

室温下制备以{211}晶面为主的 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜及其可见光催化性能

谢鹏程* 黄 洁

(韶关市环境监测中心站, 韶关 512026)

摘要: 以金属 Ti 和 V 作为靶材, 采用直流反应磁控溅射技术在室温下制备了以{211}晶面为主的锐钛矿相 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜, 研究了不同 V 靶功率对 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的薄膜成分、晶相结构和可见光催化性能的影响。研究表明, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的晶相结构为锐钛矿相, 择优取向为(211), 而结晶度受 V 靶功率的影响。随着 V 靶功率的增加, 薄膜中 V 元素含量逐渐增加, 同时, 晶粒和沉积速率也逐渐增加。另外, 当 V 靶功率为 150 W 时, 薄膜的表面粗糙度值有一个最大值。V 的掺杂导致薄膜的能带间隙变窄, 对光的吸收向可见光区偏移, 从而有效地改善了薄膜的可见光催化能力。当 V 靶功率为 150 W 时, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的能带间隙值为 2.82 eV, 其在 2 h 的可见光照射下分解了 80% 的 RhB 染料。这被归结于能带间隙窄, 高能晶面{211}和结晶度高的共同作用。

关键词: 直流反应磁控溅射; $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜; 室温; 高能晶面; 可见光催化行为

中图分类号: O614.41*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)11-2197-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.279

Visible-Light Photocatalytic Properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ Films with Dominant {211} Facets Deposited at Room Temperature

XIE Peng-Cheng* HUANG Jie

(Shaoguan Environmental Monitoring Central Station, Shaoguan, Guangdong 512026, China)

Abstract: $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ films with dominant {211} facets were deposited by direct current reactive magnetron sputtering with Ti and V targets (99.99% purity) at room temperature. We study the composition, crystal structure and visible-light photocatalytic properties of the films as a function of power of V target. The results showed that crystal phase of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ films was anatase with (211) preferred orientation, but the films deposited at different power of V target had different crystallinities. With the increase of power of V target, the relative contents of V element increased gradually, meanwhile, crystal grain and deposition rate also increased. In addition, the surface roughness of the film had a maximum value when the power of V target was 150 W. The addition of V element gives rise to the band gap of TiO_2 films narrowing down. As a result, the optical absorption edge of the $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ films shifts towards visible-light zone, improving the visible-light photocatalytic activity of the films. When the power of V target came to 150 W, the value of band gap of the $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ film was about 2.82 eV, and the film degraded ~80% RhB dyes after 2 h visible-light irradiation. This can be attributed to the synergistic effect of narrow band gap, high energy facet {211}, and high crystallinity.

Key words: direct current reactive magnetron sputtering; $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ films; room temperature; high energy facet; visible-light photocatalytic behaviours

收稿日期: 2015-05-29。收修稿日期: 2015-08-12。

中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室开放基金(OGL-201111)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: 18318539799@163.com

二氧化钛(TiO_2)是最早被发现具有光催化效果的半导体光催化剂^[1],且由于其高的光催化活性、稳定的光化学性质也是目前使用最广泛的半导体光催化剂^[2-5]。通常, TiO_2 存在 3 种同质异相结构,分别为板钛矿、锐钛矿和金红石结构^[6-8],其中,锐钛矿型 TiO_2 具有较高的光催化活性^[9],适用于光催化反应、太阳能电池、传感器等方面。但是,由于宽的能带间隙和电子-空穴对的重合,锐钛矿相的 TiO_2 薄膜的光催化活性仍然难以满足人们的应用需求。因此,研究人员从吸收度,氧化还原电位和载流子迁移率的 3 个方面来考虑改善 TiO_2 薄膜的光催化活性^[10-12]。在光催化剂中,通过晶面工程构造反应晶面能够有效地优化光催化的反应性或选择性。Yang 等^[13]在 2008 年首次制备了以{001}高能晶面为主的锐钛矿 TiO_2 晶体,通过性能测试发现其具有杰出的光催化活性,随之大量的理论计算和实验研究也证实了高能晶面(如{001}晶面等)比低能晶面{101}拥有更优的反应活性^[14-15]。接着,Wu 等^[16]在 2009 年制备了以{211}晶面为主的锐钛矿 TiO_2 薄膜,并指出此类薄膜具有较好的催化产氢性能。另外,在随后的研究中,研究人员发现元素掺杂和{211}晶面的协同作用能够有效地改善 TiO_2 薄膜的可见光降解有机物和分解水产氢的能力^[17-18]。在众多的研究中,以{211}晶面为主的 TiO_2 的光催化活性是强于以{101}晶面为主的 TiO_2 ,而略低于以{001}晶面为主的 TiO_2 ^[19]。但是,相比于{001}晶面,{211}晶面能够更加稳定地存在于掺杂的 TiO_2 中^[20]。无论怎样,这些高能晶面的形成大多涉及到含氟的表面形貌控制剂和高温条件,不利于大面积的应用和生产。因此,寻求一条在低温、无表面形貌控制剂的条件下合成高能晶面 TiO_2 薄膜的路线是必要的。

