

文章编号: 1004 - 0609(2006)07 - 1233 - 06

硫掺杂对纳米 TiO₂ 的结构相变及 可见光催化活性的影响^①

周武艺^{1, 2}, 曹庆云³, 唐绍裘², 罗颖¹

(1. 华南农业大学 理学院应用化学系, 广州 510642;

2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082;

3. 华南农业大学 动物科学学院实验中心, 广州 510642)

摘要: 采用酸催化溶胶-凝胶法合成硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂。可见光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为 3.50 时, 催化剂经 500 °C 热处理后表现出最佳的可见光光催化降解效果。TEM、XRD 和 Raman 光谱等表征结果表明: 硫掺杂大大提高了纳米 TiO₂ 晶粒的分散程度, 有利于制备均一分散的纳米晶粒; 另外, 硫掺杂有效地抑制了纳米 TiO₂ 在热处理过程中由锐钛矿向金红石的转变, 一部分硫进入 TiO₂ 的晶格取代部分 Ti⁴⁺ 而导致一定程度畸变, 产生氧缺位, 从而大大提高催化剂的可见光催化活性。

关键词: 纳米 TiO₂; 硫掺杂; 酸催化溶胶-凝胶法; 可见光催化降解

中图分类号: O 643

文献标识码: A

Effects of sulfur doping on structure phase transformation and visible-light photocatalytic activity of nano-TiO₂

ZHOU Wu-yi¹, CAO Qing-yun³, TANG Shao-qiu², LUO Ying¹

(1. Department of Applied Chemistry, College of Science,

South-China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University,

Changsha 410082, China;

3. Center of Testing, College of Animal Science, South-China Agricultural University,
Guangzhou 510642, China)

Abstract: The sulfur-doped nano-TiO₂ photocatalysts were obtained by sol-gel method using acid as catalyst. The results of visible light photocatalytic degradation of methyleneblue demonstrate that the sulfur-doped TiO₂ exhibits the best photocatalytic activity while the mole ratio of thiourea and tetrabutyltitanate[Ti(OC₄H₉)₄] is 3.5 and the doped TiO₂ is calcined at 500 °C for 2 h. The results of transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering spectrum show that the sulfur doping improves the dispersion of nano-TiO₂ particles. The well dispersed sulfur-doped TiO₂ nanoparticles were obtained after calcined at 500 °C for 2 h. Sulfur doping restrains effectively the phase transformation from anatase to rutile. Some of Ti⁴⁺ ions in TiO₂ crystals are replaced by sulfur ions, which results in the localized crystal distortion of TiO₂ crystal, and produces the oxygen defect, which improves the visible light catalytic activity.

Key words: nano-TiO₂; sulfur doping; sol-gel method with acid as catalytic; visible light catalytic degradation

① 基金项目: 华南农业大学博士启动基金资助项目(K06128)

收稿日期: 2006-01-09; 修订日期: 2006-04-28

通讯作者: 周武艺, 博士; 电话: 020-38675641; E-mail: zhouwuyi@163.com.

由于 TiO_2 带隙能较宽, 在紫外光激发下才能产生光生电子和空穴, 表现出优异的光催化活性。然而, 随着光催化剂的发展, 应用可见光或太阳光作为激发光源尤为重要。研究发现, 在 TiO_2 中掺杂一些金属离子(如贵金属^[1-3]、过渡金属元素^[4-6]、稀土元素^[7-9])来改性 TiO_2 可在一定程度上提高纳米 TiO_2 的可见光光催化活性, 但是实际应用效果并不明显。而用非金属离子来掺杂改性纳米 TiO_2 来提高其可见光光催化活性的研究报道较少。Asahi首次通过溅射法制备了 TiO_2-xN_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^[10]; Umabayashi等^[11, 12]发现 TiS_2 在空气中直接煅烧处理之后直接被氧化而生成 TiO_2 , 由于少量的 S 元素进入 TiO_2 晶格中取代部分 O 而形成 TiO_2-xS_x 固溶体, 从而导致 TiO_2 的初始吸收带转移到更低的能级范围, 提高 TiO_2 的光催化活性。但是, 由于 TiS_2 本身晶粒较粗, 在热处理过程中经氧化反应后最终获得的硫掺杂 TiO_2 光催化剂的粉末粒径较大, 催化效果不是很明显。因此, 本文作者以硫脲为硫源来作为掺杂剂, 通过酸催化溶胶-凝胶法来合成硫掺杂纳米 TiO_2 光催化剂, 并通过 XRD、Raman光谱、TEM 等表征手段研究硫掺杂对 TiO_2 晶型结构的转变过程、粒子形貌的控制及催化剂表面特征的影响。

