

溶胶-凝胶法制备硫掺杂 TiO_2 及其可见光催化性能的研究

李 杰, 王玉萍, 彭盘英

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以钛酸丁酯和硫脲为原料, 用溶胶-凝胶法制备掺杂硫的 TiO_2 光催化剂, 并用 XRD、XPS 及 UV-Vis 吸收光谱对粉体进行了表征. 以其对亚甲蓝和 1-萘酚-8-磺酸的去除率来考察催化剂的可见光活性. 结果表明: 硫的掺杂减小了 TiO_2 的禁带能隙, 使其在可见光区具有光催化活性. 硫的掺杂量对 TiO_2 光催化剂的可见光吸收范围及可见光活性有明显的影响. 当 S 掺杂量在 1.2% 时, 样品的吸收带边可达 450 nm, 对亚甲蓝的光降解率最高. $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 1-萘酚-8-磺酸使用 1.2% S- TiO_2 催化剂在可见光下反应 7 h, 去除率达 72.4%. 该催化剂为锐钛矿型, 平均粒径约为 7.4 nm. XPS 分析结果表明, S 原子在催化剂中主要以 S^{6+} 和 S^{4+} 价态存在.

[关键词] 溶胶-凝胶法, 硫掺杂, 掺杂量, 可见光, 光催化降解

[中图分类号] O643 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2007)04-0056-05

Synthesis of S-doped TiO_2 by Sol-Gel Method and Its Visible Photocatalytic Activities

Li Jie, Wang Yuping, Peng Panying

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: S-doped TiO_2 nanoparticles were synthesized by sol-gel method with tetrabutyl titanate and thiourea as precursor. The S- TiO_2 photocatalyst characterized by XRD, XPS, UV-Vis and the photocatalytic activity was evaluated by photodegradation of methylene blue and 1-naphthol-8-sulfonic acid under visible-light radiation. The results showed that doped S reduced energy band gap of TiO_2 , thereby increasing the photocatalytic activity in the visible-light region. The visible-light responding bound and photocatalytic activity of catalyst were affected by the doping amount. The 1.21% S doped TiO_2 UV-Vis absorption band was about 450 nm, and the removal efficiency of methylene blue was the biggest. The concentration of the 1-naphthol-8-sulfonic acid was $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the photocatalytic degradation rate can reach 72.4% under visible-light illuminated 7 h with 1.2% S- TiO_2 . The average particle diameter of resultant S- TiO_2 was about 7.4 nm and its crystal form was anatase. The formation of S atoms in S- TiO_2 particles was determined to be mainly S^{6+} and S^{4+} from X-ray photoelectron spectra (XPS).

Key words: sol-gel method, S-doping, doping amount, visible-light, photodegradation

近年来,随着环境污染日益严重,利用半导体粉末作为光催化剂催化降解有机物的研究已成为热点。 TiO_2 活性高、化学稳定性好、对人体无害,是理想的环保型光催化剂,目前应用越来越广泛. 但是 TiO_2 是宽禁带 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) 半导体化合物,对应的激发光波长在 387 nm,属于紫外光区,而这部分紫外线 (300 ~ 400 nm) 只占到达地面上的太阳光能的 4% ~ 6%^[1], 太阳能利用率很低. 从利用太阳能的角度出发,必须提高 TiO_2 的可见光活性,为此,国内外的研究者采用贵金属^[2]和过渡金属掺杂^[3]、染料光敏化^[4]、半导体复合^[5]等方法对 TiO_2 改性,虽然可以提高 TiO_2 的可见光利用率,但依然存在许多缺陷^[6]. 自从 A sahi^[7] 报道

收稿日期: 2006-11-30. 修回日期: 2007-03-06

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金 (05KJD6010110) 资助项目.

