

Optimization of Nitrogen, Sulfur and Vanadium Co-Doping TiO₂ with Visible-Light Photocatalytic Activity in Water

Xiaojia Wan^{1,2}, Ting Wang², Yamei Dong², Dannong He^{1,2}

¹School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China

²National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai, China

Email: hdnbill@sh163.net, wangting_btt@163.com

Received: Feb. 19th, 2014

Abstract

Nitrogen, sulfur and vanadium co-doped TiO₂ photocatalysis with high visible light activities were synthesized through sol-gel process. Uniform design, quadratic multinomial stepwise regression analysis and programming solver were performed for co-doped TiO₂ catalyst preparation optimization. The N, S and V co-doping narrowed band gap energy of TiO₂ photocatalysis to the range of 2.65 to 2.93 eV. The photocatalytic degradation rate of reactive blue by optimal co-doped TiO₂ catalyst was 90.40% in 3 h under visible light irradiation ($\lambda \geq 400$ nm).

Keywords

Photocatalytic Activity; TiO₂; Nitrogen, Sulfur and Vanadium Co-Doping

可见光活性的氮硫钒共掺杂二氧化钛的掺杂比例优化

万晓佳^{1,2}, 王 婷², 董亚梅², 何丹农^{1,2}

¹上海交通大学材料科学与工程学院, 上海, 中国

²纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海, 中国

Email: hdnbill@sh163.net, wangting_btt@163.com

收稿日期: 2014年2月19日

摘 要

本文通过溶胶-凝胶法制备氮硫钒共掺杂的具有较高可见光催化活性的二氧化钛。并用均匀实验、二次

多项式逐步回归分析和规划求解来使制备过程中氮、硫和钒的掺杂比例最优化。氮硫钒共掺杂可以使二氧化钛的带隙缩小至2.65~2.93 eV。在可见光($\lambda \geq 400$ nm)下照射3 h后,优化后的共掺杂二氧化钛催化剂对活性蓝的降解率最高可达90.40%。

关键词

光催化; 二氧化钛; 氮硫钒共掺杂

1. 引言

近年来,半导体材料对废水中有机染料及其他化学物质的光降解和矿化作用得到了广泛关注[1-3]。二氧化钛(TiO_2)是一种高效的半导体光催化剂且具有价格低廉、性质稳定以及无毒等特点。但是, TiO_2 的带隙较宽(3.0~3.2 eV)只能利用占太阳光能量较少(少于5%)的紫外光,限制了其在废水处理中的应用。因此,对 TiO_2 进行改性使其呈现出较高的可见光催化活性成为研究的热点。通过掺杂过渡金属离子(V、Cr、Mn、Ni、Fe等)或者非金属离子(C、S、N、F等)来合成具有可见光活性的 TiO_2 光催化剂的方法已有报道[4-7]。金属离子掺杂后, TiO_2 的光吸收范围向可见光区移动,其中掺杂钒(V)对 TiO_2 可见光吸收范围扩展影响最大[7]。研究表明,通过简单的一步水热法合成的V(IV/V)掺杂的金红石相的 TiO_2 在可见光下有很强的催化效率[8]。N掺杂 TiO_2 提高其可见光催化活性的机理还存在争议[9]。报道显示N和其他元素共掺杂也可提高其光催化活性[10-12]。而上述研究均用简单因素法对离子共掺杂比例进行优化。本文研究目的在于通过均匀实验等统计学手段优化掺杂制备过程中N、S和V离子的掺杂比例,提高共掺杂 TiO_2 的可见光催化活性。

2. 试剂和方法

2.1. 试剂

钛酸四丁酯(TBT, 99%),偏钒酸铵(NH_4VO_3),硫脲,草酸,乙醇都是分析纯且购于国药集团化学试剂有限公司。实验中所使用的水均是去离子水。

2.2. 催化剂制备

TiO_2 (0#)按如下方法配制。将3 mL TBT和2.15 g柠檬酸溶于7 mL乙醇中。然后将7 mL乙醇与0.7 mL水混合并滴加到上述TBT溶液中,并且在40℃下持续搅拌1.5 h。5天后将此凝胶置于150℃的烘箱中干燥过夜,在500℃空气条件下焙烧4 h得到 TiO_2 催化剂。

