

# Ag 反点阵列修饰 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备及光催化性能研究\*

祁洪飞<sup>1)†</sup> 刘大博<sup>1)</sup> 成波<sup>1)</sup> 郝维昌<sup>2)</sup> 王天民<sup>2)</sup>

1) (北京航空材料研究院, 结构钢、功能材料与热处理工艺研究室, 北京 100095)

2) (北京航空航天大学, 凝聚态物理与材料物理研究中心, 北京 100191)

(2012年3月5日收到; 2012年6月18日收到修改稿)

采用胶体晶体模板技术和磁控溅射工艺, 通过调制溅射功率, 制备了一系列不同形貌的 Ag 反点阵列修饰 TiO<sub>2</sub> 复合薄膜. 通过扫描电子显微镜 (SEM), X 射线衍射 (XRD), 紫外 - 可见分光光度计 (UV-Vis) 和四探针测试仪等手段对样品的结构和光催化性能进行了表征. 实验结果表明: Ag 反点阵列的形貌对样品光催化性能有显著影响. 随着反点孔径的减小, 其导电性能迅速提升, 样品的光催化性能逐渐增强. 孔径为 710 nm 时, 复合薄膜的光催化性能达到最高. 随后, 继续减小孔径, 样品的光催化性能出现了一定程度的下降, 这是载流子损耗增多和遮光面积增大引起的. 经 Ag 反点阵列修饰的样品的光催化性能均明显优于 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 主要是由于反点阵列可有效分离光生载流子, 因此使其光催化活性得到显著提高.

**关键词:** Ag 反点阵列, TiO<sub>2</sub> 薄膜, 光催化性能, 载流子

**PACS:** 82.45.Jn, 81.16.Rf, 78.20.-e

## 1 引言

TiO<sub>2</sub> 是一种较为理想的半导体光催化材料, 近年来, 已在污染物降解、空气净化、防雾、自清洁和太阳能光电转换等领域显示出广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 具有较大的禁带宽度 ( $E_g=3.2$  eV) 和较高的载流子迁移率<sup>[5]</sup>, 在紫外线区有强烈的光吸收, 可氧化去除水和空气中的有机污染物, 生成无二次污染的 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 和无害盐类<sup>[6]</sup>. 尤其在当下, 发展低碳经济和循环经济已成为人类社会经济发展的历史必然<sup>[7]</sup>, TiO<sub>2</sub> 光催化氧化技术作为最有希望的环境污染控制技术之一, 更是引起了人们的广泛关注. 但是, TiO<sub>2</sub> 光生电子 - 空穴对的复合概率较高, 导致其量子效率低, 总反应速率较慢, 在很大程度上限制了其应用范围<sup>[8,9]</sup>.

贵金属修饰是降低 TiO<sub>2</sub> 光生电子 - 空穴对的

复合概率, 提高光催化活性的有效途径<sup>[10]</sup>. 两者界面接触时费米能级的差异使电子从半导体向金属流动, 造成载流子重新分布, 从而实现光生载流子分离, 提高 TiO<sub>2</sub> 光催化性能. 研究较多的为 Ag, Au, Pt 等贵金属<sup>[11-13]</sup>, 传统的修饰方法主要包括溶胶掺杂<sup>[14]</sup>、金属离子注入<sup>[15]</sup>、共溅射表面修饰<sup>[16]</sup>等. 其均为通过某种方式将贵金属团簇作用于 TiO<sub>2</sub> 表面, 或镶嵌于材料内部. 但问题在于: 首先, 表面结构对光催化剂的量子效率有重要影响<sup>[17]</sup>, 而上述修饰方法中贵金属在 TiO<sub>2</sub> 表面处于随机和互不连通的状态, 造成电子大量囤积, 并成为空穴的复合中心, 降低了光催化剂的量子效率. 另外, 镶嵌于材料体内的贵金属团簇由于不能与外界反应物种接触, 无法将分离出的电子释放, 带电的金属团簇反而会成为空穴的复合中心, 同样使量子效率降低.

因此, 将有序和相互连通的贵金属修饰于 TiO<sub>2</sub> 表面, 将有助于解决表面电子的堆积问题, 同时可

\* 北京航空材料研究院创新基金 (批准号:KF53090315) 资助的课题.

