

Zn²⁺和 TiO₂ 合金化过程中不同成分占比对薄膜结构和光催化性能的影响*

肖文悦¹⁾ 董小硕²⁾ 买买提热夏提·买买提^{1)†} 牛娜娜¹⁾

李国栋¹⁾ 朱泽涛¹⁾ 毕杰昊¹⁾

1) (新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830017)

2) (新疆大学材料科学与工程学院, 乌鲁木齐 830017)

(2024 年 6 月 7 日收到; 2024 年 7 月 8 日收到修改稿)

使用溶胶-凝胶法在单晶硅衬底上制备一批不同 Zn²⁺成分调节的 TiO₂ 薄膜, 观测 Zn²⁺和 TiO₂ 合金化过程中光学和光催化性能的变化. X 射线衍射光谱仪用于观测在合金化过程中薄膜的晶体结构变化并追踪 ZnTiO₃ 化合物的形成. 扫描电子显微镜、原子力显微镜用于观测合金化过程中因 TiO₂ 晶格对 Zn²⁺溶解度有限而导致薄膜表面出现大量孔洞的现象. X 射线光电子能谱和光学带隙用于观测 Zn²⁺与 TiO₂ 合金化过程中电子结构层面的变化. 最后, 通过降解亚甲基蓝 (MB) 溶液, 表明少量 Zn²⁺掺杂完全溶解在 TiO₂ 中, 并破坏 TiO₂ 结晶质量. 在 Zn²⁺的成分占比继续提高至 15% 的过程中, XPS 峰形拟合结果验证了 TiO₂ 对 Zn²⁺的溶解度有限, 导致薄膜出现大量孔洞结构, 薄膜的活性比表面积得以提升, 同时 Zn²⁺可以有效地捕获光生 e⁻/h⁺. 为了继续观察 Zn²⁺浓度对 TiO₂ 的影响, 将 Zn²⁺的浓度提升至 40%, 观察 Zn²⁺与 TiO₂ 合金化过程中的现象. 表明化合物 ZnTiO₃ 的出现可以充当 e⁻/h⁺的复合中心以及 TiO₂ 占比的大幅下降导致合金化之后的薄膜光催化效率逐渐下降.

关键词: TiO₂, Zn²⁺, 光催化, 带隙, 表面

PACS: 33.20.Kf

DOI: 10.7498/aps.73.20240814

1 引言

近年来, TiO₂ 因其带隙较小、透光度高、化学结构稳定、无毒且循环利用率高等优点, 而被广泛应用于催化剂和电化学领域, 研究者们尝试将 TiO₂ 半导体材料应用在自清洁涂层^[1]、废水处理^[2]、太阳能电池^[3]、生物学除菌^[4]、医学治疗^[5]、金属的耐腐蚀和抗氧化^[6]等领域并都取得了成功. 其中, TiO₂ 因其良好的废水处理效率及绿色无污染的特性, 在催化剂领域受到了广泛的研究^[7]. 然而, TiO₂ 也有一些缺点, 比如较大的 E_g , 只能吸收紫外光,

这对太阳光的利用造成了巨大的浪费, 同时, TiO₂ 晶体内部光生电子-空穴 (e⁻/h⁺) 的快速复合也降低了 TiO₂ 的效率^[8]. 目前 TiO₂ 催化剂的形式主要分为 TiO₂ 粉末^[9] 和 TiO₂ 薄膜^[10], 薄膜催化剂相较于粉末催化剂的优点是方便回收利用及运输, 同时可以作为涂层的方式覆盖于实际生产中所需要的仪器上. 为了提高 TiO₂ 催化剂的活性, 降低 TiO₂ 在实际工业生产中的成本, 研究者们尝试从不同方面对其进行改性. 其中包括纳米微球包覆^[11]、化学气相沉积法^[12]、形貌调控^[13]、异质结调控^[14]、在不同的气氛中进行退火处理^[15]、衬底温度的改变^[16]、在不同的衬底上沉积 TiO₂ 薄膜^[17]等, 以此来提

* 新疆大学校级大学生创新训练计划 (批准号: XJU-SRT-23114) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rxtmmt@xju.edu.cn

高 TiO_2 催化剂对可见光的利用率和光催化效率.

由于金属掺杂 TiO_2 的制备过程较为简单和价格低廉, 掺杂后催化剂性能也得到较大程度的改变, 因此研究者们从多种角度来解释金属离子掺杂后改变 TiO_2 催化剂性能的机理. 然而, 不同的金属离子掺杂导致 TiO_2 催化剂活性改变的原因各不相同, 从物理结构和光学性能等多方面解释金属掺杂后对 TiO_2 薄膜光催化活性的理论研究还需要进一步探讨. 本研究使用溶胶-凝胶法制备不同 Zn^{2+} 浓度掺杂的 TiO_2 薄膜, 当 Zn^{2+} 掺杂浓度超过 3% 时, 由于 TiO_2 对 Zn^{2+} 的溶解度有限, 因此不再使用“掺杂”, 而是使用“合金化”来描述这一过程. 用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、电子色散 X 射线、原子力显微镜 (AFM)、紫外可见光谱对其光学性质进行了表征. 还进行了亚甲基蓝 (MB) 的光降解试验. 据我们所知, 这是第一次详细地讨论 Zn^{2+} 与 TiO_2 合金化过程中不同浓度 Zn^{2+} 成分占比对薄膜的结构及光学性质影响.

2 实验部分

2.1 薄膜的制备

采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 薄膜以及制备不同 Zn^{2+} 掺杂浓度的 TiO_2 薄膜. 0.02 mol 钛酸丁酯和 1.5 mL 乙酰丙酮以及 20 mL 无水乙醇混合搅拌 20 min 制备成溶液 A. 2 mL 去离子水和 10 mL 无水乙醇混合搅拌 20 min 制备成溶液 B. 将制备好的溶液 B 缓慢倒入溶液 A 之后再次搅拌 30 min, 然后滴入适量硝酸调节溶液的 pH 至 2—3. 将配备好的溶液置于阴凉干燥的地方静置 24 h. 不同浓度 Zn^{2+} 掺杂的溶液也按上述方法制备, 不同之处在于调节 pH 为 2—3 之后, 再按照不同的 $\text{Zn}^{2+}:\text{Ti}^{4+}$ 的原子比加入相对应的 ZnCl_2 , 本次实验选定的 Zn^{2+} 成分占比分别为 3%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40%, 同样地, 将配备好的溶液置于阴凉干燥的地方静置 24 h.

本次实验选用单晶硅薄片作为 TiO_2 薄膜的衬底, 使用无水乙醇和丙酮的混合溶液超声清洗数次单晶硅衬底, 将清洗后的单晶硅衬底放置在旋涂机上, 然后将配备好的不同 Zn^{2+} 成分占比的 TiO_2 溶液旋涂在衬底之上, 并将每次旋涂后的薄膜放在 100 °C 的加热台上加热 5 min, 反复旋涂四次, 得到所需的薄膜厚度. 使用化学气相沉积将所制备的薄膜进行退火, 退火温度为 800 °C, 保温时间为 2 h.

2.2 薄膜的表征方法

使用 XRD 对薄膜的晶相成分进行分析, 使用 SEM 和 AFM 对薄膜的微观结构和表面形貌分析. 使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对元素的组成进行分析. 用紫外可见吸收光谱仪 (UV-vis) 测定薄膜的紫外可见吸收光谱. 利用光催化反应测试系统 (500 W 汞灯光源) 模拟可见光, 测定薄膜的光催化效率, 光催化反应在 50 mL 量程的透明圆柱形量筒中进行. 每个反应器中都放置了 40 mL 亚甲基蓝 (MB) 溶液 (浓度为 5 mg/L) 以及一片 2 cm × 2 cm 的 TiO_2 薄膜, 每 10 min 取一次样 (4 mL), 1 h 为一个完整的光催化时间.

