

TiO₂/SiO₂ 纳米薄膜的光催化活性和亲水性*

余家国 赵修建 陈文梅 林立 张艾丽

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要 通过 sol-gel 工艺在钠钙玻璃表面制备了均匀透明的 TiO₂/SiO₂ 复合纳米薄膜. 实验结果表明: 当 SiO₂ 添加量较高时, TiO₂/SiO₂ 复合纳米薄膜的光催化活性明显降低; 当 SiO₂ 添加量较低时, TiO₂/SiO₂ 复合薄膜的光催化活性无明显变化. 在 TiO₂ 薄膜中添加 SiO₂, 可以抑制薄膜中 TiO₂ 晶粒的长大, 同时薄膜表面的羟基含量增加, 水在复合薄膜表面的润湿角下降, 亲水能力增强. 当 SiO₂ 含量为 10% - 20% (摩尔分数) 时获得了润湿角为 0° 的超亲水性薄膜.

关键词: TiO₂/SiO₂ 复合纳米薄膜, 溶胶-凝胶工艺, 光催化活性, 超亲水性

近年来, 已有许多关于将 TiO₂ 光催化剂固定于玻璃、陶瓷面砖和卫生洁具等物品表面, 从而赋予它们具有杀菌和自洁净等功能的研究^[1-4]. 已有研究表明^[4]: 超亲水性对于 TiO₂ 光催化薄膜表面的自洁净、易清洗等性能具有十分重要的影响, 因而有关这方面的研究工作越来越多. Fujishima 等^[5]发现 TiO₂ 薄膜在紫外光照射下具有超亲水性. 实际应用要求水在 TiO₂ 薄膜表面的润湿角在光照停止时, 上升比较缓慢或始终维持在 0° 附近. 为了改善 TiO₂ 薄膜表面的亲水性, 我们通过改变 TiO₂ 薄膜表面的微结构如表面粗糙度和表面羟基含量, 可明显改善薄膜自身的亲水特性^[6]. 最新研究^[7]发现: 由 TiO₂ 和 SiO₂ 混合溶胶在陶瓷面砖表面制备的复合薄膜在光诱导下具有超亲水性, 且超亲水性维持也较好. 但有关以醇盐为原料, 采用溶胶-凝胶工艺在钠钙玻璃表面制备 TiO₂/SiO₂ 超亲水光催化透明复合薄膜的研究的文献报导不多. 为此, 本文研究了 SiO₂ 添加量对于 TiO₂/SiO₂ 超亲水光催化复合纳米薄膜的透光率、亲水性和光催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 TiO₂/SiO₂ 复合纳米薄膜的制备

用正硅酸乙酯 (TEOS) 和钛酸丁酯作为合成前驱体溶液的原料, 采用文献 [8] 报导的方法制备 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜, 复合薄膜中 SiO₂ 的含量 (x , 摩尔分数, 下同) 分别为 0、5%、10%、15%、20%、33% 和 50%.

1.2 物性分析测试

在 KRATOS XSAM 800 型电子能谱仪上对 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜进行了 XPS 研究. X 射线源为 Mg K_α 射线 (1253.6 eV), 实验过程中分析室的真空度优于 2×10^{-7} Pa, 电流电压为 16 mA × 12.5 kV. 分析器模式: FRR. 以样品表面来自 XPS 仪器本身的油污碳 (C 1s, $E_b = 284.80$ eV) 作为荷电校正标准. 用 60 SXB 型富里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 研究了 TiO₂/SiO₂ 凝胶的物相变化过程. 用 UV-160A 型紫外可见光光度计测量了 TiO₂/SiO₂ 薄膜在 200 - 800 nm 波长范围内的透过率. TiO₂/SiO₂ 复合薄膜表面的亲水性评价按文献 [8] 报导的方法进行. 薄膜的光催化活性评价按文献 [9] 报导的方法进行.

2 实验结果与讨论

2.1 TiO₂/SiO₂ 复合纳米薄膜的透光率

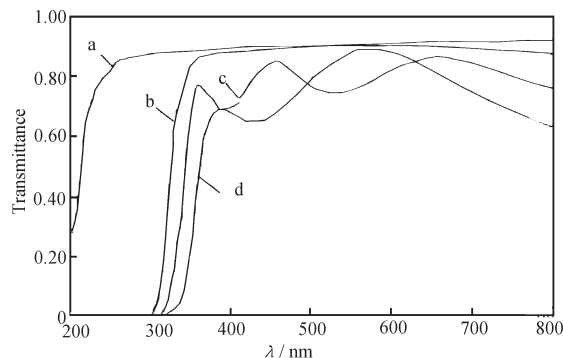


图 1 几种镀膜玻璃和石英玻璃的紫外可见光透光率曲线

Fig. 1 UV-VIS spectra of fused quartz and soda lime glass

(a) fused quartz, soda lime glass coated (b) SiO₂ film,
(c) TiO₂/SiO₂ films and (d) TiO₂ films