† E-mail: qhf@ss.buaa.edu.cn

避免贵金属在  $\text{TiO}_2$  体内形成复合中心. 本文利用胶体微球模板技术和磁控溅射方法, 通过对溅射功率的调制, 在  $\text{TiO}_2$  薄膜表面修饰了不同形貌的 Ag 反点阵列, 同时讨论了反点孔径对其光催化性能的影响. 为进一步推广贵金属修饰  $\text{TiO}_2$  薄膜的应用范围提供实验基础和理论依据.

## 2 实验部分

### 2.1 材料及试剂

直径为 800 nm 的单分散聚苯乙烯 (PS) 微球, 按照文献 [18] 的方法制备; Ag 靶, 纯度为 99.99%, 尺寸为  $\Phi 60 \times 3$  mm; 所用试剂钛酸四丁酯、乙酰丙酮、浓盐酸、丙酮、无水乙醇均为分析纯级试剂; 实验用水为二次蒸馏水; 石英衬底, 尺寸为  $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ , 依次经丙酮、蒸馏水、丙酮超声清洗 10 min, 经红外灯烘干后备用.

### 2.2 样品的制备

$\text{TiO}_2$  薄膜采用溶胶-凝胶法制备, 在 60 mL 无水乙醇中加入 10 mL 钛酸四丁酯, 待分散均匀后, 依次加入一定量的浓盐酸、乙酰丙酮和蒸馏水, 得到具有一定黏度的  $\text{TiO}_2$  溶胶. 采用浸渍提-拉法在石英衬底上镀膜, 提拉速率为 0.5 mm/s, 镀膜温度  $25^\circ\text{C}$ , 湿度为 30%. 经过数次干燥-浸胶-提拉过程得到  $\text{TiO}_2$  薄膜, 并在  $450^\circ\text{C}$  退火处理 2 h.

采用课题组建立的液面漩涡法在  $\text{TiO}_2$  薄膜表面组装 PS 二维胶体晶体模板, 具体过程如下: 在 250 mL 结晶皿中注入 200 mL 去离子水, 通过磁力搅拌在水面形成稳定的漩涡. 将 PS 微球乳液缓慢滴加于漩涡上, 直至微球布满水面. 此时停止搅拌, 液面由锥形还原为水平面, 从而将漂浮其上的微球压缩为致密的单层颗粒膜. 最后, 将  $\text{TiO}_2$  薄膜垂直浸入液面下, 浸渍 1 min 后将薄膜匀速提出水面, 并在  $80^\circ\text{C}$  干燥 10 min. 得到在  $\text{TiO}_2$  薄膜表面排列有序的单层胶体晶体. 使用 FJL560 型超高真空溅射仪在纯 Ar 气氛中向模板表面溅射 Ag, 本底真空度为  $1 \times 10^{-4}$  Pa, Ar 气流量为 20 sccm, 溅射时间为 5 min, 通过变换溅射功率调制反点阵列的形貌. 随后将样品放入四氢呋喃溶液中超声 10 min 去除模板, 样品依次经过丙酮、去离子水超声漂洗, 最终得到一系列不同形貌的 Ag/ $\text{TiO}_2$  复合光催化

剂, 制备流程如图 1 所示.

