

N,S 共掺杂纳米 TiO₂: 水解-溶剂热法合成及可见光催化活性

谢明政^{1,3} 冯玉杰^{*,1,3} 栾 鹏² 边 辑² 井立强^{*,2}

(¹ 哈尔滨工业大学, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

(² 黑龙江大学, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

(³ 哈尔滨工业大学, 城市水资源开放利用(北方)国家工程研究中心, 哈尔滨 150090)

摘要: 采用简单的两相分离的水解-溶剂热法, 以硫脲为非金属原料, 可控地制备了 N,S 共掺杂的纳米 TiO₂。所获得的纳米 TiO₂ 平均粒径为 10 nm、粒径分布集中, 且分散性好。N,S 共掺杂拓展了纳米 TiO₂ 对可见光的响应范围。气氛可控的表面光电电压谱 (SPS) 的测试结果表明, N,S 共掺杂引起的表面态能够捕获光生空穴, 进而有利于光生电荷分离。在可见光催化氧化水产氧及降解污染物乙醛的过程中, 共掺杂的纳米 TiO₂ 表现出了高的活性, 甚至优越于 N 掺杂的。这主要归因于 N,S 共掺杂的纳米 TiO₂ 分散性好、可见光吸收强和光生电荷分离高。

关键词: TiO₂; N,S 共掺杂; 水解-溶剂热法; 光生电荷分离; 可见光催化

中图分类号: O611 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)09-2081-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.296

N,S-Codoped TiO₂: Synthesis via Hydrolysis-Solvothermal Process and Visible Photocatalytic Activity

XIE Ming-Zheng^{1,3} FENG Yu-Jie^{*,1,3} LUAN Peng² BIAN Ji² JING Li-Qiang^{*,2}

(¹State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

(²Key Laboratory of Functional Inorganic Materials Chemistry, Ministry of Education, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

(³National Engineer Research Center of Urban Water Resources, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: N,S-codoped TiO₂ was prepared controllably by a simple phase-separated hydrolysis-solvothermal process with sulphourea as nonmetal source. The as-prepared sample has a narrowly distributed size of 10 nm and good dispersability. N,S-codoping expands the spectral response range of TiO₂. The results of atmosphere-controlled surface photovoltage spectroscopy (SPS) indicate that the codoping-induced surface states could trap the holes, favoring the photogenerated charge carrier separation. The as-prepared N,S-codoped samples show higher visible photocatalytic activity for oxidizing water to O₂ and acetaldehyde degradation, even higher than that of N-doped TiO₂. This is mainly attributed to the good dispersability, strong absorption for visible light and high charge carrier separation rate.

Key words: TiO₂; N,S-codoping; hydrolysis-solvothermal process; visible photocatalysis; water splitting

近年来, 日益增长的能源需求和持续的环境污染使得光催化分解水备受关注^[1-3]。在众多光催化材料中, TiO₂ 以其性质稳定、氧化能力强等优点, 得到

广泛的研究。然而, TiO₂ 宽的带隙(3.2 eV)决定了其只能被紫外光激发, 而这部分光仅占整个太阳光谱的 3%~5%。众多研究表明, 非金属离子掺杂是拓宽

收稿日期: 2014-04-08。收修改稿日期: 2014-05-26。

国家杰出青年科学基金(No.51125033), 国家创新研究群体基金(No.51121062)和国家自然科学基金(No.21071048)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jinglq@hlju.edu.cn, yujief@hit.edu.cn

TiO₂ 光响应范围的有效手段^[4-13]。而且,相比于一种非金属元素掺杂,多种非金属元素共掺杂通常更有效^[7,11-12,14]。如 N,S 共掺杂 TiO₂ 往往具有比单独 N 掺杂的 TiO₂ 更高的光催化活性^[11-12,14]。

