

具有稳定可见光催化活性 TiO_2 薄膜的常温制备

申乾宏¹ 杨 辉^{*,1,2} 高基伟^{1,2}

(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: 采用溶胶-凝胶法, 通过钛酸丁酯水解制备了具有锐钛矿-金红石-板钛矿混晶晶粒的 TiO_2 溶胶。以四磺酸酞菁铜(CuTsPc)为敏化剂, 经水浴加热后获得具有可见光响应活性的 TiO_2 溶胶。使用该溶胶浸渍-提拉涂膜, 在室温下晾干即可得到酞菁敏化的 TiO_2 薄膜(CuTsPc-TiO_2)。对敏化溶胶的制备条件及薄膜的性能进行了考察, 并探讨了 CuTsPc 的负载机理。结果表明: 延长水浴时间或提高 TiO_2 溶胶中的 CuTsPc 浓度有利于增大薄膜中 CuTsPc 的负载量。随着薄膜中 CuTsPc 量的增加, 薄膜的可见光催化活性增强, 但 CuTsPc 负载过多又会导致薄膜光催化活性降低。 CuTsPc 通过静电作用在 TiO_2 胶粒表面发生吸附, 从而实现在薄膜中均匀、牢固的负载, 保证了 CuTsPc-TiO_2 薄膜在循环使用过程中的稳定性。

关键词: 二氧化钛; 混晶; 敏化; 四磺酸酞菁铜; 可见光; 光催化

中图法分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1758-05

Ambient-temperature Preparation of TiO_2 Films with Stable Visible-light Photocatalytic Activity

SHEN Qian-Hong¹ YANG Hui^{*,1,2} GAO Ji-Wei^{1,2}

(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: By means of sol-gel method, TiO_2 sol containing anatase-rutile-brookite mischcrystal grains was synthesized through the hydrolyzation of butyl titanate. Copper(II) phthalocyanine tetrasulfonic acid (CuPcTs) was added into TiO_2 sol, and phthalocyanine sensitized TiO_2 sol with visible-light response was prepared after heating in the water bath. Sensitized mischcrystal TiO_2 film (CuTsPc-TiO_2) was obtained from the as-prepared sol by a dip-coating technique at room temperature. The preparation condition of the sensitized sol and the properties of CuTsPc-TiO_2 film were investigated, and the loading mechanism of CuTsPc was also discussed. The results show that prolonging the time in water bath or raising the CuPcTs concentration in TiO_2 sol are helpful for increasing the amount of CuPcTs supported in the film. The visible-light photocatalytic activity of the film is increased with the amount of CuPcTs , but too much CuPcTs will decrease the photocatalytic activity of the catalyst. CuPcTs can be loaded in the film uniformly and firmly via adsorption on the TiO_2 colloidal particles due to electrostatic attraction, and this ensures the stability for repeated use of CuTsPc-TiO_2 films.

Key words: titania; mischcrystal; sensitization; copper(II) phthalocyanine tetrasulfonic acid; visible light; photocatalysis

TiO_2 光催化作用在环境污染治理方面已经获得了较为广泛的研究和应用, 其应用形式主要有悬浮型和负载型两种。负载型的透明 TiO_2 薄膜能有效利

用光线, 并可实现在不同基材上的负载, 从而克服了悬浮型粉体催化剂光利用效率低、易聚集、难回收的问题, 具有较好的应用前景^[1,2]。目前 TiO_2 薄膜的制

收稿日期: 2007-07-16。收修改稿日期: 2007-08-27。

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。

备方法较多,其中溶胶-凝胶法以其成本低、容易控制、组成均一等优点成为了较多采用的方法^[2-5],通过溶胶涂膜、凝胶膜的晶化热处理等工艺获得结晶 TiO₂ 薄膜。而近年来通过利用含有结晶 TiO₂ 胶粒的溶胶常温涂膜,成为了溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 薄膜的一种新的形式^[6-8]。而且,该方法常温制备的特点使 TiO₂ 薄膜在一些有机聚合物材料表面负载成为了可能,同时通过喷涂、刷涂等方式,还可实现在诸如地面、墙面等大面积基材上的应用。然而,TiO₂ 本身较大的禁带宽度决定了只有能量较高的紫外线才能激发其光催化活性,这限制了 TiO₂ 的实际应用。

