

## 高光催化活性和易分离回收的硫掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管

魏凤玉, 桑 蕾

合肥工业大学化学工程学院, 安徽合肥 230009

**摘要:** 采用两步水热法制备了硫掺杂的单一锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纳米管(STNTs)催化剂. 结果表明, STNTs 的外径为 10~20 nm, 长 200 nm 左右; 掺杂的硫以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 形态键合在 TiO<sub>2</sub> 的表面. STNTs 具有较高的光催化活性, 在紫外光和太阳光照射下催化降解甲基橙溶液的一级反应速率常数  $k$  分别为 0.7992 和 0.5208 h<sup>-1</sup>, 比未掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的  $k$  值分别提高了约 5 倍和 10 倍. 另外, STNTs 可以通过简单的重力沉降从反应体系中分离回收.

**关键词:** 两步水热法; 硫掺杂; 二氧化钛纳米管; 光催化活性; 沉降

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Highly Photocatalytic Active and Easily Recycled Sulfur-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes

WEI Fengyu\*, SANG Lei

School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China

**Abstract:** A two-step hydrothermal method was developed to prepare sulfur-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes (STNTs). The results indicated that STNTs had the single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> with outer diameter of 10–20 nm and length of approximately 200 nm. The doped sulfur may be assigned to a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bidentate co-ordinated to TiO<sub>2</sub> nanotubes. Moreover, the STNTs possessed the high photocatalytic activity with the pseudo-first-order reaction rate constant  $k$  about 0.7992 h<sup>-1</sup> under UV-light and 0.5208 h<sup>-1</sup> under sunlight (53.33 klux) irradiation, which are approximately 5 and 10 times higher than those of undoped TiO<sub>2</sub> nanotubes, respectively. In particular, the sulfur-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes could be easily separated from the reaction solution by sedimentation.

**Key words:** two-step hydrothermal method; sulfur doping; titania nanotube; photocatalytic activity; sedimentation

TiO<sub>2</sub> 纳米管(TNTs)由于具有较大的比表面积与较高的吸附能力, 在光催化氧化领域具有诱人的前景<sup>[1,2]</sup>. 但和 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体一样, TNTs 也存在带隙能较高仅能吸收紫外光和光生电子-空穴复合率高等缺点<sup>[3]</sup>, 限制了其对可见光的利用. 大量研究表明, 非金属元素掺杂是提高 TiO<sub>2</sub> 可见光催化活性的有效方法<sup>[4,5]</sup>. 其中硫作为一种良好的掺杂剂已被用于对 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的改性研究中, 如 Umabayashi 等<sup>[6]</sup>采用氧化退火 TiS<sub>2</sub> 制得掺硫锐钛矿 TiO<sub>2</sub>, 使 TiO<sub>2</sub> 吸收带边向可见光区移动; Ohno 等<sup>[7]</sup>将异丙醇钛和硫脲混合在保护气氛下煅烧得到掺硫锐钛矿 TiO<sub>2</sub>, 在光催化降解甲基蓝、2-丙醇水溶液和氧化金刚烷方面表现出高活性和对可见光的强吸收性;

刘红艳等<sup>[8]</sup>利用湿化学原位合成硫掺杂金红石 TiO<sub>2</sub> 催化剂, 其可见光催化降解甲基蓝的性能明显优于未掺杂 TiO<sub>2</sub> 催化剂. 最近, 非金属元素对 TNTs 的掺杂改性引起了人们的重视, 如 Su 等<sup>[9]</sup>用化学气相沉积法制得的 B 掺杂 TNTs 和 Kim 等<sup>[10]</sup>利用阳极电镀法制得的 N 掺杂 TNTs 均显示出高于未掺杂改性的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光催化性能. 但有关硫掺杂的 TNTs 研究较少, Nishijima 等<sup>[3]</sup>采用固相法将异丙醇钛和硫脲混合后在 350 °C 下煅烧制得硫掺杂的 TNTs, 在可见光下降解丙酮表现出高催化活性.

