

掺钴氧化钛电极的制备、表征及其光电性能*

谌攀, 曹江林, 冷文华**, 王健明

(浙江大学玉泉校区化学系, 杭州 310027)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在纯钛片上制备了掺 Co 氧化钛薄膜光电极, 运用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)等分析手段对其进行表征, 并对其结构和性能的相互关系进行了研究. 结果表明, 掺 5% Co, 500℃ 热处理的 TiO₂ 电极具有最大的可见光响应. 过量的 Co 掺入将析出新相 CoTiO₃, 并促使 TiO₂ 由锐钛矿型转变为金红石型, 使电极光电效应减低. 而高温处理的掺钴 TiO₂ 也将析出 CoTiO₃, 对电极光电性能有阻碍作用.

关键词: 氧化钛电极; 钴掺杂; 光电性质; 可见光;

中图分类号: O641 文献标识码: A

Preparation, Microstructure and Photoelectrochemical Properties of Co Doped Titanium Oxide Electrodes*

Shen Pan, Cao Jianglin, Leng Wenhua**, Wang Jianming

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The Co doped titanium oxide film was prepared on pure titanium plates by sol-gel dip-coating technique using Co(II) metal salts and tetrabutyltitanate (Ti(OC₄H₉)₄) as precursors. The microstructure and photoelectrochemical properties of 5% Co doped-TiO₂ film photoelectrode were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, photocurrent response spectra, etc. The wavelength of the light source in the experiment was more than 460 nm. Various Co(II) metal salts (Co(NO₃)₂, Co(AC)₂ and CoSO₄) were chosen to compare the influence of different dopant precursors and the photocurrent response spectra showed that Co(AC)₂ was better than the other two. Thus, the work focused on Co(AC)₂ dopant. It was found the photoelectric efficiency of 5% Co doped-TiO₂ film photoelectrode was remarkably higher than that of pure TiO₂ film photoelectrode. It suggested that suitable content of doped Co(II) in TiO₂ can efficiently extend the light absorption properties to the visible region, which was probably due to the fact Co(II) can generate crystal effect on TiO₂ crystal lattice. The amount of doped Co(II) was an important factor affecting photocatalytic activities, the optimum amount of doped Co(II) was 5%. With increasing the content of doped Co, the separate phase of CoTiO₃ appeared, which reduced the value of photocurrent of 5% Co doped-TiO₂/Ti film electrode. Furthermore, excessive doped Co(II) promoted the anatase-rutile phase transformation process and reduced the temperature of phase transition. In addition, when the heating temperature was above 500℃, the X-ray diffraction showed few separate phases of CoTiO₃ appeared and some anatase phases converted to rutile phases. 5% Co-doped-TiO₂/Ti electrode formed at 500℃ with 2 coating layers had the highest photoelectric efficiency under the visible light ($\lambda > 460$ nm).

Key word Titanium oxide electrode, Co doped, Photoelectrochemistry, Visible light

* 国家自然科学基金资助项目(20107006). ** 通讯联系人, E-mail: Lengwh@css.zju.edu.cn

收稿日期: 2002-07-10; 修回日期: 2002-10-15.

1 引 言

半导体光催化剂由于在光电转换和催化氧化环境污染领域具有突出的优点,故具有广阔的应用前景.其中尤以 TiO_2 以其无毒、稳定的光电活性和高效性而备受关注^[1-3].但是,二氧化钛光催化剂带隙较宽(3.2 eV),只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光,而太阳光中小于 410 nm 的紫外光不到 5%,扩展其光谱响应无疑将具有重要的现实意义.

近来许多研究表明金属离子掺入有利于促进光生载流子的分离或扩大光谱响应范围. Mizushima 等通过光电流测量研究了 V、Cr、Mn 和 Fe 掺杂 TiO_2 的性能^[4-6],并通过理论计算说明这些金属离子掺杂对提高二氧化钛的光吸收波长是有利的. Choi 等详细研究了元素周期表中大部分过渡金属元素的掺杂,并运用能带结构对掺杂的作用机理进行分析^[7],发现 V、W、Fe 可提高光生载流子的分离效率. Li 等用溶胶凝胶法制备 $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ 催化剂对可见光有响应^[8],并能减少电子空穴的复合. Iwasaki 等最近首次用 NAC-FAS (nanometer-sized crystal formation in alcoholic solutions) 新方法制备的掺 Co 二氧化钛光催化剂在可见光下有光响应^[9].但几乎都集中在粉末态光催化剂的研究上,而催化剂的固载化是代表光催化氧化污染物技术实用化的方向.为改善薄膜催化剂的性能,开发具有特殊功能的薄膜光电极,本工作对掺钴氧化钛电极的制备和光电性能进行了研究.其光电催化降解环境污染物将在另文报道.

