

从水溶液中沉积光催化活性 TiO_2 薄膜*

周 磊 赵文宽 方佑龄

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

摘要: 将基质玻璃片浸渍在含配合物 TiF_6^{2-} , F^- 离子捕获剂 H_3BO_3 , 及加有结晶诱导剂 TiO_2 纳米晶的过饱和水溶液中, 在基质上沉积 TiO_2 薄膜. 在沉积温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 和 TiF_6^{2-} 水溶液的浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 及反应物 TiF_6^{2-} 和 H_3BO_3 的摩尔比为 $1:2\sim 4$ 的条件下, 能得到透明锐钛矿型 TiO_2 的薄膜. 膜的厚度随沉积时间的延长而增加, 当沉积时间为 9 h 时, 膜厚约为 260 nm . 用 AFM 观察 TiO_2 薄膜的形貌, 其表面都较均匀平滑. 由 FTIR 光谱图看出, 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 下沉积的 TiO_2 膜已与玻璃片间形成了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键. 通过亚甲兰的光催化降解, 评价经不同温度热处理后 TiO_2 薄膜的光催化活性, 结果表明, 经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理的 TiO_2 薄膜具有最高的光催化活性, 其活性相当于 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 下沉积所得 TiO_2 薄膜的 5 倍.

关键词: 水溶液中沉积; 锐钛矿型 TiO_2 薄膜; 光催化

PACC: 8220

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)S0-0094-05

1 引言

现阶段制备 TiO_2 薄膜的主要方法有溅射, 化学气相沉积和溶胶-凝胶技术. 近年来, Nagayam^[1] 提出了一种从水的过饱和溶液沉积金属氧化物和金属氧化物先驱体薄膜的新方法. 用此法不需特殊的设备, 只要在适当的反应溶液中浸入基质, 室温下就能在具有大表面积和/或复杂形状的基质上沉积金属氧化物和金属氧化物先驱体薄膜. Deki^[2] 发展了这种方法, 研究了在 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水溶液中加入 H_3BO_3 沉积 TiO_2 薄膜, XRD 分析表明, 在室温下得到的是非晶 TiO_2 . 为了制得具有锐钛矿相结构的 TiO_2 薄膜, 我们采用了在 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水溶液中加入 H_3BO_3 控制沉积 TiO_2 薄膜的同时, 加入锐钛矿型 TiO_2 纳米晶作结晶诱导剂, 在 $35\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度条件下, 直接在玻璃基质上获得了透明的锐钛矿型 TiO_2 薄膜^[3]. 本工作进一步研究了沉积温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时在玻璃基质上制得的 TiO_2 薄膜, 经不同温度热处理后的光催化活性.

2 实验

2.1 TiO_2 薄膜的制备

配制含 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 浓度 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 H_3BO_3 浓度 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合水溶液, 加入少量锐钛矿型 TiO_2 纳米晶^[4], 搅拌后过滤得反应溶液. 将分别经稀 HNO_3 、无水乙醇和蒸馏水超声洗涤后的玻璃片垂直放置在沉积用反应溶液中, 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 下静置 9 h 沉积 TiO_2 薄膜, 取出后, 用水冲洗干净, 自然晾干, 再经不同温度热处理 2 h .

2.2 结构和性能测试

用岛津 LabX XRD-6000 型 X 射线衍射仪, 对从 TiO_2 薄膜所得粉体进行物相分析 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154\text{ nm}$). 用岛津 UV-1601 型紫外-可见分光光度计测定 TiO_2 薄膜在可见光区范围的透过率和干涉光谱, 并评价 TiO_2 薄膜的光催化活性. 用 NEXUS 670 型 FT-IR 光谱仪三点全反射法 (A. T. R) 测定

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20073030)

方佑龄 男, 教授, 主要从事纳米材料的制备、性能及应用研究.

薄膜与基质的成键情况. 用 Seiko Instrument SPI 3700 型原子力显微镜观察 TiO₂ 薄膜的三维显微图象. 用北京师范大学光电仪器厂 UV-A 型紫外辐射计测定紫外光的辐照强度.

