

S 与金属共掺杂 TiO₂ 催化剂的制备及其光催化性能

顾凌燕¹, 王玉萍^{1,2}, 彭盘英¹, 王连军²

(1. 南京师范大学 化学与环境科学学院, 南京 210097;

2. 南京理工大学 化工学院, 南京 210094)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备 S、Mo、Pt、Fe 掺杂以及 S/Mo、S/Fe、S/Ag 共掺杂的 TiO₂ 粉末, 利用 XRD、XPS 和 UV-Vis 等技术对样品进行表征; 以 1-萘酚-5-硫酸(L-酸)为目标物, 考查紫外和可见光源下各催化剂的光催化活性。结果表明: 除 S/Ag-TiO₂ 外, 其余掺杂 TiO₂ 均为单一的锐钛矿相, 掺杂后催化剂的吸收带边发生明显红移; 对 10 mg/L 的 L-酸进行降解, 在可见光下, S-TiO₂ 光催化活性较好, 而在紫外光下, S/Ag-TiO₂ 的光催化活性较好; 经 XPS 分析发现, 掺杂元素掺入到 TiO₂ 晶体内, 使 Ti_{2p} 结合能减小。S 的掺杂不仅使 S-TiO₂ 样品的光催化活性增大, 同时也提高了金属与 S 共掺杂样品的光催化活性。

关键词: 金属掺杂; 硫掺杂; 共掺杂; 可见光; 光催化

中图分类号: O 643

文献标识码: A

Preparation of S and metal co-doped TiO₂ and their photocatalytic activities

GU Ling-yan¹, WANG Yu-ping^{1,2}, PENG Pan-ying¹, WANG Lian-jun²

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China;

2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: S-, Mo-, Pt-, Fe-doped, and S/Mo, S/Fe, S/Ag co-doped TiO₂ nanoparticles were synthesized by sol-gel method. The doped TiO₂ photocatalysts were characterized by XRD, XPS and UV-Vis, and the photocatalytic activities were evaluated by photodegradation of 1-naphthol-5-sulfonic acid (L-acid) under ultraviolet and visible light radiation. The results show that the crystal form of all catalysts is single anatase except S/Ag-TiO₂, and the absorption band of all doped-TiO₂ is red shift. For photodegradation of 10 mg/L L-acid, photocatalytic activity of S-TiO₂ is better under the visible light irradiation, while the photocatalytic activity of S/Ag-TiO₂ is better under the ultraviolet light irradiation. All doping elements are doped in the crystal of TiO₂ and reduce Ti_{2p} binding energy from X-ray photoelectron spectra (XPS). The sulfur element doping not only increases the photocatalytic activity of the S-TiO₂ sample, but also simultaneously enhances the photocatalytic activity of sulfur element and metallic element co-doping the sample.

Key words: metal-doping; S-doping; co-doping; visible-light; photocatalysis

自 FUJISHIMA 和 HONDA^[1]发现 TiO₂ 单晶电极在紫外光照射下可分解水及 FRANK 和 BARD^[2]开始利用 TiO₂ 光催化分解水中污染物以来, 用光催化技术

治理环境污染已成为研究热点。TiO₂ 具有良好的化学稳定性、无毒、成本低等优点, 因此, 利用 TiO₂ 光催化氧化法处理水中有机污染物具有广阔的应用前景。

基金项目: 江苏省环保科技专项基金资助项目(2005005); 江苏省教委自然科学基金资助项目(05KJD6010110); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20060288008); 南京师范大学“211 工程”三期重点学科建设项目

收稿日期: 2008-09-23; 修订日期: 2009-02-26

通讯作者: 王玉萍, 副教授, 博士; 电话: 025-83598227; E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

然而 TiO₂ 半导体光催化剂在实际应用中存在一些缺陷: 其一, TiO₂(锐钛矿)的禁带宽度为 3.2 eV, 只能接受波长小于 387.5 nm 的紫外光, 而紫外光在自然光中仅占 3%~5%; 其二, 由于半导体载流子的复合率很高, 导致光量子效率很低。因此提高 TiO₂ 纳米粒子的光催化效率, 提高其对自然光的利用率是 TiO₂ 光催化技术工业化的关键。为了改善 TiO₂ 的光催化性能, 实现其对自然光的响应, 文献报道较多的是利用掺杂金属离子^[3]或非金属元素^[4]对 TiO₂ 进行改性。在 TiO₂ 中掺杂少量金属离子, 可使其成为光生电子和空穴的捕获陷阱, 减小电子与空穴的复合几率^[5]。非金属元素的掺杂能在 TiO₂ 中引入晶格氧空位, 形成 TiO_{2-x}A_x (A 代表非金属元素 C、N、S 等) 晶体, 由于 A2p 电子轨道的能量级比 O 的高, 使 TiO₂ 的禁带窄化, 从而拓宽辐射光的响应范围^[6]。因此, 采用金属离子和非金属元素共掺杂能实现提高纳米 TiO₂ 光催化活性和拓宽辐射光的响应范围等协同效应^[7]。近年来有文献^[8-9]报道采用不同离子共掺杂如阴离子和金属离子共掺杂等方法可进一步增大 TiO₂ 光催化剂的光吸收范围并提高其催化活性, 杨志远等^[10]认为共掺杂后催化剂的光活性比单掺杂的低。WANG 等^[11]研究发现 S 掺杂的 TiO₂ 光催化剂, 由于形成阴阳离子产生了协同作用, 使得 S-TiO₂ 对 L-酸的可见光活性大大增强。

为了比较 S 与金属共掺杂对纳米 TiO₂ 结构和性能的影响, 本文作者采用溶胶-凝胶法制备掺杂 S、Mo、Pt、Fe 以及 S/Mo、S/Fe、S/Ag 共掺杂的 TiO₂, 应用 XRD、UV-Vis、XPS 等表征手段对催化剂的结构和性能进行表征。以 1-萘酚-5-磺酸(L-酸)为目标物, 用 250 W 的紫外灯、150 W 的卤素灯为光源, 分别考察各催化剂的光催化活性。