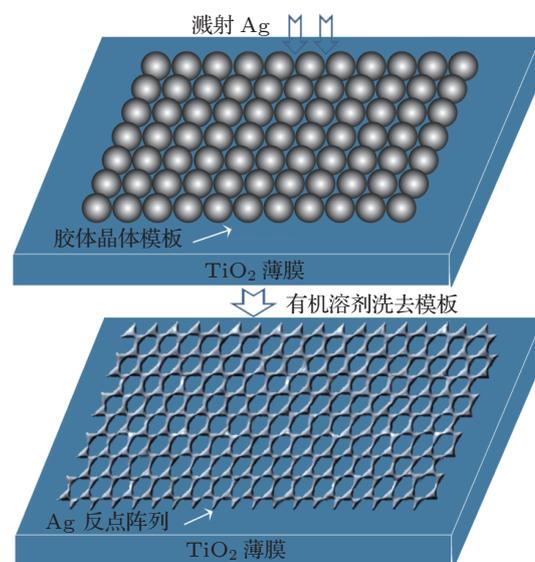


图 1 Ag/ $\text{TiO}_2$  复合光催化剂的制备流程图

### 2.3 测试与表征

样品的微观形貌由 FEI-SIRION 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测; 晶体结构采用 X' Pert Pro 型自动 X 射线衍射仪 (XRD) 测试, 辐射光源为 Cu 靶的  $K\alpha$  射线, 扫描步长为  $0.02^\circ/\text{s}$ ; 方块电阻用 D41-3 型四探针测试仪进行测试; 使用 U-3010 型紫外可见分光光度计 (UV-vis) 测定吸光度谱线, 以评价样品的光催化性能: 将样品放入 3 mL、浓度为 5 mg/L 的亚甲基蓝 (MB) 溶液中, 以 20 W 的 UV-254 紫外灯为光源, 照射时间为 1 h, 通过测量剩余溶液的吸光度计算样品的光催化降解率.

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构和微观形貌

$\text{TiO}_2$  薄膜的表面形貌如图 2(a) 所示, 可见, 溶胶-凝胶法制备的  $\text{TiO}_2$  晶粒较为均匀, 尺寸约为 20—30 nm. 由于薄膜经历了多次干燥-浸胶-提拉过程, 并且经过退火处理, 因此  $\text{TiO}_2$  颗粒呈现出米饭式的致密堆积, 形成了具有独立纳米颗粒的结构. 由粒径 800 nm 的 PS 微球组装的二维胶体晶体如图 2(b) 所示, 结构中没有空穴和位错等缺陷以及颗粒堆垛出现, 样品在大范围内呈现高度有序的六方紧密排列.

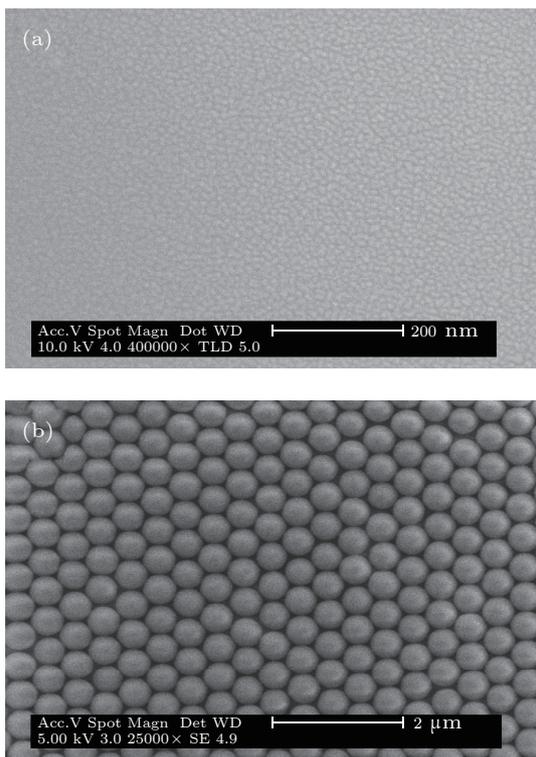


图2 样品的扫描电镜照片 (a) TiO<sub>2</sub> 薄膜; (b) PS 胶体晶体模板

TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱如图 3 所示, 谱图中的主要衍射峰 25.35°, 37.78°, 48.07°, 53.92°, 55.11° 分别对应锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 (101), (004), (200), (105) 和 (211) 特征峰, 其中以 (101) 晶面的衍射峰最强, 表明本研究制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜为锐钛矿相, 薄膜的晶粒尺寸用 Scherrer 公式计算:

$$d(\text{nm}) = K\lambda / \beta \cos \theta, \quad (1)$$

其中,  $d$  是平均晶粒尺寸,  $\lambda$  是入射 X 射线波长,  $\beta$  是衍射峰半高宽,  $\theta$  是衍射峰的 Bragg 角. 经计算可知, TiO<sub>2</sub> 薄膜的晶粒大小约为 22 nm, 与 SEM 结果符合.

