

无定形 TiO₂ 的 F、La 共掺杂及光催化脱硫性能

李 剑¹, 夏欣钰¹, 张 熙², 刘志钢³, 杨丽娜^{1*}

[1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116000; 3. 中国石油天然气股份有限公司抚顺石化分公司, 辽宁 抚顺 113004]

摘要: 将钛酸四丁酯直接水解制备了无定形 TiO₂ [TiO₂(Am)], 将钛酸四丁酯在硝酸镧溶液或氟化铵溶液或其混合溶液中水解, 分别制备了 La 掺杂型、F 掺杂型以及 F、La 共掺杂型光催化剂, 分别记为 La-TiO₂(Am)、F-TiO₂(Am)和 F-La-TiO₂(Am)。采用 XRD、FTIR、XPS、UV-Vis DRS、SEM、PL 及 VB-XPS 对其进行了表征, 比较了其模拟柴油 [二苯并噻吩 (DBT) 的正十二烷溶液] 的催化脱硫性能。结果表明, F、La 共掺杂提升了 TiO₂(Am) 的吸光度和光吸收边缘红移程度, F 的电负性使 F-La-TiO₂(Am) 的禁带宽度变窄, La—O 键的生成成为 F-La-TiO₂(Am) 提供了更多的氧空位, 促进了杂质能级的生成, 有效抑制了电子-空穴的复合。在以 H₂O₂ 为氧化剂、无水甲醇为萃取剂、*V*(无水甲醇) : *V*(模拟油) = 1.0 : 1、F-La-TiO₂(Am) 用量为模拟柴油质量的 1.0%、*n*(双氧水中 O 原子) : *n*(DBT 中 S 原子) = 15 : 1、反应时间 3.0 h 的条件下, 模拟柴油脱硫率为 94.10%。F-La-TiO₂(Am) 使用 4 次后, 脱硫率仍可达 85.40%。在脱硫过程中, 超氧自由基和空穴为主要活性物种, 可将 DBT 转化成极性更强的亚砜和砜类物质, 经由无水甲醇溶解后实现脱除。

关键词: 无定形 TiO₂; 共掺杂; 光催化; 脱硫; 模拟柴油; 催化技术

中图分类号: O643.36; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 11-2464-08

Photocatalytic desulfurization performance of amorphous TiO₂ co-doped with F and La

LI Jian¹, XIA Xinyu¹, ZHANG Xi², LIU Zhigang³, YANG Lina^{1*}

[1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China; 2. SINOPEC Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116000, Liaoning, China; 3. China National Petroleum Corporation Fushun Petrochemical Branch, Fushun 113004, Liaoning, China]

Abstract: Amorphous TiO₂ [TiO₂(Am)], prepared from direct hydrolysis of tetrabutyl titanate, and La doped [La-TiO₂(Am)], F-doped [F-TiO₂(Am)] as well as F, La co-doped [F-La-TiO₂(Am)] photocatalysts, obtained from hydrolysis of tetrabutyl titanate in lanthanum nitrate solution or ammonium fluoride solution or lanthanum nitrate/ammonium fluoride mixed solution, were characterized by XRD, FTIR, XPS, UV-Vis, SEM, PL and VB-XPS, followed by evaluation on their catalytic desulfurization performance on simulated diesel [dibenzothiophene (DBT) in *n*-dodecane solution]. The results showed that the co-doping with F and La improved the absorbance and redshift of the light absorption edge of TiO₂(Am), with the electronegativity of F narrowing the bandgap of F-La-TiO₂(Am) and the formation of La—O bonds providing more oxygen vacancies for F-La-TiO₂(Am), thus promoting the generation of impurity energy levels and effectively suppressing electron hole recombination. Under the conditions of with H₂O₂ as oxidant, anhydrous methanol as extractant, *V*(anhydrous methanol) : *V*(simulated diesel)=1.0 : 1, F-La-TiO₂(Am) dosage of 1.0% of the mass of simulated diesel, *n*(O atom in hydrogen peroxide) : *n*(S atom in DBT)=15 : 1, reaction time 3.0 h, the simulated diesel oil exhibited a desulfurization rate of 94.10%, while the desulfurization rate still reached 85.40% after 4 recycles of F-La TiO₂(Am). During the desulfurization process, superoxide radicals and holes

收稿日期: 2023-10-26; 定用日期: 2023-12-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230910

基金项目: 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划项目 (LJQ2015062); 辽宁省科学技术厅项目 (20170540585); 辽宁省教育厅项目 (L2015296, L2016018)

作者简介: 李 剑 (1974—), 男, 教授, E-mail: jlqsd@163.com. 联系人: 杨丽娜 (1976—), 女, 教授, E-mail: yanglnzg@163.com.

were the main active species converting DBT into more polar sulfoxides and sulfone like substances, which could be removed after being dissolved in anhydrous methanol.

Key words: amorphous TiO₂; co-doping; photocatalysis; desulfurization; simulated diesel; catalytic technology

光催化氧化脱硫 (PODS) 与加氢脱硫相比, 工艺简单易操作, 是环境友好的脱硫路线。常用的光催化剂为 TiO₂, 该催化剂无毒无害、光学性质稳定, 且来源广泛^[1]。TiO₂ 的催化活性受晶型的影响而存在较大差异。SONG 等^[2]研究了不同晶型 TiO₂ 纳米颗粒在模拟油脱硫中的催化活性, 以锐钛矿型 TiO₂ 为催化剂时, 苯并噻吩 (BT) 脱除率仅为 65%, 而以金红石型 TiO₂ 为催化剂时, 甚至无催化活性。ZHU 等^[3]发现, 无定形 TiO₂ 与晶型 TiO₂ 具有相同的价带、导带结构, 还具有比晶型 TiO₂ 更高的吸光度和介电常数, 因此, 其催化活性比晶型 TiO₂ 更高。XU 等^[4]制备了无定形 TiO₂ 并应用于二苯并噻吩 (DBT) 的光催化氧化脱硫, 脱硫率达到 92%, 虽然脱硫率很高, 但反应需要加热, 且脱硫过程需要使用离子液体。为了构建简单、经济且环保的光催化氧化脱硫体系, 本课题组以无定形 TiO₂ 为催化剂, 甲醇为溶剂, 在室温下进行脱除模拟柴油中 DBT 的实验, 反应 3 h 后脱硫率达到 84.8%^[5], 明显优于晶型 TiO₂, 但其催化活性仍有较大提升空间。

