

# S,W共掺杂球形纳米TiO<sub>2</sub>复合材料的制备及太阳光催化性能

鞠一逸, 齐美玉, 鞠剑峰\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年8月17日; 录用日期: 2023年11月2日; 发布日期: 2023年11月14日

## 摘要

以硫脲为S源、NaWO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O为W源采用改性溶胶-凝胶法制备S,W共掺杂的球形纳米TiO<sub>2</sub>复合材料,并以10 mg/L的甲基橙溶液为底物测定了其太阳光催化性能。结果表明,当S,W掺杂质量分数为5%,制备时的焙烧温度为500℃,甲基橙溶液的pH值为4时,复合材料的太阳光催化性能最高,甲基橙溶液太阳光照射6 h降解率达到99.8%。

## 关键词

球形TiO<sub>2</sub>纳米复合材料, S,W共掺杂, 改性溶胶凝胶法, 太阳光催化性能

# Preparation of S,W-Doped Spherical TiO<sub>2</sub> Nanocomposites and Photocatalytic Performance under Sunshine Irradiation

Yiyi Ju, Meiyu Qi, Jianfeng Ju\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 17<sup>th</sup>, 2023; accepted: Nov. 2<sup>nd</sup>, 2023; published: Nov. 14<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

The S,W co-doped spherical TiO<sub>2</sub> nanocomposites were prepared by modified sol-gel method using thiourea as a source of S and NaWO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O as source of W. Photocatalytic activity of the nanocomposites for degradation of methyl orange under sunshine irradiation was studied. The experimental results showed that when the doping amount of S,W is 5%, the TiO<sub>2</sub> nanocomposites calcined at

\*通讯作者。

500°C exhibited the highest photocatalytic activity. The degradation rate of 10 mg L<sup>-1</sup> methyl orange solution reached approximately 99.8% under sunshine irradiation for 6 h when the pH value of the methyl solution was 4.

## Keywords

Spherical TiO<sub>2</sub> Nanocomposite, S,W-Doping, Modified Sol-Gel Method, Photocatalytic Performance under Sunshine Irradiation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

纳米半导体多相光催化消除环境污染物是近年来发展起来的一种新技术, 其中, TiO<sub>2</sub> 由于无毒、价廉、化学性质稳定, 光催化性能较高而备受关注[1]。然而纯 TiO<sub>2</sub> 需紫外光照射才能被激发, 且存在电子-空穴复合率高、量子产量低、禁带宽度大等问题[2], 影响其催化性能。半导体复合或非金属掺杂能拓展其激发波段, 提高光催化效率。P. Manojkumar 等[3]制备了 W,Mo,V 共掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂, 该催化剂在阳光照射下对亚甲基蓝具有较好的降解效果, Pan Tao 等[4]制备了 W 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂, 其对活性艳红 MX-5B 具有较高的可见光催化性能, Seung Chul Shin 等[5]报道了可见光和模拟太阳光下对亚甲基蓝具有较高催化降解性能的氧硫化锡包覆 TiO<sub>2</sub> 催化剂。这些研究中 S 或 W 掺杂虽然拓展了 TiO<sub>2</sub> 的激发波段, 催化剂具有较高的可见光或太阳光催化性能, 但是, S,W 共掺杂并且与 TiO<sub>2</sub> 的结构协同作用拓展 TiO<sub>2</sub> 的激发波段, 提高其催化活性的研究还很少。

本文采用改性溶胶-凝胶法一步制备了 S,W 共掺杂球形纳米 TiO<sub>2</sub> 复合催化剂, 并研究了其对甲基橙的太阳光催化性能, 对其催化机理进行了简要分析。

## 2. 实验

### 2.1. S,W 共掺杂球形纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备

制备采用改性溶胶-凝胶法。具体合成方法: 磁力搅拌下量取 17 mL 的 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 和 1 mL PEG-400 加入到 22 mL 无水乙醇中形成溶液, 搅拌下滴入 22 mL 无水乙醇、1.8 mL 去离子水和 1.8 mL 冰醋酸的混合物溶液, 继续搅拌, 形成溶胶后加入 1.8 mL 去离子水溶解的 0.0571 g NaWO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 0.9955 g 硫脲, 继续搅拌, 待形成凝胶后静置 2~3 天, 80°C 真空干燥 8~10 小时后得到的粉末研磨后在马弗炉中 400°C~700°C 空气焙烧 3 小时, 制得 S,W 共掺杂 W 和 S 的摩尔比为 1:1, 掺杂质量分数为 1% 的球形纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料。控制 NaWO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和硫脲的量分别制得 W 和 S 的摩尔比为 1:1, 掺杂质量分数分别为 1%、3%、5%、7%、10%, 焙烧温度为 400°C、500°C、600°C 和 700°C 的 S,W 共掺杂球形纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料。