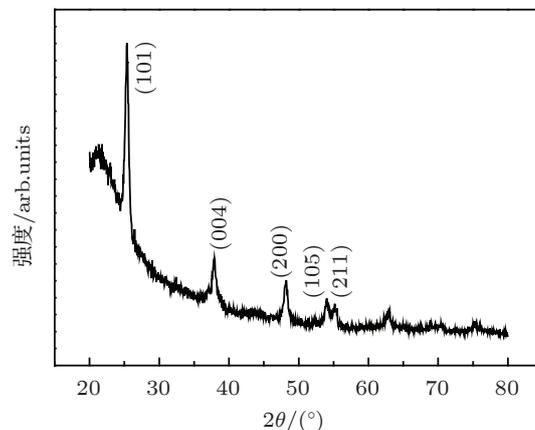


图3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱

图 4 给出了修饰于 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的 Ag 反点阵列的 SEM 照片. 可见, 该工艺制备的反点阵列具备高度有序性. 溅射功率较低时, 阵列呈现岛状结构特征, 处于彼此连通的临界状态, 如图 4(a) 所示. 溅射功率较高时, 出射的金属原子可获得较高的动量, 其在穿越微球模板缝隙时会发生绕射, 沉积在微球底部的空白区域, 从而呈现相互之间明显连通的环状结构特征, 如图 4(b)—(e) 所示. 随着溅射功率的增加, 反点阵列的孔间距逐渐增加, 孔径逐渐减小, Ag 在 TiO<sub>2</sub> 表面的覆盖量逐渐增大.

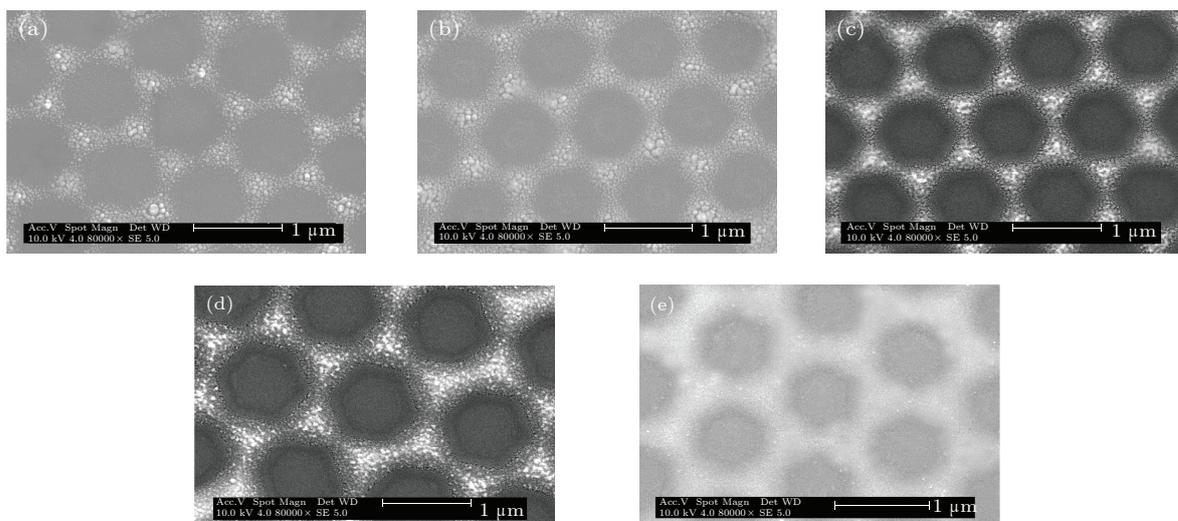


图4 不同孔径的 Ag 反点阵列的 SEM 照片 (a) 780 nm; (b) 740 nm; (c) 710 nm; (d) 670 nm; (e) 620 nm

### 3.2 光催化性能

通过样品对亚甲基蓝 (MB) 有机染料的降解能力来评价其光催化性能. 图 5(a) 为 MB 原始溶液的吸光度谱线, 光催化反应开始前, MB 在波长 664 nm 处的吸光度为 1.25. Ag 反点阵列形貌对吸光度有显著影响, 如图 5(b) 所示. 可见, 经 TiO<sub>2</sub> 薄膜降解后的吸光度最大, 经反点孔径为 710 nm 的复合催化剂降解后的吸光度最小.