作者简介: 李 杰 (1981—), 女, 硕士, 主要从事光催化氧化技术的学习与研究. E-mail: lijie_private@sina.com

通讯联系人: 王玉萍 (1963—), 女, 副教授, 主要从事光催化氧化技术的教学与研究. E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

了非金属氮掺杂 TiO_2 实现可见光活性以来,有关非金属掺杂的研究已非常活跃^[8-10]. 与氧的 2p 轨道相比,非金属原子(N、C、S、P等)具有能量相对较高的轨道,用这些原子取代半导体氧化物中的部分氧原子,则有可能使半导体的价带位置升高,减小半导体禁带宽度,使其吸收带边红移而进入可见光区. Asahi 通过计算认为,由于离子尺寸太大,S不可能在 TiO_2 隙间或者置换 O 产生掺杂态,但 Umebayashi 等^[11,12] 通过直接氧化 TiS_2 得到响应至 550 nm 光源的 $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$,并在波长大于 420 nm 光源下对亚甲基蓝也有非常好的去除效果. Ohno 等^[13] 将异丙醇和硫脲混合通过保护气煅烧得到了掺杂硫的锐钛矿 TiO_2 . 掺杂金属离子时存在一个最佳的掺杂浓度^[14],否则掺杂的离子也会成为电子空穴的复合中心,不利于催化剂光催化活性. 硫的掺杂浓度对 TiO_2 吸收光谱范围和可见光催化活性的影响的研究工作未见报道. 溶胶-凝胶法是目前用来制备超细粉体材料、纤维、薄膜及复合材料等的一种有效方法. 本研究采用溶胶-凝胶法制备 S 掺杂的 TiO_2 纳米粒子,利用 UV-Vis、XRD、XPS 等手段考察了不同掺杂量对纳米 TiO_2 的可见光响应范围和晶粒大小的影响,以及 S 在 TiO_2 纳米粒子中的形态. 以亚甲基蓝水溶液和 1-萘酚-8-磺酸溶液的光催化降解为模型反应,考察了不同掺杂量对该光催化剂的光催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

取 7.5 mL 钛酸丁酯溶于 20 mL 无水乙醇中,加入 0.75 mL 的冰醋酸,用浓 HNO_3 调节溶液的 pH 至 3.0,在剧烈搅拌下逐滴加入含 1 mL 水、10 mL 无水乙醇的溶液中,并加入一定量的硫脲,继续反应 1 h,超声振荡 0.5 h,得到透明的溶胶,陈化 5 h 后,放在烘箱中于 100 °C 烘 2.5 h 得到 TiO_2 干凝胶. 将制得的干凝胶在程序控温炉中在不同温度下焙烧 3 h (升温速率为 2 °C/min),再经研磨制得 TiO_2 光催化剂. 其中 S 的加入量以 S/ TiO_2 的质量百分比计算.

1.2 光催化剂的表征

催化剂的光吸收性能用 Varian 公司的 Cary5000 型 UV-Vis 光谱仪进行检测,所有光谱已经对光谱响应进行了修正,测量在室温下进行. 粉体的晶相用 XRD 表征,原始粒径由 X 射线衍射展宽法测定. 光催化剂的 XPS 谱图由美国 PHI 公司的 PHI 550 型多功能电子能谱仪测定 (Al K α , I : 30 mA, V : 10 KV). 采用日本 JEOL 公司的 JSM-5610LV 型扫描电镜观察粉体的形貌. 光催化剂的 TG-DTA 分析在 WCT-A 型热分析仪上进行. 样品量 6.036 mg,升温速度为 10 °C/min,以 Al_2O_3 为参照物,温度范围 25 ~ 800 °C. 催化剂中硫元素的含量用德国 Elementar 公司的 Vario EL 型元素分析仪测定.

