

富铋型溴氧铋的制备及其光催化性能研究

刘程, 陈嵘, 刘琼*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 绿色化工过程教育部重点省重点实验室, 新型反应器与绿色化工工艺湖北省重点实验室, 湖北 武汉

Email: liuqiong00000@163.com

收稿日期: 2021年4月12日; 录用日期: 2021年5月12日; 发布日期: 2021年5月19日

摘要

采用溶剂热法和煅烧法分别制备了 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$ 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 三种不同的富铋型溴氧铋材料。利用X射线粉末衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对不同材料的物相组成与形貌进行了表征。在模拟太阳光下分别测试了三种富铋型溴氧铋材料的光催化苯甲醇选择性氧化性能。其中, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 样品具有最佳的光催化性能,光照2小时后,苯甲醇的转化率为22.3%,苯甲醛的选择性可达100%。通过捕获剂实验、电子顺磁共振波谱(EPR)和紫外-可见漫反射光谱(DRS)对不同材料表现出不同光催化活性的原因进行了分析。结果表明,三种不同的富铋型溴氧铋材料光催化氧化苯甲醇的主要活性物种均为光生空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 具有最佳光催化活性可能归因于 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 的能力强于 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ 和 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$ 。此外, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的价带电位更正,光生 h^+ 的氧化性更强,有利于苯甲醇的氧化。

关键词

富铋, 溴氧铋, 光催化, 苯甲醇, 选择性氧化

Preparation of Bismuth-Rich Bismuth Oxybromide and Their Photocatalytic Performance

Cheng Liu, Rong Chen, Qiong Liu*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Email: liuqiong00000@163.com

Received: Apr. 12th, 2021; accepted: May 12th, 2021; published: May 19th, 2021

*通讯作者。

Abstract

Three kinds of bismuth-rich bismuth oxybromide materials ($\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$, $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$ and $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$) were prepared by solvothermal and calcination method, respectively. The phase compositions and morphologies of different materials were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The photocatalytic performance of different materials for the selective oxidation of benzyl alcohol was evaluated under simulated sunlight irradiation. Among them, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ sample displayed the best photocatalytic performance. After 2 hours of illumination, the conversion of benzyl alcohol was 22.3%, and the selectivity of benzaldehyde reached 100%. Subsequently, the capturing agent experiment, electron paramagnetic resonance spectra (EPR) and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (DRS) were used to analyze the reasons. The results showed that the main active species were photogenerated holes (h^+) and superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) for the photocatalytic oxidation of benzyl alcohol over the three materials.

$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ exhibited the best photocatalytic performance might be attributed to the $\cdot\text{O}_2^-$ production ability of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ which was stronger than that of $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ and $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$. In addition, the valence band potential of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ was more positive than that of $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ and $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$ leading to the stronger oxidation ability of photogenerated h^+ , which was beneficial for the oxidation of benzyl alcohol.

Keywords

Bismuth-Rich, Bismuth Oxybromide, Photocatalysis, Benzyl Alcohol, Selective Oxidation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

苯甲醛是一种重要且用途广泛的化学品，其合成在基础研究和工业生产中都有很重要的价值[1] [2]。在苯甲醛的众多合成方法中，苯甲醇选择性氧化法被广泛应用[3]。然而，在实际工业生产中，苯甲醇到苯甲醛的转化通常会使用 Cr (VI)、 Cl_2 和过氧酸等有毒有害试剂，同时还有大量副产物和环境污染物的生成[3]。因此，探索一种绿色方法实现苯甲醛的合成具有重要的意义。

近年来，通过半导体光催化实现苯甲醇到苯甲醛转化的技术，因其环境友好和绿色无毒性引起了研究者的广泛关注[3]。目前，大量的半导体材料被开发用于光催化苯甲醇氧化，主要包括 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [4]、 CdS [5]、 MoS_2 [6]、 ZnO [7]、 CeO_2 [8]、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ [2]、 Bi_2MoO_6 [9]、 BiOBr [10]、 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ [11]等。例如，Cerdan 等[4]利用一锅机械化学法合成了富含 ZnO 或 Fe_2O_3 的石墨化氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)，在苯甲醇的光催化氧化反应中，与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、富含 ZnO 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 以及 TiO_2 相比，富含 Fe_2O_3 的石墨化氮化碳具有较好的光催化活性，紫外光下照射 4 小时后，苯甲醇的转化率为 20%，苯甲醛的选择性为 70%。Jing 等[9]利用十六烷基三甲基溴化铵辅助组装策略成功合成了一种由单层纳米片组装的具有多级结构的 Bi_2MoO_6 球， $\text{O} 1s$ X 射线光电子能谱(XPS)和原位电子顺磁共振波谱(EPR)测试结果表明材料中有氧空缺的存在。原位傅立叶变换红外吸收光谱(FTIR)测试结果表明氧空缺的存在有利于苯甲醇的吸附，从而提升了材料的光催化性能，紫外光下照射 4 小时后，苯甲醇的转化率为 38.2%。尽管研究者们尝试通过各种不同的方法对

