

S 掺杂纳米 TiO₂ 的可见光响应机制

许珂敬, 尚超峰, 李 芳

(山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255049)

摘要: 以硫脲为 S 的源物质, 以钛酸丁酯为 TiO₂ 的前驱体, 采用溶胶-凝胶法制备 S-TiO₂ 光催化剂。利用 XRD, XPS 和 FTIR 等技术分析 S 掺杂对 TiO₂ 晶格结构的影响, 并探讨元素 S 在 TiO₂ 晶格中的化学状态以及所形成的化学键的类型。结果表明: 掺杂的 S 以 S⁴⁺ 进入 TiO₂ 晶格中取代部分 Ti⁴⁺, 形成 Ti_{1-x}S_xO₂ 催化剂; S⁴⁺ 在 TiO₂ 的价带上形成 1 个电子占据能级, 价带上的电子占据能级的价带顶位主要由 S_{3p} 态构成, 同时 S_{3p} 也有助于形成 1 个由 Ti_{3d} 和 O_{2p} 态构成的导带, S_{3p} 态与价带的交叉使价带变宽, 导致能带变窄, 从而改善 TiO₂ 的光谱响应, 使吸收边缘扩展到可见光的区域。对亚甲基蓝的光降解实验结果证实硫掺杂明显提高了光催化活性。

关键词: S-TiO₂ 光催化剂; 掺杂机制; 化学状态; 可见光; 吸收活性

中图分类号: O 643

文献标识码: A

Mechanism of sulfur-doping on TiO₂ photo-response under visible light

XU Ke-jing, SHANG Chao-feng, LI Fang

(School of Materials Science and Technology, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: S-TiO₂ photocatalysts, with thiourea as source substance of S and titanium tetrabutoxide (Ti(OC₄H₉)₄) as precursor of titanium dioxide, were prepared by sol-gel method. The effects of sulfur-doping on TiO₂ crystal structure, the chemical states of S atom in TiO₂ crystals and the chemical bonds formed in TiO₂ were analyzed by XRD, XPS and FTIR. The results show that S atom as the state of S⁴⁺ in TiO₂ crystal lattices substitutes part of Ti atoms and form Ti_{1-x}S_xO₂ catalyst, and S⁴⁺ forms an electron-occupied level in valence band (VB), and the electron occupies level above the VB consists of S_{3p} states, at the same time, the S_{3p} states contribute to the formation of a conduction band with Ti_{3d} and O_{2p} states, the chiasma of S_{3p} states and the VB make VB broaden and result in energy gap narrow down, and then improve the optical response of TiO₂ and extend its absorption edge into the visible-light region.

Key words: S-TiO₂ photocatalyst; doping mechanism; chemical state; visible light; absorption activity

纳米 TiO₂ 光催化剂在紫外光下具有很强的光催化活性和化学稳定性, 但对可见光的吸收活性很低, 可以通过掺杂的方式增大 TiO₂ 对可见光的吸收。大多数关于多种金属元素的掺杂作用研究认为^[1-4], 金属元素掺杂的 TiO₂ 光催化剂并不具备长期的稳定性, 或在宽泛的应用范围内不具备更有效的高活性, 而受酸(碱)介质的影响很大^[5-6]。也有研究认为^[7-9], 掺杂非金属

元素能够满足提高 TiO₂ 可见光吸收活性并能长期稳定的需要, 认为位于元素周期表中元素 O 周围的非金属元素 C, N, P, F 和 S 等可以作为 TiO₂ 的掺杂元素而改善其对可见光响应。其中 C, N, P 和 F 元素大都是以负价元素掺杂到 TiO₂ 晶格中, 取代部分的 O 元素, 形成 TiO_{2-x}Y_x 形式的光催化剂。而 S 元素是多价元素(S²⁻, S⁴⁺和 S⁶⁺), 采用不同的掺杂手段, S 在

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA333040)