本课题组采用两步水热法成功制备了高光催化活性的 B 掺杂的 TNTs<sup>[11]</sup>. 本文以自制的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 粉体(TO)和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液为原料在低温条件下

收稿日期: 2008-11-11.

联系人: 魏凤玉. Tel: (0551)2901093; Fax: (0551)2901450; E-mail: weifyliuj@yahoo.com.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20876030).

采用两步水热法制备出硫掺杂的 TNTs 催化剂. 此法操作简单, 成本低廉, 有利于工业化应用.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用两步水热法制备硫掺杂的 TNTs. 首先以自制的 TO 为原料与 NaOH 水溶液在 160 °C 下水热反应 24 h 制备 TNTs<sup>[11]</sup>. 然后将 0.5 g TNTs 粉体与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液按 Ti:S = 1:1 (摩尔比) 充分混合后移入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 120 °C 下水热反应 6 h, 所得沉淀用蒸馏水洗涤多次, 60 °C 干燥 4 h 后研磨成粉末即为硫掺杂的 TNTs, 记为 STNTs.

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的透射电镜(TEM)观测采用日本日立公司的 H-800 型透射电子显微镜. X 射线衍射(XRD)谱在日本理学 D/max-rB 型射线衍射仪上测定, Cu K<sub>α</sub> 靶, λ = 0.154 nm, 电压 40 kV, 电流 100 mA. X 射线光电子能谱(XPS)在美国 VG Scientific 公司的 ESCALAB-MK 型 XPS 仪上测定, Mg K<sub>α</sub> 射线源, 样品表面的荷电效应用 C 1s (284.8 eV) 标定, 全谱扫描的能量范围 0~800 eV, 扫描步长 0.4 eV, 分谱扫描步长 0.05 eV. 红外(FT-IR)光谱利用 PE-100 型红外光谱仪测定. 紫外-可见(UV-Vis)光谱在日本 Shimadzu UV-240 型 UV-Vis 分光光度计上测定. 太阳光强由 TES-1335 型(台湾泰仕电子工业股份有限公司)光照计测定.

### 1.3 催化剂的活性评价

将 0.1 g 催化剂与 900 ml 的 10 mg/L 甲基橙溶液混合置于自制的同心圆筒式光催化反应器中, 在 18 W 高压汞灯照射下进行紫外光催化反应. 或将 0.1 g 催化剂与 300 ml 的 10 mg/L 甲基橙溶液置于直径为 15 cm 的浅底盘中, 磁力搅拌, 置于太阳光下进行光催化反应. 每次反应前将催化剂和甲基橙溶液在暗处充分混合 30 min, 使两者吸附达平衡. 每隔一定时间取样, 离心分离后取上层清液在波长为 500 nm 处用 722P 型分光光度计(上海光谱仪器有限公司)或者用 Shimadzu UV-250(日本)分光光度计测量甲基橙溶液的吸光值.

多组分非均相反应中, TiO<sub>2</sub> 表面的光催化可用拟一级动力学  $r = -dc/dt = kc$  表示, 其中  $k$  为拟一级反应表观速率常数. 将上式积分可得  $\ln(c/c_0) =$

$\ln(A/A_0) = -kt$ , 式中  $c$  与  $c_0$ 、 $A$  与  $A_0$  分别为光催化反应  $t$  时与开始时甲基橙溶液的浓度或吸光值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图 1 为不同 TiO<sub>2</sub> 催化剂的 TEM 照片. 由图可见, 原料 TO 的粒径为 30 nm 左右. 经过与 NaOH 水热反应后, 得到大量中空、管径 10~20 nm、长 200 nm 左右的纳米管. 而 STNTs 保持了原纳米管的结构, 管径并未明显减小, 管长较 TNTs 略有缩短, 这表明水热过程没有破坏纳米管的形貌.

