

V_2O_5 - TiO_2 复合半导体光催化材料结构及光响应性能研究

赵 春 钟顺和*

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 采用溶胶凝胶法制备了 V_2O_5 - TiO_2 复合半导体材料, 通过 Raman、XRD 及 UV-Vis DRS 等实验方法研究了 V_2O_5 与 TiO_2 复合对材料表面组成、晶体结构以及光响应性能的影响。结果表明: 钒加入后优先与 TiO_2 作用形成较为稳定的金红石型 $TiVO_4$ 晶相, 其中 V^{4+} 是促进 TiO_2 发生相变的关键; 随着钒加入量的增加, V_2O_5 由表面高分散状态逐渐聚集形成晶相, 并释放部分 Ti^{4+} 使之形成锐钛矿型 TiO_2 晶相, 使得体相中金红石型 TiO_2 的含量有所下降; 复合后形成的 $TiVO_4$ 晶相显著提高了材料对可见光的吸收率, 并使其吸光域红移至 460 nm 左右。

关键词: V_2O_5 ; TiO_2 ; 光催化材料; 光响应性能

中图分类号: O643; O614.41¹; O614.51¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)02-0238-05

Structures and Photo Absorption Properties of Sol-gel-derived Coupled Semiconductor V_2O_5 - TiO_2

ZHAO Chun ZHONG Shun-He*

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

Abstract: Coupled semiconductors V_2O_5 - TiO_2 were prepared by sol-gel method. The coupling effects of V_2O_5 and TiO_2 on the surface composition, crystal structure and photo absorption properties of materials were investigated by the techniques of Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). Results show that Rutile $TiVO_4$ is preferentially formed as the main crystal structure of coupled semiconductors. V^{4+} is the key to promote the phase transition of TiO_2 . With its content increasing, more V^{5+} ions gather on the surface to form V_2O_5 crystallites. Simultaneously, parts of Ti^{4+} are released to form Anatase TiO_2 . As a result, the content of Rutile TiO_2 is decreased. The visible light absorption properties of coupled semiconductors are obviously enhanced for the formation of crystal $TiVO_4$, while the absorption limits bathochromic shift to 460 nm.

Key words: V_2O_5 ; TiO_2 ; photocatalyst; photo absorption property

通过金属离子掺杂、形成复合半导体及有机染料光敏化等方法对 TiO_2 进行改性^[1], 是目前光催化材料研究中的一个热点。 V_2O_5 由于具有较窄的禁带宽度 (~2 eV)^[2], 并且在部分氧化方面显示出优越的催化活性^[3], 而受到人们的关注。目前对 V^{5+} 离子掺杂的研究结果大都显示, V^{5+} 掺杂后可以增强 TiO_2 对可

见光的吸收, 并对 TiO_2 由锐钛矿到金红石的相变过程具有明显的促进作用^[4-6]。而对 V_2O_5 - TiO_2 复合体系的研究结论尚不统一。一些实验结果与 V^{5+} 掺杂结论相似, 而有一些研究则显示, 以浸渍法制备 V_2O_5 - TiO_2 时, 无法促进 TiO_2 的晶相转变, 并且在 V^{5+} 加入量达到 40% 时才会形成 V_2O_5 晶相^[7]。本文采用溶胶

收稿日期: 2005-07-18。收修稿日期: 2005-10-15。

国家重大基础理论研究前期研究专项(No.2001CCA03600)资助。

*通讯联系人。E-mail: shzhong@public.tpt.tj.cn; Tel: 022-87893574

第一作者: 赵 春, 女, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 多相光催化材料的制备与应用。

凝胶法制备了不同物质的量比例的 V_2O_5 - TiO_2 复合半导体材料, 并通过 XRD、Raman、TPR 及 UV-Vis 等方法研究了 V_2O_5 与 TiO_2 间的相互作用, 以及 V_2O_5 加入后对复合半导体材料组成、结构及光响应性能的影响。