### 2.2. 表征

#### 2.2.1. XRD 和 TEM 表征

XRD 测定以 Bruke X 射线衍射仪, CuK $\alpha$  射线, 40 kV/40 mA,  $\lambda$  为 0.15406 nm; 对(101)面进行 20°~80° 慢扫描收集峰位, 校正系数为 0.89, 采用 Scherrer 公式[6]计算催化剂的粒径。TEM 测定采用 JEOL JEM-1203, 观察粒子分散性和形貌。

### 2.2.2. S,W 共掺杂球形纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料的太阳光催化性能测定

实验装置为南京胥江机电厂生产的 XPA 光催化反应仪, 氙灯为光源模拟太阳光, 以 10 mg/L 甲基橙溶液为底物。首先, 称取 100 mg 实验制备的 S,W 共掺杂球形纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料加入 100 mL 的 10 mg/L 甲基橙溶液中, 暗室下搅拌 15 min 以达到吸附-脱附平衡。然后进行光催化实验, 每小时取样 1 次, 离心分离后取上层清液, 以 Tu 1800 SPC 紫外可见分光光度计在甲基橙特征波长 465 nm 处, 测定其吸光度, 计算降解率[7]。

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. S,W 共掺杂球形纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 分析

W 和 S 的摩尔比为 1:1, 掺杂质量分数为 5% 不同焙烧温度时制备的催化剂的 XRD 谱图见图 1。图 1 可见, 400℃ 焙烧制备的催化剂为锐钛矿型, 随着焙烧温度的升高, 催化剂逐渐由锐钛矿型向金红石型转变, 500℃~700℃ 焙烧制备的催化剂均具有锐钛型和金红石型的混晶结构, 且催化剂中金红石相的比例增大, 表明焙烧温度的升高促进了 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿相向金红石相的转变, 但是金红石相在催化剂中的含量均不高, 表明 S,W 共掺杂有利于抑制催化剂中 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿相向金红石相的转变, 可能影响催化剂的性能。

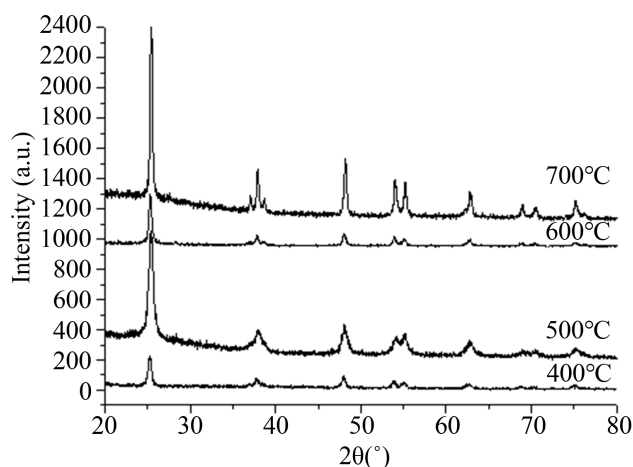


Figure 1. XRD spectra of the nanometer composite materials  
图 1. 纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 谱图

根据 Scherrer 公式计算的催化剂粒径见表 1。

根据 Li 等[8]的晶格畸变的方程式计算复合材料的晶格畸变:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\text{tg}\theta}$$

其中  $\varepsilon$  为晶格畸变,  $\theta$  为特征峰衍射角的一半,  $\beta$  为半峰宽, 晶格畸变的计算结果也如表 1 所示。

Table 1. Physical properties of the catalysts

表 1. 催化剂的物性

样品	粒径/nm	$2\theta/^\circ$	$\varepsilon/\%$
400℃ 焙烧制备的催化剂	18.1	25.272	0.4862
500℃ 焙烧制备的催化剂	14.2	25.435	0.6138