合成方法一定程度上决定了光催化剂的性质。还原性气氛焙烧法和凝胶前驱体焙烧法是目前应用最广泛的合成非金属离子掺杂 TiO₂ 的方法^[4,8,14-15]。这类方法工艺条件简单,适合规模化应用,但其所必需的后续高温热处理过程(一般高于 500 ℃)能耗大,易导致非金属元素掺杂量低和产物粒子团聚,从而影响催化剂的活性。在醇盐水解法和溶剂热法基础上,本课题组发展了相分离的水解-溶剂热法,通过在无机相中引入氨水实现了 N 掺杂纳米 TiO₂ 的合成^[16]。在合成过程中,类气态情况下的水解反应是发生在两相的界面且靠近有机相处,然后所产生的晶核落入到有机相中进行溶剂热反应。在水相中引入的易挥发的氨在水解过程中对 TiO₂ 纳米晶进行了调制。所获得 N 掺杂的纳米 TiO₂ 表现出好的分散性和高的晶化度的特点,进而表现出高的可见光催化活性^[16]。这样,如果在水相中引入含 N,S 的挥发性物质如硫脲等,有望获得高质量的 N,S 共掺杂的纳米 TiO₂。

研究表明,光催化氧化水产氧过程是四电子过程^[1],要求光生电荷寿命较长,是分解水的瓶颈步骤。唐军旺等^[17]发现,N 掺杂 TiO₂ 中存在对空穴有捕获作用的表面态。我们前期的工作结果^[16]也表明,这一捕获作用是有利于 TiO₂ 光生电荷的分离的,也就是有利于水氧化反应的进行的。类似的,N,S 共掺杂 TiO₂ 中极有可能也存在这种捕获作用。因此,N,S 共掺杂 TiO₂ 在光催化水氧化反应中可能会表现出较高的活性。然而,经过多年的研究,N,S 共掺杂 TiO₂ 在可见光下降解有机污染物上表现出高的活性,但关于其可见光催化水氧化的应用却鲜见报道。

基于以上,我们开展了本文的工作。利用相分离的水解-溶剂热法可控的制备了 N,S 共掺杂的纳米 TiO₂,所制备样品表现出了高的可见光催化水氧化和降解乙醛的活性。本文还从可见光响应和光生电荷性质角度对活性提高的机制进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti),AR,天津市科密欧化学

试剂有限公司;硫脲(H₂NCSNH₂),AR,天津市化学试剂一厂;氨水(NH₃·H₂O),AR,西陇化工有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH),AR,天津市天力化学试剂有限公司;异丙醇(C₃H₈O),AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;聚乙二醇-6000(HO(CH₂CH₂O)_nH),AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;乙酰丙酮(C₅H₈O₂),AR,天津市博迪化工有限公司;蒸馏水。

1.2 样品制备

利用相分离水解-溶剂热法合成 N,S 共掺杂 TiO₂,以内置一个 10 mL 称量瓶的具有 30 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜作为反应装置。2 mL 钛酸丁酯溶于 6 mL 甲苯,置于称量瓶中,作为有机相;一定质量的硫脲(0.45 g,1.35 g,2.25 g)溶于 10 mL 蒸馏水,置于反应釜内衬,作为无机相。水热 160 ℃恒温 6 h,待冷却至室温后从有机相中回收样品,120 ℃回流蒸干。将所得粉末状前驱体研磨后在 350 ℃下焙烧 2 h,冷却、研磨。样品分别标记为 XNST-350,X 代表加入的硫脲与钛酸丁酯的物质的量之比。作为对比,利用该合成方法,通过改变无机相为纯水和氨水,制备了纯 TiO₂ 以及 N 掺杂 TiO₂,分别标记为 T-350 和 3NT-350,3 为加入的氨水与钛酸丁酯的物质的量之比。

利用上一步骤所得样品制备光电化学测试的薄膜电极,其膏体制备如下:0.5 g 样品粉末分散于 2 mL 异丙醇,超声处理 30 min,搅拌 30 min。随后加入 0.25 g 聚乙二醇-6000,超声处理 30 min,搅拌 30 min。最后,加入 0.1 mL 丙酮,超声处理 30 min,搅拌 24 h。将所得膏体刮涂到 1.0 cm×3.0 cm 尺寸的 FTO 玻璃上,刮涂面积为 1.0 cm×1.0 cm。将制备好的薄膜电极室温下晾干后,450 ℃焙烧 30 min,用环氧树脂封装,工作区域为 0.5 cm×0.5 cm。

