doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.03.003

Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜的制备及其性能*

余 彬^{a,b},王红霞^{a,b},梁 伟^{a,b},张王刚^{a,b}

(太原理工大学 a. 材料科学与工程学院, b. 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024)

摘 要:为了降解环境污染物,通过磁控溅射的方法在玻璃基底上溅射沉积 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外可见分光光谱仪(UV-vis)和光致发光光谱仪(PL)对 复合薄膜的表面形貌和光学性能进行分析。通过可见光下对甲基橙溶液的光催化降解试验研究了薄膜的光 催化活性。结果表明:Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜共有 3 层,从下到上依次为 Pt 层、锐钛矿型 TiO₂ 层和 Cu₂O 层。薄膜表面平整致密,由形状规则的球形颗粒组成。Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜的光催化活性高于 Cu₂O/TiO₂ 复合薄膜的和纯 TiO₂ 薄膜的光催化活性。光催化活性的提高是由于 Pt 层的存在进一步抑制了光生电子与 空穴的复合,延长了光生载流子的寿命,提高了量子产率,进而有效地改善了薄膜的光催化活性。

关键词:Cu₂O/TiO₂/Pt;复合薄膜;可见光;光催化活性

中图分类号: TG174.444 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)03-0015-05

Preparation and Properties of Cu₂O/TiO₂/Pt Composite Films

YU Bin^{a,b}, WANG Hong-xia^{a,b}, LIANG Wei^{a,b}, ZHANG Wang-gang^{a,b}

(a. College of Materials Science and Engineering, b. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: In order to degrade environmental pollutants, $Cu_2 O/TiO_2/Pt$ composite films were deposited on glass substrates using magnetron sputtering method. The surface morphologies and optical properties of the composite films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-visible spectroscopy (UV-vis) and photoluminescence spectroscopy (PL). The photocatalytic activity of the samples was evaluated by the photocatalytic degradation of methyl orange aqueous solution under visible light irradiation. The results indicate that the $Cu_2 O/TiO_2/Pt$ composite films consist of three layers: Pt layer, anatase-TiO₂ layer and $Cu_2 O$ layer from the bottom to the top. The surface of the films is even and composed of regular-shaped spherical particles. The photocatalytic activity of the $Cu_2 O/TiO_2/Pt$ composite films and the pure TiO₂ films. Such enhancement is ascribed to the presence of the Pt layer, which further inhibits the photogenerated electron-hole recombination, prolongs the lifetime of the photogenerated carriers, increases the quantum efficiency and hence improves the photocatalytic activity of the film effectively.

Key words: Cu₂O/TiO₂/Pt; composite films; visible light; photocatalytic activity

0 引 言

二氧化钛(TiO₂)是一种重要的宽禁带 n-型 半导体材料,尤其是锐钛矿型二氧化钛具有独一 无二的光学性质和化学稳定性,在空气净化、污水处理等环境污染治理方面具有广阔的应用前景^[1]。虽然以往研究较多的是 TiO₂ 粉末,但其

收稿日期: 2014-02-17; 修回日期: 2014-04-09; 基金项目: * 国家自然科学基金(51301118,51175363); 山西省高等学校科技创新项 目(2013108)

作者简介:余彬(1988-),女(汉),山西临汾人,硕士生;研究方向:TiO2薄膜的改性技术

网络出版日期: 2014-05-12 15: 37; **网络出版地址**: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140512.1537.007.html **引文格式**: 余彬, 王红霞, 梁伟, 等. Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜的制备及其性能 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(3): 15-19.

最大的缺点是催化反应后不能进行有效地分离, 不易回收,而且不能循环使用,实际应用受到了 极大地限制。随着科研的不断深入,科研工作者 们为了避免二次分离过程,开始制备负载型 TiO₂ 薄膜。众所周知,由于 TiO₂ 的禁带宽度 E_g 为 3. 2 eV,只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光,而在 抵达地球表面的太阳光中,紫外光仅占5%,因此 TiO₂薄膜不能有效地利用太阳能。另外,二氧化 钛吸收紫外光后会产生光生电子空穴对,而这些 应用于氧化还原反应的电子和空穴较易复合,从 而影响了 TiO₂ 的光催化降解效率。为了提高它 的光催化活性及在实际中的应用性,目前主要采 用贵金属沉积^[2]、半导体复合^[3]以及过渡金属的 掺杂[4]等方法来对其进行改性。在以前的研究 中,许多学者发现 Cu₂O/TiO₂ 复合薄膜具有高的 光催化性能^[5]。另外,一些科研工作者通过掺杂 贵金属 Pt 来改性 TiO₂,成功地提高了它的光催 化效率[6]。

文中通过磁控溅射法制备了 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜来进一步改善 TiO₂ 的光催化性能,重 点研究和讨论了 Pt 金属层对复合薄膜表面形 貌、光学性质以及光催化活性的影响。

