

纳米 TiO₂ 薄膜的制备及其光催化性能研究*

郝丽媛¹, 周炳卿¹, 陈霞², 韩兵¹, 那日苏¹, 王立娟¹

(1 内蒙古师范大学物理与电子信息学院, 功能材料物理与化学自治区重点实验室, 呼和浩特 010022;

2 内蒙古科技大学包头医学院技术学院物理教研室, 包头 014010)

摘要 采用溶胶-凝胶(Sol-gel)法在玻璃衬底上制备了纳米 TiO₂ 薄膜。采用 X 射线衍射仪(XRD)、紫外可见-光谱(UV/vis)和原子力显微镜(AFM)对纳米 TiO₂ 进行表征。结果表明,经 300~700℃退火得到的 TiO₂ 粉体呈锐钛矿相,经 800℃退火得到了锐钛矿相与金红石相的混合晶相,经 900℃退火完全转化为金红石相。薄膜表面粒子分布均匀,表面平均粗糙度为 1.54nm,该薄膜具有较高的光催化活性,可直接用于光催化降解有机物等领域,具有广阔的应用前景。

关键词 TiO₂ 薄膜 溶胶-凝胶法 光催化

中图分类号:TQ134.11

Studies on Preparation and Photocatalysis Activity of Nanostructure TiO₂ Thin Films

HAO Liyuan¹, ZHOU Bingqing¹, CHEN Xia², HAN Bing¹, NA Risu¹, WANG Lijuan¹

(1 Key Laboratory of Physics and Chemistry for Functional Material, College of Physics and Electron Information, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022; 2 Physics Teaching and Research Section, School of Technology, Baotou Medical College, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010)

Abstract The nanostructure TiO₂ thin films are prepared on glass substrate by sol-gel method. The properties are characterized by XRD, UV/vis spectra and AFM, respectively. The results show that the powdery TiO₂ structure turns into an anatase phase when annealing from 300℃ to 700℃, it turns into a mixed phase structure of anatase and rutile when annealing at 800℃, and it turns into a single rutile phase when annealing at 900℃. The particles distribute on the film surface are homogeneous and the average surface roughness is 1.54nm. The TiO₂ thin film has a very good photocatalysis. It can be applied in many fields, such as photocatalytic degradation of organic compounds, and has a potential application value.

Key words TiO₂ film, sol-gel method, photocatalysis

0 引言

TiO₂ 薄膜光催化氧化法作为一种先进的氧化技术,具有高效、节能、清洁无毒、催化范围广等优点,在光催化降解有机物时避免了悬浮相催化剂易失活、易凝聚、难以分离回收的问题而被广泛应用。近年来,该技术在环境污染治理、抗菌防污涂料、自清洁建筑材料等方面引起人们广泛的研究兴趣。目前, TiO₂ 薄膜的光催化技术步入实用化阶段还存在提高其光催化活性和太阳光利用率等许多技术难题^[1-6]。

本实验采用 Sol-gel 法在玻璃衬底上制备了均匀、透明的纳米 TiO₂ 薄膜,制备过程中研究了各种因素对薄膜性能的影响,并用罗丹明 B 溶液检验薄膜的光催化活性。结合 XRD、紫外-可见光谱分析、表面形貌观测等表征手段,研究了纳米 TiO₂ 薄膜涂膜次数、反应时间和不同待测液初始浓

度等对光催化活性的影响。

1 实验

除钛酸丁酯为化学纯外,实验所用试剂均为分析纯。在室温下将 5mL 钛酸丁酯和 10mL 无水乙醇磁力搅拌 10min,混合均匀后得到黄色澄清溶液 A。另将 2mL 冰醋酸和 1mL 去离子水溶于 16mL 无水乙醇中,剧烈搅拌得到混合溶液 B。再将溶液 A 在剧烈搅拌下缓慢逐滴滴入到溶液 B 中,混合均匀后滴入 1~2 滴盐酸,调节 pH≤3,并持续搅拌 60min,最后得到透明的淡黄色 TiO₂ 溶胶。

将所制的溶胶采用滴液扩散的方式涂膜,把经过预处理的玻璃片固定在匀胶机上,调节转速即可在玻璃基片表面形成一层均匀的 TiO₂ 凝胶,然后在电热恒温干燥箱内于 100℃ 干燥 15min。制备多层膜,重复上述操作。最后,把载有凝胶