2.3 光催化活性的测定

用紫外光照射, 对玻璃基质上沉积的 TiO₂ 薄膜进行亲水化处理. 将已处理的 TiO₂ 薄膜浸渍在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝水溶液中 1h, 使基质上的 TiO₂ 薄膜吸附亚甲基蓝. 取出后将其垂直放置在暗处的干燥器内, 使其干燥. 再按一定时间间隔经紫外光照射后, 用紫外-可见吸收分光光度计, 在 $\lambda = 586 \text{ nm}$ 处, 测定每次光照后的吸光度. 以亚甲基蓝光照后吸光度的变化量与光照时间的关系作图, 求得吸光度的初期变化速度表示 TiO₂ 薄膜的光催化活性^[3].

3 结果与讨论

3.1 沉积透明性 TiO₂ 薄膜的条件

沉积用反应溶液的组成决定了沉积膜的透明性, 当 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 溶液的浓度在 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由于溶液浓度过稀, 成膜时间很长; 浓度在 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, 能得到透明性好的薄膜. 在已选定的 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 溶液浓度范围内, 当加入 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 与 H_3BO_3 的摩尔比为 1:2~4 时能得到透明且晶化度较高的薄膜, 超出此范围不能得到同时具备以上两种性能的薄膜.

3.2 薄膜的紫外可见吸收光谱

图 1 是在 35℃ 下, 经不同沉积时间所得 TiO₂ 薄膜的紫外可见吸收光谱图. 从图可以观察到, 在波长 $\geq 380 \text{ nm}$ 时, 薄膜的透过率在 80% 以上, 这表明所制得的薄膜具有良好的透明性. 吸收光谱图上呈现的波形是由于光的干涉产生的. 干涉波长的极大或极小值与膜的厚度 δ 及膜的折光指数 n 有关, 它们的关系可用下式表示^[5]:

$$n = \lambda_1 \lambda_2 / [2\delta(\lambda_2 - \lambda_1)]$$

这里 λ_1 和 λ_2 分别是相邻一对波峰或波谷处的波长值. 若设膜的折光指数为常数, $n = 2.1$ ^[6], 通过计算, 从紫外可见吸收光谱图可得到不同沉积时间 TiO₂ 薄膜的厚度, 如图 2 所示. 由图可见, 开始时膜厚随时间的增加而迅速增厚, 在 20h 后, 膜的沉积速

率开始有所减慢. 在相同实验条件下, 仅改变 H_3BO_3 的加入量 (即改变 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 与 H_3BO_3 的摩尔比), 用同样处理方法, 可得到薄膜的沉积速度随体系中 H_3BO_3 量的增加而加快的结果.

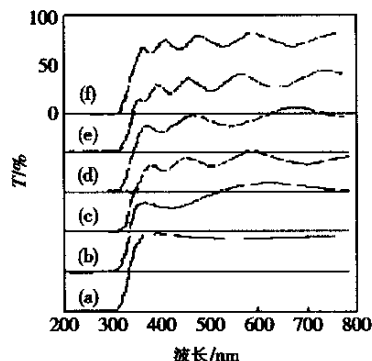


图 1 不同沉积时间所得 TiO₂ 薄膜的 UV-vis 光谱图
Fig. 1 UV-vis spectra of TiO₂ thin films with various deposition time (a)4h; (b)8h; (c)12h; (d)16h; (e)20h; (f)24h

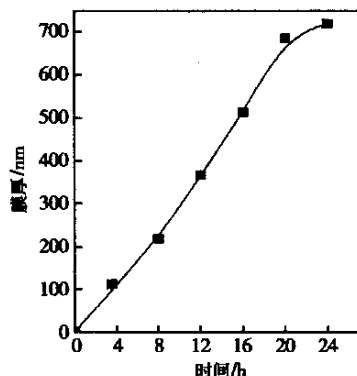


图 2 膜厚与沉积时间的关系

Fig. 2 Plot of film thickness vs deposition time

3.3 薄膜结晶度与温度的关系

图 3 是在 35℃ 下, 当反应物摩尔比不同时, 所得产物 TiO₂ 薄膜的 X 射线衍射图. 由图可以看出, 当 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$: H_3BO_3 的摩尔比为 1:1 (曲线 a) 时, 有中间产物 NH_4TiOF_3 生成 (JCPLDS 卡: 33-82); 当摩尔比为 1:2 (曲线 b) 时, 主要呈现的是锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰; 当摩尔比为 1:3 (曲线 c) 和 1:4 (曲线 d) 时产物锐钛矿型 TiO₂ 的晶化度较好.

