

S、Al 掺杂 TiO₂ 纳米材料的固相合成及其可见光降解性能

刘少友^{1,2} 冯庆革^{*1} 唐文华² 蒋天智²

(¹ 广西大学环境学院, 南宁 530004)

(² 凯里学院应用化学研究所, 凯里 556011)

摘要: 采用固相反应法分别合成了硫掺杂二氧化钛(S-TiO₂)、铝掺杂二氧化钛(Al-TiO₂)及硫和铝共掺杂二氧化钛(S-Al-TiO₂)纳米材料,并对材料进行了 XRD、SEM、UV-Vis、XPS、Raman、N₂ 吸附-脱附等物相织构表征,同时研究了材料对溴甲酚绿(BCG)的可见光降解活性。结果表明,在 S-Al-TiO₂ 纳米材料中,硫以阳离子 S⁶⁺进入二氧化钛晶格,铝以同晶取代方式占据 TiO₂ 晶格中 Ti 的位置,其晶型为锐钛矿型。S、Al 共掺杂能有效地抑制 TiO₂ 晶粒的生长,其紫外-可见漫反射吸收光谱涵盖了可见光区并延伸到近红外区域。材料的光催化活性决定于掺杂元素及其掺杂量。在 25 °C、pH=6.5 下, S-Al-TiO₂ 纳米材料对溴甲酚绿的可见光降解具有很高的活性,并服从一级反应动力学规律。当 S 与 Al 投料物质的量的比为 1:9 时, S-Al-TiO₂(1S-9Al)纳米材料对 BCG 的可见光降解速率常数为 0.032 86 min⁻¹,分别是纯 TiO₂、S-TiO₂ 及 Al-TiO₂ 的 5.46、2.62 和 4.63 倍。50 min 内, S-Al-TiO₂(1S-9Al)纳米材料对 BCG 的可见光降解率达 80%。

关键词: 硫铝共掺杂; 二氧化钛; 固相反应; 可见光降解; 溴甲酚绿

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)04-0673-09

S and Al Doped TiO₂ Nanomaterials: Synthesis via Solid-State Reaction and Visible Light Degradation Performance

LIU Shao-You^{1,2} FENG Qing-Ge^{*1} TANG Wen-Hua² JIANG Tian-Zhi²

(¹College of Environmental Studies, Guangxi University, Nanning 530004, China)

(²Institute of Applied Chemistry, Kaili University, Kaili, Guizhou 556011, China)

Abstract: S and Al co-doped TiO₂ nanomaterials (S-Al-TiO₂) were synthesized through a solid-state reaction route. The textural properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet visible light spectroscopy (UV-Vis), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman and N₂ absorption-desorption. The photodegradation performance for bromocresol green (BCG) from irradiating with visible light was investigated. The results show that S atoms as S⁶⁺ state have been incorporated into the lattice of TiO₂, and Al ions occupy the sites of Ti in crystal lattice by isomorphous replacement. The S-Al-TiO₂ nanomaterials is in anatase phase. S, Al co-doping TiO₂ can effectively embarrass the crystal growth of TiO₂. The UV-Vis displays that the absorption region of S-Al-TiO₂ material covers the visible light region and extends to near infrared region. Moreover, the photocatalytic activity is controlled by doping element and doping content. At 25 °C, pH=6.5, excellent visible light catalytic activity for the photodegradation of bromocresol green obeying pseudo-first-order reaction is found on the S-Al-TiO₂, S-TiO₂, Al-TiO₂ materials and pure TiO₂. When the feed molar ratio of sulfur to aluminium is 1:9, the reaction rate constant (0.032 86 min⁻¹) of S-Al-TiO₂(1S-9Al) material is 5.46, 2.62 and 4.63 times that of pure TiO₂, S-TiO₂ and Al-TiO₂, respectively. Within 50 min, the visible light degradation ratio of BCG is ~80%.

Key words: S, Al co-doped; titanium dioxide; solid state reaction; visible light degradation; bromocresol green

收稿日期: 2010-10-18。收修改稿日期: 2010-12-03。

国家自然科学基金(No.21061006); 贵州省科学技术基金(No.黔科合 J 字[2010]2006); 广西区教育厅研究生科研创新(No.1059330901009)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lsy651204@163.com

自发现二氧化钛电极分解水以来^[1],以二氧化钛为代表的半导体光催化技术便引起了学术界极大关注。在诸多的研究中,大部分是在紫外光照射下完成的,这是因为 TiO_2 具有较宽的能带间隙(锐钛矿相 3.2 eV,金红石相 3.0 eV),只有在紫外光下才能显示出相对高的光催化活性。为此,通常以掺杂改性或敏化来扩大 TiO_2 的光响应范围。研究表明,通过掺杂过渡金属离子可使 TiO_2 半导体能带窄化^[2],紫外光吸收边带向可见光区移动,并形成氧空位,这不仅提高改性光催化材料的吸光效率,有效利用太阳能,而且有可能促进改性催化剂的有机物光降解性能;或者通过 TiO_2 与其它基体材料的复合,获得高活性的光催化复合材料^[3-4];或者通过非金属离子的掺杂而获得可见光响应范围宽的光催化剂^[5]。但非金属离子掺杂有可能破坏体系的电荷平衡,晶格内产生氧缺位,并成为电子、空穴的复合中心,降低光催化效率^[6]。而一些金属和非金属元素共掺杂 TiO_2 则可明显提高光生电子与空穴的分离效率,表现出比单掺杂催化剂具有更佳的可见光催化活性^[7-8],并认为这与掺杂元素间的协同效应有关。尽管水热合成法、溶胶-凝胶法等经典无机合成方法均能实现过渡金属^[9-10]、非金属^[11-12]、金属与非金属^[13-14]、以及非金属与非金属^[15]对 TiO_2 的掺杂,使 TiO_2 光响应范围发生一定程度的红移,光催化活性得到改善,但催化剂的催化活性与制备方法紧密相关^[6],光的催化活性与其光响应范围有时并不呈正相关性。因此探讨新的制备方法,研究光吸收与光催化活性的内在联系及其运行机制仍是一个富于挑战性的课题。研究还表明 Al 掺杂可诱使 TiO_2 导带下移,可使光生电子易于从价带跃迁到导带而使其光响应范围增大^[17]。非金属 S 掺杂 TiO_2 可使 TiO_2 能带变窄,可见光响应范围增大,并提高可见光的利用效率。虽然非金属 S 与 Fe^[18]、S 与 Cr^[19]掺杂 TiO_2 已有报道,并显示出比单掺杂更优良的性能,但 S 与 Al 共掺杂 TiO_2 未见报道。