1 实验部分

1.1 复合半导体材料的制备

将 60 mL 钛酸丁酯溶于同体积无水乙醇中形成均匀混合溶液, 按照物质的量比例称取一定量偏钒酸氨和柠檬酸, 加入 12 mL 去离子水制成混合溶液, 在强烈搅拌条件下, 将其缓慢滴入钛酸丁酯的醇溶液中, 水解形成溶胶, 继续搅拌得凝胶, 凝胶经 120 °C 干燥 24 h, 500 °C 煅烧 5 h, 即得所需固体材料, 其中 V_2O_5 的物质的量为 TiO_2 的 5%、10% 和 20%, 分别记作 VTi1、VTi2 和 VTi3。

1.2 复合半导体材料的表征

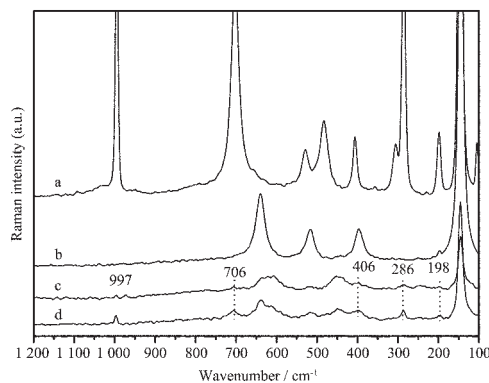
半导体材料的晶体结构由荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO 衍射仪测定。Co $K\alpha$ 射线, Fe 滤波器, $\lambda=0.1789$ nm, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 2θ 为 10°~80°, 并根据 Scherrer 公式计算晶粒平均粒径。半导体材料的表面组成采用 BRUKER 公司 RFS 100/S 型 FT-Raman 光谱仪测定, 以 Nd:YAG 激光器(Ge Diode: 1 064 nm)为激发光源, 光源狭缝宽度为 7.0 mm, 激光器的最大输出功率为 530 mW, 检测器为 D-418-S(使用前经液氮冷却 2 h)。半导体材料的还原过程(TPR)在常规程序升温还原装置上进行。样品用量 50 mg, 还原气组成为 5% H_2 -95% $N_2(V/V)$, 升温速率 8 °C·min⁻¹, 由热导池检测耗氢量。半导体材料的光响应性能(UV-Vis DRS)由美国 PE 公司的 Lambda 35 紫外-可见分光光度计测定, 波长范围 250~1 100 nm 内对样品以漫反射方式进行测试。扫描狭缝为 2.0 nm, 以 $BaSO_4$ 为标准白板调零, 240 nm·min⁻¹ 的速度扫描。

2 结果与讨论

2.1 复合半导体材料的表面组成和晶体结构

图 1 为复合半导体材料的 Raman 图谱。可以看出, 当钒加入量为 5% 时(图 1b), 无法检测到 V_2O_5 物相的特征 Raman 峰。但是在钒含量为 10%、20% 的 VTi2 和 VTi3 样品(图 1c、d)中, 均出现了 V_2O_5 的特征 Raman 位移峰 (997、706、406、286 和 198 cm⁻¹ 左右)。并且随着钒含量的增加峰宽减小, 峰强增加。这

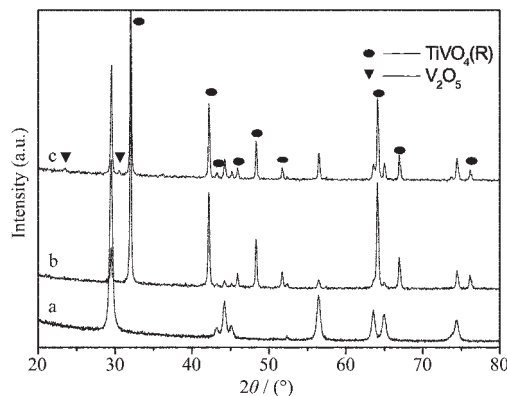
说明当钒氧化物含量较低时, 主要以高分散状态存在于材料的表面, 随着钒含量的增加逐渐聚集形成 V_2O_5 晶相。VTi1、VTi2 和 VTi3 样品(图 1b、c 和 d)中均在 637、516 和 398 cm⁻¹ 左右出现了锐钛矿型 TiO_2 的特征 Raman 位移^[8], 并且随着钒加入量的增加, 锐钛矿型 TiO_2 的 Raman 位移峰强度明显减弱, 这可能是钒物种的隔离作用导致其晶体尺度减小而产生的表面弛豫效应。与此同时, 曲线 c 和 d 中还在 610、450 cm⁻¹ 左右出现了较明显的金红石型 TiO_2 的特征 Raman 位移峰^[8], 说明钒的加入可以促进 TiO_2 由锐钛矿向金红石晶型的转变。并且从这两个峰强度的变化可以推测, 晶相 V_2O_5 的形成会减少表面金红石型 TiO_2 的数量。然而, 此前的一些研究结果认为随着钒加入量的增加, 体系中金红石型 TiO_2 的含量也将随之提高^[6,9]。为确定复合半导体材料的晶体结构, 又进行了 XRD 检测, 实验结果如图 2 所示。



