

试验研究

# 磷钨酸/二氧化钛/凹凸棒石复合催化剂光催化降解气相苯

张文学,汪健,孙亚兵

(污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京大学环境学院,江苏南京 210046)

**摘要:**通过溶胶-凝胶法制备的磷钨酸/二氧化钛/凹凸棒石复合催化剂,利用X射线粉末衍射仪(XRD),扫描电镜,氮气吸脱附分析仪以及傅里叶红外光谱仪对复合催化剂进行了一系列表征。实验结果显示自制的复合催化剂在表面结构以及团聚现象上都得到一定的优化。降解试验中,复合催化剂对气相苯表现出良好的催化性能。当催化剂中磷钨酸/二氧化钛/凹凸棒石的质量比为1:5:5在350℃煅烧2h后,在254nm紫外照射2h后苯去除率达到96.3%。矿化实验表明复合催化剂能够将苯和中间产物氧化成二氧化碳。

**关键词:**磷钨酸;二氧化钛;凹凸棒石;催化剂;苯

中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2016)03-04

## PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF GAS-PHASE BENZENE WITH PTA/TIO<sub>2</sub>/PG COMPOSITE CATALYST

ZHANG Wen-xue, WANG Jian, SUN Ya-bing

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

**Abstract:** A series of phosphotungstic acid (PTA)/titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)/palygorskite (PG) composite catalysts were prepared by sol-gel method, and characterized with XRD, SEM, BET and FTIR. The result showed that the prepared composite catalyst were optimized in terms of the surface structure and accumulation phenomenon. In the degradation test, this catalyst exhibited an excellent performance on the catalytic degradation of gas-phase benzene. Meanwhile, when the mass ratio of PTA, TiO<sub>2</sub> and PG in the composite catalyst was 1:5:5 and the catalyst was calcined for 2 hours in 350 °C, 96.3 % benzene could be removed after 2 hours ultraviolet radiation in 254 nm. Finally, Mineralization results indicated that composite catalyst could oxidize benzene and its intermediates to carbon dioxide.

**Key words:** phosphotungstic acid; titanium dioxide; palygorskite; catalyst; benzene

近年来由于半导体材料在光催化方面的优良性能而被认为是一种具有广阔前景的污染治理材料<sup>[1]</sup>。其中二氧化钛由于能够吸收紫外和可见光并将绝大多数有机污染物降解为水和二氧化碳而备

受关注<sup>[2,3]</sup>。

但是二氧化钛易于团聚和禁带带宽过大阻碍了其在工业上的应用<sup>[4,5]</sup>,为此合成复合催化剂以提高二氧化钛的催化性能成为研究的热点。Xu等人<sup>[6]</sup>利用磷钨酸掺杂和银离子改性制备出一系列催化剂。Tiejun等人<sup>[7]</sup>合成出的磷钨酸/二氧化钛复合催化剂对甲醇表现出良好的催化性能。

本研究中,利用凹凸棒石作为载体负载二氧

收稿日期:2015-08-16

第一作者简介:张文学(1983-),男,学士,安徽怀远龙亢经济开发区管理委员会工作,现在南京大学环境学院攻读环境工程硕士学位。

化钛和磷钨酸,磷钨酸的掺杂可以捕获二氧化钛导带的电子从而延长其电子空穴复合时间<sup>[8]</sup>。制备的复合催化剂与不同催化剂进行对比,研究了质量配比和煅烧温度对苯催化降解性能的影响,考察其矿化率,以期为开发高活性的催化材料提供参考。