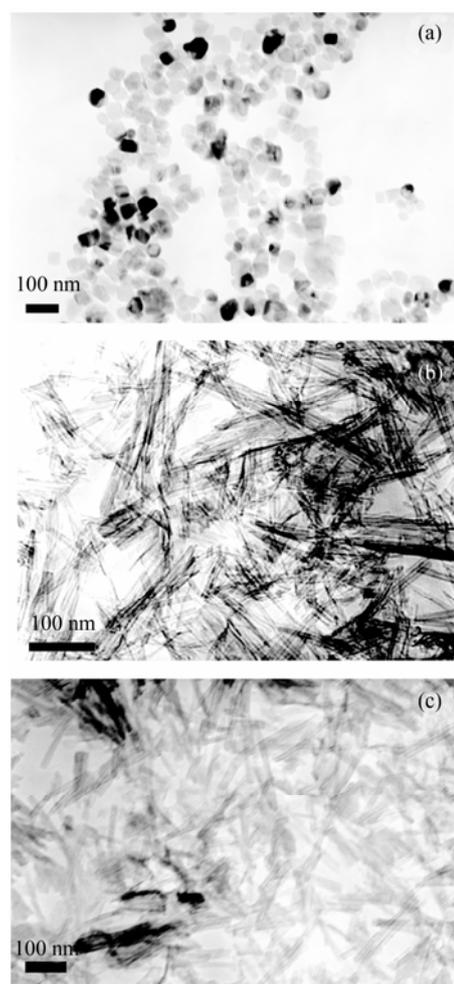


图 1 不同催化剂的 TEM 照片

Fig. 1. TEM images of different photocatalysts. (a) TO (TiO<sub>2</sub> nanoparticles); (b) TNTs (TiO<sub>2</sub> nanotubes); (c) STNTs (sulfur doped TiO<sub>2</sub> nanotubes).

### 2.2 物相分析

图 2 给出了 TO, TNTs 和 STNTs 的 XRD 谱. 由图可见, 原料 TO 为纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>. 但水热反应

后形成的 TNTs 在 24.16°, 28.08° 和 48.52° 出现了特征峰, 分别对应于 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·H<sub>2</sub>O 钛酸盐的 (110), (310) 和 (006) 面的衍射峰<sup>[3]</sup>. 已有研究表明, 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 与 NaOH 的反应产物受水热条件的影响, 会出现诸如 TiO<sub>2</sub><sup>[12]</sup>, H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 和 Na<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub><sup>[13,14]</sup> 等结构. 本实验中, 由于水热产物经 H<sup>+</sup> 与去离子水的多次洗涤, Na<sup>+</sup> 已被 H<sup>+</sup> 完全替代, 所得产物为 H<sub>2</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub>·H<sub>2</sub>O 类纳米管. 经过二次水热反应后, STNTs 的 XRD 谱中 H<sub>2</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub>·H<sub>2</sub>O 的特征峰消失, 所有的衍射峰均与锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 一致, 且峰形尖锐完整. 这表明二次水热过程使 H<sub>2</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub>·H<sub>2</sub>O 钛酸盐类纳米管转化为结晶完整的单一锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米管.

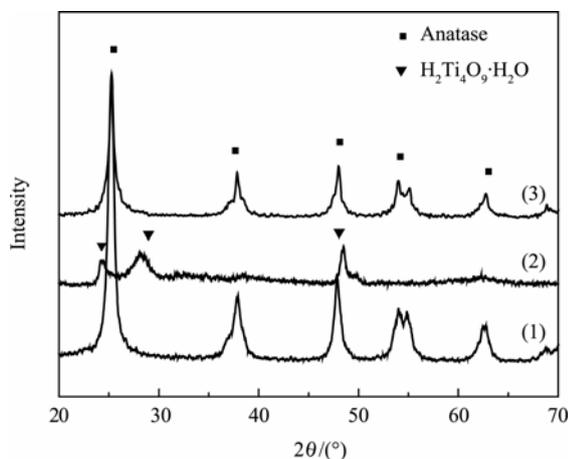


图 2 不同催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of different photocatalysts. (1) TO; (2) TNTs; (3) STNTs.

