

Sb 掺杂二氧化钛光电极的制备与性能研究

顾明广, 苏芳*

(燕京理工学院工学院, 河北 三河 065201)

摘要:采用水热法制备了 Sb 掺杂的二氧化钛纳米棒(Sb-TNR)光电极材料,分析了 TNR 和 Sb 掺杂 TNR 的微观结构和光电化学性能。结果表明,Sb 部分取代了 TNR 中 Ti 的位点,从而形成 Sb 均匀掺杂的 Sb-TNR 晶体结构。TNR 和 Sb-TNR 具有较好的光电流稳定性,且 Sb 掺杂有助于提升电荷转移效率和提高光电催化效率与光电活性,Sb-TNR 具有更好的光电化学性能。掺杂 Sb 的 TNR 的光电流密度要高于未掺杂 Sb 的 TNR,且掺杂 5% Sb 的 TNR 具有最高的光电流密度,即具有最佳的光电响应特性。

关键词:Sb 掺杂;二氧化钛;微观结构;光电化学性能

中图分类号:TM914.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)08-0172-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.034

Preparation and properties of Sb doped titanium dioxide photoelectrode

GU Ming-guang, SU Fang*

(School of Engineering, Yancheng Institute of Technology, Sanhe 065201, China)

Abstract:Sb doped titanium dioxide nanorods (Sb-TNR) are prepared by hydrothermal method.The microstructure and photoelectrochemical properties of TNR and Sb-TNR are compared and analyzed.The results show that Sb will partially replace Ti sites in TNR,thus forming Sb uniformly doped Sb-TNR crystal structure.Both TNR and Sb-TNR are n-type semiconductors, and have good photocurrent stability.Sb doping helps to improve charge transfer efficiency, photocatalytic efficiency and photoelectric activity.Sb-TNR has better photoelectrochemical properties than TNR.The photocurrent density of Sb-TNR is higher than that of TNR without Sb.Sb-TNR containing 5% of Sb has the highest photocurrent density,meaning the best photoelectric response characteristics.

Key words:Sb doping; TiO₂; microstructure; photoelectrochemical properties

二氧化钛由于具有储量丰富、能带间隙合适和光催化性能良好等特性而在光阳极材料中具有良好应用前景^[1],近年来不同形式的二氧化钛薄膜(纳米棒、纳米管等)被不断开发出来并成功地应用于光催化燃料电池的光阳极材料中^[2-3]。然而,二氧化钛波长短(仅响应占太阳光 3%~5%的紫外光),光催化性能由于光生电子和空穴复合严重而降低,造成实际应用过程中对太阳能的利用率偏低^[4]。较为可行的方法是在二氧化钛基质中掺杂金属元素和非金属元素(S、N、Si等),通过引入杂质能级、增强电荷传输能力和增加载流子浓度等来抑制光生电子和空穴的复合并降低复合率,提高光电极材料的光催化效率^[5-7]。然而二氧化钛基质的掺杂改性研究主要集中在 Fe、Co 和 Ni 等元素上,关于稀土 Sb 掺杂对二氧化钛基质光电极材料微观结构和光电化学性能影响鲜有报道^[8-9]。笔者通过水热法制备了不同 Sb 掺杂量的 Sb 掺杂的二氧化钛纳米棒(Sb-

TNR)光电极,并考察了 Sb 对光电极材料光电化学性能的影响,结果将有助于高光催化效率的二氧化钛光电极材料的开发与应用。

1 材料与方法

1.1 实验原料

FTO 电极基底材料,大连七色光太阳能科技开发有限公司生产;丙酮、无水乙醇、盐酸、钛酸四丁酯、SbCl₃、无水硫酸钠,均为分析纯,国药化学试剂集团有限公司生产;自制去离子水。

1.2 试样制备

二氧化钛纳米棒(TNR)晶种层的制备:将 FTO 加工成 2 cm×4 cm,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水清洗后在氮气气氛下吹脱干燥;将 0.15 mL 钛酸四丁酯和 15 mL 无水乙醇混合均匀后,转入 SC200-SE 型精密匀胶机旋涂仪上,在转速 2 250 r/min 条件下将混合溶液旋涂在 FTO 导电面上,置于 FR-

