

光催化材料 $\text{NiO-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的结构与性能研究

柳 荫, 孔令丽, 钟顺和¹⁾

(天津大学 化工学院 天津 300072)

摘 要: 采用表面改性法制备了负载型 $\text{NiO-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合半导体材料, 用 X 射线衍射、比表面测定、透射电镜、红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见漫反射等技术, 研究了光催化材料的物相结构、微粒尺寸、光响应性能及其能带结构. 结果表明: 复合半导体材料具有较高的比表面积, NiO 和 TiO_2 在材料表面产生相互修饰作用, NiO 的加入促进了 TiO_2 在载体表面的分散程度, 两者复合后部分地形成了 Ni-O-Ti 键联. 复合后的 $\text{NiO-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 增强了对紫外光的吸收性能, 而且 NiO 与 TiO_2 间的 $n\text{-p}$ 复合效应改变了原来 TiO_2 单一的能带结构, 有效的抑制了光生电子和空穴的复合, 从而明显提高材料的光催化性能.

关 键 词: 表面改性法; 复合半导体; 光催化材料; 吸光性质; 能带结构

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

半导体多相光催化是近 20 年来发展起来的新兴研究领域, 科学家们对此进行了大量的研究, 许多禁带大于 2.5 eV 的半导体材料成为研究的热点. 其中, TiO_2 以其无毒、催化活性高、稳定性好等优点而备受关注^[1]. 但是单一半导体在反应中存在易发生光腐蚀、光子利用率低以及氧化还原电势无法调变等缺陷, 使其应用受到限制. 近年来的研究表明, 两种半导体复合可以通过改变材料的能级结构来影响光生载流子的分离效果, 具有较好的应用前景. 复合半导体 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[2]、 $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ ^[3]、 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ ^[4] 和 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ^[5] 等体系已经被广泛研究, 但是对于 $n\text{-p}$ 复合型材料 NiO-TiO_2 体系研究的较少. 我们采用表面改性法制备出复合半导体 $\text{NiO-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化材料, 希望通过 $n\text{-p}$ 半导体的复合效应来调节催化剂的能带结构以提高光催化性能. 本文重点讨论了 $\text{NiO-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 材料复合效应对其组成与结构、吸光性能及其能带结构的影响规律, 并将其应用于 CO_2 和醇类的反应中, 以期光催化材料的合成与应用提供重要的基础信息.

1 实验部分

1.1 固体材料的制备方法

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的制备参见文献[6]. 将 SiO_2 载体

(比表面积为 $350 \text{ m}^2/\text{g}$, 0.15 mm , 饱和吸水量为 1.5 mL/g) 加入异丙醇钛的异丙醇溶液. 再经表面反应、干燥、煅烧制得白色复合载体 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 其中 TiO_2 的含量为 9.6%. 将一定量的硝酸镍溶液, 等体积浸渍于制备好的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 载体表面, 充分振荡后, 经老化、干燥, 最后在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧得到 $\text{NiO-TiO}_2/\text{SiO}_2$, NiO 的含量为 2%.

1.2 固体材料的表征方法

BET 比表面用意大利 Thermo Finnaga 公司的 Sorptomatic 1990 型化学吸附仪测定. 样品的 XRD 谱用日本理学 2308 型 X 射线衍射衍射仪测定, 实验条件: $\text{CuK}\alpha$ 射线, 管电压 27.5 kV, 管电流 25 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$. 透射电镜(TEM), 用 FEI 公司 Philips TecnaiG2F-20 型场发射透射电子显微镜和日本 JEM-CX-II 型透射电子显微镜观察固体材料的粒度. 样品颗粒研磨后制成乙醇悬浮溶液, 并经超声波振荡分散, 滴于铜网表面观察. 红外光谱(IR), 用 HITACHI270-30 型红外光谱仪(分辨率为 2 cm^{-1})、双光路扫描测定. 铜质红外池, KBr 镜片, 10^{-4} Pa 高真空清洁固体材料表面后进行红外扫描. Raman 光谱, 用 BRUKER 公司 RFS100/S 型 Ft-Raman 光谱仪测定, 以 Nd: YAG 激光器(GeDiode: 1064 nm) 为激发光源, 光源狭缝宽度为 7.0 mm ,

收稿日期: 2006-12-19; 修回日期: 2007-05-10.

