

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

镍离子表面处理对二氧化钛光催化活性的影响

罗大超¹ 张兰兰² 龙绘锦² 陈咏梅^{1*} 曹亚安²⁽¹⁾北京化工大学理学院, 北京 100029; ⁽²⁾南开大学物理科学学院, 天津 300071)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备出纳米 TiO₂ 和 TiO₂-Ni 催化剂. 光催化降解对氯苯酚实验证明, TiO₂-Ni 催化剂的紫外、可见光催化活性均高于 TiO₂. FTIR 和 Raman 结果表明, Ni²⁺离子被化学吸附在 TiO₂ 表面形成 ONiOO 表面物种. SPS 的结果表明, TiO₂-Ni 表面 ONiOO 物种的表面态能级在价带上方 2.84 eV. 该能级既能产生可见光响应, 又有效地促进了光生载流子的分离, 使催化剂紫外、可见光催化活性提高.

关键词: 二氧化钛; 表面处理; 表面光电电压谱; 光催化活性

中图分类号: O643

Effect of Surface Modification by Ni²⁺ on Photocatalysis Activity of TiO₂

LUO Da-Chao¹ ZHANG Lan-Lan² LONG Hui-Jin² CHEN Yong-Mei^{1*} CAO Ya-An²*(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China; ²College of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)*

Abstract: Sol-gel process was employed to prepare TiO₂ and nickle-modified TiO₂ powders. Photodegradation of 4-chlorophenol was employed to evaluate the photocatalytic activities of the catalysts. Compared to TiO₂, nickle-modified TiO₂ exhibited improved activity for degradation of 4-chlorophenol under both ultraviolet and visible light irradiations. The properties of these catalysts were investigated with X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance UV-Vis spectra, infrared spectra (IR), Raman spectra, and surface photovoltage spectroscopy (SPS). We found that Ni²⁺ was chemisorbed on the surface of TiO₂ and formed ONiOO, which introduced the energy level of surface states 2.84 eV above the valence band. This energy level not only generated response to visible light but also promoted the separation of photogenerated carriers. Thus, the activity under ultraviolet and visible light irradiations was increased.

Key Words: TiO₂; Surface modification; Surface photovoltage spectroscopy; Photocatalysis activity

纳米 TiO₂ 具有稳定性好、光催化活性高等特点, 多年来, 在环境净化的研究领域被广泛应用^[1-6]. 目前, 对于 TiO₂ 光催化降解大气和水中污染物的研究仍然存在关键性的难题: 由于 TiO₂ 禁带宽度为 3.1 eV, 只能吸收紫外光, 故导致太阳能利用率和光催化的量子产率低, 从而制约了理论研究和实际的开发应用. 为拓宽 TiO₂ 光谱响应范围, 有效地提高 TiO₂ 的光催化活性, 人们采用多种技术对 TiO₂ 进行改性, 包括表面贵金属沉积^[7], 染料敏化^[8], 非金属掺杂^[9], 过渡金属离子掺杂^[10-12]等. 实验证明,

金属或非金属离子的掺杂, 可产生可见光响应, 提高催化剂的可见光催化活性. 但是, 禁带内掺杂能级又可成为光生载流子的复合中心, 降低催化剂的量子产率^[13]. 近年来, 纳米 TiO₂ 表面过渡金属离子敏化的研究得到人们的关注^[14]. TiO₂ 催化剂经过过渡金属离子表面敏化处理形成的表面态能级, 既能产生可见光响应, 又能促进光生载流子的分离、增加表面吸附能力, 而且可避免离子掺杂形成的复合中心, 从而导致催化剂的紫外、可见光催化活性提高. 但是, 至今对纳米 TiO₂ 表面过渡金属离子敏化的研究仍然

Received: November 15, 2007; Revised: March 21, 2008; Published on Web: April 22, 2008.

*Corresponding author. Email: chenym@mail.buct.edu.cn.