收稿日期:2021-09-08;修回日期:2022-06-09

基金项目:河北省青年科技支持项目(19HB8302)

作者简介:顾明广(1978-),男,硕士,副教授,研究方向为化学工程,guangming781@sina.com;苏芳(1979-),女,硕士,副教授,研究方向为功能材料,通讯联系人,hanchan7802@163.com。

1210型精密烘箱中进行58℃/0.5h的干燥处理,然后在TOPPER-31750A型马弗炉中进行425℃/3h的退火处理。

Sb掺杂的二氧化钛纳米棒(Sb-TNR)光电极的制备:采用一步水热法制备Sb-TNR,预先将28 mL HCl、28 mL H₂O和0.68 mL 钛酸四丁酯混合均匀,然后加入质量分数分别为0%、2%、5%和8%的SbCl₃并搅拌均匀,得到Sb-TNR的前驱体溶液。将TNR晶种层垂直放在KH-200型水热反应器中并靠着容器壁固定,然后加入配置好的前驱体溶液,并将反应器置于FR-1210型精密烘箱中进行168℃/7h的恒温加热处理,冷却后将FTO取出并进行去离子水清洗,氮气气氛下吹脱干燥后在TOPPER-31750A型马弗炉中进行485℃/4h的煅烧处理,随炉冷却后得到Sb-TNR,其中,不加入SbCl₃(0%)制备得到的光电极即为TNR。

1.3 测试方法

利用日立S-4800型扫描电镜和日本电子JEM-2010型高分辨透射电镜观察Sb-TNR的显微形貌和微观结构,并用附带能谱仪进行元素面扫描分析;利用帕纳科Empyrean锐影X射线衍射仪进行物相分析,Cu靶K α 辐射,步长为0.05°/min;利用HORIBAXploRA INV型拉曼光谱仪对TNR和Sb-TNR进行拉曼光谱分析;利用ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪进行元素组成和价态分析,Al靶K α 辐射;利用Evolution201/220型紫外-可见光谱仪进行光吸收性能测试,参比试样为硫酸钡,扫描速率100 nm/s。伏安特性曲线、交流阻抗谱图和Mott-Schottky曲线测试在CHI 660型电化学工作站上进行^[10],标准三电极体系,光电极材料、铂片和Ag/AgCl电极分别为工作电极、对电极和参比电极,介质为0.1 mol/L硫酸钠溶液,光源为PL-X300D氙灯光源,滤光片为AM1.5(模拟太阳光强度100 mW/cm²),设置光电极材料与光源间距为15 cm。

2 结果与分析

Sb-TNR的扫描电镜和透射电镜显微形貌和结构及元素面扫描图如图1所示。从图1(a)和图1(b)中可以看出,二氧化钛纳米棒已经成功垂直生长在FTO基底上,Sb-TNR薄膜厚度约2.74 μ m,Sb-TNR较为均匀地分布在FTO基底上、直径相差不大(约0.2 μ m)。从图1(c)和图1(d)中可以看出,单根Sb-TNR的直径约248 nm、长2.73 μ m,与

图1(b)中插图的截面形貌观察结果基本一致;选区电子衍射花样分析结果表明,Sb-TNR为典型的沿[100]晶面生长的金红石型二氧化钛结构;分别对图1(d)中区域e和区域f进行微观结构分析,结果表明,底部(区域e)和边缘(区域f)的晶面间距分别为0.295 nm(金红石型二氧化钛(001)晶面)和0.325 nm(金红石型二氧化钛(110)晶面)。对图1(c)的单根Sb-TNR进行元素面扫描分析,从图1(g)~