图 4 是经不同温度热处理后, 所得产物 TiO₂ 薄膜的 X 射线衍射图, 由图中可以看出, 随着温度的增高, 晶化度增大, 同时晶粒粒径变大. 它们的粒径

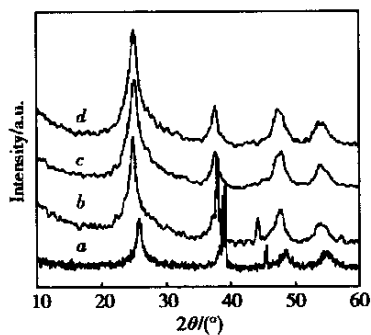


图3 用不同摩尔比的 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 和 H_3BO_3 沉积所得 TiO_2 粉本的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of TiO_2 powders at various molar ratio of $\text{TiF}_6^{2-}/\text{H}_3\text{BO}_3$

D 可由锐钛矿相 TiO_2 最强衍射 (101) 面峰的半高宽 β , 应用 Scherrer 公式求得^[7]:

$$D_{101} = k\lambda/\beta\cos\theta$$

式中 k 为比例常数等于 0.89; β 为峰的半高宽; λ 为 X 射线波长; θ 为半衍射角. 根据该式可计算得到: 经 200、300、400 和 500 °C 热处理后, 它们的粒径分别为 9.7、10.7、14.0 和 18.1 nm.

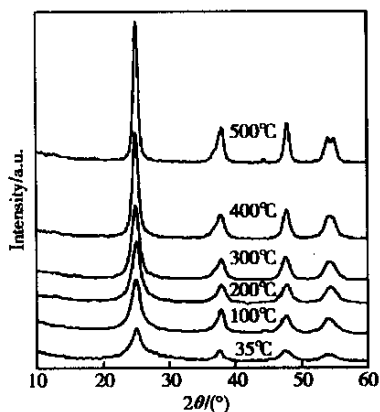


图4 经不同温度焙烧所得 TiO_2 粉体的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of TiO_2 powders at various temperatures

3.4 薄膜与基质间的键合

图 5 是基质玻璃片、在 35 °C 下沉积和经 500 °C 焙烧所得 TiO_2 薄膜的 FTIR 三点全反射红外光谱图. 从图中可以看出, 基质玻璃片的 Si—O^[8] 键出现在 894cm^{-1} , 在 35 °C 下沉积所得 TiO_2 薄膜的吸收

峰已经开始向高波数方向移动, 而经 500 °C 焙烧所得 TiO_2 薄膜的吸收峰已经移到 901cm^{-1} , 表明它已经生成了 Si—O—Ti 键.

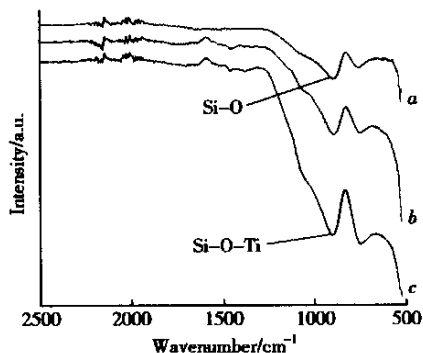


图5 玻璃和沉积在玻璃上 TiO_2 薄膜的 FTIR

Fig. 5 FTIR of glass and TiO_2 thin film deposited on glass a: glass; b: as prepared at 35 °C; c: calcined at 500 °C

