

正钛酸胶溶法制纳米 TiO₂ 薄膜及性能表征

张 云* 赵 浪 尹光福* 周大利 许秀娟

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

关键词: 二氧化钛膜 钛酸 溶胶-凝胶 光催化 甲基橙
分类号: O614.41+1

0 引 言

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda 发表了关于氧化钛电极上光分解水的论文以来, TiO₂ 作为一种光催化剂越来越受到人们的广泛重视^[1]。其应用性也不断得到认可, 近年来利用纳米 TiO₂ 光催化降解有机污染物的研究非常活跃^[2-5]。由于粉末状的纳米 TiO₂ 颗粒细微, 在水溶液中易于凝聚, 不易沉降, 催化剂难以回收, 活性成分损失大, 不利于催化剂的再生和再利用, 因而将 TiO₂ 光催化剂在一定载体上固定化既可以解决催化剂分离回收难的问题, 又能克服悬浮相催化剂稳定性差和容易中毒的缺点, 是使其广泛应用的有效途径。纳米 TiO₂ 薄膜的制备既具有固定催化剂的优点, 又由于其尺寸细微具有纳米效应和高活性^[6], 而具有理论研究和实际应用价值。

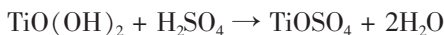
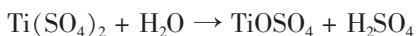
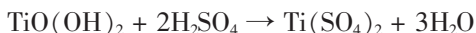
薄膜的制备方法很多, 有液相沉积法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法、热分解法、磁控溅射法等^[7]。其中溶胶-凝胶法因具有合成温度低、对反应系统工艺条件要求低、产品成分均匀、纯度较高、易于涂膜、光催化活性高等优点, 在制备纳米 TiO₂ 薄膜方面得到较多地采用。但目前大多数溶胶法均以钛醇盐为前驱体, 因而成本较高^[8], 难以广泛应用。本研究采用廉价的工业偏钛酸为原料, 制备正钛酸前驱体, 进而制备纳米二氧化钛溶胶和薄膜。对溶胶的性质、影响溶胶的因素以及薄膜的性质进行了表征。

1 实验部分

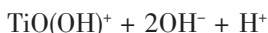
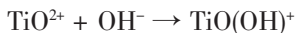
1.1 正钛酸前驱体的制备

用 2%~5% 的稀盐酸及 5% 的氨水溶液洗涤去除工业偏钛酸中的杂质, 所得沉淀与浓硫酸在搅拌条件下加热至 95 ℃, 使其全部溶解后得到 TiOSO₄ 溶液; 加入适量活性炭进一步除去杂质后过滤, 得清亮的 TiOSO₄ 滤液; 再加入 0.1%~0.5% 的以十二烷基苯磺酸、乙烯醚为主要成份的自制新型表面活性剂, 搅匀后加 10% 的氨水调节 pH 值至 5~7, 水解得到正钛酸前驱体。整个制备过程可按以下反应进行:

(1) 工业偏钛酸与浓硫酸反应制备 TiOSO₄:



(2) TiOSO₄ 水解沉淀制备正钛酸:



1.2 TiO₂ 溶胶的制备及稳定性分析

将正钛酸前驱体加入蒸馏水按 0.1~0.3 mol·L⁻¹ 浓度配置, 用 10% 的稀硝酸调剂 pH 值后进行搅拌, 得到略带浅蓝色的半透明溶胶。溶胶稳定性可通过溶胶的保存时间和 ζ 电位进行测定。