* 国家自然科学基金资助项目(50662003);内蒙古自然科学基金资助项目(2009MS0806)

郝丽媛:女,1984年生,硕士研究生,主要从事光电薄膜材料的研究 E-mail:happy_eerduosi2008@yahoo.cn 周炳卿:通讯作者 E-mail:zhoubq@imnu.edu.cn

的玻璃片放入马弗炉中以 4℃/min 的速度升温到一定温度下烧结 2h, 得到纳米 TiO₂ 薄膜。

利用 Rigaku D/Max-2000 X 射线粉末衍射仪对样品进行测定。采用 Na-No-Visnal 型原子力扫描探针显微镜观察薄膜样品的表面形貌及薄膜的晶化状况。采用 Imager 4.7 版扫描原子力显微镜(AFM)图像处理软件进行数据分析、处理。采用 WGZ-8 型双光束紫外-可见分光光度计对纳米 TiO₂ 的光谱特性和光催化性能进行表征。

2 结果与讨论

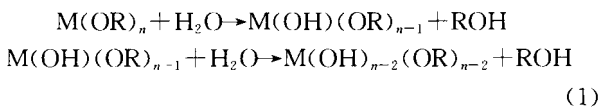
2.1 TiO₂ 薄膜制备中影响因素分析

采用 Sol-gel 法在玻璃衬底表面制备纳米 TiO₂ 薄膜时, 原料各组分比例、加水方式、涂膜次数、热处理温度等因素直接影响薄膜的透光性、薄膜与玻璃载体的结合强度以及薄膜中 TiO₂ 的晶型, 从而影响薄膜的使用价值。

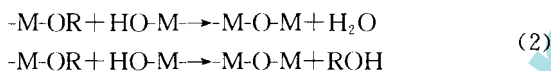
2.1.1 原料各组分比例的影响

在制备前驱体时, 存在钛酸丁酯水解和聚合 2 个互相制约的反应过程^[7]。

水解反应:



聚合反应:



式中: R 可为乙基、异丙基、正丁基等。

钛酸丁酯、无水乙醇和水的比例直接影响钛酸丁酯水解和聚合速率的相对大小。当聚合速率大于水解速率时, 易形成成长而高度支化的聚合物链, 然而此时钛酸丁酯水解及热处理有机物燃烧不完全, 很容易使制备的薄膜发黑。当聚合速率小于水解速率时, 醇盐充分水解, 但钛离子紧紧结合在一起, 容易形成白色氢氧化物沉淀而得到颗粒溶胶, 制备的薄膜在高温烧结过程中不能与其衬底很好地结合, 用手即可擦去。只有当二者反应达到平衡时, 才可得到稳定的 TiO₂ 溶胶。

2.1.2 加水方式的影响

若把水一次性倒入钛酸丁酯溶液中, 水解缩聚反应在瞬间完成, 水解速度过快, 水解产生的聚合物来不及溶于无水乙醇而直接发生缩聚反应, 反应生成的聚合物经碰撞交联而形成沉淀物, 得不到稳定溶胶, 无法用来涂膜。若改用滴加方式, 反应较为平缓, 可在一定程度上控制水解速度, 缓冲水解缩聚进程, 此时水解产生的聚合物会有一部分溶于无水乙醇中, 阻碍了粒子团聚, 从而形成稳定的溶胶。

2.1.3 涂膜次数的影响

图 1 为 TiO₂ 薄膜的紫外-可见光谱。由图 1 可以看出, TiO₂ 薄膜的最大吸收峰位于紫外光区内, 即对紫外光有强烈的吸收, 表明薄膜能够抵抗紫外光。随涂膜次数的增加, 薄膜对紫外光的最大吸收度值先增大后减小。此外, 随涂膜次数的增加吸收边相对发生了红移, 原因是该样品是具有纳米

尺寸的微粒, 薄膜中的锐钛矿相显现量子尺寸效应。图 1(b) 中 TiO₂ 薄膜的相对透光率在波长小于 360nm 时急剧下降, 表明 TiO₂ 薄膜对可见光有很好的透过性。从图 1 中还可看出, 薄膜的透光率与涂膜次数有关, 随着涂膜次数的增加, 薄膜的透过率减小。