1 实验

1.1 掺杂硫元素纳米 TiO_2 光催化剂的制备

先将 0.5 g 羟丙基纤维素(HPC)添加到 50 mL 无水乙醇中, 搅拌(1000 r/min)至全部溶解, 然后, 逐滴加入钛酸丁酯, 持续搅拌 30 min 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、3.50 和 5.00(用 S/Ti= 0, 1.75, 3.50, 5.00 表示)加入混合液 A 中, 得到不同组分, 搅拌均匀。将 560 μL 浓度为 12 mol/L 的盐酸加入到另外 50 mL 的无水乙醇中, 得到溶液 B。边搅拌边将溶液 B 逐滴滴入溶液 A 中, 得到均匀透明的溶胶。加入盐酸旨在为水解提供酸性环境以促使水解完全。然后, 置于空气中陈化 12 h 至形成稳定的凝胶。将此凝胶置于真空干燥箱中进行 60 $^\circ\text{C}$ 的干燥处理, 以除去其中的水分和乙醇, 再将此粉末置于马弗炉中以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至不同温度下煅烧 2 h, 然后自然冷却至室温, 再经研磨即得到硫掺杂纳米 TiO_2 黄色粉体。

1.2 光催化剂的表征

实验采用 RigakuD/max 2550 VB-118 kW 转靶 X 射线衍射仪测定粉末的晶相结构, 并根据 Scherrer 方程计算晶粒尺寸, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ (2θ), 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$; 管电压为 40 kV; 管电流为 300 mA。用法国 JOBIN YVON 型激光拉曼仪测定晶体的结构, 激发波长为 632.8 nm; 用日本 H-800 型透射电子显微镜观察晶粒的表面形貌。

1.3 光催化活性评价

以 20 mg/L 亚甲基蓝为目标降解物, 具体过程为: 取 2 mg 复合光催化剂分散于 20 mL 目标降解物溶液中, 经超声波分散 10 min 后置于图 1 所示的光反应器里。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 660 nm 的吸收度 A, 根据 Beer 定律计算去除率。

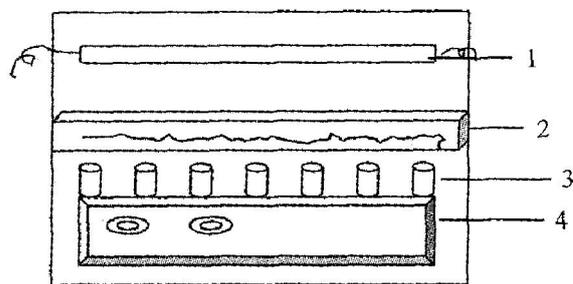


图 1 光催化反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photocatalytic reactor

1—Light; 2—Glass vessel with 1 mol/L K_2CrO_4 ;
3—Photocatalytic reactor; 4—Magnetic stirring

实验采用卤钨灯为光源, 其波长范围为 300~700 nm。另外, 在样品和光源之间放置一个装 1 mol/L K_2CrO_4 溶液的玻璃槽, 目的是滤去部分紫外光, 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^[13]。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对硫掺杂纳米 TiO_2 的光催化活性的影响

图 2 所示为热处理温度对硫掺杂纳米 TiO_2 光催化降解能力的影响。从图中可见, 随着温度的升高, 催化剂的降解能力逐渐增强, 经 500 $^\circ\text{C}$ 热处理的光催化剂的降解能力最大。在热处理过程中 TiO_2 的晶相、晶粒的尺寸、比表面积以及硫掺杂导致 TiO_2 晶体结构的变化等因素都会影响到催化剂