### 2.3 催化剂元素形态分析

采用 XPS 测试可以确定掺杂硫的化学形态, 图 3 为 STNTs 中 S 2p 的 XPS 高分辨谱. 在 168.6 eV 出

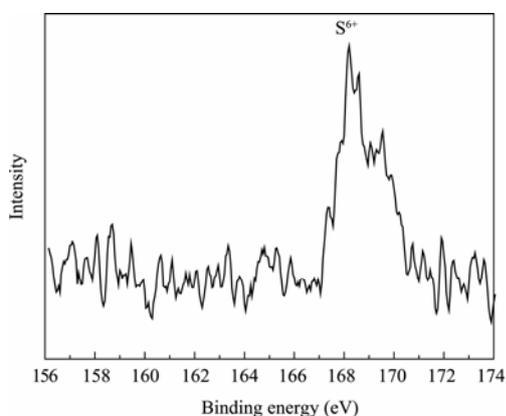


图 3 STNTs 中 S 2p 的高分辨 XPS 谱

Fig. 3. High-resolution S 2p XPS spectrum of STNTs.

现了特征峰, 说明 S 以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 形式存在, 而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 不能进入 TiO<sub>2</sub> 晶格中, 以螯合双配位形态键合在 TiO<sub>2</sub> 的表面<sup>[15]</sup>. 图 4 为催化剂 Ti 2p 的 XPS 高分辨谱, 表明 STNTs 中 Ti<sup>4+</sup> 的电子结合能 (458.62 eV) 比 TNTs 中 Ti<sup>4+</sup> 的 (457.76 eV) 高 0.86 eV, 意味着硫掺杂导致 Ti<sup>4+</sup> 电子重新分布, 使得 Ti 外层电子云密度减少, 屏蔽效应减小, 电子结合能增大<sup>[16]</sup>.

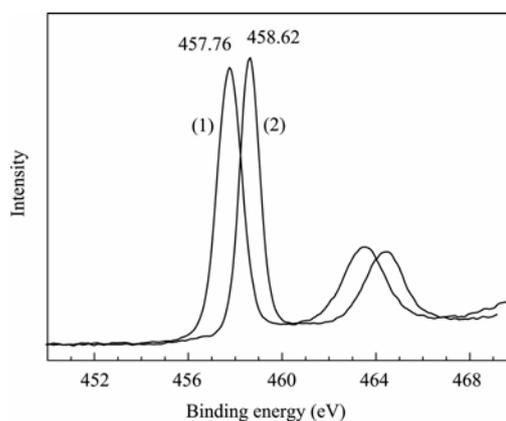


图 4 TNTs 与 STNTs 中 Ti 2p 高分辨 XPS 谱

Fig. 4. High-resolution Ti 2p XPS spectra of TNTs (1) and STNTs (2).

图 5 为 TO, TNTs 和 STNTs 的 FT-IR 光谱. 由图可见, 在 595 cm<sup>-1</sup> 附近出现了 TiO<sub>2</sub> 的晶格振动峰, 1638 和 3413 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰分别对应于吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面 -OH 的弯曲振动和伸缩振动. 在 STNTs 光谱中于 1054 和 1119 cm<sup>-1</sup> 处出现的吸收峰为 S 以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 形态螯合在 Ti<sup>4+</sup> 表面所致<sup>[17]</sup>, 这与 XPS 结果一致.

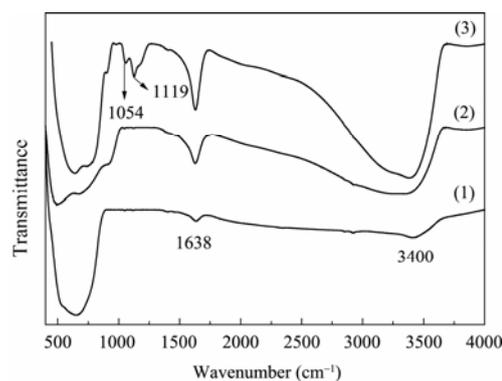


图 5 不同催化剂的 FT-IR 光谱

Fig. 5. FT-IR spectra of different photocatalysts. (1) TO; (2) TNTs; (3) STNTs.