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项基金资助项目(2001CCA03600).

作者简介: 柳荫, 男, 出生于 1983 年 3 月, 硕士研究生.

1) Tel: (022)87893574; Fax: (022)87893574; E-mail: shzhong@tju.edu.cn.

激光器的最大输出功率为 530 mW，检测器为 D-418-S(使用前经液氮冷却 1 h)。紫外可见漫反射 (UV-Vis DRS)，用 Perkin Elmer-Lambda35 UV-Vis Spectrometer 测试，扫描范围为 250 ~ 800 nm，扫描狭缝为 2.0 nm。

1.3 固体材料的光催化表面催化反应性能评价

采用自制石英环隙光反应器评价催化剂光催化反应性能。催化剂置于石英套管的夹层中(厚度约为 2 mm)，装填量为 3 mL，催化剂床层上下两端装填有石英砂。辐射光源为 125 W 紫外线高压汞灯，主波长为 365 nm，置于套管中央，反应器外设有铝制光反射套，两种原料气(甲醇或乙醇装入鼓泡器中以 N₂ 为载气带入)经混合后进入反应器，床层温度由控温仪和空冷装置控制。原料及产物碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)用 HP-4890D 型气相色谱仪进行在线分析。

2 结果和讨论

2.1 固体材料的物理结构和形态

固体材料的比表面测定结果如表 1。从表中可以看出所制备的 NiO-TiO₂/SiO₂ 固体材料具有较大的比表面积，远远高于本体光催化材料(如 TiO₂，通常为 50 ~ 100 m²/g)。由于负载的活性组分部分已经进入了载体的介孔中，因此与载体 SiO₂ 相比，负载型复合半导体的比表面积有一定程度的减少。

表 1 固体材料的比表面积

Table 1 S_{BET} of Solid materials

Solid materials	BET surface area (m ² /g)
SiO ₂	344.5
TiO ₂ /SiO ₂	280.4
NiO-TiO ₂ /SiO ₂	262.5

固体材料的 XRD 测定结果如图 1。从图中可以看出，在 TiO₂/SiO₂ 的谱图(图 1a)中出现了 TiO₂ 的特征衍射峰(标准衍射卡片 ICSD 01-089-4921)；当 NiO 加入后，TiO₂ 的衍射峰有所减弱，说明 NiO 的加入有助于提高 TiO₂ 在载体 SiO₂ 表面的分散度。另外，谱图中没有出现 NiO 或 NiTiO₃ 的衍射峰，说明 NiO 未与 TiO₂ 发生强相互作用，并且在 TiO₂/SiO₂ 表面分散均匀，没有形成颗粒较大的晶体。

NiO-TiO₂/SiO₂ 的 TEM 照片如图 2。通过低分辨 TEM 照片(图 2a，放大 19 万倍)可以看出，固体材料的活性组分在载体 SiO₂ 表面分布较为均匀，而

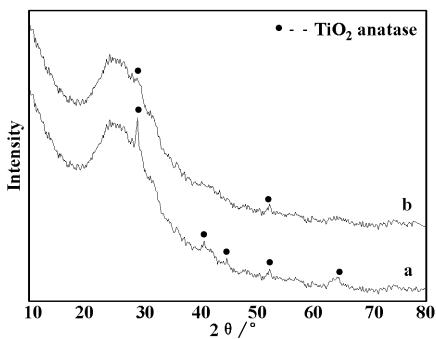


图 1 TiO₂/SiO₂ (a)、NiO-TiO₂/SiO₂ (b) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of TiO₂/SiO₂ (a), NiO-TiO₂/SiO₂ (b)