Continued

600℃焙烧制备的催化剂	21.3	25.281	0.4135
700℃焙烧制备的催化剂	27.8	25.454	0.3132

表 1 可见, 实验制备的催化剂均具有较小的粒径, 使其具有较高的催化性能, 其中 500℃焙烧制备的催化剂粒径最小, 且晶格畸变最大, 可能其催化性能最高。

### 3.2. TEM 测试结果

W 和 S 的摩尔比为 1:1, 掺杂质量分数为 5% 焙烧温度为 500℃ 时制备的催化剂的 TEM 如图 2 所示。

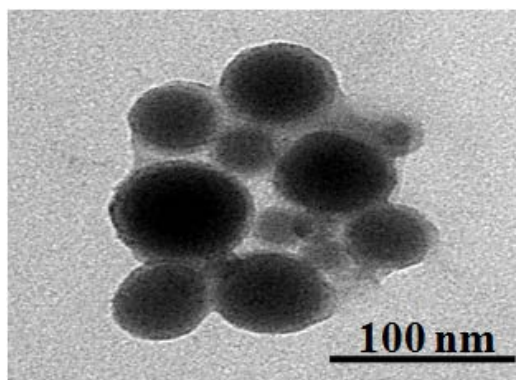


Figure 2. TEM picture of the catalyst

图 2. 样品的 TEM 图片

图 2 可见, 制备的催化剂为球形结构。表面活性剂 PEG-400 分子量较小, 形成凝胶的过程中其吸附在凝胶粒子的表面, 减少团聚, 有利于催化剂焙烧后形成球形结构。球形结构使得催化剂具有较大的比表面积, 有利于提高催化剂的催化性能。

### 3.3. 太阳光催化性能测定结果

#### 3.3.1. S,W 掺杂量对光催化性能的影响

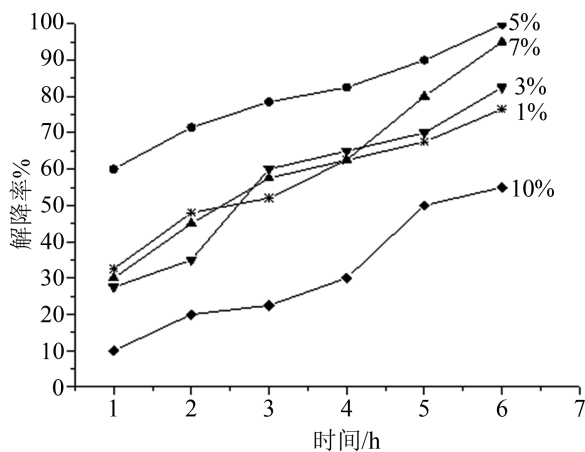


Figure 3. Photocatalytic activity of composite catalysts doped with different amount of S and W

图 3. S,W 掺杂量对催化剂性能的影响

图3为500℃焙烧制得的不同质量分数S,W共掺杂催化剂对10 mg/L甲基橙溶液pH值为4时太阳光6 h催化降解结果。图3可见, S,W掺杂质量分数分别为1%、3%、5%、7%、10%时甲基橙6 h太阳光催化降解率分别为76.5%、82.5%、99.8%、95%、55%,这表明所制备的催化剂在阳光照射下对甲基橙溶液都具有较好的降解效果,其中S,W掺杂量为5%时降解率最大。这可能是高温焙烧时S进入TiO<sub>2</sub>的晶格, O原子、S原子与Ti原子在TiO<sub>2</sub>的导带区发生非常强烈的相互关联作用,使Ti原子3d轨道上的电子向S原子的3p轨道和O原子的2p轨道移动,使得TiO<sub>2</sub>的导带向低能区移动, TiO<sub>2</sub>的禁带宽度变小,拓展其激发波段,提高其催化性能[9]。W掺杂时,由于W<sup>6+</sup>半径为62 pm,与Ti<sup>4+</sup>直径68 pm半径相近, W<sup>6+</sup>进入二氧化钛晶格并且取代Ti<sup>4+</sup>,更易吸收TiO<sub>2</sub>导带上的光生电子。少量掺杂时, W<sup>6+</sup>生成的WO<sub>3</sub>为电子转移中心,减少电子-空穴的复合,提高TiO<sub>2</sub>的催化性能,掺杂过多时, W<sup>6+</sup>离子争夺TiO<sub>2</sub>本身电子使TiO<sub>2</sub>中空穴浓度过大, TiO<sub>2</sub>光催化性能降低,同时, WO<sub>3</sub>由电子转移中心变为电子复合中心使TiO<sub>2</sub>光生电子与空穴分离效率降低,光催化性能降低,所以需适量掺杂。

