

Cu/Ni 助催化剂对 TiO₂ 光催化制取苯酚性能的影响

魏 圆 康诗钊* 李向清 秦利霞 穆 劲

(上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海 201418)

摘要: 以 TiO₂ 纳米粒子为主催化剂, 采用“浸渍-还原法”构筑了铜、镍共负载的二氧化钛基光催化系统。以苯为起始原料, H₂O₂ 为氧化剂, 研究了 Cu/Ni 助催化剂对 TiO₂ 可见光催化制取苯酚性能的影响并对 Cu/Ni 助催化剂的作用机制进行了探讨。结果表明, 在可见光照射下, 纯 TiO₂ 纳米粒子对苯氧化制取苯酚反应没有催化活性。铜、镍的引入可以明显地增强 TiO₂ 可见光催化制取苯酚的活性。当使用负载有铜、镍的 TiO₂ 作为催化剂时, 苯酚的产率可达到 18%。结果还表明 Cu、Ni 之间存在着很强的协同作用。在该协同作用下, Cu、Ni 共负载的 TiO₂ 纳米粒子表现出了较单一金属负载的 TiO₂ 纳米粒子高得多的光催化活性。

关键词: 苯; 苯酚; 二氧化钛; 铜、镍助催化剂; 光催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)08-1581-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.198

Effect of Cu-Ni Cocatalyst on Visible Photocatalytic Activity of TiO₂ for Phenol Preparation

WEI Yuan KANG Shi-Zhao* LI Xiang-Qing QIN Li-Xia MU Jin

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: The Cu-Ni co-modified TiO₂-based photocatalytic system was fabricated using TiO₂ nanoparticles as the main catalyst component by an impregnation process followed by a reduction procedure. The effect of Cu-Ni cocatalyst on the visible photocatalytic activity of TiO₂ for phenol preparation was studied using benzene as the starting material and hydrogen peroxide as the oxidant. The action mechanism of Cu-Ni cocatalyst for the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles is discussed. The results show that the pure TiO₂ nanoparticles do not have photocatalytic activity for the phenol production from benzene under visible light irradiation. In contrast, the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles can be enhanced obviously due to the introduction of Cu and Ni. The yield of phenol is 18% when the Cu-Ni co-modified TiO₂ nanoparticles are used as a photocatalyst. Moreover, there exists noticeable synergistic effect between Cu and Ni. The Cu-Ni co-modified TiO₂ nanoparticles exhibit much higher photocatalytic activity in comparison with that of the Cu or Ni alone modified ones due to the synergistic effect. These results imply that the cheap cocatalyst with outstanding performance than that of noble metals may be prepared by taking advantage of the synergistic effect between various metals.

Key words: benzene; phenol; TiO₂; Cu/Ni cocatalyst; photocatalysis

苯酚是一种重要的化学中间体, 被广泛应用于染料、树脂、纤维、医药等诸多领域。目前, 苯酚的工业制备方法主要是“异丙苯法”, 该法虽被广泛应用,

但存在着制备周期长、产率低、副产物多等缺点^[1]。为此, 研究人员进行了大量的研究来寻找由苯制取苯酚的新路线。通过这些研究, 人们取得了一些有意

收稿日期: 2015-03-16。收修改稿日期: 2015-05-19。

国家自然科学基金项目(No.21301118)和上海市教委科技创新重点项目(No.13ZZ135)资助。

*通讯联系人。E-mail: kangsz@sit.edu.cn; 会员登记号: S060000179M。

义的研究成果,并筛选出 3 条有前途的新路线,即 N_2O 氧化法^[2]、 O_2 氧化法^[3]和 H_2O_2 氧化法^[4]。但是,从应用的角度来看,上述方法还需要进一步改进,如气态 N_2O 有毒,其生产、储存和运输都很不方便^[5];当以氧气作为氧化剂时,反应所需要活化温度较高,苯酚产率较低^[6];双氧水法在常温下苯酚产率仍不能令人满意^[7]。由此可见,建立一条绿色、低成本、可在常温下进行反应的,由苯制取苯酚的新路线具有重要意义。

光催化氧化苯制取苯酚是一条环保、节能的反应路线,并且所需设备简单,操作简便,可在常温下进行。因而,受到了众多研究者的青睐。人们对此进行了大量的研究并取得了许多令人感兴趣的成果。例如, Park 等^[8]以 450 W 氙灯为紫外光源,以 POM ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) 修饰的 TiO_2 纳米粒子(P25)为光催化剂,对光催化氧化苯制取苯酚进行了初步探讨。他们发现在 POM 修饰的 TiO_2 纳米粒子光催化作用下,苯酚收率达到了 11%。Devaraji 等^[9]使用 Au 负载的 $\text{Ti}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_2$ 纳米颗粒为光催化剂,在紫外光照射下,研究了其对氧化苯制取苯酚的光催化活性。其研究表明,苯酚产率最高可为 16%。但这些反应体系大都是在紫外光照射下进行。而紫外光在太阳光中只占 3%~4%。这导致它们很难在实际生产中得到应用。因此,开发一种高性能可见光光催化剂是十分必要的。现已成为广大科研工作者所关注的研究焦点之一。