的光催化活性。

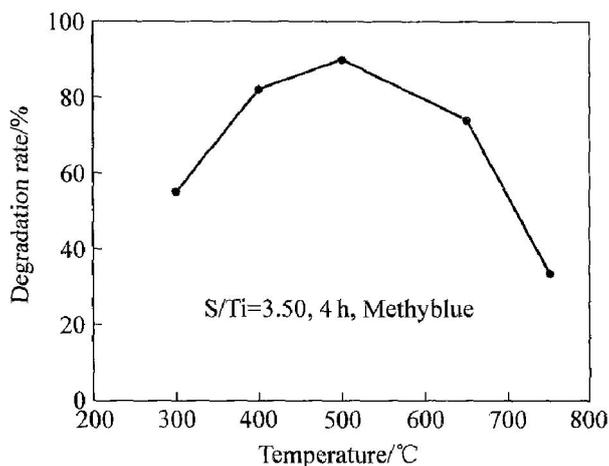


图 2 热处理温度对硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化降解能力的影响

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

2.2 硫掺杂对纳米 TiO₂ 光催化降解活性的影响

图 3 所示为 S/Ti 摩尔比对硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝的影响。从图中可见, 当 $S/Ti < 3.50$ 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 $S/Ti > 3.50$ 后, 光催化剂对亚甲基蓝溶液的降解率则随掺杂量的增加逐渐降低。但是高于没有掺杂硫时的纯 TiO₂ 粉末(降解率为 67.5%)。由此可见, S 的掺杂量对纳米 TiO₂ 的光催化活性具有重要作用。过多的硫离子掺杂会导致新的复合中心的形成, 使得光生电子和空穴的重新复合, 从而导致光催化性能下降。

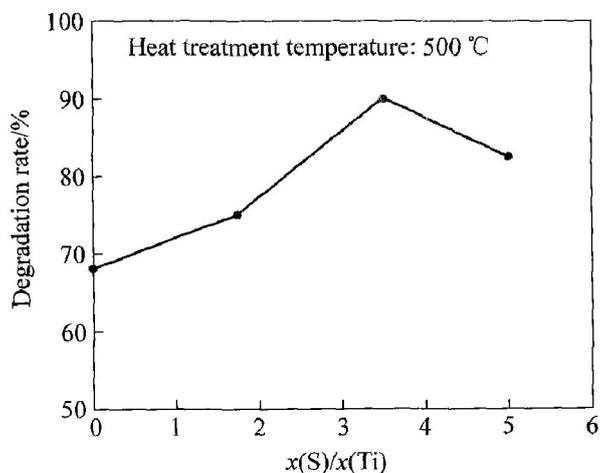


图 3 S/Ti 摩尔比对硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝的影响

Fig. 3 Effect of S/Ti mole ratio on photocatalytic degradation methylene blue of S-doped nano-TiO₂

2.3 热处理温度对硫掺杂纳米 TiO₂ 的形貌的影响

高度分散的纳米晶粒有利于提高催化剂的光催化活性^[14]。图 4 所示为硫掺杂纳米 TiO₂ 粉末 ($S/Ti = 3.50$) 在干燥后及不同温度下煅烧后的 TEM 形貌。图 4(a) 所示为低温干燥后的催化剂粉末表面形貌。从图中明显可以看到晶粒的表面覆盖了一层物质, 这主要是表面活性剂羟丙基纤维素覆盖在纳米晶粒的表面, 由于该表面活性剂覆盖在纳米晶粒的表面能够形成一定的空间位阻作用, 可有效地防止纳米晶粒因相互碰撞而团聚, 从而得到分散较好的纳米 TiO₂ 晶粒。图 4(b) 所示为经 300 °C 热处理后的 TEM 照片, 从图中明显可以看到在较低温度下热处理后, 由于高分子有机物在热处理过程中逐渐被氧化产生较大的团聚尺寸; 进一步升高温度至 500 °C 后, 硫掺杂纳米 TiO₂ 进一步分散形成了球形的纳米晶粒, 而且尺寸分布均匀, 晶粒的尺寸较小, 平均尺寸约为 12 nm(见图 4(d))。在更高温度热处理后, 晶粒继续长大, 团聚也越来越严重, 如图 4(e) 和(f) 所示。

