

纳米 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层复合薄膜的结构及性能

刘一鸣, 张王刚, 梁伟, 王红霞, 余彬

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 通过磁控溅射方法制备了一种新颖的纳米 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层复合薄膜。用 X 射线衍射 (XRD) 仪、扫描电子显微镜 (SEM)、紫外可见分光光谱仪 (Uv-vis) 和荧光光谱仪 (FLO) 对薄膜的晶体结构、表面形貌、光学性能及 Ag 金属中间层的存在对复合薄膜的影响进行了分析。此外, 对薄膜光催化性能的研究表明, 插入 Ag 层的纳米 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层复合薄膜显示出远高于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 双层复合薄膜的可见光催化活性。催化性能的提高归因于 Ag 金属中间层的存在, 提高了三层复合薄膜的可见光吸收强度, 增加了表面积, 促进了激发电子的转移及光生电子和空穴的分离。

关键词: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$; 结构性能; 光催化性能

中图分类号: O648

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)07-1754-04

TiO_2 作为一种重要的宽禁带半导体, 以催化活性高、氧化能力强、无毒、稳定性好等特点成为最常用光催化材料^[1]。然而, 由于其禁带宽度较大, 只能利用紫外光, 太阳光的利用率较低。同时, 光生电子和空穴容易复合也是制约 TiO_2 光催化性能提高的重要因素。为此设计能利用可见光并抑制光生电子和空穴复合的光催化材料成为当前材料工作者的研究重点。

复合 2 种半导体既把对太阳光的利用扩展到了可见光区, 也能促进光生电子转移, 延长光生电荷的寿命, 抑制光生电子和空穴的复合, 进而提高光催化活性。 TiO_2 和其它可见光响应的半导体材料复合已有大量研究^[2,3]。在可见光响应的半导体中, Cu_2O 禁带宽度介于 2.0~2.2 eV 之间, 是一种具有可见光响应的 p 型氧化物半导体, 在光催化领域具有良好的应用前景^[4]。然而, 单纯的 Cu_2O 由于光生电子和空穴容易复合, 光催化活性不高。近年来 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合已成为研究的热点, 在该复合体系中具有窄禁带宽度的 Cu_2O 可以使 TiO_2 可见光化, 在可见光下, 光生电子易从电势较负的 Cu_2O 导带迁移到 TiO_2 的导带, 而光生空穴则留在 Cu_2O 的价带, 从而促进体系光生电子和空穴的有效分离, 提高光催化活性^[3]。

另外, TiO_2 与金属复合也是提高光催化活性的技术之一^[5-7]。半导体表面沉积适量金属后, 光照生成的载流子发生分离, 电子由半导体转移至金属, 电子和空穴分别在金属和半导体上, 各自在不同的位置发生氧化

-还原反应, 由于金属表面修饰后的电荷分离抑制了电子和空穴的复合, 从而大大提高了光催化活性。已经有研究证明 Ag 表面复合 TiO_2 后, 抑制了光生电子和空穴的复合, 提高了 TiO_2 的光催化降解能力。

本工作在前期研究过程中制备了同种半导体中间插入金属得到的复合薄膜, 其光学性能和光催化性能有较大提高^[8]。到目前为止, 金属与 2 种半导体复合的薄膜材料还少有报道。设计并通过磁控溅射制备了纳米 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层复合薄膜, 重点研究了 Ag 中间层的存在对三层薄膜的结构、表面形貌、光学性能和光催化性能的影响。

1 实验

通过磁控溅射进行薄膜制备。实验衬底为普通玻璃 (20 mm×20 mm), 使用前衬底依次在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗, 然后吹干备用。实验采用 JGP5601 型磁控溅射仪(中科院沈阳科仪研制中心有限公司)。每次溅射前, 在 Ar 气氛中预溅射 2 min 以除去靶表面的氧化物。通过使用 TiO_2 靶射频磁控溅射, 在玻璃片上制备单层 TiO_2 薄膜, 溅射过程中通入的氩气流量为 30 mL/min, TiO_2 靶溅射功率为 100 W, 沉积过程中保持反应压强在 4.3 Pa, 衬底不加温。将溅射获得的薄膜在空气中经过 500 °C 退火 2 h, 得到锐钛矿的单层 TiO_2 薄膜。将锐钛矿的单层 TiO_2 薄膜表面磁控溅射金属 Cu 薄膜, 再经 200 °C 退火 2 h 得到 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 双层复合薄

