

文章编号: 1000-324X(2006)04-0776-07

硫掺杂纳米 TiO₂ 的掺杂机理及可见光催化活性的研究

周武艺¹, 曹庆云², 唐绍裘³, 刘英菊¹

(1. 华南农业大学理学院应用化学系, 广州 510642; 2. 华南农业大学动科院实验中心, 广州 510642; 3. 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 用酸催化溶胶-凝胶技术合成了硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂粉末. 光催化降解亚甲基蓝实验结果表明, 当硫脲与钛酸丁酯摩尔比 S/Ti 为 3.5 时, 经 500°C 热处理后的催化剂的光催化活性最佳. 通过 XRD、DRS 和 XPS 等研究表明硫掺杂导致二氧化钛晶粒尺寸细化, 并有效地抑制了相变温度. 在热处理过程中硫由 S²⁻ 被氧化为 S⁴⁺ 并进入到二氧化钛的晶格中取代了部分 Ti⁴⁺ 位, 导致了晶格的畸变, 带隙变窄, 从而导致对光的吸收发生了向可见光区移动.

关键词: 纳米 TiO₂; 硫掺杂; 机理; 可见光催化降解

中图分类号: TF123 **文献标识码:** A

1 引言

近几年来, 为了提高纳米 TiO₂ 的光催化活性人们研究较多的是用一些金属离子 (如贵金属、过渡金属元素, 稀土元素) 掺杂 TiO₂^[1~6], 但是报道的结果因制备条件不同而各异. 不仅如此, 大多数的过渡金属与稀土都比较贵, 难以实现规模化应用. 目前, 逐渐出现用非金属离子掺杂改性纳米 TiO₂ 来提高其可见光光催化活性的报道, 如 N^[7~10]、C^[11~13]、F^[14,15] 等掺杂改性. Asahi 首次以 TiO₂ 为靶, 在 N₂(40%)/Ar 混合气体中通过溅射法制备了 TiO_{2-x}N_x 涂层, 发现由于 N 元素的 p 电子态与 O 元素的 2p 态结合后使带隙变窄, 光谱响应明显迁移到可见光区^[7]; Umebayashi 等人将 TiS₂ 置于空气中直接煅烧处理后, 发现 TiS₂ 直接被氧化而生成了 TiO₂, 且有少量的 S 元素进入二氧化钛晶格中, 取代了部分 O 而形成了 TiO_{2-x}S_x, 从而导致 TiO₂ 的初始吸收带边转移到更低的能级范围, 有利于提高二氧化钛的光催化活性^[16,17]. 但是, 由于 TiS₂ 本身颗粒较粗, 最终获得的硫掺杂 TiO₂ 光催化剂的粉末较大, 提高活性不是很明显. 本实验另辟新径, 以硫脲为硫源并作为掺杂剂, 通过酸催化溶胶-凝胶法来合成硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂, 通过 XRD、DRS 和 XPS 研究了 S 元素掺杂对 TiO₂ 的晶型结构, 可见光吸收及硫在 TiO₂ 中的存在状态的变化; 并以亚甲基蓝为目标降解物研究 S 元素掺杂对提高纳米 TiO₂ 的可见光光催化机理.

2 实验

2.1 掺杂硫元素纳米 TiO₂ 光催化剂的制备

收稿日期: 2005-08-12, 收到修改稿日期: 2005-11-18

基金项目: 华南农业大学博士启动基金 (4900-K06128)

