

S 掺杂 S-TiO₂/SiO₂ 可见光响应光催化剂的制备及性能

陈孝云^{1,*}, 陆东芳², 林淑芳¹

¹福建农林大学材料工程学院, 福建福州 350002

²福建农林大学园林学院, 福建福州 350002

摘要: 以四氯化钛为钛源, 硫脲为硫源, 采用液相水解-沉淀法制备了 S 掺杂的 TiO₂/SiO₂ (S-TiO₂/SiO₂) 催化剂, 并以苯酚为模型物, 考察了催化剂在可见光区、紫外光区和太阳光下的光催化活性, 以及催化剂的使用寿命和分离性能. 采用 X 射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱、紫外-可见漫反射光谱、X 射线衍射、透射电镜及 N₂ 吸附-脱附等技术对催化剂进行了表征. 结果表明, S 以 +6 价形式进入 TiO₂ 体相并置换晶格中的 Ti⁴⁺, 适量 S 掺杂的 S-TiO₂/SiO₂ 在紫外光区、可见光区和太阳光下均表现出较高的光催化活性. SiO₂ 与 TiO₂ 界面间有 Ti-O-Si 键形成, 结合牢固. S 掺杂在 TiO₂ 表面生成 Ti-O-S 键, 形成新的能级结构, 使光催化剂在 450~550 nm 产生吸收, 诱发 TiO₂ 可见光催化活性; 同时提高了 TiO₂ 表面羟基数量. SiO₂ 的加入可减小 TiO₂ 颗粒的平均尺寸, 增大催化剂的比表面积, 改善催化剂的分离性能, 提高催化剂的使用寿命.

关键词: 二氧化钛; 二氧化硅; 硫掺杂; 可见光; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-11-22. 接受日期: 2012-01-16.

*通讯联系人. 电话: 13178389782; 传真: (0591)83715175; 电子信箱: fjchenxy@126.com

基金来源: 国家自然科学基金 (31000269); 福建省高等学校杰出青年科研人才培育计划 (JA11072).

Preparation and Properties of Sulfur-Doped Visible-Light Response S-TiO₂/SiO₂ Photocatalyst

CHEN Xiaoyun^{1,*}, LU Dongfang², LIN Shufang¹

¹College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, Fujian, China

²College of Landscape Architecture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, Fujian, China

Abstract: S-doped visible-light response S-TiO₂/SiO₂ photocatalyst samples were prepared by a hydrolysis-precipitation method. The photocatalytic activity was investigated by the degradation of phenol. The separability of S-TiO₂/SiO₂ was determined by sedimentation. X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and N₂ adsorption-desorption were used for catalyst characterization. The results showed that cationic S⁶⁺ was incorporated into TiO₂ lattice and substituted part of Ti⁴⁺. S-TiO₂/SiO₂ with suitable S-doping exhibited higher activity under ultraviolet light, visible light, and solar irradiation. S-TiO₂/SiO₂ exhibited better decanting ability and less deactivation. Doped-S can form a new bond of Ti-O-S above the valence band of TiO₂ to extend the adsorption edge to 450~550 nm, and can increase amount of surface OH⁻ of TiO₂. The addition of SiO₂ can form a new bond of Ti-O-Si, beneficial to the high dispersion, and larger surface area of S-TiO₂/SiO₂.

Key words: titania; silica; sulfur-doping; visible light; photocatalysis

Received 22 November 2011. Accepted 16 January 2012.

*Corresponding author. Tel: +86-13178389782; Fax: +86-591-83715175; E-mail: fjchenxy@126.com

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (31000269) and Talent Training Program for Distinguished Young Scholars in Universities of Fujian Province (JA11072).

近年来 TiO₂ 光催化氧化技术广泛应用于解决日益严重的水、空气、土壤等环境污染问题^[1~6]. 但

是, 从应用的角度看, 目前还存在较多的问题^[7~12]. TiO₂ 光催化剂的光谱响应范围 < 387 nm, 对太阳能

的利用率较低;以电驱动的紫外光源,其电-光转换效率低于 25%,大部分电能转化为热能而转移出反应体系未被利用,反应体系的总能量利用率较低;常规 TiO₂ 光催化剂的量子效率较低;光催化剂吸附性能较差,活性偏低;光催化剂粉末较难分离;光催化剂易中毒而失活等。

近年来人们研究发现, N, S, F 和 C 等非金属离子的掺杂可提高 TiO₂ 可见光响应能力^[13-18];但直接采用 TiO₂ 进行掺杂,所制得的可见光响应 TiO₂ 催化剂在光催化活性、稳定性、光吸收效率、分离性能、使用寿命等方面还不甚理想^[19-22]。将 TiO₂ 与 SiO₂, Al₂O₃, 活性炭等吸附剂结合,通过吸附剂所提供的高浓度底物环境,提高了 TiO₂ 光催化降解有机及无机污染物的速率^[23-26];同时,吸附剂的存在还可改善 TiO₂ 的分离性能,抑制 TiO₂ 失活^[24,25]和 TiO₂ 晶粒生长,提高锐钛矿 TiO₂ 相转变温度^[27-29]。文献^[22,30,31]以 SiO₂ 为载体,制备了 N 掺杂 TiO₂, 不仅使其具有可见光催化活性,而且使用寿命也明显延长。本课题组以尿素为 N 源,采用液相水解-沉淀法制得 SiO₂ 负载的 N 掺杂 TiO₂ 光催化剂,在紫外光区及可见光区对苯酚的光催化降解都表现出较高的活性,且催化剂较易分离,使用寿命较长,表现出良好的应用前景^[32]。