1.3 光催化活性的测试

光催化降解实验采用自制的夹套式反应器,冷却水的温度为 20 ~ 25 °C. 以 250W 的高压汞灯为光源,以 400 nm 滤光片覆盖在反应器上以阻止紫外光参与反应. 取 40 mg \cdot L⁻¹ 的亚甲基蓝溶液,体积为 200 mL, pH = 12.0,催化剂用量为 0.4 g,采用磁力搅拌使反应液与催化剂充分混合,每间隔 30 min 取样 1 次,经高速离心分离 10 min 后,取上层清液在紫外-可见分光光度计 (Cary5000 型,美国 Varian 公司) 上测定溶液的吸光度.

2 结果和讨论

2.1 焙烧温度对催化剂的光吸收性能的影响

图 1 为不同焙烧温度下 S- TiO_2 催化剂光吸收波长的影响. 在焙烧温度为 400 °C 时,产物颜色为黑色,产品中的有机物未被完全碳化,所得样品中还含有大量杂质. 烧结温度为 500 °C 及 600 °C 时,产物颜色为浅黄色,有机物基本除尽. 从图 1 可见,500 °C 时样品的吸收带边界约为 430 nm 左右,600 °C 时样品的吸收带边界约 420 nm 左右. 因此,S- TiO_2 溶胶选择在 500 °C 下焙烧.

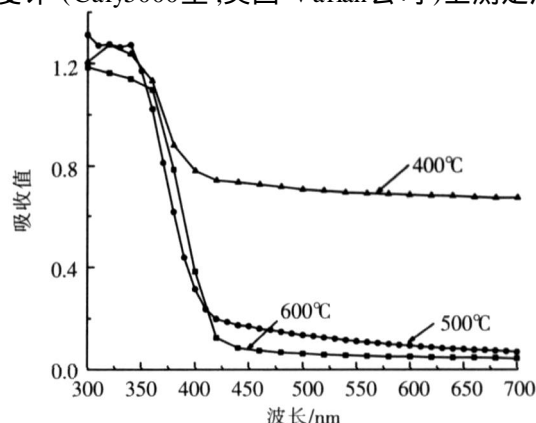


图 1 不同焙烧温度下 S- TiO_2 催化剂的紫外-可见吸收光谱
Fig.1 UV-visible spectra of the S-doped TiO_2 under different temperature

2.2 掺杂量对催化剂的可见光响应范围、晶型、晶胞和粒径的影响

催化剂粒子中 S 含量的测定结果见表 1. 表 1 中的结果可知,增加硫的加入量,可以增加催化剂中硫元素的含量,但增加量很有限. 图 2 为不同 S 含量催化剂样品的紫外-可见吸收光谱. 从图中可看到, S 掺杂量从 0 增加至 1.15% 时,样品吸收带边发生了明显的偏

移,而当 S 掺杂量进一步增加至 1.37 % ,样品吸收带边不再变化. 从 A1 到 A6, TiO_2 吸收边界分别约为 420 nm、438 nm、450 nm、450 nm、443 nm,对应的禁带宽度 E_g 分别为 2.96 eV、2.84 eV、2.76 eV、2.76 eV、2.81 eV. 显然,硫进入到 TiO_2 晶格并降低了 TiO_2 的带隙能,从而提高 TiO_2 光响应范围. 随着掺杂量的进一步增大,催化剂在可见光区的吸收边界变化不大,但和未掺杂 TiO_2 样品相比,掺杂样品均有不同程度的红移. 图 3 为不同掺杂量的 S- TiO_2 的 XRD 图谱. 其中 $2\theta = 25.28^\circ, 48.06^\circ, 37.76^\circ$ 处出现的峰分别对应于锐钛矿相 TiO_2 衍射峰,未见金红石相的特征峰,由此可见,该法所制得的主要是锐钛矿相. 图中可见,随着 S 掺杂量的变化,衍射主峰的强度和峰宽都发生了变化,就 (101) 晶面来说,与纯 TiO_2 相比,掺杂样品的峰宽变宽,平均晶粒度变小,掺杂使得催化剂晶粒细化. XRD 中没有出现 S 的特征峰,可能是由于其含量较低的缘故. 根据 XRD 谱图中的谱图最强衍射峰的半高宽 $\Delta 2\theta$ 和 Scherrer 公式 $d = K / \cos \theta$ 计算催化剂晶粒大小,其中 $2\theta = 25.28^\circ, 48.06^\circ$ 的峰分别对应于粒子的 (101)、(200) 晶面,用粒子的 (101)、(200) 晶面的衍射峰,根据公式 $1/d^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2$ 和 $V = a^2 c$ 分别计算晶胞参数 a 、 c 和 V ,计算结果见表 2