作者简介: 周武艺 (1976-), 男, 博士, 讲师. E-mail: zhouwuyi@163.com

以钛酸丁酯为钛源, 硫脲 (CS(NH₂)₂) 为掺杂剂前驱物, 先将一定量的羟丙基纤维素 (HPC) 加入到装有总用量 50% 的无水乙醇的烧杯中, 以 1000r/min 的转速搅拌, 直至全部溶解形成透明溶液, 边搅拌边逐滴加入钛酸丁酯, 再继续搅拌 30min 得到溶液 A. 然后将硫脲 (硫脲与钛酸丁酯按摩尔比分别为 0、1.75、3.5 和 5, 用 S/Ti=0、1.75、3.5 和 5 表示) 先加入混合液 A 中, 并搅拌均匀. 将盐酸溶于适量的去离子水中, 并加入剩下的另一半无水乙醇, 配成混合溶液 B. 接着边搅拌边将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中, 得到均匀透明的溶胶. 再将制备的溶胶置于空气中陈化直至形成稳定的凝胶. 然后, 将此凝胶置于真空干燥箱中进行 60°C 的干燥处理得到纳米 TiO₂ 粉末, 再将此粉末置于马弗炉中以 10°C/min 的升温速度分别在不同温度下煅烧 2h, 然后自然冷却至室温, 再经研磨即得到硫掺杂的纳米 TiO₂ 黄色粉体.

2.2 表征

用 RigakuD/max 2550VB⁻¹18kW 转靶 X 射线衍射仪测定粉末的相结构, 扫描范围为 10°~80°(2θ), 扫描速度为 8°/min; 管电压为 40kV; 管电流为 300mA; 用日本岛津公司 UV-240 固体紫外漫反射测定样品对紫外光的吸收性能; 英国 VG 公司的 MICROLAB-MKII X 射线光电子能谱仪确定硫掺杂 TiO₂ 催化剂中 S 元素的价态分布情况.

2.3 光催化活性评价

以亚甲基蓝作为目标降解物进行光催化活性评价. 并以 20mg/L 亚甲基蓝为目标降解

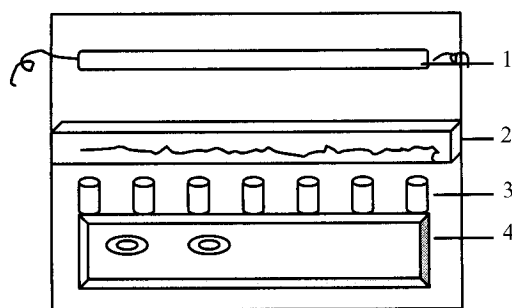


图 1 光催化反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photocatalytic reactor

1. Light; 2. Glass vessel with 1mol·L⁻¹K₂CrO₄; 3. Photocatalytic reactor; 4. Magnetic stirring

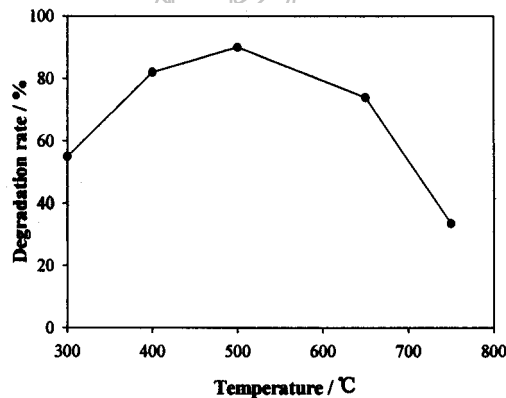


图 2 热处理温度对硫掺杂 TiO₂ 光催化剂的降解能力的影响

Fig. 2 Effect of heat treatment on the photocatalytic ability of S-doped TiO₂

物, 取 2mg 复合光催化剂分散于 20mL 目标降解物溶液中, 经超声波分散 10min 后置于图 1 所示的光反应器里. 在实际应用中, 由于一般的紫外灯会对人体造成伤害, 操作不便, 而卤钨灯的波长范围为 300~700nm, 大部分在可见光区, 对人体几乎不会造成伤害, 同时也将有利于逐步实现以太阳光来作光源的长远目的. 因此, 我们选择的光源为 150W 的卤钨灯; 样品与光源之间相距 10cm, 并在样品和光源之间放置一个装 1 mol·L⁻¹ K₂CrO₄ 溶液的玻璃槽, 目的是滤出部分紫外光, 并使光在通过玻璃槽中的溶液后能均匀照射到目标降解物中而提高光催化效率^[18]. 每隔一定时间将样品取出, 经离心分离后用日本岛津公司生产的 1501 型紫外可见分光光度计测定亚甲基蓝在最大吸收波长 660nm 的吸收度 A, 根据下述 Beer 定律计算去除率.