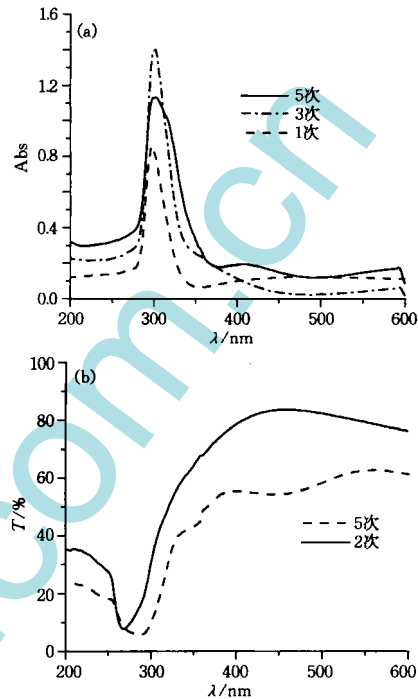


图 1 TiO₂ 薄膜的紫外-可见光谱

Fig. 1 The UV-vis spectrum of TiO₂ films

2.1.4 热处理温度的影响

实验发现经低于 400℃ 热处理后薄膜呈茶色, 这是由于有机物分解不完全部分碳遗留造成的; 经高于 400℃ 热处理后为无色透明薄膜, 并且随温度的升高透明度增加。此外, 随温度的升高, 薄膜在玻璃表面的附着稳定性增强, 但高于 500℃ 后玻璃基质开始融化变形, 薄膜也出现龟裂。因此在 500℃ 保温 2h 为制备锐钛矿 TiO₂ 薄膜的最佳热处理条件。

2.2 XRD 测试结果分析

将用上述方法制备的溶胶放入马弗炉中于 100℃ 干燥成纳米 TiO₂ 粉体, 在不同温度下恒温烧结 2h 进行 XRD 测试, 测试结果如图 2 所示。经 300~700℃ 退火后为锐钛矿热相的单一晶相, 经 800℃ 退火后为锐钛矿相与金红石相的混合晶相, 经 900℃ 退火后则完全转化为金红石相。此外, 在较低温度下热处理得到的纳米 TiO₂ 粒子的衍射峰明显宽化且峰强度相对较弱, 说明晶粒细小, 晶体生长不完整, 并含有一定的非晶成分, 随热处理温度的升高, 衍射峰逐渐由宽变窄、由弱变强, 表明随粒子尺寸的逐渐长大, 结晶逐渐趋于完好。

2.3 薄膜的表面形貌

图 3 为经 4 次涂膜的 TiO₂ 薄膜表面形貌图。从图 3 中可看出, 颗粒很少出现团聚现象, 薄膜上粒子分布比较均匀, 每个微粒呈针状。且通过表面粗糙度分析可知, 薄膜的表面平均粗糙度为 1.54nm。

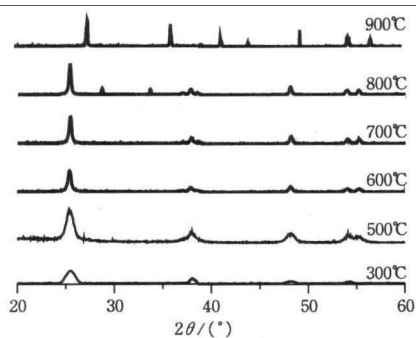


图2 空气中退火2h后所得粉末的XRD图

Fig. 2 The X-ray diffraction spectrum of TiO₂ powder after heating treatment for 2h in air

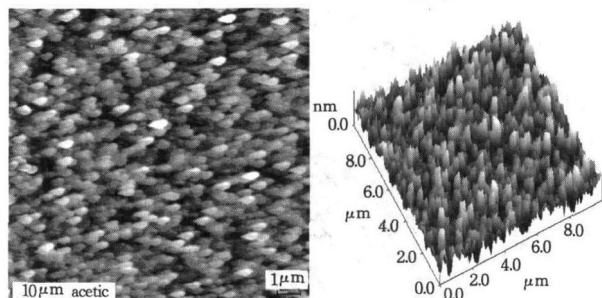


图3 TiO₂薄膜的AFM图像

Fig. 3 AFM images of TiO₂ films

2.4 光催化的实验方法

2.4.1 最大吸收波长的测定

配置质量浓度为10mg/L的罗丹明B溶液,待用。用双光束紫外-可见分光光度计对罗丹明B水溶液进行200~800nm波长范围内的光谱扫描,以确定其最大吸收波长。图4为罗丹明B溶液的吸收光谱。由图4可知,其最大吸收波长为520nm。

