

钛、铝和玻璃上 TiO_2 光催化膜的失活研究

陈崧哲^{*,1,2} 张彭义¹ 祝万鹏¹ 陈 乐¹

(¹ 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

(² 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

采用浸渍提拉法,在平行条件下制备了钛、铝和玻璃载体上的 TiO_2 膜 TiO_2/Ti 、 TiO_2/Al 和 TiO_2/G ,利用 X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)和光催化降解实验等手段对膜样品进行了表征和活性评价。实验结果表明,在铝和玻璃基材上制膜时发生了显著的基材元素溢出,使各膜样品的化学组成不同,同时 TiO_2 粒子和膜表面形貌也因前驱物烧结行为不同而差异较大。 TiO_2/Ti 的光催化活性较为稳定, TiO_2/Al 和 TiO_2/G 则随着测试次数的增加逐渐失活。分析表明,表面碳物种的积累并不是 TiO_2 膜失活的主要原因; TiO_2/Al 和 TiO_2/G 上的溢出基材元素在反应条件下不稳定,发生流失和化学转变,引起了 TiO_2 膜的晶界腐蚀,表面发生剥蚀和重构,失去了高比表面性质;同时 XPS 实验表明剥蚀后的膜表面 Ti 元素含有 Ti^{4+} 、 Ti^{3+} 和 Ti^{2+} 3 种价态,已经不是原来仅含有 Ti^{4+} 的高活性表面。而 TiO_2/Ti 样品表面腐蚀轻微,能够保持新鲜样品的高活性表面,失活程度很小。

关键词: TiO_2 光催化膜 基材 失活 溶胶-凝胶 浸渍提拉法
分类号: O614.3^{†1} O614.41^{†1} O643

0 引 言

TiO_2 光催化剂具备活性高、抗光腐蚀性强、本身无毒等优点,在去除各种环境介质中难降解污染物方面有着很好的应用前景,但 TiO_2 粉体或膜催化剂在使用过程中往往出现失活现象,这成为其实用化的巨大阻碍。目前已有许多研究者报道了光催化剂的失活现象,并试图通过各种仪器手段揭示其机理。Sun^[1]和 Einaga^[2]等人通过 X 射线光电子能谱,观测到 TiO_2 表面在实验过程中发生的碳物质积累,并认为是由反应物或中产物等含碳物种占据了 TiO_2 表面活性位,造成了催化剂中毒;Rafael 等人^[3]在研究 $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ 降解甲苯过程中的失活行为时,则以原位傅立叶变换红外和气相色谱-质谱等手段得到了类似的结论,并判定是苯甲醛和苯甲酸在 TiO_2 上的积累,造成了光催化剂的失活。在 TiO_2 光催化膜研究中,已有一些研究者发现载体的选择对膜的性质、性能有较大影响,如 Zhu^[4]和 Watanabe^[5]等人发现以铝、玻璃为载体时,相应的基材元素会溢出至 TiO_2 膜表面,而 Yu^[6,7]和曾人杰^[8]等人的工作则表明玻璃中溢出的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等杂质会降低膜的光催化活性。

但目前来说,针对于不同载体上 TiO_2 膜失活行为的差别,以及其失活机理的深入研究还未见报道。本研究采用钛酸四丁酯、乙酰丙酮、正丙醇和少量水构成溶胶涂覆液,在平行条件下制备了钛、铝和玻璃上的 TiO_2 提拉膜,经过多轮次的光催化降解实验考察其活性寿命和稳定性,利用 X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)等手段跟踪检测 TiO_2 膜表面元素化学组成以及表面形貌的变化,以图揭示不同基材上 TiO_2 膜的失活行为模式及其主要控制因素。

1 实验部分

1.1 TiO_2 光催化膜的制备

将 3.0 mL 乙酰丙酮、10.0 mL 钛酸四丁酯依次加入 50.0 mL 正丙醇中,混合均匀后得到溶液 A;由 4.0 mL 去离子水和 20.0 mL 正丙醇组成溶液 B,并在搅拌条件下缓慢滴入溶液 A 中,静置 12 h 即可用作制备 TiO_2 膜的涂覆液。

选用 75 mm × 150 mm × 0.2 mm 的钛片、铝片和玻璃片作为光催化膜载体。将其用洗衣粉清洗,并在 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 水溶液中浸泡 2 min,大量水冲洗后,用去离子水超声清洗,自然晾干,在上述

收稿日期:2004-03-29。收修改稿日期:2004-06-15。

国家高技术研究发展专项经费(No.2002AA601250)、国家自然科学基金(No.50274045)和国家自然科学基金重点项目(No.50238020)资助。