a: V_2O_5 , b: VTi1, c: VTi2, d: VTi3

图 1 复合半导体材料的拉曼图谱

Fig.1 Raman spectra of coupled semiconductors



a: VTi1, b: VTi2, c: VTi3

图 2 复合半导体材料的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of coupled semiconductors

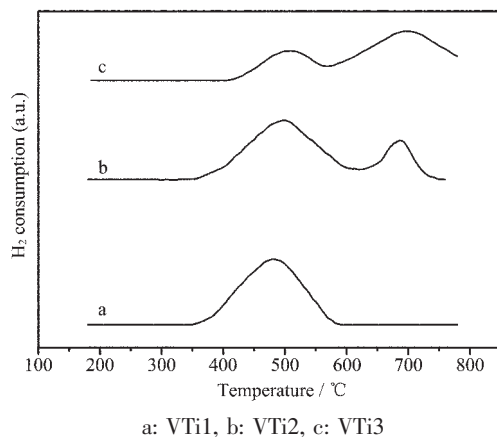
由图可以看出, 在钒加入量为 5% 的 VTi1 样品(图 2a)中仅出现了锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰

(JCPDS 卡片号 21-1272), 没有检测到晶相 V_2O_5 的衍射, 这与 Raman 实验结果一致。当钒含量增加到 10% 时(图 2b), VTi2 材料的晶相结构发生明显转变, 成为以金红石型 $TiVO_4$ (金红石型 TiO_2 和 VO_2 的固溶体)为主, 在 2θ 为 32.0° 、 42.1° 、 45.8° 、 48.3° 和 52.4° 处出现了其强而尖锐的特征衍射峰 (JCPDS 卡片号 77-0332)。此时锐钛矿相 $TiO_2(101)$ 面的衍射峰相对强度仅为 14.8%。虽然 Raman 实验结果显示在 VTi2 材料表面存在 V_2O_5 物相, 但是在 XRD 实验中却未能检测到该晶相。表明形成的 V_2O_5 物相可能在材料中呈高度分散状态, 粒径较小以致无法形成足够强度的 X 射线衍射峰。在钒含量为 20% 的 VTi3 材料中(图 2c), $TiVO_4$ 仍为主要晶相, 同时存在部分锐钛矿型 TiO_2 (相对峰强 55.8%), 并在 2θ 为 23.5° 和 30.6° 出现了 V_2O_5 晶相(JCPDS 卡片号 72-0433)的特征衍射峰, 表明有一定数量的 V_2O_5 晶相形成。对比曲线 b 和 c, 可以发现随着钒氧化物含量的增加, $TiVO_4$ 晶相特征衍射峰强度稍有下降, 而锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰显著增强, 这与 Raman 实验结果非常吻合。说明 V_2O_5 晶相的形成确实可以通过 V-O-Ti 键的断裂, 释放一部分 Ti^{4+} 形成锐钛矿型 TiO_2 。