由于六水氯化铝与五水硫代硫酸钠廉价易得,钛酸丁酯在常温下可与带结晶的无机盐直接缓慢水解而产生固相反应特有的拓扑化学控制,使掺杂金属离子与非金属离子进入 TiO_2 晶格^[20]有可能呈现出优良的光响应和光催化活性。为此,本文报道采用固相合成法制备 Al 与 S 共掺杂 TiO_2 纳米材料,并通过与 S、Al 单掺杂 TiO_2 材料的比较,探讨了确定条件下 S 和 Al 共掺杂 TiO_2 纳米材料对溴甲酚

绿的可见光降解及其动力学等问题,以期为进一步研究开发高活性的光催化剂提供参考数据。

1 实验部分

1.1 试剂及材料

钛酸四丁酯(TBOT,98%),化学纯;六水氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、五水硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、溴甲酚绿(BCG)、正丁胺($0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、甲基红指示剂等均为分析纯,购于上海化学试剂三厂;纯 TiO_2 粉体(99.99%, $49.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),购于天津大茂化学试剂厂;实验用去离子水,自制。

1.2 材料的制备

以物质的量的比 $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{TBOT}} = X : Y : Z$ (其中 $X+Y=Z$, $X:Y=1:9;3:7;2:3;1:1;3:2;7:3;Z=0.002 \text{ mol}$)分别称取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(X)$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(Y)$ 与 TBOT(Z)的质量,CTAB 用量按这 3 种物质总质量的 15%称取。先将准确称量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CTAB 在微型自动研磨机中混合研磨 15 min,然后将称好的 TBOT 加入,再混合研磨 10 min,将所得液固相共存的棕黑色糊状混合物移入烧杯静置 4 h,然后在 140 °C 的烘箱中反应 1.5 h,使之发生氧化还原和水解反应。冷却到室温后,将该固体物质研细,多次用去离子水浸泡、洗涤,使洗液中无氯离子和硫酸根离子存在(用硝酸银和氯化钡溶液检测)。在 105 °C 下烘干固体粉末后,移入马弗炉中,以 $1 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温到 550 °C 焙烧 5 h,自然冷却到室温研磨,即得淡黄色的 S-Al- TiO_2 粉体。出于比较的需要,在操作方法相同的前提下,调整 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投料比,使 $X=0.01$, $Y=0$,得到浅黄色 S- TiO_2 粉体;取 $X=0$, $Y=0.01$ 获得白色 Al- TiO_2 粉体。

1.3 表征

材料的物相结构采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定。采用 $\text{Cu K}\alpha_1$ 射线, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$,陶瓷 X 光管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描步幅为 $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$,滤波采用石墨单色器,X-射线强度测定采用 Sol-X 固体探测器,X-射线的计数采用闪烁计数器。采用日本 JEOL 公司 JSM-6700F 型冷场发射电子扫描电镜(SEM)表征催化剂的微观形态,其加速电压 20 kV,分辨率为 1.0 nm。采用日本 Shimadzu 公司 UV-3600 型紫外-可见光光谱分析仪测定材料对光的吸收情况。采用英国 Thermo-Fisher 公司 ESCALab 250 型光电子能

谱仪测定材料的元素组成及化学价态,结合能校正以 C1s(284.6 eV)为基准。检测之前样品在 200 ℃、真空度为 10⁻³ Pa 下脱气 3 h,以脱除材料表面所吸附的气体。采用美国 Micromeritics ASAP 2010 型比表面仪在 77 K 下测定材料的比表面积,N₂ 为吸附气,采用 BET 方程计算比表面积。采用德国 Vario EL III 型全自动分析仪与北京普析通用仪器公司 TAS-986 型原子吸收分光光度计分析催化剂中 S 和 Al 元素的原子百分组成。采用英国雷尼绍公司 Renishaw in Via 型激光显微拉曼光谱仪,检测材料表面的物质结构,光谱分辨率为 1 cm⁻¹。测试具体条件:激发波长 514.5 nm,氩离子激光器,输出功率 2 mW,波长范围:80~2 000 cm⁻¹,曝光时间 10 s,扫描 1 次。

1.4 催化剂表面酸性测定

准确称取经研细的催化剂各 0.200 0 g 分别加入 200 mL 去离子水(pH=6.90)于 250 mL 的烧杯中,磁力搅拌(转速为 750 r·min⁻¹) 6 h 后,分别用 pH 计(pHS-25 型,上海伟业仪器厂)和滴定法^[21]直接对样品进行滴定。

1.5 光降解溴甲酚绿

采用南京胥江机电厂生产的 XPA-VII 型光化学反应器与北京普析通用仪器公司 TU-1900 型双光束紫外-可见分光光度计来表征溴甲酚绿的光降解性能。可见光辐射条件:300 W 汞灯(光强 56.4 mW·cm⁻²,石英管受光面积为 14.7 cm²),λ=365 nm 滤光片;磁力搅拌转速均为 750 r·min⁻¹,反应温度(以循环水温度为准)恒定在(25±0.1) ℃,用 pH 计测定溶液 pH 值,使 BCG 水溶液 pH 值为 6.5。

准确称取催化剂用量各 20 mg 置于 50 mL 的石英管中,并量取确定初始浓度的溴甲酚绿溶液各 20 mL 移入石英管中,在 298 K 下磁力搅拌 30 min,让催化剂与溴甲酚绿分子达到吸附平衡。然后开启光源。每隔一定时间取样检测,每次取样 5 mL,然后进行离心分离,取上层清液测定其特征吸收波长(λ_{max}=615 nm)处的吸光度。检测后的清液倒回相应的石英管,继续间歇反应。用相对于 BCG 起始吸光度的各自变化值来反应溴甲酚绿溶液的降解率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 SEM 分析