2.4 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 5 所示。图 5(a) 所示为 $S/Ti = 3.50$ 时纳米 TiO₂ 在不同温度下热处理后的 X 射线衍射谱。由图可见, 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。这表明由锐钛矿向金红石相转变的过程较迅速, 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 晶粒表面能增大, 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)。当掺杂的硫含量过多(当 $S/Ti > 3.50$) 后, 则不利于抑制晶粒的长大。这可能是由于过多的硫化物覆盖在 TiO₂ 晶粒的表面或存在于晶粒的界面, 较易起到桥接作用, 从而加快了 TiO₂ 晶粒之间的相互聚集速度, 导致晶粒的增大。图 5(b) 所示为硫掺杂纳米 TiO₂ ($S/Ti = 5.00$) 的 X 射线衍射谱。由图可见, 300 °C 时 TiO₂ 还基本处在无定型状态; 当温度升到 400 °C 后才完全转变为锐钛矿相, 随着温度的进一步升高, 晶粒尺寸逐渐增大, 而比表面积都下降(表 2)。但是, 在相同温度下, $S/Ti = 3.50$ 的 TiO₂ 晶粒尺寸较 $S/Ti = 5.00$ 时都要小。这就表明掺杂过多的硫不利于抑制 TiO₂ 晶粒的长大。一般来说, 小的

