谱(XPS)。使用JEOL JEM-2010型电子显微镜进行高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)扫描。孔隙率的测试使用美国Micromeritics仪器公司的ASAP 2020M仪器进行。

2.5. 催化性能测试

选取苯甲醇光氧化反应为模型反应,以300 W氙灯作为光源,在室温条件下系统探究PW₁₂-P-UCNS催化剂的光催化性能。首先,将制备好的20 mg催化剂分散于10 mL反应物溶液(10 mmol·L⁻¹)中。光照前,将反应体系置于黑暗中持续搅拌30 min,使反应物与催化剂之间达到吸附-解吸平衡。随后,将氧气通入上述混合溶液中并保持光照2 h。结束后,取出1 mL混合物,进行离心、过滤以分离光催化剂。选取环辛烷作为内标物,使用日本岛津公司的GC-2010 Pro气相色谱仪(采用HP-5色谱柱,色谱柱内径为0.25 mm,长度为30 m)分析产物,并计算苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性。

2.6. 光电化学测试

使用CHI 760E电化学工作站(美国CH仪器公司)进行测试,并选择300 W氙灯作为光源。在0.1 mol·L⁻¹的Na₂SO₄溶液中进行光电流分析,选择Ag/AgCl和Pt分别作为参比电极和对电极。工作电极的制备方法如下:利用超声将5 mg催化剂均匀分散于1 mL乙醇溶液中。将80 μL上述液体涂于ITO玻璃表面并干燥。循环伏安(CV)图和Mott-Schottky测量方法参考文献[1,12]。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂合成

如图1所示,采用水热法和浸渍法成功制备了PW₁₂-P-UCNS催化剂。首先,将尿素在550 °C下煅烧得到体相g-C₃N₄。随后,将g-C₃N₄进行酸处理和超声处理,得到剥离的g-C₃N₄纳米片。将上述粉末用磷酸进行进一步修饰,并引入PW₁₂,最终得到PW₁₂-P-UCNS催化剂。在此制备过程中,P-UCNS边界的-NH₂基团被酸质子化,并在PW₁₂和P-UCNS的界面形成[-NH³⁺][H₂PW₁₂O₄₀]⁻物种。

由于PW₁₂通过酸碱和静电相互作用负载于P-UCNS,从而避免Keggin基团的流失。此外,引入的PW₁₂加速了载流子的转移和分离。

3.2. 组成与结构

如图2所示,利用XRD光谱对体相g-C₃N₄、UCNS、P-UCNS、PW₁₂和PW₁₂-P-UCNS的化学结构进行探究。在体相g-C₃N₄的XRD光谱中,位于27.5°和13.0°处的两个宽峰分别对应(002)和(100)晶面[12,14]。由于杂环N原子(C-N=C)的质子化,UCNS和P-UCNS的(002)特征峰与体相g-C₃N₄相比发生了轻微偏移[15-17]。此外,P-UCNS的特征峰向更高的2θ角偏移,这是由纳米片之间较低的堆积程度所致[18,19]。在PW₁₂-P-UCNS的XRD光谱图中,归属于Keggin结构(2θ=8°~11°和18°~30°)和P-UCNS(2θ=14°和28.2°)的特征峰均出现了,表明在引入PW₁₂后,Keggin和P-UCNS的结构均保持不变。

进一步对PW₁₂-P-UCNS催化剂进行傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征以获得其结构信息。在图2(b)中,位于810 cm⁻¹和890 cm⁻¹处的吸收峰来源于庚嗪环的呼吸振动峰[20]。位于1637 cm⁻¹、1570 cm⁻¹和1463 cm⁻¹处的信号来源于ν_{C-N},而1416 cm⁻¹处的信号源于ν_{C=N}[21,22]。此外,位于1248 cm⁻¹和1327 cm⁻¹的信号可归属于ν_{C-NH-C}或ν_{C-N(C)-C}[17,23]。位于3000~3500 cm⁻¹处的红外宽峰归属于ν_{O-H}和ν_{N-H}[24,25]。对于UCNS和P-UCNS催化剂,位于1463 cm⁻¹和1637 cm⁻¹处的信号(分别归属于C=N和C-N)分别偏移至1466 cm⁻¹和1639 cm⁻¹。此外,位于1570 cm⁻¹处的CN杂环中的C=N信号峰强度明显降低,表明g-C₃N₄已成功质子化[15,26,27]。P-UCNS催化剂在985 cm⁻¹处出现了新的特征峰,其归属于磷酸基团[28]。PW₁₂分别在1080 cm⁻¹、984 cm⁻¹、890 cm⁻¹和798 cm⁻¹处出现特征振动峰[29]。PW₁₂和P-UCNS的上述所有特征峰均在PW₁₂-P-UCNS的FT-IR光谱图中出现。因此,上述的结果说明:① g-C₃N₄经过剥离、质子化、磷酸改性后成功转化为P-UCNS;② PW₁₂成功负载于P-UCNS表面;③ PW₁₂的Keggin结构在负载后仍然保持完整。

随后,将PW₁₂-P-UCNS催化剂进行XPS表征。如图3(a)所示,P、O、N、W和C元素的信号峰清晰可见。PW₁₂-P-UCNS催化剂的C 1s XPS光谱图[图3(b)]可被拟合为289.2 eV、288.0 eV、286.0 eV和284.8 eV处

的4个特征峰。其中，结合能位于288.0 eV和284.8 eV处的特征峰分别归属于 $\text{N}=\text{C}(-\text{N})_2$ 单元和石墨相中的不定形碳[16,30,31]。以 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{NH}_2$ 形式存在的碳原子分别位于图中的289.2 eV和286.0 eV处。在 $\text{N} 1s$ 光谱图中[图3 (c)], 位于404.0 eV、400.2 eV、399.1 eV和398.2 eV处的4个特征峰分别归属于 $\text{C}-\text{NH}^+=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 或 $\text{N}-\text{H}_2$ 基团、 $\text{N}-(\text{C})_3$ 和 sp^2 杂化的 $\text{C}-\text{N}=\text{C}$ 基团[32–35]。此外，由于质子化和 PW_{12} 物种的强静电相互作用，

