

文章编号: 1001-8719(2008)增刊-0264-04

## 硫、氮共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米棒的合成及其光催化活性

王祖鹤<sup>1</sup>, 瞿亮<sup>2</sup>, 章福祥<sup>1</sup>, 杨雅莉<sup>1</sup>, 关乃佳<sup>1</sup>

(1. 南开大学 化学学院 新催化材料科学研究所 天津 300071; 2. 中国石油规划总院 炼化所 北京 100083)

**摘要:** 以乙二胺为介质, 采用溶剂热法制备 S、N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米棒, 并考察其可见光条件下光催化氧化苯酚活性。结果表明, S、N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 对可见光的吸收优于 N 掺杂的 TiO<sub>2</sub>。采用溶剂热法合成的 S、N 共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 为短棒状, 略有团聚, 直径大约为 10~15 nm, 长度大约为 80~120 nm。S 原子在 TiO<sub>2</sub> 中以两种状态存在: 一部分 S 原子以 S<sup>6+</sup> 的形式取代了阳离子 Ti<sup>4+</sup> 的位置; 另一部分 S 原子以 S<sup>2-</sup> 的形式取代了 TiO<sub>2</sub> 中 O 原子的位置。N 原子部分取代了 O 原子, 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格中, 有效实现了 N 元素掺杂。在 S、N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 中, S 元素和 N 元素含量存在最佳值。S 含量为 0.22%、N 含量为 1.15% 时, S、N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 的苯酚光催化降解性能最好, 其降解率为 95.2%, TOC 转化率为 91.0%。

**关键词:** 溶剂热; 二氧化钛; 氮掺杂; 硫掺杂; 纳米棒

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

### SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF S,N-CODOPED TiO<sub>2</sub> NANORODS

WANG Zu-yuan<sup>1</sup>, QU Liang<sup>2</sup>, ZHANG Fu-xiang<sup>1</sup>, YANG Ya-li<sup>1</sup>, GUAN Nai-jia<sup>1</sup>

(1. Institute of New Catalytic Material Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Refining &amp; Petrochem Department, PetroChina Planning &amp; Engineering Institute, Beijing 100083, China)

**Abstract:** S, N-codoped TiO<sub>2</sub> nanorods were synthesized through solvothermal route with the assistance of ethylenediamine, and their photocatalytic activity was evaluated. N,S-codoped TiO<sub>2</sub> showed the better absorption for visible light than N doped TiO<sub>2</sub>. S, N-codoped TiO<sub>2</sub> nanorods with a diameter of about 10–15 nm and a length of about 80–120 nm indicated a little spontaneous agglomeration. XPS showed that S<sup>6+</sup> ions and S<sup>2-</sup> ions respectively replaced Ti<sup>4+</sup> ions and O<sup>2-</sup> ions in the lattice of TiO<sub>2</sub>. Moreover, the O atoms of TiO<sub>2</sub> were partially substituted by N atoms. S doping and N doping were competitive in the synthetic process of S,N-codoped TiO<sub>2</sub> nanorods. The conversion of phenol reached to 95.2% and the TOC degradation ratio to 91.0% with 0.22% S and 1.15% N doped TiO<sub>2</sub> under the illumination of visible light.

**Key words:** solvothermal; titanium dioxide; nitrogen doping; sulfur doping; nanorod

阴离子掺杂是一种有效实现 TiO<sub>2</sub> 可见光化的方法。目前, 研究最多的还是 N 原子在 TiO<sub>2</sub> 中的掺杂。2002 年以来, 有关非金属 S 在 TiO<sub>2</sub> 中掺杂的研究也引起人们极大的关注。Ohno 等<sup>[1-3]</sup> 认为, S 虽然不可能像 Asahi 等所推测的产生置换 O 的可能性, 但可能产生置换晶格金属离子 Ti<sup>4+</sup> 而形成阳离子。Umabayashi 等<sup>[4]</sup> 研究发现, 通过将 TiS<sub>2</sub> 置于空气中直接热处理后, TiS<sub>2</sub> 即可转变为

