多相光催化甲苯选择性氧化研究进展

白张君¹, 申升^{1*}, 陈浪^{1*}, 区泽堂², 尹双凤^{1*}

1. 湖南大学化学化工学院, 化学生物传感与计量学国家重点实验室, 长沙 410082

2. 福州大学石油化工学院, 福州 350002

*通讯作者, E-mail: sshen@hnu.edu.cn; huagong042cl@163.com; sf_yin@hnu.edu.cn

收稿日期: 2019-11-05; 接受日期: 2019-11-20; 网络版发表日期: 2020-01-03

国家自然科学基金(编号: 21725602, 21938002, 21671062, 21776064)、湖南省创新研究群体(编号: 2019JJ10001)和湖南省研究生科研创新项目(编号: CX2018B193)资助

摘要 苯甲醛广泛应用于香精香料、染料、医药、农药、助剂等精细化工领域和合成材料工业中。采用多相光催化氧化甲苯制备苯甲醛, 具有反应条件相对温和、产物选择性较高、催化剂与反应液的分离较容易等优点, 正逐渐受到重视。本文从光催化反应机制、催化剂类型(包括TiO₂基、Bi基、CdS基、g-C₃N₄基等)等方面进行综述和总结, 分析了近10年来甲苯光催化选择性氧化的研究进展, 最后结合本课题组在该方面的研究积累和认识, 对甲苯光催化选择性氧化高效催化剂设计、制备以及光催化反应机制和高效光催化反应器的研发等方面进行了展望。

关键词 光催化, 甲苯, 选择性氧化, 苯甲醛, 多相光催化

1 引言

苯甲醛是一种重要的化工原料, 广泛应用于香精香料、染料、医药、农药、助剂等精细化工领域和合成材料工业中^[1-4]。2018年我国苯甲醛的年产量约为5万吨, 占全球总产量的45%。目前, 工业上合成苯甲醛的工艺主要包括以下3类: 甲苯氯化水解法、苯直接羰基化法、甲苯气相氧化法^[5-7]。以上前两种方法不仅对生产设备的耐酸、耐压要求高, 所制产物中残留的氯离子限制了苯甲醛的应用(尤其在香料、医药领域), 且产生大量废水, 污染环境^[8-11]。甲苯气相氧化法虽然避免了氯的使用, 工艺流程短、反应速度快, 但是存在苯甲醛选择性低(深度氧化副产物多)、能耗高等不

足^[12-14]。近年来, 很多研究者致力于苯甲醛的高效、绿色合成工艺的研发, 如苯甲醇氧化法、苯乙烯氧化法、相转移催化氧化法等方法^[15,16], 但是这些方法依然存在成本高和能耗、苯甲醛收率低等问题。因此, 研发廉价、高效、绿色的苯甲醛制备方法具有重要意义。

光催化甲苯氧化制备苯甲醛具有反应条件温和、绿色环保、原子经济性和目标产物选择性高等优点, 目前已引起研究者的高度关注^[17-19]。根据催化剂与反应物之间是否存在相界面光催化反应可以分为均相催化和多相催化两种形式。相比较而言, 均相光催化剂尽管活性较高但价格昂贵且难以与产物分离^[20,21], 而多相光催化技术可以克服均相光催化技术难分离的不

引用格式: Bai Z, Shen S, Chen L, Au C T, Yin S F. Recent progress of selective toluene oxidation via heterogeneous photocatalyst. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 223-234, doi: 10.1360/SSC-2019-0144

足, 达到多次重复利用的目的, 具有更好的工业应用前景^[22,23]. 近年来, 科研工作者已研发了多种类型的多相光催化剂并应用于甲苯到苯甲醛的光催化选择性转换^[24]. 尽管如此, 光催化甲苯转化目前仍然处于研究初期, 也鲜有文章对这些工作进行全面系统的总结. 本文基于TiO₂基、Bi基、CdS基、g-C₃N₄基和其他类型光催化剂, 从催化剂的设计思路、催化性能和光催化反应机制方面, 综述了近10年来多相光催化甲苯选择性氧化的研究进展, 并结合本课题组的研究工作, 对未来如何更有效地提高催化剂活性和苯甲醛选择性进行了展望, 以期今后的研究工作提供思路和借鉴.

2 光催化甲苯选择性氧化反应机理

光催化反应的本质是半导体催化剂在光源照射下, 将光能转化为化学能, 同时在半导体的价带(VB)和导带(CB)产生具有强还原性和强氧化性的光生电子和空穴, 进而在催化剂表面发生氧化还原反应, 实现光催化过程. 根据半导体的能带理论, 光催化反应可大致分为以下3个步骤^[25].

(1) 当入射光照射到半导体表面时, 若满足入射光的能量不小于半导体的禁带宽度, 位于半导体价带的电子会被激发而跃迁到导带, 而在半导体价带则会留下相应的空穴, 从而产生具有还原氧化能力的电子-空穴对. (2) 光生电子和空穴只有实现有效分离, 并由材料的内部迁移到表面才会产生催化活性. 一方面, 半导体内部电子-空穴对在局部存在浓度的差异, 在外加的场强或浓度差的作用下电子和空穴克服两者之间的静电引力作用在空间上得以分离. 另一方面, 为了满足最稳定的状态, 电子和空穴在材料内部或者表面重新复合. 而光催化技术的核心就是抑制光生电子和空穴的复合, 通过技术手段使其迁移到催化剂参与反应. (3) 当光生电子和空穴由材料内部迁移到表面后, 凭借电子和空穴的还原氧化能力与底物发生氧化还原反应, 最终得到目标产物.

光催化甲苯选择性氧化的反应过程十分复杂, 反应机理根据所选用氧化剂的不同而不同^[26,27]. 最初选用强氧化能力H₂O₂作为氧化剂, 之后演变为安全、成本低廉的H₂O为氧化剂. 但由于H₂O是反应的副产物, 不利于反应的正向发生, 获得苯甲醛需从水中萃取, 同时·OH的强氧化性也会导致甲苯的过度氧化, 所以

近10年的报道主要以O₂作为氧化剂为主. (1) 在H₂O₂作为氧化剂的条件下, H₂O₂分解产生羟基自由基(·OH), 甲苯在·OH的作用下生成苄基自由基(·R), ·R在·OH的作用下变成相应的醇、醛或者酮. (2) 当H₂O作为氧化剂时, 光生空穴(h⁺)与H₂O作用得到·OH, 甲苯在·OH的作用下生成·R, 并进一步被·OH氧化得到醇、醛或者酮类物质. (3) 当O₂作为氧化剂时, h⁺活化甲苯生成·R, 光生电子(e⁻)与O₂反应生成超氧离子自由基(·O₂⁻). ·R与O₂或者·O₂⁻生成过氧烷基自由基(·ROO), 最后得到相应的醛、醇、或者酮类物质.