2 研究方法

2.1 氧化钛膜的制备及表征

取 34 mL 钛酸丁酯溶于 11.7 mL 无水乙醇中(A液);另将 0.4 mL 去离子水、2 mL 盐酸溶于 11.7 mL 无水乙醇中(B液).缓慢地将 B 液滴入 A 液中,搅拌 30 min 后得到无色透明的溶胶.掺钴溶胶是将不同量的钴盐溶于 B 液,滴入 A 液中得到不同浓度的掺钴氧化钛溶胶(掺钴浓度摩尔比: $n_{\text{Co}}/n_{\text{Ti}} = x\% \text{ Co}$).

将工业纯钛片(厚度 0.15 cm,含量不小于 99.7%),切割成 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 薄片,依次经水砂纸、0# 和 8# 金相砂纸打磨光滑,置入 $\text{HNO}_3:\text{HF} = 3:1$ (体积比)混合液中刻蚀 30 s,再经乙醇和去离子水清洗,自然干燥,保存待用.将钛片垂直浸入上述制好

的溶胶中,静置 30 s,以 2 cm/s 的速度提拉,湿膜在空气中露置 5 min,放入马福炉中以设定温度焙烧 5 min,即在钛片上涂膜一层.重复以上过程,最后一次则焙烧 30 min.即在钛片上得到不同层数掺钴氧化钛薄膜.将制好的钛片背面点焊导线后,除工作部分(1 cm^2)外其余用环氧树脂密封.即得到掺钴氧化钛电极.溶胶露置在空气中,自然干燥 3 天得到凝胶,放入马福炉中于设定温度焙烧 0.5 h,经研细得到粉末样品.物相鉴定是在日本产 Rigaku D/max-3B 型 X 射线衍射仪上进行($\text{CuK}\alpha$ 为辐射源,40 kV,40 mA,8°/min,衍射角 2θ 为 $20^\circ \sim 90^\circ$).膜的形貌和聚集状态用美国 Amray 公司的 Amray1840 型扫描电子显微镜观测.

2.2 电化学测量

电化学测试在常规硼硅酸玻璃三电极系统中进行,其中二氧化钛电极为工作电极(WE,面积为 1 cm^2),Pt 丝为对电极(CE),饱和甘汞电极作参比电极(SCE),0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 (pH = 7) 为支持电解质,NaOH 或 H_2SO_4 调节 pH,全部溶液均用分析纯化学试剂和二次蒸馏水配制.1 kW 的氙灯为光源.以 0.1 mol/L $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 1 \text{ g/L Na}_2\text{CO}_3$ 混合液为滤光液,以切除 $\lambda < 460 \text{ nm}$ 的光.文中所有电位均相对于饱和甘汞电极.

3 结果与讨论

3.1 不同钴前驱体的影响和电极形貌

为了比较不同前驱体对电极性能的影响,我们选取了三种钴盐($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{AC})_2$ 、 CoSO_4)作为溶胶前驱体来比较.图 1 是不同前驱体制备的电极在可见光下的线性扫描图.从图中可以看出,以 $\text{Co}(\text{AC})_2$ 为前驱体制做的电极光电效应最好,而以 CoSO_4 为前驱体制备的电极光电效应最差.可能是由于 $\text{Co}(\text{AC})_2$ 为有机物,在溶胶中能够更好的与钛酸丁酯水解完全,且在烧结过程中,有机物更易挥发的原因.在此基础上,我们选择了 $\text{Co}(\text{AC})_2$ 作为后续溶胶前驱体.图 2 是 500°C 下以 $\text{Co}(\text{AC})_2$ 为前驱体焙烧制得的 5% Co-TiO₂ 电极 SEM 图(放大 5000 倍),可见电极表面是多孔、网状裂缝的表观结构.这是由于干燥时颗粒收缩和应力造成,当然不排除在烧结过程中由于膜层之间及基底的热膨胀系数差异造成.多孔结构有利于增大催化剂的比表面积,增加催化活性点.