1 实验

1.1 试剂和仪器

钛酸四丁酯为化学纯试剂, 硝酸、钼酸铵、硫脲、硫酸铁、硝酸银、冰醋酸、无水乙醇均为分析纯试剂。氯铂酸为自配浓度为 0.038 6 mol/L 的溶液。实验用水为去离子水。

实验所用仪器为: D/max-rc X 射线粉末衍射仪(日本理学公司, Cu 靶 K_α 线); JSM-5610LV 扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司); UV-Vis 光谱仪(美国 Varian 公司); PHI550 型多功能电子能谱仪(美国 PHI 公司)。

1.2 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法在恒温水浴中制备 TiO₂ 光催化

剂。将 7.5 mL 钛酸四丁酯缓慢滴加到 30 mL 无水乙醇中, 加入 0.75 mL 冰醋酸, 用浓硝酸调节溶液的 pH 为 3.0, 在剧烈搅拌下根据不同样品所需的掺杂元素, 分别加入一定量的原料(如硫脲, 钼酸铵, 硫酸铁, 氯铂酸, 硝酸银等), 待滴加结束后, 继续搅拌 1 h, 超声振荡 0.5 h 得到透明的溶胶, 再将溶胶静置陈化 3 h 后放在烘箱中 100 °C 下烘干 3 h, 即得掺杂不同离子的 TiO₂ 干凝胶。

将制得的干凝胶在马弗炉中于一定温度(500 °C)下焙烧 3 h(升温速度为 2 °C/min), 再经研磨得到不同掺杂的 TiO₂ 光催化剂。用同样的方法制备纯 TiO₂ 微粒, 进行对比实验。各催化剂的编号如下: 0[#](纯 TiO₂)、1[#](S-TiO₂)、2[#](Mo-TiO₂)、3[#](Pt-TiO₂)、4[#](Fe-TiO₂)、5[#](S/Mo-TiO₂)、6[#](S/Fe-TiO₂)、7[#](S/Ag-TiO₂)。其中 S、Mo、Pt、Fe、Ag 的加入量是以加入元素与 TiO₂ 的质量分数计算: S: TiO₂(18%)、Mo: TiO₂(3%)、Pt: TiO₂(0.05%)、Fe: TiO₂(1%)、Ag: TiO₂(0.05%)。

1.3 光催化活性的测定

光催化降解实验采用的是自制的夹套式反应器, 冷却水控制反应温度为 20~25 °C。在 150 mL 浓度为 10 mg/L 的 L-酸溶液中加入 0.15 g 催化剂, 采用磁力搅拌使反应液与催化剂充分混合, 以 250 W 的紫外灯为紫外光源或 150 W 的镓钨灯为可见光源, 每隔 0.5 h 取样一次, 高速离心分离 15 min 后, 取上层清液在紫外-可见分光光度计上测定溶液的吸光度。L-酸的最大吸收波长为 240 nm。

光照后有机物的去除率(D)由下式计算:

$$D = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中 A₀、A 分别为 L-酸溶液的初始吸光度和降解后的吸光度。

1.4 催化剂的表征

催化剂的光吸收性能由 UV-Vis 光谱仪进行检测, 所有光谱已经对光谱响应进行了修正, 在室温下进行测量; 粉体的晶相用 XRD 表征, 原始粒径由 X 射线衍射展宽法测定, 光催化剂的 XPS 谱由多功能电子能谱仪来测定。

2 结果与讨论

2.1 光催化活性研究

按照方法 1.3 比较了各催化剂在不同光源下对 L-酸溶液的光催化活性, 结果如图 1 所示。

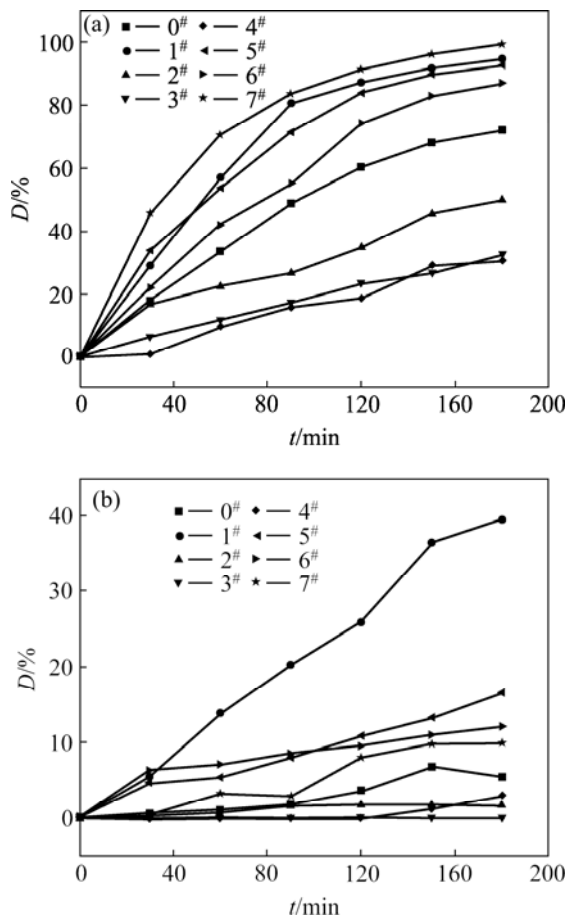


图1 不同光源下催化剂对L-酸的去除率

Fig.1 Degradation efficiency of L-acid with different light source: (a) Ultraviolet lamp of 250 W; (b) Haloid lamp of 150 W

由图1(a)可知,在250 W紫外灯光照下反应3 h后,各催化剂对L-酸的去除率大小顺序为: S/Ag-TiO₂(99.3%) > S-TiO₂(94.6%) > S/Mo-TiO₂(92.7%) > S/Fe-TiO₂(87%) > 纯 TiO₂(72%) > Mo-TiO₂(50%) > Pt-TiO₂(32.3%) > Fe-TiO₂(30.7%), 其中 S/Ag-TiO₂的活性较高,3 h内L-酸的去除率接近100%。从图1(b)可见,在150 W的镓铊卤素灯(主波长为500~520 nm)光照下反应3 h后,各催化剂对L-酸的可见光催化活性顺序为: S-TiO₂(39.5%) > S/Mo-TiO₂(16.4%) > S/Fe-TiO₂(12%) > S/Ag-TiO₂(9.9%) > 纯 TiO₂(5.4%) > Fe-TiO₂(3%) > Mo-TiO₂(1.8%) > Pt-TiO₂(0%), S-TiO₂的催化活性最高。比较图1(a)、(b)可以发现,与纯TiO₂相比,S掺杂以及S与金属共掺杂后的TiO₂晶体,其紫外光活性和可见光活性均有较大的提高。