国家自然科学基金(20573060, 50472035)和留学归国人员科研启动基金资助项目

存在尚不清楚的问题,如:表面过渡金属离子形成的物种结构、与 TiO_2 表面的成键方式、表面态能级位置以及光致界面电荷转移表面态能级的作用和对光催化活性的影响。

本文采用溶胶-凝胶法制备出 TiO_2 和 Ni^{2+} 表面处理的 TiO_2 催化剂($\text{TiO}_2\text{-Ni}$),考察其光催化降解对氯苯酚的活性.采用红外光谱(FTIR)和 Raman 光谱测定了 $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 催化剂表面 Ni^{2+} 相关物种,采用自制的表面光电电压谱(SPS)仪测定了催化剂表面 Ni^{2+} 物种的表面态能级,并讨论了 $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 催化剂光催化活性提高的机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法,以 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 为反应前体,在 50 mL 的去离子水中,强磁力搅拌下,缓慢滴入 30 mL 的 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (分析纯),可观察到有白色胶状物生成,经放置、陈化,滤出白色沉淀,多次洗涤、过滤,100 °C 烘干,400 °C 烧结 2 h,制得 TiO_2 催化剂,放入干燥器备用.在相同条件下,用 $\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液替代去离子水制得的 $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 催化剂.溶液中含 Ni^{2+} 的质量占 $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 总质量的 1.0%。

1.2 光催化反应

TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 催化剂光催化降解实验在圆柱形玻璃反应器中进行,以对氯苯酚为降解物,起始浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 体积为 40 mL, 催化剂用量为 10 mg, 分别进行紫外光催化和可见光催化实验.紫外光催化实验时,以 500 W 的氙灯作为外照光源,反应器内光照波长 $> 320 \text{ nm}$; 可见光催化实验时,在光源和反应器之间放置 400 nm 滤光片.反应器距光源 15 cm,在对氯苯酚水溶液内通入的 O_2 流量为 $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 磁力搅拌保持体系内溶液浓度和温度平衡($(28 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$).采用 4-氨基替吡啶比色法测定对氯苯酚的剩余浓度,并在相同条件下测定空白的对比实验.实验所用试剂均为分析纯,实验用水为二次去离子水。

1.3 物性表征

X射线粉末衍射谱(XRD, Rigaku D/max-2500, Cu 靶, K_α 线)测定 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 的晶体结构,采用德拜谢乐公式计算了粒子的平均粒径.采用扫描电子显微镜(SEMEDS, JEM6700F 型)的 EDS 功能测定 $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 表面的 Ni 物种.采用傅里叶变换红外光谱(FTIR, Perkin Elmer instruments Spectrum One 型)

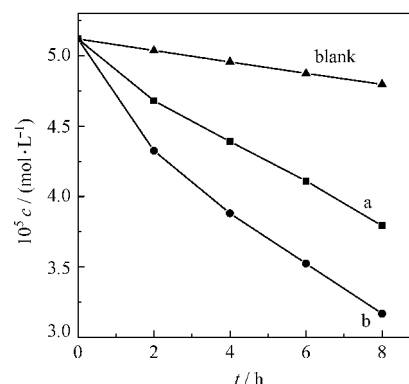


图1 在可见光下样品对对氯苯酚降解曲线
Fig.1 Degradation curves of 4-chlorophenol under visible light

(a) TiO_2 , (b) nickle doped TiO_2 ; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda \geq 400 \text{ nm}$

测定样品的表面物种. Raman 光谱采用 Renishaw MKI-2000 型激光显微拉曼光谱仪测得.用自制的表面光电电压谱仪测定样品的能带结构^[5].

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 催化剂的光催化活性

图 1 为 TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 催化剂的可见光催化降解对氯苯酚的 $c-t$ 关系曲线.结果表明,空白实验对氯苯酚几乎无光解, $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 样品 8 h 的降解率高于 TiO_2 , TiO_2 降解率为 25.9%, $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 为 38.2%, 比 TiO_2 高出 12.3%。

图 2 为 TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 催化剂紫外光催化降解对氯苯酚的 $c-t$ 关系曲线,与 TiO_2 相比, $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 样品 2 h 的降解率(43.4%)高于 TiO_2 (36.4%). TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 样品的紫外、可见光催化降解对氯苯酚的 $\ln(c_0/c)-t$ 呈现直线关系,表明其紫外、可见光催化反应均为一级反应.其光催化活性见表 1、表 2。

