

# 热处理温度对 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性影响的研究\*

张桂琴<sup>1</sup>, 高祖庆<sup>1</sup>, 王庆辉<sup>2</sup>, 靳映霞<sup>2</sup>, 徐杰<sup>2</sup>

(1. 曲靖师范学院 物理系, 云南 曲靖 655000; 2. 云南大学 材料科学与工程系, 云南 昆明 650091)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法及浸渍提拉法,在普通玻璃载玻片上制得了 TiO<sub>2</sub> 薄膜,通过差热分析仪及 X 射线衍射仪分析了热处理温度对 TiO<sub>2</sub> 的晶型、晶粒大小、孔隙率及薄膜的光催化活性的影响,结果表明存在一个最佳的热处理温度范围,在这一温度范围内薄膜的光催化活性最好。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 薄膜;溶胶-凝胶法;光催化活性

**中图分类号:** TB 43 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2003)04-0348-04

20 世纪 90 年代后,环境和可持续发展成为全世界关注的主题,由于全球性的环境污染,使人们对环境问题给予足够的关注,并研究和开发一系列用于环境污染治理的新技术和新方法,其中 TiO<sub>2</sub> 光催化治理环境污染技术成为其中一个重要方面。由于光催化剂是光催化中的关键材料,其催化效率和催化剂的固定化是光催化技术能否实用的一个决定性因素。因为粉末状光催化剂在使用过程中存在搅拌与回收困难的问题,实际上这也成为以 TiO<sub>2</sub> 超细粉体等为基础的光催化方法难以商业化的主要原因之一,因此研制具有高活性的薄膜型光催化剂,并使其具有良好的超亲水特性已成为近年来该领域的研究重点<sup>[1~4]</sup>。本文采用 sol-gel 制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜,研究了热处理温度对薄膜光催化活性的影响。

## 1 实验部分

**1.1 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备** 采用溶胶-凝胶法,将一定量的钛酸丁酯(CP)在不断搅拌下与无水乙醇混合均匀,并持续搅拌 20 min,然后在强力搅拌下滴加少量蒸馏水,用二乙醇胺作抑制剂,延缓钛酸丁酯的强烈水解,并用 HNO<sub>3</sub> 调节溶液的 pH = 4,继续搅拌 3 h 得到 TiO<sub>2</sub> 溶胶,并陈化 24 h 后制备薄

膜。钛酸丁酯、无水乙醇、蒸馏水、二乙醇胺的摩尔比为 1:63.5:1:0.6,整个搅拌过程恒温在 40℃。本文采用浸渍提拉法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜,步骤如下:将洗净的、并涂有 SiO<sub>2</sub> 薄膜的普通玻璃载玻片浸入已制备好的溶胶中,1 min 后缓慢提拉,提拉速度为 3 mm·s<sup>-1</sup>,将湿膜放入 60℃ 的烘箱中干燥 10 min 后取出,在室温下冷却 10 min,然后采取同样的方法进行第 2,第 3, ..., 第 N 次提拉制膜。制膜完成后,将薄膜样品和由制备薄膜的溶胶所得到的干凝胶一起放入马弗炉内,在 360, 450, 500, 550, 662, 680℃ 的温度下进行热处理,升温速率均为 3℃·min<sup>-1</sup>,在上述每一个温度点处保温 30 min 取出。

**1.2 分析与测试** 对样品的 DSC-TGA 分析采用美国 TA 公司的 2902 差热分析仪,在空气气氛中进行,升温速率为 10℃·min<sup>-1</sup>。对样品的物相和各物相含量的分析则采用了日本理学 D/max 型 X 射线衍射仪进行。薄膜的光催化活性则通过测定甲基橙溶液在波长 λ = 468 nm 处的吸光度及浓度变化来表征,其步骤为:将涂有 TiO<sub>2</sub> 薄膜的载玻片水平放于盛有 20 mL 甲基橙溶液的培养皿(90 mm)中,载玻片表面距紫外灯 8 cm 处,紫外灯功率 30 W,利用上海精密科学仪器有限公司生产的 722 型光栅分光光度计测定光照 60 min 后甲基橙的吸

\* 收稿日期:2003-01-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50162002);云南省自然科学基金重点资助项目(2000E002Z)

作者简介:张桂琴(1956-),女,副教授,主要从事功能材料研究。

光度和浓度.