最近, Hayato 等^[10]使用铂负载的二氧化钛作为光催化剂,在可见光光照射下,成功地由苯制取了苯酚。其研究表明,苯酚产率最高可为 2%。Ide 等^[11]研究了金纳米颗粒修饰的层状钛酸盐对氧化苯制取苯酚的光催化活性,发现在可见光照射下,苯酚产率可达 62%。但该反应必须在过量苯酚存在时才能进行。如初始反应体系中不含苯酚,则没有苯酚产生^[9,11]。Zheng 等^[12]研究了贵金属(Au、Pt、Ag)修饰的 TiO_2 对氧化苯制取苯酚的可见光催化活性,表明负载有 2wt% Au 的 TiO_2 微球的可见光催化活性最高,在其作用下苯酚产率可达 63%。这些研究结果表明,使用贵金属对 TiO_2 进行修饰可以使二氧化钛对苯氧化反应的可见光催化活性得到显著提高。但贵金属助催化剂的负载工艺较为复杂,且使用成本较高,因而很难实现大规模的应用。由此可见,开发一种廉价、制备工艺简单的助催化剂来代替上述贵金属助催化剂是很有必要的。最近,有研究显示,使用

铜、镍来修饰二氧化钛可以显著地提高其对污染物光降解的催化活性。如 Riaz 等^[13]将 Cu、Ni 负载在 TiO_2 纳米粒子表面,并研究了 Cu、Ni 负载的 TiO_2 纳米粒子对酸性橙 II 光降解的催化活性。Gao 等^[14]使用 Cu、Ni 共负载的 TiO_2 纳米粒子为光催化剂,研究了其对硝酸盐分解的光催化活性。他们的研究结果都显示,与 Cu、Ni 单独负载的 TiO_2 纳米粒子相比, Cu、Ni 共负载的 TiO_2 纳米粒子可表现出高得多的光催化活性。此外,我们也利用 Cu、Ni 共负载的 TiO_2 纳米粒子作为光催化剂,探讨了其在光催化制氢方面的应用^[15]。我们发现, Cu、Ni 共负载的 TiO_2 纳米粒子是一个高效的光催化制氢催化剂。受这些研究的启发,我们推测 Cu、Ni 共负载的 TiO_2 纳米粒子对于光催化苯氧化制取苯酚可能也具有很高的活性。就我们所知,目前尚未见相关报道。

在本工作中,我们以 TiO_2 纳米粒子作为主催化剂,采用“浸渍-还原法”制备了铜、镍共负载的二氧化钛基光催化剂。在此基础上,与 H_2O_2 氧化法相结合,探讨了其在可见光催化苯氧化制取苯酚中的应用。最后,对光催化反应机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

分析纯六水氯化镍、二水氯化铜、氢氧化钠、乙二醇、水合肼(85%)、双氧水(30%)、苯、乙腈、氯仿、氯苯购自国药化学试剂有限公司。 TiO_2 纳米粒子(P25)购自德国 Degussa 公司。实验所用水均为去离子水。

使用 PANalytical 公司生产的 X'pert Pro MRD 型 X 射线衍射仪(荷兰)对样品的物相进行分析。扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$), Ni 滤光片,所用的探测器为由 158 个正比计数探测器组成的超能探测器,入射光发散狭缝为 1° 和 2° , 衍射光路防反射狭缝为 6.6° 。通过 JEOL 公司生产的 JEM-2100F 型透射电子显微镜(日本)获得样品的透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)照片。加速电压为 200 kV,分辨率为 0.14 nm。利用 Hitachi 公司生产的 S3400N 型能量色散 X 射线光谱仪(日本)对样品的元素含量进行分析。加速电压为 20.8 kV。固体紫外-可见漫反射光谱用带有积分球的 UV 3900 型紫外-可见分光光度计(Hitachi, Japan)测定。标准样品为 BaSO_4 。样品的比表面积是利用 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020

型低温氮气吸-脱附曲线仪(美国)测得的。利用 Thermofishe 公司生产的 Wscalab 型 X 射线光电子能谱仪(英国)对样品的元素价态进行分析。Al K α 射线, 500 μm 束斑, 能量分析器固定透过能为 150 eV。

1.2 铜、镍修饰的 TiO₂ 纳米粒子的制备(TiO₂-Cu/Ni)

称取 1 g NaOH, 将其溶解到 12.5 mL 85% 的水合肼中, 记作溶液 A。将 NiCl₂(12 mg) 和 CuCl₂(8.5 mg) 溶解在 30 mL 的乙二醇溶液中, 记作溶液 B。搅拌下, 将 0.8 g P25 加入到盛有 70 mL 乙二醇的三口烧瓶中, 形成均匀的悬浮液。随后, 向该 TiO₂ 悬浮液中缓慢加入溶液 B。搅拌 3 h 后, 氮气保护下, 使用油浴将上述混合物加热到 110 $^{\circ}\text{C}$ 。然后, 逐滴加入溶液 A。待溶液 A 全部加入后再持续搅拌 45 min。最后, 使反应体系自然冷却至室温。经过滤、洗涤过程后, 所得固体在 45 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥。为了表达方便, 将产品表示为 TiO₂-x%Cu/Ni(m:n), 其中 x% 为 Cu/Ni 的总负载量, m:n 为所负载的 Cu 和 Ni 的物质的量的比。