收稿日期: 2007-08-31; 修订日期: 2007-12-25

通讯作者: 许珂敬, 教授; 电话: 0533-2782232-1; E-mail: xukj@sdu.edu.cn

TiO₂ 晶格中化学状态也不同, 掺杂机制也不同。UMEBAYASHI 等^[10]采用 TiS₂ 光的热处理法获得具有可见光活性的 TiO_{2-x}S_x 光催化剂。ZHANG 等^[11]采用机械化学掺杂法获得了具有可见光活性的 TiO_{2-x}S_x 光催化剂, 证实 S 是以 S²⁻形式取代了 TiO₂ 晶格中的部分 O 形成 Ti—S 键; GÓMEZ 等^[12-13]采用硫化法将 S 引入 TiO₂ 晶格中, 形成 S=O 和 O—S—O 键, 这种硫酸化的 SO₄-TiO₂ 光催化剂具有电子缺陷和电子陷阱的特点, 可以提高 TiO₂ 的活性; OHNO 等^[14]采用湿化学法获得的 Ti_{1-x}S_xO₂ 形式的光催化剂对甲基蓝、2-异丙醇和羟基三环癸烷等表现出较强的降解能力。

本文作者以硫脲为 S 的源物质, 采用 Sol-Gel 法制备 S-TiO₂ 光催化剂, 主要研究 S 掺杂对 TiO₂ 晶格性能的影响, 建立湿化学元素法制备 S-TiO₂ 的掺杂机制, 以期对 S 掺杂提高 TiO₂ 可见光响应提供理论基础。

1 实验

1.1 纳米 TiO₂ 和 S-TiO₂ 光催化剂的制备

以钛酸丁酯 (Ti(OC₄H₉)₄) 为 TiO₂ 的前驱体, 以硫脲 (NH₂CSNH₂) 为 S 的源物质, 采用溶胶-凝胶法制备不同掺 S 量的 TiO₂ 凝胶, 在一定温度下煅烧和粉磨后得到不同的试样。掺 S 量以 Ti(OC₄H₉)₄ 与 NH₂CSNH₂ 的摩尔比计, 分别取为 0, 1:1, 2:1, 3:1 和 4:1; 煅烧温度为 500 °C, 升温速度为 40 °C/min, 保温时间为 3 h。

1.2 UV-Vis 光谱分析

采用 Cintra 10 型分光光谱仪(澳大利亚 GBC 产)分析试样的吸收光谱。

1.3 X 射线能谱分析

采用 INCA Energy 型 X 射线能谱仪(英国 OXFORD 产)作为 Sirion200 型扫描电子显微镜(荷兰 FEI 公司产)的附件可半定量地分析试样的元素成分。

1.4 XRD 晶相分析

采用 D8Advance 型多晶衍射仪(德国 Bruker 公司产), Cu 靶, 功率为 2.2 kW, 2θ 在 20°~80° 范围内, 分析试样的晶相及晶粒尺寸。

1.5 XPS 分析

采用 PHI Quantera SXM 型 X 射线光电子能谱仪分析 S 在 TiO₂ 晶格中的化学元素状态。采用的是单色

器, Al 阳极靶, 能量分辨率为 0.5 eV, 灵敏度为 3 mol/L CPS, 角分辨率为 45°, 分析室真空度为 6.7×10⁻⁸ Pa。溅射条件: 扫描 Ar⁺枪, 面积为 1 mm×1 mm, 溅射速率约为 20 nm/min, 能量为 2.0 kV, 发射电流为 20 mA。

1.6 FTIR 分析

采用 NicoletCentaurusTM 型傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo 产)进行 FTIR 图谱分析。

1.7 试样对甲基蓝溶液的光降解实验

采用 722 型分光光度计测定光催化剂的光降解性能。将一定量(50 mmol/L)的试样置于 200 mL 浓度为 10 mg/L 的甲基蓝溶液中, 并进行磁力搅拌 4 h, 使吸附达到平衡后再进行光降解反应。将其置于 300 W 高压汞灯下 15~20 cm 处, 在灯启动正常后开始计时, 每 30 min 取样 1 次测试其吸光度。溶液的浓度和吸光度 c_t 成正比, 其降解率可以表示为

$$(c_0 - c_t) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 c_0 为溶液的初始吸光度; c_t 为溶液光照一定时间后的吸光度; $(c_0 - c_t)$ 表示光照一段时间后溶液中残留的甲基蓝浓度^[15]。