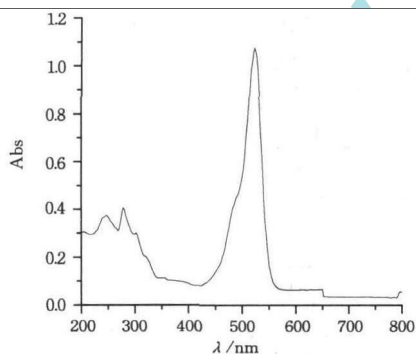


图4 罗丹明B溶液的吸收光谱

Fig. 4 The absorbency spectrum of Rhodamine B solution

2.4.2 光催化降解效果分析

通过计算一段时间内TiO₂薄膜对罗丹明B水溶液的降解率,研究了其光催化性能。将罗丹明B水溶液置于光催化反应装置中作为待处理液,用16W的紫外灯进行照射,每隔一段时间取罗丹明B溶液测定降解液在最大吸收波长处的吸光度A。根据标准工作曲线可以计算罗丹明B在520nm

处的降解率 α ^[8,9]:

$$\alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:A₀为光照前罗丹明B溶液的吸光度;A_t为光照时间为t时罗丹明B溶液的吸光度。

2.4.3 TiO₂薄膜光催化降解罗丹明B的影响因素分析

(1)涂膜次数的影响

涂膜次数对降解率的影响见图5,对于涂膜次数为1~4次的薄膜,在相同的反应时间内,随涂膜次数的增多,薄膜对罗丹明B溶液的降解率增大,而当涂膜次数增至5次时,相应的降解率反而下降,即光催化活性降低。其原因是,当涂膜次数为1~4次时薄膜参加光催化反应的TiO₂的量增加,而当涂膜次数再增加时,反应液需要扩散到薄膜内部参加反应,由于扩散速率较小,导致具有有效光催化活性的TiO₂减少,光催化活性下降。

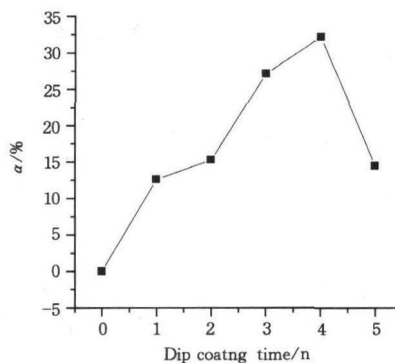


图5 涂膜次数对降解率的影响

Fig. 5 Effect of the dip coating time on the degradation rate

(2)光源的影响

图6为光源对降解率的影响。在无紫外灯照射的条件下,罗丹明B溶液的颜色基本没有变化,测定吸光度发现在一段时间内降解率基本保持不变。在紫外灯的照射下,随反应时间的延长,罗丹明B溶液的颜色逐渐变淡,降解率逐渐增大。反应初始阶段,由于同时存在吸附和降解2个过程,吸附占主要地位,薄膜降解率相对较小。随着反应的进行,吸附逐渐趋于稳定,以降解为主。

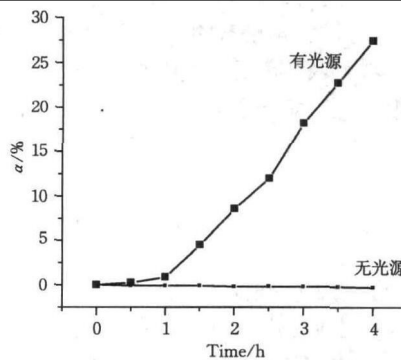


图6 光源对降解率的影响

Fig. 6 Effect of the UV light on the degradation rate

(3) 反应时间的影响

反应时间对降解率的影响见图 7, 可以发现随光照时间的延长, 罗丹明 B 溶液的颜色逐渐褪去, 最大吸收峰迅速降低。此外, 结合紫外-可见吸收谱图上最大吸收峰的逐渐降低, 表明降解过程中罗丹明 B 发色基团逐渐减少, 发生了降解反应。

