

# 镍离子掺杂 TiO<sub>2</sub> 涂层的制备及亲水性研究

刘羽熙, 张鸣, 顾瑜, 陈萍, 孙晨凯, 李文荟

(滁州学院 材料与化学工程学院, 安徽 滁州 239000)

**摘要:** **目的** 研究不同含量的镍离子掺杂对 TiO<sub>2</sub> 纳米涂层亲水性能的影响。**方法** 采用溶胶-凝胶法制备不同含量 Ni<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米复合溶胶, 通过浸渍提拉法在载玻片上成膜, 经过热处理后, 得到不同含量 Ni<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 复合涂层。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见分光光度计 (UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 和表面接触角仪, 对掺杂不同浓度 Ni<sup>2+</sup> 后 TiO<sub>2</sub> 的晶型、涂层微观形貌、光吸收性能、结构组成和涂层亲水性等进行表征分析, 从而确定最佳 Ni<sup>2+</sup> 浓度的复合涂层材料配方。**结果** 制备的 TiO<sub>2</sub> 主要由锐钛矿相和少量金红石相组成, Ni 掺杂抑制了锐钛矿相向金红石相的转变。随着 Ni 含量的增加, TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸逐渐降低。适量掺杂 Ni<sup>2+</sup> 制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米涂层表面形貌光滑, 粒子分布致密均匀。掺杂使吸收波长阈值向长波方向偏移, 禁带宽度减小, 在一定程度上提高了 TiO<sub>2</sub> 涂层的亲水性。当 Ni<sup>2+</sup> 掺杂质量分数为 1.5% 时, TiO<sub>2</sub> 涂层亲水性最佳。**结论** 采用溶胶-凝胶法实现了镍离子掺杂 TiO<sub>2</sub> 的改性, 掺杂 Ni<sup>2+</sup> 后, Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 复合涂层的亲水性能明显提高。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; Ni<sup>2+</sup> 掺杂; TiO<sub>2</sub>; 涂层; 亲水性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)05-0127-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.013

## Preparation and Hydrophilicity of Nickel Ion Doped TiO<sub>2</sub> Coatings

LIU Yu-xi, ZHANG Ming, GU Yu, CHEN Ping, SUN Chen-kai, LI Wen-hui

(School of Material Science and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou 239000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the effects of different contents of Ni<sup>2+</sup> on the hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> nono-coating. Different contents of metal ion Ni<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite sols were prepared by sol-gel method, and different contents of Ni<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> composite coatings were obtained by dip-coating method and heat treatment to form coating on the glass slide. The TiO<sub>2</sub> doped with different concentration of Ni<sup>2+</sup> was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and surface contact angle meter, and the crystal form, coating morphology, light absorption properties, structural composition and hydrophilicity were analyzed, and thereby the best composite coating formulation with appropriate content of metal ion Ni<sup>2+</sup> was determined. The results showed that TiO<sub>2</sub> consisted of anatase phase and a small amount of rutile phase, the doping of Ni inhibited the transition from anatase phase to rutile

收稿日期: 2020-03-16; 修订日期: 2020-07-21

Received: 2020-03-16; Revised: 2020-07-21

基金项目: 安徽省示范实验实训中心项目 (2017sxxz33); 安徽省大学生创新创业训练计划项目 (S201910377078)

Fund: Demonstration Experiment and Training Center of Anhui Province (2017sxxz33), Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates of Anhui Province (S201910377078)

作者简介: 刘羽熙 (1984—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为胶体纳米粒子的功能化及改性。邮箱: liuyuxiemail@126.com

Biography: LIU Yu-xi (1984—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: functionalization and modification of colloidal nanoparticles. E-mail: liuyuxiemail@126.com

引文格式: 刘羽熙, 张鸣, 顾瑜, 等. 镍离子掺杂 TiO<sub>2</sub> 涂层的制备及亲水性研究[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 127-132.

LIU Yu-xi, ZHANG Ming, GU Yu, et al. Preparation and hydrophilicity of nickel ion doped TiO<sub>2</sub> coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 127-132.

phase. The grain size gradually reduced with the increase of Ni content. The surface morphology of nano TiO<sub>2</sub> coating with appropriate doping of Ni<sup>2+</sup> was smooth and the particle distribution was dense and uniform. The doping could make the absorption wavelength threshold shift towards long wave and reduce the band gap, and effectively improve the hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> coating to a certain extent. When the mass fraction of Ni<sup>2+</sup> was 1.5%, the hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> coating was the best. The modification of nickel ion doped TiO<sub>2</sub> is achieved by sol-gel method. After doped into Ni<sup>2+</sup>, the hydrophilicity of Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> composite coating is significantly improved.