收稿日期: 2014-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51175363, 51274149); 长江学者和创新研究团队 (IRT0972); 山西省研究生优秀创新项目 (20133027); 太原理工大学研究生基金 (2013A004)

作者简介: 刘一鸣, 男, 1981 年生, 博士生, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6018398, E-mail: liuym812@163.com

膜。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层复合薄膜是将 Ag 和 Cu 依次溅射沉积在锐钛矿的单层 TiO_2 薄膜表面后, 再经 200°C 退火 2 h 制得。Ag 和 Cu 的溅射沉积是直流磁控溅射方法, 分别使用 Ag 和 Cu 靶, 功率为 100 W, 衬底不加温, 溅射过程中通入的氩气流量为 30 mL/min, 沉积过程中分别保持反应压强在 4.0 和 4.3 Pa。通过激光共聚焦显微镜(OLYMPUS) 测量薄膜的厚度。本实验条件下, TiO_2 、Ag 和 Cu 的溅射沉积速率分别为 10, 18 和 16 nm/min。在 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层复合薄膜中, Cu_2O 和 TiO_2 的厚度分别为 90 和 100 nm, 中间的 Ag 层厚度约为 10 nm。为便于比较, 用相同的参数制备了 Cu_2O (90 nm)/ TiO_2 (100 nm) 双层复合薄膜和 TiO_2 (100 nm) 单层薄膜。

用 X 射线衍射仪(Ultima4)对薄膜的晶体结构进行表征, 场发射扫描电镜(MIRA3)对薄膜的形貌进行分析, 采用紫外-可见分光光度计(Lambda 750) 测量薄膜在 300~800 nm 波段的吸收率, 用荧光光谱(VARIAN) 在室温对薄膜荧光行为进行分析。

通过在可见光下降解甲基橙(MO) 水溶液来评估薄膜光催化性能。将 3 块同样的薄膜样品膜面向上放到玻璃烧杯中, 然后加入 10 mL 浓度为 5 mg/L 的 MO 水溶液。在距液面 10 cm 处用一功率 300 W 的钨灯垂直照射来模拟可见光。光催化反应前, 在黑暗中, 将薄膜放置在 MO 水溶液中 2 h, 以达到薄膜、MO 和水的吸附-脱附平衡。反应开始后, 隔一定时间采样, 利用 Lambda 750 分光光度计测量 MO 水溶液(465 nm) 浓度的变化。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 TiO_2 单层薄膜、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 双层薄膜、 $\text{Cu}_2\text{O}/$

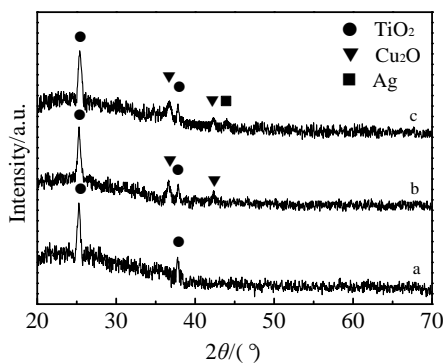


图 1 TiO_2 单层薄膜、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 双层薄膜和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of thin films of TiO_2 (a), $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (b), and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ (c)

Ag/TiO_2 三层薄膜的 XRD 图谱。从图 1 中 a 可以看出, TiO_2 单层薄膜出现锐钛矿相的(101)和(004)峰, 说明 500°C 的退火可以形成 TiO_2 的锐钛矿相。从图 1 中 b 可以看到除了锐钛矿相的峰以外, 增加了 Cu_2O 的(111)和(200)峰, 证明当 Cu 沉积在 TiO_2 表面后, 经 200°C 退火得到 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 双层薄膜。图 1 中 c 与 b 谱线相比, 可见仅仅增加了 Ag 的(200)峰, 其它没有明显的变化, 表明了 Ag 作为中间层的沉积没有影响到底层 TiO_2 和表层 Cu_2O 的形成。另外, 没有其它 Ag 的峰出现, 是由于 Ag 含量较低, 结晶完整性较差所致。

