

文章编号: 1001-3555(2015)02-0179-09

# Fe 掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 的制备及其可见光催化醇氧化性能研究

张丽娜<sup>1,2</sup>, 邓友全<sup>1</sup>, 石峰<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 绿色化学与催化中心, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 以钛酸四丁酯为钛源, 硝酸铁为铁源, 表面活性剂 P123 和 F127 为模板剂采用溶胶凝胶水热的方法制备了具有较高比表面积及可见光活性的 Fe 掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 光催化材料. 采用粉末 X 射线衍射仪、氮气吸附-脱附仪、X 射线光电子能谱仪、透射电子显微镜、紫外可见漫反射光谱仪、拉曼光谱仪等对催化剂进行了系统表征. 以日用的 1 W LED 射灯为光源, 将催化剂用于分子氧为氧化剂的芳香醇的氧化反应, 考察了不同 Fe 掺杂量对反应的影响. 结果表明, 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> 的催化性能优良, 具有点击反应的特点, 在最佳反应条件下一些醛的选择性大于 99%.

**关键词:** 光催化; 氧化; 芳香醇; TiO<sub>2</sub>

**中图分类号:** O643.32      **文献标志码:** A

芳香醛或酮是一类重要的有机化工中间体, 被广泛的应用于医药、塑料、添加剂和香料等行业<sup>[1-2]</sup>. 因此, 芳香醇催化氧化合成相应的芳香醛或酮是有机合成中一类很重要的反应<sup>[3-5]</sup>. 为了实现这一转化过程, 传统上采用化学计量的高价态金属盐或金属氧化物如 KMnO<sub>4</sub>、MnO<sub>2</sub>、RuO<sub>4</sub>、CrO<sub>3</sub> 等作为氧化剂. 但是, 使用这种方法会产生大量金属盐废液, 造成严重的环境污染<sup>[6]</sup>. 因此, 开发绿色环保的氧化剂来代替传统的无机盐体系是一个必然趋势.

自从 Fujishima 和 Honda 发现在紫外光的光照下使用 n-型半导体二氧化钛催化剂可以使水分解生成氢气和氧气<sup>[7]</sup> 的文章以来, 半导体光催化技术<sup>[8]</sup> 引起了人们极大的研究兴趣. 半导体光催化技术的重要应用之一就是光催化的有机合成反应<sup>[9]</sup>. 其中, 芳香醇的氧化反应是研究比较多的反应之一<sup>[10-16]</sup>. 在这些研究中, TiO<sub>2</sub> 由于安全无毒、高活性、高稳定性、廉价以及可以直接利用太阳光等优点, 使其成为研究最多的半导体光催化剂. 然而 TiO<sub>2</sub> 的宽带系和光生载流子的复合影响了其对可见光的利用率. 金属离子掺杂是改善 TiO<sub>2</sub> 在可见光条件下的催化活性, 提高 TiO<sub>2</sub> 光催化效率的有效方法<sup>[17-20]</sup>. 迄今为止, 仅有少数报道涉及到金属

离子修饰 TiO<sub>2</sub> 在可见光下用于芳香醇氧化反应的研究<sup>[21]</sup>, 但是所报道催化体系的活性都还不太高.

我们采用溶胶-凝胶-水热的方法制备了低含量 Fe 掺杂改性的 TiO<sub>2</sub>, 以对甲基苯甲醇氧化为模型反应, 研究了在可见光照射下, 不同 Fe 掺杂量对反应结果的影响. 结果表明当 Fe 的掺杂量为 0.023% 时催化效果最好. 我们进一步将这一催化体系应用于其它芳香醇的氧化反应并获得了较好的普适性.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

称取 0.2 g P123 (聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物, PEO-PPO-PEO, Sigma) 和 0.2 g F127 (EO-PO 型聚醚 Pluronic, Sigma) 加入到 100 mL 圆底烧瓶中, 然后加入 50 mL 乙醇和 10 mL 去离子水, 于 40 °C 的水浴中搅拌. 然后再称取 5 ~ 30 mg Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (西陇化工) 加入其中. 继续搅拌 1 h 后, 于搅拌下将 10 mL 钛酸四丁酯乙醇溶液 (1 mol/L) (天津凯信化学有限公司) 滴加入上述的烧瓶中. 滴加完毕后, 继续于 40 °C 条件下搅拌 4 h. 反应后的混合液进一步转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中 160 °C 处理 24 h. 反应完毕后, 将水热釜冷却到室温. 所得沉淀离心、水洗 3 次, 放入到 60 °C 烘箱中进行干燥、研磨, 最终得到

收稿日期: 2015-03-19; 修回日期: 2015-03-30.

基金项目: 国家自然科学基金(21203219)。

作者简介: 张丽娜(1984-), 女, 博士生. E-mail: feimengxia\_123@163.com.