* 通讯联系人。E-mail:chenszh@mail.tsinghua.edu.cn

第一作者:陈崧哲,男,29 岁,助理研究员;研究方向:光催化剂和有机污染物光催化降解研究。

涂覆液中进行浸渍提拉,控制提拉速度为 $1\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 室温晾干后置于煅烧炉中,在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保持 2 h ,以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度随炉冷却至室温后取出,即为光催化膜样品,本文中分别表示为 TiO_2/Ti 、 TiO_2/Al 和 TiO_2/G 。

1.2 光催化膜表征

采用 PHI-5300 型 X 射线光电子能谱仪对膜表面进行元素种类和价态分析,X 射线源 $\text{AlK}\alpha$ 射线,通能 50 eV ,扫描 10 次,采用污染碳 $\text{C1s}(E_b=284.6\text{ eV})$ 作能量校正,表面元素的定量分析采用相对灵敏度因子法, Ti2p 、 O1s 、 C1s 、 Al2p 、 Si2p 、 Ca2p 和 Na1s 的灵敏度因子分别采用 2.077、0.733、0.314、0.256、0.368、1.927 和 1.102;表面形貌由精工 SPI3800N 系列 SPA-400 型原子力显微镜(AFM)观测,采用 tapping 模式测试催化膜表面。采用 L116B 型自动椭圆偏仪进行薄膜厚度测试。

1.3 光催化活性评价

利用自制的平板式反应器^[9],以苯甲酰胺的光催化降解效果评价各 TiO_2 膜的光催化活性。将膜样品置于反应器的平板上,苯甲酰胺水溶液($2.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 mL) 在蠕动泵的驱动下循环流过催化剂表面,流速 $250\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;光源为 20 W 低压汞灯(主波长 254 nm),灯轴心线距离催化剂表面 2.5 cm 。光照一定时间后取样,由高效液相色谱(Shimadzu, LC10A, HPLC, Kromasil C18 色谱柱)分析苯甲酰胺浓度。为考查各 TiO_2 膜活性稳定性,每进行一次光催化实验后,将样品用去离子水洗涤,室温晾干后密封保存,48 h 后在同样条件下进行下一轮次的活性检测,如此反复,共进行 6 次测试。同时各 TiO_2 膜均保留参照样品,仅在第 11 天时进行一次活性检测。

2 结果与讨论

2.1 光催化活性及其稳定性

图 1 为苯甲酰胺的光催化降解实验结果,以其在反应 40 min 后的降解率代表膜样品的光催化活性。空白实验(以纯 Al 片代替催化膜)表明,苯甲酰胺在紫外光辐照下 40 min 内的光解率仅为 6.0% 。依据图中反应结果可知各 TiO_2 膜存在时苯甲酰胺主要发生的是光催化降解反应。保存 11 天的平行对照样品与新制样品相比,活性仅发生了微弱的降低,而经历多次光催化反应的样品,随实验次数的增加失活较为明显,且各样品的失活行为有所不同。第一次测试后,各样品的活性降低幅度都比较大,而在随后的测试中, TiO_2/Al 和 TiO_2/G 的活性继续以较大幅度减弱,而 TiO_2/Ti 失活速度明显减慢,特别是在第三次测试后,其活性基本稳定下来。

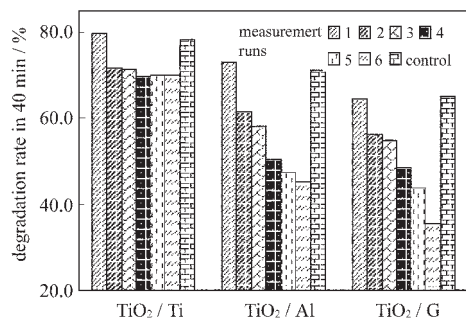


图 1 TiO_2 膜光催化活性随测试次数的变化

Fig.1 Effect of measurement runs on photo catalytic activities

2.2 光催化膜的元素组成的研究

采用 XPS 实验对 TiO_2 膜进行了表面元素组成和价态研究。根据表 1 所列的表面元素组成, TiO_2/Al 和 TiO_2/G 两样品都发生了基材元素的的溢出(界面扩散),即 Al、Si、Ca 和 Na 在煅烧过程中渗出至了 TiO_2 膜层的表面,其中 Na 最为突出,新制备的 TiO_2/G 上 Na 表面原子浓度达 23.6% ,这与文献^[4-7,10]

表 1 不同基材上 TiO_2 膜在测试前后的相对表面原子浓度的变化

Table 1 Surface Elemental Composition of TiO_2 Films (%)

sample	Ti	O	C	Al	Si	Na	Ca
TiO_2/Ti fresh	19.42	63.03	17.55	—	—	—	—
TiO_2/Ti after 6 runs	17.90	52.90	29.20	—	—	—	—
TiO_2/Al fresh	18.82	61.27	16.31	3.60	—	—	—
TiO_2/Al after 6 runs	16.30	53.80	26.90	3.00	—	—	—
TiO_2/G fresh	13.50	47.72	12.84	—	1.70	23.56	0.68
TiO_2/G after 6 runs	15.75	53.96	21.03	—	0.65	8.61	—