掺杂是提升 TiO₂ 光催化活性的重要改性手段, 常见的掺杂方式包括金属掺杂、非金属掺杂以及共掺杂。这些方式可以改变 TiO₂ 的晶格、电子结构, 加快电子迁移率^[6], 降低禁带宽度, 抑制光生电子-空穴的复合, 从而增强其光催化活性。常用掺杂金属有 Pd、Ag、Pt、Ni 和 Cu 等^[7]。稀土元素 La 热稳定性良好, 能级结构特殊, 具有未占的 4f 轨道和空的 5d 轨道, 掺杂到 TiO₂ 后, 其电子构型允许电子捕获到未占据的 5d 轨道, 因此能够有效抑制电子与空穴的复合^[8-10]。同时, La 掺杂可使 TiO₂ 产生氧缺位, 从而出现杂质能级, 令其带隙变窄, 光响应范围扩大^[11-12]。MORADI 等^[13]采用溶胶-凝胶法将镧系元素掺入 TiO₂ 晶格中, 在聚乙二醇 (PEG) 协助下, 制备了 La³⁺改性的 PEG/TiO₂ 催化剂, 其对 DBT 脱除率为 67.24%, 显著高于未掺杂的 TiO₂。

常用的掺杂非金属有 C、O、N、P 和 S 等^[14]。KALANTARI 等^[15]以尿素为 N 源, 通过超声辅助法制备了光催化剂 N-TiO₂, 可见光下 N-TiO₂ 对 DBT 的脱除率较 TiO₂ 有显著提升。TiO₂ 掺杂 F 后, F 吸附在催化剂表面形成 Ti—F 键或替代无定形 TiO₂ 中的氧原子形成 Ti—F—Ti 键, 催化剂电负性增加、表面酸性增强、电子-空穴的复合率降低^[16]。李发堂等^[17]制备的 F-TiO₂ 催化剂在最佳 F 掺杂量下 BT 脱

除率达到 96.2%, 但未研究更难脱除的 DBT。

金属和非金属共掺杂与单一掺杂相比, 可使原孤立的杂质能级成为新的杂质能带, 从而提升催化剂的光催化活性。LI 等^[18]采用溶胶-凝胶法制备了共掺杂型 Fe-F-TiO₂ 催化剂, 反应 5 h 后噻吩脱除率达到 98.10%, 明显高于 Fe 或 F 单一掺杂的 TiO₂ 催化剂。

本研究采用溶胶-凝胶法对无定形 TiO₂(Am) 进行 La、F 共掺杂, 制备了 F-La-TiO₂(Am) 催化剂。采用 XRD、FTIR、XPS、UV-Vis、SEM、PL 及 VB-XPS 等研究了 F-La-TiO₂(Am) 的结构及性质。以含 DBT 的十二烷溶液为模拟柴油, 在常温、常压和紫外光照射下评价其光催化脱除 DBT 的活性及稳定性, 优化其制备条件。最后结合表征数据和活性物种捕获的结果, 推测 F-La-TiO₂(Am) 光催化氧化脱硫的催化机理。以期对金属和非金属共掺杂 TiO₂ 光催化剂的研究提供参考, 对清洁燃料生产具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯 (C₁₆H₃₆O₄Ti)、六水合硝酸镧 [La(NO₃)₃·6H₂O], 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 氟化铵 (NH₄F)、正十二烷 [0.753 g/cm³(25 °C)], 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 过氧化氢 (质量分数 30%), 天津市大茂化学试剂厂; 对苯醌 (*p*-BQ), 分析纯, 上海展云化工有限公司; 异丙醇 (IPA)、无水甲醇, 分析纯, 天津市瑞金特化学品有限公司; 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na), 分析纯, 沈阳天罡化学试剂厂; DBT (质量分数 98%), 英国 Johnson Matthey 公司; 去离子水, 自制。

D/max-RB 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; WQF-510 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 北京京科瑞达科技有限公司; UV-2550 型紫外-可见漫反射分析仪 (UV-Vis DRS), 日本 Shimadzu 公司; FluoroMax-4 型荧光发射光谱仪 (PL), 日本 HORIBA 公司; SU-8010 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; WK-2D 型微库仑分析仪, 江苏江分公司。

1.2 制备方法

1.2.1 无定形 TiO₂ 的制备

将 1.0 g 去离子水与 17.7 g 无水乙醇混合后逐滴

加入 4.7 g 钛酸四丁酯中,边滴加边搅拌,出现白色沉淀后静置 12 h,过滤,将沉淀置于表面皿中,在 100 °C 下干燥 4 h,得到白色粉末,记为 TiO₂(Am)。

1.2.2 掺杂型无定形 TiO₂ 的制备

将 29.90 mg 的 La(NO₃)₃·6H₂O 溶于 1 g 去离子水中,配制成硝酸镧溶液,备用;将 25.58 mg 的 NH₄F 溶于 1 g 去离子水中,配制成氟化铵溶液,备用;将 29.90 mg 的 La(NO₃)₃·6H₂O 和 25.58 mg 的 NH₄F 一起溶于 1 g 去离子水中,配制成硝酸镧/氟化铵混合溶液,备用。

制备方法同 1.2.1 节,其他条件不变,仅将去离子水分别调整为上述制备的硝酸镧溶液、氟化铵溶液、硝酸镧/氟化铵混合溶液,得到的固体催化剂分别记为 La-TiO₂(Am)、F-TiO₂(Am)和 F-La-TiO₂(Am)。

除特别说明外, TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am)、F-TiO₂(Am)和 F-La-TiO₂(Am)称为 4 种无定形 TiO₂。

1.2.3 掺杂锐钛矿型 TiO₂ 的制备

将干燥后的 F-La-TiO₂(Am)放入马弗炉中于 500 °C 焙烧 3 h,得到锐钛矿型 TiO₂,记为 F-La-TiO₂(An)。

1.3 结构表征

XRD 测试: Cu 靶, Cu K_α 射线, λ=0.154 nm, 管电压 40 kV, 管电流 150 mA, 扫描范围 10°~70°, 扫描速率 6 (°)/min。FTIR 测试: KBr 压片法测定, 样品与 KBr 的质量比约为 1 : 100, 中红外光处理的硫酸三甘肽晶体(DTG)型检测器, 波数扫描范围 3500~ 500 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹。UV-Vis DRS 测试: BaSO₄ 作为参比, 样品检测扫描波长范围 200~800 nm, 谱带 0.1~5.0 nm。PL 测试: 激发波长 240 nm, 扫描波长 300~460 nm。XPS 测试: 室温, Al K_α 辐射, 恒分析器能量 (CAE) 扫描模式。VB-XPS (XPS 的价带谱) 测试: 光斑 500 μm, 扫描范围 0~17 eV, 步长 0.05 eV, 停留时间 100 ms。SEM 测试: 加速电压为 0.3~30.0 kV。