### 2.4 吸收光谱分析

图 6 是不同催化剂的 UV-Vis 漫反射光谱.

由图可见, TNTs 相对于纳米  $\text{TiO}_2$  的吸收边出现了蓝移, 与邵颖等<sup>[18]</sup>的结果一致. 而掺杂 S 后, STNTs 对可见光的吸收增强, 增加了光生电子和空穴的产生速率, 因而光催化活性增加<sup>[19]</sup>.

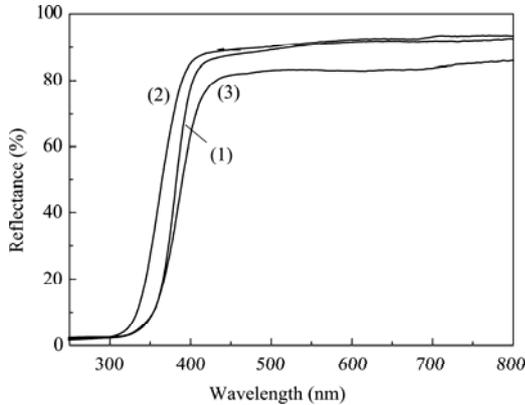


图 6 不同催化剂的 UV-Vis 漫反射光谱

Fig. 6. UV-Vis DRS spectra of different photocatalysts. (1) TO; (2) TNTs; (3) STNTs.

## 2.5 光催化性能

图 7 给出了各催化剂在紫外光和太阳光下对甲基橙的光催化降解反应结果. 由图可见, 光催化降

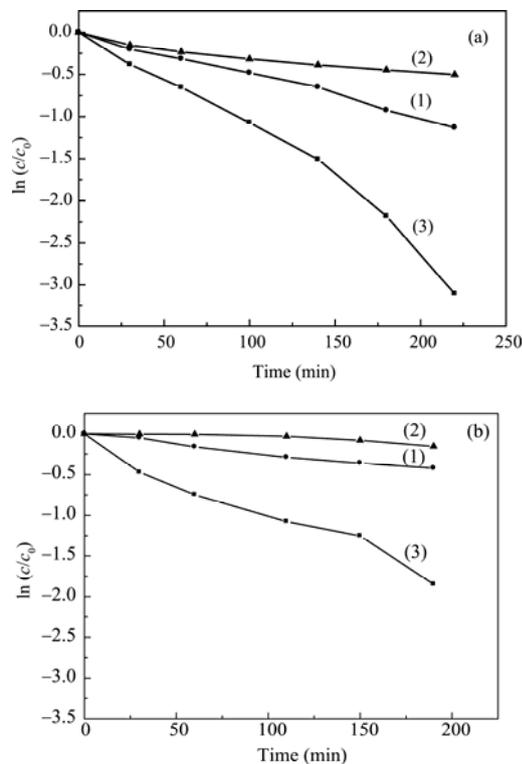


图 7 催化剂在紫外光和太阳光下对甲基橙的光催化降解活性  
Fig. 7. Photocatalytic activity of different photocatalysts for methyl orange degradation under UV-light (a) and sunlight (b) irradiation. (1) TO; (2) TNTs; (3) STNTs.

解符合一级动力学反应. TNTs 光催化性能较差, 在紫外光与太阳光下降解甲基橙的速率常数  $k$  值分别仅为  $0.1284$  和  $0.0461 \text{ h}^{-1}$ , 比 TO 的  $k$  值(紫外光  $0.2988 \text{ h}^{-1}$ , 太阳光  $0.1284 \text{ h}^{-1}$ )还小. Nishijima 等<sup>[3]</sup>, Wei 等<sup>[11]</sup>与 Yu 等<sup>[20]</sup>的研究都发现, 由于纳米管结晶度较低, 且结构为  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  钛酸型, 几乎无催化活性. 而硫掺杂后的 STNTs 则显示了较高的光催化性能, 紫外光和太阳光下的反应速率常数  $k$  分别达  $0.7992$  和  $0.5208 \text{ h}^{-1}$ , 比未掺杂改性的 TNTs 的  $k$  值分别提高了约 5 倍与 10 倍.