PW_{12} -P-UCNS催化剂的 $\text{C} 1s$ 和 $\text{N} 1s$ 光谱图中的特征峰与UCNS和P-UCNS相比均发生了明显偏移[13,17,29]。在图3 (d)中，从 PW_{12} -P-UCNS催化剂的 $\text{W} 4f$ XPS光谱图中可看到位于37.4 eV和35.3 eV处的两个特征峰，分别归属于 $\text{W} 4f_{5/2}$ 和 $\text{W} 4f_{7/2}$ 自旋轨道，表明引入的 PW_{12} 中的 W 元素为 W^{VI} 物种[36]。另外，从图中还能发现 PW_{12} -P-UCNS催化剂中的这两个特征峰的位置相比 PW_{12} 光谱图($\text{W} 4f_{5/2}$ 为37.9 eV和 $\text{W} 4f_{7/2}$ 为35.8 eV)向低结合能

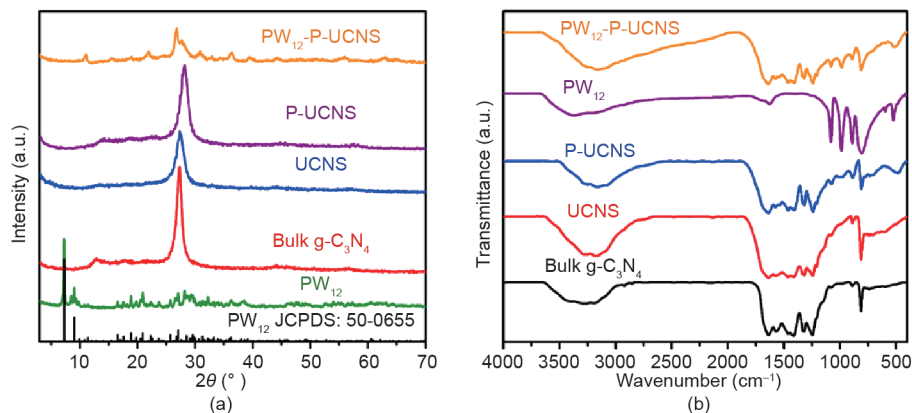


图2. UCNS、P-UCNS、体相 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、 PW_{12} 和 PW_{12} -P-UCNS的XRD光谱图 (a) 和FT-IR光谱图 (b)。

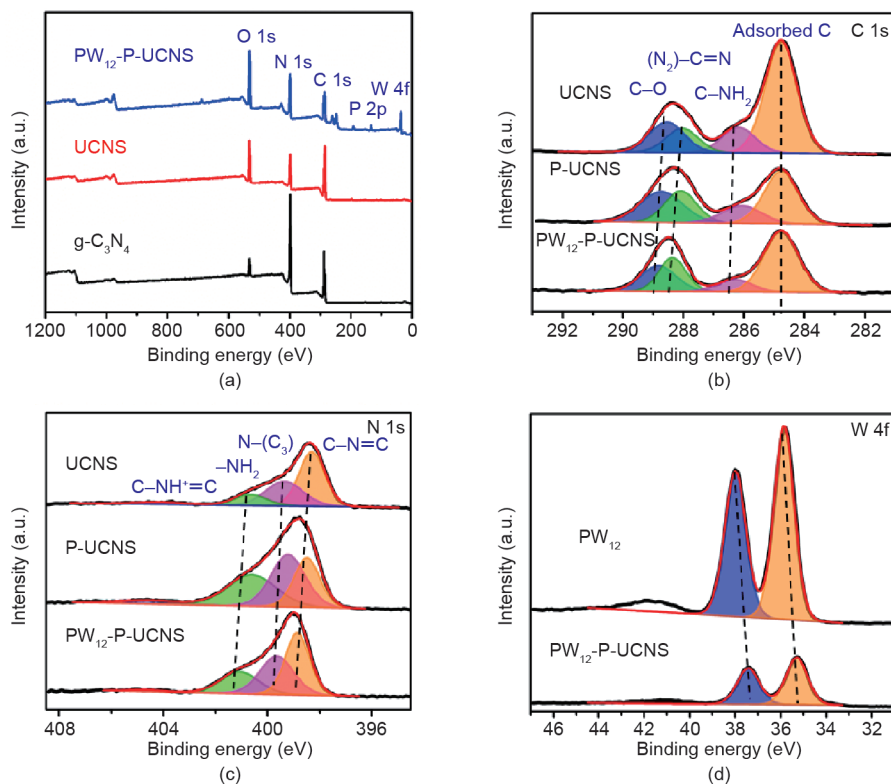


图3. 不同催化剂 (PW_{12} -P-UCNS、 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 和UCNS) 的XPS光谱图 (a); UCNS、P-UCNS、 PW_{12} -P-UCNS的 $\text{C} 1s$ XPS光谱图 (b) 和 $\text{N} 1s$ XPS光谱图 (c) 以及 PW_{12} 和 PW_{12} -P-UCNS的 $\text{W} 4f$ XPS光谱图 (d)。

方向发生偏移,这是由于P-UCNS与Keggin基团之间存在较强的化学作用[37]。

3.3. 形貌与性质

PW₁₂-P-UCNS的形貌用TEM进行探究,并与g-C₃N₄、UCNS和P-UCNS进行比较。如图4所示,所制备的材料均呈现纳米层状结构。与呈现较厚块状结构(厚度约为29 nm,见附录A中的图S1)的g-C₃N₄相比,制备的PW₁₂-P-UCNS为超薄纳米片(厚度约为12 nm,见图S1)。开放的表面提供了丰富的活性位点和更短的传质距离,有利于加速电荷的分离与转移,从而增强PW₁₂-P-UCNS的光氧化活性[38]。此外,g-C₃N₄经水热处理后,UCNS的厚度迅速下降至10 nm,并且,在引入磷酸和POM后厚度依然保持不变,这一结果与原子力显微镜(AFM)得到的结果一致。仔细观察HRTEM图像(见附录A中的图S2)发现,PW₁₂-P-UCNS中有许多均匀分散的黑点,其尺寸与PW₁₂团簇一致,说明PW₁₂-P-UCNS中的多酸分子呈黑点状均匀分布于P-UCNS上。此外,通过孔隙率表征证明UCNS、P-UCNS和PW₁₂-P-UCNS具有多孔的纳米结构(见附录A中的图S3)。

