

# 介孔复合半导体 NiO-TiO<sub>2</sub> 的制备与光响应性能

王希涛, 贺忠, 钟顺和  
(天津大学 化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 采用模板剂法制备了系列 NiO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体, 用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、XRD、TPR、TEM 和 UV-Vis DRS 等方法对半导体材料的孔结构、表面构造、能带结构与其吸光特性进行了分析. 结果表明: 所制备的 NiO-TiO<sub>2</sub> 为介孔结构的纳米管或带, 其比表面积超过 100 m<sup>2</sup>/g; NiO 在 TiO<sub>2</sub> 表面分散均匀, 并部分形成 NiTiO<sub>3</sub> 固熔体; NiO 与 TiO<sub>2</sub> 间存在明显的复合效应, 当 NiO 含量由 2% 增加至 10% 时, 其  $E_g$  值由 3.82 eV 降至 3.49 eV, 有效地拓展了光响应范围.

**关键词:** 介孔; 复合半导体材料; NiO-TiO<sub>2</sub>; 光响应性能

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Preparation and Photo Absorption Property of Coupled Semiconductor NiO-TiO<sub>2</sub>

WANG Xi-Tao, HE Zhong, ZHONG Shun-He

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

**Abstract:** NiO-TiO<sub>2</sub> coupled semiconductors were synthesized by organic templates method. Their pore distribution, crystal structure, surface composition and photo absorption properties were investigated by techniques of N<sub>2</sub> adsorption-desorption, XRD, TPR, TEM and UV-Vis DRS. The results show that the NiO-TiO<sub>2</sub> coupled semiconductors prepared by organic templates exist in nanotube or nanobelt with mesoporous structure, and the BET surface area is higher than 100 m<sup>2</sup>/g. The NiO particles disperse well on the surface of TiO<sub>2</sub>, and the strong interaction between NiO and TiO<sub>2</sub> results in the formation of NiTiO<sub>3</sub>. The p-n couple effect of NiO and TiO<sub>2</sub> extends distinctly the photo absorption field and decreases the  $E_g$  from 3.82 eV to 3.49 eV when the addition amount of NiO is increased from 2% to 10%.

**Key words:** mesoporous; coupled semiconductor; NiO-TiO<sub>2</sub>; photo absorption property

介孔 TiO<sub>2</sub> 具有较大的比表面积, 均匀的孔径及规则的孔道分布, 具有普通颗粒 TiO<sub>2</sub> 无法比拟的光催化性能, 成为研究的热点. 但是, 由于 TiO<sub>2</sub> 的带隙较宽 (3.2 ~ 4.5 eV), 可利用的激发光源限于仅占太阳光 4% 左右的紫外光 (波长 < 387 nm), 限制了它在工业上的推广应用. 为此, 科学工作者已经对 TiO<sub>2</sub> 做了大量改性工作来扩展其吸光域, 发现利用半导体复合可以有效地促进光生载流子的分离性能, 拓宽光吸收响应范围. 其中, 最常见的有 CdS/TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 ZnO/TiO<sub>2</sub> 等诸多体系<sup>[1-4]</sup>, 它们在水和有机物的光分解等方面表现出了比单一半导体更好的催化效果. NiO 是具有较好吸光性能的 p 型半导体材料, 已应用于水分解制氢<sup>[5-8]</sup>、有机物降解和有机合成过程中<sup>[9,10]</sup>. 若将 p 型半导体 NiO 与 n 型半导体

TiO<sub>2</sub> 复合, 将会在两半导体的界面形成 p-n 结, 并产生内部电场, 这一电场将使 p 型半导体 NiO 带有负电荷, 而 n 型半导体 TiO<sub>2</sub> 带正电荷. 当复合半导体在紫外光辐射下, 所形成的光生电子将向 n 型半导体 TiO<sub>2</sub> 区迁移, 而光生空穴将向 p 型半导体 NiO 区迁移, 有利于光生电子和空穴的分离, 从而对光吸收性能和光催化性能产生影响<sup>[11]</sup>. 本工作制备了介孔 NiO-TiO<sub>2</sub> 系列复合半导体材料, 考察孔结构及半导体的复合效应对 TiO<sub>2</sub> 能带结构与其吸光特性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 复合半导体材料的制备