\* 通讯联系人, 石峰, Tel: 0931-4968142; E-mail: fshi@liep.cas.cn.

淡黄色固体粉末约为 0.8 g. 为了对 Fe 掺杂的效果进行比较, 我们采用同样的操作步骤制备了  $\text{TiO}_2$ .

### 1.2 催化剂表征

催化剂的 Fe 掺杂量由电感耦合等离子-原子发射光谱(ICP-AES, Iris advantage Thermo Jarrel Ash)测定. 样品的晶格结构是用粉末 X 射线衍射(XRD, X'Pert PRO (PANalytical))进行表征,  $2\theta$  扫描范围为  $10^\circ \sim 90^\circ$ , 扫描速度是  $15^\circ/\text{min}$ . 紫外-可见光漫反射光谱(UV-Vis DRS)实验在 UV-2550 (Shimadzu)紫外-可见漫反射光谱仪上进行, 以  $\text{BaSO}_4$  为参比, 扫描范围为  $200 \sim 800 \text{ nm}$ . 透射电子显微镜(TEM)测试在 FEI Tecnai G2 TF20 型仪器上进行. 孔结构分析在美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 型仪器上进行. X 光电子能谱(XPS)表征在 VG ESCALAB 210 型仪器上进行. 拉曼光谱分析在 Renishaw inVia 型仪器上进行. 采用日立公司生产的 F-7000 型荧光分光光度计进行样品的荧光光谱分析, 以 Xe 灯作为激发光源, 激发波长为  $405 \text{ nm}$ .

### 1.3 光催化剂活性评价

光催化芳香醇氧化反应是在自制的圆柱形的玻

璃反应器中进行. 以日用 1 W LED 射灯(中山市格丽特照明)为光源, 称取 0.2 mmol 的芳醇, 50 mg 催化剂放入反应管中, 向管中加入 8 mL 乙腈, 经氧气置换后在氧气球下搅拌反应 20 h. 反应结束后, 称取 10 mg 联苯, 量取 5 mL 乙醇加入到反应液中, 超声振荡使联苯溶解. 离心后将反应液取出用气相色谱(GC-FID, Agilent 7890A)进行定量分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

为了进行对比实验, 使用商品化的  $\text{TiO}_2$  (P25, J&K Scientific, anatase/rutile = 80/20)为载体, 根据文献[21]的方法制备得到了 Fe/P25. 表 1 列出了 P25、Fe/P25、 $\text{TiO}_2$  和 0.023% Fe- $\text{TiO}_2$  的比表面积、孔容和孔径的结果, 可以看出这几个样品都是介孔结构. 但是我们自己制备的  $\text{TiO}_2$  比表面积是 P25 的 3.5 倍, 而在 Fe 修饰前后其比表面积变化不大. 而对于 Fe/P25 催化剂, 其孔容、孔径则比 P25 增加了 2 倍多. 另外, 采用 ICP-AES 检测所得到 0.023% Fe- $\text{TiO}_2$  中 Fe 含量为 0.023%.

表 1 催化剂的 BET 表面积、孔容、孔径及 Fe 含量

Table 1 BET surface area, pore volume, pore size and Fe content of catalyst

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm	Fe content//%
P25	49	0.10	8.5	-
Fe/P25	51	0.27	21.5	0.46
$\text{TiO}_2$	171	0.30	7.1	-
0.023% Fe- $\text{TiO}_2$	170	0.29	6.9	0.023

接着, 我们将所制得的催化剂样品进行了 XRD 表征(图 1, 图中的“A”和“R”分别代表锐钛矿相和金红石相). 从图中结果可以看出, 商品 P25 以及 Fe/P25 与我们制备的  $\text{TiO}_2$  和 0.023% Fe- $\text{TiO}_2$  样品的晶格结构明显不同. 总体上来看, 商品  $\text{TiO}_2$  的衍射峰较我们自己制备的样品明显尖锐, 因此我们自己制备样品的晶化程度较差, 相应的晶粒尺寸可能更小一些. 与此同时, 我们自己制备的样品中基本上观察不到金红石相的衍射峰, 说明其主要以锐钛矿相存在. 需要指出的是, Fe/P25 和 0.023% Fe- $\text{TiO}_2$  样品均未检测出 Fe 的特征衍射峰, 这主要是由于 Fe 的含量太低所致.