表 1 不同催化剂样品中硫的含量

Table 1 Content of sulfur in different catalysts						
样品	A1	A2	A3	A4	A5	A6
S adding/wt%	0	3.0	9.0	13.0	18.0	22.0
S doping/wt%	0	0.73	0.96	1.15	1.21	1.37

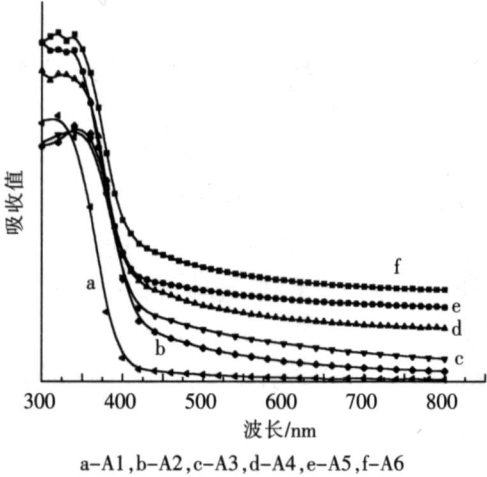


图 2 不同 S 含量光催化剂的 UV-vis 谱
Fig.2 UV-visible diffuse reflection spectra of different samples

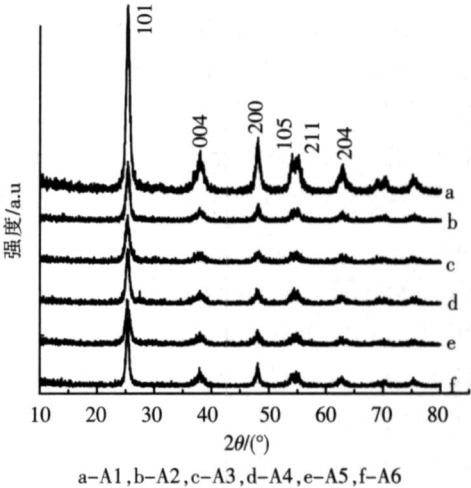


图 3 不同催化剂的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of different samples

表 2 中可见随着 S 掺杂量的增加,晶胞参数 a 基本没有变化,而参数 c 变化比较明显. 说明 S 离子有可能是从垂直 c 轴方向进入到 TiO_2 晶胞中,和纯 TiO_2 相比,掺杂 S 后 TiO_2 晶胞体积增大. 这是因为硫离子的半径 (104 pm)^[15],大于氧离子的半径 (60 pm),也大于 Ti^{4+} 的半径 (68 pm),硫离子替代氧离子或 Ti 离子后,都会引起晶格畸变,使得晶胞体积变大. 掺杂量为 0.7 ~ 1.2% 范围内,晶胞参数 V 变大,当掺杂量进一步增加时,晶胞体积反而变小了,推测 S 的掺杂量在提高催化剂可见光活性方面可能有一个限度. 并且这一推测在下文 2.5 光催化降解亚甲基蓝实验中得以验证. 另外,从表 2 可知, S 的掺杂使催化剂平均晶粒度减小,但掺杂量增加对催化剂粒径影响不大.

