

BiOCl-*ov*/坡缕石复合可见光催化剂的制备及其对醇类的选择性氧化研究

孟双艳 杨红菊 朱楠 杨娇 杨瑞瑞 杨志旺*

(西北师范大学化学化工学院 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室

甘肃省高分子材料重点实验室 兰州 730070)

摘要 采用简单的一步水热法, 制备了一系列 BiOCl-*ov*/坡缕石(PGS)复合材料 x B/P (x 是复合材料中 BiOCl-*ov* 的摩尔含量). 通过扫描电子显微镜(SEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、 N_2 吸附-脱附、红外光谱(FT-IR)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、荧光光谱(PL)和电化学阻抗谱(EIS)对复合光催化剂的结构、形貌和光学性质以及电化学性质做了详细的表征. 研究了催化剂在可见光条件下对芳香醇的选择性氧化的催化性能, 结果表明, 以所得复合材料为催化剂, 在可见光照射下, 苯甲醇转化率达到 78%, 产物苯甲醛的选择性达到了 86%, 且催化剂的光稳定性良好.

关键词 坡缕石; BiOCl-*ov*; 可见光催化; 芳香醇; 选择性氧化

Preparation and Photocatalytic Activity of BiOCl-*ov*/palygorskite Nanocomposites for the Selective Oxidation of Alcohols under Visible Light Irradiation

Meng, Shuangyan Yang, Hongju Zhu, Nan Yang, Jiao
Yang, Ruirui Yang, Zhiwang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Lanzhou 730070)

Abstract A series of BiOCl-*ov*/palygorskite (PGS) nanocomposites (abbreviated as x B/P, where x is the molar content of BiOCl-*ov* in the composites) were synthesized by simple one-step hydrothermal method. The structure, morphology and photoelectrochemical properties of the nanocomposites have been thoroughly characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N_2 adsorption-desorption, Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), fluorescence spectroscopy (PL) and electrochemical impedance (EIS) spectra. As a typical rodlike natural mineral, PGS was commonly used as absorbent in many fields. Its photocatalytic properties was always ascribed to the defects in its crystal lattice after the acidic treatment, which would give contribution to the photoinduced electron conduction in its bulky nanoparticles. On the other hand, as a typical layered p-typed semiconductor, BiOCl-*ov* was widely used in many oxidations due to the many of oxygen vacancies existed in its nanostructure. The combination of rodlike PGS and layered BiOCl-*ov* could be successfully carried out through the formation of the nanocomposites due to their respective crystal structure as well as their catalytic activity. So the BiOCl-*ov*/PGS nanocomposites were well prepared according to the advantages of PGS and BiOCl-*ov*. With the carefully investigation of the structure of the nanocomposites, the results showed that the catalysts were successfully prepared. The structures of BiOCl-*ov* and PGS were all well remained after the preparing process. The photocatalytic activity of the prepared BiOCl-*ov*/PGS was detected through the selective oxidation of aromatic alcohols under visible-light conditions. It found that BiOCl-*ov*/PGS showed promising activity for the photocatalytic oxidation of alcohols under the irradiation of visible light. The conversion of 78% of benzalcohol as well as the selectivity of 86% of benzaldehyde was reached with the catalysis of the nanocomposites in the photocatalytic oxidation of benzalcohol. Some of the other substrates, including the derivatives of benzalcohol as well as diphenylmethanol could be well oxidized. Moreover, the nonaromatic substrate, that is, phenethyl alcohol, it was always thought to be not easy to be oxidized one, could also be oxidized to corresponding phenylacetaldehyde with high conversion (89%) and selectivity (99%). Meanwhile, the catalyst possessed well light stability. The photocatalytic mechanism of the oxidation was also investigated through the active species capturing experiments. It showed

* E-mail: yangzw@nwnu.edu.cn; Tel: 0931-7971455

Received December 17, 2018; published March 28, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21563026), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (No. IRT15R56), and the Innovation Team Basic Scientific Research Project of Gansu Province (No. 1606RJA324).

项目受国家自然科学基金(No. 21563026)、教育部“长江学者和创新团队发展计划”(No. IRT15R56)和甘肃省基础研究创新群体计划项目(No. 1606RJA324)资助。

that the major active species of the oxidation system was $\cdot\text{O}_2^-$ and $\cdot\text{OH}$ radicals.

Keywords palygorskite; BiOCl-*ov*; visible light catalysis; aromatic alcohol; selective oxidation

1 引言

能源短缺是人类面临的重大问题,而开发新能源(风能、太阳能、核能等)则是应对这一问题的关键^[1-3]. 太阳辐射出的能量巨大,且储量丰富,照射到地球表面的太阳能超过目前全球人类能源消耗量的10000倍,属于无限可再生的清洁能源,是重要的能量组成部分,可以满足当前和未来人类的能源需求.而太阳光谱主要集中在可见光部分,紫外光仅占4%,其他为红外光,所以发展具有长波长吸收的光催化材料具有重要的意义^[4,5].光催化技术则是有效利用太阳能的一种绿色环保的手段,它以光为能源,将光能转化为化学能,并且在此过程中不会产生额外的污染.光催化技术在有机合成中扮演着重要角色,由于该方法具有反应条件温和、试剂清洁、反应温度低、不需要基团保护和合成路线简单等优点,符合当前绿色化学和可持续发展的需要^[6].近年来,可见光促进的自由基氟烷基化反应受到了化学家们的极大关注^[7-9].

坡缕石(PGS)又称为凹凸棒,是一种具有特殊带状微观结构和棒状晶体结构的硅酸盐粘土矿物^[10].坡缕石晶体由2:1层状硅酸盐单元带组成,每个带沿着一组Si—O—Si键反转SiO₄四面体结构而连接到下一个单元^[11],它的理想晶体结构为Mg₅Si₂₀(OH)₂·(H₂O)₄·nH₂O,随产地不同而在其中含有其它金属离子如Al³⁺、Fe³⁺、Fe²⁺等.坡缕石具有良好的吸附性、流变性以及理想的胶体性能和耐热性能,并且具有优良的催化性能,同时,坡缕石还具有价格低廉、无毒等优点,是一种用途广泛的粘土矿物.坡缕石具有特殊的孔道结构,且是一种带有负电荷的天然硅酸盐矿物,它被认为是目前最有希望与其他物质形成功能化纳米复合催化剂的候选材料之一^[12].经酸化处理的坡缕石由于表面羟基的引入,使得坡缕石的吸附性能更强,也更有利于光生电子的传导^[13].坡缕石的八面体片状结构中具有晶格缺陷,其间有一定量的移动阳离子分布在晶格中,可作为过量负电荷的补偿离子存在,从而使酸化的坡缕石具有较强的离子交换能力和丰富的表面电荷^[11].