3 结果和讨论

3.1 硫掺杂纳米 TiO₂ 催化剂的光催化活性分析

研究表明：热处理是提高纳米 TiO₂ 光催化活性的一种有效的方法^[19]。图 2 为硫脲与钛酸丁酯摩尔比为 3.5 时获得的光催化剂经不同温度热处理后对亚甲基蓝溶液的降解率，其中降解时间均为 4h。从图中可见，随着温度的升高，催化剂的降解能力逐渐增强，500°C 时的光催化降解能力最大。而当热处理温度高于 500°C 后，催化剂的降解能力迅速下降，750°C 后其降解率下降至 33%。由此可见：500°C 为光催化剂热处理时的最佳温度。在热处理过程中 TiO₂ 的晶相、晶粒的尺寸、比表面积以及硫掺杂导致 TiO₂ 晶体结构的变化等因素都会影响到催化剂的光催化活性。图 3 为掺杂不同质量百分比硫脲的纳米 TiO₂ 经 500°C 煅烧后对亚甲基蓝溶液降解能力的影响。从图中可见，当 S/Ti<3.5 时，光催化剂对亚甲基蓝溶液的降解率随着 S 掺杂量的增加而增大；当 S/Ti>3.5 后，光催化剂对亚甲基蓝溶液的降解率则随 S 掺杂量的增加逐渐降低。但是都要高于没有掺杂硫时的纯 TiO₂ 粉末（降解率为 67.5%）。由此可见，S 的掺杂量对 TiO₂ 的光催化活性具有重要作用。当 S/Ti=3.5 时 TiO₂ 的光催化活性最好，其对亚甲基蓝的降解率达到了 93%。当 S/Ti>3.5 后，由于过多的硫离子可能形成了新的复合中心，导致光生电子和空穴的形成复合，使 TiO₂ 对光的利用率下降，从而降低了光催化活性。

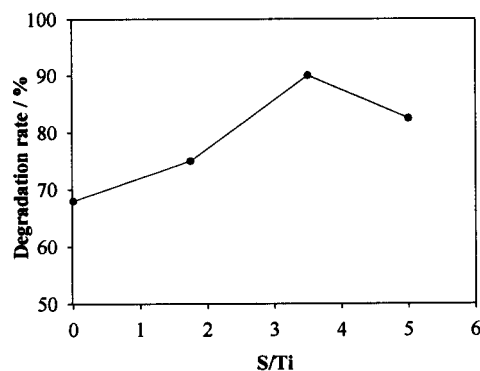


图 3 S/Ti 摩尔比对光催化降解亚甲基蓝的影响

Fig. 3 Effect of S/Ti mol ratio on photocatalytic degradation methylblue

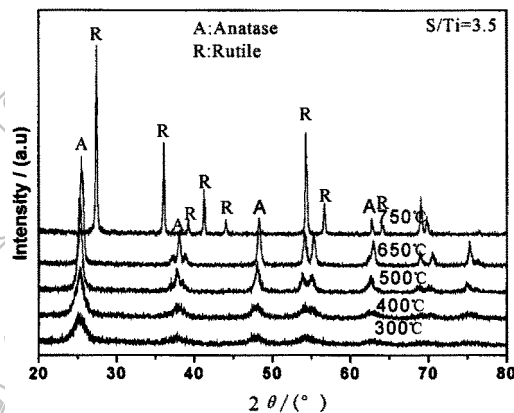


图 4 S/Ti=3.5 时 TiO₂ 催化剂在不同温度下的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of S-doped TiO₂ (S/Ti=3.5) calcined at various temperatures