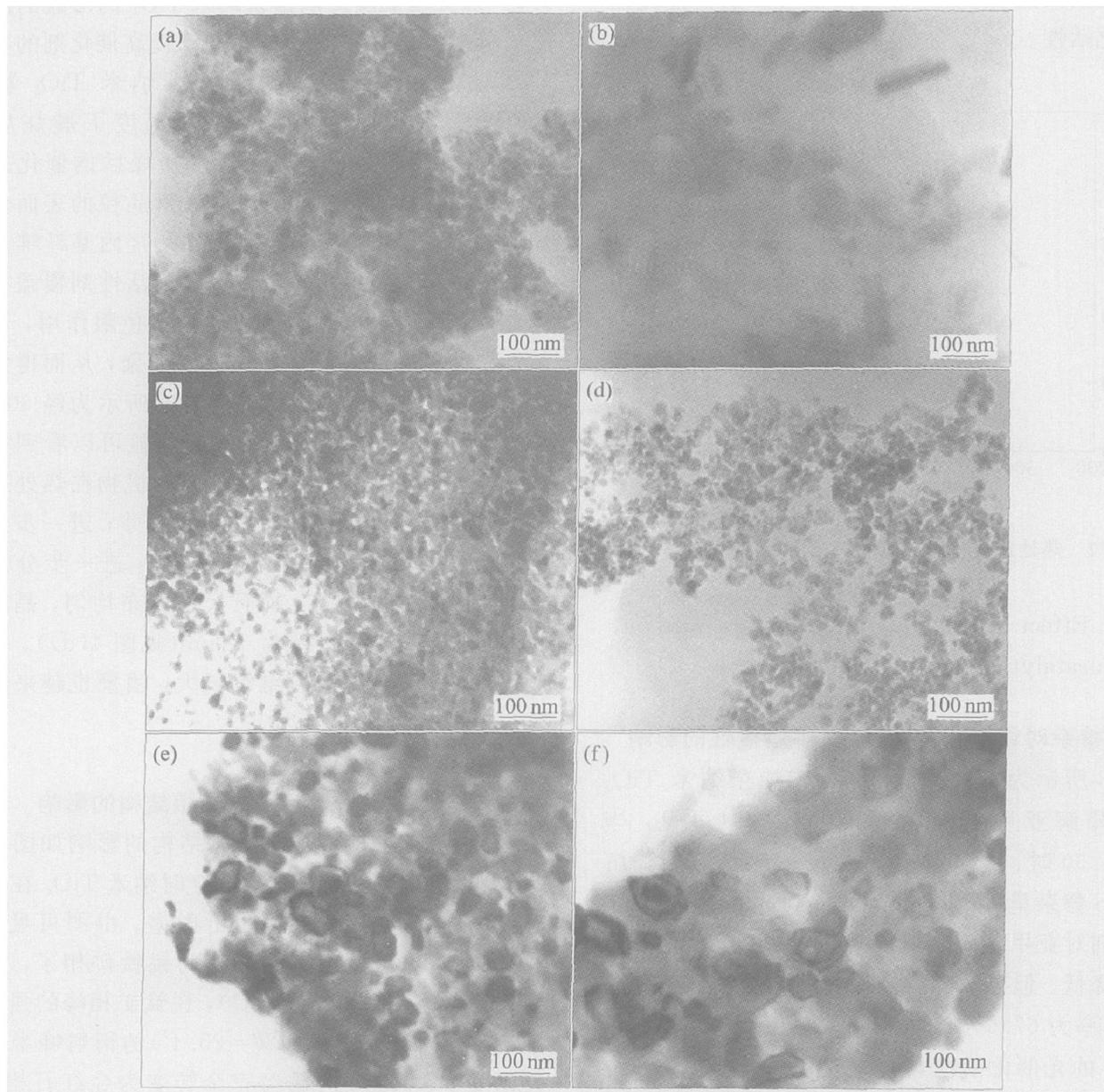


图 4 硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂经不同温度热处理后的 TEM 形貌

Fig. 4 TEM morphologies of S-doped nano-TiO₂ photocatalysts after heat treatment at different temperatures

(a) -60 °C; (b) -300 °C; (c) -400 °C; (d) -500 °C; (e) -650 °C; (f) -750 °C

表 1 S/Ti= 3.50 时硫掺杂纳米 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 Change of crystal phase content, grain size and specific surface area of S-doped nano-TiO₂ with heat treatment temperatures with S/Ti= 3.50

Temperature/ °C	Content of crystal/ %		Average of grain size/ nm		Specific surface area/ (m ² · g ⁻¹)
	Anatase	Rutile	Anatase	Rutile	
300	100	0	5.5	—	174
400	100	0	7.9	—	135
500	100	0	12.7	—	108
650	100	0	14.3	—	85
750	0	100	—	33.7	48

表 2 S/Ti= 5.00 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 2 Change of crystal phase contents, grain size and specific surface area of S-doped nano-TiO₂ with heat treatment temperatures with S/Ti= 5.00

Temperature/ °C	Content of crystal/ %		Average of grain size/ nm		Specific surface area/ (m ² · g ⁻¹)
	Anatase	Rutile	Anatase	Rutile	
300	100	0	8.0	—	169
400	100	0	8.6	—	128
500	100	0	13.4	—	98
650	100	0	22.4	—	76
750	3	97	31.0	37	43