N、S和V共掺杂的 TiO_2 (1#, 2#, 3#, 4#, 5#)的制备方法如下:将3 mL TBT和2.15 g柠檬酸溶于7 mL乙醇中(溶液1)。将0.33 mol/L的硫脲加入到乙醇中配置成溶液2。0.35 mol/L NH_4VO_3 的和0.70 mol/L的草酸溶于水中配置成溶液3。然后将溶液2与溶液3混合并且在搅拌下滴加到溶液1中,滴加完全后继续在40℃下搅拌1.5 h。混合溶液中:TBT:乙醇:水 = 3.0:14:0.7(V/V)。共掺杂的 TiO_2 与0#在相同条件下干燥、焙烧。

共掺杂 TiO_2 中硫脲与 NH_4VO_3 的量都是根据均匀实验表 $U_5(5^4)$ (表1)设计的。

2.3. 光催化可见光活性评价

纯 TiO_2 和掺杂的 TiO_2 的光催化活性是通过其对活性蓝M-2GE(RDB)在可见光照射下的光降解率来确定的,其中使用的光源是500 W的氙灯透过滤波片($\lambda \geq 400$ nm)形成的。RDB(10 $\mu\text{g/mL}$, 100 mL)的水

Table 1. Uniform design table $U_5 (5^4)$ and TiO_2 preparation
表 1. $U_5 (5^4)$ 均匀实验表及实验安排

编号	硫脲 (%) ^a	NH_4VO_3 (%) ^b
1#	3.9	1.0
2#	9.6	2.3
3#	15.4	0.4
4#	21.2	1.7
5#	27.0	2.9

^a 硫脲添加量(%，mol/mol TBT)，^b NH_4VO_3 添加量(%，mol/mol TBT)。

溶液要预先与 100 mg 光催化剂混合并避光搅拌至少 1 h 以使体系达到吸附平衡。催化反应一段时间后，将悬浊液中的 RDB 离心分离并用 UV/Vis/NIR 分光光度计(Perkin Elmer Lambda 950)分析其浓度。

3. 结果及讨论

3.1. 共掺杂 TiO_2 的表征

共掺杂 TiO_2 的紫外 - 可见光吸收光谱如图 1 所示。由于价带(主要由氧化物离子的 2p 轨道形成)向导带(主要由 Ti^{4+} 的 3d t_{2g} 轨道形成)的电荷转移[13]，纯 TiO_2 的吸收光谱在 $\lambda = 400 \text{ nm}$ 处有出现急剧下降，而共掺杂的 TiO_2 催化剂则呈现出很强可见光吸收能力。

此外，共掺杂 TiO_2 呈现棕色，而纯 TiO_2 则为白色。通常，一种固体物质的颜色是由其光谱吸收边的位置所决定的。吸收边红移是催化剂具有可见光活性的特征[14]。 TiO_2 掺杂后带隙的变化根据 Kubelka-Munk 函数、 $(ah\nu)^2$ 和光子能量($h\nu$)曲线，由直线外推法得出。催化剂 0#、1#、2#、3#、4#和 5#的 E_g 分别是 3.15、2.93、2.80、2.75、2.69 和 2.65 eV。由 E_g 的数值变化可以推测掺杂 N、S 和 V 的 TiO_2 有更强的可见光活性。随着 N 和 S 的掺杂量从 3.9% 增至 27%(mol/mol)， E_g 递减。但是， E_g 与催化剂中 V 的添加量没有明显的相关性。

3.2. 均匀实验制备的催化剂

为了获得高活性的共掺杂 TiO_2 光催化剂，我们用统计学上的均匀实验法来使掺杂量最优化。硫脲和 NH_4VO_3 的添加量如表 1 所列。图 1 显示了共掺杂 TiO_2 光催化剂显著的可见光催化活性。如图 2(a)所示，在可见光($\lambda \geq 400 \text{ nm}$)下照射 3 h 后，纯 TiO_2 和共掺杂 TiO_2 对 RDB 的光催化降解率在 0.00% 至 71.13% 之间。 $\ln(\text{Ct}/\text{C0})$ 和 RDB 光催化降解时间(t)之间的关系如图 2(b)所示。当 $R \geq 0.926$ 时，RDB 的 $\ln(\text{Ct}/\text{C0})$ 和光催化降解时间(t)呈现出明显的相关性。因此，RDB 的光催化降解遵循准一级动力学模型。样品 0#、1#、2#、3#、4#和 5#的降解速率常数(k_1)分别是 0、0.00258、0.00082、0.00386、0.00636 和 0.00195 min^{-1} 。催化剂的相对活性的递减顺序为：4# > 3# > 1# > 5# > 2# > 0#。