材料进行改性, 实现了材料光催化性能的提升, 但是仍然存在苯甲醇转化率低和产物苯甲醛选择性低的问题[12]。因此, 仍需开发新的光催化剂实现光催化苯甲醇选择性氧化性能的进一步提升。

在众多光催化剂中, 富铋型溴氧铋由于具有较好的光响应性, 得到了研究者们的广泛关注[13] [14]。此外, $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Br}_z$ 的价带主要由 Br 4p 轨道和 O 2p 轨道组成, 导带主要由 Bi 6p 轨道组成[13]。因此, 可以通过调节 Bi、O 和 Br 三原子的相对含量来调控溴氧铋的能带结构, 进而调节其产生活性物种的种类与能力, 改善材料的光催化性能。常见的富铋型溴氧铋有 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ [14]、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ [15]、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ [16]、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$ [17]和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ [18]。例如, Zhao 等[15]成功合成了 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, 在苯甲硫醚的光催化选择性氧化反应中表现出优异的光催化活性, 蓝色 LED 灯照射 6 小时后, 转化率和选择性分别达到 99% 和 98%。

基于以上分析, 本文通过不同方法合成了 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$ 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 三种具有不同 Bi、O 和 Br 三原子相对含量的富铋型溴氧铋材料, 探究其光催化选择性氧化苯甲醇的活性差异。并通过捕获剂实验、紫外-可见漫反射光谱(DRS)和电子顺磁共振波谱(EPR)探究影响活性的原因。

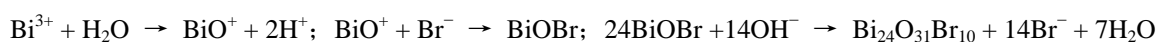
2. 实验部分

2.1. 实验试剂

五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、溴化钾(KBr)、苯甲醛(BAD)和氧化铋(Bi_2O_3)均采购自阿拉丁试剂有限公司。叔丁醇(TBA)采购于上海麦克林生化科技有限公司。溴化钠(NaBr)、硝酸(HNO_3)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)、乙醇、乙二醇(EG)、乙腈(CH_3CN)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正辛烷(C_8H_{18})、苯甲醇(BA)、对苯醌(BQ)和三乙醇胺(TEA)均采购于国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯, 无需其它处理, 直接使用。

2.2. 样品的制备

(1) $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的制备。参考 Zhao 等[18]的制备方法, 具体方案如下: 称取 1 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 1 g CTAB 于 40 mL 去离子水中, 超声分散均匀, 用浓度为 1 mol/L 的 NaOH 水溶液将 pH 调到 11.5, 继续搅拌 30 分钟, 然后加入到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 置于 160°C 烘箱中反应 18 小时。反应结束后, 待反应釜冷却至室温, 将所得固体用去离子水离心洗涤 5 次后在 60°C 真空干燥箱中真空干燥 12 小时, 所得样品为 FB-1。样品的合成反应式如下:

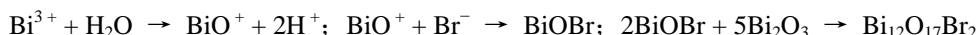


(2) $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ 的制备。称取 0.5 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 40 mL 硝酸(2 mol/L)中, 加入 0.2 g NaBr, 超声使其完全溶解, 用浓度为 4 mol/L 的 KOH 溶液将 pH 调至 13, 继续搅拌 30 分钟, 然后加入到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 置于 160°C 烘箱中反应 18 小时。反应结束后, 待反应釜冷却至室温, 将所得固体用去离子水离心洗涤 5 次后, 置于 60°C 真空干燥箱中真空干燥 12 小时, 所得样品为 FB-2。样品的合成反应式如下:



(3) $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$ 的制备。采用两步法制备 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$ 。首先制备前驱体 BiOBr, 具体方法如下: 称取 0.485 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 超声溶解于 20 mL EG 中, 逐滴加入 10 mL KBr 水溶液(0.1 mol/L), 继续搅拌 6 小时, 将所得固体用去离子水离心洗涤 5 次后, 置于 60°C 真空干燥箱中真空干燥 12 小时, 所得样品为 BOR。然后, 称取 2.330 g Bi_2O_3 和 0.610 g 所制备的 BOR 样品分散于 30 mL 乙醇中, 搅拌 30 分钟, 在 90°C 下蒸馏直到乙醇完全蒸干, 将剩余物质转入坩埚, 置于马弗炉中, 650°C 煅烧 10 小时(升温速率为 5°C 每分钟), 反应结束后, 待坩埚冷却到室温, 将产物用去离子水离心洗涤 5 次后, 置于 60°C 真空干燥箱中真空干燥

