

# Effect of Doped Sulfur on the Photocatalytic Property of Nano-TiO<sub>2</sub>

Tao Ma<sup>1</sup>, Yan He<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Beijing Institution of Graphic Communication, Beijing, China

<sup>2</sup>Laboratory of Plasma Physics and Materials, Beijing Institution of Graphic Communication, Beijing, China

Email: heyang\_058712@126.com

**Abstract:** Sulfur-doped TiO<sub>2</sub> nano particles were prepared by acid catalyzed sol-gel method. By changing the doped content of sulfur and sintering temperature, we got nano-TiO<sub>2</sub> under different conditions. XRD and TEM results indicate that sulfur-doped TiO<sub>2</sub> is about 20nm. The UV-visible spectrophotometer is applied to measure the absorbance of methyl orange before and after light exposure. The results show that when S/Ti is 1.75, we can get optimum photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> at 500°C.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>; Sulfur; Photocatalytic activity; methyl orange

## 硫元素掺杂对 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒光催化活性的影响

马涛<sup>1</sup>, 贺艳<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北京印刷学院, 北京, 中国, 102600

<sup>2</sup>等离子材料物理实验室, 北京印刷学院, 北京, 中国, 102600

**摘要:** 用酸催化溶胶-凝胶法合成了掺杂硫的纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒。通过改变硫元素的掺杂量, 改变煅烧温度得到不同条件下的纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒。X-射线衍射、TEM 结果表明, 掺杂硫元素后 TiO<sub>2</sub> 的粒径约为 20nm 左右; 用紫外-可见分光光度计测定甲基橙溶液光照前后吸光度的变化, 结果表明, 当硫脲与钛酸四丁酯摩尔比 S/Ti 为 1.75 时, 煅烧温度 500°C 掺杂硫元素的纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化活性最佳。

**关键词:** 二氧化钛; 硫元素; 光催化; 甲基橙

### 1 引言

目前, 用于光催化降解环境污染物的催化剂多为 N 型半导体, 如 TiO<sub>2</sub>、ZnO、CdS、WO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等<sup>[1-3]</sup>。其中 TiO<sub>2</sub> 具有良好的化学稳定性、抗磨损性、低成本等优点, 因而在光电转换、光化学合成以及光催化氧化环境污染物等方面具有广阔的应用前景<sup>[4-7]</sup>。本文利用溶胶-凝胶法, 改变煅烧温度得到不同制备工艺条件下的纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒并研究掺杂硫元素的 TiO<sub>2</sub> 颗粒对甲基橙光催化活性的影响<sup>[8-9]</sup>。

### 2 实验

#### 2.1 掺杂硫元素的光催化剂的制备

将一定量的钛酸四丁酯和一定量的硫脲溶解在无水乙醇中, 室温下磁力搅拌 1h 后, 放入鼓风干燥箱中 8h, 待乙醇挥发后, 得到白色浆状物, 放置 48h, 变成白色粉末前驱体, 研细, 分别在不同温度下煅烧 6h, 制得掺硫 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。

#### 2.2 光催化降解甲基橙

以甲基橙溶液为污染物, 掺硫纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒为光催化剂, 考察不同条件下制备的纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的光催化效果, 以甲基橙的降解率表示:

$$\text{降解率} = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

其中: A<sub>0</sub> 为甲基橙溶液的初始吸光度, A<sub>t</sub> 为反应 t 时刻甲基橙溶液的吸光度。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 透镜扫描、X 射线衍射分析

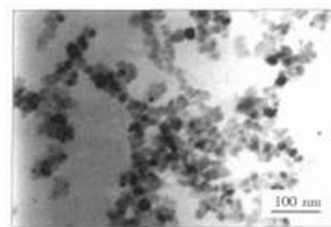


Figure 1. The TEM photo of calcined and sulfur-intercalated TiO<sub>2</sub> at 500°C

图 1. 500°C 煅烧掺硫 TiO<sub>2</sub> 的 TEM 照片

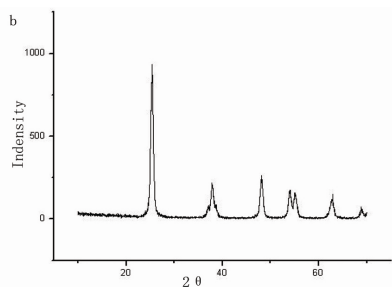


Figure 2. The X-ray diffractogram of sulfur-intercalated TiO<sub>2</sub> nanoparticles at 500°C

图 2. 掺硫纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒 (500°C) 的 X 射线衍射图

由图 1 可以看出催化剂颗粒大小分布均匀, 平均粒径 20nm, 形貌为较规则的球形或准球形, 分散性良好, 没有团聚现象。

图 2 为 500°C 煅烧所得到的掺硫 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的 X 射线衍射图, 用谢乐公式计算 500°C 煅烧温度下掺硫纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒大小 13.59nm。

## 2.2 光催化降解甲基橙

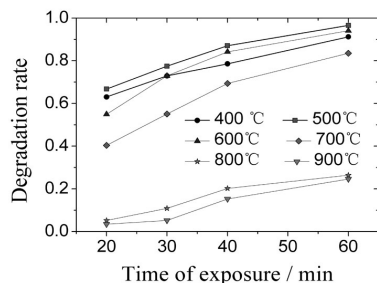


Figure 3. The calcining temperature's influence on the photocatalytic effect of sulfur-calcined TiO<sub>2</sub>