2 结果与讨论

2.1 试样的 UV-Vis 光谱分析

为方便分析, 先将 S 的掺杂比设为 S 与 TiO₂ 的摩尔比 3:1, 烧结温度为 500 °C 的试样(记为 S-TiO₂ 试样)作为代表, 与纯的 TiO₂ 试样进行比较。根据半导体的性能, 纯 TiO₂ 和 S-TiO₂ 的能隙(E_g)可以根据以下公式计算^[12]

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (2)$$

式中 α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量, 当系数 m 取 1 时可以在能带间直接转换; E_g 可以根据吸收曲线到横坐标的外推法计算得出。

根据式(2)计算得到 TiO₂ 的 E_g 为 3.32 eV, 而 S-TiO₂ 的 E_g 减小为 3.03 eV。试样相应的 UV-Vis 光谱曲线如图 1 所示。由图 1 可知, S-TiO₂ 试样的吸收边缘迁移到 400 nm, 即 S-TiO₂ 在可见光下具有吸收活性。

2.2 S-TiO₂ 试样的 EDS 分析

图 2 所示为 S-TiO₂ 试样在 SEM 图中同视场内的

某个区域和某个点的 XRD 谱。可以看出, 在视场区域存在 S 元素及残余 C 化合物, S 含量为 2.70%(图 2(a)); 而从视场点分析可知, 试样中也存在 S 元素, 且含量也为 2.70%(图 2(b)), 这就说明 S 元素存在于 TiO₂ 颗粒中, 且分布均匀。

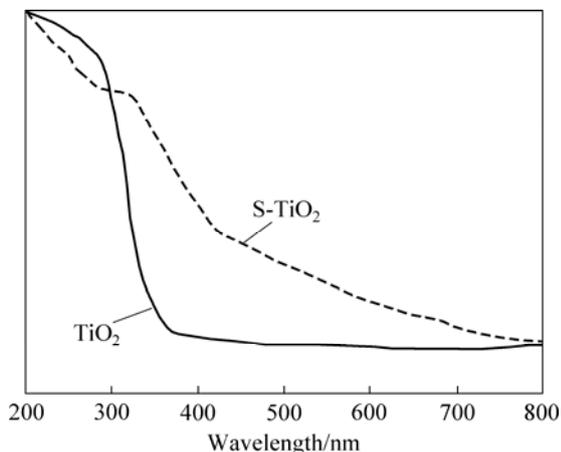


图 1 纯 TiO₂ 和 S-TiO₂ 试样的 UV-Vis 光谱
Fig.1 UV-Vis spectra of TiO₂ and S-TiO₂ samples