3.4. 光谱吸收性质

利用紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis/DRS)探究UCNS、g-C₃N₄、P-UCNS和PW₁₂-P-UCNS的能带结构和光学吸收特性。如图5所示,PW₁₂的吸收区域为200~422 nm,这是由W=O和W-O-W处的O 2p到W 5d

轨道的电荷转移造成的[12]。此外,其余催化剂的吸收边为440~480 nm,这是由电荷从N 2p轨道的价带(VB)跃迁到C 2p轨道的导带(CB)所引起的[39]。在PW₁₂-P-UCNS催化剂的光谱中未发现与PW₁₂或P-UCNS相关的吸收峰(图5),表明负载的PW₁₂均匀分散于催化剂中[13]。依据 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 相对光子能 $(h\nu)$ 的变化图(见图S4),按照公式 $(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$ 计算催化剂的带隙(E_g),式中, ν 、 E_g 、 A 和 α 分别代表光的频率、带隙能量、比例常数和吸收模量[40,41]。PW₁₂、g-C₃N₄、UCNS和P-UCNS的 E_g 分别为2.80 eV、2.62 eV、2.69 eV和2.42 eV。相比于g-C₃N₄和UCNS,带隙能的蓝移证明P-UCNS的光吸收能力有所提高。

3.5. 催化性能

以氙灯作为反应光源,选取在水相中氧化苯甲醇来探究PW₁₂-P-UCNS的光催化性能。作为对比,同时探究了PW₁₂、P-UCNS和不同PW₁₂负载量的PW₁₂-P-UCNS催化剂的光催化性能(相应的表征结果如图S5和S7所示)。

图6(a)显示了PW₁₂、P-UCNS和PW₁₂-P-UCNS在氙灯照射下对苯甲醇选择性氧化的活性。在相同的条件下,还进行了不添加光催化剂的空白对照实验,结果表明,不添加PW₁₂-P-UCNS的反应在照射2 h后几乎无法进行。针对反应物苯甲醇与光催化剂之间存在的吸附平衡问题,首先将催化体系置于黑暗中并匀速搅拌0.5 h。光照2 h后,光催化氧化活性的顺序为:PW₁₂-P-UCNS > P-UCNS > PW₁₂。结果表明,PW₁₂-P-UCNS具有最高的

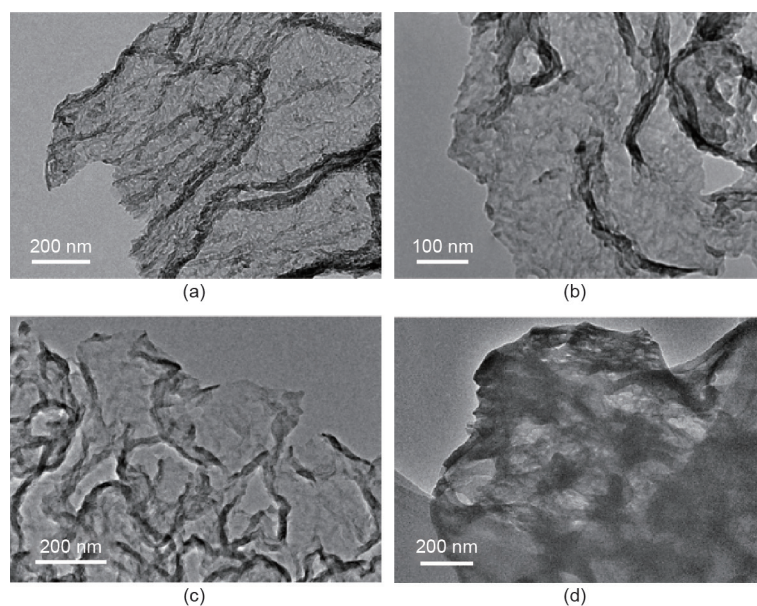


图4. PW₁₂-P-UCNS (a)、P-UCNS (b)、UCNS (c) 和体相g-C₃N₄ (d) 的TEM图。

光催化氧化活性, 苯甲醇转化率为58.3%, 苯甲醛选择性为99.5%。此外, 探究了不同PW₁₂负载量对PW₁₂-P-UCNS催化性能的影响。如图6 (b) 所示, 随着PW₁₂负载量的增加, 苯甲醇的转化率上升, 而苯甲醛的选择性明显降低。综合考虑苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性, 选取PW₁₂负载量为34.8% (质量分数) 的PW₁₂-P-UCNS进行后续的光催化性能测试 (见图S8)。进一步将制备的PW₁₂-P-UCNS的光催化氧化活性与文献中报道的活性进行比较, 结果显示, 其展现出优异的催化性能 (见表S1)。制备的PW₁₂-P-UCNS催化剂具有以下三个方面的优势: ①催化体系的溶剂为水, 合成过程绿色、环境友好并可持续发展; ②在温和的反应条件下 (反应时间短、反应温度低) 获得高选择性目标产物和高转化

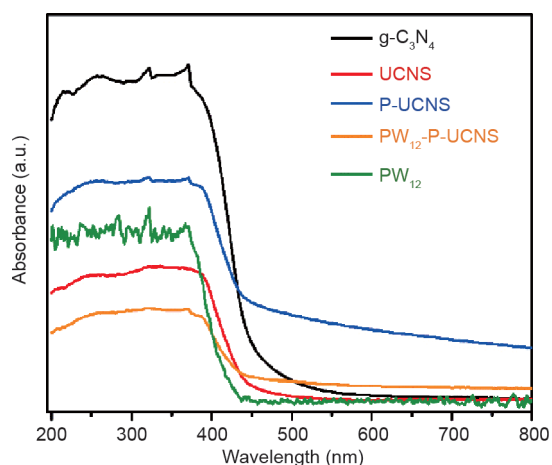
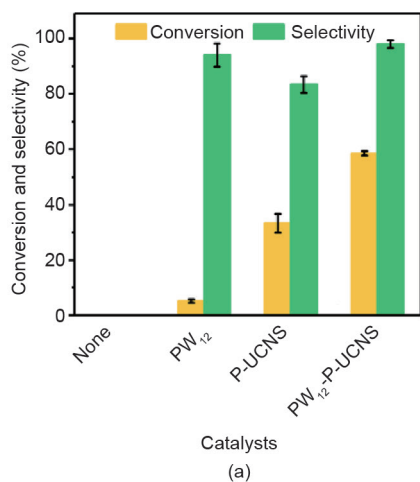


