

银修饰 WO_{3-x} 薄膜的制备及光催化性能研究

何原子¹ 丁春华^{1,2*} 姜 宏¹ 张 松¹ 文 曼¹

(1.海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室,海南省特种玻璃实验室,海口 570228;

2.广东工业大学轻工化工学院,广州 510006)

摘 要 采用磁控溅射法在玻璃基底上制备了非化学计量比的 WO_{3-x} 薄膜,并进一步在 WO_{3-x} 表面负载了不同含量的银(Ag)纳米粒子。采用扫描电镜、原子力显微镜、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、紫外-可见光谱仪、荧光分光光度计等分析方法对样品进行了表征。可见光条件下以催化降解亚甲基蓝为探针反应考察了 Ag 含量对薄膜光催化性能的影响。结果表明:室温下制备的样品表面粗糙度较大,呈非晶态。负载适量 Ag 后,薄膜吸收可见光能力显著增强,光生电子-空穴对更加稳定。Ag 修饰量为 6.2% 时, $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜对亚甲基蓝的降解率最高,反应 2h 后催化剂对亚甲基蓝的降解率达到 93.6%,比纯 WO_{3-x} 降解率提高 23%,反应常数 k 为 1.249h^{-1} ,是纯 WO_{3-x} 反应速率的 2.04 倍。

关键词 磁控溅射,氧化钨,氧空位,银修饰,亚甲基蓝

中图分类号 O69;TQ032

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2021)05-0129-05

DOI 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.029

Preparation of Ag modified WO_{3-x} film and their photocatalytic performance

He Yuanzi¹ Ding Chunhua^{1,2} Jiang Hong¹ Zhang Song¹ Wen Man¹

(1.Special Glass Key Lab of Hainan Province, State Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou 570228; 2.School of Chemical Engineering & Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract Non-stoichiometric WO_{3-x} thin films were prepared on the glass substrate by magnetron sputtering method. Furthermore, different amounts of Ag nanoparticles were loaded on the surface of WO_{3-x} . SEM, AFM, XRD, XPS, UV-Vis and PL were used to characterize the samples. The results shown that all samples were amorphous and had large surface roughness. Loading Ag significantly increased the ability of the films to absorb visible light, and enhanced the separation of the photogenerated electron-hole pairs. Visible-light driven degradation of methylene blue was conducted to investigate effect of different Ag amounts on the photocatalytic performance of the film. When amount of Ag was 6.2%, the degradation rate of methylene blue by $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ was the highest. After 2h of reaction, the degradation rate of methylene blue by $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ was 93.6%, which was 23% higher than that of pure WO_{3-x} . The reaction rate constant k of $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ was 1.249h^{-1} which was 2.04 times higher than pure WO_{3-x} .

Key words magnetron sputtering, tungsten oxide, oxygen vacancy, Ag nanoparticles, methylene blue

无机半导体光催化技术可以直接利用太阳光驱动反应,在能源转换和环境污染治理等方面表现出广阔的发展前景^[1]。在各种常见半导体材料中, WO_3 具有较小的禁带宽度(2.7eV 左右)、良好的热

稳定性和化学稳定性。在一定的实验条件下, WO_3 很容易转化成具有氧空位的 WO_{3-x} 。以往的研究显示,氧空位与光催化材料的性能有着密切的关系^[2-5],在氧化钨中引入氧空位可大幅度提升催化

收稿日期:2020-02-17;修回日期:2021-02-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0700804);中央引导地方科技发展专项资金(ZY2019HN0904);海南省重大科技计划项目(ZDKJ2017011)