大部分研究认为在O₂氧化下, h⁺和·O₂⁻是参与反应的主要活性物种, ·R是主要中间态, 它的生成是整个反应的速率控制步骤, 但·R并没有被捕获到, 反应的实际路径也不明确, 这给催化剂的理性设计带来困难. 我们尝试从电化学氧化还原电位的角度对这个反应所需的能量进行分析. O₂还原为·O₂⁻反应的氢标准电极电势为-0.13 V^[28,29], 根据电化学循环伏安法, 在以水为氧化剂的条件下甲苯初始被活化的电位为1.40 V, 活化的电位相对于标准氢电极(SHE)为1.6~1.7 V之间^[30~32]. 但此电位是热力学平衡电位与用来提高反应速率的过电位共同作用的结果, 甲苯活化的热力学平衡电位应稍低于1.60 V. 但由于在光催化驱动甲苯活化时同样需要克服动力学阻力, 所以可以将1.60 V近似为所需要催化剂的价带顶位置. 因此对于在·O₂⁻作为活性物种的历程下甲苯选择性氧化的潜在光催化剂提出以下参考数据: 催化剂的整体禁带宽度E_g应该大于1.73 eV, 并且价带顶正于1.60 V, 导带值负于-0.13 V (图1).

经过近10年的努力, 光催化甲苯选择性氧化研究取得了显著进步, 已涌现出包括TiO₂、Bi₂WO₆、Bi₂-MoO₆、CdS、g-C₃N₄等一系列光催化剂. 图2总结了甲苯选择性氧化常用半导体的带隙能量以及VB和CB能级. 所报道的光催化剂的导价带位置与前面所提出的参考数据基本相符. TiO₂显示宽禁带宽度、具有较强的氧化还原能力, 但它却无法利用可见光, 太阳能利用效率低^[33]. Bi₂WO₆虽然具有较强的氧化能力, 但存在可见光响应范围有限、太阳能利用率低等不足, 同时, 它的导带电位低于O₂/·O₂⁻的氧化还原能力, 难以实现·O₂⁻的生成, 可以通过改变形貌、掺杂或者构建异质结实现甲苯选择性氧化^[34]. Bi₂MoO₆有良好的可见光吸收, 但氧化能力相对较弱^[35]. 具有窄带隙的半

图1 光催化甲苯选择性氧化的反应机理(网络版彩图)
Figure 1 Reaction mechanism of photocatalytic selective oxidation of toluene (color online).

图2 常见甲苯选择性氧化光催化剂的带隙以及VB和CB位置(网络版彩图)
Figure 2 Band diagram of common photocatalyst for toluene oxidation (color online).

导体CdS具有强的可见光吸收能力,但稳定性差,构建核壳结构是提高CdS稳定性的重要手段^[36]。g-C₃N₄作为非金属催化剂虽然具有很好稳定性和可见光吸收,但导电性差^[37],也需要改性以获得更高活性。

3 光催化甲苯选择性氧化光催化剂

3.1 TiO₂基光催化剂

TiO₂作为一种常用的半导体材料,具有化学稳定性高、耐光腐蚀、氧化能力强、光催化活性高、无毒等优点^[38,39]。由于具有优异的光催化性能,TiO₂在诸多催化剂中最先脱颖而出。表1总结了TiO₂基光催化剂用于甲苯光催化选择性氧化的典型结果^[40-44]。由表1可知,大部分催化剂选择性较低,这与TiO₂自身强的氧化还原能力密切相关。

根据Ouidri等^[40]和Zhu等^[41]的报道,TiO₂的活性与比表面积、特定暴露晶面面积以及反应条件(如溶剂性质)密切相关。以{001}晶面主导的锐钛矿TiO₂纳米颗粒作为甲苯选择性转化为苯甲醛的光催化剂,甲苯

转化率可达19.53%^[40]。在含0.02% TiO₂的蒙脱土上,苯甲醛的产率可达48%,但同时伴随着苯甲醇、苯甲酸、邻苯三酚等副产物的生成^[41]。在化学工业生产中,产物分离通常占据生产成本的主要部分,因此提高目标产物选择性、减少分离成本对化学工业具有重要意义。基于此,Tripathy等^[42]将Pt、Pd和Ru负载到TiO₂表面,通过调控TiO₂能带结构来提高苯甲醛选择性。其中负载Ru的TiO₂具有最高的苯甲醛选择性。研究表明,价带的空穴迁移到TiO₂表面与甲苯反应形成苄基自由基(•R),而电子还原氧气得到不同种类的含氧的活性自由基,这些自由基氧化•R得到苯甲醇、苯甲醛或者苯甲酸,而产物的种类则取决于不同含氧自由基的氧化性能,故而导带上电子的还原能力是决定产物选择性的决定因素。如图3所示,当未掺杂Ru时,电子直接作用于O₂生成•O₂⁻,使得甲苯被过度氧化。而当引入Ru时,TiO₂中的Ru^{3+/4+}态位于0.4 eV,在锐钛矿的导带以下,电子从TiO₂的价带转移达到Ru^{3+/4+}态,并且束缚在Ru^{3+/4+}态的电子能量不足以还原O₂生成•O₂⁻,从而终止了•O₂⁻的生成途径,抑制了•R的过度氧化。另外,制备复合光催化剂也能有效地提高苯甲醛的选择性。Tsukamoto等^[43]将TiO₂与WO₃复合,苯甲醛选择性从12%提高到50%。在WO₃/TiO₂上,WO₃在TiO₂表面上能够抑制苯甲醛吸附在TiO₂表面,使得生成的苯甲醛迅速从催化剂表面脱附而不被进一步氧化,提高苯甲醛选择性。同时电子可以从TiO₂导带上转移到WO₃上,使电子与空穴有效地分离,提高光催化活性。

