

Ni控制掺杂 TiO₂ 薄膜的光电化学及光催化活性

于 华^{1,2} 李新军^{*,1} 郑少健¹ 徐 刚¹

(¹ 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用溶胶-凝胶法通过分步控制工艺制备了镍离子不同掺杂方式的 TiO₂ 薄膜。通过甲基橙的光催化降解动力学来表征其光催化活性。结果表明: 镍离子非均匀掺杂在掺杂量 0.5% 时可以明显增强 TiO₂ 的光催化活性, 而均匀掺杂提高 TiO₂ 的光催化活性较小。光电化学表征结果显示: 镍离子非均匀掺杂 TiO₂ 薄膜的瞬时光电流信号较强, 说明其光生载流子易于生成且分离效果较好; 循环伏安曲线表明, 光照时 Ni 非均匀掺杂的 TiO₂ 薄膜改变了体系的氧化还原电位, 说明了薄膜内建电场的建立。基于半导体的 P-N 结原理探讨了镍离子非均匀掺杂 TiO₂ 薄膜的光催化活性机理。

关键词: 光催化; TiO₂ 薄膜; Ni 掺杂; 非均匀

中图分类号: O611.62; O614.41+1; O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-0978-05

Relationship of Photo-electrochemical Behavior and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Film Manipulatively Doped by Ni

YU Hua^{1,2} LI Xin-Jun^{*,1} ZHENG Shao-Jian¹ XU Gang¹

(¹Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

(²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: The thin films of TiO₂ doped manipulatively by Ni were prepared by a section-controlled process of sol-gel method. The activity of thin films was characterized by photocatalytic degradation of aqueous methyl orange under UV irradiation. The results showed that the photocatalytic activity of TiO₂ thin film remarkably enhanced by non-uniformly doping, whereas that of the uniformly doped improved a little. The photo-electrochemistry behaviors of the thin films were studied by electrochemical workstation. The results showed that the non-uniformly doped TiO₂ thin film displayed higher photocurrent compared with that of the pure one and the uniformly doped, which demonstrated that the photogenerated electron-hole pairs were effectively separated within the non-uniformly doped TiO₂ thin film. The cyclic voltammetry curves revealed the oxidation-reduction potential shift in the reaction system of the non-uniformly doped TiO₂ thin film under UV irradiation, which indicated that the inner electric field formed. Based on the p-n junction theory of the semiconductor, the photocatalytic activity mechanism of the non-uniformly doped TiO₂ thin films was discussed.

Key words: photocatalysis; TiO₂ thin films; Ni doping; non-uniformity

半导体光催化在环境治理、水及空气深度净化等领域具有潜在的应用前景。在众多的半导体中, TiO₂ 因具有较高活性、安全、廉价、无污染等特点而

成为最有前途的绿色环保型催化剂之一^[1,2]。但在目前的实际应用中, 其仍存在着光催化反应效率不高等问题^[3-5]。为了改进 TiO₂ 的催化性能, 科研工作者

收稿日期: 2005-09-05。收修改稿日期: 2006-03-02。

广东省自然科学基金重点实验室基金项目(No.010873), 广东省科技专项项目(No.2005B33301005)。

*通讯联系人。E-mail: lixj@ms.gicc.ac.cn

第一作者: 于 华, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 光催化纳米材料的制备及活性研究。

在 TiO₂ 改性方面做了大量的工作,主要有贵金属修饰、半导体复合、染料敏化和金属离子掺杂等^[6-8],其中金属离子的掺杂较为普遍。虽然金属离子的掺杂研究已很多^[9,10],但关于 Ni 掺杂 TiO₂ 薄膜的研究还鲜见报道。在 TiO₂ 晶体中, Ti⁴⁺ 的离子半径为 74.5 pm,而 Ni²⁺ 的离子半径 69.0 pm^[11], Ni²⁺ 的离子半径与 Ti⁴⁺ 相近, 较易取代晶格位置上的 Ti⁴⁺ 或进入晶格间隙, 因而容易在 TiO₂ 中形成电子捕获阱, 使光生电子和空穴得到有效分离, 从而提高 TiO₂ 的光电性能和光催化活性。

本文通过分步控制掺杂工艺制备了镍离子在 TiO₂ 中呈均匀和非均匀分布的薄膜, 并通过对均匀掺杂和非均匀掺杂薄膜的光催化活性与光电化学性能的研究, 基于半导体的 P-N 结原理探讨了非均匀掺杂的 TiO₂ 薄膜光催化活性增强的机理。