目前主要采用复合掺杂改性,贵金属沉积,染料敏化等手段^[3,9-12],增加 TiO₂ 光催化材料对可见光的利用。在染料敏化方面,较多研究通过吸附作用将染料分子吸附在 TiO₂ 上^[12-14],该方法简单便捷,但存在表面染料在使用过程中易脱附流失的问题。此外,染料分子在光照下的稳定性,特别是在 TiO₂ 光催化作用下的稳定性,是染料敏化需要考虑的问题。过渡金属酞菁及其衍生物由于具有较好的光稳定性,其对称的结构不易被分解,而且对蓝绿光有较强的吸收,对太阳光有较高的利用率,因此在染料敏化 TiO₂ 的研究中得到了较好的应用^[4,12-15]。本工作以水溶性的四磺酸酞菁铜(CuTsPc)为敏化剂,将其加入到具有

锐钛矿-金红石-板钛矿混晶晶粒的 TiO₂ 溶胶中。通过水浴搅拌加热,冷凝回流,获得 CuTsPc 敏化的可见光响应型混晶 TiO₂ 溶胶,采用溶胶直接涂膜,常温下获得具有可见光催化活性的 TiO₂ 薄膜,并解决了传统制备方法染料易脱附流失的问题。本工作同时考察了溶胶及薄膜的结构和性能,并对 CuTsPc 的负载机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 材料制备

采用溶胶-凝胶法,按文献^[8]方法制备 TiO₂ 溶胶。其中钛酸丁酯、水、无水乙醇、盐酸质量比为 8:100:4:1。将一定量的四磺酸酞菁铜(CuTsPc)溶解到所制备的 TiO₂ 溶胶中,倒入三口烧瓶,置于 80 ℃ 水浴中加热,并冷凝回流,同时进行搅拌,搅拌速率 400 r·min⁻¹。经一定时间后,获得 CuTsPc 敏化的 TiO₂ 溶胶。采用浸渍提拉法制备薄膜,提拉速率 20 cm·min⁻¹,湿膜在室温下晾干,然后重复提拉 1 次,晾干后即获得 CuTsPc-TiO₂ 薄膜样品。此外,在不添加 CuTsPc 的条件下,采用相同的水浴热处理和薄膜制备工艺,获得未敏化的纯 TiO₂ 溶胶及薄膜样品。以上所制备溶胶样品详见表 1,获得的薄膜样品与相应的溶胶样品编号相同。

表 1 溶胶样品的制备条件

Table 1 Preparation conditions of the sol samples

Samples	TiO ₂ sol / g	Copper phthalocyanine / g	Water bath temperature / ℃	Water bath time / h
T0	20	0	80	8
T-Pc1	20	0.018	80	0.5
T-Pc2	20	0.018	80	3
T-Pc3	20	0.018	80	8
T-Pc4	20	0.036	80	8
T-Pc5	20	0.072	80	8
T-Pc6	20	0.108	80	8

1.2 测试表征

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 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,闪烁计数器测量衍射强度,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用日本 JEOL 公司的 JEM200CX 型透射电镜(加速电压 200 kV)对 TiO₂ 溶胶粒子的大小、形态进行观察。采用日本 HITACHI 公司的 U-4100 紫外-可见分光光度计,以载玻片为参比,测试薄膜的紫外-可见吸收光谱。

以罗丹明 B 的光催化降解评价薄膜的可见光催化活性,其测试方法按照文献^[8]进行。其中光源为普通照明用日光灯(20 W);罗丹明 B 水溶液的用量为 25 g,浓度为 3 mg·L⁻¹;用于光催化反应的镀膜载玻片为 4 片。使用紫外-可见分光光度计对罗丹明 B 水溶液在光催化反应过程中的吸光度进行测试。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