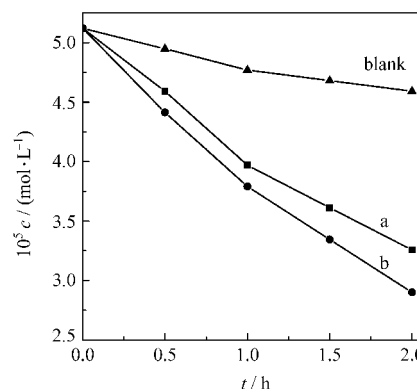


图2 在紫外光下样品对对氯苯酚降解曲线
Fig.2 Degradation curves of 4-chlorophenol under UV light

(a) TiO_2 , (b) nickle doped TiO_2 ; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda \geq 320 \text{ nm}$

表 1 催化剂的紫外光光催化活性

Table 1 Photodegradation of 4-chlorophenol under ultraviolet irradiation

Sample	Degradation ratio ^(a) ($\Delta c/c_0$)	k/min^{-1}	$t_{1/2}/\text{min}$	Specific photocatalytic activity ^(b) ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
TiO ₂	36.4%	38.77×10^{-4}	178.77	46.08×10^{-4}
TiO ₂ -Ni	43.4%	49.92×10^{-4}	138.84	53.20×10^{-4}

(a) photocatalytic reaction for 2 h; (b) the amount of 4-chlorophenol photodegraded by per gram catalyst during 2 h

2.2 TiO₂ 和 TiO₂-Ni 样品的 EDS 和 XRD 谱

图 3 为 TiO₂-Ni 的 EDS 谱, 结果表明, 在 TiO₂-Ni 样品中, 除 Ti、O 元素外, 有微量的 Ni 元素存在. XRD 结果表明(图 4), TiO₂ 和 TiO₂-Ni 均为四方晶系锐钛矿结构, 没有发现 NiO、NiO₂ 和 Ni₂O₃ 衍射峰存在. TiO₂ 和 TiO₂-Ni 样品的晶粒平均粒径和晶胞体积基本相同(见表 3).

2.3 TiO₂ 和 TiO₂-Ni 的 FTIR 和 Raman 光谱

图 5 为 TiO₂ 和 TiO₂-Ni 的 FTIR 光谱. 在 400–920 cm⁻¹ 的吸收带为 Ti—O 和 Ti—O—Ti 伸缩振动. 1642 cm⁻¹ 的吸收带为化学吸附在催化剂表面水

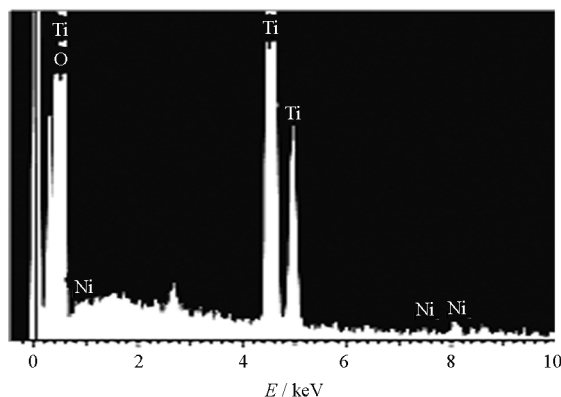
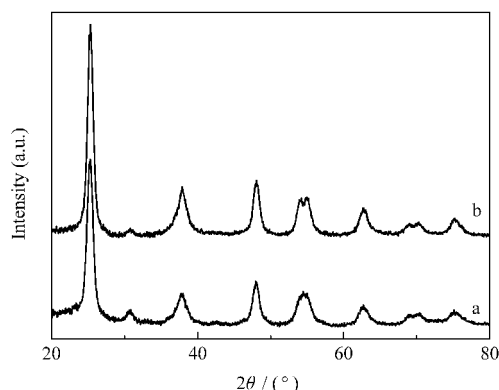
图 3 TiO₂-Ni 样品的 EDS 谱Fig.3 EDS spectra of the TiO₂-Ni sample图 4 样品 TiO₂ (a) 和 TiO₂-Ni (b) 的 XRD 谱图Fig.4 XRD patterns of samples TiO₂ (a) and TiO₂-Ni (b)

表 2 催化剂的可见光光催化活性

Table 2 Photodegradation of 4-chlorophenol under visible light irradiation

Sample	Degradation ratio ^(a) ($\Delta c/c_0$)	k/min^{-1}	$t_{1/2}/\text{min}$	Specific photocatalytic activity ^(b) ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
TiO ₂	25.9%	6.08×10^{-4}	1126.32	0.880×10^{-4}
TiO ₂ -Ni	38.2%	9.69×10^{-4}	686.92	1.592×10^{-4}