图 1 给出了样品的 XRD 图。由图 1 可知,除 S-

TiO₂ 与纯 TiO₂ 含有金红石相外,其它的光催化材料均为锐钛矿晶型。根据 Scherrer 和 Bragg 公式,通过(101)和(200)晶面可求得各催化剂晶粒尺寸和晶胞参数,结果见表 1。可以看出,S-TiO₂,Al-TiO₂,S-Al-TiO₂ 催化剂的微晶尺寸比纯 TiO₂ 小。与 S-TiO₂、Al-TiO₂ 相比,S-Al-TiO₂ 微晶尺寸介于两者之间;并随 n_S/n_{Al} 投料比的增加,S-Al-TiO₂ 微晶尺寸及结晶度依次增大。这意味着 S、Al 的掺杂均能抑制 TiO₂ 微晶的生长,而且 S、Al 的相对掺杂量对微晶尺寸的大小有很大影响。这可能是 Na₂S₂O₃·5H₂O 与 AlCl₃·6H₂O 在 140 ℃下会加剧氧化还原和水解反应的发生,有单质 S 及 SO₂ 等物质生成,S 和 SO₂ 吸附或包覆于 TBOT 水解所形成的晶核(微晶)表面,阻碍晶核的聚集生长。此外,Al³⁺与 TBOT 水解生成相应的氢氧化物,但水解能力存在较大差异。高温焙烧时,S 被氧化成 S⁶⁺(离子半径 0.03 nm) 占据 TiO₂ 晶格中 Ti⁴⁺的位置,形成 Ti-O-S 键;Al³⁺离子半径(0.061 nm)与 Ti⁴⁺(0.068 nm) 相差不大,Al³⁺也容易同晶取代 TiO₂ 晶格上的 Ti⁴⁺,形成 Ti-O-Al 键,因而使 TiO₂ 产生晶格畸变,键长变短,S-Al-TiO₂ 的晶胞体积变小。随 n_S/n_{Al} 投料比的相对提高,反应过程中所生成的 SO₂ 会相对增加,高温焙烧使反应过程中所生成的 SO₂ 一部分逸出,一部分进入 TiO₂ 晶格间隙,导致 S-Al-TiO₂ 的晶胞体积的相对增大。与纯 TiO₂ 及 S 或 Al 单掺杂 TiO₂ 相比,S 和 Al 共掺杂 TiO₂ 时,c-轴方向的晶胞参数随 S 和 Al 掺杂量的调变而变化明显;n_S/n_{Al} 投料比在 2/3~1 间时,c-轴方向的晶胞参数出现“突变”。这意味着 S 和 Al 均进入了 TiO₂ 晶格或晶格间隙,而且 S 和 Al 的相对掺杂量可调控 S 和 Al 进入 TiO₂ 晶格的方式(见表 1)及其组成含量(见表 3),这对微观结构及其性能会产生一定的影

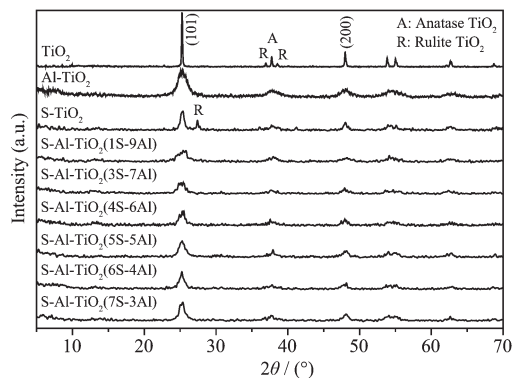


图 1 催化剂的 XRD 图

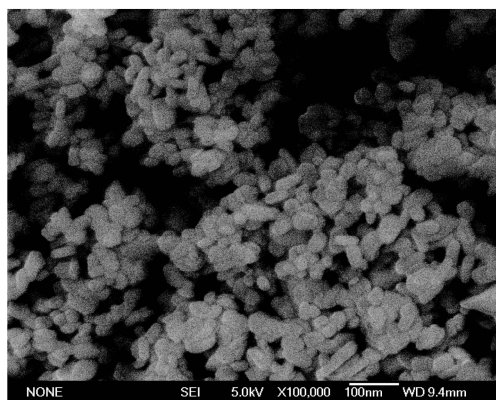
Fig.1 XRD patterns of the catalysts

表 1 催化剂的基本特性参数

Table 1 Basic characteristic parameters of the catalysts

Catalysts	Crystal phase	Crystallite diameter d_{101} / nm	Unit-cell parameter			Surface area S_{BET} / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
			a (b) / nm	c / nm	V / nm^3	
Pure TiO_2	A+R	28.1	0.379 77	0.943 31	0.013 604 9	50
S- TiO_2	A+R	14.05	0.378 47	0.947 54	0.013 541 9	62
Al- TiO_2	A	5.36	0.378 17	0.936 38	0.013 391 4	99
S-Al- TiO_2 (1S-9Al)	A	5.62	0.376 85	0.946 33	0.013 439 4	84
S-Al- TiO_2 (3S-7Al)	A	7.03	0.379 36	0.904 58	0.013 018 2	81
S-Al- TiO_2 (4S-6Al)	A	7.81	0.379 22	0.888 17	0.012 772 6	79
S-Al- TiO_2 (5S-5Al)	A	8.26	0.377 44	0.975 70	0.013 899 9	74
S-Al- TiO_2 (6S-4Al)	A	11.71	0.377 59	0.974 85	0.013 898 8	70
S-Al- TiO_2 (7S-3Al)	A	12.77	0.377 88	0.944 93	0.013 493 0	67

响。从 S-Al- TiO_2 (1S-9Al) 催化剂的 SEM 图(见图 2)可知,其微观形貌主要为类球形纳米粒子,粒径分布较窄,平均粒径集中在 20~30 nm 之间,但纳米粒子的硬团聚严重,并出现定向聚集,使少数颗粒的粒径达到~100 nm。