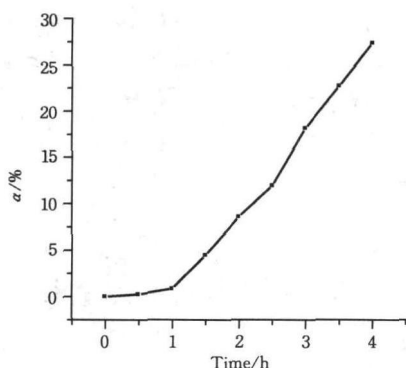


图 7 反应时间对降解率的影响

Fig. 7 Effect of the time on the degradation rate

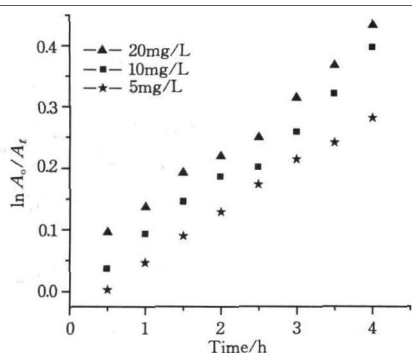


图 8 初始浓度对降解率的影响

Fig. 8 Effect of the concentration on the degradation rate

(4) 罗丹明 B 溶液初始浓度的影响

根据反应动力学, 罗丹明 B 溶液的初始浓度一般会影响到反应速率。将在一段时间内测得的不同浓度罗丹明 B 溶液的吸光度数据处理后, 代入不同反应级数的动力学方程, 发现 TiO₂ 薄膜对罗丹明 B 溶液的光催化降解基本符合一级动力学方程 $\ln A_0/A_t = kt$ (k 为表观反应速率常数)。以 $\ln A_0/A_t$

对时间 t 作图, 结果如图 8 所示。随罗丹明 B 溶液初始浓度的增加, 直线的斜率增大, 即光催化反应的速率增大, 并且 $\ln A_0/A_t$ 与时间 t 基本呈线性相关。需要指出的是, 本实验得到的反应速率常数仅为初始的表观反应速率常数, 而非光催化降解反应的总反应速率常数, 因此其值有所不同。

3 结论

采用 Sol-gel 法制备了纳米 TiO₂, XRD 结果表明, 经 500℃ 退火后得到的 TiO₂ 粉体为锐钛矿相, 经 800℃ 退火后为锐钛矿相与金红石相的混合晶型, 经 900℃ 退火后完全转化为金红石相。薄膜上粒子分布比较均匀, 平均粗糙度为 1.54nm。紫外-可见光谱分析表明, 薄膜中所含锐钛矿晶体具有较好的光催化活性, 表现为薄膜在紫外灯的照射下使罗丹明 B 溶液吸收光谱中的吸收峰值强度明显降低。

参考文献

- 1 Zhang Zhibo, Wang Chenchi, Zakria R. Role of particle size in nano crystalline TiO₂-based photocatalysis [J]. Phys Chem, 1998, 102: 10871
- 2 Hoffmann M R, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69
- 3 Yasuhiro S S, Naoya S, Takayuki H. Adsorption-driven photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(37): 12820
- 4 Reddy M, Sunkara V, Manorama A, et al. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles [J]. Mater Chem Phys, 2002, 78: 239
- 5 晓青, 杨娟玉, 蒋新宇, 等. 掺铁 TiO₂ 纳米微粒的制备及光催化性能 [J]. 应用化学, 2003, 20(1): 73
- 6 董海涛. 二氧化钛薄膜制备及其光催化性能的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007
- 7 刘志强. 二氧化钛薄膜的制备及其光催化性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006
- 8 钱进文. Sol-gel 法纳米 TiO₂ 薄膜制备及染料敏化性能的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2006
- 9 于永州. 纳米复合 TiO₂ 的制备及其性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2007

日本科学家刷新有机超导材料临界温度世界纪录

日本冈山大学教授久保园芳博率领的研究小组(小组成员来自冈山大学、北陆先端科学技术大学院大学、群马大学和东京首都大学)近日发现了新的有机超导材料, 这种新材料刷新了有机化合物超导临界温度的世界纪录。新材料由芳香族分子与碱金属原子相互作用形成, 在 -253℃ 时进入超导状态, 创造了新的世界纪录。目前困扰超导技术的关键是超导材料临界温度过低。如果能够提高超导材料的临界温度, 使其接近常温, 就会提高这种材料投入实用的可能性。

在有关超导材料的研究中, 无机物一直是主流, 此次在相对较高温度下令有机物实现超导状态是超导研究的一次突破, 此成果已刊登在英国《自然》杂志上。

(来源: 新华网)