作者简介:何原子(1995-),女,硕士研究生,主要从事光催化研究,E-mail:1090418303@qq.com。

通讯作者:丁春华(1977-),女,博士,副教授,主要从事催化研究,E-mail:ding-chh@163.com。

活性^[6-7]。

由于催化剂粉体具有较高的比表面积,以往的工作大多集中在对粉体光催化性能的研究上。然而,粉体特有的光散射现象严重削弱了其对可见光的吸收,催化剂与反应物的分离也在一定程度上增加了操作的复杂性。将催化剂制备成薄膜并与具有高透光性的玻璃相结合,则可以解决这个问题。目前氧化钨薄膜的制备方法主要是水热法^[8]、溶胶-凝胶法^[9]、磁控溅射法^[10]和热蒸发法^[11]。与其他方法相比,磁控溅射法操作简单,制备的薄膜纯度高,膜基结合力强,且易于修饰改性。然而以往的研究大多针对 WO_3 薄膜进行改性,关于 WO_{3-x} 薄膜改性的研究很少。本工作通过控制反应磁控溅射法中的氩氧比制备出具有氧空位的 WO_{3-x} 薄膜,并在薄膜表面负载银纳米粒子进行修饰改性。通过对薄膜的结构形貌进行表征与分析,以光催化降解亚甲基蓝为探针反应探讨 Ag 负载量对 WO_{3-x} 薄膜光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙酮、无水乙醇,均为分析纯,西陇化工股份有限公司;高纯氧气、高纯氩气,纯度均为 99.999%,海南佳腾化工气体有限公司;钨靶、银靶,尺寸为 $\phi 75\text{mm} \times 4\text{mm}$,纯度 99.99%,北京合纵天琦新材料科技有限公司;钠钙硅玻璃(厚度 1.8mm),海南中航特玻材料有限公司。

1.2 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜的制备

1.2.1 WO_{3-x} 薄膜的制备

使用高真空三靶磁控溅射镀膜机(K14-439 型)室温下在玻璃基底上射频溅射 WO_{3-x} 薄膜。以钨靶为 W 源,高纯氧气为反应气体,高纯氩气为工作气体。将 $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 1.8\text{mm}$ 玻璃片依次在无水乙醇、丙酮、蒸馏水中超声清洗 30min,氮气吹干后放烘箱备用。当反应室真空度达到 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时,通入 $45\text{mL}/\text{min}$ (标准)氩气与 $2\text{mL}/\text{min}$ (标准)氧气。维持 10min 后,将工作气压维持在 1Pa;基板与靶材的距离为 8cm,钨靶溅射功率固定为 100W,溅射时间为 10min。

1.2.2 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜的制备

WO_{3-x} 薄膜制备完成后,对腔室抽真空,当反应室真空度达到 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时,开始溅射 Ag 粒子。以银靶作为 Ag 源,以 $45\text{mL}/\text{min}$ (标准)氩气为工作气体,不通入氧气,其他操作条件同 WO_{3-x} 薄膜

的制备。银靶溅射功率为 30W,溅射时间分别为 15s、30s、45s。根据 Ag 原子含量将样品分别标记为 3.3% $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 、6.2% $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 、10.2% $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 。

1.3 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型, Bruker AXS 公司)进行晶型测试,管电压 40kV,管电流 30mA, Cu 靶 $K\alpha$ 射线,扫描范围 $2\theta = 5 \sim 90^\circ$;采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Lambda35 型,美国 Perkin Elmer 公司)进行吸光度测试,扫描范围 200~800nm;采用扫描电镜(SEM, Mira3lmh/lmu 型,捷克 Tescan 公司)进行表面形貌表征;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi 型,美国 Thermo 公司)进行元素价态分析,激发源为 Al 靶 $K\alpha$ 射线;采用荧光分光光度计(PL, F4600 型,日本日立公司)进行载流子稳定性测试,激发波长为 380nm,激发狭缝宽度和发射狭缝宽度为 5nm。

1.4 光催化降解亚甲基蓝(MB)

实验采用自行设计的石英玻璃反应器,内部配置一个间距 2mm 的石英玻璃架和磁力搅拌器。采用 200W 氙灯模拟太阳光,反应器与光源间距约为 50cm。石英架上平置一块 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 双面镀膜玻璃,加入 100mL 浓度为 10mg/L 的 MB 溶液,黑暗条件下搅拌放置 30min 以达到吸附平衡。反应开始后,光照下每隔 30min 取 3mL 反应液,测量 664nm 处溶液的吸光度。利用公式(1)计算催化剂的降解率。

$$\eta = (1 - \frac{A}{A_0}) \times 100\% = (1 - \frac{C}{C_0}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为降解率,%; A 为反应中每隔 30min 取出 MB 溶液的吸光度, A_0 为反应前 MB 溶液吸光度, A ; C 为反应中每隔 30min 取出 MB 浓度, mg/L; C_0 为初始 MB 浓度, mg/L。

为观察 MB 在模拟可见光下自降解能力,相同的实验条件下,以在光源下不添加 Ag 修饰 WO_{3-x} 玻璃降解 MB 作为对照实验。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的表征分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为不同含银量 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜的 XRD 谱图。由图可见,所有样品均在 $2\theta = 10 \sim 30^\circ$ 之间存在一个归属于玻璃基底的“馒头峰”^[12]。除此之外未出现其他峰,说明制备的薄膜是非晶态的。这是由