本文尝试将 SiO₂ 优良的吸附性能与 S 掺杂 TiO₂ 的可见光响应性能相结合,以期制备一种宽光域响应范围、易分离、不易失活的高效光催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在恒温水浴 (25 °C) 和搅拌的条件下,将 10 ml 的 TiCl₄ (AR, 阿拉丁) 缓慢滴加到 200 ml 蒸馏水和 0.5 g 的 SiO₂ ($A_{\text{BET}} = 850 \text{ m}^2/\text{g}$) 混合溶液中,反应 30 min 后升至 80 °C,并保持 30 min,再以浓 NH₃·H₂O 调节溶液 pH = 7,继续反应 30 min。将固相产物于室温陈化 10 h,然后用蒸馏水洗涤至无 Cl⁻检出(滴加 0.1 mol/L 的 AgNO₃ 无白色沉淀产生),再用乙醇洗 2 次,加入一定量的硫脲(Th, 控制 $n(\text{Ti})/n(\text{Th}) = 4/1, 4/2, 4/3$) 和乙醇,并在搅拌下反应 2 h,室温陈化 10 h, 85 °C 真空干燥,研磨后移入管式石英反应器中,以 10 °C/min 升至指定温度焙烧 2 h,即制得浅黄色的 S-TiO₂/SiO₂ 催化剂。在类似条件下制得对

照样品 TiO₂/SiO₂ 和 S-TiO₂, 另一对照样品为 P-25 (德国 Degussa 公司)。

1.2 催化剂的表征

利用美国物理电子公司 PHI 5700 型光电子能谱 (XPS) 仪测试 S-TiO₂/SiO₂ 的表面组成、化学态及元素含量, X 射线源采用 Al K_α ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) 射线,采用污染碳 C 1s ($E_b = 284.62 \text{ eV}$) 作能量校正,样品测试前进行 Ar⁺ 侵蚀处理。利用日本理学 D/max-r B 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析 S-TiO₂/SiO₂ 的晶型结构。Cu K_α 射线,管电压 45 kV,管电流 40 mA。根据 Scherrer 公式计算晶粒平均尺寸。利用美国 Nicolet-380 型傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 仪研究 S-TiO₂/SiO₂ 界面的变化情况, KBr 压片法。利用荷兰飞利浦公司 TECANAI 10 型透射电子显微镜 (TEM) 观察 S-TiO₂/SiO₂ 样品的形貌。将少量样品分散到乙醇中,采用浸涂法将样品涂覆到碳膜铜网上。利用紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 分析 S-TiO₂/SiO₂ 的能带结构以及对光的吸收性能。DRS 测试在装有积分球的 TU-1901 型紫外-可见光谱仪上进行,以 BaSO₄ 作参比。在北京彼奥德公司 SSA4300 型孔隙及比表面积分析仪上进行 N₂ 吸附-脱附实验。样品测试前在 200 °C 脱气 2 h,按照 BET 方程计算 S-TiO₂/SiO₂ 的比表面积。

1.3 催化剂的评价

光催化反应在自制的 250 ml 石英/玻璃夹套式反应器中进行^[13]。石英/玻璃管内置 8 W 低压汞灯 ($\lambda_{\text{ML}} = 365 \text{ nm}$), 作为紫外光光源,或 350 W 球型氙灯 ($\lambda_{\text{ML}} = 500 \text{ nm}$, 以玻璃滤光管滤去 $\lambda_{\text{ML}} < 400 \text{ nm}$ 的光) 为可见光光源;向反应器外层夹套通入冷却水以使反应温度维持在 (25 ± 1) °C,反应器外层以铝箔包覆以避免其它光干扰。反应前避光磁力搅拌 30 min,使苯酚水溶液 (0.05 g/L) 在催化剂表面吸附达平衡,并通入 80 ml/min 的空气,用来搅拌和补充溶解氧,催化剂用量为 1.0 g/L。每 20 min 取样 5 ml,离心分离,取上层清液以 TU-1901 型紫外-可见分光光度计测量 270 nm 处吸光度,根据郎伯-比尔定律计算苯酚浓度。

太阳光活性测试:称 0.1 g 催化剂倒入直径为 15 cm 的平皿,加 100 ml 苯酚溶液 (0.05 g/L),在磁力搅拌下吸附 30 min,然后用保鲜膜封住平皿口,放在太阳光下照射。日期 2011 年 8 月 15 日,时间

9:00~15:00, 温度 27~36 °C.

催化剂使用寿命测试同上, 反应 2 h 后离心分离出催化剂, 直接加到反应器中, 进行下一次反应; 采用沉降法测试分离性能^[25].