图5. g-C₃N₄、UCNS、P-UCNS、PW₁₂和PW₁₂-P-UCNS的紫外-可见漫反射吸收光谱图。



率反应物; ③与贵金属相比, 该催化剂稳定性高, 生产成本低。

3.6. 光催化剂的循环利用

光催化剂的再生性和重复使用性是评价其性能的两个关键问题。在本研究中, 将制备的PW₁₂-P-UCNS催化剂用于催化苯甲醇的氧化反应, 并连续循环5次。如图7 (a) 所示, 连续5次循环后, 苯甲醛的选择性基本保持不变, 而苯甲醇的转化率在3次循环后略有下降。为了分析活性损失的原因, 首先将光催化剂与反应液分离, 并进行电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 分析, 以确定PW₁₂是否在催化体系中浸出。钨含量的结果表明, 反应过程中没有磷酸溶脱现象发生。此外, 通过FT-IR、XRD和TEM等表征手段对回收的PW₁₂-P-UCNS催化剂的结构和形貌进行研究。如图7 (b) 所示, 回收的PW₁₂-P-UCNS催化剂仍然保持薄的纳米片结构。此外, 在图7 (d) 中, 仍可清晰观察到归属于PW₁₂的Keggin结构的特征峰, 说明PW₁₂-P-UCNS未发生明显的结构变化。以上结果表明, 进行连续5次循环实验后, PW₁₂-P-UCNS的活性降低可能是由于循环实验过程中催化剂的质量损失引起的, 并且所制备的PW₁₂-P-UCNS可以连续进行至少5次循环使用, 同时不发生明显的形貌和结构变化。

3.7. 光催化机理

光催化反应中电荷分离和电子转移的效率可以通过测试光电化学性能来监测[4]。首先, 利用瞬态光电流

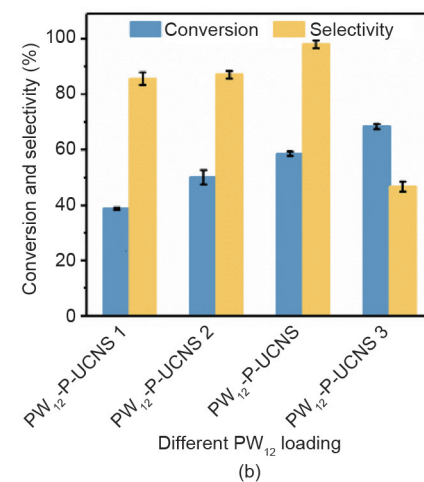


图6. 不同光催化剂 (a) 和不同PW₁₂负载量 (b) 的PW₁₂-P-UCNS在水相中的苯甲醇转化率和苯甲醛选择性。PW₁₂-P-UCNS的PW₁₂负载量为34.8% (质量分数); PW₁₂-P-UCNS 1的PW₁₂负载量为13.7% (质量分数); PW₁₂-P-UCNS 2的PW₁₂负载量为22.6% (质量分数); PW₁₂-P-UCNS 3的PW₁₂负载量为46.2% (质量分数)。反应条件: 20 mg催化剂, 10 mL水, 0.1 mmol苯甲醇, 氙灯照射2 h。

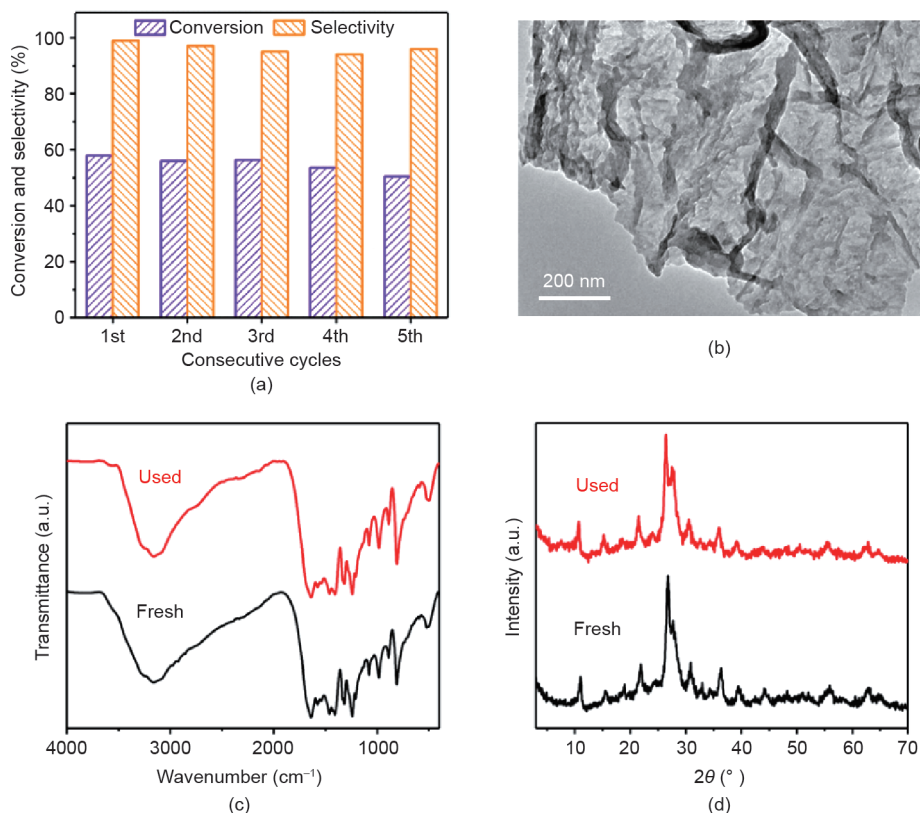


图7. PW_{12} -P-UCNS 催化剂的催化循环性能图 (a)、 PW_{12} -P-UCNS 催化剂使用前后的TEM图 (b)、FT-IR 光谱图 (c) 和XRD 光谱图 (d)。反应条件: 20 mg 催化剂, 10 mL 水, 0.1 mmol 苯甲醇, 氙灯照射 2 h。