于室温下从靶材溅射出来的原子到达玻璃基底上时得不到足够的能量让其迁移到能量较低的位点成核生长并进一步结晶造成的。

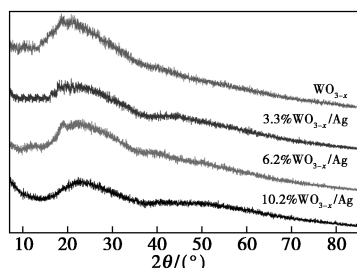


图1 不同含银量 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜的 XRD 谱图

2.1.2 AFM 和 SEM 分析

图2为 WO_{3-x} 薄膜的 AFM 图。由图可见,薄膜表面疏松粗糙,由许多突起的“山丘”连接而成,呈现明显的颗粒状结构。薄膜的粗糙度为 129nm,未经高温退火细化颗粒是造成薄膜粗糙度较大的主要原因。粗糙的表面可以增大薄膜和反应物的接触面积,使其暴露出更多的反应位点,有利于提高催化效果。薄膜表面突起的大小“山丘”并未呈现明显的尖锐状,这可能是溅射过程中过多的 Ar^+ 轰击薄膜钝化表面所造成的。

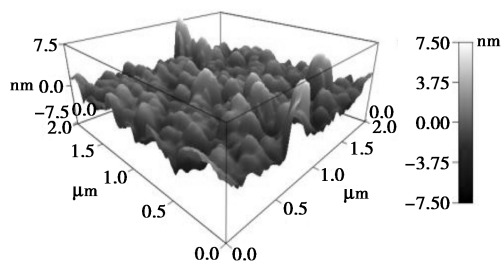


图2 WO_{3-x} 薄膜的 AFM 图

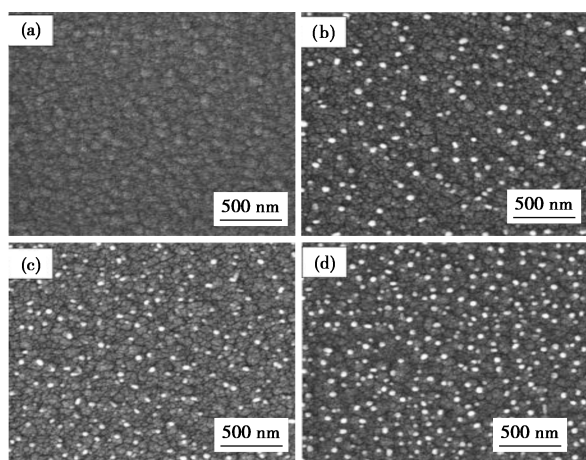


图3 不同含银量 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜的 SEM 图

[(a) WO_{3-x} ; (b) 3.3% $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$; (c) 6.2% $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$; (d) 10.2% $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$]

图3为不同含银量 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜的 SEM 图。由图可见,Ag 纳米粒子均匀分布在 WO_{3-x} 表面,其含量随 Ag 靶溅射时间的增长而增加。与此同时,Ag 粒子尺寸也从 30nm 逐渐增大至 50nm 左右。与 WO_{3-x} 相比,Ag 纳米粒子的负载并未破坏 WO_{3-x} 原本的表面形貌。

2.1.3 XPS 分析

图4为 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜的 XPS 谱图,以 6.2% $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 为例进行分析,分峰图为 W 4f、O 1s 和 Ag 3d。由图4(a)可见,电子结合能为 35.6eV 和 38.0eV 处峰对应的是薄膜中的 W^{6+} ,而电子结合能为 35.1eV 和 37.3eV 处峰则对应 W^{5+} 。由两种峰的面积比可以看出薄膜中存在一定量的 W^{5+} ,但主要还是以 6 价 W 为主。由图4(b)可见,薄膜中存在晶格氧和吸附氧,电子结合能分别为 530.7eV 和 532.4eV^[14-15]。表面氧空位的引入可以增强薄膜吸附氧气的的能力,这是由于氧空位引入过程中的过量电子在靠近 W 离子时会重新排布,大气中的氧气以超氧态或过氧化态的形式被吸附在氧空位上,而超氧自由基的存在正有利于催化剂的电荷分离。此外,O 和 W 的原子比小于 3,同样说明薄膜中存在氧空位。由图4(c)可见,位于 367.7eV 与 373.6eV 处的峰归属于 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$,和单质银位于 368.3eV 处的 $3d_{5/2}$ 峰和位于 374.3eV 处的 $3d_{3/2}$ 峰相比发生了负移。表明 WO_{3-x} 内的电子可能流向 Ag 纳米粒子,证明 Ag 可以起到捕获电子抑制电子空穴复合的功能。银粒子的 $3d_{5/2}$ 峰和 $3d_{3/2}$ 峰之间相距 5.9eV,说明负载的银主要是单质^[16]。