图 3. 煅烧温度对掺硫 TiO<sub>2</sub> 的光催化效果影响

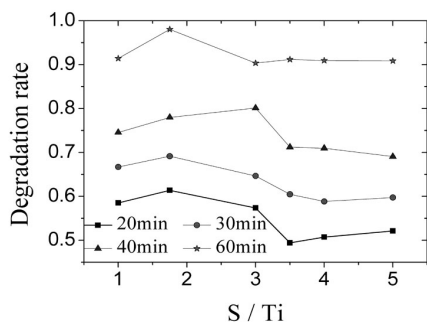


Figure 4. The molar ratio's influence on the photocatalytic effect

图 4 . S/Ti 摩尔比对光催化效果影响

由图 3 可以看出, 掺杂硫的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性在煅烧温度较低时, 随温度升高, 催化剂的降解能力逐渐增强, 500°C 时光催化降解能力最大, 而当煅烧温度高于 500°C 后, 催化剂的降解能力迅速下降。由此可见, 500°C 为光催化剂煅烧的最佳温度。在煅烧过程中 TiO<sub>2</sub> 的晶相、晶粒的尺寸、比表面积以及硫掺杂导致 TiO<sub>2</sub> 晶体结构的变化等因素都会影响到催化剂的光催化活性。

图 4 为掺杂不同摩尔比硫脲的纳米二氧化钛颗粒经过 500°C 煅烧后对甲基橙溶液降解能力的影响。由图可知, 当 S/Ti < 1.75 时, 光催化剂对甲基橙溶液的降解率随 S 掺杂量的增加而增大; 当 S/Ti > 1.75 后, 光催化剂对甲基橙溶液的降解率随着 S 掺杂量的增加逐渐降低。由于过多的硫离子可能形成了新的复合中心, 导致光生电子和空穴的形成复合, 使 TiO<sub>2</sub> 对光的利用率下降, 从而降低了催化活性。

## 3 结论

(1) 500°C 下煅烧的掺杂硫元素的纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂催化活性最高;

(2) 掺硫量不同, 光催化活性不同, 同一煅烧温度下 (500°C) S/Ti=1.75 时, 纳米二氧化钛光催化活性最高。

## References (参考文献)

- [1] Guizhen Feng, Liwen Wang. The Development of Photocatalytic Performance and the Influence Factors on TiO<sub>2</sub> in Degrading Pollutants[J]. *Jiangsu Environment Techniques*, 2004, 17 (3): 32-34 丰桂珍, 汪立文. TiO<sub>2</sub> 光催化性能及其降解污染物影响因素的研究进展[J]. 江苏环境科技, 2004, 17 (3): 32-34.
- [2] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powers. *J.Phys.Chem.*1977, 81:1484-1488.
- [3] Gaofeng Cui, Boyong Wang, Lei Wang, etc. The Photocatalyze of Nanometer TiO<sub>2</sub> and its Application to the Environmental Protection [J] *Industrial Water Treatment*, 2000, 20(12): 1-5. 崔高峰, 王伯勇, 王磊, 等. 纳米TiO<sub>2</sub>的光催化现象及其在环保领域的应用[J]. 工业水处理, 2000, 20(12): 1-5.
- [4] Yanhong Wang, Desong Wang, Xueyan Li, Qingzhi Luo, Jianxia Yue. The Preparation of Nanometer TiO<sub>2</sub> by Sol-Gel Method and its Application[J].*The transaction of Hebei University of Science and Technology*, 2007, 28 (3): 202-206 王彦红, 王德松, 李雪艳, 罗青枝, 岳建霞. 溶胶凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 及其光催化活性的研究[J]. 河北科技大学学报, 2007, 28(3):202- 206.
- [5] Lide Zhang, Jimei Mu. *Nanometer Material and Structure M*. Beijing: Science Publishing House, 2001: 51-67. 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 51- 67.
- [6] Gaiqing Zhao, Kehui Qiu, Xiaoming Gao. The Structural Performance of Nanometer TiO<sub>2</sub> and its Application [J]. *The Progress and the Countermeasure of Science & Technology*, 2003 Additional: 287-288.

- 赵改青, 邱克辉, 高晓明. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的结构性能及其应用 [J]. 科技进步与对策, 2003 增刊: 287- 288.
- [7] Lee Man Sig, Lee Gun-Dae, Park Seong Soo et al. Synthesis of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles in a water-in-carbon-dioxide microemulsion and their photocatalytic activity[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2005, 31(4-6):379-389.
- [8] Lian Gao, Shan Zheng, Qinghong Zhang The Photocatalyzed Material of Nanometer TiO<sub>2</sub> and its Application [M] *Beijing: Chemical Industry Publishing House*, 2002.
- 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [9] Dongliang Liao, Xinying Xiao, Huanqing Chen The Influence of the Preparation Conditions of TiO<sub>2</sub> Film on the Performance of Photocatalytic Degradation of Formaldehyde [J] *Fine Chemicals*, 2003, 20 (3): 134-136.
- 廖东亮, 肖新颜, 陈焕钦. TiO<sub>2</sub> 薄膜制备条件对甲醛光催化降解性能的影响[J]. *精细化工*, 2003, 20 (3) : 134- 136.