**KEY WORDS:** sol-gel method; Ni<sup>2+</sup> doping; TiO<sub>2</sub>; coating; hydrophilicity

TiO<sub>2</sub> 在自然界以三种晶体形式存在,分别是金红石型、锐钛矿型和板钛矿型<sup>[1]</sup>。通常情况下,金红石相热力学最稳定,板钛矿相热力学最不稳定,而锐钛矿相的热力学稳定性介于两者之间<sup>[2]</sup>。由于 TiO<sub>2</sub> 具备无污染、无毒等特点,在工业上有着重要的用途<sup>[3-5]</sup>,目前已被人们高度重视和普遍关注。20 世纪 70 年代, Fujishima 和 Honda<sup>[6]</sup>发现了 TiO<sub>2</sub> 的光催化效应:通过紫外光激活 TiO<sub>2</sub>, 并使其在表面生成具有催化活性的游离羟基,用于降解附着在物体表面的有机污染物<sup>[7]</sup>,使得 TiO<sub>2</sub> 经由光照后具有很强的“超亲水性”<sup>[8]</sup>。但由于 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度较宽<sup>[9]</sup>,只能用紫外光活化,而太阳光中的紫外线强度较弱,这就限制了 TiO<sub>2</sub> 的使用<sup>[10]</sup>。目前制约 TiO<sub>2</sub> 纳米亲水性材料发展的主要问题是,该半导体材料对光响应不足。

许多具有改性作用的功能性粒子被成功用作提高 TiO<sub>2</sub> 亲水性能的调节剂,主要包括金属元素和非金属元素改性,以及半导体掺杂改性,目的是提高 TiO<sub>2</sub> 的光吸收率。研究发现,不同金属对光吸收率的影响不尽相同,同一金属掺杂不同浓度也具有不同的改性效果。例如 Ren 等<sup>[11]</sup>通过制备掺杂 Sb 的光催化薄膜,改善了 TiO<sub>2</sub> 对可见光的吸收率,当 Sb 的掺杂量为 0.2%时,薄膜具有最好的亲水性。姜洪波等<sup>[12-13]</sup>发现掺杂 Zn<sup>2+</sup>或 Fe<sup>3+</sup>对 TiO<sub>2</sub> 亲水性有一定的促进作用,而 Cu<sup>2+</sup>的加入则对亲水性有抑制作用。非金属元素在周期表中与氧靠近,非常容易替换 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 O,提高相容性。例如杨文秀<sup>[14]</sup>和李文娟<sup>[15]</sup>分别以硼酸和碘酸来掺杂 TiO<sub>2</sub>,发现改性后,材料均表现出优良的可见光催化效果。除了金属和非金属,人们还尝试利用半导体来改善 TiO<sub>2</sub> 的光催化性。杨明刚等<sup>[16]</sup>研究了 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 和 CuO-TiO<sub>2</sub> 涂层的生物活性和抗菌性能,结果表明这两种半导体可以提高 TiO<sub>2</sub> 涂层的表面粗糙度和亲水性。郭淑慧<sup>[17]</sup>制备了锐钛矿相的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合催化材料,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的引入降低了 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度,有效提高了 TiO<sub>2</sub> 对可见光的响应。在上述改性方法中,金属掺杂研究最广泛,相关文献报道最多。研究发现,通过金属掺杂确实能够实现细化晶粒、增强光吸收率的效果<sup>[18]</sup>,而且可供选择的金属元素也较多,例如 V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu 等。这些元素中,金属 Ni 来源广泛,可有效提高光吸收率,但目前金属 Ni 掺杂 TiO<sub>2</sub> 主要集中于光催化降解的研究,鲜有对 Ni 掺杂 TiO<sub>2</sub> 涂层亲水性的研究

报道,而开发优异的超亲水自清洁涂层材料对人们的生产生活至关重要。

因此,本文采用溶胶-凝胶法,通过掺杂具有改性作用的金属离子 Ni<sup>2+</sup>制备 TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料,制备出对光响应灵敏的超亲水性涂层材料,以改善 TiO<sub>2</sub> 较差的亲水性。此外,还探讨了 Ni<sup>2+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 的微观机理,研究不同浓度 Ni<sup>2+</sup>掺杂对其微观结构和亲水性能等的影响。所得到的改性纳米 TiO<sub>2</sub> 涂层可用于开发超亲水性自清洁材料,在保护环境、节约能源等方面具有广阔的应用前景。

## 1 实验

### 1.1 Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备

1) Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 溶胶的制备。先将 42.5 mL 钛酸丁酯溶于 48.8 mL 无水乙醇中,并缓慢搅拌,再加入 7.5 mL 冰醋酸,室温下,在恒温磁力搅拌器上搅拌 20 min,使其充分混合,形成淡黄色黏稠液。再将 24.3 mL 无水乙醇、6.8 mL 去离子水、8.3 mL 浓盐酸的均匀混合液通过恒压滴液漏斗,以每秒 1 滴的速度加入上述钛酸丁酯、无水乙醇和冰醋酸的混合溶液中,常温搅拌 5 min 后,再置于 40 °C 恒温水浴内搅拌 60 min,即得到不掺杂 Ni<sup>2+</sup> 的空白 TiO<sub>2</sub> 溶胶。对于掺杂 Ni<sup>2+</sup> 的样品,则在上述无水乙醇、去离子水和浓盐酸的混合液中分别加入质量分数为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 的氯化镍,其他制备步骤相同,即可获得 Ni<sup>2+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 溶胶,随着掺杂量的增加,溶胶呈现绿色并逐渐加深。将制备好的溶胶在室温下静置陈化 24 h 后,再进行后续操作。

2) Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 涂层的制备。将载玻片用无水乙醇清洗,采用浸渍-提拉法在洁净的载玻片上制备不同掺杂量的 Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 薄膜。先使载玻片浸入溶胶约 5 min,再均匀缓慢地将载玻片从溶液中拉出,在空气中干燥 5 min。重复操作 5 次,最后在空气中完全干燥后,放入马弗炉中,于 500 °C 高温加热 150 min。待其自然冷却至室温,即得到不同质量分数的 Ni<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 涂层。

### 1.2 表征方法

采用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker)进行晶型测定。采用 JSM-6510LV 型扫描

电镜 (SEM, 日本电子株式会社) 观察不同掺杂比的 TiO<sub>2</sub> 涂层形貌。紫外-可见吸收光谱通过美国 Cary 4000 型紫外-可见分光光度计获得, 测定波长范围为 200~800 nm, 考察不同掺杂量涂层对光的吸收效果。采用 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, 美国 Thermo) 对涂层进行结构分析。通过 JC2000D7 型接触角仪 (上海中晨) 来测定各涂层样品的接触角, 并分析其亲水性。采用紫外老化箱对涂层进行辐照, 紫外光波长为 304 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为不同质量分数 Ni<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱。可以看出, 样品在  $2\theta$  为 25.357°(101)、37.872°(004)、48.123°(200)、53.976°(105)、55.137°(211)、62.804°(204) 处出现明显的衍射峰, 将其与锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 标准 PDF 卡片进行比较, 发现峰的位置与强度都很符合, 因此本文制备的 TiO<sub>2</sub> 主要为锐钛矿晶型。同时, 样品在  $2\theta$  为 36.119°(101)、41.283°(111)、69.021°(301) 处也存在衍射峰, 说明样品中还含有微量的金红石型 TiO<sub>2</sub>。但是 Ni<sup>2+</sup> 掺杂后, 金红石衍射峰强度明显减弱, 说明 Ni 掺杂抑制了锐钛矿相向金红石相的转变<sup>[19]</sup>。从图中可以看出,  $2\theta$  为 25.357°(101) 处的峰最强, 该峰的峰型尖锐且半峰宽较窄, 表明样品具有很高的结晶度。Ni<sup>2+</sup> 掺杂后, 粒子的衍射峰与纯 TiO<sub>2</sub> 相似, 原因可能是, Ni<sup>2+</sup> 半径为 0.072 nm, Ti<sup>4+</sup> 半径为 0.068 nm, 两者的半径非常接近, 当 Ni<sup>2+</sup> 掺杂含量较少时, Ni<sup>2+</sup> 能够相对容易地以替代位掺杂形式取代 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 Ti<sup>4+</sup><sup>[20]</sup>, 因此 TiO<sub>2</sub> 晶相结构未破坏, 仍主要为锐钛矿晶型。掺杂与未掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的平均锐钛矿晶粒尺寸可以通过德拜-谢乐公式 (式(1)) 求得。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中,  $D$  为晶粒尺寸,  $K$  为形状因子 (一般取 0.9),  $\lambda$  为入射 X 射线波长 (Cu 靶为 0.154 18 nm),  $\theta$  为半

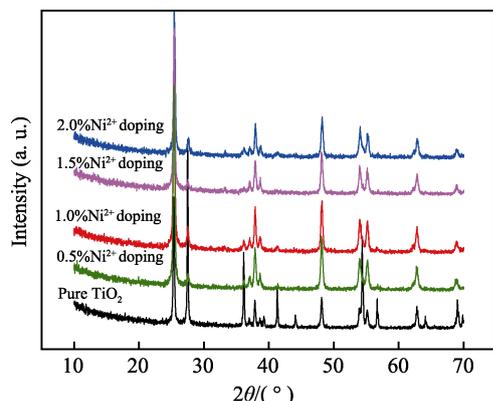


图 1 纯 TiO<sub>2</sub> 与 Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 涂层的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD of pure TiO<sub>2</sub> and Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> coating

衍射角,  $\beta$  为衍射峰最大值的半宽高。样品的平均晶粒尺寸可以通过 XRD 锐钛矿(101)峰的半宽高来计算。利用德拜-谢乐公式计算的结果如表 1 所示。从表中数据可以看出, 随着 Ni 含量的增加, 晶粒尺寸有所降低, 掺杂 Ni<sup>2+</sup> 后的峰有所宽化, 晶粒细化, 表明掺杂 Ni<sup>2+</sup> 可以在一定程度上抑制 TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸的增长<sup>[21]</sup>。

表 1 不同 Ni 含量掺杂 TiO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸  
Tab.1 Grain size of doped TiO<sub>2</sub> with different Ni content

Ni content/%	$\beta$ (°)	Grain size/nm
0	0.237	34.4
0.5	0.282	28.9
1.0	0.290	28.1
1.5	0.291	28.0
2.0	0.307	26.6

### 2.2 SEM 分析

图 2 为不同比例 Ni<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 涂层的 SEM 图片, 放大倍数为 30 000×。从图中可以看出, 无论是纯 TiO<sub>2</sub>, 还是 Ni<sup>2+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 涂层, 其颗粒分布都非常均匀, 无异常大颗粒存在, 表面无裂纹, 在载玻片基底上形成了一层致密光滑的薄膜。但是, 当 Ni<sup>2+</sup> 掺杂量超过 1.5% 时, TiO<sub>2</sub> 涂层出现了少量颗粒团聚的现象, 特别是当 Ni<sup>2+</sup> 的掺杂量提高至 2.0% 时, 涂层表面团聚现象更加明显。这是因为涂层表面形成了许多 Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ni 键<sup>[22]</sup>, 对 TiO<sub>2</sub> 颗粒起到了桥接的作用, 使得一些 TiO<sub>2</sub> 颗粒连接更紧密, 从而导致团聚。

### 2.3 UV-Vis 分析

图 3 为不同掺杂量 Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 涂层的紫外-可见吸收图谱。从图谱中可以看出, Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 涂层不仅在紫外波长区域吸收较强, 在可见光区域也有较弱的光吸收。与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, 掺杂镍离子的 TiO<sub>2</sub> 涂层在不同程度上影响了紫外-可见光的吸收。通过各涂层的紫外-可见吸收光谱图, 利用直线外推法可得到吸收波长的阈值  $\lambda$ , 再由公式 ( $E_g = 1240/\lambda$ ) 计算得到禁带宽度  $E_g$ , 各涂层的吸收波长阈值和禁带宽度如表 2 所示。从表中数据可以看出, 相比纯 TiO<sub>2</sub>, Ni<sup>2+</sup> 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格后, 使吸收波长阈值向长波方向偏移, 禁带宽度逐渐减小。当 Ni<sup>2+</sup> 掺杂量为 1.5% 时, 禁带宽度最小。这种红移现象可以归因于杂质能带与 TiO<sub>2</sub> 传导带之间的电荷转移跃迁。在 TiO<sub>2</sub> 中, 价带是由 O-2p 轨道组成, 传导带是由 Ti-3d 轨道组成, Ni<sup>2+</sup> 掺杂进入 TiO<sub>2</sub> 主晶格中提供了肖特基势垒, 从而促进了 TiO<sub>2</sub> 中电子的转移和捕获。因此, 会出现 Ni<sup>2+</sup> d 电子与 TiO<sub>2</sub> 传导之间的电荷转移<sup>[23]</sup>。Ni<sup>2+</sup> 可以使晶体材料结构产生显著变化, 从而改变禁带宽度。

