

Al³⁺-SiO₂ 共掺杂 TiO₂ 光催化膜的制备及超亲水改性

崔晋梅 郭宪英* 逢奉建

(青岛大学化学化工与环境学院, 青岛 266071)

摘要 为了提高 TiO₂ 光催化薄膜的利用效率, 实验采用金属离子 Al³⁺ 和氧化物 SiO₂ 共掺杂的方法, 制备以 TiO₂ 为基体的复合光催化薄膜。利用简单易行的溶胶-凝胶法结合超声分散技术以两种不同的方式, 一种是同步将 Al³⁺ 和 SiO₂ 共掺杂于 TiO₂ 溶胶中, 制备多元素共掺杂混合溶胶, 采用浸渍提拉的方法以玻璃片为载体涂膜, 然后运用马弗炉进行热处理制得产品。另一种是利用 SiO₂ 对 Al³⁺ 掺杂 TiO₂ 进行表面处理改性, 热处理后制得产品。将所得产品进行接触角、紫外-可见分光光度计、红外、SEM、AFM 测试, 对其性能进行表征。结果表明: Al³⁺ 掺杂量为 0.3g 时, TiO₂ 复合光催化膜效果最好; 经过 SiO₂ 表面处理过的 Al³⁺ / TiO₂ 复合光催化膜的超亲水性最好; Al³⁺ 掺杂 TiO₂ 提高了其吸光性能; 复合光催化膜的透过率可达 80%~90%, 透明度较高。

关键词 溶胶-凝胶法, TiO₂ 光催化膜, 共掺杂, 改性

Preparation and super hydrophilic modification of Al³⁺-SiO₂ codoping TiO₂ photocatalytic film

Cui Jinmei Guo Xianying Pang Fengjian

(College of Chemical and Environmental Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071)

Abstract To improve the TiO₂ photocatalytic thin film efficiency, the experiment used metal ions Al³⁺ and SiO₂ doping to prepare the composite TiO₂ photocatalytic film. Using a simple sol-gel and ultrasonic dispersion in two different ways, one was synchronized Al³⁺ and SiO₂ doped TiO₂ sol was prepared by multi-element doped hybrid sol, by dipping, glass as the carrier film, and then using a muffle furnace for heat treatment obtained products. One was the use of SiO₂ surface treatment modification the Al³⁺ doped TiO₂ film, after heat treatment were products. The final product will be tested by the contact angle, UV-Vis, IR, SEM and AFM to characterize its performance. The results showed when the Al³⁺ doping content of 0.3g, TiO₂ composite photocatalytic film was best; through the SiO₂ surface treated Al³⁺ / TiO₂ composite photocatalytic film superhydrophilicity was best; Al³⁺ doped TiO₂ to improve the performance of its absorption. Transmittance of Composite photocatalytic film was up to 80% - 90%, they had higher degree of transparency.

Key words sol-gel method, TiO₂ photocatalytic film, doping, modification

纳米 TiO₂ 具有优良的光学和电子性质, 作为一种环境友好功能材料, 在光电转换、光化学能转换和光催化氧化降解污水中有机污染物、杀灭细菌、病菌等方面作为光催化剂, 有着广阔的应用前景^[1-4]。在紫外光的照射下, 纳米 TiO₂ 半导体复合膜表现出了超亲水的优异性能, 在实际生活中应用非常广泛。随着全球环境污染的日益加重, 利用 TiO₂ 光催化剂进行环境净化已经引起世界各国的广泛重视。但 TiO₂ 在实际应用中却存在两个缺点: ① 其带隙较宽, 光吸收仅局限于紫外光区, 限制了对太阳光能的充分利用; ② 纳米 TiO₂ 受光照产生的光生载流子有可能在 TiO₂ 粒子内部和表面上重新复合而降低 TiO₂ 的活性^[5]。

影响 TiO₂ 薄膜超亲水性的因素有纳米 TiO₂ 薄膜的表面结构、表面羟基含量以及光照情况等, 在这些影响因素中, 关键因素是电子-空穴对, 无论超亲水性是由光催化性能导致还是由表面结构变化导致, 都需要光生电子-空穴对的参与。对