尽管如此,受限于TiO₂的宽带隙(3.2 eV),上述光催化方法的共同缺点是需要紫外光激发。为了增加可见光的吸收,Yuan等^[44]报道了在可见光照射下使用氯化BiOBr-TiO₂选择性活化甲苯的研究。如图4所示,在该体系中,具有窄带隙的BiOBr可以在可见光下被激发产生电子和空穴。当BiOBr与TiO₂复合并被氯化时,由于BiOBr的价带更负,光生空穴可以转移至TiO₂。这些空穴被化学吸附在催化剂表面的Cl⁻或OH捕获,产生•Cl或•OH。这两种自由基都可以将甲苯氧化为•R,但•Cl具有更强的反应性,它的存在导致更多•R生成,从而提高催化剂的活性。与BiOBr/TiO₂相比,BiOBr/TiO₂的氯化使甲苯转化率从0.12%增加到1.8%。该工作作为甲苯选择性氧化光催化剂的设计提供了一种新的思路。但是,该体系光催化活性仍然不高,而且由于Cl⁻在苯甲醛中的残留会限制其应用(尤其是在医药和

表 1 甲苯选择性氧化为苯甲醛的TiO₂基光催化剂Table 1 TiO₂-based photocatalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde

催化剂	光源	测试条件	测试方法	选择性 (%)	产率 (%)	生成速率 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	参考文献
TiO ₂ 纳米晶 (0.1 g)	6×6 W $\lambda=310 \text{ nm}$	甲苯(10 μL) H ₂ O (10 mL), 2 h	GC	93	19.53	469	[40]
0.02% TiO ₂ /蒙脱土 (50 mg)	40 mW/cm ² $\lambda=365 \text{ nm}$	甲苯(10 mg) H ₂ O (20 mL), 1 h	HPLC	65	48.0	2164	[41]
1% Ru-TiO ₂ (0.78 cm ²)	50 mW/cm ² $\lambda=325 \text{ nm}$	甲苯(5 mL), O ₂ , 4 h	GC-MS	89	—	—	[42]
10.3% WO ₃ /TiO ₂ (5 mg)	2.2 mW/cm ² $\lambda>300 \text{ nm}$	甲苯(50 μmol), O ₂ (1 atm) 乙腈(5 mL), 29.5 h	GC	50	25.00	85	[43]
Cl-BiOBr/TiO ₂ (20 mg)	250 mW/cm ² $420<\lambda<780 \text{ nm}$	甲苯(1 mL) O ₂ (0.1 MPa), 4 h	GC	94	1.69	1994	[44]

图 3 甲苯氧化过程中TiO₂和Ru-TiO₂上的能带位置和反应途径示意图^[42] (网络版彩图)Figure 3 The schematic diagram of energy band position and reaction route of TiO₂ and Ru-TiO₂ in the process of the toluene oxidation^[42] (color online). 图 4 氯自由基介导的甲苯光催化示意图^[44] (网络版彩图)Figure 4 The schematic diagram of chlorine-radical-mediated toluene photocatalysis oxidation^[44] (color online).

食用香精香料领域的应用)。

3.2 Bi基光催化剂

TiO₂自身优异的光催化性能, 使其成为最早受到

关注的催化剂。然而, TiO₂只能吸收紫外线(仅占太阳能的4%), 而不能充分利用阳光中丰富的可见光(约占太阳能的45%), 从而导致在许多情况下TiO₂光催化剂的应用受到限制^[45]。因此, 研制宽光谱响应的多相催化材料成为研究者们关注的重点。铋(Bi)系化合物具有较窄的禁带宽度, 能较好地吸收可见光, 成为备受关注的一类可见光催化剂。大多数铋系光催化剂的价带位置较正, 具有较强的氧化能力, 能作为较为理想的主体材料实现光催化甲苯选择性转化。利用Bi系材料作为光催化剂进行甲苯选择性氧化的相关研究已被报道^[46-52], 其主要结果见表2。由表2可知, Bi系催化剂普遍具有高选择性, 并且在有溶剂条件下甲苯转化率明显高于无溶剂条件。

钨酸铋(Bi₂WO₆)作为一种简单的Aurivillius型氧化物, 由于其合适的能带位置和独特的层状结构, 在可见光照射下表现出较强的氧化能力。已有研究表明, 具有层次结构的自组装Bi₂WO₆微球, 在可见光照射下对醇的选择性氧化显示出较高活性^[53]。基于此, 本课题组^[46]制备了一系列铋系光催化材料, 并研究了它们在甲苯选择性氧化中的光催化活性。通过调控制备方法, 我们可控制备了一系列不同形貌的Bi₂WO₆。其中花状Bi₂WO₆微球在甲苯及其衍生物选择性氧化中显示出高选择性(高达100%)和活性。花状Bi₂WO₆的独特结构使得光在催化剂表面产生多重反射, 这赋予了其较强的光吸收能力。我们发现, 该反应中空穴是甲苯脱氢生成•R的关键物种, O₂是将•R进一步氧化成苯甲醛的主要氧化剂(图5), 其中•R生成是该反应的控速步骤。尽管该催化剂对苯甲醛的选择性高, 但是反应活性低

表 2 甲苯选择性氧化为苯甲醛的Bi系催化剂

Table 2 Bi-based catalysts for selective oxidation of toluene to benzaldehyde

催化剂	光源	测试条件	测试方法	选择性 (%)	产率 (%)	生成速率 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	参考文献
Bi_2WO_6 (50 mg)	300 W $\lambda > 400 \text{ nm}$	甲苯(8 mmol) O_2 (3 mL/min), 5 h	GC	96	1.44	464	[46]
0.1% Pd/ Bi_2WO_6 (50 mg)	300 W $\lambda > 400 \text{ nm}$	甲苯(1 mL) O_2 (1 atm), 5 h	GC, GC-MS	90	3.06	1140	[47]
超薄 Bi_2MoO_6 (50 mg)	300 W $\lambda \geq 400 \text{ nm}$	甲苯(1 mmol), 三氟甲苯(2 mL) O_2 (3 mL/min), 3 h	GC	96	12.19	778	[48]
4% CDs/ Bi_2MoO_6 (20 mg)	10 W $\lambda > 400 \text{ nm}$	甲苯(0.35 mmol), O_2 (1 atm) 乙腈(8 mL), 16 h	GC GC-MS	—	27.00	295	[49]
10% TiO_2 / Bi_2MoO_6 (50 mg)	300 W $\lambda \geq 400 \text{ nm}$	甲苯(10 mmol) O_2 (3 mL/min), 4 h	GC	97	1.60	1037	[50]
Bi_2MoO_6 - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (100 mg)	300 W $\lambda > 400 \text{ nm}$	甲苯(1 mmol), O_2 (3 mL/min) 三氟甲苯(3 mL), 3 h	GC	99	15.05	508	[51]
$\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}/\text{BiOCl}$ (50 mg)	300 W $\lambda > 400 \text{ nm}$	$\lambda > 400 \text{ nm}$, 甲苯(1 mmol) 乙腈(3 mL), O_2 (1 atm), 48 h	GC	30	100.00	2162	[52]

图 5 花形 Bi_2WO_6 选择性氧化甲苯的示意图^[46] (网络版彩图)Figure 5 Schematic diagram of flower-shaped Bi_2WO_6 used for selective oxidation of toluene^[46] (color online).