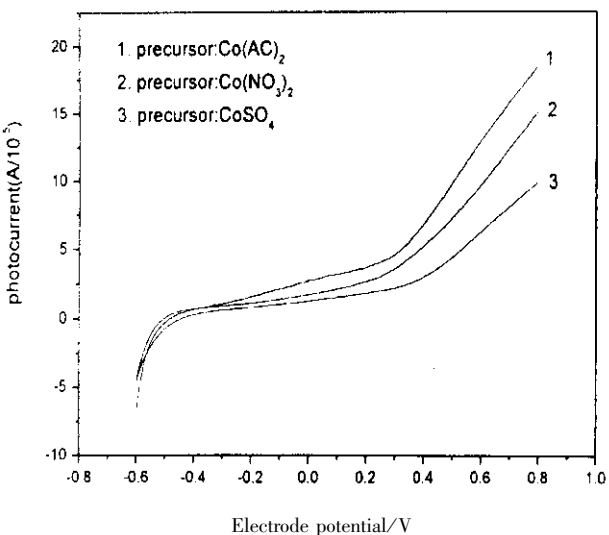


图 1 不同 Co 前驱体掺杂 TiO₂/Ti 薄膜电极线性扫描图
0.5 mol/L Na₂SO₄, pH = 7.0

Fig. 1 Linear sweep voltammograms recorded for TiO₂/Ti electrodes prepared in various Co precursors

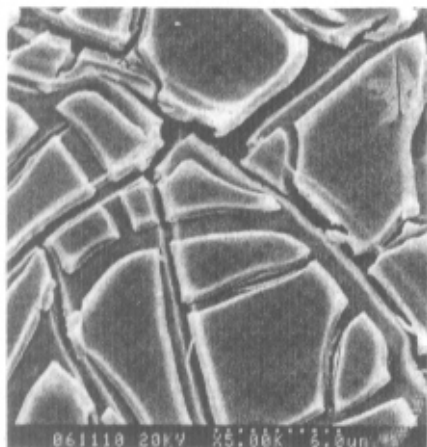


图 2 5% Co-TiO₂/Ti 薄膜电极的 SEM 图

Fig. 2 SEM of 5% Co-TiO₂/Ti electrode formed at 500°C

3.2 掺钴杂量的影响

图 3 是纯 TiO₂ 电极及掺不同量 Co 电极(焙烧温度 500°C)在可见光照下的光伏响应. 由图 3 可以看出, 纯 TiO₂ 电极在可见光下几乎没有电流响应, 即使外压在 0.8 V 下也只有 8 μA. 这表明 TiO₂ 能带间隙中不存在产生可见光响应的中间能级. 而掺 Co 电极在可见光下电流响应远高于 TiO₂ 电极, 且随掺 Co 量的增加, 光电流依次增大, 在掺 5% Co 时达到最大, 之后随掺 Co 量的增加, 光电流反而下降.

从图 4 掺钴氧化钛粉末 XRD 图得知, 5% Co-

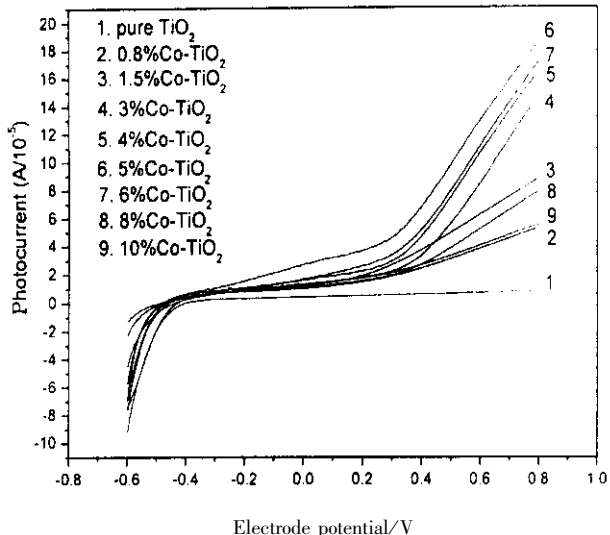


图 3 掺不同量 Co 的 TiO₂ 电极在不同电位下的光电流响应
0.5 mol/L Na₂SO₄, pH = 7.0

Fig. 3 Linear sweep voltammograms recorded for x% Co-TiO₂/Ti electrodes formed at 500°C