1.3 纳米 TiO₂ 薄膜的制备

涂膜前, 基质先经过去油脂、超声清洗、干燥, 然后用浸渍法涂层。将涂层后湿膜在 80~100 ℃ 下干燥

收稿日期: 2004-02-06。收修改稿日期: 2004-04-30。

四川大学“SARS”预研基金资助项目(No.), 教育部优秀青年教师基金资助项目(No.2002123)。

* 通讯联系人。E-mail: cuzy@163.com; Tel: 028-85410272; 028-85410138

第一作者: 张 云, 男, 35 岁, 副教授, 在职博士生; 研究方向: 无机纳米材料的制备与应用。

5 min 后,可重复浸渍提拉,经多次涂覆可使薄膜具有一定厚度。然后将其在 450 ℃下煅烧 2 h,即得到锐钛型纳米 TiO₂ 涂层。

1.4 结构及形貌分析

纳米 TiO₂ 薄膜的晶型用 DX-1000 衍射仪(XRD)检测,薄膜表面的形貌通过扫描电镜(SEM)进行分析,粒度大小采用日本 JEM-100CX 型 TEM 透射电镜。

1.5 光催化实验

以甲基橙溶液为研究体系,125 W 高压汞灯为光源,由 721 型分光光度计在 463 nm 处测定了甲基橙的吸光值并计算其降解率,体系温度为 20 ℃左右。

具体过程为:将涂有 TiO₂ 薄膜的载玻片浸入甲基橙水溶液中,液面距离汞灯 6 cm,反应过程中溶液浓度变化采用 721 型紫外可见分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 影响溶胶制备及溶胶稳定性的因素

2.1.1 pH 值对胶溶形成的影响

取稀释后的 TiOSO₄ 溶液,搅拌下加入氨水调节 pH 值至得到白色正钛酸前驱体沉淀。将沉淀过滤后,按 0.2 mol·L⁻¹ TiO₂ 加入蒸馏水,用 10% 稀硝酸分别调剂 pH 值至表 1 中所需值后进行搅拌。表 1 中的实验数据表明:只有当 pH 值在 0.5~1.5 之间时才能形成稳定的溶胶;当 pH>2.5 时,即使搅拌 24 h 以上,也不能形成溶胶;pH 值在 1.5~2.5 之间时,经长时间搅拌后也只能部分形成溶胶;当 pH 值在 0.5

以下时只能得到溶液,而不能得到溶胶。

即存在以下胶溶反应(表 2)。

pH<0.5 时的反应分两步进行,当搅拌 10 多分钟后溶液有微微的蓝色出现,同时出现胶状的半透明现象,即说明反应(2)存在;但随着反应的进行,蓝色不仅未加深,反而逐渐消失,溶液逐渐变为无色透明。

因此,加酸控制 pH 值大小对溶胶形成影响很大,通过试验确定加稀硝酸调节 pH 值至 1.0~1.5 所得的溶胶稳定性最好。加酸主要是使 TiO(OH)₂ 质子化,使胶粒带正电,阻止凝聚,并且抑制水解,使 H₂O → H⁺+OH⁻ 反应逆向。

2.1.2 HNO₃ 浓度对溶胶稳定性的影响

实验分别考察了硝酸浓度对溶胶稳定性的影响,实验结果如表 3 所示。

从表中数据可知,分别用 5%、10% 的稀 HNO₃ 和 60% 的浓 HNO₃ 作为胶溶剂进行胶溶反应时有很大的差异。用 60% 的浓硝酸进行反应时,溶胶的形成速度较快,1~2 h 内即可形成,但溶胶稳定性差,15 天后溶胶出现浑浊,30 天后有分层现象,3 个月后又出现沉淀;而用 10% 稀硝酸进行胶溶反应时,溶胶形成速度缓慢,但溶胶稳定性好,90 天后仍未出现任何浑浊、分层等现象;当使用 5% 的稀硝酸进行胶溶反应时得到的溶胶,放置 10 个月以后仍保持很好的稳定性。

图 1 中溶胶的 ζ 电位也表明,不同硝酸浓度下所得到的溶胶具有不同的 ζ 电位值。当用 5% 的稀硝酸进行胶溶时所得溶胶的平均 ζ 电位值最大,为

表 1 pH 对溶胶形成的影响

Table 1 Effect of pH on of Sol Formation

pH	3.5~2.5	2.5~1.5	1.5~0.5	< 0.5
agitation time / h	> 24	24	1~2	1
results	no sol formation	partial sol formation	stable sol	only solution