2 结果与讨论

2.1 XPS 结果

图 1 为 S-TiO₂/SiO₂ 催化剂的 XPS 谱. 由图 1(a) 可见, 该样品上出现了 Ti 2p_{1/2}, Ti 2p_{3/2}, Ti 2s, Ti

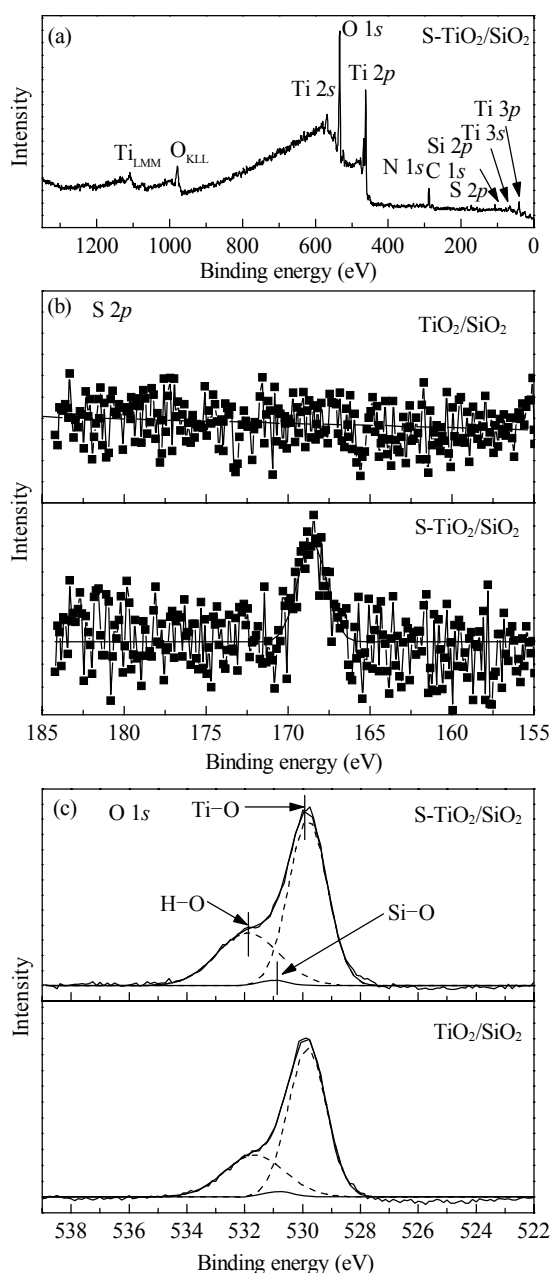


图 1 S-TiO₂/SiO₂ 样品的 XPS 谱

Fig. 1. XPS spectra of S-TiO₂/SiO₂ samples.

3s, Ti 3p, O 1s, S 2p, Si 2p 和 C 1s 谱峰. 其中 C 1s 为有机碳污染峰; 1113.3 和 982.5 eV 处分别为 Ti 和 O 的俄歇电子峰; 401.9 eV 处为催化剂表面吸附 N₂ 的 N 1s 峰^[10]; 396.0 eV 附近未出现晶格的 N 1s 峰; 168.5 eV 出现一个新的 S 2p 峰, 结合 S 2p 的高分辨率 XPS 谱 (见图 1(b)) 拟合峰, 可知 S 是以 S⁶⁺ 形式进入 TiO₂ 体相中.

表 1 为不同 S 掺杂量的 S-TiO₂/SiO₂ 催化剂 XPS 分析结果. 可以看出, 各样品中 O 含量基本相同. 随着 S 掺杂量的增加, Ti 含量逐渐减少, Ti/O 比也逐渐减小. 这表明 S⁶⁺ 置换晶格中的 Ti⁴⁺, 形成新的能级结构. 这是由于 S⁶⁺ 的尺寸太大, 不可能在 Ti-O 隙间或者置换 O 产生掺杂态, 但可置换晶格 Ti⁴⁺ [33,34]. 由样品的 O 1s 高分辨率 XPS 谱 (图 1(c)) 可见, O 1s 谱峰形状不对称, 说明存在不同化学态的 O. 按照结合能增加的顺序可依次解析为 Ti-O (529.9 eV), Si-O (530.8 eV), H-O (531.8 eV); 按峰面积计算出这三种 O 的比例, 结果列于表 2. 可以看出, S 掺杂提高了 TiO₂ 表面羟基 O 的数量, TiO₂ 晶格 O 的比例降低. 而表面羟基可捕获光生空穴, 生成活性物种·OH 自由基, 它在吸附相和溶液相中都易引发物质的氧化反应, 从而提高光催化氧化效率^[35].

表 1 S-TiO₂/SiO₂ 样品的 XPS 元素分析结果

Table 1 XPS elements analysis results of S-TiO₂/SiO₂ samples

Sample (n(Ti)/n(Th))	Element amount (%)				n(Ti)/n(O)
	Si	Ti	O	S	
TiO ₂ /SiO ₂	3.83	22.65	73.52	0.00	0.3081
S-TiO ₂ /SiO ₂ (4/1)	3.81	22.31	73.56	0.32	0.3033
S-TiO ₂ /SiO ₂ (4/2)	3.79	22.07	73.58	0.56	0.2999
S-TiO ₂ /SiO ₂ (4/3)	3.85	21.62	73.50	1.03	0.2941

Th—thiourea.

