

TiO<sub>2</sub>纳米薄膜微结构及光催化性能研究

胡晓云<sup>1</sup>, 樊 君<sup>2</sup>, 常 娜<sup>2</sup>, 白晋涛<sup>3</sup>, 侯 洵<sup>3,4</sup>

(西北大学 1. 物理学系; 2. 化工学院; 3. 光子学与光子技术研究所, 陕西 西安 710069;

4. 中国科学院 西安光学精密机械研究所 瞬态光学技术国家重点实验室, 陕西 西安 710068)

**摘要:**以钛酸丁酯 Ti(Obu)<sub>4</sub> 为原料,采用溶胶 凝胶法在普通钠钙玻璃表面制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜,用 XRD、UV-VIS 等技术对薄膜微结构及紫外吸收性能进行了表征,选用食用油光催化降解为模型对 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化性能进行了评价。探讨了退火温度对薄膜晶相结构及其光催化活性的影响,450℃退火处理的薄膜呈锐钛矿和金红石型混晶结构,锐钛矿相平均晶粒尺寸为 28.8 nm,金红石相平均晶粒尺寸为 40.4 nm,700℃退火后为纯金红石相。焙烧温度在 450—490℃光催化活性较为理想,480℃附近光催化活性达到最高。涂膜层数增加,光催化活性增强,8层膜的光催化活性最高。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>纳米薄膜;晶相结构;溶胶 凝胶;光催化活性

**中图分类号:** O 484.41      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1005-9954(2006)05-0041-04

Microstructure and photocatalytic performance of the nano-TiO<sub>2</sub> film

HU Xiaoyun<sup>1</sup>, FAN Jun<sup>2</sup>, CHANG Na<sup>2</sup>, BAI Jin-tao<sup>3</sup>, HOU Xun<sup>3,4</sup>

(1. Department of Physics; 2. Chemical Engineering College; 3. Institute of Photonics & Photon Technology Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi Province, China;

4. State Key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xi'an Institute of Optics & Precision Mechanics Chinese Academy of Sciences Xi'an 710068, Shaanxi Province, China)

**Abstract** Nano-TiO<sub>2</sub> films were prepared by sol-gel method on the normal glass substrates using Ti(Obu)<sub>4</sub> as precursor. The microstructure and UV absorbability of films were measured by using XRD, UV-VIS technology. The photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films was evaluated by the degradation of the cooking oil. The influences of dipping-layers and calcinations temperature of the films on crystalloid microstructure and photocatalytic activity were investigated. The results show that the TiO<sub>2</sub> thin films are of anatase and rutile phase structures at 450℃. When heated up to 700℃, the structure of TiO<sub>2</sub> film changed into rutile completely. The calcinations temperature at 450-490℃ is efficient and photocatalytic activity at 480℃ is better. The photocatalytic activity of films is higher when the thickness of films is much thicker. The photocatalytic activity of eight-layer film is the highest.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> nano film; microstructure; sol-gel processing; photocatalytic activity

TiO<sub>2</sub>是一种应用前景广阔的半导体材料,当前对其光催化、光致变色显示器、太阳能电池、介电、气敏等特性的研究逐渐成为热点<sup>[1-2]</sup>。利用 TiO<sub>2</sub>粉末对各种有机污染物以及工业废水中的有毒物质进行处理研究发现, TiO<sub>2</sub>不仅能降解、完全矿化绝大部分有机物,还能杀死微生物,甚至能还原溶液中的有毒金属离子<sup>[3-4]</sup>。但 TiO<sub>2</sub>粉末的回收问题难以解决,而 TiO<sub>2</sub>薄膜光催化剂具有易回收、无毒、成本低、高效性、杀菌、除臭及抗腐蚀等特点,这些功能使之在空气净化、污水处理、自洁净陶瓷和防雾玻璃制

备等方面有着广阔的应用前景<sup>[5-7]</sup>。因此 TiO<sub>2</sub>薄膜光催化剂被认为是最优良的绿色环保型光催化剂。本文采用溶胶 凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜,研究了 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜的微结构及制备工艺对催化降解食用油性能的影响。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

BP211D型电子天平 (sartorius), 自动变速镀膜机 (自制), 可调速范围 0—107 mm /min; TOGC-3型

基金项目:陕西省科技厅科技攻关项目 (2004k05-G26)

作者简介:胡晓云 (1959—),女,副教授,研究方向为薄膜物理,电话:13038588732, E-mail: hxy3275@nwnu.edu.cn.