12 小时, 所得样品为 FB-3。样品的合成反应式如下:



2.3. 样品的表征

通过 X 射线粉末衍射(XRD, Brukeraxs D8 Advance)对不同富铋型溴氧铋样品的物相组成进行表征, X 射线辐射源为 Cu K α 射线($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 衍射角扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度为 5° 每分钟。通过扫描电子显微镜(SEM, JSW-5510LV, 15 kV)对所得样品的形貌进行表征。通过紫外 - 可见分光光度计(DRS, Hitachi UH 4150)测试样品的紫外 - 可见漫反射光谱, 空白对照为 BaSO_4 。

2.4. 光催化活性测试

光催化苯甲醇氧化反应在氙灯模拟太阳光照射下进行。具体实验步骤如下: 称取 20 mg 样品于特制的反应器中, 加入 10 mL 苯甲醇的乙腈溶液(浓度为 5 mmol/L), 超声分散均匀后在暗处磁力搅拌 30 分钟以达到样品表面苯甲醇的吸附 - 脱附平衡, 然后打开氙灯, 光照 2 小时后取出 1.5 mL 悬浊液, 离心分离后, 将上清液用滤头过滤后保留 1 mL 上清液, 以正辛烷(C_8H_{18})为内标物, 利用气相色谱(GC, FULI 9720)进行定量分析。色谱条件如下: 进样口温度为 230°C ; 检测器温度为 280°C , 色谱柱温度采用程序升温模式, 第一阶段温度为 50°C , 保留 1 分钟, 第二阶段以 10°C 每分钟的升温速率升温至 150°C , 第三阶段在 150°C 下恒温保留一分钟。结合气相色谱测定结果, 根据式(1)~(3)计算出苯甲醇的转化率(conversion)、苯甲醛的选择性(selectivity)和产率(yield)。其中, n_0 为苯甲醇的初始物质的量, n_{OH} 和 n_{CHO} 分别为反应后苯甲醇和苯甲醛的物质的量。

$$\text{conversion}/\% = (n_0 - n_{\text{OH}})/n_0 \quad (1)$$

$$\text{selectivity}/\% = n_{\text{CHO}}/(n_0 - n_{\text{OH}}) \quad (2)$$

$$\text{yield}/\% = n_{\text{CHO}}/n_0 \quad (3)$$

2.5. 活性物种检测

通过捕获剂实验对反应过程中主要参与反应的活性物种进行分析, 具体方法如下: 保持其他反应条件与光催化氧化苯甲醇的实验条件完全一致, 在光催化反应体系中分别加入 66 μL 三乙醇胺(TEA)、0.0541 g 对苯醌(BQ)和 48 μL 叔丁醇(TBA)分别作为 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂。通过电子顺磁共振(EPR, BrukerEMXplus)对 $\cdot\text{O}_2^-$ 进一步分析, 采用 5, 5-二甲基-1-氧化吡咯啉(DMPO)作为捕获剂, 氙灯光照 5 分钟。通过 EPR 波谱上显示的特定信号及其强度, 对不同样品产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 的性能进行分析。

3. 结果与讨论

3.1. 样品表征分析

图 1 为所合成的 BOR、FB-1、FB-2 和 FB-3 样品的 XRD 谱图。从图 1(a)中可以看出, BOR 样品的衍射峰与 BiOBr 标准卡片(PDF No. 01-078-0348)一一对应, 并且没有其它杂峰出现, 说明 FB-3 样品制备过程中使用的前驱体 BOR 为 BiOBr, 且纯度较高。图 1(b)中 FB-1 样品衍射峰的位置与 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的标准卡片(PDF No. 01-075-0888)一致, 并且没有其它杂峰出现, 说明所合成的 FB-1 样品为 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$, 且纯度较高。图 1(c)和图 1(d)分别为 FB-2 和 FB-3 的 XRD 谱图, 从图中可以看出, FB-2 和 FB-3 的衍射峰位置分别与 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ 的标准卡片(PDF No. 01-084-0793)和 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$ 的标准卡片(PDF No. 00-037-0701)一致, 没有其它杂峰出现, 说明所合成的 FB-2 样品和 FB-3 样品分别为 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ 和 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$, 且纯度较高,