2.2 形貌表征

图 2a 和 2b 分别是 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 双层薄膜和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层薄膜的表面形貌。虽然表面都是 Cu_2O , 但它们的形貌有所不同。从图 2a 中可以看出, 表面由 35~45 nm 的颗粒组成, 有裂纹出现。从图 2b 可以看到 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层薄膜表面颗粒大小不一, 由 15~30 nm 的圆形颗粒组成。图 2c 是 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 双层薄膜的截面 SEM 照片。可以观察到 90 nm 厚的 Cu_2O 和 100 nm 厚的 TiO_2 上下 2 层, Cu_2O 表面有一定起伏。图 2d 是 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层薄膜的截面 SEM 照片。可以清楚看到三层结构, 大约 10 nm 厚的 Ag 层处在 90 nm 的 Cu_2O 层和 100 nm 的 TiO_2 层中间, 表面的纳米颗粒凹凸不平。

2.3 光吸收分析

图 3 是 TiO_2 单层薄膜、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 两层薄膜和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层薄膜的吸收光谱。由图中可以看到, TiO_2 单层薄膜仅仅吸收波长小于 380 nm 的紫外光, 在可见光区的小波动是由薄膜和玻璃衬底界面干扰产

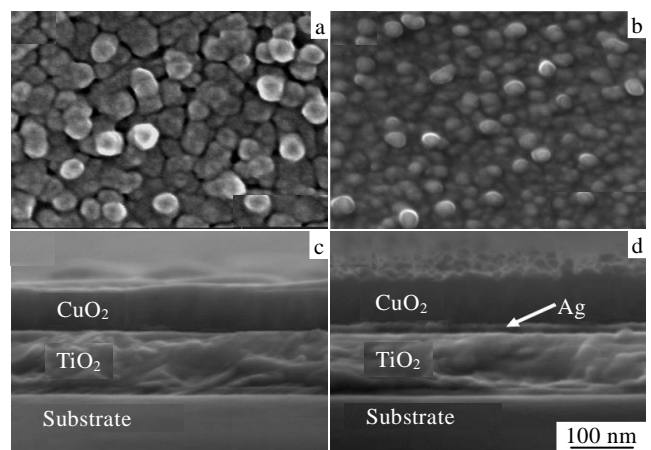


图 2 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 双层薄膜表面、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三层薄膜表面及横断面的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ thin films (a), and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ thin films (b); cross-sectional SEM micrograph of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ thin films (c) and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ thin films (d)

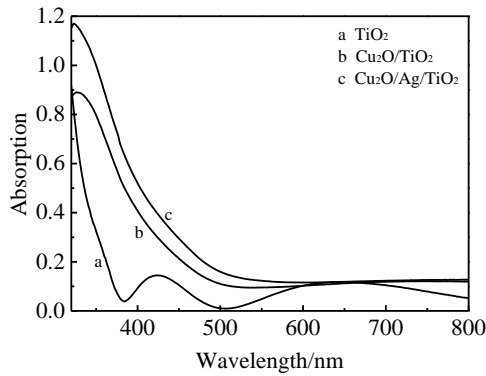


图 3 TiO₂ 单层薄膜、Cu₂O/TiO₂ 两层薄膜和 Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜的紫外-可见光吸收光谱

Fig.3 UV-visible absorption spectra of TiO₂ thin films, Cu₂O/TiO₂ thin films, and Cu₂O/Ag/TiO₂ thin films

生的。此外，本身 Cu₂O 是具有可见光吸收的，故当 Cu₂O 和 TiO₂ 复合在一起形成 Cu₂O/TiO₂ 两层薄膜后，其吸收范围扩展到了可见光区。而将 Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜与 Cu₂O/TiO₂ 两层薄膜的吸收谱相比较，可以看到明显的吸收边红移、吸光度增加，这说明 Ag 层的存在提高了 Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜的可见光吸收。