的研究结果相仿, 相关研究者在以铝或玻璃为基材制备 TiO_2 膜时同样检测到 Al、Si、Ca 和 Na 扩散至膜表面, 其中殷好勇等^[10]在玻璃上制膜时也发现溢出元素中 Na 的表面浓度最大。表面存在较多的溢出元素而 Ti 原子浓度较低, 应是新制备出的 TiO_2/Al 和 TiO_2/G 活性低于 TiO_2/Ti 的重要原因。

经过 6 次光催化实验后, TiO_2/G 表面上基材溢出元素的含量明显降低, 已检测不到 Ca 的存在, Si

和 Na 的原子浓度也降低至新制备样品的 1/3, 可知这些元素在水作用下发生了严重的流失。 TiO_2/Al 表面上 Al 元素减少的幅度较小, 图 2 显示, 老化前后测得的 $\text{Al}2p$ 谱均为弥散的宽峰, 参考仪器手册^[11]中所列出的峰位置, 推断样品表面上的 Al 元素应该以 Al_2O_3 (结合能 $E_b=74.7$ eV) 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($E_b=74.2$ eV) 两种形式存在, 老化后(即测试 6 次后)样品的 $\text{Al}2p$ 谱已成为平顶宽峰, 与新制样品相比, 峰形中

