硫掺杂钛酸(盐)纳米管的表征与可见光光催化活性

彭淑鸽"* IZUMI Yasuo" 刘晓飞"张军"

("河南科技大学化工与制药学院 洛阳 471003; "日本千叶大学化学系 日本千叶 263-8522)

摘 要 以二硫化钛为钛源和硫源,通过与 NaOH 水热反应成功制备了硫掺杂钛酸(盐)纳米管。采用 X 射线 衍射、高分辨透射电子显微镜、扫描电子显微镜、扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和 X 光微区分析等手段 对所制备的硫掺杂钛酸(盐)纳米管的结构、形貌、硫掺杂状态和掺杂量进行了表征,并以可见光光催化氧化 乙醇反应为探针,采用原位气相色谱技术研究了硫掺杂钛酸纳米管的可见光光催化活性;结果表明,S 原子以 S²⁻形式取代了钛酸纳米管骨架中 O 原子的位置,有效实现了硫掺杂;硫掺杂钛酸(盐)纳米管壁厚平均尺寸 为 2.9 nm,管径平均尺寸为 9.7 nm。可见光光催化氧化乙醇反应结果表明,掺硫钛酸纳米管在极低的掺硫量 条件下,表现出比未掺杂的二氧化钛纳米管具有更高的可见光光催化活性。

关键词 硫掺杂,钛酸盐纳米管,扩展 X 射线吸收精细结构,光催化氧化,乙醇

中图分类号:0614.4 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2012)03-0285-06 DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00217

TiO₂作为一种重要的半导体材料,具有廉价无毒、抗光腐蚀、催化活性高、氧化能力强和稳定性好等 特点,在光催化降解和消除环境污染物领域备受人们的关注^[1]。但由于其带隙能较宽(3.0~3.2 eV), 仅在近紫外光(380 nm)激发下才能表现出优异的光催化活性,太阳能利用率低。为了提高TiO₂对太阳 光的吸收效率,可以通过掺杂对其进行改性。研究表明,利用金属离子掺杂改性TiO₂可在一定程度上提 高纳米TiO₂的可见光光催化活性,但是效果并不明显^[2];而用非金属元素,如N、S、F和C掺杂改性纳米 TiO₂来提高其可见光光催化活性是较为有效的方法^[34],其中S元素在TiO₂纳米粉体中掺杂改性的研究 引起学者们的极大关注^[57]。最近,研究人员发现TiO₂纳米管比起TiO₂的其它形式,在光催化性能方面 有极大的提高和改善^[8];而且解决了TiO₂粉体材料难以回收利用的问题;所以利用金属以及非金属元 素对二氧化钛纳米管的掺杂改性已经成为研究的热点^[9-13],但有关硫掺杂的二氧化钛纳米管报道较 少^[14-16]。Hoffman等^[17]认为阳离子掺杂位虽然能够有效降低TiO₂的禁带宽度,但是容易成为电子-空穴 复合中心,进而影响其光催化效率。如何实现掺杂的S元素在TiO₂结构中形成阴离子掺杂位是有效改 善纳米TiO₂的可见光光催化活性的方法;但当前的S掺杂TiO₂体系大多仅是实现了S以阳离子(S⁴⁺) 形式的掺杂。

本工作采用一步法成功制备了可见光响应的高光催化活性的掺硫钛酸盐纳米管,首次以 TiS₂粉体 作为钛源和硫源,通过与 NaOH 进行水热处理,实现了 S 原子以 S²⁻形式掺杂的钛酸(盐)纳米管光催化 剂;通过 XRD、EXAFS 光谱、SEM、HRTEM 和 EDS 等多种表征手段研究了硫掺杂钛酸盐纳米管的结构、 形貌、硫元素的掺杂状态以及掺杂量,并研究了硫掺杂钛酸(盐)纳米管对乙醇的可见光光催化活性以 及催化机理。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