2.2 催化剂的表征

图2所示为各催化剂的XRD谱。

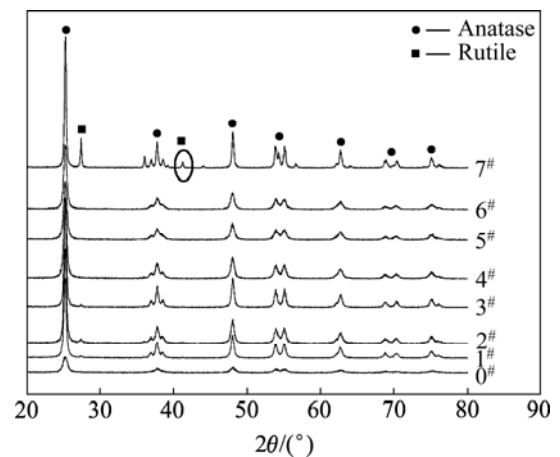


图2 不同催化剂的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of different catalysts

根据XRD谱中的(101)和(110)晶面相对衍射强度,由公式 $X_{\text{anatase}} = 100 / (I_{101} + 1.265I_{110})$ 计算锐钛矿型TiO₂的相对含量。根据XRD谱中最强衍射峰的半高宽 β 和Scherrer公式 $d = K\lambda / \beta \cos\theta$ 计算催化剂的晶粒尺寸,计算结果如表1所列。

表1 各种催化剂的晶格参数、吸收带边和锐钛矿相的含量
Table 1 Lattice parameter, absorption band and anatase content of catalysts

Sample No.	Crystalline size/nm	Content of anatase phase/%	Width of absorption band/nm	Energy gap/eV
0	17.4	100	410	3.02
1	9.7	100	510	2.43
2	24.7	100	430	2.88
3	32.1	100	450	2.76
4	32.9	100	460	2.69
5	23.3	100	450	2.76
6	24.7	100	600	2.06
7	21.9	42.2	420	2.95

由图2以及表1可知,在500 °C下催化剂S/Ag-TiO₂含有金红石相,而其余各催化剂均保持单一的锐钛矿相结构,这说明Ag掺杂降低了TiO₂的相转变温度^[12]。掺杂后TiO₂样品的XRD谱中均未出现相应的掺杂元素的特征峰,这可能是由于其含量较低的缘故。各催化剂的粒径大约在9~33 nm之间。与纯TiO₂相比,掺杂S后TiO₂晶体粒径减小,这与文献[13]中的结果相同,其余掺杂均使TiO₂晶体粒径增大,这是

因为 S⁴⁺ 与 S⁶⁺ 离子的半径分别为 53pm 和 29pm^[14], 小于 O²⁻ 的半径(140pm)和 Ti⁴⁺ 的半径(68pm), S 离子替代 Ti⁴⁺ 后, 会引起晶格畸变, 使得掺杂后 TiO₂ 的粒径减小; Ag⁺ 离子的半径(126pm)大于 Ti⁴⁺ 的离子半径, Ag⁺ 不能进入 TiO₂ 的晶格形成固溶体, 烧结过程中它们会逐渐扩散, 迁移到 TiO₂ 粒子的表面, 因而形成的催化剂粒径变大^[15]; Pt⁴⁺ 的半径(63pm), Fe³⁺ 的半径(64pm)和 Mo⁶⁺ 的半径(62pm)与 Ti⁴⁺ 的半径接近, 可以取代 TiO₂ 晶格上的 Ti⁴⁺ 离子, 而在掺杂量较大时, 多余掺杂的金属离子在催化剂表面产生堆积而使得其粒径增大^[16]。一般认为, 催化剂的粒径越小, 其比表面积就越大, 在光催化过程中, 与目标物的接触面积就会越大, 从而能更好地发挥光催化效应。

图 3 所示为各催化剂的 UV-Vis 谱。

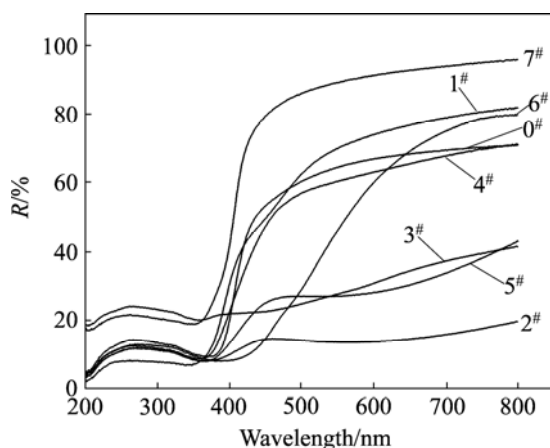


图 3 不同催化剂的 UV-Vis 谱

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance of different catalysts

由于 Mo-TiO₂、S/Mo-TiO₂、Pt-TiO₂ 催化剂粒子的颜色为暗灰色, 所以在紫外和可见区域的漫反射率较低; 样品 S/Ag-TiO₂ 和纯 TiO₂ 的颜色呈白色, 其余催化剂粒子的颜色为淡黄色。由图 3 可见, 催化剂在可见光区的漫反射率的大小依次为: 7#(S/Ag-TiO₂) > 1#(S-TiO₂) > 6#(S/Fe-TiO₂) > 0#(纯 TiO₂) > 4#(Fe-TiO₂) > 3#(Pt-TiO₂) > 5#(S/Mo-TiO₂) > 2#(Mo-TiO₂)。根据紫外-可见漫反射谱中各催化剂的吸收带边, 可计算出其对应的禁带宽度^[17], 结果如表 1 所列。