3 结果和讨论

3.1 通过 XRD 进行晶体结构分析

XRD 结果表明合金化过程中的 TiO_2 薄膜主要晶相都是锐钛矿结构 (图 1), 在 25.209°, 36.745°, 37.526°, 38.403°, 47.873°, 53.532° 和 54.862° 分别对应于锐钛矿 PDF#71-1168 的 (101), (103), (004), (112), (200), (105) 和 (211) 晶面. 当 Zn^{2+} 成分调节至 20% 时, 从 XRD 图可以清晰地观测到 ZnTiO_3 化合物晶相的出现, 并且随着 Zn^{2+} 成分调节的升高, ZnTiO_3 的结晶质量逐渐增强. XRD 中 TiO_2 薄膜的某些特征峰并不明显, 这是由于薄膜厚度太薄, 无法提供大量的 TiO_2 晶体而导致的. 而 Zn^{2+} 的引入, 会导致 TiO_2 产生晶格缺陷, 使其布拉格衍射角产生轻微偏移 [18,19].

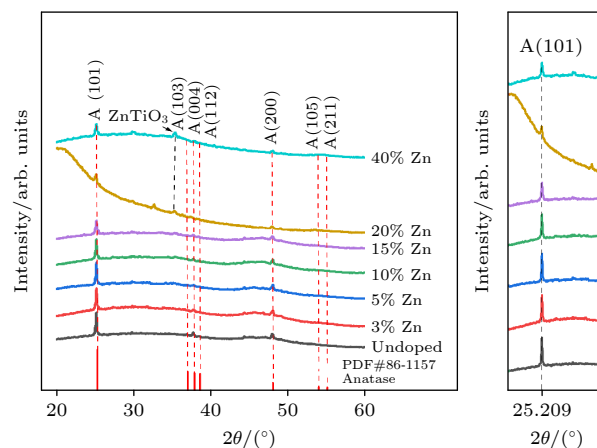


图 1 不同 Zn^{2+} 成分占比的薄膜的 XRD 图样

Fig. 1. XRD patterns of thin films with different Zn^{2+} compositions.

表 1 所列是由谢乐公式 ((1) 式) 计算得到的 Zn^{2+} 和 TiO_2 合金化过程中 TiO_2 薄膜的晶粒尺寸:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

其中 D 是晶粒尺寸, λ 是 X 射线波长 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), β 是半峰全宽 (FWHM), θ 是峰值的布拉格衍射角.

Zn^{2+} 的掺杂使薄膜的晶格系数发生变化, 这表明在合金化过程中 TiO_2 薄膜的晶格结构发生畸变, 薄膜不在保持原有的晶格结构, 薄膜的晶粒尺寸发生变化. 少量 Zn^{2+} 会以取代 Ti^{4+} 的方式掺杂入 TiO_2 晶体结构中 [20], 产生一些晶格缺陷, 例如点缺陷或位错, 这些缺陷会对晶体的结晶质量产生负面影响, 导致晶体的不均匀性和晶界的形成 [21,22]. 表 1 中薄膜 (101) 晶面的 FWHM 下降, 表明薄膜的结晶质量变差. 随着 Zn^{2+} 掺杂浓度继续增加, 由于 TiO_2 对 Zn^{2+} 的溶解度有限, 并且 Ti^{4+} 占比的减小, 导致薄膜的结晶质量逐渐下降. Zn^{2+} 在 TiO_2 薄膜中分布不均匀致使有些 Zn^{2+} 会进入 TiO_2 晶

格内部取代 Ti^{4+} , 有些 Zn^{2+} 会堆聚在 TiO_2 薄膜表面导致 XRD 仪器无法精确检测 TiO_2 晶体衍射, 相应的使用谢乐公式计算的晶粒尺寸大小会产生不均匀浮动 [18,19].

表 1 从 XRD 图谱获得的结构参数

Table 1. Structural parameters obtained from XRD spectra.

Samples	(<i>h k l</i>)	FWHM $\beta/(\circ)$	<i>D</i> /nm
TiO_2	(1 0 1)	0.177	8.384
3% Zn-TiO_2	(1 0 1)	0.161	9.217
5% Zn-TiO_2	(1 0 1)	0.197	7.533
10% Zn-TiO_2	(1 0 1)	0.180	8.244
15% Zn-TiO_2	(1 0 1)	0.259	5.730
20% Zn-TiO_2	(1 0 1)	0.152	9.762
40% Zn-TiO_2	(1 0 1)	0.227	6.537

3.2 利用 SEM 进行表面研究

图 2(a) 所示为未掺杂 TiO_2 薄膜的 SEM 表面形貌图, 薄膜表面平整有序. 图 2(b) 为 3% Zn^{2+} 掺杂的 TiO_2 薄膜, 可以看出 3% Zn^{2+} 掺杂取代 Ti^{4+} 后, 由于 Zn^{2+} 离子半径 ($0.74 \text{ \AA}$) 大于 Ti^{4+} 离子半径