1.4 PODS 实验

以含 DBT 的正十二烷溶液为模拟柴油, H₂O₂ 为氧化剂, 无水甲醇为萃取剂, 加入相应催化剂进行光催化氧化脱硫, 其中, H₂O₂ 用量根据 $n(\text{双氧水中 O 原子}) : n(\text{DBT 中 S 原子})$ [简写为 $n(\text{O}) : n(\text{S})$, 下同] 进行计算, 甲醇用量根据 $V(\text{无水甲醇}) : V(\text{模拟油})$ [剂油比, 下同] 进行计算, 催化剂用量以模拟油质量为基准 (下同)。操作实例如下: 当 $n(\text{O}) : n(\text{S}) = 15 : 1$, $V(\text{无水甲醇}) : V(\text{模拟油}) = 1.0 : 1$, 催化剂用量 (以模拟油质量计, 下同) 为 1.0% 时, 将 115 mg DBT 溶于 100 mL 正十二烷配成硫含量约为 200 mg/L 的模拟柴油, 按顺序分别将 10 mL 模拟油、10 mL 无水甲醇、75 mg 催化剂和 53 mg 氧化剂 (H₂O₂ 质量分数为 30%) 加入 50 mL 反应器中。先在暗处搅拌 0.5 h 进行暗光吸附, 然后在紫外灯 (λ=254 nm) 照射 (反应器

距离紫外灯约 30 cm) 下进行反应, 每隔 0.5 h 取样 0.5 mL, 采用微库仑分析仪测定上层清液的硫含量 (mg/L)。采用公式 (1) 计算脱硫率。

$$\text{脱硫率}/\% = (1 - \rho_t / \rho_0) \times 100 \quad (1)$$

式中: ρ_0 为经暗光吸附后模拟油中的硫含量, mg/L; ρ_t 为 t 时刻取样的模拟油中的硫含量, mg/L。

1.5 PODS 反应条件的优化

采用 1.4 节的反应条件和过程, 分别调整 $n(\text{O}) : n(\text{S})$ 为 (0 : 1、5 : 1、10 : 1、15 : 1、20 : 1)、催化剂用量 (0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%) 和剂油比 (0 : 1、0.5 : 1、1.0 : 1、1.5 : 1、2.0 : 1), 考察三者对 F-La-TiO₂(Am) 的 PODS 脱硫率的影响。

1.6 催化剂重复使用实验

首先, 将 PODS 反应结束后的混合物进行抽滤, 用无水乙醇淋洗催化剂滤饼至滤液无分层现象。然后, 将催化剂放入干燥箱中 80 °C 干燥 10 h。并按照优化后的条件继续进行 1.4 节所述的 PODS 反应, 结束后重复上述处理步骤。

1.7 活性物种捕获实验

参考文献[19]的方法对超氧自由基 (•O₂⁻)、羟基自由基 (•OH) 和空穴 (h⁺) 3 种活性物种进行捕获, 在 1.4 节条件下, 分别在模拟油中加入 1 mmol/L 的 *p*-BQ、IPA 和 EDTA-2Na 进行 PODS 反应, 根据脱硫率变化的显著程度判断反应的主要活性物种。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 4 种无定形 TiO₂ 的 XRD 谱图。可以看出, TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am)、F-TiO₂(Am) 和 F-La-TiO₂(Am) 的图中均未出现明显特征峰, 这是因为, 4 种催化剂未经高温焙烧, 没有晶相产生, 故均为无定形结构^[20]。

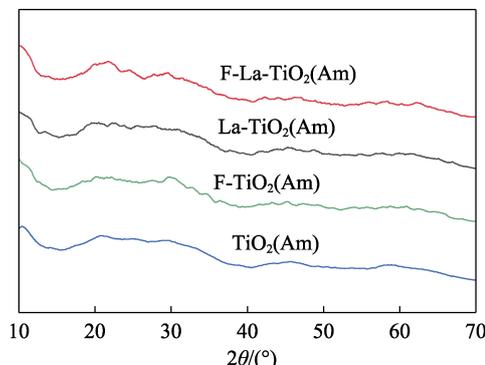


图 1 4 种无定形 TiO₂ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of four amorphous TiO₂

2.2 FTIR 分析

图 2 为 4 种无定形 TiO₂ 的 FTIR 谱图。

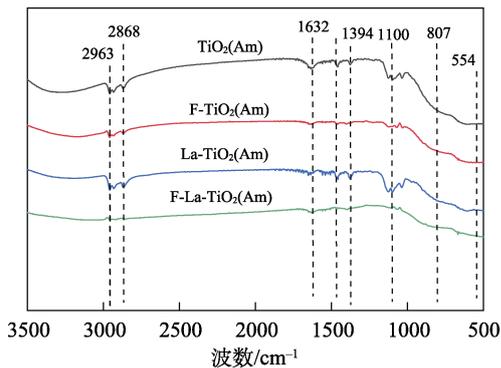


图 2 4 种无定形 TiO₂ 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of four amorphous TiO₂

从图 2 可以看出, 2963、2868 和 1394 cm⁻¹ 附近峰对应于 C—H 键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动, 该 C—H 键来源于钛酸四丁酯水解后产生的有机物; 1632 cm⁻¹ 处峰对应于结合水 O—H 键的弯曲振动; 807~554 cm⁻¹ 处较宽的峰归属于 Ti—O—Ti 键; 1100 cm⁻¹ 处峰对应于 TiO₂ 的表面羟基 (Ti—OH) 的不对称振动, F 掺杂后该峰强度明显降低, 这可能是因为 F 取代了 TiO₂ 的表面羟基, 这与 PAN 等^[21] 和 PARK 等^[22] 的研究规律一致。F 掺杂后, 1394 cm⁻¹ 处特征峰强度也有所降低, 表明 F 与有机官能团之间存在化学作用; La 掺杂后, 1100 和 1394 cm⁻¹ 峰强度均变化不明显, 说明 La 与 TiO₂ 的表面羟基和表面有机官能团均无明显化学作用。