衍射峰峰形尖锐表明样品结晶性较好。

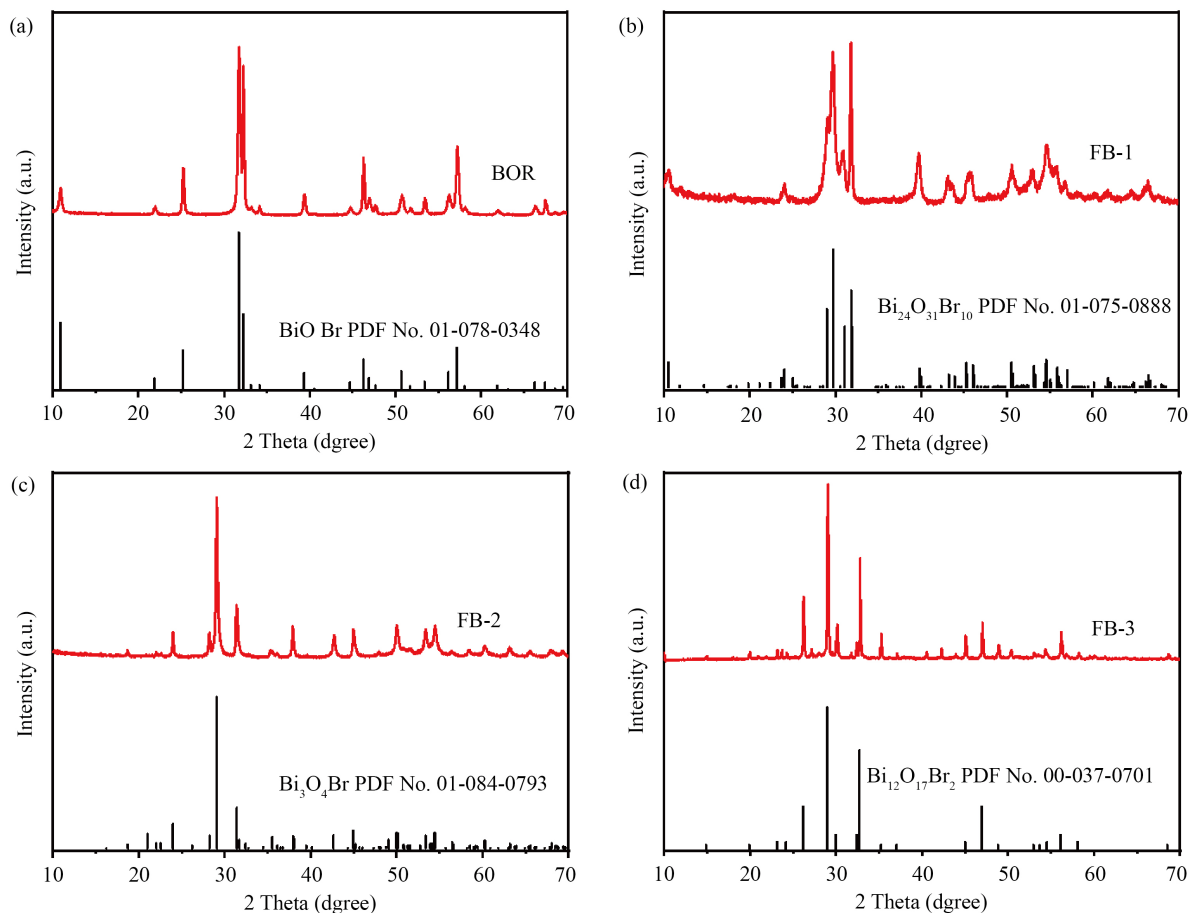


Figure 1. XRD patterns of BOR (a), FB-1 (b), FB-2 (c) and FB-3 (d) samples

图 1. BOR(a)、FB-1(b)、FB-2(c)和 FB-3(d)样品的 XRD 图谱

图 2 为所合成的不同富铋型溴氧铋样品的扫描电镜图。从图 2(a)和图 2(b)可以看出 FB-1 样品 ($\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$) 的形貌为纳米颗粒。从图 2(c)和图 2(d)可以看出 FB-2 样品 ($\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$) 的形貌结构为纳米片和纳米颗粒无序堆积在一起。从图 2(e)和图 2(f)可以看出 FB-3 样品 ($\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$) 的形貌为纳米片。

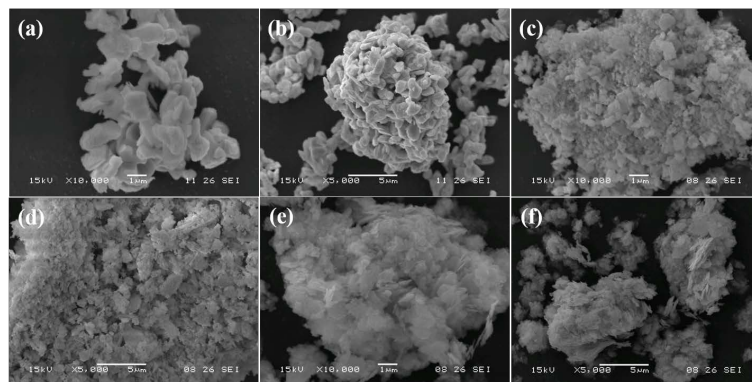


Figure 2. SEM images of FB-1 (a) and (b), FB-2 (c) and (d), FB-3 (e) and (f) samples