## 2 实验结果与讨论

**2.1 TiO<sub>2</sub> 干凝胶的 DSC - TGA 分析** 图 1 为 pH = 3 的 TiO<sub>2</sub> 干凝胶的 DSC - TGA 曲线,从室温至 190 有 1 个大的吸热峰,并伴随 21% 的重量损失,这是由于干凝胶中的吸附水、有机溶剂、氧气等的脱附造成的;从 250 ~ 360 有 1 个大的放热峰,失重率为 3%,这是有机物和有机高聚物的碳化分解引起的;在 200 ~ 360 之间放热峰较强,而失重较少,表明有 TiO<sub>2</sub> 从无定型向锐钛矿型转变. 从 385 ~ 480 有 1 个小的放热峰,失重率为 4%,这是由干凝胶中残余的碳进一步挥发及化学吸附水的脱附引起的,同时还包含 TiO<sub>2</sub> 从无定型向锐钛矿型转变. 在 480 ~ 800 有 1 个缓慢的放热过程,几乎没有失重,表明 TiO<sub>2</sub> 从锐钛矿向金红石型转变. TiO<sub>2</sub> 晶型的上述转变从不同温度的 XRD 谱图也得到证实.

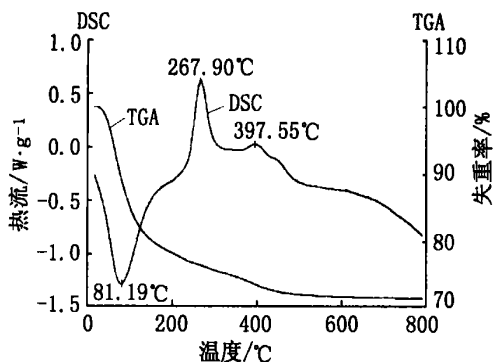


图 1 TiO<sub>2</sub> 干凝胶的差热及热重分析曲线

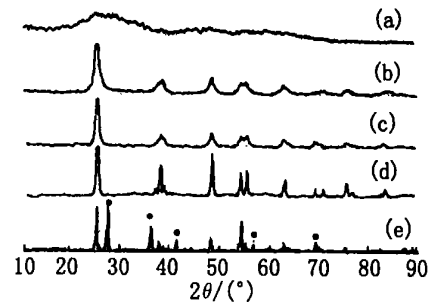
Fig. 1 DSC - TGA curve of TiO<sub>2</sub> xerogel

**2.2 TiO<sub>2</sub> 的物相、粒径、薄膜孔隙度与热处理温度的关系** pH = 3 的 TiO<sub>2</sub> 干凝胶经不同温度处理后(每个温度点保温 120 min)的样品的 XRD 谱如图 2 所示,不同温度处理的粉体根据谢乐方程计算得到的粒径、薄膜的折射率如表 1 所示. 根据图 1 及表 1 可知,经过 360 热处理,粉体已呈现为晶态及少量的非晶态,晶态的晶型为锐钛矿,但衍射峰较宽,表明粉体的粒径较小,随着热处理温度的升高,晶粒之间发生团聚,粒径增大,结晶性增加;当热处理温度达到 680 时,已有明显的金红石相产生.

表 1 TiO<sub>2</sub> 干凝胶经不同温度处理后粉体的平均粒径及薄膜的折射率

Tab. 1 Average size of the TiO<sub>2</sub> xerogel and refractivity of the film treated at different temperature

样品	热处理温度/ °C	平均粒径 (锐钛型 TiO <sub>2</sub> )/ nm	TiO <sub>2</sub> 薄膜的 折射率
1 #	360	7.0	1.983 2
2 #	450	14.79	2.066 4
3 #	500	17.9	2.113 2
4 #	550	25.1	2.174 4
5 #	662	38.0	2.234 0
6 #	680	52.0	2.252 3



(a) 240°C; (b) 360°C; (c) 450°C;

(d) 662°C; (e) 680°C

—Rutile; 未标注—锐钛矿型

(a) 240 ;(b) 360 ;(c) 450 ;(d) 662 ;(e) 680

—Rutile;未标注—锐钛矿型

图 2 TiO<sub>2</sub> 干凝胶经不同温度热处理后的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> xerogel treated at different temperature

由表 1 还可看出,薄膜的折射率随热处理温度的升高而增加,根据公式<sup>[5]</sup>

$$n_p^2 = (n^2 - 1)(1 - p) + 1, \quad (1)$$

式中,  $n_p$  为实际薄膜的折射率,  $n$  为致密薄膜的折射率,  $p$  为实际薄膜的孔隙率. 因此,薄膜的折射率越高,其孔隙率必然越低,从而膜密度增大. 因此随着热处理温度的升高, TiO<sub>2</sub> 薄膜的孔隙率降低,致密度增大.