采用日本理学 Rigaku 公司 D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪进行 XRD 表征, CuKα 靶, Ni 滤波片, 管

²⁰¹¹⁻⁰⁵⁻¹⁹ 收稿,2011-07-18 修回

国家自然科学基金(21076063)、河南科技大学人才基金(05-160)资助项目

通讯联系人:彭淑鸽,副教授; Tel:0379-64216956; Fax:0379-64232193; E-mail:sgpeng@mail.haust.edu.cn; 研究方向:无机功能材料

电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 1°/min;采用日本 JEOL 公司 JEM-2010 型透射电子显微镜以及 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察纳米管的形貌;扩展 X 射线吸收精细结构谱在日本筑波高能加速器 研究机构同步辐射-光子工厂(PF)进行,以透射模式测试粉末样品上 Ti 原子的 K 吸收边 EXAFS 谱。利用日本岛津 Shimaze 公司 GC-8AT 型气相色谱仪进行光催化产物的定量分析,色谱柱选用 Porapak-Q 柱 和活性炭柱。

实验中所用化学试剂均为分析纯,水为去离子水;光催化采用的二氧化钛纳米管利用文献[18]方 法制备,纳米管平均直径7.9 nm,平均壁厚2.3 nm。

1.2 掺硫钛酸(盐)纳米管的制备

称取 2.8 g 二硫化钛(TiS₂),分散在 100 mL 浓度为 10 mol/L NaOH 溶液中,充分混合后移入内衬为 聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内,150 ℃下水热反应 24 h;所得沉淀经过滤、分别用一定浓度(0、0.1 和 1 mol/L)的盐酸溶液进行酸洗,然后水洗至中性,100 ℃干燥 24 h,最终得到一浅灰色粉体即为硫掺杂 钛酸(盐)纳米管,记为 STNTs。

1.3 硫掺杂钛酸(盐)纳米管的可见光光催化活性

可见光光催化氧化乙醇反应在一个封闭的循环体系中进行。光催化剂用量为100 mg,反应温度为290 K,采用480 W 氙弧灯光照10 h,紫外光过滤采用日本肯高 L42 型(>420 nm)滤光片;催化体系中初始乙醇压力为1.33 kPa,氧气压力为2.67 kPa;利用原位气相色谱技术分析光催化产物。为了排除系统中及光催化剂吸附的二氧化碳、水等杂质气体对光催化产物的干扰,光催化反应开始前先对光催化剂进行脱气处理;处理条件为:真空度10⁻⁶ Pa,处理时间10 h,直至几乎没有气体脱出(<10 nmol)。

结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了确定 STNTs 样品的结构,对不同浓度酸洗所得到的样品进行了 XRD 分析,结果如图 1 所示。 与原料 TiS₂衍射峰相比(JCPDS No. 15-0853),样品中没有出现 TiS₂的特征衍射峰(图 1 中谱线 d),表明 样品结构发生了明显的变化。其中 2 θ 在 24. 3°和 48. 3°处出现的较强衍射峰分别对应于 H₂Ti₄O₉·H₂O 钛酸纳米管的(110)和(006)晶面的衍射峰(JCPDS No. 47-0124);2 θ = 28. 2°处出现的衍射峰归属于

 $Na_2Ti_4O_9$ ·H₂O 钛酸盐纳米管的(111) 晶面的衍射 峰^[19]。从 XRD 结果可以看出,随清洗时酸液浓度 的增加,样品在 28.2°处的衍射峰逐渐变弱,表明清 洗时溶液的 pH 值对纳米管的化学组成有影响。当 使用纯水清洗时,纳米管的组成为 H₂Ti₄O₉·H₂O 和 $Na_2Ti_4O_9$ ·H₂O;当用 1 mol/L 的稀酸清洗时,纳米管 的主要组成为 H₂Ti₄O₉·H₂O。XRD 结果表明,利用 TiS₂粉体与 NaOH 通过水热反应,成功得到了钛酸 (盐)纳米管。