图 2. FB-1 (a)和(b)、FB-2 (c)和(d)和 FB-3 (e)和(f)样品的扫描电镜图

3.2. 光催化活性分析

图 3 为不同富铋型溴氧铋样品光催化选择性氧化苯甲醇的活性图。从图 3(a)可以看出 FB-1 ($\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$)、FB-2 ($\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$)和 FB-3 ($\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$)样品光催化氧化苯甲醇的产物苯甲醛的选择性没有明显区别,均为 100%,但 FB-1、FB-2 和 FB-3 三个样品的苯甲醇转化率逐渐降低。其中 FB-1 催化活性最高,光催化反应 2 小时后,FB-1 样品光催化氧化苯甲醇的转化率为 22.3%。从图 3(b)可以看出 FB-1、FB-2 和 FB-3 样品光催化苯甲醇氧化反应中,产物苯甲醛的产率也逐渐降低,其中 FB-1 在光催化反应 2 小时后苯甲醛的产率为 22.3%。

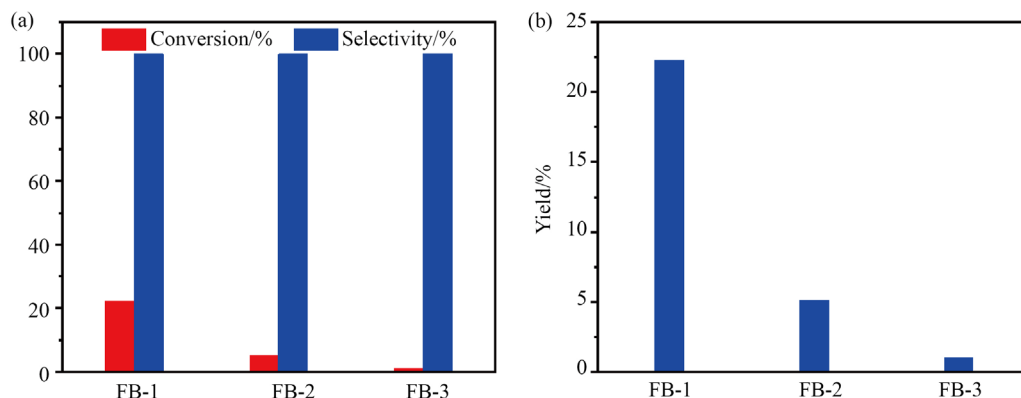


Figure 3. Conversion and selectivity (a) and yield (b) of the photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol over different bismuth-rich bismuth oxybromide samples

图 3. 不同富铋型溴氧铋样品光催化选择性氧化苯甲醇的转化率和产物苯甲醛选择性(a)以及产率(b)

3.3. 光催化反应机制

光催化反应的发生和光催化剂活性的差异与活性物种的种类、数量和氧化/还原性息息相关[19]。为了探究不同富铋型溴氧铋样品具有不同催化活性的原因,对样品光催化苯甲醇氧化反应中可能参与反应的活性物种进行了分析。首先进行了 FB 样品光催化氧化苯甲醇的捕获剂实验,分别以三乙醇胺(TEA)、对苯醌(BQ)和叔丁醇(TBA)作为 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂,测试结果如图 4(a)所示。从图可以看出,不加捕获剂时,FB-1 ($\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$)、FB-2 ($\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$)和 FB-3 ($\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$)样品光催化选择性氧化苯甲醇的转化率分别为 22.3%、5.1%和 1%。当以 TEA 作为捕获剂时,FB-1、FB-2 和 FB-3 样品光催化选择性氧化苯甲醇的转化率明显降低;当以 BQ 作为捕获剂时,三个样品的苯甲醇转化率也出现了一定程度的降低;当捕获剂为 TBA 时,三个样品的苯甲醇转化率变化不大。说明 FB-1、FB-2 和 FB-3 样品光催化选择性氧化苯甲醇的主要活性物种均为 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

为了进一步探究 $\cdot\text{O}_2^-$ 的存在,利用电子顺磁共振进行了分析。图 4(b)为不同富铋型溴氧铋样品的 EPR 谱图(DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$)。其中,磁感应强度为 3482、3492、3505 和 3519 G 处对应 $\cdot\text{O}_2^-$ 的信号,磁感应强度为 3487、3501 和 3515 G 处对应 DMPO 的氧化峰。结果显示,在黑暗条件下所有样品均不能产生 $\cdot\text{O}_2^-$,光照条件下 FB-1、FB-2 和 FB-3 样品均能产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 。但 FB-1、FB-2 和 FB-3 样品对应的 $\cdot\text{O}_2^-$ 信号强度逐渐降低,说明产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 的能力逐渐减弱。这可能是导致 FB-1、FB-2 和 FB-3 样品光催化氧化苯甲醇的活性逐渐降低的主要原因。