TiO<sub>2</sub>, 并且发现有少量的 S 取代了部分 O 的位置而形成了 Ti—S 键, 从而导致 TiO<sub>2</sub> 的吸收带边缘转移到更低的能级范围。但是, S 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的合成方法要复杂的多。目前的制备方法都需要 500℃ 以上的高温, 所制备的 S 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的比表面积都在 20 m<sup>2</sup>/g 以下, 金红石含量较高, 并且对可见光的吸收较弱, 所以光催化活性较低。笔者采用低温软化学合成方法制备 S、N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米棒

收稿日期: 2008-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目资助

通讯联系人: 关乃佳, Tel: 022-23509140; E-mail: guannj@nankai.edu.cn

(S,N-TiO<sub>2</sub>), 以提高 S 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的可见光活性。

## 1 实验部分

分别将一定体积的液态 TiCl<sub>3</sub> (15%) 与乙二胺充分混合, 加入一定量的升华硫, 放入体积为 25 ml 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中, 在反应釜自生压力下于一定温度下晶化 4 d 后取出, 水冷至室温, 过滤, 产物用乙醇和去离子水洗涤 3 次, 在室温下干燥 1 d 后转入真空干燥箱于 80℃ 干燥 12 h, 得到 S、N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米棒, 表示为 S,N-TiO<sub>2</sub>。

在 Rigaku D/Max 2500 V 型 X 射线衍射仪上测定样品的 XRD 谱; 在 JASCO V-570 型紫外-可见分光光度计上测定样品的 UV-Vis 光谱; 在 PHI 5300 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上测定样品的 XPS 谱; 采用 Elementar Vario EL 型元素分析仪分析样品中的 N、S 含量; 采用 TEM JEOL 2010 透射电镜分析样品形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 S,N-TiO<sub>2</sub> 的结构与形貌

#### 2.1.1 XRD 分析

图 1 为乙二胺体系中不同温度下制备的 S,N-TiO<sub>2</sub> 样品的 XRD 图。如图 1 所示, (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 和 (204) 晶面归属为锐钛矿相型 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰, (121) 晶面归属为板钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰。与在相同条件下的 N-TiO<sub>2</sub> 样品 XRD 图相比, 没有金红石相 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰。所以说, S 的加入抑制了 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿相向金红石相的转变。随着晶化温度的升高, 衍射峰强度略有增加。样品中不含有 TiN 和 TiS<sub>2</sub> 的特征衍射峰。

#### 2.1.2 UV-Vis 分析

S,N-TiO<sub>2</sub> 样品和 P-25 TiO<sub>2</sub> 的 UV-Vis 谱如图 2 所示。从图 2 可见, P-25 TiO<sub>2</sub> 在波长 400 nm 以上没有吸收。随着晶化温度的升高, S,N-TiO<sub>2</sub> 样品对可见光的吸收增强。其中, 160℃ 晶化的样品可见光吸收最强, 但是进一步升高温度, 样品对可见光的吸收减弱。S,N-TiO<sub>2</sub> 样品对可见光的吸收优于 N-TiO<sub>2</sub> 样品<sup>[5]</sup>, 这可能与 N 元素和 S 元素共同掺杂有关。S、N 掺杂后, 样品的吸收边带红移, 说明掺杂后 TiO<sub>2</sub> 的带隙能减小。在 TiO<sub>2</sub> 晶体中, 价带与导带由 Ti 3d 和 O 2p 轨道组成, Ti 3d 轨道分成 *t*2g 和 *e*g 态, 当硫掺杂后, S 3p

位置发生偏移, 有助于 Ti 3d 和 O 2p 组成的价带的形成。因此, S 3p 态与价带的交叉使价带宽度增加, 带隙能比 N 掺杂的进一步减小<sup>[6-7]</sup>。

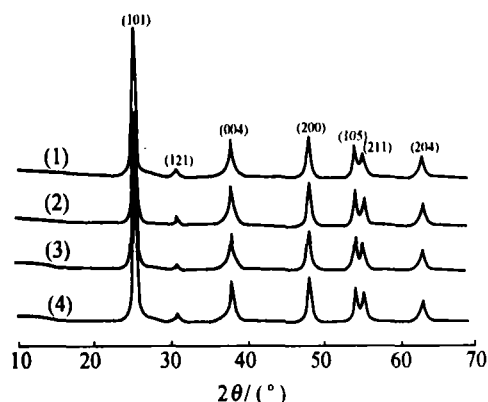


图 1 不同温度下乙二胺体系中制备的 S,N-TiO<sub>2</sub> 样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of S,N-TiO<sub>2</sub> prepared in ethylenediamine at different temperatures