1 实验部分

1.1 Ni 掺杂 TiO₂ 薄膜的制备

1.1.1 钛溶胶的制备

按照文献^[12]所述方法制备钛溶胶,即以钛酸四丁酯为前驱物,按钛酸四丁酯:乙醇:二乙酸胺的体积比为 170:575:41.25 将该 3 种物质混合,并连续均匀搅拌 1 h,得溶液 A。然后于 400 mL 溶液 A 中逐滴加入 9 mL H₂O 与 200 mL 无水乙醇的混合液,滴加完毕后继续搅拌 0.5 h,然后暗处静置 24 h,得钛溶胶,记作 Ti-溶胶。

1.1.2 掺 Ni 钛溶胶的制备

将一定量 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶于水中,制成 9 mL 的溶液,将此液与 200 mL 无水乙醇相混合,得溶液 B,将 B 液缓慢滴加到 400 mL 溶液 A 中,滴加完后继续搅拌 0.5 h,然后暗处静置 24 h 即可得掺 Ni 的钛溶胶。按此方法配制的 Ni/TiO₂ 溶胶中, $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Ti}}$ 为 0.1%、0.3%、0.5%、0.7%, 分别记作 Ni_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$)。

1.1.3 催化剂薄膜的制备

采用普通玻璃片 (35 mm × 200 mm × 2 mm) 作为载体,先后经酸液、碱液、超声振荡、去离子水冲洗处理。为了阻止玻璃片中钾、钙离子对 TiO₂ 光催化活性的影响,首先在玻璃片上镀一层 SiO₂^[13]。

催化剂薄膜的制备工艺如下:将镀一层 SiO₂ 的玻璃片在钛溶胶或者掺 Ni 的钛溶胶中以 2 mm·s⁻¹ 的速度浸渍提拉,在 100 °C 下烘 10 min。按照表 1 所示的顺序(从左到右)重复上述操作,得到不同复

合方式的薄膜,然后将载有复合薄膜的玻璃片在马弗炉中以 2 °C·min⁻¹ 的速率程序升温至 500 °C,热处理 2 h,自然冷却,于是便制备了一定 Ni 掺杂量下的不同掺杂方式的 TiO₂ 薄膜。

表 1 TiO₂ 的掺杂方式

Table 1 Doping mode of TiO ₂			
Samples	Mode of doping		
TT	1 layer Si-Sol	4 layers Ti-Sol	4 layers Ti-Sol
NN	1 layer Si-Sol	4 layers Ni-Sol	4 layers Ni-Sol
NT	1 layer Si-Sol	4 layers Ni-Sol	4 layers Ti-Sol

1.2 催化剂的表征

薄膜厚度经 SEM 测定为 240 nm, 经日本理学 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪分析, TiO₂ 为锐钛矿晶型,与文献^[13]一致。

1.3 催化剂薄膜的电化学性能表征

本实验采用 CHI660A 型电化学工作站分析催化剂薄膜的循环伏安曲线(CV)、瞬时电流谱等电化学性能。

1.3.1 薄膜电极的制备

将 ITO 导电玻璃片经过碱洗、超声振荡清洗后,按照 1.1 节的方法制备催化剂薄膜电极(20 mm × 20 mm),作为工作电极。

1.3.2 电化学性能测试

电化学性能表征在石英玻璃制成的三电极体系(TES)中进行, TiO₂/ITO 为工作电极(WE), 铂片(20 mm × 20 mm)为对电极(CE), 饱和甘汞电极为参比电极(SCE), 电解液为 0.01 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄, 全部溶液均用分析纯化学试剂和去离子水配制。以钨灯(4 W, 365 nm) 作为光源, 光源经反应器石英窗口照射到 ITO 薄膜电极上, 在室温下测定薄膜的光电化学性能。

1.4 光催化性能试验

实验在内径为 70 mm, 高 240 mm 的玻璃圆筒反应器中进行, 等距离的放置 5 片镀膜玻璃片, 高压汞灯(125 W, 主波长 365 nm, 北京亚明)放中央, 玻璃片紧靠容器内壁, 薄膜面朝中央。将 400 mL、10 mg·L⁻¹ 甲基橙溶液(采用反渗透水配置, pH=5.9)加入反应器中, 曝气 30 min, 高压汞灯经预热 30 min 后, 进行光催化实验, 反应 1 h 后取样, 用日立 UV-3010 紫外可见分光光度计在 200~600 nm 波长范围内扫描测定甲基橙溶液的吸光度, 通过甲基橙的降解率 η 来表征光催化剂薄膜的催化活性。