图 2 S-Al- TiO_2 (1S-9Al)样品的 SEM 图Fig.2 SEM image of S-Al- TiO_2 (1S-9Al)sample

2.1.1 XPS 分析

图 3 是 S- TiO_2 、Al- TiO_2 及 S-Al- TiO_2 (1S-9Al) 样品的 XPS 高分辨图和 S-Al- TiO_2 (1S-9Al) 样品的 XPS 全谱图。从图 3a 中可知,Al- TiO_2 及 S-Al- TiO_2 (1S-9Al) 样品中 $\text{Al}2p$ 的 XPS 峰分别为 74.2 与 74.0 eV,表明 Al 均是以 +3 价存在;图 3b 中可知,S- TiO_2 样品中 $\text{S}2p$ 的 XPS 峰为 168.0 eV,这说明 S 主要是以 S^{6+} 存在于材料中;对 S-Al- TiO_2 (1S-9Al) 样品中宽而非对称 $\text{S}2p$ 的 XPS 峰,经 Gaussian 分解(见表 2)所得 167.4 eV 是 TiO_2 晶格中 S^{6+} 离子所产生的^[22],对应于 Ti-O-S 键;而在 170.2 eV 处的 XPS 峰可能是 SO_2 吸附于 TiO_2 晶格表面 S^{4+} 离子所为^[23-24],表明样品中可能存在 S-O 键,但这种 S-O 键可能独立于

TiO_2 晶格间隙中,与 Ti-O 键只有较弱的力场作用。从图 3c 可以看出,3 样品 $\text{Ti}2p$ 的 XPS 峰经 Gaussian 分解所得 $\text{Ti}^{4+}2p_{3/2}$ 与 $\text{Ti}^{4+}2p_{1/2}$ 两个峰的位置(见表 2)各不相同。Al- TiO_2 、S- TiO_2 和 S-Al- TiO_2 (1S-9Al) 样品的 $\text{Ti}^{4+}2p_{3/2}$ 与 $\text{Ti}^{4+}2p_{1/2}$ 2 个峰的间隔分别为 5.8、5.37 及 5.34 eV,相应地比纯 TiO_2 ^[27] 的 5.92 eV 少 0.12、0.55 和 0.58 eV,意味着 S-Al- TiO_2 (1S-9Al) 样品 $\text{Ti}2p$ 的外禀自旋-轨道耦合作用为最小。这说明杂质离子 S^{6+} 、 Al^{3+} 进入 TiO_2 晶格后,引起了 Ti 原子化学环境与价态的改变,使 S-Al- TiO_2 (1S-9Al) 样品中的 Ti 出现多重价态而使 $\text{Ti}2p$ 的自旋-轨道耦合作用减弱。从图 3d 可知,3 种样品 $\text{O}1s$ 的 XPS 峰均可分裂为 2 个峰,说明样品中与氧相连的价态至少有 2 种。由于掺杂离子的种类与掺杂量的不同,因而 $\text{O}1s$ 的 XPS 峰显示出不同的值。结合能小于 531.5 eV 的 XPS 峰为材料中的晶格氧(Ti-O),大于 531.5 eV 的 XPS 峰为材料表面的羟基氧(-OH)或材料表面吸附的氧分子^[28]。从 S-Al- TiO_2 (1S-9Al) 样品 XPS 全谱图(图 3e)可知,材料表面元素组成分析表明,S、Al、Ti、O 及 C 的原子百分含量(at%)分别为 3.96、7.90、12.41、50.12 和 25.61。与初始投料比相比,S-Al- TiO_2 (1S-9Al) 纳米材料表面 S、Al 及 Ti 原子的百分含量均偏低,而 O 则偏高。这主要是反应物的反应不完全而被洗涤以及所生成的 S 或 SO_2 在高温时部分逸失;少量 S^{6+} 进入 TiO_2 晶格取代 Ti^{4+} 使 Ti 的原子百分含量减少,氧含量相对增加;未反应完全的 AlCl_3 焙烧时也容易挥发,造成 Al 含量的降低;C 含量较高主要来源于实验时的碳污染和 CTAB 焙烧时的微量碳残留物。材料体相掺杂元素 S 和 Al 的原子百分含量检测结果见表 3。其中 S-Al-

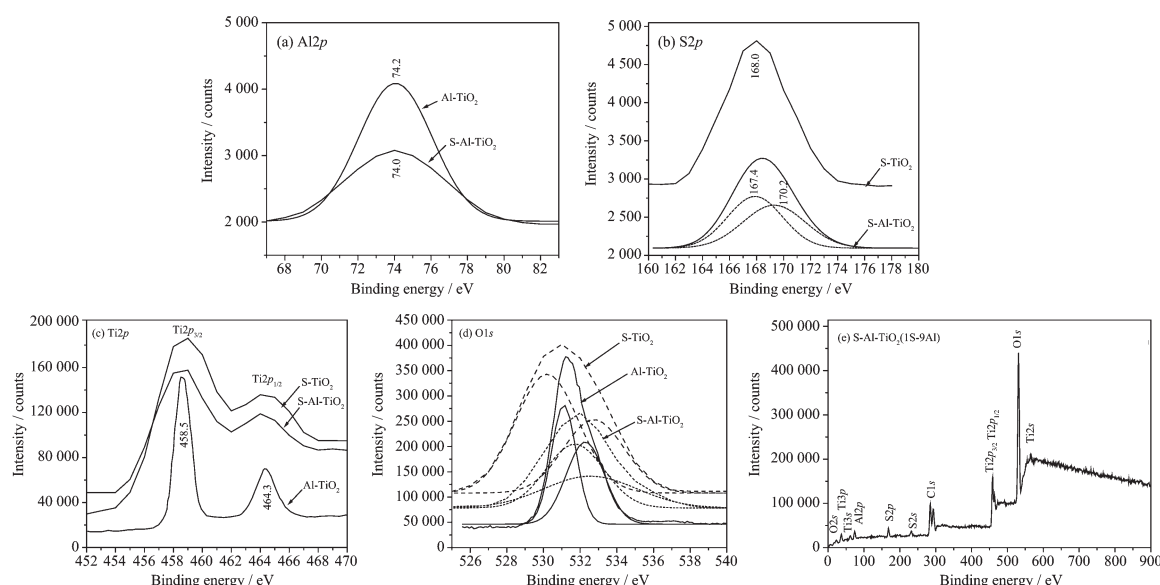
图3 样品的XPS高分辨谱图(a~d)及S-Al-TiO₂(1S-9Al)样品的XPS全谱图(e)Fig.3 High-resolution XPS spectra of the samples for (a) Al2p, (b) S2p, (c) Ti2p, (d) O1s and (e) survey scan spectrum of S-Al-TiO₂(1S-9Al) sample

表2 样品的XPS数据

Table 2 XPS data of the samples

Sample	Binding energy / eV				
	Al2p	S2p	Ti ⁴⁺ 2p _{3/2}	Ti ⁴⁺ 2p _{1/2}	O1s
TiO ₂ *	—	—	459.36	465.28	530.64 531.86
Al-TiO ₂	74.0	—	458.5	464.3	531.17 532.19
S-TiO ₂	—	168.5	458.75	464.12	530.17 532.88
S-Al-TiO ₂	74.2	167.4 170.2	458.68	464.02	530.32 531.82

*From reference^[25].