图 2 给出了  $\text{TiO}_2$  和 0.023% Fe- $\text{TiO}_2$  的 TEM 和 HR-TEM 图. 其中 b 和 d 分别为两个样品的 HR-

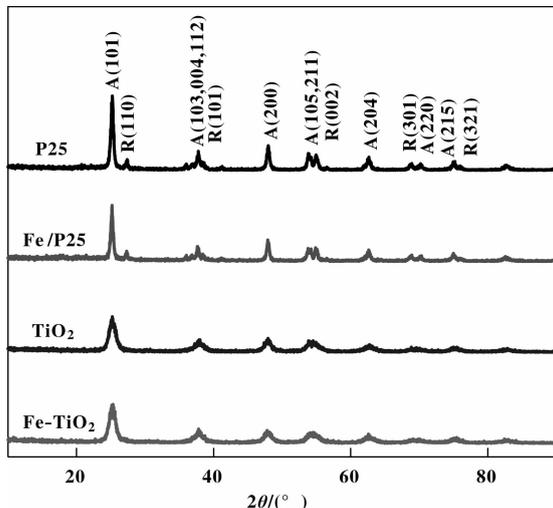


图 1 不同催化剂样品的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the catalyst samples

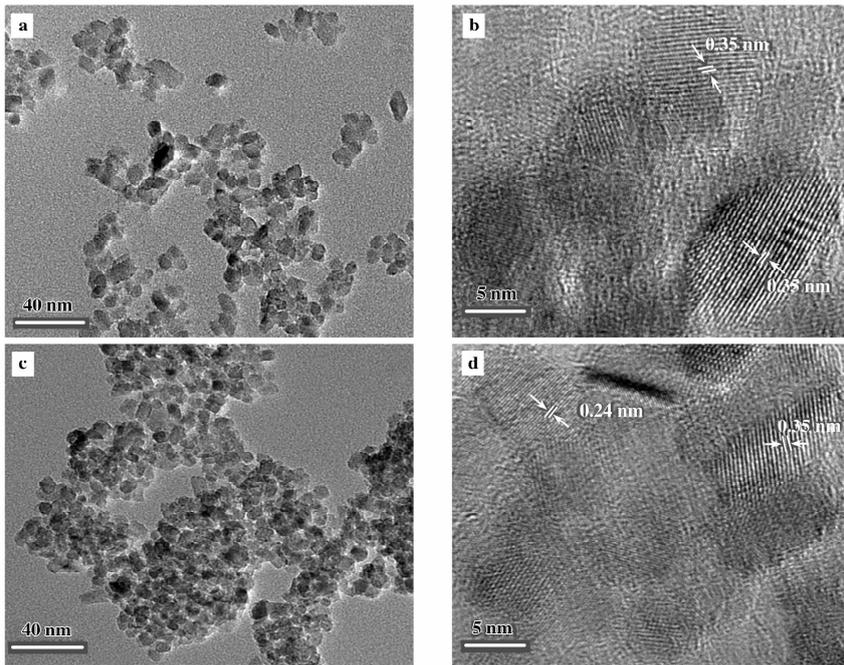


图2 TiO<sub>2</sub> 和 Fe-TiO<sub>2</sub> 的 TEM(a 和 c) 和 HR-TEM 图(b 和 d)

Fig.2 TEM and HR-TEM images of TiO<sub>2</sub>(a and b) and 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub>(c and d)

TEM 图. 由图 a 和 c 可见, 未掺杂 Fe 的 TiO<sub>2</sub> 样品的颗粒大小约为 5 ~ 16 nm, Fe 掺杂量为 0.023% 的 TiO<sub>2</sub> 的颗粒大小约为 5 ~ 18 nm, 平均粒径约为 12 nm. 由于掺杂铁较少, 因此与未掺杂铁样品相比, 掺杂样品粒径无较大变化. 图 b 和图 d 中有 4 种明显的晶面间距, 它们分别为 0.35 和 0.24 nm, 它们分别对应的是锐钛矿 (101) 和锐钛矿 (103), 这一结果和 XRD 的结果是一致的.

进一步比较 P25、Fe/P25、TiO<sub>2</sub> 和 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> 催化剂的 UV-Vis 吸收光谱图可以发现(图 3), Fe/P25 比 P25 的吸收边带发生明显红移. 同样, 自制的催化剂 TiO<sub>2</sub> 和 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> 比 P25 的吸收边带也发生明显红移. 然而, 和 TiO<sub>2</sub> 相比, 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> 的吸收边带却没有明显的变化, 这可能是因为 Fe 的掺杂量太少的缘故. 上述结果与已有文献报道的结果类似<sup>[22-24]</sup>.