$\eta = (C_0 - C_t) / C_0$, C_0 为初始浓度 (mg·L⁻¹), C_t 为反应

1 h 后取样浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2 结果分析

2.1 光催化活性分析

图 1 为 Ni 掺杂 TiO_2 与纯 TiO_2 薄膜的光催化活性比较。由图可知,在非均匀掺杂模式(NT)下,随着 Ni 掺杂量的增加,Ni 掺杂 TiO_2 薄膜的活性逐渐升高,并在掺杂量为 0.5% 时取得最佳值,催化活性约为纯 TiO_2 薄膜的 2.5 倍。而在均匀掺杂模式(NN)下,Ni 掺杂 TiO_2 薄膜在掺杂量为 0.1%~0.3% 时,催化活性略有提高,但随着掺杂量的增加,催化效率逐渐低于纯 TiO_2 薄膜的催化活性。在 Ni 掺杂量为 0.5% 时,非均匀掺杂(NT)和均匀掺杂(NN) TiO_2 薄膜与纯 TiO_2 (TT)薄膜的光催化活性的大小为:NT>TT>NN。

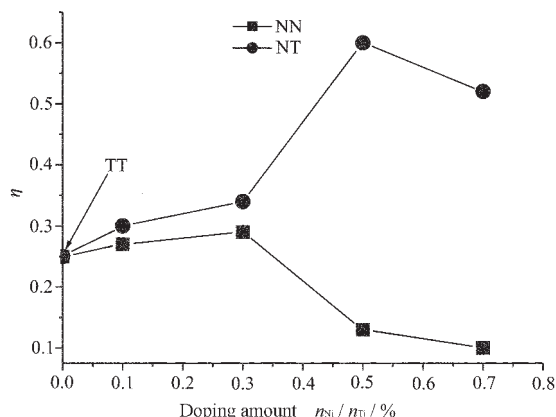


图 1 不同掺杂模式下,掺杂量对薄膜光催化活性的影响

Fig.1 Effect of dopant amount on photocatalytic activity of thin films in different doping mode

2.2 电化学性能表征

2.2.1 循环伏安特性

循环伏安实验在以 Ni 掺杂 TiO_2 和纯 TiO_2 薄膜作为工作电极的三电极体系中进行。图 2 为在暗态条件下测得的循环伏安曲线 CV (cyclic voltammetry),图 3 同样为暗态条件下,但在体系中添加适量乙醇后的实验结果。由图 2 和图 3 可知,没有氧化或还原峰出现。在增加紫外照射后,无乙醇存在时,仍没有观察到氧化和还原峰(图 5)。在同时增加光照和乙醇后,3 种掺杂模式均出现相应的还原峰,如图 5 所示,其中 TT、NT 的还原峰电流相差不大,但还原峰电位则相差较大,分别为 -0.5V 和 -0.16V,而 NN 的还原峰电流略低于 TT 与 NT,还原峰电位则跟 TT 相差不多。图 5 表明在乙醇存在的条件下增加光照