BiOCl是一种典型的p-型半导体材料^[14].BiOCl特殊的层状结构[Cl—O—Bi—O—Cl]会产生垂直于每层的内部静电场,可增强光激发电荷分离^[15],从而具有优异的光催化性能.同时,氧空位可作为传导电子的有效媒介,尤其在铋基光催化体系中^[16],而富含较多氧空位的BiOCl-*ov*纳米结构可以作为自媒介形成新的晶相,从而更有利于提高光催化性能^[17].许多研究人员报道了BiOCl对有机污染物光催化降解的效果,如正丁烷^[18],甲基橙(MO)^[19]和罗丹明B(RhB)^[20]的光催化降解等.BiOCl-*ov* (*ov*表示经过煅烧处理,且含有氧空位)与

其他半导体材料的复合,常被应用于光催化和电化学等领域.例如,郭烈锦课题组^[21]通过HCl处理表面的方法,通过Cl原子在BiVO₄表面上攻击V原子,并将V—O键置换为Cl—O共价键而生成了BiVO₄/BiOCl-*ov*异质结光阳极材料,BiVO₄/BiOCl-*ov*异质结的形成,极大地提高了BiVO₄的电荷分离效率,从而提高了催化剂的光催化效率.张礼知课题组^[22]将Au纳米颗粒负载于煅烧后的BiOCl-*ov*表面并用于苯甲醇的氧化反应,研究表明,所得催化剂对苯甲醇可见光氧化反应的催化活性有了明显的提高,苯甲醇的转化率达到75.6%,选择性高于99%,而相同条件下采用紫外光照射,苯甲醇的转化率虽然达到了83.9%,但产物苯甲醛的选择性仅为63.5%.

坡缕石是一种在我省有巨大储量的天然矿物,如何实现其综合利用是摆在每一位科研工作者面前的难题.由于坡缕石具有棒状的晶体结构,而经煅烧处理的BiOCl-*ov*具有片层晶体结构,从晶体结构上来看,二者应能够很好的复合.同时,坡缕石是常用的催化材料,而BiOCl-*ov*是常用的半导体光催化剂,因此,我们尝试将BiOCl-*ov*与坡缕石进行复合,通过简单方法制备了BiOCl-*ov*/坡缕石复合材料,在不引入贵金属离子的前提下,将其应用于可见光照射下苯甲醇的选择性氧化,考察所得材料对可见光的响应性,进而将其应用于其他光催化反应体系,以拓展催化剂适用范围的同时,也探索了坡缕石综合化利用的新途径.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 X射线衍射(XRD)

BiOCl-*ov*、坡缕石和一系列不同比例的复合材料*x* B/P的晶体结构通过XRD进行了表征(图1).通过与BiOCl-*ov* (JPDFS:00-06-0249)^[21]单晶拟合的衍射峰进行对比,可以看出实验合成的BiOCl-*ov*的衍射峰与其完全吻合,说明BiOCl-*ov*已成功制备.盐酸处理的坡缕石与天然的坡缕石的衍射峰完全吻合,证明盐酸处理并没有破坏坡缕石的晶体结构.所制备的复合材料2.5 B/P, 5 B/P, 7.5 B/P等都与BiOCl-*ov*有相似的衍射峰,说明坡缕石的引入对BiOCl-*ov*的结构没有影响;复合材料中观察到坡缕石的衍射峰不明显的原因主要是坡缕石在复合材料中占的比重太小,衍射峰较弱.

2.1.2 拉曼光谱(Raman spectra)

采用拉曼光谱(Raman spectra)对复合材料*x* B/P和BiOCl-*ov*的结构进行了表征(图2).在坡缕石的拉曼光谱中,没有观察到任何特征峰.BiOCl的拉曼光谱在144

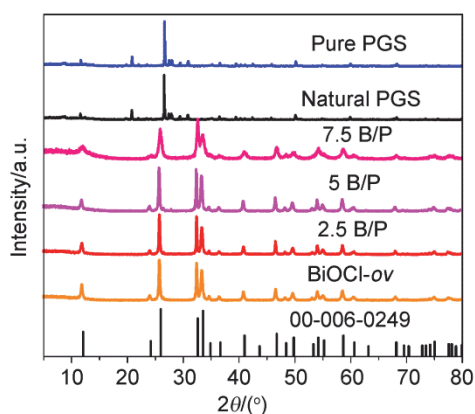


图1 样品的XRD图谱
Figure 1 XRD patterns of the samples

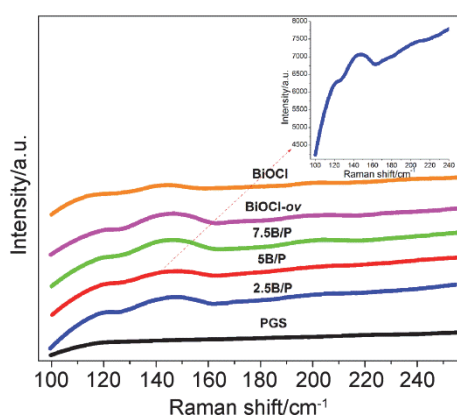


图2 样品的拉曼光谱图
Figure 2 Raman spectra of the samples

cm^{-1} 处有一个小的特征峰, BiOCl-ov 中 144 cm^{-1} 处的峰强度要比 BiOCl 的峰强度大, 复合材料在 144 cm^{-1} 处都有相同的特征峰, 但是峰强度有所不同, 这是氧空位的特征峰, 但是由于 BiOCl-ov 的荧光背景信号太强, 导致拉曼信号不明显。