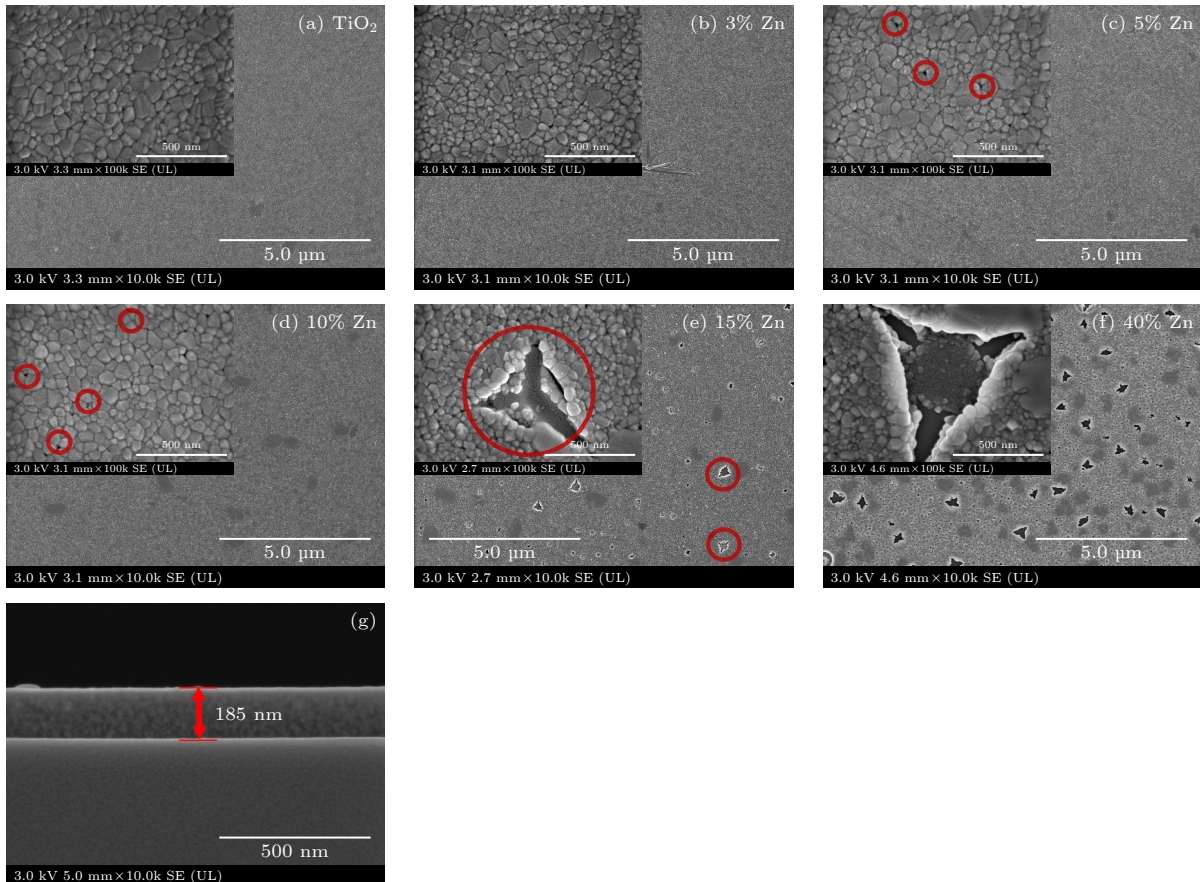


图 2 不同 Zn^{2+} 成分占比的薄膜的 SEM 图样

Fig. 2. SEM patterns of thin films with different Zn^{2+} compositions.

(0.68 Å), 它们可以填充孔隙、缩小晶界并减少晶界的数量, 从而提高薄膜的致密性而导致薄膜的表面结晶更加致密^[23]. 同时, 结晶致密的结构会导致 TiO₂ 薄膜的表面积减小^[24,25], 即参与降解有机物的活性位点减少. 由于 Zn²⁺在 TiO₂ 晶格中溶解度有限, 大量 Zn²⁺无法溶解于 TiO₂ 中而堆聚在晶粒界面处, 导致薄膜和 Zn²⁺界面能的不平衡, 而出现大量孔洞现象 (图 2(c)–(e)), 提高合金化过程中薄膜的表面活性面积^[26]. 当 Zn²⁺成分调节至 40% 时 (图 2(f)), ZnTiO₃ 化合物开始出现在薄膜中, 并且薄膜成分中 TiO₂ 占比的剧烈下降导致孔洞现象已不再占据主要作用, 即化合物从电子结构层面改变 TiO₂ 的光学性能, 即 ZnTiO₃-TiO₂ 异质结的形成, 将会大幅降低薄膜的带隙值, 提高薄膜中光生 e⁻/h⁺迁移的能力, 导致薄膜的光催化性能提高. 图 2(g) 表明制备的 TiO₂ 薄膜厚度约为 185 nm.

3.3 用 AFM 进行表面研究

图 3 所示为合金化过程中的 TiO₂ 薄膜的 AFM 图. 纯 TiO₂ 薄膜表面排列均匀, 三维 (three-dimensional, 3D) 图像显示典型尺寸为 69 nm, 最大尺寸为 90 nm, 而 3% Zn²⁺掺杂的 TiO₂ 薄膜的表面比未掺杂的薄膜表面排列更加均匀致密, 典型尺寸为 68 nm, 最大尺寸为 76 nm, 尺寸间的起伏程度

也比未掺杂的薄膜更小. 同时, 3% Zn²⁺掺杂的薄膜表面粗糙度更小 (如表 2 所列), 这表明 3% Zn²⁺的掺入使 TiO₂ 薄膜结晶更加光滑均匀致密, 峰形起伏更加平均. 当 Zn²⁺的成分调节至 15% 时, 从图 3(c) 可以明显地看到, 薄膜表面出现了较多的孔洞, 3D 图像也显示了薄膜峰形出现了严重的高低起伏, 最小尺寸为 -335 nm, 最大尺寸为 -270 nm, 表面粗糙度也比未掺杂的 TiO₂ 薄膜要大. 而化合物 ZnTiO₃ 出现之后的过程中, 薄膜表面粗糙度继续提高, 这表明当 Zn²⁺的成分占比很大时, TiO₂ 原有的晶格结构以及规则均匀生长结构便会遭到破坏, 逐渐变成高耸的山峰、偏度较大的丘陵以及低洼的孔洞结合的方式生长, 这些对 TiO₂ 薄膜的活性表面和光散射能力有很大影响.

表 2 从 AFM 获得的粗糙度参数 (R_a 为算数平均粗糙度, R_{MS} 为均方根粗糙度, R_{Sk} 为粗糙度斜率, R_{Ku} 为粗糙度峰度)

Table 2. Roughness parameters obtained from AFM (R_a , R_{MS} , R_{Sk} , R_{Ku} are the average, root-mean-square, Skewness, and Kurtosis values of surface roughness, respectively).

Samples	Roughness R_a /nm	Roughness R_{MS} /nm	Skewness R_{Sk}	Kurtosis R_{Ku}
TiO ₂	3.515	4.359	-0.492	0.276
3%Zn-TiO ₂	2.230	2.851	-0.077	0.089
15%Zn-TiO ₂	5.590	6.990	-0.313	0.819
40%Zn-TiO ₂	6.115	8.703	-1.079	3.318

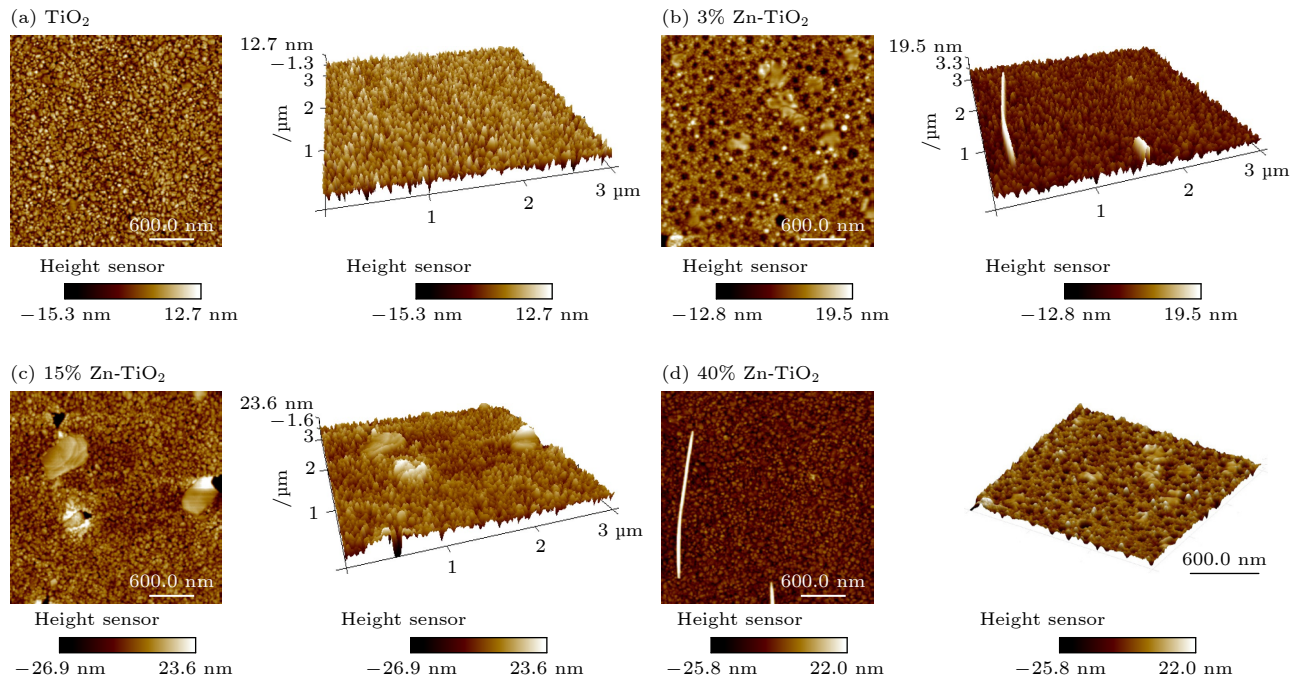


图 3 (a) 纯 TiO₂ 以及 (b)–(d) 3%, 15% 和 40% Zn²⁺成分占比的薄膜的二维和三维 AFM 图像

Fig. 3. 2D and 3D AFM images of thin films with (a) pure TiO₂ and (b)–(d) 3%, 15% and 40% Zn²⁺ composition.