且粒径均在 10 nm 以下。通过高分辨照片(图 2b)可以进一步明确，在无定型 SiO₂ 的表面，分散着活性组分的纳米晶颗粒，除此以外，还可观察到其表面形成了一定的非晶相层。通过对晶格条纹的测量及计算可得其表面(图 2c)的晶面间距为 0.352 nm，这与锐钛矿 TiO₂ 的晶面间距一致，可以断定其表面的微晶为锐钛矿 TiO₂，这与 XRD 结果一致。

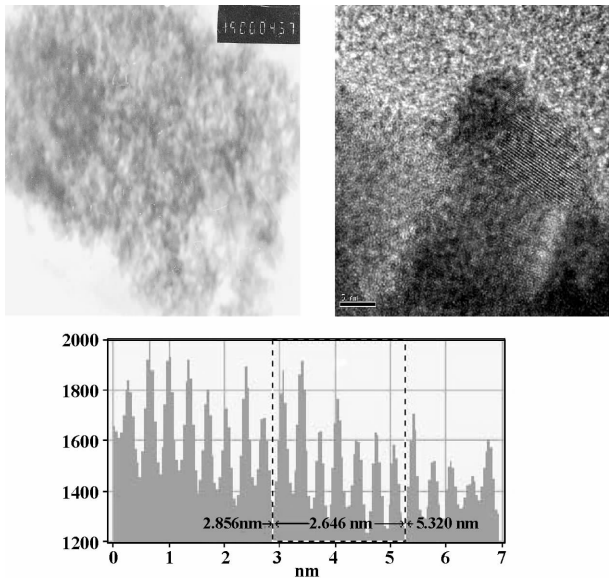


图 2 NiO-TiO₂/SiO₂ 的透射电镜照片 (a)，
(b) 和晶格条纹的测量 (c)

Fig. 2 TEM photo of NiO-TiO₂/SiO₂ (a),
(b) and measurement of lattice fringe (c)

2.2 固体材料的化学构造

固体材料的 Raman 表征结果如图 3。TiO₂/SiO₂ (图 3a) 在 145.2 cm⁻¹ 出现了很强的拉曼位移峰，这是锐钛矿 TiO₂ 形成的标志^[7]。当 NiO 与 TiO₂ 复合后，该位移峰强明显减弱，说明 NiO 的引入提高了 TiO₂ 的分散度，使其颗粒粒度减小；并且 NiO-TiO₂/SiO₂ 谱图中在 946.2 和 960.2 cm⁻¹ 出现了新的位移

峰, 这表明 NiO 和 TiO₂ 与载体之间存在相互作用, SiO₂ 载体表面的 Si-OH 与临近的 Ti 物种或 Ni²⁺ 键联形成了 Ti-O-Si 和 Ni-O-Si [8].

图 4 为固体材料的 IR 表征结果. 可以看出, TiO₂ (图 4a) 在 1 025 ~ 400 cm⁻¹ 范围内出现较宽而且强度很大的特征吸收峰, 其峰值 750 cm⁻¹ 对应于 Ti-O 键的伸缩振动吸收; 当 NiO 与 TiO₂ 复合后 (图 4d), Si-O 键的振动吸收和 O-Si-O 的变形振动分别位移到 1 091 cm⁻¹ 和 455 cm⁻¹, Ti-O 键的振动吸收由 750 cm⁻¹ 位移至 761 cm⁻¹, 且 960 cm⁻¹ 处出现了 Ti-O-Si 键的振动吸收峰 [9], 以上现象说明 TiO₂ 和 SiO₂ 间形成了一定的相互作用. 562 cm⁻¹ 处出现了 Ni-O 键的特征伸缩振动, 说明材料表面存在 NiO 的物相, 但可能粒径较小, 所以在 XRD 和 Raman 中没有检测出来. 另外, 820 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 与单纯的 Ti-O 和 Ni-O 键的吸收差别较大, 说明两半导体之间发生了键联, 此吸收峰可归属为 Ti-O-Ni 的伸缩振动; 在 975 cm⁻¹ 处也出现了 Ni-O-Si 的振动吸收峰, 说明 NiO 与载体 SiO₂ 也有一定的相互作用, 这与 Raman 结果一致.