图 8 为甲基橙水溶液在 STNTs 催化降解作用下的 UV-Vis 吸收光谱. 由图可见, 甲基橙在紫外区  $300 \text{ nm}$  处的苯环吸收峰和可见区  $500 \text{ nm}$  处的偶氮吸收峰在紫外光或可见光催化反应后几乎消失, 说明 STNTs 的光催化反应不仅破坏了分子的发色基团, 而且使其分子彻底分解.

一方面, 掺杂的硫以  $\text{SO}_4^{2-}$  形态键合在 TNTs 表面, S=O 键的强诱导效应使得催化剂的 Lewis 酸性增强, 光催化剂表面吸附的  $\text{OH}^-$  增多,  $\text{OH}^-$  能俘

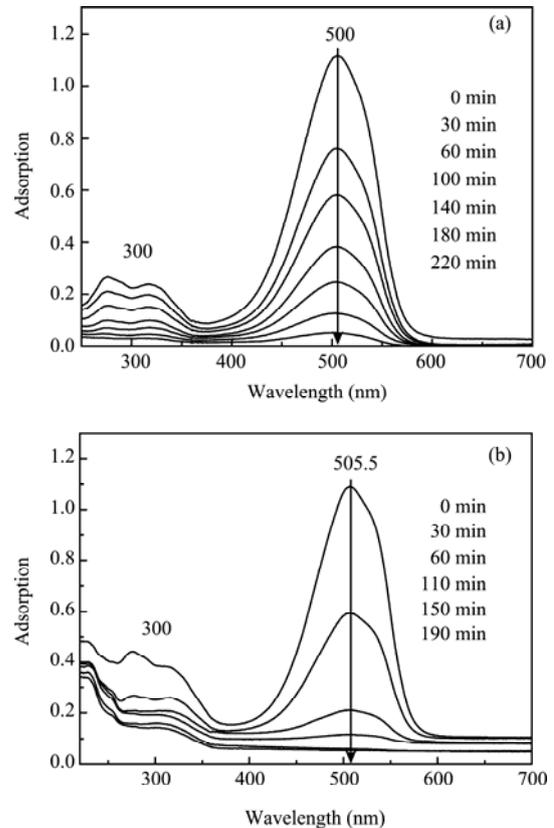


图 8 甲基橙水溶液经 STNTs 降解后的 UV-Vis 光谱

Fig. 8. UV-Vis spectra of methyl orange after degradation in aqueous STNTs under UV-light (a) and sunlight (b) irradiation.

获 TiO<sub>2</sub> 光生空穴而转化为·OH 自由基, 进而提高光生电子空穴对的分离效率, 促进光催化反应的进行. 同时硫掺杂导致 Ti<sup>3+</sup> 的电子结合能增大, 抑制了光生电子和空穴的复合, 有利于催化剂导带上的光生电子向表面迁移, 从而促进光催化反应的进行<sup>[16]</sup>. 另外, STNTs 具有高结晶度和大比表面积, 可以吸附更多的有机物. 因此, 硫掺杂与一维管状结构的协同作用使得 STNTs 具有较高催化活性.

### 2.6 催化剂的回收利用

将催化剂的水悬浮液进行静置, STNTs 的悬浮液静置 5 min 后已有分层现象发生, 45 min 后完全分层, 而此时 TiO<sub>2</sub> 纳米粉的仍为稳定的悬浮状态如图 9 所示. 说明 STNTs 可采用简单的重力沉降进行分离回收, 这一特点有利于 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的工业化应用.