此外,半导体材料的能带结构会影响其光吸收能力、光生载流子的氧化还原能力以及产生的活性物种的种类,进而影响材料的光催化性能[20] [21]。图 5 为不同富铋型溴氧铋样品的 DRS 图谱和 $(\text{ah}\nu)^{1/2}-\text{h}\nu$ 曲线。从图 5(a)可以看出 FB-2 ($\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$)、FB-1 ($\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$)和 FB-3 ($\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$)样品的光吸收能力逐渐增

强,尤其是对可见光的吸收能力明显增强。通过 Kubelka-Munk 公式: $\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2}$ (其中, α 、 v 、 E_g 和 A 分别为光吸收系数、光频率、带隙能量和常数; n 取决于半导体的跃迁特性,材料为溴氧铋时, $n = 4$)得到 $(\alpha hv)^{1/2} - hv$ 图,如图 5(b)所示。计算得出 FB-1、FB-2 和 FB-3 样品的禁带宽度分别为 2.24、2.38 和 2.27 eV。其中,FB-1 样品具有较小的禁带宽度,可能会促进其光催化活性的提升。此外,由于 $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Br}_z$ 的价带主要由 Br 4p 轨道和 O 2p 轨道组成,导带主要由 Bi 6p 轨道组成[13]。Bi 相对含量的增加和 Br 相对含量的减少会使得溴氧铋价带和导带位置上移,价带电极电势降低,从而导致其光生 h^+ 氧化性减弱。这也可能是 FB-1、FB-2 和 FB-3 的光催化活性逐渐降低的一个原因。

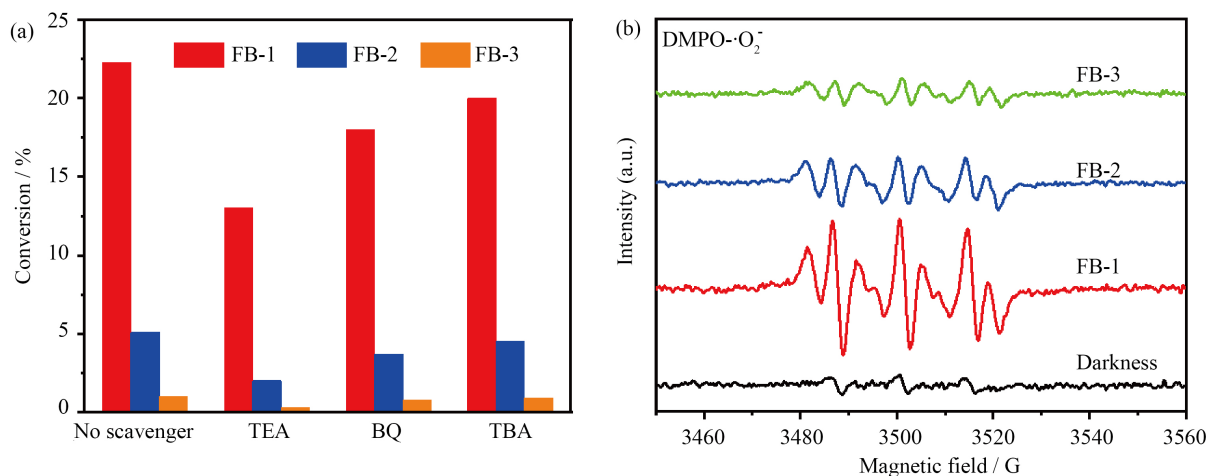


Figure 4. The capturing agent experiment of the photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol (a) and EPR spectra of DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$; (b) of different bismuth-rich bismuth oxybromide samples

图 4. 不同富铋型溴氧铋样品光催化选择性氧化苯甲醇的捕获剂实验(a)和 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 的 EPR 谱图(b)