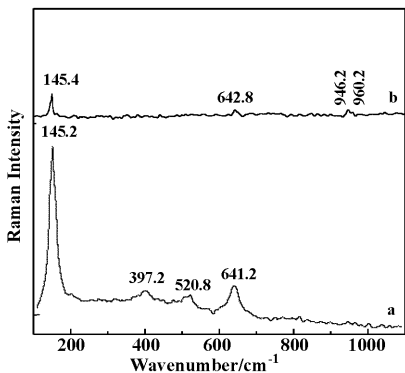


图 3 TiO₂/SiO₂ (a)、NiO-TiO₂/SiO₂ (b) 的 Raman 谱图
Fig. 3 Raman spectra of TiO₂/SiO₂ (a), NiO-TiO₂/SiO₂ (b)

2.3 固体材料的光响应性能和能带结构

图 5 是固体材料的 UV-Vis DRS 谱图. 从图中可以看出, 当 TiO₂ 负载在 SiO₂ 表面后, 紫外光吸收率有所提高, 紫外吸收限发生明显蓝移, 说明其粒径较小, 产生了小尺寸效应, 使禁带宽度有所增加. NiO 与 TiO₂ 复合后, 其紫外吸收限显示出 TiO₂ 和 NiO 的叠加效应, 同时其紫外光区的吸光率又有明显的提高, 说明 NiO 进一步促进了 TiO₂ 在载体表面的分散. 值得注意的是, 对于光催化反应, 材料对光的吸收能力越强, 表明光利用效率越高, 激发

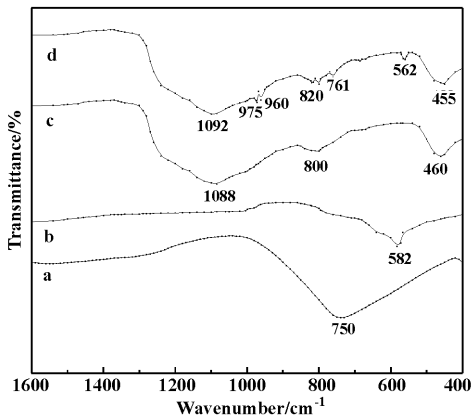


图 4 TiO₂ (a)、NiO (b)、SiO₂ (c)、
NiO-TiO₂/SiO₂ (d) 的 IR 谱图
Fig. 4 IR spectra of TiO₂ (a), NiO (b), SiO₂ (c),
and NiO-TiO₂/SiO₂ (d)

电子产生电子-空穴对数目就越多, 相当于提高了光催化氧化、还原的活性.

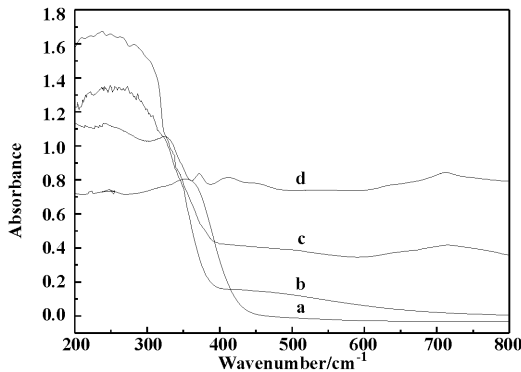


图 5 TiO₂ (a)、TiO₂/SiO₂ (b)、NiO-TiO₂/SiO₂ (c) 和 NiO (d) 的 UV-Vis DRS 谱图
Fig. 5 UV-Vis DRS spectra of TiO₂ (a), TiO₂/SiO₂ (b),
NiO-TiO₂/SiO₂ (c) and NiO (d)

负载型复合半导体材料具有如此优越的吸光性能并不常见, 因此我们进一步分析了其能带结构以探求其原因. 通过对 $F(R_{\infty}) \sim \lambda$ 谱图进行转化得到 $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^2 \sim h\nu$ 曲线 [10], 并由此确定固体材料的能带结构, 结果如图 6 所示. 负载型的半导体材料较本体相比, 其 E_g 值有明显的增加, 这是由于 SiO₂ 载体对 TiO₂ 的分散作用使得其颗粒尺度较本体大大减小. 负载型复合半导体 NiO-TiO₂/SiO₂ 与负载型单一半导体相比, E_g 有一定程度的提高, 原因是 NiO 的加入进一步提高了 TiO₂ 在载体表面的分散程度, 使其能隙值有所增大. 根据固体材料的能带结构以及 n 型半导体 TiO₂ [11] 和 p 型半导体 NiO [11] 能级位置 (图 7), 可以得出 NiO 与 TiO₂ 复