2.2 SEM 分析

TiS₂粉体在水热前后形貌的变化用 SEM 进行 了观察。从照片图 2A 可以看出,水热前 TiS₂粉体呈 现出片状形貌,粒径大小不均,大部分粒子尺寸处于 5~40 μ m 不等。经过与 NaOH 水热反应后,



图 1 不同浓度盐酸清洗得到样品的 XRD 图 Fig. 1 XRD patterns of STNTs washed with HCl acid of different concentrations

a. 0 mol/L; b. 0. 1 mol/L; c. 1 mol/L; d. TiS₂

1 mol/L酸洗至中性后,样品的形貌发生了很大的变化:从原料的片状形貌变成了大量交错在一起的"纤维"样形貌。从低倍扫描电子显微镜照片图 2B 可见样品的产量非常高,"纤维"直径处于纳米尺度,而 长度处于微米尺度,可见产物的长径比很高。从放大倍数更高的 SEM 图片图 2C 发现,这些"纤维"状样品表面是由许多细小的圆状结构组成,这与邵颖等^[20]观察到的结果一致。



图 2 不同样品的 SEM 照片 Fig. 2 SEM images of TiS₂(A) and STNTs(B and C)

2.3 HRTEM 分析

为了进一步确定该"纤维"状样品详细的结构信息,用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对用 1 mol/L盐酸洗至中性后的 STNTs 样品进行了观察,结果如图 3A 所示。从图 3 可以清楚地看出,该"纤 维"状结构实为纳米管状结构。从纳米管直径分布图 3B 可知,所得钛酸纳米管的直径平均尺寸为 9.7 nm;从纳米管壁厚分布图 3C 可知,所得钛酸纳米管的壁厚平均尺寸为 2.9 nm。





2.4 EXAFS 分析

扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)的产生与吸收原子及其周围其它原子的散射有关,通过测量样

品的 EXAFS 来研究吸收原子周围的近邻结构,可得 到原子间距、配位数、给出指定元素原子的近邻结构 等方面的信息,是研究物质结构的有力工具。为了 确定是否实现了 S 元素掺杂以及掺杂状态,对 STNTs(1 mol/L 盐酸洗至中性后的样品)进行了 Ti K 吸收边的 EXAFS 测试,图4 为样品的 Ti K 吸收边 的 EXAFS 的 Fourier 变化后得到的径向分布函数。 根 据 文 献 报 道, Ti—O 键 键 长 为 0.127 ~ 0.175 nm^[21];Ti—S 键键长为0.154 ~0.239 nm^[22]; Ti(—O—)Ti键键长为0.234 ~0.287 nm^[23]。因此, 位于0.160 nm 左右的第一个峰可归属于钛第一配 位层氧原子即 Ti—O 键的贡献,0.208 nm 左右的第 二个峰归属于钛第一配位层硫原子即 Ti—S 键的贡 献,0.248 nm 左右的第三个峰应归属于次近邻



图 4 硫掺杂钛酸纳米管样品的钛原子的径向分布 函数和骨架结构示意图

Fig. 4 Radial distribution function of Ti in STNTs and schematic diagram of STNT frame(inset)

Ti(-O-)Ti键的贡献。Ti K 吸收边的 EXAFS 结果表明: S 原子以 S²⁻的形式取代了钛酸纳米管中O 原子的位置,而实现了 S 元素以 S²⁻形式掺杂。根据 EXAFS 结果,硫元素在纳米管骨架中的可能掺杂位置示意图如图 4 中插图所示。