图 1 示出几种镀膜玻璃和石英玻璃的紫外可见光透光率曲线. 从图 1 可以看出, 石英玻璃的透光率最高, 而且在近紫外波段几乎没有吸收. 这是由于石英玻璃是绝缘体, 它的价带和导带之间的禁带宽度很大 (11.7 eV)^[10], 近紫外光不能使电子从价带向导带跃迁, 因此石英玻璃在近紫外波段几乎没有吸收. 从曲线 b 可以看出, 镀 SiO₂ 膜的普通玻璃的吸收边缘波长在 300 nm 附近. 这是由于普通玻璃的本征吸收引起的, 因为 SiO₂ 膜在波长 300 nm 附近没有吸收. 曲线 d 与 b 比较, 镀 TiO₂ 膜的普通玻璃的吸收边缘波长发生了明显的红移, 其吸收边缘波长在 350 nm 附近. TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, 其吸收边缘波长应为 387.5 nm. 然而, 溶胶-凝胶工艺制备的 TiO₂ 膜晶粒尺寸较小, 由于量子尺寸效应, TiO₂ 的禁带变宽, 因而吸收边缘波长显示了“蓝移”^[9]. 曲线 c 与曲线 d 比较, 虽然两者的镀膜次数和热处理时间相同, 但镀 TiO₂/SiO₂ 复合膜的普通玻璃的吸收边缘波长却发生了明显的蓝移. 这是由于 TiO₂/SiO₂ 复合膜中 TiO₂ 的晶粒尺寸较小引起的. 这说明, 在 TiO₂ 膜中添加 SiO₂ 抑制了 TiO₂ 的晶粒长大^[8].

2.2 TiO₂/SiO₂ 凝胶的红外光谱研究

图 2 为 TiO₂/SiO₂(1:1) 凝胶在不同温度下保温 1 h 热处理后 (在空气中放置 2 天) 的红外光谱图. 图中 3000 ~ 3800 cm⁻¹ 区域的吸收峰是 -OH 基团伸缩振动引起的, 是各种 -OH (如 Si-O-OH、Ti-O-OH) 峰的叠加, 与结构水有关. 2860 ~ 2950 cm⁻¹ 的峰为亚甲基弯曲振动所产生的. 1637

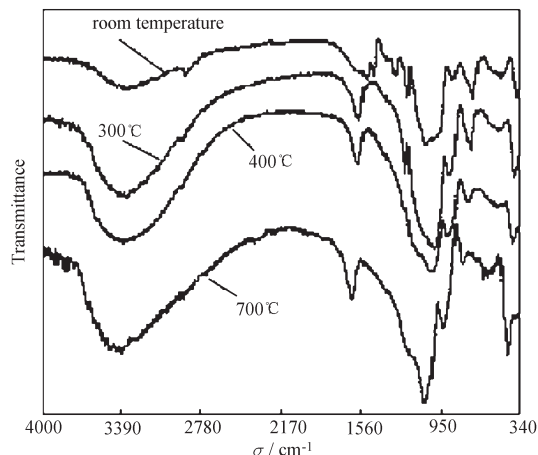


图 2 TiO₂/SiO₂(1:1) 凝胶在不同温度下保温 1 h 热处理后的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of TiO₂/SiO₂(1:1) gels heat-treated at different temperatures for 1 h and then placed in air for 2 days

cm⁻¹ 处的吸收峰是物理吸附水的 O-H 键的弯曲振动. 1532 cm⁻¹、1590 cm⁻¹ 和 1367 cm⁻¹ 的吸收峰可归因于 CH₃ 和 CH₂ 基团中 C-H 键的弯曲振动所引起的. 位于 1000 ~ 1250 cm⁻¹ 范围内不对称的肩峰是由 Si-O-Si 键非对称的伸缩振动引起的; 对称性振动 775 cm⁻¹ 和 440 cm⁻¹ 的峰分别来自于 Si-O-Si 键和 Ti-O-Ti 键的贡献. 而在 935 cm⁻¹ 的峰则是 Si-O-Ti 和 Si-OH 引起的. 由图 2 可以看出, TiO₂/SiO₂(1:1) 凝胶经热处理后, 有机基团的振动峰逐渐减弱. 至 400 °C, 有机基团完全消失. 从图 2 还可以看出, 随着热处理温度逐渐升高到 700 °C, TiO₂/SiO₂(1:1) 凝胶中的表面吸附水和化学结合水不但没有消失, 反而有增大的趋势. 其原因可能是 SiO₂ 或 TiO₂ 分子网络中的有机基团逐渐被炭化分解. SiO₂ 具有很强的亲水和吸附水的能力, 当这些样品放置在空气中, 吸附了大量的水, 并有部分水转变为化学结合水.

