

文章编号: 1001-3555 (2015)03-0266-09

# NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦2<sup>#</sup>土的制备及其对苯羟基化光催化性能研究

王旭, 萨嘎拉照日格图\*

(内蒙古师范大学 化学与环境科学学院, 内蒙古自治区绿色催化重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010022)

**摘要:** 以沉积沉淀法制备 NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦2<sup>#</sup>土催化剂, 通过 X 射线粉末衍射, 比表面积及孔结构分析, 固体紫外可见漫反射等手段对催化剂进行了表征. 以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂, 在汞灯照射下, 研究其对光催化苯直接羟基化反应的催化性能, 并探讨了镍的负载量, 光源等因素对苯直接氧化制苯酚反应的影响. 结果表明, 随着镍含量的增加, 苯酚的选择性和产率先增大后减小. 在优化的反应条件下, 苯酚的选择性和产率分别为 93% 和为 56%.

**关键字:** 苯; 苯酚; 杭锦2<sup>#</sup>土; 镍氧化物; 光催化

**中图分类号:** O643.32      **文献标志码:** A

天然粘土是一种天然的无机矿物原料, 具有储量丰富, 价格低廉等优点. 其特殊的晶体结构使其具有很多特性, 例如离子交换性, 吸附性等<sup>[1]</sup>. 粘土矿物的粒径属于胶体范围, 在本质上, 其属于热力学不稳定系统. 因此, 天然粘土矿物大都具有某种独特的活性, 这种活性正是其晶体结构和胶体性质的反映. 粘土矿物在实际应用中具体体现在: 建筑业上, 应用于制瓦、制陶瓷、制水泥等方面; 在工业上, 用于模型制造、水处理、化工添加剂、颜料填充物、离子交换器、催化剂等方面; 在艺术领域中制作模型或者直接塑造艺术品; 农业方面用于无土栽培, 密封垃圾填埋等方面<sup>[2]</sup>.

杭锦2<sup>#</sup>土是原产于内蒙古鄂尔多斯市杭锦旗的一种天然粘土, 其矿物平均组成为: 坡缕石 (21.2% ~ 28.1%, 其中 57% 是二氧化硅, 24% 是氧化镁, 其他成分主要是氧化铝), 伊利石 (水云母 24.6% ~ 35.4%, 主要成分是硅酸盐, 没有具体组成), 斜绿泥石 (10.8% ~ 12.1%), 方解石 (12.1% ~ 15.2%, 主要是碳酸钙), 石英 (11.6% ~ 19.7%), 长石 (10.3% ~ 15.4%) 及非晶态的氧化铁. 杭锦2<sup>#</sup>土是一种 2:1 型的粘土, 具有自然粒度小, 比表面积大等优点, 经改性后具有较强的离子交换性, 吸附性, 在催化剂载体等方面有广泛的应用前景. 张宇等<sup>[3]</sup>对杭锦2<sup>#</sup>土的基本性质进行了

研究, 并讨论了负载纳米金作为催化剂催化 CO 低温氧化、选择性氧化苯甲醇合成苯甲醛等反应的催化性能. 魏景芳等<sup>[4]</sup>制备了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/杭锦2<sup>#</sup>土催化剂催化合成乙酸正丁酯, 也取得了不错的效果.

室温下光催化有良好的催化性能, 二次污染小, 运行成本低和可望利用太阳光驱动反应等优点, 由于这些特有的优势, 越来越多的研究者们把目光投向光催化有机合成. 常见的光催化剂有 Bi<sub>38</sub>ZnO<sub>58</sub><sup>[5]</sup>, CuO<sup>[6]</sup>, Au/TiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>, NiO<sup>[8]</sup>, TS-1<sup>[9]</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>, ZnO<sup>[11]</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>[12]</sup>等.

苯酚是重要的化工中间体之一, 在工业上生产酚醛树脂, 双酚 A, 己内酰胺, 水杨醛, 苦味酸, 烷基酚, 苯胺, 五氯酚等方面有着广泛的应用<sup>[13]</sup>. 苯酚在医药, 农药, 香料, 涂料, 合成纤维, 合成橡胶, 塑料, 染料, 炼油等工业中也有非常重要的用途, 此外, 苯酚还可以用来做溶剂, 实验试剂和消毒剂.

目前, 世界上 90% 以上的苯酚都是通过异丙苯法生产的, 这种方法存在工艺复杂且能耗大, 产率低, 消耗战略性稀缺资源丙烯, 原子经济性低, 产生副产物丙酮, 苯酚与丙酮的市场需求不同对成本影响很大, 产生大量废水和有机废物等缺点.

以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化苯制苯酚是研究者们期待的一种代替异丙苯法生产苯酚的新途径, 其唯一的副产物

收稿日期: 2015-04-18; 修回日期: 2015-06-10.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)前期研究专项(2014CB460609); 内蒙古自治区重大基础研究开放课题(20130902); 内蒙古自治区自然科学基金(2014MS0213).

作者简介: 王旭, 男, 硕士生.