之后,3 种掺杂模式薄膜的催化性能发生了很大的变化,相比 TT 与 NN 模式,NT 模式表现出了更高的光催化活性。

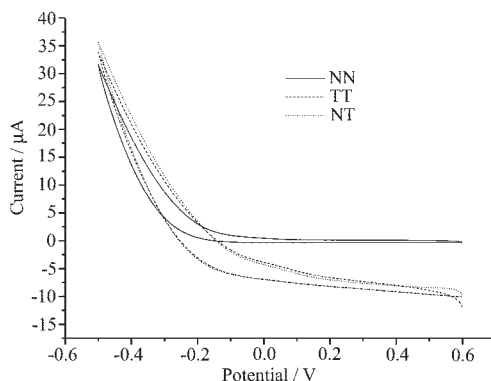


图 2 暗态条件下不同掺杂方式的薄膜的 CV 曲线

Fig.2 CV curves of thin films in different doping mode without UV irradiation

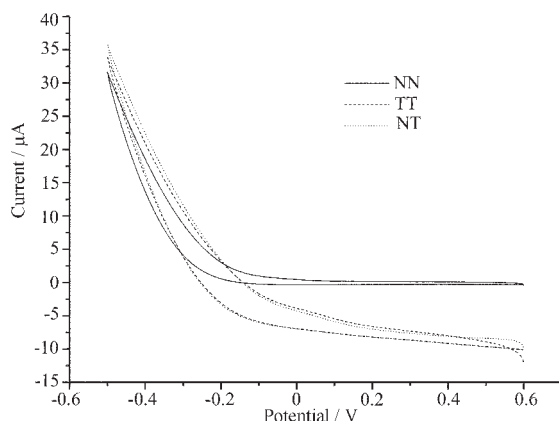


图 3 暗态和添加乙醇条件下不同掺杂方式薄膜的 CV 曲线

Fig.3 CV curves of thin films in different doping mode with ethanol addition without UV irradiation

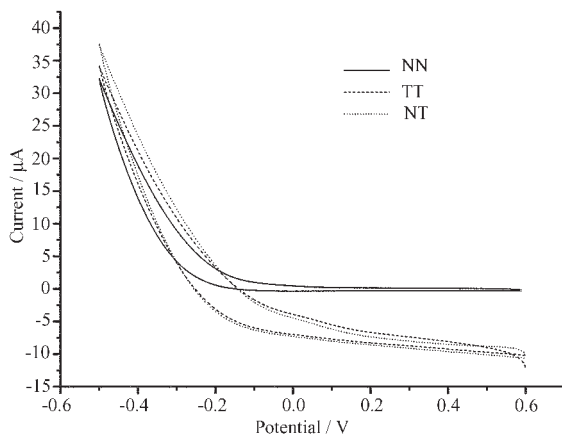


图 4 光照条件下不同掺杂方式薄膜的 CV 曲线

Fig.4 CV curves of thin films in different doping mode with UV irradiation

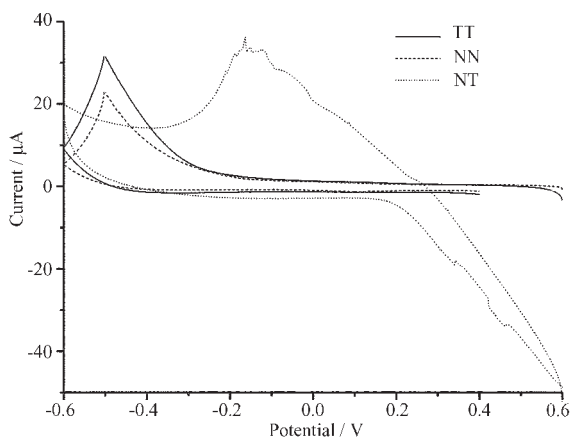


图5 光照和添加乙醇条件下不同掺杂方式薄膜的 CV 曲线

Fig.5 CV curves of thin films in different doping mode with ethanol addition with UV irradiation

2.2.2 光电流谱

图6为掺杂 $\text{TiO}_2(0.5\%)$ 与 TT 薄膜在无乙醇存

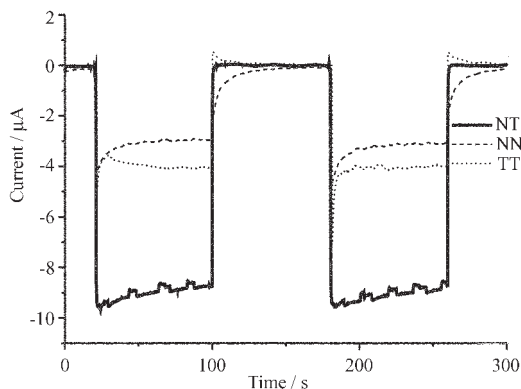


图6 NT(0.5%)、NN(0.5%)和 TT 薄膜的光电流图

Fig.6 Transient photocurrent of NT(0.5%)、NN(0.5%) and TT thin films

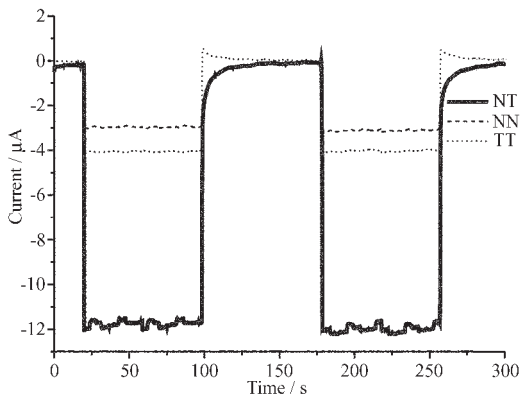


图7 NT(0.5%)、NN(0.5%)和 TT 薄膜在添加乙醇时的光电流图

Fig.7 Transient photocurrent of NT(0.5%)、NN(0.5%) and TT thin films with ethanol addition