接着, 我们通过 XPS 分析了样品表面的元素组成以及元素的化学价态. 图 4a 为 P25、TiO<sub>2</sub> 和 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> 的 Ti 2p XPS 谱图. 由图可见, Ti 2p<sub>1/2</sub> 和 Ti 2p<sub>3/2</sub> 的结合能分别为 458.8 和 464.3 eV, 这说明 Ti 组分主要以 Ti<sup>4+</sup> 离子的形式存在于样品中<sup>[25-26]</sup>. 和 P25 相比, TiO<sub>2</sub> 和 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> 的 Ti 2p 峰的位置没有很明显的变化, 只是 TiO<sub>2</sub> 峰

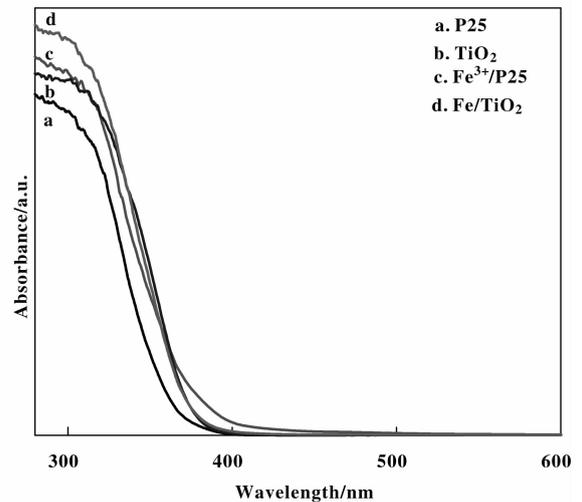


图3 催化剂样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图

Fig.3 UV-visible absorbance spectra of catalyst samples

的强度比 P25 的更强些, 而 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> 的则比 P25 更弱些. 图 4b 为 P25、TiO<sub>2</sub> 和 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> 的 O 1s XPS 谱图. 从图中可知, 氧元素主要有两个 XPS 峰, 一个位于 530.0 eV 左右, 为二氧化钛晶格氧特征峰 (Ti-O), 另一个位于 532.2 eV 左右, 为表面羟基氧 (Ti-OH)<sup>[27-28]</sup>. 由于样品中 Fe 的含量很低, 所以未观察 Fe 的 XPS 特征峰.

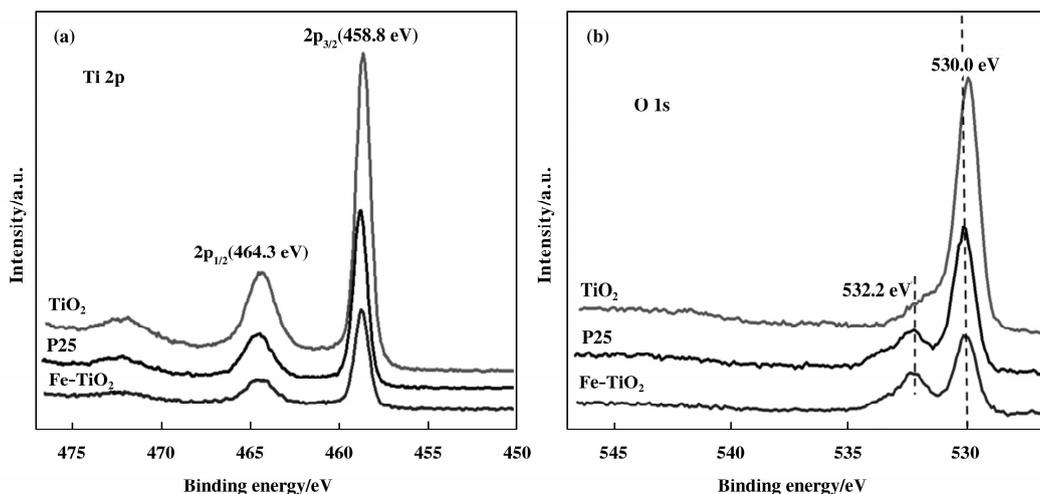
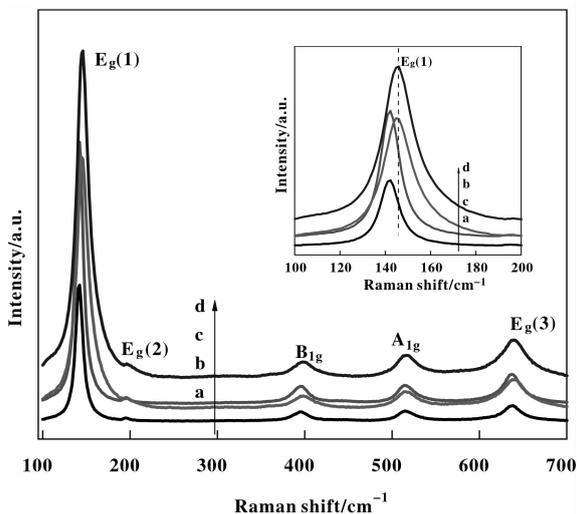