于纳米 TiO₂ 薄膜, 要从根本上增强其超亲水性能, 关键是要使其光吸收范围向可见光区拓展, 从而提高光生电子-空穴对的生成数目, 同时还要设法减小光生电子-空穴对的复合几率。金属离子掺入 TiO₂ 后, 能在 TiO₂ 禁带中形成一定的杂质能级, 杂质能级接受 TiO₂ 导带上的电子(或价带中的空穴), 使其成为光生电子(或光生空穴)的浅捕获中心, 由此减少了光生电子-空穴对的复合率, 有利于提高薄膜表面的亲水性; 同时, 杂质的引入还可以减小 TiO₂ 禁带宽度, 使其能够吸收波长较长的光子, 吸收光谱的范围向可见光范围移动, 从而提高 TiO₂ 薄膜在可见光激发下的超亲水性能^[6]。

金属-非金属离子共掺杂一般是利用非金属离子掺入 TiO₂ 晶格中, 减小其禁带宽度, 使吸收带边红移, 提高 TiO₂ 对可见光的利用率; 同时金属离子的掺入可以起到抑制光生载流子复合的作用, 增加电子-空穴对的数量, 从而有利于提高纳米 TiO₂ 薄膜的超亲水性能^[7-8]。华南平等^[9]采用溶胶-凝

作者简介: 崔晋梅(1985-), 女, 在读研究生, 主要研究 TiO₂ 基光催化复合薄膜的制备及性能的研究。

联系人: 郭宪英, 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事功能材料研究。

胶法制备了 N 掺杂 TiO₂, 并用光分解沉积法在 N/TiO₂ 表面负载微量金属 Pt(质量分数 0.5), 形成 Pt、N 共掺杂 TiO₂, 结果表明, Pt、N 共掺杂 TiO₂ 的光谱吸收带边比未掺杂的 TiO₂ 红移了约 20nm, 并在 400~500nm 处有弱吸收, 分析认为 N 掺杂减小了 TiO₂ 的禁带宽度, 使其对可见光区有较好的吸收, 掺杂适量 Pt, 抑制了光生载流子的复合, 加速了电子界面传递速率, Pt、N 共掺杂使两种效应相结合, 从而进一步提高了光催化反应性能。同样根据超亲水机理也可以尝试将此方法应用于纳米 TiO₂ 薄膜的超亲水性研究中。

本研究从应用的角度出发, 选取简单易行的实验方案, 采用溶胶-凝胶法共掺杂^[9-10]制备 Al³⁺/SiO₂ 掺杂 TiO₂ 薄膜, 提高了其对太阳能的充分利用, 在此基础上对其进行超亲水改性, 提高其应用性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

钛酸丁酯(TBOT), 天津市科密欧化学试剂研发中心; 正硅酸乙酯(TEOS), 天津市巴斯夫化工有限公司; 硝酸铝, 硝酸, 烟台三和化学试剂有限公司; 无水乙醇, 烟台三和化学试剂有限公司; 蒸馏水, 自制。

马弗炉: SX2 4 13, 龙口市电炉制造厂; 超声波清洗器: SK 3300H, 上海科导超声仪器有限公司; 傅立叶变换红外光谱仪: MAGNA-IR550 型, Nicolet 公司; 扫描电子显微镜: JSM-6390LV, 日本 JEOL 公司; 原子力显微镜: CSPM3000 型, 本原分析仪器公司; 电热真空干燥箱: ZK-82A 型, 上海实验仪器厂有限公司; 无级调速搅拌器: D 971 型, 郑州长城科工贸有限公司; 电子天平: AL104 型, 梅特勒托利多仪器(上海)有限公司; 紫外可见分光光度计: UV 757 型, 上海分析仪器总厂; X 射线衍射仪 D8 Advance; 德国布鲁克(BRUKER); 静态接触角测试仪: 定制; 镀膜设备: 自制; 载玻片: 秦皇岛市威克医化玻璃有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 混合溶胶的制备

Al³⁺ 掺杂 TiO₂ 溶胶制备: 室温下, 量取 20mL 无水乙醇放入烧杯 1 中搅拌, 用一次性吸管量取 2mL 钛酸丁酯, 逐滴加入无水乙醇中, 记为溶液 A₁; 量取 20mL 无水乙醇放入烧杯 2 中搅拌, 称取适量 Al(NO₃)₃ 加入烧杯 2 中搅拌溶解, 滴入 2mL 蒸馏水, 硝酸调节 pH 值, 记为溶液 B₁; 当 A₁、B₁ 溶液分别搅拌均匀后, 溶液 B₁ 缓慢滴加到 A₁ 中, 继续搅拌 0.5h 后, 将混合溶胶 C₁ 超声 1h。