\* 通讯联系人, E-mail: zrgt@imnu.edu.cn

是水,原子经济性好,无污染,是一种环境友好型催化工艺<sup>[14]</sup>. 当前的研究也取得了一定的进展. 额日和木等<sup>[15]</sup>把 V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 负载于介孔杭锦 2<sup>#</sup>土上作为催化剂,以 500 W 汞灯为光源,以冰醋酸为溶剂,按一定比例加入苯作为反应底物,以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂,苯酚选择性和收率分别为 98.9% 和 57.6%. Ohkubo 等<sup>[16]</sup>在均相体系中,以 QuCN<sup>+</sup>(3-氰基-1-甲基喹啉离子)为催化剂,以氧气为氧化剂,紫外灯为光源催化氧化苯制苯酚,反应时间 5 h,得到苯酚的选择性和产率分别为 70% 和 51%. Ide 等<sup>[17]</sup>将 P25 与 1% 的粘土掺杂作为光催化剂,以 500 W 汞灯作为光源,在室温下反应 5 h,苯的转化率达到 96%,苯酚的选择性为 19.5%. Ye 等<sup>[18]</sup>研究了以相对廉价的二茂铁负载在活性碳上作为催化剂可见光催化苯羟基化制苯酚,讨论了二茂铁与苯的比例对于催化结果的影响,优化后的结果为苯酚的选择性为 16.7%,苯酚的产率为 9.1%,且催化剂在重复使用 4 次后活性下降并不明显,但苯酚的选择性较低.

氧化镍是一种良好的半导体光催化剂,在紫外和可见光区都对光线有吸收作用. 由于大尺寸的氧化镍不具有光催化活性,我们以沉积沉淀法制备镍氧化物以较小尺寸分散在介孔杭锦 2<sup>#</sup>土上的 NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦 2<sup>#</sup>土催化剂,以苯直接羟基化制苯酚为探针反应,以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂,在 300 W 汞灯(主要发出波长为 360 nm 的紫外光)作用下研究其对光催化上述反应的催化性能,考察反应时间,反应温度等因素对本探针反应催化性能的影响,可为开发更高效的新型催化剂提供一些借鉴依据.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

用 6 mol · L<sup>-1</sup> 的盐酸溶液,按固液比为 1 : 10 (质量 g : 体积 mL)将粒径 0.071 mm 杭锦 2<sup>#</sup>土与盐酸溶液混合,加热至沸腾并回流 1 h 后冷却、用二次蒸馏水洗涤至中性、80 °C 烘干、研磨备用.

把 1 g CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)加入到 75 mL 二次蒸馏水,在室温下搅拌直到溶解 CTAB,并加入 4 g 经 6 mol · L<sup>-1</sup> 盐酸处理过的上述杭锦 2<sup>#</sup>土,室温搅拌 1 h,用 3 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 调节其 pH 至 12,50 °C 加热搅拌 3 h,之后,用 2 mol · L<sup>-1</sup> 盐酸溶液把 pH 调至 8,在室温下继续搅拌 3 h. 产物经过多次洗涤,过滤液直至滴加 0.1% 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液无沉淀. 把分离得到的固体在 80 °C 烘干,105 °C

活化 1 h,研磨,经 550 °C 焙烧 2 h,得介孔杭锦 2<sup>#</sup>土(以下表示为 clay).

按一定比例取醋酸镍,加入适量水,搅拌溶解后加入 1 g 上述制备好的介孔杭锦 2<sup>#</sup>土,80 °C 下水浴搅拌 2 h 加入 2 mol · L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液调节 pH = 10,搅拌沉淀 1 h,陈化 2 h 离心沉淀水洗 6 次,80 °C 下烘干,350 °C 焙烧 4 h,分别制备出理论负载量为 2%,4%,6%,8% 的 NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦 2<sup>#</sup>土催化剂(分别表示为 2%,4%,6%,8% Ni/clay,采用原子吸收法测定实际负载量分别为 1.6%,3.3%,5.1%,6.9%).

我们以改性高岭土为载体制备了镍的理论负载量为 4% 和 8% 的催化剂(分别表示为 4% Ni/kaolin 和 8% Ni/kaolin),通过与用杭锦 2<sup>#</sup>土作为载体的催化剂进行对比,证明粘土载体种类对本探针反应的影响.

### 1.2 催化剂表征

采用日本理学公司 UltimalV 型 X 射线粉末衍射仪进行样品的物象分析,使用 Cu K $\alpha$  辐射源( $\lambda = 0.1540$  nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围为 5° ~ 80°,扫描速率为 10° · min<sup>-1</sup>.

采用日本岛津公司 UV-2550 型紫外可见漫反射光谱仪表征催化剂的光吸收性质,参比标准白板为 BaSO<sub>4</sub>,检测波长范围为 200 ~ 800 nm.

采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 比表面及孔隙度分析仪进行样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附测试,样品在 200 °C 真空预处理 2 h,在 77 K 进行静态吸附,比表面积采用 BET 法计算,孔径分布和孔体积采用 BJH 法计算.

采用北京普析通用仪器有限公司 TAS-990 型原子吸收分光光度计测定催化剂中镍的实际负载量和催化剂的活性组分流失量. 以镍灯为检测光源,燃气为乙炔,灯电流 10 mA,波长为 324.7 nm,通过配制不同浓度的硝酸镍溶液制成工作曲线,用王水将催化剂上的活性组分溶解稀释后测定镍的含量,将反应液稀释后测试镍的含量.

采用日本日立公司 S-3400N 扫描电子显微镜和 SU8010 场发射扫描电子显微镜观察催化剂的表面形态. 加速电压: 0.3 ~ 30 kV,放大倍率: 5 ~ 300 K,工作距离: 5 ~ 65 mm.

采用日本日立公司生产的 7650 型透射电子显微镜观察催化剂的微观结构,加速电压 200 kV,放大倍数为 5 ~ 800 000 倍,研磨后采用悬浮法用铜网

制样.

