

锐钛矿型多孔 TiO₂ 薄膜的溶解法制备及性能表征

申乾宏¹ 杨 辉^{*,1,2} 高基伟^{1,2} 宁海水¹ 蔡振钱¹

(¹ 浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310027)

(² 浙江大学绿色建材及应用技术工程研究中心, 杭州 310027)

摘要: 在具有锐钛矿晶粒的 TiO₂ 溶胶中加入苯丙乳液粒子, 使用该混合液浸渍提拉涂膜, 然后利用甲苯将薄膜中的苯丙乳液粒子溶解去除, 并通过重复涂膜, 在室温下获得了具有良好多孔性的锐钛矿型 TiO₂ 薄膜。考察了多孔薄膜的表面形貌、光学性能、吸附性能和光催化性能。结果表明: 随薄膜涂膜次数的增加, TiO₂ 多孔薄膜的吸光度增大, 透光率减小, 光吸收边波长向长波方向移动。罗丹明 B 在 TiO₂ 多孔薄膜上的吸附量随涂膜次数的增加先升高, 后降低; 多次涂膜会在薄膜中产生半封闭的孔洞, 经过长时间的毛细渗透等作用能进一步增加薄膜对罗丹明 B 的吸附。TiO₂ 多孔薄膜通过吸附+光催化氧化的模式快速分解罗丹明 B, 其活性主要受到薄膜在光催化反应初期的吸附能力的影响。此外, TiO₂ 的负载量、光的利用效率、以及光生电荷迁移及其分离等也是影响薄膜光催化活性的因素。

关键词: 二氧化钛薄膜; 多孔性; 苯丙乳液; 室温制备; 光催化

中图法分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)07-1159-06

Preparation and Characterization of Porous Anatase TiO₂ Films by Dissolution Method

SHEN Qian-Hong¹ YANG Hui^{*,1,2} GAO Ji-Wei^{1,2} NING Hai-Shui¹ CAI Zhen-Qian¹

(¹ College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Green Construction Materials and Applied Technology Engineering Research Center, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: The anatase TiO₂ films with well porosity were obtained at room temperature by repeated dip-coating the styrene-acrylate spheres solution in TiO₂ sol containing anatase crystalline grains and removing the styrene-acrylate spheres preferentially by toluene. The surface morphology, optical properties, adsorption performance and photocatalytic activity of the films were investigated. The results show that the absorbance of the porous TiO₂ film increases and the transmittance of the porous TiO₂ film decreases with the increase of the coating cycles, and the absorption edge shifts toward the long wavelength. The adsorption of rhodamine B on the porous TiO₂ film increases at first and then decreases with increasing coating cycles. Meanwhile, the semi-closed pores are formed because of the repeated coating, and thus the adsorption amount of rhodamine B is further increased through the longtime capillary osmosis. Rhodamine B molecule is decomposed rapidly on the porous TiO₂ film via the adsorption followed by the photocatalytic oxidation, and the adsorption capacity of the porous TiO₂ film at the beginning of the photocatalytic reaction is believed to be the main reason for the photocatalytic activity enhancement of TiO₂ film. Furthermore, the photocatalytic activity of the porous TiO₂ films is also affected by other factors such as the loading of TiO₂ catalyst, the use of light, charge transfer and separation, etc.

Key words: titania films; porosity; styrene-acrylate emulsion; room-temperature preparation; photocatalysis

收稿日期: 2007-01-29。收修改稿日期: 2007-04-04。

国家科技支撑计划 (No.2006BAJ05B05) 资助项目; 浙江省科技计划 (No.2005C24005) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yanghui@zju.edu.cn

第一作者: 申乾宏, 男, 24 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料、功能薄膜材料的研究。

TiO₂ 因其较高的光催化活性、良好的化学稳定性和热稳定性、无二次污染、无刺激性、安全无毒、方便易得等特点,逐渐成为当前最具开发前景的光催化材料。目前 TiO₂ 光催化材料的应用形态主要是粉体和薄膜两种,粉体作为悬浮相催化材料,存在易凝聚、难回收的问题,因此较多的研究集中在负载型 TiO₂ 薄膜材料的研究上^[1,2]。但是,当前的溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 薄膜的研究大多仍需要后期的热处理,以促使无定形 TiO₂ 胶粒向一定的晶型转变。这限制了 TiO₂ 薄膜在塑料、木材等不耐温物体表面的应用,同时也对制备难以热处理的大面积薄膜光催化材料带来了不便。此外,高温热处理工艺还会使基材元素溢出,导致 TiO₂ 薄膜失活^[3]。因此结晶态 TiO₂ 薄膜的低温制备近年来受到了国内外研究人员的关注^[4-7]。

