

SiO₂/TiO₂ 复合薄膜光催化性能的研究

Photocatalytic Properties of SiO₂/TiO₂ Composite Films

郭子斌, 赵宏生, 胡红坡

(清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

GUO Zi-bin, ZHAO Hong-sheng, HU Hong-po

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 采用溶胶-凝胶法和浸渍提拉法在玻璃表面镀制了 SiO₂/TiO₂ 复合薄膜, 以 SEM, XPS, UV-Vis 等手段对其进行了表征; 通过对亚甲基蓝的降解反应, 研究了 SiO₂/TiO₂ 复合薄膜在紫外光下的光催化性能。结果表明: 在玻璃片上预镀 SiO₂ 层使 TiO₂ 薄膜中的 Na⁺ 和 Mg²⁺ 含量明显降低, 同时, 有利于 TiO₂ 薄膜中晶粒的长大, 提高了光催化性能。

关键词: SiO₂/TiO₂ 复合薄膜; 溶胶-凝胶法; 光催化性能

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)12-0038-03

Abstract: The SiO₂/TiO₂ composite films were prepared on glass substrates by sol-gel technology and dip-coating process, and were characterized by SEM, XPS and UV-Vis transmittance and absorption spectra. The photocatalytic activity of the composite films was studied through the degradation experiment of methyl blue under UV light. The results showed that the SiO₂ film on the glass substrates can reduce Na⁺ ion and Ca²⁺ ion content in the TiO₂ film and make for the crystals growth of the TiO₂ thin film. Thereby, the photocatalytic activity of the TiO₂ film was improved.

Key words: SiO₂/TiO₂ composite film; sol-gel method; photocatalytic activity

1972 年, Fujishima 和 Honda 发表了关于 TiO₂ 电极在光照条件下分解水的论文^[1], 此后半导体光催化材料的研究得到广泛展开。TiO₂ 以其无毒、催化活性高、光化学性质稳定以及抗氧化能力强等优点成为最常用的半导体光催化剂之一。TiO₂ 悬浮体系的光催化研究虽已取得了较好的成果, 但是, TiO₂ 颗粒在悬浮液中容易形成团聚, 粉体回收困难, 不适合流动体系, 这些缺点阻碍了悬浮体系的 TiO₂ 光催化技术的实用化。因此, 制备高效率的 TiO₂ 光催化薄膜成为光催化技术领域的研究重点之一。在玻璃上镀制 TiO₂ 薄膜不仅可以实现 TiO₂ 光催化剂的固载化, 而且对于开发特殊的功能玻璃具有重要意义^[2-5]。SiO₂ 改性 TiO₂ 具有较高的表面酸性^[6,7], 且 SiO₂ 表面可吸附水形成与硅原子相对称的表面羟基团, 与其他无机氧化物相比, 其表面具有最大的稳定性, 因而 SiO₂/TiO₂ 复合薄膜具有较高的光催化活性。前人的研究^[8,9] 多以 SiO₂ 溶胶掺入 TiO₂ 溶胶中, 这种方法会由于 SiO₂ 抑制 TiO₂ 晶粒的长大, 使吸收带边发生“蓝移”, 不利于吸收光区向可见光的移动。本研究在预先镀制 SiO₂ 薄膜的玻璃表面浸涂 TiO₂ 溶胶制备复合薄膜, 拟消除玻璃基体由于 Na⁺ 和 Mg²⁺ 的扩散对于 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响提高了光催化活性; 同时, SiO₂ 的存在使

TiO₂ 薄膜的晶粒容易长大, 实现吸收带边的“红移”。

1 实验

1.1 溶胶的配制

分别以正硅酸乙酯 (TEOS, CP) 和钛酸四丁酯 (TBOT, CP) 为硅和钛的源物质, 制备 SiO₂ 溶胶和 TiO₂ 溶胶。将正硅酸乙酯加入乙醇中混合均匀, 逐滴加入盐酸和水得到 SiO₂ 溶胶, 所用原料摩尔比为: $n(\text{TEOS}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 16 : 2 : 0.03$ 。TiO₂ 溶胶的前驱体为钛酸四丁酯, 水解抑制剂为二乙醇胺, 原料摩尔比为: $n(\text{TBOT}) : n(\text{二乙醇胺}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 30 : 2 : 0.03$, 混合后得到稳定清澈的 TiO₂ 溶胶。

