

微电极结构 Ag/ZnO/NiO 三层复合膜的制备及光催化性能的研究

邵启伟¹ 董鹏飞¹ 施利毅² 成荣明^{*,1} 陈奕卫¹ 林开利³

(¹ 华东师范大学纳米功能材料与器件研究中心, 纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200062)

(² 上海大学理学院, 上海惠纳高新化工材料有限公司, 上海 200444)

(³ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200062)

摘要: 通过溶胶-凝胶结合光还原沉积法在普通玻璃片上制备了 Ag-ZnO-NiO 系复合薄膜。使用 SEM, PL, XRD, UV-Vis 等手段对薄膜的表面形貌、物相组成及光学性质作了考察和研究。XRD 和 UV-Vis 分析表明复合薄膜中包含 NiO 和 ZnO 的双层异质结构; FESEM 结果表明 Ag 和 ZnO 分别在其各自的衬底上生长但没有形成完全覆盖, PL 光谱表明三层膜的发光强度小于双层膜和单层膜。使用甲基橙为模型底物测试了薄膜在紫外线下光催化氧化能力, 结果表明, 三层复合薄膜 Ag/ZnO/NiO 的活性相比氧化锌单层薄膜和双层薄膜有不同程度的提高。这是由于上层薄膜不能完全包裹下层膜, 导致在表面形成了许多微电极结构, 这些微电极结构能够使光生电子空穴对得到有效分离。

关键词: 光催化; 复合膜; 微电极

中图分类号: O614.122; O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0860-05

Micro-electrode Ag/ZnO/NiO Tri-layer Film: Preparation and Photocatalytic Activity

SHAO Qi-Wei¹ DONG Peng-Fei¹ SHI Li-Yi² CHENG Rong-Ming^{*,1} CHEN Yi-Wei¹ LIN Kai-Li³

(¹Center of Functional Nanomaterials and Devices, Engineering Research Center for Nonophotonics & Advanced Instrument, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062)

(²School of Science, Shanghai University, Shanghai Huina Hi-tech Chemical Material Company, Shanghai 200444)

(³Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract: A Ag/ZnO/NiO film was deposited on glass slide using a sol-gel method in combination with photo-induced reduction technique. SEM, PL, XRD and UV-Vis were applied to observe the surface morphology, analyze the composition and their optical properties. The results of XRD and UV-Vis spectroscopy showed that there was a hetero-junction structure composed of NiO and ZnO; FESEM images implied that the layers of silver and zinc oxide were formed and covered incompletely; PL spectra demonstrated that the photoluminescence intensity of the tri-layer film was weaker than those of bilayer or monolayer film. Photocatalyze test using methyl orange as model pollutant and low pressure mercury lamp as irradiation source showed that the trilayer film Ag/ZnO/NiO was with a much stronger activity than the monolayer film. Since the inner layers could not be covered completely by the outer ones, there were many micro-electrodes on the surface of the film. Micro-electrodes make it easier for excitons to be separated and result in a higher activity.

Key words: photocatalysis; composite film; micro-electrode

全球范围内的能源危机和环境污染危机已日益成为各方关注的焦点。近年来, 光催化技术的深入研

究给这两大危机提供了解决方案。但是, 现有的纳米氧化物光催化材料与“高效和彻底”相去甚远, 其主

收稿日期: 2008-12-22。收修改稿日期: 2009-02-22。

上海市纳米科技专项基金(No.0552nm042, 0652nm045)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: rmcheng@phy.ecnu.edu.cn

第一作者: 邵启伟, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米复合材料。

要原因是量子效率的低下和光响应谱的狭窄^[1,2]。为了提高氧化锌或氧化钛的光催化能力,包括金属离子掺杂^[3,4],非金属离子掺杂^[5,6],贵金属沉积^[7,8],复合半导体^[9,10],活性载体负载^[11]等改性技术得到了广泛的研究,开发了一批新的光催化材料^[12,13]。