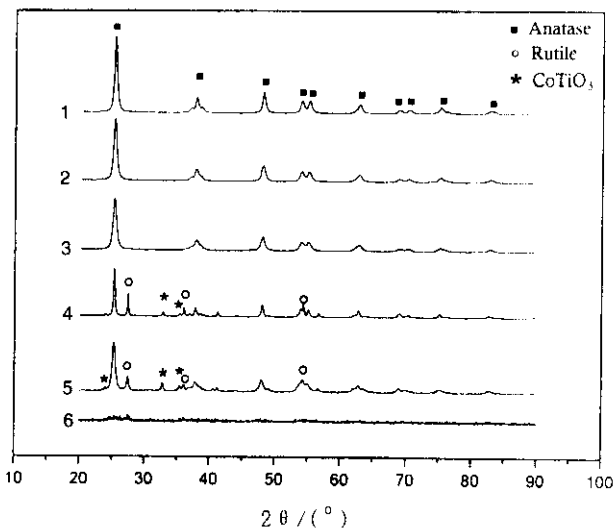


图 4 掺钴 TiO₂ 粉末 XRD 图

Fig. 4 XRD spectra of x% Co-TiO₂ powders formed at different temperatures

1. TiO₂ 500°C, 2. 0.8% Co-TiO₂ 500°C,
3. 5% Co-TiO₂ 500°C, 4. 5% Co-TiO₂ 600°C,
5. 10% Co-TiO₂ 500°C, 6. 5% Co-TiO₂ 300°C

TiO₂ 并没有检测到 Co 的异相峰, 此时 Co²⁺ 能完全进入晶格, 而 10% Co-TiO₂ 的粉末出现了 CoTiO₃ 的异相峰, 说明过多的 Co²⁺ 掺杂必然有一部分将不能进入晶格, 而与 TiO₂ 形成 CoTiO₃ 固溶体析出. 而且随着掺钴量的增加, 锐钛矿特征峰强度依次降

低,这是因为钴离子进入 TiO_2 晶格,产生晶体畸变,晶体对称性降低.

因 Co^{2+} 的离子半径为 72 pm ,与 Ti^{4+} 的离子半径 (68 pm) 比较接近,容易取代晶格位置上的 Ti^{4+} 或者进入晶格间隙,使 Co^{2+} 在 TiO_2 中分布更加均匀,从而在晶格中产生了晶体缺陷,在缺陷位置附近对电子的束缚比较小,从而对可见光有响应.但随掺 Co 增加,光电流反而下降,由上述 XRD 分析可知,此时 Co 和 TiO_2 形成了新相 CoTiO_3 ,聚集在 TiO_2 表面,减少 TiO_2 的有效表面积,这和在生成 CoTiO_3 相后催化剂的活性下降的结论^[9]一致.

同时,由图 4 可以看出,在 500°C 下,掺 5% Co

样品还是锐钛矿型,而掺 10% Co 时却出现了金红石型,说明 Co 含量的增加对相变温度也产生影响.过量的 Co 掺杂,它能弥漫在 TiO_2 晶格中使其产生晶体缺陷,并可能成为金红石型优先成核的中心,从而使 TiO_2 由锐钛矿型向金红石型转变的温度降低^[10].金红石型的产生对光电流是不利的,这也能说明图 3 中过多 Co 掺杂下光电流反而下降的事实.

如果说电极的线性扫描时电流包含了电极界面的充电电流,那么稳态电流可能更具有说服力.图 5 (a)为外压 0.5 V 下各电极的光电响应.由图 5 看出它表现出上述同样的规律.电极的短路光电流亦证明了上述规律(图 5(b)).