### 1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在南京胥江机电厂生产的 XPA 系列光反应仪中进行. 实验步骤如下: 准确移取适量冰乙酸和过氧化氢溶液于容量瓶中, 按比例加入一定量的苯, 混合均匀后, 准确移取 5 mL 混合液于 10 mL 石英光反应仪试管中, 加入一定量的催化剂, 转移至光反应仪中开始反应, 以 300 W 汞灯为光源, 室温下不间断搅拌反应 6 h. 过滤后, 取适量反应液, 以对甲苯酚为内标物, 配制成待测液经高效液相色谱法分析其组成. 液相色谱检测装置采用日本 Shimadzu 公司的 LC-6A 高效液相色谱仪, 配有 SPD-6AV (UV-Vis Spectrophotometric Detector) 紫外可变波长检测器、LC-6A (Liquid Chromatograph) 高压输液泵、CTO-6A (Column Oven) 柱箱、SCL-6A (System Controller) 系统控制器; N-2000 色谱工作站 (浙江大学智达信息工程有限公司); C18 柱子 (250 mm×4.6 mm, 5  $\mu$ m) (日本 YMC 公司); 7125 型-进样器 (美国).

## 2 结果与讨论

### 2.1 介孔杭锦 2# 土和催化剂的物理化学性质表征

采用 XRD 表征介孔杭锦 2# 土及催化剂的晶相结构, 考察不同镍负载量对催化剂物象的影响.

从图 1 可以看出, 通过与纯的氧化镍的谱图对比, 在镍的理论负载量为 8% 时 (图 1 E), 在  $2\theta = 37.3^\circ, 43.4^\circ, 62.9^\circ, 75.6^\circ$  出现氧化镍的特征衍射峰, 说明形成了 NiO 晶体, 在理论负载量为 4% 和

6% 时, 也出现了氧化镍的特征衍射峰, 只是强度随负载量的减小而降低, 当理论负载量为 2% 时, 并未出现氧化镍的特征衍射峰, 但并不是说没有生成氧化镍负载在载体上, 而是由于含量较少, 载体的比表面积相对较大, 分散较好, XRD 分析无法检出, 只出现了介孔杭锦 2# 土的衍射峰.

通过 UV-Vis 对不同负载量的 NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦 2# 土催化剂进行了表征, 结果见图 2. 从图 2 可以

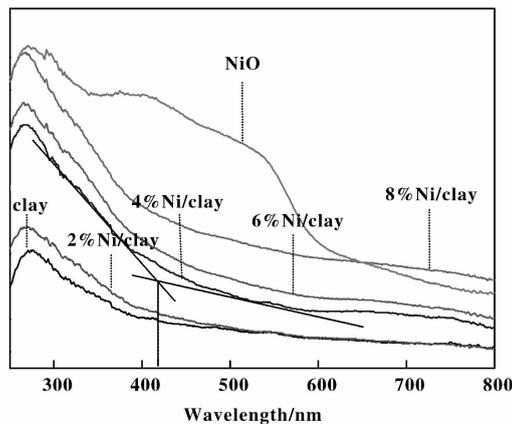


图 2 介孔杭锦 2# 土和催化剂的 UV-Vis 图

Fig. 2 UV-Vis spectra of NiO<sub>x</sub>/meso-Hangjin 2# clay and catalyst

看出, 当镍的理论负载量为 2% 时, 催化剂的紫外-可见光吸收谱图与载体差别不大, 随着镍负载量的提高, 催化剂对光线的吸收强度逐渐提高, 同时催化剂的吸收边带也向可见光区移动, 当镍的理论负载量为 8% 时, 催化剂的吸收边带为 500 nm, 虽然吸收强度和吸收边带宽不如纯氧化镍, 但由于纯氧化镍对本反应不具有催化活性, 说明我们的负载过程, 使得氧化镍分散在载体上氧化镍的吸收对催化本反应具有一定意义. 另外, 通过对 UV-Vis 的谱图可以看出, 当镍的负载量为 4% 时, 其光吸收阈值为 420 nm, 而氧化镍的价带位置为 -0.5 V, 导带位置为 3 V, 其禁带宽度为 3.5 eV, 由于光吸收阈值与带隙的关系为  $K=1\ 240/E_g(\text{eV})$ , 可知负载后的催化剂的禁带宽度为 3 eV, 与纯氧化镍相比, 负载后的催化剂具有更低的禁带宽度, 有利于价带电子被激发到导带, 结合 UV-Vis 谱图, 我们选择 300 W 汞灯作为本体系的驱动光源.

图 3 为样品的吸附-脱附曲线, 从曲线可以看出, 未负载氧化镍的介孔土有较好的介孔结构, 属于第 IV 类吸附-脱附曲线. 图中的孔径分布曲线也证明了这一点, 孔径分布主要集中在 2 ~ 3 nm 之

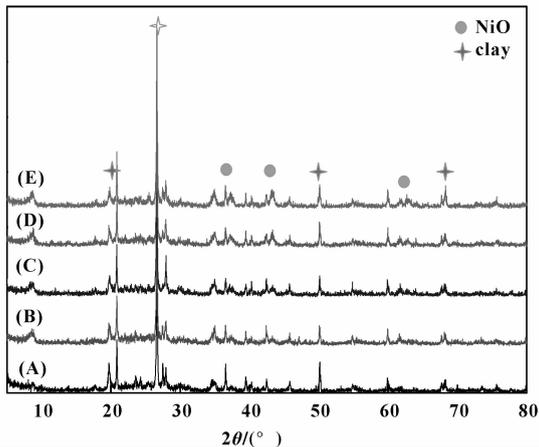


图 1 介孔杭锦 2# 土和催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of (A) clay (B) 2% Ni/clay (C) 4% Ni/clay (D) 6% Ni/clay (E) 8% Ni/clay