## 1 试验部分

### 1.1 催化剂的制备

在烧杯中依次加入 45 mL 无水乙醇,4 mL 钛酸丁酯,0.5 mL 乙酰丙酮和一定质量的凹凸棒石粉末,超声 20 min 使溶液混合均匀,配成原液(记作 A 溶液);将 0.8 mL 去离子水和 5 mL 无水乙醇充分混合,配成滴加液(记作 B 溶液),将 B 溶液滴加到强烈搅拌下的 A 溶液中,同时滴加一定浓度的磷钨酸溶液,滴加完以后继续搅拌,用超声波超声 20 min 使溶液均匀混合,再用磁力搅拌器搅拌 1 h,静置 24 h,然后 80–90 °C 水浴蒸干,再在马弗炉中于不同温度下煅烧制得复合催化剂。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的物相组成通过 X 射线衍射仪(日本理学 D/Max-rB);比表面积通过氮气吸脱附分析仪(Nova3000,美国康塔);Hitachi S-4800N 扫描电子显微镜观察催化剂形貌。

### 1.3 试验方法

苯光催化装置由一根石英管和 8 W 的紫外灯(波长 254 nm)组成。将一定量的催化剂均匀铺于石英管中,用微量进样针抽取反应器内气体,通过气相色谱测量苯的浓度变化,以苯的降解率评判催化剂的光催化性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD

图 1 为不同材料以及不同温度煅烧下的复合催化剂 XRD 图。如图 1a 所示,凹凸棒石的衍射角为 8.3° 和 19.7°,二氧化钛的衍射峰为 25.3°,这与锐钛矿的衍射峰一致<sup>[9,10]</sup>,表明制备的复合催化剂中 TiO<sub>2</sub> 具有锐钛矿结构<sup>[11–13]</sup>。复合催化剂中没有检测到磷钨酸的衍射峰,表明磷钨酸是以非晶态形式负载在凹凸棒石的晶体纤维上<sup>[14]</sup>。图 1b 所示,锐钛矿的衍射峰强度随着煅烧温度的升高而增强,在煅烧温度为 350 °C 时达到最大。而在 400 °C 时的衍射峰强度弱于 350 °C,这是因为 400 °C 后

锐钛矿开始向金红石相转变<sup>[15,16]</sup>。当煅烧温度为 400 °C 时,复合催化剂中的凹凸棒石衍射峰消失,有研究表明,凹凸棒石的晶体结构在 400–600 °C 范围内会因为脱去结构水而发生改变<sup>[17]</sup>。

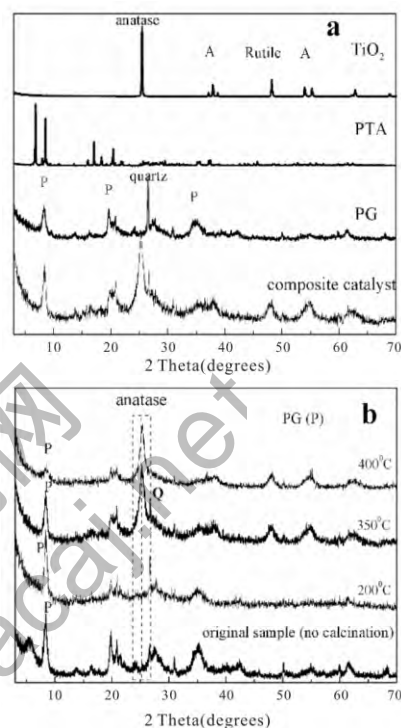
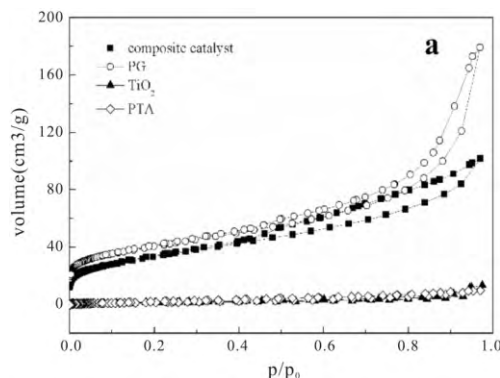