2.3 TiO₂/SiO₂(1:1) 薄膜表面的羟基含量

图 3 给出 TiO₂/SiO₂(1:1) 复合薄膜表面 O 1s 的高分辨 XPS 谱, 其拟合结果列于表 1 中. 从图 3 和表 1 可以看出, O 1s 的高分辨 XPS 谱可以分解成 4 个小峰, 分别来自 (a) Ti-O 键、(b) Si-O 键、(c) -OH 基团和 (d) C-O 键. 各种氧所占的百分率分别为 21.3%、36.0%、26.9% 和 15.8%. 结合前述的红外光谱结果可知, 所制备的 TiO₂/SiO₂(1:

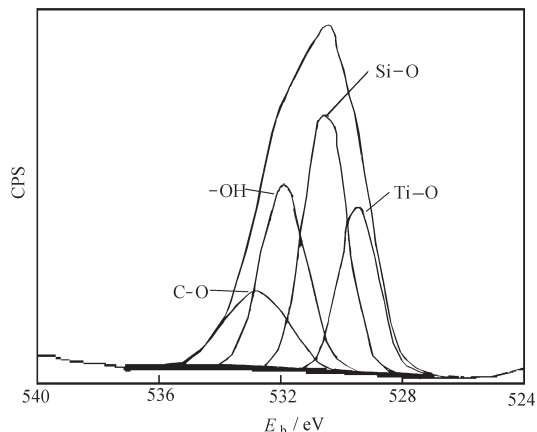


图3 TiO₂/SiO₂(1:1)复合薄膜表面 O 1s 的高分辨 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectrum of the O 1s region on the surface of a nano-TiO₂/SiO₂(1:1) film

1)复合薄膜表面含有大量羟基. 其表面羟基含量高于普通 TiO₂ 薄膜表面的羟基含量^[11].

2.4 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜的光催化活性和亲水性

从表 2 可以看出:随着在 TiO₂ 薄膜中 SiO₂ 添加量的增加, TiO₂ 薄膜的光催化活性下降;但当 SiO₂ 添加量(摩尔分数, x)小于 20% 时, TiO₂ 薄膜的光催化活性下降不明显;当 SiO₂ 添加量大于 33% 时, TiO₂ 薄膜的光催化活性下降明显. 这可能是由于下述原因引起的. 一方面,在 TiO₂ 薄膜中少量添加 SiO₂,可以抑制薄膜中 TiO₂ 的晶粒长大^[8, 12],使 TiO₂ 的禁带宽度增加, TiO₂ 的氧化还原能力增强; TiO₂ 薄膜的光催化活性增强;同时, TiO₂ 薄膜表面的羟基含量增加,也可以提高薄膜的光催化活性^[13],由于 SiO₂ 的量较少,不会影响 TiO₂ 薄膜中锐钛矿相的形成,所以 TiO₂ 薄膜中虽然少量

表 1 TiO₂/SiO₂(1:1)复合薄膜表面 O 1s 的高分辨 XPS 谱的拟合结果

Table 1 Peak fitting results of the spectra of the O 1s region on the surface of a nano-TiO₂/SiO₂(1:1) film

	O 1s(Ti-O)	O 1s(Si-O)	O 1s(-OH)	O 1s(C-O)
E_b /eV	529.45	530.55	531.90	532.80
r_i	0.213	0.360	0.269	0.158

r_i represents the ratio $A_i/\sum A_i$ (A_i is the area of each peak).

添加了无光催化活性的 SiO₂, 薄膜的光催化活性下降不明显. 另一方面,当 SiO₂ 添加量较大时,虽然可以增加 TiO₂ 薄膜表面的羟基含量和抑制晶粒长大,但 SiO₂ 可以在薄膜中形成 Si-O 网络,抑制锐钛矿相的形成^[12],同时薄膜表面无光催化活性的 SiO₂ 所占的比例较大,因而 TiO₂ 薄膜的光催化活性下降明显.