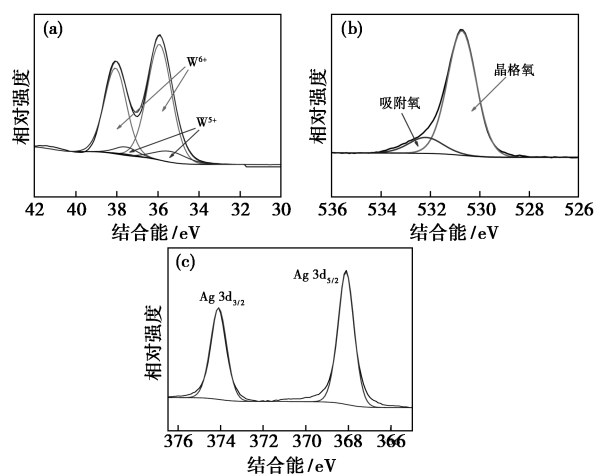


图4 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜的 XPS 谱图

[(a) W 4f; (b) O 1s; (c) Ag 3d]

2.1.4 UV-Vis 分析

图5为不同含银量的 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜的 UV-

Vis 谱图。由图可见,Ag 的修饰有助于增强薄膜在可见光波段的吸光度,这主要是 Ag 的等离子体共振引起的^[17]。Ag 负载量为 6.2% 时,薄膜吸光效果最好。随着 Ag 含量的继续增加,吸光度降低,这是由于过量负载 Ag 会影响 WO_{3-x} 薄膜自身对光子的吸收。

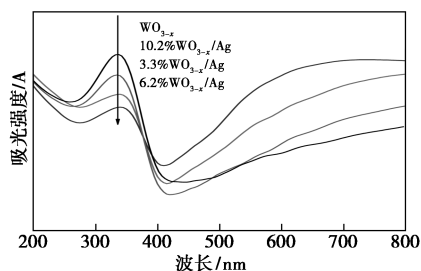


图 5 不同含银量的 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜的 UV-Vis 谱图

2.1.5 PL 谱分析

图 6 为不同 Ag 负载量样品的 PL 谱图。由图可见,在 380nm 的激发波长下,与纯 WO_{3-x} 相比, $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 在 380~550nm 波段荧光发射峰的强度明显下降。Ag 充当了光生载流子的“捕获中心”,抑制了光生电子-空穴对的复合。随着 Ag 含量的增加,荧光强度逐渐降低,说明 Ag 含量增多使催化剂电子-空穴复合率降低^[18-19],催化剂更加稳定。

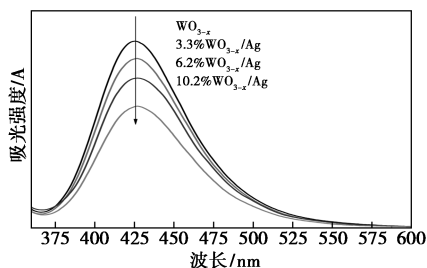


图 6 不同 Ag 负载量样品的 PL 谱图

2.2 催化降解 MB 性能分析

图 7(a)为催化剂对 MB 的降解效果图。由图可见,反应进行 2h 后,Ag 含量为 0、3.3%、6.2% 和 10.2% 的样品对 MB 的降解率分别为 70.6%、85.9%、93.6% 和 77.1%,降解率最高提高了 23%。

适量 Ag 的修饰可提升 WO_{3-x} 薄膜的光催化性能,其原因主要有两点:①通过将光生电子转移到 Ag 表面以抑制光生电子空穴对的复合从而延长电子与空穴参与氧化还原反应的时间。②发挥 Ag 的等离子体效应增强薄膜对可见光的吸收强度。荧光光谱分析表明 Ag 的修饰降低了电子空穴的复合率,并且随着 Ag 含量的增加,复合率也随之下降。说明当修饰量为 10.2% 时,Ag 的修饰仍然对电子