TiO₂(1S-9Al)材料表层组成含量(XPS 结果)与体相组成平均值有差异,这可能是材料表面与次表面间存在柯肯达尔(Kirkendall)效应^[27]所致。

2.1.2 UV-Vis 漫反射图谱分析

图4为催化剂样品的UV-Vis漫反射谱图。由图4可知,掺杂样品在可见光区域的吸收比纯TiO₂明显增强,其紫外吸收边带均出现较大幅度的红移并延伸到近红外区。且随 n_S/n_{Al} 投料比的增大,S-Al-TiO₂材料对可见光的反射比依次增大,即对可见光的吸收依次减少;当 $n_S/n_{Al}>1$ 后,S-Al-TiO₂材料对可见光的反射率依次减少,而对光的吸收却依次增大。这与其晶胞参数的变化相一致。从图4还可看出,S-TiO₂和S-Al-TiO₂材料的反射光谱均存在3个明显的“拐点”,这说明材料的吸收谱带中含有3种类型的吸收边界,即材料中存在3种不同能带结构^[28-29]。除TiO₂本体能带外,对混合相的S-TiO₂来说,S⁶⁺进入锐钛矿相与金红石相TiO₂晶格能形成2

种杂质能级,因而具有2种吸收边界。锐钛矿相的S-Al-TiO₂不仅含有Al掺杂所形成的杂质能级,而且也有S进入TiO₂晶格所形成的杂质能级,因而也有3个拐点。研究表明,S2p轨道与TiO₂中O2p轨道发生杂化,形成新的价带,价带位置向导带位置

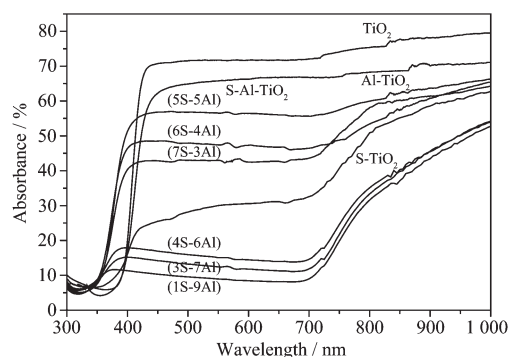


图4 样品的紫外-可见光漫反射图谱

Fig.4 UV-Visible diffuse reflectance spectra for the samples

迁移,使禁带宽度减少。 $S3p$ 有助于 $Ti3d$ 和 $O2p$ 态导带的构成, $S3p$ 态与价带的交叉使价带变宽,导致能带变窄,从而增大 TiO_2 的光谱响应,使吸收边缘扩展到可见光区域^[30],导致 $S-TiO_2$ 可见光反射比率小于纯 TiO_2 。 Al^{3+} 离子的同晶取代使 $Al-O$ 键的 $Al2p$ 轨道与 $O2p$ 轨道的重叠度比 $Ti-O$ 键的 $Ti2p$ 轨道与 $O2p$ 轨道重叠度大, Al 原子的 $3s$ 和 $3p$ 轨道上的电子诱使导带发生较大下移,导致 $Al-TiO_2$ 禁带能隙减小^[23],使光吸收带红移和吸光率相对增大。因此,对 S 、 Al 共掺杂的 $S-Al-TiO_2$ 材料来说,它不仅有 $S2p$ 轨道和 $Al2p$ 轨道分别与 $O2p$ 轨道形成初级杂质能级,而且还有初级杂质能级进一步重叠形成新次级杂质能带的可能,使材料的导带增宽,禁带也进一步变窄,因而产生 $S-Al-TiO_2$ 材料的可见光响应范围进一步扩大,吸光强度增强。

研究表明,掺杂离子的大小、掺杂离子所带电荷数以及掺杂离子在 TiO_2 晶格中的原子百分比受 Hume-Rothery 稳定机制的限制,因此,当 S 与 Al 因恰当的掺杂量及电荷匹配而产生某种协同效应时, $S-Al-TiO_2(1S-9Al)$ 禁带中所产生的新次级杂质能带相对最小,光生电子由价带跃迁到导带所需的能量相对最低,最终导致该材料吸光能力最强。根据库别尔卡姆克(Kubelka-Munk)公式:

$$F(R)=(1-R)^2/(2R) \quad (1)$$

(式中, $F(R)$ 代表 Kubelka-Munk 函数, R 代表反射系数),将漫反射光谱数据转化成吸收光谱得到图 5。从图 5 可见, $S-Al-TiO_2(5S-5Al)$ 、 $S-Al-TiO_2(6S-4Al)$ 和 $S-Al-TiO_2(7S-3Al)$ 在可见光区有很弱的吸收; $Al-TiO_2$ 与混合相 TiO_2 在 400 nm 左右有较强的吸收; $S-TiO_2$ 和 $S-Al-TiO_2$ 材料在可见光区均有不同程度的吸收,其中以 $S-Al-TiO_2(1S-9Al)$ 在可见光区的吸收为最大。这意味着 $S-Al-TiO_2(1S-9Al)$ 纳米材料相应地具