(a) photocatalytic reaction for 8 h; (b) the amount of 4-chlorophenol photodegraded by per gram catalyst during 2 h

表 3 TiO₂ 和 TiO₂-Ni 的粒径大小和晶胞参数Table 3 Crystallite size and cell parameter of samples TiO₂ and TiO₂-Ni

Sample	D/nm	$a(b)/\text{nm}$	c/nm	$10^3 V/\text{nm}^3$
TiO ₂	7.6527	0.3792	0.9490	136.4189
TiO ₂ -Ni	8.3181	0.3785	0.9504	136.1665

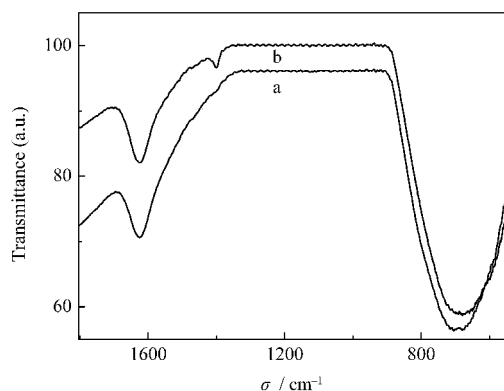
分子的弯曲振动^[6]. 与 TiO₂(图 5(a))比较, TiO₂-Ni 样品(图 5(b))在 1397 cm⁻¹ 附近的吸收带为 TiO₂ 表面 ONiOO 的振动^[7].

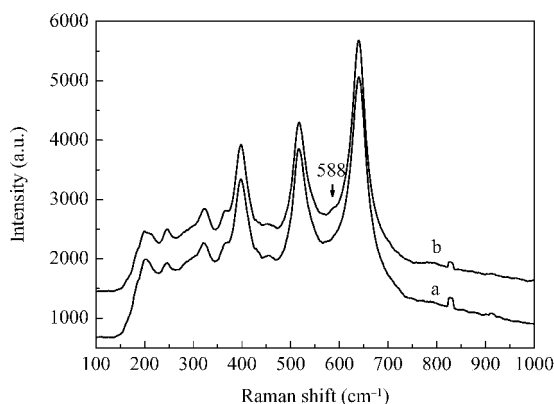
图 6 为 TiO₂ 和 TiO₂-Ni 样品的 Raman 光谱. 位于 199、397、516 和 639 cm⁻¹ 的拉曼峰, 对应于锐钛矿相的 B_{1g} 、 A_{1g} 、 B_{2g} 和 E_g 晶格振动模式^[8], 表明 TiO₂ 和 TiO₂-Ni 均为锐钛矿型结构. 与 TiO₂ 比较, TiO₂-Ni 样品在 588 cm⁻¹ 处出现新的拉曼峰被归属为 TiO₂ 表面 Ni—O 键的振动模式^[9].

FTIR 和 Raman 光谱结果证明, 纳米 TiO₂ 经 Ni²⁺ 溶液的表面处理, 在 TiO₂ 样品表面形成 ONiOO 物种, 其机理如下: 在水解反应过程中, Ti(OC₄H₉)₄ 首先被水解生成 TiO₂ 粒子, 在粒子表面形成大量的表面羟基、桥氧和 O₂^[20] 溶液中的 Ni²⁺ 将进一步与表面羟基、桥氧和 O₂ 反应, 生成 ONiOO 表面物种.

2.4 TiO₂ 和 TiO₂-Ni 样品的 SPS 谱

图 7 为 TiO₂ 和 TiO₂-Ni 样品的 SPS 谱. 336 nm

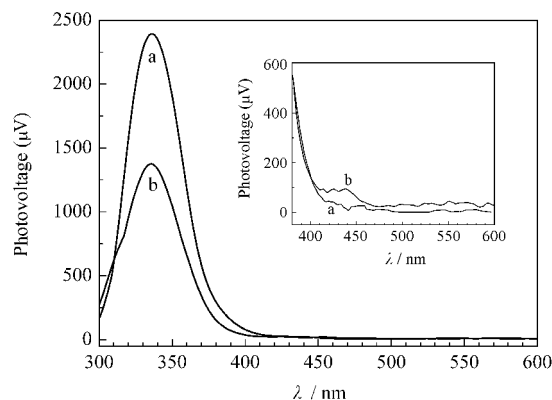
图 5 TiO₂ (a) 和 TiO₂-Ni (b) 的红外光谱图Fig.5 FTIR spectra of the TiO₂ (a) and TiO₂-Ni (b)