1.3 光催化实验

光催化实验是在光化学反应仪(XPA 系列, 南京胥江机电厂)中进行的。光源为带有冷凝水夹套的 350 W 氙灯。使用滤光片滤掉波长在 420 nm 以下的光。光源与反应器中心距离为 10 cm。将 25 mg 光催化剂、0.1 mL 苯(0.011 27 mol)、20 mL(0.2 mol)双氧水(30%)、2.6 mL 乙腈和 2.4 mL 去离子水加入到石英反应器中。在暗处持续搅拌一段时间后, 开始进行光催化实验。反应进行一段时间后, 停止光照。将反应液转移至分液漏斗中, 加入 5 mL 氯仿, 震荡、摇匀, 静置。待分层后, 将下层有机相由下口放出。对水相进行 3 次萃取后, 合并所得有机相, 放入无水硫酸钠, 静置 15 min。最后, 使用氯苯作为内标物, 通过气相色谱对产物进行定量分析。所使用的色谱仪为上海精密科学仪器有限公司生产的 GC-112A 型气相色谱仪。色谱柱为 0.32 mm $\times$ 0.5 μm $\times$ 50 m 的 OV-1701 型毛细管柱(石英); 进样器温度设为 280 $^{\circ}\text{C}$; 检测器为 FID 氢火焰检测器, 温度设为 280 $^{\circ}\text{C}$ 。采用程序升温方式对柱箱温度加以调制。初始柱箱温度设为 100 $^{\circ}\text{C}$; 保温 5 min 后开始升温, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 终止温度设为 220 $^{\circ}\text{C}$, 到达后保持该温度 20 min。载气为高纯氮气, 流速为 1 mL $\cdot\text{min}^{-1}$, 分流比为 1:20。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射(XRD)

图 1 示出的是 P25 和 TiO₂-1.0mol% Cu/Ni(1:1) 的 XRD 图。由图 1b 可见, 在 $2\theta=25.28^{\circ}$ 、 36.95° 、 37.80° 、 38.58° 、 48.05° 、 53.89° 、 55.06° 、 62.69° 、 70.31° 及 75.03° 处, TiO₂-1.0mol% Cu/Ni(1:1) 出现了衍射峰。这些衍射峰分别对应于锐钛矿型 TiO₂ 的 (101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、(211)、(204)、(220) 和 (215) 晶面(PDF No.21-1272)^[16]。此外, 我们还可以在 $2\theta=27.45^{\circ}$ 、 36.09° 、 41.23° 、 44.05° 、 54.32° 、 56.64° 、 62.74° 、 64.04° 及 69.01° 处观察到衍射峰。它们分别对应于金红石型 TiO₂ 的 (110)、(101)、(111)、(210)、(211)、(220)、(002)、(310) 和 (301) 晶面 (PDF No.21-1276)^[16]。并且与 P25 的衍射峰位置相比较, TiO₂-1.0mol% Cu/Ni(1:1) 的衍射峰的位置没有发生移动。这说明所引入的铜、镍并未进入到 TiO₂ 的晶格中, 没有使 TiO₂ 的晶体结构发生变化^[17]。然而, 从 TiO₂-1.0mol% Cu/Ni (1:1) XRD 图没有观察到明显的归属于铜和镍的衍射峰。其可能原因是铜、镍的负载量较低, 并且高度分散在 TiO₂ 表面上, 因而晶粒尺寸较小, 导致其没有表现出明显的衍射峰^[18-19]。

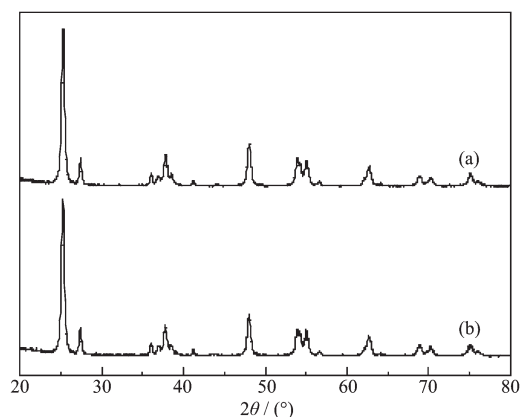


图 1 P25 (a) 和 TiO₂-1.0mol% Cu/Ni (1:1) (b) 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of P25 (a) and TiO₂-1.0mol% Cu/Ni (1:1) (b)

2.2 TEM

图 2 示出的是 P25 和 TiO₂-1.0mol% Cu/Ni (1:1) 的 TEM 照片。由图 2b 可见, 所得到的 TiO₂-1.0mol% Cu/Ni(1:1) 为纳米颗粒, 其直径约为 (24 ± 5) nm。与 P25 相比(图 2a), 粒子形貌及尺寸几乎没有差异。这表明铜、镍的负载对于 TiO₂ 纳米粒子的形貌没有影响。进一步, 我们还可以看到 TiO₂-1.0mol% Cu/Ni(1:1) 表面上存在着一些明显的黑色区域。我们推测这

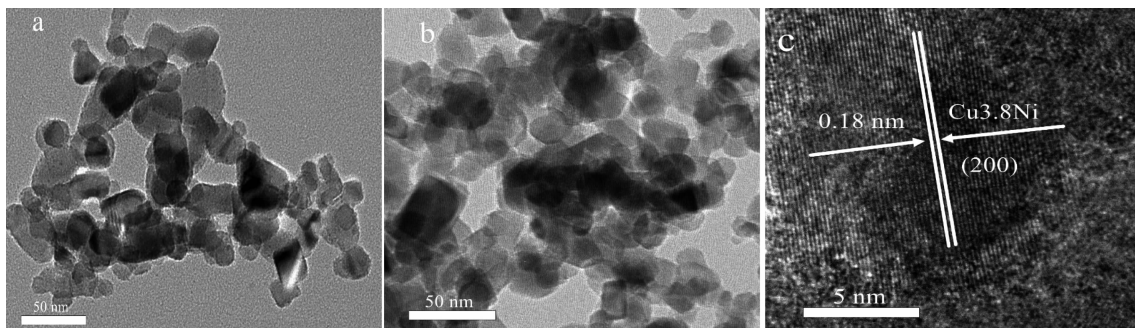


图 2 P25 (a)的 TEM 照片和 TiO_2 -1.0 mol% Cu/Ni (1:1)的 TEM (b)以及 HRTEM (c)照片

Fig.2 TEM images of P25 (a) and TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni (1:1) (b) as well as HRTEM image of TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni (1:1) (c)