表 2 溶胶形成过程中的化学反应

Table 2 Chemical Reactions Involved during the Sol Formation

pH	sol chemical reactions		results
pH>2.5	$\text{TiO}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}^+ \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})^+ \cdot \text{H}_2\text{O}_n$	(1)	no sol formation
pH=1.5~2.5	$\text{TiO}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}^+ \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})^+ \cdot \text{H}_2\text{O}_n$	(2)	some blue and translucent sol
pH=0.5~1.5	$\text{TiO}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}^+ \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})^+ \cdot \text{H}_2\text{O}_n$	(2)	blue and translucent sol
pH<0.5	(1) $\text{TiO}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}^+ \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})^+ \cdot \text{H}_2\text{O}_n$	(2)	blue and translucent sol
	$\text{TiO}(\text{OH})^+ \cdot \text{H}_2\text{O}_n + \text{H}^+ \rightarrow \text{TiO}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	(3)	colorless solution
	(2) $\text{TiO}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{TiO}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	(4)	colorless solution

表 3 硝酸浓度对溶胶稳定性的影响

Table 3 Effect of HNO₃ Concentration on Formation Time and Stability of Sol

concentration of HNO ₃ / %	formation time of sol / h	stability of sol			
		15 days	30 days	90 days	10 months
5	> 20	stable	stable	stable	stable
10	4~10	stable	stable	stable	turbid
60	< 2	turbid	delaminating	precipitation	precipitation

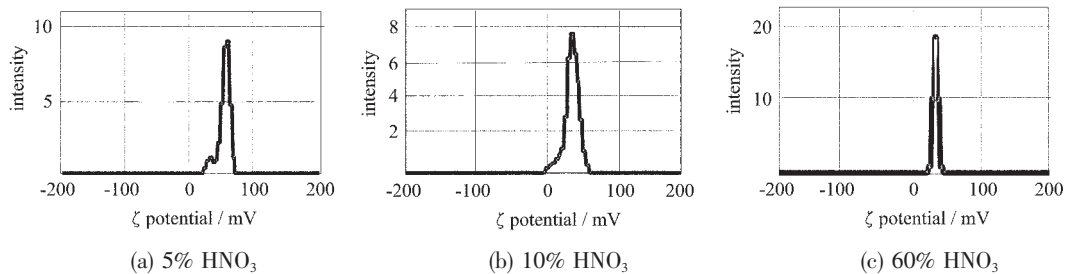


图 1 溶胶 ζ 值与硝酸浓度的关系

Fig.1 Relation between the concentration of HNO₃ and ζ value of sol

48.2 mV; 而用 10%的稀硝酸进行胶溶时所得溶胶的平均 ζ 电位值为 41.2 mV,说明溶胶很稳定,当用 60%的浓硝酸进行胶溶时所得溶胶的平均 ζ 电位值仅为 31.2 mV,溶胶处于介稳状态,极易发生聚沉。这与表 3 中的结果完全一致。

2.1.3 正钛酸溶胶法与钛醇盐等传统溶胶制备法的比较

正钛酸法制备溶胶与传统的溶胶制备方法有者本质的区别:传统的溶胶制备方法,无论是醇盐法还是硅溶胶法均是从溶液中直接形成溶胶,制备过程中存在着晶核的形成与长大过程;而本方法是以正钛酸颗粒为前驱体通过胶溶反应生成溶胶,其主要过程包括颗粒的分散、部分溶解和水合胶联等过程。因此两种方法制备的溶胶的性质也有很大不同,传统法制备的溶胶的性能主要体现在加水量、酸浓度、pH 值等对溶胶的凝胶化过程有较大的影响,而本方法中对溶胶性能的影响主要体现在:当 pH 值过高或过低时均不能形成溶胶;当胶溶反应过程中硝酸浓度过高时形成的溶胶稳定性差,容易分层、沉淀,而且得到的颗粒较大。这主要是由于使用浓硝酸进行胶溶反应时,反应: $\text{TiO}(\text{OH})_2(\text{沉淀})+\text{H}^+\rightarrow\text{TiO}(\text{OH})^+\cdot\text{H}_2\text{O}_n$ 的速度较快,形成的胶粒 $\text{TiO}(\text{OH})^+\cdot\text{H}_2\text{O}_n$ 中 n 值较小,胶联度低;同时由于反应速度太快,颗粒间分散性不好,有 $[\text{TiO}(\text{OH})^+]_m\cdot\text{H}_2\text{O}_n$ 大颗粒生成。而且水解反应是一个放热反应,温度过高就会造成一些纳米粒子的团聚,破坏生成沉淀粒子的表面结构,使