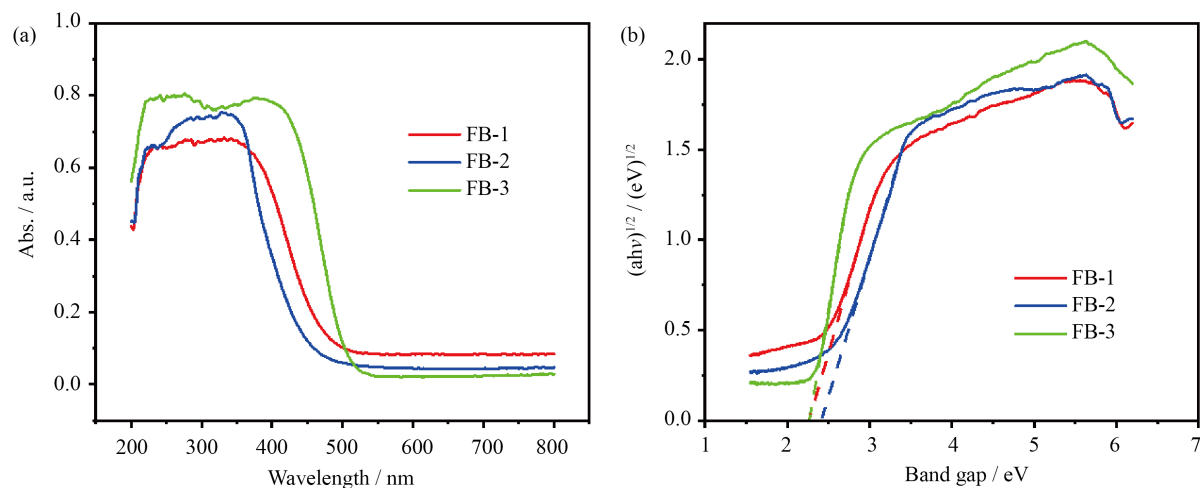


Figure 5. DRS spectra (a) and the plots of $(\alpha hv)^{1/2}$ vs the photon energy (hv) (b) of different bismuth-rich bismuth oxybromide samples.

图 5. 不同富铋型溴氧铋样品的 DRS 谱图(a)和 $(\alpha hv)^{1/2} - hv$ 图(b)

4. 结论

通过不同方法合成了 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ (FB-1)、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2$ (FB-2) 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ (FB-3) 三种富铋型溴氧铋, 并测

试其光催化苯甲醇选择性氧化性能。测定结果表明, FB-1、FB-2 和 FB-3 样品的光催化活性逐渐降低, 其中 FB-1 样品在光催化反应 2 小时后, 催化氧化苯甲醇的转化率为 22.3%, 产物苯甲醛的选择性为 100%。捕获剂测定实验结果表明, FB-1、FB-2 和 FB-3 样品光催化苯甲醇氧化反应中参与反应的主要活性物种为 h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 。三个样品中 FB-1 样品在光催化过程中能产生更多的 $\cdot O_2^-$, 以及所产生的光生 h^+ 具有更强的氧化能力, 从而使其具有最佳的光催化苯甲醇氧化性能。