#### 1.1.1 模板剂法

称取一定量的钛酸丁酯与 CTAB 水溶液混合,调节 pH 值为 10,剧烈搅拌 1h. 随后加入不同量的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液,调节 pH 值为 10,搅拌 4h. 混合体系中各物质的摩尔比为  $\text{NiO}:\text{TiO}_2:\text{CTAB}:\text{H}_2\text{O} = x\%:1:0.25:40$ . 随后放入密闭的晶化釜中,在 383K 下晶化 48h,再经多次水洗抽滤,383K 下干燥 24h,最后在不同温度  $T$  下煅烧 8h,得到浅绿色的  $\text{NiO-TiO}_2$  样品,标记为  $x\text{NiTi-T}$ .

1.1.2 共沉淀法

称取一定量的钛酸丁酯并加入适量  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液,充分搅拌后加入氨水调节 pH 为 10 产生沉淀,随后放入晶化釜中,在室温下晶化 24h,再经水洗抽滤,383K 下干燥 24h,最后在 673K 下煅烧 5h,得到浅绿色的  $\text{NiO-TiO}_2$ ,其中 NiO 含量为 2mol%,样品标记为 2NiTi(P).

1.2 复合半导体材料的表征

半导体材料比表面积和孔径分布测试在 Quanta-chrome Autosorb-1 仪器上进行,测试前,样品于 300℃ 真空条件下处理 10h,用 BET 公式计算比表面积,由 BJH 公式根据  $\text{N}_2$  的吸附/脱附等温线的吸附支计算孔径分布. 材料的表面形貌采用 FEI 公司 TecnaiG2F20 透射电子显微镜观察,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. 材料还原过程 (TPR) 的测定在常规程序升温还原装置上进行,样品用量 50mg,还原气组成为 5%  $\text{H}_2$ -95%  $\text{N}_2$  (V/V),升温速率 8K/min,由热导池检测耗氢量. 材料的晶体结构由荷兰 PANalytical 公司的 X Pert PRO 衍射仪测定,Co K $\alpha$  射线,Fe 滤波器,管电压 40kV,管电流 40mA,扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,并根据

Scherrer 公式计算晶粒平均粒径. 半导体材料的光响应性能由美国 PE 公司的 Lambda 35 紫外-可见分光光度计测定,波长范围 250 ~ 800nm 内对样品以吸收方式进行测试,扫描狭缝为 2.0 nm,以  $\text{BaSO}_4$  为标准白板调零,240nm/min 的速度扫描.

2 结果与讨论

2.1 复合半导体材料的孔结构及表面形貌

$\text{NiO-TiO}_2$  复合半导体材料的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布曲线见图 1 和图 2,其孔径、孔体积和比表面积数据列于表 1. 由图表可知,对于模板剂法制备的  $\text{NiO-TiO}_2$  复合半导体材料,当 NiO 加入量较少或煅烧温度较低时,其  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线为典型的 IV 型等温线,表明  $\text{NiO-TiO}_2$  系列复合半导体为介孔材料,其孔径分布集中于 2.2 和 6.6nm (见图 2). 但是,当 NiO 加入量大于 8% 或煅烧温度高于 723K 时,  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线由 IV 型等温线向 III 型等温线转变,表明高 NiO 掺杂量或煅烧温度均能破坏半导体材料的介孔结构. 这是因为高 NiO 掺杂时,由于 NiO 大量进入  $\text{TiO}_2$  晶格从而破坏了介孔结构,而煅烧温度升高会使介孔烧结或塌陷. 由表 1 数据还可以看出,随着 NiO 加入量增加和煅烧温度的升高,半导体材料的比表面积急剧下降,而孔容却变化不大,这说明小孔含量变少. 另外,共沉淀法制备的  $\text{NiO-TiO}_2$  复合半导体也属介孔结构,其孔径集中于 4.3nm,但与模板剂法制备的  $\text{NiO-TiO}_2$  相比,可以发现其孔容及比表面积较小,说明共沉淀法制备的  $\text{NiO-TiO}_2$  复合半导体中孔数量较少.