并且在催化过程中花状结构的坍塌将导致其失活, 可重复使用性差. 通过将Pd纳米颗粒作为助催化剂负载在具有花状形态的 Bi_2WO_6 表面, Yuan等^[47]制备用于催化氧化甲苯及其衍生物的光催化剂. Pd在花状 Bi_2WO_6 表面的负载, 电子由 Bi_2WO_6 表面转移到Pd, 提高电子和空穴的分离, 致使催化活性得到改善. 在无溶剂条件下, 转化率从1.47% (Bi_2WO_6)增加到3.42% (Pd/ Bi_2WO_6).

正交晶系 Bi_2MoO_6 具有独特的层状结构(由交替 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 和 $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 钙钛矿层构成). 由于具有合适的价带和导带电位, Bi_2MoO_6 已成为光催化有机化合物选择性转化的候选材料^[54]. 通过水热和溶剂热过程, 本课题组^[48]制备了不同厚度的 Bi_2MoO_6 纳米片用于甲苯选择性氧化. 研究表明, Bi_2MoO_6 纳米片的光催化活性与其厚度密切相关, 较薄的纳米片可以诱导更高的

光催化活性. 其优异的活性归功于超薄的片状结构, 有利于电荷载流子的有效分离和转移. Samanta等^[49]通过水热法将碳点(CDs)嵌入到 Bi_2MoO_6 纳米板上, 制备了CDs/ Bi_2MoO_6 复合光催化剂用于甲苯及其衍生物的选择性氧化反应. CDs良好的可见光吸收性能和导电性能, 使得催化剂光吸收和载流子分离效率提高, 在可见光下反应16 h, CDs/ Bi_2MoO_6 催化剂的甲苯转化率(27%)是单独 Bi_2MoO_6 转化率(3%)的9倍. 此外, 本课题组将颗粒状 TiO_2 负载在片状 Bi_2MoO_6 上制备了 TiO_2 / Bi_2MoO_6 异质结型复合光催化剂^[37], 形成的特殊形貌有利于增大 Bi_2MoO_6 表面粗糙程度, 使得催化剂比表面积得到一定程度的提高. 同时, 如图6所示, TiO_2 作为电子传递的介体能够及时转移 Bi_2MoO_6 导带上的电子, 从而抑制了电子空穴的复合, 使催化活性提高.

此外, 本课题组通过添加 Bi^{3+} 控制钼酸铋($\text{Bi}_{3.64}\text{Mo}_{0.36}\text{O}_{6.55}$)水热过程中Bi流失和相转变, 制备了稳定的Bi自掺杂型 Bi_2MoO_6 - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 复合光催化剂, 用于芳香族烷烃的选择性氧化^[51]. 适量 Bi^{3+} 的引入, 有助于 Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 之间type-II型异质结的形成, 增强自由载流子的定向转移(图7). 同时, 少量Mo空位的形成为反应提供了活性位点. 值得注意的是, 该复合材料在反应5次后, 光催化活性并没有明显的降低, 表明该催化剂具有高的稳定性.

复合材料中异质结的存在虽然有利于界面电荷的转移和分离, 但由于接触界面的总面积相当有限, 限制

图6 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 部分氧化甲苯反应示意图^[50] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic diagram of partial oxidation of toluene with $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ [50] (color online).

图7 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 光催化氧化甲苯的示意图^[51] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic diagram of photocatalytic oxidation of toluene with $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [51] (color online).

了光催化性能的进一步提高. 此外, type-II异质结的构建会降低空穴和电子的氧化还原能力. Cao等^[52]通过水热法合成了具有高载流子分离效率的光致变色复合光催化剂 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}/\text{BiOCl}$. 该材料存在大量 W(VI)O_{6-x} 单元结构, 在不需要构建异质结的情况下可实现光生电子的快速和连续消耗, 从而加速电子空穴对的分离(图8). 可见光照射48 h后, 甲苯的转化率接近100%, 但是由于长时间的照射导致产物过度氧化使得苯甲醛的选择性仅为30%.

3.3 CdS基光催化剂

半导体CdS的带隙为2.4 eV, 在400~750 nm的可见光区域有强吸收带^[55,56]. 作为一种可见光响应材料, 研究者将其用于光催化甲苯选择性氧化制备苯甲醛的研究(表3)^[57~59]. 例如, Zhang等^[55]利用在室温下合成的立方晶相的片状CdS光催化剂, 以氧气为氧化剂, 催化氧化甲苯制苯甲醛. 在室温可见光照射下, 获得了33%的

图8 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}/\text{BiOCl}$ 光催化氧化甲苯的机理示意图^[52] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic diagram of photocatalytic oxidation of toluene with $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}/\text{BiOCl}$ [52] (color online).

甲苯转化率和100%的苯甲醛选择性. CdS优良的催化效率归因于其立方晶相的片状结构, 有利于电子与空穴的分离和活性位点的暴露. Pahari等^[56]以癸酸作为配体、正乙基黄原酸钾作为硫源, 通过水热法合成了立方相花状CdS. 该CdS在可见光驱动下催化氧化甲苯的转化率为15%, 苯甲醛选择性达100%. Yang等^[57]通过将还原氧化石墨烯(GR)和 TiO_2 这两种辅助催化剂负载到具有特定形貌的半导体CdS基体上, 合成了片状结构的GR-CdS- TiO_2 复合材料. CdS导带上的光生电子可以转移到 TiO_2 和GR, 形成长寿命的电子转移状态, 从而有效地抑制电子和空穴的快速复合. 其中, 以5% GR-CdS-10% TiO_2 作为催化剂, 甲苯转化率达98%, 苯甲醛的选择性为95%. 由于具有合适的带隙结构, 上述三种CdS材料对苯甲醛有非常高的选择性. 然而, 反应都在三氟甲苯溶剂存在下进行, 这将增加分离成本.