在前期的工作中,我们采用溶胶-凝胶法制备了具有锐钛矿晶粒的 TiO₂ 溶胶^[8],用该溶胶涂膜后,薄膜不经高温热处理即具有光催化活性^[9]。因此增大了 TiO₂ 薄膜在不耐热及难加热等领域的应用。此外,由于多孔薄膜能有效地吸附被分解物,增加 TiO₂ 与被分解物的接触,提高薄膜的光催化分解效率^[10,11]。本工作进行了低温制备结晶 TiO₂ 多孔薄膜的尝试,采用球形苯丙乳液粒子为模板,将其与所制备的 TiO₂ 溶胶混合后涂膜,使用甲苯将薄膜中的苯丙乳液粒子溶解去除,在室温下获得多孔结构的锐钛矿型 TiO₂ 薄膜。并采用 SEM、UV-Vis 光谱等分析方法对其进行了表征,着重考察了多孔薄膜的光学性能、吸附性能和光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯(化学纯,上海美兴化工有限公司);盐酸(分析纯,杭州化学试剂有限公司);苯丙乳液(Vinacryl 7199 型,美国 National Starch & Chemical 公司);甲苯(分析纯,杭州化学试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

使用日本理学电机公司的 D/max-RA 型 X 射线衍射仪测试 TiO₂ 晶型, Cu K α 辐射源,靶电压 40 kV,靶电流 80 mA,采用石墨单色器滤波,波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim70^\circ$ 。采用日本 JEOL 公司的 JEM200CX 型透射电镜(加速电压 200 kV)对粒子的大小、形态进行观测。利用荷兰 FEI 公司的 SIRION 型场发射扫描电镜(加速电压 5 kV)观察

TiO₂ 薄膜的表面形貌。采用上海雷磁 PHS-25 型数显 pH 计对 pH 值进行测试。利用英国 Malvern 公司 Zetasizer 3000HSA 型 ζ 电位、纳米激光粒度仪对 ζ 电位进行测试。使用日本 HITACHI 公司的 U-4100 紫外-可见分光光度计,以载玻片为参比,对薄膜的紫外-可见吸收光谱和透射光谱进行测试;以去离子水为参比,对所选用罗丹明 B 水溶液在吸附过程以及光催化反应过程中的吸光度进行测试。

1.2 实验过程

按照文献^[8]报道的方法制备 TiO₂ 溶胶。将 15 g TiO₂ 溶胶、0.2 g 苯丙乳液以及 10 g 去离子水混合,磁力搅拌 1 h 后,陈化待用。以清洗干净的载玻片为镀膜基片,采用浸渍提拉法,用该混合液拉膜,提拉速率 $20\ \text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。湿膜在室温晾干,然后浸入甲苯中,超声振荡 15 min,取出后浸入无水乙醇中,超声振荡 1 min,最后用去离子水冲洗,干燥后获得 TiO₂ 多孔薄膜。本文约定从浸渍提拉制备薄膜到溶解去除薄膜中的苯丙乳液粒子为一次涂膜过程;经过多次涂膜,即可得到不同厚度的 TiO₂ 多孔薄膜。此外,使用上述 TiO₂ 溶胶,采用浸渍提拉法制备致密 TiO₂ 薄膜,提拉速率 $20\ \text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$,湿膜在室温下晾干,经重复提拉,获得不同厚度的致密 TiO₂ 薄膜。

按文献方法^[9],以罗丹明 B 水溶液(25 mL, 2 mg·L⁻¹)的光催化降解反应评价 TiO₂ 薄膜的光催化性能。在暗场条件下,采用相同的浓度和质量的罗丹明 B 水溶液测试薄膜的吸附性能,以吸附过程中罗丹明 B 水溶液吸光度的变化表征薄膜的吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 涂膜液及其组分表征

图 1 为 TiO₂ 溶胶室温干燥后粉体的 XRD 衍射图,可知该粉体为锐钛矿型。不过衍射峰强度较低,各峰均存在明显的宽化现象,说明溶胶中的 TiO₂ 结晶尚不完善,晶粒尺寸较小,利用 Scherrer 公式计算其平均尺寸约为 6.3 nm。