1.3 仪器表征

采用 Rigaku D/max-III B 型 X 射线衍射仪对样品进行物相表征,测试条件为:Cu Kα (λ=0.154 18 nm),管电压 40 kV、管电流 30 mA,石墨单色器,扫描范围(2θ):20°~65°,扫描速度为 10°·s⁻¹,扫描步长为 0.02°。采用 JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜在 200 kV 下观察样品的微观形貌和显微结构。采用 Kratos-AXIS ULTRA DLD 型 X-射线光电子能谱仪测试样品的表面组成和元素化学态。利用 Shimadzu UV2550 型紫外-可见光谱仪测试样品的漫反射光谱,以 BaSO₄ 为参比,扫描范围:300~900 nm。利用组内搭建的表面光电电压谱仪测试样品在不

同气氛下的光生载流子性质。

1.4 光催化活性评价

样品的光电流密度测试使用一个立方石英池作为反应器,500 W 氙灯(带 420 nm 滤光片)作为光源,电解液为 0.5 mol·L⁻¹ NaClO₄ 溶液,工作电极为所制备的薄膜电极(从玻璃面光照,面积 0.25 cm²),使用铂电极作为对电极,参比电极 Ag/AgCl 电极。在测试之前和测试中始终通氮气鼓泡排除空气,使用 Autolab PG101 型电化学工作站施加偏压和采集数据。所有的电化学测试都在室温下进行。作为对比,也采集了样品薄膜在无光照下的电流密度。

测试样品的光电化学水氧化产氧性能,将作为光阳极的薄膜电极放入一个装有 80 mL 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 电解液的密封立方石英池内,使用铂电极作为对电极,参比电极 Ag/AgCl 电极。测试之前使用高纯氮鼓泡排除空气 30 min,将氧传感器的探针插入液面以下,靠近薄膜电极。鼓泡结束后,施加 0.6 V 的偏压,用 500 W 的氙灯(带 420 nm 滤光片)照射薄膜电极 5 min(从玻璃一侧光照,面积 0.25 cm²),得到电解液中的氧气含量随时间变化的曲线。

以乙醛为目标降解物评估催化剂的气相光催化活性。以 150 W 球形氙灯(带 420 nm 的截止型滤光片)作为光源,以订制的体积为 640 mL 的石英容器作为光催化反应器。将 0.1 g 催化剂放入反应器,通入乙醛标准气(乙醛含量为 1 000 μL·L⁻¹,氮气为平衡气)和氧气流量比为 4:1 的混合气体 20 min,密封反应器,平衡 30 min 后开始光照。每隔 0.5 h 用配有 FID 检测器的岛津 GC-2014 型气相色谱检测反应器中的乙醛浓度,从而确定光催化降解效率。测试条件:Rtx-1 型色谱柱(固定相:键合交联™二甲基聚硅氧烷;30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度为 120 ℃,分流进样,分流比为 20,检测器温度为

120 ℃,柱箱温度为 100 ℃,载气为 N₂,总流量为 24 mL·min⁻¹,柱流量为 1 mL·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 是 TiO₂ 和 N,S 共掺杂 TiO₂ 的 XRD 图。从图中可以看到,所有的样品都在 25.28°表现出锐钛矿(101)晶面的特征峰^[18],表明样品均为锐钛矿相。在相同的热处理温度下,N,S 共掺杂 TiO₂ 的晶化度稍低于未掺杂的 TiO₂(图 1),这与 N,S 元素进入 TiO₂ 晶格有关。随着硫脲引入量的增大,样品的晶化度略微降低,暗示着非金属元素掺杂量逐渐升高。

图 2 是 T-350 与 3NST-350 样品的 TEM 照片。从图中可以看到,2 个样品具有相似的粒径尺寸,约 10 nm,这明显小于利用高温氮化法以及其他有高温热处理过程的合成方法制备的样品。另外,两个样品都表现出好的分散性,这也与较低的热处理温度有关。以上形貌特点都是有利于催化剂光催化活性的提高的。