3.4 XPS 分析

图 4 所示为合金化过程中的 TiO_2 薄膜的 XPS 图. 图 4(a) 为纯 TiO_2 薄膜中 Ti 2p 轨道拟合图, 其中 458.8 eV 处代表 $\text{Ti } 2p^{3/2}$, 464.4 eV 处代表 $\text{Ti } 2p^{1/2}$, 证实了 Ti^{4+} 的存在. 图 4(b) 为纯 TiO_2 薄膜中 O 1s 轨道拟合图, 其中 529.93 eV 处代表晶格氧, 532.1 eV 处代表解离氧^[27].

图 4(c) 代表四种不同 Zn^{2+} 成分占比的 TiO_2 薄膜的 O 1s 对比拟合图. 可以看出, 3% Zn^{2+} 的掺入使得薄膜中晶格氧的拟合面积比下降, 这是因为 3% Zn^{2+} 掺入时薄膜具有较高的表面致密程度, 可以减少晶格氧在表面的存在^[28]. 在致密的薄膜表面, 晶格氧原子的迁移和扩散受到限制, 因此晶格氧更倾向于留在 TiO_2 晶体的内部而不进入表面层, 这可能导致表面附近的晶格氧浓度较低. 同时, 3% Zn^{2+} 掺杂时致密的表面结构导致薄膜表面氧空

位浓度下降^[29], 从而减少与污染物反应的活性位点数, 最终导致薄膜的光催化能力下降. 当 Zn^{2+} 的成分占比继续提高, 薄膜中晶格氧的拟合面积也相应提高, 这是因为无法溶解的 Zn^{2+} 堆聚在 TiO_2 晶粒界面, 导致薄膜表面起伏不均和孔洞; 并且 ZnTiO_3 化合物的出现导致 40% Zn^{2+} 成分占比薄膜中晶格氧拟合面积的增加.

图 4(d) 和图 4(e) 代表 3% Zn^{2+} 掺杂的 TiO_2 薄膜的 Ti 2p 和 O 1s 原子轨道拟合图, Zn^{2+} 的掺入导致 Ti, O 原子的结合能位置发生微小的化学位移, 表明 Zn^{2+} 和 TiO_2 中的 Ti—O 键发生化学反应; 图 4(f) 是 Zn^{2+} 原子轨道拟合图, 其中 1021.95 eV 处代表 $\text{Zn } 2p^{3/2}$, 1045.11 eV 处代表 $\text{Zn } 2p^{1/2}$ 轨道^[30], 拟合出的 Zn^{2+} 占比为 3.28%, 这与实验制备过程中的 3% 基本一致, 也表明少量的 Zn^{2+} 全部溶解在 TiO_2 中. 图 4(g) 和图 4(h) 代表 15% Zn^{2+} 成分占比的 TiO_2 薄膜的 Ti 和 O 拟合图, 图 4(i) 和图 4(l)

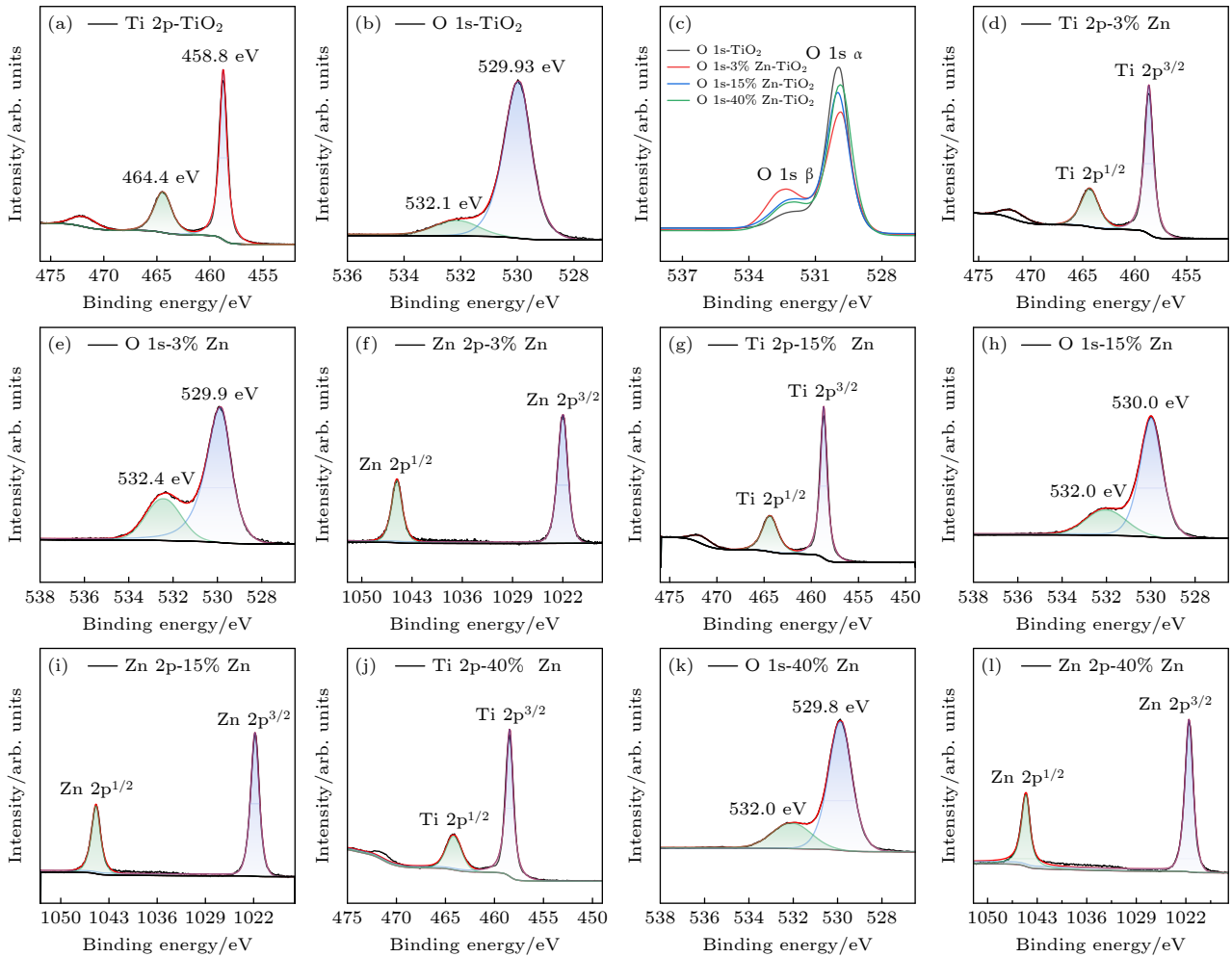


图 4 纯 TiO_2 以及 3%, 15% 和 40% Zn^{2+} 成分占比的薄膜的 XPS 光谱

Fig. 4. XPS spectra of pure TiO_2 and thin films with 3%, 15% and 40% Zn^{2+} compositions.