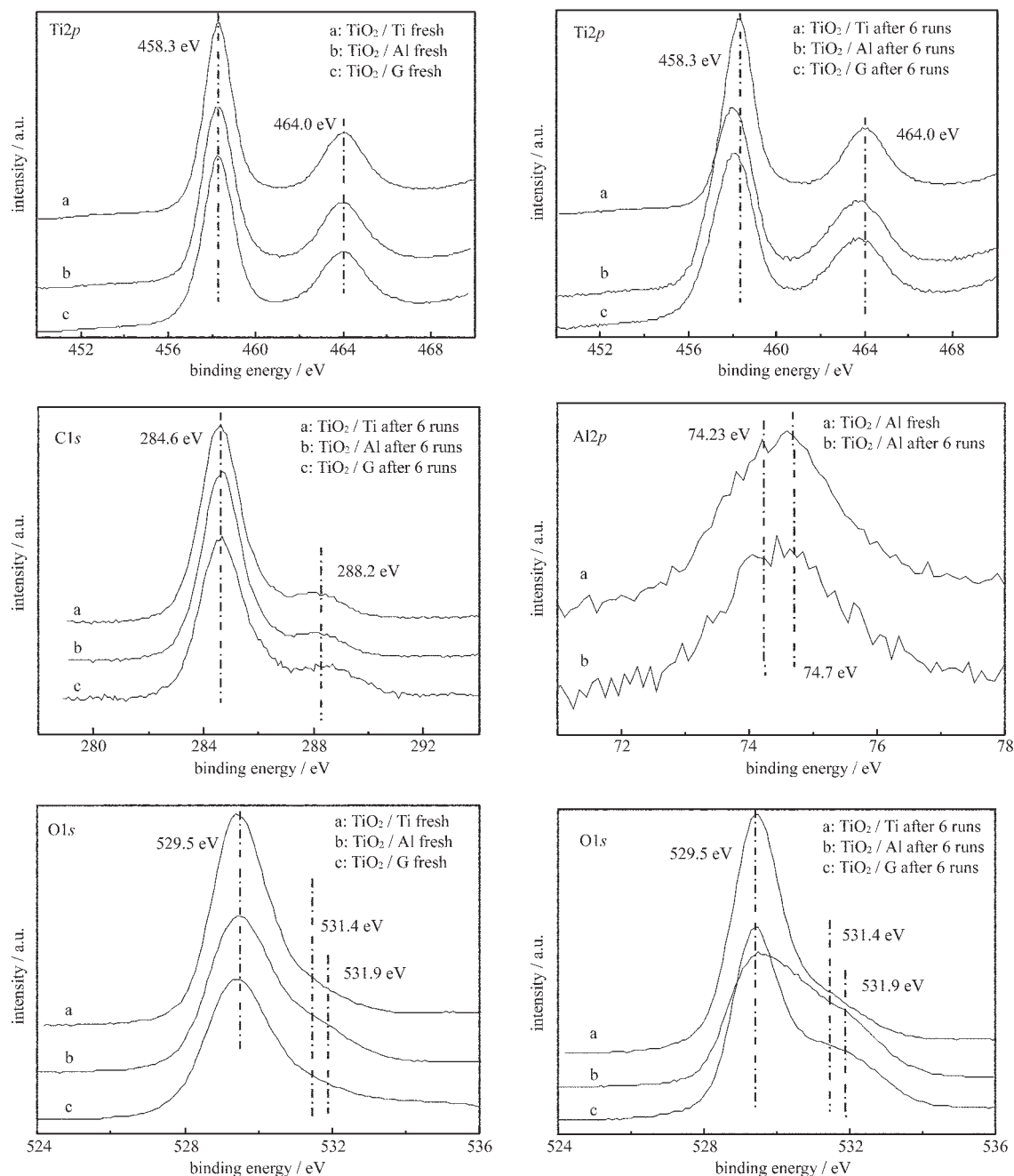


图 2 TiO_2 膜的 XPS 实验检测结果

Fig.2 XPS spectra of TiO_2 films

表 2 由 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 谱解叠得出的各样品表面上 Ti 元素价态组成Table 2 Valent State for Surface Ti of TiO_2 Films

sample	assignment	position / eV	FWHM / eV	at% in surface Ti
TiO_2/Ti fresh	Ti^{4+}	458.3	1.67	100
TiO_2/Ti after 6 runs	Ti^{4+}	458.3	1.67	100
TiO_2/Al fresh	Ti^{4+}	458.3	1.67	100
TiO_2/Al after 6 runs	Ti^{4+}	458.3	1.67	62.1
	Ti^{3+}	457.6	1.54	31.0
	Ti^{2+}	456.4	1.80	6.9
TiO_2/G fresh	Ti^{4+}	458.3	1.67	100
TiO_2/G after 6 runs	Ti^{4+}	458.3	1.67	65.6
	Ti^{3+}	457.6	1.54	24.5
	Ti^{2+}	456.4	1.80	9.9

$\text{Al}(\text{OH})_3$ ($E_b=74.2$ eV) 的贡献明显较大, 即 Al 元素中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相对含量增大, 因此认为原样品中的部分 Al_2O_3 有可能转化成了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

新制备出的膜样品具有相近似的 $\text{Ti}2p$ 谱, $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 峰结合能分别位于 458.3 eV 和 464.0 eV, 前者半峰宽为 1.67 eV, 依据这些特征可将检测到的 Ti 归属为 TiO_2 中的 Ti^{4+} 。经历 6 次光催化实验后, TiO_2/Ti 的 $\text{Ti}2p$ 谱保持未变, 而 TiO_2/Al 和 TiO_2/G 两样品的 $\text{Ti}2p$ 谱图发生了明显改变: 峰顶位置向低结合能方向移动, 峰形也明显宽化。由此判断老化后 TiO_2/Al 和 TiO_2/G 表面 Ti 元素与新鲜样品的单一 Ti^{4+} 不同, 出现了其他价态。表 2 给出了对各宽化峰的解叠结果, 可看出老化后的光催化膜表面上 Ti 元素含有相当多的 Ti^{3+} ($\text{Ti}2p_{3/2}$ 位于 457.6 eV) 和 Ti^{2+} ($\text{Ti}2p_{3/2}$ 位于 456.4 eV), 其峰位和峰形与 Trapalis 等人^[12]对低价 Ti 的 XPS 研究结论相符。

在碳物种方面, 老化样品与新制备的样品相比, 表面碳含量都发生了较大幅度的增高(表 1), 老化样品 $\text{C}1s$ 谱图均由两个交叠峰构成, 即存在两个不同的碳物种, 结合能分别为 284.6 eV 和 288.2 eV, 其中结合能较低者可指认为所吸附的烃类物质的骨架碳, 较高者归属于表面吸附的羧基碳^[13,14]。