2.5 可见光光催化活性性能

表1为相同条件下掺硫钛酸纳米管(1 mol/L 盐酸洗至中性的样品)、二氧化钛纳米管以及 P25 二 氧化钛纳米粉体的可见光光催化氧化乙醇反应的结果。与 P25 二氧化钛纳米粉体的光催化活性相比, 掺硫钛酸纳米管光催化氧化乙醇为乙醛的生成速率仅为 P25 催化下乙醛生成速率的 30%,然而光催化 还原氧气为水的生成速率却提高了 2.5 倍;与未掺杂二氧化钛纳米管相比,掺硫钛酸纳米管的乙醛和水 的生成速率均显著增大。光催化实验结果表明,掺硫对钛酸纳米管的光催化活性有显著改善。而 EDS 结果分析显示,掺硫钛酸纳米管(1 mol/L 酸洗至中性样品)骨架中掺入硫的质量分数仅为 0.41%;表明 在极低的掺硫量下即可实现钛酸纳米管具有比未掺杂二氧化钛纳米管更高的可见光光催化氧化和还原 活性,在可见光光还原氧气为水的反应中表现出比 P25 更加优越的光催化活性。

表1 掺硫钛酸纳米管的可见光(>420 nm)光催化氧化乙醇反应的速率

Table 1	Visible light-responsive(>420 nm)	photocatalytic activit	ty of ethanol	oxidation reactions	over STNTs
---------	---------------------------	----------	------------------------	---------------	---------------------	------------

Time of photosotaliset	Formation rate/(μ mol·h ⁻¹ ·g ⁻¹)		
Type of photocataryst	CH ₃ CHO	H_2O	
P25	19	4.9	
TiO_2 nanotube	0	12	
STNTs	5.7	17	

基于光催化活性实验结果,推测掺硫钛酸纳米管可能的可见光光催化机理为:S 元素以 S²⁻ 状态在 靠近二氧化钛价带的位置形成 S²⁻杂质能级,在可见光激发下,电子从 S²⁻杂质能级跃迁到导带;O₂在光 催化剂表面吸附并在二氧化钛导带下方位置产生 H₂O/O₂能级,光生电子容易流向该能级并被 O₂捕获, 进而将 O₂还原为水分子^[24],使掺硫钛酸纳米管呈现出优异的光催化还原活性;另一方面,乙醇在光催 化剂表面吸附后在二氧化钛价带上方位置产生 C₂H₅OH/CH₃CHO 能级,但是该能级的氧化势有可能低 于 S²⁻杂质能级,使光生空穴积聚在 S²⁻杂质能级,不能捕获底物释放的电子,使乙醇氧化为乙醛变得困 难^[25],因而使掺硫钛酸纳米管表现出较 P25 更低的光催化氧化活性。

3 结 论

采用 TiS₂粉体与 NaOH 水热反应,通过一步法成功实现了 S 原子以 S²⁻形式掺杂的钛酸纳米管。硫 掺杂钛酸纳米管壁厚平均尺寸为 2.9 nm,管径平均尺寸为 9.7 nm,长度可达微米尺度。硫掺杂钛酸纳 米管的组成随清洗时酸液浓度发生变化,当使用纯水清洗时,纳米管组成为 H₂Ti₄O₉·H₂O 和Na₂Ti₄O₉· H₂O,当用 1 mol/L 的稀盐酸清洗时,纳米管的主要组成为 H₂Ti₄O₉·H₂O。光催化实验表明,极低的掺硫 量即可实现钛酸纳米管具有比未掺杂二氧化钛纳米管更高的可见光光催化活性,S 元素以 S²⁻形式掺杂 到纳米管骨架中是掺硫钛酸纳米管呈现高可见光光催化活性的重要原因。

参考文献

- [1] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review [J]. Water Res, 2010, 44(10): 2997-3027.
- [2] ZHANG Zhihong, ZHAO Xiufeng, MENG Xianfeng, et al. Preparation and Photocatalytic Activity of V-doped TiO₂/AC Supported Catalysts[J]. Chem Res Appl, 2006, 81(6):703-707(in Chinese).
 张志红,赵秀峰,孟宪锋,等. 钒掺杂 TiO₂/AC 负载催化剂的制备及光催化活性[J]. 化学研究与应用, 2006, 81 (6):703-707.
- [3] Khan S U M, A1-Shahry M, Ingler W B Jr. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂[J]. Science, 2002, 297 (5590):2243-2245.