表 2 不同催化剂样品的晶格参数

Table 2 Crystalline size of different samples							
样品		A1	A2	A3	A4	A5	A6
晶体大小	/nm	8.1	6.9	7.1	7.1	7.4	7.4
	a/nm	0.378 3	0.378 0	0.378 4	0.378 3	0.378 9	0.378 3
晶格	c/nm	0.951 2	0.955 2	0.951 3	0.960 7	0.956 8	0.955 1
参数	V/nm^3	0.136 1	0.136 5	0.136 3	0.137 5	0.137 3	0.136 7

2.3 TG- DTA 分析

制备 A5 催化剂凝胶,在烘箱中 100 烘 2.5 h,得到 S- TiO_2 粉体.该样品的 TG- DTA 结果如图 4.从图 4 的 TG 和 DTA 曲线可以看出,干凝胶的质量损失过程有 3 个阶段:第一阶段从室温到 209.9,失重约为 22.3%,质量的减少主要是由于干凝胶中所吸附的水和乙醇等的脱附以及冰醋酸、硫脲的挥发造成的.对应于 DTA 曲线上,165 左右的放热峰,主要是溶解在乙醇中的硫脲受热分解所致.第二个阶段从 209 到 311,失重约 20.6%,质量的减少主要是由于残存的有机物的挥发和燃烧所致. DTA 曲线上在 201 处出现了一个吸热峰,可能是硫脲中的 -2 价的 S 氧化吸热所致.第三个阶段从 311 至 499,失重约 3.1%,可能是残存的极微量的有机物的挥发和燃烧所致.在 229,391 处分别出现了第二、第三个放热峰,对应于失重的第二和第三个阶段,主要是残存的有机物氧化燃烧及无定型的粒子部分晶化所致.从 DTA 曲线上看出,460 以后没有出现任何吸热或放热峰,没有发现 TiO_2 的相变,说明 S 掺杂可以抑制 TiO_2 由锐钛矿转变为金红石的相变,这与 XRD 的结果相吻合.

2.4 掺杂元素的价态及比例分布

为了进一步研究 S 的掺杂方式和存在的价态,对 A5 样品进行 XPS 分析.以污染碳的 C_{1s} 峰(电子结合能 284.6 eV)校正相关数据后得到图 5.图中可见,在 166.7 eV 结合能处出现较弱的 S_{2p} 峰,说明 S 原子与 TiO_2 相结合,可能的结合方式是 S 取代 TiO_2 晶格上的 Ti 原子形成 S-O 键.