图4 催化剂的 Ti2p (a)和 O1s (b) XPS 谱图

Fig. 4 Ti2p (a) and O1s (b) XPS spectra of the catalyst samples

样品的拉曼光谱图如图5所示. 样品的拉曼光谱均显示出锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的基本光学模式, 这些特殊的振动模式表明锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的存在, 其中  $E_g(1)$ ,  $E_g(2)$  和  $E_g(3)$  模式对应的特征峰为  $142$ 、 $196$  和  $636 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B1g$  和  $A1g$  模式对应  $395$  和  $515 \text{ cm}^{-1}$ , 这与 XRD 结果一致, 都印证了样品的锐钛矿相结构. 我们对比  $E_g(1)$  模式  $142 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰发现,  $\text{TiO}_2$  和  $0.023\%$   $\text{Fe-TiO}_2$  的拉曼谱线向高波数方向发生了偏移, 并且峰宽和强度均有所增加, 这一变化可能与样品晶粒尺寸的不同相关.

图5 P25 (a),  $\text{TiO}_2$  (b),  $\text{Fe/P25}$  (c) 和  $0.023\%$   $\text{Fe-TiO}_2$  (d) 的拉曼光谱图Fig. 5 Raman spectra of P25 (a),  $\text{TiO}_2$  (b),  $\text{Fe/P25}$  (c) and  $0.023\%$   $\text{Fe-TiO}_2$  (d)

## 2.2 催化性能考察

2.2.1 组成对催化性能的影响 接下来, 以对甲基苯甲醇的选择性氧化为模型反应, 使用分子氧为氧化剂, 以乙腈为溶剂研究了催化剂在可见光下的催化性能(表2). 结果表明, 商品化的 P25 以及 Fe 修饰的 P25 为催化剂时, 对甲基苯甲醛的收率只有 30% 左右. 而使用自制的  $\text{TiO}_2$  以及 Fe 掺杂的  $\text{TiO}_2$

表2 催化剂组成对催化性能的影响

Table 2 The influence of catalyst composition on the catalytic performance<sup>a</sup>

Entry	Catalyst	Conversion /%	Selectivity /%
1	P25	30	>99
2	0.46% Fe/P25	34	>99
3	$\text{TiO}_2$	50	>99
4	0.004% Fe- $\text{TiO}_2$	54	>99
5	0.018% Fe- $\text{TiO}_2$	57	96
6	0.023% Fe- $\text{TiO}_2$	63	>99
7	0.16% Fe- $\text{TiO}_2$	58	>99

a. Reaction conditions: 4-Methylbenzyl alcohol (0.2 mmol),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (8 mL), catalyst (50 mg),  $\text{O}_2$  balloon, a 1W LED spotlight, r. t., 20 h;

b. The yields were obtained by GC-FID using biphenyl as external standard material.

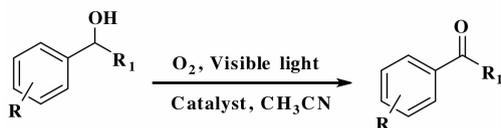
为催化剂时产物的收率可以达到 50% 以上. 另外, 我们还考察了 Fe 的掺杂量对反应的影响, 得到的结果是当 Fe 的掺杂量为 0.023% 时效果最好, 相应的对甲基苯甲醇转化率为 63%, 对甲基苯甲醛的选择性大于 99%.

**2.2.2 反应底物拓展** 将所获得的最佳反应体系应用到不同结构芳香醇的催化氧化反应(表 3). 对于苄醇的催化氧化来说, 相应苯甲醛的收率为 65% (Entry 1). 对于含有不同取代基的苄醇, 取代基的位置影响反应结果(Entries 2-15). 进一步的研究发

现, 芳环上取代基的结构和位置均对其反应性能有着较大的影响. 当取代基为 Br 时, 相应醇的转化为达到 80%, 对溴苯甲醛的选择性超过 99%. 而对于含有其它取代基如甲基、氯、氟、甲氧基、和硝基的苯甲醇催化氧化来说, 相应的醛的收率通常在 50% 左右. 研究结果还表明, 苯环上取代基在对位时的反应结果通常高于在邻位和间位的醇. 除了芳香伯醇, 我们还将此反应体系应用于芳香仲醇的催化氧化. 当以苯乙醇为底物时, 其转化率为 67%, 产物苯乙酮的收率为 66% (Entry 17).