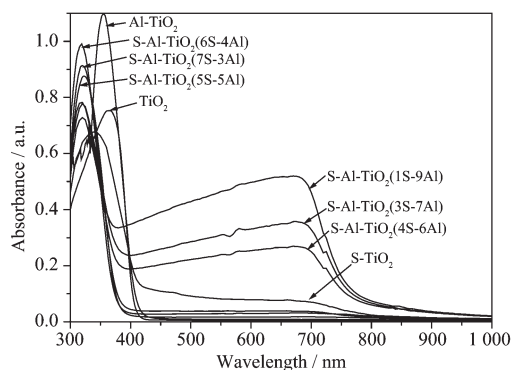


图 5 样品的紫外-可见吸收光谱图

Fig.5 UV-Visible absorbance spectra for the samples

有最好的可见光催化性能。

2.1.3 Raman 光谱分析

图 4 表明,样品 $S-Al-TiO_2(1S-9Al)$ 与 $Al-TiO_2$ 、 $S-TiO_2$ 以及混合相 TiO_2 的 UV-Vis 图谱相互间变化很大。为找到产生这些变化的原因,我们比较了这 4 种样品的拉曼光谱。从图 6 可知,未掺杂 TiO_2 表面的拉曼光谱在 140,188,388,507 和 631 cm^{-1} 处共显示出 5 个明显的吸收振动峰。这与文献^[31-32]所报道的典型锐钛矿相 TiO_2 的拉曼光谱是一致的。尽管 $Al-TiO_2$ 、 $S-TiO_2$ 以及 $S-Al-TiO_2(1S-9Al)$ 样品的拉曼振动模式与未掺杂 TiO_2 相比完全一致,但各自的拉曼特征振动峰的位置相应地发生了轻微的位移。这说明掺杂离子均进入了 TiO_2 晶格。由于掺杂离子进入 TiO_2 晶格会引起杂质局域模式的振动,而且 Al 、 S 的原子量均少于 Ti 的原子量,因此,根据表 3 中掺杂离子的相对含量可初步估算 $Al-TiO_2$ 、 $S-TiO_2$ 及 $S-Al-TiO_2(1S-9Al)$ 样品在 TiO_2 最大振动模式处的振动频率应依次增大,这与图 6 的检测结果是一致的。由于拉曼振动光谱还受到纳米粒子尺寸的影响,纳米粒子尺寸变化以及掺杂离子进入 TiO_2 晶格所产生的缺陷不同,导致系统振动频率发生相应的变化^[33],而出现拉曼光谱的红移。由于 $S-Al-TiO_2(1S-9Al)$ 样品的拉曼光谱中并没有出现独立 $S-O$ 键的弯曲或变形弯曲振动的拉曼位移^[34],因此,该材料在 170.2 eV 处的 XPS 峰也应归属为 S^{6+} 的结合能。尽管与文献值^[35]有所偏差,这与掺杂引起结构缺陷使原子间距变化,即化学键的力常数发生改变有关。但可以肯定的是,杂质离子的引入及其掺杂量对掺杂 TiO_2 材料的能带结构产生了很大影响,这也可能是样品 UV-Vis 光谱有很大变化的主要原因。

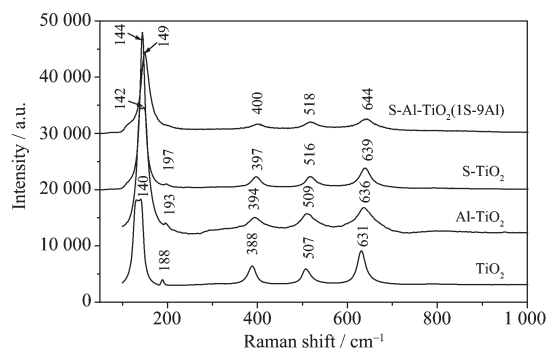


图 6 样品的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra of the samples

2.2 溴甲酚绿的光降解

2.2.1 空白实验

分别进行不加催化剂有光源照射与加催化剂无光源条件下的空白实验。结果表明,1 h 内,加催化剂、无光源条件下溴甲酚绿的初始浓度(57.31 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)各有所降低,尔后溴甲酚绿的浓度却保持不变,这说明光催化剂对溴甲酚绿均能产生一定程度的吸附,1 h 内催化剂的吸附基本达到平衡。无催化剂有光源照射的条件下,溴甲酚绿浓度略有降低,说明溴甲酚绿有微弱的光致褪色现象,在动力学实验数据处理时将对此进行扣除。

2.2.2 溴甲酚绿的可见光降解

图 7 是样品对溴甲酚绿水溶液可见光降解情况。由图 7 和表 1 可以看出,材料的比表面积与晶粒尺寸对溴甲酚绿的降解并不产生明显的影响,而材料的光响应范围及吸光强度(见图 4 与图 5)却与材料的光催化活性呈正相关。这说明掺杂元素及其掺杂量是材料催化活性的决定因素(见表 3)。对 S-Al-TiO₂ 材料来说,S-Al-TiO₂(1S-9Al)的催化活性最高,50 min 内 BCG 的降解率达 80%。这不仅与 S、Al 共掺杂所形成的杂质能级有利于光生电子与空穴的分离、提高了量子效率有关,而且与 S、Al 掺杂的协同效应密切相关。随着 $n_{\text{S}}/n_{\text{Al}}$ 投料比的相对增大,多余的且未能有效进入 TiO₂ 晶格的 S⁶⁺或 S⁴⁺阳离子吸附或堆积在晶体表面,阻挡 TiO₂ 的光吸收,而且还有可能成为光生载流子的捕获中心,降低了量子效率,使材料的光催化活性逐渐降低。当 $n_{\text{S}}/n_{\text{Al}}$ 投料接近或大于 1 后,S、Al 进入 TiO₂ 晶格的方式及微晶生长取向发生了根本性改变(见表 1)。表面能大的低指数极性面在较小的驱动力场下生长时,*c*-轴方

向体现出择优生长^[36],这种择优生长也许并不利于 BCG 的吸附,但相对较多的 S-O-Ti 键有利于它和 BCG 分子中-OH 的成键,提高 S-Al-TiO₂ 对 BCG 的吸附能力,提高光降解效率;但过多的吸附量阻碍光生载流子的产生,会使光降解效率降低。这两种趋势的主次地位决定着不同 $n_{\text{S}}/n_{\text{Al}}$ 比 S-Al-TiO₂ 材料的可见光催化性能。