将少量 TiO₂ 溶胶在室温下晾干,研磨后获得

TiO₂ 粉末,图 1 为该粉末的 XRD 图。可知室温晾干获得的 TiO₂ 粉末以锐钛矿为主要晶型,并含有少量

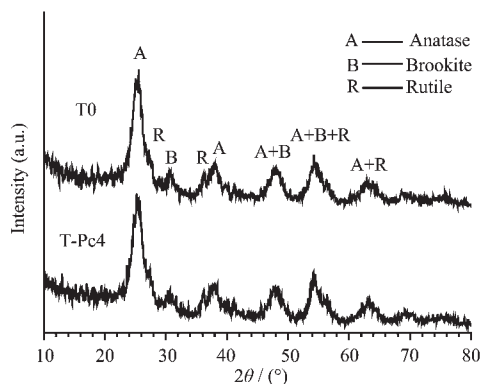
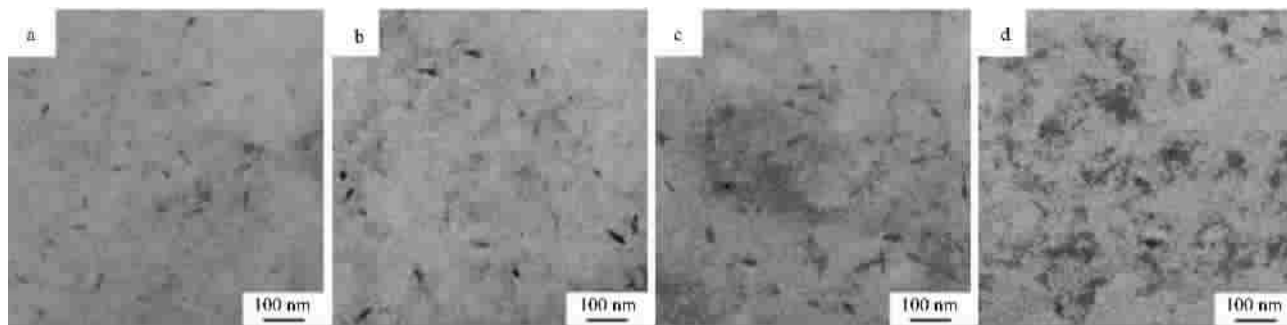


图 1 TiO₂ 溶胶室温晾干后粉末的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the dried TiO₂ powder obtained at room temperature



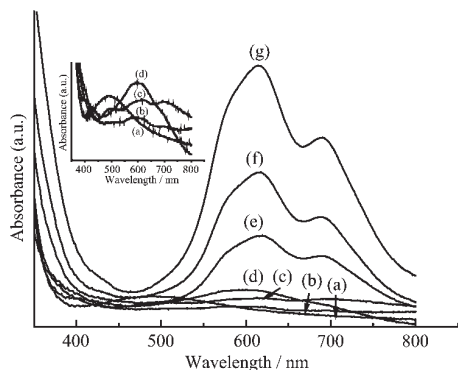
(a) T-Pc1; (b) T-Pc2; (c) T-Pc3; (d) T0

图 2 不同 TiO₂ 溶胶样品的 TEM 图片

Fig.2 TEM images of different TiO₂ sols

2.3 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱

从图 3 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱可以看到, CuTsPc-TiO₂ 薄膜样品对 600~700 nm 范围的可见光产生了吸收, 这对应于 CuTsPc 的 Q 带吸收, 690 和 615 nm 左右的吸收峰分别归属于 CuTsPc 的单体和



(a) T0; (b) T-Pc1; (c) T-Pc2; (d) T-Pc3; (e) T-Pc4; (f) T-Pc5; (g) T-Pc6

图 3 不同 TiO₂ 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of various TiO₂ films

的金红石和板钛矿晶相。这是由于溶胶中已具有了 TiO₂ 晶粒, 因此溶胶在室温晾干后即可获得结晶的 TiO₂^[7]。不过其结晶衍射峰强度较低, 并出现宽化现象, 说明溶胶中的 TiO₂ 结晶尚不完善, 晶粒尺寸较小。此外, 还可以看到 CuTsPc 的加入对 TiO₂ 的晶型及衍射峰强度没有影响。