本课题组^[58]以 $\text{Cd}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_2$ 作为前驱体, 使其通过自发的自分解过程部分转化为CdS, 形成富异质结和多孔结构的 $\text{Cd}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_2/\text{CdS}$ 复合光催化剂, 缩短电子空穴迁移到表面的路径, 并增大与反应物的接触面积. 在无溶剂条件下, 苯甲醛最高生成速率为 $787 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$), 苯甲醛选择性达到98.5%. 其优异的性能归功于 $\text{Cd}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_2/\text{CdS}$ 多孔结构的大比表面积和丰富的异质结(图9).

CdS作为光催化材料有许多优势, 但是 S^{2-} 和 Cd^{2+} 易在光生电子空穴作用下发生氧化还原, 降低材料的

表 3 甲苯选择性氧化为苯甲醛的CdS光催化剂

Table 3 CdS-based catalysts for selective oxidation of toluene to benzaldehyde

催化剂	光源	测试条件	测试方法	选择性 (%)	产率 (%)	生成速率 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	参考文献
CdS (8 mg)	300 W $\lambda > 420 \text{ nm}$	甲苯(0.1 mmol), O_2 (0.1 MPa) 三氟甲苯(1.5 mL), 10 h	GC, GC-MS	100	33.00	413	[55]
CdS (10 mg)	40 W	甲苯(10 mg) 三氟甲苯(10 mL), O_2	UV-vis光谱仪	100	15.00	—	[56]
5% GR-CdS-10% TiO_2 (8 mg)	300 W $\lambda > 420 \text{ nm}$	甲苯(0.1 mmol), O_2 (0.1 MPa) 三氟甲苯(1.5 mL), 10 h	GC, GC-MS	98	67.62	845	[57]
$\text{Cd}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_2/\text{CdS}$ (50 mg)	300 W $\lambda > 420 \text{ nm}$	甲苯(1 mL) O_2 (1.5 mL/min), 3 h	GC	99	1.29	787	[58]
$\text{CdS}@/\text{C}_3\text{N}_4$ (100 mg)	300 W $\lambda > 420 \text{ nm}$	甲苯(10 mmol) O_2 (3 mL/min), 3 h	GC	95	1.43	475	[59]

图 9 多孔 $\text{Cd}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_2/\text{CdS}$ 复合材料对甲苯的氧化示意图[58] (网络版彩图)Figure 9 Schematic diagram of oxidation of toluene on porous $\text{Cd}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_2/\text{CdS}$ composites [58] (color online).

稳定性和可重复使用性. 构建核-壳结构是一种抑制硫化化合物光腐蚀的有效方法, 其中保护壳能避免硫化化合物与反应物直接接触并钝化其表面以保持良好的稳定性[60]. 本课题组利用前驱体 $\text{Cd}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_2$ 在强碱作用下易分解成三聚氰酸、CdS、S单质的特性, 通过控制晶化温度、时间、碱用量等因素, 促使外加的三聚氰胺与三聚氰酸通过氢键作用聚合, 并附着于 $\text{Cd}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_2$ 外表面形成保护层. 经过多次晶化及高温处理, 最终构筑了中空多孔双壳层的八面体 $\text{CdS}@/\text{C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂[59]. 在无溶剂的条件下, 将其用于光催化选择性氧化甲苯制备苯甲醛的反应中($\lambda > 400 \text{ nm}$), 苯甲醛的生成速率和选择性分别达到 $475 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$

和95%. 结果表明, 催化剂的双壳层结构能增强其光子吸收效率和载流子的分离能力. 另外, $\text{CdS}@/\text{C}_3\text{N}_4$ 异质结和核壳结构还能有效地抑制CdS的光腐蚀.

3.4 g- C_3N_4 基光催化剂

石墨碳氮化物(g- C_3N_4)作为一种典型的非金属催化材料, 具有制备简单、成本低、耐氧化、耐腐蚀性强等优点, 同时能对可见光响应并且带隙可调, 被广泛用于有机光催化反应中, 尤其是在烷基醇的选择性氧化[61]. 但其本征吸收主要集中在蓝紫光, 对太阳光利用率相对较低. 另外, 其激子结合能高而结晶度低, 导致载流子迁移速率和分离效率较低[62-64]. 将g- C_3N_4 用于 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键选择性氧化, 尽管其对部分氧化产物的选择性很高, 但使用 O_2 作氧化剂时活性较差. 通过用N-羟基化合物[65]或乙酰丙酮肟[66]进行修饰的方法可使其活性得到有效提高(表4)[67]. 例如, Zhang等[65]以N-羟基化合物和g- C_3N_4 作为非金属光催化剂用于可见光驱动的甲苯选择性氧化. 通过结合g- C_3N_4 的独特性质和硝酰自由基的催化氧化反应性, 为光催化C-H键活化提供了温和而有效的途径. Verma等[66]通过调控V的比例制备了 $\text{VO}@/\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂, 并将其用于光催化选择性氧化甲苯及其衍生物. 在8 h可见光驱动下, 苯甲醛的产率高达94%. 但反应是在以 H_2O_2 为氧化剂的条件下进行, 对设备要求较高.

本课题组[67]以 AgNO_3 与三聚氰胺自组装形成的螺旋带为模板, 制备出以 O_2 作为氧化剂的 $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 螺旋带复合光催化剂, 并应用于 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键活化反应. 该螺旋棒状 $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 在环己烷、甲苯

表 4 甲苯选择性氧化为苯甲醛的g-C₃N₄光催化剂**Table 4** g-C₃N₄-based catalysts for selective oxidation of toluene to benzaldehyde

催化剂	光源	测试条件	测试方法	选择性(%)	产率(%)	生成速率 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	参考文献
g-C ₃ N ₄ (100 mg) +NHPI (1 mmol)	250 W $\lambda > 420 \text{ nm}$	甲苯(10 mmol), O ₂ (1 atm) 乙腈(20 mL), 60 °C, 20 h	GC GC-MS	99	8.91	446	[65]
VO@g-C ₃ N ₄ (25 mg)	40 W	甲苯(1 mmol), 乙腈(2 mL) 8 h, H ₂ O ₂ (1.5 mmol)	GC-MS	—	94.00	4700	[66]
Ag/C ₃ N ₄ /BiVO ₄ (50 mg)	300 W $\lambda > 400 \text{ nm}$	甲苯(1 mmol), 3 h 乙腈(5 mL), O ₂ (3 mL min ⁻¹)	GC	99	2.38	159	[67]