图 2 为经不同陈化时间后,涂膜液的 TEM 图片。在图 2(a)中,可以看到呈白色的球形苯丙乳液粒子,粒径为 100 nm 左右;在其周围颜色较暗的部分为 TiO₂ 溶胶粒子形成的薄膜,成膜粒子大小为 5~10 nm,与 X 射线衍射峰的宽化现象相符。图中苯丙乳液粒子呈白色,这是由 TEM 成像的衬度差异所决定。在涂膜液样品中, TiO₂ 溶胶粒子成膜后,透射电镜电子束较难透过,因此颜色较暗,同时,苯丙乳液粒子

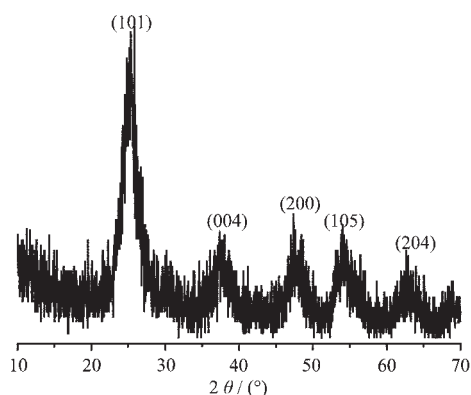
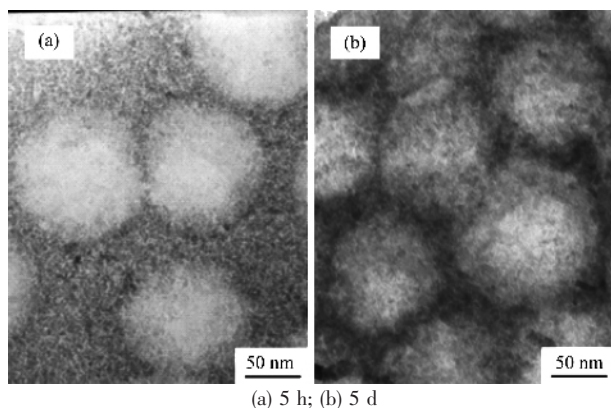
图 1 TiO₂ 溶胶室温干燥后的 XRD 图Fig.1 XRD pattern of the dried TiO₂ powder obtained at room temperature

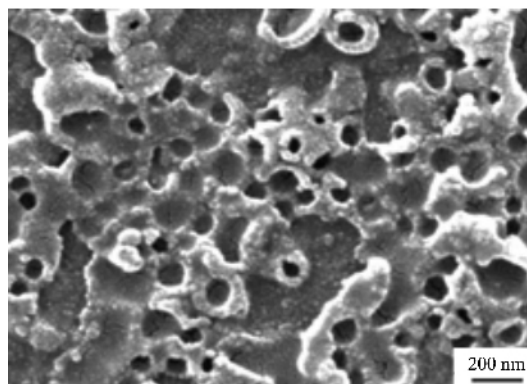
图 2 不同陈化时间下涂膜液粒子的 TEM 图片

Fig.2 TEM images of particles in the solutions with different aging time

可能对电子束的影响较 TiO₂ 膜小,所以相对于颜色较深的 TiO₂ 膜,其颜色较浅。随着陈化时间的增加,在 TEM 图像中,苯丙乳液粒子的颜色逐渐加深。

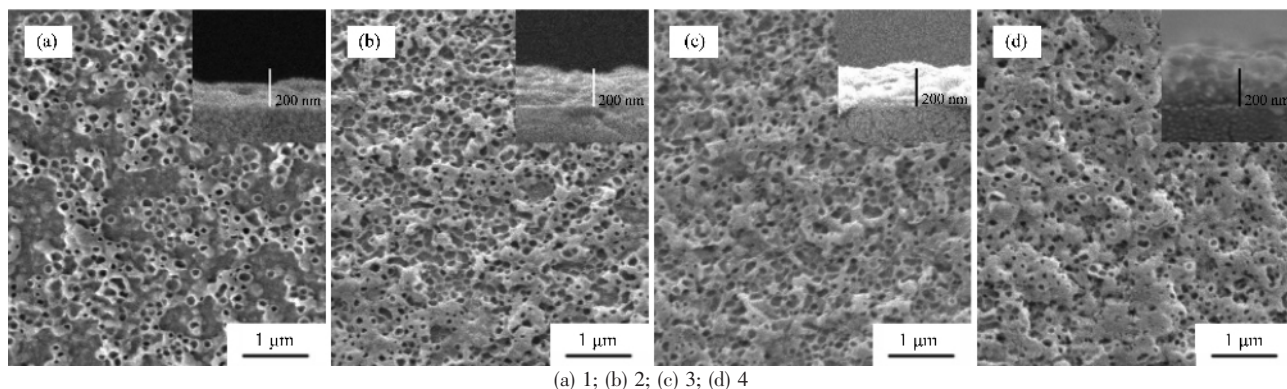
pH 值及 ζ 电位测试表明,TiO₂ 溶胶的 pH 值为 1.2,其 ζ 电位值为 35.6 mV;在加入苯丙乳液后,涂