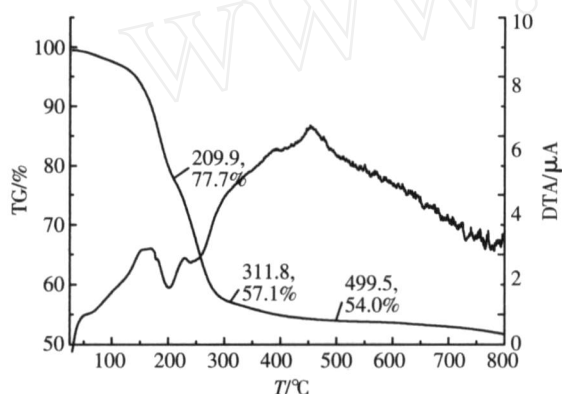


图 4 S- TiO_2 前驱体的 TG-DTA 图

Fig.4 TG-DTA curve of S- TiO_2 sample

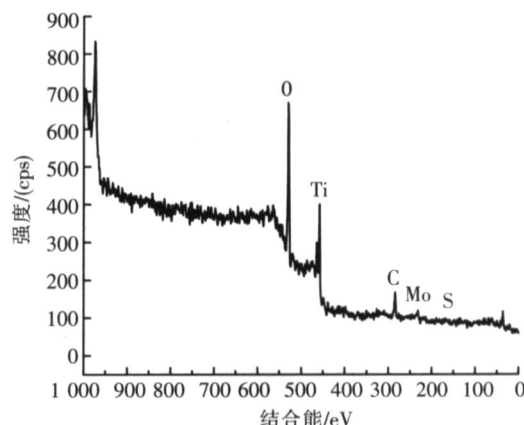


图 5 S- TiO_2 的 XPS 全谱图

Fig.5 XPS spectra of the S- TiO_2

为了进一步考察 S 在催化剂中的存在形态,对 A5 样品进行研究.分别取其焙烧前和 500 焙烧后的样品进行 S 的 XPS 谱图分析,结果如图 6 所示.从图 6 中可以看出,焙烧前 S 以 S^{2-} 存在于催化剂中,焙烧后,催化剂中的 S 原子以 S^{4+} 和 S^{6+} 两种价态存在.由此可见,溶胶-凝胶法制备的 S- TiO_2 光催化剂, S 是取代晶格上的 Ti 原子形成 S-O 键.

2.5 光催化活性

按照方法 1.3 比较了不同掺杂量的 S- TiO_2 光催化剂对亚甲基蓝溶液的光催化活性,结果如图 7 所示.从图 7 中可以看见与未掺杂 TiO_2 相比,掺 S 的 TiO_2 光催化活性明显高于未掺杂 TiO_2 的光催化活性.在 >400 nm 的光源照射下,未掺杂 TiO_2 的光催化活性很小.当 S 掺杂量为 1.21% 时,光催化剂的催化活性最好,对亚甲基蓝的降解率也最高.

图 8 为不同浓度的 1 萘酚-8 磺酸溶液 200 mL,加入 0.4 g A5 催化剂,在 4 根 18W 的三基色荧光灯 (TLD840, Philips 公司) 的照射下的光降解. TLD840 三基色荧光灯的波长在 400 ~ 650 nm 之间.图 8 的结果可知,对于浓度为 10 mg/L 的 1 萘酚-8 磺酸 7 h 的降解率达到 72.9%.随着 1 萘酚-8 磺酸浓度的增加,降解率下降.

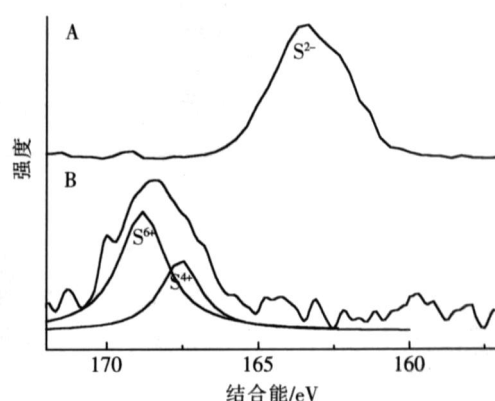
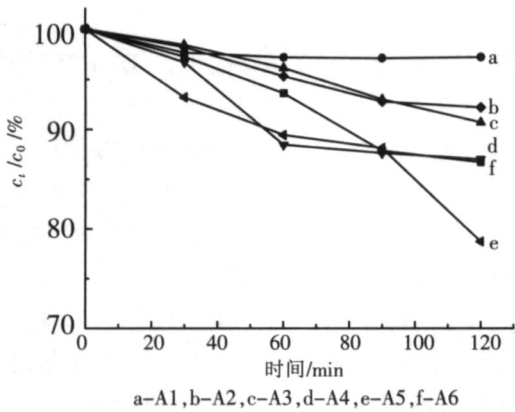