测试评价所制备的P-UCNS和 PW_{12} -P-UCNS光催化剂光生载流子的分离和转移效率。如图8 (a) 所示, P-UCNS和 PW_{12} -P-UCNS的光电流响应可以在5个光照周期内重现并保持稳定。 PW_{12} -P-UCNS催化剂的光电流强度(2.52 μ A)是P-UCNS (0.66 μ A) 的3.8倍, 表明在催化体系中引入 PW_{12} 能够在一定程度上提高光生载流子的分离和转移能力。引入的 PW_{12} 作为优异的电子受体有效限制了光生电子和空穴的复合。此外, 光致发光(PL)光谱反映了光生电子-空穴对的复合速率。如图S9所示, 制备的 PW_{12} -P-UCNS催化剂相比g- C_3N_4 、UCNS和P-UCNS具有最低的光生载流子复合率, 这与瞬态光电流的测试结果一致。

随后, 利用电化学阻抗谱(EIS)对光生电子和空穴的分离效率进行研究[2]。电荷转移和分离效率可以通过Nyquist图的半圆半径大小来反应, 半圆的半径越小则电荷转移阻抗越小, 光生电子的转移能力越强[42,43]。相比P-UCNS, PW_{12} -P-UCNS催化剂显示出直径更小的半圆, 这意味着 PW_{12} -P-UCNS具有更小的光电阻抗和更高的电荷分离效率[图8 (b)]。上述结果表明, PW_{12} 的引入有效提高了光催化剂的光生载流子分离和

转移效率。

为了探究 PW_{12} -P-UCNS催化剂选择性苯甲醇氧化反应的机理, 借助电子自旋共振(ESR)来监测苯甲醇氧化过程中可能形成的活性物质。如图9 (a) 所示, 在无光照的条件下未出现特征峰信号。在光照条件下, 在存在 PW_{12} -P-UCNS催化剂的甲醇溶液体系中, 出现了强度比为1:1:1:1的四重特征峰, 将其归属于5,5-二甲基-1-吡咯啉氮氧化物(DMPO)· O_2^- 的特征峰[44]。这表明 PW_{12} -P-UCNS催化剂在光照反应过程中有超氧自由基($\cdot O_2^-$)生成。

使用过硫酸钾($K_2S_2O_8$)作为电子捕获剂、草酸($C_2H_2O_4$)作为空穴捕获剂、1,4-苯醌(BQ)作为 $\cdot O_2^-$ 捕获剂以及叔丁醇(TBA)作为 $\cdot OH$ 捕获剂[1,2,5,45], 仔细考察了不同活性物质对模型反应的影响。如图9(b)所示, 当在反应体系中加入 $C_2H_2O_4$ 或BQ时, 苯甲醇转化率急速下降, 这一结果证明了 $\cdot O_2^-$ 和空穴是该反应体系中重要的活性物质。然而当加入TBA后, 反应底物苯甲醇的转化率未发生明显改变, 这一结果说明 $\cdot OH$ 对于该反应体系无重要作用。此外, 在添加 $K_2S_2O_8$ 之后, 苯甲醇的转化率略有上升, 这可能是由于电子捕获剂的添

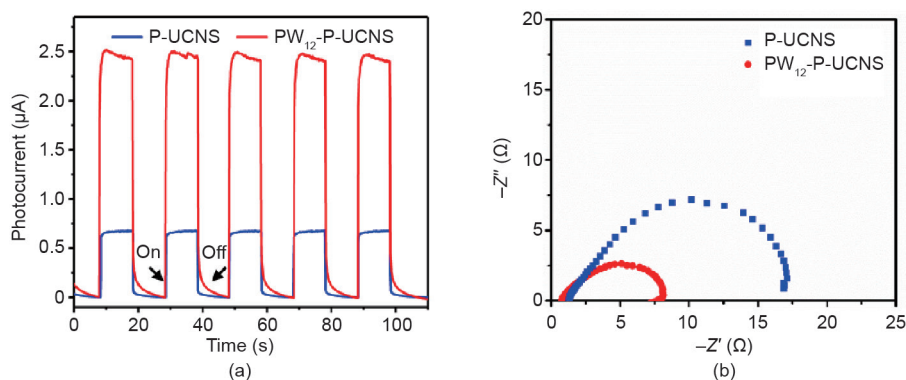


图8. P-UCNS和PW₁₂-P-UCNS的瞬态光电流图 (a) 与电化学阻抗谱 (EIS) (b)。-Z'': 虚部阻抗; Z': 实部阻抗。

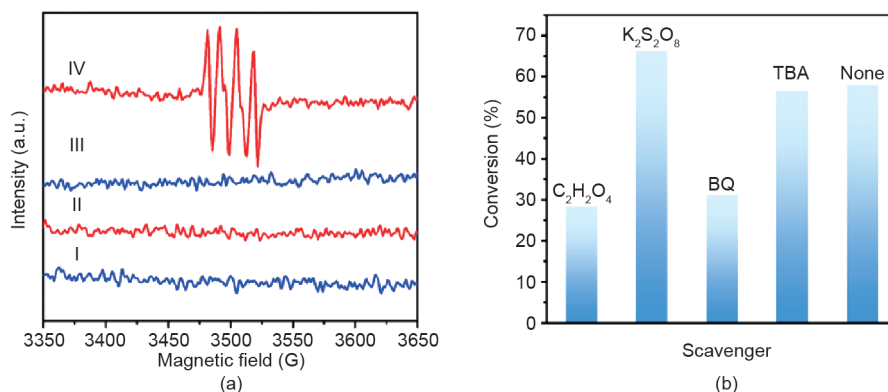


图9. (a) PW₁₂-P-UCNS的ESR图。I: DMPO在黑暗条件下; II: PW₁₂-P-UCNS在黑暗条件下; III: DMPO在氙灯照射下; IV: PW₁₂-P-UCNS在氙灯照射下。(b) PW₁₂-P-UCNS光催化的苯甲醇氧化反应中活性物质的捕获实验。1 G = 1 × 10⁻⁴ T。