3.5 薄膜的 AFM 图

图 6 是经不同温度焙烧所得 TiO_2 薄膜样品的 AFM 三维图像. 从图像可测得, 在 35 °C 沉积薄膜的粗糙度 RMS 为 11.5 nm; 经 300 °C 焙烧的薄膜粗糙度 RMS 为 9.5 nm, 由于伴随热处理温度升高, 锐钛矿相 TiO_2 晶体含量明显增加, 而薄膜的粗糙度变化不大, 因此有利于提高光催化活性; 经 500 °C 焙烧的薄膜粗糙度 RMS 为 4.9 nm, 它说明薄膜的表面变得非常均匀平滑, 并且晶粒进一步长大, 导致比表面积明显减小. 在此条件下, 即使晶化度有所增加, 但提高光催化活性的因素不能起主导作用, 因而造成催化活性降低. 另外, 还可以看出, 上述 TiO_2 薄膜的粗糙度 RMS 的值相对来说都比较小, 这表明用液相沉积法制备的 TiO_2 薄膜表面都较均匀平滑.

3.6 TiO_2 薄膜光催化活性的评价

用紫外可见分光光度计, 于 $\lambda = 586\text{nm}$ 处, 在吸附有亚甲蓝的 TiO_2 薄膜上任选 10 个点, 测定其吸光度, 得平均吸光度值为 A_1 . 在辐照强度为 $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外灯光下, 将上述吸附有亚甲蓝的 TiO_2 薄膜经一定时间 (10 min) 照射后, 任选 10 个点测定吸光度, 得平均吸光度值为 A_2 . 用光照前后吸光度的变化量 $\Delta A (= A_1 - A_2)$ 对光照时间作图, 图 7 中示出了在 35 °C 沉积 9 h 所得 TiO_2 薄膜

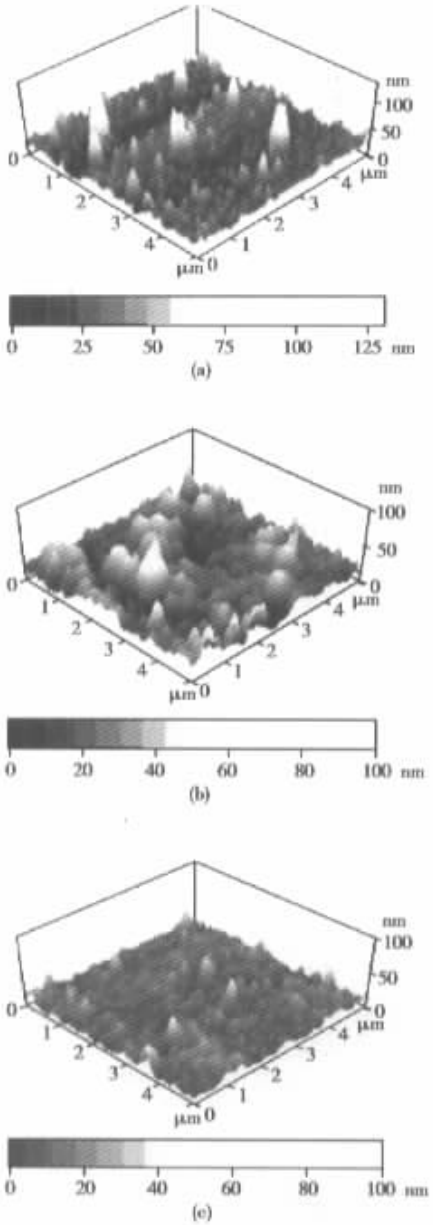


图 6 经不同温度热处理所得 TiO₂ 薄膜的 AFM

Fig. 6 AFM images of TiO₂ thin film (a) as prepared; (b) calcined at 300°C; (c) calcined at 500°C

(膜厚为 260nm)及其进一步经不同温度热处理所得 TiO₂ 薄膜的测定结果. 在图中用通过曲线零点的切线 I 和 II 分别表示 35°C 下沉积的和经 300°C 热处理的 TiO₂ 薄膜吸光度的初期变化速率, 用切线的斜率表示 TiO₂ 薄膜的光催化活性, 可以得到经 300°C 热处理的 TiO₂ 薄膜的光催化活性(初期变化速率)与未经热处理的在 35°C 沉积的 TiO₂ 薄膜的光催化

活性比为 5 : 1.