**2.3 热处理温度对光催化活性的影响** 图 3 为经过不同温度处理的 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化降解甲基橙的结果. 由图可知,热处理温度不同,光催化活性也不同,其中 360 处理的样品活性较差,450 处理的

样品光催化活性最高,随着热处理温度的继续升高,薄膜的光催化活性变差。

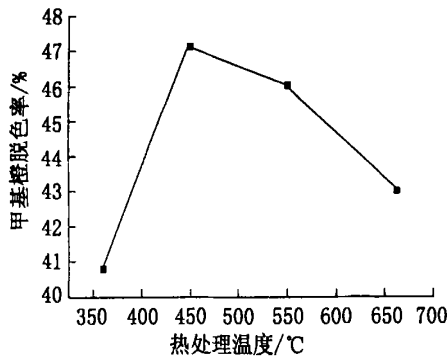


图 3 烧结温度对甲基橙脱色率的影响

Fig. 3 Effect of heat - treated temperature on decoloring rate of methyl orange

一般而言,晶格缺陷、表面羟基、颗粒尺寸、比表面积以及晶相组成等因素决定了  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化活性,热处理温度对以上这些因素的影响分析如下:

(1) 热处理温度对晶格缺陷与表面羟基的影响 溶胶 - 凝胶制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜在热处理过程中,其晶格缺陷密度和表面羟基含量会随热处理条件不同而发生变化,其中晶格缺陷在很大程度上依赖于热处理的氧化还原条件,氧化条件越充分,晶格缺陷则越少,在空气条件下,当温度继续提高到一定程度后,晶格缺陷密度便会减小,见表 2. 本文所制备的薄膜均在空气条件下焙烧。

早期的研究认为,晶格缺陷和表面羟基都有利于光催化反应的进行,缺陷密度越大,表面羟基含量越高,催化活性也越高. 对于表面羟基在光催化反应中的作用,认为主要是俘获空穴,形成羟基、超氧离子  $\text{O}_2^-$  等活性化学物种,间接实现有机物的氧化。

随着研究的深入,人们开始认识到晶格缺陷和表面羟基对催化活性影响的双重作用,即它们在俘获空穴以及形成氧化活性物种的同时,也可能成为载流子的复合中心,降低反应活性. 最近又有学者提出<sup>[7]</sup>,在载流子的输运和俘获过程中,表面羟基和晶格缺陷可同时起到俘获和复合的作用,其中羟基俘获空穴缺陷,同吸附的分子氧一起转移电子,只有当它们比例合适时,才会促进载流子的分离和界面电荷的转移. 否则,它们会起到载流子复合中

心的作用,使光催化活性降低。

表 2 晶格缺陷和表面羟基随焙烧温度变化<sup>[6]</sup>

Tab. 2 Variety of lattice defect and surface hydroxy with heat-treated temperature

晶格缺陷		表面羟基	
温度/	$\text{Ti}^{3+}$ 密度	温度/	表面羟基/ %
130	$1.16 \times 10^{14}$	320	19.86
450	$322 \times 10^{14}$	480	26.09
750	$127 \times 10^{14}$	600	10.91

(2) 热处理温度对晶粒大小的影响 随着热处理温度的升高,在晶化与相变过程中晶粒不断增大,比表面积则由于微孔被烧结以及晶粒增大等因素而减小. 对于一般的催化反应,这种变化会使催化剂的活性大大降低. 但对于光催化反应来说,由于  $\text{TiO}_2$  催化剂热处理中伴随着晶型、结晶度、晶格缺陷、表面羟基等的变化,在反应过程中又涉及到光吸收以及载流子俘获、复合等因素,因此其光催化活性是多种因素综合作用的结果. 只有在其结晶度、相组成、晶格缺陷密度相同或相近时,小粒径的  $\text{TiO}_2$  光催化剂才具有较高的光催化活性。