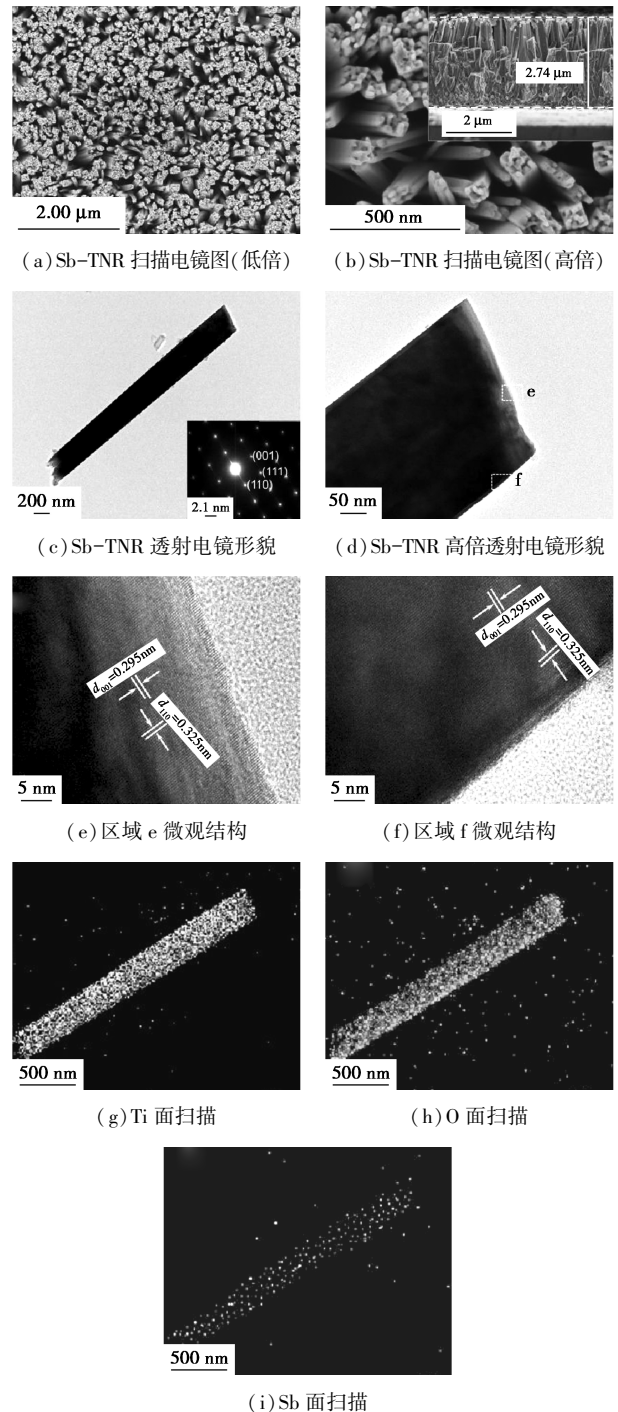


图1 Sb-TNR的扫描电镜和透射电镜显微形貌和结构

图 1(i)中可以看出,元素 Ti、元素 O 和元素 Sb 都均匀分布在 Sb-TNR 上,未出现局部偏聚现象。综合而言,采用水热法在 FTO 基底上已经成功制备出厚 2.73 μm 、直径约 248 nm 并沿 [100] 晶面轴向生长的金红石型二氧化钛结构的 Sb-TNR 薄膜。

FTO、TNR 和 Sb-TNR 的 XRD 谱图和拉曼光谱图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,Sb-TNR 在 (101) 和 (002) 晶面呈现出典型金红石型二氧化钛衍射峰,且垂直于 FTO 基底生长的 Sb-TNR 在 (002) 晶面的衍射峰较强。从图 2(b)中可以看出,TNR 和 Sb-TNR 在 237.3、447.8 cm^{-1} 和 612.0 cm^{-1} 处分别出现了金红石型二氧化钛的双质子键、O—Ti—O 键和 Ti—O 键的伸缩振动峰,且 TNR 在 237.3 cm^{-1} 和 447.8 cm^{-1} 处的伸缩振动峰要强于 Sb-TNR,而在 612.0 cm^{-1} 处的伸缩振动峰强度要弱于 Sb-TNR,这主要与 Sb 掺杂会在一定程度上取代 TNR 中 Ti 的位置而破坏 Sb-TNR 的晶体结构有关^[11]。