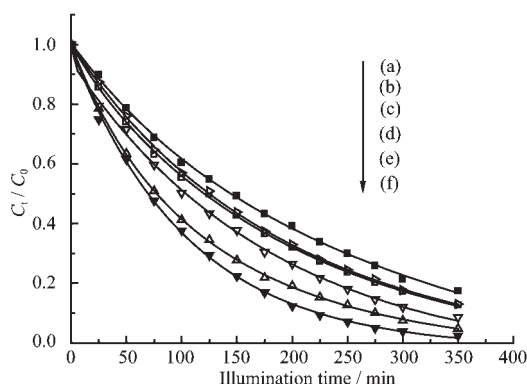
2.2 溶胶的 TEM 测试

图 2 为不同溶胶样品的 TEM 图片。可以看到溶胶中含有短柱状粒子, 在其周围还存在更为细小的胶粒。随着溶胶水浴加热时间的增长, 柱状粒子长大。对于未添加铜酞菁的 TiO₂ 溶胶, 经 8 h 水浴加热后, 粒子出现了聚集现象(图 2d); 而经相同加热时间的 T-Pc3 溶胶, 其粒子较为分散, 可见, 铜酞菁的加入能有效减少 TiO₂ 粒子间的相互作用, 避免粒子发生聚集。

聚集体^[6]。同时, 薄膜在波长小于 400 nm 处的吸收强度增大, 这是由 CuTsPc 在 300~400 nm 范围的 B 带吸收所引起。随着 TiO₂ 溶胶中 CuTsPc 加入量的增加, 所获得的 CuTsPc-TiO₂ 薄膜在 CuTsPc 吸收带处的光吸收强度增强, 表明薄膜中的 CuTsPc 负载量增大。在图 3 插图中还可看到, 随着水浴热处理时间的增加, CuTsPc 的 Q 带吸收强度增强, 说明延长水浴热处理时间有利于提高 CuTsPc 在薄膜中的负载量。此外, 插图中可清晰看到纯 TiO₂ 薄膜在约 500 nm 处有一较弱吸收峰, 这可能是由于光的干涉产生的。

2.4 薄膜的可见光催化性能分析

为了解薄膜在实际应用条件下的光催化活性, 直接以普通照明用日光灯为光源, 考察了薄膜在其照射下对罗丹明 B 的分解。图 4 为不同 TiO₂ 薄膜对罗丹明 B 的光催化分解随光照时间的变化。可以看到在日光灯照射下, 未经 CuTsPc 敏化的纯 TiO₂ 薄



(a) T0; (b) T-Pc6; (c) T-Pc2; (d) T-Pc5; (e) T-Pc3; (f) T-Pc4

图 4 不同薄膜上罗丹明 B 的归一化浓度随光照时间的变化

Fig.4 Normalized concentration of rhodamine B as a function of illumination time over different TiO_2 films

膜能使罗丹明 B 发生褪色。这一方面可能是由于日光灯发出的微量紫外线激发了 TiO_2 的光催化活性;另一方面,罗丹明 B 在 550 nm 左右存在吸收,能在可见光照射下通过自身对 TiO_2 的敏化作用产生分解褪色^[7]。当 TiO_2 薄膜中负载 CuTsPc 后,薄膜对罗丹明 B 的分解效率进一步提高,其中, T-Pc4 的光催化反应速率相对于纯 TiO_2 薄膜提高了约 1 倍,这主要归因于 CuTsPc 对 TiO_2 的敏化作用。在可见光激发下, CuTsPc 电子发生跃迁,由于 CuTsPc 分子的最低空余轨道(LUMO)的电位高于 TiO_2 的导带电位,因此 CuTsPc 的光生电子会向 TiO_2 导带注入,并通过一系列反应产生具有较高氧化活性的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等基团,从而使 TiO_2 在可见光照下具有催化降解能力。随 CuTsPc 负载量的增加, TiO_2 薄膜的光催化活性逐渐增大,但超过一定量后,成膜 TiO_2 粒子表面过高的 CuTsPc 浓度,将导致其激发态淬灭,使得敏化效果减弱;而且过多的 CuTsPc 还会占据 TiO_2 薄膜表面活性位,导致光量子产率减小,从而降低了 CuTsPc- TiO_2 薄膜的光催化活性^[4,12,15,18]。

对纯 TiO_2 薄膜(T0)和催化效果较好的 T-Pc4 薄膜进行了循环实验考察(使用 5 次)。结果表明两者循环使用的光催化活性都比首次使用时低,并分别保持稳定在首次使用的 89%和 85%左右。由图 5 可以看到,在薄膜使用 1 次后,薄膜在 500 nm 左右的吸收强度增大,这主要是由于光催化反应的中间产物罗丹明在薄膜表面产生了吸附,这使得薄膜再次使用时的光催化活性降低^[5,19]。此外,从图 5b 还观察到,薄膜中 CuTsPc 的 Q 带吸收强度降低,表明薄膜