1.2 SiO₂/TiO₂ 复合薄膜的制备

采用浸渍提拉法在玻璃表面制备 SiO₂/TiO₂ 复合薄膜。先镀制 SiO₂ 薄膜, 湿膜在 100℃ 下干燥 10min 后, 在 500℃ 热处理 1h, 取出冷却。然后分别在镀制了一层 and 两层 SiO₂ 薄膜的基体上镀制 TiO₂ 薄膜, 湿膜在 100℃ 干燥 10min 后, 在 500℃ 热处理 2h。纯 TiO₂ 薄膜记为样品 A, 制得的 SiO₂/TiO₂ 复合薄膜分别记为 B(SiO₂/TiO₂) 和 C(SiO₂/SiO₂/TiO₂)。

1.3 表征和测试

采用 PHF-5300 型 X 射线光电子能谱仪分析薄膜的化学组成; 采用 Sirion200 型高分辨扫描电镜观察薄膜的表面形貌; 采用 UV3100 型 UV-Vis-NIR 分光光度计测量薄膜的吸光度和透光率。SiO₂/TiO₂复合薄膜光催化性能的评价在自制的光催化反应器内进行, 以亚甲基蓝为降解物, 初始浓度为 20mg/L。光源采用 20W 紫外杀菌灯(λ_{max} = 253.7nm), 薄膜距灯管约 60mm。由 721 型分光光度计测定降解前后亚甲基蓝溶液在 λ = 668nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂层对 TiO₂薄膜形貌和成分的影响

图 1 为无 SiO₂衬底(样品 A)和有单层 SiO₂衬底(样品 B) TiO₂薄膜的 SEM 图像。可以看出, 无 SiO₂衬底时 TiO₂薄膜晶粒较小, 表面起伏较大, 晶粒分布不均匀。有单层 SiO₂衬底的薄膜, 晶粒较大, 且分布均匀, 表面起伏小。由此可见 SiO₂膜层的存在有利于 TiO₂晶粒的长大和均匀分布。一方面, 在玻璃表面镀制 SiO₂层使基体表面更平整, 从而使 TiO₂薄膜均匀分布; 另一方面, SiO₂层的存在阻止了普通玻璃中杂质元素 Na⁺ 和 Ca²⁺ 向 TiO₂薄膜的扩散, 使晶粒更容易长大。有两层 SiO₂衬底的 TiO₂薄膜(样品 C)的表面更加均匀, 杂质含量进一步减少。图 2 为样品的 XPS 谱

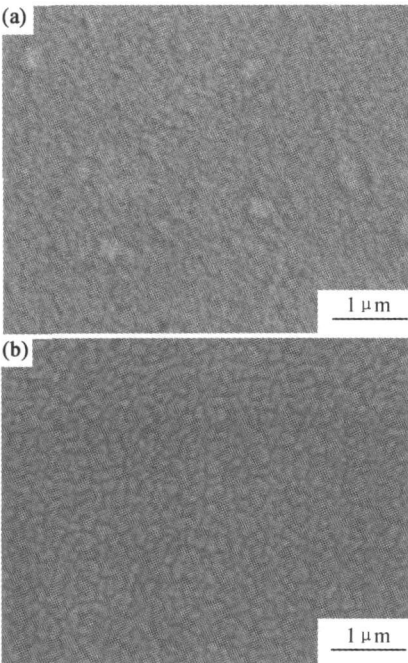


图 1 样品 A(a)和样品 B(b)的扫描电镜图片
Fig. 1 SEM images of sample A (a) and sample B (b)

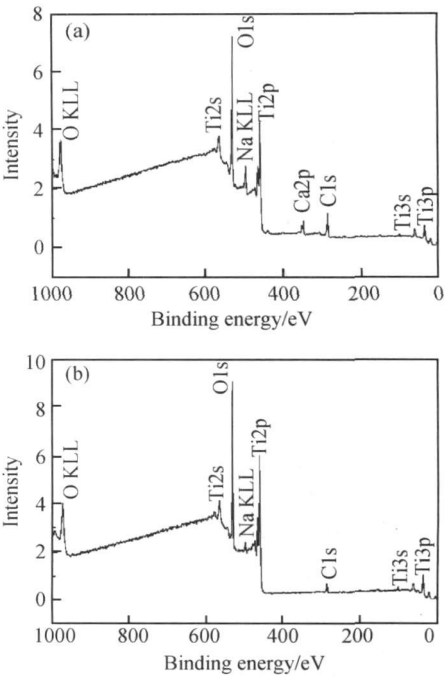


图 2 样品 A(a)和样品 B(b)表面的 XPS 全谱
Fig. 2 XPS survey spectra of sample A (a) and sample B (b)