另外, TiO_2 对光的吸收仅占太阳光谱的 5% 成为限制其大面积应用的另一个缺点^[21]。如此,拓宽吸收波长进入可见光的新型 TiO_2 吸引了许多研究者的兴趣和注意。对 TiO_2 进行阳离子和阴离子的掺杂是典型的方法之一,已经被大量的研究组应用去延伸 TiO_2 的光学响应进入可见光区域^[22-23]。在 2005 年,Wang 等^[24]用局域密度近似法计算了 V 掺杂 TiO_2 薄膜的电子结构,预测 V 掺杂能在导带底引入一些杂质能级,从而调控掺杂薄膜的光响应范围,增加对可见光的吸收。随后,一些前人的工作都证明了 V 掺杂能将 TiO_2 的光响应范围扩宽到 600 nm 处^[25-27]。因此,本工作在室温下使用磁控溅射仪了以高能晶

面为主的 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜,并探讨了薄膜的可见光催化降解罗丹明红(RhB)染料的性能以及影响此性能的因素。

1 实验部分

1.1 试验材料及制备

实验采用直流反应磁控溅射技术(TA14-01D,沈阳腾鳌真空技术公司)制备了 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜,以金属钛(Ti)靶和金属钒(V)靶作为溅射靶材。基底选用 n(100)单晶硅和普通玻璃(BK7),并在清洗溶剂中超声清洗 20 min,晾干后固定在腔室中。在沉积之前,将真空抽至 7.0×10^{-5} Pa,开始沉积。在沉积 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的过程中,设定靶基-间距为 9.0 cm,溅射时间为 150 min,基体没有进行预热,基底偏压和占空比分别为 -100 V 和 80%,Ar 和 O_2 流量分别为 40 和 6 sccm,腔室的总气体压强为 1.0 Pa,Ti 靶的直流功率固定为 500 W。另外,V 靶的直流功率分别控制在 50、100、150、200 和 250 W,相应的 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜编号分别为 V-50,V-100,V-150,V-200 和 V-250,如表 1 中所列举。

1.2 试验方法

采用 Perkin-Elmer PHI-5702 多功能光电子能谱仪分析薄膜表面元素的含量,激发源为 Al $K\alpha$ (光子能量 1476.6 eV)射线。采用 PhilipsXpert X 射线衍射仪的掠射模式分析薄膜结构,工作条件为:Cu $K\alpha$ 射线,波长 0.154 059 8 nm。采用 SPM-9500 原子力显微镜(AFM)观测薄膜表面形貌和表面粗糙度。采用 S-4800 型冷场发射扫描电镜(FESEM)观察薄膜的断面形貌以及薄膜厚度。采用 U-3010(Hitachi,日本)紫外-可见-近红外分光光度计测试薄膜的光学性质,入射光的范围从 250 到 2 600 nm。

将 0.75 mL 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明红(RhB)溶液用 50 mL 去离子水进行稀释,然后将稀释后的 RhB 溶液放在黑暗处搅拌 2 h 以达到吸附-脱附平衡。随后,使用 1 个 5 mL 注射器将溶液放入一个空心的透明小容器中,其容积为 5 mL。在进行光催化降解实验前,每个 TiO_2 薄膜都被氙灯(500 W 功率)照射 2 h 以求薄膜表面所吸附的污染物被分解而得到干净的表面,可见光是用 420 nm 滤波片将紫外光隔绝而获得。在降解过程中,每间隔 30 min,RhB 溶液的吸收光谱被分光光度计所收集,波长范围从 650 到 400 nm。基于朗伯-比尔定律可知,吸收值是正比于稀释溶液的浓度,因此通过检测 550 nm 波长处吸

收值的变化可以判定 RhB 溶液的浓度。光催化降解速率可以通过方程(1)计算得到

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

C_0 是 RhB 溶液的初始浓度, C 是 RhB 溶液在某个光照时间后的浓度。

采用 Fls-920 光致发光(PL)光谱(Edinburgh, 英国) 确认光照后 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜与水之间形成了羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 以对苯二甲酸为检测分子。因为, 对苯二甲酸易与 $\cdot\text{OH}$ 反应而生成高荧光性的羟基对苯二甲酸, 其光致发光信号约为 425 nm。由此可知, 羟基对苯二甲酸的光致发光强度与所形成的 $\cdot\text{OH}$ 成正比关系。除了使用 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对苯二甲酸和 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠的混合溶液替代 RhB 溶液以外, 制备羟基对苯二甲酸的实验装置和条件与光催化降解实验一样。在使用可见光照射以后, 将反应溶液放置在测试管中, 进行光致发光光谱测试(激发光为 315 nm), 然后观察其在 425 nm 处的光致发光强