本工作用复合氧化物和贵金属沉积两种改性技术制备了多层薄膜。在此之前,有不少文献报道双层光催化薄膜,所谓双层膜(bilayer)技术就是在衬底上依次制备两层不同组分的薄膜,对光催化薄膜来说通常是一层 ZnO 或 TiO₂,另一层可以是惰性氧化物,半导体^[16,17]或贵金属^[14,15],不同的体系和不同的组合方式,其具体的活化机理和活化效果也不尽相同。本工作制备的由贵金属/n 型半导体/p 型半导体组成的多层膜结构尚未见报道。

1 实验部分

1.1 前驱体溶胶的制备

将一定量的二水合醋酸锌和二乙醇胺加入到无水乙醇中,其中二乙醇胺:乙醇=1:6(mol/mol),将混合物在 60 ℃下剧烈搅拌 3 h,即获得无色透明的锌前驱体溶液。将该溶液在室温下陈化 48 h 获得氧化锌前驱体溶胶,该溶胶中 Zn²⁺浓度为 1.2 mol·L⁻¹。

氧化镍溶胶则是使用六水合硝酸镍作为镍源。将 0.015 mol 硝酸镍(II)在剧烈搅拌下溶解到 30 mL 2 mol·L⁻¹ 的柠檬酸溶液中,再加入 0.06 mol 乙二醇。然后将上述混合溶液置于聚四氟乙烯内衬的水热釜中,在 80 ℃保存 48 h。得到绿色透明的溶胶。

1.2 制备薄膜

在制备薄膜之前,载玻片依次用稀盐酸、水和无水乙醇洗净并干燥。将处理后的载玻片浸入到前驱体溶胶中,保持 30 s 后以 6 cm·min⁻¹ 的恒速度提拉以获得均一厚度的薄膜。所获得的 ZnO 薄膜首先在室温气氛下干燥,之后在 80 ℃的电烘箱内干燥 60 min。最后在 500 ℃热处理 1 h。氧化镍薄膜的制备方法类似。使用光催化还原技术在材料表面沉积贵金属银^[14]。

1.3 结构与性能的表征

X 射线衍射图使用 D/max 2550V 粉末 X 射线衍射仪测试:Cu K α 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),电压 40 kV,电流 60 mA,扫描范围(2θ)为 20°~80°。表面形貌观测使用 JEOL-JSE-6700F 型场发射扫描电子显微镜,样品经过喷碳处理,放大倍数为 10 万倍。光学透射谱使用 UNICO UV-2802S 型紫外-可见光分

光光度计,记录波长为 350~800 nm。光致发光谱的测试在室温环境下进行,使用配有氙灯的日立 F4500 荧光分光光度计,激发波长为 325 nm,收集波长 350~600 nm。

1.4 光催化测试

样品薄膜放置在一个装有 10 mg·L⁻¹ 甲基橙的培养皿中(直径 90 mm)。使用 8 W 的低压汞灯作为紫外光源。20 nm×50 mm 的氧化锌薄膜沿着光源的法线方向被照射。紫外线辐射的平均功率为 0.3 mW·cm⁻²(计算值),峰值波长为 254 nm,反应时溶液使用磁力搅拌。甲基橙溶液的浓度则是使用其在 460 nm 处的吸光度来表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图

图 1 是 ZnO 和 NiO 薄膜的 XRD 图。清晰的 Bragg 衍射峰表明薄膜是多晶结构。其中氧化锌薄膜的结构是类似于纤锌矿的六方结构,由 Scherrer 公式^[18]计算出其晶粒大小约为 26 nm。而氧化镍则兼有 NiO 和 Ni 的特征峰,这是因为在退火处理中溶胶中的柠檬酸起到了一定的还原作用,并且金属镍的化学性质较稳定不易氧化,根据 k 值法^[19]可以求得金属相镍约占样品总镍含量的 21%。在复合膜中,没有观察到镍和锌的多元氧化物以及氧化镍或氧化锌的晶格畸变,表明双层膜技术能够有效地延缓高温固相反应的速度,同时也能抑制金属离子的扩散。在银表面沉积的样品中金属银的吸收峰因太弱而没有观察到,这是因为金属银的面密度(0.01 mg·cm⁻²)远小于氧化锌的面密度(0.4 mg·cm⁻²)。