其不能吸附 H^+ 形成溶胶。

而当用稀硝酸进行胶溶反应时,由于反应进行缓慢,颗粒分散性好,因而形成的胶粒 $\text{TiO}(\text{OH})^+\cdot\text{H}_2\text{O}_n$ 中 n 值较大,胶联度高,溶胶更稳定。

2.2 溶胶制备薄膜的晶型、形貌与粒径表征

2.2.1 薄膜的 XRD 分析

溶胶和薄膜中的无定型二氧化钛在 300 ℃以上时逐渐向锐钛矿型转变,在 800 ℃以上时向金红石型转变。其中锐钛矿型纳米 TiO₂ 因具有较高的光催化活性而有着广泛的应用^[7,8]。图 2 是 TiO₂ 薄膜在 400 ℃热处理 2 h 后的 X-射线衍射(XRD)谱图。经与 TiO₂ 标准 XRD 谱图对照后可知,经处理后的 TiO₂ 的晶型是锐钛矿型。根据 X 射线衍射宽化法,采用谢乐公式^[5] $L=k\lambda/\beta\cos\theta$ 可计算得粒子的一次粒径为 18.5 nm。

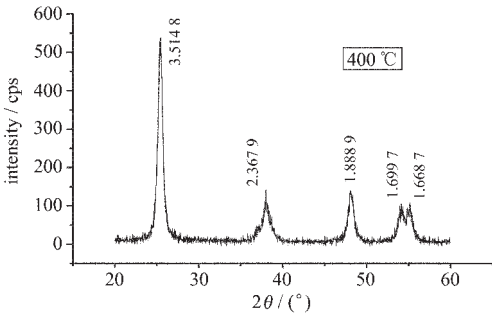


图 2 TiO₂ 薄膜的 X-射线衍射分析

Fig.2 XRD of TiO₂ film

2.2.2 扫描电镜(SEM)及透射电镜(TEM)分析

通过扫描电镜可观测到 TiO_2 薄膜表面的形貌,如图 3 所示,涂于载玻片上的 TiO_2 薄膜的表面是一种起伏不平的颗粒膜,组成薄膜的氧化钛颗粒粒径在纳米尺度,颗粒粒径比较均匀,薄膜具有紧密的结构, TiO_2 薄膜表面粗糙不平,极大地提高了薄膜的有效表面积,不但增大反应物在薄膜表面的吸附量,而且光线在这样的表面可以经过多重反射,光吸收及利用率也能得到提高,有利于催化反应的进行。



图 3 TiO_2 薄膜的扫描电镜图像

Fig.3 SEM images of TiO_2 flim

为进一步考察溶胶中颗粒的粒径,将 5% HNO_3 作为胶溶剂时所制备的溶胶通过透射电镜进行粒度分析(图 4)。从图中可以看出颗粒主要为球形,大小均匀,粒径在 20 nm 左右。