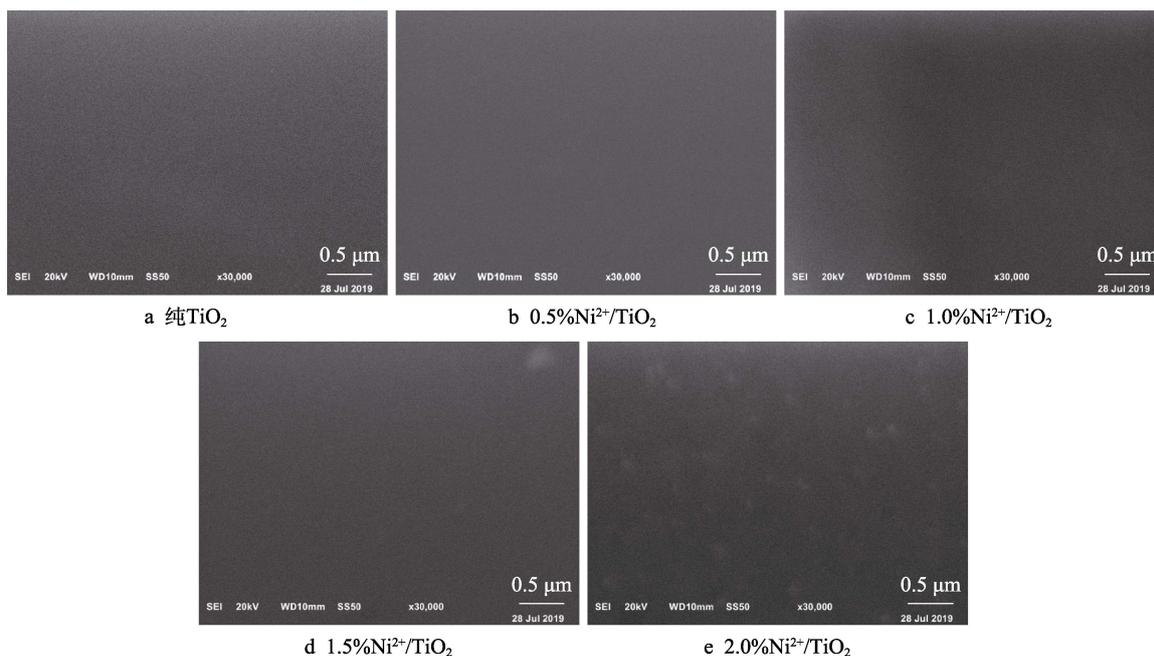


图2 不同含量 Ni<sup>2+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub>涂层的扫描电镜图  
Fig.2 SEM images of doped TiO<sub>2</sub> coating with different Ni<sup>2+</sup> content

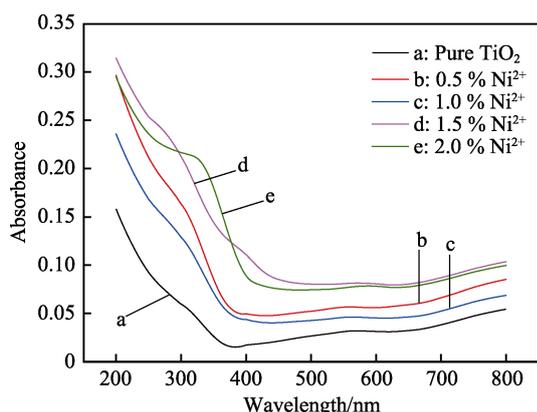


图3 不同含量 Ni<sup>2+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub>涂层的紫外-可见吸收光谱  
Fig.3 UV-Vis absorption spectra of doped TiO<sub>2</sub> coating with different Ni<sup>2+</sup> content

表2 不同含量 Ni 掺杂 TiO<sub>2</sub>涂层的禁带宽度  
Tab.2 Band gap of doped TiO<sub>2</sub> coating with different Ni<sup>2+</sup> content

Ni content/ %	Absorption wavelength threshold/nm	Band gap/ eV
0	383	3.24
0.5	396	3.13
1.0	404	3.07
1.5	441	2.81
2.0	434	2.86

## 2.4 FT-IR 分析

图4为不同 Ni<sup>2+</sup>掺杂量的 TiO<sub>2</sub>粉末的红外光谱。图中 3400 cm<sup>-1</sup>附近较宽的峰为 O—H 基团的对称与反对称伸缩振动, 1600 cm<sup>-1</sup>附近的峰为 O—H 的弯

曲振动, 这与吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面的水分子有关。由于 Ti—O 键极性较大, 使得 TiO<sub>2</sub> 表面的水分子主要有两种吸附方式: 一是以分子形式吸附; 二是通过解离吸附, 并在表面形成不同的羟基<sup>[24-25]</sup>。500 cm<sup>-1</sup>附近的峰为 Ti—O—Ti 和 Ti—O 键的伸缩振动<sup>[26]</sup>, Ni 掺杂后的峰强相比纯 TiO<sub>2</sub> 较弱。这可能是由于, 少量 Ni 的存在抑制了 TiO<sub>2</sub> 晶粒的生长。这与 XRD 晶粒计算得到的结果相一致。而且与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, 掺杂样品的 500 cm<sup>-1</sup>附近的峰向较低波数方向有所偏移。这可能是由于, 掺杂体引入后, Ti—O—Ti 环境发生了结构重排, 导致局部对称性发生变形。

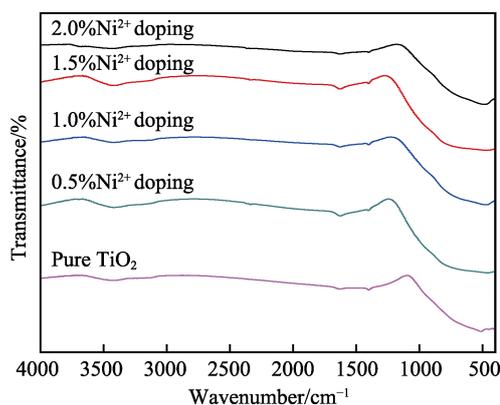


图4 纯 TiO<sub>2</sub> 与 Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>涂层的红外光谱图  
Fig.4 FT-IR spectra of pure TiO<sub>2</sub> and Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> coating

## 2.5 亲水性能测试

图5为不同 Ni 含量掺杂 TiO<sub>2</sub> 涂层在制备后 30 天未经紫外灯照射的接触角照片。图 5a 中纯 TiO<sub>2</sub> 涂层与水的接触角为 28.50°, 说明未掺杂的纯 TiO<sub>2</sub> 涂

层也有一定的亲水性, 但较差。经掺杂后, 涂层的接触角变小, 各涂层的亲水性得到不同程度的提高, 其中当 Ni<sup>2+</sup> 含量为 1.5% 时, 接触角最小, 为 8.00°。