图 1 (a)不同材料的 XRD 图;(b)不同煅烧温度的 XRD 图

### 2.2 氮气吸脱附分析

二氧化钛、磷钨酸、凹凸棒石和复合催化剂的氮气吸脱附曲线和孔径分布如图 2 所示。所有的等温曲线均为 V 型, H1 型回滞环, 这表明磷钨酸和二氧化钛均匀的负载在凹凸棒石上, 这与 XRD 的结果是一致的。此外, 孔径分布表明这些材料的孔径在 3–5 nm 之间。磷钨酸和二氧化钛因为团聚故而比表面积很小(0.2 m<sup>2</sup>/g), 而复合催化剂却具有良好的比表面积(207 m<sup>2</sup>/g), 这是因为添加的磷钨酸和二氧化钛堵塞了凹凸棒石的一些较小孔道<sup>[18]</sup>。



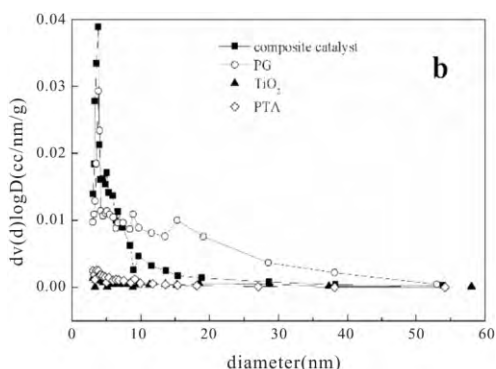


图2 复合催化剂、凹凸棒石、TiO<sub>2</sub>和磷钨酸的(a)氮气吸脱附曲线;(b)孔径分布

### 2.3 SEM

图3是磷钨酸、二氧化钛、凹凸棒石和复合催化剂的SEM图。从图中可以看出,磷钨酸和二氧化钛团聚现象严重;而复合催化剂中,磷钨酸与二氧化钛的颗粒负载在凹凸棒石的纤维上,团聚现象得到明显改善,使得复合催化剂具有更加优异的表面结构和催化性能<sup>[9]</sup>。

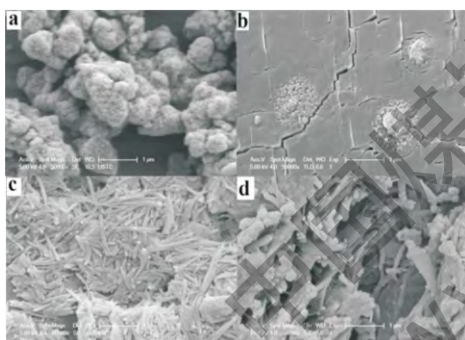


图3 TiO<sub>2</sub>(a)、磷钨酸(b)、凹凸棒石(c)和复合催化剂(d)的SEM

### 2.4 复合催化剂的最佳质量配比

配制了不同质量比的催化剂,磷钨酸/二氧化钛/凹凸棒石质量比在1:10:10到1:5:5峰的范围。实验结果如图4所示,当质量比在1:5:5时,复合

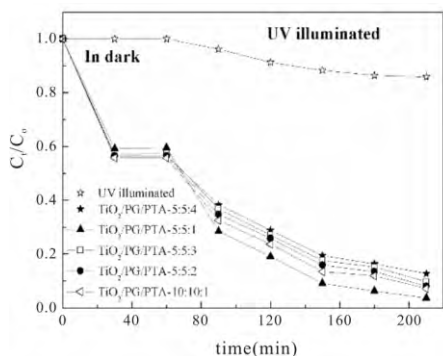


图4 不同TiO<sub>2</sub>/凹凸棒石/磷钨酸的质量对比对苯催化性能的比较

催化剂具有最好的催化性能。这是因为提高磷钨酸的量可以延长TiO<sub>2</sub>表面电子-空穴的复合时间<sup>[20]</sup>,从而提高催化剂性能。

### 2.5 煅烧温度对催化性能的影响

为了探求最佳煅烧温度,把质量比为1:5:5制得的催化剂在不同温度下煅烧2h,然后对100 mg/m<sup>3</sup>的苯光照,结果如图5所示。苯的去除率在300℃~350℃范围内随着煅烧温度的升高而提高。但是400℃时苯的去除率明显下降。400℃时凹凸棒石结构由于结构水的失去而发生分解从而降低了催化剂的催化性能<sup>[21]</sup>。