如上所述，样品 5# 的带隙宽度最窄。然而，较高 V 掺杂量的 2# 和 5# 并没有显示出较强的可见光催化活性(图 2)。这可能是由于光电子被较多的 V^{4+} 和 V^{5+} 位点所捕获，导致 2# 和 5# 样品表面的光电子浓度较低。此外，样品 2# 和 5# 中 V_2O_5 担任着电子 - 空穴复合中心的角色[15]-[17]。

3.3. 掺杂比例优化

用 SPSS 进行二次多项式逐步回归分析建立回归方程，预测 RDB 降解率(Y1)或降解速率常数(Y2)和制备过程中硫脲(x1)、 NH_4VO_3 添加量(x2)的关系。回归方程如下所示：

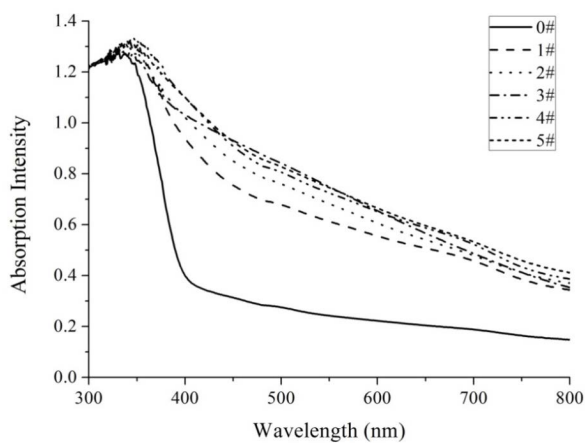


Figure 1. UV-vis absorption spectra spectra of sample 0#, 1#, 2#, 3#, 4# and 5#

图 1. 样品 0#、1#、2#、3#、4#和 5#的紫外-可见光吸收光谱

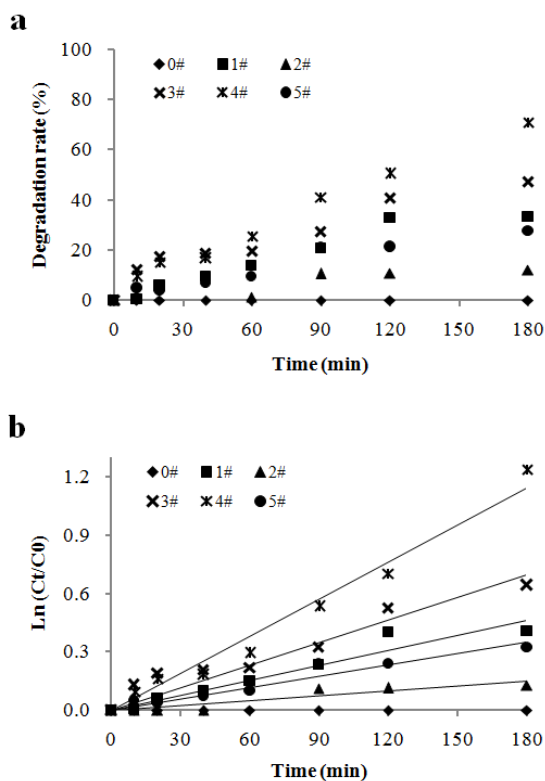


Figure 2. Degradation of RDB based on sample 0#, 1#, 2#, 3#, 4# and 5#

图 2. 样品 0#、1#、2#、3#、4# and 5#对 RDB 的降解率

$$Y1 = 5.591 * x1 + 0027 * x2 - 10.302 * x1^2 - 5.832 * x2^2 + 10.822 * x1 * x2 \quad (1)$$

$$Y2 = 5.395 * x1 + 0.607 * x2 - 9.676 * x1^2 - 5.757 * x2^2 + 9.819 * x1 * x2 \quad (2)$$