图6 TiO₂(a)和TiO₂-Ni(b)的拉曼光谱Fig.6 Raman spectra of TiO₂ (a) and TiO₂-Ni (b)

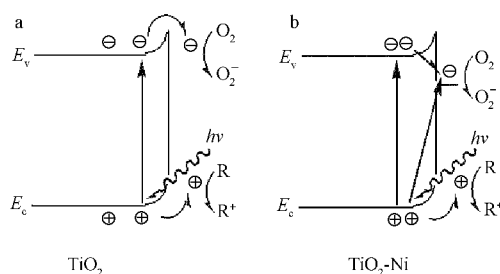
的强峰为 TiO₂(曲线 a)和 TiO₂-Ni(曲线 b)样品的带-带跃迁, 起峰阈值分别为 376 和 379 nm, 其禁带宽度分别为 3.30 和 3.27 eV, 表明 Ni 离子物种的表面吸附不改变 TiO₂ 的能带结构. 图 7 的插图为 TiO₂ 和 TiO₂-Ni 在 +0.5 V 电场诱导下的 SPS 谱. 图中除 TiO₂ 样品外, TiO₂-Ni 样品在 436 nm(400–475 nm) 附近存在一个较弱的响应峰, 应归属为价带到 ONiOO 物种表面态能级的跃迁^[21](FTIR 和 Raman 结果已经检测到 ONiOO 物种的存在), ONiOO 物种表面态能级位于价带上方 2.84 eV 左右.

2.5 光催化机理

根据光催化基本原理和表征结果分析, TiO₂-Ni 比 TiO₂ 催化剂紫外、可见光催化活性高的根本原因在于 TiO₂-Ni 表面 ONiOO 物种(其表面态能级在价带上方 2.84 eV)在紫外、可见光催化过程中起到了改变催化剂光生电子历程的作用(见图 8(a), 光生空穴沿价带转移催化剂表面氧化对氯苯酚分子的光催化历程不变). 在可见光催化过程中, TiO₂ 催化

图7 TiO₂(a)和TiO₂-Ni(b)表面光电电压谱图Fig.7 SPS spectra of the TiO₂ (a) and TiO₂-Ni (b)

The inset shows the case at voltage of 0.5 V.

图8 TiO₂(a)和TiO₂-Ni(b)的光催化机理图Fig.8 Schematic diagram of the photocatalysis mechanism for TiO₂ (a) and TiO₂-Ni (b)

剂的可见光响应较弱($\lambda > 400$ nm, 见图 8(a)), 导致可见光活性较低. 而 TiO₂-Ni 催化剂, 由于 ONiOO 表面态能级的存在, 直接引起价带到 ONiOO 表面态能级的电子跃迁, 产生可见光响应(见图 8(b)); 跃迁到 ONiOO 表面态能级的光生电子能够直接被表面吸附的 O₂ 接受, 形成 O₂⁻, 进一步氧化对氯苯酚分子(见图 8(b)), 所以, 可见光催化活性比 TiO₂ 高. 在紫外光催化过程中, TiO₂ 催化剂导带的光生电子必须接收一定的能量越过导带的表面势垒被表面吸附的 O₂ 接受(见图 8(a)), 产生紫外光催化活性, 而 TiO₂-Ni 催化剂导带光生电子能够直接转移到 ONiOO 物种表面态能级, 被表面吸附的 O₂ 接受(见图 8(b)), 进一步发生紫外光催化反应, 不需要越过导带的表面势垒, 因此, 相对 TiO₂ 而言, TiO₂-Ni 催化剂 ONiOO 表面态能级的存在, 既产生可见光响应、促进了光生载流子的分离, 又起到了光生电子输运、转移的桥梁作用, 导致紫外、可见光催化活性的提高. TiO₂-Ni 催化剂紫外、可见光催化固/液界面反应机理如下: 被表面吸附的 O₂ 分子(O₂/H₂O₂ 电极电位相对氢电极电位 0.34 eV)直接接受 ONiOO 表面态能级(价带上 2.84 eV, 相对氢电极电位 0.23 eV)的光生电子形成 O₂⁻. 固液界面发生如下氧化还原反应: O₂+2H⁺+2e⁻→H₂O₂; H₂O₂+e⁻→OH⁻+HO[•]; OH⁻+h⁺→HO[•]^[22], 生成的 HO[•] 氧化表面吸附的对氯苯酚分子. TiO₂-Ni 催化剂的 ONiOO 表面态能级进一步接收光生电子、吸附 O₂ 和对氯苯酚, 界面反应将继续循环进行. 另外, TiO₂-Ni 表面 ONiOO 物种的存在, 增强了催化剂的表面吸附能力, 能够吸附更多的对氯苯酚和 O₂ 分子, 有利于紫外、可见光催化活性的提高.