3.2 硫掺杂对纳米 TiO₂ 的晶相结构的影响

硫掺杂对纳米 TiO₂ 晶相结构的影响如图 4 所示，在 300°C 时 TiO₂ 已经完全转变为锐钛矿相了，且随着温度的升高 (300~650°C)，锐钛矿相峰的强度逐渐增大，同时 (101) 面 ($2\theta=25.4^\circ$) 的衍射峰半高宽逐渐变窄。750°C 时已经完全转变为金红石相。由此可见，由锐钛矿向金红石相转变的过程较迅速，100°C 的范围内就发生了由锐钛矿向金红石相的完全转变。这表明本实验制备的硫掺杂纳米 TiO₂ 在较低温度下就可以完成由锐钛矿向金红石相转变，这可能是由于硫元素的掺杂使纳米 TiO₂ 的晶粒尺寸减小，比表面积较大，TiO₂ 颗粒表面能增大，从而导致晶体结构相对地不稳定，以致在相对较低温度下发生由锐钛矿向金红石相转变。

表 1 S/Ti=3.5 时 TiO₂ 的晶相含量、晶粒尺寸及比表面积随热处理温度的变化Table 1 Variation of crystal phase contents, size and BET area of S-doped TiO₂ with heat treatment at S/Ti=3.5

Temperature/°C	Content of crystal phase/%		Size/nm	Surface/m ² ·g ⁻¹
300	A:100	R:0	D _A :5.5	174
400	A:100	R:0	D _A :7.9	135
500	A:100	R:0	D _A :12.7	108
650	A:100	R:0	D _A :14.3	85
750	A:0	R:100	D _R :33.7	48

A—Anatase phase; R—Rutile phase; D_A—Graine sizes of anatase phase; D_R—Grain sizes of rutile phase

3.3 硫掺杂对纳米 TiO₂ 可见光吸收性能的影响

图 5 为硫掺杂纳米 TiO₂ 粉末在不同温度下热处理后对紫外可见光的吸收情况. 当催化剂在 500°C 煅烧后对紫外可见光的吸收强度最大, 且随着温度的升高, 催化剂在可见光区的吸收强度逐渐降低, 在 750°C 时达到最低. 尽管在高温下煅烧后的硫掺杂纳米 TiO₂ 粉末在可见光区的吸收强度逐渐降低, 但是在 400nm 处仍然出现了红移. 在不同温度下锐钛矿相含量及相对比表面积如表 1 所示. 随着热处理温度的升高, 晶粒的比表面积逐渐降低, 锐钛矿相含量在高于 650°C 后全部转变为了金红石相, 然而, 从图 5 可见硫掺杂纳米 TiO₂ 即使在金红石相时仍然有一个较小的红移.

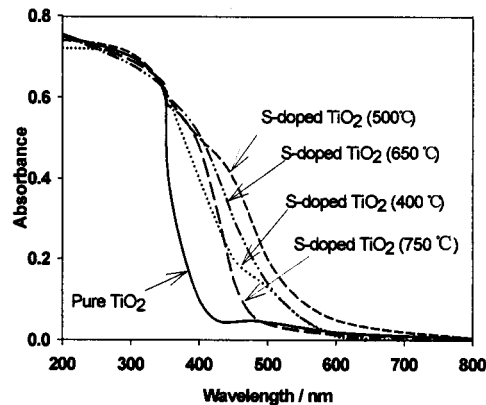


图 5 不同热处理温度的掺杂样品的 DRS 吸收图

Fig. 5 DRS of S-doped TiO₂ photocatalyst calcined at different temperatures

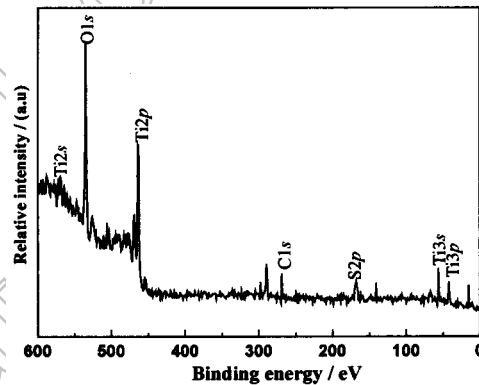


图 6 经 500°C 处理 3h 的 S 掺杂 TiO₂(S/Ti=3.5) 样品的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS of S-doped TiO₂(S/Ti=3.5) calcined at 500°C for 3h