合并负载于 SiO₂ 表面后对固体材料的影响主要有两个方面：一方面负载型复合半导体材料的能隙值增大，NiO 和 TiO₂ 的 n-p 复合效应改变了原来 TiO₂ 单一的能带结构，光生电子和空穴两种载流子将发生重分布，减小了两者的复合机率；从而使产生的空穴具有更强的氧化能力而同时产生的电子也具有更强的还原能力^[12]。另一方面，NiO 和 TiO₂ 均对紫外光具有较好的吸光性，两者复合并负载在 SiO₂ 上后材料的表面积有了极大的增加，使得表面吸光位数量也大大增多，因此明显提高了材料的吸光率。

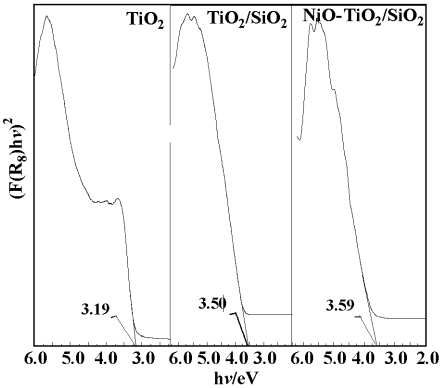


图 6 TiO₂、TiO₂/SiO₂ 和 NiO-TiO₂/SiO₂ 的能带隙值 E_g
Fig. 6 The E_g of TiO₂, TiO₂/SiO₂ and NiO-TiO₂/SiO₂

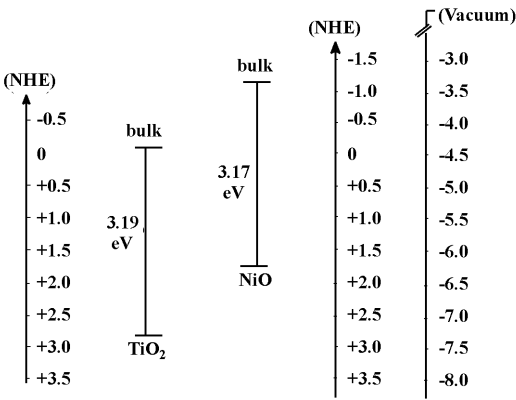


图 7 TiO₂ 和 NiO 能级结构

Fig. 7 The energy levels of the TiO₂ and NiO

2.4 固体材料的光催化活性

材料的光催化结果见表 2。由表中可以看出，无论光照与否，TiO₂/SiO₂ 对 CO₂ 和醇类无反应活性；而 NiO-TiO₂/SiO₂ 材料在无紫外光照射下，对于 CO₂ 与 CH₃OH 和 C₂H₅OH 也没有反应活性，这主要是由于热力学的限制所致。在紫外光照射下，材料 NiO-TiO₂/SiO₂ 有了一定的催化活性，分别生成了碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸二乙酯 (DEC)；且材料对于甲醇的活性优于乙醇。有关反应条件对光催化反应性能的影响及反应机理将另文报道。

表 2 固体材料的光催化表面反应结果

Table 2 The Result of photocatalytic surface reaction on different solid materials

Catalyst	UV radiation	X _{CH₃OH}	Selectivity (%)	
			DMC	Others
TiO ₂ /SiO ₂	No	—	—	—
	Yes	—	—	—
NiO-TiO ₂ /SiO ₂	No	—	—	—
	Yes	5.3	87.5	12.5
	UV radiation	X _{C₂H₅OH}	Selectivity (%)	
			DEC	Others
TiO ₂ /SiO ₂	No	—	—	—
	Yes	—	—	—
NiO-TiO ₂ /SiO ₂	No	—	—	—
	Yes	1.3	82.1	17.9