参考文献

- [1] Long, J., Xie, X., Xu, J., Gu, Q., Chen, L. and Wang, X. (2012) Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Metal-Free Catalysts for Aerobic Selective Oxidation of Benzylic Alcohols. *ACS Catalysis*, **2**, 622-631. <https://doi.org/10.1021/cs3000396>
- [2] Xiao, C., Zhang, L., Hao, H. and Wang, W. (2019) High Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde and Benzoic Acid with Surface Oxygen Vacancies on $W_{18}O_9$ /Holey Ultrathin g- C_3N_4 Nanosheets. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 7268-7276. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00299>
- [3] Long, B., Ding, Z. and Wang, X. (2013) Carbon Nitride for the Selective Oxidation of Aromatic Alcohols in Water under Visible Light. *ChemSusChem*, **6**, 2074-2078. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300360>
- [4] Cerdan, K., Ouyang, W., Colmenares, J.C., Muñoz-Batista, M.J., Luque, R. and Balu, A.M. (2019) Facile Mechanochemical Modification of g- C_3N_4 for Selective Photo-Oxidation of Benzyl Alcohol. *Chemical Engineering Science*, **194**, 78-84. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.001>
- [5] Ye, X., Chen, Y., Ling, C., Zhang, J., Meng, S., Fu, X., et al. (2018) Chalcogenide Photocatalysts for Selective Oxidation of Aromatic Alcohols to Aldehydes Using O_2 and Visible Light: A Case Study of $CdIn_2S_4$, CdS and In_2S_3 . *Chemical Engineering Journal*, **348**, 966-977. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.035>
- [6] 李培贤, 赵慧, 闫旭燕, 杨雪, 李静君, 高水英. $CdS@MoS_2$ 异质结催化剂可见光光催化产氢和选择性氧化苯甲醇的耦合反应[J]. 中国科学: 材料科学(英文), 2020, 63(11): 2239-2250. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1448-2>
- [7] 刘娟娟, 邹世辉, 吴嘉超, Hisayoshi, K., 赵红挺, 范杰. Pt/ZnO 在室温水相无碱条件下绿色催化苯甲醇选择性氧化[J]. 催化学报, 2018, 39(6): 1081-1089. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63022-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63022-0)
- [8] Cui, Z., Zhou, H., Wang, G., Zhang, Y., Zhang, H. and Zhao, H. (2019) Enhancement of the Visible-Light Photocatalytic Activity of CeO_2 by Chemisorbed Oxygen in the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. *New Journal of Chemistry*, **43**, 7355-7362. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01098J>
- [9] Jing, K., Ma, W., Ren, Y., Xiong, J., Guo, B., Song, Y., et al. (2019) Hierarchical Bi_2MoO_6 Spheres in Situ Assembled by Monolayer Nanosheets Toward Photocatalytic Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **243**, 10-18. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.027>
- [10] Bisht, N.S., Pancholi, D., Sahoo, N.G., Melkani, A.B., Mehta, S.P.S. and Dandapat, A. (2019) Effect of Ag-Fe-Cu Tri-Metal Loading in Bismuth Oxybromide to Develop a Novel Nanocomposite for the Sunlight Driven Photocatalytic Oxidation of Alcohols. *Catalysis Science & Technology*, **9**, 3923-3932. <https://doi.org/10.1039/C9CY00954J>
- [11] Dai, Y., Ren, P., Li, Y., Lv, D., Shen, Y., Li, Y., et al. (2019) Solid Base $Bi_{24}O_{31}Br_{10}(OH)_8$ with Active Lattice Oxygen for the Efficient Photo-Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes. *Angewandte Chemie-International Edition*, **58**, 6265-6270. <https://doi.org/10.1002/anie.201900773>
- [12] Chen, L., Tang, J., Song, L.-N., Chen, P., He, J., Au, C.T., et al. (2019) Heterogeneous Photocatalysis for Selective Oxidation of Alcohols and Hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, **242**, 379-388. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.025>
- [13] Xiao, X., Liu, C., Hu, R., Zuo, X., Nan, J., Li, L., et al. (2012) Oxygen-Rich Bismuth Oxyhalides: Generalized One-Pot Synthesis, Band Structures and Visible-Light Photocatalytic Properties. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 22840-22843. <https://doi.org/10.1039/c2jm33556e>
- [14] Mao, D., Yuan, J., Qu, X., Sun, C., Yang, S. and He, H. (2019) Size Tunable Bi_5O_4Br Hierarchical Hollow Spheres Assembled with {001}-Facets Exposed Nanosheets for Robust Photocatalysis Against Phenolic Pollutants. *Journal of Catalysis*, **369**, 209-221. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.016>
- [15] Zhao, W., Yang, C., Huang, J., Jin, X., Deng, Y., Wang, L., et al. (2020) Selective Aerobic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides in Water Under Blue Light Irradiation Over $Bi_4O_5Br_2$. *Green Chemistry*, **22**, 4884-4889. <https://doi.org/10.1039/D0GC01930E>
- [16] Li, P., Zhou, Z., Wang, Q., Guo, M., Chen, S., Low, J., et al. (2020) Visible-Light-Driven Nitrogen Fixation Catalyzed by Bi_5O_7Br Nanostructures: Enhanced Performance by Oxygen Vacancies. *Journal of the American Chemical Society*,

-
- 142**, 12430-12439. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05097>
- [17] Li, R., Xie, F., Liu, J., Zhang, C., Zhang, X. and Fan, C. (2019) Room-Temperature Hydrolysis Fabrication of BiOBr/Bi₁₂O₁₇Br₂ Z-Scheme Photocatalyst with Enhanced Resorcinol Degradation and NO Removal Activity. *Chemosphere*, **235**, 767-775. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.231>
- [18] Zhao, C., Wang, Z., Li, X., Yi, X., Chu, H. and Wang, C. (2020) Facile Fabrication of BUC-21/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ Composites for Enhanced Photocatalytic Cr(VI) Reduction under White Light. *Chemical Engineering Journal*, **389**, Article ID: 123431. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123431>
- [19] Nosaka, Y. and Nosaka, A.Y. (2017) Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews*, **117**, 11302-11336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>
- [20] Zou, Y., Shi, J.-W., Sun, L., Ma, D., Mao, S., Lv, Y., *et al.* (2019) Energy-Band-Controlled Zn_xCd_{1-x}In₂S₄ Solid Solution Coupled with g-C₃N₄ Nanosheets as 2D/2D Heterostructure toward Efficient Photocatalytic H₂ Evolution. *Chemical Engineering Journal*, **378**, Article ID: 122192. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122192>
- [21] Xiao, Y., Feng, C., Fu, J., Wang, F., Li, C., Kunzelmann, V.F., *et al.* (2020) Band Structure Engineering and Defect Control of Ta₃N₅ for Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation. *Nature Catalysis*, **3**, 932-940. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00522-9>