2.3 紫外-可见光漫反射分析

图 3 为 4 种无定形 TiO₂ 的 UV-Vis DRS 谱图。可以看出, TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am)、F-TiO₂(Am) 和 F-La-TiO₂(Am) 在紫外区均有较好的吸收能力。相比于 TiO₂(Am), 掺杂 La 后的 La-TiO₂(Am) 和 F-La-TiO₂(Am) 的吸光度增加, 光吸收边缘向可见光偏移 (红移), 而且 F 与 La 共掺杂后的 F-La-TiO₂(Am) 比单独掺杂 La 的 La-TiO₂(Am) 吸光度增加程度和光吸收边缘红移程度都更大。

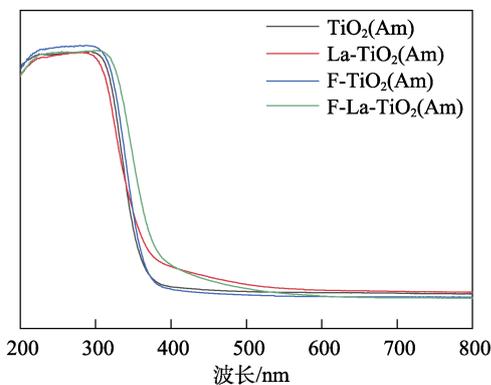


图 3 4 种无定形 TiO₂ 的 UV-Vis DRS 谱图

Fig. 3 UV-Vis DRS spectra of four amorphous TiO₂

图 4 为 4 种无定形 TiO₂ 的 UV-Vis DRS 能量带

隙谱图。通过线性外推法^[23]计算得到 TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am)、F-TiO₂(Am) 和 F-La-TiO₂(Am) 的禁带宽度 (E_g) 分别为 3.15、2.90、3.01 和 2.88 eV, 催化剂根据 E_g 从小到大顺序为: F-La-TiO₂(Am) < La-TiO₂(Am) < F-TiO₂(Am) < TiO₂(Am), 与 F 或 La 单一掺杂的催化剂相比, F 和 La 共掺杂的 F-La-TiO₂(Am) 形成了新的杂质能带, 因而减小了禁带宽度^[24]。

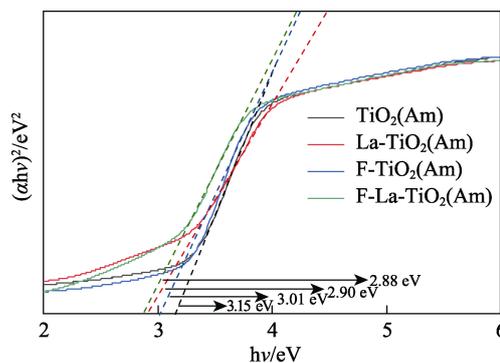


图 4 4 种无定形 TiO₂ 的 UV-Vis DRS 能量带隙谱图

Fig. 4 UV-Vis DRS energy bandgap spectra of four amorphous TiO₂

2.4 光致发光光谱分析

图 5 为 TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am) 和 F-La-TiO₂(Am) 的 PL 谱图。可以看出, TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am) 和 F-La-TiO₂(Am) 的荧光发射峰均出现在 420 nm 左右, 掺杂前后 PL 发射峰强度差异明显, 催化剂根据发射峰强度从大到小顺序为 TiO₂(Am) > La-TiO₂(Am) > F-La-TiO₂(Am), 发射峰越强代表催化剂光生电子-空穴复合越容易, 光生载流子寿命越短^[25], 所以, F 和 La 共掺杂对光生电子-空穴复合的抑制作用明显强于单一 La 掺杂, 有利于提升光催化的活性。

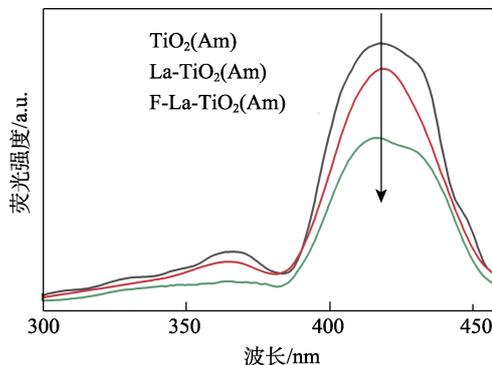


图 5 TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am) 和 F-La-TiO₂(Am) 的 PL 谱图

Fig. 5 PL spectra of TiO₂(Am), La-TiO₂(Am) and F-La-TiO₂(Am)

2.5 SEM 分析

图 6 为 TiO₂(Am) 和 F-La-TiO₂(Am) 的 SEM 图。可以看出, 在 F 和 La 共掺杂 TiO₂ 前后, 催化剂均为不规则球形, 掺杂前 TiO₂(Am) 的表面光滑 (图

6a), 而掺杂后 F-La-TiO₂(Am)表面附着不规则晶体 (图 6b), 因而其表面变得粗糙^[26]。

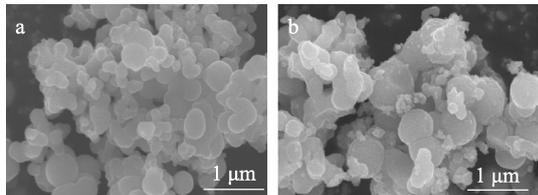


图 6 TiO₂(Am) (a) 和 F-La-TiO₂(Am) (b) 的 SEM 图
Fig. 6 SEM images of TiO₂(Am) (a) and F-La-TiO₂(Am) (b)