### 3.3.2. 焙烧温度对光催化去除甲基橙的影响

图4为S,W共掺杂质量分数为5%不同焙烧温度下制得的催化剂对10 mg/L甲基橙溶液pH为4时太阳光6 h催化降解结果。图4可见,随着焙烧温度从400℃升高到500℃,催化剂对甲基橙的太阳光催化性能大大提高,焙烧温度从500℃升高到700℃,催化性能虽然均有一定所降低,但是仍具有较高的催化性能,甲基橙6 h太阳光催化降解率均在80%以上。与XRD的结果一致,随着焙烧温度的升高, TiO<sub>2</sub>由锐钛矿型向金红石型转变,混晶结构且金红石相在混晶中质量分数不高的TiO<sub>2</sub>才具有较高的太阳光催化性能。温度升高,混晶结构中金红石型TiO<sub>2</sub>的质量分数提高,催化剂粒径增大且晶格畸变减小,催化性能降低。500℃时制备的催化剂粒径最小,晶格畸变最大,催化剂的太阳光催化性能最高,催化剂制备时的最佳焙烧温度为500℃。

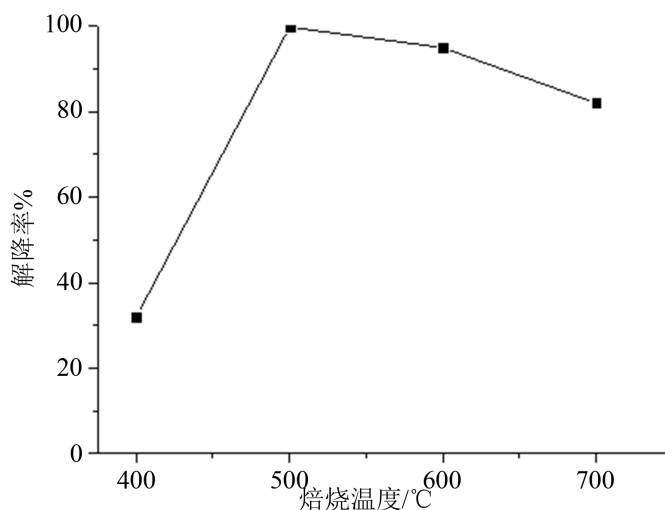


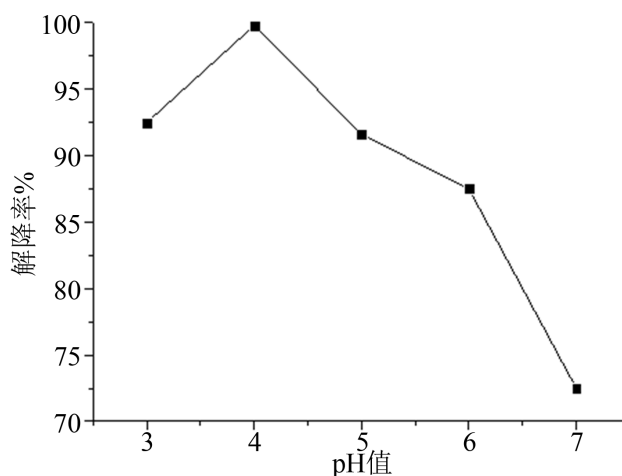
Figure 4. Photocatalytic activity of composite catalyst calcined at different temperature

图4. 焙烧温度对催化剂催化性能的影响

### 3.3.3. 甲基橙溶液pH值对光催化性能的影响

S,W掺杂质量分数为5%、制备时的焙烧温度为500℃,10 mg/L甲基橙溶液不同pH值下复合催化剂太阳光催化6 h降解结果见图5。图5可见,溶液的pH为4时,催化剂的催化性能最高,10 mg/L甲基橙溶液太阳光催化6 h降解率达到99.8%,当pH值较低或者较高时,催化性能都有所下降。主要原因