度。

2 结果与讨论

2.1 成分和晶相分析

通过 XPS 测试和分析, 表 1 给出了不同 V 靶功率下 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的各元素含量。可以看出, 随着 V 靶功率的增加, V 元素的含量逐渐增加而 Ti 和 O 元素的含量逐渐减少。究其原因, 可以从薄膜的溅射和沉积过程两个方面来考虑。一方面 V 靶功率的增大导致溅射出更多的 V 粒子, 在 O_2 和 Ar 压强一定的情况下, 更多的 V 原子有机会沉积到基体表面。另一方面, 直流功率的增大有助于等离子体中各种离子、原子和活性基团在基体和薄膜表面发生碰撞、注入、吸附以及基团在表面扩散、迁移、形核和长大, 但是具有高能量的等离子体中的 Ar 离子、H 离子及其它荷能粒子会对薄膜产生轰击和刻蚀作用。在这种刻蚀作用下, 与 Ti 和 V 原子相比, O 原子更轻, 容易从薄膜表面溅射出来。

表 1 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的部分实验结果
Table 1 Some experimental results of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ films

Sample	Power of V target / W	V amount / (at%)	Ti amount / (at%)	O amount / (at%)	Crystal size / nm	d-spacing of (211) facet / nm
V-50	50	0.35	34.50	65.15	21.3	0.168 0
V-100	100	1.23	33.86	64.91	21.4	0.167 7
V-150	150	2.16	33.51	64.33	21.5	0.166 5
V-200	200	4.09	33.20	62.71	23.0	0.166 2
V-250	250	6.42	33.03	60.55	28.6	0.164 7

图 1 给出了不同 V 靶功率下 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的 XRD 图。在 20° 至 30° 范围内的平缓圆峰是来自于玻璃基底的无定形结构。而所有的 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜均为锐钛矿相结构^[28], 其择优取向均为(211)。在以前的研究中, 当薄膜有一个明显的择优取向时, 薄膜将是以前相应的晶面为主^[29-30], 因此, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜是以高能晶面{211}为主的锐钛矿相结构。使用 Jade 5 数据分析软件可知, 随着 V 靶功率的增加, (211) 晶面的 d-spacing 逐渐降低(如表 1 所示), 也就是(211)衍射峰向高角度偏移。这意味着更多的 V^{4+} 或 V^{5+} 取代了半径大的 Ti^{4+} , 导致了 TiO_2 晶格的收缩, 而降低了掺杂薄膜的体系能。另外, V 靶功率对 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的结晶度有一定的影响。首先, 随着 V 靶功率的增加, (211) 衍射峰的强度逐渐增加, 同时, (101)、(004) 和 (105) 的衍射峰出现并逐渐增强。接着, V 靶功率增至

150 W 时, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜所有的锐钛矿衍射峰的强度均达到最大值。然后, 除了(211)衍射峰以外, 其

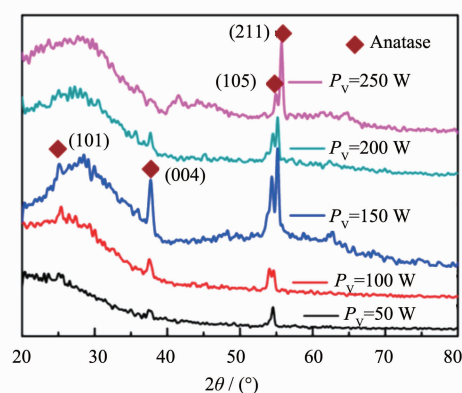


图 1 不同 V 靶功率下 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ films deposited at different power of V target

它的衍射峰均随着 V 靶功率的进一步增加而逐渐减弱,甚至是消失。衍射峰强度的变化是由等离子体能量和 V 原子含量之间的竞争所决定的。当 V 靶功率小于或等于 150 W 时,等离子体能量的增加不仅能提供 V 原子取代晶格中 Ti 原子所需的能量,还能有利于薄膜表面沉积粒子的迁移,促使晶核的生长。而当 V 靶功率超过 150 W 时,沉积粒子中 V 原子数量急剧增加(如表 1 所示),这导致等离子体所增加的能量不足以使所有 V 原子都融入 TiO_2 晶格中,从而在薄膜内形成了第二相(无定形的钒氧化物),抑制了 TiO_2 晶核的生长,导致薄膜中无定形结构增加。将每个 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的最优取向的衍射角和半峰高宽代入 Scherrer 方程^[31]可得到薄膜的晶粒尺寸,如公式(2)所示:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