加增加了对光生电子的消耗, 从而导致PW₁₂-P-UCNS上光生空穴数量的增加, 使得空穴将催化剂表面的苯甲醇氧化, 提高了转化率[1]。

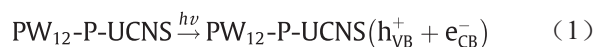
基于上述结果, 在PW₁₂-P-UCNS光催化的苯甲醇氧化反应中, 光生空穴h_{VB}⁺和·O₂⁻是主要的活性物质。

通过计算催化剂的带隙、CV曲线和测量平带电势(见图S10), 估算出PW₁₂和P-UCNS的CB和VB的相对位置。基于以上结果, 可能的反应机理为传统的II型-异质结机理或者Z型机理。

如果制备的PW₁₂-P-UCNS催化剂遵循II型-异质结机理, 则P-UCNS的CB中的光生电子会在PW₁₂的未占有电子的能级最低的轨道(LOMO)中积累, 而PW₁₂的VB中的空穴会转移到P-UCNS的已占有电子的能级最高的轨道(HOMO)。如图S11所示, PW₁₂的CB的电势(+0.30 V vs NHE, 由CV法测定, NHE是标准氢电极, 见图S10)比O₂/·O₂⁻的氧化还原电势(-0.33 V vs NHE)更正[28,46], 这很难将O₂直接还原为·O₂⁻。同理, P-UCNS的VB上的空穴也无法生成·O₂⁻。上述提出的II型-异质结机理与ESR结果相矛盾。因此, 对于该催化

体系, 我们提出了Z型机理。

图10揭示了PW₁₂-P-UCNS选择性光催化苯甲醇氧化合成苯甲醛的机理。PW₁₂-P-UCNS受到光照激发后, 形成了光生空穴-电子对[式(1)]。PW₁₂和P-UCNS紧密接触并且二者的能带结构匹配良好, 这促使P-UCNS的VB会连续不断接收来自PW₁₂CB上自发迁移的光生电子, PW₁₂的光生电子与P-UCNS的空穴发生复合。在Z型机理驱使的苯甲醇光氧化反应中, PW₁₂VB的空穴将反应底物苯甲醇氧化为自由基阳离子C₆H₅CH₂OH^{*+}[式(2)]。同时, 由于磷酸的修饰使得P-UCNS表面能吸附更多的O₂[13,28,46], O₂捕获P-UCNS的电子后产生更多的·O₂⁻[式(3)]。最终, ·O₂⁻与自由基阳离子C₆H₅CH₂OH^{*+}反应生成目标产物苯甲醛[式(4)]。



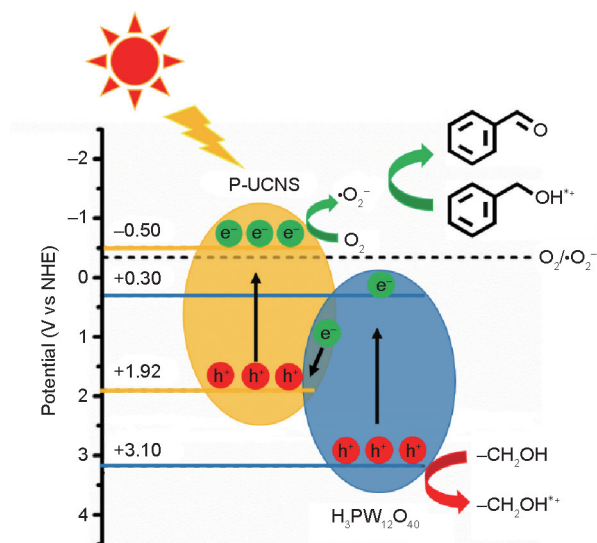
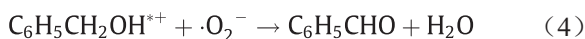


图10. 水相中PW₁₂-P-UCNS光催化选择性氧化苯甲醇的反应机理。



另一方面，由于PW₁₂-P-UCNS光催化剂表面存在C-N-H、C-OH和POM物种，因此其可以作为氢键受体。因此，PW₁₂-P-UCNS光催化剂表面更易通过氢键或静电相互作用吸附反应物，从而获得较高的苯甲醇转化率。同时，苯甲醛与PW₁₂-P-UCNS之间的弱相互作用使得前者能迅速从表面解吸，避免了目标产物的过度氧化，从而获得了苯甲醛的高选择性。该Z型机理驱动的光催化氧化反应表现出优异的苯甲醇转化率和苯甲醛选择性，这归因于光生电子-空穴对的快速分离和大量的·O₂⁻。基于上述结果，所制备的PW₁₂-P-UCNS对于水相中苯甲醇的氧化反应是高效、环境友好的光催化剂。

4. 结论

综上所述，通过将PW₁₂负载于磷酸修饰的g-C₃N₄纳米片上，成功构建了一种高效、环境友好型PW₁₂-P-UCNS光催化剂。所制备的PW₁₂-P-UCNS光催化剂在选择性氧化苯甲醇合成苯甲醛的反应中表现出优异的光催化性能，即反应2 h后，苯甲醇转化率为58.3%，苯甲醛选择性为99.5%。通过光电流测试、自由基捕获实验和ESR表征等光化学性质的测定，提出Z型光催化机理。PW₁₂-P-UCNS光催化剂的优异性能可归因于以下几个方面：①引入的Keggin基团有效促进了电子的自发迁移，从而加速了载流子的分离；②P-UCNS表面吸附更多的O₂，从而产生更多的·O₂⁻（当前选择性光氧化反应过程

中的主要活性物种）。基于上述结果，PW₁₂-P-UCNS光催化剂在光驱动的氧化反应中表现出巨大潜力。

致谢

本研究受国家自然科学基金（21625101、21521005和21808011）、国家重点研发计划（2017YFB0307303）、北京市自然科学基金（2202039）和中央高校基金（XK1802-6、XK1902和12060093063）资助。

Compliance with ethics guidelines

Lifu Wu, Sai An, and Yu-Fei Song declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.07.025>.