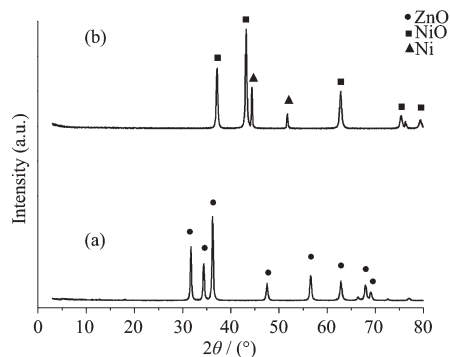


图1 氧化锌薄膜(a)和氧化镍薄膜(b)的 XRD 图

Fig.1 XRD Patterns of ZnO film (a) and NiO film (b)

2.2 SEM 分析

图 2 为薄膜的 SEM 表面形貌。图 2(a)中氧化锌为由纳米颗粒构成的致密的薄膜,其颗粒大小与

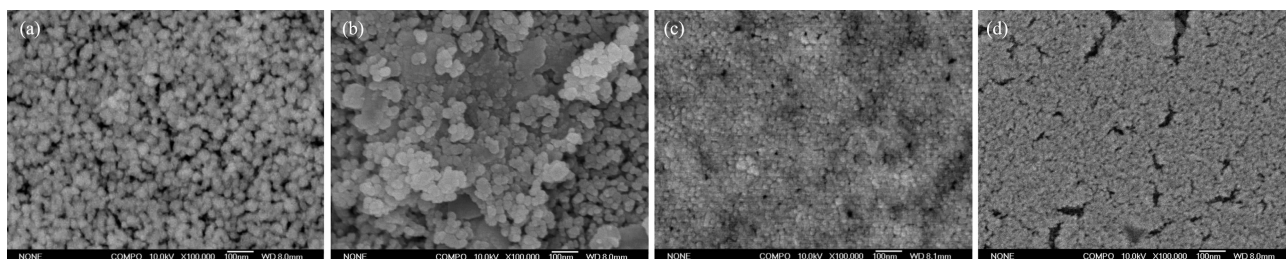


图 2 纳米 ZnO 薄膜(a); 纳米 NiO 薄膜(b); ZnO/NiO 薄膜(c); Ag/ZnO/NiO 薄膜(d)的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of ZnO film(a); NiO film(b); ZnO/NiO film(c) and Ag/ZnO/NiO film(d)

Scherrer 公式计算得到的晶粒大小(26 nm)接近,表明晶粒间没有进一步团聚形成高级结构。氧化镍(图 2(b))也是由纳米颗粒构成,但纳米颗粒呈现棒状,其孔隙也较多较大,这是因为氧化镍溶胶黏度较大且单位膜质量加热释放出的气体较多的结果。模糊的颗粒边界表明在该温度下氧化物已经开始烧结。生长在 NiO 表面的 ZnO(图 2(c)),颗粒的团聚较为明显,并且这种团聚造成了氧化锌的覆盖面积减小,形成了较多的孔隙,这些孔隙使下层的 NiO 得以与溶液接触从而达到形成 ZnO/NiO 电极的效果。图 2(d)是液相法对 ZnO/NiO 进行银粒子光沉积后的表面形貌,薄膜表面形成了零散的银颗粒簇,形成了 Ag/ZnO 电极。沉积有银的氧化锌,其颜色从无色透明转为灰色半透明,但表面电阻没有显著降低,这也说明单质银呈孤岛状分布而没有连成片。此外,玻片上和氧化镍表面上的氧化锌负载量近似相同,接近 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,这是因为由于氧化锌前驱体溶胶本身黏度较大且对这两种介质的浸润性较好。

银离子在氧化锌表面的沉积还原,本身也是一个光催化的过程,试验中没有观测到空白玻璃片上有类似的沉积现象的发生,也没有观测到在暗室中出现 Ag 在 ZnO 薄膜表面沉积。此外,在氧化锌薄膜存在时溶液的颜色变化未见变深,因此,该光还原是氧化锌直接光致还原表面吸附的银离子的过程,而不是其产生的活性初级还原剂扩散到溶液中再还原银离子的。