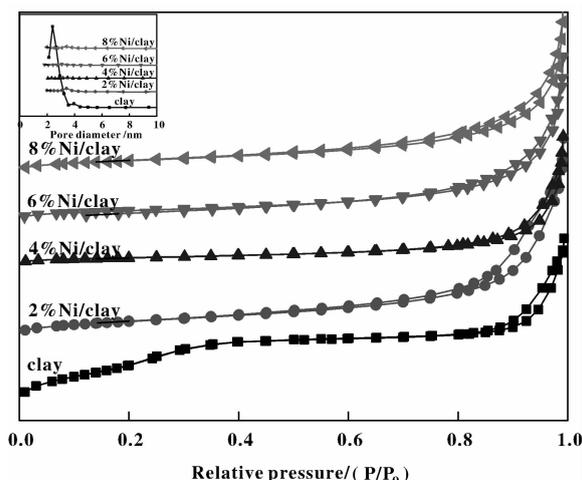


图3 介孔杭锦 2<sup>#</sup>土和催化剂的吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption curves of the samples

间,比表面积为 309 m<sup>2</sup>/g,与文献[19]的结果一致.负载氧化镍后,孔径分布曲线的峰消失,孔径分布范围宽泛,说明孔结构发生改变,而吸附-脱附曲线也从 IV 型变成 III 型,说明材料由较规则的介孔结构转变为堆积孔,也验证了孔径结构发生改变.我们认为这一现象的原因是孔结构发生坍塌,为了证明我们猜测的正确性,我们进行了在相同情况下不加入活性组分的对比试验,其吸附-脱附曲线与孔径分布曲线与掺入活性组分的催化剂形状相同,比表面积为 109 m<sup>2</sup>/g,与催化剂基本一致,其原因是介孔杭锦 2<sup>#</sup>土的耐碱性较差,导致结构组成部分发生部分溶解,致使结构坍塌.

表 1 为样品的比表面积统计,可以看出,在负载镍后,比表面急剧减小,原因是在催化剂制备过程中,通过调整体系的 pH 值来达到使镍离子可以更好的分散沉淀在介孔杭锦 2<sup>#</sup>土上的目的,这个过程中体系有一段时间呈现碱性,而介孔杭锦 2<sup>#</sup>土的耐碱性比较差,结构组成部分发生部分溶解,导致结构坍塌,比表面急剧变小.通过孔径分布曲线可以看出,载体的孔径分布主要集中在 2.5 nm 左右,在负载镍后,孔径分布较为分散,证明孔道结构发生变化.通过表 1 可以看到,随着镍负载量的增大,催化剂的比表面积先减小后增大,其原因是随着负载量的增大,镍氧化物在介孔杭锦 2<sup>#</sup>土表面和内部呈现的片状结构导致部分孔道结构发生阻塞,而随着负载量的继续增大,形成的镍氧化物颗粒变大,对于坍塌的孔道结构起到一定的柱撑作

用,比表面积略有增大.图 4 为样品的 TEM 图,从图中可以看到镍氧化物呈现片状,证明了我们的结论.

表 1 样品的比表面积  
Table 1 Surface area of sample

Cat.	Specific surface area/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )
clay	309
2% Ni/clay	102
4% Ni/clay	90
6% Ni/clay	96
8% Ni/clay	115

图 4(a)为本体系中催化性能最好的 4% Ni/clay 催化剂的 TEM 图,从图上可以看出,在载体表面存在大量镍氧化物,虽然是以片状形态存在,但是载体对于镍氧化物还是起到了一定的分散作用.图 4(b)为重复使用 4 次后的回收的催化剂的 TEM 图,从图上看,样品表面的镍氧化物的量减少,但是孔道内还存在镍氧化物,而且我们制备的介孔杭锦 2<sup>#</sup>土具有二维孔道结构,光线可以在一定程度上照射到部分孔道内,所以在使用 4 次后,催化活性有所下降.图 4(c)为 8% Ni/clay 的 TEM 图,从图上看,镍氧化物在载体表面有较大程度的团聚,虽然载体起到了一定的分散作用,但是相对于活性较好的催化剂,其分散效果还不够理想,导致与 4% Ni/clay 相比,催化活性有所下降.图 4(d)为介孔杭锦 2<sup>#</sup>土的 TEM 图,通过与图 4(a)(b)(c)对比发现,镍氧化物成功负载到介孔杭锦 2<sup>#</sup>土上.

NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦 2<sup>#</sup>土催化剂在使用前和使用后的 X 射线光电子能谱吸收峰谱图如图 5 所示.图 5(a)为使用前的 NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦 2<sup>#</sup>土催化剂的 X 射线光电子能谱吸收峰谱图,从图上可以看出,在本催化剂中, NiO<sub>x</sub> 主要以 NiO 形态存在,但同时,本催化剂中含有 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等其他价态的镍氧化物.图 5(b)为使用后的 NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦 2<sup>#</sup>土催化剂的 X 射线光电子能谱吸收峰谱图,从谱图可以看出,使用后的催化剂镍氧化物完全变成了 NiO,说明其他价态的镍氧化物(非 NiO)参与到反应中并且被还原,完全转化为 NiO.