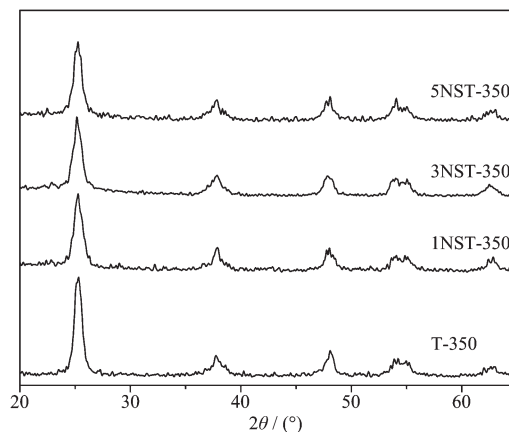


图 1 TiO₂ 和 N,S 共掺杂 TiO₂ 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of TiO₂ and N,S-codoped TiO₂

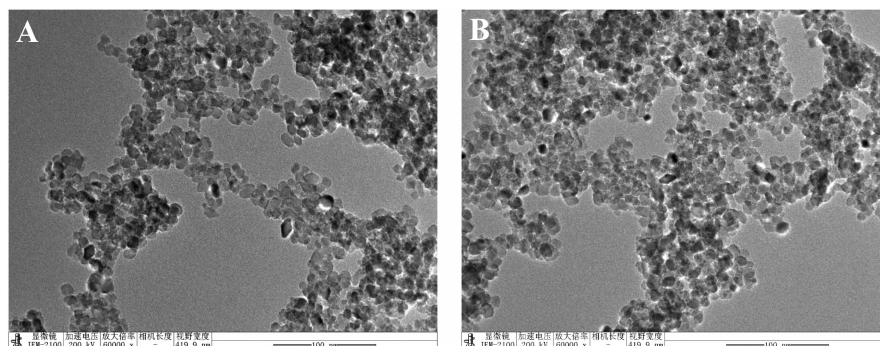


图 2 T-350 (A)与 3NST-350 (B)的 TEM 照片
Fig.2 TEM images of T-350 (A)与 3NST-350 (B)