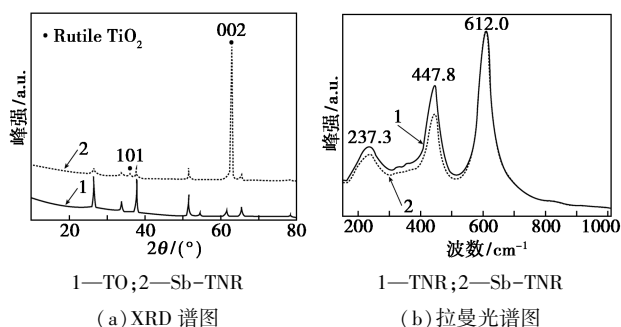


图 2 FTO、TNR 和 Sb-TNR 的 XRD 谱图和拉曼光谱图

Sb-TNR 光电极材料的 XPS 图谱如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,Sb-TNR 在 200~600 eV 范围内出现了 O 1s、Sb 3d、Ti 2p 和 C 1s 特征峰,表明 Sb-TNR 光电极材料中 O、Sb 和 Ti 元素的存在,而 C 是试样制备过程中产生的。从图 3(b)中可以看出,在 458.2 eV 处存在 Ti 2p_{3/2} 特征峰、在 464.0 eV 处存在 Ti 2p_{1/2} 特征峰,表明 Sb-TNR 光电极材料中 Ti 的化合价为 +4 价。从图 3(c)中可以看出,在 529.3 eV 和 531.0 eV 处存在 O 1s 特征峰,分别对应 Ti—O—Ti 键晶格氧和 TiO₂ 的氧缺陷;此外,在 531.3 eV 位置处存在 Sb 3d_{5/2} 特征峰。由此可见,采用水热法进行 Sb 掺杂 TNR 过程中,Sb 会部分取代 TNR 中 Ti 的位点^[12],从而形成 Sb 均匀掺杂的 Sb-TNR 晶体结构,这与元素面扫描分析结果一致。

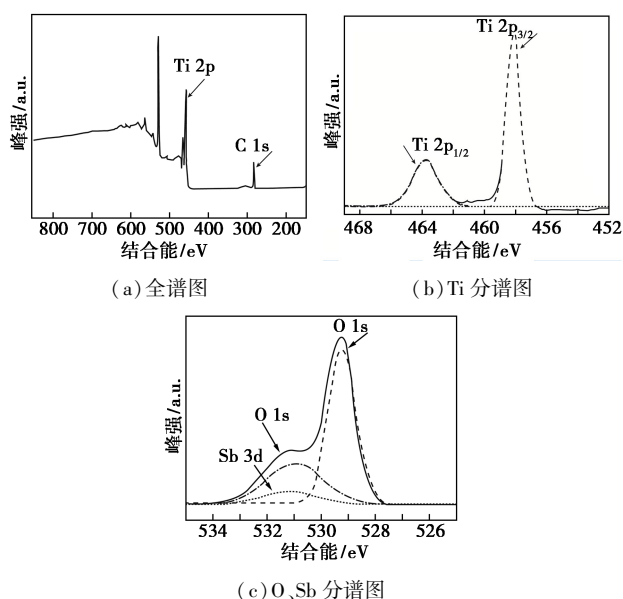


图 3 Sb-TNR 光电极材料的 XPS 全谱图及其分峰图

TNR 和 Sb-TNR 的紫外-可见漫反射光谱图和能带间隙曲线如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,在波长 < 410 nm 的紫外区域内,Sb-TNR 的吸光度相对 TNR 要强;而当波长 ≥ 420 nm 时,TNR 和 Sb-TNR 的紫外-可见漫反射光谱图基本重合。从图 4(b)中可以看出,虽然一定波长范围内 TNR 和 Sb-TNR 的吸光度有所不同,但是二者的能带间隙基本相同(都为 3.06 eV),表明 Sb 掺杂不会引起二氧化钛能带结构的变化^[13]。