2.4 荧光分析

光催化材料被光照射后产生激发电子和空穴，而后电子和空穴的复合产生荧光，荧光光谱被用来研究电荷的转移、捕获以及电荷寿命。一般认为一个变低的荧光光谱说明光催化材料的光生电子和空穴的复合率降低、电荷分离能力增强，这样就获得了高的光催化活性。图 4 为 Cu₂O/TiO₂ 两层薄膜和 Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜在 430 nm 光激发下的荧光图谱。相比较可以看到两曲线具有相似的形状，同时 Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜的荧光峰有一个强的猝灭。这表明三层薄膜的光生电子和空穴

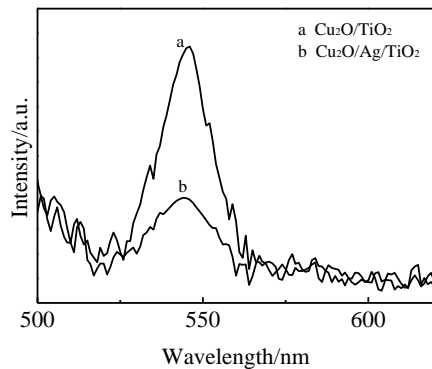


图 4 Cu₂O/TiO₂ 两层薄膜和 Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜的荧光图谱

Fig.4 Photoluminescence (PL) spectra of Cu₂O/TiO₂ thin films (a) and Cu₂O/Ag/TiO₂ thin films (b)

的复合率降低，而单独的 Ag 金属层是没有荧光的，所以三层薄膜的荧光猝灭是由于 Ag 金属层的存在促进电子空穴对的分离。

2.5 光催化活性分析

为了评估制备薄膜的光催化性能，甲基橙被用来作为光催化反应降解物。图 5 是 Cu₂O/TiO₂ 两层薄膜和 Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜的光催化降解甲基橙的曲线。作为比较，图 5 中 MO 为甲基橙的空白测试，在 120 min 内，可见光照射甲基橙溶液，溶液的浓度变化不大，故甲基橙溶液的自降解忽略不计。图中 C 和 C₀ 分别是甲基橙溶液的残余浓度和初始浓度，1-C/C₀ 用来表示薄膜的降解效率。Cu₂O/TiO₂ 两层薄膜具有的可见光催化活性，最终甲基橙降解效率仅为 50% 左右，而 Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜有更加明显可见光催化效果，120 min 后对甲基橙溶液的降解率达到了 75%。

2.6 讨论

以上 XRD 和 SEM 分析和观察表明 Ag 金属中间层存在于所制备的半导体/金属/半导体三层复合薄膜中间，并使得上层的 Cu₂O 纳米颗粒尺寸减小，表面颗粒凹凸不平。从而增加了三层复合薄膜的表面积，即在光催化反应中增大了与降解物的反应面积，加快了光催化反应活性。此外，紫外可见吸收光谱实验表明，与 Cu₂O/TiO₂ 双层薄膜对比，Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜的吸收带边红移且吸光度增加，说明三层薄膜具有更高的可见光利用率。一般认为^[9]，吸收带边红移和吸光度增加都能提高光催化活性。另外，单纯的 TiO₂ 本身是没有可见光响应的，而 Cu₂O 能被激发在可见光下。当复合形成 Cu₂O/TiO₂ 双层薄膜，通常认为在可见光下 Cu₂O 能被激发，光生电子跃迁到 Cu₂O 的导带，由于 Cu₂O 和 TiO₂ 的能带差，光生电子转移到 TiO₂

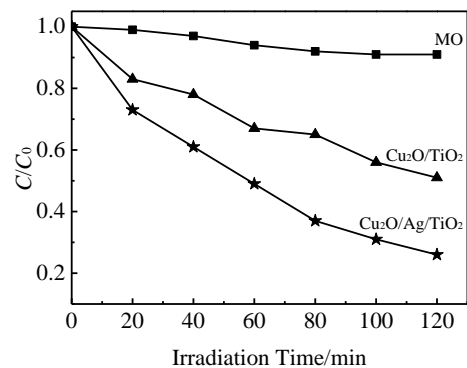


图 5 Cu₂O/TiO₂ 两层薄膜和 Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜在可见光下对甲基橙光催化降解曲线