在的三电极体系中测得的瞬时电流-时间曲线:当光源打开的瞬间,由于光激发电子由价带跃迁到导带(在价带中留下1个空穴)立即产生1个阴极光电流信号^[14],信号的强弱反映了半导体薄膜内部载流子多少。由图可知,不同掺杂模式的薄膜测得的瞬时光电流的大小为:NT>TT>NN,说明NT薄膜具有更好的电荷分离效果。在加入适量的乙醇后,如图7所示,可以看出3种薄膜光电流的信号更加稳定,其中NT薄膜的光电流信号进一步增强,但NN和TT薄膜的光电流变化不大。

2.2.3 外加偏压下的光电流谱

为了进一步探讨不同掺杂模式的薄膜光生载流子的分离效果,我们又分析了外加偏压下不同薄膜的瞬时光电流。图8是NT(0.5%)薄膜在不同电极偏压下的光电流图,由图可知,随着外加正向偏压增大,光电流增强,而随着外加负向偏压增大,光电流减小,显示出NT薄膜具有半导体“P-N结”的特性。而外加偏压对NN以及TT薄膜的影响很小,图9为NN(0.5%)和TT薄膜在电极偏压为0.3V和-0.3V

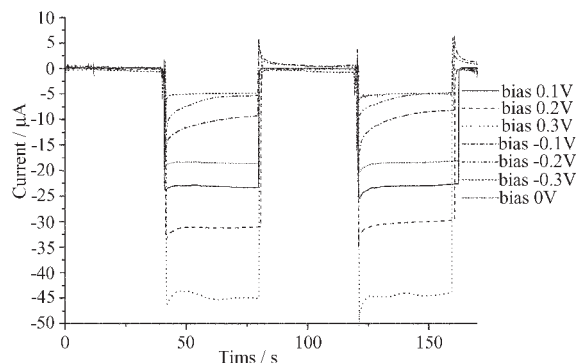


图8 不同电极偏压下 NT(0.5at%)薄膜的瞬时电流图

Fig.8 Transient photocurrent of NT(0.5at%) thin films varied with electrode bias

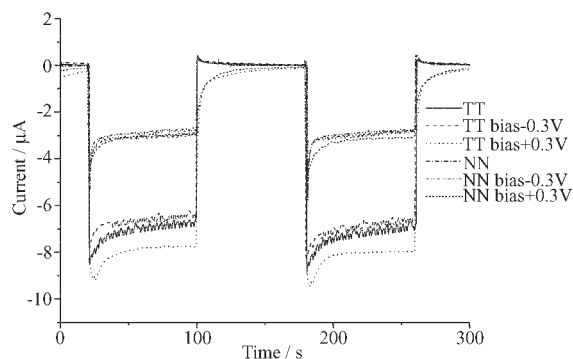


图9 不同电极偏压下 TT 和 NN(0.5%)薄膜的瞬时电流图

Fig.9 Transient photocurrent of NN (0.5%) and TT thin films varied with electrode bias

时光电流的变化图,由图可知偏压对 NN 模式几乎没有影响,正向偏压对 TT 薄膜有微弱的影响,负向偏压则几乎无影响。

3 讨 论

TiO₂ 光催化反应是表面反应,其反应历程为:首先,TiO₂ 被光子激发产生电子空穴对;其次,光生的电子和空穴在半导体内部复合的同时,部分载流子由于得到有效分离而成为自由载流子;第三,自由载流子向表面迁移与表面吸附的物质发生氧化或还原反应。单位时间内自由载流子向表面迁移的数量越多,光催化反应效率就越高。

对于金属离子均匀掺杂的 TiO₂ 而言,掺杂的金属离子一方面在 TiO₂ 内部形成缺陷,这些缺陷能够成为电子的捕获阱,因此光照时可以产生较多的自由载流子,另一方面这些缺陷也会成为载流子的复合中心,阻碍自由载流子生成。在掺杂量较低时,由于镍离子掺杂形成的缺陷的存在,在光激发下,会产生较纯 TiO₂ 更多的载流子,但因为镍离子较少,TiO₂ 中缺陷位也较少,光生载流子的复合效应小于载流子生成的效应,因此在掺杂量为 0.1%~0.3% 时,均匀掺杂的 TiO₂ 薄膜的催化活性比纯 TiO₂ 略有提高。随着掺杂量的增加,缺陷位增加,镍离子逐渐成为载流子的复合中心,光生载流子的复合率增大,光生载流子的生成效应小于复合效应,因此在掺杂量大于 0.3% 时,均匀掺杂的 TiO₂ 薄膜的催化活性逐渐下降。