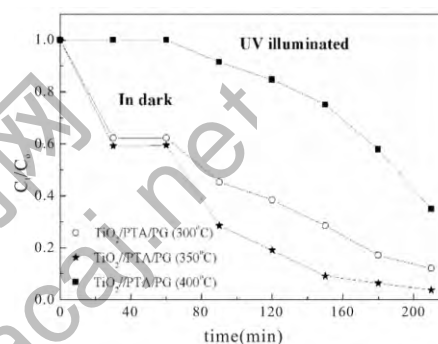


图5 不同煅烧温度对苯催化性能的比较

### 2.6 不同催化剂对苯的催化降解性能

图6是不同催化剂对苯的光催化性能比较。从图中可以看出复合催化剂的性能要明显优于单独的二氧化钛,这是因为磷钨酸的掺杂延长了二氧化钛表面电子-空穴的复合时间,而凹凸棒石则提供了一个良好的载体使得二氧化钛和磷钨酸能够很好的分散开来,从而提高了催化性能。

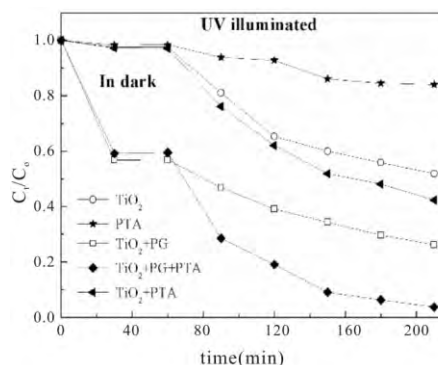


图6 不同催化剂对苯催化性能的比较

### 2.7 矿化率

苯的矿化率如图7所示,苯的初始浓度为100 mg/m<sup>3</sup>。光照210 min后苯的矿化率达到85.4%,这表明复合催化剂有着良好的催化性能并能够将苯和其降解中间产物转化成二氧化碳。

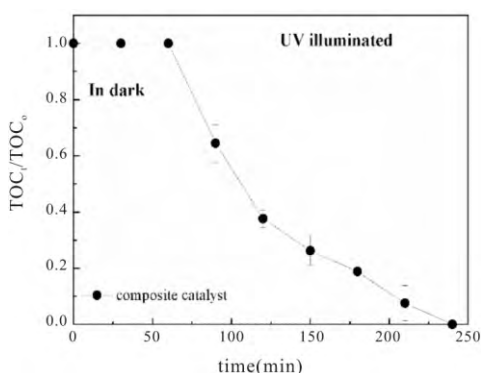


图7 复合催化剂光催化降解苯的矿化分析

### 3 结论

采用溶胶凝胶法制备复合催化剂。通过XRD、氮气吸附脱附、SEM对催化剂进行表征。结果显示二氧化钛和磷钨酸能够很好的负载在凹凸棒石纤维上,这种结构也表现出良好的催化性能。当复合催化剂的质量配比为1:5:5,煅烧温度为350℃时,催化剂具有最好的苯去除率,其催化性能要优于单独的TiO<sub>2</sub>和磷钨酸。矿化实验表明,复合催化剂能够将苯和其中间产物转化为无毒的产物:二氧化碳。

### 参考文献

[1] Krisana, K, Sanya, S. Photocatalytic reduction of nitrate over TiO<sub>2</sub> and Ag-modified TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2014, 18 (4):291-298

[2] 潘力军, 金银龙. Research Advance on Removal of organic contaminants in drinking water by TiO<sub>2</sub> photocatalysis [J]. 环境与健康杂志, 2012, 3(29):284-287

[3] Y Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan. Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub> an important environmental engineering material [J]. Environ Sci (China), 2014, 26(11):2139-2177

[4] D Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworuluck, R. Stevens. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2013, 74(12):377-406

[5] G Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper [J]. Journal of hazardous materials, 2008, 157(2-3):209-219

[6] Xu, L, Wang, G., Ma, F., Zhao, Y., Lu, N., Guo, Y., Yang, X.. Photocatalytic degradation of an aqueous sulfamethoxazole over the metallic silver and Keggin unit codoped titaniananocomposites [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(18):7039-7046

[7] Tiejun, C, Yuchao, L., Zhenshan, P., Yunfei, L., Zongyuan, W., Qian, D. Photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> catalysts modified by H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(7):997-1004

[8] Chaokang Gu, Curtis Shannon. Investigation of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-polyoxometalate systems for the oxidation of methanol [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 262: 185-189

[9] SMoghminia, H. Farsi, H. Raissi. Comparative optical and electrochemical studies of nanostructured NiTiO<sub>3</sub> and NiTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> prepared by a low temperature modified Sol-Gel route [J]. Electrochimica Acta, 2014, 132:512-523

[10] J Moon, H.-P. Hedman, M. Kemell, A. Tuominen, R. Punkkinen, Hydrogen sensor of Pd-decorated tubular TiO<sub>2</sub> layer prepared by anodization with patterned electrodes on SiO<sub>2</sub>/Si substrate [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 222:190-197

[11] DBresser, G.-T. Kim, E. Binetti, M. Striccoli, R. Comporelli, S. Seidel, D. Ozkaya, M. Copley, P. Bishop, E. Paillard, S. Passerini, . Transforming anatase TiO<sub>2</sub> nanorods into ultrafine nanoparticles for advanced electrochemical performance [J]. Journal of Power Sources, 2015, 294:406-413

[12] E Madej, S. Klink, W. Schuhmann, E. Ventosa, F. La Mantia, . Effect of the specific surface area on thermodynamic and kinetic properties of nanoparticle anatase TiO<sub>2</sub> in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2015, 297:140-148

[13] L Ren, Y. Li, J. Hou, J. Bai, M. Mao, M. Zeng, X. Zhao, N. Li, . The pivotal effect of the interaction between reactant and anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed {001} facets on photocatalysis for the photocatalytic purification of VOCs [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181:625-634

[14] L Zhang, Q. Jin, L. Shan, Y. Liu, X. Wang, J. Huang, . H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> immobilized on silylated palygorskite and catalytic activity in esterification reactions [J]. Applied Clay Science, 2010, 47 (3-4): 229-234

[15] O James, Y. Kazumichi, . Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination [J]. Chemistry Of Materials, 1991, 11(10):2770-2774

[16] A Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Manttari, M. Sillanpaa, . A review on catalytic applications of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the removal of water pollutant [J]. Chemosphere, 2014, 107:163-174

[17] 陈天虎, 王健, 庆承松. Effect of heat treatment on structure, morphology and surface properties of palygorskite [J]. 硅酸盐学报, 2006, 11(34):1406-1410

[18] Z Topalian, B.I. Stefanov, C.G. Granqvist, L. Osterlund, . Adsorption and photo-oxidation of acetaldehyde on TiO<sub>2</sub> and sulfate-modified TiO<sub>2</sub>: studies by in situ FTIR spectroscopy and micro-kinetic modeling [J]. Journal Of Catalysis, 2013, 307:265-274

[19] W Li, G. Jin, H. Hu, J. Li, Y. Yang, Q. Chen, . Phosphotungstic acid and WO<sub>3</sub> incorporated TiO<sub>2</sub> thin films as novel photoanodes in dye-sensitized solar cells [J]. Electrochimica Acta, 2015, 153:499-507

[20] L Ge, M.X. Xu, M. Sun, . Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalytic thin films prepared from refluxed PTA sols [J]. Materials Letters, 2006, 60(2):287-290

[21] Y Zhang, W. Wang, J. Zhang, P. Liu, A. Wang, . A comparative study about adsorption of natural palygorskite for methylene blue [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262:390-398