由图 3 和表 1 可知, 掺杂后 TiO₂ 的带隙能均下降, 其中 S/Fe-TiO₂ 的带隙能最低, 其次是 S-TiO₂。一般认为, 带隙能越低, 样品的吸收带边向可见光区域红移程度就越明显, 对可见光的利用率则越高。但实验结果是 S-TiO₂ 的紫外光和可见光活性高于 S/Fe-TiO₂。由此可见, 要提高催化剂在可见光下的活性, 不仅要使样品的吸收带边产生红移, 而且要避免在可见光产生

的电子-空穴对快速复合^[18], 这说明吸收光谱的扩展不能简单地等同于光催化活性提高^[19]。

为了进一步考察各掺杂元素在催化剂中的存在形态, 对催化剂进行了 XPS 分析。

图 4 所示为催化剂中各掺杂元素的 XPS 谱。

由图 4(a)可知, 结合能在 168 eV 附近出现 S_{2p} 特征峰, 而该处的峰通常是 S⁶⁺ 或 S⁴⁺ 等形式的峰^[20], 所以, 此时催化剂 S-TiO₂ 中的 S 以 S⁴⁺ 和 S⁶⁺ 两种价态存在。由此推测, S 取代晶格上的 Ti 原子形成 S—O 键。图 4(b)中, 231 eV 处出现 Mo(3d) 的特征峰, 它对应于 Mo⁶⁺ 离子, 说明催化剂中的 Mo 是以 Mo⁶⁺ 形态存在^[21], 这主要是由原料钼酸铵中的 Mo⁶⁺ 导致的。图 4(c)中, Pt_{4f} 由两个小峰组成, 分别对应为 Pt(71.8 eV)、PtO₂(74.9 eV)^[22], 这表明沉积在 TiO₂ 表面上的 Pt 是以两种形式存在的。可以推测在反应过程中吸附于 TiO₂ 表面的 PtCl₆²⁻ 部分被还原成了 Pt⁰, 另一部分则取代晶格上的 Ti 原子形成 Pt—O 键。图 4(d)中, 结合能在 709.9 eV 与 722 eV 处分别对应于 Fe³⁺ 的 Fe_{2p3/2} 和 Fe_{2p1/2} 的峰, 与文献[23]相比有负位移, 这可能是由于 Fe³⁺ 在 TiO₂ 表面扩散, 形成了 Fe—O—Ti 键。图 4(e)、(g)、(i)中, 分别于 168.4、169.7、169.4 eV 处出现 S_{2p} 的特征峰, 这说明 S/Mo-TiO₂、S/Fe-TiO₂ 以及 S/Ag-TiO₂ 中的 S 都是以 S⁶⁺ 和 S⁴⁺ 形式存在。图 4(f)中, 结合能在 234.9 eV 处为 Mo_{3d3/2} 的特征峰, 而 230.5 eV 处则为 Mo_{3d5/2} 的特征峰, 这表明催化剂 S/Mo-TiO₂ 中的 Mo 是以 Mo⁶⁺ 形式存在的。图 4(h)中, 710.7 eV 为 Fe_{2O₃} 的 2p_{3/2} 的特征峰^[23], 这说明催化剂 S/Fe-TiO₂ 中的 Fe 为以 Fe³⁺ 形式存在。图 4(j)中, Ag_{3d5/2} 的峰在 368.1 eV 处, Ag_{3d3/2} 的峰在 374.1 eV 处, 两峰之间相差 6.0 eV, 这说明 S/Ag-TiO₂ 中形成了金属 Ag^[24]。由此可见, 各掺杂元素均已掺入到 TiO₂ 晶体内。与单掺杂催化剂相比, 共掺杂催化剂内的各种掺杂元素离子的化合价没有发生变化, 这说明 S 与金属共掺杂, 对于 S 离子及其金属离子的价态都没有影响。

图 5 所示为各催化剂 Ti_{2p} 的高分辨 XPS 谱。

由图 5 可知, 纯 TiO₂ 在 459 eV(Ti_{2p3/2})和 464.5 eV(Ti_{2p1/2})处出现 Ti_{2p} 特征峰, 在掺杂不同元素后, Ti_{2p} 特征峰的位置产生了微小的化学位移, 且均使 Ti_{2p} 结合能减小, 并随着掺杂元素的变化, Ti_{2p} 结合能减小程度也相应发生变化, 这说明掺杂样品中 Ti 离子的化合价降低。例如: 在 S-TiO₂ 样品中, S 取代晶格氧而产生多余负电荷, 这些电荷与 Ti⁴⁺ 结合可降低其化合价; 对于样品 Fe-TiO₂、S/Fe-TiO₂、Mo-TiO₂ 及 S/Mo-TiO₂, Fe³⁺ 与 Mo⁶⁺ 的掺杂能使 TiO₂ 表面酸度增强, 有利于 TiO₂ 导带中的光生电子向表面迁移, 产生