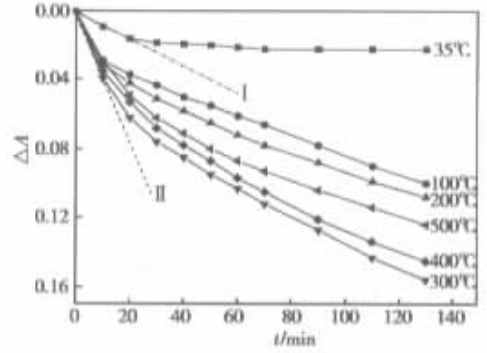


图 7 TiO₂ 薄膜光催化活性的评价

Fig. 7 Evaluation of photocatalytic activity of TiO₂ thin films

参考文献

[1] Nagayama H, Honda H, Kawahara H. A new process for silica coating. *J Electrochem Soc*, 1998, 135: 2013

[2] Deki S, Aoi Y, Hiroi O, et al. Titanium(IV) oxide thin films prepared from aqueous solution. *Chem Lett*, 1996: 433

[3] Zhao Wenkuan, Fang Youling. Syntheses of photocatalytic activity TiO₂ thin films at low-temperature. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2002, 18(4): 368 (in Chinese) [赵文宽, 方佑龄. 光催化活性 TiO₂ 薄膜的低温合成. *物理化学学报*, 2002, 18(4): 368]

[4] Zhao Wenkuan, Fang Youling, Dong Qinghua, et al. Preparation of high photocatalytic activity nano-crystalline titanium dioxide by high temperature thermo-hydrolysis method. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1998, 14(5): 424 (in Chinese) [赵文宽, 方佑龄, 重庆华. 用高温热水解法制备高活性 TiO₂ 纳米微晶光催化剂. *物理化学学报*, 1998, 14(5): 424]

[5] Takahashi Y, Natsuoka Y. Dip-coating of TiO₂ films using a sol derived from Ti(O-i-Pr)₄-diethanolamine-H₂O-i-PrOH system. *J Mater Sci*, 1988, 23: 2259

[6] Nisnide T, Mizukami F. Preparation and properties of TiO₂ films by complexing agents assisted Sol-Gel method. *Jpn Ceram Soc*, 1992, 100: 1122

[7] Klug H, Alexander L E. X-ray diffraction procedures. 2nd Ed. New York, John Wiley and Sons, Inc., 1974: 618

[8] Farmer V C, ed. Ying Yupu, Wang Shousong, Li Chungeng, et al, trans. *The Infrared Spectra of Minerals*. Beijing: Science Press, 1982: 390 [法默 V C, 编. 应育浦, 汪寿松, 李春庚, 等译. 矿物的红外光谱. 北京: 科学出版社, 1982: 390]

Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ Thin Films Prepared by Direct Deposition from Aqueous Solutions*

Zhou Lei, Zhao Wenkuan and Fang Youling

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Anatase TiO₂ thin films on glass substrates are obtained in an aqueous solution of (NH₄)₂TiF₆ and H₃BO₃ supersaturated with nano-crystalline TiO₂. Transparent anatase TiO₂ thin films is obtained at 35 C when the concentration of TiF₆²⁻ in the aqueous solution is 0.1mol · L⁻¹, and the TiF₆²⁻/H₃BO₃ molar ratio is 1 : 2~4. The film thickness increases with deposition time. The film thickness is 260nm at a deposition time of 9h. AFM micrographs of films calcined at various temperatures are all smooth and uniform. The FTIR spectra of the as-deposited film shows that the TiO₂ film has formed the Ti—O—Si bond with the glass. Photocatalytic activity of the TiO₂ thin films is evaluated by methylene blue degradation. The TiO₂ thin films prepared by calcination at 300 C show the highest photocatalytic activity, which is 5 times of the activity of the films prepared by deposition at 35 C.

Key words: deposition from aqueous solutions; anatase TiO₂ thin films; photocatalysis

PACC: 8220

Article ID: 0253-4177(2003)S0-0094-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 20073030)

Fang Youling male, professor. His interests are in preparation, performance, and application of nano-materials.

Received 16 September 2002, revised manuscript received 25 October 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics