

α -MoO₃ 纳米带的制备及模拟燃油光催化氧化脱硫活性

甄延忠^{1,2}, 李 静², 王丹军², 付 峰², 薛岗林¹

(1. 西北大学 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069; 2. 陕西省化学反应工程重点实验室, 延安 716000)

摘 要: 采用简单的水热法获得了一维结构的 α -MoO₃ 纳米带, 利用 XRD、SEM、TEM、EDS 和 UV-Vis-DRS 光谱等测试手段对其相组成、形貌、纯度和光吸收特性进行表征。以噻吩模拟含硫污染物探讨了 α -MoO₃ 纳米带对模拟 FCC 汽油的光催化氧化脱硫(Photo-Cat-ODS) 活性及其光催化氧化脱硫机理。结果表明: 一维 α -MoO₃ 纳米带有利于抑制光生电子和空穴的复合, 对模拟 FCC 汽油光催化脱硫活性远高于商品 MoO₃ 和商品二氧化钛(P25), 可见光照 240 min 模拟汽油 FCC 的脱硫率达到 86.9%。

关 键 词: 水热法; α -MoO₃ 纳米带; 光催化氧化; 脱硫

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis of α -MoO₃ Nanobelt and Its Photocatalytic Oxidative Desulfurization(Photo-ODS) Activity of Simulation Fuel

ZHEN Yan-Zhong^{1,2}, LI Jing², WANG Dan-Jun², FU Feng², XUE Gang-Lin¹

(1. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of the Ministry of Education, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an 716000, China)

Abstract: 1 D α -MoO₃ nanobelts were prepared by facile hydrothermal synthesis. Phase, morphology, purity and optical adsorption properties of as-synthesized samples were investigated by XRD, SEM, TEM, EDS and UV-Vis-DRS spectra. Furthermore, thiophene was selected as a typical pollutant of simulated fuel to evaluate the photocatalytic oxidative desulfurization (Photo-Cat-ODS) activity of as-prepared 1 D α -MoO₃ nanobelt and the mechanism for the photocatalytic oxidation of thiophene was explored. The photocatalysis experimental results indicate that photocatalytic oxidative desulfurization activity of 1 D α -MoO₃ nanobelts is better than that of purchased MoO₃ and P25 due to their reducing recombination of photogenerated electron-hole pairs. The desulfurization rate of simulated FCC fuel reaches 86.9% under visible light irradiation for 240 min.

Key words: hydrothermal synthesis; α -MoO₃ nanobelt; photocatalytic oxidative; desulfurization

近年来, 随着汽车工业的快速发展, 汽车尾气排放的 SO_x 造成了严重的环境污染^[1-2], 因此降低油品中硫化化合物的含量受到了国内外研究人员的广泛

关注。在众多的脱硫工艺中, 催化氧化脱硫(ODS)因反应条件温和、投资少, 不消耗 H₂, 且对加氢脱硫(HDS)难以脱除的二苯并噻吩系列有很好的脱除

收稿日期: 2014-10-14; 收到修改稿日期: 2014-12-18

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程(2012KTCL03-16); 陕西省教育厅专项项目(12JS117, 14JK1831); 陕西省高水平大学建设专项资金(2013SXTS03)

Innovation Project of Science and Technology of Shaanxi (2012KTCL03-16); Special Projects of Shanxi Provincial Education Office (12JS117, 14JK1831); Special Fund Projects High-level University Construction of Shanxi (2013SXTS03)