分别代表 15%, 40% Zn^{2+} 成分占比的薄膜的 Zn^{2+} 拟合图. 然而, 拟合出的 Zn^{2+} 占比仅为 4.72% 和 9.60%, 远低于实验制备过程中 Zn^{2+} 浓度, 这表明大量的 Zn^{2+} 无法溶解于 TiO_2 晶格中. 因 Zn^{2+} 离子半径大于 Ti 离子半径, 随着 Zn^{2+} 掺杂浓度 (15% 和 40%) 的增加, 没有进入 TiO_2 晶格内的 Zn^{2+} 离子增加, 并在 TiO_2 表面逐渐形成团簇状态, 除了形成 $\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 异质结以外, 在 TiO_2 表面还可能形成 ZnO 团簇, 这些 ZnO 团簇具有更好的吸取电子能力, 会引起电子-空穴的有效分离, 会导致薄膜的氧化活性 [31].

3.5 光学带隙分析

图 5(a) 为合金化过程中不同 Zn^{2+} 成分占比的薄膜紫外可见吸收光谱图, 随着 Zn^{2+} 成分占比的提高, 薄膜的吸收光谱发生了红移现象; 图 5(b) 为不同薄膜的 E_g 切线图, 由塔克 (Tauc) 公式计算而得:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2, \quad (2)$$

其中 α 是消光系数, h 是普朗克常数, ν 是光频率, B 是吸收常数, E_g 是光学带隙. 随着 Zn^{2+} 成分占比的提高, 薄膜的 E_g 逐渐减小, 这是因为金属离子的引入可以改变 TiO_2 的能带结构, 引入的额外能级和 TiO_2 的能级相互结合, 起到调控带隙的效果 [32,33]. 由于化合物 ZnTiO_3 的导带位置低于 TiO_2 , 因此化合物 ZnTiO_3 会充当光生 e^-/h^+ 的复合中心, 从而降低合金化之后薄膜的光催化效率.

不同薄膜的紫外可见吸收波长和相对应的 E_g 大小如图 6(a) 所示. 可以看出, 薄膜吸光范围

和吸收能力随着 Zn^{2+} 成分占比的提升而逐渐变大, 相应的 E_g 随着 Zn^{2+} 成分占比的提高而减小, 吸光范围和 E_g 的改变影响着 TiO_2 光催化反应效率. 图 6(b) 所示为纯 TiO_2 以及 Zn^{2+} 占比为 3%, 15%, 40% 的薄膜的价带位置, 依次为 2.540, 2.584, 2.696, 2.648 eV.

由带隙值和价带位置而计算的薄膜禁带宽度分布图如图 7 所示. TiO_2 半导体的功函数 (Φ_s) 小于金属的功函数 (Φ_m), 电子从 TiO_2 表面逃离至真空准位所克服的能量小于金属, 这也就意味着 TiO_2 的费米能级 (E_F) 要大于金属的费米能级 (E_F) [34,35]. 当金属与 TiO_2 接触的瞬间, 电子便会从 TiO_2 的表面迁移至金属的表面, 开始产生空乏层, 长时接触之后, 接触面达到热平衡的状态, E_F 达到一致 [36,37]. 纯 TiO_2 导带为 -0.590 eV, 3% Zn^{2+} 掺杂会取代 Ti^{4+} , 改变 TiO_2 薄膜的电子结构 [38,39], 这些额外的电子能级位于导带附近, 导致导带位置降低至 -0.472 eV; 同时, Zn^{2+} 可以充当光生 e^-/h^+ 的捕获中心, 延长载流子的寿命 ((3) 式—(6) 式). Zn^{2+} 成分占比达到 15% 时, 导带位置下降至 -0.068 eV, 此时 Zn^{2+} 充当载流子捕获中心的数量已达到最大值. 当 Zn^{2+} 的成分占比继续提高至 40% 时, Zn^{2+} 在 TiO_2 薄膜中形成了化合物 ZnTiO_3 , 因为其导带位置低于 TiO_2 , 可以充当光生 e^-/h^+ 复合中心 ((7) 式—(10) 式). 减小的带隙以及复合中心的形成加速了光生 e^-/h^+ 的流失.

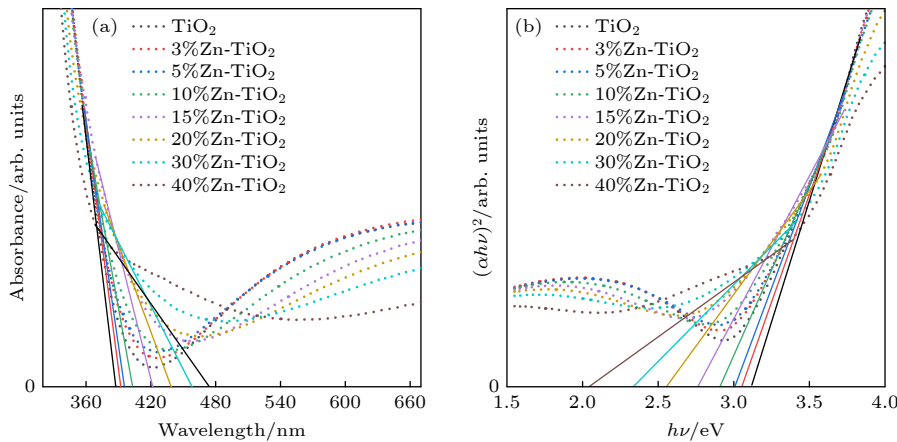
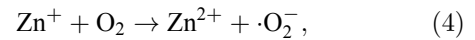
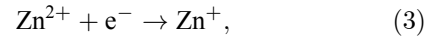


图 5 不同 Zn^{2+} 成分占比的薄膜的 (a) 吸收光谱和 (b) 光带隙能

Fig. 5. (a) Absorption spectra and (b) optical band gap energy of films with different Zn^{2+} composition.