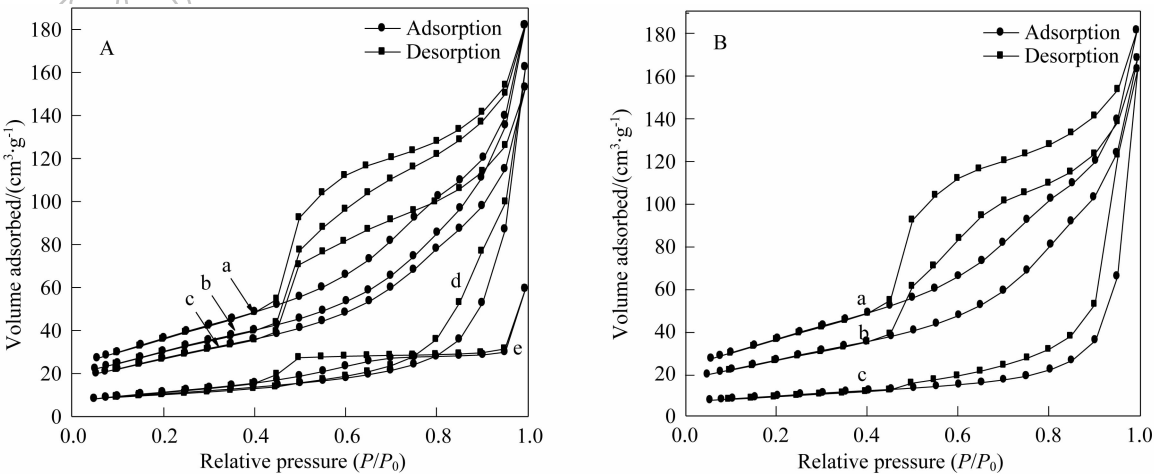


图 1  $\text{NiO-TiO}_2$  复合半导体的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线  
Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of  $\text{NiO-TiO}_2$  coupled semiconductors  
A: a. 2NiT-673; b. 4NiT-673; c. 8NiT-673; d. 10NiT-673; e. 2NiTi(P)  
B: a. 2NiT-673; b. 2NiTi-723; c. 2NiTi-773

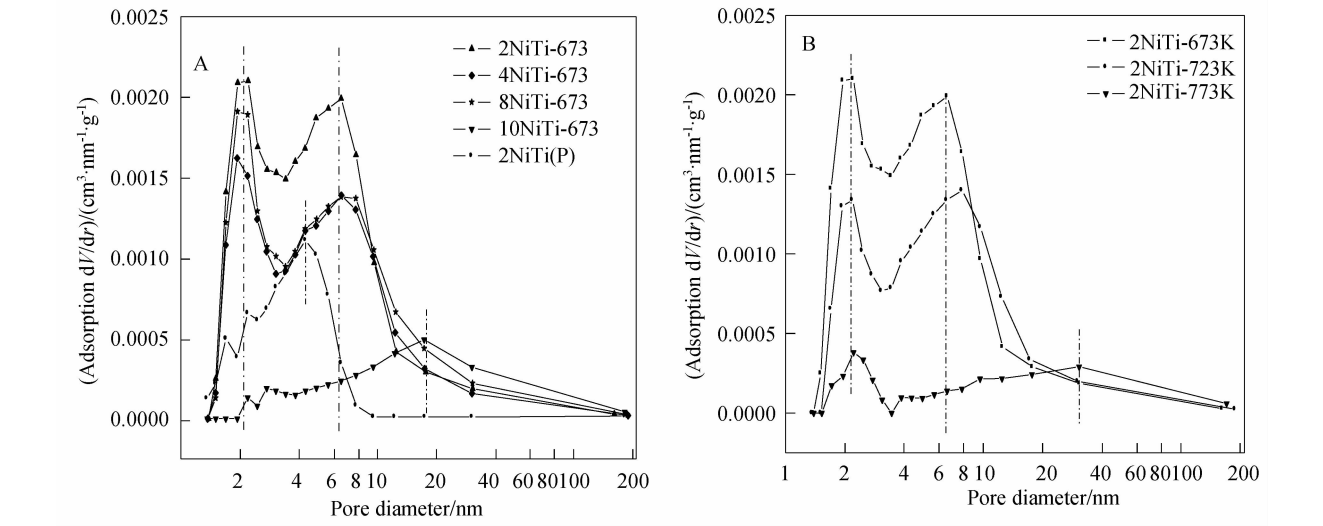


图2 NiO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体的孔分布图  
Fig. 2 Pore size distributions of NiO-TiO<sub>2</sub> coupled semiconductor