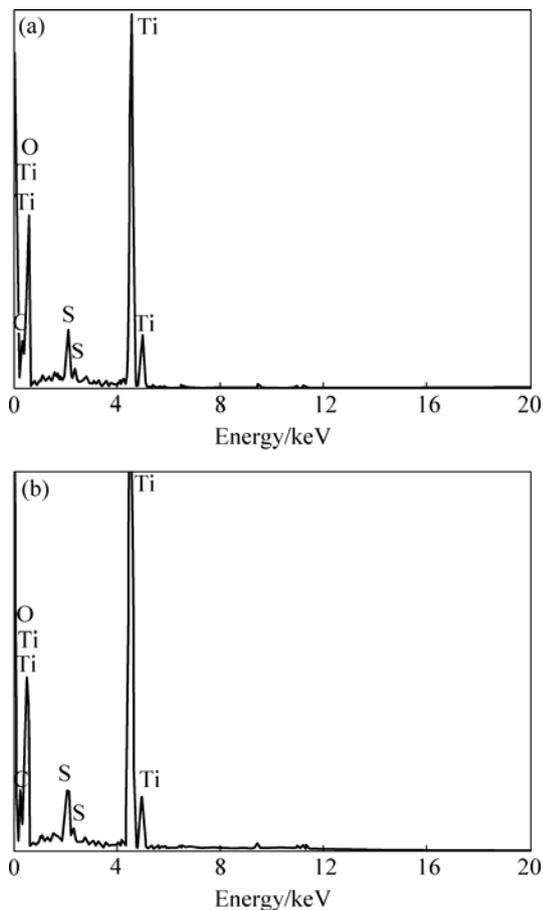


图 2 S-TiO₂ 粉末的 EDS 谱
Fig.2 EDS patterns of S-TiO₂ powders: (a) Selected area; (b) Some point of selected area

根据 EDS 分析结果可知, 掺杂硫脲的试样中不含 N 元素, 只含有少量 C 元素, 这是燃烧不完全造成的。综上所述, 可以认为, S-TiO₂ 具有可见光吸收活性是掺杂 S 的缘故。

2.3 掺杂 S 对 TiO₂ 晶格化学键的影响

图 3 所示为不同 S 掺杂量的 TiO₂ 在 500 °C 时的红外光谱, 图 4 所示为 S 与 TiO₂ 摩尔比为 3:1 的 TiO₂ 在 700 °C 时的红外光谱。从图 3 可以看出, 4 种 S 掺杂量的红外光谱在 3 400~3 455 cm⁻¹ 处有相同的吸收峰, 是由—OH 基团伸缩振动引起的, 一般是由游离水(如表面吸附水)产生的; 2 854~2 975 cm⁻¹ 处的吸收峰是由亚甲基—CH₂—的弯曲振动所产生的; 1 639 cm⁻¹ 处的吸收峰对应 H—O—H 的弯曲振动, 与结构水有

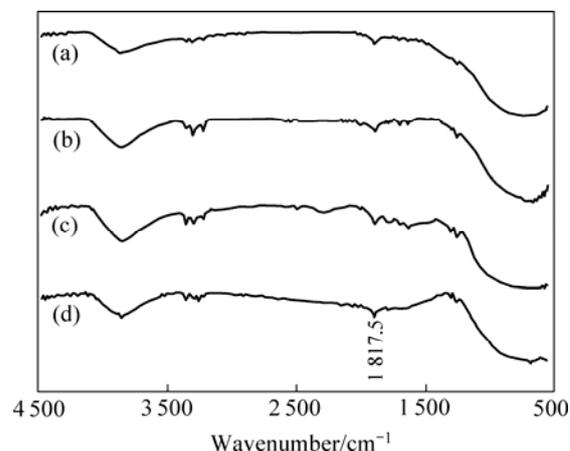


图 3 500 °C 下不同掺 S 量的 TiO₂ 红外光谱
Fig.3 FTIR spectra of TiO₂ with different amounts of S-doping at 500 °C: (a) 1:3; (b) 1:2; (c) 2:1; (d) 3:1

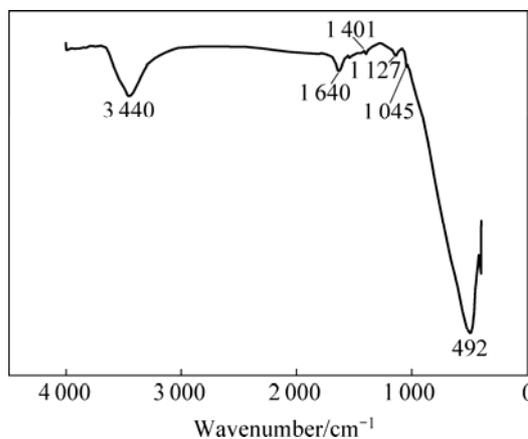


图 4 700 °C 下 S 与 Ti 摩尔比为 3:1 时 TiO₂ 试样的红外光谱
Fig.4 FTIR spectra of TiO₂ with mole ratio of S to Ti of 3:1 at 700 °C