2.1.3 扫描电子显微镜(SEM)

BiOCl-ov 和 $x \text{ B/P}$ 的形貌通过扫描电镜(SEM)进行表征(图3)。从图3a可以看出, 未煅烧的 BiOCl 显示出均匀而致密的球形聚集态形貌, 而经过煅烧(图3b)之后呈现出片状形貌, 且大小均一。从图3c和图3d可以看出, 坡缕石的形貌呈现出棒状结构。图3e是 5 B/P 复合材料的形貌, 从图中可以看出, 片状的 BiOCl-ov 与棒状的坡缕石均匀且紧密地复合在一起, 且两者各自的形貌均得以保持。

2.1.4 X射线光电子能谱(XPS)

图4为 5 B/P 的X射线光电子能谱图(XPS)。从图4a的XPS全谱中可知, 5 B/P 中含有O、Bi、C、Cl、Al、Mg和Si等元素, 284.8 eV 处是XPS仪器中不定型的碳氢化合物中 $\text{C}1\text{s}$ 的信号^[23,24]。高分辨的 $\text{O}1\text{s}$ 的XPS峰(图

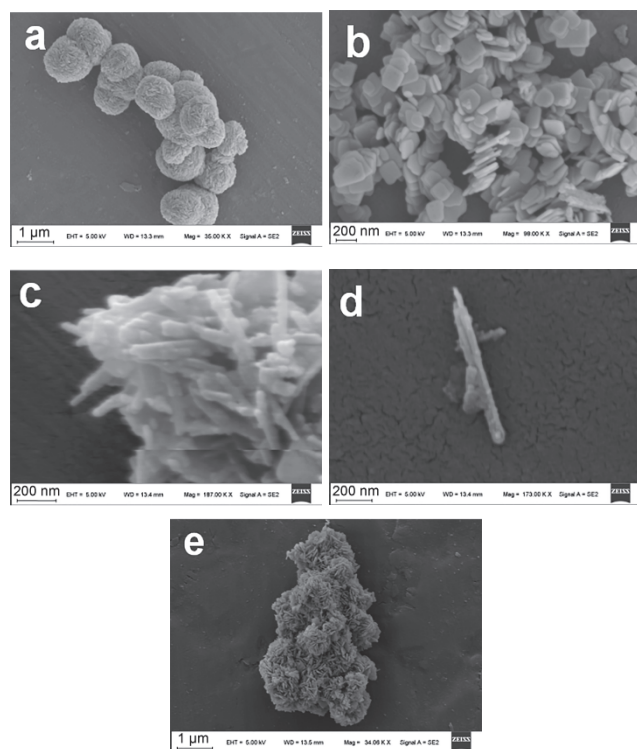


图3 BiOCl (a), BiOCl-ov (b), 坡缕石(c, d)和 5 B/P (e) 的SEM图
Figure 3 SEM images of BiOCl (a), BiOCl-ov (b), palygorskite (c, d) and 5 B/P (e)

4b)可分峰拟合为 529.9 , 530.8 , 531.5 , 532.2 和 533.3 eV 等特征峰。 529.9 eV 处的峰归属于晶格氧的特征峰^[25], 530.8 eV 处的峰归属于 O-H 的特征峰^[26], 531.5 eV 处的峰归属于 BiOCl-ov 中的氧的特征峰^[25], 532.2 eV 处的峰归属于坡缕石中的 Si-O 键的特征峰^[27], 而 533.3 eV 处的峰归属于分子内的吸附氧的特征峰^[25]。对于Cl(图4c)来说, 结合能位于 197.7 和 199.4 eV 处的峰分别归属于 $\text{Cl}2\text{p}3/2$ 和 $\text{Cl}2\text{p}1/2$ 的特征峰^[21]。对于Bi(图4d)来说, 结合能位于 159.13 和 164.43 eV 处的峰分别归属于 $\text{Bi}4\text{f}7/2$ 和 $\text{Bi}4\text{f}5/2$ 的特征峰^[21]。从图中也可以看出, 纯化处理后的坡缕石中含有少量的Al(图4e), Mg(图4f), 还含有较多量的Si(图4g)。而与煅烧处理 BiOCl-ov 相比, 复合材料 5 B/P 中 $\text{O}1\text{s}$ 的特征峰向低值移动, 证明 BiOCl-ov 与坡缕石之间具有强的相互作用。对煅烧处理的 BiOCl-ov 与 5 B/P 复合材料中的Bi元素的XPS进行分峰, 5 B/P 复合中材料Bi的 $4\text{f}7/2$ 与 $4\text{f}5/2$ 的特征峰分别在 159.83 和 165.08 eV 结合能处, 表明晶体结构中存在 Bi^{3+} , 这一数值与纯的 BiOCl-ov 相比, 两种材料复合后 $\text{Bi}4\text{f}7/2$ 向高值移动, 而 $\text{Bi}4\text{f}5/2$ 向低值移动, 这证明两种材料是以化学键的形式相结合而并非范德华力。

2.1.5 紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)

紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)可用于分析样品的光学性质。如图5a所示, 几乎所有的样品在 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 处都有强的吸收, 说明该样品对可见光有响应。