表 1 NiO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体的物理性质

Table 1 Physical properties of NiO-TiO<sub>2</sub> coupled semiconductor

Catalysts	Caclination temperature/K	$S_{BET}$ / $(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore diameter /nm	Pore volume / $(cm^3 \cdot g^{-1})$	Crystallite size* /nm
2% NiO-TiO <sub>2</sub>	673	133.70	2.2, 6.6	0.280	5.3
4% NiO-TiO <sub>2</sub>	673	111.80	2.2, 6.6	0.280	6.0
8% NiO-TiO <sub>2</sub>	673	99.90	2.2, 6.6	0.250	6.9
10% NiO-TiO <sub>2</sub>	673	37.10	17.4	0.240	7.2
2% NiO-TiO <sub>2</sub>	723	96.96	2.2, 7.8	0.260	6.1
2% NiO-TiO <sub>2</sub>	773	33.34	2.2,31	0.250	18.0
2% NiO-TiO <sub>2</sub>	823	—	—	—	19.6
2% NiO-TiO <sub>2</sub> (P)	673	41.60	4.3	0.093	—

\* Calculated from Scherrer formula

图 3 为 4NiTi-673 的 TEM 照片. 从低分辨 TEM 照片可以看出, NiO-TiO<sub>2</sub> 主要以纳米管状形式存在, 还有部分以卷曲的纳米带状形式存在, 其管长约 100nm, 直径 10nm 左右. 从高分辨照片可以看出, NiO-TiO<sub>2</sub> 明显分散着微晶颗粒, 通过对高分辨照片的

晶格条纹测量, 计算可得其晶面间距为 0.352nm, 与锐钛矿型的 TiO<sub>2</sub> (101) 面的晶面间距 0.352nm 一致 (PDF:89-4203), 可以断定表面微晶为 TiO<sub>2</sub> 晶粒. 除了微晶颗粒外, 还可观察到其表面形成了一定的非晶相层, 而 NiO 在表面分散较均匀.

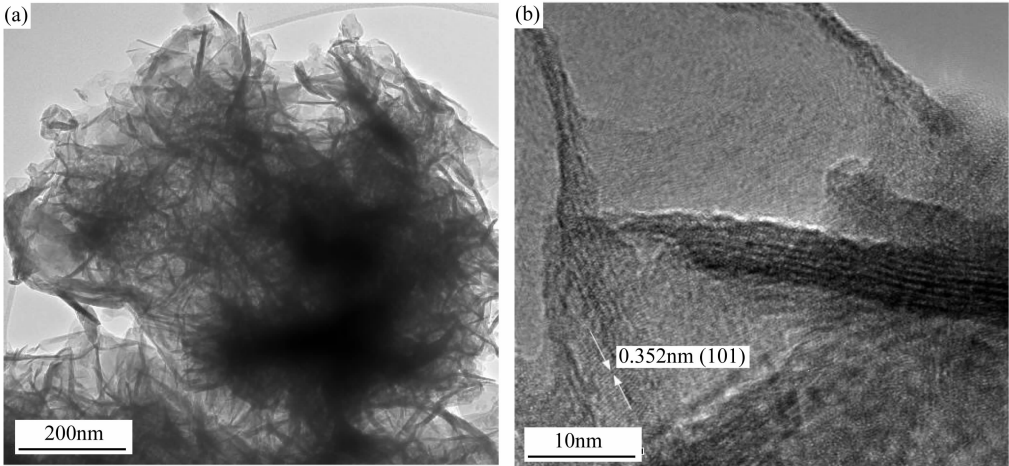


图 3 4NiTi-673 样品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM and HRTEM images of sample 4NiTi-673