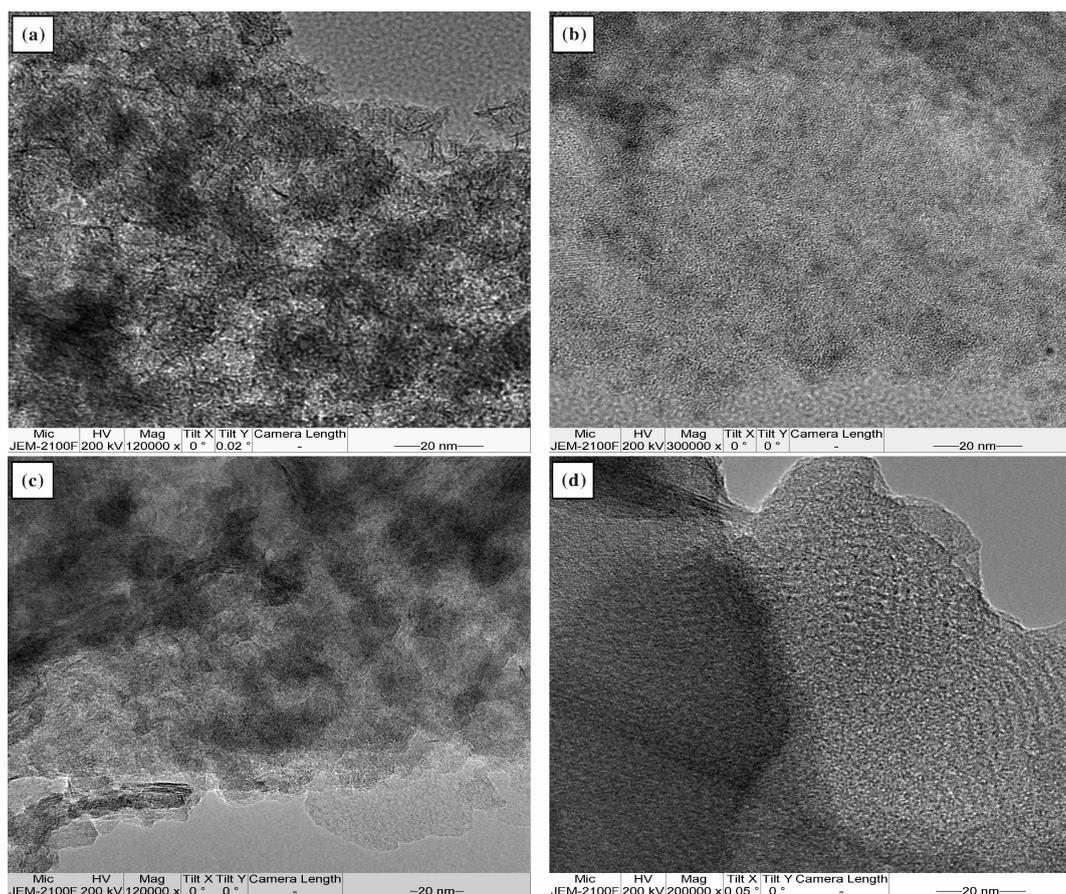
图4 4% NiO/介孔杭锦2<sup>#</sup>土催化剂的TEM图

Fig. 4 TEM images of (a) 4% Ni/clay (before use), (b) 4% Ni/clay (after fourth use), (c) 8% Ni/clay, and (d) meso hangjin 2<sup>#</sup> caly

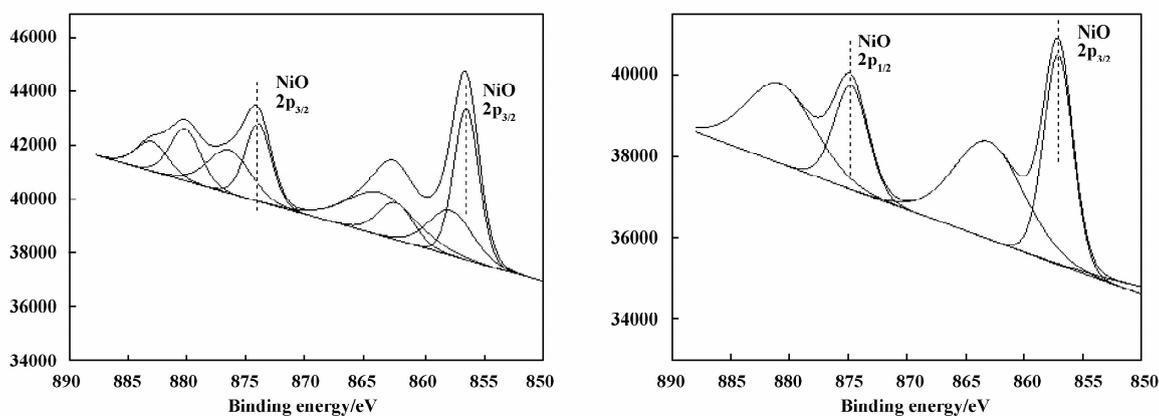
图5 4% NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦2<sup>#</sup>土催化剂使用前和使用后的XPS谱图

Fig. 5 XPS spectra of 4% NiO<sub>x</sub>/mesoporous hangjin 2<sup>#</sup> clay

(a) before use (b) after use

## 2.2 负载型镍催化剂的催化性能

不同负载量的催化剂活性评价结果如表2, 从表2可以看出, 室温下, 以300 W汞灯为光源催化

苯直接羟基化制苯酚, 随着镍负载量的增大, 苯的转化率和苯酚的产率先增大后减小, 原因是随着镍负载量的增大, 催化活性位增多, 提高了苯的转化

率和苯酚的产率,但是,随着负载量的逐步增大,镍氧化物在介孔杭锦 2<sup>#</sup>土上的分布也会出现一定程度的团聚,对光线的吸收减弱,造成苯的转化率和苯酚的产率的下降.实验表明,在不加入催化剂,紫外光作用下,苯也可以与过氧化氢反应生成苯酚,但是相对于加入催化剂的体系,苯的转化率和苯酚的产率都偏低.只加入载体也有一定的苯转化生成苯酚,但是苯的转化率和苯酚的产率都低于空白试验,原因可能是由于载体本身并无催化活