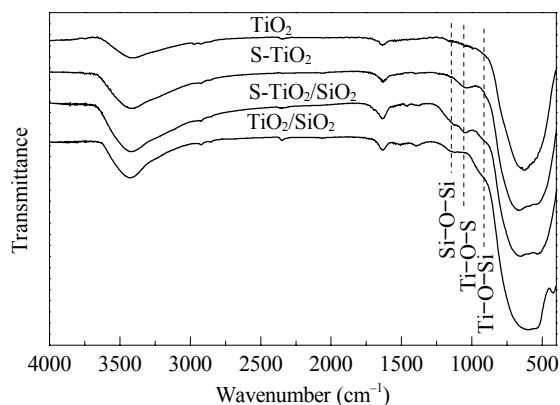
表 2 不同 TiO₂ 样品中 H-O, Ti-O 和 Si-O 的 O 含量

Table 2 The O amounts of H-O, Ti-O, and Si-O in different TiO₂ samples

Sample	Amount (%)			n(H-O)/n(Ti-O)
	H-O	Ti-O	Si-O	
TiO ₂	28.76	71.24	0.00	0.4037
TiO ₂ /SiO ₂	29.33	67.95	2.73	0.4316
S-TiO ₂ /SiO ₂	33.07	64.17	2.76	0.5153

2.2 FT-IR 结果

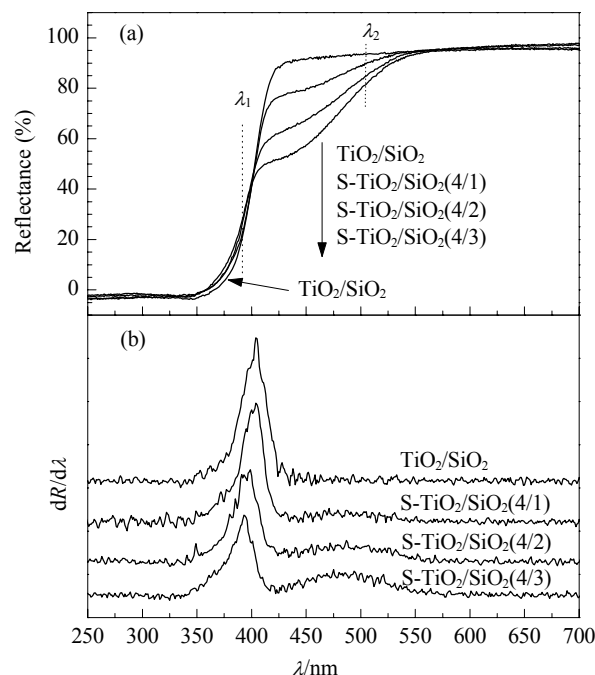
图 2 为不同 TiO₂ 样品的 FT-IR 谱. 可以看出, 各样品主要在 3430, 1630, 1138, 1038, 925 和 615

图 2 不同 TiO₂ 样品的 FT-IR 谱Fig. 2. FT-IR spectra of different TiO₂ samples.

cm⁻¹ 处出现 6 个吸收峰. 其中 3430 和 1630 cm⁻¹ 分别为表面吸附的水分子或表面 O-H 伸缩和弯曲振动峰, 且随着 S 的掺杂而变强且变宽. 与 XPS 结果一致, 即 S 掺杂使得 TiO₂ 表面羟基数量增加. 1138 cm⁻¹ 为 Si-O-Si 键的吸收峰^[22,36]. 925 cm⁻¹ 为 Ti-O-Si 伸缩振动峰^[22,37,38], 而 Ti-O-Si 键的生成表明 TiO₂ 与 SiO₂ 结合比较牢固, 在实际应用中不易流失. 500~680 cm⁻¹ 为 Ti-O 伸缩振动峰, S 的掺杂使其变宽, 同时在 1043 cm⁻¹ 出现 Ti-O-S 键的吸收峰^[39-41]. 与 XPS 结果一致, 即掺杂 S 进入 TiO₂ 晶格中, 形成了晶格缺陷.

2.3 UV-Vis DRS 结果

图 3 为不同 S-TiO₂/SiO₂ 样品的 UV-Vis DRS 谱. 可以看出, S 掺杂使得 TiO₂/SiO₂ 催化剂在可见光区域的反射明显减弱, 使参与光催化反应的光子数量增加. 由 DRS 谱的拐点可以看出, 在 387 nm 处锐钛矿相 TiO₂ 的特征吸收阈值发生蓝移. 这可能是由于受 Ti-O-S 化学键的作用, 导致在载流子由 TiO₂ 价带向导带激发的过程中产生了附加势垒, 故电子激发所需的能量增加^[37]; 另一方面, 量子尺寸效应理论认为, 半导体粒径越小, 带隙越宽, 吸收带边蓝移越明显. 另外, 样品在 450~550 nm 处吸收峰因 S 掺杂而产生第二个拐点, 且随着 S 掺杂量的增加, 其光吸收阈值蓝移加剧. 但 S 的掺杂并未改变 TiO₂/SiO₂ 催化剂在紫外光区的吸收. 第二拐点的出现表明 TiO₂ 中出现新的能级结构, 即 S 离子掺杂导致 TiO₂ 晶格发生局部微变, 形成一个禁带宽度较小的新能级, 而它在 λ ≥ 387 nm 的光照射下就能

图 3 不同 S-TiO₂/SiO₂ 样品的紫外-可见漫反射光谱及其一阶求导图Fig. 3. UV-Vis DRS spectra (a) and their first derivatives (b) of different S-TiO₂/SiO₂ samples.