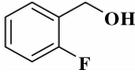
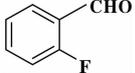
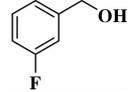
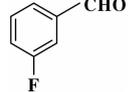
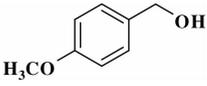
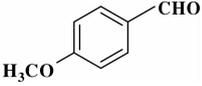
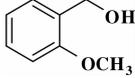
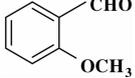
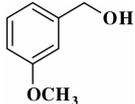
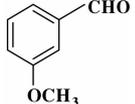
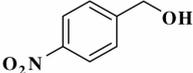
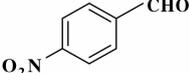
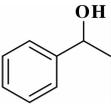
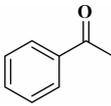
表 3 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> 在可见光下催化分子氧氧化芳香醇

Table 3 Oxidation of aromatic alcohols catalyzed by 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> with oxygen under visible light<sup>a</sup>



Entry	Substrate	Product	Conversion/%	Selectivity/%
1			65	>99
2			63	>99
3			53	92
4			54	93
5			60	85
6			50	94
7			57	95
8			80	>99
9			50	98
10			52	>99

(续表3)

Entry	Substrate	Product	Conversion/%	Selectivity/%
11			54	94
12			58	86
13			65	97
14			53	96
15			54	85
16			65	94
17			67	99

a. Reaction conditions: alcohol (0.2 mmol), CH<sub>3</sub>CN (8 mL), 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> (50 mg), O<sub>2</sub> balloon, a 1W LED spotlight, r. t., 20 h;

b. The yields were determined by GC-FID using biphenyl as an external standard material.

2.2.3 催化活性分析 从表2中可以看出,自制的TiO<sub>2</sub>及Fe掺杂的TiO<sub>2</sub>催化剂比商品化的P25及Fe修饰的P25在可见光下芳香醇氧化反应中具有更高的活性.究其原因可能是因为自制的催化剂具有较大的比表面积(其比表面积是商品P25的3.5倍,表1),因此能够更有效的吸附反应物,更有利于电子-空穴的分离和反应物的扩散,从而促进了光催化反应的进行.对于造成Fe掺杂的TiO<sub>2</sub>的活性高于未掺杂的TiO<sub>2</sub>的原因,我们认为可能与电子-空穴对的复合率有关.

PL是由载流子的再复合引起的能够获得光生载流子的迁移、捕获和复合等信息<sup>[29]</sup>.半导体中电子-空穴对的复合率越高,发光强度越大.图6是自制的TiO<sub>2</sub>和Fe掺杂的TiO<sub>2</sub>的PL发射光谱,两者谱图的波形相似,但强度不同.很明显,Fe掺杂的TiO<sub>2</sub>的强度更低,这说明Fe的掺杂可以降低光生电子和空穴的复合几率,从而延长光生电子和空穴

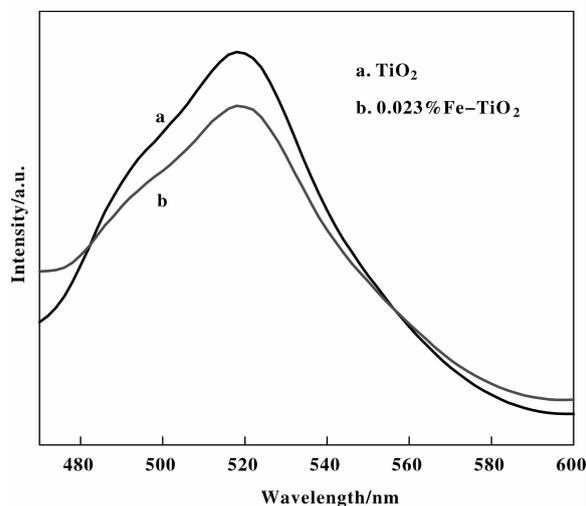


图6 0.023% TiO<sub>2</sub>及TiO<sub>2</sub>的荧光光谱图

Fig. 6 The PL spectra of 0.023% TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>

的寿命,有利于光催化活性的提高.

### 3 结论

采用溶胶-凝胶-水热法制备了纳米 TiO<sub>2</sub> 和多种 Fe 掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 利用各种手段对其进行了表征. 结果表明所制备的样品主要以锐钛矿形态存在, Fe 的掺杂对 TiO<sub>2</sub> 的晶相影响不大. 我们所制备的 Fe 掺杂 TiO<sub>2</sub> 在可见光条件下展现出了较好的芳香醇催化氧化性能, 并具备较好的普适性. Fe 掺杂促进催化性能提高的原因可能在于 Fe 的掺杂可以降低光生电子和空穴的复合几率, 从而延长了光生电子和空穴的寿命.