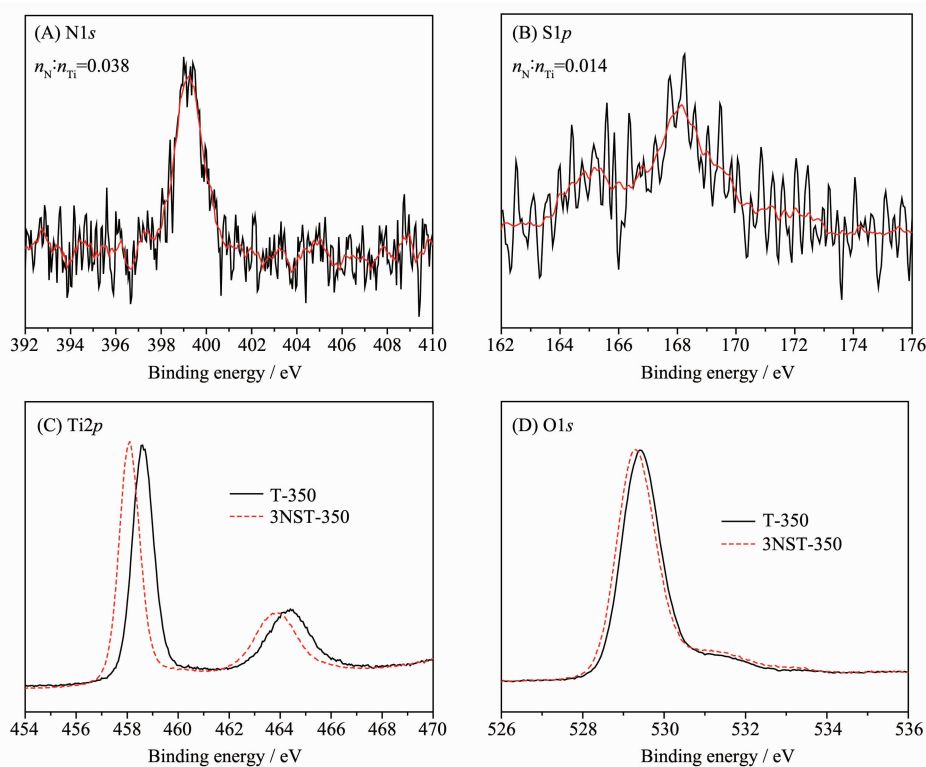


图 3 3NST-350 样品的 XPS 谱图

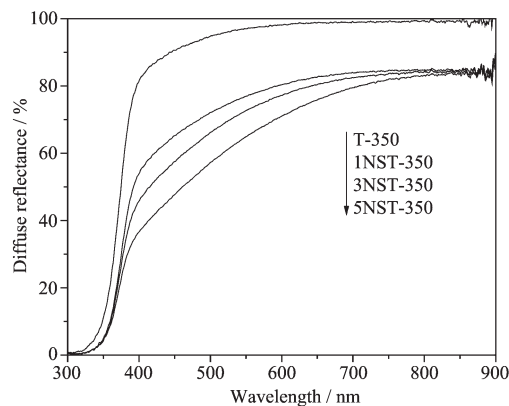
Fig.3 XPS spectra of 3NST-350

N,S 共掺杂 TiO_2 样品中的元素的化学态的 XPS 能谱分析结果如图 3 所示。从图 3A,B 中可以看到,3NST-350 样品在 399.4 eV 和 165.3 eV 处表现出 XPS 谱峰,根据文献报道^[4,15-16,19],这分别对应着 N-Ti-O 中的 N 元素和 S-Ti-O 中的 S 元素,而 168.2 eV 处的谱峰对应着硫氧化物中的 S 元素。值得注意的是,该样品中 N 元素的掺杂量稍高于利用水解-溶剂热法在相同条件下制备的 N 掺杂 TiO_2 ^[16]。此外,相比于 T-350 样品,3NST-350 样品中 $\text{Ti}2p$ 和 $\text{O}1s$ 结合能稍微变小(图 3C,D),进一步说明 N 元素和 S 元素掺杂进入到 TiO_2 晶格中^[20]。

2.2 光生电荷性质

图 4 示出了 TiO_2 和 N,S 共掺杂 TiO_2 样品的漫反射光谱(DRS)测试结果。从图中可以看到, TiO_2 在可见光区几乎没有吸收,其带边吸收在 380 nm 左右,对应着其 3.2 eV 的带隙能。不同的是,N,S 共掺杂 TiO_2 在可见光区表现出较强的光学吸收,并且吸收强度随着掺杂量的升高而变大,并略微大于相同条件下制备的 N 掺杂 TiO_2 ^[16],这与高的非金属元素掺杂量有关。而且,共掺杂样品的带边吸收位置也有所红移。这些都预示 N,S 共掺杂 TiO_2 可能会具有高的可见光催化活性。

表面光电压谱(SPS)是一种揭示固体半导体材料光生电荷性质的有效测试方法^[21-23]。利用气氛调控的表面光电压谱测试 N,S 共掺杂 TiO_2 的光生电荷性质,结果如图 5 所示。从图中可以看到,3NST-350 样品在 N_2 下表现出高的 SPS 信号,其峰值位在 345 nm,是由 TiO_2 的带带跃迁引起的^[21]。并且,样品在 470 nm 到 400 nm 的可见光范围内也有较强的 SPS 信号,表明样品受该波长范围内的光激发会产生分离的光生电荷,这与 DRS 的结果吻合。然而,随着 O_2 浓度的增大,3NST-350 样品的 SPS 信号逐渐

图 4 TiO_2 和 N,S 共掺杂 TiO_2 的 DRS 谱图Fig.4 DRS spectra of TiO_2 and N,S-codoped TiO_2