膜液的 pH 值为 1.6,而在相同的 pH 值条件下,苯丙乳液的 ζ 电位值为 -11.4 mV。表明苯丙乳液加入 TiO₂ 溶胶后,两种粒子间存在静电吸引,TiO₂ 晶粒与苯丙乳液粒子发生异相凝聚(Heterocoagulation)^[12],使较小的 TiO₂ 晶粒附着包覆在苯丙乳液粒子表面。因此,从 TEM 图片中可以看到苯丙乳液粒子的颜色随着陈化时间的延长而加深。这一现象也表明该包覆过程进行较为缓慢,其原因可能是所用苯丙乳液中含有表面活性剂,表面活性剂通过空间位阻作用致使两者缓慢地聚集。此时,涂膜液的 ζ 电位为 34.8 mV,表明 TiO₂ 晶粒的包覆使苯丙乳液粒子表面的电荷状态发生了改变^[13]。图 3 展现了苯丙乳液粒子去除后,留下的 TiO₂ 壳状结构,再次证实了该包覆作用的存在。同时还可看到,通过苯丙乳液粒子表面 TiO₂ 晶粒的包覆,有利于苯丙乳液粒子去除后,TiO₂ 孔壁的形成。

图 3 TiO₂ 壳状结构的 SEM 图片Fig.3 SEM image of TiO₂ shell after eliminating styrene-acrylate spheres

2.2 TiO₂ 多孔薄膜的表征

经不同次数的涂膜,可获得不同厚度的 TiO₂ 多孔薄膜,其表面形貌及断面如图 4 所示。可以看到,

图 4 不同涂膜次数的 TiO₂ 多孔薄膜的 SEM 图片Fig.4 SEM images of surface morphology and cross section (inset images) of TiO₂ porous films with different coating cycles

一次涂膜所形成的薄膜较为稀疏, 在多孔区域之间还存在无孔的空白区域; 随着涂膜次数的增加, 空白区域消失, 薄膜表面的孔洞变得相当密集; 而与此同时, 再一次的涂膜又会对前面已经形成的孔洞造成堵塞, 产生尺寸较大的聚集体。因此可以看到, 当涂膜次数达 4 次后, 薄膜表面开始出现明显的孔洞较少的封闭区域。从薄膜的断面图可以看到, 随着涂膜次数的增加, 薄膜的厚度逐渐增大。

2.3 TiO_2 多孔薄膜的性能测试

2.3.1 UV-Vis 光谱测试

图 5 为 TiO_2 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱。随着涂膜次数的增加, 载玻片上负载的 TiO_2 增多, 因此薄膜的吸收峰强度逐渐增大。同时发现薄膜的吸收边随薄膜厚度的增加向长波方向移动。吸收边波长的漂移归因于薄膜中 TiO_2 晶粒大小的差异, 薄的 TiO_2 薄膜中含有相对较小的 TiO_2 晶粒, 由于量子尺寸效应, TiO_2 禁带变宽, 因此, 相对于块体 TiO_2 材料, 薄膜材料的吸收边波长显示出“蓝移”。而随着涂膜次数的增加, 上一次涂膜形成的 TiO_2 粒子成为了再次涂膜时的核, 并在此基础上长大, 使得量子效应减弱, 因此吸收边波长向长波长方向移动^[14]。从图 6 可以看到, 随涂膜次数的增加, 薄膜的透光率降低。这是由于随着涂膜次数的增加, 薄膜的多孔性发生了变化, 并产生了大尺寸的聚集体, 使得薄膜表面不均匀性增大, 入射光在薄膜表面的散射增强, 从而导致了薄膜透光率降低^[10]。