Al³⁺/SiO₂/TiO₂ 溶胶的制备: 在 C₁ 溶液制备过程中, 缓慢加入超声制备 SiO₂ 溶胶, 搅拌 2h 得到混合溶胶 D₁。

1.2.2 复合光催化膜的制备

用浸渍提拉法, 将玻璃基片浸渍在已经配制好的混合溶胶中, 以大约 3mm/s 的速度将基片垂直向上提出液面, 由于表面吸附和化学结合力的作用, 溶胶将在基片上形成一层均匀的湿凝胶薄膜。涂膜玻璃基片在空气中自然干燥数分钟后置于 100℃ 烘箱中烘干 30min, 重复上述步骤进行多次提膜, 可得到适当厚度的复合光催化薄膜。

1.2.3 复合光催化膜的超亲水改性

用 SiO₂ 溶胶对所制备的适当厚度 Al³⁺ 掺杂 TiO₂ 光催化膜的表面进行处理改性。

1.2.4 对比试验

在保证其他条件不变的情况下, 改变 Al³⁺ 的掺杂量为 0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g, 同时制备多元混合溶胶和利用 SiO₂ 溶胶对复合光催化膜进行改性做对比。

1.2.5 性能测试

对所得产品分别进行 FT-IR 测试其复合效果, 静态接触角测试仪测试接触角, 紫外-可见分光光度计测试其吸光度与透过率, 扫描电镜和原子力显微镜观察其表面形貌。

2 结果与分析

2.1 Al³⁺ 掺杂量分析

观察相同条件下制备的 5 份掺杂不同量 Al³⁺ 的 TiO₂ 的混合溶胶的凝胶时间(如图 1a), 同时将 5 份掺杂不同量 Al³⁺ 的 TiO₂ 复合光催化膜进行接触角测试对比(如图 1b)和紫外-可见吸光度计测试比较(如图 1c), 分析可得效果最好的 Al³⁺ 掺杂量。

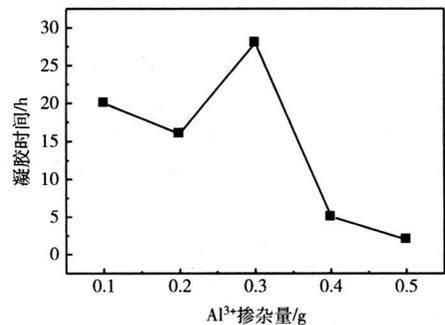


图 1a Al³⁺ 掺杂量与凝胶时间关系曲线图

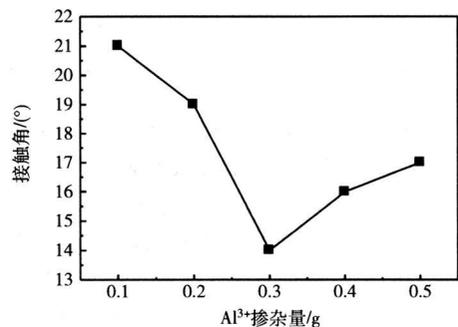


图 1b Al³⁺ 掺杂量与接触角关系曲线

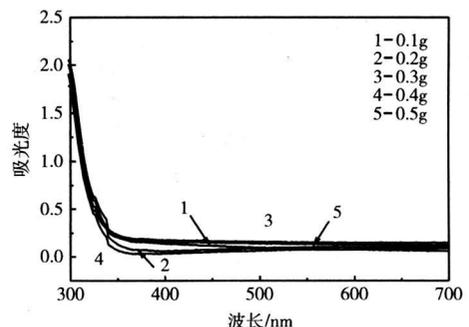


图 1c 不同 Al³⁺ 掺杂量紫外-可见吸光度曲线

由图 1a 分析可知, 0.3g Al^{3+} 掺杂 TiO_2 混合溶胶由溶胶到凝胶状态时间最长, 溶胶状态较稳定, 便于多次涂膜; 不同 Al^{3+} 掺杂量对于接触角的影响区别不大, 但仔细测量比较, 由图 1b 可以明显看到, 0.3g Al^{3+} 掺杂 TiO_2 复合光催化膜的静态接触角最小; 由图 1c 可知, 0.3g Al^{3+} 掺杂 TiO_2 复合光催化膜的吸光性能最好。综合分析可得: 0.3g Al^{3+} 掺杂量 TiO_2 复合光催化膜效果最好, 即 $Al^{3+} : TBOT : H_2O : C_2H_5OH = 3 : 16 : 20 : 286$ (质量分数之比) 时, 复合光催化膜效果最好。