3 结论

综上所述, 经 Ni²⁺ 离子处理的 TiO₂ 催化剂, 由于表面形成 ONiOO 物种, 其能级位置在价带上方

2.84 eV 处. 该表面态能级的存在, 既能产生可见光响应, 促进了可见光催化, 又有利于光生载流子的转移和分离, 提高了光生载流子在固/液界面参加光催化反应的利用率. 同时, 表面 ONiOO 物种的存在, 增加了催化剂表面缺陷和表面吸附能力, 从而提高了催化剂的紫外、可见光催化活性.

References

- 1 Zhao, W.; Ma, W.; Chen, C.; Zhao, J.; Shuai, Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 4782.
- 2 Tachikawa, T.; Takai, Y.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Irie, H.; Hashimoto, K.; Majima, T. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 13158
- 3 Thompson, T. L.; Yates, Jr. J. T. *Chem. Rev.*, **2006**, **106**: 4428
- 4 Khan, S. U. M.; Al-Shahry, M.; Ingler Jr., W. B. *Science*, **2002**, **297**: 2243
- 5 Sakthivel, S.; Kisch, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**: 4908
- 6 Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**: 2891
- 7 Li, H.; Bian, Z.; Zhu, J.; Huo, Y.; Li, H.; Lu, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(15): 4538
- 8 Yamanaka, N.; Kawano, R.; Kubo, W.; Masaki, N.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Watanabe, M.; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**(18): 4763
- 9 Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science*, **2001**, **293**: 269
- 10 Bouras, P.; Stathatos, E.; Lianos, P. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2007**, **73**: 51
- 11 Tayade, R. J.; Kulkarni, R. G.; Jasra, R. V. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, **45**(15): 5231
- 12 Gracia, F.; Holgado, J. P.; Caballero, A.; Gonzalez-Eliphe, A. R. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 17466
- 13 Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, Jr. J. T. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 735.
- 14 Kowalska, E.; Remita, H.; Colbeau-Justin, C.; Hupka, J.; Belloni, J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(4): 1124
- 15 Cao, Y. A.; Xie, T. F.; Zhang, X. T.; Guan, Z. S.; Ma, Y.; Wu, Z. Y.; Bai, Y. B.; Li, T. J.; Yao, J. N. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, **18**(7): 680 [曹亚安, 谢腾峰, 张昕彤, 管自生, 马颖, 吴志芸, 白玉白, 李铁津, 姚建年. 物理化学学报, **2002**, **18**(7): 680]
- 16 Warren, D. S.; McQuillan, A. J. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 19373
- 17 Citra, A.; Chertihin, G. V.; Andrews, L.; Neurock, M. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, **101**: 3109
- 18 Liu, H. M.; Yang, W. S.; Ma, Y.; Cao, Y. A.; Yao, J. N. *New J. Chem.*, **2002**, **26**: 975
- 19 Deabate, S.; Fourgeot, F.; Henn, F. *Electrochimica Acta*, **2006**, **51**: 5430
- 20 Li, Y. X.; Wang, T. H.; Peng, S. Q.; Lü, G. X.; Li, S. B. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(12): 1434 [李越湘, 王添辉, 彭绍琴, 吕功煊, 李树本. 物理化学学报, **2004**, **20**(12): 1434]
- 21 Li, D.; Haneda, H.; Hishita, S.; Ohashi, N. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**: 2596
- 22 Hoffmann, M.; Martin, S.; Bahnemann, D. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 69