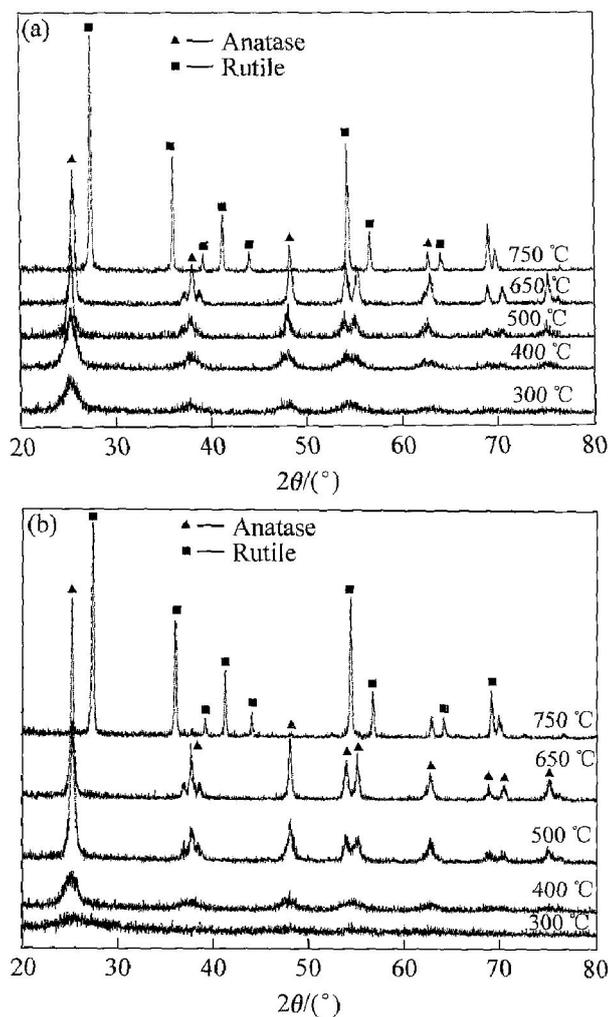


图 5 硫掺杂纳米 TiO₂ 在不同温度下热处理后的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of S-doped nano-TiO₂ calcined at different temperatures
(a) —S/Ti= 3.50; (b) —S/Ti= 5.00

晶粒尺寸和大的比表面积均有利于增强 TiO₂ 的光催化活性, 这也是掺杂硫后明显提高了 TiO₂ 的光催化降解亚甲基蓝溶液的一个重要方面。

2.5 热处理对硫掺杂纳米 TiO₂ 光的拉曼位移的影响

拉曼光谱具有灵敏度高、非破坏性和可原位测量等优点, 故可用来分析纳米材料的结构以及对光的吸收情况。图 6 所示为不同温度热处理时硫掺杂纳米 TiO₂ 的拉曼光谱图。由图可见, 在 300~650 °C 之间都出现了锐钛矿相拉曼峰, 其中在 E_g 峰位的强度随着温度的升高而降低, 且出现了宽化现象, 并向低波数方向移动。产生这种现象的原因一方面是由于硫掺杂纳米 TiO₂ 晶粒随温度的升高而逐渐长大, 结晶逐渐完善, 从而提高了晶粒对光的反射能力; 另一方面由于在高温下 S^{2-} 被氧化形成

S^{4+} 进入到 TiO₂ 的晶格中, 使 TiO₂ 局部晶格结构发生变化。由于局部渗入而改变了部分晶格常数, 降低了晶体的对称性, 导致晶格振动模的劈裂, 从而影响了诱导偶极子, 使声子振动频率改变, 以致出现谱峰的宽化。在热处理过程中, 由于有时生成气氛中的氧分压低于临界值, TiO₂ 晶格内部的氧将向外部扩散而产生氧缺位, 也会导致谱峰宽化^[15]。本实验制备的硫掺杂纳米 TiO₂ 均是在空气气氛中进行热处理的, 因此产生氧缺位的可能性很小, 氧缺位更可能是由于 S^{4+} 的掺杂引起的。

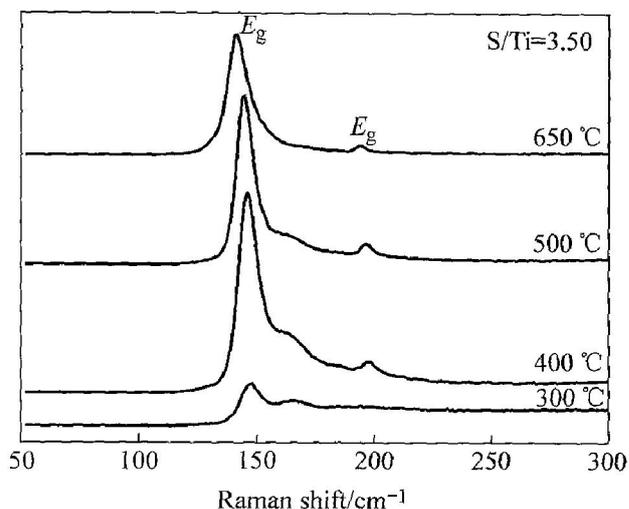


图 6 不同热处理温度时硫掺杂纳米 TiO₂ 的 Raman 光谱

Fig. 6 Raman spectra of S-doped nano-TiO₂ heat treated at different temperatures

3 结论

1) 用酸催化溶胶-凝胶法合成了一种新型光催化剂即硫掺杂纳米 TiO₂。光催化结果表明, 当硫脲与钛酸丁酯的摩尔比 (S/Ti) = 3.50 时, 经 500 °C 热处理后的催化剂的光催化活性最佳。