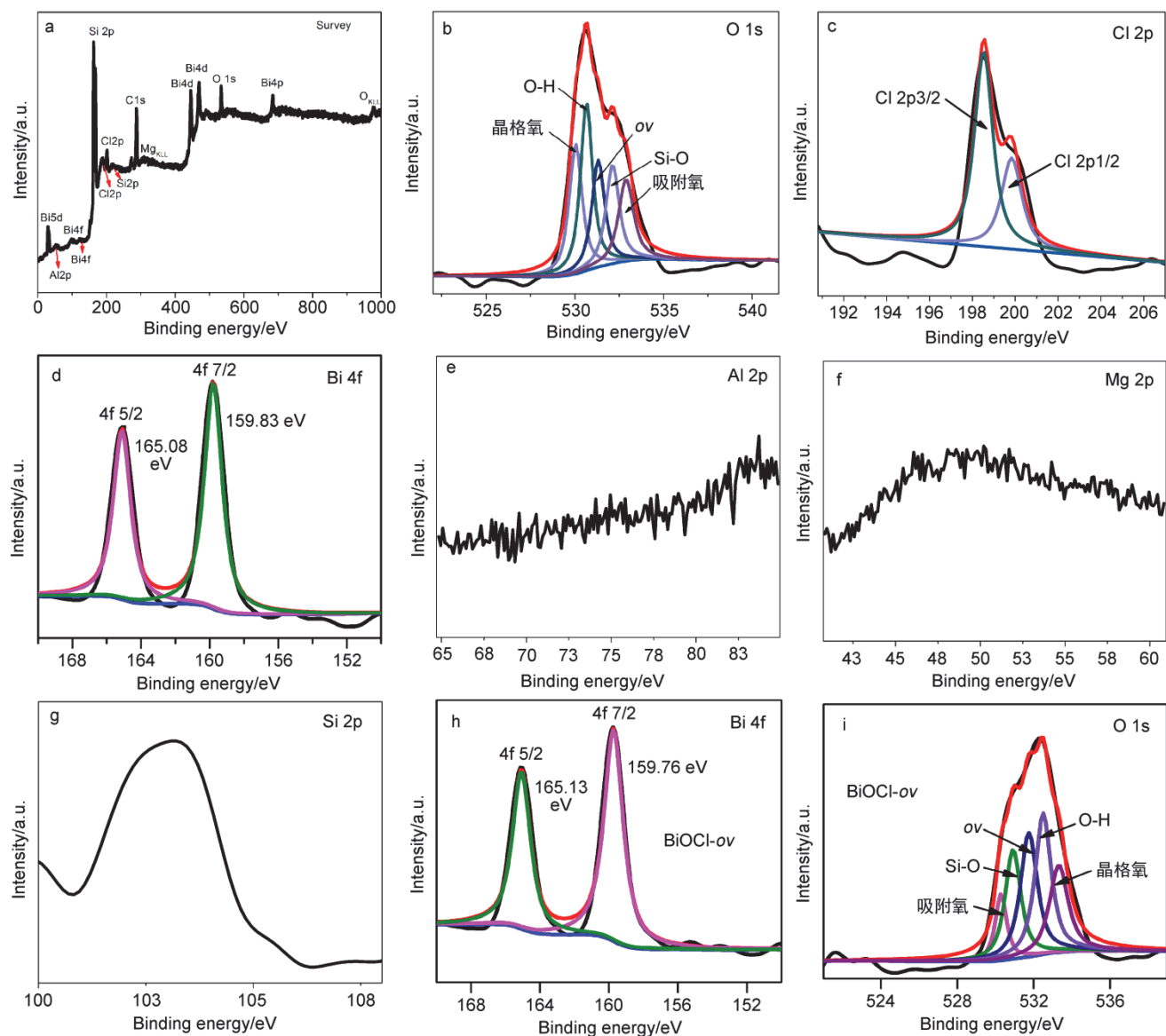


图4 复合材料 5 B/P 的 XPS 谱图和 BiOCl-ov 的 Bi 4f (h)、O 1s (i) 谱图。全谱 (a) 及 O 1s (b)、C 1s (c)、Bi 4f (d)、Al 2p (e)、Mg 2p (f)、Si 2p (g) 的分析结果

Figure 4 XPS spectra of 5 B/P nanocomposites. Full survey (a), and O 1s (b), C 1s (c), Bi 4f (d), Al 2p (e), Mg 2p (f), Si 2p (g) and Bi 4f (h), O 1s (i) of BiOCl-ov

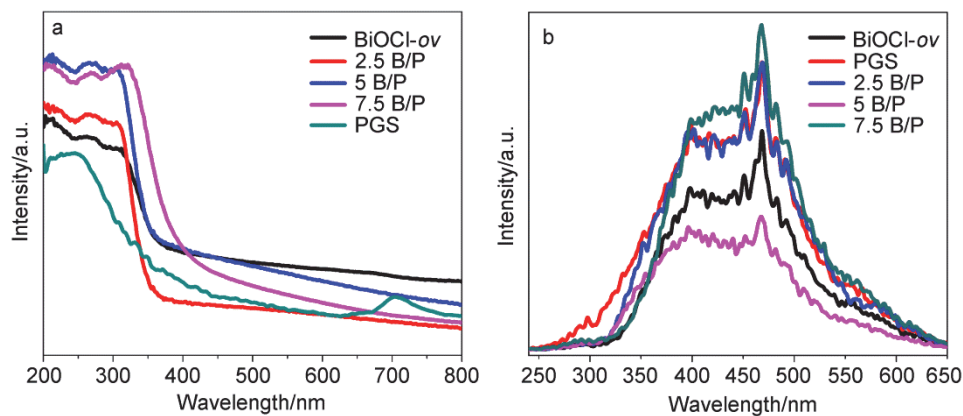


图5 样品的紫外-可见漫反射(a)和荧光光谱(b)图

Figure 5 UV-Vis DRS (a) and PL spectra (b) of the samples

坡缕石的紫外吸收边位于 410 nm 处, 根据公式 $E_g = 1240/\lambda$, 计算得到的禁带宽度为 3.02 eV, 而 BiOCl-ov 的紫外吸收边也位于 410 nm 处, 当两种材料复合后, 主要吸收边移到了 375 nm 处, 此时禁带宽度为 3.3 eV. 但由于 BiOCl-ov 在复合材料中所占比例大, 所以尽管吸收边蓝移, 但它对可见光的吸收并未减弱.

2.1.6 荧光光谱(PL)

荧光光谱(图 5b)可以很好地说明材料在光照下光生载流子的分离效率. 由图可知, 样品的荧光强度依次为 7.5 B/P > PGS > 2.5 B/P > BiOCl-ov > 5 B/P, 这表明复合材料 5 B/P 的光生电子-空穴具有最好的光生载流子分离效率, 从而使其具有更高的光催化活性.