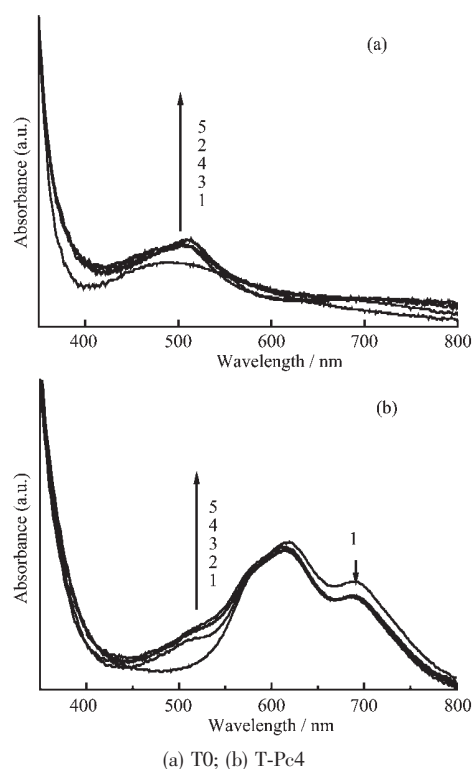


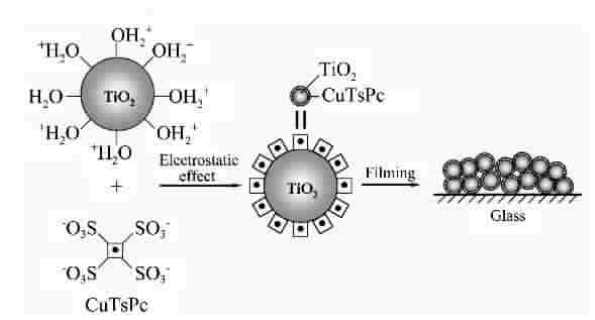
图 5 TiO_2 薄膜循环使用前的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of TiO_2 films before being used circularly

上 CuTsPc 负载量减少,这主要是由于部分沉积在薄膜表面的 CuTsPc 在光催化过程中溶解到了罗丹明 B 水溶液中。从图 5 还可以看到,薄膜的吸收光谱只是在使用 1 次后发生了显著变化,以后的使用对薄膜的吸收光谱影响不大,因此薄膜的光催化活性趋于稳定。

2.5 CuTsPc 负载机理的探讨

本文中, TiO_2 溶胶为强酸性($\text{pH}=0.96$),液相中质子浓度较高,由于 TiO_2 胶粒表面具有一定数量的羟基(-OH),表面羟基容易获得质子形成 Ti-OH_2^+ 而带正电;此外,由 TiO_2 溶胶的 pH 值低于其等电点,也可以得出此时溶胶中的 TiO_2 胶粒带正电荷^[20]。在 CuTsPc 溶入 TiO_2 溶胶后,电离产生的 $-\text{SO}_3^-$ 带负电,使得 CuTsPc 分子通过静电作用在 TiO_2 胶粒上附着^[21](如图 6 所示)。然而由于溶胶中质子浓度较高,会限制 CuTsPc 电离产生 $-\text{SO}_3^-$,因此完全依靠自身的静电作用不易实现 CuTsPc 的有效负载。所以本工作在两者混合后,对其进行水浴热处理,并高速搅拌,通过外加能量加剧 CuTsPc 分子和 TiO_2 胶粒的碰撞,促进 CuTsPc 在 TiO_2 胶粒上附着。此外,通过增大溶胶中 CuTsPc 的浓度,还可打破电离平衡,产

图 6 CuTsPc 在 TiO_2 上的负载示意图Fig.6 The scheme of CuTsPc loading on TiO_2

生较多的 $-\text{SO}_3^-$, 从而有利于 CuTsPc 分子在 TiO_2 胶粒上附着。这可以从另一个实验现象得到验证, 即在 TiO_2 溶胶中适量加入 CuTsPc 不会影响溶胶的稳定性, 而过多的 CuTsPc 则会使溶胶发生聚沉。所以, 在图 3 中可以看到, 水浴加热时间的延长和溶胶中 CuTsPc 浓度的提高, 都有利于薄膜中 CuTsPc 负载量增大。