- [4] Hamal D B, Klabunde K J. Synthesis, Characterization, and Visible Light Activity of New Nanoparticle Photocatalysts Based on Silver, Carbon, and Sulfur-Doped TiO₂[J]. J Colloid Interface Sci,2007,311(2):514-522.
- [5] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, et al. Band Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Sulfur Doping[J]. Appl Phys Lett, 2002,81(3):454-456.
- [6] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, et al. Preparation of S-Doped TiO₂ Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities under Visible Light[J]. Appl Catal A, 2004, 265(1):115-121.
- [7] LIU Hongyan, GAO Lian. S-Doped Rutile TiO₂ Visible-light Activated Photocatalyst by *in Situ* Wet Chemical Synthesis Method[J]. *J Inorg Mater*, 2005, 20(2):470-474(in Chinese).
 刘红艳,高濂. 湿化学法原位合成硫掺杂的纳米金红石 TiO₂可见光催化剂[J]. 无机材料学报,2005,20(2):470-474.
- [8] KONG Xiangrong, PENG Peng, SUN Guixiang, et al. Research Advances in TiO₂ Nanotubes [J]. Chem Online, 2007, 70 (1):8-13 (in Chinese).

孔祥荣,彭鹏,孙桂香,等. 二氧化钛纳米管的研究进展[J]. 化学通报,2007,70(1):8-13.

- [9] Song S, Tu J, He Z, et al. Visible Light-Driven Iodine-Doped Titanium Dioxide Nanotubes Prepared by Hydrothermal Process and Post-Calcination[J]. Appl Catal A, 2010, 378(2):169-174.
- [10] Zhang Y, Fu W, Yang H, et al. Synthesis and Characterization of P-Doped TiO₂ Nanotubes [J]. Thin Solid Films, 2009, 518 (1):99-103.
- [11] WANG Zegao, ZHANG Shunan, JIA Chunyang, et al. Preparation, Structure Characterization and Photocatalytic Performance of Cu Doped TiO₂ Nanopowder and Its Nanotube[J]. Chinese J Inorg Chem, 2010, 26(5):875-878(in Chinese). 王泽高,郑树楠, 贾春阳, 等. Cu 掺杂 TiO₂及其纳米管的制备、表征与光催化性能[J]. 无机化学学报, 2010, 26(5): 875-878.
- [12] XIAO Yutang, LI Zhihua, XU Shuangshuang. Research Advances of Nonmetal Doped Titania Nanotubes [J]. Chem Ind Eng Prog, 2010, 29(7):1235-1240(in Chinese).
 肖玉堂,李志花,许双双. 非金属元素掺杂二氧化钛纳米管的研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(7):1235-1240.
- [13] XUE Qin, GUAN Yujiang, WANG Zibo, et al. Preparation of Nitrogen Doped TiO₂ Nanotube Arrays and Its Visible Light Responsive Photocatalytic Properties [J]. Acta Chim Sin, 2010, 68(16):1603-1608(in Chinese).
 - 薛琴,管玉江,王子波,等.N掺杂TiO₂纳米管阵列的制备及可见光光催化性能研究[J].化学学报,2010,68(16): 1603-1608.
- [14] WEI Fengyu, SANG Lei. Highly Photocatalytic Active and Easily Recycled Sulfur-Doped TiO₂ Nanotubes [J]. Chinese J Catal, 2009, 30(4):335-339(in Chinese).
 - 魏凤玉,桑蕾. 高光催化活性和易分离回收的硫掺杂 TiO₂ 纳米管[J]. 催化学报,2009,30(4):335-339.
- [15] Nishijima K, Fujisawa Y, Murakami N, *et al.* Development of an S-Doped Titania Nanotube(TNT) Site-Selectively Loaded with Iron(Ⅲ) Oxide and Its Photocatalytic Activities[J]. *Appl Catal B*, 2008, **84**(3/4):584-590.
- [16] Tang X H, Li D Y. Sulfur-Doped Highly Ordered TiO₂ Nanotubular Arrays with Visible Light Response [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(14):5405-5409.
- [17] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995,95(1):69-96.
- [18] Tian B L, Zhang X T, Dai S X, et al. Strong Visible Absorption and Photoluminescence of Titanic Acid Nanotubes by Hydrothermal Method[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(14):5361-5364.
- [19] WANG Qin, TAO Jie, WENG Lvqian, et al. Characterization and Mechanism of Nanotubular TiO₂ Formation [J]. Dev Appl Mater, 2004, 19(5):9-12(in Chinese).