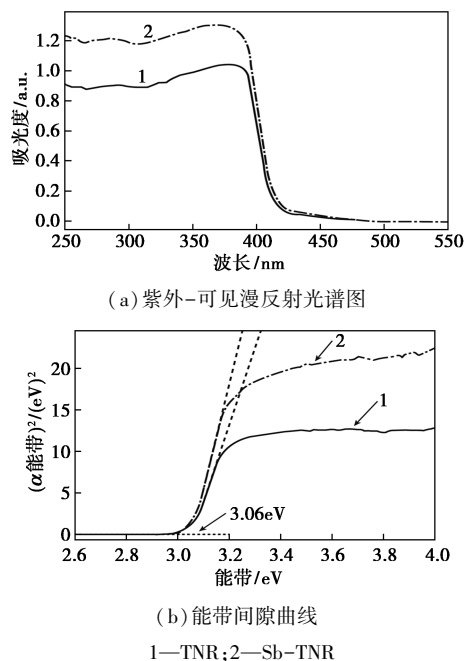
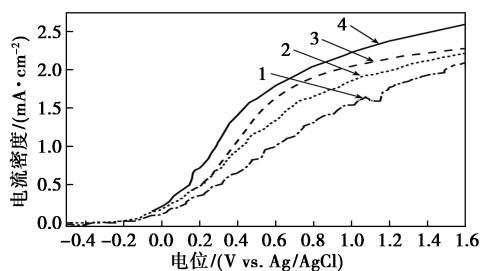


图 4 TNR 和 Sb-TNR 的紫外-可见漫反射光谱图和能带间隙曲线

不同Sb掺杂量的Sb-TNR的伏安特性曲线如图5所示,光照条件为AM 1.5、扫描速度为5 mV/s。由图5可知,未掺杂Sb和掺杂Sb的TNR都具有较好的光电响应特性,在相同外加电压下,掺杂Sb的TNR的光电流密度要高于未掺杂Sb的TNR,且掺杂5% Sb的TNR具有最高的光电流密度,即具有最佳的光电响应特性。

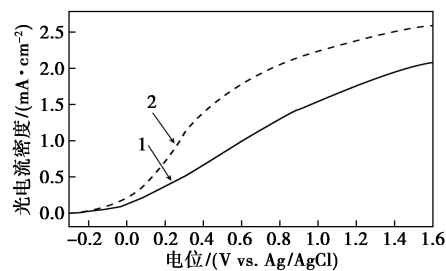


1—未掺杂;2—2% Sb;3—5% Sb;4—8% Sb

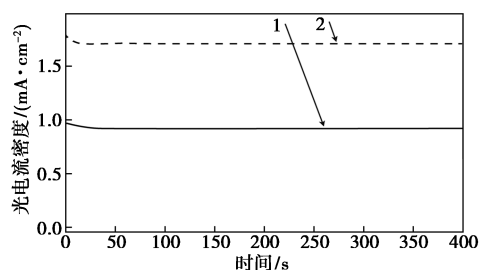
图5 不同Sb掺杂量的Sb-TNR的伏安特性曲线

TNR和Sb-TNR的光电化学性能测试结果如图6所示。从图6(a)中可以看出,光照条件为AM为1.5、扫描速度为5 mV/s时,在整个电位测试范围内,TNR和Sb-TNR都具有良好的光电响应特性,且相同电位下,Sb-TNR的光电流密度都要高于未经过Sb掺杂改性的TNR;当外加电压为0.6 V vs Ag/AgCl时,TNR和Sb-TNR的光电流密度分别为0.99 mA/cm²和1.78 mA/cm²,掺杂Sb后Sb-TNR的光电流密度约为掺杂前的1.8倍。从图6(b)中可以看出,光照条件AM为1.5、外加电压为0.6 V vs Ag/AgCl时,当时间从0增加至400 s,无论是Sb掺杂前还是Sb掺杂后,光电极材料的光电流密度都不会随着时间延长而发生减弱,表明TNR和Sb-TNR都具有较好的光电流稳定性^[14],且Sb掺杂有助于改善Sb-TNR的电荷分离效率而使得其具有更高的光电流密度。从图6(c)中可以看出,光照条件AM为1.5、外加电压为0.6 V vs Ag/AgCl、介质为0.1 mol/L硫酸钠溶液时,Sb掺杂改性的Sb-TNR的交流阻抗谱中高频区圆弧半径相较于TNR更小,而根据圆弧半径与电阻的关系可知^[15],圆弧半径越小则电阻更低,相应地电荷转移阻抗越小,更有利于抑制光生电子和空穴电子复合并提升电荷转移效率和光电催化效率。图6(d)为Mott-Schottky曲线,测试在黑暗条件下进行,频率1 kHz、振幅5 mV、介质为0.1 mol/L硫酸钠溶液。在整个电位区间内,TNR和Sb-TNR的Mott-Schottky曲线斜率都为正值,表明Sb掺杂前后的光电极材料都为n型半导