2) 硫掺杂使得晶粒分散程度增加, 在 500 °C 热处理 2 h 后获得了单分散的纳米晶粒。当 S/Ti = 3.50 时, 晶粒尺寸为最小, 适当的硫掺杂能够起到抑制晶粒长大的作用。而当硫掺杂量进一步增加 (S/Ti > 3.50 后) 则不利于抑制晶粒的长大。由于过多的硫化物会覆盖在 TiO₂ 晶粒的表面或存在于晶粒的界面, 容易起到桥接作用, 从而加快了 TiO₂ 晶粒之间的相互聚集速度, 导致晶粒的长大。

3) 硫掺杂有效地抑制了 TiO₂ 的相变, 并导致晶格畸变, 形成氧缺位, 使其对光的吸收发生红移, 从而提高了纳米 TiO₂ 的可见光催化活性。

REFERENCES

- [1] Choi W, Termin A, Hoffmann M R, et al. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics[J]. *J Phys Chem*, 1994, 98(51): 13669 - 13679.
- [2] Paola A D, Marei G, Palmisano L, et al. Preparation of polycrystalline TiO₂ photocatalysts impregnated with various transition metal ions: characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(3): 637 - 645.
- [3] Yamakata A, Ishibashi T, Onishi H, et al. Electron and hole-capture reactions on Pt/TiO₂ photocatalysts exposed to methanol vapor studied with time-resolved infrared absorption spectroscopy[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(35): 9122 - 9125.
- [4] Ranjit K T, Willner I, Bossmann S B, et al. Iron (III) phthalocyanine-modified titanium dioxide: a novel photocatalyst for the enhanced photodegradation of organic pollutants[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(47): 9397 - 9403.
- [5] 梁园园, 李新军, 王良焱, 等. 不同掺铁方式对薄膜光催化活性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1304 - 1308.
LIANG Yuan-yuan, LI Xin-jun, WANG Liang-yan, et al. Effects of iron impurities on photocatalytic activity of TiO₂ thin films[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(6): 1304 - 1308.
- [6] 杨莹, 李新军, 陈俊涛, 等. Mo的掺杂方式对TiO₂光催化活性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(3): 509 - 514.
YANG Ying, LI Xin-jun, CHEN Jun-tao, et al. Effects of doping modes on photocatalytic activities of Mo/TiO₂ films[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 509 - 514.
- [7] 周武艺, 唐绍裘, 张世英, 等. 制备不同掺杂稀土纳米TiO₂光催化剂及其光催化活性比较研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(10): 1203 - 1208.
ZHOU Wu-yi, TANG Shao-qiu, ZHANG Shi-ying, et al. Preparation and photocatalytic properties of nano-TiO₂ photocatalyst doped with various rare earth[J]. *J Chin Ceram Soc*. 2004, 32(10): 1203 - 1208.
- [8] XU An-wu, GAO Yuan, LIU Han-qin. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare earth-doped TiO₂ nanoparticles[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 207: 151 - 157.
- [9] Lin J, Yu J C. An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, 116: 63 - 67.
- [10] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(13): 269 - 271.
- [11] Umebayashi T, Yamaki T, Tamaka S, et al. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂[J]. *Chem Lett*, 2003, 32(4): 330 - 331.
- [12] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(3): 454 - 546.
- [13] Lettmann C, Heike H, Maier W F. Combinatorial discovery of new photocatalysts for water purification with visible light[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(17): 3160 - 3164.
- [14] 高伟, 吴凤清, 罗臻, 等. TiO₂晶型与光催化活性关系的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(4): 660 - 662.
GAO Wei, WU Feng-qing, LUO Zhen, et al. Studies on the relationship between the crystal form of TiO₂ and its photocatalyzing degradation efficiency[J]. *Chem J Chin Univ*, 2001, 22(4): 660 - 662.
- [15] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, et al. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activity under visible light[J]. *Appl Catal A: General*, 2004, 265: 115 - 121.

(编辑 何学锋)