王芹,陶杰,翁履谦,等. 氧化钛纳米管的合成机理与表征[J]. 材料开发与应用,2004,19(5):9-12.

- [20] SHAO Ying, XUE Kuanhong, CHEN Qiaoling, et al. Photocatalytical Degradation over TiO₂ Nanotubes [J]. Chinese J Appl Chem, 2003, **20**(5):433-436(in Chinese).
 - 邵颖,薛宽宏,陈巧玲,等. TiO₂纳米管的光催化作用[J]. 应用化学,2003,20(5):433-436.
- [21] Hyde B G, Andersson S. Inorganic Crystal Structures [M]. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- [22] Kim Y S, Mizuno M, Tanaka I, et al. Electronic Structures and Chemical Bonding of TiX₂(X = S, Se, and Te)[J]. Jpn J Appl Phys, 1998, 37(9A): 4878-4883.
- [23] Cromer D T, Herrington K. The Structures of Anatase and Rutile[J]. J Am Chem Soc, 1955, 77(18): 4708-4709.
- [24] Valde s A, Qu Z W, Kroes G J, et al. Oxidation and Photo-Oxidation of Water on TiO₂ Surface [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(26):9872-9879.
- [25] Izumi Y, Itoi T, Peng S, et al. Site Structure and Photocatalytic Role of Sulfur or Nitrogen-Doped Titanium Oxide with Uniform Mesopores under Visible Light[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(16):6706-6718.

Characterization and Visible Light-Responsive Photocatalytic Performance of Sulfur-Doped Titanate Nanotubes

PENG Shuge^a, IZUMI Yasuo^b, LIU Xiaofei^a, ZHANG Jun^a

 (*^aCollege of Chemical Engineering and Pharmacy*, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;
 ^bDepartment of Chemistry, Chiba University, Chiba 263-8522, Japan)

Abstract The sulfur-doped titanate and sodium titanate nanotubes (STNTs) were prepared by hydrothermal reaction of sodium hydroxide (NaOH) with titanium disulphide (TiS₂), which was used as sulfur source and titanium source for the first time. The structure, morphology, sulfur-doped valence state and doped amount of the as-obtained STNTs were characterized by X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), scanning electron microscope (SEM), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), and energy dispersive X-ray (EDS). The photo-oxidation reaction of ethanol under visible light was used to probe the reaction, and the visible light-responsive photocatalytic activity of sulfur-doped titanate nanotube was investigated by means of *in-situ* gas chromatography (GC). The results indicated that S atoms were introduced into the lattice of titanate nanotubes as S²⁻ anions. The average size of wall thickness and diameter of STNTs were 2.9 nm and 9.7 nm, respectively. The visible light-responsive photocatalytic oxidation results indicated that the SNTTs with very low amount of doped sulfur showed higher photocatalytic activity than undoped TiO₂ nanotubes.

Keywords sulfur-doped, titanate nanotubes, extended X-ray absorption fine structure, photocatalytic oxidation, ethanol