图 6 S- TiO_2 的 S_{2p} 的 XPS 谱(A)焙烧前(B)焙烧后

Fig.6 XPS Spectra of S_{2p} of S- TiO_2 (A) before bake, (B) after bake



a-A1, b-A2, c-A3, d-A4, e-A5, f-A6

图 7 不同催化剂对亚甲蓝的光降解

Fig.7 Degradation of methylene blue using different catalysts

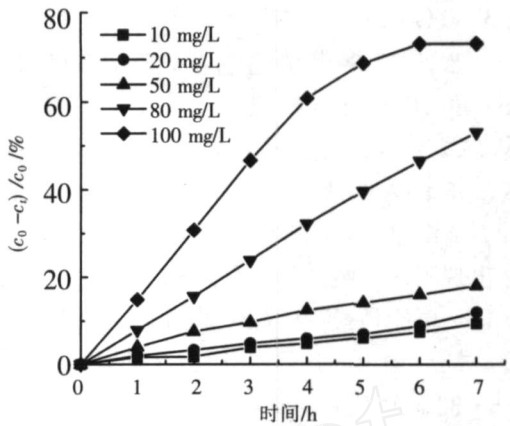


图 8 不同浓度的 1-萘酚-8-磺酸的光降解

Fig.8 Photocatalytic degradation of 1-naphthol-8-sulfonic acid of different concentration (mg/L)

3 结论

溶胶-凝胶制备的 S 掺杂纳米 TiO_2 具有较好的可见光催化活性. 硫的掺杂对 TiO_2 光催化剂的可见光吸收范围及光催化活性有明显的影响. 当 S 掺杂量在 1.210% 时, 样品的吸收带边可达 450 nm, 在可见光区对亚甲蓝的光催化活性最好. 该催化剂为锐钛型, 粒径为 7 nm 左右, XPS 分析表明, 焙烧前催化剂中的 S 原子以 S^{2-} 存在于催化剂中, 焙烧后, S 原子以 S^{4+} 和 S^{6+} 两种价态存在.

[参考文献]

[1] 曹盘铭, 夏亚穆, 李德宏, 等. 掺杂 TiO_2 纳米粉的合成、表征及催化性能的研究 [J]. 催化学报, 2001, 22 (2): 161-164.

[2] Zhao G, Kozuka H, Yoko T. Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO_2 films containing Au and Ag metal particles [J]. Thin Solid Films, 1996, 277 (12): 147-154.

[3] Yamashita H, Harada M, Tada H, et al. Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts [J]. J of Photochem and Photobiol A: Chemistry, 2002, 148: 257-261.

[4] Ziolkowski L, Vinodgopal K, Kamat P V. Photostabilization of organic dyes on poly(styrenesulfonate)-capped TiO_2 nanoparticles [J]. Langmuir, 1997, 13 (3): 124-125.

[5] 成英之, 张渊明, 唐渝. WO_3 - TiO_2 薄膜型复合光催化剂的制备和性能 [J]. 催化学报, 2001, 22 (2): 203-206.

[6] 程萍, 金燕苹, 顾明元. 可见光响应型 TiO_2 光催化剂研究进展 [J]. 材料导报, 2004, 18 (7): 76-79.

[7] Asahi R, Ohwaki T, Aoki K, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269-271.

[8] Morikawa T, Asahi R, Ohwaki T, et al. Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping [J]. Jpn J Appl Phys, 2001, 40: 561-563.

[9] Zhao Wei, Ma W, Chen C, et al [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126 (15): 4782-4783.

[10] 华南平, 吴遵义, 杜玉扣. Pt/N 共掺杂 TiO_2 在可见光下对三氯乙酸的催化降解作用 [J]. 物理化学学报, 2005, 21 (10): 17-21.

[11] Umabayashi T, Yamaki T, Itoh H, et al. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping [J]. Applied Phys Lett, 2002, 81: 454-456.

[12] Umabayashi T, Yamaki T, Tanaka S, et al. Visible light induced degradation of methylene blue on S-doped TiO_2 [J]. Chem Lett, 2003, 32 (4): 330-331.

[13] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO_2 photocatalyst under visible light [J]. Chem Lett, 2003, 32 (4): 364-365.

[14] 水淼, 岳林海, 徐铸德. 稀土镧掺杂二氧化钛的光催化特性 [J]. 物理化学学报, 2000, 16 (5): 75-79.

[15] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学 (第四版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 455-523.

[责任编辑: 顾晓天]