2.2 复合半导体材料的表面结构分析

图 4 示出了不同 NiO 含量和煅烧温度下 NiO-TiO<sub>2</sub> 半导体材料的 XRD 图谱. 由图 4a ~ d 可知, 不同 NiO 含量的半导体材料的 XRD 衍射峰均较弥散, 说明所制备的各样品晶粒粒径均较小, 由 Scherrer 公式计算其粒径均在 8nm 以下(表 1), 并且随 NiO 含量的增加, 晶粒尺寸变化不大. 各谱图均在 2θ = 17. 7°、38. 46°、47. 92°、62. 57°、68. 52°和 82. 34°处出现了锐钛型 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰; 在 2θ = 62. 87°处出现了较弱的 NiO 特征衍射峰, 随着 NiO 含量的增加, 2θ = 62. 87°处的衍射峰并未明显增加, 说明 NiO 在 TiO<sub>2</sub> 内分散较好; 在 2θ = 32. 9°出现了较弱的 NiTiO<sub>3</sub> 特征衍射峰, 表明 TiO<sub>2</sub> 与 NiO 间存在着一定的作用, 形成了少量的复合氧化物. 另外, 还发现 2θ = 47. 92°处的衍射峰随着 NiO 含量的增加逐渐向低角度迁移, 同时 38. 46°、47. 92°、62. 57°及 82. 34°的衍射峰也比标准 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰位置稍稍偏低, 这表明 NiO 部分进入了 TiO<sub>2</sub> 晶格中, 由于 Ni 原子的半径小于 Ti 原子半径造成了 TiO<sub>2</sub> 晶胞变小.

图 4e ~ g 为不同焙烧温度下 2% NiO-TiO<sub>2</sub> 材料的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 随着焙烧温度的升高, 在 2θ = 25°处的无定形峰则分裂成三个明显的 TiO<sub>2</sub> 衍射峰, 并且归属于 TiO<sub>2</sub> 的所有衍射峰均明显增强, 表明 TiO<sub>2</sub> 晶粒逐步长大, 由表 1 中计算的晶粒大小数据也可以看出这一点. NiO 特征衍射峰也随着煅烧温度的升高逐渐尖锐, 说明其粒径也在增大. 与此同时, 随着煅烧温度的升高, TiO<sub>2</sub> 在 2θ = 47. 92°处的衍射峰明显向低角度迁移, 而在 2θ = 32. 9°出现的 NiTiO<sub>3</sub> 特征衍射峰逐渐增强, 表明 NiO 与 TiO<sub>2</sub> 作用逐渐增强.

图 5 为不同 NiO 含量的 NiO-TiO<sub>2</sub> 系催化剂的 TPR 谱图. 图 5a 在 395、500 和 578℃处出现了还原峰, 表明半导体材料表面存在三种形式的 NiO, 结合

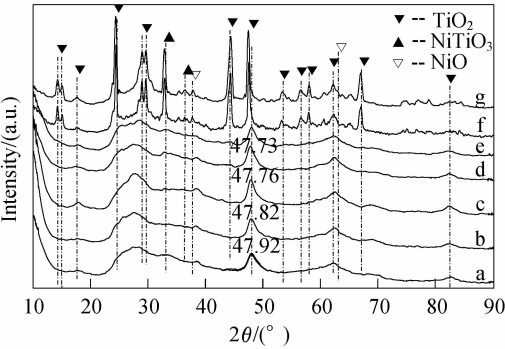


图 4 NiO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体的 XRD 谱图  
Fig. 4 XRD patterns of NiO-TiO<sub>2</sub> coupled semiconductors  
a. 2NiTi-673; b. 4NiTi-673; c. 8NiTi-673; d. 10NiTi-673; e. 2NiTi-723; f. 2NiTi-773; g. 2NiTi-823

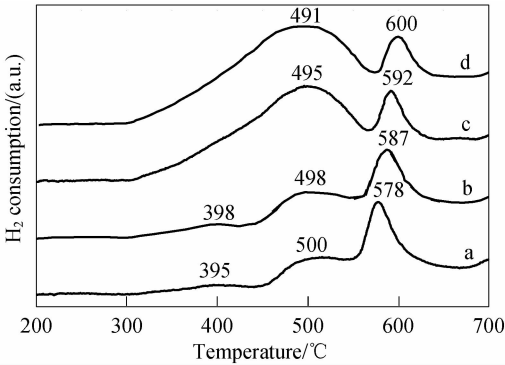


图 5 NiO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体的 TPR 谱图  
Fig. 5 TPR profiles of NiO-TiO<sub>2</sub> series coupled-semiconductor  
a. 2NiTi-673; b. 4NiTi-673; c. 8NiTi-673; d. 10NiTi-673