性,但是对光线起到一定的阻碍作用,降低了苯的转化率和苯酚的收率.当加入纯的 NiO 作为催化剂时,苯的转化率和苯酚的产率都低于空白试验,原因可能是较大的 NiO 对本反应不具有催化性能,加入纯的 NiO 对光线起到了遮挡作用,同时,由于纯 NiO 的颜色为黑色,对光线有很强的吸收作用,使得加入纯的 NiO 后苯的转化率和苯酚的产率都低于空白试验.在本体系中,当镍的负载量为 4% 时,苯酚的选择性和产率分别为 93% 和 56%.

表 2 负载型镍催化剂的催化性能

Table 2 The catalytic properties of supported nickel catalyst

Cat.	Light source	Con. %	Sel. %	Y. %
2% Ni/clay	300 W Mercury lamp	25	84	21.0
4% Ni/clay	300 W Mercury lamp	60	93	55.8
6% Ni/clay	300 W Mercury lamp	33	92	30.4
8% Ni/clay	300 W Mercury lamp	31	88	27.3
clay	300 W Mercury lamp	14	98	13.7
black	300 W Mercury lamp	19	98	18.6
NiO	300 W Mercury lamp	3	100	3
4% Ni/clay	no	4	100	4.0
4% Ni/clay	500 W Xenon lamp	6	82	4.9
4% Ni/kaolin	300 W Mercury lamp	42	82	34.4
8% Ni/kaolin	300 W Mercury lamp	37	84	31.1

Reaction conditions: 300 W mercury lamp was used as a light source, the reaction temperature was 25 °C, reaction time was 6 h, the amount of catalyst was 0.05 g,  $V(\text{acetic acid}) : V(\text{peroxide hydrogen}) : V(\text{benzene}) = 70 : 30 : 1$ . Results of blank reaction was performed under same else reaction condition except catalyst free; results of carrier means that the catalyst carrier (meso Hangjin 2<sup>#</sup> clay) was used as catalyst under the other conditions was not changed.

当把光源换成 500 W 氙灯模拟太阳光,苯的转化率和苯酚的产率分别为 6% 和 4.9%,与暗反应相差不大.通过几种光源的对比,说明光源对于本催化剂催化苯直接羟基化制苯酚起着决定性的作用,结合 UV-Vis 的表征结果,说明 Ni/clay 催化剂的吸收波长在紫外光范围内.当使用 500 W 氙灯作为驱动光源时,苯酚的选择性由使用 300 W 汞灯时的 93% 下降到 82%,原因是氙灯和汞灯发出的光线波长范围不同,汞灯的波长范围主要集中在紫外光区,可以较好地激发催化剂的电子跃迁,结合反应机理部分内容,苯与光生电子作用后又发生一

系列反应生成苯酚;当使用氙灯作为光源时,由于其发出的光线具有的能量不足以激发催化剂的电子发生跃迁,实际上反应的驱动力主要是热驱动,这也解释了氙灯作为光源时催化剂的性能与暗反应相差不大的原因,由于在氙灯作用下,参与反应的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 数量较少,反应体系中还存在大量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,一定程度上可以促进苯酚的过氧化,导致苯酚的选择性降低.

为了证明不同粘土种类对催化剂性能的影响,我们以改性高岭土为载体,分别制备了负载量为 4% 和 8% 的 4% Ni/kaolin 和 8% Ni/kaolin 催化剂,

通过实验对比,理论负载量为4%的催化剂性能依然优于理论负载量为8%的催化剂,原因是大负载量影响镍氧化物的尺寸.通过与以杭锦2<sup>#</sup>土为载体的催化剂的性能进行对比,NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦2<sup>#</sup>土性能要优于NiO<sub>x</sub>/改性高岭土催化剂,这说明载体对本探针反应有一定影响.由于高岭土的结构,物质组成等方面与杭锦2<sup>#</sup>土不同,两者的表面性质也有所不同,这是两者制备的催化剂性能有差异的原因.

图6为负载量为4% Ni/clay 催化剂的重复使用结果,当催化剂使用4次,苯酚的选择性未出现明显变化,始终维持在92%附近,催化剂使用3次,苯酚的产率分别为56%,53%,53%,当催化剂第4次使用时,苯酚的产率为44%,说明催化剂的稳定性较好.

当前,关于光催化苯羟基化的研究也取得了一定的进展,研究者们开发了不同类型的光催化剂用来催化苯羟基化制苯酚.通过与前言介绍的4种催

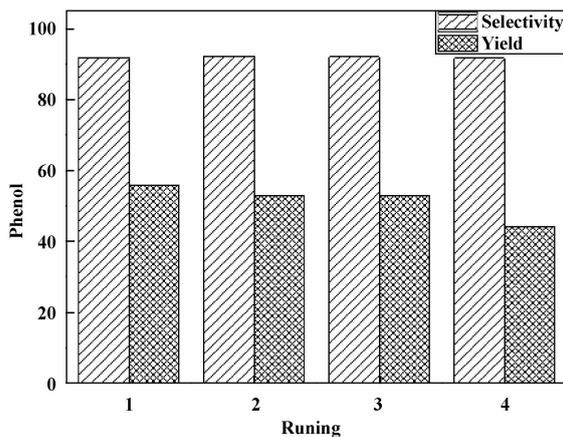


图6 催化剂重复使用结果

Fig. 6 Reuse of catalyst

化体系对比,本催化体系催化剂分别在在催化剂分离,重复使用,催化性能等方面具有一定优势.表3为几种不同光催化剂催化氧化苯羟基化制苯酚比较.