2.1.7 比表面积测试

所合成的样品的比表面积由 N₂ 吸附-脱附等温线测得. 如图 6 所示, 坡缕石的吸脱附等温线为典型的 H3 型迟滞环, 它的吸脱附等温线是由缝隙孔材料给出的, 在较高相对压力区域没有表现出任何吸附限制. 而 BiOCl-ov 和 5 B/P 则为典型的 H4 型迟滞环, 它的吸脱附等温线也是由缝隙孔材料给出的, 在较高相对压力区域没有表现出任何吸附限制. 坡缕石的比表面积为 80.717 m²/g, BiOCl-ov 为 18.586 m²/g, 两者复合后, 由于对坡缕石材料层间的填充, 复合材料 5 B/P 的比表面积则缩小为 15.663 m²/g.

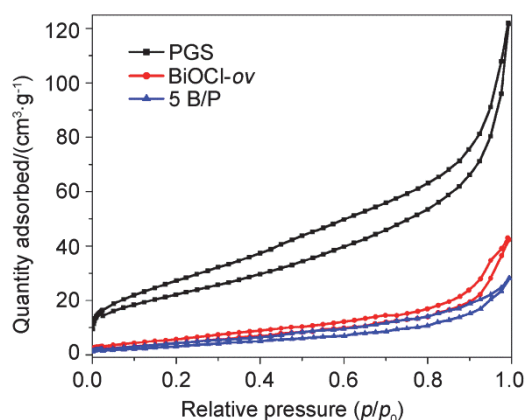


图 6 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线
Figure 6 N₂ adsorption-desorption isotherms of the samples

2.1.8 电化学阻抗谱(EIS)

图 7 为坡缕石、BiOCl-ov、x B/P 复合材料的交流阻抗谱图(EIS). 由图可以看出, 材料 EIS 谱的曲率半径大小顺序为 7.5 B/P > 2.5 B/P > PGS > BiOCl-ov > 5 B/P. 曲率半径越小, 说明材料表面的光生载流子的分离效率越高, 这一结果与荧光光谱的分析结果也相吻合.

2.2 光催化活性

以 O₂ 作为氧化剂, 通过可见光催化苯甲醇的选择性氧化反应, 来评价和考察所制备的催化剂的活性, 所得结果如表 1 所示. 与 BiOCl 和 PGS 相比, BiOCl-ov 和

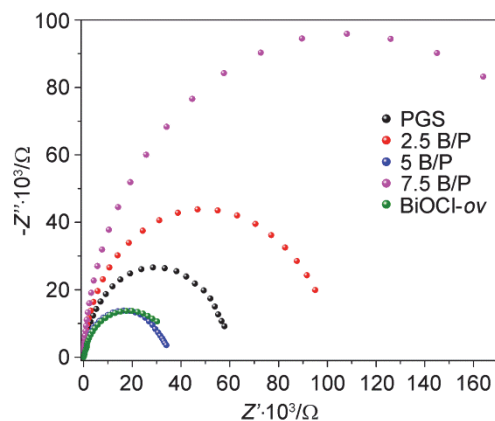


图 7 样品的交流阻抗谱图(EIS)
Figure 7 EIS spectra of the samples

x B/P 的光催化活性有了显著提高. 由于 BiOCl-ov 与 PGS 对可见光的吸收有限, 因此, 当以 BiOCl 为光催化剂时, 苯甲醇几乎不转化^[22], 当以 BiOCl-ov 为催化剂时, 苯甲醇的转化率为 31%. 当以 PGS 为光催化剂时, 苯甲醇的转化率仅为 18%, 当两种材料复合时, 转化率有明显提高, 尤其以 5 B/P 为光催化剂时, 苯甲醇的转化率提高到了 78%, 同时产物苯甲醛的选择性也达到了 86%.

表 1 不同催化剂催化苯甲醇可见光氧化反应性能

Table 1 Photocatalytic oxidation of benzalcohol with different catalysts

Catalyst	Conversion/%	Selectivity/%
BiOCl	—	—
BiOCl-ov	31	80
PGS	18	89
2.5 B/P	66	54
5 B/P	78	86
7.5 B/P	64	58

Conditions: catalyst 5 mg, benzalcohol 0.2 mmol, ethyl acetate 6 mL, 300 W Xe lamp, 8 h, room temperature.

在不同溶剂中进行苯甲醇光催化氧化反应的结果如表 2 所示. 当使用不同溶剂时, 光催化氧化反应的活性明显不同, 相同条件下, 当使用乙酸乙酯作为溶剂时, 苯甲醇的转化率和选择性最高.

表 2 不同溶剂中的光催化苯甲醇氧化反应的活性

Table 2 Photocatalytic oxidation of benzalcohol in different solvents

Solvent	Conversion/%	Selectivity/%
Ethyl acetate	76	82
Acetonitrile	52	73
Ethanol	—	—
Methanol	—	—
Toluene	12	100
1,2-Dichloroethane	57	63
Carbon tetrachloride	53	32

Conditions: catalyst 5 mg, benzalcohol 0.2 mmol, 300 W Xe lamp, 8 h, room temperature.

在此基础上, 我们拓展了反应的底物, 考察了催化剂 5 B/P 对不同苯甲醇的衍生物在可见光照射下发生氧化反应的催化性能, 结果如表 3 所示. 由表中结果可知, 一系列苯甲醇的衍生物都能在此催化氧化反应体系中得到较高的转化率. 苯环上取代基的位置对底物的活性有较大的影响, 与苯甲醇相比, 苯环上取代基的存在都导致底物活性下降, 这可能是由于空间位阻的影响所致. 从表中也可以看出, 取代基的电子效应对底物活性影响不明显, 如对氯苯甲醇在此体系中也具有较高的活性. 值得注意的是, 苯乙醇在此体系中也得到 89% 的转化率和 99% 以上的苯乙醛选择率, 这是通过普通的化学氧化法难以达到的. 另外由表中结果也可以看出, 由于催化剂活性较强, 导致某些反应中产物醛的选择性不高, 可能是部分底物直接被氧化得到了羧酸. 相对于苯甲醇类底物, 二苯甲醇类的氧化反应, 除了 4,4'-