作者简介: 甄延忠(1979-), 男, 博士研究生. E-mail: zyz943@163.com

通讯作者: 薛岗林, 教授. E-mail: glxue@nwu.edu.cn

效果,而被誉为绿色的脱硫工艺。近年来兴起的光催化氧化脱硫(Photo-Cat-ODS)技术,作为一种新型的催化氧化脱硫技术倍受人们关注^[3-10]。

MoO₃作为一种n型宽带隙半导体材料,以其独特的结构和稳定的性能,广泛应用于电极材料、催化、光致变色、电致变色及其传感器等领域^[11-15]。在光催化领域,MoO₃可同时响应紫外和可见光的光学特性,引起广泛关注^[16]。Shao等^[17]制备了单晶结构的一维(1D) α -MoO₃纳米棒,在可见光照射1h后,该材料对罗丹明B(RhB)降解率为100%。Kang等^[16]利用1D MoO₃纳米棒在紫外-可见光区成功地光催化降解甲苯胺蓝和氯苯。Hou等^[18]利用 α -MoO₃纳米带,在可见光区光催化降解亚甲基蓝(MB)。但有关 α -MoO₃用于光催化氧化脱硫的研究还未见报道。

本工作采用水热法制备了单晶结构的 α -MoO₃纳米带,通过XRD、SEM、TEM、EDS和UV-Vis-DRS等方法对其进行表征,并以噻吩的正辛烷溶液模拟催化裂化(FCC)汽油,研究了 α -MoO₃纳米带光催化氧化脱硫活性。

1 实验方法

1.1 主要仪器和试剂

全自动X射线粉末衍射仪(XRD-7000型,日本岛津公司);紫外分光光度计(UV-2550型,日本岛津公司);TM3000扫描电子显微镜(日本日立);JEM-2100透射电镜(日本);光化学反应仪(XPA-2型,南京胥江机电厂);医用高速离心机(LG10-2.4A型,北京);电子天平(FA1004N型,上海精密科学仪器有限公司);真空干燥箱(DZE-3型,上海福玛设备有限公司)。

(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O(分析纯);HNO₃(含量61%~63%,分析纯);噻吩(分析纯);正辛烷(分析纯);无水乙醇(CH₃CH₂OH,分析纯);商品MoO₃(分析纯);商品二氧化钛(P25);实验用水为蒸馏水。

1.2 一维 α -MoO₃纳米带的制备

称取一定量的(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O溶于10 mL蒸馏水,磁力搅拌,待溶解完全后,加入10 mL 2 mol/L HNO₃,搅拌使其混合均匀,将溶液转移至水热反应釜中,密封后放入烘箱,升温至180℃,保持8 h,自然冷却至室温,将生成的浅蓝色沉淀离心沉降,水洗、醇洗,所得粉末置于真空干燥箱80℃干燥6 h。

1.3 催化剂的表征

采用日本岛津公司XRD-7000型全自动X射线粉末衍射仪(XRD)鉴定样品的物相结构,Cu K α (Ni

滤波片滤波, $\lambda = 0.15418$ nm),管电压40 kV,管电流30 mA,步长0.02°,扫描范围2 θ : 10°~80°,扫描速度1°/min。利用日本日立TM3000电子显微镜和日本电子JEM-2100型透射电镜观察样品微观形貌。采用日本岛津公司UV-2550型紫外可见分光光度计测定粉体UV-Vis吸收光谱,扫描范围200~800 nm,标准BaSO₄参比。

1.4 氧化脱硫实验

取0.5 mL噻吩加入500 mL正辛烷溶液中充分混匀配制模拟FCC汽油,其硫含量约为500×10⁻⁶。量取20 mL上述溶液并称取一定量的催化剂加入到50 mL石英试管中。为了检测生成产物,在另一只试管中再加入5 mL Ba(OH)₂稀溶液,试管下部为水相,上部为油相。将石英试管在黑暗中磁力搅拌30 min,达到吸附-脱附平衡,然后打开金卤灯照射,同时打开旋转开关,保证受光均匀。每隔30 min取样,然后用乙腈进行萃取,取其上清液在微库伦分析仪中分析其硫含量的大小。在WK-2D型库伦分析仪上进行含硫量的测定,汽化室温度为680℃,燃烧室温度为850℃,以氮气作为载气,氧气为燃烧气,碘电极参比电极,铂电极为测量电极。按下式计算脱硫率:

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

η 为脱硫率, C_0 为原液中硫含量; C_1 为反应后溶液中硫含量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构、组成和形貌分析