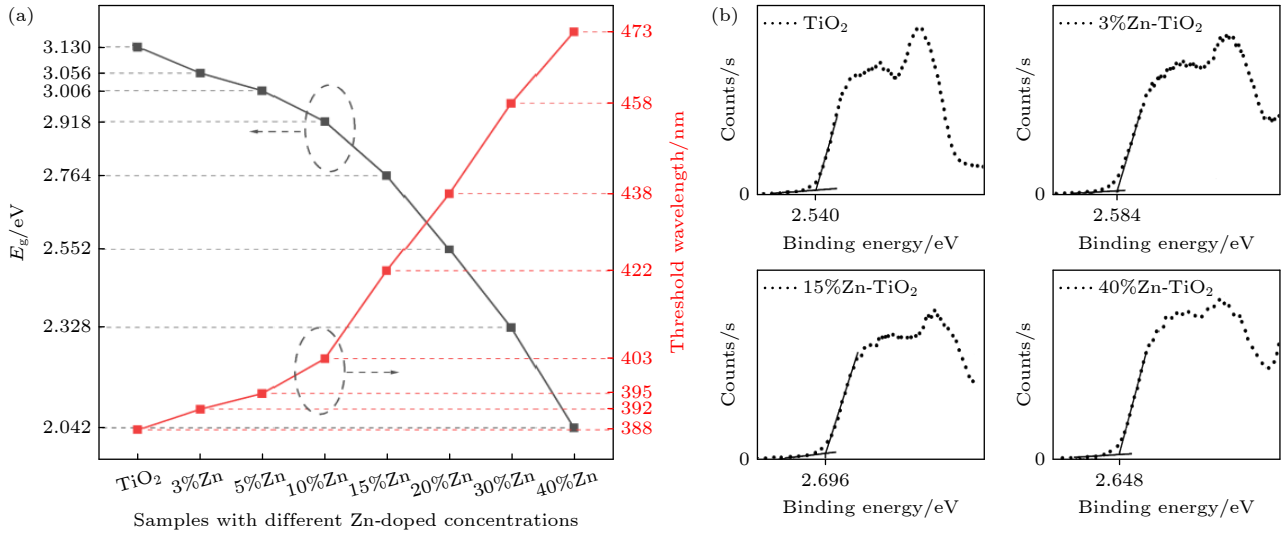


图 6 (a) 不同 Zn^{2+} 成分占比的薄膜的吸收阈值波长和光带隙能; (b) 纯 TiO_2 和 Zn^{2+} 成分占比为 3%, 15% 和 40% 的薄膜的价带
Fig. 6. (a) Absorption threshold wavelengths and optical band gap energies of films with different Zn^{2+} compositions; (b) valence bands of pure TiO_2 and films with 3%, 15% and 40% Zn^{2+} compositions.

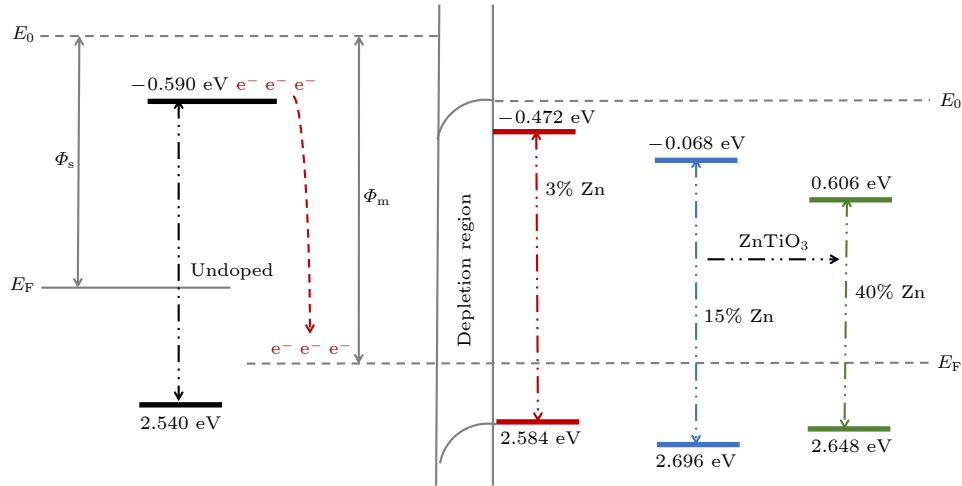
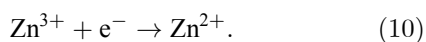
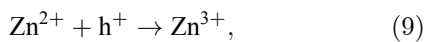
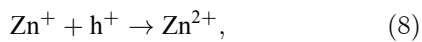
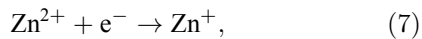
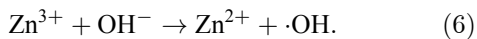
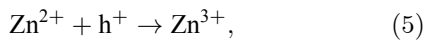


图 7 不同 Zn^{2+} 成分占比的薄膜的能带位置示意图

Fig. 7. Schematic representation of the energy band positions of films with different Zn^{2+} compositions.



成分占比的薄膜降解 MB 的降解反应速率, 图 8(b) 为不同 Zn^{2+} 成分占比的薄膜降解 MB 的光催化反应速率常数. 降解速率 (η) 可以通过 (11) 式估计:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%, \quad (11)$$

其中 C_0 和 C 分别为反应体系在初始时间 $t = 0$ 和时间 t 时的浓度. 光催化反应速率常数 (K_{app}) 由 (12) 式计算得到

$$\ln(C_0/C) = K_{\text{app}}t. \quad (12)$$

3.6 制备样品的光催化性能

利用光催化反应测试系统测定了 Zn^{2+} 合金化过程中薄膜的光催化反应活性, 图 8(a) 为不同 Zn^{2+}

根据图 8, 将所得的 η 和 K_{app} 绘制成图 9 的折线-柱状组合图. 结果表明, 不同 Zn^{2+} 成分占比的 TiO_2 薄膜降解 MB 的效率为: 少量 Zn^{2+} 的掺杂

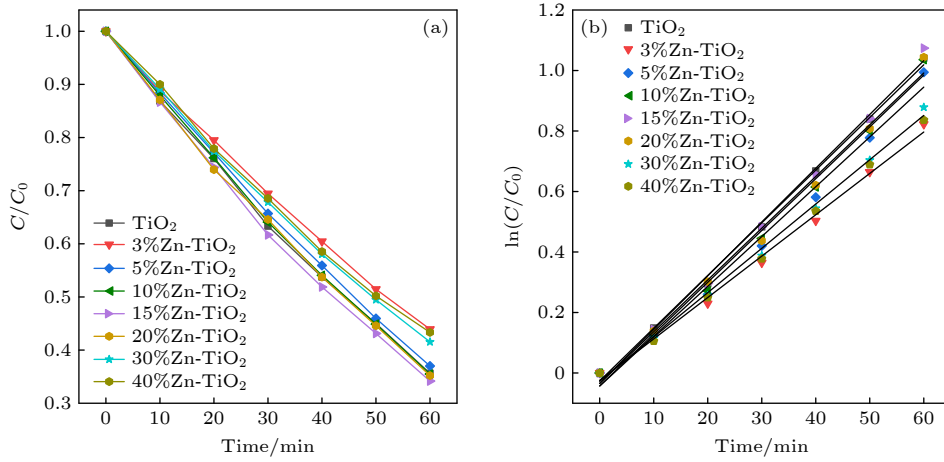


图 8 降解亚甲基蓝的光催化活性 (a) 随时间变化的降解量; (b) 相应的降解反应速率常数图

Fig. 8. Photocatalytic activity for degradation of methylene blue: (a) Degradation amount with time; (b) corresponding degradation rate constant plots.

降低了 TiO₂ 薄膜的光催化能力. 在 Zn²⁺ 的成分占比提升至 15% 过程中, 光催化能力逐渐提升. 同时, 15% Zn²⁺ 成分占比的薄膜也是所有薄膜中光催化降解效果最好的薄膜. 当薄膜中化合物 ZnTiO₃ 出现之后, 其光催化效率逐渐下降. 不同 Zn²⁺ 成分占比的 TiO₂ 薄膜降解 MB 的 K_{app} 也与之对应.

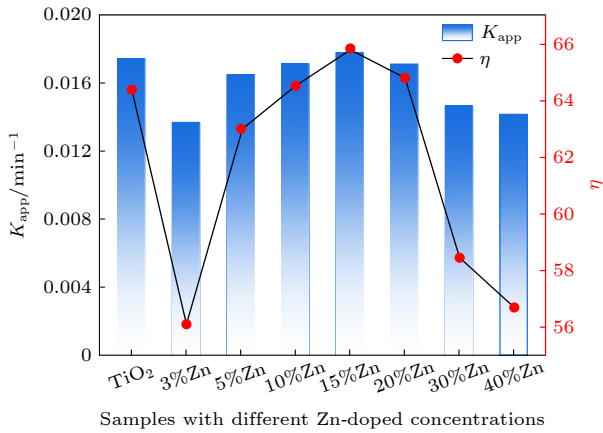


图 9 光催化反应速率 (η) 与光催化反应常数 (K_{app}) 的关系图

Fig. 9. Plot of photocatalytic reaction rate (η) versus photocatalytic reaction constant (K_{app}).