图 6 为避光静置保存 120 天后, 不同掺杂比例 TiO<sub>2</sub> 涂层与水的接触角随不同紫外照射时间的变化曲线。从图中可以看出, 长时间避光后, 接触角均有增加, 但经过紫外光照射后, 各涂层与水的接触角皆呈下降趋势。其中, 纯 TiO<sub>2</sub> 虽然在经紫外光照射 4 h

后接触角已降为 10°, 但仍远大于一系列 Ni<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 涂层所测得的接触角, 这说明通过掺杂 Ni<sup>2+</sup>, 确实可以提高涂层的亲水性。比较不同比例 Ni<sup>2+</sup> 掺杂样品的接触角, 可以观察到 1.5%、2.0% 掺杂比例的 Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 涂层与水的接触角最小, 并且随着照射时间的延长, 角度几乎达到 0°; 再比较两者经紫外光照射 0、1、2 h 后与水的接触角发现, 1.5% 掺杂的接触角略小于 2.0%, 表现出最佳的亲水性。

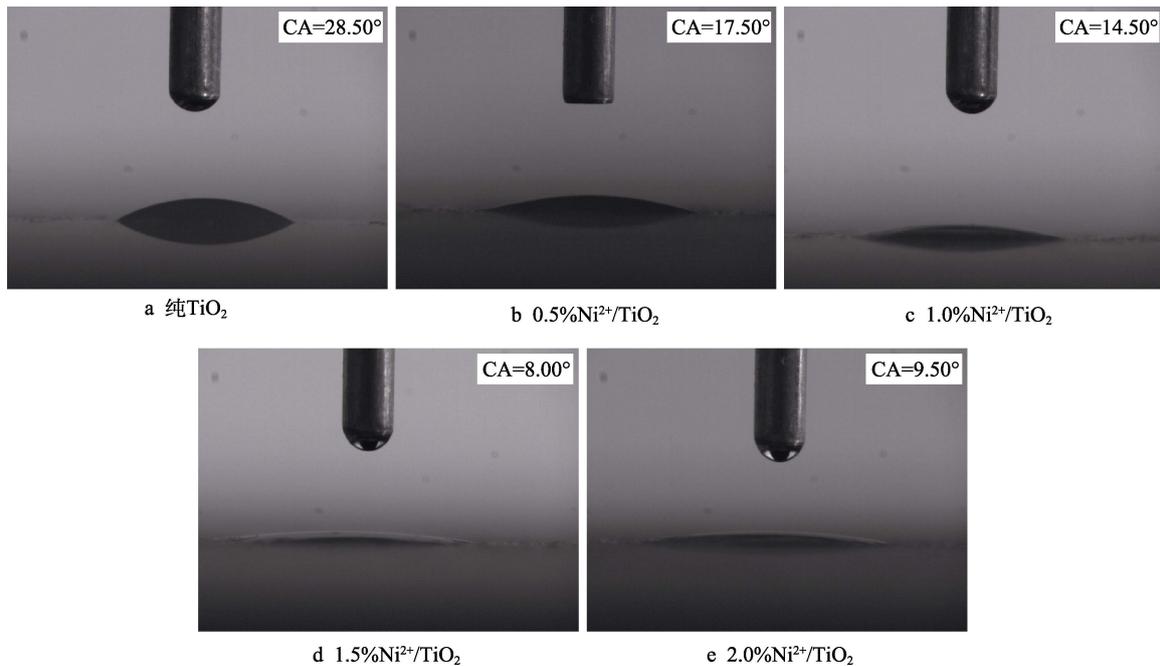


图 5 不同含量 Ni<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 涂层的接触角照片

Fig.5 Contact angle pictures of doped TiO<sub>2</sub> coating with different Ni<sup>2+</sup> content

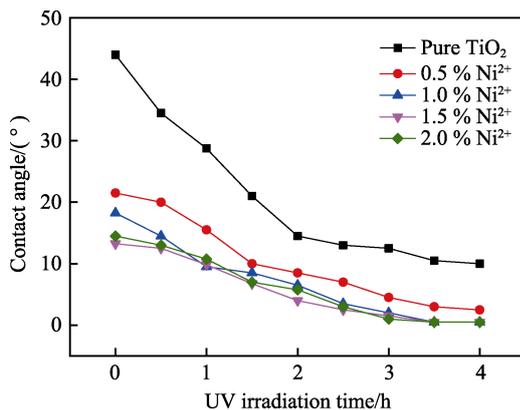


图 6 接触角随紫外照射时间的变化曲线

Fig.6 Curves of contact angles with UV irradiation time

紫外光照射可以使接触角迅速降低, 这种现象可以解释为: 在紫外光辐照下, 水分子与空穴相互作用, 产生亚稳态的 OH 基团, 这些由光诱导反应产生的 OH 自由基热力学不稳定, 增加了 TiO<sub>2</sub> 的表面能, 因此导致了亲水性的改变<sup>[27]</sup>。Hashimoto 等人<sup>[28]</sup>报告了 TiO<sub>2</sub> 表面的亲水变化现象, 认为亲水性的改变是由于光催化氧化和亚稳状态。其中, 亚稳状态是由 TiO<sub>2</sub>