2.6 XPS 分析

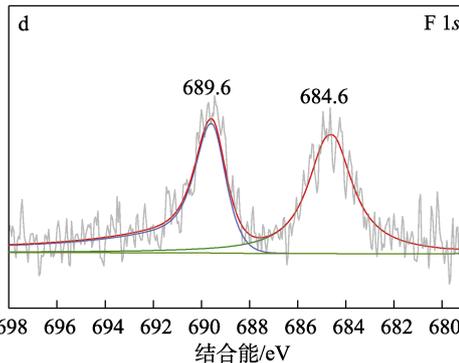
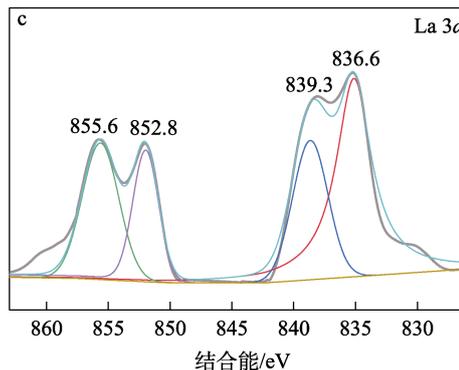
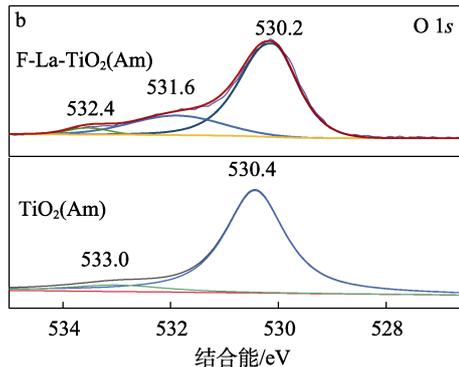
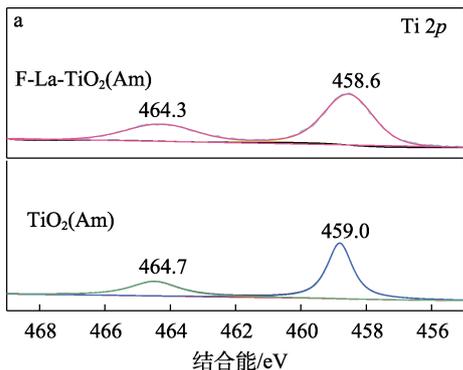
图 7 为 F-La-TiO₂(Am)的 XPS 谱图。

从图 7a 可以看出, 结合能 458.6 eV 为 Ti 2p_{3/2}, 结合能 464.3 eV 处峰为 Ti 2p_{1/2}, 对应于 Ti⁴⁺形成的 Ti—O 键^[27]; 与 TiO₂(Am)相比, F-La-TiO₂(Am)的 Ti 2p 能谱特征峰向低结合能方向有 0.4 eV 的轻微偏移, 这与 Ti 原子的电子密度增加有关, O 和 F 之间产生了电荷补偿^[28], 表面生成了 Ti—F—Ti 键^[29]。

从图 7b 可以看出, 结合能 531.6 eV 对应于 La 掺杂后形成的 La—O 键^[30-31], 证明 La 已经成功掺杂到 TiO₂(Am)。结合能 530.2、532.4 eV 分别为 TiO₂(Am)的 Ti—O 键和羟基(—OH), 与纯 TiO₂(Am) (530.4、533.0 eV) 相比发生负偏移, 这可能是 La 掺杂后催化剂出现了氧缺位^[32-33]。

从图 7c 可以看出, F-La-TiO₂(Am)在结合能 855.6 和 852.8 eV 处为 La 3d_{3/2} 的能谱峰, 结合能 839.3 和 836.6 eV 处为 La 3d_{5/2} 的能谱峰。郭莉等^[34]发现, 由于 La 3d 特征峰发生劈裂, 所以在 La 3d_{3/2} 和 La 3d_{5/2} 处出现伴峰, 劈裂峰的出现是因为 La 3d_{3/2} 和 La 3d_{5/2} 内壳层电子发生了电离, 此时 O 2p 价电子转移到 La 的 4f 空轨道上, 从而引起 La 3d 特征峰发生劈裂。La 3d 能谱表明, La 成功掺杂到 TiO₂ 催化剂中。

从图 7d 可以看出, F-La-TiO₂(Am)在结合能 684.6 eV 处归属于化学吸附作用下 TiO₂(Am)表面的氟离子, 结合能 689.6 eV 附近峰归属于氟化物取代 TiO₂(Am) 中的氧形成的 F—Ti—O 键^[35]。



a—Ti 2p; b—O 1s; c—La 3d; d—F 1s

图 7 F-La-TiO₂(Am)的高分辨 XPS 谱图

Fig. 7 High-resolution XPS spectra of F-La-TiO₂(Am)

2.7 光催化脱硫活性分析

2.7.1 催化剂性能对比

图 8 为 4 种无定形 TiO₂ 和 F-La-TiO₂(An)的光催化活性测试结果。

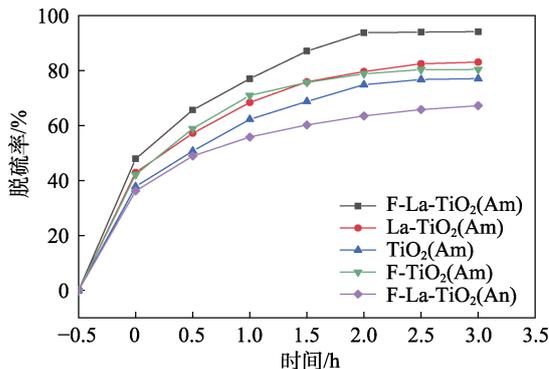


图 8 5 种 TiO₂ 催化剂的光催化降解 DBT 性能

Fig. 8 Photocatalytic degradation of DBT by five TiO₂ catalysts

从图 8 可以看出, 5 种催化剂光催化 DBT 的脱硫率均随着时间的增长呈现相同趋势: 初期快速增长, 后期逐渐平稳。其中, F-La-TiO₂(Am) 催化剂在反应 3.0 h 时脱硫率最大, 为 94.10%, 分别比 La-TiO₂(Am)、F-TiO₂(Am) 和 F-La-TiO₂(An) 提高 9.52%、12.71% 和 27.50%。表明 La、F 共掺杂对无定形 TiO₂ 催化剂活性的提升作用明显高于单一掺杂, 更显著高于锐钛矿型 TiO₂ 催化剂。这是因为, F 掺杂产生了 Ti—F—Ti 键, 同时 La 掺杂产生了 La—O 键, 新键的产生促进了杂质能带的出现, 从而降低了催化剂的禁带宽度; 而且 La 掺杂能够增加 TiO₂ 表面的氧空位, 进而有效抑制电子和空穴的复合^[36], 增加光生载流子的寿命。禁带宽度的降低和光生载流子寿命的增加均有利于 F-La-TiO₂(Am) 光催化活性的提升。