其中，Y1 为 RDB 的降解率，Y2 为 RDB 降解速率常数(k1)，x1 为硫脲添加量，x2 为 NH₄VO₃ 添加量。

Y1 和 Y2 的最大值用 Excel 进行规划求解得出, 并得到最大值下相应的硫脲及 NH_4VO_3 添加量(表 2), 在该添加量下制备得出 N、S、V 共掺杂二氧化钛样品(YH-1、YH-2)。如图 3 所示, YH-1、YH-2 的光响应范围明显向可见光区移动。如图 4 所示, YH-1 和 YH-2 的 E_g 分别为 2.75 和 2.65。3 h 可见光照射下, 活性蓝溶液在 YH-1、YH-2 催化作用下的降解率分别为 90.40% 和 85.24%(表 2), k_1 分别为 0, 0.013282 和 0.010851 min^{-1} 。优化后的 N、S、V 共掺杂二氧化钛样品(4#)的光催化效率提高了 19.27%。

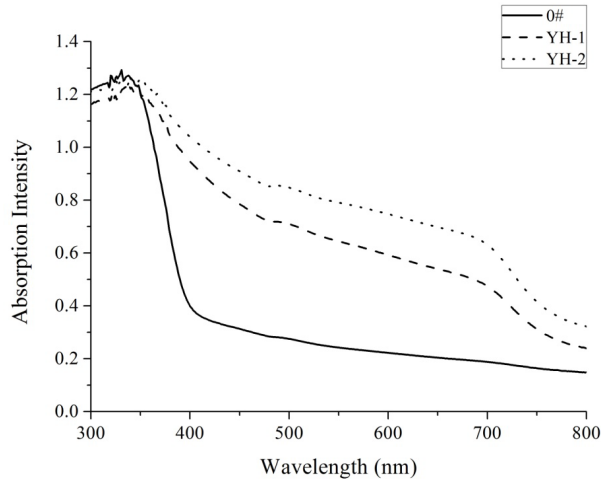


Figure 3. UV-vis absorption spectra of optimal catalysts
图 3. 最优化催化剂的紫外 - 可见光吸收光谱

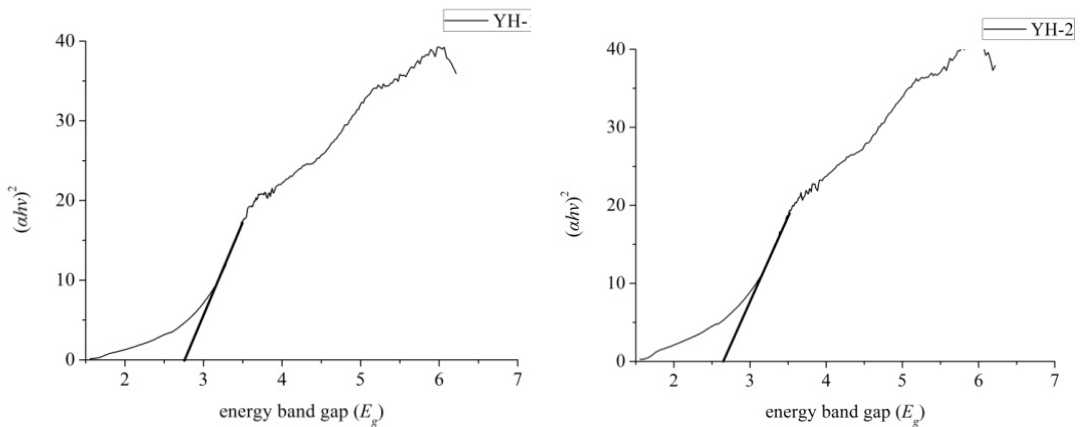


Figure 4. Energy band gap (E_g) of optimal catalysts
图 4. 最优化催化剂的能带间隙(E_g)

Table 2. Estimated parameters and maximum for both regression equations
表 2. 两个回归方程的估计参数和最大值

方程	参数预测值		预测值		测定值	
	x_1^a	x_2^b	Y1 ^c	Y2 ^d	Y1	Y2
1	14.36	1.45	106.85	-	90.40	85.24
2	17.29	1.47	-	0.009496	0.013282	0.010851