空穴的分离起到了促进作用。从 UV-Vis 分析结果可见,10.2% $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 的吸光效果差于 3.3% $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 和 6.2% $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 。因此,本研究认为过量的 Ag 将 WO_{3-x} 表面大面积覆盖,影响了催化剂对可见光的利用是造成 10.2% $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜催化性能变差的主要原因。

通过 Pseudo-first-order 模型可以计算出本反应的反应常数^[20],见式(2)。

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (2)$$

式中, C_0 为初始 MB 浓度,mg/L; C 为反应中取出 MB 浓度,mg/L; k 为反应常数; t 为反应时间,min。

不同样品对 MB 光催化降解的动力学曲线见图 7(b)。由图可见,动力学方程拟合的曲线线性关系良好,Ag 含量为 0、3.3%、6.2% 和 10.2% 的样品 k 值分别为 0.610h^{-1} 、 0.946h^{-1} 、 1.249h^{-1} 和 0.712h^{-1} 。说明适量负载 Ag 可有效地提高催化剂的反应速率,修饰量为 6.2% 时催化剂反应速率最高,是纯 WO_{3-x} 反应速率的 2.04 倍。

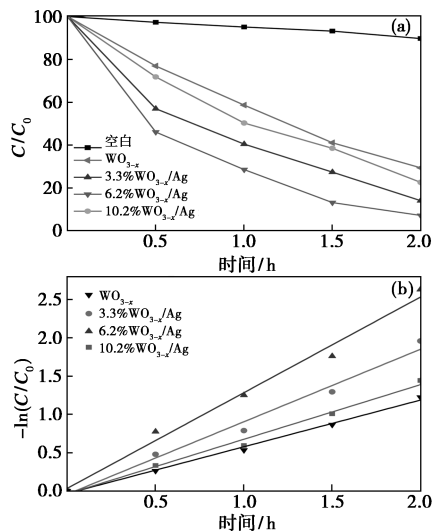


图 7 催化剂对 MB 的降解效果图(a)及动力学曲线图(b)

2.3 催化机理分析

图 8 为光催化降解 MB 的过程机理图。由图可见,在太阳光辐射下, WO_{3-x} 价带(VB)中的电子向导带(CB)迁移,价带中形成大量的空穴(h^+)^[21]。在电荷分离期间,电子持续向催化剂表面移动, O_2 、 H_2O 、 OH^- 等物质被吸附在催化剂表面以稳定电子。此外, WO_{3-x} 薄膜本身具有的氧空位也不断吸附上述物质。Ag 则作为电子陷阱促进电荷转移^[22],有效地抑制了电子-空穴对的复合。 WO_{3-x}

中的电荷快速移动到 Ag 表面,与上述吸附物质发生氧化反应并生成超氧化物(O_2^*)。 O_2^* 进一步与 H_2O 分子反应转化为羟基自由基(OH^*)。与此同时, WO_{3-x} 的 h^+ 也与这些吸附物质发生氧化还原反应,生成 OH^* 。 OH^* 最终将有机物分子 MB 分解为小分子。

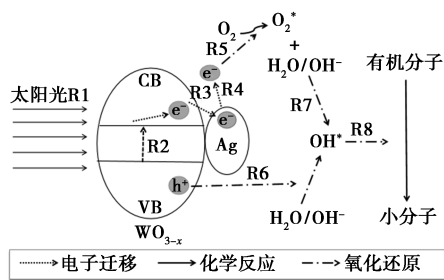


图8 催化剂 $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}$ 薄膜的催化反应机理图

3 结论

采用磁控溅射法在玻璃上成功制备了非晶态 WO_{3-x} 薄膜,并进一步在其表面负载了不同含量的 Ag 纳米粒子。随着 Ag 含量的增加,更多的电子转移到 Ag 表面降低了光生电子-空穴的复合率,薄膜的吸光强度先增强后下降。在模拟太阳光条件下催化 MB 降解的反应中,适量的 Ag 修饰可有效地提高催化剂对 MB 的降解率。Ag 负载量为 6.2% 时,催化效果最好,反应 2h 后,催化剂对 MB 的降解率达到 93.6%,反应常数 k 为 1.249h^{-1} 。