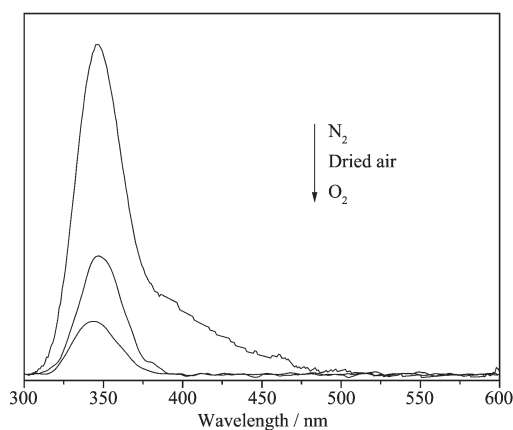


图5 3NST-350在不同气氛下的SPS谱图

Fig.5 SPS responses of 3NST-350 in different atmosphere

降低, 并且其在可见光区的SPS响应也逐渐消失, 这是与TiO₂的SPS信号不一致的。根据本课题组之前的研究结果^[6], TiO₂的SPS信号的产生主要与O₂捕获光生电子有关, 其信号强度是与O₂的浓度成正比的。

3NST-350样品的SPS信号强度变化规律与TiO₂的相反, 表明N,S共掺杂TiO₂中存在空穴捕获态, 并且其捕获强度甚至要高于O₂捕获电子的, 这与N掺杂TiO₂的SPS信号属性一致。基于前期工作的结论^[6], 这种对空穴的捕获有利于光生载流子的分离。光催化氧化水产氧是四电子反应, 要求光生载流子的寿命较长, 被认为是光分解水反应的速控步骤。自然的, N,S共掺杂TiO₂样品中存在的对空穴的捕获态是有利于光催化水氧化反应的进

行的。因此, 综合N,S共掺杂TiO₂在可见光区较强的光学吸收, 可以推测其可能会具有高的光催化水氧化活性。

2.3 光催化活性

半导体光催化剂在激发下的光电流密度通常能体现出其光催化水氧化的能力。TiO₂和N,S共掺杂TiO₂的I-V曲线测试结果(图6A)表明, TiO₂在可见光照射下的电流密度与暗电流密度几乎没有差别, 这与其带隙能较宽(3.2 eV), 不能被可见光激发有关。与TiO₂不同, N,S共掺杂TiO₂的暗电流密度虽然与TiO₂的相当, 但其在可见光照射下的电流密度相比后者有显著的提高, 并且随着掺杂量的增大, 样品的光电流密度逐渐变大。3NST-350样品具有最高的光电流密度, 甚至高于相同条件下合成的N掺杂TiO₂的, 这与其强的可见光吸收和一定的晶化度有关。继续增大N,S元素的掺杂量, 样品的光电流密度下降。

N,S共掺杂TiO₂样品在可见光下具有较高的光电流密度, 表明其具有较高的光催化水氧化活性。这一方面是由于共掺杂显著增强了TiO₂在可见光区的吸收, 进而载流子能够有效分离。另一方面, 掺杂引入的表面态能有效地捕获空穴, 有利于光生载流子的分离, 因而有利于其光催化水氧化活性的提高。这一点在样品的光电化学产O₂曲线测试的结果(图6A插图)得以体现。此外, 相比于TiO₂, N,S共掺杂TiO₂在可见光下降解气相乙醛也表现出高的活性(图6B), 这也是与其显著增强的可见光吸收以及提高的光生载流子分离效率有关。其中, 3NST-