1 材料与方法

1.1 薄膜的制备

采用磁控溅射法制备 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄 膜,在溅射之前,分别用丙酮、无水乙醇及二次去 离子水将玻璃基底(2 cm×2 cm)超声清洗 10 min。 清洗完毕后,在玻璃基底上依次溅射沉积 Pt 和 TiO₂,紧接着在 500 ℃的温度下将其热处理 2 h 得到 TiO₂/Pt 薄膜。然后在 TiO₂/Pt 薄膜上溅 射沉积 Cu,200 ℃下热处理 2 h 后便得到 Cu₂O/ TiO₂/Pt 复合薄膜。Pt、TiO₂ 和 Cu 的溅射时间分 别为 1、120 和 5 min,室温下制备复合薄膜采用的 仪器为高真空多功能磁控溅射设备(JGP5601)。 溅射过程中,氩气的流量为 30 mL/min,沉积 Pt、 TiO₂ 和 Cu 时的压强分别为 4.3、6 和 6 Pa,溅射 功率为 100 W,基底与靶材之间的距离为30 mm。 另外,为了便于对比,采用同样的方法制备了纯 TiO₂ 薄膜和 Cu₂O/TiO₂ 复合薄膜。

1.2 试样表征

采用 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪 (XRD)分析薄膜的晶相结构,扫描范围为 20°~

70°(2θ);采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Tescan Mira 3)观察薄膜的表面形貌,电压为 10 kV; 采用紫外可见分光光谱仪(PerkinElmer-Lambda750)测量复合薄膜的光吸收性能,波长范围 为 300~800 nm;室温下采用 Cary Eclipse 荧光 光谱仪(VARIAN)测量薄膜的荧光发射光谱。

1.3 光催化性能的测量

通过测量可见光下甲基橙(Methyl orange, MO)溶液的降解速率来评估薄膜的光催化活性。 试验如下:在光催化反应之前,将样品放在盛有 10 mL MO溶液(5 mg/L)的敞口烧杯中,黑暗条 件下磁力搅拌 2 h 使得催化剂、MO 和水达到吸 附一脱附平衡。光催化反应是在室温下进行的, 将 300 W 的钨灯(Philips halogen)放置在距液面 10 cm 处来模拟可见光垂直照射,反应开始后,每 隔 20 min 吸取一次溶液,采用 Lambda 750 分光 光度计测量 MO 水溶液(664 nm)的浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的成分

图 1 为纯 TiO₂ 薄膜、Cu₂O/TiO₂ 薄膜和 Cu₂O/TiO₂/Pt复合薄膜的 XRD 衍射图谱。从 图中可以看出,纯 TiO₂ 薄膜出现了锐钛矿型 TiO₂(101)和(004)的衍射峰,表明500 ℃热处理 2 h 后可以得到锐钛矿型 TiO₂ 薄膜。Cu₂O/TiO₂ 薄膜显示出明显的 Cu₂O (111)和(200)的衍射峰, 与 Cu₂O/TiO₂ 薄膜相比,Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄 膜增加了 Pt (111)的衍射峰,说明采用该方法可 以成功制备 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜。另外,复 合薄膜中未出现其他 Pt 的衍射峰,这是由于 Pt 的含量较低且高度分散所致。





2.2 薄膜的形貌

图 2 (a) (b) 分 别 为 Cu₂O/TiO₂ 薄 膜 和 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜表面的二次电子扫描形 貌(SEM)。虽 然 两 种 复 合 薄 膜 的 表 面 都 是 Cu₂O,但它们的形貌明显不同的。

从图 2(a)可以看出,Cu₂O/TiO₂ 复合薄膜的 表面是由形状不规则、大小不一、分布不均的颗 粒组成,薄膜表面凹凸不平。然而由图 2(b)可 知,Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜的表面由形状规则



(a) Surface, Cu₂O/TiO₂



(b) Surface, Cu₂O/TiO₂/Pt



(c) Cross section, Cu₂O/TiO₂/Pt

图 2 薄膜的表面形貌和截面形貌

Fig. 2 Surface and cross section morphologies of the films

的球形颗粒组成,颗粒的大小约为 60~80 nm,表 面平整致密且无裂纹出现,这是由于金属 Pt 能 够促进二氧化钛颗粒的细化,TiO₂/Pt 薄膜的晶 粒比 TiO₂ 薄膜的更加细小、均匀^[7],因此基底形 貌不同,在其上沉积的 Cu₂O 薄膜形貌自然不同。 图 2(c)为 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜的截面形貌。 从图 2(c)中可以清晰地看出,复合薄膜共 3 层, 从下到上依次为 Pt 层、锐钛矿型 TiO₂ 层以及 Cu₂O 层,底部 Pt 层的厚度约为 18 nm,TiO₂ 层 和 Cu₂O 层的厚度分别在 120 nm 和 80 nm 左右。