参考文献

- [1] 刘广涵,张斌.半导体光催化材料研究进展[J].现代盐化工,2019,46(2):43-44.
- [2] 谢立进,马峻峰,赵思强,等.半导体光催化剂的研究现状及展望[J].硅酸盐通报,2005,24(6):80-84.
- [3] Lv Y, Liu Y, Zhu Y, et al. Surface oxygen vacancy induced photocatalytic performance enhancement of a BiPO_4 nanorod [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(4): 1174-1182.
- [4] Li J, Xu X, Liu X, et al. Sn doped TiO_2 nanotube with oxygen vacancy for highly efficient visible light photocatalysis [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 679: 454-462.
- [5] Shen Z, Zhao Z, Qian J, et al. Synthesis of WO_{3-x} nanomaterials with controlled morphology and composition for highly efficient photocatalysis [J]. Journal of Materials Research, 2016, 31(8): 1065-1076.
- [6] Chen S H, Yang X, Wu Y H, et al. A facile approach to prepare black TiO_2 with oxygen vacancy for enhancing photocatalytic activity [J]. Nanomaterials, 2018, 8(4): 245-253.
- [7] Li Y, Wang C, Zheng H, et al. Surface oxygen vacancies on WO_3 contributed to enhanced photothermo-synergistic effect [J]. Applied Surface Science, 2016, 391: 654-661.
- [8] Yu J, Wen H, Shafiei M, et al. A hydrogen/methane sensor based on niobium tungsten oxide nanorods synthesised by hydrothermal method [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 184: 118-129.
- [9] Chen D C, Fu Z Y, Zhen J S, et al. Preparation and H^+ response mechanism of W/WO_3 pH electrode by sol-gel method [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005 (4): 855-862.
- [10] Chiang C T L D, Chiu P K, Chu N N. Effect of Ag layer on the optical and electrical properties of $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ films by magnetron sputtering [C]. Kwei-Shan Tao-Yuan, Taiwan: 2014 International Symposium on Next-Generation Electronics (ISNE), IEEE, 2014.
- [11] Xiao X, Zhou X, Ma J, et al. Rational synthesis and gas sensing performance of ordered mesoporous semiconducting WO_3/NiO composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(29): 26268-26276.
- [12] 李渊,赵青南,张泽华,等.磁控溅射功率对 WO_x 薄膜结构和光催化活性的影响[J].硅酸盐通报,2019,38(2):207-211.
- [13] Huang W, Wang J, Bian L, et al. Oxygen vacancy induced self-doping effect and metalloid LSPR in non-stoichiometric tungsten suboxide synergistically contributing to the enhanced photoelectrocatalytic performance of $\text{WO}_{3-x}/\text{TiO}_{2-x}$ heterojunction [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(25): 17268-17278.
- [14] Ramzan M, Brydson R. Characterization of sub-stoichiometric tungsten trioxide (WO_{3-x}) using impedance spectroscopy [J]. Sensors and Actuators A (Physical), 2005, 118(2): 322-331.
- [15] Li Q L, Li S, Ajouyed O, et al. Room temperature plasma enriching oxygen vacancies of WO_3 nanoflakes for photoelectrochemical water oxidation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 816: 152610.
- [16] 朱晓东,王尘茜,裴玲秀,等. Ag 修饰 TiO_2 的制备及其在模拟太阳光下的光催化性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2018, 47(6): 1136-1141.
- [17] Johansson M B, Zietz B, Niklasson G A, et al. Optical properties of nanocrystalline WO_3 and WO_{3-x} thin films prepared by DC magnetron sputtering [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(21): 213510.1-213510.7.
- [18] 柯银环,曾敏,姜宏,等. N 掺杂 TiO_2 纳米纤维高可见光催化 CO_2 合成甲醇 [J]. 无机材料学报, 2018, 33(8): 839-844.
- [19] 葛金龙,高洪成,崔世亮,等. 铜掺杂 TiO_2 光催化剂的制备及光催化亚甲基蓝研究 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 219-221.
- [20] Dani N A B, Rosi O, Risti R, et al. Amorphous content on the photocatalytic performance of micrometer-sized tungsten trioxide particles [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(1): 2912-2924.
- [21] Zhao Z, Ping N, Di J, et al. Highly selective adsorption of organic dyes onto tungsten trioxide nanowires [J]. Research on Chemical Intermediates, 2016, 42(6): 5639-5651.
- [22] 李胜英,陈慧文,苏惠,等. 碳点/ TiO_2 的制备及对亚甲基蓝的光催化性能 [J]. 化工新型材料, 2019, 47(5): 204-208.