2.3 UV-Vis 分析

图 3 给出了 4 种样品在 300~800 nm 之间的紫外可见透射光谱。纯的氧化锌薄膜在可见光区域的透光率达到 90%以上,而在 380 nm 以下则有很强的吸收能力。氧化镍薄膜的透光率仅有 50%~70%,这是因为氧化镍具有 3.7 eV 和 1.4 eV 2 个能带,后者在可见光区域。此外,金属镍也会吸收或反射可见光。而对于 ZnO/NiO 来说,吸收光谱近似等于两者

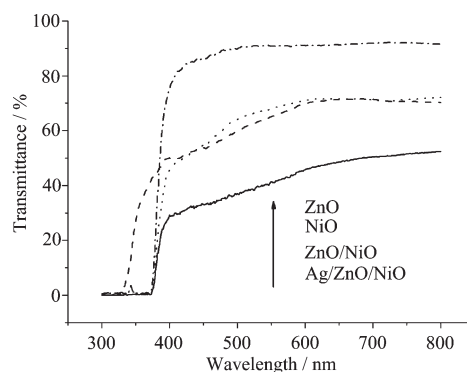


图 3 各种薄膜的紫外可见吸收光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of various films

之和,说明双层膜技术有效的保留了各层膜原有的特性,极大地降低制备过程中两相间的扩散和化合作用。表面修饰过银的薄膜,其透光率是最低的,大约只有 30%~50%,这是因为除了 NiO 的吸收以外,银原子簇也具有强烈的吸光能力。NiO 和 Ag 决定了可见光区吸收谱,而在 400 nm 以下的近紫外区,则以 ZnO 的禁带吸收为主。

2.4 PL 光谱分析

图 4 给出了室温下纯氧化锌薄膜,氧化镍薄膜和 NiO 负载 ZnO 薄膜的光致发光谱。在 390~400 nm 处的最强的荧光峰是氧化锌结构的近带边

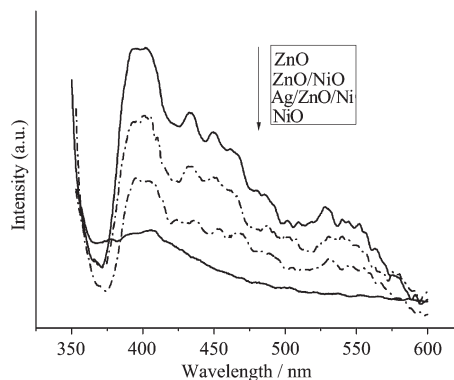


图 4 样品的光致发光谱

Fig.4 PL spectra of films

复合(NBE)峰(室温时氧化锌的能隙为 3.2 eV)。而可见光区的发射均是由于材料中的空穴和间隙原子等缺陷所造成的^[20]。

改性后的薄膜其发光强度有所降低,其原因一是可能由于激子对在两相间的有效分离使其在氧化锌内部造成复合的几率减少,导致光致发光减弱^[21];二是可能由于氧化锌吸收的紫外线减少(在 ZnO/NiO 中 ZnO 的覆盖率低于但氧化锌薄膜,在 Ag/ZnO 复合膜中表面 Ag 会吸收部分紫外线),从而导致其光致发光的减弱。

对于氧化镍薄膜,仅在 410 nm 处有微弱的吸收峰,这可以归结为 Ni^{2+} 的 $3d^7 4s^1 \rightarrow 3d^8$ 电子态跃迁^[22]。

2.4 样品的光催化活性

图 5 为不同类型薄膜的光催化动力学曲线,光催化反应近似遵行一级动力学特征。

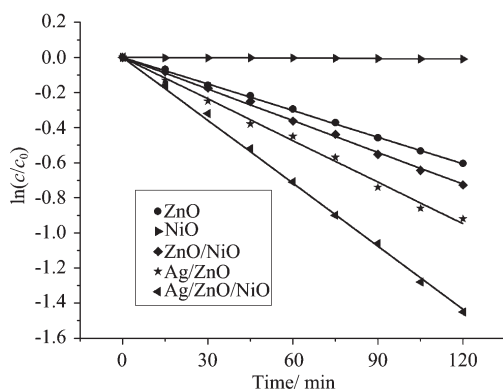


图 5 不同样品的光催化动力学行为

Fig.5 Kinetics of photocatalysis of films

除了单氧化镍以外,其余的 4 种薄膜均显示了光催化活性,其中 Ag/ZnO/NiO 三层薄膜的光催化活性最高,几乎是单 ZnO 薄膜的 2 倍。

图 6 是本文方法制备的 Ag/ZnO/NiO 三层膜的结构示意图,其特点是:

(1) 氧化镍薄膜化学性质很稳定,不溶于 ZnO 前驱体溶胶,因此存在 NiO 层;

(2) 鉴于氧化镍层的致密程度,ZnO 是在氧化镍表面生长的,并且对比图 2(c)可以看到氧化镍介质造成了氧化锌的团聚,团聚后的氧化锌具有较多的缝隙,因此氧化锌并非是完全的均匀覆盖于氧化镍表面;

(3) 在试验中发现,银几乎不会直接沉积在玻片和氧化镍的表面,但会沉积在氧化锌的表面,此外,ZnO/NiO 复合膜的银沉积速度小于单 ZnO 膜的银

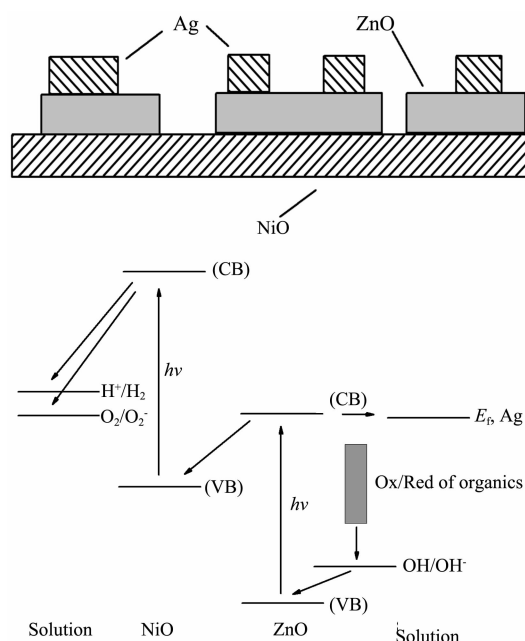


图 6 三层膜的结构示意图和光催化机理

Fig.6 Demonstration of the tri-layer film and its mechanism for photocatalysis

沉积速度。因此,在 ZnO/NiO 复合材料中 Ag 应该是选择性的沉积在富 ZnO 区。通过控制沉积条件可以得到不同负载量的银层,鉴于银纳米晶本身的大小,银不能均匀得负载在薄膜上,而是以颗粒形式点缀在 ZnO 层上。

由于上层 Ag 和 ZnO 都不能对下层作到完全覆盖,因此实际上 Ag,ZnO 和 NiO 都有部分暴露在溶液中,形成了微电极结构。正是由于这种特殊结构,使得光催化过程中光还原和光氧化得以在不同的位置发生。本方法制得的微电极排列并不是有序的,但是尺度非常小,每个单位面积上可以排列许多这样的结构,因此光催化活性得到了成倍的提高。

在本工作中,用于激发的光子能量为 254 nm (4.88 eV),比 ZnO 和 NiO 的能带宽度都要高,因此在纳米晶体中均形成了电子空穴对并且相互分离。如果导带电势(E_{CB})比半导体表面附近的微粒的还原电位高,那么光生电子会流出电极并使微粒发生还原反应。在图 6b 中, E_{CB} 至少应该高于 O_2/O_2^- (-4.22 eV vs vacuum)。氧化镍($E_{CB}=-1.45$ eV)符合要求,但氧化锌($E_{CB}=-4.25$ eV)仅仅勉强接近。因此单氧化锌的光催化活性不强。类似地,光催化材料的价带电位应该比参与化学反应的微粒的氧化电位更负。尽管有机物的氧化电位在 -4.5 eV,但暗室实验中并没有观测到染料可以被吸附在氧化锌或氧化镍表面,这意味