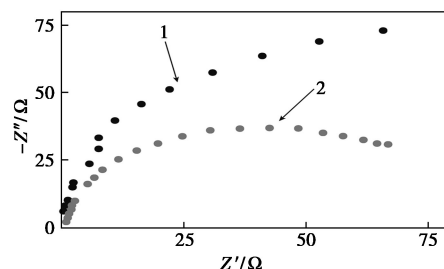
体^[16],且相较而言,Sb掺杂的Sb-TNR的Mott-Schottky曲线斜率相对未掺杂Sb的TNR更小,这主要是因为Sb掺杂有助于促进Sb-TNR中电荷的分离,从而具有相对未掺杂Sb的TNR更高的光生载流子浓度^[17],因此,Sb-TNR的光电活性要高于TNR。



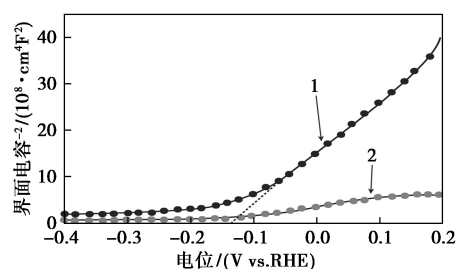
(a) 伏安特性曲线



(b) 时间-电流曲线



(c) 阻抗谱图



(d) Mott-Schottky 曲线

1—TNR;2—Sb-TNR

图6 TNR和Sb-TNR的光电化学性能

3 结论

(1) Sb掺杂的二氧化钛纳米阵列已经成功垂直生长在FTO基底上,Sb-TNR薄膜厚度约2.74 μm,单根Sb-TNR直径约248 nm,Sb-TNR为典型的沿

[100] 晶面生长的金红石型二氧化钛结构。TNR 在 237.3 cm^{-1} 和 447.8 cm^{-1} 处的伸缩振动峰强度要强于 Sb-TNR, 而在 612.0 cm^{-1} 处的伸缩振动峰强度要弱于 Sb-TNR。

(2) 采用水热法进行 Sb 掺杂 TNR 过程中, Sb 会部分取代 TNR 中 Ti 的位点, 从而形成 Sb 均匀掺杂的 Sb-TNR 晶体结构, 与元素面扫描分析中的 Sb 均匀分布在 Sb-TNR 上的结果保持一致。

(3) 掺杂 Sb 的 TNR 的光电流密度要高于未掺杂 Sb 的 TNR, 且掺杂 5% Sb 的 TNR 具有最高的光电流密度, 即具有最佳的光电响应特性; TNR 和 Sb-TNR 的光电流密度分别为 0.99 mA/cm^2 和 1.78 mA/cm^2 , 掺杂 Sb 后 Sb-TNR 的光电流密度约为掺杂前的 1.8 倍。TNR 和 Sb-TNR 都为 n 型半导体, 光电流密度都不会随着时间延长而发生明显减弱, 表明 TNR 和 Sb-TNR 都具有较好的光电流稳定性, 且 Sb 掺杂有助于提升电荷转移效率和提高光电催化效率和光电活性。