图1是样品的XRD图谱,由图可知,各衍射峰

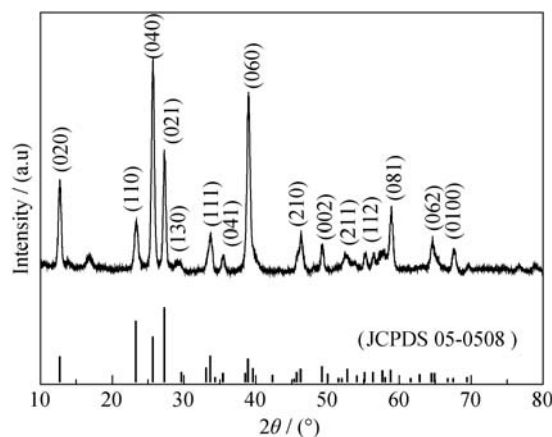


图1 α -MoO₃纳米带的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized α -MoO₃ nanobelts

的位置和 d 值与标准卡(JCPD 05-0508)一致, 可确认样品为正交晶系的 α - MoO_3 。XRD 图谱中没有出现杂峰, 且衍射峰的强度较高, 说明样品纯度、结晶度较高。与标准卡对比, 发现(02 k 0)的衍射峰强度明显增强, 说明样品生长具有各向异性^[17-18]。用 Jade 6 软件进行结构精修, 计算得到样品的晶胞参数为: $a=0.3957$ nm, $b=1.3839$ nm, $c=0.3688$ nm, $V=0.20193$ nm³, 略小于标准卡(JCPD 05-0508)中的晶胞参数 ($a=0.3962$ nm, $b=1.3858$ nm, $c=0.3697$ nm, $V=0.20299$ nm³)。

图 2 是样品的 SEM 照片, 由此可见, 样品呈一维带状结构。图 2(a)中插图为样品的 EDS 图谱, 由图谱可以看出样品由 Mo、O 两种元素组成, 原子个数比 1:3, 不含其它杂质元素, 进一步表明所得样品的纯度较高。图 3 是样品的 TEM 图谱, 由图可知, 样品中 α - MoO_3 纳米带的结构均匀, 单根纳米带表面光滑, 带长约为 10 μm , 带宽约 0.2 μm 。图 3 插图为对应纳米带的选区电子衍射图案(SAED), 其衍射斑点为规则点阵, 说明样品为单晶结构, 在 SAED 中可以看出, 其中[001]方向垂直于纳米带的轴向[010], 说明 α - MoO_3 纳米带沿着[001]方向生长^[18]。

2.2 UV-Vis-DRS 分析

图 3(a)为 α - MoO_3 纳米带和商品 MoO_3 (晶相为正交晶系)的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS), 由图可知, α - MoO_3 纳米带和商品 MoO_3 均在紫外和可见光区有明显的吸收, 其中 α - MoO_3 纳米带的吸收边界为 420 nm, 而商品 MoO_3 吸收边大约在 450 nm。 α - MoO_3 纳米带的吸收边发生了明显的蓝移, 归咎于量子尺寸效应和表面效应。与微米级 MoO_3 相比较, α - MoO_3 纳米带尺寸下降, 带隙变宽, 导致光吸收带向短波方向偏移^[19]; 此外, α - MoO_3 纳米具有较大的比表面积, 大的表面张力容易引起晶格畸变, 导致晶格变小, 使其本征振动频率增大, 导致光吸收带向短波方向偏移, 所以出现蓝移现象^[20], 这与 XRD 分析结果一致。

根据半导体的带隙与带边吸收的关系: $\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n$ ^[17, 21], 其中, α 、 h 、 ν 和 E_g 分别是样品的吸收系数、普朗克常数、光子频率和带隙, MoO_3 的 n 值为 1/2, 估算样品的带隙值, 作 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 图可得 α - MoO_3 纳米带和商品 MoO_3 的带隙值分别为 3.2 和 2.9 eV(如图 3(b)所示)。