3% Zn²⁺ 掺杂会以取代的方式进入 TiO₂ 薄膜晶格中, 薄膜的 FWHM 减小, 结晶质量变差. 由于 Zn²⁺ 离子的尺寸和电子结构与 Ti⁴⁺ 离子不完全匹配, 它们可以填充孔隙、缩小晶界并减少晶界的数量, 从而提高薄膜的致密性 [23], 晶粒尺寸更大. 同时, 有序紧凑的原子排列会导致薄膜表面更加光滑致密, 氧空位扩散到薄膜表面更加困难 [40], 导致

在 XPS 的 O 1s 对比中, 3% Zn²⁺ 掺杂的薄膜表面氧空位最少, 这些都不利于薄膜的光催化降解污染物的效率.

当 Zn²⁺ 成分占比提高至 15% 的过程中, 大量的 Zn²⁺ 由于无法溶解在 TiO₂ 晶格中, 会堆聚在 TiO₂ 的晶粒表面, 造成 TiO₂ 薄膜表面能的不平衡并出现大量孔洞, 提高了薄膜的光吸收能力 [41]. 同时, Zn²⁺ 可捕获光生 e^-/h^+ , 减少光生 e^-/h^+ 在 TiO₂ 薄膜内部结合的概率, 延长载流子的寿命 [42]. 孔洞结构也为有机污染物溶液吸附在 TiO₂ 表面提供更多反应位点 [43], 增强了污染物在 TiO₂ 表面扩散的能力, 薄膜降解 MB 的能力逐渐上升.

当 Zn²⁺ 成分占比提高至 40% 时, 薄膜中原有的晶格结构被严重破坏, TiO₂ 的成分占比也严重下降, 并出现了化合物 ZnTiO₃, 由于其导带位置低于 TiO₂, 可以充当光生 e^-/h^+ 的复合中心, 薄膜降解 MB 的能力逐渐下降.

4 结 论

使用溶胶-凝胶法制备了不同 Zn²⁺ 成分占比的薄膜. 在汞灯照射下降解 MB 的结果表明, 3% Zn²⁺ 掺杂取代 Ti⁴⁺, 导致薄膜原子排列更加紧密均匀. 在 Zn²⁺ 成分占比提高至 15% 的过程中, 由于 Zn²⁺ 在 TiO₂ 中溶解度有限, 导致薄膜表面出现孔洞现象. 导带位置下降以及 Zn²⁺ 充当光生 e^-/h^+ 的捕获中心, 促进薄膜降解 MB 的能力逐渐上升. 最后, 当 Zn²⁺ 的成分占比提高至 40% 时, 开始出现化合物 ZnTiO₃, 由于其导带位置低于 TiO₂, 可以充当

光生 e^-/h^+ 复合中心并减少载流子的数量, 以及薄膜中 TiO_2 成分占比的大幅下降最终导致薄膜光催化效率下降.

参考文献

- [1] Lukong V T, Ukoba K, Jen T C 2022 *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **122** 3525
- [2] Li D D, Wang L L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 034212 (in Chinese) [李冬冬, 王丽莉 2012 物理学报 **61** 034212]
- [3] Chinnarani M, Suresh S, Prabu K M, Kandasamy M, Pugazhenthiran N 2024 *Inorg. Chim. Acta* **560** 121842
- [4] Sanattalab E, Gürdağ G, Sigirci B D 2023 *Biomater. Adv.* **148** 213365
- [5] Ziental D, Goslinska B C, Mlynarczyk D T, Sobotta A G, Stanisz B, Goslinski T L 2020 *Nanomaterials* **10** 387
- [6] Zhu Z W, Chen S F, Zhang Y, Wang W 2022 *Prog. Org. Coat.* **173** 107226
- [7] Alrowaili Z A, Alsohaimi I H, Betiha M A, Essawy A A, Mousa A A, Alruwaili S F, Hassan H M A 2020 *Mater. Chem. Phys.* **241** 122403
- [8] Ike P O, Ezugwu S, Chikwenze R, Nwanya A C, Ezugwu A E, Madiba I G, Ezekoye B A, Ahmed M S, Maaza M, Ezema F I 2019 *Optik* **191** 1
- [9] Aruna S T, Vismaya A, Balaji N 2021 *Mater. Manuf. Processes* **36** 868
- [10] Mittireddi R T, Makani N H, Prajapati D, Raj A, Banerjee R, Panda E 2023 *Mater. Charact.* **199** 112818
- [11] Sun N R, Wang J W, Yao J Z, Chen H M, Deng C H 2019 *Microchim. Acta* **186** 159
- [12] Zhang Q, Li C Y 2020 *Nanomaterials* **10** 911
- [13] Kusior A, Banas J, Zajac A T, Zubrzycka P, Ilnicka A M, Radecka M 2018 *J. Mol. Struct.* **1157** 327
- [14] Al-Tayeb M A-A, Khan M Y, Drmish Q A, Hossain M K, Asim M, Dafalla H, Khan A 2023 *Inorg. Chim. Acta* **556** 121611
- [15] Ma Q, Qiu T, Liu S J, Weng L Q, Dong W Y 2010 *Appl. Phys. A* **104** 365
- [16] Liu Y, Peng Q, Zhou Z P, Yang G 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 048101
- [17] Resende P D, Maria R, Silva J D, Azevedo I, Santos L A, Tadeu V 2020 *J. Mater. Res. Technol.* **9** 10121
- [18] Chen C C, Hu S H, Fu Y P 2015 *J. Alloys Compd.* **632** 326
- [19] Ahadi S, Moalej N S, Sheibani S 2019 *Solid State Sci.* **96** 105975
- [20] Yoon Y H, Lee S Y, Gwon J, Cho H J, Wu Q, Kim Y H, Lee W H 2018 *Ceram. Int.* **44** 16647
- [21] Qu X, Lin J B, Wei Q, Chen C T, Sun D P 2022 *Chemosphere* **308** 136239
- [22] Jaimy K B, Safeena V P, Ghosh S, Hebalkar N, Warriar K 2012 *Dalton Trans.* **41** 4824
- [23] Chen K T, Hsu C H, Jiang S C, Liang L S, Gao P, Qiu Y, Wu W Y, Zhang S, Zhu W Z, Lien S Y 2022 *IEEE Trans. Electron Devices* **69** 1149
- [24] Nair P K, Mizukami F, Nair J, Salou M, Oosawa Y, Izutsu H, Maeda K, Okubo T 1998 *Mater. Res. Bull.* **33** 1495
- [25] Chen P C, Chen C C, Chen S H 2017 *Curr. Nanosci.* **13** 373
- [26] Ren T Z, Yuan Z Y, Su B L 2004 *Colloids Surf., A* **241** 67
- [27] Lang J, Takahashi K, Kubo M, Shimada M 2022 *Catalysts* **12** 365
- [28] Mercado C C, Seeley Z M, Bandyopadhyay A, Bose S, McHale J L 2011 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 2281
- [29] Henderson M 2002 *Surf. Sci. Rep.* **46** 1
- [30] Dikici T, Yilmaz O, Akalin A S, Demirci S, Gültekin S, Yıldırım S, Yurddaşkal M 2022 *J. Aust. Ceram. Soc.* **58** 1415
- [31] Xu W, Li X J, Zhang S J, Wang J G, Xu Z K 2005 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **15** 119
- [32] Wang C T, Lin H S, Wang W P 2019 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **99** 85
- [33] Liao C Z, Li Y C, Tjong S C 2020 *Nanomaterials* **10** 124
- [34] Ismael M 2020 *Sol. Energy* **211** 522
- [35] Matsumoto Y, Katayama M, Abe T, Ohsawa T, Ohkubo I, Kumigashira H, Oshima M, Koinuma H 2010 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **118** 993
- [36] Ribao P, Rivero M J, Ortiz I 2017 *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24** 12628
- [37] Tang T, Wang T, Gao Y, Xiao H, Xu J H 2019 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **30** 8471
- [38] Xavier A M, Jacob I D, Surender S, Saravana kumaar M S S, Elangovan P 2022 *Inorg. Chem. Commun.* **146** 110168
- [39] Pecherskaya M D, Butanov K T, Ruzimuradov O N, Mamatkulov S I, Parpiev O 2022 *Glass Phys. Chem.* **48** 327
- [40] Heiba Z K, Mohamed M B, Badawi A, Abdellatif M 2022 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **33** 10399
- [41] Castellón E, Zayat M, Lévy D 2017 *Adv. Funct. Mater.* **28** 04717
- [42] Chu J Y, Sun Y C, Han X J, Zhang B, Du Y C, Song B, Xu P 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 18475
- [43] Maleki K, Abdizadeh H, Golobostanfard M R, Adelfar R 2017 *Appl. Surf. Sci.* **394** 37