对于 Ni 非均匀掺杂的 TiO₂ 薄膜,在光子激发下,由于 Ni 的掺杂,半导体薄膜产生较多的载流子,底层中的镍离子捕获半导体中的电子而在底层形成电子的富集区,而在表层形成空穴的富集区,从而产生了两种载流子的浓度梯度,扩散与漂移运动形成动态平衡,在薄膜内部建立了一个相对稳定的内建电场,这样便将形成了一个 P-N 结的结构。图 8 的实验结果,证实了 P-N 结的特性,由于 P-N 结势垒的存在,有效地阻止了电子空穴对的复合,从图 6,我们可以看到,相比纯 TiO₂ 和 Ni 均匀掺杂的 TiO₂ 薄膜,非均匀掺杂的薄膜具有更高的瞬时电流值,验证了非均匀掺杂薄膜中的光生电子空穴对得到了有效的分离。从而使得非均匀掺杂的薄膜具有较高的催化活性。

在三电极体系中加入乙醇后,乙醇作为空穴的捕获剂,进一步使光生电子空穴对得到更为有效的

分离,因而在图 7 中非均匀掺杂的 TiO₂ 显示了更强的光电流信号。而外加偏压对均匀掺杂的薄膜和纯 TiO₂ 的薄膜的影响则比较小,如图 9 所示,这是由于这两种模式没有形成有效的 P-N 结的结构,因而光电流几乎不受外加偏压的影响,光生电子空穴对的分离效果较差。

循环伏安法的研究结果进一步表明,由于 Ni 非均匀掺杂的 TiO₂ 薄膜在光照时,形成内建电场,改变了体系的氧化还原电位,因此在 -0.16 V 形成一个还原峰,而均匀掺杂和纯 TiO₂ 薄膜的还原峰电位在 -0.5 V 左右。

参考文献:

- [1] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. *Environ Sci Technol*, **1991**, **25**(9): 1522~1529
- [2] Matthews R W. *Pure & Appl. Chem.*, **1992**, **64**(9): 1285~1290
- [3] WEI Zi-Dong(魏子栋), YIN Fei(殷 菲), TAN Jun(谭 君). *Huaxue Tongbao(Chemistry Online)*, **2001**, **64**(2): 76~80
- [4] LI Xiao-Ping(李晓平), XU Bao-Kun(徐宝琨), LIU Guo-Fan(刘国范). *Gongneng Cailiao(Journal of Functional Materials Contents)*, **1999**, **30**(3): 242~245
- [5] CUI Gao-Feng(崔高峰), WANG Bo-Yong(王伯勇), WANG Lei(王 磊). *Gongyeshui Chuli(Industrial Water Treatment)*, **2000**, **20**(12): 1~5
- [6] WANG Yan-Qin(王艳琴), ZHANG Li(张 莉). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese University)*, **2000**, **21**(6): 958~960
- [7] ZHU Yong-Fa(朱永法), ZHANG Li(张 利), YAO Wen-Qin(姚文清). *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **1999**, **20**(3): 362~364
- [8] YAN Jian-Hui(阎建辉), HUANG Ke-Long(黄可龙), LIU Su-Qin(刘素琴). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(3): 302~306
- [9] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**(5): 13669~13679
- [10] FU Hong-Gang(付宏刚), WANG Jian-Qiang(王建强), REN Zhi-Yu(任志宇). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **2003**, **24**(9): 1671~1676
- [11] Greenwood N N, Earnshaw A. *Elements Chemistry(元素化学)*. Beijing: Senior Education Press, **1996**.
- [12] LI Xin-Jun(李新军), LI Fang-Bai(李芳柏), GU Guo-Bang(古国榜). *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(The Chinese Journal of Nonferrous Metals)*, **2001**, **11**(6): 971~976
- [13] YANG Ying, LI Xin-Jun, Chen Jun-Tao. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, **163**(3): 517~522
- [14] YE Fu-Xing, Ohmori A, Li Chang-Jiu. *Surf. Coat Tech.*, **2004**, **184**(2~3): 233~238