粒径的改变会使催化剂的光、电化学性质发生变化<sup>[6]</sup>. 首先,粒径减小有利于载流子的分离. 光激发产生的电子和空穴必须迁移到半导体的表面,才能与电子受体、给体作用,粒径的大小决定其迁移至表面所需时间. 在粒径为  $1 \mu\text{m}$  的  $\text{TiO}_2$  粒子中,电子从内部扩散到表面约需 100 ns,而粒径为 10 nm 的微粒只需 10 ps,所以粒径越小,电子与空穴的复合几率越小,光催化活性也越好. 其次,当半导晶颗粒尺寸  $< 20 \text{ nm}$  时,载流子被限制在一个小尺寸的势阱中,产生量子尺寸效应,导致半导体禁带变宽,吸收光谱蓝移,量子尺寸效应有益于催化活性的改善。

因此,由以上分析可以认为,当热处理温度为 450 时各种影响因素的综合效果对于光催化活性的提高是最有利的. 因而经 450 焙烧的样品甲基橙的降解率最高。

### 3 结 论

热处理温度对薄膜的光催化活性有显著的影响,存在 1 个最佳的热处理温度范围,在这一温度

范围内(450 左右),TiO<sub>2</sub> 的晶型、晶粒大小、孔隙率等的综合作用效果对提高光催化活性有利.

参考文献:

[1] YU TAKAOHYA ,J YUNJI Michina ,TATSUYA Matsusa ,et al. Crystallization and microstructure development of sol-gel derived titanium dioxide thin films with single and multiple layers[J].J Am Cream Soc ,1999 , 82(10) :2 601 —2 606.

[2] WENGL ,HODGSON S N B. Preparation of TeO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel process[J].J Mater Sci Lett , 1999 ,18(24) :2 037 —2 039.

[3] 朱永法,张 力,姚文清,等.溶胶 - 凝胶法制备薄膜型 TiO<sub>2</sub> 光催化剂[J].催化学报,1999 ,20(3) :362 —

364.

[4] LIU Qing-ju ,ZHANG Yong-bin ,WU Xing-hui ,et al. Preparation and properties of TiO<sub>2</sub> photocatalytic thin film [J]. Key Engineering Materials , 2002 , ( 224 — 226) :215 —218.

[5] LIU Q J ,LIU Q ,WU X H ,et al. Preparation and super-hydrophilic properties of TiO<sub>2</sub>/ SnO<sub>2</sub> composite thin films[J]. Materials Research Bulletin ,2002 ,37 :2 255 — 2 262.

[6] 王丽颖,崔海宁,曾广赋,等.二氧化钛纳米微晶的制备及性质的研究[J].光谱学与光谱分析 ,17(4) :45 — 49.

[7] 孙奉玉.二氧化钛表面光学特性与光催化活性的关系 [J].催化学报,1998 ,19(2) :121 —127.

Effect of heat-treated temperature on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> film

ZHANG Gui-qin<sup>1</sup> , GAO Zu-qing<sup>1</sup> , WANG Qing-hui<sup>2</sup> , JIN Ying-xia<sup>2</sup> , XU Jie<sup>2</sup>

(1. Department of Physics ,Qujing Normal College ,Qujing 655000 ,China ;

2. Department of Material Science and Engineering ,Yunnan University ,Kunming 650091 ,China)

**Abstract :** TiO<sub>2</sub> thin film was prepared on glass substrate by sol-gel and dip-coating method. The effect of heat-treated temperature on the particle size ,crystal type ,porosity and the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> film were studied by DSC - TGA and XRD. The results indicate that there is an optimum heat-treated temperature and the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> film which treated at this temperature is the best.

**Key words :** TiO<sub>2</sub> thin film ;sol-gel method ;photocatalytic activity

\* \* \* \* \*

(上接第 347 页)

**Abstract :** The synoptic scale and sub-synoptic scale were splitted by the low pass filter and diagnosed the physics of the process of the single point rain-storm of Luoping in Yunnan province. The results indicated that the synoptic scale system provided appropriate environment for the sub-synoptic scale. The sub-synoptic scale was the direct reason of this single point rain-storm of Luoping in Yunnan province.

**Key words :** the scale splitting method ;synoptic scale ;sub-synoptic scale ;diagnosis