其中, D 为晶粒尺寸,单位为 nm; k 为 Scherrer 常数,通常取 0.9; λ 为入射 X 射线的波长; β 为衍射峰的半高峰宽 (Full Width at Half Maximum, FWHM),单位为弧度; θ 为布拉格衍射角,单位为($^\circ$)。所有薄膜的晶粒尺寸的计算结果已被列在表 1 中。可以看出,随着 V 靶功率的增加,薄膜的晶粒逐渐变大,且大晶粒的晶面只为(211)。

2.2 形貌表征

图 2(a)给出了不同 V 靶功率下 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的沉积速率和均方根粗糙度。从图中可知,V 靶功率的增加导致薄膜的沉积速率加快。当 V 靶功率为 250 W 时,薄膜的沉积速率已超过 $12 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,这意味着在低温下可以实现 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的大规模生产。薄膜沉积速率增加的原因有两方面:(1)等离子体能量的增加,有利于沉积粒子到达基底或薄膜表面;(2)溅射粒子数量的增加能够提高单位时间内沉积粒子的数目。无论怎样,薄膜的均方根粗糙度与 V 靶功率的关系不是递增或递减的,而是存在着一个极大值。在 V 靶功率为 150 W 时,薄膜表面的均方根粗糙度值为 9.06 nm,远大于其它的薄膜表面。将图 1 与图 2(a)进行对比可知,薄膜表面的粗糙度变化趋势与薄膜的结晶度变化趋势一致。这是因为高的结晶度会使得薄膜表面变得粗糙,而无定形物质通常能填充在薄膜的晶粒之间,而导致薄膜表面光滑平整。图 2(b)是沉积在 250 W 下薄膜的 FESEM 截面图。此薄膜的厚度约为 $1.92 \mu\text{m}$,其截面为明显的柱状晶结构,柱状晶与柱状晶之间由一些无定形物质相连。薄膜与基底之间结合紧密,无裂缝存在,暗示着薄膜可能具有较好的结合力。

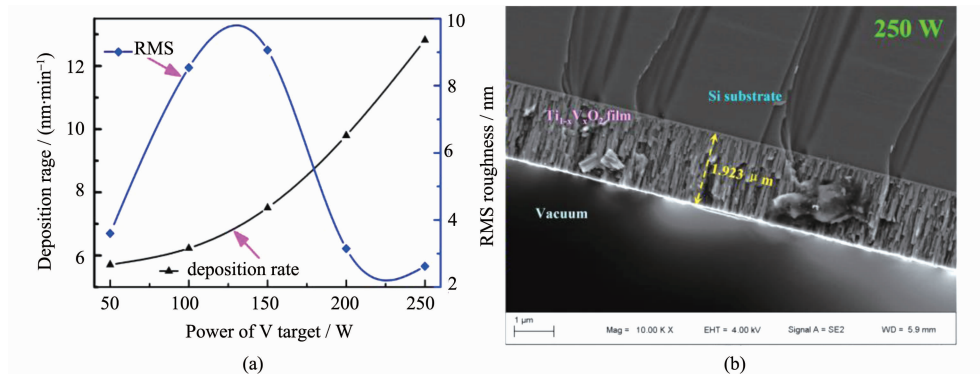


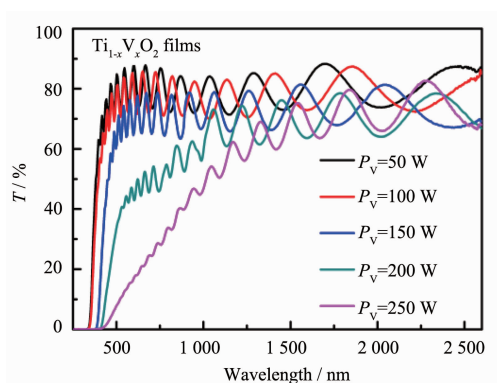
图 2 (a) $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的沉积速率和均方根粗糙度;(b)沉积在 250 W 下薄膜的 FESEM 截面图

Fig.2 (a) Deposition rate and root mean square (RMS) roughness of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ films; (b) cross-section image of FESEM of the film deposited by 250 W

2.3 光学性质

图 3 为沉积在不同 V 靶功率下 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的紫外-可见-近红外透过率光谱。透过率的波动来源于薄膜对光的干涉效应^[32]。在 V 靶功率小于或等于 100 W 时,薄膜的透过率受 V 靶功率的影响较小,其在整个波长范围内都具有较好的透明度,透

率约为 80%。此类薄膜显示了陡峭的吸收边缘,反映薄膜对光的散射较小,意味着薄膜的晶粒较为细小。这个结果与 XRD 算出的晶粒尺寸是相符的。当 V 靶功率进一步增加,薄膜在可见光区的透过率逐渐降低,且其吸收边缘逐渐向可见光区移动,这可能归结于一定量的 V 原子进入 TiO_2 的晶格中,迫使导