Effects of different compositional ratios on physical structure and optical properties of thin films during alloying of Zn^{2+} and TiO_2 *

Xiao Wen-Yue¹⁾ Dong Xiao-Shuo²⁾ Mamatrishat Mamat^{1)†} Niu Na-Na¹⁾
 Li Guo-Dong¹⁾ Zhu Ze-Tao¹⁾ Bi Jie-Hao¹⁾

1) (School of Physics and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

(Received 7 June 2024; revised manuscript received 8 July 2024)

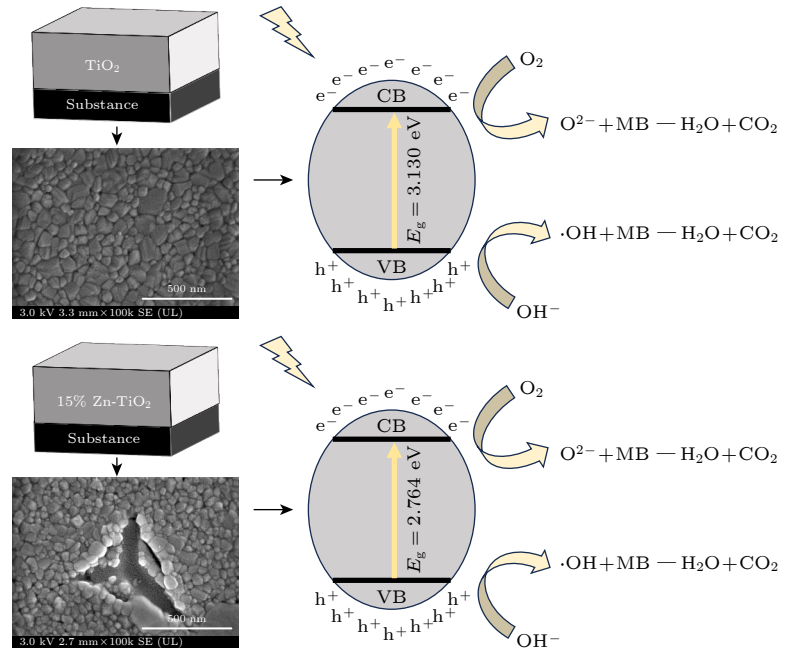
Abstract

A batch of TiO_2 films with different Zn^{2+} compositions are prepared on a single crystal silicon substrate by using sol-gel method to observe the changes in optical and photocatalytic properties in the alloying process of Zn^{2+} and TiO_2 . X-ray diffractometer (XRD) is used to observe the changes in the crystal structures of the films in the alloying process and to track the formation of ZnTiO_3 compounds. Scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) are used to observe the phenomena of a large number of holes on the surfaces of the films due to the limited solubility of the crystal lattice for Zn^{2+} in the alloying process. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and optical bandgap are used to observe the changes at a level of the electronic structure of the films in the alloying process of Zn^{2+} with TiO_2 . Finally, by degrading the methylene blue solution, it is shown that a small amount of Zn^{2+} doping is completely dissolved in TiO_2 , destroying the TiO_2 crystalline quality. As the compositional share of Zn^{2+} continues to increase to 15%, the limited solubility of TiO_2 for Zn^{2+} is verified in the XPS peak fitting, resulting in a large number of hole structures in the film, and the active specific surface area of the film is enhanced, while Zn^{2+} effectively traps the photogenerated e^-/h^+ . In order to continue to observe the effect of Zn^{2+} concentration on TiO_2 , we increase the concentration of Zn^{2+} to 40% and observe the phenomenon in the alloying process of Zn^{2+} with TiO_2 . It is shown that the appearance of the compound ZnTiO_3 can act as a complex center for e^-/h^+ and a significant decrease in the percentage of TiO_2 leads to a gradual decrease in the photocatalytic efficiency of the films after alloying.

Keywords: TiO_2 , Zn^{2+} , photocatalysis, bandgap, surface

PACS: 33.20.Kf

DOI: 10.7498/aps.73.20240814



* Project supported by the Students Innovative-Research Training Program of Xinjiang University, China (Grant No. XJU-SRT-23114).

† Corresponding author. E-mail: rxtmmt@xju.edu.cn

Zn^{2+} 和 TiO_2 合金化过程中不同成分占比对薄膜结构和光催化性能的影响

肖文悦 董小硕 买买提热夏提·买买提 牛娜娜 李国栋 朱泽涛 毕杰昊

Effects of different compositional ratios on physical structure and optical properties of thin films during alloying of Zn^{2+} and TiO_2

Xiao Wen-Yue Dong Xiao-Shuo Mamatrishat Mamat Niu Na-Na Li Guo-Dong Zhu Ze-Tao Bi Jie-Hao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 183301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240814

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240814>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一种新型二维 TiO_2 的电子结构与光催化性质

Study on the electronic structure and photocatalytic properties of a novel monolayer TiO_2

物理学报. 2020, 69(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200631>

机器学习加速搜寻新型双钙钛矿氧化物光催化剂

Machine learning accelerated search for new double perovskite oxide photocatalysis

物理学报. 2022, 71(17): 177101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220601>

基于金纳米阵列表面等离子体驱动的光催化特性

Photocatalytic properties of gold nanoarrays driven by surface plasmon

物理学报. 2021, 70(23): 235202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210424>

双金属/ TiO_2 纳米管复合结构中增强的光电流

Enhanced photocurrent in bimetallic/ TiO_2 nanotube composite structures

物理学报. 2021, 70(3): 038103 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201134>

电子束对 ZnO 和 TiO_2 辐照损伤的模拟计算

Simulation study of electron beam irradiation damage to ZnO and TiO_2

物理学报. 2021, 70(23): 234101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211223>

高压下缺陷对锐钛矿相 TiO_2 多晶电输运性能的影响: 交流阻抗测量

Effects of defects on electrical transport properties of anatase TiO_2 polycrystalline under high pressure: AC impedance measurement

物理学报. 2023, 72(12): 126401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230020>