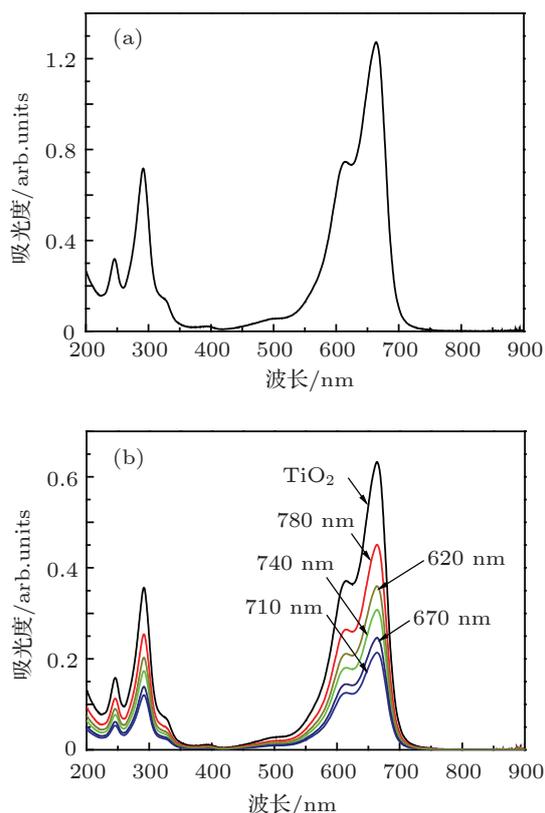


图 5 亚甲基蓝的吸收光谱 (a) 原始溶液; (b) 光催化降解 1 h

MB 有机染料的吸光度与其质量浓度成正比, 满足 Lambert-Beer 定律:

$$A = K \cdot c \cdot d, \quad (2)$$

式中,  $A$  为吸光度,  $K$  为浓度比例系数,  $c$  为 MB 的质量浓度,  $d$  为溶液厚度.

因此, 样品的光催化降解率可由下式计算:

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%, \quad (3)$$

式中,  $\eta$  为降解率,  $c_0$  和  $c$  分别为反应起始和反应终点的质量浓度,  $A_0$  和  $A$  分别为反应起始和反应终点的吸光度.

图 6 给出了光催化降解率与反点阵列孔径的

关系曲线. 可见, 随着孔径减小, 样品降解率迅速提高. 孔径为 710 nm 时, 降解率最高, 达到 84.2%. 随着孔径继续减小, 降解率开始逐渐降低. 另外, 通过计算发现, TiO<sub>2</sub> 薄膜的降解率仅为 49.1%, 远低于经 Ag 反点阵列修饰的样品. 结果表明, 本文制备的 Ag/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的光催化性能显著优于 TiO<sub>2</sub> 薄膜.

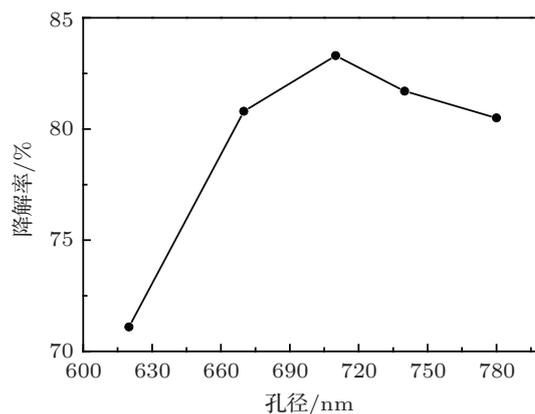


图 6 降解率与反点阵列孔径的关系

### 3.3 反点阵列的作用机理

图 7 给出了方块电阻与反点阵列孔径的关系, 可见, 孔径为 780 nm 样品的方阻高达 580  $\Omega/\square$ , 表明 Ag 反点阵列处于临界导通状态, 与 SEM 结果符合. 随着孔径减小, 方阻急剧减小并达到稳定状态, 表明 Ag 反点阵列取得了优良的导电特性. 孔径达到 710 nm 后, 继续减小孔径, 已无法显著提高 Ag 反点阵列的导电性能.