Reaction condition: Normal pressure, 140℃, n (CO₂): n (CH₃OH/C₂H₅OH) =1:2, 125 W UV light, space velocity 300 h⁻¹

3 结 论

所制备的负载型复合半导体 NiO-TiO₂/SiO₂ 为纳米颗粒，其平均粒径小于 10 nm，NiO 和 TiO₂ 均

匀分散在材料表面。材料表面存在的 TiO₂ 和 NiO，既相互修饰，也部分复合形成 Ti-O-Ni 结构；NiO 的引入提高了 TiO₂ 在载体表面的分散程度也增强了固体材料对紫外光的吸收性能；NiO 与 TiO₂ 间的 n-

p 复合效应改变了 TiO₂ 单一的能带结构, 有效的抑制了光生空穴和电子的复合; 与热催化反应相比, 固体材料 NiO-TiO₂/SiO₂ 对光催化 CO₂ 与醇类的反应有较好的反应活性.

参考文献:

- [1] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T Jr. *Chem. Rev.* [J], 1995, **95**(3): 735 ~ 758
- [2] Jiang Hong-bo (姜洪波), Gao Lian (高濂), Zhang Qing-hong (张青红). *J. Inorg. Mater. (China)* (无机材料学报) [J], 2003, **18**(3): 695 ~ 699
- [3] Young T K, Kang Y S, Wan I L. *J. Catal.* [J], 2000, **191**(1): 192 ~ 199
- [4] Gouvêa C A K, Wypych F, Moraes S G. *Chemosphere* [J], 2000, **40**(4): 427 ~ 432
- [5] 柳清菊 (Liu Qing-ju), 杨喜昆 (Yang Xi-kun), 刘 强 (Liu Qing Ju), *et al.* *J. Inorg. Mater. (China)* (无机材料学报) [J], 2004, **19**(1): 140 ~ 146
- [6] Mateos-Pedrero C, Carraza'n S R G, Ruiz P. *Catal. Today.* [J], 2006, **112**: 107 ~ 111
- [7] Gao X, Bare S R, Fierro J I G, *et al.* *J. Phys. Chem. B.* [J], 1998, **102**(29): 5 653 ~ 5 666
- [8] 邓存 (Deng Cun), 段连运 (Duan Lian-yun), 徐献平 (Xu Xian-ping), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1992, **6**(5): 393 ~ 397
- [9] Xu Y, Langford C H. *J. Phys. Chem.* [J], 1995, **99**(29): 11 501 ~ 11 507
- [10] Delgass W N. *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis* Academic Press, New York, 1979
- [11] Blasco T, Concepcion P. *J. Catal.* [J], 1995, **152**(1): 1 ~ 17
- [12] Mei Chang-song (梅长松), Zhong Shun-he (钟顺和). *J. Catal. (China)* (催化学报) [J], 2004, **25**(11): 862 ~ 868

Study on Structure and Property of the Photocatalytic Material NiO-TiO₂/SiO₂

LIU Yin, KONG Ling-li, ZHONG Shun-he *

(College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Solid material of supported coupled semiconductors NiO-TiO₂/SiO₂ was prepared by isometric impregnation method. XRD, BET, TEM, IR, Raman and UV-Vis DRS experiments were used to characterize the surface structure, particle size, photon absorbing ability and energy band structure of the materials. The results show that the supported coupled semiconductors have high surface areas. The NiO and TiO₂ are dispersed evenly on the support and the Ti-O-Ni bonds are formed after the coupling of NiO and TiO₂. The NiO-TiO₂/SiO₂ material enhances the adsorption of UV light and its edge energy is expanded which holds back the recombination of photoexcited electron-hole pairs. The n-p coupled effect of NiO and TiO₂ changes the energy band structure of single TiO₂, which redistributes the holes and electrons and evidently raise its photocatalytic ability.

Key words: Surface modification method; Coupled semiconductor; Photocatalysis material; Photo adsorption properties, Energy band structure