调压变压器 (0—250 V); 4-13型箱式电阻炉 (沈阳节能电炉厂); HD-6801A型三位半数字液晶显示温度计 (深圳弘大有限公司); 160 W 自镇流荧光高压汞灯 (沈阳华明灯泡厂); 85-2-4型恒温磁力加热搅拌器 (广州市富城仪器厂)。

钛酸丁酯  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , 化学纯 (上海金山县兴塔化工厂); 无水乙醇, 分析纯 (沈阳化学试剂厂); 乙二醇胺  $\text{HN}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ , 化学纯 (西安化学试剂厂); 去离子蒸馏水; 食用油。

### 1.2 $\text{TiO}_2$ 溶胶的制备

以钛酸丁酯  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、无水乙醇  $\text{EtOH}$  为原料, 按  $n[\text{Ti}(\text{OBu})_4] : n(\text{EtOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2] = 1 : 26.5 : 1 : 1$  的比例, 准确量取一定量的钛酸丁酯溶于无水乙醇中, 用磁力搅拌器搅拌 1 h 缓慢加入少量蒸馏水, 钛酸丁酯水解溶液变浑浊, 有乳白色小颗粒产生。搅拌 1 h 使之充分反应, 再加入抑制剂乙二醇胺, 延缓钛酸丁酯的强烈水解, 溶液逐渐变澄清为淡黄色透明液体。继续搅拌 5 h 后, 便得到  $\text{TiO}_2$  溶胶, 再将  $\text{TiO}_2$  溶胶陈化后使用。

### 1.3 $\text{TiO}_2$ 薄膜的制备

用预处理过的洁净钠钙玻璃作基底, 用浸渍法镀膜。将清洁基片垂直浸入涂膜溶液中, 然后匀速从溶液中以  $2 \text{ mm/s}$  的速度提拉出得到湿膜。制取  $n$  层薄膜, 前  $n-1$  层均在  $50^\circ\text{C}$  的环境中恒温干燥 30 min, 第  $n$  层即最后一层湿膜先在  $100^\circ\text{C}$  环境中干燥 5 min, 然后缓缓升温到所需温度, 恒温灼烧 60 min, 再自然冷却至室温即得到 1 个  $n$  层薄膜。

### 1.4 薄膜的表征与测试

用 UV-2501PC 型紫外可见分光光度计 (日本岛津公司), 测定薄膜样品的光吸收范围和吸收极限; 用日本理学 D/max-3C 改进型自动 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的晶体结构。

### 1.5 $\text{TiO}_2$ 薄膜光催化性能评价

评价物质选用食用油。用游标卡尺测出薄膜表面积, 在电子天平上称量其质量, 再给膜片表面均匀地涂上一层食用油。将涂有食用油的膜片置于光源下进行光催化降解食用油试验, 隔一定时间, 用电子天平称量膜片质量的变化, 并以未镀膜的涂油玻璃为参比, 就可算出对食用油的降解量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶相结构

由于浸渍提拉法制得的  $\text{TiO}_2$  薄膜很薄, 本实

验又是在无定形的玻璃基底上镀膜, 常规 X 射线衍射仪无法出峰, 故而采用间接法分析  $\text{TiO}_2$  薄膜结晶形态。采用与薄膜同组分、同样的热处理工艺的干凝胶, 研磨得到  $\text{TiO}_2$  粉末, 对粉体进行 XRD 分析。

图 1 中 a、b、c 分别是经  $700^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$  热处理样品的 X 射线衍射图谱。 $300^\circ\text{C}$  样品的 X 射线衍射图谱没有明显的衍射峰出现, 表明经处理的样品呈非晶态 (无定型) 结构。图 1 中 b 显示经  $450^\circ\text{C}$  热处理的样品已完全晶化, 锐钛矿 (A) 已有部分转变为金红石 (R), 出现混晶现象, 但大部分是锐钛矿, 锐钛矿质量分数为 66%。锐钛矿的衍射峰明显清晰而且比较尖锐, 在  $25.38^\circ$  处出现又高又尖的峰, 该峰为锐钛矿 (101) 面, 另有 2 个较高的峰出现在  $37.88^\circ$  和  $48.02^\circ$  处, 分别为锐钛矿 (004) 面和 (200) 面。随着热处理温度的增加, 锐钛矿的衍射峰逐渐减弱,  $700^\circ\text{C}$  时, 锐钛矿的衍射峰已经完全消失, 结晶相全部变为金红石相, (110)、(101)、(211) 晶面衍射峰的衍射角  $2\theta$  分别为  $27.42^\circ$ 、 $36.08^\circ$  和  $54.32^\circ$ 。