表面增加的 OH 官能团数目导致的, 具有高表面能。Ni<sup>2+</sup> 掺杂后, 促进了 TiO<sub>2</sub> 中电子的转移和捕获, 提高了 TiO<sub>2</sub> 涂层光生电子和空穴的分离, 表面增加了更多的 OH 官能团, 因此提高了亲水性。

### 3 结论

1) 本文采用溶胶-凝胶法制备了掺杂 0%~2.0% (质量分数) 氯化镍的 TiO<sub>2</sub> 涂层。Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 主要为锐钛矿晶型, 同时含有少量的金红石相, 但 Ni<sup>2+</sup> 掺杂后, 金红石峰强减弱, 说明 Ni 掺杂抑制了锐钛矿相向金红石相的转变。

2) Ni<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 涂层表面无裂纹, 在载玻片基底上形成一层致密光滑的薄膜。Ni<sup>2+</sup> 掺杂进入 TiO<sub>2</sub> 晶格后, 使吸收波长阈值向长波方向偏移, 禁带宽度减小。XRD 与 FT-IR 结果表明, 掺杂 Ni<sup>2+</sup> 可在一定程度上抑制 TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸的增长。经掺杂后, 涂层亲水性得到不同程度的提高, 其中 Ni<sup>2+</sup> 含量为 1.5% 时, 接触角最小。

3) 紫外光照射可以使涂层接触角迅速降低, 当辐照时间接近 4 h 时, 1.5% 和 2.0% 掺杂比例的

$\text{Ni}^{2+}/\text{TiO}_2$  涂层与水的接触角几乎为  $0^\circ$ ，显示出超亲水性。 $\text{Ni}^{2+}$  掺杂后，促进了  $\text{TiO}_2$  中电子的转移和捕获，提高了  $\text{TiO}_2$  涂层光生电子和空穴的分离，表面增加了更多的 OH 官能团，因此提高了亲水性。