参考文献

- [1] 李贺希, 陈静飞, 卢聪, 等. 金属纳米团簇-二氧化钛纳米管阵列 (MNCs-TNTAs) 复合材料研究进展 [J]. 环境化学, 2020, 39 (11): 3120-3138.
- [2] 赵雪, 裴娟, 黄雪婷, 等. TiO_2 纳米片阵列的表面改性及其在杂化太阳能电池中的应用 [J]. 硅酸盐学报, 2020, 48 (10): 1559-1566.
- [3] 张卫国, 雷瀚翔, 姚素薇, 等. 染料敏化太阳能电池 TiO_2 光阴极的研究进展 [J]. 现代化工, 2019, 39 (11): 40-43.
- [4] Tozlu C, Mutlu A, Can M, *et al.* Effect of TiO_2 modification with amino-based self-assembled monolayer on inverted organic solar cell [J]. Applied Surface Science, 2017, 422 (15): 1129-1138.
- [5] 苏欣海. 氢气还原二氧化钛纳米管的制备及其光电化学性能研究 [J]. 化工技术与开发, 2019, 48 (12): 9-11.
- [6] 王培君, 左士祥, 严向玉, 等. 二氧化钛/锡掺杂二氧化锡/还原氧化石墨烯复合材料的制备及其光阴极保护性能研究 [J]. 化工新型材料, 2021, 49 (2): 135-139.
- [7] Zhao Z, Kou T, Zhang L, *et al.* Dealloying induced N-doping in spindle-like porous rutile TiO_2 for enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Corrosion Science, 2018, 137 (6): 204-211.
- [8] 王剑桥, 刘冬, 周君, 等. TiO_2 纳米管阵列双极光催化燃料电池的应用研究 [J]. 华东师范大学学报 (自然科学版), 2020, (1): 93-102.
- [9] 魏超, 彭忠进. 纳米二氧化钛薄膜的低温制备及其光电性能研究 [J]. 能源化工, 2020, 41 (6): 25-29.
- [10] Yates H M, Nolan M G, Sheel D W, *et al.* The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin TiO_2 films grown on glass by chemical vapour deposition [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2006, 179 (1-2): 213-223.
- [11] 王立皓, 米春青, 唐乾, 等. 蓝靛果花青素对二氧化钛薄膜光电性能的影响研究 [J]. 化学研究与应用, 2021, 33 (6): 1110-1117.
- [12] Bo J, Yang X, Xin L, *et al.* Core-shell structure CdS/TiO_2 for enhanced visible-light-driven photocatalytic organic pollutants degradation [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2013, 66 (3): 504-511.
- [13] Xiang S, Zhang Z, Gong C, *et al.* LaFeO_3 nanoparticle-coupled TiO_2 nanotube array composite with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Materials Letters, 2017, 216 (1): 1-4.
- [14] 赵扬, 贺素姣, 何璐红. 柔性钙钛矿太阳能电池的制备及性能研究 [J]. 无机盐工业, 2020, 52 (7): 52-54.
- [15] Wang Z M, Liu B, Xie Z X, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ composite nanotube arrays [J]. Ceramics International, 2016, 42 (12): 13664-13669.
- [16] 王竹梅, 沈宗洋, 李月明, 等. Ru 负载 TiO_2 纳米管阵列的制备及其光电催化性能 [J]. 稀有金属, 2020, 44 (6): 609-615.
- [17] Jing H X, Huang J, Li N, *et al.* Fabrication of magnetically recyclable $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ hollow core/shell photocatalysts: Improving photocatalytic efficiency under sunlight irradiation [J]. The Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36 (4): 605-612. ■
- [12] Hu Y C, Lu H Y, Li H L. Single step fabrication of spherical CaO pellets via novel agar-assisted moulding technique for high-temperature CO_2 capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127-137.
- [13] Yoon H J, Chan H L, Lee K B. Mass transfer enhanced CaO pellets for CO_2 sorption: Utilization of CO_2 emitted from CaCO_3 pellets during calcination [J]. Chemical Engineering Journal, 2021 (5): 145-152.
- [14] Wu Y J, Li W, Wu Q, *et al.* Preparation of carbon sphere-activated carbon composite materials from microcrystalline cellulose via hydrothermal carbonization [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2015 (3): 49-54.
- [15] Ping H L, Wu S F. Preparation of cage-like nano- CaCO_3 hollow spheres for enhanced CO_2 sorption [J]. RSC Advances, 2015, 5: 65052-65057.
- [16] Hu J, Chen M, Fang X S, *et al.* Fabrication and application of inorganic hollow spheres [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40 (11): 5472-5491.
- [17] Naeem M A, Armutlulu A, Imtiaz Q, *et al.* Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity CO_2 sorbents [J]. Nature Communications, 2018, 9 (1): 2408-2419.
- [18] Feng J Q, Guo H X, Wang S P, *et al.* Fabrication of multi-shelled hollow Mg-modified CaCO_3 microspheres and their improved CO_2 adsorption performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 8 (321): 401-411. ■

(上接第 171 页)