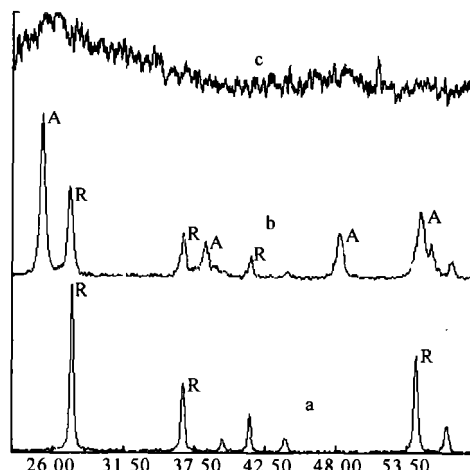


图 1 不同退火温度样品的 XRD 图谱

Fig 1 XRD pattern of the samples at different annealing temperatures

根据 Scherrer 公式<sup>[8]</sup>估算晶粒的平均尺寸, 随着热处理温度的提高, 晶粒尺寸逐渐增大,  $450^\circ\text{C}$  退火样品中锐钛矿相平均晶粒尺寸为  $28.8 \text{ nm}$ , 金红石相平均晶粒尺寸为  $40.4 \text{ nm}$ 。随着热处理温度的提高, 晶粒尺寸迅速增大,  $700^\circ\text{C}$  时, 晶粒尺寸已超过  $100 \text{ nm}$ 。

### 2.2 $\text{TiO}_2$ 薄膜的 UV-vis 光谱分析

实验测得第 1 层膜的厚度大约为  $150 \text{ nm}$ , 以后各层大约为  $110 \text{ nm}$ 。测试了同一退火温度 ( $500^\circ\text{C}$ ), 不同层数的薄膜样品的 UV-vis 吸收光谱图, 图 2 给出了薄膜层数与最大吸光度的关系, 吸收波长在  $310-330 \text{ nm}$  范围内。从图中可以看出, 随着

层数的增加,吸光度增大,9层的吸光度最大,而到10层反而降了下来,说明并不是层数越多吸收能力越强,紫外吸收对层数的依赖有一最佳值,这与后面的光催化活性实验结果是一致的。

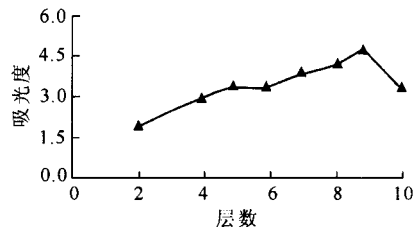


图 2 薄膜层数与吸光度的关系

Fig 2 Absorbance of film with different film layers

2.3 退火温度对光催化活性的影响

将制备好的退火温度为 350、450、490、520 ℃ 的 6 层膜各一片薄薄地涂上一层食用油,用 160 W 的汞灯照射,每 30 m in 取样一次,测每个膜片的质量,以空白玻璃片作参比,可得出不同退火温度的各个膜片上每间隔 30 m in 单位面积上食用油的分解量,用单位面积上食用油的分解量  $\Delta m$  表示 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性。

图 3 给出了 6 层膜在 90 m in 时光催化活性随不同退火温度的变化曲线。由图可以看出,光催化活性开始随退火温度的增加而增加,在 480 ℃ 附近达到最大,然后开始降低,在 520 ℃ 时最低,450—490 ℃ 是较为理想的退火温度。

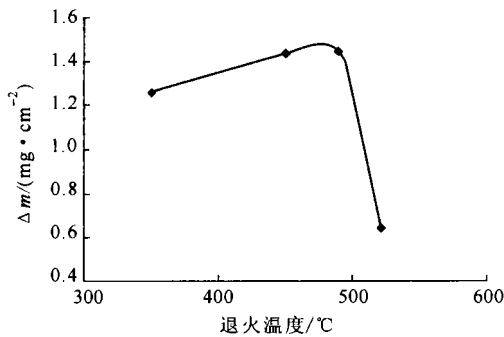


图 3 不同退火温度的光催化活性

Fig 3 Effect of annealing temperature on photocatalytic activity

实验发现当退火温度低于 350 ℃ 时,薄膜呈现茶色,这是因为当温度较低时,凝胶中包含的有机前驱物在热处理过程中反应不完全所致,TiO<sub>2</sub> 也主要以光催化活性较低的无定型结构为主,随着温度升高,有机物被充分反应,而且 TiO<sub>2</sub> 逐渐转变为光催化活性较高的锐钛矿型而使光催化性能大幅度提高,但当温度进一步升高时,会引起 TiO<sub>2</sub> 再次发生

晶型变化,由光催化活性较高的锐钛矿型转化为光催化活性较低的金红石型<sup>[2]</sup>,前面的 XRD 分析也证明了这一点。

2.4 膜层数对光催化活性的影响

以 450 ℃ 退火温度下制备的 4、6、8、10 层膜,用 160 W 高压汞灯照射降解食用油,以单位面积上食用油分解量  $\Delta m$  表示 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性。图 4 给出不同膜层数的光催化活性随时间的变化曲线。