XRD 的分析结果, 可将上述还原峰分别归属为与 TiO<sub>2</sub> 无相互作用相 NiO 的还原、与 TiO<sub>2</sub> 存在作用的 Ni<sup>2+</sup> 的还原以及进入 TiO<sub>2</sub> 晶格中 Ni<sup>2+</sup> 的还原<sup>[12]</sup>. 随着 NiO 含量的增加, NiO 晶相态还原峰和与 TiO<sub>2</sub> 存在作用的 Ni<sup>2+</sup> 的还原峰面积增大, 并且还原峰温度有所降低, 表明 NiO 晶粒长大且与表面的作用减弱. 进入晶格中的 Ni<sup>2+</sup> 的还原峰面积随负载量增加而略有减小, 说明进入 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 Ni<sup>2+</sup> 量有所减小, 这可能是与负载量增加, 介孔结构被破坏以及比表面积下降有关. 此外, NiO 含量增加也促使进入 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 Ni<sup>2+</sup> 还原温度升高, 表明 NiO 与 TiO<sub>2</sub> 作用逐渐增强.

图 6 为不同焙烧温度的 NiO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体的 TPR 谱图. 随着煅烧温度的升高, 晶态 NiO 的还原峰变弱, 与 TiO<sub>2</sub> 存在作用的 Ni<sup>2+</sup> 的还原峰升高至 550℃ 附近并略有增强, 表明表面 NiO 与 TiO<sub>2</sub> 之间的作用加强, 促进了 NiO 的分散; 而归属于 TiO<sub>2</sub> 晶格中 Ni<sup>2+</sup> 的还原峰消失, 这是由于煅烧温度高于 723K 时, 原有结构被破坏, 并且晶格中的 NiO 向 NiTiO<sub>3</sub> 转变. 对比不同煅烧温度下的 TPR 图, 发现高温煅烧的半导体材料其耗氢峰面积明显降低, 这是因为大量的 NiO 转

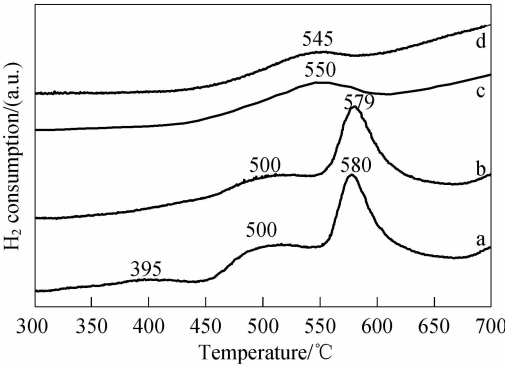


图 6 不同煅烧温度下 NiO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体的 TPR 谱图  
Fig. 6 TPR profiles of NiO-TiO<sub>2</sub> series coupled-semiconductor  
a. 2NiTi-673; b. 2NiTi-723; c. 2NiTi-773; d. 2NiTi-823

化为 NiTiO<sub>3</sub>,而 NiTiO<sub>3</sub> 所需还原温度较高,在本实验温度范围内无法还原<sup>[13]</sup>.

2.3 复合半导体材料的光响应性能

图 7 为不同 NiO 含量的 NiO-TiO<sub>2</sub> 材料的 UV-Vis DRS 谱图. 与 TiO<sub>2</sub> 相比, NiO-TiO<sub>2</sub> 吸光范围明显向可见光扩展, 吸光强度也明显增强, 其吸光限由 450nm 红移至 570nm, 这说明 NiO 与 TiO<sub>2</sub> 的复合作用改善了复合半导体材料的光吸收性能. 随着 NiO 添加量的增大, NiO-TiO<sub>2</sub> 对 200 ~ 600nm 光的吸收强度都有一定程度的增加, 在可见光区的增加尤其明显. 对于 10NiTi-673 样品, 发现其在可见光区的吸光率明显小于其它 NiO 含量的样品, 这可能与其介孔结构被破坏以及表面积降低有关. 另外, 沉淀法制备的复合半导体材料的吸光性能与模板剂法制备的相似, 但在可见光区域的吸光率却低于模板剂法制备的半

导体材料. 随着煅烧温度的升高(见图 8), 光吸收限变化不大, 但对于可见光范围内的光吸收率明显下降. 这可能是由于煅烧温度的升高, 使半导体材料的晶粒变大, 吸光性能变差.