图 3 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的透过率光谱Fig.3 UV-Visible-near-IR transmittance spectra of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ films

带底出现杂质能级,降低了能带间隙。最后,当 V 靶功率为 250 W 时, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的吸收边缘变得平缓,这反映薄膜内部对光有明显的散射作用,与大的晶粒和第二相的存在密切相关。

通常,在吸收边附近时,薄膜的吸收系数(α)与薄膜的透过率(T)和厚度(d)关系如下所示:

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d} \quad (3)$$

$\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的光学能带间隙能通过经典的光

学吸收系数^[33]关系式来获得:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g) \quad (4)$$

其中, B 、 E_g 和 $h\nu$ 分别为能带尾参数、光学能带间隙和光子能量。根据理论计算和实验结果^[34-35],特征值 m 在间接允许转换中应该取 2。而为了计算间接转换的光学能带间隙, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量($h\nu$)形成的曲线如图 4(a)所示。将曲线的陡峭线形部分,进行外延与 x 轴相交,此时吸收系数为零,相应的光子能量即为能带间隙(E_g)^[36]。通过以上方式,图 4(b)给出了不同 V 靶功率下 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的能带间隙值。从中可知,V 靶功率小于或等于 100 W 时,薄膜的能带间隙值与纯的锐钛矿 TiO_2 的能带间隙值 (3.2 eV)^[37]接近。接着,增加 V 靶功率至 150 W 时, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的能带间隙值约为 2.8 eV,即其对光的吸收波长约为 443 nm,进入可见光范围,这主要是因为 V 掺杂在 TiO_2 晶格中,从而形成了杂质能级,使得能带间隙变窄。进一步的增加 V 靶功率至 200 W,薄膜的能带间隙只有轻微的降低。而当 V 靶功率为 250 W 时,薄膜的能带间隙出现了显著的降低,这可能不只是 V 原子进入 TiO_2 晶格中所导致的,而主要是由于钒氧化物的生成所引发的。

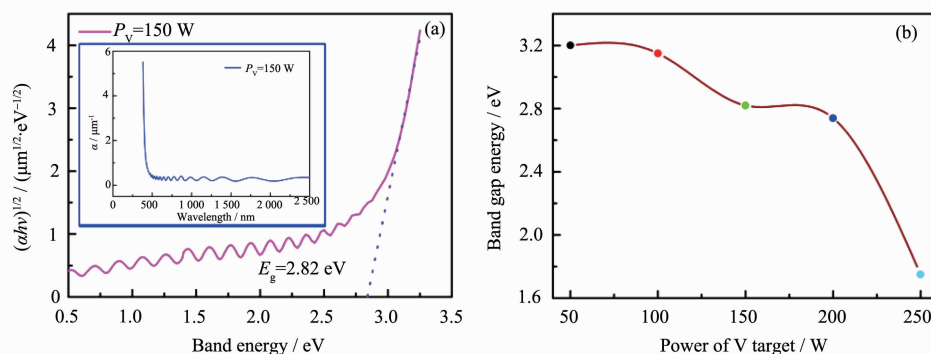


图 4 (a)沉积在 150 W 下 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的光学吸收系数与入射光子能量之间的关系(插图为此薄膜的吸收光谱);(b)能带间隙与 V 靶功率的关系

Fig.4 (a) Optical absorption coefficients of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ film deposited at 150 W as a function of incident photon energy; (b) dependence of band gap energy on power of V target

2.4 光催化降解

在可见光照射下,通过检测 RhB 染料的降解速率可以调查 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的光催化活性。图 5(a)为在 150 W 功率下的 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜上 RhB 染料的吸收光谱图。RhB 染料的吸收主峰和肩峰分别在~550 和~500 nm 处,其中,主峰是 RhB 染料的本征吸收峰,而肩峰则是 RhB 脱乙基氮形成的罗丹明的吸收

峰^[38]。随着可见光照射时间的增加而 RhB 染料的吸收主峰和肩峰都逐渐降低,这说明一定量的 RhB 染料已经被分解。当光照时间为 2 h 时,RhB 染料的吸收峰强度已经非常低了。图 5(b)给出了在不同 V 靶功率下的薄膜上 RhB 染料的降解速率曲线图。从空白实验中可知,同样的 2 h 可见光照射下,RhB 染料在普通玻璃上只有轻微的降解。当 V 靶功率为 50

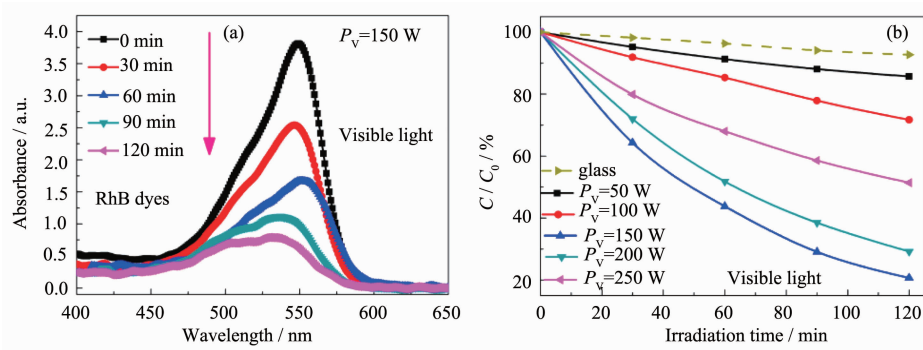


图 5 (a)在 150 W 功率下的 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜上 RhB 染料的吸收光谱图;(b)在不同 V 靶功率下的薄膜上 RhB 染料的降解速率曲线图

Fig.5 (a) Variation of absorption spectra of RhB dyes degraded by $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ film deposited at 150 W; (b) Photodegradation of RhB dyes over the films deposited at different power of V target

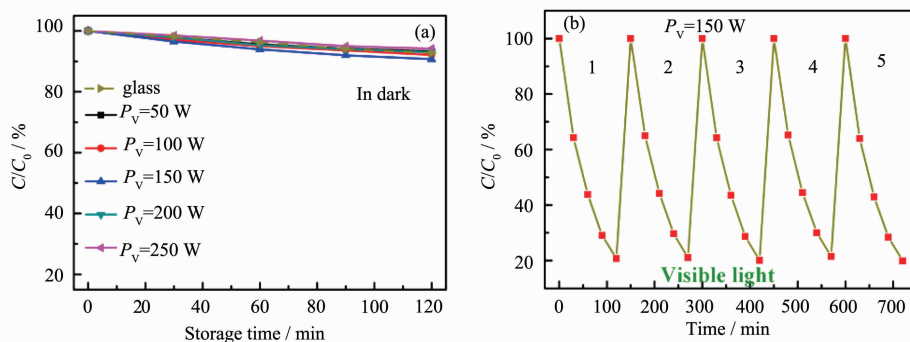


图 6 (a)在黑暗条件下 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜降解 RhB 染料的曲线图;(b)在 150 W 功率下的 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜进行光催化降解 RhB 染料的循环实验

Fig.6 (a) Photodegradation of RhB dyes over $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ films in dark; (b) Cycling tests of photocatalytic activity of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ film deposited at 150 W

W 时, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜在可见光照射下只降解了极少部分的 RhB 染料,其可见光催化活性只是略强于普通玻璃,这是由于此薄膜的能带间隙值为 3.2 eV,对光的响应范围在紫外区域。随着 V 靶功率的增加,薄膜降解 RhB 染料的速率逐渐增加,即可见光催化活性增强。沉积在 150 W 的 V 靶功率下,薄膜的可见光催化活性明显增强,在 2 h 内能够降解 80% 的 RhB 染料,这可能不仅归结于 V 的掺杂,还由于此薄膜拥有较高的结晶度,即薄膜内部的缺陷较少,不利于光激发电子-空穴的重合。进一步增加 V 靶功率,薄膜的可见光催化活性略有降低,证实了结晶度对 RhB 染料的降解速率的影响。当 V 靶功率为 250 W 时,薄膜在 2 h 的可见光照射下只降解了约 60% 的 RhB 染料,这是由于无定形钒氧化物的生成,而这些钒氧化物易于成为电子-空穴重合的反应点。因此,即使此薄膜的能带间隙值为 1.75 eV,其

可见光催化活性仍然较低。此外,图 6(a)给出了在黑暗条件下 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜降解 RhB 染料的曲线图。从中可知, RhB 染料在没有光照的情况下几乎不被 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜降解,只是有极少量的 RhB 被吸附在薄膜表面,从而降低了 RhB 溶液的浓度。而为了进一步证实 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的光催化性能的稳定性的,光催化降解 RhB 染料的循环实验被进行,如图 6(b)所示。这表明 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜沉积在 150 W 下具有较好的化学稳定性,在连续 5 次的降解 RhB 染料的测试中都保持了优异的可见光催化活性。

为了进一步阐明光催化降解能力,考察了 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力。图 7(a)为在可见光照射下羟基对苯二甲酸的光致发光强度随光照时间的变化曲线。随着光照时间的延长,在 425 nm 处的光致发光强度逐渐增加,这意味着 150 W 的 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜在更长的可见光照射下能够产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 。