References

- [1] Su Y, Han Z, Zhang L, Wang W, Duan M, Li X, et al. Surface hydrogen bonds assisted meso-porous WO₃ photocatalysts for high selective oxidation of benzylalcohol to benzaldehyde. *Appl Catal B* 2017;217:108–14.
- [2] Xiao CL, Zhang L, Hao HC, Wang WZ. High selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and benzoic acid with surface oxygen vacancies on W₁₈O₄₉/holey ultrathin g-C₃N₄ nanosheets. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7(7):7268–76.
- [3] Xing MY, Qiu BC, Du MM, Zhu QH, Wang LZ, Zhang JL. Spatially separated CdS shells exposed with reduction surfaces for enhancing photocatalytic hydrogen evolution. *Adv Funct Mater* 2017;27(35):1702624.
- [4] Xiao X, Zheng CX, Lu ML, Zhang L, Liu F, Zuo XX, et al. Deficient Bi₂₄O₃₁Br₁₀ as a highly efficient photocatalyst for selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde under blue LED irradiation. *Appl Catal B* 2018;228:142–51.
- [5] Yang X, Zhao H, Feng J, Chen Y, Gao S, Cao R. Visible-light-driven selective oxidation of alcohols using a dye-sensitized TiO₂-polyoxometalate catalyst. *J Catal* 2017;351:59–66.
- [6] Chen ZM, Wang JG, Zhai GJ, An W, Men Y. Hierarchical yolk-shell WO₃ microspheres with highly enhanced photoactivity for selective alcohol oxidations. *Appl Catal B* 2017;218:825–32.
- [7] Chen YZ, Wang ZU, Wang H, Lu J, Yu SH, Jiang HL. Singlet oxygen-engaged selective photo-oxidation over Pt nanocrystals/porphyrinic MOF: the roles of photothermal effect and Pt electronic state. *J Am Chem Soc* 2017;139(5):2035–44.
- [8] Sun XS, Luo X, Zhang XD, Xie JF, Jin S, Wang H, et al. Enhanced superoxide generation on defective surfaces for selective photooxidation. *J Am Chem Soc* 2019;141(9):3797–801.
- [9] Derikvandi H, Nezamzadeh-Ejhieh A. Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature. *J Hazard Mater* 2017;321:629–38.
- [10] R ther T, Bond AM, Jackson WR. Solar light induced photocatalytic oxidation of benzyl alcohol using heteropolyoxometalate catalysts of the type [S₂M₁₈O₆₂]⁴⁻. *Green Chem* 2003;5(4):364–6.
- [11] Gao SY, Cao R, L  J, Li GL, Li YF, Yang HX. Photocatalytic properties of polyoxometalate–thionine composite films immobilized onto microspheres under sunlight irradiation. *J Mater Chem* 2009;19(24):4157–63.
- [12] Meng JQ, Wang XY, Yang X, Hu A, Guo YH, Yang YX. Enhanced gas-phase photocatalytic removal of aromatics over direct Z-scheme-dictated H₃PW₁₂O₄₀/g-C₃N₄ film-coated optical fibers. *Appl Catal B* 2019;251: 168–80.