3.4 硫掺杂 TiO₂ 的机理分析

催化剂的表面状态会影响其光催化性能, 硫原子进入 TiO₂ 后存在的化学态可用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对硫掺杂纳米 TiO₂ 样品来进行检测. 图 6 为该样品在 500°C 热处理 3h 后的 XPS 全谱图, 可见在 XPS 谱图中出现了 Ti_{2p_{1/2}}、Ti_{2p_{3/2}}、Ti_{2s}、Ti_{3s}、Ti_{3p}、O_{1s}、S_{2p} 和 C_{1s} 谱峰, 其中 C_{1s} 谱峰可能是前驱体中残余的有机物或真空测量室中微量的有机物污染所致. 出现在 741eV 的谱峰为 O 原子的俄歇电子峰, 891eV 的峰为 Ti 元素的俄歇电子峰. 459.4、465.1 和 562.5eV 对应的 Ti_{2p_{1/2}}、Ti_{2p_{3/2}} 和 Ti_{2s} 峰为 Ti⁴⁺ 谱峰, 表明钛离子主要是以 +4 价存在. 对硫掺杂样品进行 Ar⁺ 侵蚀后进行深度分析, 发现微量

的 S^{4+} 存在. 而样品在未进行热处理前, 是以 S^{2-} 离子存在, 这是由于硫脲分子中 S^{2-} 离子所致, 表明在常温下硫是以 S^{2-} 离子存在, 没有被氧化. 当样品经 500°C 热处理后, 发现在 168eV 出现了一个较宽的 $S2p$ 峰, 它主要是 S 的氧化态如 S^{4+} 离子态的特征峰 [20], 其 S^{4+} 在 TiO_2 晶体中的质量百分比仅为 0.85% . 因此, 可以初步认为 S 是以 S^{4+} 进入 TiO_2 体相中, 但是 S^{4+} 在进入晶体中后是取代 TiO_2 的晶格位置还是进入了晶隙中, 无法确定. 为了进一步确定硫掺杂引起 TiO_2 晶体结构的变化, 对硫掺杂 TiO_2 的 XRD 中的 (101) 进行了分析, 结果如图 8 所示. 硫掺杂 TiO_2 样品与纯 TiO_2 在 (101) 面的衍射峰位置基本不变, 但是明显宽化, 这表明由于 S^{4+} 进入 TiO_2 晶格中导致局部变形, 然而平均晶胞长度没有改变. Umebayashi 将 TiS_2 直接置于空气中热处理后得到了硫掺杂 TiO_2 , 通过实验推断认为微量 S 是以阴离子 (S^{2-}) 进入 TiO_2 晶格中取代 O^{2-} 而形成了 $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$ 晶体, 由于 S^{2-} 半径 (0.184nm) 大于 O^{2-} (0.140nm) 而导致晶格畸变, 从而产生了 O 缺陷 [16]. 而本实验结果则认为硫是以阳离子状态 (S^{4+}) 进入纳米 TiO_2 的晶体结构取代了 Ti^{4+} 晶格位置, 形成了 $\text{Ti}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_2$ 固溶体, 由于 S^{4+} 半径 (0.037nm) 小于 Ti^{4+} 半径 (0.074nm), 当 S^{4+} 取 Ti^{4+} 后导致 TiO_2 晶体结构的变形, 晶格参数会发生一定的改变. TiO_2 晶体的晶胞参数在未掺杂 S^{4+} 时为: $a=0.3804\text{nm}$, $c=0.9531\text{nm}$; 而 S^{4+} 掺杂后的 TiO_2 样品 ($\text{S}/\text{Ti}=3.5$) 经 500°C 热处理后的晶格参数为: $a=0.3794\text{nm}$, $c=0.9476\text{nm}$. 由此可见 S^{4+} 掺杂后引起了 TiO_2 晶体发生了局部畸变, 从而导致了 TiO_2 光催化剂物理性能的改变.