图, 可以看出, 在 SiO₂衬底上镀制 TiO₂薄膜, 薄膜中的 Na⁺ 含量明显降低, Ca²⁺ 离子基本消失。

2.2 SiO₂/TiO₂复合薄膜的 UV-Vis 光谱分析

图 3 为 SiO₂, TiO₂, SiO₂/TiO₂ 三种薄膜的紫外-可见光透过率曲线和吸收曲线。由于 TiO₂的带隙比 SiO₂的带隙窄, TiO₂薄膜的吸收光截止波长大于 SiO₂。通过紫外-可见光透过率曲线发现, SiO₂/TiO₂复合薄膜和纯 TiO₂薄膜的吸收带缘均低于块体锐钛矿型 TiO₂的吸收带缘位置 387nm, 这是由于薄膜中 TiO₂颗粒达到纳米尺寸而引起量子效应所致。透过率曲线和吸收曲线一致显示, SiO₂/TiO₂复合薄膜吸收带缘相对于纯 TiO₂薄膜发生了红移。

SiO₂/TiO₂复合薄膜吸收带缘相对于纯 TiO₂薄膜发生红移, 这是因为当 SiO₂为衬底时, SiO₂层的存在减弱了玻璃基体中杂质离子(Na⁺, Ca²⁺) 向 TiO₂薄膜的扩散, 有利于薄膜晶粒的长大, 使量子效应减弱, 引起吸收带缘发生红移。XPS 测试结果也表明, 在 SiO₂基底上镀制 TiO₂薄膜, 与直接在玻璃基底上镀制 TiO₂薄膜相比, 薄膜中的杂质含量要低。

从图 3a 的透过率曲线可以看出, 复合膜相对纯 TiO₂薄膜透过率减弱。对照吸收曲线, 可以认为复合膜在吸收带缘以左的透过率降低是由于吸收增强。而复合膜在吸收带缘以右位置出现透过率降低, 可能是由于薄膜的反射增强引起。光线透过复合膜时, 要经过两次反射, 一次在 TiO₂/空气界面, 一次在 TiO₂/

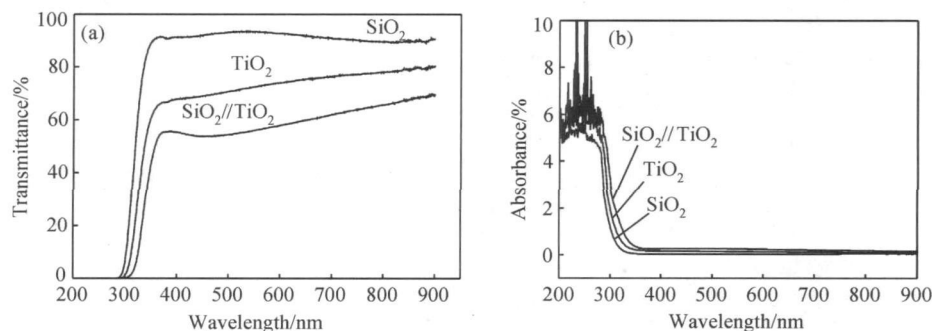


图3 样品 A, 样品 C 和 SiO₂ 薄膜的透过率曲线 (a) 和吸收率曲线 (b)

Fig. 3 The UV-Vis transmittance (a) and absorbance (b) spectra of sample A, C and SiO₂ thin film

SiO₂ 界面, 从而使透过率降低。

2.3 SiO₂ 层对 TiO₂ 薄膜光催化性能的影响

图 4 为 TiO₂, SiO₂/TiO₂, SiO₂/SiO₂/TiO₂ 三种薄膜的光催化降解率曲线。图 5 为 4h 后三种薄膜对亚甲基蓝的降解率。由实验结果可知: 两层 SiO₂ 薄膜为衬底的 TiO₂ 薄膜光催化性能最好, 相比单层 TiO₂ 薄膜, 亚甲基蓝降解一半所需要的时间由 3.0h 缩短至 1.8h。