表3 不同光催化剂催化氧化苯羟基化制苯酚比较

Table 3 Comparison of different photo-catalyst on hydroxylation of benzene to phenol

Cat.	Con. %	Sel. %	Y. %
QuCN <sup>+</sup>	73.0	70.0	51.0
VO <sub>x</sub> /Meso-hangjin 2 <sup>#</sup> clay	58.2	98.9	57.6
P25+clay	96	19.5	18.7
Fe/AC	54.5	16.7	9.1

### 3 反应机理

当前,研究者们普遍认同的光催化机理是:当用能量大于或等于其禁带宽度的光照射到催化剂时,其价带电子被激发进入导带,并产生相应的空穴,被激发进入导带的电子与溶解氧生成超氧负离子,其具有极强的氧化性,可以把吸附在催化剂表面的底物氧化.由于在自然情况下,氧气在水中或其他溶剂中的溶解量不会太大,在光催化剂的作用下生成的超氧自由基的数量也不会很多,为了增强体系中的氧化剂数量,常常需要通入大量的氧气,以增大溶解氧的数量,这对于体系的经济性有较大影响.过氧化氢是一种绿色氧化剂,其可以与光生空穴作用生成羟基自由基,与超氧自由基一样,羟基自由基也具有极强的氧化性,而且由于其操作简

单,过氧化氢的价格又比较低廉,是光催化领域中常用的氧化剂,这其中也包括光催化苯羟基化制苯酚.

Ni<sup>3+</sup>|Ni<sup>2+</sup>的标准电极电势为1.84 V,其电极电势较大,Ni<sup>3+</sup>较易得到电子被还原为Ni<sup>2+</sup>.通过XPS结果可以看出,使用前的催化剂中镍主要以NiO形态存在,由于部分NiO在制备过程中与O<sub>2</sub>发生化学吸附,使催化剂体系中含有一定量的Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.我们推测本反应体系的催化机理如下:在反应体系中NiO在紫外光的作用下,价带电子被激发到导带,并产生光生空穴,反应体系中的苯与光生电子作用在催化剂表面生成苯自由基;在酸性条件下,反应体系中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与光生空穴作用产生羟基自由基,同时,在催化剂表面吸附的氧物种与反应体系中的H<sup>+</sup>作用在催化剂表面生成羟基离子或自

由基,这部分羟基对合成苯酚可能起到一定作用.随着催化剂使用次数的增多,催化剂的化学吸附氧物种数量减少,导致羟基自由基的数量减少,苯酚的产率下降,当催化剂使用3次后,催化剂表面上吸附的氧物种消耗殆尽,之后参与反应的羟基自由基主要来源于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 NiO 的光生空穴作用,所以苯酚的收率随催化剂使用次数的增多而呈现下降趋势.

## 4 结论

以乙酸镍和介孔杭锦 2<sup>#</sup>土为原料,通过 NaOH 调节反应混合物 pH 值为 10,采用沉积沉淀法制备了负载型镍氧化物/介孔杭锦 2<sup>#</sup>土催化剂,考察了催化剂对苯羟基化制苯酚反应的光催化性能,优化了温度,光源,负载量等因素对催化性能的影响,用 XRD, BET 和 UV-Vis 等手段对所得样品的物相,比表面积和光学特性等进行了表征.实验表明,在室温下,以 300 W 汞灯为光源,在镍氧化物的负载量为 4% 时,苯的转化率和苯酚的产率分别为 60% 和 56%,在此条件下,催化剂使用 3 次活性无明显下降.镍氧化物/介孔杭锦 2<sup>#</sup>土催化剂对本探针反应催化性能较好,制备工艺简单且价格低廉,有继续研究的价值.

## 参考文献:

- [1] a. Faiza B, Benny K G T, Gerhard L. Handbook of clay science[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.  
b. Dai Yong, Ye Hong-bin, Fei Zhao-yang, et al. Preparing natural clay-based catalysts for HCl catalytic oxidation to recycle chlorine[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(1): 54-59.
- [2] Zhu Li-zhong(朱立中), Chen Bao-liang(陈宝良). Preparation of organobentonite and its application in pollution control(有机膨润土及其在污染控制中的应用)[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2006.
- [3] Zhang Yu(张宇). Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences(中国科学院化学研究所博士论文)[D]. 2012.
- [4] Wei Jing-fang(魏景芳), Hao Xiang-ying(郝向英), Guo Hai-fu(郭海福), et al. Synthesis of n-butyl acetate catalyzed by solid super acid SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Hangjin 2<sup>#</sup> clay (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/杭锦 2<sup>#</sup>土固体超强酸催化合成乙酸正丁酯)[J]. *J Zhaoqing Univer*(肇庆学院学报), 2010, **31**(2): 40-43.
- [5] Hou L, Yuan C, Peng Y. Preparation and photocatalytic

property of sunlight-driven photocatalyst Bi<sub>38</sub>ZnO<sub>58</sub>[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **252**(1/2): 132-135.