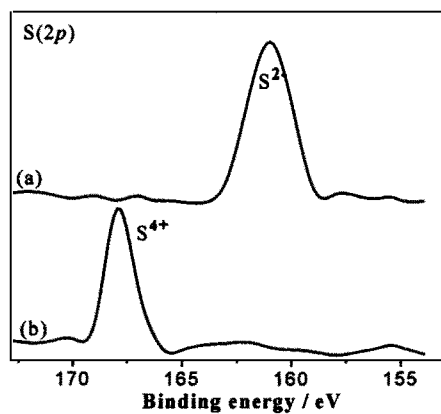


图 7 硫掺杂纳米 TiO_2 中硫离子的 XPS 图谱

Fig. 7 XPS of sulfur ion in S-doped TiO_2 photocatalysts

a. As prepared; b. Calcined at 500°C

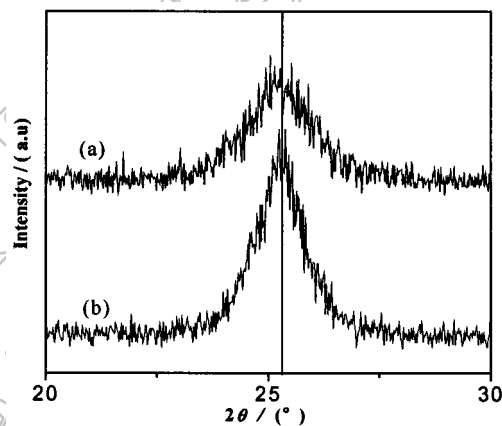


图 8 硫掺杂 TiO_2 及纯锐钛矿 TiO_2 的 (101) 面衍射峰

Fig. 8 XRD peaks of S-doped TiO_2 and pure anatase of TiO_2

a. S-doped TiO_2 ; b. Pure TiO_2

由于硫离子的掺杂导致 TiO_2 晶体发生局部形变. 这种形变是导致催化剂对可见光的吸收及吸收带边缘移近 400nm 区域的重要因素. 当没有掺杂硫时, TiO_2 晶体的价带和导带均由 $\text{Ti}3d$ 和 $\text{O}2p$ 轨道所组成. 由于 $\text{Ti}3d$ 轨道分裂为两部分, 即 t_{2g} 和 e_g 态, 导带将被分成两部分, 形成较低与较高位态. 当硫掺杂 TiO_2 后, 在价带上将形成一个电子占据能级, 同时 $\text{S}3p$ 态也有助于形成一个由 $\text{O}2p$ 和 $\text{Ti}3d$ 态构成的导带. 价带上的电子占据能级的价带顶位主要由 $\text{S}3p$ 态构成, 其导致 TiO_2 的价带和导带之间的带隙变窄, 从而提高了 TiO_2 的可见光的光谱响应.

从晶相结构分析, 适当的硫掺杂能使 TiO_2 由锐钛矿相向金红石相的相变温度降低,

抑制二氧化钛粒子的长大. 当硫脲与钛酸丁酯的摩尔比 (S/Ti) 为 3.5 时, 由于硫元素掺杂使 TiO₂ 在 300°C 的低温下即全部形成锐钛矿相, 且有效地抑制了晶粒的生长, 导致晶粒细化. 至 500°C 时晶化度进一步完善. 当硫脲加入量过多时, 即 S/Ti 摩尔比 >3.5 时, 锐钛矿相的形成温度明显提高到 400°C 左右, 晶粒尺寸也增大了, 且锐钛矿向金红石转变的温度升高. 因此, 适量的掺杂剂是有利于电子 - 空穴对有效分离, 有利于提高催化剂的光催化活性.