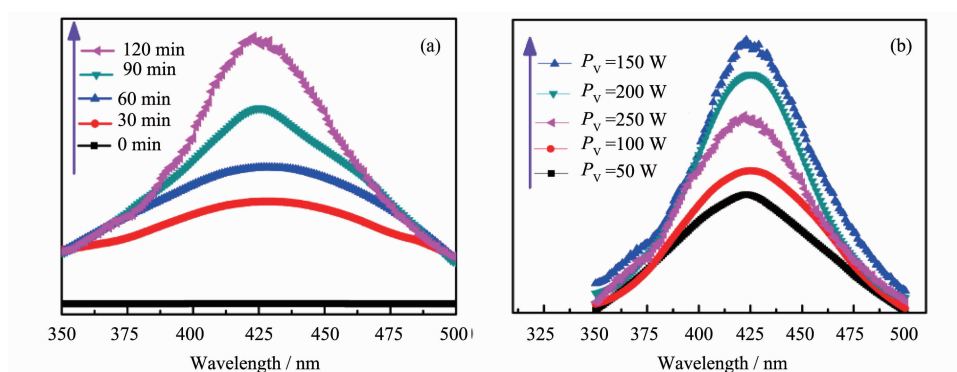


图 7 (a)在 150 W 的薄膜上羟基对苯二甲酸的光致发光光谱随可见光照射时间的变化;(b)可见光照射时间固定为 120 min, 不同 V 靶功率薄膜产生的羟基对苯二甲酸的光致发光光谱

Fig.7 (a) PL spectral of 2-hydroxyterephthalic acid changes with time of visible-light irradiation on $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ films deposited at 150 W; (b) Dependence of PL intensity of 2-hydroxyterephthalic acid on different $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ films under 120 min visible-light irradiation

无论如何,在缺乏光照或无 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的条件下,羟基对苯二甲酸的光致发光谱无法被检测到。这意味着荧光的产生是源自于对苯二甲酸与 $\cdot\text{OH}$ 之间的反应。另外,图 7(b)为在 120 min 可见光照射下不同 V 靶功率薄膜产生的羟基对苯二甲酸的光致发光光谱。通常,羟基对苯二甲酸的光致发光强度与光照产生的 $\cdot\text{OH}$ 数量成正比。从图 7(b)可知,在 120 min 的光照下,相比于其它的薄膜,沉积在 150 W 下的 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜产生了更多的 $\cdot\text{OH}$ 。这个结果也暗示了此薄膜有最优的光催化活性。另外,对于 50 W 的 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜而言,观察到弱的光致发光信号。这可能归结于此薄膜只掺杂了少量的钒,其能带间隙仍然较宽,光的响应范围在紫外区域,而导致薄膜的电子无法被可见光激发。羟基自由基的分析证实了羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是光催化反应中的活性物种。而另一方面,上述的结果还说明了 $\cdot\text{OH}$ 的形成速率直接

关系着 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的光催化反应活性。

基于以上结果, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的可见光催化的反应机制如图 8 所示。首先,V 掺杂使得在 TiO_2 的导带底形成了杂质能级,从而缩短了薄膜的能带间隙。当可见光照射到 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜上,价带顶的电子被光子激发,向形成的杂质能级跃迁,从而获得了光激发电子-空穴对。当薄膜内部的结晶度较高,光激发载流子不易重合,能够转移到薄膜表面。光激发电子能与溶液中的 O_2 结合,形成活性物种 $\text{O}_2^{\cdot-}$,而光激发空穴与水发生反应,生成自由基物种($\cdot\text{OH}$)。这些活性物质把 RhB 染料分解成最终产物。但是,当 V 的掺杂浓度过高时薄膜内部将生成钒氧化物,或者由于低的结晶度降低造成内部存在一定量的缺陷。这些钒氧化物和缺陷能够与光激发载流子发生氧化还原反应,导致光激发载流子在薄膜内部消耗,从而使得光催化活性降低。

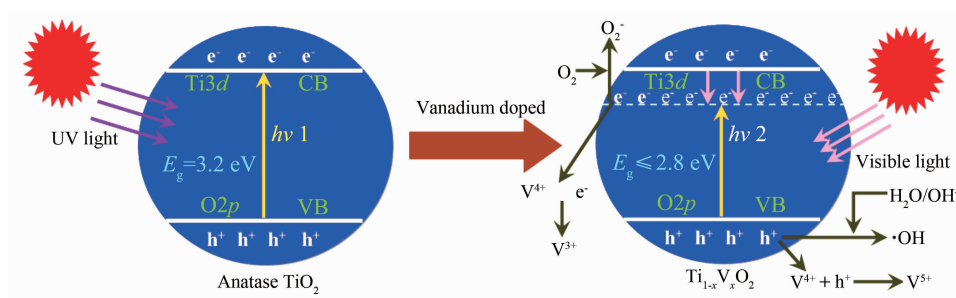


图 8 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜的可见光催化的反应示意图

Fig.8 Schematic description of visible-light photocatalytic reaction of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ film