2.7.2 反应条件优化

图 9 为 $n(\text{O}) : n(\text{S})$ 、催化剂用量和剂油比对 F-La-TiO₂(Am) 的 PODS 脱硫率的影响。

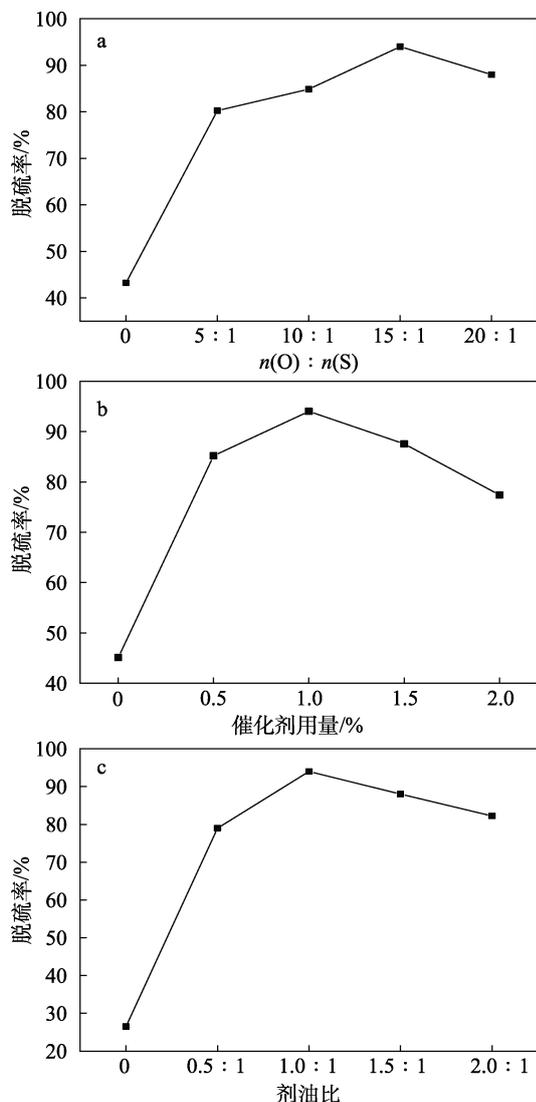


图 9 $n(\text{O}) : n(\text{S})$ (a)、催化剂用量 (b) 和剂油比 (c) 对脱硫率的影响

Fig. 9 Effects of $n(\text{O}) : n(\text{S})$ (a), catalyst dosage (b) and agent-oil ratio (c) on desulfurization rate

从图 9a 可以看出, 随着 $n(\text{O}) : n(\text{S})$ 的增加, 脱硫率先升高后降低, 当 $n(\text{O}) : n(\text{S}) < 15 : 1$ 时, 因为体系内 DBT 含量较高, 导致氧化剂 (H_2O_2) 相对不足, 因此脱硫率较低; 当 $n(\text{O}) : n(\text{S}) > 15 : 1$ 后, 氧化剂会发生自分解, 降低了氧化剂与反应物的接触浓度, 使得脱硫率有所降低^[37]。

从图 9b 可以看出, 随着催化剂用量的增加, 脱硫率先增加后降低的趋势, 这是因为, 催化剂用量过少 ($< 1.0\%$) 时, 活性位数量不足; 而增加催化剂用量 ($> 1.0\%$) 时, 液体中催化剂容易出现团聚, 导致催化剂的活性位点不能充分暴露和光透过率的下降, 不利于反应进行^[38]。

从图 9c 可以看出, 随着剂油比的增加, 脱硫率先增加后下降。原因在于, 当萃取剂 (无水甲醇) 过少 (剂油比 $< 1.0 : 1$) 时, 不足以溶解生成的砷或亚砷; 而萃取剂过多 (剂油比 $> 1.0 : 1$) 时, DBT 的相对含量降低, 催化剂与其接触的频率降低, 不利于有效脱硫^[39]。优化后反应条件为: $n(\text{O}) : n(\text{S}) = 15 : 1$, 催化剂用量为 1.0% , 剂油比为 $1.0 : 1$ 。在此条件下, 反应 3.0 h 脱硫率达到 94.10%。

2.7.3 催化剂稳定性分析

图 10 为 F-La-TiO₂(Am) 催化剂的重复使用性考察结果。

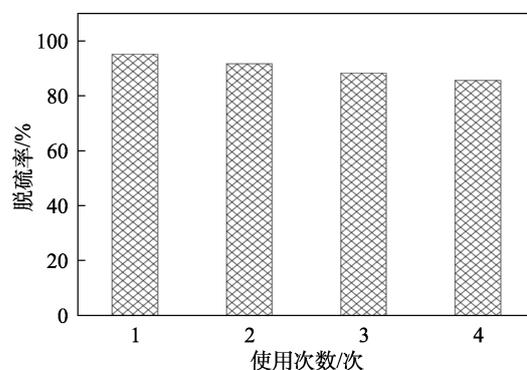


图 10 F-La-TiO₂(Am) 的重复使用性能
Fig. 10 Reused performance of F-La-TiO₂(Am)

从图 10 可以看出, F-La-TiO₂(Am) 催化剂重复使用 3 次后催化活性略有降低, 脱硫率从第 1 次的 94.10% 降至第 4 次的 85.40%, 催化剂表现出良好的稳定性。为了研究催化剂活性下降的原因, 对反应前后的催化剂进行 FTIR 表征, 结果如图 11 所示。可以看出, 使用 4 次后催化剂在 1560 和 1452 cm^{-1} 处出现新峰, 分别归属于环内 C—C 的轴向变形和 CH_3 中 C—H 键的不对称弯曲振动^[40]。F-La-TiO₂(Am) 催化活性下降的原因为催化剂质量损失以及反应过程中产生的有机物在催化剂上积累, 覆盖了表面活性位^[41]。

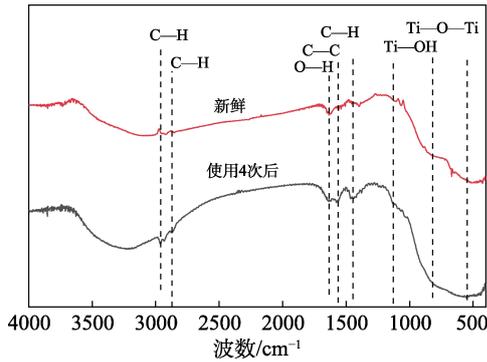


图 11 反应前后催化剂的 FTIR 谱图

Fig. 11 FTIR spectra of the catalyst before and after reaction

2.7.4 活性物种捕获分析

图 12 为活性物种捕获实验结果。可以看出,当体系中无捕获剂时,F-La-TiO₂(Am)光催化脱除 DBT 的脱硫率达到 94.10%;当分别加入 IPA (•OH)、*p*-BQ (•O₂⁻) 和 EDTA-2Na (h⁺) 后,脱硫率分别降至 84.15%、70.68%和 53.72%,加入 IPA 后对反应影响较小,而 *p*-BQ 和 EDTA-2Na 的影响显著,表明该反应的主要活性物种是•O₂⁻和 h⁺。