- [6] a. Nezamzadeh-ejehieh A, Hushmandrad S. Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous atalyst[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2010, **388**(1/2): 149-159.  
b. He Xue-zhi, Li Bing-jie, Wu Zhi-jian, 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.  
c. Yang Yu, Xia Long-fei, Fan Ze-yun, 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.
- [7] Sonawane R S, Dongare M K. Sol-gel synthesis of Au/TiO<sub>2</sub> thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **243**(1): 68-76.
- [8] a. Mu Jin(穆劲), Chen Li-li(陈丽莉), Kang Shi-zhao(康师钊), et al. Eosin-Construction and photocatalytic carbon nanotube-NiO photocatalytic reduction of water into hydrogen(曙红-碳纳米管-NiO 光催化体系的构建及光催化还原水制氢性能)[J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 2012, **33**(9): 2080-2084.  
b. Zhang Wen-zhi Zhang Xiu-li, Li Li, et al. The preparation of nanocomposite ZnO-TiO<sub>2</sub> by CTAB-assisted and photocatalytic degradation rhodamine B with multiple modes[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(5): 474-482.  
c. Li Bing-jie, Wu Zhi-jian, Chen Shu, et al. Preparation and P\photo-hydrogenation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Ni/Zn/Cr metal oxides catalyst[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(3): 268-274.
- [9] Centi G, Perathoner S. One-step H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and phenol syntheses; Examples of challenges for new sustainable selective oxidation processes[J]. *Catal Today*, 2009, **143**(1/2): 145-150.
- [10] a. Chen Jing-ling(陈晶玲), Cao Xiao-xin(操小鑫), Chen Yi-lin(陈亦琳), et al. Preparation and properties of oxygen defects TiO<sub>2</sub> photocatalyst-nitrogen-doped(氮掺杂-氧缺陷 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备和性能)[J]. *J Mater Res*(材料研究学报), 2013, **27**(4): 404-410.  
b. Sun Jing, Jiang Wen-jian, Zhang Gui-qin, et al. Preparation of Zn and N co-doped nano-TiO<sub>2</sub> photo-catalyst under microwave irradiation in ionic liquid and microwave strengthen photocatalytic oxidation activity[J]. *J*

- Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 566–574.
- [11] Wang Pei-yi (王培义), Gao Qiao-huan (高巧欢), Xu Jia-qiang (徐甲强). Photocatalytic performance of ZnO nanoparticles (纳米氧化锌的光催化性能研究) [J]. *Fine Chem* (精细化工), 2007, **24**(5): 436–440.
- [12] Qi En-lei (齐恩磊), Man Li-ying (满丽莹), Wang Sun-hao (王孙昊), *et al.* Microwave synthesis and photocatalytic property of CeO<sub>2</sub> nanorods (CeO<sub>2</sub> 纳米棒的微波合成及其光催化性能) [J]. *J Mater Res* (材料研究学报), 2011, **25**(2): 219–224.
- [13] Stockmann M, Konietzki F, Notheis J U, *et al.* Selective oxidation of benzene to phenol in the liquid phase with amorphous microporous mixed oxides [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **208**(1): 343–358.
- [14] Ito S, Mitarai A, Hikino K, *et al.* Deaceton reaction in the hydroxylation of benzene with fenton's reagent [J]. *J Org Chem*, 1992, **57**: 6937–6941.
- [15] Erihemu (额日和木). Master Dissertation of Inner Mongolia Normal University (内蒙古师范大学硕士学位论文) [D]. 2013.
- [16] Kei O, Takaki K, Shunichi F. Direct oxygenation of benzene to phenol using quinolinium ions as homogeneous photocatalysts [J]. *Angew Chem*, 2011, **123**(37): 8811–8814.
- [17] Yusuke I, Mizuki M, Makoto O. Controlled photocatalytic oxidation of benzene in aqueous clay suspension [J]. *Chem Cat Chem*, 2012, **4**(5): 628–630.
- [18] Ye X, Cui Y, Wang X. Ferrocene-modified carbon nitride for direct oxidation of benzene to phenol with visible light [J]. *Chem Sus Chem*, 2014, **7**(3): 738–742.
- [19] Erihemu (额日和木), Sagala (萨嘎拉), Zhang Yu (张宇), *et al.* Studies on preparation of meso-hangjin 2<sup>#</sup> clay and its characteristic of spectrum (介孔杭锦 2<sup>#</sup> 土的制备及其光谱特性研究) [J]. *Spectro Spect Anal* (光谱学与光谱分析), 2013, **33**(4): 1087–1091.

## Hydroxylation of Benzene to Phenol by Photocatalysis on NiO<sub>x</sub> / Meso Hangjin 2<sup>#</sup> Clay

WANG Xu, BAI Sagala, BAO Zhaorigetu

(Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, Inner Mongolia, China)

**Abstract:** To use (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni and Hangjin 2<sup>#</sup> clay as raw material, prepared NiO<sub>x</sub>/meso Hangjin 2<sup>#</sup> clay. NiO<sub>x</sub>/meso Hangjin 2<sup>#</sup> clay was characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption, high-resolution transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy. The catalytic properties of NiO<sub>x</sub>/meso Hangjin 2<sup>#</sup> clay were studied by direct hydroxylation of benzene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photocatalytic reaction, and discussed the influence of nickel loading, light on the direct oxidation of benzene to phenol reaction. The results show that with increasing nickel content, selectivity and yield of phenol increased first and then decreased. Under the optimized reaction conditions, selectivity and yield of phenol were 93% and 56% respectively.

**Key words:** benzene; phenol; nickel oxide; Hangjin 2<sup>#</sup> clay; photocatalyst