是因为  $\text{TiO}_2$  的等电点约为  $\text{pH} = 6.25$ ，当  $\text{pH}$  为 3 时，甲基橙溶液酸度较高， $\text{TiO}_2$  复合催化剂表面被  $\text{H}^+$  所占据，难以产生较多  $\cdot\text{OH}$ ，当  $\text{pH}$  为 4 时， $\text{TiO}_2$  复合催化剂表面  $\text{OH}^-$  浓度增加， $\cdot\text{OH}$  生成加快，光催化降解由此加快；当  $\text{pH}$  为 7 时， $\text{TiO}_2$  复合催化剂表面将部分吸附甲基橙的磺酸基负离子  $\text{ArSO}_3^-$ ，取代吸附  $\text{OH}^-$ ，导致  $\cdot\text{OH}$  生成量下降，催化剂的催化性能降低[10]。



**Figure 5.** Influence of pH on the photocatalytic activity of composite catalysts

**图 5.** 甲基橙溶液的 pH 值对催化剂性能的影响

#### 4. 结论

1) 采用改性溶胶-凝胶法成功制备了 S,W 共掺杂的球形纳米  $\text{TiO}_2$  复合催化剂，催化剂具有较高的太阳光催化性能。

2) 催化剂制备时的焙烧温度和适量掺杂是影响其催化性能的重要因素，其主要影响催化剂的晶型、结构、粒径和晶格畸变。球形结构有利于提高催化剂的比表面积，粒径较小、晶格畸变较大、混晶结构且金红石相在混晶中质量分数不高的催化剂具有较高的光催化活性。

3) S,W 掺杂量为 5%，焙烧温度为  $500^\circ\text{C}$ ，甲基橙溶液的  $\text{pH}$  值为 4 时，球形  $\text{TiO}_2$  纳米复合催化剂对甲基橙溶液的催化性能最高，太阳光照射 6 h 后降解率能够达到 99.8%。

#### 参考文献

- [1] 王松, 徐立新, 郭庆, 等. 纳米 Fe-TiO<sub>2</sub> 可见光下光催化降解罗丹明 B [J]. 功能材料, 2023, 54(4): 4150-4156.
- [2] 刘静, 高正阳, 王杰, 等. 共掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(S1): 42-47.
- [3] Manojkumar, P., Premchand, C., Lokeshkumar, E., Subrahmanyam, C., *et al.* (2022) Development of Immobilised Sunlight Active W-Mo/Mo-V/V-W Co-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst by Plasma Electrolytic Oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, **919**, Article ID: 165781. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165781>
- [4] Pan, T. and Wang, Y.H. (2023) Enhanced Photocatalytic Performance of W-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Treatment of Procion Red MX-5B Azo Dye in Textile Wastewater. *International Journal of Electrochemical Science*, **18**, Article ID: 100261. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100261>
- [5] Shin, S.C., Park, B.K., Chung, T.M., *et al.* (2020) Highly Efficient Photocatalytic Methylene Blue Degradation over Sn(O,S)/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Fabricated via Powder Atomic Layer Deposition of SnO and Subsequent Sulfurization. *Materials Letters*, **272**, Article ID: 127868. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127868>
- [6] Radmilovic, V., Gasteiger, H.A. and Ross, P.N. (1995) Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *Journal of Catalysis*, **154**, 98-106. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1151>
- [7] 鞠剑峰, 吴东辉, 石玉军. ZnO-TiO<sub>2</sub> 纳米纤维的制备及亚甲基蓝的太阳光催化降解[J]. 精细化工, 2012, 29(7):

---

697-700.

- [8] Li, X.J., Qu, Y.D., Sun, G.L., *et al.* (2007) Study on the Lattice Distortion of the As-Prepared Nanosized TiO<sub>2</sub> Particles via Detonation Method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 2405-2410.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.07.092>
- [9] 陈俊, 严非男. S 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 电子结构的第一性原理研究[J]. 上海理工大学学报, 2010, 32(4): 340-344.
- [10] 崔玉民, 范少华, 张颖. 铈掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲基橙的研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(4): 469-474.