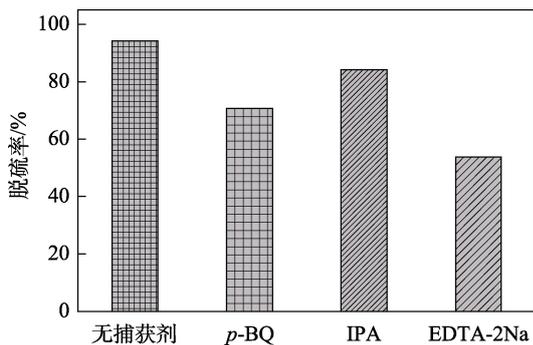


图 12 活性物种对脱硫率的影响

Fig. 12 Effect of active species on desulfurization rate

2.8 催化反应机理推测

图 13 为 TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am)和 F-La-TiO₂(Am) 的 VB-XPS 分析结果。

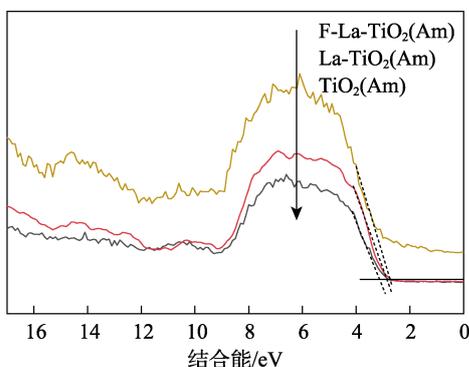


图 13 3 种光催化剂的 VB-XPS

Fig. 13 VB-XPS spectra of three photocatalysts

经计算,得到上述 3 种催化剂的价带 (VB) 边缘

势能 (E_{VB}) 分别为 3.10、2.83 和 2.73 eV。根据半导体导带 (CB)-价带经验公式 $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ (E_{CB} 为导带边缘势能, eV) 和 UV-Vis 表征分析计算出的 TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am)和 F-La-TiO₂(Am)的 E_g 分别为 3.15、2.90 和 2.88 eV,可计算出 TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am)和 F-La-TiO₂(Am)的 E_{CB} 分别为 -0.05、-0.07 和 -0.15 eV,表明 F 掺杂后的催化剂电负性增加,导致其禁带宽度更窄,从而降低电子-空穴复合速率。

综合催化剂表征和活性物种捕获结果,提出 F-La-TiO₂(Am)光催化氧化脱硫机理,如图 14 所示。

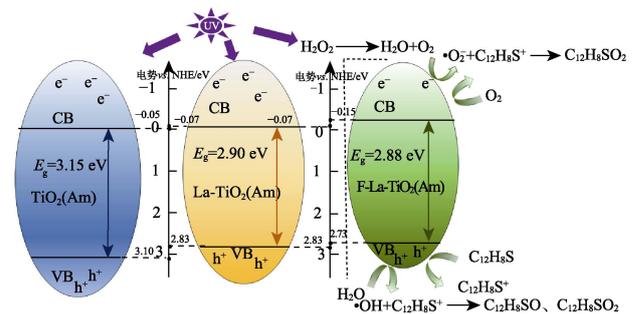


图 14 F-La-TiO₂(Am)光催化氧化脱硫机理示意图

Fig. 14 Schematic diagram of mechanism of F-La-TiO₂(Am) photocatalytic oxidative desulfurization

无定形 TiO₂(Am)中掺杂 F 和 La 元素后, F-La-TiO₂(Am)形成了杂质能级和新的能带,禁带宽度变窄,导致电子 (e⁻) 和空穴 (h⁺) 在光照后不容易发生复合。当 F-La-TiO₂(Am)受紫外光激发时,光生电子容易从价带跃迁至导带,同时留下更多的空穴;在紫外光照射下,H₂O₂可分解生成 H₂O 和 O₂, O₂ (少量空气中的 O₂) 与催化剂产生的光生电子作用生成•O₂⁻。然后, DBT 通过硫原子上的孤对电子结合 h⁺形成 C₁₂H₈S⁺, •O₂⁻将 C₁₂H₈S⁺氧化成亚砷和砷类物质 (C₁₂H₈SO、C₁₂H₈SO₂);最后,生成的亚砷和砷类物质被甲醇萃取,达到了油品脱硫的目的^[42]。

3 结论

采用溶胶-凝胶法,通过 F、La 共掺杂无定形 TiO₂ [TiO₂(Am)], 制备了掺杂型光催化剂 F-La-TiO₂(Am), 将其用于含 DBT 的正十二烷溶液 (模拟柴油) 催化脱硫, 对比 TiO₂(Am)、F-TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am)和 F-La-TiO₂(Am), 考察了 F-La-TiO₂(Am) 的催化脱硫性能, 结论如下:

(1) F、La 共同作用于 TiO₂(Am), F 的电负性使 F-La-TiO₂(Am)禁带宽度变窄, La—O 键的生成成为 F-La-TiO₂(Am)提供了更多的氧空位, 促进杂质能级的生成, 从而有效抑制电子-空穴的复合。

(2) F-La-TiO₂(Am)的催化脱硫活性明显高于 TiO₂(Am)、F-TiO₂(Am)、La-TiO₂(Am) 和 F-La-

TiO₂(An)。当 $n(O) : n(S) = 15 : 1$, 催化剂用量为 1%, 剂油比为 1.0 : 1, 反应 3.0 h 脱硫率达到 94.10%。

(3) 以 F-La-TiO₂(Am) 为催化剂的 PODS 反应中 •O₂ 和 h⁺ 作为主要的活性物种, 可以将 DBT 转化为极性更强的亚砷和砷类物质。

本文可为金属-非金属共掺杂无定形 TiO₂ 制备脱硫催化剂提供参考。由于未对 La、F 的掺杂量进行考察, 所以本文制备的 F-La-TiO₂(Am) 尚有优化空间。

参考文献:

- [1] LI N (李宁), ZHANG W (张伟), LI G X (李贵贤), *et al.* Research progress of TiO₂ photocatalysts[J]. *Fine chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2181-2188, 2258.
- [2] SONG H, ZHU N F, CHEN B, *et al.* Photocatalytic oxidative desulfurization of model oil catalyzed by TiO₂ with different crystal structure in the presence of phase transfer catalyst[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, 89(12): 2076-2083.
- [3] ZHU W S, XU Y H, LI H M, *et al.* Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by amorphous TiO₂ in ionic liquid[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014, 31(2): 211-217.
- [4] XU M Z, YANG L N, LI J, *et al.* Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene on TiO₂ modified bimodal mesoporous silica[J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2017, 19(3): 59-67.
- [5] YANG L N (杨丽娜), ZHOU T T (周婷婷), QI Y H (齐玉欢), *et al.* TiO₂-SBA-15-W photocatalytic oxidation desulfurization catalysts synthesised with bacillus as auxiliary[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(12): 2518-2526.
- [6] CHO M, YOON T, KARIM M, *et al.* Synergistic performance of Fe₃O₄/SnO₂/rGO nanocomposite for supercapacitor and visible light-responsive photocatalysis[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(5): 6517-6528.
- [7] ZHOU X Y, WANG T Y, LIU H, *et al.* Desulfurization through photocatalytic oxidation: A critical review[J]. *ChemSusChem*, 2020, 14(2): 561-574.
- [8] KAMILA K, IVANA T, MIROSLAVA E, *et al.* Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO₂ materials[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 25(35): 34818-34825.
- [9] JING L Q, SUN X J, XIN B F, *et al.* The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177(10): 3375-3382.
- [10] JIN M J, NAGAOKA Y, NISHI K, *et al.* Adsorption properties and photocatalytic activity of TiO₂ and La-doped TiO₂[J]. *Adsorption*, 2008, 14(2): 257-263.
- [11] ZHANG Q J, FU Y, WU Y F, *et al.* Lanthanum-doped TiO₂ nanosheet film with highly reactive {001} facets and its enhanced photocatalytic activity[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 2016(11): 1706-1711.
- [12] MANEL M, ASMA T, HAFEDH K, *et al.* The role of lanthanum in the enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanomaterials obtained by calcination of hydrogen titanate nanotubes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181(10): 651-660.
- [13] MORADI S, VOSSOUGH M, FEILIZADEH M, *et al.* Photocatalytic degradation of dibenzothiophene using La/PEG-modified TiO₂ under visible light irradiation[J]. *RES Chem Intermediat*, 2015, 41(7): 4151-4167.
- [14] LU Y R. Catalytic performance and room temperature ferromagnetism of TiO₂ doped with non-metallic elements[J]. *Material Sciences*, 2019, 9(4): 338-346.
- [15] KALANTARI K, KALBASI M, SOHRABI M, *et al.* Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(13): 14834-14842.
- [16] LEE S J, HUANG C H, SHIAN S, *et al.* Rapid hydrolysis of organophosphorous esters induced by nanostructured, fluorine-doped titania replicas of diatom frustules[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 90(5): 1632-1636.
- [17] LI F T (李发堂), ZHAO D S (赵地顺), HAO Y J (郝勇静), *et al.* Synthesis of nano-F/TiO₂ and its application in photocatalytic oxidation of thiophene[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2007(S2): 162-164.
- [18] LI F T, SUN Z M, LIU Y, *et al.* Photocatalytic oxidation kinetics of thiophene with nano-F⁻/Fe³⁺/TiO₂[J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2009, 11(4): 48-52.
- [19] LI J (李剑), WANG X Y (王雪莹), HUANG X (黄鑫), *et al.* Preparation of CuWO₄/SBA-15 catalyst and its photocatalytic oxidative desulfurization performance[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2020, 48(5): 632-640.
- [20] YANG Y X, MA J, QIN Q D, *et al.* Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 267(12): 41-48.
- [21] PAN J, ZHANG X, DU A, *et al.* Self-etching reconstruction of hierarchically mesoporous F-TiO₂ hollow microspherical photocatalyst for concurrent membrane water purifications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(34): 11256-11257.
- [22] PARK H, CHOI W. Effects of TiO₂ surface fluorination on photocatalytic reactions and photoelectrochemical behaviors[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(13): 4086-4093.
- [23] YANG L N (杨丽娜), ZHANG X (张熙), GUO Y C (郭永成), *et al.* TiO₂-g-C₃N₄/BMMS photocatalytic oxidation desulfurization catalyst[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2021, 49(3): 528-536.
- [24] CHEN W J, SHU K C, FANG T H, *et al.* Characteristics and heterostructure of metal-doped TiO₂/ZnO nanocatalysts[J]. *Current Applied Physics*, 2022, 38: 1-6.
- [25] CHANG H Z, YI H, KE Q Q, *et al.* Preparation of a AgCl/PbMoO₄ composite and investigation of its photocatalytic oxidative desulfurization performance[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(19): 10927-10938.
- [26] HUANG F P (黄凤萍), CUI M L (崔梦丽), GUO Y Y (郭宇煜), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of TiO₂-BiOI with high visible light activity[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(2): 231-236.
- [27] YAO T H, WANG H K. Metal-organic framework derived vanadium-doped TiO₂@carbon nanotables for high-performance sodium storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 14(21): 188-197.
- [28] LI H L, GAO J, WU X Y, *et al.* Fabrication of heterostructured g-C₃N₄/Ag-TiO₂ hybrid photocatalyst with enhanced performance in photocatalytic conversion of CO₂ under simulated sunlight irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 402: 198-207.
- [29] WANG D M, WU X M, GAO Q, *et al.* Novel energy-saving window coating based on F doped TiO₂ nanocrystals with enhanced NIR shielding performance[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(20): 28557-28565.
- [30] LI L, CHEN H J, LI L, *et al.* La-doped TiO₂ nanorods toward boosted electrocatalytic N₂-to-NH₃ conversion at ambient conditions[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(10): 1755-1762.
- [31] WANG R F, AN S L, ZHANG J, *et al.* Existence form of lanthanum and its improving mechanism of visible-light-driven La-F co-doped TiO₂[J]. *Ecological Restoration*, 2020, 38(1): 312-319.
- [32] LI S, LI G, YANG L S, *et al.* Improved carrier transport in Mn:ZnSe quantum dots sensitized La-doped nano-TiO₂ thin film[J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(4): 9-17.
- [33] LI J X, ZENG Y, FANG Y H, *et al.* Synthesis of (La+Nb) co-doped TiO₂ rutile nanoparticles and dielectric properties of their derived ceramics composed of submicron-sized grains[J]. *Ceramics International*, 2020, 47(7): 8856-8867.