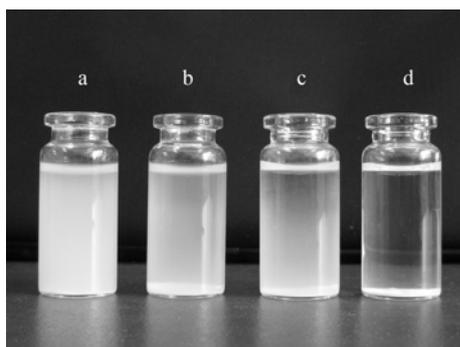


图 9 TO 与 STNTs 悬浮液静置分层

Fig. 9. Sedimentation in aqueous suspensions of TO for 45 min (a) and STNTs for 5 min (b), 25 min (c), and 45 min (d).

## 3 结论

采用两步水热法可成功制备催化活性高、结晶完整的锐钛矿型掺硫 TiO<sub>2</sub> 纳米管催化剂. 光催化实验表明, 硫掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光催化活性大大提高, 紫外光与太阳光照射下对甲基橙的降解速率常数分别比未掺杂改性纳米管提高了约 5 倍与 10 倍. 硫的掺杂与一维管状结构的协同作用提高了催化剂对可见光的吸收能力, 减少了光生电子-空穴

的复合. 另外, 该催化剂在使用后可以通过简单的重力沉降法分离回收.

## 参 考 文 献

- Zhu B L, Sui Zh M, Wang Sh R, Chen X, Zhang Sh M, Wu Sh H, Huang W P. *Mater Res Bull*, 2006, **41**: 1097
- 张云怀, 胡夫, 肖鹏. 材料导报(Zhang Y H, Hu F, Xiao P. *Mater Rev*), 2007, **21**(S1): 91
- Nishijima K, Fujisawa Y, Murakami N, Tsubota T, Ohno T. *Appl Catal B*, 2008, **84**: 584
- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. *Science*, 2001, **293**: 269
- 彭峰, 黄垒, 陈水辉. 现代化工(Peng F, Huang L, Chen Sh H. *Modern Chem Ind*), 2006, **26**(2): 18
- Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**: 454
- Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, Asai K, Mitsui T, Matsumur M. *Appl Catal A*, 2004, **265**: 115
- 刘红艳, 高濂. 无机材料学报(Liu H Y, Gao L. *J Inorg Mater*), 2005, **20**: 470
- Su Y L, Han S, Zhang X W, Chen X Q, Lei L Ch. *Mater Chem Phys*, 2008, **110**: 239
- Kim D, Fujimoto S, Schmuki P, Tsuchiya H. *Electrochem Commun*, 2008, **10**: 910
- Wei F Y, Sang L, Zeng H L, Cui P. Nanoelectronics Conference, 2008. INEC 2008. 2nd IEEE International, Shanghai, 2008. 320
- Du G H, Chen Q, Che R C, Yuan Z Y, Peng L M. *Appl Phys Lett*, 2001, **79**: 3702
- Kasuga T. *Thin Solid Films*, 2006, **496**: 141
- 郭孟狮, 杨靖华, 李苟, 刘军伟, 陈琦, 张凌紫, 郝英欣. 化工新型材料(Guo M Sh, Yang J H, Li X, Liu J W, Chen Q, Zhang L Z, Xi Y X. *New Chem Mater*), 2006, **34**(7): 14
- 丁正新, 王绪绪, 付贤智. 化工进展(Ding Zh X, Wang X X, Fu X Zh. *Chem Ind Eng Progr*), 2003, **22**: 1278
- Liao Sh J, Huang D G, Yu D H, Su Y L, Yuan G Q. *J Photochem Photobiol A*, 2004, **168**: 7
- Wei F Y, Ni L S, Cui P. *J Hazardous Mater*, 2008, **156**: 135
- 邵颖, 薛宽宏, 陈巧玲, 何春建, 陶菲菲, 沈伟, 刘传, 冯玉英. 应用化学(Shao Y, Xue K H, Chen Q L, He Ch J, Tao F F, Shen W, Liu Ch, Feng Y Y. *Chin J Appl Chem*), 2003, **20**: 433
- Lettmann C, Hildenbrand K, Kisch H, Macyk W, Maier W F. *Appl Catal B*, 2001, **32**: 215
- Yu Y X, Xu D Sh. *Appl Catal B*, 2007, **73**: 166