关; 1 350~1 400 cm⁻¹ 处的吸收峰可认为是 CH₂ 和 CH₃ 基团中—CH 的对称变形引起的; 1 079 cm⁻¹ 处的吸收峰是 Ti—O—C 基团的特征振动引起; 870~950 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 C—CH₂ 基团引起; 450~700 cm⁻¹ 区域存在的峰是 [TiO₆] 八面配位体振动产生的, 说明 TiO₂ 的特征振动为其表面的 Ti—O 键的伸缩振动和变角振动。经对比发现, 960~1 150 cm⁻¹ 处有 3 个明显的吸收峰, 分别是 1 045, 1 080 和 1 127 cm⁻¹。从图 3 可以看出, 1 080 cm⁻¹ 处的吸收峰经 700 °C 热处理基本消失, 而 S—O 键反对称伸缩振动吸收峰正好在 1 000~1 300 cm⁻¹ 之间, 可以认为 1 045 cm⁻¹ 和 1 127 cm⁻¹ 处的峰为 S 在 TiO₂ 表面整合及双配位吸附所致。不同掺硫量在 960~1 300 cm⁻¹ 吸收峰也不相同, 随着掺硫量的增加 1 127 cm⁻¹ 特征峰越来越明显, 说明 S—O 键增多。

2.4 S 在 TiO₂ 晶格中的化学元素状态分析

图 5~7 所示为 S 与 Ti 摩尔比为 3:1 的 TiO₂ 样品经过 500 °C 热处理 3 h 的 XPS 全谱图。图中出现了 Ti_{2p1/2}, Ti_{2p3/2}, Ti_{2s}, Ti_{3s}, Ti_{3p}, O_{1s}, C_{1s}, S_{2s}, S_{2p} 和 O_{2s} 谱峰, 其中 C_{1s} 谱峰是校正电荷效应时的污染碳 (利用污染碳 C_{1s} 结合能做内标) 和部分残余有机物所致。891 eV 和 741 eV 处的峰分别为 Ti 和 O 原子的俄歇电子峰; 459.4、465.1 和 562.5 eV 处的峰分别为 Ti_{2p1/2}, Ti_{2p3/2} (如图 6 所示) 和 Ti_{2s} 峰为 Ti⁴⁺ 谱峰, 表明钛离子主要以正四价存在; 168 eV 处出现 1 个较宽的 S_{2p} 峰, 主要是硫的氧化离子态特征峰, 167.5 eV 和 168.2 eV 处的峰分别对应 S⁴⁺ 和 S⁶⁺。对该样品用去离子水和稀盐酸清洗几次、烘干后经 Ar⁺ 刻蚀测试发现, 微量的 S⁶⁺ 已经被洗去, 剩下 S⁴⁺, 质量分数为 2.70%。样品在未处理前, 是以 S²⁻ 存在; 当经过 500 °C 热处理后, S 以 S⁴⁺ 进入 TiO₂ 体相中。纯 TiO₂ 晶体的价带