通过以上分析可以看到, 采用溶胶凝胶法制备复合半导体材料时, 加入的钒物种优先与 Ti^{4+} 结合形成稳定的金红石型 $TiVO_4$ 晶相(也即金红石型 TiO_2 和 VO_2 晶相), 而不是以 V^{5+} 价态存在。原因可能是在材料制备过程中, 含量较少的 V^{5+} 离子被 $Ti(OC_4H_9)_4$ 包围, 自身团聚生成 V_2O_5 的几率大大降低。有文献报道在煅烧温度超过 $450^\circ C$ 时, V_2O_5 与 TiO_2 界面处会出现大量的氧空穴, 并发生 $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ 的还原反应^[3], 形成 VO_2 物相。本实验采用的煅烧温度为 $500^\circ C$, 满足 VO_2 的形成条件。而 V^{4+} 离子半径 ($Z=6, r(V^{4+})=0.072\text{ nm}, r(V^{5+})=0.068\text{ nm}$) 非常接近于 Ti^{4+} ($Z=6, r(Ti^{4+})=0.074\text{ nm}$)^[10], 很容易渗入 TiO_2 的晶格, 并取代 Ti^{4+} 而形成固溶体。但是由于 V^{4+} 与 Ti^{4+} 离子半径稍有差异, 因此取代 Ti^{4+} 后会产生相应的晶格应力, 使 Ti-O 键容易断裂, 为 TiO_2 的相变提供了条件。此外, 金红石型 VO_2 的晶格常数 ($a=0.4554\text{ nm}, c=0.2855\text{ nm}$, JCPDS 卡片号 79-1655) 与金红石型 TiO_2 ($a=0.4593\text{ nm}, c=0.2959\text{ nm}$, JCPDS 卡片号 21-1276) 的很相近。因此界面处的 VO_2 晶相也为金红石型 TiO_2 的形成提供了初始晶核。由此可以看出, 晶界处 V^{4+} 的形成是 TiO_2 发生相变的关键因素。而未与 V^{4+} 接触的 TiO_2 仍以结晶度较好的锐钛矿晶

型存在。当钒加入量增加时, 钒物种间接触几率增加, 并在表面聚集形成了 V_2O_5 物相, 使得 V^{5+} 与 Ti^{4+} 的作用几率降低。而且 V^{5+} 的离子半径与 Ti^{4+} 相差较大, 不容易形成固溶体。而这些因素都不利于锐钛矿型 TiO_2 的相变, 因此在 VTi2 和 VTi3 材料中锐钛矿型 TiO_2 的含量明显增加。

复合半导体材料的 TPR 曲线如图 3 所示。可以看出, 含钒 5% 的 VTi1(图 3a)材料只在 $485^\circ C$ 附近出现一个面积较大的还原峰。由于 TiO_2 在 $700^\circ C$ 以下无法被还原(图略), 而晶相 V_2O_5 的还原峰温为 $704^\circ C$ ^[7]。因此认为该峰应归属于高分散 $TiVO_4$ 中 V-O-Ti 键的还原。VTi2 和 VTi3 样品(图 3b, c)在 $500^\circ C$ 左右均出现了相应于 $TiVO_4$ 相的还原峰, 并且当钒含量为 20% 时, 该还原峰面积明显减小。说明 V_2O_5 晶相的形成使 $TiVO_4$ 的相对含量下降, 这与 Raman 和 XRD 的实验结果吻合。此外, VTi2 和 VTi3 样品还在 $690^\circ C$ 附近出现了一个还原峰, 而且随着钒含量的增加, 该还原峰面积增大。综合前面的分析结果, 认为该峰对应于晶相 V_2O_5 的还原, 这与文献中报道的 $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$ 的还原温度相符($692^\circ C$)^[9]。



a: VTi1, b: VTi2, c: VTi3

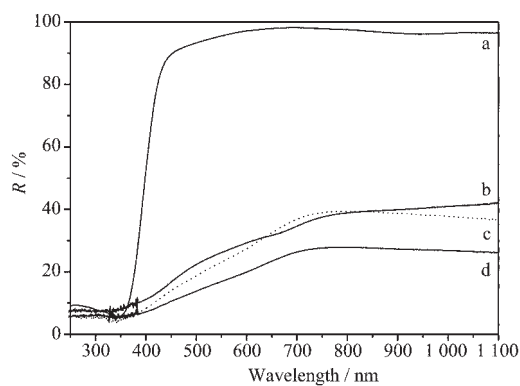
图 3 复合半导体材料的 TPR 曲线

Fig.3 TPR profiles of coupled semiconductors

2.2 复合半导体材料的光响应性能

复合半导体材料的 UV-Vis DRS 谱如图 4 所示。可以看出, 与纯 TiO_2 相比, 钒氧化物的引入明显增加了材料对可见光的吸收。3 种复合半导体材料对于波长小于 400 nm 的紫外光吸收率均达 90% 以上, 而对 $400\sim 1100\text{ nm}$ 的可见光吸收率也保持在 50% 以上。对比曲线 b、c 和 d 可以发现, 随着钒含量的逐步增加, 材料对可见光的吸收率呈先增加后降低的趋势。其中含钒 10% 的 VTi2 样品具有最好的可见光吸收性能。为分析其原因, 我们考查了复合半