些黑色的区域可能是铜、镍富集区。样品的 HRTEM 照片 (图 2c) 表明上述黑色区域中存在一些晶格条纹。其晶面间距为 0.18 nm。这与 $\text{Cu}_{3.8}\text{Ni}$ 的 (200) 晶面间距十分吻合 (PDF No.09-0205)^[15]。该结果表明我们已成功地铜镍合金负载于 TiO_2 表面。

2.3 X 射线光电子能谱(XPS)

图 3 示出的是 TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni(1:1)的 $\text{Cu}2p$ (a)和 $\text{Ni}2p$ (b)的高分辨 XPS 谱。由图 3a 可以看到,在 932.1 eV 和 951.7 eV 处有 2 个 XPS 峰。它们应分别归属于金属铜的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{1/2}$ 峰^[15,20]。这表明负载在 TiO_2 上的铜物种为金属铜。同时,由图 3b 我们可以观察到,样品的 $\text{Ni}2p$ XPS 谱中存在着 4 个 XPS 峰,分别位于 855.3 eV、861.7 eV、873.0 eV 和 880.1 eV。其中,位于 855.3 eV 和 873.0 eV 的 XPS 峰应归属于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2p_{1/2}$ 峰^[21],位于 861.7 eV 和 880.1 eV 处的 XPS 峰应归属为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2p_{1/2}$ 的卫星峰^[22]。这个现象表明在 TiO_2 表面所负载的 Cu-Ni 合金颗粒表面有一层 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。这可能是由于金属镍比较活泼,当其处于纳米态时易于发生氧化反应的缘故。

能量色散 X 射线光谱的测试结果表明, TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni(1:1)含有 Ti、O、Cu、Ni 4 种元素。并且在误差范围内,Cu 和 Ni 的原子比大约为 1:1。综合 TEM 和 XPS 结果,我们推测 Cu、Ni 可能在 TiO_2 表面形成了以富铜的 Cu-Ni 合金为核,以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为壳的核壳结构。产生这种结构的原因可能是:由于 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的反应活性不同,使得 Cu、Ni 在合金颗粒中分布并不均匀。在颗粒内部,为富铜的 Cu-Ni 合金,而在外部则为富镍的 Cu-Ni 合金。由于形成合金后,Ni 的还原性被增强。因而,在空气气氛下,外部的镍会发生氧化,从而在颗粒表面形成了一层 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。因此,可以确认,我们已成功地 Cu-Ni 合金负载于 TiO_2 表面,获得了所设计的光催化剂。

2.4 紫外可见吸收光谱

图 4 示出了 P25 和 TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni (1:1)的紫外-可见漫反射光谱。如图 4a 所示,P25 在 400 nm~800 nm 的波长范围内几乎没有吸收。同时, TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni(1:1)的紫外-可见漫反射光谱显示,当负载了 Cu/Ni 合金以后,归属为 TiO_2 的吸收带没有发生明显的移动。这表明 Cu/Ni 合金的负载

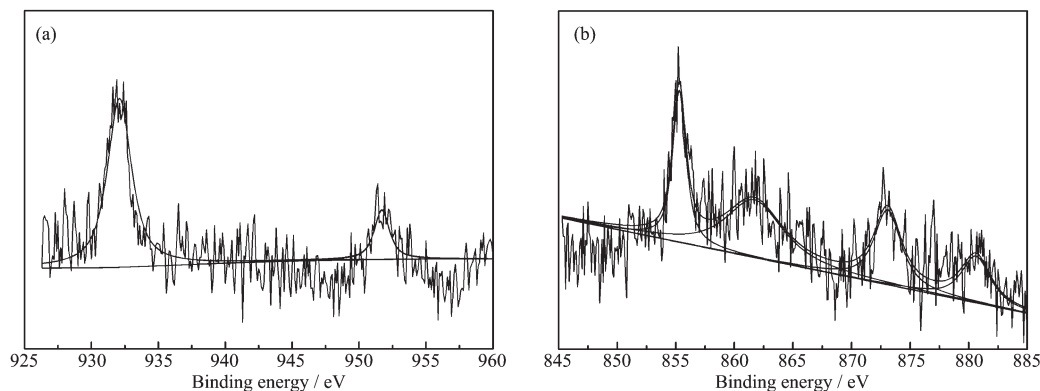


图 3 TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni(1:1)的 $\text{Cu}2p$ (a)和 $\text{Ni}2p$ (b)高分辨 XPS 谱

Fig.3 High-resolution XPS spectra of $\text{Cu}2p$ (a) and $\text{Ni}2p$ (b) of TiO_2 -1.0 mol% Cu/Ni (1:1)

对 TiO_2 的能带结构没有很大的影响。然而, 我们可以看到, TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni(1:1) 在可见光范围内有一定的吸收。这说明 TiO_2 和 Cu/Ni 合金之间存在着电子相互作用。由此, 我们推测 TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni (1:1) 可能具有可见光催化活性。