3 结 论

(a) 在低温下使用直流反应磁控溅射技术制备了以高能晶面{211}为主的 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜。V 靶功率对薄膜的成分含量、晶相结构、晶粒尺寸、沉积速率和表面形貌有一定的影响。

(b) 随着 V 掺杂浓度的增加, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜在可见光区的透过率逐渐降低, 其能带间隙也随之变窄, 由此薄膜的可见光催化能力有所增强。当 V 靶功率为 250 W 时, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 薄膜在 2 h 的可见光照射下降解了 80% 的 RhB 染料, 这是由窄的能带间隙, 高的结晶度和高能晶面{211}共同作用的结果。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**:37-38
- [2] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**, **95** (3):735-758
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1):69-96
- [4] Chen X, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**(7):2891-2959
- [5] Chen H H, Nanayakkara C E, Grassian V H. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**(11):5919-5948
- [6] Cromer D T, Herrington K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, **77**(18):4708-4709
- [7] Bokhimi X, Morales A, Aguilar M, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2001**, **26**(12):1279-1287
- [8] QIN Wei (秦伟), LIU Jian-Jun (刘建军), ZUO Sheng-Li (左胜利), et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2007**, **22** (5):931-936
- [9] Sumita T, Otsuka H, Kubota H, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **1999**, **148**(1-4):758-761
- [10] Sato S. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, **123**(1/2):126-128
- [11] Galinska A, Walendziewski J. *Energy Fuels*, **2005**, **19** (3):1143-1147
- [12] Nowotny J, Sorrell C C, Bak T, et al. *Sol. Energy*, **2005**, **78** (5):593-602
- [13] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. *Nature*, **2008**, **453** (7195):638-641
- [14] Han X G, Kuang Q, Jin M S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(9):3152-3153
- [15] Yu J G, Qi L F, Jaroniec M. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114** (30):13118-13125
- [16] Wu K R, Yeh C W, Hung C H, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2009**, **9**(6):3433-3440
- [17] Wu K R, Yeh C W, Hung C H, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2010**, **10**(2):1057-1064
- [18] Wang C, Hu Q Q, Huang J Q, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, **39**(5):1967-1971
- [19] Romero L, Piccirillo C, Castro P M L, et al. *Chem. Vap. Deposition*, **2015**, **21**(1/2/3):63-70
- [20] Ali A, Ruzybayev I, Yassitepe E, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, **117**(38):19517-19524
- [21] Ren W J, Ai Z H, Jia F L, et al. *Appl. Catal., B*, **2007**, **69** (3/4):138-144
- [22] Wang H, Lewis J P. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2005**, **17**(21):209-213
- [23] HE Jing (何静), JIANG Wei-Hui (江伟辉), YU Yun (于云), et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2005**, **20**(3):713-719
- [24] Wang Y, Doren D J. *Solid State Commun.*, **2005**, **136**(3):142-146
- [25] CHEN Xi-Ming (陈喜明), JIANG Xin (蒋新). *J. Zhejiang Univ.* (浙江大学学报), **2006**, **40**(1):145-148
- [26] LIU Huan (刘欢), GONG Shu-Ping (龚树萍), LIU Jian-Qiao (刘剑桥), et al. *J. Func. Mater.* (功能材料), **2011**, **42**(11):2017-2020
- [27] ZHANG Xiao-Yong (张晓勇), CHAO Ming-Ju (晁明举), LIANG Er-Jun (梁二军), et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2009**, **24**(1):34-38
- [28] Weiser H B, Milligan W O. *J. Phys. Chem.*, **1934**, **38**(4):513-519
- [29] Wen C Z, Jiang H B, Qiao S Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(20):7052-7061
- [30] Jeong B S, Norton D P, Budai J D, et al. *Thin Solid Films*, **2004**, **446**(1):18-22
- [31] Klug H P, Alexander L E. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: Wiley-Interscience, **1974**:87
- [32] LAI Fa-Chun (赖发春), LIN Li-Mei (林丽梅), QU Yan (瞿燕). *Acta Photonica Sin.* (光子学报), **2006**, **35**(10):1551-1554
- [33] Al-Ahmad A Y. *Opt. Spectrosc.*, **2012**, **113**(2):197-203
- [34] Mardare D, Tasca M, Delibas M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, **156**(1/2/3/4):200-206
- [35] Tang H, Prasad K, Sanjines R, et al. *J. Appl. Phys.*, **1994**, **75**(4):2042-2047
- [36] Zheng J Y, Bao S H, Guo Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**(8):5940-5946
- [37] Asanuma T, Matsutani T, Liu C, et al. *J. Appl. Phys.*, **2004**, **95**(11):6011
- [38] Watanabe T, Takizawa T, Honda K. *J. Phys. Chem.*, **1977**, **81**(19):1845-1851