导体材料的吸光域值。方法是通过计算得到 $(F(R) \cdot h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系曲线, 对其最陡处做切线, 则切线与横轴的交点即为催化材料的吸光域值 $E_g^{[11]}$, 结果总结在图5中。



a: TiO_2 , b: VTi1, c: VTi3, d: VTi2

图4 复合半导体材料的紫外-可见漫反射光谱

Fig.4 UV-Vis DRS of coupled semiconductors

可以看到3种复合半导体材料中均有3个明显的吸光域, 其中3.2 eV和3.0 eV左右分别对应于锐钛矿型(3.2 eV)和金红石型(3.05 eV) TiO_2 的吸光

域^[12]。由于VTi1材料的晶体结构以锐钛矿型 TiO_2 为主, 仅含有少量高分散的 $TiVO_4$ 晶相。因此其锐钛矿型 TiO_2 的吸光域值更接近于体相 TiO_2 , 而金红石型 TiO_2 相由于粒径较小产生了量子尺寸效应, 使其吸光域值稍有增大。随着钒加入量的增加, 金红石型 TiO_2 粒子逐渐长大成为主要晶相, 其吸光域也回调至与体相值相当。单纯 V_2O_5 固体具有3个不同的吸光域, 其中2.65 eV对应于 V^{4+} 的电荷转移, 2.55 eV对应存在于四面体中 V^{5+} 的电荷转移, 而2.13 eV则代表八面体配位 V^{5+} 的电荷转移^[13,14]。由于钒加入后主要以 $TiVO_4$ 相存在, 因此3种复合半导体材料仅在2.7 eV左右出现了 V^{4+} 的电荷转移, 使材料的吸光域扩展到460 nm。另外, 晶相 VO_2 的禁带宽度仅为0.62 eV^[15], 这使得复合半导体材料对400 nm以上的可见光均能够产生明显的吸收。虽然当钒的加入量达到20%时(VTi3样品), 材料中有 V_2O_5 晶相形成, 但是含量仍比较少, 很难检测到 V^{5+} 的电荷转移。这说明微量 V_2O_5 晶相的形成对可见光的吸收贡献较小。相反, V_2O_5 的形成会造成 $TiVO_4$ 晶相的减少, 从而影响复合材料对可见光的吸收效果。