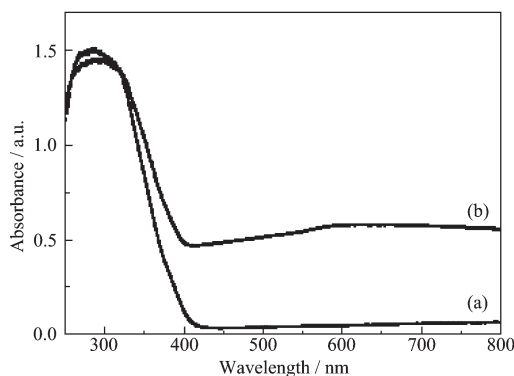


图 4 (a) P25 和(b) TiO_2 -1.0 mol% Cu/Ni (1:1) 的紫外-可见漫反射光谱

Fig.4 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of P25 (a) and TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni (1:1) (b)

2.5 光催化实验

通过 N_2 吸-脱附曲线测得 TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni (1:1) 的比表面积为 $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这个结果表明我们希望获得一个高效的光催化剂。为此, 我们考察了其在光催化氧化苯制取苯酚中的应用。条件实验结果显示, 当不加入 TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$) 时, 光照 15 h 后在反应体系中未检测到苯酚的生成。这表明苯比较稳定, 需要在光催化剂的作用下才会发生氧化反应。图 5 示出了在可见光照射下, 分别以 TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$)、 TiO_2 -0.5mol% Cu、 TiO_2 -0.5mol% Ni 为催化剂时, 苯氧化制取苯酚的动力学曲线。为了比较, 我们还检测了在暗处 TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$) 催化苯氧化制取苯酚的动力学曲线。如图 5a 所示, 在可见光的照射下, TiO_2 -Cu/Ni 对于苯氧化制取苯酚反应具有较高的光催化活性。光照 7 h 后, 苯酚的产率可达 18%。并且, 从色谱图上我们这时没有观察到其它苯的衍生物生成。这些结果表明, 对于苯氧化制取苯酚反应 TiO_2 -Cu/Ni 是一个较为高效的可见光催化剂, 在今后光催化合成苯酚中具有一定的应用前景。此外, 我们由图 5a 还可以看到当光照时间大于 7 h 时, 苯酚的产率随着光照时间的增加而逐渐降低。出现这种现象的原因可能是随着光照时间的延长, 所生成的苯酚或者 Cu-Ni 合金发生了氧化。由图 5b 和图 5c 可知, TiO_2 -0.5mol% Cu 对于苯氧化制取苯酚反应的光催

化活性较低。光照 7 h 后, 苯酚的产率仅为 5%。而 TiO_2 -0.5mol% Ni 对于苯氧化制取苯酚反应没有光催化作用。这个现象表明 Cu、Ni 之间存在着很强的协同作用。在这里, 起主要作用的可能是合金中的 Cu 组分。Ni 组分的主要作用可能是通过调节肖特基能垒高度来使光生电子-空穴对的分离更为有效^[15]。 TiO_2 -Cu/Ni 的较高的光催化活性可能就源于该协同作用。

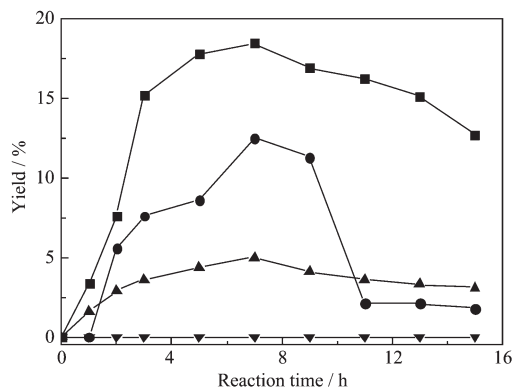


图 5 可见光照射下, 使用(a) TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$) (■), (b) TiO_2 -0.5 mol% Cu (▲), (c) TiO_2 -0.5 mol% Ni (▼) 为催化剂时的苯氧化制取苯酚的动力学曲线, 以及在暗处 (d) TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$) (●) 催化苯氧化制取苯酚的动力学曲线(苯: $0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 : $8.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 乙腈: $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂: $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.5 Time-courses of phenol production over TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$) (a), TiO_2 -0.5mol% Cu (b) and TiO_2 -0.5mol% Ni (c) under visible-light as well as the time-course of phenol production over TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$) (d) in dark at room temperature; (Benzene: $0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 : $8.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Acetonitrile: $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Catalyst: $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

据此我们推测 TiO_2 -Cu/Ni 的光催化机理如下: 由于 Cu-Ni 合金的负载以及水合肼的使用使得 TiO_2 纳米粒子表面缺陷增多, 导致 TiO_2 禁带中的杂质能级增多, 从而使 TiO_2 纳米粒子对于可见光具有了一定的响应。在可见光的照射下, 电子被激发到 TiO_2 的导带上, 形成空穴-电子对。 TiO_2 上的空穴与双氧水反应生成了羟基自由基。在 TiO_2 与 Cu-Ni 合金间的肖特基能垒的作用下, 光生电子转移到 Cu-Ni 合金颗粒上, 与 O_2 反应生成 O_2^- 等氧活性物种, 然后再转变为羟基自由基。最后, 羟基自由基与苯反应生成苯酚。其中, Cu-Ni 合金颗粒起着空穴-电子对分离