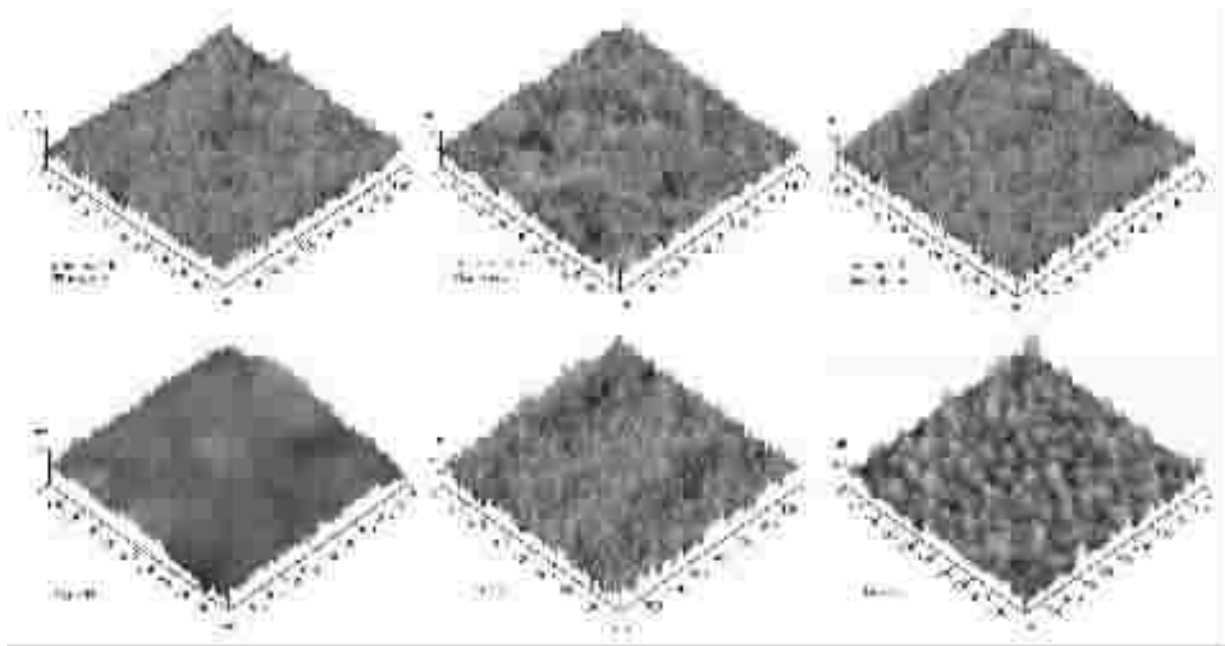
一般认为表面的碳物种吸附和积累是造成光催化剂失活的重要原因^[12]。然而需要指出的是, 在本研究中各基材上 TiO_2 膜经过实验老化后表面积累的碳物种种类相同, 积累量的次序是: $\text{TiO}_2/\text{Ti} > \text{TiO}_2/\text{Al} > \text{TiO}_2/\text{G}$, 这与相应样品光催化活性或失活程度的次序并不一致; 同时可以想象, 如果失活主要由表面污染所致, 那么无论采用何种基材, 样品的表面都应随实验次数的增加而发生碳污染和累积, 并逐步失

活, 但实际情况中 TiO_2/Ti 样品并非如此。鉴于以上情况, 我们认为还存在着其他引发失活的因素。

依据 $\text{O}1s$ 谱, 新制备 TiO_2/Ti 表面上氧主要是 TiO_2 的晶格氧 ($E_b=529.5$ eV), 以及少量的表面羟基氧 ($E_b=531.9$ eV) 和前述碳物种中的羧基氧 ($E_b=531.4$ eV)^[11], 而 TiO_2/Al 和 TiO_2/G 表面还存在着与溢出元素相结合的氧, 因此峰形比 TiO_2/Ti 者略显宽化。测试后的样品中 TiO_2/Ti 的 $\text{O}1s$ 谱变化较小, 仅体现为羟基氧和羧基氧的增多, 这是使用后的样品表面羟基化和碳污染程度升高造成的; TiO_2/Al 和 TiO_2/G 与相应新鲜样品的差距非常明显, 这主要是由于除了表面羟基氧和羧基氧的增多之外, Al 和玻璃上负载的 TiO_2 膜在测试后出现了低价态的 Ti 元素, 与之结合的 O 对应于较高结合能(文献^[12]指出解叠后与 Ti^{3+} 和 Ti^{2+} 结合 O 的谱峰位于 530.80 eV 和 531.40 eV), 加之与不同溢出元素相结合 O 的变化, 最终造成测试后样品的 $\text{O}1s$ 谱在 531~534 eV 内有较大的差异, 由于表面同时存在着多种 O 且对应的结合能差距较小, 没有对其峰形进行强制的解叠处理。

2.3 光催化膜的表面形貌研究

图 3 为各载体浸渍提拉并室温晾干后, 所得前驱体膜以及煅烧后得到的新鲜 TiO_2 膜的 AFM 三维图像(高度模式)。可看出前驱体膜表面较为相似, 均由细密的笋状突起排列而成, 其中 TiO_2/Ti 的前驱体膜上“笋”尺寸最小, 且较均一, 而 TiO_2/Al 和 TiO_2/G 的表面突起尺寸略大, 且相邻突起之间有较多交叠。煅烧后所得 TiO_2 膜的表面之间存在着明显的差别: TiO_2/Ti 和 TiO_2/Al 很好地保持了前驱体膜的“笋”形形貌, “笋”的尺寸在 25 nm 以下(根据各样品

图 3 各基材浸渍提拉后所得前驱体膜和煅烧后 TiO_2 膜的 AFM 三维图像Fig.3 AFM images of the precursor films and the obtained TiO_2 films

AFM 的顶视图中粒子正投影的直径确定,图略),而玻璃上的 TiO_2 膜粒子明显大于金属基材上者,呈现为圆顶的柱状,尺寸约 50 nm。由以上情况可知,虽然采用了相同的涂覆液和平行的制备条件,各基材上前驱物(在室温下形成凝胶膜)在煅烧过程中的烧结行为显著不同,玻璃上的 TiO_2 膜依照相对尺寸,其表面粒子应为若干个前驱体“笋”烧结收缩而成,而金属基材上的则没有发生类似情况,即每个 TiO_2 粒子是由单个前驱体“笋”变化而来。