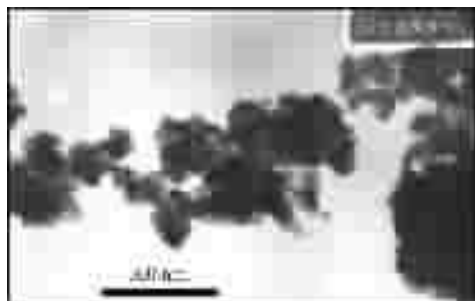


图 4 TiO_2 溶胶颗粒的 TEM 图片

Fig.4 TEM imagine of TiO_2 sol

2.3 薄膜的光催化活性表征

2.3.1 甲基橙溶液吸光度与浓度的关系

通过 721 分光光度计测定了在不同波长处 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基橙溶液的吸光值,结果显示甲基橙溶液最强吸收峰位于波长 463 nm 处。为找到其吸光度与浓度对应关系,测定了不同浓度甲基橙溶液在 463 nm 处的吸光值,如图 5 所示,在波长 463 nm 处,甲基橙溶液吸光度与浓度有良好线性关系($R=0.9994$),可用下式表示: $A=0.03547C+0.01517$ 。

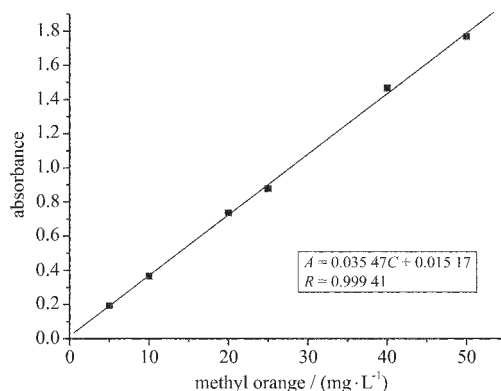


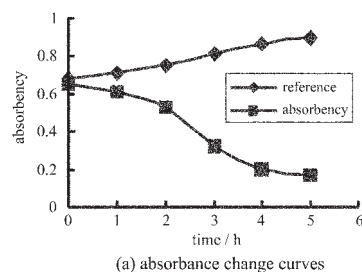
图 5 甲基橙溶液的标准曲线

Fig.5 Criterion curve for methyl orange

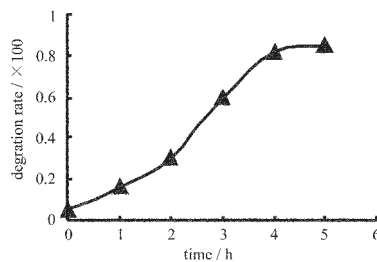
据此可由测得的光催化反应后甲基橙溶液的吸光度推算出溶液浓度。根据浓度计算降解率: $d=(C_0-C)/C_0 \cdot 100\%$,由此判断和比较光催化剂活性。

2.3.2 TiO_2 薄膜光降解甲基橙溶液的动力学

纳米 TiO_2 薄膜光催化降解甲基橙主要是利用组成薄膜的 TiO_2 晶粒的光催化性,当它受到波长小于 387.5 nm 的光照射时,禁带上的电子跃迁到价带上,从而产生电子(e^-)~空穴(h^+)对。 h^+ 是强的氧化剂,吸附在二氧化钛表面的 OH^- 和 H_2O 将被它氧化成羟基自由基 $\text{OH}^\cdot$,自由基 $\text{OH}^\cdot$ 为强氧化剂,将氧化存在它周围的有机物,使其光催化降解成 CO_2 、 H_2O 等简单物质^[6]。纳米 TiO_2 薄膜光催化降解过程中,甲基橙溶液浓度变化除与光降解相关外,还受到其他一些因素的影响,如载体对甲基橙的吸附作用、溶剂