#### 参考文献:

- [1] a. Seddon K R, Stark A. Selective catalytic oxidation of benzyl alcohol and alkylbenzenes in ionic liquids [J]. *Green Chem.*, 2002, **4**(2): 119-123.  
b. Jiang H Y, Chen H. Asymmetric hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by cinchona and PPh<sub>3</sub>-modified Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 99-106.
- [2] Brink G-Jt, Arends I W C E, Sheldon R A. Green, catalytic oxidation of alcohols in Water [J]. *Science*, 2000, **287**(5458): 1636-1639.
- [3] Wang Xiao-li (王晓丽), Wu Gong-de (吴功德), Ding Ke-qiang (丁克强), *et al.* Selective oxidation of benzyl alcohol over the immobilized schiff base complex: effect of preparation parameters on its structure and catalytic performance. (非均相 Schiff 碱配合物上苯甲醇选择性氧化: 制备条件对其结构和催化性能的影响) [J]. *J Mo. Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(4): 308-315.
- [4] Su Wen (孙雯), Wang Xiao-li (王晓丽), Zhao Zhen-hua (赵振华), *et al.* Selective oxidation of toluene to benzyl alcohol catalyzed by F- modified CuNiAl hydrotalcite compounds. (F 改性 CuNiAl 水滑石选择性催化氧化甲苯生成苯甲醇) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 37-42.
- [5] Zhang Cheng-ming (张成明), Sun Kun-peng (孙鲲鹏), Xu Xian-lun (徐贤伦). Preparation of CuMn-containing hydrotalcites and its solvent-free catalytic oxidation of benzyl alcohol. (含铜锰水滑石的制备及其对苯甲醇的无溶剂催化氧化) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2010, **24**(4): 304-308.
- [6] Pillai U R, Sahle-Demessie E. Oxidation of alcohols over Fe<sup>3+</sup>/montmorillonite-K10 using hydrogen peroxide [J]. *Appl Catal, A: Gen*, 2003, **245**(1): 103-109.
- [7] a. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37-38.  
b. Hu J S, Wang H, Liu L, *et al.* Preparation of highly efficient Ag@AgBr plasmonic photocatalyst and its photocatalytic performance under visible light [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 452-458.  
c. Peng S Q, Liu X Y, Ding M, Li Y X. Preparation of cds-Pe/TiO<sub>2</sub> composite and the properties for splitting sea water into hydrogen under visible light irradiation [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 459-466.  
d. Zhu L X, Zhao Z H, Yue X Y, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of Ag@Ag<sub>2</sub>S modified porous TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic and antimicrobial properties [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 467-473.  
e. Zhang W Z, Zhang X L, Li L, *et al.* The preparation of nanocomposite ZnO-TiO<sub>2</sub> by CTAB-assisted and photocatalytic degradation RhB with multiple modes [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 474-482.
- [8] a. Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders [J]. *J Phys Chem*, 1977, **81**(15): 1484-1488.  
b. Li X Y, Fang Y F, Xiong S W, *et al.* Preparation of Fe doped BiBr using different bromine source and visible-light photocatalytic activity [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 575-584.  
c. Sun J, Jiang W J, Zhang G Q, *et al.* Preparation of Zn and N Co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with microthane irradiation in ionic liquid and microwave strength photocatalytic activity [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 566-574.  
d. He X Z, Li B J, Wu Z J, *et al.* The preparation of layered double metals hydroxides Zn(Cu)/Al-LDHS and the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 70-75.  
e. Feng Y, Liu X Y, Jiang Z, *et al.* Photocatalytic activity of Pe/TiO<sub>2</sub> toward low concentration NO abatement [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 76-82.  
f. Li B, Lu G X. Coseusitized TiO<sub>2</sub> with different dyes for water splitting to hydrogen under visible light [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 181-191.  
g. Hu L, Ye Z X, Lu Y G. Preparation of BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocataly and the photocatalytic degradation