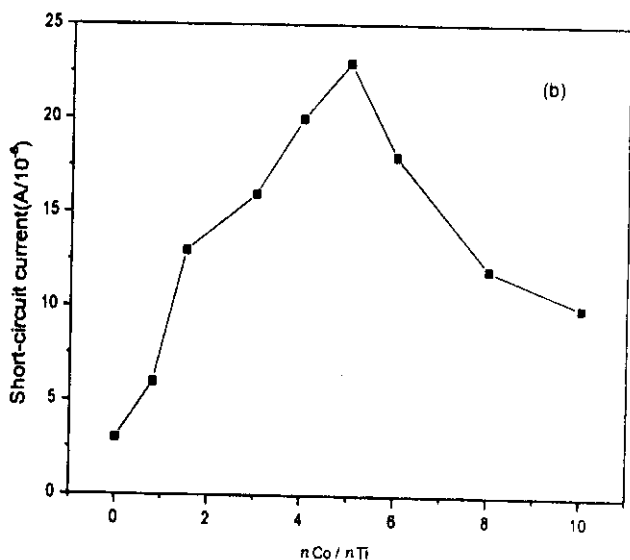
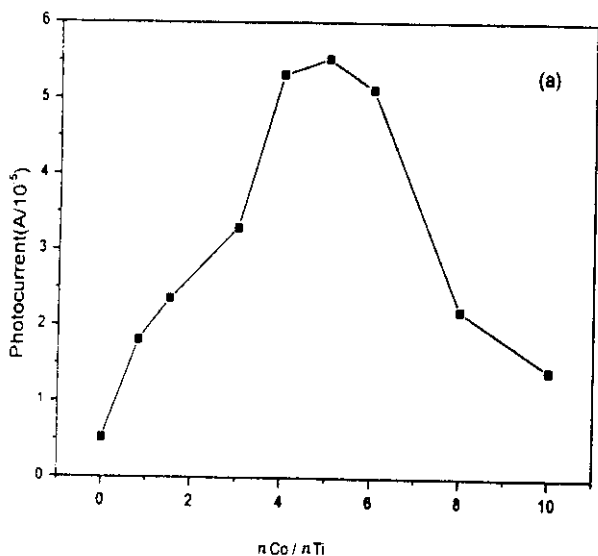


图 5 (a)外压 0.5 V 下 $x\%$ Co- TiO_2 电极的稳态光电流, (b) $x\%$ Co- TiO_2 电极的短路光电流

Fig. 5 (a) Steady-state photocurrent with $+0.5 \text{ V}$ (vs. SCE) bias potential against $n\text{Co}/n\text{Ti}$ for electrodes

(b) Short-circuit photocurrent against $n\text{Co}/n\text{Ti}$ for electrodes ($0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 7.0$)

3.3 热处理温度的影响

图 6 是在不同焙烧温度下掺 5% Co 的 TiO_2 电极,在可见光照射下的线性扫描图.由图中可以看出 300°C 下焙烧的电极光电流最小,电极光电流在 500°C 下达到最大值,之后随着温度增加依次下降.结合图 4 XRD 不难分析其原因:样品在烧结温度 300°C 并未出现晶体衍射峰,电极此时基本是无定型的,表面态较多,光生载流子易复合,随着温度升高氧化钛晶型变完整并逐渐由锐钛矿型向金红石型转变,已有证明锐钛矿型氧化钛光电响应大于金红石型^[11,12],此外,高温出现的 CoTiO_3 也不利于光电流产生^[9],故随着温度增高,电极光电流下降.

3.4 涂膜层数的影响

图 7 是涂膜层数对掺 5% Co 电极光电流的影响.涂膜 2 层 TiO_2 的电极光电流呈现出最大值,之后随着涂膜次数的增加,光电流依次下降.涂膜层数越多,薄膜的厚度也越厚,空间电荷层厚度增大,吸收光程增大,同时空间电荷层增厚,能带弯曲增大,光生载流子分离效果更好,所以光电流大;但是,当厚度增大到一定值时,空间电荷层电场梯度减弱,光生载流子复合几率增大,光电流减小^[13].故存在一个最佳厚度问题.

4 结 论

1. 掺钴氧化钛电极在波长大于 460 nm 时具有

较高的可见光响应, 以前驱体醋酸钴较好. 随掺钴含

量增加光电流增大, 但过量的钴掺入将生成新相 CoTiO_3 , 并使相转变温度降低, 在本实验条件中, 掺钴最佳浓度为 5%.

2. 掺钴电极光电响应效果依赖于焙烧温度, 在 500℃ 下, 电极表现出最好的可见光电响应.