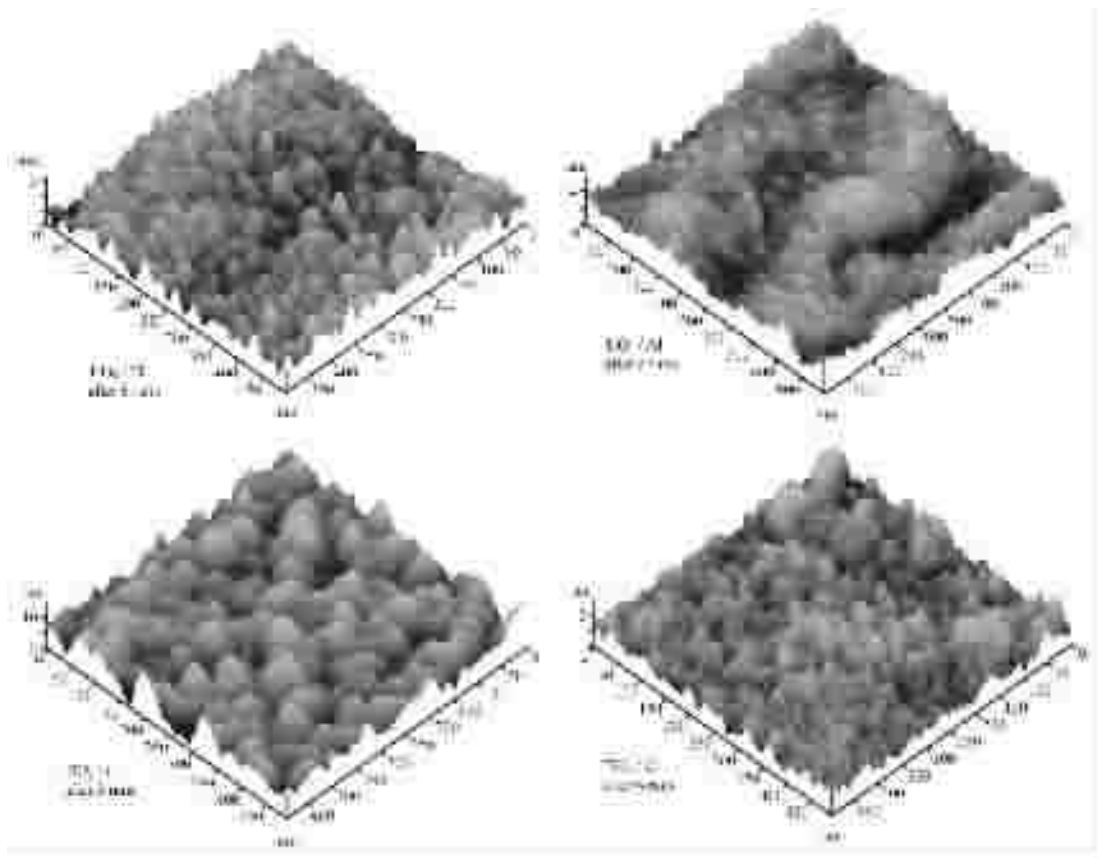
经历了 6 轮次光催化反应后,各 TiO_2 膜表面形貌(图 4)间的差距明显加大。 TiO_2/Ti 基本保持了原有的“笋”状形貌,但表面突起已变得较为圆润,即表面的 TiO_2 粒子受到了一定的腐蚀; TiO_2/Al 表面则发生了严重的“刨蚀”,表面 TiO_2 以粒子为单位发生了流失,在 $1.0\ \mu\text{m}\times 1.0\ \mu\text{m}$ 的 AFM 图像上,可看到其表面由粗大的团粒构成,很多颗粒直径达 100 nm,被“刨蚀”的表面上形成了沟壑,已经无法保持新鲜样品的高比表面性质; TiO_2/G 的形貌也发生了较为明显的变化,经历 3 次测试后,表面没有发生颗粒整体的流失现象,但原有的柱状突起大多被“削平”,6 次测试后样品的 AFM 图像上可看到柱状粒子已经破碎,产生的残余突起不仅在二维平面上的尺度大为减小,Z 轴标度也由 10 nm 变为 2 nm(由工作站软件优化得出),其大小与 TiO_2/G 前驱体突起

以及金属基材上的 TiO_2 粒子较为接近,因而上述破碎过程可理解为: TiO_2/G 的前驱体突起(细笋状)在烧结过程中发生聚结而产生的大尺寸柱状 TiO_2 粒子,在反应过程中发生了解体,显露出了类似前驱体膜烧结前的表面粒子单位,并发生进一步的腐蚀、流失和重构,造成了膜表面的严重劣化。