2.3 薄膜的光吸收

图 3 为纯 TiO₂ 薄膜、Cu₂O/TiO₂ 薄膜和 Cu₂O/TiO₂/Pt复合薄膜的紫外可见吸收光谱。由 图可知,纯 TiO₂ 薄膜光谱仅在波长小于 400 nm 的 范围内出现强的吸收峰,表明 TiO₂ 薄膜只能吸 收紫外光,而在可见光区出现的小波动是由薄膜 与玻璃基底的界面干扰所产生的^[8]。由于 Cu₂O 本身能够响应可见光,因此 Cu₂O/TiO₂ 薄膜具有 较好的光吸收性能,其吸收范围可扩展至可见光 区。然而与纯 TiO₂ 薄膜和 Cu₂O/TiO₂ 薄膜相 比,Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜具有更好的吸收性 能,吸收光谱出现明显的红移且从 400 nm 到整 个可见光区的吸收都较强,这很可能是由于 Pt 层的存在所致。因此,Pt 金属层对光吸收性能的 提高具有重要的影响作用。



图 3 薄膜的紫外可见吸收光谱 Fig. 3 UV-visible absorption spectra of the films

2.4 薄膜的光致发光光谱

光致发光光谱(Photoluminescence spectra, PL)可以分析光生电子和空穴的复合率以及电荷 寿命,一般认为荧光图谱中的峰强度越低,电子 与空穴的复合率就越低,光生载流子的寿命就越 长。图 4 为 Cu_2O/TiO_2 薄膜(a)和 $Cu_2O/TiO_2/Pt$ 9t 复合薄膜(b)的荧光图谱。由图可知,两种复 合薄膜的图谱形状相似,在 500~620 nm 的范围 内均存在 PL 峰(542 nm)。虽然 $Cu_2O/TiO_2/Pt$ 复合薄膜与 Cu_2O/TiO_2 薄膜 PL 峰的位置基本 相同,但前者峰的强度明显比后者的低,这就说 明 Pt 层的存在降低了光生电子空穴对的复合 率,进而提高了薄膜的光催化活性。



图 4 复合薄膜的荧光光谱 Fig. 4 Photoluminescence spectra of the composite films

2.5 薄膜的光催化性能

将环境污染物排放至自然界前,对其进行降 解是至关重要的。文中通过室温下光催化降解 甲基橙(MO)溶液来评估复合薄膜的光催化活 性,用污染物降解率的高低来表征薄膜光催化降 解能力的大小。

图 5 为可见光下薄膜对甲基橙(MO)溶液的 光催化降解曲线,图中 C 与 C。分别为 MO 的残 余浓度与起始浓度,从而 C/C。越小,薄膜的光催 化性能越好,光催化降解污染物的能力越高。作 为对比,在相同的条件下进行了空白试验 (图 5(a)),从图中可以看出:可见光照射 120 min 后,MO 的浓度变化很小,说明在没有任何催化剂 的条件下 MO 溶液本身很难降解,同样黑暗条件 下薄膜对 MO 的降解也可以忽略不计(与空白试 验相似,故未做出曲线),这就表明当吸附一脱附 达到平衡后,薄膜对 MO 的吸附是有限的。由 图 5(b)可知,纯 TiO₂ 薄膜的光催化活性较低,可 见光照射 120 min 后 C/C。约为 90%,即 MO 的 光催化降解率仅为 10%。而从图 5(c)可以得到, 与空白试验和纯 TiO₂ 薄膜相比,Cu₂O/TiO₂ 复合 薄膜具有明显的光催化活性(120 min 光照后 C/C_0 降至 50%),但 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜的光催化 降解率比 Cu₂O/TiO₂ 复合薄膜的更高,120 min 光照后 C/C_0 低至 30%,也就是说薄膜对 MO 的 光催化降解率高达 70%(见图 5(d))。



图 5 可见光下薄膜对甲基橙溶液的光催化降解曲线 Fig. 5 Photocatalytic degradation curves of methyl orange (MO) with films under visible light irradiation

2.6 结果讨论

研究制备了半导体一半导体一金属 3 层纳米 复合薄膜。XRD 和 SEM 分析表明 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜中存在 Pt,薄膜表面平整致密,由形状规 则的球形颗粒组成。3 层复合薄膜从下到上依次 为 Pt 层、锐钛矿型 TiO₂ 层和 Cu₂O 层。另外,与 Cu₂O/TiO₂复合薄膜相比,Pt 层的引入提高了 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜在可见光区的吸收性 能,而吸收性能越好,参与光催化反应的光生电 子和光生空穴就越多^[9]。