- of sodium humate [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 377–384.
- [9] Palmisano G, Augugliaro V, Pagliaro M, Palmisano L. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2007, (33): 3425–3437.
- [10] Higashimoto S, Kitao N, Yoshida N, *et al.* Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible light irradiation [J]. *J Catal*, 2009, **266**(2): 279–285.
- [11] Zhang M, Chen C, Ma W, Zhao J. Visible-light-induced aerobic oxidation of alcohols in a coupled photocatalytic system of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> and TEMPO [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**(50): 9730–9733.
- [12] Zhang M, Wang Q, Chen C, *et al.* Oxygen atom transfer in the photocatalytic oxidation of alcohols by TiO<sub>2</sub>: oxygen isotope studies [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**(33): 6081–6084.
- [13] Palmisano G, Yurdakal S, Augugliaro V, *et al.* Photocatalytic selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol to aldehyde in aqueous suspension of home-prepared titanium dioxide Catalyst [J]. *Adv Synth Catal*, 2007, **349**(6): 964–970.
- [14] Zhang Y, Tang Z-R, Fu X, Xu Y-J. Engineering the unique 2D mat of graphene to achieve graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for photocatalytic selective transformation: what advantage does graphene have over its forebear carbon nanotube? [J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(9): 7426–7435.
- [15] Shiraiishi Y, Hirai T. Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts [J]. *J Photochem Photobiol, C*, 2008, **9**(4): 157–170.
- [16] Wang Q, Zhang M, Chen C, *et al.* Photocatalytic aerobic oxidation of alcohols on TiO<sub>2</sub>: the acceleration effect of a Brønsted acid [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(43): 7976–7979.
- [17] a. Carneiro J O, Teixeira V, Portinha A, *et al.* Iron-doped photocatalytic TiO<sub>2</sub> sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications [J]. *Mater Sci Eng: B*, 2007, **138**(2): 144–150.  
b. Yang Y, Xia L F, Fan Z Y, *et al.* Preparation of nano copper with high dispersion and its effects on photocatalytic hydrogen production on Cu/TiO<sub>2</sub> [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 182–187.  
c. Zhao L, Lin X Z, Lai H B, *et al.* Preparation and visible light photocatalytic activity of silk fibroin/TiO<sub>2</sub> nanocomposite [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 275–281.  
d. Wang T, Yan X Q, Zhao S S, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO<sub>2</sub> microspheres [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 359–366.  
e. Chen S, Lu G X. The photocatalytic and thermal catalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> over Pe/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 436–449.
- [18] Kim S K, Han S, Jeon W, *et al.* Impact of bimetal electrodes on dielectric properties of TiO<sub>2</sub> and Al-doped TiO<sub>2</sub> Films [J]. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2012, **4**(9): 4726–4730.
- [19] Navío J A, Testa J J, Djedjeian P, *et al.* Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method.: Part II: Photocatalytic properties [J]. *Appl Catal, A: Gen*, 1999, **178**(2): 191–203.
- [20] Zhu J, Zheng W, He B, *et al.* Characterization of Fe-TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **216**(1): 35–43.
- [21] Higashimoto S, Shirai R, Osano Y, *et al.* Influence of metal ions on the photocatalytic activity: Selective oxidation of benzyl alcohol on iron (III) ion-modified TiO<sub>2</sub> using visible light [J]. *J Catal*, 2014, **311**: 137–143.
- [22] Wu Q, Liu M, Wu Z, *et al.* Is photooxidation activity of {001} facets truly lower than that of {101} facets for anatase TiO<sub>2</sub> crystals? [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(51): 26800–26804.
- [23] Chi B, Zhao L, Jin T. One-step template-free route for synthesis of mesoporous N-doped titania spheres [J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(17): 6189–6193.
- [24] Liu G, Yin L-C, Wang J, *et al.* A red anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst for solar energy conversion [J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**(11): 9603–9610.
- [25] Chary K V R, Sagar G V, Naresh D, *et al.* Characterization and reactivity of copper oxide catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(19): 9437–9444.
- [26] Roy N, Sohn Y, Leung K T, Pradhan D. Engineered electronic states of transition metal doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals for low overpotential oxygen evolution reaction [J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(51): 29499–29506.
- [27] Choi H-J, Kang M. Hydrogen production from methanol/

water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**(16): 3841–3848.

[28] Trejo-Tzab R, Alvarado-Gil J J, Quintana P, Bartolo-Pérez P. N-doped TiO<sub>2</sub> P25/Cu powder obtained using nitrogen (N<sub>2</sub>) gas plasma [J]. *Catal Today*, 2012, **193**

(1): 179–185.

[29] Tan L-L, Ong W-J, Chai S-P, Mohamed A R. Noble metal modified reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> ternary nanostructures for efficient visible-light-driven photoreduction of carbon dioxide into methane [J]. *Appl Catal, B: Environ*, 2015, **166/167**: 251–259.

## Preparation of Fe-doped TiO<sub>2</sub> for the Selective Oxidation of Aromatic Alcohols with Oxygen under Visible Light Irradiation

ZHANG Li-na<sup>1,2</sup>, DENG You-quan<sup>1</sup>, SHI Feng<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Centre for Green Chemistry and Catalysis, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** A series of Fe-doped TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared with sol-gel/hydrothermal method using tetrabutyl titanate and ferric nitrate as the metal sources with the addition of (P123 and F127) as surfactants. The catalyst samples were extensively characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, XPS, TEM, UV-Vis DRS and Raman, respectively. The catalysts were applied in the selective oxidation of aromatic alcohols with molecular oxygen as the oxidant under the irradiation of 1W LED spotlight. The influence of Fe loadings on the catalytic performance was investigated. The results suggested that catalyst 0.023% Fe-TiO<sub>2</sub> exhibited the best catalytic performance, and above 99% selectivities were obtained under some cases under the optimized reaction conditions.

**Key words:** photocatalysis; oxidation; aromatic alcohols; TiO<sub>2</sub>