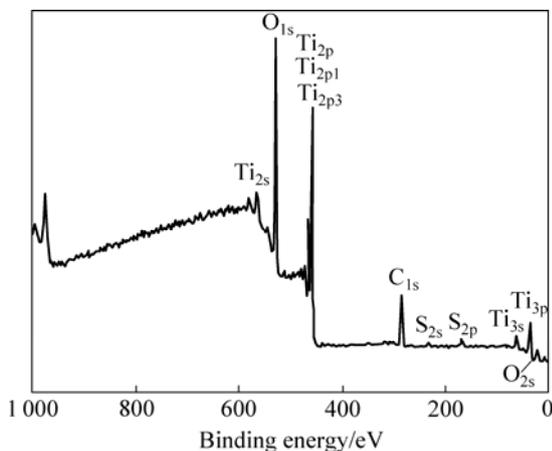


图 5 S-TiO₂ 试样的 XPS 全谱

Fig.5 XPS patterns of S-TiO₂ sample

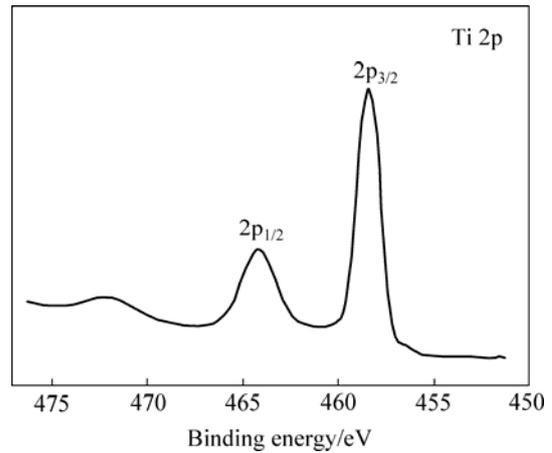


图 6 S-TiO₂ 中钛离子的 XPS 分谱

Fig.6 XPS pattern of titanium ion in S-doped TiO₂

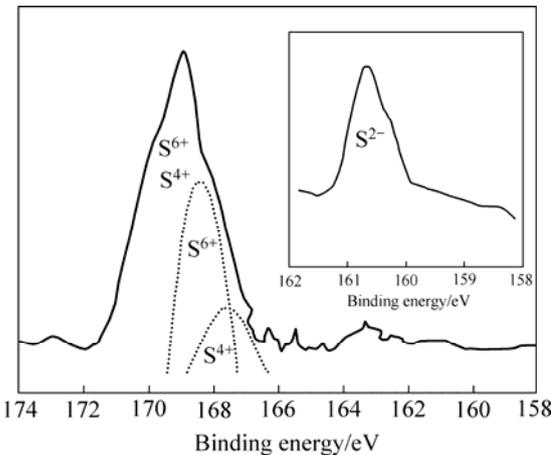


图 7 S-TiO₂ 中硫离子的 XPS 分谱

Fig.7 XPS pattern of sulfur ion in S-doped TiO₂

和导带均由 Ti_{3d} 和 O_{2p} 轨道组成, Ti_{3d} 轨道分裂为 t_{2g} 和 e_g 态, 导带被分成两部分: 形成较低与较高位态。当硫掺杂 TiO₂ 后, 在价带上形成 1 个电子占据能级, 同时 S_{3p} 也有助于形成 1 个由 Ti_{3d} 和 O_{2p} 态构成的导带。价带上的电子占据能级的价带顶位主要由 S_{3p} 态构成, S_{3p} 态与价带的交叉使价带变宽, 导致能隙变窄, 从而提高了其可见光的光谱响应。

为了进一步确定硫掺杂引起 TiO₂ 晶体结构的变化, 对 TiO₂ 和 S-TiO₂ 的 XRD 谱 (图 8) 中的 (101) 进行了分析, 结果如图 9 所示。可见, 硫掺杂 TiO₂ 样品与纯 TiO₂ 在 (101) 面的衍射峰位置基本不变, 但是明显宽化, 表明由于 S⁴⁺ 进入 TiO₂ 晶格中导致局部畸变, 平均晶胞长度没有改变。通过分析, 可以认为, 硫以四价阳离子态进入 TiO₂ 晶体结构取代了 Ti⁴⁺ 晶格位置, 形成 Ti_{1-x}S_xO₂ 固溶体。由于 S⁴⁺ 半径 (0.037 nm) 小