的C(sp³)-H键活化反应中对目标产物酮或醛的选择性达到近乎100%。结果表明, 螺旋棒状的Ag/C₃N₄具有可纵向传递电子的一维结构, 而以螺旋圈形式在Ag/C₃N₄上的BiVO₄, 能显著提高催化剂对光子的吸收和电子、空穴的分离能力。同时Ag/C₃N₄表面暴露的大量活性位点能够进一步氧化醇到相应的醛或酮, 从而实现高的产物选择性(图10)。

3.5 其他类型光催化剂

除了基于TiO₂基、Bi基、CdS基和g-C₃N₄基光催化剂外, 还有其他光催化剂可用于该反应, 例如光敏复合物修饰的金属氢氧化物^[68]、Nb₂O₅^[69]、非化学计量的W₁₈O₄₉^[70]、负载氧化镍和二氧化钛的有机无机钙钛矿(NiO_x/FAPbBr₃/TiO₂)^[71]等(表5)。Sarina等^[68]将苯甲醇修饰到氢氧化铌表面(NbBA)并将其用于可见光下甲苯的选择性氧化。苯甲醇可以吸收光, 在表面上产生自由基, 然后引发稳定烷基芳族的选择性氧化反应。以三氟甲苯作为溶剂, 可见光下反应48 h后苯甲醛产率为11%。Tamai等^[69]发现在真空下热处理Nb₂O₅能有效地在小分子甲苯和Nb₂O₅表面之间产生配体到金属的电荷转移(LMCT)而产生可见光吸收。在可见光照射下, 其可通过LMCT跃迁实现电荷分离, 生成甲苯自由基阳离子, 并将电子注入到Nb₂O₅的导带。之后导带上的电子将O₂还原为 $\cdot\text{O}_2^-$, 甲苯自由基阳离子被 $\cdot\text{O}_2^-$ 解离形成 $\cdot\text{R}$ 。最后, O₂氧化 $\cdot\text{R}$ 得到烷基过氧自由基并进一步分解得到最终产物苯甲醛(图11)。在该反应过程中, Nb₂O₅的价带并未产生具有强氧化性的空穴, 避免了苯甲醛过度氧化。羰基化合物与Nb₂O₅之间较弱的作用力使得产物能及时从催化剂表面脱附, 进一步提高了该过程的选择性。

Bai等^[70]通过溶剂热法合成了富含氧空位的

图 10 Ag/C₃N₄/BiVO₄光催化选择性氧化C(sp³)-H键的机理图^[67] (网络版彩图)

Figure 10 Mechanism diagram of photocatalytic selective oxidation of C(sp³)-H bonds by Ag/C₃N₄/BiVO₄ [67] (color online).

图 11 在真空热处理Nb₂O₅的表面通过LMCT过程光催化氧化甲苯的机理图^[69] (网络版彩图)

Figure 11 Photocatalytic oxidation of toluene by LMCT process on the surface of vacuum heat treated Nb₂O₅ [69] (color online).

W₁₈O₄₉超薄纳米线, 实现了在可见光照射下甲苯到苯甲醛的选择性氧化。由于纳米线中存在大量的氧空位, 增强了对O₂的吸附, 并为反应提供了更多的活性位点。以苯作为溶剂, 反应30 h后苯甲醛产率达到95%。除此之外, 有机-无机钙钛矿因其宽光谱响应和出色的电荷

表 5 甲苯选择性氧化为苯甲醛的其他光催化剂

Table 5 Other photocatalysts for selective oxidation of toluene to benzaldehyde

催化剂	光源	测试条件	测试方法	选择性 (%)	产率 (%)	生成速率 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	参考文献
NbBA (100 mg)	0.30 W/cm ² 750 nm > λ > 400 nm	甲苯(1 mmol), O ₂ (1 atm) 48 h, 三氟甲苯(10 mL)	GC	70	11.00	22	[68]
Nb ₂ O ₅ (25 mg)	200 W λ > 390 nm	Nb ₂ O ₅ 真空加热(200 °C, 1 h) 甲苯(2 mL), O ₂ (1 atm), 3 h	GC, GC-MS	99	0.90	2258	[69]
W ₁₈ O ₄₉ (50 mg)	300 W λ > 420 nm	甲苯(30 μL) 苯(10 mL), 30 h	GC-MS	92	95.00	19	[70]
5% NiO _x /FAPbBr ₃ /TiO ₂ (100 mg)	85 mW/cm ² AM1.5 G	甲苯(2.5 mL) O ₂ (饱和), 4 h	GC	86	0.85	3800	[71]

图 12 NiO_x/FAPbBr₃/TiO₂光催化选择性氧化C(sp³)-H键的示意图^[71] (网络版彩图)Figure 12 Schematic diagram of photocatalytic selective oxidation of C(sp³)-H bond by NiO_x/FAPbBr₃/TiO₂ [71] (color online).

传输性能也可被应用于光催化C(sp³)-H键氧化。通过在NiO_x纳米片上负载TiO₂和FAPbBr₃纳米颗粒, Long等^[71]合成了三组分杂化钙钛矿基太阳能光催化剂NiO_x/FAPbBr₃/TiO₂, 并将其用于C(sp³)-H键活化。在可见光照射下, FAPbBr₃产生电荷载流子, 吸附在TiO₂上的分子氧被电子还原成•O₂⁻, NiO_x中的空穴与甲苯反应生成•R, 最后•R与•O₂⁻反应生成相应的醛(图12)。苯甲醛的生成速率和选择性分别达到3800 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 和86%。

4 总结与展望

光催化甲苯转换反应可以在温和的反应条件下进行。选取合适的半导体或对半导体进行带隙调控可以实现目标产物的高选择性。然而, 当前多相光催化甲苯转化反应效率依然较低, 高效光催化剂的缺乏仍

然是制约产业化发展的瓶颈。光催化剂的活性和选择性受光强度和波长、溶剂、氧化剂和反应器等因素的影响。同时, 半导体带隙位置、光吸收能力、表面/界面结构、缺陷和形态、制备方法都可能导致光催化活性产生巨大差异。由于受到光催化过程的复杂性和多重效应的影响, 使得很难在催化性能和特定因素之间建立确定关系。另外, 目前光催化性能不理想(特别是无溶剂条件下), 在扩大反应规模和反应器的设计方面也有很大的发展空间。