中心和反应活性位的作用。在 Cu-Ni 合金颗粒的作用下,空穴-电子对的复合被有效抑制,从而使 $\text{TiO}_2\text{-Cu/Ni}$ 能表现出相当的光催化活性。我们的条件实验也证明了这一点。在相同条件下,使用纯 TiO_2 纳米粒子作为光催化剂无法得到苯酚。此外,光在这个过程中起着促进双氧水分解生成羟基自由基的作用。图 5d 显示,在暗处 $\text{TiO}_2\text{-1.0mol\% Cu/Ni}(n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1)$ 对苯氧化制取苯酚反应具有一定的催化作用。反应 7 h 后,苯酚产率为 13%。而在可见光的照射下,苯酚产率增加了近 50%。这充分证明了光对苯氧化制取苯酚反应具有明显的促进作用。

由图 5a 和图 5d,我们还可以看到在暗处反应时,苯酚产率随着反应时间的增加先上升然后急剧下降。当反应时间从 7 h 增加到 15 h,苯酚产率从 13% 急剧下降至 2%。与此相反,光照下,尽管苯酚产率随着反应时间的增加也呈现先上升然后下降的趋势,但下降速度缓慢得多。同样,当反应时间从 7 h 增加到 15 h,苯酚产率只从 18% 下降至 13%。一个可能的原因是,由于光照对双氧水分解的促进作用,导致在光照下大部分的双氧水在反应前期就分解了。这使得反应后期的双氧水浓度较低,不能有效地使苯酚发生进一步氧化。而在暗处,双氧水的分解较慢,使得在反应后期双氧水浓度的依然较高。在此环境中,苯酚很容易被氧化为苯二酚、苯醌^[23],甚至被完全氧化为 CO_2 和 H_2O ^[24]。因而导致了苯酚产率的急剧下降。这个结果进一步证明了光的作用主要是在催化剂的协助下加速双氧水的分解,进而促进苯氧化制取苯酚反应的进行。

图 6 示出了铜镍合金中铜镍物质的量的比对 $\text{TiO}_2\text{-Cu/Ni}$ 光催化活性的影响。如图 6 所示,镍负载的 P25 对苯氧化制取苯酚反应没有光催化活性。随着铜含量的增加,催化剂的催化活性显著增强。当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$, $\text{TiO}_2\text{-Cu/Ni}$ 的光催化活性达到最高。如继续增加铜的含量, $\text{TiO}_2\text{-Cu/Ni}$ 的催化活性又开始逐渐减弱。我们推测可能的原因是:在铜镍合金中起主要作用的是铜。当铜镍物质的量的比较小时,随着铜含量的增加,助催化剂中活性组分及铜镍间协同作用也随之增加,从而铜含量的增加引起了 $\text{TiO}_2\text{-Cu/Ni}$ 光催化活性的增强。当铜镍物质的量的比达到 1:1 后,铜含量进一步的增加会使助催化剂的反应组分过多,诱发苯酚发生进一步的氧化反应,从而导致苯酚产率降低。此外,铜含量过大还会引起铜镍合金与 TiO_2 间的肖特基能垒较小,不利于光生电子向铜

镍合金颗粒转移,导致铜镍间协同作用减弱。这也许是苯酚产率降低的另一个原因。

图 7 示出了铜镍合金的负载量对苯酚产率的影响。

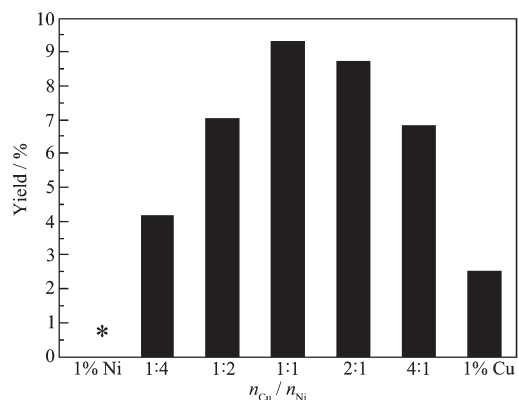


图 6 铜镍合金中铜镍物质的量之比对 $\text{TiO}_2\text{-1.0mol\% Cu/Ni}$ 光催化活性的影响(苯: $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 : $8.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 乙腈: $3.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂: $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间: 9 h, * 代表无苯酚生成)

Fig.6 Effect of the molar ratio of Cu to Ni on the photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-1.0mol\% Cu/Ni}$ (Benzene: $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 : $8.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Acetonitrile: $3.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, photocatalyst: $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Time: 9 h, *: no phenol obtained)

响。从图中可以看出,当负载量从 $0.1 \text{ mol\%}$ 增加到 $3.0 \text{ mol\%}$ 时,光照 7 h 后,苯酚的产率分别为:0、4%、9%、7%、3%。这表明开始时随着铜镍合金负载量的增加,苯酚的产率也随之显著增长。当铜镍合金的负

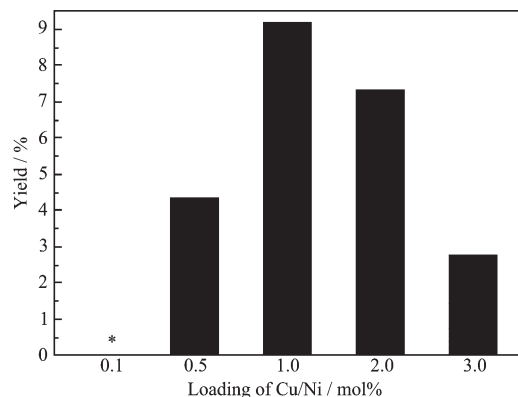


图 7 铜镍合金负载量对苯酚产率的影响(苯: $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 : $8.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 乙腈: $3.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂: $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$, 反应时间: 7 h, * 代表无苯酚生成)