着 NiO 和 ZnO 均不能依靠其价带中的空穴直接氧化有机物。因此除非半导体颗粒能够氧化所吸附的 OH⁻或 H₂O, 才能引发氧化反应, 这就意味着, 价带的电势要低于 -6.77 eV。氧化锌的价带电位达 -7.50 eV, 因此它是一个很好的氧化剂, 而 NiO 的只有 -4.95 eV, 远小于此值, 因此, 氧化镍薄膜没有显示出任何光催化活性。从文中的机理图所标示的电子流向可以看到电位在整条电子传递链中的作用。

在氧化镍纳米晶薄膜上再覆盖薄的氧化锌层可以形成 p-n 结和电极^[23]。考虑到两者的导带和价带电位(图 6b 中), 氧化镍导带中的光生电子可以还原溶液中的 H⁺和 O₂, 而被激发的氧化锌中的空穴则可以氧化 OH⁻。氧化锌导带中的电子和氧化镍价带中的空穴则在 p-n 结处湮灭。因此 NiO 表现出良好的还原活性而氧化锌表现出了良好的氧化活性。在 Ag/ZnO 复合膜中, 也存在类似的电子流动, 尽管 Ag 的费米能级并不高, 但电子-空穴对的有效分离还是提高了材料的光催化能力。Ag/ZnO/NiO 则因为同时使用了两种技术, 活性进一步增强。

3 结 论

采用溶胶凝胶法和表面原位光还原法制备了 Ag/ZnO/NiO 三层薄膜。经过 XRD, UV-Vis, SEM 等测试分析表明形成了类似于微电极的结构, 增加了 ZnO 薄膜的光催化活性。

参考文献:

- [1] Chen S F, Lei C, Shen G, et al. *Mat. Chem. Phys.*, **2006**, **98**: 116~120
- [2] Jang J S, Ji S M, Bae S W, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2007**, **188**: 112~119
- [3] Pal B, Hata T, Goto K, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, **169**: 147~155
- [4] Zhang W J, Li Y, Zhu S L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **373**: 333~337
- [5] LIU Shou-Xin(刘守新), CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LI Xiao-Hui(李晓辉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(2): 253~259
- [6] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler J W B. *Science*, **2002**, **297**: 2243~2244
- [7] Sato S, White J M. *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, **72**: 83~86
- [8] Anpo M, Aikawa N, Kubokawa Y. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**: 2569~2572
- [9] Flood R, Eright B, Allen M. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, **1995**, **39**: 82~87
- [10] Hirai T, Jocelyn P R, Kentaro I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 316~317
- [11] GUO Li(郭 莉), WANG Dan-Jun(王丹军), LI Dong-Sheng(李东升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(9): 1406~1411
- [12] Kale B B, Baeg J O, Lee S M, et al. *Adv. Func. Mater.*, **2006**, **16**: 1349~1354
- [13] Kang H W, Kim E J, Park S B. *Int. J. Photoenerg.*, **2008**, **2008**: 519643
- [14] HAN Jing(韩 婧), SHI Li-Yi(施利毅), CHEN Rong-Ming(成荣明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(6): 950~955
- [15] Yamaguchi F, Fujita T, Kanega Y, et al. *Electrochem.*, **2004**, **72**(3): 156~158
- [16] Shang J, Yao W Q, Zhu Y F, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2004**, **257**: 25~32
- [17] Kawahara T, Doushita K, Tada H. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2003**, **27**(3): 301~307
- [18] André Guinier. *Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. MA: Courier Dover Publications, **1994**. 124
- [19] Liu H X, Guo L L, Zou L, et al. *Mat. Sci. Eng. B*, **2004**, **113**: 161~165
- [20] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **2003**, **199**: 286~290
- [21] Jing L Q, Qu Y C, Wang B Q, et al. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, **2006**, **90**: 1773~1787
- [22] Cao H, Qiu X, Liang Y, et al. *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, **7**: 497~501
- [23] Chen S, Zhang S, Liu W, et al. *J. Hazard Mater.*, **2008**, **155**: 320~326