(1) ST-1, 140℃; (2) ST-2, 150℃;  
(3) ST-3, 160℃; (4) ST-4, 170℃

Other conditions: amine amount of 8 ml,  
crystallization time of 4 d

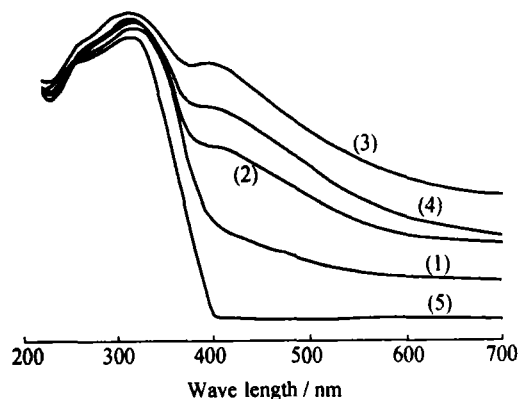


图 2 乙二胺体系中合成 S,N-TiO<sub>2</sub> 样品的 UV-Vis 光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of S,N-TiO<sub>2</sub> prepared in ethylenediamine

(1) ST-1; (2) ST-2; (3) ST-3; (4) ST-4; (5) P-25 TiO<sub>2</sub>

#### 2.1.3 XPS 分析

XPS 表征了 S-TiO<sub>2</sub> 中掺杂的 S 原子在 TiO<sub>2</sub> 中的化学态, 如图 3(a) 所示。其中 170 eV 附近的吸收峰归属为 S<sup>6+</sup>, 163 eV 附近相对较弱的峰归属为 S<sup>2-</sup>。以上结果表明, S 原子在 TiO<sub>2</sub> 中以两种状态存在。部分 S 原子以 S<sup>6+</sup> 的形式取代了 Ti<sup>4+</sup> 的位置, 另一部分 S 原子以 S<sup>2-</sup> 的形式取代了 TiO<sub>2</sub> 中 O 原子的位置。图 3(b) 为 S,N-TiO<sub>2</sub> 样品 N 1s 的 XPS 谱图。如图 3(b) 所示, N 1s 的结合

能峰位于 400.0 eV 处。因为 S,N-TiO<sub>2</sub> 样品中没有其它干扰的 N 元素, 并且 XRD 分析表明, 样品中没有 TiN 生成, 所以可以将此处的峰归结为

O—Ti—N 键的结合能。说明 N 原子部分取代了 O 原子, 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格中, 有效实现了 N 元素掺杂。

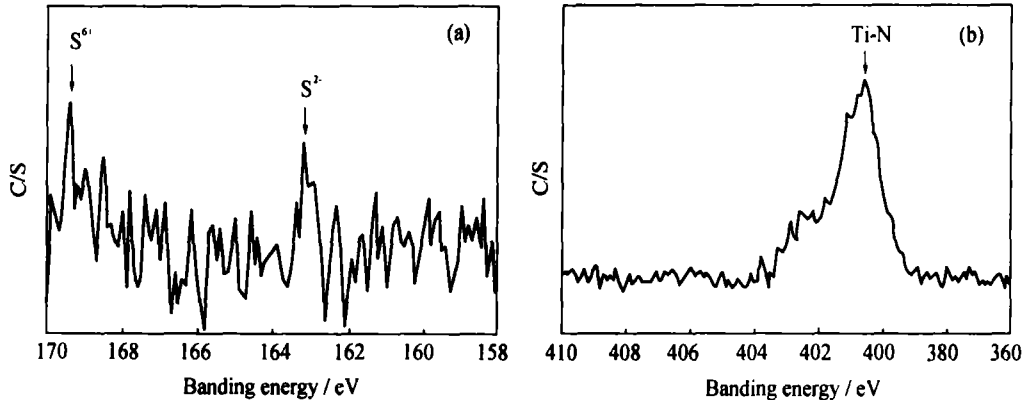


图 3 S,N-TiO<sub>2</sub> 样品(ST-3)和 S-TiO<sub>2</sub> 的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of S,N-TiO<sub>2</sub> (ST-3) and S-TiO<sub>2</sub>