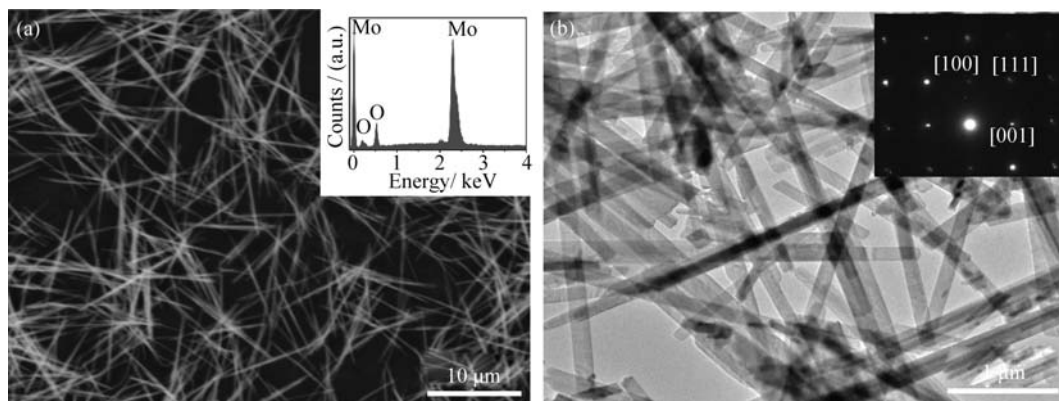


图 2 α - MoO_3 纳米带的 SEM 照片(插图为 EDS 图谱)(a)和 TEM 照片(插图为 SAED 图谱)(b)

Fig. 2 SEM image (a) (with an inset showing the corresponding EDS spectrum) and TEM image (b) (with an inset showing the corresponding SAED pattern) of α - MoO_3 nanobelts

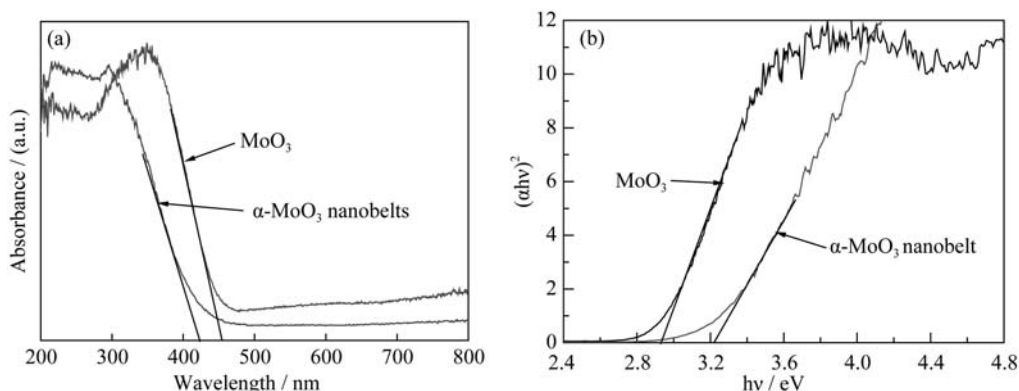


图 3 商品 MoO_3 和 α - MoO_3 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱(a) 和 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 图(b)

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ plots (b) of commercial MoO_3 and as-prepared α - MoO_3 nanobelts

2.3 样品的光催化氧化脱硫活性

以噻吩的正辛烷溶液模拟 FCC 汽油, 以 1D α - MoO_3 纳米带为光催化剂, 以空气为氧化剂, 金卤灯为模拟太阳光进行模拟 FCC 的光催化氧化脱硫的研究。图 4 为催化用量对模拟 FCC 汽油脱硫率的影响, 由图可知, 随着催化剂用量的增加, 脱硫率不断提高, 当催化剂用量达到 1.5 g/L 时脱硫效果最佳; 继续增加催化剂浓度, 脱硫率几乎保持不变。这是由于在光催化氧化反应中, 随着催化剂浓度增加, 活性位增多, 光利用率增加, 且适量的催化剂能有效吸收光量子, 并增加对噻吩的吸附, 导致其向光反应活性中心扩散, 使可见光催化活性迅速提高, 有利于脱硫。当催化剂用量超过 1.5 g/L 时, 继续增加催化剂的用量, 中间产物氧的活性物种 $\cdot\text{O}_2^-$, O_2^{2-} , $\cdot\text{OH}$ (简写[O]) 的浓度很快就能达到一定量, 足以保证反应链的引发, 所以脱硫率基本保持不变^[22]。另外, α - MoO_3 纳米带对噻吩有很好的吸附作用, 当添加量为 1.5 g/L 时, α - MoO_3 纳米带吸附脱硫率约为 17.5%; 连续光照 240 min, 经乙腈萃取后, 萃余相中硫含量降低至 65.5 $\mu\text{g/L}$, 对应的硫脱除率达 86.9%。在混有 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液的试管中, 其水相和油相的试管壁上产生大量的白色沉淀, 取其少量加入 HNO_3 , 沉淀部分溶解, 说明生成的产物中含有 SO_3 和 CO_2 。