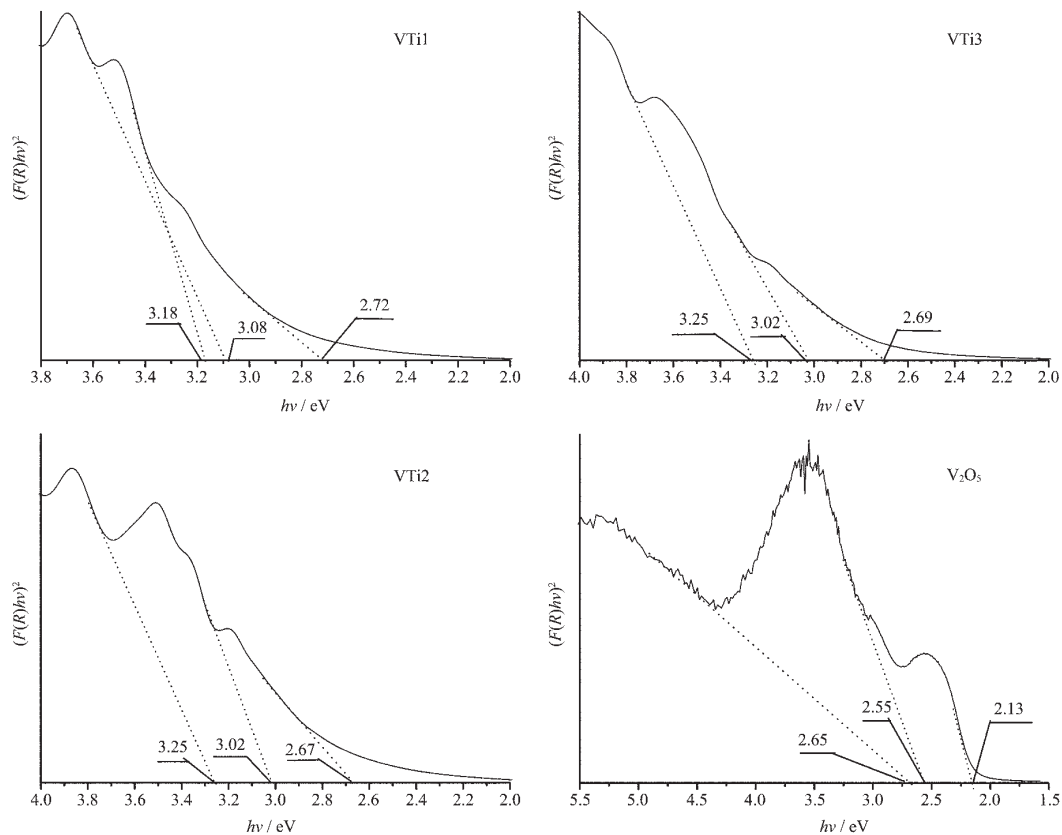


图5 复合半导体材料的吸光域值

Fig.5 E_g values of coupled semiconductors

通过以上分析可知,在本文研究的 V_2O_5 - TiO_2 复合体系中, $TiVO_4$ 完整晶相的形成是提高材料可见光响应性能的关键。因此, VTi_2 复合材料具有相对较好的可见光响应性能。

3 结 论

(1) 采用溶胶凝胶法制备的 V_2O_5 - TiO_2 复合半导体材料,晶体结构以金红石型 $TiVO_4$ 为主,同时含有部分锐钛矿晶型 TiO_2 以及少量高分散的 V_2O_5 物相。在制备过程中形成的 V^{4+} ,是促进 TiO_2 由锐钛矿向金红石晶型转变的关键。一方面,在 V_2O_5 和 TiO_2 晶界处形成的金红石型 VO_2 晶相为金红石型 TiO_2 的生长提供了初始晶核;另一方面, V^{4+} 通过渗入 TiO_2 的晶格取代 Ti^{4+} 而促进相变过程的发生。

(2) V_2O_5 与 TiO_2 复合后形成的 $TiVO_4$ 晶相具有较窄的禁带宽度,可以明显提高材料对可见光的吸收性能。

参考文献:

- [1] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**:735~758
- [2] Surnev S, Ramsey M G, Netzer F P. *Progress in Surface Science*, **2003**,**73**:117~165
- [3] Gabriele C. *Applied Catalysis A: General*, **1996**,**147**:267~298
- [4] Wu J C S, Chen C H. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**,**163**:509~515
- [5] Banares M A, Alemany L J, Jiménez M C, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **1996**,**124**:69~76
- [6] PAN Hai-Bo(潘海波), LIN De-Juan (林德娟), LIU Long-Xing (刘隆兴), et al. *Cailiao Yanjiu Xuebao(Chinese Journal of Materials Research)*, **2001**,**15**(5):535~539
- [7] LIU Xue-Jun (刘学军), GU Xiao-Dong (顾晓东), SHEN Jian-Yi (沈俭一). *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **2003**,**24**(9):674~680
- [8] Zhang Y H, Chan C K, Poter J F, et al. *Journal of Materials Research*, **1998**,**13**(9):2602~2609
- [9] Komandur V R C, Kishan G, Kumar C P, et al. *Applied Catalysis A: General*, **2003**,**246**:335~350
- [10] XU Guang-Xian (徐光宪), WANG Xiang-Yun (王祥云). *Structure of Substance, 2nd Ed.*(物质结构(第二版)). Beijing: Higher Education Press, **1987**.
- [11] Van Dijken A, Meulenkaamp E A, Vanmmaekelbegh D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(8):1715~1723
- [12] Lide D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 83rd ed., Boca Raton: CRC Press, **2002**.9~129
- [13] Khodakov A, Yang J, Su S, et al. *Journal of Catalysis*, **1998**, **177**:343~351
- [14] Casaletto M P, Mattogno G, Massucci M A. *Applied Surface Science*, **2003**,**211**:216~226
- [15] Zhao G, Kozuka H, Lin H, et al. *Thin Solid Film*, **1999**,**339**: 123~128