发生电子跃迁^[39,42].

从 DRS 的一阶求导图可求出各 S-TiO₂/SiO₂ 催化剂的光吸收阈值, 依据 Khan 等^[43]报道的方法计算出禁带宽度, 结果列于表 3. 可以看出, 随着掺杂 S 量的增加, 第二能级的禁带宽度逐渐减小.

2.4 样品的晶相和比表面积

图 4 为不同 S-TiO₂/SiO₂ 样品的 XRD 谱. 由图可见, 各 S-TiO₂/SiO₂ 催化剂均为锐钛矿相, 且未出现因 S 掺杂而引起锐钛矿 TiO₂ 特征峰位移. 而在相同条件下制得的 TiO₂/SiO₂ 样品已出现 12.5% 的金红石相. 由此可见, S 的掺杂提高了锐钛矿 TiO₂ 相转变温度. 由 Scherrer 公式算得各样品中 TiO₂ 的平均晶粒尺寸列于表 3. 由表可见, 掺 S 量对所得样品中 TiO₂ 平均晶粒尺寸影响不大; 但 SiO₂ 的加入使得 S-TiO₂ 的平均晶粒尺寸减小. 这可能与 TiO₂ 晶型转变过程中受 Ti-O-Si 键作用有关, 因不同原子间的相互作用抑制了锐钛矿相 TiO₂ 晶型生长^[32].

由表 3 还可以看出, S-TiO₂/SiO₂(4/2) 样品的比表面积为 170.2 m²/g, 约是 S-TiO₂ 的 2.6 倍. 由 ΔΔ 结果可见, SiO₂ 的加入使得 S-TiO₂ 的比表面积明显增大. 在晶格缺陷等其他因素相同时, 样品的比表

表 3 不同 S-TiO₂/SiO₂ 样品的性质
Table 3 Characteristics of different S-TiO₂/SiO₂ samples

Sample	Crystalline size (nm)	$A_{S-TiSi}/(m^2/g)$	ΔA	1st adsorption edge (λ_1/nm)	1st $E_{Band\ gap}$ (eV)	2nd adsorption edge (λ_2/nm)	2nd $E_{Band\ gap}$ (eV)
TiO ₂	15.5	43.8	0	403.1	3.076	—	—
S-TiO ₂	13.2	65.3	0	396.7	3.126	478.5	2.591
TiO ₂ /SiO ₂	13.0	145.9	53.7	402.2	3.083	—	—
S-TiO ₂ /SiO ₂ (4/1)	11.3	168.4	76.2	399.9	3.101	476.7	2.601
S-TiO ₂ /SiO ₂ (4/2)	11.0	170.2	78.0	395.9	3.132	481.6	2.575
S-TiO ₂ /SiO ₂ (4/3)	11.2	171.8	79.6	391.0	3.171	486.5	2.549

$\Delta A = A_{S-TiSi} - A_{Si} \times 6\% - A_{Ti} \times 94\%$; A_{S-TiSi} —surface area of S-TiO₂/SiO₂; A_{Si} —surface area of SiO₂; A_{Ti} —surface area of TiO₂.

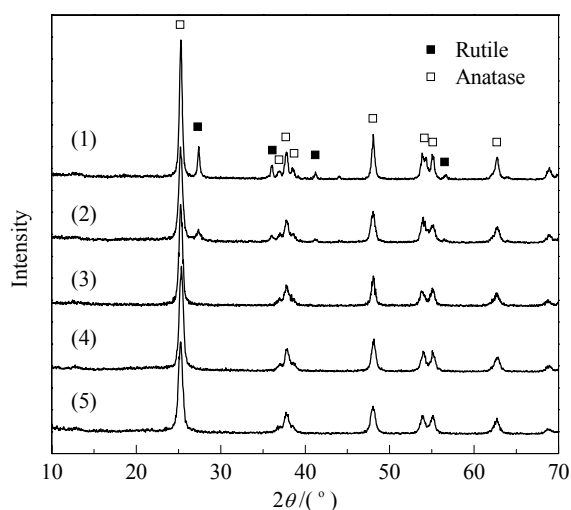


图 4 不同 S-TiO₂/SiO₂ 样品的 XRD 谱

Fig. 4. XRD patterns of different S-TiO₂/SiO₂ samples. (1) TiO₂/SiO₂; (2) S-TiO₂; (3) S-TiO₂/SiO₂(4/1); (4) S-TiO₂/SiO₂(4/2); (5) S-TiO₂/SiO₂(4/3).

面积较大时,其吸附的底物量也大,从而有利于光催化反应的进行^[44].

2.5 TEM 结果

图 5 为 S-TiO₂ 和 S-TiO₂/SiO₂ 催化剂的 TEM 照片.可以看出, S-TiO₂/SiO₂ 的颗粒大小分布较均

匀,颗粒较小(粒径为 8~15 nm); S-TiO₂ 的颗粒大小分布不均匀,颗粒较大(粒径为 15~25 nm).由此可见, SiO₂ 的加入可改善 S-TiO₂ 的颗粒分布,并减小其颗粒尺寸.而光催化剂较小的粒度有利于受光激发而产生的载流子,迅速转移至其表面参与反应,从而降低了载流子复合几率,提高了光催化反应量子效率^[45-47].