参 考 文 献

[1] Shen Hangyan(沈杭燕), Zhang Jinxia(张晋霞), Tang Xinsuo(唐新硕). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001 , **14** : 497

[2] Hao Yanzhong (郝彦忠), Yang Maizhi (杨迈之), Yu Zhen (余帧), *et al. Acta Phys. -Chim. Sin.* (物理化学学报), 1998 , **14** : 309

[3] Boschloo G K , Goossens A , Schoonman J. *J. Electrochem. Soc.* , 1997 , **144** : 1311

[4] Mizushima K , Tanaka M , Asai A , Iida S. *J. Phys. Chem. Solids* , 1979 , **40** : 1129

[5] Wong W K , Malati M A. *Sol. Energy* , 1986 , **36** : 163

[6] Mo S D , Lin L B , Lin D L. *J. Phys. Chem. Solids* , 1994 , **55** : 1309

[7] Choi W , Termin A , Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.* , 1994 , **98** : 13669

[8] Li X Z , Li F B , Yang C L , Ge W K. *J. Photobio. A : Chem.* , 2001 , **141** : 209

[9] Mitsunobu Iwasaki , Masayoshi Hara , Hiromi Kawada , *et al. Journal of Colloid and Interface Science* , 2000 , **224** : 202

[10] Bonamali Pal , Maheshwar Sharon , Gyoichi Noami. *Materials Chemistry and Physics* , 1999 , **59** : 254

[11] Ramis G , Busca G , Cristiani C , *et al. Langmuir* , 1992 , **8** : 1744

[12] Tanaka K , Capule M F V , Hisanaga T. *Chem. Phys. Lett.* , 1991 , **187** : 73

[13] Tong Shaoping (童少平), Leng Wenhua(冷文华), Zhang Zhao(张昭), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002 , **15** : 65

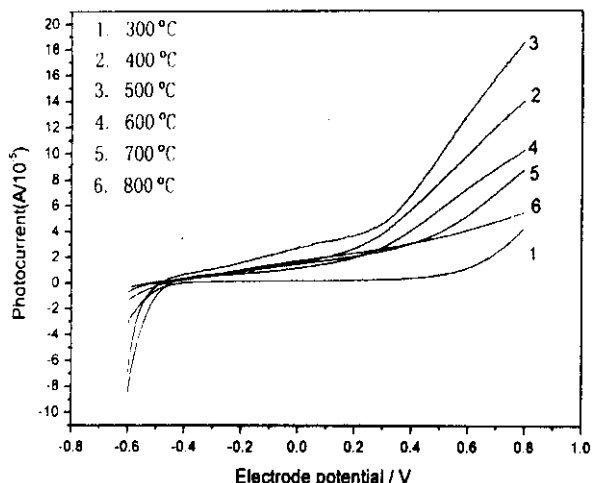


图 6 焙烧温度对光电流的影响

Fig. 6 Linear sweep voltammograms recorded for 5% Co-TiO₂/Ti electrodes heated at different temperatures
0.5 mol/L Na₂SO₄ , pH = 7.0

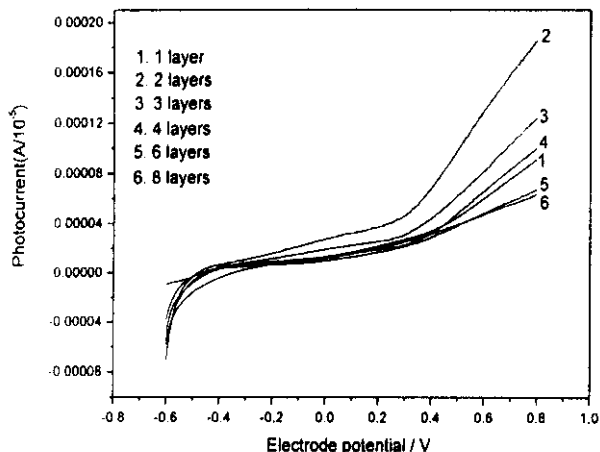


图 7 提拉层数对光电流的影响

Fig. 7 Linear sweep voltammograms recorded for 5% Co doped-TiO₂/Ti electrodes coated with different layers
0.5 mol/L Na₂SO₄ , pH = 7.0