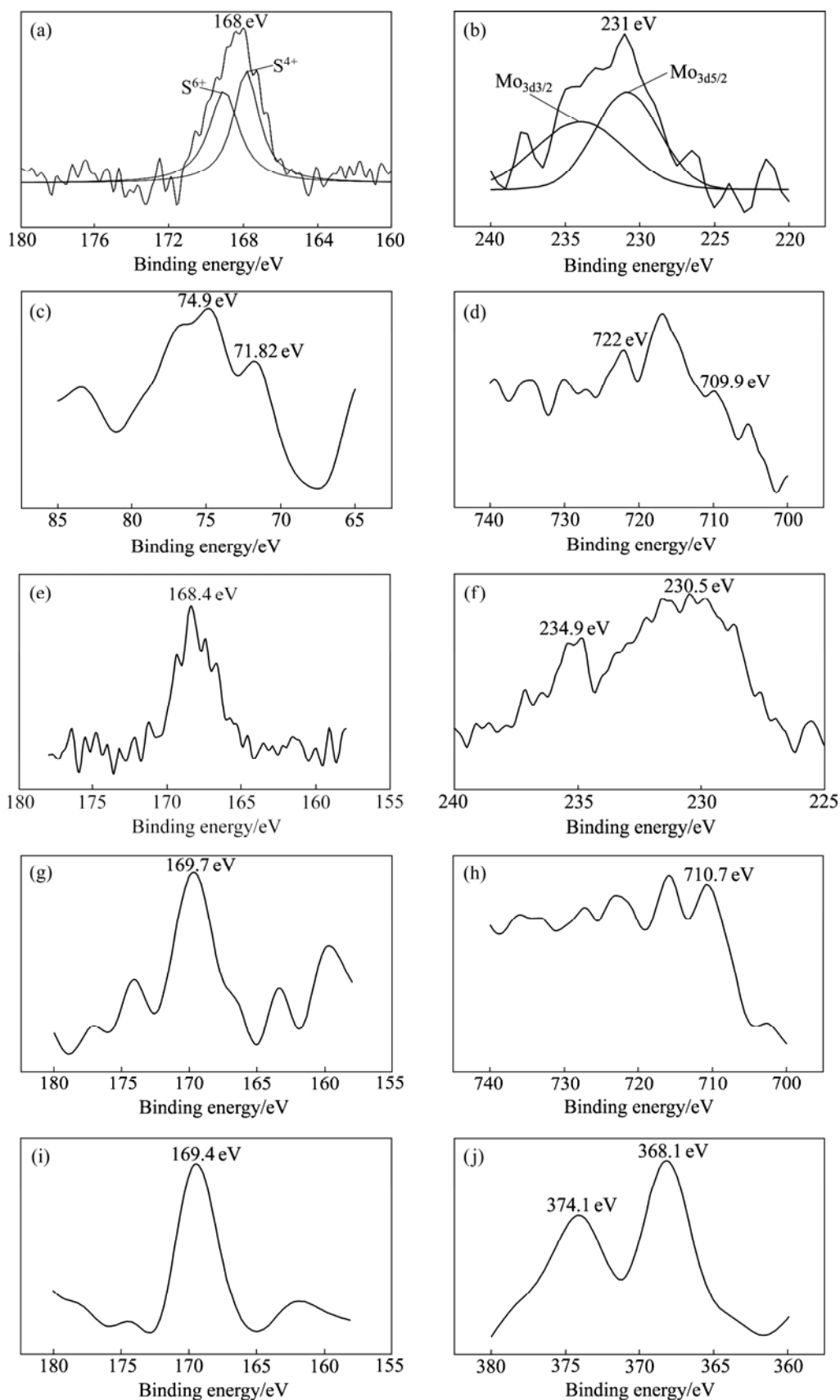


图4 不同催化剂中各掺杂元素的XPS谱

Fig.4 XPS spectra of all doping elements: (a) S-TiO₂; (b) Mo-TiO₂; (c) Pt-TiO₂; (d) Fe-TiO₂; (e) S/Mo-TiO₂; (f) S/Mo-TiO₂; (g) S/Fe-TiO₂; (h) S/Fe-TiO₂; (i) S/Ag-TiO₂; (j) S/Ag-TiO₂