2.6 光催化剂活性

图 6 为不同 S-TiO₂/SiO₂ 样品的光催化活性.由图 6(a)可以看出, S 的掺杂使得 TiO₂/SiO₂ 的可见光催化活性显著提高,且随着掺 S 量的增加而逐渐提高,至 $n(Ti)/n(Th) = 4/2$ 时活性最高,反应 120 min,苯酚完全去除.在相同条件下, S-TiO₂, TiO₂/SiO₂, TiO₂ 和 P-25 在反应 140 min 内苯酚去除率分别为 87.1%, 24.2%, 21.2% 和 16.5%.结合 DRS 实验可知,第二吸收阈值蓝移并不能保证光催化剂的可见光活性提高,而是存在一个最佳值.其原因可能是: S 掺杂后新形成的能级与锐钛矿 TiO₂ 能级形成复合能级结构,两者价带电势差可使 TiO₂ 价带光生空穴向新形成能级迁移,从而有效降低光生电子-空穴复合几率,进而提高催化剂活性;当 S 掺杂量

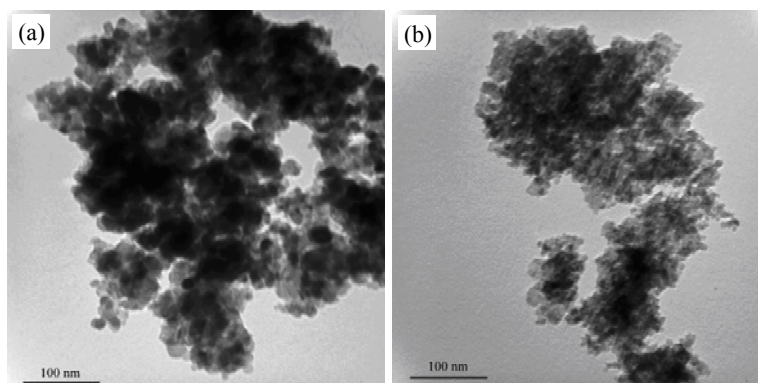


图 5 S-TiO₂ 和 S-TiO₂/SiO₂ 样品的 TEM 照片

Fig. 5. TEM images of S-TiO₂ (a) and S-TiO₂/SiO₂ (b) samples.

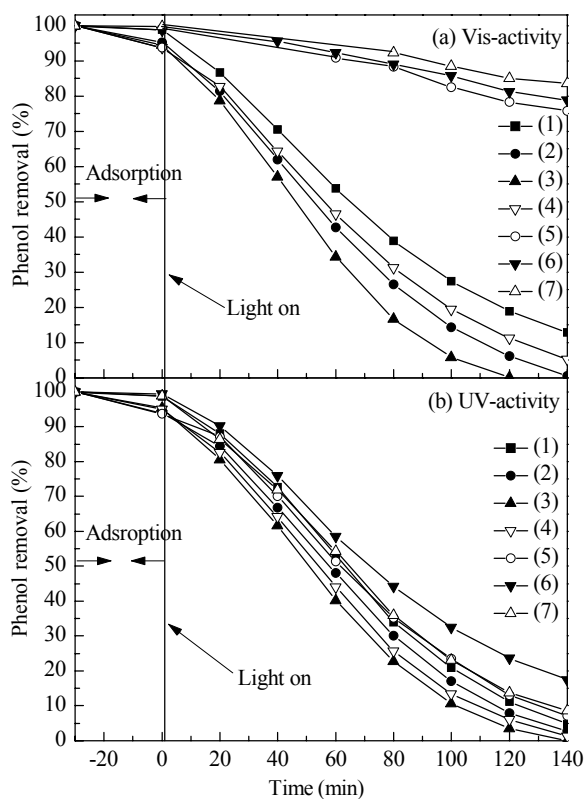


图 6 不同 S-TiO₂/SiO₂ 样品的光催化活性

Fig. 6. Photocatalytic activity of different S-TiO₂/SiO₂ samples under visible light (a) and UV light (b). (1) S-TiO₂; (2) S-TiO₂/SiO₂(4/1); (3) S-TiO₂/SiO₂(4/2); (4) S-TiO₂/SiO₂(4/3); (5) TiO₂/SiO₂; (6) TiO₂; (7) P-25.

增加时,新形成的能级向高能级方向移动,禁带宽度减小,从而使跃迁到导带上的电子容易与新能级上的空穴复合,即 S 掺杂量过大时新形成能级成为电子-空穴的复合中心,从而使催化剂活性降低^[39].

由图 6(b) 可以看出,适宜 S 的掺杂使得 TiO₂/SiO₂ 催化剂不仅在可见光区保持较高活性,而且在紫外光区活性亦高于 S-TiO₂ 和 TiO₂/SiO₂, S-TiO₂/SiO₂ 可在 140 min 内完全去除苯酚,而 S-TiO₂, TiO₂/SiO₂, TiO₂ 和 P-25 上苯酚去除率分别为 95.2%, 86.9%, 82.6% 和 91.45%.