Fig.5 Photocatalytic degradation behaviors of methyl orange (MO) using Cu₂O/TiO₂ thin films and Cu₂O/Ag/TiO₂ thin films under visible light irradiation

的导带, 空穴则留在 Cu₂O 的价带^[2,3]。本研究的荧光光谱分析进一步表明, Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜显示出极强的电荷分离能力, 及 Ag 层的存在抑制了光生电子和空穴的复合, 其原因是贵金属作为电子捕获剂, 促进光生电子转移从而阻止电子和空穴的复合^[10]。对于本研究制备的 Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层薄膜, 在可见光照射下, 首先 Cu₂O 的光生电子被激发到 Cu₂O 的导带, 然后光生电子转移到 Ag 金属层, 最后转移到 TiO₂ 的导带, Ag 金属层作为电子捕获剂使得更多的 Cu₂O 导带上的光生电子发生转移, 光生电子和空穴的复合被进一步抑制, 光催化活性提高。

3 结 论

1) Ag 层的存在使得三层复合薄膜表面 Cu₂O 的颗粒尺寸变小、凹凸不平, 紫外-可见光吸收边红移、吸光度增加, 光生电子和空穴的复合率降低。

2) Cu₂O/Ag/TiO₂ 三层复合薄膜在可见光照射下有着比 Cu₂O/TiO₂ 双层薄膜更高的光催化活性, 归因于 Ag 中间层的介入使得三层薄膜表面积增加, 可见光吸收增强同时促进了更多的光生电子分离。

参考文献 References

- [1] Rimeh Daghrrir, Patrick Drogui, Didier Robert. *Ind Eng Chem Res*[J], 2013, 52 (10): 3581
- [2] Jin Zhen, Fei Guangtao, Hu Xiaoye *et al. J Nanoeng Nanomanuf*[J], 2012, 2(5): 49
- [3] Xiong Liangbin, Yang Fan, Yan Lili *et al. J Phys Chem Solids* [J], 2011, 72(9): 1104
- [4] Wu Guodong, Zhai Wei, Sun Fengqiang *et al. Mater Res Bull* [J], 2012, 47(12): 4026
- [5] Gan Wee Y, Friedmann Donia, Amal Rose *et al. Chem Eng J*[J], 2010, 158(3): 482
- [6] Murcia J J, Nav ó J A, Hidalgo M C. *Appl Catal B*[J], 2012, 126(25): 76
- [7] Wang Xin(王 新), Liu Xiaoheng(刘孝恒), Wang Xin(汪 信) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1661
- [8] Zhang Yu(张 瑜), Liang Wei(梁 伟), Yun Jie(云 洁) *et al. Journal of Function Materials*(功能材料)[J], 2009, 40(3): 508
- [9] Tian Guohui, Pan Kai, Fu Honggang *et al. J Hazard Mater*[J], 2009, 166(2-3): 939
- [10] Wang Qingyao, Yang Xiuchun, Liu Dan *et al. J Alloy Compd* [J], 2012, 527(25): 106

Structure and Performance of Cu₂O/Ag/TiO₂ Three-Layered Nanocomposite Films

Liu Yiming, Zhang Wanggang, Liang Wei, Wang Hongxia, Yu Bin

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Cu₂O/Ag/TiO₂ three-layered nanocomposite thin films were prepared by deposition on glass substrates using a magnetron sputtering method. The influences of Ag metal layer on the crystalline structure, surface morphology, optical properties and photocatalytic activities of the three-layered composite films were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-visible spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. Results show that the photocatalytic activities of the Cu₂O/Ag/TiO₂ three-layered composite films are significantly higher than that of the Cu₂O/TiO₂ double-layered composite films. The increased photocatalytic activity can be attributed to the Ag interface, which increases visible-light absorption, and enhances charge separation as well as electron transfer in the three-layered composite films.

Key words: Cu₂O/Ag/TiO₂; structural properties; photocatalytic activity

Corresponding author: Liang Wei, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018398, E-mail: liangwei@tyut.edu.cn