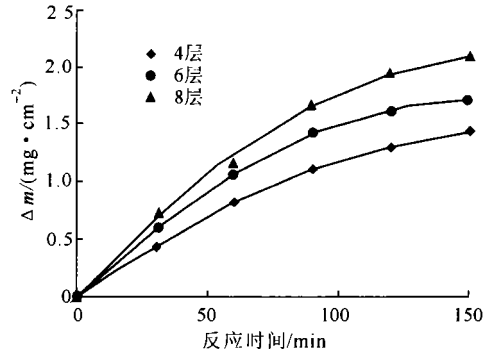


图 4 不同反应时间的催化活性

Fig 4 Photocatalytic activity on different reaction time

4、6、8 层 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性随时间的变化关系经回归可用式 (1) 表示

$$\Delta m = at^2 + bt + c \tag{1}$$

式中, a、b、c 为常数, TiO<sub>2</sub> 薄膜层数不同常数数值不同; t 为反应时间。

各层膜的光催化活性随光催化时间的变化关系均为二次非线性方程,膜层数增加,光催化活性增强,但增强的幅度越来越小,8 层膜的光催化活性最大。光催化时间为 120 m in 时,6 层膜比 4 层膜的光催化活性高 30.52%,8 层膜比 6 层膜的光催化活性高 16.09%。10 层膜的光催化活性的实验结果和 8 层膜的光催化活性曲线几乎是重合的。这可能是因为,溶胶-凝胶法制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有钛羟基结构,在光催化反应中一般认为 TiO<sub>2</sub> 受到大于禁带宽度能量的光子照射后,产生的电子-空穴对与 TiO<sub>2</sub> 表面的 OH<sup>-</sup> 反应生成氧化性很高的 OH 自由基,使薄膜表面的物质与之发生氧化反应而降解,薄膜层越厚,分布在薄膜表面的网状结构就越多,从而生成的 OH 自由基就越多,导致薄膜的催化活性增加。但薄膜有一最佳层数,超过最佳层数以后,钛羟基网状结构将会发生重叠,形成的光生电子和空穴就不能有效地扩散到样品表面,起不到光催化作用,光催化活性将会降低<sup>[9]</sup>。前述的 UV-Vis 光谱结果也证明了这一点。

3 结论

(1)随着层数的增加,吸光度增大,但紫外吸收对层数的依赖有一最佳值。

(2)300℃退火处理的样品呈非晶态结构。450℃处理的样品已完全晶化,锐钛矿已有部分转变为金红石,出现混晶结构,但大部分是锐钛矿,锐钛矿质量分数为 66%。700℃退火后的  $\text{TiO}_2$  结构为纯金红石相,晶粒尺寸已超过 100 nm。

(3)退火温度在 450—490℃较为理想,480℃附近光催化活性达到最大。涂膜层数增加,光催化活性增强,8层膜的光催化活性最大。

参考文献:

[1] 程萍,顾明元,金燕苹.  $\text{TiO}_2$  光催化剂可见光化研究进展 [J]. 化学进展, 2005, 17(1): 8—13.

[2] 余家国,赵修建,赵青南.  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜的溶胶凝胶工艺制备和表征 [J]. 物理化学学报, 2000, 16(9): 792—797.

[3] 赵秀峰,孟先锋,张志红,等. Pb掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备及光催化活性研究 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(1):

140—144.

[4] 黄岳元,米钰,郭人民,等.  $\text{TiO}_2$  基纳米复合抗菌剂研究 [J]. 化学工程, 2004, 32(4): 46—48.

[5] BenoitMarquie F, Wilkenhoner U. VOC photo-degradation at the gas-solid interface of a  $\text{TiO}_2$  photocatalyst Part I: 1-butanol and 1-butylamine [J]. J Photochemistry and Potobiology A: Chemistry, 2000, 132(3): 225—232.

[6] Li X Z, Zhao Y G. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse [J]. Water Science and Technology, 1999, 39(10/11): 245—255.

[7] Zhao J W, Yang T, Zhang L Y, et al. The optical waveguiding properties of  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  composite films prepared by the sol-gel process [J]. Ceramics International, 1999, 25(7): 667—670.

[8] Diana M, Tasca M, Delibas M, et al. On the structural properties and optical transmittance of  $\text{TiO}_2$  rf sputted thin films [J]. Applid Surface Science, 2000, 156(1—4): 200—206.

[9] 高濂,郑珊,张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 2002.