### 参考文献:

- [1] DING X Z, LIU X H, HE Y Z. Grainsize dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders[J]. Journal of materials science letters, 1996, 15: 1789-1791.
- [2] 柳清菊.  $\text{TiO}_2$  系光催化超亲水性薄膜的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003.  
LIU Qing-ju. Study on the photocatalytic activity and super-hydrophilicity of  $\text{TiO}_2$  series thin films[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2003.
- [3] 李超.  $\text{TiO}_2$  超亲水薄膜的制备及其性能研究[D]. 成都: 西华大学, 2015.  
LI Chao. The preparation and properties of  $\text{TiO}_2$  super-hydrophilic membrane[D]. Chengdu: Xihua University, 2015.
- [4] PADOVAN R N, AZEVEDO E B. Combining a sequencing batch reactor with heterogeneous photocatalysis ( $\text{TiO}_2$ -UV) for treating a pencil manufacturer's wastewater[J]. Brazilian journal of chemical engineering, 2015, 32(1): 99-106.
- [5] CHEN J Z, CHEN T H, LAI L W, et al. Preparation and characterization of surface photocatalytic activity with  $\text{NiO}/\text{TiO}_2$  nanocomposite structure[J]. Materials, 2015, 8: 4273-4286.
- [6] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [7] CUNHA D L, KUZNETSOV A, ACHETE C A, et al. Immobilized  $\text{TiO}_2$  on glass spheres applied to heterogeneous photocatalysis: Photoactivity, leaching and regeneration process[J]. Peer j, 2018, 9: 964-971.
- [8] 宋姝.  $\text{TiO}_2$  纳米晶的表面活性剂修饰及其超亲水性薄膜的设计合成[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2008.  
SONG Shu. Design and synthesis of modified nanosized  $\text{TiO}_2$  with surfactant and superhydrophilic  $\text{TiO}_2$  film[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2008.
- [9] 刘秀华. 金属离子掺杂二氧化钛光催化剂的改性研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2007.  
LIU Xiu-hua. Modification study of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst by doping metal elements[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2007.
- [10] CINAR Z. The role of molecular modeling in  $\text{TiO}_2$  photocatalysis[J]. Molecules, 2017, 22: 556-574.
- [11] REN D S, ZHANG Z J. Crystal structure and photocatalytic characteristics of nanoscale Sb-doped  $\text{TiO}_2$  thin films[J]. Chinese journal of chemical physics, 2006, 19(6): 549-554.
- [12] 姜洪波, 高濂, 张青红.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  纳米颗粒薄膜的亲水性能和光催化性能的研究[J]. 无机材料学报, 2003, 18(3): 695-699.  
JIANG Hong-bo, GAO Lian, ZHANG Qing-hong. Study on the hydrophilicity and photocatalytic activity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  nanoparticle films[J]. Journal of inorganic materials, 2003, 18(3): 695-699.
- [13] 姜洪波, 高濂, 张青红. 铜离子掺杂对  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒膜结构和性能的影响[J]. 无机材料学报, 2002, 17(4): 781-791.  
JIANG Hong-bo, GAO Lian, ZHANG Qing-hong. Effect of  $\text{Cu}^{2+}$  doping on the structure and properties of  $\text{TiO}_2$  nanoparticle films[J]. Journal of inorganic materials, 2002, 17(4): 781-791.
- [14] 杨文秀. 非金属(硼、氮)掺杂改性二氧化钛的制备及光催化性能和机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.  
YANG Wen-xiu. Study on preparation, photocatalytic properties and mechanism of non-metallic boron and nitrogen doped titanium dioxide[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014.
- [15] 李文娟. C,N,I掺杂一维  $\text{TiO}_2$  光催化材料的光催化性能及薄膜化研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2014.  
LI Wen-juan. Study on the photocatalytic properties and thin films of C,N,I, doped one-dimensional  $\text{TiO}_2$  photocatalyst[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2014.
- [16] 杨明刚, 吕晨, 刘慧, 等. 钛种植体表面  $\text{CuO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  共掺杂  $\text{TiO}_2$  涂层的制备及抗菌性能和生物相容性[J]. 中国表面工程, 2019, 32(5): 22-29.  
YANG Ming-gang, LYU Chen, LIU Hui, et al. Preparation of  $\text{CuO}$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  co-doped  $\text{TiO}_2$  coatings on titanium implants and its antibacterial properties and biocompatibility[J]. China surface engineering, 2019, 32(5): 22-29.
- [17] 郭淑慧.  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  复合纳米材料的制备及可见光催化性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.  
GUO Shu-hui. Preparation and photocatalytic property of graphitic carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) hybridized  $\text{TiO}_2$  nanometer materials[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.
- [18] 王晓林. 二氧化钛光催化材料离子掺杂行为及机理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2005.  
WANG Xiao-lin. Researches on the behaviours of ions doption and mechanism of  $\text{TiO}_2$  photocatalytic material[D]. Nanning: Guangxi University, 2005.
- [19] 孙彦刚, 徐普利, 唐博合金. 纳米  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  粉体的制备及其光催化性能[J]. 合成化学, 2010, 18(6): 705-708.  
SUN Yan-gang, XU Jing-li, TANGBO He-jin. Preparation of  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  nanoparticles and its photocatalytic activity for bromocresol green degradation[J]. Chinese journal of synthetic chemistry, 2010, 18(6): 705-708.
- [20] BEGUM N S, AHMED H M F. Synthesis of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  thin films by liquid phase deposition technique and its application for photocatalytic degradation studies[J]. Bulletin of materials science, 2008, 31(1): 43-48.
- [21] WANG Y, ZHANG L, LI S, et al. Polyol-mediated synthesis of ultrafine  $\text{TiO}_2$  nanocrystals and tailored physiochemical properties by Ni doping[J]. The journal of physical chemistry C, 2009, 113(21): 9210-9217.
- [22] 李婷, 尹荔松, 陈敏涛, 等.  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂对纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜亲水性的影响[J]. 材料开发与应用, 2007(2): 24-28.  
LI Ting, YIN Li-song, CHEN Min-tao, et al. Effect of doped  $\text{Ni}^{2+}$  on hydrophilicity of  $\text{TiO}_2$  thin film[J]. Development and application of materials, 2007(2): 24-28.
- [23] PAUL S, CHOUDHURY A. Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania[J]. Applied nanoscience, 2013, 4(7): 839-847.
- [24] 魏明杰, 邵庆, 吕玲红, 等. 二氧化钛材料微观结构与应用性能的联系[J]. 化工学报, 2008(8): 1907-1913.  
WEI Ming-jie, SHAO Qing, LYU Ling-hong, et al. Relationship between micro-structure and properties of titania[J]. Journal of chemical industry and engineering, 2008(8): 1907-1913.
- [25] RIAZ N, CHONG F K, DUTTA B K, et al. Photodegradation of orange II under visible light using  $\text{Cu-Ni}/\text{TiO}_2$ : Effect of calcination temperature[J]. Chemical engineering journal, 2012, 185-186: 108-119.
- [26] VENKATACHALAM N, PALANICHAMY M, MURUGESAN V. Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano  $\text{TiO}_2$ : Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. Journal of molecular catalysis a chemical, 2007, 273(1-2): 177-185.
- [27] NOBUYUKI S, AKIRA F, TOSHIYA W, et al. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of  $\text{TiO}_2$  thin film surfaces by the reciprocal of contact angle[J]. The journal of physical chemistry B, 2003, 107(4): 1028-1035.
- [28] HASHIMOTO K, IRIE H, FUJISHIMA A.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: A historical overview and future prospects[J]. Japanese journal of applied physics, 2005, 44(12): 8269-8285.