为了确定半导体复合效应对  $E_g$  值的影响, 根据文献报道方法<sup>[14]</sup>, 通过  $[F(R)h\nu]^2 \sim h\nu$  曲线对复合半导体材料的  $E_g$  值进行了估算, 结果见图 9. 由图可知, 随着 NiO 含量的增加, NiO-TiO<sub>2</sub> 系列半导体材料  $E_g$  值明显降低, 说明 NiO 和 TiO<sub>2</sub> 间形成了 p-n 结. 煅烧温度升高也会明显降低  $E_g$  值, 这一方面是因为升高煅烧温度, 使 NiO 和 TiO<sub>2</sub> 间复合作用加强形成了 NiTiO<sub>3</sub>, 而 NiTiO<sub>3</sub> 的禁带较窄; 另一方面高温煅烧将使材料的颗粒尺寸明显增大, 使禁带变窄. 采用共沉淀法制备的 NiO-TiO<sub>2</sub> 材料具最低的  $E_g$  值, 这可能和其晶粒尺寸较大有关.

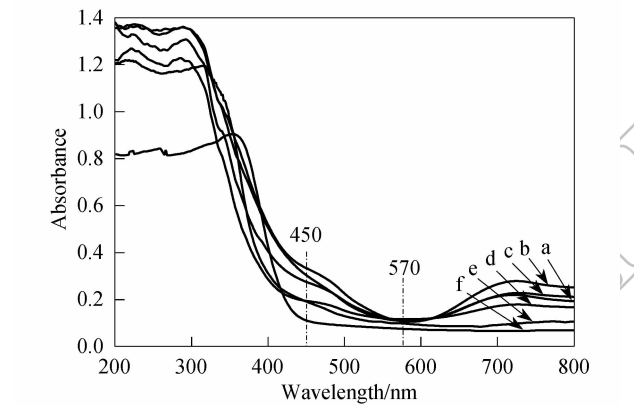


图 7 NiO-TiO<sub>2</sub> 系列复合半导体的 UV-Vis DRS 谱图  
Fig. 7 UV-Vis DRS spectra of NiO-TiO<sub>2</sub> series coupled semiconductor  
a. 10NiTi-673; b. 8NiTi-673; c. 4NiTi-673; d. 2NiTi-673; e. 2NiTi(P); f. TiO<sub>2</sub>

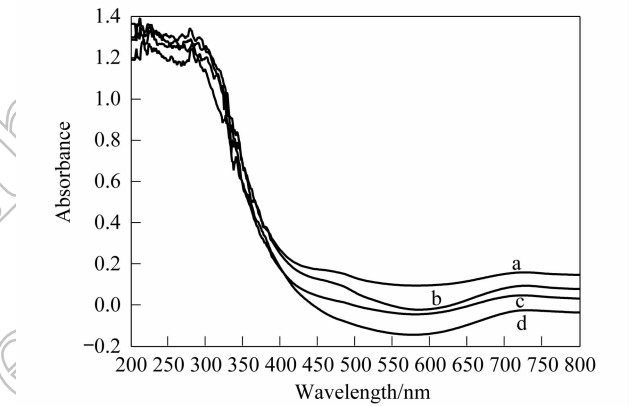


图 8 不同煅烧温度下 NiO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体的 UV-Vis DRS 图谱  
Fig. 8 UV-Vis DRS spectra of NiO-TiO<sub>2</sub> series coupled semiconductor  
a. 2NiTi-673; b. 2NiTi-723; c. 2NiTi-773; d. 2NiTi-823