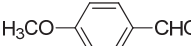
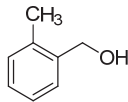
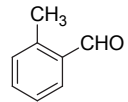
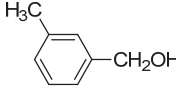
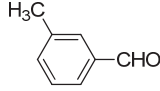
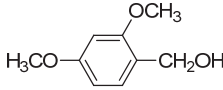
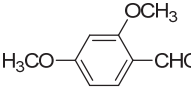
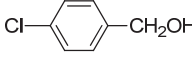
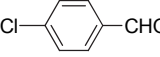
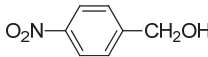

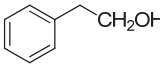
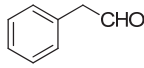
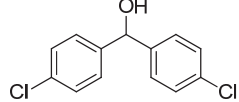
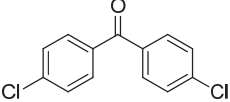
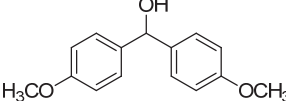
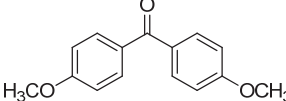
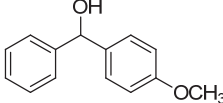
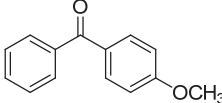
二氯二苯甲醇活性较高以外, 其他含甲氧基取代的底物活性都较低, 可能也是由于空间位阻的影响.

2.2.1 光催化氧化反应机理

为了探讨光催化反应中的电子传输的关键机理, 我们利用莫特-肖特基曲线(M-S)测试了复合材料 5 B/P 的平带电位. 如图 8 所示, 该曲线的斜率为正值, 因此可以确定 5 B/P 为 n 型半导体. 通过曲线外推, 可以算出 5 B/P 的平带电位为 $-1.04 \text{ V vs Ag/AgCl}$. 由于 n 型半导体的导带电位的底部一般要比平带电位低 $0.2 \text{ V}^{[28]}$, 因此复合材料 5 B/P 的导带位置为 -0.84 V vs NHE , 并由公式 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$ 计算可得 5 B/P 的价带电位为 2.46 V vs NHE . 根据文献报道^[29], $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化还原电位为 -0.33 V vs NHE , 而 5 B/P 的导带位置比它更负, 满足将 O_2 氧化为 $\cdot\text{O}_2^-$ 的条件, 所以 5 B/P 催化下, 苯甲醇的氧化可以通过氧气产生的超氧自由基进行. 在暗反应

表 3 催化剂 5 B/P 对苯甲醇的衍生物可见光催化氧化反应的活性

Table 3 Photocatalytic oxidation of benzalcohol derivatives catalyzed by 5 B/P under visible light

Entry	Substrate	Product	Conversion/%	Selectivity/%
1			85	50
2			78	90
3			48	74
4			23	35
5			68	79
6			23	100
7			89	99
8			76	100
9			17	68
10			9	100

Conditions: catalyst 5 mg, substrate 0.2 mmol, ethyl acetate 6 mL, 300 W Xe lamp, 8 h, room temperature.

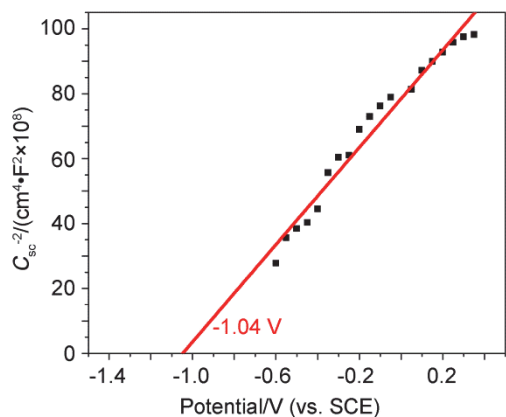
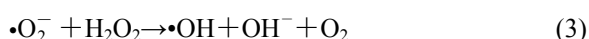


图8 复合材料 5 B/P 的莫特-肖特基曲线
Figure 8 Mott-Schottky curve of 5 B/P nanocomposites

阶段, 苯甲醇先与催化剂结合形成络合物, 光照下, 该络合物与 $\cdot\text{O}_2^-$ 结合形成了自由基中间体, 该中间体进一步转化生成苯甲醛. 这一过程与之前文献报道的反应机理一致^[30-32]. 而催化剂中存在的氧空位有利于氧气与络合物的结合, 并可以作为传导电子的有效媒介. 另外, 羟基自由基的氧化还原电位是 2.4 V vs NHE (pH=7), 而我们计算得到的价带位置的电位为 2.46 V, 它比羟基自由基的氧化还原电位更正, 可以产生羟基自由基, 因此 5 B/P 催化下, 苯甲醇的氧化还可以通过羟基自由基进行氧化.

为了进一步研究光催化反应的机理, 我们做了活性物种捕捉实验. 光催化机理研究中, 一般使用对苯醌 (BQ) 来检测超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), 用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 来检测光生空穴, 用 AgNO_3 来捕获光生电子, 用异丙醇 (IPA) 来检测羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 而 N_2 则用于排除氧气^[33-35]. 如图 9 所示, 在我们的光催化体系中, 当加入对苯醌、异丙醇、 AgNO_3 和充入 N_2 时, 苯甲醇的转化率明显下降, 而加入 EDTA-2Na 时, 转化率变化不大, 这说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 是主要的活性物种, 而 $\cdot\text{O}_2^-$ 产生需要有 O_2 存在, 这与前面的机理探究结果也相符. 由于光催化体系是无水的, 所以 $\cdot\text{OH}$ 自由基不可能是水产生的, 那么以 5 B/P 为光催化剂时, 羟基自由基的产生可能是在光生电子、 $\cdot\text{O}_2^-$ 以及 H_2O_2 经一系列反应而产生得到的^[36], 如下面的方程式(1~4)所示^[29]:



所以 $\cdot\text{OH}$ 自由基是在 $\cdot\text{O}_2^-$ 存在的情况下才可能产生的, 而 $\cdot\text{O}_2^-$ 本身也可以实现苯甲醇的氧化, 所以用于产生 $\cdot\text{OH}$ 的 $\cdot\text{O}_2^-$ 是极少的, 因此参加催化的 $\cdot\text{OH}$ 在催化体系中也是极少的. 由此我们认为, 该催化氧化体系中, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是反应的主要活性物种.