^a 硫脲添加量(% , mol/mol TBT)。

4. 结论

分别以硫脲作为氮硫源,以 NH_4VO_3 为钒源,用溶胶-凝胶法制备 N、S 和 V 不同比例共掺杂的 TiO_2 光催化剂。比较掺杂比例对 TiO_2 可见光活性的影响,并用均匀实验、逐步回归分析、规划求解来优化制备过程中硫脲和 NH_4VO_3 的添加量,以使 TiO_2 对活性蓝染料的催化降解率最高。制备的 TiO_2 禁带宽度为 2.65~2.963 eV,具有显著的可见光催化活性。可见光($\lambda \geq 400 \text{ nm}$)3 h 照射下,活性蓝的催化降解率最高为 90.40%。为实现可见光下处理染料废水、降低光催化成本提供了可能性。

参考文献 (References)

- [1] Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K. (2003) Carbon-doped anatase TiO_2 powders as a visible-light sensitive photocatalyst. *Chemistry Letters*, **32**, 772-773.
- [2] Sathish, M., Viswanathan, B., Viswanath, R.P. and Gopinath, C.S. (2005) Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO_2 nanocatalyst. *Chemistry of Materials*, **17**, 6349-6353.
- [3] Ho, W., Yu, J.C. and Lee, S. (2006) Synthesis of hierarchical nanoporous F-doped TiO_2 spheres with visible light photocatalytic activity. *Chemical Communications*, **10**, 1115-1117.
- [4] Zhao, W., Ma, W., Chen, C., Zhao, J. and Shuai, Z. (2004) Efficient degradation of toxic organic pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_{2-x}\text{B}_x$ under visible irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 4782-4783.
- [5] Sakthivel, S. and Kisch, H. (2003) Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, 4908-4911.
- [6] Yu, J.C., Ho, W., Yu, J., Yip, H., Wong, P.K. and Zhao, J. (2005) Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania. *Environmental Science & Technology*, **39**, 1175-1179.
- [7] Anpo, M., Dohshi, S., Kitano, M., Hu, Y., Takeuchi, M. and Matsuo, M. (2005) The preparation and characterization of highly efficient titanium oxide-based photofunctional materials. *Annual Review of Materials Research*, **35**, 1-27.
- [8] Li, L., Liu, C. and Liu, Y. (2009) Study on activities of vanadium (IV/V) doped TiO_2 (R) nanorods induced by UV and visible light. *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 551-557.
- [9] Zhang, J.L., Wu, Y.M., Xing, M.Y., Leghari, S.A.K. and Sajjad, S. (2010) Development of modified N doped TiO_2 photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides. *Energy & Environmental Science*, **3**, 715-726
- [10] Xing, M.Y., Zhang, J.L. and Chen, F. (2009) Photocatalytic performance of N-Doped TiO_2 adsorbed with Fe^{3+} ions under visible light by a redox treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 12848-12853.
- [11] Shen, X.Z., Liu, Z.C., Xie, S.M. and Guo, J. (2009) Degradation of nitrobenzene using titania photocatalyst co-doped with nitrogen and cerium under visible light illumination. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1193-1198.
- [12] Periyat, P., McCormack, D.E., Hinder, S.J. and Pillai, S.C. (2009) One-pot synthesis of anionic (nitrogen) and cationic (sulfur) aodoped high-temperature stable, visible light active, anatase photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 3246- 3253.
- [13] Sakthivel, S., Shankar, M.V., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D.W. and Murugesan, V. (2004) Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO_2 catalyst. *Water Research*, **38**, 3001-3008.
- [14] Sun, J., Qiao, L., Sun, S. and Wang, G. (2008) Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO_2 catalysts under visible light and sunlight irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 312-319.
- [15] Ikeda, S., Sugiyama, N., Pal, B., Marci, G., Palmisano, L., Noguchi, H., Uosaki, K. and Ohtani, B. (2001) Photocatalytic activity of transition-metal-loaded titanium (IV) oxide powders suspended in aqueous solutions: Correlation with electron-hole recombination kinetics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, 267-273.
- [16] Fuerte, A., Hernandez-Alonso, M.D., Maria, A.J., Martinez-Arias, A., Fernandez-Garcia, M., Conesa, J.C. and Soria, J. (2001) Visible light-activated nanosized doped- TiO_2 photocatalysts. *Chemical Communications*, **24**, 2718-2719.
- [17] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W. (1995) Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, **95**, 69-96.