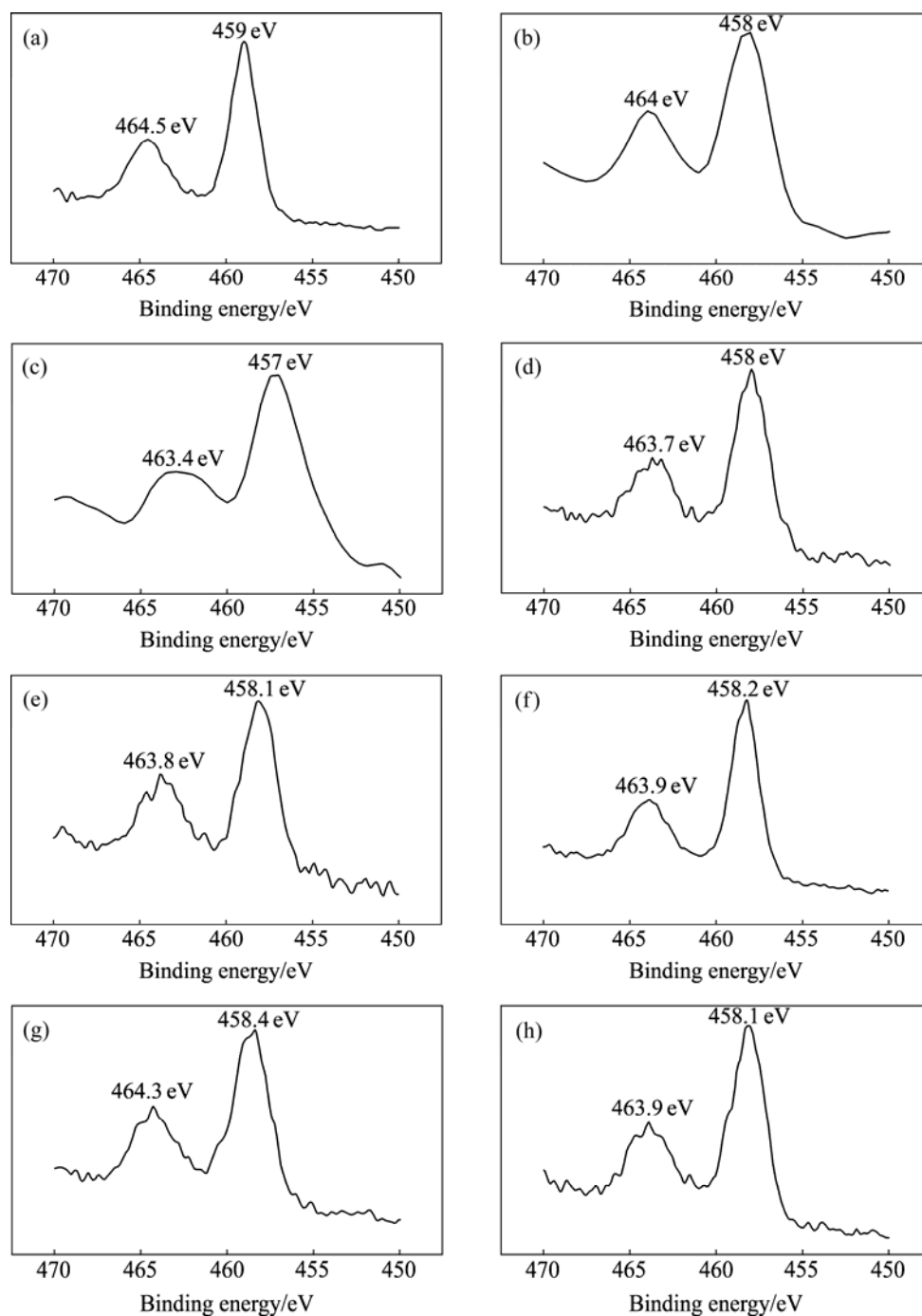


图 5 不同催化剂的 Ti_{2p} 峰的 XPS 谱

Fig.5 XPS spectra of Ti_{2p} of catalysts: (a) Pure TiO₂; (b) S-TiO₂; (c) Mo-TiO₂; (d) Pt-TiO₂; (e) Fe-TiO₂; (f) S/Mo-TiO₂; (g) S/Fe-TiO₂; (h) S/Ag-TiO₂

氧空缺, 氧空缺产生中的电荷的不平衡由 Ti 离子价态的降低来补偿^[25]。而对于样品 S/Ag-TiO₂ 及 Pt-TiO₂, Ag⁺与 Pt⁴⁺沉积在 TiO₂ 表面形成贵金属簇, 光生电子不断从 TiO₂ 的价带上转移到表面吸附的 Ag⁺或 Pt⁴⁺上, 也会产生多余电荷与 Ti⁴⁺结合, 从而减小了 Ti—O—Ti 的结合能。

图 6 所示为各催化剂 O_{1s} 的高分辨 XPS 谱。

由图 6 可知, 纯 TiO₂ 在 532.4 eV 处出现 O_{1s} 特征峰, 可将它分为 3 个峰, 分别为 531.1 eV、532.4 eV、533.5 eV, 其中结合能较低的两个峰为 TiO₂ 的晶格氧, 结合能较高的归为表面羟基氧^[26], 它们所占的比例分别为 74.55%和 25.45%。

与纯 TiO₂ 的 O_{1s} 峰比较可以发现, S-TiO₂ 的 O_{1s} 峰位置没有明显变化, 而 Mo-TiO₂、Pt-TiO₂、Fe-TiO₂、

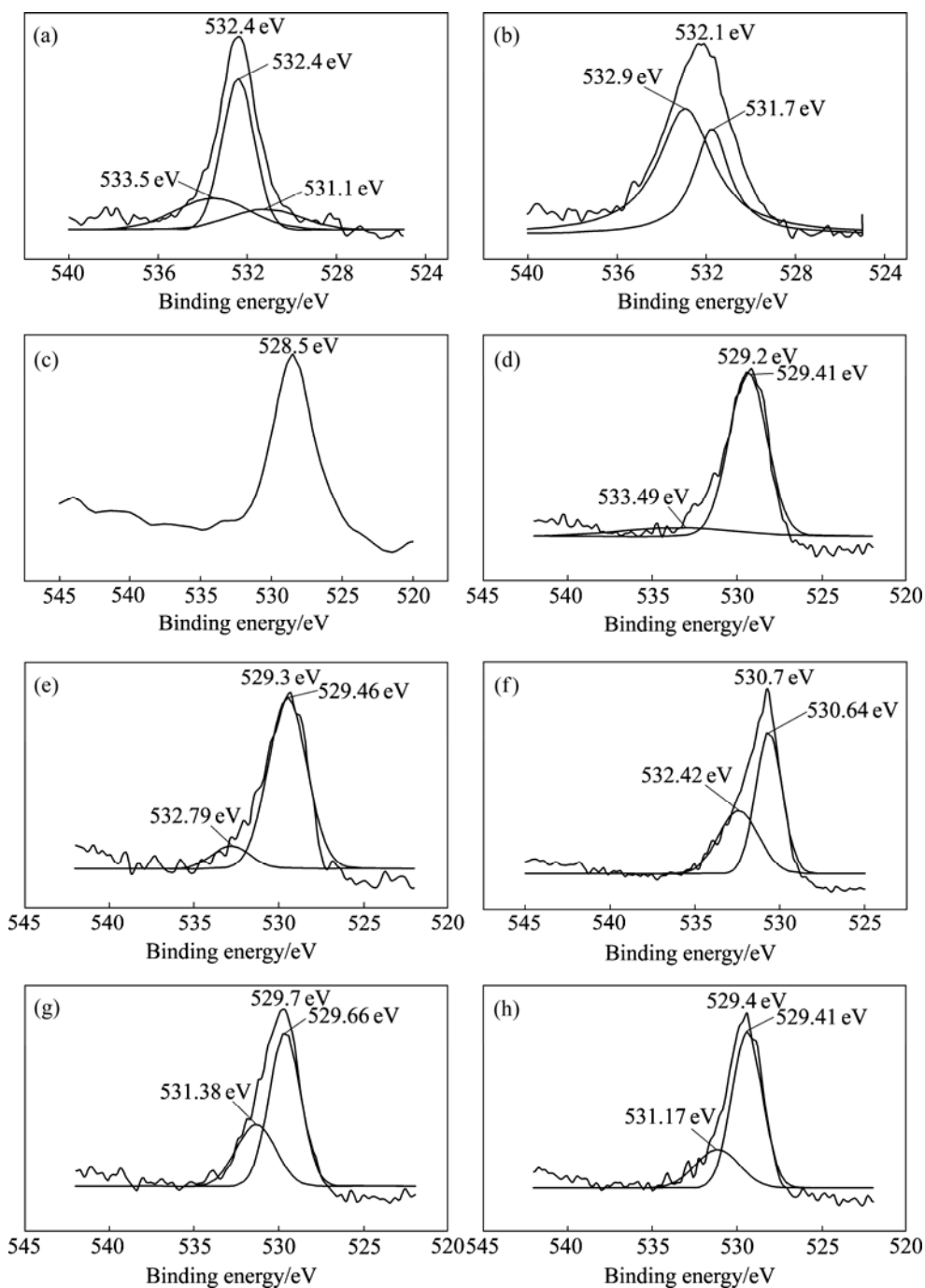


图6 不同催化剂的 O_{1s} 峰的XPS谱

Fig.6 XPS spectra of O_{1s} of different catalysts: (a) Pure TiO_2 ; (b) S- TiO_2 ; (c) Mo- TiO_2 ; (d) Pt- TiO_2 ; (e) Fe- TiO_2 ; (f) S/Mo- TiO_2 ; (g) S/Fe- TiO_2 ; (h) S/Ag- TiO_2