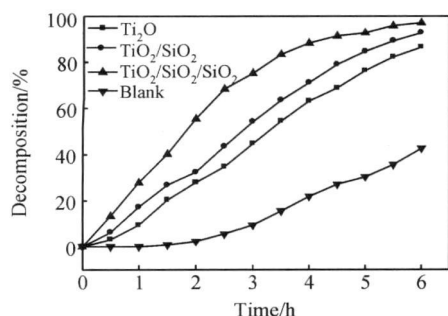


图4 亚甲基蓝的降解率曲线

Fig. 4 The decomposition rate curves of methyl blue

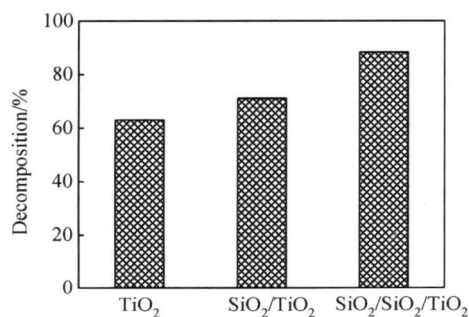


图5 光催化 4h 后亚甲基蓝的降解率

Fig. 5 The decomposition rate of methyl blue after 4 hours' photo-catalysis

普通玻璃基片为钠钙玻璃, 其组成一般为 Na₂SiO₃ 和 CaSiO₃ 等成分, 在基片焙烧时, Na⁺、Ca²⁺ 等离

子会在 TiO₂ 膜的形成过程中扩散到薄膜内。Na⁺ 扩散到薄膜中形成 Na_xTiO₂, 形成电子-空穴复合的中心, 导致光催化性能的降低。当玻璃片中碱金属氧化物含量达到 10% (尤其 Na₂O, K₂O) 时, TiO₂ 膜的光催化活性较差, Na₂O 等会严重降低 TiO₂ 的光催化活性。通过在钙钠玻璃表面预先涂覆 SiO₂ 薄膜, 然后制备 TiO₂ 薄膜, 从而有效阻止 Na⁺ 的扩散^[10], 保持 TiO₂ 的光催化性能。经过一次 SiO₂ 镀膜后, 杂质元素的扩散得到抑制, 提高了 TiO₂ 的光催化性能。但是单次镀膜后膜层并非完全致密, 研究表明^[11] 用 Si(OC₂H₅)₄ 溶液获得的 SiO₂ 膜孔隙度为 22% ~ 26%, 孔隙尺寸为 0.5 ~ 0.7 nm, 即 SiO₂ 膜为微孔膜, 存在显微空洞, 杂质元素仍然可以扩散, 造成对 TiO₂ 光催化性能的影响。扫描电镜观察也表明, 在玻璃表面镀制的 SiO₂ 薄膜存在裂纹状缺陷。经过两次 SiO₂ 镀膜后, 几乎完全阻止了玻璃中杂质元素向 TiO₂ 中的扩散, 降低了玻璃中杂质对 TiO₂ 的不利影响, 从而提高了 TiO₂ 膜层的光催化活性。SiO₂ 层的加入使 TiO₂ 光催化活性提高的另外一个原因可能是 SiO₂ 层促进 TiO₂ 晶粒的长大, 使吸收波长红移。

3 结论

(1) 在玻璃表面预镀 SiO₂ 层, 可以有效阻止杂质元素到 TiO₂ 薄膜的扩散, 有利于 TiO₂ 薄膜中晶粒的长大, 实现吸收带缘的红移, 提高光催化效率。

(2) SiO₂/TiO₂ 复合薄膜的光催化效率比纯 TiO₂ 薄膜要高。其中, 在玻璃表面预镀两层 SiO₂ 薄膜的 TiO₂ 膜催化效率最高, 大约为纯 TiO₂ 薄膜的两倍。

参考文献

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.

(下转第 45 页)

过程的进行,由于 σ 相和 θ' 相的生长以消耗 θ'' 相为代价,导致了 θ'' 相的消失,在 θ'' 相消失后 σ 相的生长消耗了大量的 θ' 相,导致了 θ' 相的大量减少。

(3) σ 相对实验所研究的新型 Al-Cu-Li 合金的强化效果优于 θ' 相, θ'' 相对基体的强化贡献不大。

参考文献

[1] KOMISAROV V, TALIANKER M, CINA B. Effect of retrogression and reaging on the precipitates in an 8090Al-Li alloy[J]. Materials Science and Engineering, 1998, A242: 39- 49.

[2] MIURA Y, MATSUI A, FURUKAWA M, et al. Plastic deformation of Al-Li single crystals[A]. BAKER C, GREGSON PJ, HARRIS S J, et al. Aluminium-Lithium Alloys III[C]. London: Inst of Metals, 1986. 427- 434.

[3] HUANG J C, ARDELL A J. Addition rules and the contribution of δ' precipitates to strengthening of aged Al-Li-Cu alloys[J]. Acta Metall, 1988, 36(11): 2995- 3006.