如图 7 所示,在太阳光照射下, S 的掺杂使得 TiO₂ 催化剂活性显著提高,在测试时间内苯酚几乎可完全去除,而 TiO₂/SiO₂, TiO₂ 和 P-25 对苯酚去除率均在 40% 以下.

图 8 为 S-TiO₂/SiO₂ 和 S-TiO₂ 的重复使用性能.使用相同次数时, S-TiO₂/SiO₂ 的催化活性明显高于 S-TiO₂, 循环使用 6 次后, S-TiO₂/SiO₂ 和 S-TiO₂ 对苯酚的去除率分别为 79.8% 和 9.7%. 由此可见,

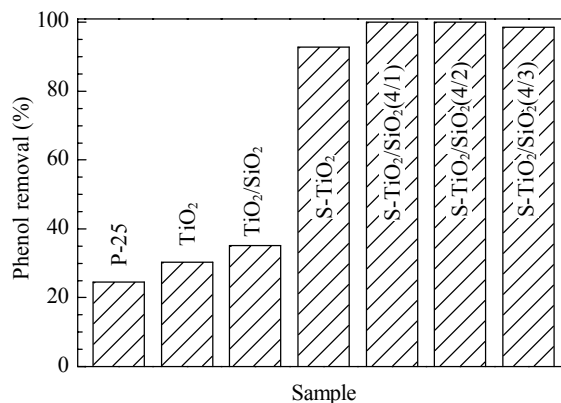


图 7 不同 S-TiO₂/SiO₂ 样品在太阳光下的光催化活性
Fig. 7. Photocatalytic activity of different S-TiO₂/SiO₂ samples under solar light.

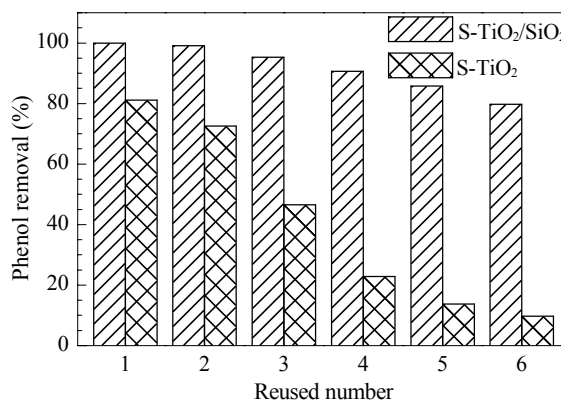


图 8 S-TiO₂/SiO₂ 和 S-TiO₂ 的重复使用性能

Fig. 8. Reusability of S-TiO₂/SiO₂ and S-TiO₂ for phenol degradation.

SiO₂ 的加入有效抑制了催化剂失活. 催化剂分离性能实验表明, S-TiO₂/SiO₂ 在 1 h 内完全沉降分离, S-TiO₂ 需 4 h, 而 P-25 在 3 d 内还未见明显的分层.

综上所述, 本文所制 S-TiO₂/SiO₂ 催化剂不仅拓展了 TiO₂ 的光响应范围, 提高催化剂在紫外光区及可见光区的活性, 而且改善了催化剂的分离性能, 提高催化剂的使用寿命.

3 结论

采用液相水解-沉淀法制得 S 掺杂 S-TiO₂/SiO₂ 可见光响应光催化剂. S⁶⁺ 掺杂形成新的能级结构, 使光催化剂在 450~550 nm 产生吸收, 诱发 TiO₂ 可见光催化活性; 紫外光照射下, 新能级与锐钛矿 TiO₂ 能级形成复合能级结构, 捕获光生空穴, 提高光生电子-空穴的分离效率乃至光催化活性. TiO₂ 与 SiO₂ 界面间 Ti-O-Si 键的生成使 TiO₂ 与 SiO₂ 结

合比较牢固,使用时不易流失. S-TiO₂/SiO₂ 的宽光域响应、易分离、使用寿命长的特性,使其在废水、废气处理领域具有潜在的应用价值.