PL 光谱分析结果表明: Cu₂O/TiO₂/Pt 复合 薄膜中 Pt 的存在能够有效抑制光生电子空穴对 的复合,这是由于贵金属 Pt 的功函数($Φ_m$)比 TiO₂ 的功函数($Φ_s$)高^[10],因此,贵金属 Pt 与 TiO₂ 的费米能级不同,当二者相互接触时,电子 就会从费米能级较高的 TiO₂ 向费米能级相对较 低的金属 Pt 迁移,从而在金属 Pt 与 TiO₂ 的界面 上形成捕获电子的肖特基势垒(Schottky barrier)^[11],金属 Pt 便成为捕获激发电子的有效陷 阱,促进了光生电子与光生空穴的分离。TiO₂ 本 身不能吸收可见光,而 Cu₂O 在可见光的照射下 可以产生光生电子空穴对。由于 Cu₂O 的导带比 TiO₂ 的导带高,当它们复合在一起时,Cu₂O 导 带中激发的电子能够迁移至 TiO₂ 的导带上。因

19

此,对于 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜来说,可见光下 激发产生的电子先从 Cu₂O 的价带迁移至 Cu₂O 的导带,然后移动到 TiO₂ 的导带,最后迁移到 Pt 层,这样 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜中 Pt 层的存在 就能够进一步抑制光生电子与空穴的复合,延长光 生载流子的寿命,提高量子产率,进而有效地改善 了薄膜的光催化活性。另外,复合薄膜表面由于空 穴浓度的增加而带正电,就会大大增大薄膜表面对 带负电的 H₂O、—OH 及 MO 的吸附,从而被分离 出来的光生载流子就能够迅速、有效地向—OH 和 H₂O 转移,并最终转移至 MO^[12]。因此,复合薄膜 对 MO 的氧化分解能力也大大提高了。

3 结 论

(1)运用磁控溅射法及热处理工艺成功制备 了由 Pt、锐钛 矿型 TiO₂ 以及 Cu₂O 组成的 Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜,该薄膜表面平整致密, 由形状规则的球形颗粒组成。

(2) Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜共有3层,从下
到上依次为Pt 层、锐钛矿型TiO₂ 层和Cu₂O层。

(3)通过可见光下光催化降解甲基橙溶液的试验证明: Cu₂O/TiO₂/Pt 复合薄膜的光催化活性比 Cu₂O/TiO₂ 薄膜的和纯 TiO₂ 薄膜的活性高,而光催化活性的提高是由于 Pt 层的存在,它能够促进光生电子与空穴的分离,延长光生载流子的寿命,提高量子产率。

参考文献

- [1] Ao C H, Lee S C, Yu J Z, et al. Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 54(1): 41-50.
- [2] Rengaraj S, Li X Z. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension [J]. Journal of Molecular

Catalysis A: Chemical, 2006, 243(1): 60-67.

- Gartner M, Scurtu R, Ghita A, et al. Spectroellipsometric characterization of sol-gel TiO₂-CuO thin coatings [J]. Thin Solid Films, 2004, 455-456; 417-421.
- [4] Karunakaran C, Abiramasundari G, Gomathisankar P, et al. Cu-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 352(1): 68-74.
- [5] Xiong L B, Yang F, Yan L L, et al. Bifunctional photocatalysis of TiO₂/Cu₂O composite under visible light: Ti³⁺ in organic pollutant degradation and water splitting [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2011, 72(9): 1104-9.
- [6] Fereshteh C, Samira B, Sharifah B A H. Synthesis of Pt doped TiO₂ nanoparticles: characterization and application for electrocatalytic oxidation of L-methionine [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 177: 898-903.
- [7] 张瑜,梁伟,云洁,等. Pt对TiO2薄膜的结构及可见光光 催化活性的影响[J].功能材料,2009,40(3):508-511.
- [8] Li Q, Liang W, Shang J K. Enhanced visible-light absorption from PdO nanoparticles in nitrogen - doped titanium oxide thin films [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90 (6): 063109.
- [9] Tian G H, Pan K, Fu H G, et al. Enhanced photocatalytic activity of S-doped TiO₂-ZrO₂ nanoparticles under visible-light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166 (2): 939-944.
- [10] 白爱英,梁伟,云洁,等. 掺杂铂的二氧化钛薄膜光催化 性能 [J]. 材料热处理学报, 2010, 31(2): 6-9.
- [11] Manuela J, Haim L. Charge distribution between UV-Irradiated TiO₂ and gold nanoparticles: determination of shift in the fermi level [J]. Nano Letters, 2003, 3(3): 353-358.
- [12] 何超, 于云, 周彩华, 等. Ag/TiO₂ 薄膜结构和光催化性 能研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(5): 1025-33.

作者地址:山西省太原市万柏林区迎泽西大街 030024 太原理工大学材料科学与工程学院 Tel:(0351)6010022(王红霞) E-mail:wanghxia1217@163.com

(责任编辑:黄艳斐)