从表 2 还可以看出,随着 TiO₂ 薄膜中 SiO₂ 添加量的增加,水在 TiO₂ 薄膜表面的润湿角下降. 当加入量为 10% - 20% 时,水在 TiO₂ 薄膜表面的润湿角下降为 0°;但当加入量高于 33% 时,水在 TiO₂ 薄膜表面的润湿角有回升的趋势,其原因尚不清楚,目前正在研究中. TiO₂/SiO₂ 复合薄膜表面出现超亲水性的主要原因是由于一方面薄膜表面羟基增加、极性增强;另一方面, TiO₂ 的晶粒变小,薄膜比表面积增大,吸附能力增强引起的.

3 结论

(1)在 TiO₂ 薄膜中添加 SiO₂,可以抑制 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜中 TiO₂ 晶粒的长大.

(2)在 TiO₂ 薄膜中添加 SiO₂,薄膜表面的羟基含量增加,水在复合薄膜表面的润湿角下降,复合

表 2 SiO₂ 添加量对 TiO₂ 薄膜的光催化活性和亲水性的影响

Table 2 Effect of SiO₂ addition on photocatalytic activity and hydrophilic property of TiO₂ films

SiO ₂ content (x)	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.33	0.50
k/min^{-1}	0.0189	0.0191	0.0185	0.0178	0.0173	0.0153	0.0137
$t_{1/2}/\text{min}$	36.7	36.3	37.5	38.9	40.1	45.3	50.6
Contact angle $\theta/(\circ)$	15	5	0	0	0	5	10

Film thickness 0.18 μm or so (1 coating cycle), x : mole fraction.

薄膜表面亲水能力增强。

(3) 当 TiO_2 薄膜中 SiO_2 的添加量较小时, TiO_2 薄膜的光催化活性下降不明显, 当 SiO_2 添加量较大时, TiO_2 薄膜的光催化活性下降明显。

References

- Paz Y, Heller A. *J. Mater. Res.*, **1997**, **12**: 2759
- Negishi N, Iyoda T, Hashimoto K, *et al. Chem. Lett.*, **1995**, (9): 841
- Sunada K, Kikuchi Y, Hashimoto K, *et al. Environ. Sci. Technol.*, **1998**, **32**(5): 726
- Watanabe T. *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **1996**, **31**: 837
- Wang R, Hashimoto K, Fujishima, *et al. Nature*, **1997**, **388**(31): 431
- Yu JG, Zhao XJ. *J. Chinese Ceram. Soc.*, **2000**, **28**(3): 248
[余家国, 赵修建. 硅酸盐学报 (*Guisuanyan Xuebao*), **2000**, **28**(3): 248]
- Machida M, Norimoto K, Watanabe T, *et al. J. Mater. Sci.*, **1999**, **34**: 2569
- Yu JG, Zhao XJ, Lin L, *et al. J. Inorg. Mater.*, Accepted, to be published [余家国, 赵修建, 林立等. 无机材料学报 (*Wuji Cailiao Xuebao*), 接受, 待发表]
- Yu Jiaguo, Zhao Xiujian, Zhao Qingnan. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2000**, **19**(12): 1015
- Gan FX. *Science and Technology of Modern Glass* (First volume). Shanghai: Shanghai Sci. Tech. Press, 1988. 322 [千福熹. 现代玻璃科学技术(上), 上海: 上海科学技术出版社, 1988. 322]
- Yu JG, Zhao XJ. *Chinese J. Catal.*, **2000**, **21**(3): 213 [余家国, 赵修建. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **2000**, **21**(3): 213]
- Lin Jun, Yu Jimmy C, Lo D, *et al. J. Catal.*, **1999**, **183**: 368
- Yu Jiaguo, Zhao Xiujian, Du Jincheng, *et al. J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2000**, **17**: 163

Photocatalytic Activity and Hydrophilic Property of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Composite Nanometer Thin Films*

Yu Jia-Guo Zhao Xiu-Jian Chen Wen-Mei Lin Li Zhang Ai-Li

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract The uniform transparent $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite nanometer thin films were prepared *via* sol-gel processing on the soda lime glass substrates. The photocatalytic activity of the as-prepared $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite nanometer thin films obviously decreases when the amount of SiO_2 addition is large. However, the photocatalytic activity has no obvious change when the amount of SiO_2 addition is small (Table 2). The addition of SiO_2 can suppress the grain growth of TiO_2 crystal, increase the hydroxyl content of TiO_2 film, decrease the contact angle for water of TiO_2 films and enhance the hydrophilic property of TiO_2 films. The super-hydrophilic $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite nanometer films with the contact angle of 0° were obtained by the addition of 10% -20% (mole fraction) SiO_2 .

Keywords: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite nanometer thin films, Sol-gel processing, Photocatalytic activity, Super-hydrophilic property