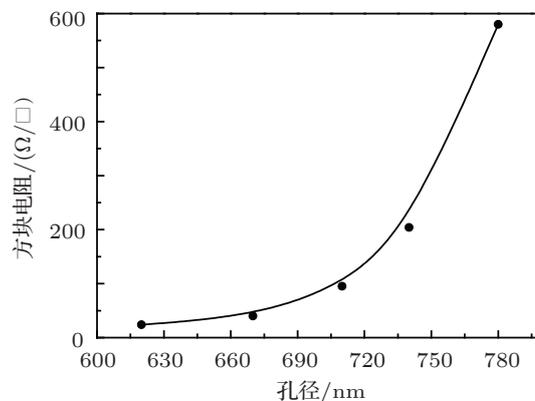


图 7 Ag/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的方块电阻

图 8 给出了 Ag 反点阵列修饰 TiO<sub>2</sub> 薄膜的载流子运输模型. 本文制备的 Ag 反点阵列呈现高

度有序的六方紧密排列并具有优良的导电特性,与  $\text{TiO}_2$  薄膜复合后,相当于用一张致密有序的金属网络将  $\text{TiO}_2$  表面颗粒连通起来. 光生电子可迅速被金属网络分离,并且通过连通的金属网络输运到任何需要电子的地方,能够提供足够的电子使得金属的电势发生移动<sup>[19]</sup>. 避免了电子的大量囤积,减少了空穴的复合中心,增强了颗粒间载流子的流动互用,提高了光子利用效率,从而大幅度提高了  $\text{TiO}_2$  的光催化性能.

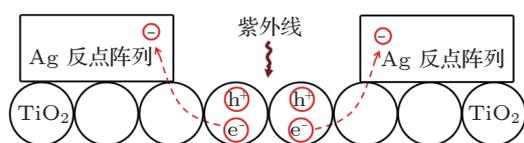


图8 Ag反点阵列修饰  $\text{TiO}_2$  薄膜的载流子输运模型

另外,对于本文制备的 Ag 反点阵列修饰  $\text{TiO}_2$  薄膜,其光催化性能随孔径的变化可以这样理解:孔径大于 710 nm 时,随着孔径减小,其导电性能迅速提升,如上所述,光生载流子得到了有效分离,因此大幅度提高了复合结构的光催化性能;当孔径小于 710 nm 后,继续减小孔径已无法明显提升复合薄膜的导电性能. Ag 反点阵列在  $\text{TiO}_2$  表面覆盖量的增加,反而减少了  $\text{TiO}_2$  颗粒与反应物种的接触机会. 此时光生载流子会在颗粒内部或颗粒间发生复合而损耗,最终导致周围未被金属覆盖的颗粒发生载流子损失. 同时,过多的金属也会使半导体失

去一定的光辐射面积. 因此,随着孔径继续减小,样品的光催化性能反而降低.

## 4 结论

采用胶体晶体模板技术,结合磁控溅射工艺,在  $\text{TiO}_2$  薄膜表面修饰了不同表面形貌的 Ag 反点阵列. 利用 SEM 分析了样品的表面结构,发现 Ag 反点阵列呈现高度有序的六方紧密排列,随着溅射功率的增加,反点阵列由岛状结构向环状结构连续变化,孔径逐渐减小,孔间距逐渐增大. 采用 UV vis 评价了样品降解 MB 的吸光度谱线并计算了其降解率. 发现随着反点阵列孔径的减小,降解率呈现先增大后减小的趋势,孔径为 710 nm 样品的光催化降解率最高,达到 84.2%,样品的降解率均明显优于  $\text{TiO}_2$  薄膜的 49.1%. 结合对 Ag 反点阵列修饰  $\text{TiO}_2$  薄膜的载流子输运模型的讨论,认为光生电子可迅速被致密有序的反点阵列分离,避免了电子的大量囤积,减少了空穴的复合中心,从而提高了  $\text{TiO}_2$  的光催化性能. 最后采用四探针法测试了样品的方块电阻,随着反点阵列孔径的增加,方阻逐渐减小. 认为孔径大于 710 nm 时,随着孔径减小,其导电性能迅速提升,使得复合结构的光催化性能逐渐增强. 孔径小于 710 nm 后,随着孔径减小,载流子损耗增多和遮光面积增大,反而使其光催化性能下降.