实验对比了自制 α - MoO_3 纳米带、商品 MoO_3 和商品二氧化钛(P25)的脱硫活性, 如图 5 所示。实验结果表明, 在相同实验条件下, 商品 MoO_3 (分析纯) 和商品二氧化钛(P25)光照 300 min, 对模拟 FCC 汽油的脱硫率分别为 61.2% 和 69.1%; 而 α - MoO_3 纳米带光照 240 min 的脱硫率可达 86.9%。催化剂的形貌是影响催化剂活性的重要因素, 形貌的改变影响尺寸、比表面积和带隙的变化, 从而影响入射光的利

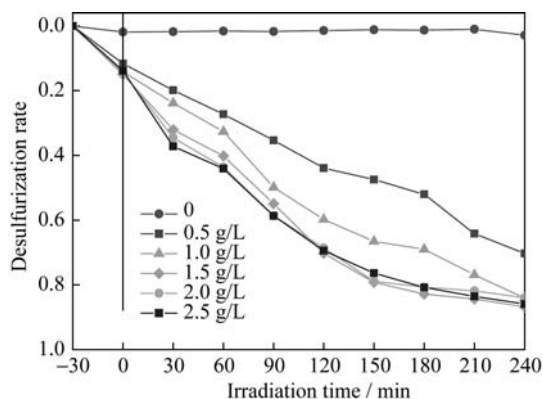


图 4 催化剂用量对 FCC 汽油光催化氧化脱硫活性的影响
Fig. 4 Photocatalytic activity of photocatalysts with different concentrations under visible-light irradiation

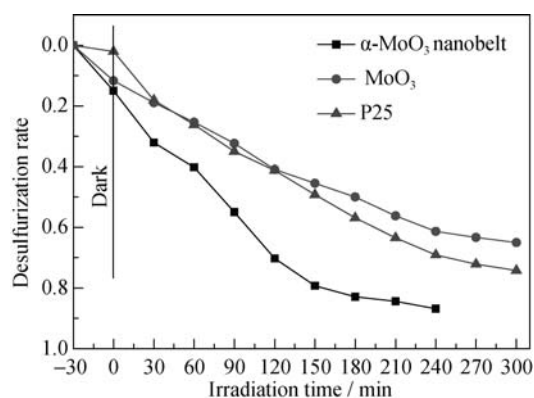


图 5 可见光照射下 α - MoO_3 纳米带与商品 MoO_3 和 P25 的光催化氧化脱硫活性对比

Fig. 5 Comparison of visible-light-driven photocatalytic activity of α - MoO_3 nanobelt, commercial MoO_3 and P25

用率^[23]。一维纳米带结构有利于光生电子-空穴对的快速定向传输, 可以延长载流子的寿命, 从而提高光催化效率^[24-25]。

2.4 光催化氧化脱硫机理

α - MoO_3 纳米带光催化氧化脱硫机理^[26], 如图 6 所示, 光照条件下, α - MoO_3 纳米带吸收 \geq 禁带宽度能量的光时, 价带电子被激发至导带(CB), 而在价带(VB)留下空穴。噻吩硫原子上的孤对电子可被纳米带表面的空穴捕获, 形成基态阳离子 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$, 而激发至导带的电子与 O_2 和 H_2O 作用, 形成具有氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$, O_2^{2-} 和 $\cdot\text{OH}$ 等氧的活性物种(简写[O]); 这些活性物种与 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ 结合形成极性的氧化噻吩, 氧化噻吩经过萃取除去。此外, 这些活性[O]还与 $\text{C}_4\text{H}_4\text{SO}_2^+$ 结合转化为 CO_2 、 SO_3 和 H_2O , 具体反应过程如下列方程所示:

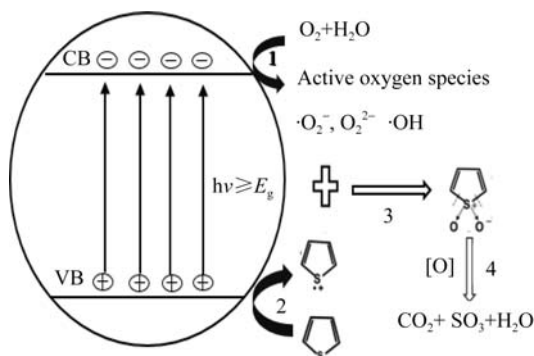
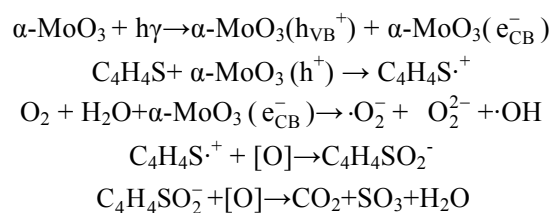


图 6 α - MoO_3 纳米带光催化氧化噻吩机理图

Fig. 6 Schematic diagram of mechanism for the photocatalytic oxidation of thiophene on α - MoO_3 nanobelt

3 结论

1D α - MoO_3 纳米带是可见光响应的光催化剂, 与商品 MoO_3 和二氧化钛 (P25) 相比, 其在可见光区光催化氧化脱硫活性更高。当 1D α - MoO_3 用量为 1.5 g/L, 反应 240 min 后脱硫率达到 86.9%。实验结果为探索 MoO_3 的实际应用提供新的思路。

参考文献:

- [1] GRANGER P, PARVULESCU V I. Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies. *Chemical Reviews*, 2011, **111**(5): 3155–3207.
- [2] LIU P, RODRIGUEZ J A, ASAKURA T, *et al.* Desulfurization reactions on $\text{Ni}_3\text{P}(001)$ and $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}(001)$ surfaces: complex role of P and C sites. *Journal of Physical Chemistry: B*, 2005, **109**: 4575–4583.
- [3] ZHANG WEI, XIAO JING, WANG XUN, *et al.* Oxidative desulfurization using *in-situ*-generated peroxides in diesel by light irradiation. *Energy and Fuels*, 2014, **28**(8): 5339–5344.
- [4] SHIRAIISHI Y, TAKI Y, HIRAI T, *et al.* Visible light-induced desulfurization technique for light oil. *Chemical Communications*, 1998(23): 2601–2602.
- [5] SHIRAIISHI Y, HIRAI T, KOMASAWA I. TiO_2 -mediated photocatalytic desulfurization process for light oils using an organic two-phase system. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2002, **35**(5): 489–492.
- [6] NA PING, ZHAO BAO-LIN, GU LIN-YUAN, *et al.* Deep desulfurization of model gasoline over photoirradiated titanium-pillared montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, **70**(12): 1465–1470.
- [7] SAMOKHVALOV A. Desulfurization of real and model liquid fuels using light: photocatalysis and photochemistry. *Catalysis Reviews*, 2012, **54**(3): 281–343.
- [8] LI FA-TANG, LIU YING, SUN ZHI-MIN, *et al.* Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene under simulated sunlight irradiation with mixed-phase Fe_2O_3 prepared by solution combustion. *Catalysis Science and Technology*, 2012, **2**(7): 1455.
- [9] WANG CHAO, ZHU WEN-SHUAI, XU YE-CHAI, *et al.* Preparation of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites and their application in photocatalytic oxidative desulfurization. *Ceramics International*, 2014, **40**(8): 11627–11635.
- [10] ZHANG WEI, ZHANG HONG, XIAO JING, *et al.* Carbon nanotube catalysts for oxidative desulfurization of a model diesel fuel using molecular oxygen. *Green Chemistry*, 2014, **16**: 211–220.
- [11] CHEN DE-LIANG, LIU MIN-NA, YIN LI, *et al.* Single-crystalline MoO_3 nanoplates: topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(25): 9332–9342.
- [12] GAO BIN, FAN HUI-QING, ZHANG XIAO-JUN. Hydrothermal synthesis of single crystal MoO_3 nanobelts and their electrochemical properties as cathode electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, **73**(3): 423–429.
- [13] WANG ZHI-YU, MADHAVI SRINIVASAN, LOU XIONG-WEN. Ultralong α - MoO_3 nanobelts: synthesis and effect of binder choice on their lithium storage properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(23): 12508–12513.
- [14] SHAKIR I, CHOI J H, SHAHID M, *et al.* MoO_3 -MWCNT nanocomposite photocatalyst with control of light-harvesting under visible light and natural sunlight irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(38): 20549–20553.
- [15] JIANG JIAN-BO, LIU JIN-LONG, PENG SAN-JUN, *et al.* Facile synthesis of α - MoO_3 nanobelts and their pseudocapacitive behavior in an aqueous Li_2SO_4 solution. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(7): 2588–2594.
- [16] SHAKIR I, SHAHID M, KANG D J. MoO_3 and $\text{Cu}_{0.33}\text{MoO}_3$ nanorods for unprecedented UV/visible light photocatalysis. *Chemical Communications*, 2010, **46**(24): 4324–4326.
- [17] CHENG LIANG, SHAO MING-WANG, WANG XIU-HUA, *et al.* Single-crystalline molybdenum trioxide nanoribbons: photocatalytic, photoconductive, and electrochemical properties. *Chemistry-A European Journal*, 2009, **15**(10): 2310–2316.
- [18] CHEN YU-PING, LU CHUN-LIANG, XU LIN, *et al.* Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis and photocatalytic properties. *Crystal Engineering Communications*, 2010, **12**(11): 3740–3747.
- [19] ZHAO YE, LIU JING-GUO, ZHOU YA, *et al.* Preparation of MoO_3 nanostructures and their optical properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, **15**(35): L547–L552.
- [20] THONGTEM T, PHURUANGRAT A, THONGTEM S. Free surfactant synthesis of microcrystalline CdS by solvothermal reaction. *Materials Letters*, 2007, **61**(14/15): 3235–3238.
- [21] SINAIM H, HAM D J, LEE J S, *et al.* Free-polymer controlling morphology of α - MoO_3 nanobelts by a facile hydrothermal synthesis, their electrochemistry for hydrogen evolution reactions and optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **516**: 172–178.
- [22] ZHAO DI-SHUN, LIU CUI-WEI, MA SI-GUO. Oxidation of gasoline from fluid catalytic cracking gasoline via photocatalysis. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, **27**(4): 692–696.
- [23] TONG HUA, OUYANG SHUXIN, BI YING-PU, *et al.* Nanophotocatalytic materials: possibilities and challenges. *Advanced Materials*, 2012, **24**(2): 229–251.
- [24] SHEN GUO-ZHEN, CHEN DI. One-dimensional nanostructures for photodetectors. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2010, **4**(1): 20–31.
- [25] CHATTERJEE S, BHATTACHARYYA K, AYYUB P, *et al.* Photocatalytic properties of one-dimensional nanostructured titanates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(20): 9424–9430.
- [26] LIN FENG, LI CAN, WANG DON GE, *et al.* Photocatalytic oxidation of thiophene on BiVO_4 with dual co-catalysts Pt and RuO_2 under visible light irradiation using molecular oxygen as oxidant. *Energy and Environmental Science*, 2012, **5**(4): 6400–6406.