基于此, 本文对多相光催化甲苯选择性氧化提出以下展望。

(1) 过去的研究主要致力于光吸收、表面氧化还原反应和载流子分离的研究, 而对反应物甲苯和O₂的有效吸附和产物苯甲醛的快速脱附很少进行系统研究。对表面结构进行改性是提高催化性能的可行策略。例如, 通过构筑缺陷的方式, 增加对甲苯和O₂的化学吸附, 提升催化活性。此外, 对反应物、中间体和产物的吸附-解吸行为进行深入研究, 有利于更合理地进行改性, 从而进一步提高催化活性。

(2) 在目前认知中, 光生空穴被认为是提高甲苯转换率的关键物质, 而•O₂⁻被认为是提高选择性的有效物质。同时, 由于强氧化性, •O₂⁻也被认为是导致苯甲醛过度氧化从而降低选择性的主要物质。因此, 制备合适价带的催化剂, 使其产生氧化能力较弱的活性氧化物种(如¹O₂), 有望大幅度提高目标产物的选择性。

(3) 应深入了解反应机理, 特别是与活性物质参与作用的机理。可采用先进表征技术追踪生成的中间产物、确定催化剂活性中心, 建立催化剂结构与性能之间的构效关系, 为设计催化剂提供理论指导。

(4) 设计研发合适的光反应器, 推动实现甲苯氧化为苯甲醛的工业化. 通过探究反应系统的热传递、质量传递和光传递, 为扩大反应规模打下理论基础.

参考文献

- 1 Xia H, Liu Z, Xu Y, Zuo J, Qin Z. *Catal Commun*, 2016, 86: 72–76
- 2 Furukawa S, Shishido T, Teramura K, Tanaka T. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 19320–19327
- 3 Kesavan L, Tiruvalam R, Ab Rahim MH, bin Saiman MI, Enache DI, Jenkins RL, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, Taylor SH, Knight DW, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Science*, 2011, 331: 195–199
- 4 Li XH, Wang X, Antonietti M. *ACS Catal*, 2012, 2: 2082–2086
- 5 Acharyya SS, Ghosh S, Tiwari R, Sarkar B, Singha RK, Pendem C, Sasaki T, Bal R. *Green Chem*, 2014, 16: 2500–2508
- 6 Ghosh S, Acharyya SS, Tripathi D, Bal R. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 15726–15733
- 7 Li Y, Huang X, Li Y, Xu Y, Wang Y, Zhu E, Duan X, Huang Y. *Sci Rep*, 2013, 3: 1787–1794
- 8 Mal DD, Khilari S, Pradhan D. *Green Chem*, 2018, 20: 2279–2289
- 9 Sarma BB, Efremenko I, Neumann R. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 5916–5922
- 10 Romero A, Irigoyen B, Larrondo S, Jacobo S, Amadeo N. *Catal Today*, 2008, 133–135: 775–779
- 11 Wang Y, Li H, Yao J, Wang X, Antonietti M. *Chem Sci*, 2011, 2: 446–450
- 12 Balcells D, Clot E, Eisenstein O. *Chem Rev*, 2010, 110: 749–823
- 13 Punniyamurthy T, Velusamy S, Iqbal J. *Chem Rev*, 2005, 105: 2329–2364
- 14 Yiu SM, Wu ZB, Mak CK, Lau TC. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 14921–14929
- 15 Tateno H, Iguchi S, Miseki Y, Sayama K. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 11238–11241
- 16 Tsumoji N, Nishida H, Ide Y, Komaguchi K, Hayakawa S, Yagenji Y, Sadakane M, Sano T. *ACS Catal*, 2019, 9: 5742–5751
- 17 Fujihira M, Satoh Y, Osa T. *Nature*, 1981, 293: 206–208
- 18 Lang X, Chen X, Zhao J. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 473–486
- 19 Hattori H, Ide Y, Ogo S, Inumaru K, Sadakane M, Sano T. *ACS Catal*, 2012, 2: 1910–1915
- 20 Nicewicz DA, MacMillan DWC. *Science*, 2008, 322: 77–80
- 21 König B. *Eur J Org Chem*, 2017, 15: 1979–1981
- 22 Chen P, Liu F, Chen S, Guo JK, Shen S, Chen L, Au CT, Yin SF. *Chem Eng Sci*, 2019, 207: 271–279
- 23 Hammond C, Forde MM, Ab Rahim MH, Thetford A, He Q, Jenkins RL, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, Dummer NF, Murphy DM, Carley AF, Taylor SH, Willock DJ, Stangland EE, Kang J, Hagen H, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5129–5133
- 24 Chen L, Tang J, Song LN, Chen P, He J, Au CT, Yin SF. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 242: 379–388
- 25 Kudo A, Miseki Y. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 253–278
- 26 Wang Y, Liu A, Ma D, Li S, Lu C, Li T, Chen C. *Catalysts*, 2018, 8: 355–380
- 27 Ran J, Zhang J, Yu J, Jaroniec M, Qiao SZ. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7787–7812
- 28 Wang C, Zhang X, Liu Y. *Appl Surf Sci*, 2015, 358: 28–45
- 29 Zhang H, Guo LH, Zhao L, Wan B, Yang Y. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 958–963
- 30 Jow JJ, Lee A, Chou TC. *J Appl Electrochem*, 1987, 17: 753–759
- 31 D'Elia LF, Ortiz RL. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: D187
- 32 Cheng SK. Anodic Oxidative Functionalization of Toluene Derivatives. *Dissertation for Master's Degree*. Middletown: Wesleyan University, 2009
- 33 Ge M, Cai J, Iocozzia J, Cao C, Huang J, Zhang X, Shen J, Wang S, Zhang S, Zhang KQ, Lai Y, Lin Z. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 8418–8449
- 34 Zhang L, Wang W, Zhou L, Xu H. *Small*, 2007, 3: 1618–1625
- 35 Ren J, Wang W, Shang M, Sun S, Gao E. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 2529–2533
- 36 Shi R, Ye HF, Liang F, Wang Z, Li K, Weng Y, Lin Z, Fu WF, Che CM, Chen Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705941–1705948