2.2 超亲水性能分析

使用微型吸液管每次吸取 1.5 μ L 二次蒸馏水, 滴在薄膜上, 通过静态接触角测试仪测试接触角, 将所得到的数据制成图 2 如下。

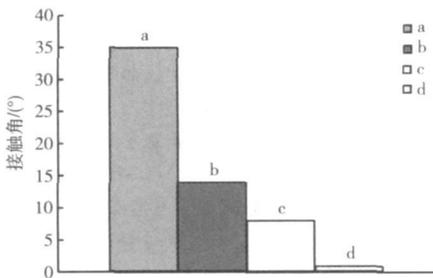


图 2 接触角测试

由图 2 可知, Al^{3+} 掺杂使 TiO_2 光催化薄膜的接触角比未掺杂的纯 TiO_2 降低了 20° 左右, 而 $Al^{3+}/SiO_2/TiO_2$ 多元素共掺杂使接触角进一步降低, 接触角在 10° 之内, 并且光照一段时间后, b, c 的水滴铺展开; Al^{3+}/TiO_2 复合光催化膜经过 SiO_2 表面处理后, 刚开始水滴就完全铺展开, 接触角几乎为 0°, 由此可见, 经过 SiO_2 表面处理后的 Al^{3+}/TiO_2 复合光催化膜亲水性效果最好, 接触角约为 0°。满足防雾, 防污, 自清洁的要求。具体效果如图 3 所示。

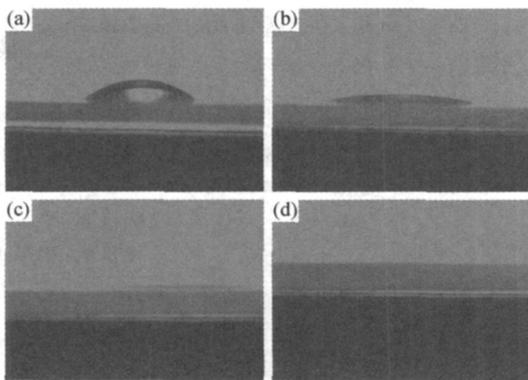


图 3 接触角

(a: TiO_2 ; b: Al^{3+}/TiO_2 ; c: $Al^{3+}/SiO_2/TiO_2$; d: Al^{3+}/TiO_2+SiO_2)

2.3 吸光性能及透明度分析

为了进一步研究复合光催化薄膜的性能, 我们对产品做吸光性能与透过率测试, 所得结果如图 4 所示。

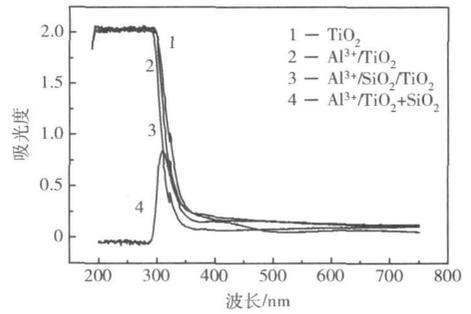


图 4a 紫外-可见吸光度曲线

由图 4a 可以观察到: (1) 在紫外光范围 (190~400nm) 内: 190nm~300nm 之间, Al^{3+}/TiO_2 复合光催化膜的吸光性能最高, 多元素掺杂薄膜和纯 TiO_2 薄膜的吸光性能次之, 经过 SiO_2 表面处理过的 Al^{3+}/TiO_2 复合光催化膜几乎无吸光度, 大大降低了原有 TiO_2 的紫外吸光性能; 300~400nm 之间, 纯 TiO_2 吸光性能最高, 但在 360nm 附近 1、2 曲线发生交叉, Al^{3+}/TiO_2 复合光催化膜的吸光性能高于纯 TiO_2 薄膜, 多元素掺杂薄膜的吸光度随着波长的增加而降低, 反而经过 SiO_2 表面处理过的 Al^{3+}/TiO_2 复合光催化膜吸光性能逐渐增强, 在 340nm 附近高于多元素掺杂薄膜。(2) 在可见光范围内, Al^{3+}/TiO_2 复合光催化膜的吸光性能最高, 纯 TiO_2 次之, 多元素共掺杂薄膜吸光度最低。