Fig.7 Effect of the content of Cu/Ni alloy on the yield of phenol (Benzene: $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 : $8.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Acetonitrile: $3.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, photocatalyst: $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$, Time: 7 h, *: no phenol obtained)

载量超过 $1.0\text{mol}\%$ 后, 负载量增加会导致光催化剂活性降低, 即苯酚的产率下降。出现这种情况的原因可能是: 当负载量不超过 $1.0\text{mol}\%$ 时, TiO_2 表面的活性位点随着铜镍合金负载量的增加而增加, 这有利于光催化反应的进行。但当铜镍合金负载量过大时, 负载的铜镍合金反而会成为光生电子-空穴的复合位点, 增加了电子-空穴的复合几率, 因此, 过高的铜镍合金负载量不利于增强二氧化钛的可见光催化活性。

图 8 示出了光催化剂用量对苯酚产率的影响。从图中可以看出, 在相同的反应条件下, 不加催化剂时, 未检测到苯酚的生成。加入催化剂后, 苯酚的产率显著增加。当催化剂浓度由 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 苯酚的产率分别为 6% 、 7% 、 9% 、 6% 、 5% 。上述结果表明, 催化剂浓度存在一个最佳值, 催化剂浓度过高或过低均不利于光催化反应的进行。我们推测引起这种现象的原因可能为: 开始时光催化反应的活性位点随着光催化剂用量的增加而增加, 使得苯酚产率得以增高。但当光催化剂用量过大时, 由于催化剂颗粒间的相互遮挡以及光散射的增加, 使得 TiO_2 对光的有效吸收下降, 从而引起苯酚产率下降。此外, 过多的光催化剂还可能引起 H_2O_2 的过快分解。这也许是导致光催化效果下降的另一个

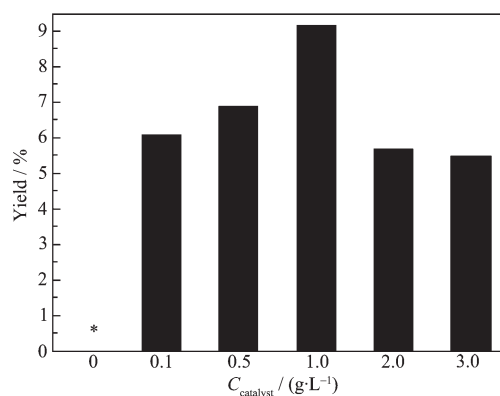


图 8 TiO_2 - $1.0\text{mol}\%$ Cu/Ni (1:1)用量对苯酚产率的影响 (苯: $0.045\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 : $8.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 乙腈: $3.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间: 7 h, * 代表无苯酚生成)

Fig.8 Effect of the dosage of TiO_2 - $1.0\text{mol}\%$ Cu/Ni (1:1) on the yield of phenol (Benzene: $0.045\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 : $8.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Acetonitrile: $3.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Time: 7 h, *: no phenol obtained)

原因。

表 1 列出了在可见光照射下, TiO_2 - $1.0\text{mol}\%$ Cu/Ni ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$) 浓度为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 过氧化氢浓度、苯的浓度以及乙腈浓度对苯酚产率的影响。从表 1 中可以看到, 不加入双氧水的情况下, 未检测到苯酚的生成。加入双氧水后, 苯酚产率随着双氧水浓度的增加

表 1 过氧化氢浓度、苯浓度以及乙腈浓度对苯酚产率的影响

Table 1 Effect of H_2O_2 concentration, benzene concentration and acetonitrile concentration on the yield of phenol

$\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Benzene / $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Acetonitrile / $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Time / h	Yield / %
0	0.045	3.8	7	0
1	0.045	3.8	7	6
2	0.045	3.8	7	7
4	0.045	3.8	7	7
6	0.045	3.8	7	8
8	0.045	3.8	7	9
8	0.03	3.8	9	3
8	0.045	3.8	9	9
8	0.09	3.8	9	9
8	0.225	3.8	9	9
8	0.36	3.8	9	3
8	0.45	3.8	9	2
8	0.045	0	9	8
8	0.045	0.5	9	12
8	0.045	1.0	9	14
8	0.045	2.0	9	16
8	0.045	3.0	9	12
8	0.045	3.8	9	9

而增加,当双氧水浓度由 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $8.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,苯酚产率由 6% 增加到 9%。我们推测可能原因是:在该反应体系中,双氧水作为氧化剂,为苯的羟基化反应提供所需的羟基自由基。随着双氧水浓度的增加,羟基自由基的浓度增加,有利于羟基化反应的进行。为了进一步确定双氧水在反应中的作用,我们在可见光照射下和暗处将双氧水与苯混合,考察了双氧水对苯的氧化行为。结果显示,当体系中不存在光催化剂时,无论是否光照,双氧水都无法将苯氧化为苯酚。这表明虽然双氧水在光催化反应中起着至关重要的作用,但只有在光和催化剂同时存在的时候,它才能有效地发生分解,生成羟基自由基。因此,光、催化剂、双氧水对于光催化苯氧化制取苯酚来说都非常重要,三者相辅相成,缺一不可。