在溶胶提拉成膜后, 湿膜中溶剂的蒸发使 TiO_2 胶粒浓度提高, 由布朗运动引起的碰撞增加, 加剧了胶粒间的聚集并发生键合, 形成由 TiO_2 胶粒组成的薄膜^[22], 因此附着在胶粒表面的 CuTsPc 能均匀地负载于薄膜中。而且胶粒在基材上紧密堆积形成薄膜后, CuTsPc 会随堆积在内层的 TiO_2 胶粒负载到薄膜内部, 而外层的 TiO_2 胶粒则会起到阻挡内部 CuTsPc 与外界接触的作用, 从而有效避免了 CuTsPc 在使用过程中的流失(如图 6 所示)。因此, 在图 5 中可以看到, 所制备的 CuTsPc- TiO_2 薄膜在第一次使用后, 由于位于薄膜表面的 CuTsPc 的溶解流失, 薄膜中 CuTsPc 的 Q 带吸收强度显著降低, 而在以后的使用过程中, 薄膜中的 CuTsPc 负载量基本保持稳定。这表明了外层 TiO_2 胶粒保护作用的存在, CuTsPc 因此能够牢固地负载于薄膜中。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法, 以 CuTsPc 为敏化剂, 制备了含有锐钛矿-金红石-板钛矿混晶的可见光响应型 TiO_2 溶胶。CuTsPc 分子通过静电作用在 TiO_2 胶粒表面附着, 使得 CuTsPc 在溶胶室温成膜后, 能均匀牢固地负载于薄膜中, 因而有利于敏化效果的发挥和薄膜的循环使用。通过改变水浴加热时间或溶胶中 CuTsPc 的浓度, 能有效调节薄膜中 CuTsPc 的负载量, 从而获得具有较高可见光催化活性的 CuTsPc- TiO_2 薄膜。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, **2000**, **1**(1):1~21
- [2] Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, **37**(20):4785~4789
- [3] Miyauchi M, Nakajima A, Watanabe T., et al. *Chem. Mat.*, **2002**, **14**(11):4714~4720
- [4] Ohmori Y, Itoh E, Miyairi K. *Thin Solid Films*, **2006**, **499**(1~2):369~373
- [5] Mills A, Crow M, Wang J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(14):5520~5525
- [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] 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
- [8] YANG Hui(杨辉), SHEN Qian-Hong(申乾宏), GAO Ji-Wei(高基伟). *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **2005**, **26**(10):839~841
- [9] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**, **293**:269~271
- [10] Gracia F, Holgado J P, Caballero A, et al. *J Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(45):17466~17476
- [11] LU Wen-Sheng(鲁文升), XIAO Guang-Can(肖光参), LI Dan-Zhe(李旦振), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(10):1495~1499
- [12] Mele G, Ciccarella G, Vasapollo G, et al. *Appl. Catal. B*, **2002**, **38**(4):309~319
- [13] Iliev V, Tomova D, Bilyarska L, et al. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2003**, **159**(3):281~287
- [14] He J, Hagfeldt A, Lindquist S-E, et al. *Langmuir*, **2001**, **17**(9):2743~2747
- [15] Ranjit K T, Willner I. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**(47):9397~9403
- [16] Lvov Y M, Kamau G N, Zhou D L, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, **212**(2):570~575
- [17] Chatterjee D, Mahata A. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2002**, **153**(1~3):199~204
- [18] Ozoemena K, Kuznetsova N, Nyokong T. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2001**, **139**(2~3):217~224
- [19] Watanabe T, Takizawa T, Honda K. *J. Phys. Chem.*, **1977**, **81**(19):1845~1851
- [20] Yu J, Zhao L, Cheng B, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, **96**(2~3):311~316
- [21] Deng H, Mao H, Lu Z, et al. *Thin Solid Films*, **1998**, **315**(1~2):244~250
- [22] SHEN Qian-Hong(申乾宏), CAI Zhen-Qian(蔡振钱), YANG Hui(杨辉), et al. *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **2007**, **28**(2):153~157