由此可见: Al^{3+} 掺杂 TiO_2 提高了其吸光性能, 多元素共掺杂薄膜吸光性能低于纯 TiO_2 薄膜, 经过 SiO_2 表面处理过的 Al^{3+}/TiO_2 复合光催化膜虽在紫外区吸光性能不佳, 但在可见光区吸光性能有所上升。

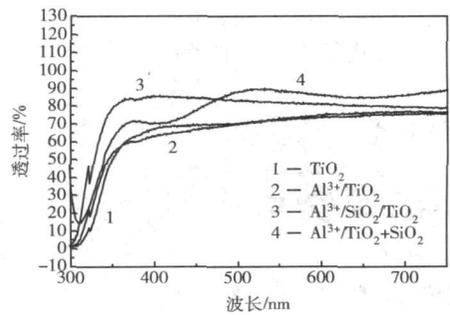


图 4b 紫外-可见透过率曲线

由图 4b 可以看出, 在可见光范围内, 纯 TiO_2 的透过率在 60%~70%, Al^{3+}/TiO_2 复合光催化膜的透过率略微低于纯 TiO_2 的透过率, 多元素共掺杂薄膜的透过率在 80%~90%, 透明度最高, 但在 500nm 以后, 3、4 曲线出现交叉, 经过 SiO_2 表面处理过的 Al^{3+}/TiO_2 复合光催化膜的透过率最高, 可达 90% 左右。

由此可见, 多元素共掺杂薄膜, 经过 SiO_2 表面处理过的 Al^{3+}/TiO_2 复合光催化膜透过率可达 80%~90%, 透明度较高。

2.4 复合效果分析

为了测试复合效果, 对 SiO_2/TiO_2 , Al^{3+}/TiO_2 及 $Al^{3+}/$

SiO₂/TiO₂ 溶胶进行红外测试分析, 所得谱图如图 5 所示。

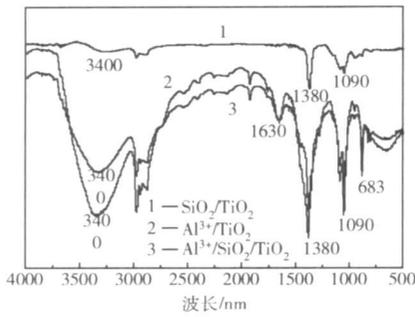


图 5 SiO₂/TiO₂、Al³⁺/TiO₂及 Al³⁺/SiO₂/TiO₂ 红外谱图

由图 5 可知, 在 1 谱图上 3400cm⁻¹ 是多聚缩合物 Si 上 OH 的伸缩振动峰, 不明显。在 2, 3 谱图中 3400cm⁻¹ 左右的吸收峰为 TiO₂ 表面吸附水的 O-H 伸缩振动; 在 1630cm⁻¹ 左右的吸收峰为 TiO₂ 表面吸附水的 O-H 弯曲振动。1380cm⁻¹ 有吸收峰说明样品中有有机物的存在, 对应的是 C-O 的伸缩振动的吸收峰, 说明样品中还吸附了一定量的醇类。在 500~1250 cm⁻¹ 是 O-Ti-O 骨架的特征吸收峰。其中 1183cm⁻¹ 和 953cm⁻¹ 处的谱带表征着 Ti-O-C 基团的特征振动。683cm⁻¹ 处的谱带为 C=O 链的伸缩振动。510cm⁻¹ 左右处的振动谱带是由于 [TiO₆] 八面配位体振动产生的, 这是 TiO₂ 的特征振动。由此可见, Al³⁺ 仅以离子掺杂的形式进入到溶胶中, 并没有形成新的化学键, 2, 3 谱图的吸收峰大致吻合, 3 的谱图介于 1, 2 谱图之间, 说明 Al³⁺/SiO₂/TiO₂ 多元素掺杂仅是物理掺杂, 没有新的化学键形成, 也没有破坏原有的化学键。