- 37 Xiao M, Luo B, Wang S, Wang L. *J Energy Chem*, 2018, 27: 1111–1123
- 38 Zhang YJ, Xu ZF, Li GY, Huang XJ, Hao WC, Bi YP. *Angew Chem Int Edit*, 2019, 58: 1–6
- 39 Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann DW. *Chem Rev*, 2014, 114: 9919–9986
- 40 Ouidri S, Khalaf H. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2009, 207: 268–273
- 41 Zhu J, Wang S, Bian Z, Xie S, Cai C, Wang J, Yang H, Li H. *CrystEngComm*, 2010, 12: 2219–2224
- 42 Tripathy J, Lee K, Schmuki P. *Angew Chem*, 2014, 126: 12813–12816
- 43 Tsukamoto D, Shiraishi Y, Hirai T. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2270–2277
- 44 Yuan R, Fan S, Zhou H, Ding Z, Lin S, Li Z, Zhang Z, Xu C, Wu L, Wang X, Fu X. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1035–1039
- 45 Pan J, You M, Chi C, Dong Z, Wang B, Zhu M, Zhao W, Song C, Zheng Y, Li C. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 6586–6593
- 46 Liu Y, Chen L, Yuan Q, He J, Au CT, Yin SF. *Chem Commun*, 2016, 52: 1274–1277
- 47 Yuan B, Zhang B, Wang Z, Lu S, Li J, Liu Y, Li C. *Chin J Catal*, 2017, 38: 440–446
- 48 Cai K, Lv SY, Song LN, Chen L, He J, Chen P, Au CT, Yin SF. *J Solid State Chem*, 2019, 269: 145–150
- 49 Samanta S, Khilari S, Srivastava R. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1: 426–441
- 50 Song LN, Ding F, Yang YK, Ding D, Chen L, Au CT, Yin SF. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 17044–17050
- 51 Song LN, Chen L, He J, Chen P, Zeng HK, Au CT, Yin SF. *Chem Commun*, 2017, 53: 6480–6483
- 52 Cao X, Chen Z, Lin R, Cheong WC, Liu S, Zhang J, Peng Q, Chen C, Han T, Tong X, Wang Y, Shen R, Zhu W, Wang D, Li Y. *Nat Catal*, 2018, 1: 704–710
- 53 Zhang N, Ciriminna R, Pagliaro M, Xu YJ. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5276–5287
- 54 Zhang L, Xu T, Zhao X, Zhu Y. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 98: 138–146
- 55 Zhang Y, Zhang N, Tang ZR, Xu YJ. *Chem Sci*, 2012, 3: 2812–2822
- 56 Pahari SK, Pal P, Srivastava DN, Ghosh SC, Panda AB. *Chem Commun*, 2015, 51: 10322–10325
- 57 Yang MQ, Zhang Y, Zhang N, Tang ZR, Xu YJ. *Sci Rep*, 2013, 3: 3314–3321
- 58 He J, Chen L, Ding D, Yang YK, Au CT, Yin SF. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 233: 243–249
- 59 Chen P, Liu F, Ding H, Chen S, Chen L, Li YJ, Au CT, Yin SF. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 252: 33–40
- 60 Su J, Zhang T, Wang L, Shi J, Chen Y. *Chin J Catal*, 2017, 38: 489–497
- 61 Zhang L, Liu D, Guan J, Chen X, Guo X, Zhao F, Hou T, Mu X. *Mater Res Bull*, 2014, 59: 84–92
- 62 Che W, Cheng W, Yao T, Tang F, Liu W, Su H, Huang Y, Liu Q, Liu J, Hu F, Pan Z, Sun Z, Wei S. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3021–3026
- 63 Shi Y, Chen J, Mao Z, Fahlman BD, Wang D. *J Catal*, 2017, 356: 22–31
- 64 Zhang J, Hu Y, Jiang X, Chen S, Meng S, Fu X. *J Hazard Mater*, 2014, 280: 713–722
- 65 Zhang P, Wang Y, Yao J, Wang C, Yan C, Antonietti M, Li H. *Adv Synth Catal*, 2011, 353: 1447–1451
- 66 Verma S, Nasir Baig RB, Nadagouda MN, Varma RS. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 2333–2336
- 67 Chen P, Li Y, Xiao C, Chen L, Guo JK, Shen S, Au CT, Yin SF. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 17500–17506
- 68 Sarina S, Zhu H, Zheng Z, Bottle S, Chang J, Ke X, Zhao JC, Huang Y, Sutrisno A, Willans M, Li G. *Chem Sci*, 2012, 3: 2138–2146
- 69 Tamai K, Murakami K, Hosokawa S, Asakura H, Teramura K, Tanaka T. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 22854–22861
- 70 Bai H, Yi W, Liu J, Lv Q, Zhang Q, Ma Q, Yang H, Xi G. *Nanoscale*, 2016, 8: 13545–13551
- 71 Huang H, Yuan H, Zhao J, Solís-Fernández G, Zhou C, Seo JW, Hendrix J, Debroye E, Steele JA, Hofkens J, Long J, Roeffaers MJB. *ACS Energy Lett*, 2018, 4: 203–208

Recent progress of selective toluene oxidation via heterogeneous photocatalyst

Zhangjun Bai¹, Sheng Shen^{1*}, Lang Chen^{1*}, Chak-Tong Au², Shuang-Feng Yin^{1*}

¹ State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

² School of Petrochemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

*Corresponding authors (email: sshen@hnu.edu.cn; huagong042cl@163.com; sf_yin@hnu.edu.cn)

Abstract: Benzaldehyde is an important fine chemical widely used in spices, dyes, medicine, pesticides, auxiliaries and synthetic materials. Heterogenous photocatalytic synthesis of benzaldehyde from toluene has been drawing increasing attention due to the relatively mild reaction conditions, high selectivity and easy recycling of the catalyst. Centered on the development of efficient photocatalysts, this article reviews the research progress of the photocatalytic selective oxidation of toluene in the past ten years. Different types of photocatalysts (including TiO₂-based, Bi-based, CdS-based, g-C₃N₄-based, etc.) are discussed, along with the design philosophies and reaction mechanisms. Finally, being a long-time participant in this field, we provide our prospects on the design and preparation of the photocatalysts, the reaction mechanism, as well as the development of high efficiency photocatalytic reactors.

Keywords: photocatalysis, toluene, selective oxidation, benzaldehyde, heterogeneous photocatalysis

doi: [10.1360/SSC-2019-0144](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0144)