S/Mo- TiO_2 、S/Fe- TiO_2 、S/Ag- TiO_2 的 O_{1s} 峰位置发生了一定的化学位移,均在529 eV左右出现 O_{1s} 特征峰;另外,S- TiO_2 、Pt- TiO_2 、Fe- TiO_2 、S/Mo- TiO_2 、S/Fe- TiO_2 、S/Ag- TiO_2 催化剂的 O_{1s} 峰形明显宽化畸变,这说明各种形式的氧含量发生变化^[27],将各个峰进行拟和,可分为两个峰,结合能较小的主峰为金属氧化物特有的峰,属于 TiO_2 的晶格氧,结合能较大的则是表面羟基

氧,而样品Mo- TiO_2 的峰形对称,可知Mo- TiO_2 样品中的氧是以单一的晶格氧形式存在,说明Mo元素的掺杂对样品吸收表面羟基具有抑制作用。

比较这8种催化剂可发现,S- TiO_2 样品的表面羟基氧比例(64.9%)明显高于S/Mo- TiO_2 (40%)、S/Fe- TiO_2 (33.41%)、S/Ag- TiO_2 (26%)、纯 TiO_2 (25.45%)、Pt- TiO_2 (12.75%)、Fe- TiO_2 (11.13%)以及Mo- TiO_2 ,这

与各催化剂在可见光下对 L-酸的光催化活性顺序基本一致, 说明单掺杂 S 以及将 S 与金属共掺杂可以极大地增加表面羟基的含量。由于表面羟基可以捕获光生电子, 形成空穴, 而且羟基自由基是很好的催化剂, 能很容易在溶液中发生氧化反应^[26]。

前期研究发现 S-TiO₂ 催化剂是 S⁶⁺、S⁴⁺和 S²⁻共掺杂的催化剂^[11], 所以单掺杂 S 以及 S 与金属共掺杂样品都属于阴阳离子共掺杂催化剂, 而共掺杂催化剂光催化活性高于未掺杂和金属掺杂催化剂, 其原因可能为: 阳离子掺杂和阴离子掺杂分别会导致产生 Ti³⁺和氧缺位, 而它们会在光催化反应中成为电子-空穴复合中心, 降低催化剂活性。共掺杂催化剂降低了半导体禁带宽度同时也维持了半导体内的电荷平衡, 抑制了 Ti³⁺和氧缺位的产生, 提高了光催化的效率^[28]。因此, S 的掺杂以及 S 与金属共掺杂对 TiO₂ 的结构以及光催化效率都有影响。

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法制备的各种掺杂的 TiO₂ 粉末中, 除 S/Ag-TiO₂ 外, 其余均为锐钛矿相, 掺杂后催化剂的吸收带边发生了明显红移。

2) 对 10 mg/L 的 L-酸进行降解时, 在可见光下, S-TiO₂ 的光催化活性较好, 而在紫外光下, S/Ag-TiO₂ 的光催化活性较好。其中, S-TiO₂ 以及 S 与金属共掺杂样品在紫外光与可见光照下, 光催化活性都高于纯 TiO₂。经 XPS 分析发现, 掺杂元素掺入到 TiO₂ 晶体内部, 掺杂后催化剂的钛峰与氧峰的位置发生了不同程度的化学位移, 导致结合能下降, 同时峰形变宽, 单掺杂 S 以及 S 与金属共掺杂对氧的形态以及光催化效率都有影响。

3) S 与 Mo、Fe、Ag 共掺杂能提高纳米 TiO₂ 在紫外光和可见光照下的光催化活性。

REFERENCES

[1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.

[2] FRANK S N, BARD A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder[J]. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 303-304.

[3] 袁战恒, 张茂林, 郑程. 氧化锡氧化铌共掺杂二氧化钛氧气响应特性的稳定性[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(9): 1163-1168.

YUAN Zhan-heng, ZHANG Mao-lin, ZHENG Cheng. Stability of oxygen response characteristics on stannic oxide and niobium pentoxide codoped titania[J]. *Journal of Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(9): 1163-1168.

[4] 刘中清, 葛昌纯. 非金属改性可见光诱导的 TiO₂ 光催化[J]. *化学进展*, 2006, 18 (2/3): 168-175.

LIU Zhong-qing, GE Chang-chun. Photocatalysis of nonmetal modified TiO₂ induced by visible light[J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 18(2/3): 168-175.

[5] 牛新书, 李红花, 蒋凯. 金属离子掺杂纳米 TiO₂ 光催化研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2004, 23(8): 39-42.

NIU Xin-shu, LI Hong-hua, JIANG Kai. Research progress on photocatalysis of metal ion doped nano-TiO₂ [J]. *Electronic Components & Materials*, 2004, 23(8): 39-42.

[6] 王建强, 辛柏福, 于海涛, 任志宇, 曲鹏飞, 付宏刚. Fe³⁺-TiO₂/SiO₂ 光催化降解罗丹明 B 的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24: 1093-1096.

WANG Jian-qiang, XIN Bai-fu, YU Hai-tao, REN Zhi-yu, QU Peng-fei, FU Hong-gang. Studies on photocatalytic degradation of rhodamine B on Fe³⁺-TiO₂/SiO₂ coating film[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24: 1093-1096.

[7] LUCA D, MARDARE D, IACOMI F, TEODORESCU C M. Increasing surface hydrophilicity of titania thin films by doping[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 6122-6126.

[8] LUO H, TAKATA T, LEE Y, ZHAO J, DOMEN K, YAN Y. Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(5): 846-849.

[9] LIU H Y, GAO L. Codoped rutile TiO₂ as a new photocatalyst for visible light irradiation[J]. *Chem Lett*, 2004, 33(6): 730-731.

[10] 杨志远, 郭俊刚, 曹艳艳. Fe、S 共掺杂纳米 TiO₂ 的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2008, 36(4): 25-27.

YANG Zhi-yuan, GUO Jun-gang, CAO Yan-yan. Study on preparation and photocatalytic performance of nano-TiO₂ co-doped with Fe and S[J]. *New Chemical Materials*, 2008, 36(4): 25-27.

[11] WANG Yu-ping, LI Jie, PENG Pan-ying, LU Tian-hong, WANG Lian-jun. Preparation of S-TiO₂ photocatalyst and photodegradation of L-acid under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(16): 5276-5280.

[12] XIN Bai-fu, JING Li-qiang, REN Zhi-yu, WANG Bai-qi, FU Hong-gang. Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO₂[J]. *J Phys Chem B*, 2005 (109): 2805-2809.

[13] 周武艺, 曹庆云, 唐绍裘, 刘英菊. 硫掺杂纳米 TiO₂ 的掺杂机理及可见光催化活性的研究[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(4): 776-781.

ZHOU Wu-yi, CAO Qing-yun, TANG Shao-qiu, LIU Ying-ju. Doping mechanism and visible-light photocatalytic activity of S-doped TiO₂ nano powders[J]. *Journal of Inorganic Materials*,

- 2006, 21(4): 776-781.
- [14] 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 332.
ZHOU Gong-du, DUAN Lian-yun. Structure chemistry[M]. Beijing: Peking University Press, 2002: 332.
- [15] 何超, 于云, 周彩华, 胡行方, LARBOT A. Ag 掺杂对 TiO₂ 粉末结构的影响[J]. 无机材料学报, 2003, 18(2): 457-464.
HE Chao, YU Yun, ZHOU Cai-hua, HU Xing-fang, LARBOT A. Influence of Ag additive on the microstructure of TiO₂ powders[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(2): 457-464.
- [16] 王玉萍, 王连军, 袁俊秀, 彭盘英, 陆天虹. Mo 掺杂对纳米 TiO₂ 结构和活性的影响[J]. 应用化学, 2007, 24(1): 53-57.
WANG Yu-ping, WANG Lian-jun, YUAN Jun-xiu, PENG Pan-ying, LU Tian-hong. Influence of Mo doping on structure and activity of nanosized TiO₂[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007, 24(1): 53-57.
- [17] 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 半导体光催化剂及其改性技术进展[J]. 环境化学进展, 1997, 5(3): 1-10.
ZHANG Peng-yi, YU Gang, JIANG Zhan-peng. Review of semiconductor photocatalyst and its modification[J]. Advances in Environmental Science, 1997, 5(3): 1-10.
- [18] 黄弋峰, 张正国, 方晓明. 二氧化钛光催化剂的掺杂改性[J]. 现代化工, 2004, 24: 80-83.
HUANG Yi-feng, ZHANG Zheng-guo, FANG Xiao-ming. Progress in photocatalyst titanium dioxide modification by doping[J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24: 80-83.
- [19] 刘秀华, 何小波, 傅依备. Co 掺杂对 TiO₂ 光催化剂结构与性能的影响[J]. 化学学报, 2008, 66(14): 1725-1730.
LIU Xiu-hua, HE Xiao-bo, FU Yi-bei. Effects of doping cobalt on the structures and performances of TiO₂ photocatalyst[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(14): 1725-1730.
- [20] OHNO T, AKIYOSHI M, UMEBAYASHI T, ASAI K, MITSUI K, MATSUMURA M. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. Appl Catal A General, 265: 115-121.
- [21] 刘东, 张继昌, 赵英男, 阙国和. 渣油悬浮床加氢分散型 Mo 催化剂硫化程度的 XPS 分析[J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(5): 33-37.
LIU Dong, ZHANG Ji-chang, ZHAO Ying-nan, QUE Guo-he. XPS study on the sulfurization of dispersed Mo catalyst for slurry-bed hydroprocessing of residue[J]. Acta Petrol Ei Sinica (Petrol Eum Processing Section), 2007, 23(5): 33-37.
- [22] HOU Xing-gang, GU Xue-nan, HU Yan, ZHANG Jin-fu, LIU An-dong. Enhanced Pt/TiO₂ thin films prepared by electron beam irradiation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2006, 251: 429-434.
- [23] TONG Tian-zhong, ZHANG Jin-long, TIAN Bao-zhu, CHEN Feng, HE Dan-nong. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008(155): 572-579.
- [24] YANG Liu, WANG Xiao-lei, FAN Yang, YANG Xiu-rong. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114: 431-439.
- [25] 黄冬根, 廖世军, 党志. 氟掺杂锐钛矿型 TiO₂ 溶胶的制备、表征及催化性能[J]. 化学学报, 2006, 64(17): 1805-1811.
HUANG Dong-gen, LIAO Shi-jun, DANG Zhi. Preparation, characterization and photocatalytic performance of anatase F doped TiO₂ sol[J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(17): 1805-1811.
- [26] HO W K, YU J C, LEE S C. Synthesis of hierarchical nanoporous F-doped TiO₂ spheres with visible light photocatalytic activity[J]. Chem Commun, 2006, 10: 1115-1117.
- [27] 刘赵穹, 马骏, 张昭良, 梁均方, 杨锡尧. CO 为还原剂同时还原 SO₂ 和 NO 的 SnO₂-TiO₂ 固溶体催化剂(II): 催化剂的物理化学性质[J]. 催化学报, 2004, 25(4): 302-308.
LIU Zhao-qiong, MA Jun, ZHANG Zhao-liang, LIANG Jun-fang, YANG Xi-yao. SnO₂-TiO₂ solid solution catalyst for simultaneous reduction of SO₂ and NO by CO (II): Physicochemical properties of the catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(4): 302-308.
- [28] 孙红旗, 程友萍, 金万勤, 徐南平. 镧-碳共掺杂 TiO₂ 的制备及其可见光催化性能[J]. 化工学报, 2006, 57(7): 1570-1574.
SUN Hong-qi, CHENG You-ping, JIN Wan-qin, XU Nan-ping. Preparation of lanthanum and carbon co-doped TiO₂ and photocatalysis under visible irradiation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2006, 57(7): 1570-1574.

(编辑 李向群)