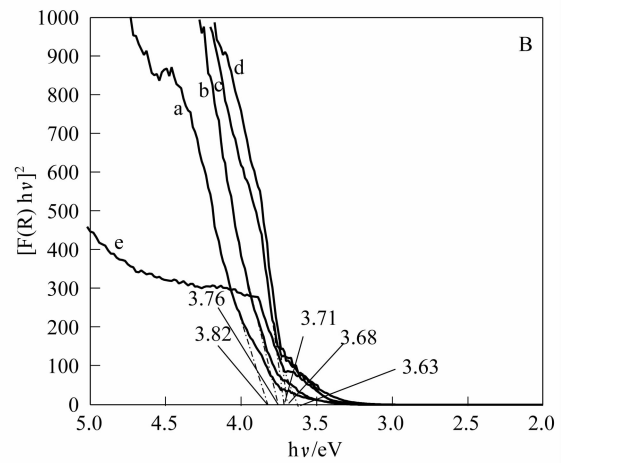
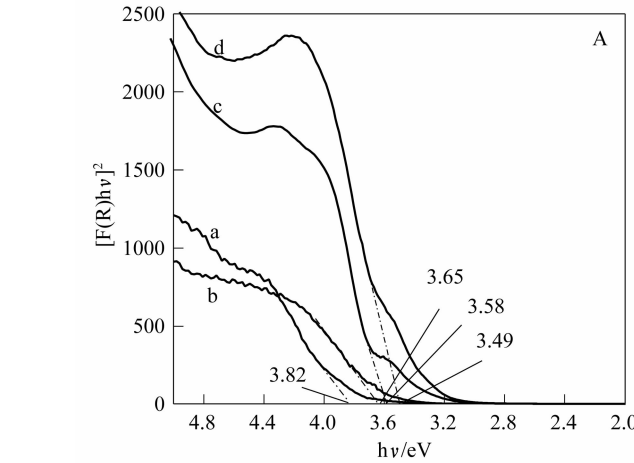


图 9 NiO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体的禁带能量计算  
Fig. 9 Band gap determination of NiO-TiO<sub>2</sub> coupled semiconductors  
A: a. 2NiTi-673; b. 4NiTi-673; c. 8NiTi-673; d. 10NiTi-673; B: a. 2NiTi-673; b. 2NiTi-723; c. 2NiTi-773; d. 2NiTi-823; e. 2NiTi(P)

### 3 结论

采用模板剂法可制备出具有介孔结构、大比表面积的 NiO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体,其以纳米管或带形式存在;NiO 含量和煅烧温度对所制备样品孔结构和表面积影响较大,当 NiO 加入量大于 8% 或煅烧温度高于 723K 时,无法获得具有介孔结构的半导体材料. NiO 在表面分布均匀且以三种不同形式存在于 TiO<sub>2</sub> 表面,其中,部分 NiO 与 TiO<sub>2</sub> 发生了较强作用,形成 NiTiO<sub>3</sub> 固熔体,部分 NiO 能进入 TiO<sub>2</sub> 晶格中. 介孔结构及大比表面积的复合半导体材料表现出了较高的可见光吸收率,NiO 与 TiO<sub>2</sub> 间存在明显的复合效应,当 NiO 含量由 2% 增加至 10% 时,其  $E_g$  值由 3.82eV 降至 3.49eV,有效地拓展了光响应范围.

#### 参考文献:

[1] 郝恩才,孙铁鹏. 高等学校化学学报,1998,19(8):1191-1194.

- [2] Zhang J C, Feng L Y, Wei J, *et al.* *Chinese Science Bulletin*, 2006, **51**(17):2050-2054.
- [3] 李芳柏, 古国榜. 物理化学学报, 2000, **16**(11):997-1002.
- [4] 姜洪波, 高 谦, 张青红(JIANG Hong-Bo, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18**(3):695-699.
- [5] Kudo A, Tanaka A, Domen K, *et al.* *J. Catal.*, 1988, **111**(2):296-301.
- [6] Kudo A, Domen K, Maruya K, *et al.* *Chemical Physics Letters*, 1987, **133**(6):517-519.
- [7] Domen K, Naito S, Onishi T, *et al.* *Chemical Physics Letters*, 1982, **92**(4):433-434.
- [8] Domen K, Kudo A, Onishi T. *J. Catal.*, 1986, **102**(1):92-98.
- [9] 白秀敏, 邹丽霞, 齐文刚, 等. 中国钨业, 2006, **21**(3):25-29.
- [10] 孔令丽, 钟顺和(KONG Ling-Li, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(5):1203-1208.
- [11] Chen S F, Zhang S J, Liu W, *et al.* *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **155**:320-326.
- [12] 朱毅青, 林西平, 王占华, 等. 分子催化, 2000, **14**(3):184-191.
- [13] 尹红伟, 陈吉祥, 张继炎. 催化学报, 2007, **28**(5):435-440.
- [14] Ferreira R, Oliveira P, Noronha F. *Appl. Catal. B*, 2001, **29**(4):275-283.