TiO_2/G 在各样品中失活程度最大,但由其表面形貌的变化历程可看出,受到侵蚀的主要是表层 TiO_2 粒子,即最外层柱状粒子崩解、高度降低,因此膜的厚度不会以较大幅度减薄。由椭偏仪测得 TiO_2/G 新鲜样品和测试 6 次的膜厚度分别为 181 nm 和 185 nm,证实了以上判断,同时也表明其失活并非由 TiO_2 层减薄所造成。

2.4 光催化膜失活原因的分析

综合上述实验结果,对光催化膜的失活原因进行了初步分析。对于 Ti、Al 和玻璃 3 种载体来说,尽管采用了同样的制备工艺,但所获得的 TiO_2 薄膜化学组成和表面形貌并不相同,其中前者显然是基底元素渗出的直接结果。本研究所用的光催化膜制备工艺中, TiO_2 颗粒的前驱体球在溶胶 $\rightarrow$ 凝胶 $\rightarrow$ 干胶化过程中形成,而各种基材元素的渗出应发生于煅烧过程的高温段,因此渗出元素趋向于进入 TiO_2 的晶界,而非进入 TiO_2 晶格内部(掺杂)。这些渗出元素在晶界位置与 TiO_2 晶粒的化学作用和历程需要

图 4 经历光催化反应后的 TiO_2 膜的 AFM 三维图像Fig.4 AFM images of the TiO_2 films undergone photocatalytic experiments

进一步的实验研究,但可推断其影响了 TiO_2 晶粒(在煅烧过程中由前驱体球转化而来)之间的烧结行为,最终造成了各载体上 TiO_2 一次粒子大小以及表面形貌的差异。渗出的基材元素不仅使新鲜 TiO_2/Al 和 TiO_2/G 样品的活性较纯 TiO_2 膜(TiO_2/Ti)低,而且在光催化反应实验中,其化学不稳定性带来了更为严重的结果,可以说由 XPS 实验所发现的 Na、Si、Ca 和 Al 在实验老化过程中的流失,以及 Al 由 Al_2O_3 变为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的过程,就是样品表面发生晶界腐蚀的过程,这造成了 TiO_2/Al 和 TiO_2/G 样品表面 TiO_2 粒子的流失或崩解,原有的高活性表面被剥离,此时露出(或重构而成)的膜面不仅比表面积较小,而且由 XPS 结果证实,表面上 Ti 元素的价态构成也发生了变化,其中低价 Ti 的出现很可能也是晶粒界腐蚀所引发的。由以上分析认为,随着光催化实验次数的增加, TiO_2/Al 和 TiO_2/G 样品由于晶粒界腐蚀,表面逐步发生重构,比表面积逐渐减小,表面 Ti 元素价态也发生了变化,因此逐步失去了原有的高活性表面,引起 TiO_2 膜的逐渐失活;相比之下, $\text{TiO}_2/$

Ti 样品上则没有类似情况的发生,能较好地保持原有的尖笋形貌,维持了新鲜样品的高活性表面,因此仅在第一次测试时受影响较大,而在后续的实验过程中,失活程度很小。

需要讨论的是,赵青南等人^[15]提出 Ti^{3+} 和 Ti^{2+} 的存在有利于捕获光生电子,能够提高光催化活性;Rao 等人^[16]则认为表面 Ti^{3+} 的损失能够引起 TiO_2 光催化活性的降低,这些都似乎与本研究的结果相矛盾,即: TiO_2/Al 和 TiO_2/G 样品经历多次光催化反应后,其剥蚀后露出的 TiO_2 表面上 Ti 元素包括了 Ti^{4+} 、 Ti^{3+} 和 Ti^{2+} 3 种价态,但其活性显著低于纯 TiO_2 表面。我们认为, Ti^{3+} 和 Ti^{2+} 的存在类似于对纯 TiO_2 的掺杂,其能否提升光催化活性受到掺杂原子种类、剂量等多方面因素的制约,而不能说只要 Ti^{3+} 和 Ti^{2+} 存在即可获得高活性光催化剂。因此,有必要在低价 Ti 离子的浓度、分散程度、其它共存元素的影响等多方面因素与 TiO_2 活性之间的关联方面,展开进一步研究,以便获得更贴切的认识。

3 结 论

(1) 采用浸渍提拉法,在平行条件下制备了钛、铝和玻璃载体上的 TiO₂ 膜,钛基材上 TiO₂ 活性较高且较为稳定,铝和玻璃载体上的 TiO₂ 膜随光催化实验次数的增加逐步发生较大幅度的失活。

(2) 铝和玻璃基材所含元素在制膜过程中发生了溢出,这些存在于 TiO₂ 晶界的溢出元素影响了 TiO₂ 粒子的烧结行为,使不同基材上获得的 TiO₂ 膜样品具有不同的一次颗粒大小和表面形貌。