当苯的浓度由 $0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.09\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,苯酚的产率由 3% 增加到 9%。继续增加苯的浓度到 $0.45\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,这时苯酚产率显著降低。这可能是因为,当苯的浓度过低时,在催化剂表面吸附的苯分子较少,光催化剂表面的活性位点未能得到充分利用,光催化效果较差。当苯浓度过高时,催化剂表面的活性位点达到饱和,多余的苯无法参与反应从而导致苯酚产率下降。当苯的浓度为 0.045、0.09、 $0.225\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,光照 9 h 后,苯酚的产率分别为 9%、9%、9%。虽然苯的浓度对苯酚产率基本无影响,但从节约成本考虑,本工作中我们选择苯的浓度为 $0.045\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为底物浓度。

在本工作中采用了由水和乙腈形成的两相体系作为反应介质,是因为乙腈有利于苯在水中的溶解,同时还有利于苯酚从催化剂表面脱附^[25]。为了研究反应介质对光催化效果的影响,我们考察了乙腈浓度与苯酚产率的关系。从表 1 中可以看出,乙腈浓度是影响苯酚产率的一个重要因素。当乙腈浓度从 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,光催化反应效率逐渐提高,苯酚产率由 12% 提高到 16%。随着溶剂的量继续增加,苯酚产率逐渐下降,当溶剂浓度为 $3.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,苯酚产率仅为 9%。这是由于乙腈用量过多或过少时,都会使反应混合物难以形成均一的反应体系。

最后,从实际应用的角度出发,我们对 TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$) 的循环使用性进行了评估。结果显示,在第一个循环中,苯酚产率为 18%,而在第二个循环中,苯酚产率就急剧降到了 3%。该结果表明催化体系的循环使用性不能令人满意,需要进

一步提高。我们推测,这可能是由于在反应过程中 Cu-Ni 合金发生了氧化的缘故。为了证明这个推测,我们对使用过的 TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni (1:1) 进行了 XPS 检测。XPS 结果显示,经过光催化反应,合金中的 Cu 没有被氧化,仍以金属铜的形式存在于 TiO_2 上。但是,我们在用过的 TiO_2 -1.0mol% Cu/Ni($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}}=1$) 的 XPS 谱中没有观察到属于 Ni 的 XPS 峰。一个可能的原因是:在反应过程中,在大过量双氧水的作用下,镍被氧化变成了 Ni^{2+} 。这些结果证明了我们的推测。 TiO_2 -Cu/Ni 光催化活性的下降主要应归因于 Ni 在光催化过程中的氧化。

3 结 论

综上所述,对于苯氧化制取苯酚反应 TiO_2 -Cu/Ni 是一个较为高效的可见光催化剂,在今后光催化合成苯酚中具有一定的应用前景。并且铜镍合金是性能优良的助催化剂,可以明显增强 TiO_2 在苯氧化制取苯酚过程中的光催化活性。在上述光催化过程中,铜镍合金间的协同作用起了非常重要的作用。今后利用该协同作用有可能得到更为高效的非铂光催化剂,相应的研究工作正在进行中。

参考文献:

- [1] Yang H, Wu Q, Li J, et al. *Appl. Catal. A*, **2013**,**457**:21-25
- [2] Koekkoek A J J, Kim W, Degirmenci V, et al. *J. Catal.*, **2013**,**299**:81-89
- [3] Guo C, Du W D, Chen G, et al. *Catal. Commun.*, **2013**,**37**:19-22
- [4] Yuan C Y, Gao X H, Pan Z S, et al. *Catal. Commun.*, **2015**,**58**:215-218
- [5] Schmid R J. *Appl. Catal. A*, **2005**,**280**:89-103
- [6] Hu L Y, Yue B, Chen X Y, et al. *Catal. Commun.*, **2014**,**43**:179-183
- [7] Xu D, Jia L H, Guo X F. *Chinese J. Catal.*, **2013**,**34**:341-350
- [8] Park H, Choi W. *Catal. Today*, **2005**,**101**:291-297
- [9] Devaraji P, Sathu N K, Gopinath C S. *ACS Catal.*, **2014**,**4**:2844-2853
- [10] Yuzawa H, Aoki M, Otake K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**:25376-25387
- [11] Ide Y, Matsuoka M, Ogawa M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:16762-16764
- [12] Zheng Z K, Huang B B, Qin X Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:9079-9087

- [13]Riaz N, Chong F K, Dutta B K, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**, **185-186**:108-119
- [14]Gao W L, Jin R C, Chen J X, et al. *Catal. Today*, **2004**,**90**: 331-336
- [15]Tian H M, Kang S Z, Li X, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2015**,**134**:309-317
- [16]Lu H Q, Zhao B B, Pan R L, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:1128-1132
- [17]WU Yu-Qi(吴玉琪), LÜ Gong-Xuan(吕功煊), LI Shu-Ben(李树本). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26** (3):476-482
- [18]YANG Li-Juan(杨立娟), LI Xiao-Wei(李晓伟), LIU Bin(刘斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**, **23**(10):1717-1722
- [19]Behnajady M A, Eskandarloo H. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**228**: 1207-1213
- [20]Li L Y, Xu Z Y, Liu F L, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2010**,**212**:113-211
- [21]Chen H, Zhou S X, Wu L M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**:8621-8630
- [22]Lee J W, Ahn T, Soundararajan D, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**:6305-6307
- [23]Marino T, Molinari R, Garcia H. *Catal. Today*, **2013**,**206**:40-45
- [24]Sonawane R S, Dongare M K. *J. Mol. Catal. A*, **2006**,**243**:68-76
- [25]Jiang W F, Wang W, Wang H L, et al. *Catal. Lett.*, **2009**, **130**:463-469