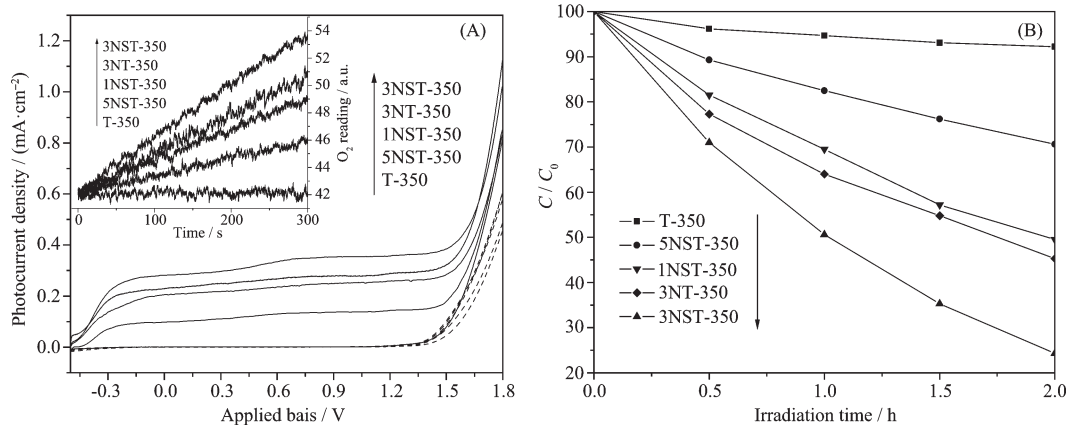


图6 TiO₂和N,S共掺杂TiO₂的I-V曲线(A)和对气相乙醛的降解曲线(B), 图A中虚线表示各样品的暗电流, 插图为光电化学产O₂曲线

Fig.6 I-V curves of (A) degradation of gas-phase acetaldehyde on (B) TiO₂ and N,S-codoped TiO₂ under visible irradiation; (Dashed lines in Fig.A indicate the dark current, the O₂ production curves are shown in the inset)

350 样品具有最佳的降解活性,这与 I - V 曲线测试及产 O_2 测试的结果一致。其在循环 5 次反应后仍能够保持高的可见光催化降解乙醛活性,表现出好的稳定性。

3 结 论

利用硫脲调制的水解-溶剂热法可控制备了 N,S 共掺杂 TiO_2 。所制备样品粒径尺寸约 10 nm,尺寸分布集中,分散性好。N,S 共掺杂 TiO_2 表现出高的可见光催化氧化水产氧及降解污染物乙醛活性,3NST-350 样品甚至高于 N 掺杂 TiO_2 的。这主要与共掺杂样品具有好的分散性和强的可见光吸收,以及引入的表面态能够捕获空穴,有利于光生载流子的分离有关。

参考文献:

- [1] Tang J, Durrant J R, Klug D R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(42):13885-13891
- [2] Goncalves R V, Migowski P, Wender H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(26):14022-14030
- [3] Cho S K, Park H S, Lee H C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, **117**(44):23048-23056
- [4] Jagadale T C, Takale S P, Sonawane R S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(37):14595-14602
- [5] Huo Y, Bian Z, Zhang X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(16):6546-6550
- [6] Li H, Zhang X, Huo Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, **41**(12):4410-4414
- [7] Feng N, Zheng A, Wang Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(6):2709-2719
- [8] Kubacka A, Bachiller-Baeza B, Colón G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(20):8553-8555
- [9] BAO Nan(包南), SUN Jian(孙剑), ZHANG Feng(张锋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**, **23**(01):101-108
- [10] YU Yang-Yang(于洋洋), YU Mei-Yan(于美燕), ZHANG Yue(张玥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(08):1657-1662
- [11] Wei F, Ni L, Cui P. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, **156**(1-3):135-140
- [12] Rengifo-Herrera J A, Kiwi J, Pulgarin C. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2009**, **205**(2-3):109-115
- [13] In S, Orlov A, Berg R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(45):13790-13791
- [14] Naik B, Parida K M, Gopinath C S. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(45):19473-19482
- [15] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(25):6349-6353
- [16] Xie M, Feng Y, Luan Y, et al. *ChemPlusChem*, **2014**, **79**(5):737-742
- [17] Tang J, Cowan A J, Durrant J R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(7):3143-3150
- [18] Xie M, Jing L, Zhou J, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **176**(1/2/3):139-145
- [19] Tang X, Li D. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(14):5405-5409
- [20] Li H, Li J, Huo Y. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(4):1559-1565
- [21] Cao Y, Jing L, Shi X, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, **14**(24):8530-8536
- [22] Luan Y, Jing L, Xie M, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, **14**(4):1352-1359
- [23] Fan H, Li H, Liu B, et al. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2012**, **4**(9):4853-4857