[4] KUMAR K S, BROWN S A, PICKENS J R. Microstructural evolution during aging of an Al-Cu-Li-Ag-Mg-Zr alloy[J]. Acta

Mater, 1996, 44(5): 1899- 1915.

[5] LUMLEY R N, POLMEAR. The effect of long term creep exposure on the microstructure and properties of an underaged Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Scripta Materialia, 2004, (50): 1227- 1231.

[6] SOLORZANO I G, DARWISH F A. Effect of metal microstructure on the monotonic and cyclic mechanical behavior of tig welded 2091 Al-Li alloy joints[J]. Materials Science and Engineering, 2003, (A348): 251- 256.

[7] HOWE J M, LEE J, VASUDEVAN A K. Structure and deformation behavior of T1 precipitate plates in an Al2LiCu alloy[J]. Metall Trans, 1998, 19A(12): 2911- 2919.

[8] CHEN Zheng, HE Ming. Effects and mechanisms of extrinsic strengthening during aging for alloy 2090+ Ce[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1992, 2(2): 76- 81.

收稿日期: 2008-05-14; 修订日期: 2008-08-05

作者简介: 李红英(1963—), 女, 教授, 主要从事材料强韧化研究, 联系地址: 湖南长沙中南大学材料科学与工程学院(410083)。E-mail: Lhying@mail.csu.edu.cn

(上接第 40 页)

[2] 余家国, 赵修建, 赵青南. TiO₂涂层自清洁薄膜的制备及其特性研究[J]. 太阳能学报, 1999, 20(4): 398- 403.

[3] 余家国, 赵修建. 多孔 TiO₂薄膜自清洁玻璃的亲水性和光催化活性[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1437- 1440.

[4] 李海洋, 陈耀存, 杜湘琴, 等. 环保型低辐射自清洁玻璃的研究[J]. 广西轻工业, 2007, (1): 33- 34.

[5] 蒋新, 吴艳香, 陈喜明. 防雾、自清洁玻璃表面纳米 TiO₂薄膜的研究进展[J]. 浙江化学工业, 2007, 38(3): 8- 11.

[6] ANDERSON C, BARD A J. Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ materials [J]. J Phys Chem B, 1997, 101: 2611- 2616.

[7] DOOLIN PK, ALERASOOL S, ZALEWSKI DJ. Acidity studies of titania silica mixed oxides[J]. Catal Lett, 1994, 25: 209- 223.

[8] 许珂敬, 尚超峰. SiO₂对 TiO₂薄膜性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(1): 177- 193.

[9] 李玉, 韩兆让, 翟永爱, 等. TiO₂/SiO₂复合材料的制备与表征[J]. 化学研究, 2007, 18(1): 19- 22.

[10] WATANABE T, FUKAYAMA S, MIYAUCHI M, et al. Photocatalytic activity and photo-induced wettability conversion of TiO₂thin film prepared by sol-gel process on a soda-lime glass [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19: 71- 76.

[11] 薛涛, 赵俊民. 化学镀膜技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982. 34- 35, 82

基金项目: 清华大学基础研究基金资助项目(JCq2005045)

收稿日期: 2007-12-17; 修订日期: 2008-08-30

作者简介: 郭子斌(1984—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米玻璃薄膜, 联系地址: 清华大学核研院新材料研究室(102201)。E-mail: guozb06@mails.tsinghua.edu.cn

混凝土纳米结构的发现将会削减二氧化碳排放

麻省理工学院研究人员发现: 混凝土的坚固性和耐用性来自其所具有的纳米粒子结构。这项发现有望大规模降低混凝土生产中的二氧化碳排放。通过在纳米尺度上研究各种常见材料可能会大大发掘这些材料的使用途径。MIT 土木与环境工程教授 Franz-Josef Ulm 称这项工作“给出了材料的地理基因密码, 以及材料的纳米机械属性蓝图”。

混凝土是最古老的建筑材料之一, 早在古罗马时代, 人们就开始将石灰石和粘土碾成粉末, 然后在窑中加热到高达 1500℃的温度。在这样的温度下, 矿物质发生了变化, 储存了大量能量。当这种粉末与水混合的时候, 能量就会被释放到化学键中, 形成混凝土的基本成分——水合硅酸钙。在纳米层次上, 水合硅酸钙充当了黏合剂, 将沙子和砂砾牢牢地粘合在一起。在混凝土生产过程中释放的二氧化碳主要来自加热过程。