4 结论

用酸催化溶胶 - 凝胶法合成了硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化粉末, 光催化实验结果表明, 当硫脲与钛酸丁酯摩尔比 S/Ti 为 3.5 时, 经 500°C 热处理后其光催化活性最佳. 通过 XRD、Raman、XPS 和 DRS 等研究发现, 在热处理过程中 S²⁻ 氧化为 S⁴⁺ 的 SO₂, 其中一部分 S⁴⁺ 进入到 TiO₂ 的晶体结构中取代 Ti⁴⁺ 位置而使晶格形变, 晶格常数降低. 在价带上将形成一个电子占据能级, 导致了 TiO₂ 的价带和导带之间的带隙变窄, 从而提高了 TiO₂ 的可见光的光谱响应.

参考文献

- [1] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98(51)**: 13669-13679.
- [2] Paola A D, Marei G, Palmisano L, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106(3)**: 637-645.
- [3] Yamakata A, Ishibashi T, Onishi H. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106(35)**: 9122-9125.
- [4] Ranjit KT, Willner I, Bossmann S B, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102(47)**: 9397-9403.
- [5] Anpo M, Takeuchi M. *J. Catal.*, 2003, **216**: 505-516.
- [6] 周武艺, 唐绍裘 (ZHOU Wu-Yi, et al). 硅酸盐学报 (Journal of The Chinese Ceramic Society), 2004, **32(10)**: 1203-1208.
- [7] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki, et al. *Science*, 2001, **293(13)**: 269-271.
- [8] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 5483-5486.
- [9] Diwald Oliver, Thompson T L, Zubkow T, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**: 6004-6008.
- [10] Gole J L, Stout J D. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**: 1230-1240.
- [11] Takeda N, Iwata N, Torimoto T, et al. *J. Catal.*, 1998, **177**, 240-246.
- [12] Tsumura T, Kojitani N, Izumi K, et al. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**: 1391-1396.
- [13] Janus M, Tryba B, Inagaki M, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, **52**: 61-67.
- [14] Hattori A, Tada H. *J. Sol-gel. Sci. Tech.*, 2001, **22**: 47-52.
- [15] Yu J C, Yu J G, Ho W K, et al. *Chem. Mater.*, 2002, **14**: 3808-3816.
- [16] Umabayashi T, Yamaki T, Tamaka S, et al. *Chem. Lett.*, 2003, **32(4)**: 330-331.
- [17] Umabayashi T, Yamaki T, Itoh H. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81(3)**: 454-564.
- [18] Lettmann C, Heike H, Maier W F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40(17)**: 3160-3164.
- [19] Tanaka Y, Suganuma M. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 2001, **22(1)**: 83-89.
- [20] Hebenstreit E, Hebenstreit W, Eisler H, et al. *Surf. Sci.*, 2001, **470**: 374-360.

Doping Mechanism and Visible-light Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Nano Powders

ZHOU Wu-Yi¹, CAO Qing-Yun², TANG Shao-Qiu³, LIU Ying-Ju¹

(1. Department of Applied Chemistry, College of Science, South-China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Center of Testing, College of Animal Science, South-China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: S-doped TiO₂ nanopowders were prepared by a sol-gel method with acid as the catalyst. The results of photocatalytic degradation methylene blue demonstrated that the doped TiO₂ exhibited the highest photocatalytic activity when the mole ratio of thiourea and tetrabutyltitanate[Ti(OC₄H₉)₄] was 3.5 and the doped TiO₂ was calcined at 500°C for 2h. The results from the X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectra (DRS) and X ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that sulfur doping controlled the increasing of nano TiO₂ and restrained the transformation from anatase to rutile. S²⁻ was oxidized to S⁴⁺ during the thermal treatment. The trace of sulfur ions (S⁴⁺) substituted partially for the lattice titanium ions (Ti⁴⁺), which resulted in the localized crystal deformation of TiO₂ and the bandgap between valence band and conduction band narrowed, and the absorption light transferred to visible light region.

Key words nano TiO₂; sulfur doping; mechanism; visible light catalytic degradation