- [13] Xiao CL, Zhang L, Wang KF, Wang HP, Zhou YY, Wang WZ. A new approach to enhance photocatalytic nitrogen fixation performance via phosphate-bridge: a case study of $\text{SiW}_{12}/\text{K-C}_3\text{N}_4$. *Appl Catal B* 2018;239:260–7.
- [14] Liu JH, Zhang TK, Wang ZC, Dawson G, Chen W. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *J Mater Chem* 2011;21(38):14398–401.
- [15] Zhang YJ, Thomas A, Antonietti M, Wang XC. Activation of carbon nitride solids by protonation: morphology changes, enhanced ionic conductivity, and photoconduction experiments. *J Am Chem Soc* 2009;131(1):50–1.
- [16] Du XR, Zou GJ, Wang ZH, Wang XL. A scalable chemical route to soluble acidified graphitic carbon nitride: an ideal precursor for isolated ultrathin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets. *Nanoscale* 2015;7(19):8701–6.
- [17] Wang HF, Zhao M, Zhao Q, Yang YF, Wang CY, Wang YJ. In-situ immobilization of $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ on protonated graphitic carbon nitride under hydrothermal conditions: a highly efficient and reusable catalyst for hydroxylation of benzene. *Ind Eng Chem Res* 2017;56(10):2711–21.
- [18] Ou HH, Tang C, Chen XR, Zhou M, Wang XC. Solvated electrons for photochemistry syntheses using conjugated carbon nitride polymers. *ACS Catal* 2019;9(4):2949–55.
- [19] Yu HJ, Shi R, Zhao YX, Bian T, Zhao YF, Zhou C, et al. Alkali-assisted synthesis of nitrogen deficient graphitic carbon nitride with tunable band structures for efficient visible-light-driven hydrogen evolution. *Adv Mater* 2017;29(16):1605148.
- [20] Liu HF, Li HJ, Lu JM, Zeng S, Wang M, Luo NC, et al. Photocatalytic cleavage of C–C bond in lignin models under visible light on mesoporous graphitic carbon nitride through $\pi\text{-}\pi$ stacking interaction. *ACS Catal* 2018;8(6):4761–71.
- [21] Gao HH, Yang HC, Xu JZ, Zhang SW, Li JX. Strongly coupled $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets- Co_3O_4 quantum dots as 2D/0D heterostructure composite for peroxydisulfate activation. *Small* 2018;14(31):1801353.
- [22] Wang WJ, Xu P, Chen M, Zeng GM, Zhang C, Zhou CY, et al. Alkali metal-assisted synthesis of graphite carbon nitride with tunable band-gap for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6(11):15503–16.
- [23] Zhu JJ, Xiao P, Li HL, Carabineiro SAC. Graphitic carbon nitride: synthesis, properties, and applications in catalysis. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6(19):16449–65.
- [24] Yang SB, Gong YJ, Zhang JS, Zhan L, Ma LL, Fang ZY, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light. *Adv Mater* 2013;25(17):2452–6.
- [25] Lin QY, Li L, Liang SJ, Liu MH, Bi JH, Wu L. Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities. *Appl Catal B* 2015;163:135–42.
- [26] Xu YG, Xu H, Wang L, Yan J, Li HM, Song YH, et al. The CNT modified white C_3N_4 composite photocatalyst with enhanced visible-light response photoactivity. *Dalton Trans* 2013;42(21):7604–13.
- [27] Huang CH, Zhang WM, Yan ZM, Gao J, Liu W, Tong P, et al. Protonated mesoporous graphitic carbon nitride for rapid and highly efficient removal of microcystins. *RSC Adv* 2015;5(56):45368–75.
- [28] Liu C, Jing LQ, He LM, Luan YB, Li CM. Phosphate-modified graphitic C_3N_4 as efficient photocatalyst for degrading colorless pollutants by promoting O_2 adsorption. *Chem Commun* 2014;50(16):1999–2001.
- [29] Li KX, Yan LS, Zeng ZX, Luo SL, Luo XB, Liu XM, et al. Fabrication of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -doped carbon nitride nanotubes by one-step hydrothermal treatment strategy and their efficient visible-light photocatalytic activity toward representative aqueous persistent organic pollutants degradation. *Appl Catal B* 2014;156–157:141–52.
- [30] Zhang WX, Cui JC, Tao CA, Wu YG, Li ZP, Ma L, et al. A strategy for producing pure single-layer graphene sheets based on a confined self-assembly approach. *Angew Chem Int Ed* 2009;48(32):5864–8.
- [31] Sun YH, Meng PC, Liu X. Self-assembly of tungstophosphoric acid/acidified carbon nitride hybrids with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of imidacloprid and acetamiprid. *Appl Surf Sci* 2018;456:259–69.
- [32] Ma TY, Tang YH, Dai S, Qiao SZ. Proton-functionalized two-dimensional graphitic carbon nitride nanosheet: an excellent metal-/label-free biosensing platform. *Small* 2014;10(12):2382–9.
- [33] Han C, Wang YD, Lei YP, Wang B, Wu N, Shi Q, et al. In situ synthesis of graphitic- C_3N_4 nanosheet hybridized N-doped TiO_2 nanofibers for efficient photocatalytic H_2 production and degradation. *Nano Res* 2015;8(4):1199–209.
- [34] Ong WJ, Putri LK, Tan LL, Chai SP, Yong ST. Heterostructured $\text{AgX}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($X = \text{Cl}$ and Br) nanocomposites via a sonication-assisted deposition-precipitation approach: emerging role of halide ions in the synergistic photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Appl Catal B* 2016;180:530–43.
- [35] Yang XL, Qian FF, Zou GJ, Li ML, Lu JR, Li YM, et al. Facile fabrication of acidified $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ hybrids with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation. *Appl Catal B* 2016;193:22–35.
- [36] Subudhi S, Mansingh S, Swain G, Behera A, Rath D, Parida K. HPW-anchored UiO-66 metal-organic framework: a promising photocatalyst effective toward tetracycline hydrochloride degradation and H_2 evolution via Z-scheme charge dynamics. *Inorg Chem* 2019;58(8):4921–34.
- [37] Meng PC, Heng HM, Sun YH, Huang JH, Yang JP, Liu X. Positive effects of phosphotungstic acid on the *in-situ* solid-state polymerization and visible light photocatalytic activity of polyimide-based photocatalyst. *Appl Catal B* 2018;226:487–98.
- [38] Cai JS, Huang JY, Wang SC, Iocozzia J, Sun ZT, Sun JY, et al. Crafting mussel-inspired metal nanoparticle-decorated ultrathin graphitic carbon nitride for the degradation of chemical pollutants and production of chemical resources. *Adv Mater* 2019;31(15):1806314.
- [39] Wang Y, Wang XC, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angew Chem Int Ed* 2012;51(1):68–89.
- [40] Jiang LB, Yuan XZ, Zeng GM, Liang J, Chen XH, Yu HB, et al. In-situ synthesis of direct solid-state dual Z-scheme $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ photocatalyst for the degradation of refractory pollutant. *Appl Catal B* 2018;227:376–85.
- [41] Babaahamdi-Milani M, Nezamzadeh-Ejehieh A. A comprehensive study on photocatalytic activity of supported Ni/Pb sulfide and oxide systems onto natural zeolite nanoparticles. *J Hazard Mater* 2016;318:291–301.
- [42] Liang FF, Zhu YF. Enhancement of mineralization ability for phenol via synergetic effect of photoelectrocatalysis of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ film. *Appl Catal B* 2016;180:324–9.
- [43] Yang PJ, Ou HH, Fang YX, Wang XC. A facile steam reforming strategy to delaminate layered carbon nitride semiconductors for photoredox catalysis. *Angew Chem Int Ed* 2017;56(14):3992–6.
- [44] Du XD, Zhang YQ, Hussain I, Huang SB, Huang WL. Insight into reactive oxygen species in persulfate activation with copper oxide: activated persulfate and trace radicals. *Chem Eng J* 2017;313:1023–32.
- [45] Sun LQ, Li B, Chu XY, Sun N, Qu Y, Zhang XL, et al. Synthesis of Si–O-bridged $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ 2D-heterojunctional nanocomposites as efficient photocatalysts for aerobic alcohol oxidation and mechanism insight. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7(11):9916–27.
- [46] Chu MN, Hu K, Wang JS, Liu YD, Ali S, Qin CL, et al. Synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts with recyclable feature for efficient 2,4-dichlorophenol degradation and mechanisms. *Appl Catal B* 2019;243:57–65.