2.3.2 吸附性能测试

在暗场条件下, 考察 TiO_2 多孔薄膜的吸附性能。吸附性能主要受到溶液 pH 值、浓度、温度等因素的影响^[15], 为便于讨论, 本文选用了条件与下文光催化测试相同的罗丹明 B 溶液进行吸附。图 7 为罗丹明 B 溶液的浓度随薄膜吸附时间的变化曲线。

总体上看, 3 层薄膜的吸附性能最好, 其次为 4 层薄膜和 2 层薄膜, 而 1 层薄膜的吸附性能最差。吸附性能的变化表明薄膜的比表面积随着涂膜次数的增加先增大, 后降低。从图 4 可以看到, 一方面, 涂膜次数的增加使薄膜表面孔洞结构变得更加密集, 薄膜的比表面积增大; 但另一方面, 多次涂膜也会导致薄膜孔洞的堵塞, 当这一因素占主导时, 薄膜的比表面积减小。因此, 随涂膜次数的增加, 薄膜的吸附性能呈现出先升高, 后降低的变化趋势。

在前 90 min 内, 2 层薄膜吸附的罗丹明 B 多于 4 层薄膜, 这是由于多次涂膜引起了孔洞堵塞, SEM

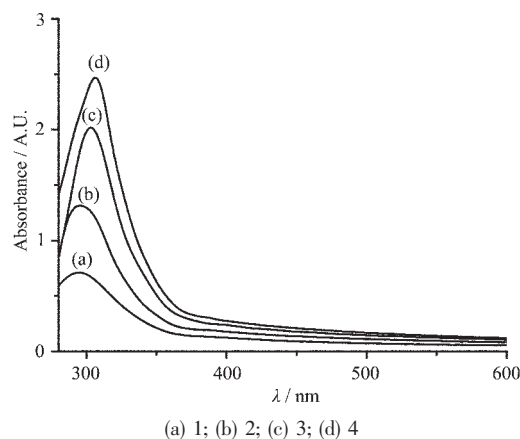


图 5 不同涂膜次数的 TiO_2 多孔薄膜的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of TiO_2 porous films with different coating cycles

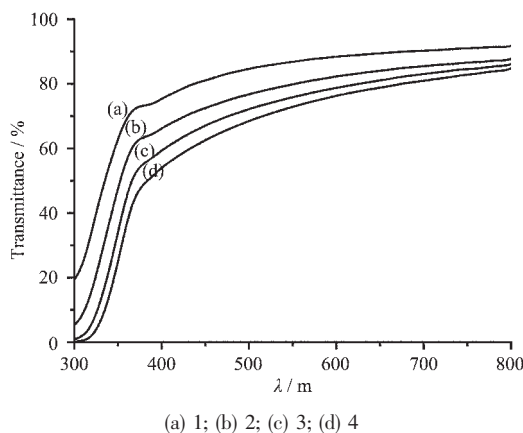


图 6 不同 TiO_2 多孔薄膜的 UV-Vis 透射光谱

Fig.6 UV-Vis transmittance spectra of TiO_2 porous films with different coating cycles

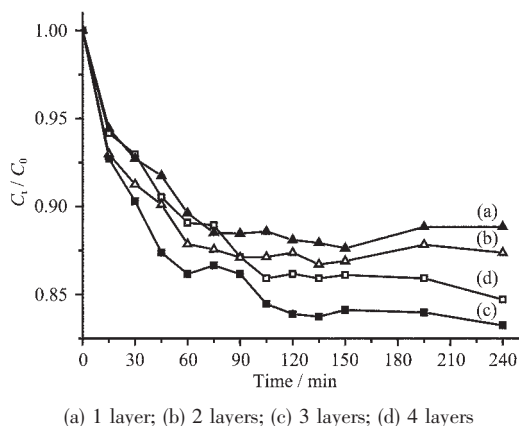


图 7 不同薄膜上罗丹明 B 的浓度随吸附时间的变化

Fig.7 Changes of normalized concentration of rhodamine B on different TiO_2 porous films with the adsorption time