(3) 在光催化实验过程中,溢出的基材元素 Na、Si、Ca 和 Al 发生流失和化学转变,引发了铝和玻璃上 TiO₂ 膜样品表面的晶界腐蚀,表面形貌发生明显变化,比表面积减小。

(4) 铝和玻璃上 TiO₂ 膜腐蚀后所形成的表面上 Ti、O 元素价态变化显著,其中 Ti 元素出现了较多的 Ti³⁺和 Ti²⁺,已不是原来仅含有 Ti⁴⁺的高活性表面,因此活性降低,且随测试轮次的增加失活程度逐步增大。而钛基材上 TiO₂ 膜表面腐蚀轻微,能够保持新鲜样品的高活性表面,失活程度很小。

参 考 文 献

- [1] Sun R. D., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**,**154**, 203.
- [2] Einaga H., Futamura S., Ibusuki T. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**,**38**(3),215.
- [3] Rafael M. R., Nelson C. M. *Catalysis Today*, **1998**,**40**,353.
- [4] Zhu Y. F., Zhang L., Wang L., Tan R. Q., Cao L. L. *Srurf. Interf. Anal*, **2001**,**32**(1),218.
- [5] Watanabe T., Fukayama S., Miyauchi M., Fujishima A., Hashimoto K. *J. Sol. Gel. Sci. Technol.*, **2000**,**19**(1~3),71.
- [6] Yu J. G., Zhao X. J. *Mater. Res. Bull.*, **2000**,**35**,1293.
- [7] Yu J. C., Yu J. G., Zhao J. C. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2002**,**36**,31.
- [8] ZENG Ren-Jie(曾人杰), PANG Qi(庞 起), LIN Zhong-Hua(林仲华), LONG Xiang-Yun(龙翔云), FANG Zhi-Min(方智敏) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2003**,**19**(7),678.
- [9] CHEN Zhong-Ying(陈中颖), YU Gang(余 刚), ZHANG Peng-Yi(张彭义), JIANG Zhan-Peng(蒋展鹏) *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **2001**,**46**(23),1961.
- [10] YIN Hao-Yong(殷好勇), JIN Zhen-Sheng(金振声), ZHANG Shun-Li(张顺利), WANG Shou-Bin(王守斌), ZHANG Zhi-Jun(张治军) *Zhongguo Kexue B(Science in China, B)*, **2002**, **32**(5),413.
- [11] Perkin-Elmer Corporation *PHI 5300 Instrument Manual*, U.S.A.
- [12] Trapalis C., Kozhukharov V., Samuneva B. et al. *J. Mater. Sci.*, **1993**,**28**,1276.
- [13] Titheridge D. J., Barteau M. A., Idriss H. *Langmuir*, **2001**, **17**,2120.
- [14] Kim K. S., Barteau M. A. *J. Catal.*, **1990**,**125**,353.
- [15] ZHAO Qing-Nan(赵青南), YU Jia-Guo(余家国), ZHAO Xiu-Jian(赵修建), FENG Wei-Min(冯为民) *Zhongguo Taoci (China Ceramics)*, **1999**,**35**(1),16.
- [16] Rao N. N., Dube S., Manjubala Natarajan P. *Applied catalysis B: Environmental*, **1994**,**5**,33.

Deactivation of TiO₂ Films on Titanium, Aluminums and Glass Substrates

CHEN Song-Zhe^{*,1,2} ZHANG Peng-Yi¹ ZHU Wang-Peng¹ CHEN Le¹

⁽¹⁾*Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*

⁽²⁾*Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201*

TiO₂ films were loaded on Ti, Al and glass from Ti(OC₄H₉)₄ precursor by dip-coating method, represented by TiO₂/Ti, TiO₂/Al and TiO₂/G, respectively. XPS, AFM and photocatalytic reaction experiments were carried out to characterize the catalytic films. The films prepared on different substrates varies greatly in chemical composition because of the extravasation of Al, Na, Ca, and Si from Al and glass substrates, which also influences the agglomerating behavior of the precursor films, resulting in the difference of particle sizes and morphologies of TiO₂ films. TiO₂/Ti was proved to possess most stable photocatalytic activity, while TiO₂/Al and TiO₂/G deactivate obviously with the increase of photocatalytic experiment runs. It is concluded that accumulation of surface carbon species such as reactive intermediate was not the dominant cause of deactivation in this research. The remarkable leaching and chemical alternation of extravasated elements brought out intergranular corrosion of TiO₂ films on Al and glass, leading to the flake-off of outmost TiO₂ particles. The new surface contained three chemical states of Ti: Ti⁴⁺, Ti³⁺ and Ti²⁺, which was different from the new prepared TiO₂ films with high activity, possessing only Ti⁴⁺.

Keywords: TiO₂ photocatalytic film substrate deactivation sol-gel dip-coating method