- [1] Zhang X J, Liu Q J, Deng S G, Chen J, Gao P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087103 (in Chinese) [张学军, 柳清菊, 邓曙光, 陈娟, 高攀 2011 物理学报 **60** 087103]
- [2] Arconada N, Castro Y, Durán A 2010 *Appl. Catal. A* **385** 101
- [3] Ma H M, Hong L, Yin Y, Xu J, Ye H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 098105 (in Chinese) [马海敏, 洪亮, 尹伊, 许坚, 叶辉 2011 物理学报 **60** 098105]
- [4] Gutmann S, Wolak M A, Conrad M, Beerbom M M, Schlaf R 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 113719
- [5] Prasad A K, Jha R, Ramaseshan R, Dash S, Manna I, Tyagi A K 2011 *Surf. Eng.* **27** 350
- [6] Li T J, Li G P, Ma J P, Gao X X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 116102 (in Chinese) [李天晶, 李公平, 马俊平, 高行新 2011 物理学报 **60** 116102]
- [7] Wang T M, Wang Y 2010 *Mater. China* **29** 60 (in Chinese) [王天民, 王莹 2010 中国材料进展 **29** 60]
- [8] Huang L H, Sun C, Liu Y L 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 7029
- [9] Zhang Y G, Wang Y X 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 033519
- [10] Kim K D, Han D N, Lee J B, Kim H T 2006 *Scripta Mater.* **54** 143
- [11] Stir M, Nicula R, Burkel E 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 1547
- [12] Wang C M, Zhang Y, Shutthanandan V, Thevuthasan S, Duscher G 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 8185
- [13] Zou J J, Chen C, Liu C J, Zhang Y P, Han Y, Cui L 2005 *Mater. Lett.* **59** 3437
- [14] Nakata K, Udagawa K, Tryk D A, Ochiai T, Nishimoto S, Sakai H, Murakami T, Abe M, Fujishima A 2009 *Mater. Lett.* **63** 1628
- [15] Zheng S K, Wang T M, Hao W C, Shen R 2002 *Vacuum* **65** 155
- [16] Zhang X W, Zhou M H, Lei L C 2005 *Mater. Chem. Phys.* **91** 73
- [17] Zhao, Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 朱志其, 张瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
- [18] Qi H F, Hao W C, Xu H Z, Zhang J Y, Wang T M 2009 *Colloid. Polym. Sci.* **287** 243
- [19] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7479

# Ag antidot array modified TiO<sub>2</sub> film and its photocatalysis performance\*

Qi Hong-Fei<sup>1)†</sup> Liu Da-Bo<sup>1)</sup> Cheng Bo<sup>1)</sup> Hao Wei-Chang<sup>2)</sup> Wang Tian-Min<sup>2)</sup>

1) ( *Department of Structural Steel, Functional Material and Metal Heat Treatment Technology, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China* )

2) ( *Center of Condensed Matter and Material Physics, Beihang University, Beijing 100191, China* )

( Received 5 March 2012; revised manuscript received 18 June 2012 )

## Abstract

Ag antidot arrays modified TiO<sub>2</sub> films are obtained by PS colloidal crystal template technique and magnetron sputtering method, and the microstructure of Ag antidot array is modulated through controlling the sputtering power. And then, the structural and the photocatalysis performances of all samples are characterized by using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, UV-Vis spectrophotometer, and four-point probe. The experimental results show that the microstructure of Ag antidot array significantly influences the photocatalysis performance of the sample. With the diameter of the antidot array decreasing, the photocatalysis performance of the sample is enhanced due to the increase of conducting ability. The photocatalysis performance is highest, when the diameter of the antidot array is 710 nm. Subsequently, with the diameter of the antidot array further decreasing, the photocatalysis performance decreases to a certain extent, which results from the increases of the carrier loss and the light shading area. The photocatalysis performance of Ag antidot array modified TiO<sub>2</sub> film is superior to that of TiO<sub>2</sub> film. This is attributed to the fact that the Ag antidot array could effectively promote the separation of surface photoinduced charge carrier of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, which is responsible for the remarkable increase in photocatalytic activity.

**Keywords:** Ag antidot arrays, TiO<sub>2</sub> films, photocatalysis performance, charge carriers

**PACS:** 82.45.Jn, 81.16.Rf, 78.20.-e

---

\* Project supported by the Innovation Foundation of Beijing Institute of Aeronautical Materials (Grant No. KF53090315).

† E-mail: qhf@ss.buaa.edu.cn