照片也表明此时薄膜表面出现了大量孔洞较少的封闭区域;但随着吸附时间的增加,4层薄膜对罗丹明B的吸附量会继续增大,进而高于2层薄膜的吸附量,这可能是由于部分孔洞没有完全堵塞,形成了半封闭的孔结构,随着吸附时间的增加,罗丹明B溶液通过毛细渗透等作用进入孔内部,导致吸附量继续增大。此外,从3层薄膜在吸附1h后出现的吸附平台以及后来吸附量的继续增大,也可证实该薄膜中半封闭孔结构的存在。

随着吸附时间的增加,特别是在150 min后,1层和2层薄膜所对应吸附的罗丹明B溶液浓度反而增大,这可能是由于吸附达到饱和后,水分的蒸发成为了影响罗丹明B溶液浓度的主要因素,导致了溶液浓度的升高。而3层、4层薄膜所对应吸附的罗丹明B溶液也出现了浓度先升高后降低的现象,一方面说明了多孔吸附和水分蒸发对溶液浓度的共同影响;另一方面也表明由于半封闭孔洞的存在,经过长时间的毛细渗透等作用能进一步增加多孔薄膜对罗丹明B的吸附。

2.3.3 光催化性能测试

图8为TiO₂多孔薄膜对罗丹明B的光催化分解随光照时间的变化。可以看到TiO₂多孔薄膜的光催化活性由高到低依次为:3层薄膜>2层薄膜>4层薄膜>1层薄膜。此外,从图8插图还可以看到紫外光照1h后,经3次涂膜的致密TiO₂薄膜对罗丹明B的分解最大,达到了54.9%,介于4层多孔薄膜和

1层多孔薄膜之间。可见,多孔性有利于提高TiO₂薄膜的光催化活性;而薄膜的多孔性和涂膜次数共同影响了薄膜的光催化活性。

多孔性对薄膜光催化活性的影响,主要表现为多孔结构能增加薄膜的比表面积,从而提高对罗丹明B的吸附,增大TiO₂与罗丹明B的接触。由于多孔TiO₂薄膜对罗丹明B的催化分解模式是吸附+光催化氧化^[11],即通过吸附、氧化,再吸附、再氧化的循环过程催化分解罗丹明B。因此,由多孔性导致的吸附性能的提高是薄膜光催化活性增强的主要原因。

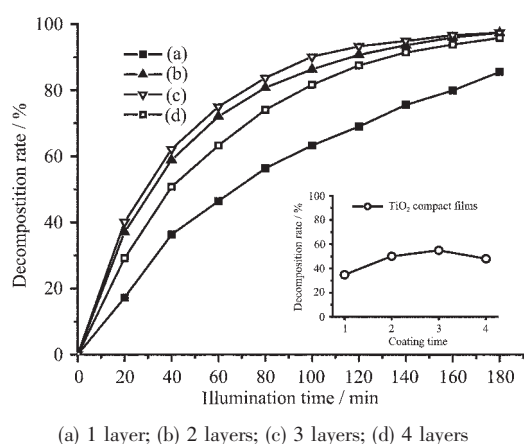
从图7可以看到,在TiO₂多孔薄膜浸入罗丹明B溶液后的短时间内,多孔薄膜会迅速吸附罗丹明B,其中,2层、3层薄膜具有较高的吸附性能,因此有利于获得较高的光催化分解速率(如图8)。在经光照40 min后,多层多孔薄膜对罗丹明B的分解都达到了50%以上,随着罗丹明B的快速分解其浓度迅速降低,导致罗丹明B在薄膜上的吸附驱动力减小,吸附作用减弱^[16],光催化反应逐渐趋于缓和。这表明,TiO₂多孔薄膜在反应初期的吸附能力是影响薄膜光催化活性的重要因素。

涂膜次数对薄膜光催化活性的影响,主要体现在对TiO₂的负载量、光的利用、以及光生电荷迁移的影响上。2层薄膜的TiO₂负载量和孔密度都优于1层薄膜,因此2层薄膜具有较高的光催化活性。随薄膜厚度的继续增加,薄膜表面的不均匀性增大,薄膜对光的透过率降低,从而减少了薄膜内部对光的利用率,光生电子-空穴的数量下降,最终导致薄膜的光催化活性降低^[10]。而且,薄膜厚度过大不利于光生电荷迁移至催化剂表面,影响光催化活性^[17]。此外,随着涂膜次数的增加,成膜粒子的尺寸增大,也会影响到光生电荷的有效迁移和分离,致使光催化活性降低^[18]。