参 考 文 献

- Higashimoto S, Tanihata W, Nakagawa Y, Azuma M, Ohue H, Sakata Y. *Appl Catal A*, 2008, **340**: 98
- Zheng W J, Liu X D, Yan Zh Y, Zhu L J. *ACS Nano*, 2009, **3**: 115
- Paramasivam I, Macak J M, Selvam T, Schmuki P. *Electrochim Acta*, 2008, **54**: 643
- 陈孝云, 陈星, 洪时伟, 陈筱, 黄彪. 催化学报 (Chen X Y, Chen X, Hong Sh W, Chen X, Huang B. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 1762
- Zhang Z Zh, Wang X X, Long J L, Gu Q, Ding Zh X, Fu X Zh. *J Catal*, 2010, **276**: 201
- Wang Y, Feng C X, Zhang M, Yang J J, Zhang Zh J. *Appl Catal B*, 2010, **100**: 84
- Putta T, Lu M Ch, Anotai J. *J Environ Manag*, 2011, **92**: 2272
- Hu Sh Zh, Wang A J, Li X, Löwe H. *J Phys Chem Solids*, 2010, **71**: 156
- Kim S H, Lee S K. *J Photochem Photobiol A*, 2009, **203**: 145
- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. *Science*, 2001, **293**: 269
- Burda C, Lou Y B, Chen X B, Samia A C S, Stout J, Gole J L. *Nano Lett*, 2003, **3**: 1049
- Sato S, Nakamura R, Abe S. *Appl Catal A*, 2005, **284**: 131
- 刘守新, 陈孝云, 陈曦. 催化学报 (Liu Sh X, Chen X Y, Chen X. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 697
- Rockafellow E M, Stewart L K, Jenks W S. *Appl Catal B*, 2009, **91**: 554
- Cantau C, Pigot T, Dupin J C, Lacombe S. *J Photochem Photobiol A*, 2010, **216**: 201
- 陈艳敏, 钟晶, 陈锋, 张金龙. 催化学报 (Chen Y M, Zhong J, Chen F, Zhang J L. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 120
- 唐玉朝, 黄显怀, 俞汉青, 胡春. 化学进展 (Tang Y Ch, Huang X H, Yu H Q, Hu Ch. *Chem Progr*), 2007, **19**: 225
- Li D, Haneda H, Labhsetwar N K, Hishita S, Ohashi N. *Chem Phys Lett*, 2005, **401**: 579
- Sato S. *Chem Phys Lett*, 1986, **123**: 126
- Saha N C, Tompkins H G. *J Appl Phys*, 1992, **72**: 3072
- 陈孝云, 刘守新, 张显权. 无机材料学报 (Chen X Y, Liu Sh X, Zhang X Q. *J Inorg Mater*), 2008, **23**: 464
- Hou Y D, Wang X C, Wu L, Chen X F, Ding Z X, Wang X X, Fu X Z. *Chemosphere*, 2008, **72**: 414
- Torimoto T, Okawa Y, Takeda N, Yoneyama H. *J Photochem Photobiol A*, 1997, **103**: 153
- Ao C H, Lee S C. *Appl Catal B*, 2003, **44**: 191
- 陈孝云, 刘守新, 陈曦, 孙承林. 物理化学学报 (Chen X Y, Liu Sh X, Chen X, Sun Ch L. *Acta Phys-Chim Sin*), 2006, **22**: 517
- Lee D-K, Kim S-C, Cho I-C, Kim S-J, Kim S-W. *Sep Purif Technol*, 2004, **34**: 59
- 李佑稷, 李效东, 李君文, 尹静, 冯春祥. 无机材料学报 (Li Y J, Li X D, Li J W, Yin J, Feng Ch X. *J Inorg Mater*), 2005, **20**: 291
- Tryba B, Morawski AW, Inagaki M. *Appl Catal B*, 2003, **46**: 203
- 陈孝云, 刘守新, 陈曦. 应用化学 (Chen X Y, Liu Sh X, Chen X. *Chin J Appl Chem*), 2006, **23**: 1218
- Kim C, Choi M, Jang J. *Catal Commun*, 2010, **11**: 378
- Li X K, Yue B, Ye J H. *Appl Catal A*, 2010, **390**: 195
- 陈孝云, 陆东芳, 张淑惠, 黄碧珠. 无机化学学报 (Chen X Y, Lu D F, Zhang Sh H, Huang B Zh. *Chin J Inorg Chem*), 2012, **28**: 307
- Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, Asai K, Mitsui T, Matsumura M. *Appl Catal A*, 2004, **265**: 115
- 王永强, 于秀娟, 杨红芬, 明琪, 孙德智. 无机化学学报 (Wang Y Q, Yu X J, Yang H F, Ming Q, Sun D Zh. *Chin J Inorg Chem*), 2006, **22**: 771
- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, Bahnemann D W. *Chem Rev*, 1995, **95**: 69
- 刘亚琴, 徐耀, 李志杰, 张秀萍, 吴东, 孙予罕. 化学学报 (Liu Y Q, Xu Y, Li Zh J, Zhang X P, Wu D, Sun Y H. *Acta Chim Sin*), 2006, **64**: 453
- 黄浪欢, 陈彩选, 刘应亮. 催化学报 (Huang L H, Chen C X, Liu Y L. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 1101
- Zhang X, Zhang F, Chan K Y. *Appl Catal A*, 2005, **284**: 193
- 陈孝云, 刘守新. 物理化学学报 (Chen X Y, Liu Sh X. *Acta Phys-Chim Sin*), 2007, **23**: 701
- Han C, Pelaez M, Likodimos V, Kontos A G, Falaras P, O'Shea K, Dionysiou D D. *Appl Catal B*, 2011, **107**: 77
- Nam S H, Kim T K, Boo J H. *Catal Today*, in press
- Cui Y, Du H, Wen L Sh. *Solid State Commun*, 2009, **149**: 634
- Khan S U M, Al-Shahry M, Ingter W B. *Science*, 2002, **297**: 2243
- Benesi H A. *J Phys Chem*, 1957, **61**: 970
- Choi E H, Hong S I, Moon D J. *Catal Lett*, 2008, **123**: 84
- Choi H, Sofranko A C, Dionysiou D D. *Adv Funct Mater*, 2006, **16**: 1067
- Zhang Zh B, Wang Ch Ch, Zakaria R, Ying J Y. *J Phys Chem B*, 1998, **102**: 10871