图 5 表明,Al-TiO₂ 白色粉体在 400 nm 左右有较强的光吸收,因而具有良好的光催化活性。因而其可见光活性大于纯 TiO₂ 性能。尽管混合相纯 TiO₂ 在可见光区几乎无吸收(见图 4),但经库别尔卡姆克公式转换后在图 5 中可明显看到在 400 nm 左右有明显的光吸收,因而纯 TiO₂ 也会显示出一定的可见光活性。这主要是光生电子和空穴与晶格点缺陷之间产生的静电交互作用,电子和空穴在被带有正、负有效电荷的点缺陷所俘获并形成多种俘获电子中心或俘获空穴中心的同时,产生新的吸收带,部

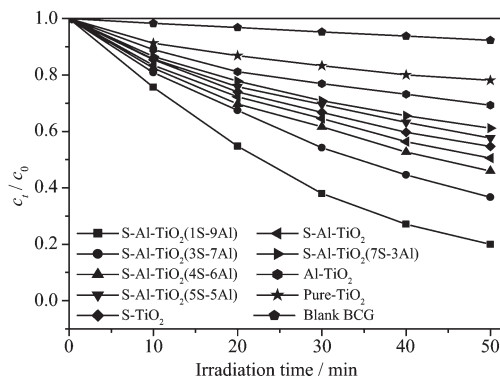


图 7 样品对溴甲酚绿的降解曲线

Fig.7 Photodegradation curves of BCG on samples

表 3 可见光降解速率常数及材料中掺杂元素含量与表面酸度

Table 3 Reaction rate constant of visible light degradation and the content of doping element and the surface acidity for the samples

Samples	Visible light irradiation		Surface acidity		Average atom (%) in bulk phase	
	Reaction rate constant, k / min^{-1}	Correlation coefficient, R	pH method	Titration	Al	S
S-Al-TiO ₂ (1S-9Al)	0.032 86	0.998	4.58	4.56	7.24	3.86
S-Al-TiO ₂ (3S-7Al)	0.020 06	0.997	5.58	5.54	5.76	4.57
S-Al-TiO ₂ (4S-6Al)	0.015 29	0.996	5.65	5.62	4.32	5.18
S-Al-TiO ₂ (5S-5Al)	0.010 72	0.991	6.10	6.12	4.17	5.23
S-Al-TiO ₂ (6S-4Al)	0.011 99	0.994	6.03	6.05	3.98	5.31
S-Al-TiO ₂ (7S-3Al)	0.013 48	0.994	5.31	5.29	3.56	5.42
S-TiO ₂	0.009 67	0.983	4.35	4.30	—	6.35
Al-TiO ₂	0.007 06	0.987	4.49	4.51	3.82	—
Pure-TiO ₂	0.004 77	0.987	6.59	6.63	—	—
Blank BCG	0.001 54	0.999	—	—	—	—

分中心的吸收带位于可见光范围内^[37],导致纯 TiO_2 在可见光区具有一定的活性。但混合相的纯 TiO_2 在可见光区的光吸收范围略小于 Al-TiO_2 。这暗示纯 TiO_2 的可见光催化活性低于 Al-TiO_2 。

对图 7 的数据结果以 $-\ln(c_t/c_0) \sim t$ 关系曲线表示(见图 8), 其中, c_0 为 BCG 初始浓度, c_t 为任意时刻浓度。则图 8 所拟合的 $-\ln(c_t/c_0) \sim t$ 关系曲线为直线, 其线性相关系数 R 均大于 0.98, 说明溴甲酚绿在催化剂上的光降解行为遵从一级反应动力学规律。由于一级光催化降解反应的动力学常数与其光催化活性呈正相关性^[38], 因此, 从表 3 数据可知, 在确定的光照条件下, 催化剂的光催化活性为: $\text{S-Al-TiO}_2(1\text{S-9Al}) > \text{S-Al-TiO}_2(3\text{S-7Al}) > \text{S-Al-TiO}_2(4\text{S-6Al}) > \text{S-Al-TiO}_2(6\text{S-4Al}) > \text{S-TiO}_2 > \text{S-Al-TiO}_2(5\text{S-5Al}) > \text{S-Al-TiO}_2(7\text{S-3Al}) > \text{Al-TiO}_2 > \text{纯 TiO}_2$ 。这与上述的分析相吻合。

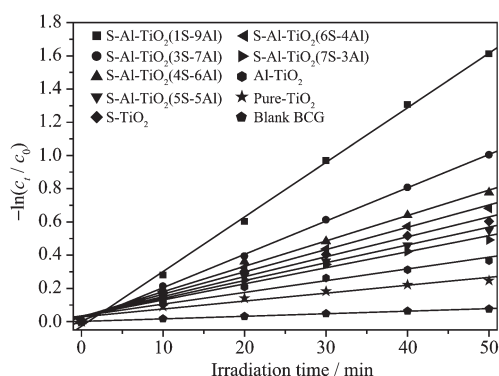


图 8 样品的 $-\ln(c_t/c_0) \sim t$ 的关系

Fig.8 $-\ln(c_t/c_0)$ as a function of t for the samples

2.2.3 Al 和 S 掺杂对催化剂表面酸性的影响

为确定新型 Al 和 S 共掺杂对 TiO_2 催化剂的表面酸度, 采用 pH 计与滴定法测定所得结果见表 3。表 3 表明, 两种方法所得结果基本一致, 说明 pH 计法也可以用来测定固体催化剂粉体的表面酸碱度。S-Al- TiO_2 催化剂表面的酸度随 $n_{\text{S}}/n_{\text{Al}}$ 掺杂量的相对增加, pH 值逐步增加; $n_{\text{S}}/n_{\text{Al}} > 1$ 后则逐渐减少。结合 S、Al 单掺杂 TiO_2 的检测 results 及其性能, 可以看出, 催化剂的表面酸性强弱是可见光降解 BCG 的一个重要因素。对 S、Al 共掺杂 TiO_2 来说, 其催化性能与表面酸度呈正相关性; 对 S、Al 单掺杂 TiO_2 来说, 其表面酸性尽管比 S-Al- TiO_2 催化剂强, 但可见光降解速率并不如 S 和 Al 共掺杂的 TiO_2 。纯 TiO_2 在降解过程中, 因其表面酸性弱, 使其降解速率最低。这证明 S、Al 的掺杂不仅调变催化剂表面酸度, 而且掺杂离子的种类和相对含量对材料的催化性能也起