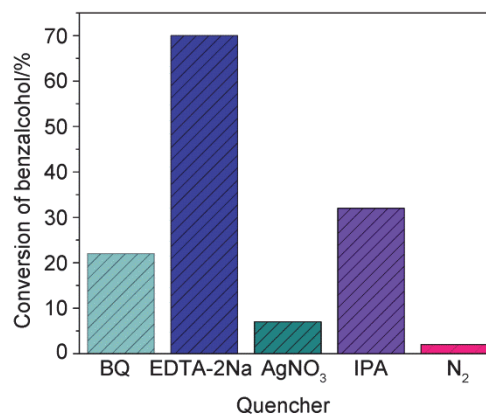


图9 不同活性物种捕获剂对苯甲醇氧化反应的影响
反应条件: 催化剂 5 mg, 底物 0.2 mmol, 乙酸乙酯 6 mL, 300 W 氙灯光照 8 h, 室温
Figure 9 Effect of different active species capture agents on the oxidation of benzalcohol
Conditions: catalyst 5 mg, substrate 0.2 mmol, ethyl acetate 6 mL, 300 W Xe lamp, 8 h, room temperature

2.2.2 催化剂的循环使用性能

多相催化剂的循环使用性是其重要的特性之一. 可见光照射下, 催化剂在苯甲醇氧化反应体系中的循环使用性能如图 10 所示. 由图可知, 复合光催化剂 5 B/P 经循环使用四次后, 苯甲醇的转化率只下降了 8%, 产物苯甲醛的选择性变化并不明显, 这表明该光催化剂具有良好的光稳定性, 可实现重复利用.

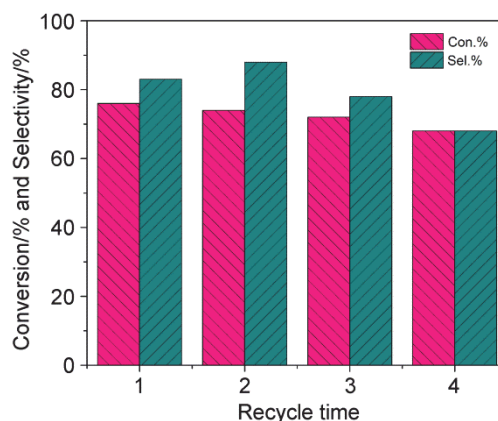


图10 复合光催化剂 5 B/P 的循环使用性能
反应条件: 催化剂 5 mg, 苯甲醇 0.2 mmol, 乙酸乙酯 6 mL, 300 W 氙灯光照 8 h, 室温
Figure 10 Recycling of nanocomposite photocatalyst of 5 B/P
Conditions: 5 B/P 5 mg, benzalcohol 0.2 mmol, ethyl acetate 6 mL, 300 W Xe lamp, 8 h, room temperature

3 结论

采用简单的一步水热法合成了一系列复合光催化剂, 并将其应用到苯甲醇的选择性氧化反应中. 两种材料的复并没有改变它们的晶体结构以及表面形貌, 复合材料催化性能良好. 光催化过程主要通过两条途径来

实现, 其一是电子将氧气氧化为超氧自由基, 超氧自由基再将苯甲醇氧化为苯甲醛, 另一条是在光的照射下, 光生电子、 $\cdot\text{O}_2^-$ 以及 H_2O_2 经一系列反应可以得到 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 再将苯甲醇氧化为苯甲醛. 该复合光催化剂良好的性质为半导体与天然物质复合并应用于光催化下的有机反应提供了新的思路.

4 实验部分

4.1 实验试剂

坡缕石(甘肃凯西公司), 盐酸(北京化工厂), 五水合硝酸铋(萨思化学技术有限公司), 氯化钾(西安化学试剂厂), 乙二醇(国药集团化学试剂有限公司), 无水硫酸钠(国药集团化学试剂有限公司), 壳聚糖(阿拉丁化学试剂厂), 醋酸(利安隆博华医药化学有限公司), 乙酸乙酯(利安隆博华医药化学有限公司).

4.2 实验步骤

4.2.1 坡缕石的纯化

1 g 的天然坡缕石溶解于 20 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 混合液在 80 °C 的油浴中搅拌 24 h, 用去离子水洗涤至中性, 80 °C 干燥, 研磨备用.

4.2.2 BiOCl-ov 的合成^[22]

3 mmol 五水合硝酸铋缓慢加入含有同量的氯化钾的 16 mL 的乙二醇中, 搅拌 1 h, 直至形成澄清透明溶液. 将其转入 100 mL 的反应釜中, 于 160 °C 反应 12 h, 冷却至室温后, 用无水乙醇和去离子水各洗涤三次, 60 °C 干燥. 收集到的固体产物在管式炉内气氛中于 300 °C 煅烧 4 h, 收集产物备用.

4.2.3 BiOCl-ov/坡缕石的合成

1 g 坡缕石分散于 5 mL 水中, 超声处理 30 min, 分别取 2.5、5、7.5 mmol 的氯化钾溶于一定量的乙二醇中, 室温下搅拌直至溶解, 随后加入已超声处理的坡缕石, 室温搅拌 30 min, 再分别加入相同摩尔量的五水合硝酸铋, 搅拌 2 h, 转入 100 mL 反应釜中于 160 °C 反应 12 h, 冷却至室温后, 用无水乙醇和去离子水各洗涤三次, 60 °C 干燥. 收集到的固体产物在管式炉内气氛中于 300 °C 煅烧 4 h, 得到 BiOCl-ov/坡缕石复合材料, 标记为 x B/P (x 是复合材料中 BiOCl-ov 的摩尔含量), 收集产物备用.

致谢

作者感谢生态环境相关高分子材料教育部重点实验室(西北师范大学)以及保水化学功能材料甘肃省国际科技合作基地的支持.