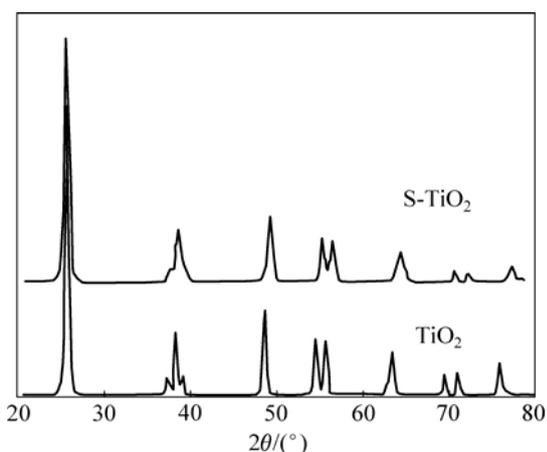


图8 TiO₂和S-TiO₂的XRD谱

Fig.8 XRD patterns of TiO₂ and S-TiO₂ samples

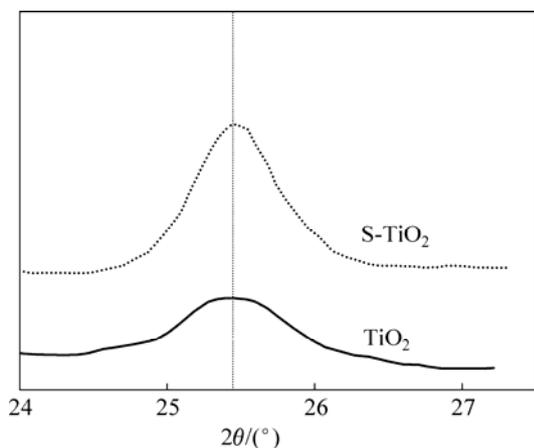


图9 TiO₂和S-TiO₂在(101)面的峰位图

Fig.9 XRD peaks of TiO₂ and S-TiO₂ samples

于Ti⁴⁺半径(0.074 nm),当S⁴⁺取代Ti⁴⁺后导致TiO₂晶体结构变形,晶格参数发生一定的改变。纯TiO₂的晶格参数为: $a=0.3804$ nm, $c=0.9531$ nm;而S⁴⁺掺杂后的TiO₂样品经500℃热处理后的晶格参数为: $a=0.3796$ nm, $c=0.9477$ nm。由此可见,S⁴⁺掺杂后引起TiO₂晶体发生了局部畸变,从而导致掺杂TiO₂光催化剂物理性能发生改变。

2.5 S与Ti摩尔比不同时TiO₂光催化剂对亚甲基蓝的降解作用

图10所示为S与Ti摩尔比不同时TiO₂试样(500℃/3h)对亚甲基蓝的降解曲线。很明显,掺杂硫的TiO₂对亚甲基蓝活性比纯TiO₂的高。当S与Ti的摩尔比为3时,降解效果最佳;当S与Ti摩尔比小于3时,光催化剂对亚甲基蓝的降解速率随掺杂比例的增大而增大;当S与Ti摩尔比大于3时,前1.5h

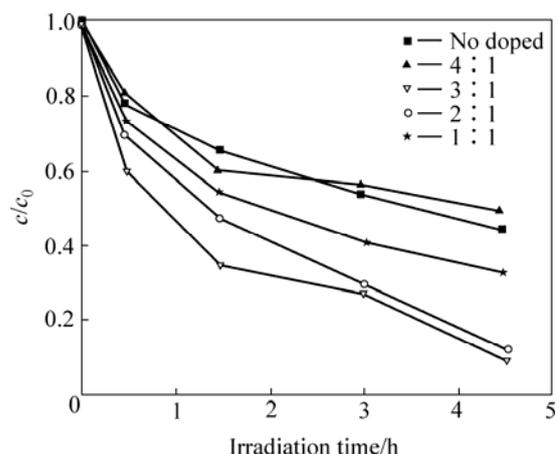


图10 不同S与Ti摩尔比的TiO₂试样对亚甲基蓝的降解曲线

Fig.10 Degradation curves of TiO₂ with different S/Ti mol ratios

的降解速率比未掺杂TiO₂的稍大,以后降解速率迅速降低。这可能是由于过多的硫化物覆盖在TiO₂表面,影响了其光催化性能。

总之,适量的硫掺杂可以明显提高TiO₂的光催化活性。

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法可以制备S-TiO₂光催化剂。适量的掺杂S可以使TiO₂的吸收边缘移动到400 nm,提高纳米TiO₂在可见光的吸收活性。