到重要作用。

3 结 论

采用简单易行的固相反应法合成了硫、铝单掺杂及硫铝共掺杂 TiO_2 光催化纳米材料。硫以 +6 价 (S^{6+}) 与铝以 +3 价 (Al^{3+}) 形式进入 TiO_2 晶格或晶格间隙, 使紫外-可见吸收光谱发生较大红移、吸光率增大并表现出很好的可见光催化活性。在可见光辐射下, S-Al- TiO_2 纳米材料对溴甲酚绿的可见光降解均遵循一级反应动力学规律, 降解速率均比 S、Al 单掺杂材料要大。S-Al- TiO_2 材料的光催化活性不仅与材料的表面酸性成正相关性, 而且与掺杂元素 S、Al 的相对含量及其化学价态密切相关。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**(5358):37-38
- [2] Coronado J M, Maira A J, Martinez-Arias A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**, **150**(1/2/3):213-221
- [3] ZHANG Jian-Qin(张建臣), GUO Kun-Min(郭坤敏), MA Lan(马兰), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2006**, **27**(10): 853-856
- [4] LIU Ya-Qin(刘亚琴), XU Yao(徐耀), LI Zhi-Jie(李志杰), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2006**, **64**(6):453-457
- [5] WANG Zhi-Yu(王智宇), GAO Chun-Mei(高春梅), ZHAO Bing(赵彬), et al. *J. Wuhan Uni. Technol. (Wuhan Ligong Daxue Xuebao)*, **2008**, **30**(7):1-4
- [6] Gole J L, Stout J D, Burda C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(4):1230-1240
- [7] CHEN Qi-Feng(陈其凤), SHI Wei-Mei(史卫梅), JIANG Dong(姜东), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2010**, **68**(4):301-308
- [8] Zhao W, Ma W, Chen C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(15):4782-4783
- [9] LONG Hui-Jing(龙绘锦), WANG En-Jun(王恩君), DONG Jiang-Zhou(董江舟), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2009**, **67**(14):1533-1538
- [10] CHANG Lin(常琳), LIU Jing-Bing(刘晶冰), WANG Jin-Shu(王金淑), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(5):744-748
- [11] Zhu G P, Zhou K G. *Science in China Series B: Chemistry*, **2007**, **50**(2):212-216
- [12] Tian H, Ma J, Li K, et al. *Ceramics International*, **2009**, **35**(3):1289-1292
- [13] WU Jun-Ming(吴俊明), WANG Ya-Ping(王亚平), YANG

- Han-Pei (杨汉培), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(2):203-210
- [14]Zhang X, Liu Q. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**,**254**(15):4780-4785
- [15]LI Hui(李辉), WANG Jin-Shu(王金淑), LI Hong-Yi(李洪义), et al. *Chin. J. Inorg. Mater(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**, **24**(5):909-914
- [16]Peng T, Zhao D, Dai K. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(11): 4947-4952
- [17]LI Bin-Chuan(李斌川), ZHAI Yu-Chun(翟玉春), LIU Kui-Ren(刘奎仁), et al. *Chin. J. Mol. Sci.(Feizi Kexue Xuebao)*, **2008**,**24**(1):46-50
- [18]WEI Feng-Yu(魏凤玉), ZHU Tong(祝童). *Appl. Chem. Ind. (Yingyong Huagong)*, **2007**,**36**(5):421-425
- [19]LÜ Yuan(吕媛), NI Ling-Li(倪伶俐), YANG Ping(杨平), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2007**,**28**(11):987-992
- [20]LIU Shao-YOU(刘少友), TANG Wen-Hua(唐文华), FENG Qing-Ge(冯庆革), et al. *Chin. J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2010**,**25**(9):921-927
- [21]Benest H A. *J. Phys. Chem.*, **1957**,**61**:970-973
- [22]Randeniya L K, Murphy A B, Plumb I C. *J. Mater. Sci.*, **2008**,**43**(4):1389-1399
- [23]Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2004**,**265**(1):115- 121
- [24]Rodriguez J A, Jirsak T, Chaturvedi S. *Surf. Sci.*, **1999**,**442** (3):400-412
- [25]Bedri E, Robert A H, Gary W S, et al. *Langmuir*, **2001**,**17** (9):2664-2669
- [26]Khan R, Kim T J. *J. Hazardous Mater.*, **2009**,**163**(2/3):1179-1184
- [27]Fan H J, Knez M, Scholz R, et al. *Nature Mater.*, **2006**,**5**(8): 627-631
- [28]Dana D, Vlasta B, Milan M, et al. *J. Appl. Catal. B: Environ.*, **2002**,**37**(2):91-105
- [29]LIU Zhao-Lin(刘昭麟), CUI Zuo-Lin(崔作林), ZHANG Zhi (张志). *Chin. J. Func. Mater.(Gongneg Cailiao)*, **2005**,**36**(9): 1404-1408
- [30]XU Ke-Jing(许珂敬), XIANG Chao-Feng(尚超峰), LI Fang (李芳). *Chin. J. Nonferrous Metals(Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2008**,**18**(5):884-889
- [31]Chen X B, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**(7):2891-2959
- [32]Balachandran U, Eror N G. *J. Solid State Chem.*, **1982**,**42** (3):276-282
- [33]Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky L S, et al. *Phys. Rev. B*, **2005**,**71**(18):184302.1-184302.11
- [34]Chen C C, Liu L G, Lin C C, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2001**,**62**:1293-1398
- [35]Sayago D I, Serrano P, Bohme O, et al. *Surf. Sci.*, **2001**,**482-485**:9-14
- [36]Kong X Y, Wang Z L. *Nano Lett.*, **2003**,**3**(12):1625-1631
- [37]ZHANG Ke-Li(张克立), SUN Ju-Tang(孙聚堂), YUAN Liang-Jie(袁良杰), et al. *Chemistry of Inorganic Synthesis (无机合成化学)*. Wuhan: Wuhan University Press, **2008**.
- [38]Antonelli D M, Ying Y J. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1995**,**34**(18):2014-2017