2.5 薄膜表面形貌

为了进一步明确复合薄膜表面的颗粒形貌, 我们将 Al³⁺/TiO₂+SiO₂ 样品进行了 AFM 的测试, 所得结果如图 6 所示。

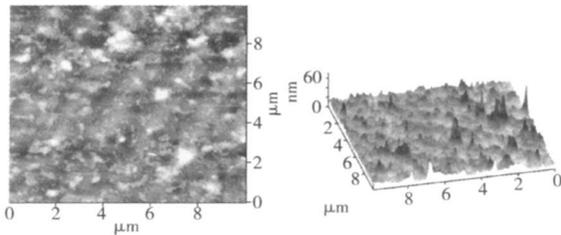


图 6 Al³⁺/TiO₂+SiO₂ AFM 二维和三维图像

由图 6 观察可知, 经过 SiO₂ 表面处理过的 Al³⁺/TiO₂ 复合光催化膜的表面有突起, 表面起伏仅在 10nm 之内, 表面较平滑, 可能由于热处理温度低, 未形成明显的晶体颗粒。

3 结论

(1) Al³⁺ 掺杂量为 0.3g 时, TiO₂ 复合光催化膜效果最好。

(2) 经过 SiO₂ 表面处理过的 Al³⁺/TiO₂ 复合光催化膜的超亲水性最好, 水滴刚刚滴上, 静态接触角几乎为 0°, 优于 Al³⁺/SiO₂/TiO₂ 多元素掺杂薄膜的亲水性。

(3) Al³⁺ 掺杂 TiO₂ 提高了其吸光性能, 多元素共掺杂薄膜吸光性能低于纯 TiO₂ 薄膜, 经过 SiO₂ 表面处理过的 Al³⁺/TiO₂ 复合光催化膜虽在紫外区吸光性能不佳, 但在可见光区吸光性能有所上升。同时二者的透过率可达 80%~90%, 透明度较高。

参考文献

- [1] 李大成, 周大利, 等. 纳米 TiO₂ 的应用[J]. 四川有色金属, 2002, (4): 13.
- [2] 侯亚奇, 庄大明, 张弓, 等. 二氧化钛薄膜光催化性能的影响因素及提高途径[J]. 化工环保, 2004, 24 (3): 180-183.
- [3] 戴剑锋, 李扬, 王青, 等. TiO₂ 薄膜制备及光诱导超亲水性能研究[J]. 甘肃科学学报, 2008, 20(1): 76-78.
- [4] 王伟, 关凯书, 李建卫, 等. 可见光下亲水性 TiO₂ 薄膜的制备与表征[J]. 石油化工, 2007, 36(2): 183-187.
- [5] Song Shu, Jing Liqiang, Li Shudan, et al. Superhydrophilic anatase TiO₂ film with the micro- and nanometer scale hierarchical surface structure [J]. Materials Letters, 2008, 62 (20): 3503-3505.
- [6] Domaradzki J. Structural, optical and electrical properties of transparent v and Pd doped TiO₂ thin films prepared by sputtering [J]. Thin Solid Films, 2006, 497 (1-2): 243-248.
- [7] Yang T, Hideo N, Tetsu T. Visible light-induced patterning of Ag and Ag-TiO₂ nanocomposite film surfaces on the basis of plasmon photo electrochemistry [J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2005, 4: 598-601.
- [8] Dar Yung W, Hsiao Cheng L, Chung Chih J. Influence of metal plasma ion implantation on photosensitivity of anatase TiO₂ thin films. Thin Solid Films, 2006, 515(3): 1047-1052.
- [9] 华南平, 吴遵义, 杜玉扣, 等. Pt, N 共掺杂 TiO₂ 在可见光下对三氯乙酸的催化降解作用[J]. 物理化学学报, 2005, 2(10): 1081-1085.
- [10] 蒋新, 吴艳香, 陈喜明. 掺杂钒和硅对 TiO₂ 薄膜超亲水性的影响[J]. 无机化学学报, 2006, 22(9): 1723-1727.

收稿日期: 2010 11 04

修稿日期: 2010 12 07