由以上因素共同影响,我们可以看到3层薄膜虽然在TiO₂负载量和比表面积上都高于2层薄膜,但两者的光催化性能相差不大;4层薄膜在光催化反应初期的吸附能力较差,而且薄膜过厚对光的利用效率和光生电荷的迁移、分离产生了不利影响,导致其光催化活性明显降低;而1层薄膜的TiO₂负载量少,比表面积较小,因此光催化活性最低。

3 结 论

(1) 以球形苯丙乳液粒子为模板,将其加入具有锐钛矿晶粒的TiO₂溶胶中。涂膜后,采用甲苯选择



Inset is the decomposition rate of rhodamine B on TiO₂ compact films with different coating cycles, illumination for 1 h

图8 不同薄膜上罗丹明B的分解随吸附时间的变化

Fig.8 Changes of decomposition of rhodamine B on different TiO₂ porous films with the illumination time

性地将苯丙乳液粒子从薄膜上溶解去除,在室温下获得锐钛矿型多孔 TiO₂ 薄膜。

(2) 在涂膜液中, TiO₂ 晶粒通过异相凝聚作用包覆在苯丙乳液粒子表面上,这有利于苯丙乳液粒子去除后,形成一定厚度的 TiO₂ 孔壁。

(3) TiO₂ 多孔薄膜的吸光度随涂膜次数的增加而提高,透光率随涂膜次数的增加而降低,吸收边波长向长波方向移动。

(4) TiO₂ 多孔薄膜的吸附性能随涂膜次数的增加呈现出先升高,后降低的变化趋势;多次涂膜会在薄膜中产生半封闭的孔洞,经过长时间的毛细渗透等作用能进一步增加薄膜对罗丹明 B 的吸附。

(5) TiO₂ 多孔薄膜的光催化活性主要受到薄膜在光催化反应初期的吸附能力的影响。此外, TiO₂ 的负载量、光的利用效率、以及光生电荷迁移及其分离等因素也是影响薄膜光催化活性的原因。

参考文献:

- [1] Trapalis C C, Keivanidis P, Kordas G, et al. *Thin Solid Films*, **2003**, **433**:186~190
- [2] Fretwell R, Douglas P. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem*, **2001**, **143**:229~240
- [3] CHEN Song-Zhe(陈崧哲), ZHANG Peng-Yi(张彭义), ZHU Wang-Peng(祝万鹏), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(11):1265~1272
- [4] GE Lei(戈磊), XU Ming-Xia(徐明霞), SUN Ming(孙明). *Guisuanyan Xuebao (J. Chin. Ceram. Soc.)*, **2006**, **34**(5):536~540
- [5] Mane R S, Hwang Y H, Lokhande C D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **246**:271~278
- [6] RONG Jian-Na(彤建娜), ZHAO Xiu-Jian(赵修建), LIU Bao-Shun(刘保顺), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(3):546~550
- [7] Saylkan F, Asiltürk M, Erdemolu S, et al. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**:230~235
- [8] FANG Ming(方明), GAO Ji-Wei(高基伟), YANG Hui(杨辉), et al. *Guisuanyan Xuebao (J. Chin. Ceram. Soc.)*, **2006**, **34**(4):438~441
- [9] YANG Hui(杨辉), SHEN Qian-Hong(申乾宏), GAO Ji-Wei(高基伟), et al. *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **2005**, **26**(10):839~841
- [10] Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N. *Thin Solid Films*, **2000**, **379**:7~14
- [11] Kim D S, Park Y S. *Chem. Eng. J.*, **2006**, **116**:133~137
- [12] Kun R, Mogyorósi K, Dékány I. *Appl. Clay Sci.*, **2006**, **32**:99~110
- [13] Jang I B, Sung J H, Choi H J, et al. *Synth. Met.*, **2005**, **152**:9~12
- [14] Jernigoj U, tangar U L, Trebe P, et al. *Thin Solid Films*, **2006**, **495**:327~332
- [15] Annadurai G, Juang R S, Lee D J. *J. Hazard. Mater.*, **2002**, **92**:263~274
- [16] Kadirvelu K, Karthika C, Vennilamani N, et al. *Chemosphere*, **2005**, **60**:1009~1017
- [17] HE Yu(何昊), ZHU Yong-Fa(朱永法), YU Fang(喻方), et al. *Wuji Cailiao Xuebao (J. Inorg. Mater.)*, **2004**, **19**(2):385~390
- [18] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**:16646~16654