References

- [1] Wu, Y.; Chen, Z.; Hu, L.; Jin, M.; Jiang, Y.; Yu, J.; Alejaldre, C.; Stevens, E.; Kim, K.; Maisonnier, D.; Kalashnikov, A.; Tobita, K.; Jackson, D.; Perrault, D. *Nature Energy*. **2016**, *1*, 16154.
- [2] Huang, Q. *Nucl. Fusion*. **2017**, *57*, 086042.
- [3] Xiao, J. D.; Li, D.; Jiang, H. L. *Sci. Sin. Chim.* **2018**, *48*, 1058.
- [4] Tong, H.; Ouyang, S.; Bi, Y.; Umezawa, N.; Oshikiri, M.; Ye, J.; *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 229.
- [5] Ran, J.; Zhang, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7787.
- [6] Liu, S. N.; Yuan, J. W.; Qu, L. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 316. (刘帅楠, 袁金伟, 屈凌波, 有机化学, **2018**, *38*, 316.)
- [7] Yu, W.; Ouyang, Y.; Xu, X. H.; Qing, F. L. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 1024.
- [8] Zhou, N. N.; Xu, P.; Li, W. P.; Cheng, Y. X.; Zhu, C. J. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 60. (周能能, 胥攀, 李伟鹏, 成义祥, 朱成建, 化学学报, **2017**, *75*, 60.)
- [9] Rong, J.; Ni, C. F.; Wang, Y. Z.; Kuang, C. W.; Gu, Y. C.; Hu, J. B. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 105. (荣健, 倪传法, 王云泽, 匡翠文, 顾玉诚, 胡金波, 化学学报, **2017**, *75*, 105.)
- [10] Galán, E.; Mesa, J. M.; Sánchez, C. *Appl. Clay Sci.* **1994**, *9*, 293.
- [11] Wang, W. B.; Zhang, Z. F.; Tian, G. Y.; Wang, A. Q. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 58107.
- [12] Liu, J.; Zhang, G. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8178.
- [13] Zhang, J.; Chen, A. S.; Wang, L. H.; Li, X. A.; Hang, W. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 4601.
- [14] Fan, W. Q.; Yu, X. Q.; Song, S. Y.; Bai, H. Y.; Zhang, C.; Yan, D.; Liu, C. B.; Wang, Q.; Shi, W. D. *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 820.
- [15] Jiang, J.; Zhao, K.; Xiao, X. Y.; Zhang, L. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4473.
- [16] Ding, J.; Dai, Z.; Qin, F.; Zhao, H. P.; Zhao, S.; Chen, R. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**, *205*, 281.
- [17] Gao, X. Y.; Tang, G. B.; Peng, W.; Guo, Q.; Luo, Y. M. *Chem. Eng. J.* **2019**, *360*, 1320.
- [18] Kijima, N.; Matano, K.; Saito, M.; Oikawa, T.; Konishi, T.; Yasuda, H.; Sato, T.; Yoshimura, Y. *Appl. Catal. B Environ.* **2001**, *206*, 237.
- [19] Zhang, X. C.; Liu, X. X.; Fan, C. M.; Wang, Y. W.; Wang, Y. F.; Liang, Z. H. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *132*, 332.
- [20] Mao, X. M.; Li, X. L.; Wang, Y.; Fan, C.; Zhang, H. *Chem. Eng. J.* **2014**, *247*, 241.
- [21] Liu, C.; Zhou, J. L.; Su, J. Z.; Guo, L. J. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *241*, 506.
- [22] Li, H.; Qin, F.; Yang, Z. P.; Cui, X. M.; Wang, J. F.; Zhang, L. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3513.
- [23] Li, H. Q.; Cui, Y. M.; Hong, W. S. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *264*, 581.
- [24] Li, H. Q.; Jia, Q. F.; Cui, Y. M.; Fan, S. H. *Mater. Lett.* **2013**, *107*, 262.
- [25] Song, Z.; Dong, X. L.; Wang, N.; Zhu, L. H.; Luo, Z. H.; Fang, J. D.; Xiong, C. H. *Chem. Eng. J.* **2017**, *317*, 925.
- [26] Chen, L.; Yin, S. F.; Luo, S. L.; Huang, R.; Zhang, Q.; Hong, T.; Au, C. T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 6760.
- [27] Jin, X. L.; Li, Y. Z.; Qi, Y. X.; Yang, L. Q.; Zhao, G. H.; Hu, H. Y. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *180*, 1672.
- [28] Yuan, Y. P.; Yin, L. S.; Cao, S. W.; Xu, G. S.; Li, C. H.; Xue, C. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *168-169*, 572.
- [29] Xu, X. Q.; Liu, R. X.; Cui, Y. H.; Liang, X. X.; Lei, C.; Meng, S. Y.; Ma, Y. L.; Lei, Z. Q.; Yang, Z. W. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *210*, 484.
- [30] Leow, W. R.; Ng, W. K. H.; Peng, T.; Liu, X. F.; Li, B.; Shi, W. X.; Lum, Y. W.; Wang, X. T.; Lang, X. J.; Li, S. Z.; Mathews, N.; Ager, J. W.; Sum, T. C.; Hirao, H.; Chen, X. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 269.
- [31] Zhang, G.; Kim, G.; Choi, W. Y. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 954.
- [32] Higashimoto, S. Y.; Kitao, N. Y.; Yoshida, N.; Sakura, T.; Azuma, M.; Ohue, H.; Sakata, Y. *J. Catal.* **2009**, *266*, 279.
- [33] Sha, Z.; Chan, H. S.; Wu, J. S. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *299*, 132.
- [34] Bi, J. H.; Zhou, Z. Y.; Chen, M. Y.; Liang, S. J.; He, Y. H.; Zhang, Z. Z.; Wu, L. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *349*, 292.
- [35] Su, L.; Ye, X.; Meng, S.; Fu, X.; Chen, S. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *384*, 161.
- [36] Liu, L.; Ding, L.; Liu, Y. G.; An, W.; Lin, S. L.; Liang, Y. H.; Cui, W. Q. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**, *201*, 92.

(Cheng, B.; Fan, Y.)