(a) S2p of N, S-TiO<sub>2</sub> (ST-3); (b) N1s of S-TiO<sub>2</sub>

#### 2.1.4 形貌分析

图 4 为 S,N-TiO<sub>2</sub> 的 TEM 照片。采用溶剂热合成的 S,N-TiO<sub>2</sub> 为纳米级短棒状, 略有团聚, 直径大约为 10~15 nm, 长度大约为 80~120 nm。

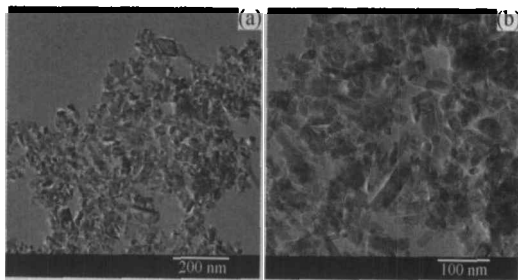


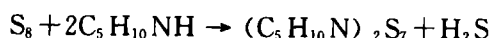
图 4 S,N-TiO<sub>2</sub> 样品 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of S,N-TiO<sub>2</sub> sample

(a), (b) Images with different magnification

## 2.2 硫掺杂机理

Lelieur<sup>[8]</sup>和 Parkin<sup>[9]</sup>曾深入研究了 S 单质在液氨体系中的溶解过程以及一些硫化物的合成反应, 发现在 S 的液氨体系中存在一系列 S-N 离子和多 S 离子, 如 S<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, S<sub>3</sub>N<sup>-</sup>, S<sub>5</sub><sup>-</sup> 和 S<sub>7</sub><sup>-</sup> 等。这些离子或具有强氧化性, 或可释放出类似于 S<sup>2-</sup> 的硫源, 并与金属离子结合生成相应硫化物。另外, S 能与哌啶类的有机胺反应, 生成 N,N'-多硫二胺的有色溶液并放出 H<sub>2</sub>S<sup>[10]</sup>。反应方程式如下:



综合各方面的因素, 可以初步推断 S-TiO<sub>2</sub> 的合成是按照下列步骤进行。首先, TiCl<sub>3</sub> 与乙二胺

反应, 生成 Ti<sup>3+</sup> 的乙二胺配合物; 同时, 在亲核试剂乙二胺的进攻下, 硫环(S<sub>8</sub>)被打开, 形成硫链, 随着反应的进行 S—S 键发生断裂, 导致硫链的降解, 并不断释放出活性硫源 S\* 或 S<sup>2-</sup><sup>[11]</sup>。在 TiCl<sub>3</sub> 水解形成 TiO<sub>2</sub> 过程中, 实现 S 元素的掺杂。但是, S 元素掺杂 TiO<sub>2</sub> 的机理还有待于进一步研究。

## 2.3 S,N-TiO<sub>2</sub> 的光催化活性

表 1 所示为 S,N-TiO<sub>2</sub> 光催化降解苯酚的光催化活性数据。

表 1 S,N-TiO<sub>2</sub> 样品的性质及其对苯酚的光催化降解性能  
Table 1 Properties of S,N-TiO<sub>2</sub> samples and their catalytic performance for phenol photodegradation

Sample	w(S)/ %	w(N)/ %	Crystal phase	Phenol degradation ratio/%
TS-1	0.14	1.87	anatase	73.5
TS-2	0.18	1.34	anatase	82.4
TS-3	0.22	1.15	anatase	95.2
TS-4	0.26	1.08	anatase	90

Reaction conditions: catalyst of 0.22 g, phenol of 40 mg/l, 25°C, 6 h, flow rate of 15 l/h

从表 1 可知, S 的含量随温度的升高而增加, N 的含量随温度的升高而逐步减小。这说明, S 元素的掺杂对 N 元素的掺杂有抑制作用。苯酚的降解率随着 S 掺杂量的增加而增大。S 含量为 0.22%、N 含量为 1.15% 时, 苯酚的光催化降解率为 95.2%, TOC 转化率为 91.0%。但当 S 含量高