2) 红外光谱证明,S在TiO₂晶格中形成了S—O键,且在适量的S掺杂范围内,随着掺S量的增大,在TiO₂中的S—O键增多。光电子衍射光谱证明了S以S⁴⁺进入TiO₂晶体结构中取代部分Ti⁴⁺晶格位置,导致局部畸变,在价带上形成1个电子占据能级,同时,S_{3p}也有助于形成1个由Ti_{3d}和O_{2p}态构成的导带。

3) 价带上的电子占据能级的价带顶位主要由S_{3p}态构成,S_{3p}态与价带交叉使价带变宽,导致能带变窄,从而提高了可见光的光谱响应。对亚甲基蓝的光降解实验证实了硫掺杂可明显提高光催化活性。

REFERENCES

- [1] CHOI W K, TERMIN A, HOFFMANN M R. The role of metallic dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between

- photoreactivity charge carrier recombination dynamics[J]. *J Phys Chem*, 1997, 98: 13669–13679.
- [2] PING Yang, CHEN Lu, NAN Ping-hua, YU Kou-du. Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis[J]. *Materials Letters*, 2002, 57: 794–801.
- [3] 陈俊涛, 李新军, 杨莹, 王良炎, 何明光. 稀土元素掺杂对 TiO₂ 薄膜光催化性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21: 67–71.
- CHEN Jun-tao, LI Xin-jun, YANG Ying, WANG Liang-yan, HE Ming-guang. Effect of RE doping for photocatalytic properties of TiO₂ thin films[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21: 67–71.
- [4] RUPPERT A M, PARYJCZAK T. Pt/ZrO₂/TiO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde: Tuning the SMSI effect for optimum performance[J]. *Applied Catalysis A*, 2007, 320: 80–90.
- [5] ANPO M, TAKEUCHI M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216: 505–516.
- [6] OHNO T, AKIYOSHI M, UMEBAYASHI T, et al. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalyst and their photocatalytic activities under visible light[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 265(1): 115–121.
- [7] MORIKAWA T, ASAH I R, AOKI K, et al. Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping[J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part: Letters*, 2001, 40(6): 561–563.
- [8] CHOI W Y, TERMIN A, HOFFMANN M R. The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics[J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 98: 13669–13679.
- [9] ASAH I R, MORKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(13): 269–271.
- [10] UMEBAYASHI T, YAMAKI T, YAMAMOTO S, MIYASHITA A, TANAICA S, SUMITA T, ASAH I K. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(9): 5156–5160.
- [11] ZHANG Qi-wu, WANG Jun, YIN Shu, SATO T, SAITO F. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(6): 1161–1163.
- [12] GÓMEZ R, LÓPEZ T, ORTIZ-ISLAS E, NAVARRETE J, SÁNCHEZ E, TZOMPANZTZI F, BOKHIMI X. Effect of sulfation on the photoactivity of TiO₂ sol-gel derived catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 193: 217–226.
- [13] MIAO L, TANEMURA S, TOH S, WATANABE H, TOH S, KANEKO K. Structural and compositional characterization of N₂-H₂ plasma surface-treated TiO thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 244: 421–417.
- [14] OHNO T, AKIYOSH I M, UMEBAYASHI T, ASAH I K, MITSUI T, MATSUMURU M. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 265: 115–121.
- [15] 李立清, 刘宗耀, 唐新村, 唐琳, 郭三霞, 李海龙, 何益波. B/Fe₂O₃ 共掺杂纳米 TiO₂ 可见光下的催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(12): 2098–2103.
- LI Li-qing, LIU Zong-yao, TANG Xin-cun, TANG Lin, GUO San-xia, LI Hai-long, HE Yi-bo. Photocatalytic activity of nano-TiO₂ codoped with boron and B/Fe₂O₃ in visible region[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(12): 2098–2103.

(编辑 龙怀中)