(a) absorbance change curves



(b) degradation rate curve

图 6 甲基橙的降解速率

Fig.6 Photo-degradation rate of methyl orange

的挥发,以及紫外线对甲基橙本身的降解等等。因此我们采用与空白样(未涂覆 TiO_2 的载体)对照,来扣除空白的影响。

图 6 是 TiO_2 薄膜对初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基橙的光催化降解速率曲线,图 6a 分别是甲基橙空白参照样的吸光值随时间的变化、扣除空白后纳米 TiO_2 薄膜降解甲基橙溶液的吸光值随时间变化的曲线。图 6b 为光催化降解率随时间变化的曲线。从图中可以看到,空白样的吸光值增大了,这是由于虽然存在着吸附作用以及紫外线对甲基橙的分解作用,但溶剂挥发对浓度的影响远远大于这些作用的影响,因此吸光值增加,甲基橙溶液浓度增高了;扣除空白的影响后可算出薄膜对甲基橙的光降解率,从降解率曲线可知在 5 h 后甲基橙降解率达 84% 以上,说明该法制备的 TiO_2 薄膜具有很强的降解有机物的能力。

3 结 论

采用工业钛液制得的正钛酸前驱体为原料,通过胶溶法可制备纳米 TiO_2 薄膜;

在溶胶的制备过程中,pH 值以及硝酸浓度对溶胶的形成及其稳定性有很大的影响,溶胶形成的热力学条件为 $\text{pH}=0.5\sim 1.5$; 而且硝酸的浓度越小,溶

胶的稳定性越好,当用 5% 的稀硝酸作胶溶剂时,所得溶胶的 ζ 电位达 48 mV 以上,溶胶放置 10 个月后仍很稳定。

XRD 分析表明,溶胶制备的薄膜在 450°C 下煅烧后得到了结晶完好的锐钛型纳米 TiO_2 薄膜,一次粒径为 18.5 nm;经 SEM 扫描电镜和 TEM 透射电镜观测到,纳米 TiO_2 薄膜结构紧密、颗粒粒径均匀。

对甲基橙溶液的光催化降解反应表明,5 h 内 TiO_2 薄膜对 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基橙的降解率达 84% 以上,因而具有很好的光催化活性。

参 考 文 献

- [1] Fujishima A., Honda A. *Nature*, **1972**,**238**,37.
- [2] Ulrike Diebold. *Surface Science Reports*, **2003**,**48**,53.
- [3] Mardare D., Tasca M., Delibas M. et al. *Applied Surface Science*, **2000**,**156**,200.
- [4] Linsebigter A. L., Lu Grangqun, Yates J. T. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**,735.
- [5] Femandz A., Lassalecta G., Jimenez V. M. et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1995**,**7**,49.
- [6] Yoko T. et al. *J. Non-Cryst Solids*, **1988**,**100**,483.
- [7] Bickley L. B., Gonzalez-Carreno T., Lee J. S. et al. *J. Solid. State. Chem.*, **1991**,**92**,178.
- [8] Tanaka K., Capule M. F. V., Hisanaga T. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**,**187**(1~2),73.

Preparation and Characterization of Nanometer TiO_2 Film by Sol Method from H_3TiO_4

ZHANG Yun* ZHAO Lang YIN Guang-Fu* ZHOU Da-Li XU Xiu-Juan

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064)

The Nanometer TiO_2 thin film was prepared by sol method with titanate acid precursor from industrial TiOSO_4 solution. The characters of the sol and the factors affecting sol formation were investigated by ζ electricity potential. The crystalline structure, particle size, appearance shape and photo-catalytic activity were characterized by XRD, SEM, TEM and spectrophotometer. The study show: (1) pH value and HNO_3 concentration effected importantly on the forming process and stability of the sol. The thermodynamic condition for forming sol is $\text{pH}=0.5\sim 1.5$. The lower the HNO_3 concentration, the more stable the sol. The ζ electricity potential of the sol, with 5% HNO_3 as gluing reagent, was up to 48 mV, and shelf life of the sol could more than 10 months. (2) The film, made from the sol and crystallized at 400°C , had the characters of anatase structure and crystal size of 18.5 nm by XRD analysis. The SEM images show that TiO_2 film was with the characteristics of tight surface structure, The TEM image showed the mean particle size is about 20 nm. The photo-degrading test data indicate that the photo-degrading rate to methyl orange solution of $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ was more than 84% in 5 hours.

Keywords: TiO_2 film sol-gel photo-catalysis methyl orange