于 0.22% 时, S,N-TiO<sub>2</sub> 对苯酚溶液的光催化降解率则随 S 掺杂量的增加逐渐降低。由此可见, S 的掺杂量对 S,N-TiO<sub>2</sub> 的光催化活性具有重要作用。过多的 S 原子掺杂比 N 原子更容易形成新的电子-空穴复合中心, 导致光催化性能下降。

### 3 结 论

采用乙二醇体系下溶剂热法合成了 S、N 共掺杂的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂 S,N-TiO<sub>2</sub>。所合成的 S,N-TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 纳米棒。S,N-TiO<sub>2</sub> 对可见光的吸收优于 N-TiO<sub>2</sub>。部分 S 原子以 S<sup>6+</sup> 的形式取代了 Ti<sup>4+</sup> 的位置, 也有部分 S 原子以 S<sup>2-</sup> 的形式取代了 TiO<sub>2</sub> 中 O 原子的位置。S 元素的掺杂机理可推测为: 在亲核试剂乙二醇的进攻下, 硫环(S<sub>8</sub>) 被打开, 形成硫链, 随着反应的进行, S-S 键发生断裂, 导致硫链的降解, 并不断释放出活性硫源 S\* 或 S<sup>2-</sup>; 而这是 S 元素取代的关键原因。在这些 S,N-TiO<sub>2</sub> 样品中, 当 S 含量为 0.22%、N 含量为 1.15% 时, 苯酚的可见光催化降解率为 95.2%, TOC 转化率为 91.0%。

### 参 考 文 献

- [1] OHNO T, MITSUI T, MATSUMURA M. Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light [J]. Chem Lett, 2003, 32(4): 364-365.
- [2] OHNO T, AKIYOSHI M, UMEBAYASHI T, et al. Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light [J]. Appl Catal A: Gen, 2004, 265(1): 115-121.
- [3] OHNO T. Preparation of visible light active S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities [J]. Water Sci Technol, 2004, 49(4): 159-163.
- [4] UMEBAYASHI T, YAMAKI T S, TANAKA S, et al. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO<sub>2</sub> [J]. Chem Lett, 2003, 32(4): 330-331.
- [5] 王祖麟, 章福祥, 杨雅莉, 等. 不同胺介质中一步合成具有可见光响应的 TiO<sub>2</sub> [J]. 催化学报, 2006, 27(12): 1091-1095. (WANG Zu-yuan, ZHANG Fu-xiang, YANG Ya-li. One-pot synthesis of visible-light responsive TiO<sub>2</sub> in the presence of different amines [J]. Chinese Journal of Catalysis, 27(12): 1091-1095.)
- [6] 周武艺, 曹庆云, 唐绍裘, 等. 硫掺杂对纳米 TiO<sub>2</sub> 的结构相变及可见光催化活性的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1233-1238. (ZHOU Wu-yi, CAO Qing-yun, TANG Shao-qiu, et al. Effects of sulfur doping on structure phase transformation and visible-light photocatalytic activity of nano-TiO<sub>2</sub> [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1233-1238.)
- [7] 周武艺, 曹庆云, 唐绍裘, 等. 硫掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 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): 776-782. (ZHOU Wu-yi, CAO Qing-yun, TANG Shao-qiu, et al. Doping mechanism and visible-light photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> nano powders [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(4): 776-782.)
- [8] DUBOIS P, LELIEUR J P, LEPOUTRE G. The solubilization process of sulfur in liquid ammonia and the equilibrium state of these solutions [J]. Inorg Chem, 1989, 28(2): 195-200.
- [9] HENSHAW G, PARKIN I P, SHAW G A. Convenient room-temperature liquid ammonia routes to metal chalcogenides [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1997, 2: 231-236.
- [10] 张青莲, 申泮文. 无机化学丛书 [M], 第六卷, 北京: 科学出版社, 1998: 840-842.
- [11] 丁轶, 刘仁茂, 张祖德等. 氧化物直接转化法制备汞的硫属化合物纳米材料 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3): 344-346. (DING Yi, LIU Ren-mao, ZHANG Zu-de, et al. An oxide direct conversion route to nanocrystalline mercury chalcogenides [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2000, 21(3): 344-346.)