

文章编号: CN31-1363(2000)02-0347-09

多孔 TiO_2 光催化纳米薄膜的制备和微观结构研究

余家国, 赵修建

(武汉工业大学材料复合新技术国家实验室, 武汉 430070)

摘 要: 锐钛矿型多孔 TiO_2 纳米薄膜可以从含聚乙二醇 (PEG) 的钛醇盐溶胶前驱体中通过溶胶-凝胶法制备. 涂层的形貌, 如孔的大小和孔的分布可以通过聚乙二醇的加入量和分子量来控制. 当聚乙二醇的加入量和分子量越大, 聚乙二醇热分解后在薄膜中产生的气孔就越多和孔径越大. 随着 TiO_2 薄膜中气孔孔径和数量的增加, 光的散射增强, 薄膜的透光率减小. 通过扫描电镜 (SEM) 和重量法测定了薄膜的厚度, 每镀一次薄膜的厚度增加约为 $0.08\mu\text{m}$. 通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 和红外光谱 (IR) 确定了多孔 TiO_2 纳米薄膜中元素的化学组成和表面羟基含量. 实验结果表明: 薄膜中除含有 Ti、O 元素外, 还有一定量来自有机前驱体中未完全燃烧的碳和少量从玻璃表面扩散到薄膜中的 Na 和 Ca 元素; 同时发现薄膜表面的羟基含量随聚乙二醇的加入量的增加而增加.

关键词: 溶胶-凝胶法; 多孔 TiO_2 纳米薄膜; 制备; 微观结构

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

1 引言

目前, TiO_2 光催化消除和降解污染物成为环境领域最为活跃的一个研究方向^[1,2]. 光催化剂是光催化过程的关键部分, 光催化剂的活性和固定化是光催化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, 实际上这已经成为以二氧化钛等为基础的光催化方法难以商业化的主要原因之一. 所以, 近年来国内外均在开展二氧化钛粉末固定化和制备二氧化钛薄膜(或涂层)的研究工作^[3]. 以溶胶-凝胶法为基础的薄膜制备方法是目前研究最多的二氧化钛薄膜制备方法. 相对于化学气相沉积和溅射制膜, 溶胶-凝胶法更容易应用和大面积制膜, 而且温度较低, 可以控制 TiO_2 薄膜的晶型呈锐钛矿型. 目前采用溶胶-凝胶法在普通玻璃表面制备 TiO_2 多孔光催化薄膜已有文献报道^[4]. 但有关 TiO_2 多孔薄膜的表面组成和微观结构等方面的研究工作的文献报道不多. 为了进一步改善 TiO_2 纳米薄膜的光电性能和光催化性能, 加深对溶胶-凝胶法制备 TiO_2 薄膜的理解和认识, 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和红外光谱 (IR) 确定了多孔 TiO_2 薄膜的表面组成和羟基含量. 用 SEM 观察了薄膜的表面形貌和厚度, 用 XRD 测量了薄膜的晶型, 用紫外可见光吸收光谱测定了薄膜的透光率曲线. 所以, 这个工作无疑将推动 TiO_2 薄膜光催化材料的发展.

2 实验部分

2.1 多孔 TiO_2 薄膜的制备

收稿日期: 1999-07-05, 收到修改稿日期: 1999-08-09

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目 (98J029)

作者简介: 余家国, 男, 1963 年生, 博士研究生, 副教授

文献 [5] 报道了 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 体系的全相区, 故镀膜用溶胶的组成应选择在该相图的浸渍区内, 才能得到稳定、均匀、清澈透明的 TiO_2 溶胶. 实验中以钛酸丁酯 [$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: CP] 为原料, 准确量取一定量的钛酸丁酯溶于无水乙醇中, 缓慢加入少量水, 用二乙醇胺作抑制剂, 延缓钛酸丁酯的强烈水解, 不断搅拌得到稳定的 TiO_2 溶胶, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: EtOH : H_2O : $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2=1:26.5:1:1$ (mol 比), 最后加入不同量的聚乙二醇 (分子量为 2000 和 4000, 分别表示为 2000PEG 和 4000PEG), 搅拌 30min, 得到稳定、均匀、清澈透明的黄橙色溶胶. 多孔 TiO_2 薄膜是用洁净的普通玻璃载玻片作基体从溶胶前驱体中采用浸渍提拉法制备的, 提拉速度为 $2\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 湿膜在 100°C 干燥 5min 后, 放入马福炉内, 在 500°C , 保温 1h, 取出自然冷却至室温, 即得到多孔 TiO_2 薄膜; 重复上述操作, 可得到不同厚度的薄膜. 每 100mL 溶胶的组成见表 1.

表 1 $\text{T}_{05}\text{D}_1\text{H}_1\text{EP}$ 溶胶的组成
Table 1 Composition of sol $\text{T}_{05}\text{D}_1\text{H}_1\text{EP}$

No.	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{mL}$	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2/\text{mL}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{mL}$	PEG/g	
$\text{T}_{05}\text{D}_1\text{H}_1\text{E}$	17.02	4.08	0.9	77.28	0	
$\text{T}_{05}\text{D}_1\text{H}_1\text{EP}_{025}$	17.02	4.08	0.9	77.28	0.25	2000PEG
$\text{T}_{05}\text{D}_1\text{H}_1\text{EP}_{05}$	17.02	4.08	0.9	77.28	0.5	2000PEG
$\text{T}_{05}\text{D}_1\text{H}_1\text{EP}_{10}$	17.02	4.08	0.9	77.28	1.0	2000PEG
$\text{T}_{05}\text{D}_1\text{H}_1\text{EP}_{20}$	17.02	4.08	0.9	77.28	2.0	2000PEG
$\text{T}_{05}\text{D}_1\text{H}_1\text{EP}_{05}$ (4000)	17.02	4.08	0.9	77.28	0.5	4000PEG
$\text{T}_{05}\text{D}_1\text{H}_1\text{EP}_{10}$ (4000)	17.02	4.08	0.9	77.28	1.0	4000PEG

T, D, H, E and P denote $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$, H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and PEG, respectively.

2.2 物性分析测试

在英国 VG. SCIENTIFIC. LTD 公司生产的 ESCALAB-MKII 型多功能电子能谱仪上对多孔 TiO_2 纳米薄膜进行了 XPS 研究, X 射线源为 $\text{MgK}\alpha$ 射线, 实验过程中分析室的真空度为 10^{-7}Pa , 高分辨扫描谱和全谱的通过能分别为 20eV 和 50eV, 扫描步长分别为 0.05eV 和 0.4eV, 以样品表面来自 XPS 仪器本身的油污污染碳 ($\text{C}1s$, $E_b=284.80\text{eV}$) 作为荷电校正标准. 用 PTC-1A 型差热和失重热分析仪 (DTA/TGA) 和 60SXB 型富里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 研究了 TiO_2 凝胶的脱水及物相变化过程. 用 UV-160A 型紫外可见光光度计测量了 TiO_2 薄膜在 200~800nm 波长范围内的透过率. 用日本产 SX-40 型扫描电镜 (SEM) 观察了 TiO_2 纳米薄膜的表面状况和薄膜厚度, 样品的 XRD 测试是在东德产 HZG4/B-PC 型 X 射线衍射仪上进行的, 光催化实验是通过太阳光照射多孔 TiO_2 纳米薄膜光催化降解水溶液中的有机磷农药敌敌畏完成的.

3 实验结果和讨论

3.1 TiO_2 薄膜的厚度、颜色和透光率

薄膜的厚度通过扫描电镜和重量法获得. 图 1 表示 TiO_2 薄膜的厚度与镀膜次数的关

系,从图中可以看出,薄膜厚度与镀膜次数有很好的线性关系,提拉速度增加,薄膜厚度增加,直线斜率增大.但直线并不经过原点,这是由于第一次镀膜是直接镀在玻璃表面,而第二次以后是镀在相同的刚形成的 TiO₂ 表面上,因玻璃表面和刚形成的 TiO₂ 表面两者的表面张力不同而引起一次成膜的厚度不同,本实验中发现当提拉速度为 $2\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,第一次镀膜的厚度为 $0.15\mu\text{m}$,而第二次以后每次镀膜增加的厚度约为 $0.08\mu\text{m}$.

按上述方法制备的 TiO₂ 薄膜显示出颜色现象,随着镀膜次数的增加,薄膜显示出不同的颜色,薄膜的颜色强烈地决定于薄膜的厚度,当 TiO₂ 薄膜的厚度 $>1\mu\text{m}$ 时,颜色变化不明显,但薄膜还保持透明,所以,从这些结果可以推断薄膜的颜色是由于光的干涉引起的 [6].

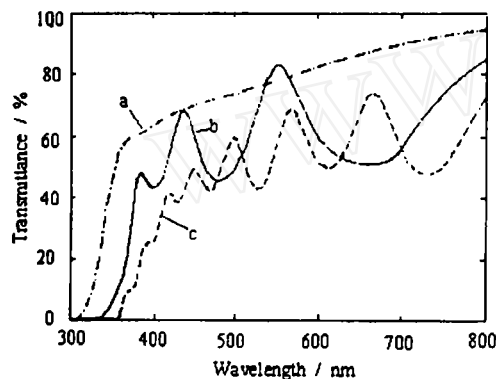


图 2 不同厚度 TiO₂ 薄膜的紫外可见光透光率曲线

Fig. 2 UV-VIS spectra of TiO₂ films with different thickness

These films were prepared by repeating (a) 1, (b) 5 and (c) 10 coating cycles and heat-treated at 500°C for 1 h

图 2 表示不同镀膜次数 (或厚度) 的 TiO₂ 薄膜在波长 $200\sim 800\text{nm}$ 范围的紫外-可见光透光率曲线.从图中可以看出,一次镀膜玻璃的吸收边缘波长明显小于五次和十次镀膜玻璃的吸收边缘波长,吸收边缘波长的漂移归因于薄膜中 TiO₂ 晶粒大小的差异.薄的 TiO₂ 薄膜经历了相对短的热处理,含有相对小的 TiO₂ 晶粒,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假的“蓝移”.薄膜的干涉条纹随着镀膜次数的增加而增加.薄膜的透光率随着镀膜次数的增加而下降.从图 3 可以看出,在镀膜次数相同时,随着聚乙二醇加入量的增加,多孔 TiO₂ 镀膜玻璃的透光率逐渐下降,当聚乙二醇加入量为 2.0g 时,从后面的 SEM 照片可以看出, TiO₂ 薄膜的气孔密,且孔径较大 ($200\sim 450\text{nm}$),接近

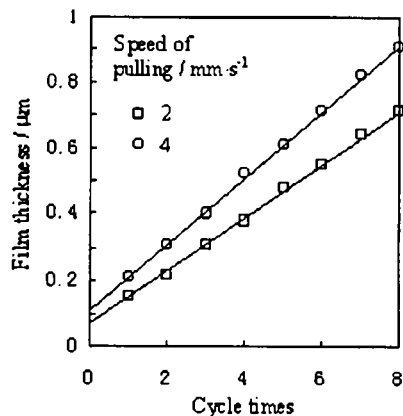


图 1 薄膜厚度与镀膜次数的关系

Fig. 1 Relationship between film thickness and number of coating cycles

The speed of pulling was 2 and $4\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

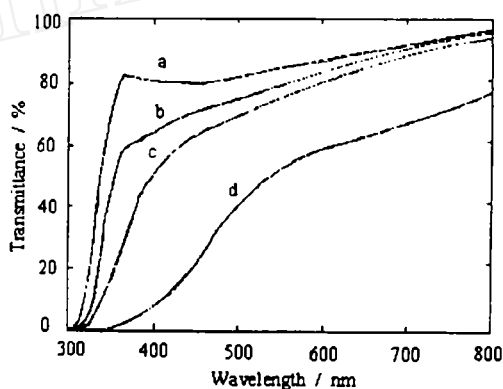


图 3 聚乙二醇加入量对 TiO₂ 薄膜的透光率的影响

Fig. 3 UV-VIS spectra of TiO₂ films prepared by 1 coating cycle and using precursor

Solutions containing: (a) 0.25g , (b) 0.5g , (c) 1.0g and (d) 2.0g 2000PEG

入射光波长,显著增加了 TiO_2 薄膜的不均匀性,导致光通过该镀膜玻璃时,其散射增强,透光率显著下降.

3.2 TiO_2 薄膜从凝胶向结晶的转变

图 4 表示 TiO_2 凝胶的 TG-DTA 曲线. TG 曲线可分为三个阶段,一是从室温到 200°C ,此阶段失重最大,失重率为 71% 左右,这是由于凝胶中吸附水、乙醇等的脱附释放引起的;二是从 $250\sim 350^\circ\text{C}$,失重率为 6% 左右,表现为有机物和有机高聚物的炭化分解,此时碳元素并未完全变成 CO_2 而挥发,部分碳可能还存在于薄膜中,这从后面的 XPS 研究结果也可以看出;三是从 $520\sim 700^\circ\text{C}$,失重率为 15% 左右,这是由薄膜中的残余碳进一步氧化分解和化学结合水挥发引起的.从 DTA 曲线可以看出,在低于 150°C 出现一个宽的吸热峰和在 270°C 和 320°C 出现两个相对小的放热峰,这分别对应于 TiO_2 凝胶的脱水脱醇和有机物的炭化分解,在大约 450°C 开始出现一个明显的放热峰,在 507.2°C 达到放热高峰,此放热峰是由于 TiO_2 凝胶从无定形向锐钛矿转变引起的.

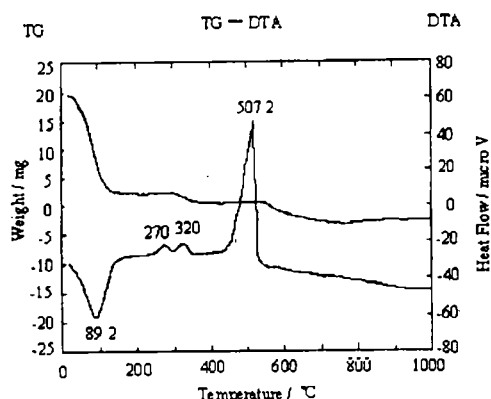


图 4 从前驱物 $\text{T}_{0.5}\text{D}_{1.1}\text{H}_1\text{EP}_{10}$ 制备的 TiO_2 凝胶的 DTA 曲线

Fig. 4 Typical DTA curves of TiO_2 gel powders prepared from precursor $\text{T}_{0.5}\text{D}_{1.1}\text{H}_1\text{EP}_{10}$

图 5 表示在玻璃表面制备的多孔 TiO_2 纳米薄膜在不同温度经 1 h 热处理后的 XRD 谱,当热处理温度 $< 450^\circ\text{C}$ 时, TiO_2 纳米薄膜表现为非晶态,当热处理温度 $> 450^\circ\text{C}$ 时,其晶形表现为明显的锐钛矿相,其衍射峰的强弱与热处理温度有关,在 500°C 时,在 XRD 谱图上出现明显锐钛矿相的衍射峰,这与 TiO_2 凝胶的 DTA 曲线相一致.从图 5 还可以看出,在玻璃表面制备的锐钛矿型 TiO_2 纳米薄膜在 (101) 面具有一定的择优取向.由于玻璃的耐热温度有限,当温度 $> 500^\circ\text{C}$ 时,玻璃会发生变形,因此未对薄膜进行 $> 500^\circ\text{C}$ 以上温度的热处理.

3.3 TiO_2 凝胶的红外光谱研究

图 6 表示 $\text{T}_{0.5}\text{D}_{1.1}\text{H}_1\text{EP}_{0.5}$ 凝胶经不同温度和时间热处理后的红外光谱图,图 6 中 $3080\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 OH^- 基团伸缩振动引起的,与游离水(毛细孔水和表面吸附水)有关. $2862\sim 2922\text{ cm}^{-1}$ 的峰为亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 弯曲振动所产生的. 1605 cm^{-1} 处为 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动,与结构水有关. 1550 cm^{-1} 和 1201 cm^{-1} 两个吸收峰对应于 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动. 1451 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 的吸收峰可归因于 CH_3 和 CH_2 基团中 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动所引起的. 1065 cm^{-1} 和 957 cm^{-1} 处的峰表征着 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 基团的特征振动. $473\sim 659\text{ cm}^{-1}$ 附近的振动峰是由 $[\text{TiO}_6]$ 八面配位体振动产生的,这是 TiO_2 的特征振动.由图 6 可以看出,当 TiO_2 凝胶经热处理后,水峰和有机基团的振动峰逐渐减弱.至 300°C ,已无游离水(毛细孔水和表面吸附水)存在,至 400°C ,有机基团完全消失.从图 6 还可以发现,当热处理温度在 500°C 保持 4h 后, TiO_2 凝胶中的化学结合水不能完全排除.这与后面的 XPS 研究结果相一致.

3.4 TiO_2 薄膜表面的 SEM 观察

图 7 为溶胶前驱体添加 0g、0.5g、1.0g、2.0g 2000PEG 和 0.5g 4000PEG 镀 10 次 TiO_2 薄膜表面的 SEM 照片,从图 7a 可以看出,前驱物不含高聚物, TiO_2 薄膜由 $40\sim 80\text{ nm}$ 的球

形颗粒组成, 薄膜同时具有平整的组织. 然而, 在前驱物中加入 PEG 后, 薄膜表面产生多孔结构, 孔的大小和数量与 PEG 的加入量和分子量有关, 当前驱物含有 0.5g、1.0g、2.0g 2000PEG 和 0.5g 4000PEG 时, 薄膜表面产生气孔的孔径分别为 30~70nm、100~250nm、200~450nm、200~300nm. 图 7b 和 7e 显示当 PEG 的加入量相同时, PEG 的分子量越大, 薄膜中产生气孔的孔径越大. 图 7b、7c 和 7d 显示当 PEG 的分子量相同时, PEG 的加入量越大, 薄膜中产生气孔的孔径越大数量也越多. 所以, 从上面这些结果可以推断, 前驱物中高聚物的分子量和加入量越大, 薄膜中产生气孔的孔径越大和数量越多.

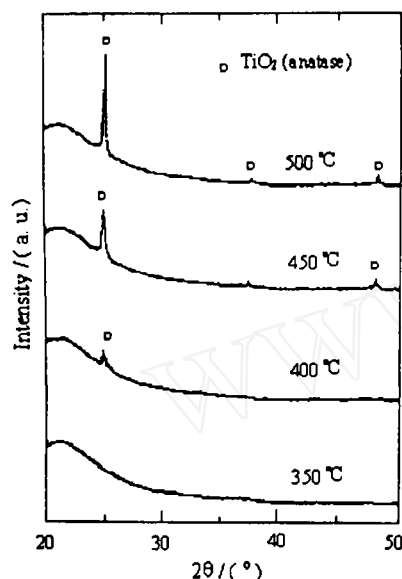


图 5 载玻片上多孔 TiO_2 薄膜经不同温度热处理后的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of the porous TiO_2 gel films coated on the soda lime glass substrates by 10 coating cycles and heat-treated at different temperatures for 1h

3.5 TiO_2 薄膜表面的化学组成和羟基含量

图 8 表示普通玻璃表面单层多孔 TiO_2 薄膜表面的 XPS 全谱分析, 结合能 E_b 在 458eV 是 Ti 元素的 2p 光电子峰, O1s 和 C1s 的结合能分别为 531eV 和 284eV, C 元素来自 X 光电子能谱仪本身的油污染和溶胶凝胶工艺中使用的有机前驱物在热处理过程中未完全燃烧引起的. 除了这三种元素外, 还有少量的 Na 和 Ca 元素, 它们是由于在热处理过程中从玻璃基体扩散到 TiO_2 薄膜中引起的^[7], Na11(钠的俄歇线) 和 Ca2p 的结合能分别为 263eV 和 347eV.

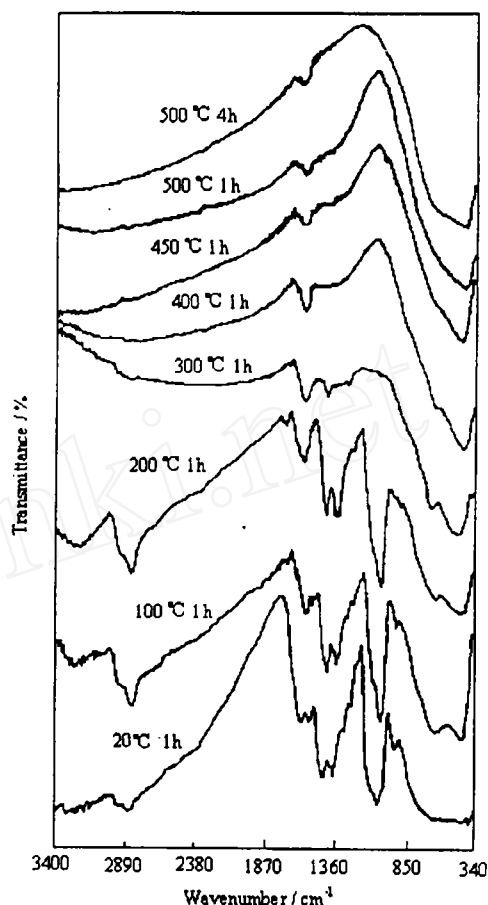


图 6 $\text{T}_{0.5}\text{D}_{1.0}\text{H}_{1.0}\text{EP}_{0.5}$ 凝胶经不同温度和时间热处理后的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of $\text{T}_{0.5}\text{D}_{1.0}\text{H}_{1.0}\text{EP}_{0.5}$ gel heat-treated at different temperatures for different time

图 9 表示从不含高分子和含 0.5g 2000PEG 的前驱物的溶胶中制备的 TiO_2 薄膜的 $\text{O}1s$ 的高分辨扫描 XPS 谱, $\text{O}1s$ 的高分辨扫描谱被分解成 5 个小峰, 其高分辨扫描谱的拟合结果列于表 2 中. 来自 TiO_2 的 $\text{O}1s$ 所占的百分比最大, 说明 TiO_2 薄膜表层 TiO_2 含量最大. $\text{O}1s$ 的其余 4 个小峰分别来自: (a) Ti_2O_3 , (b) C-O 键 (c) 羟基 $-\text{OH}$, (d) 表面吸附水 H_2O . C-O

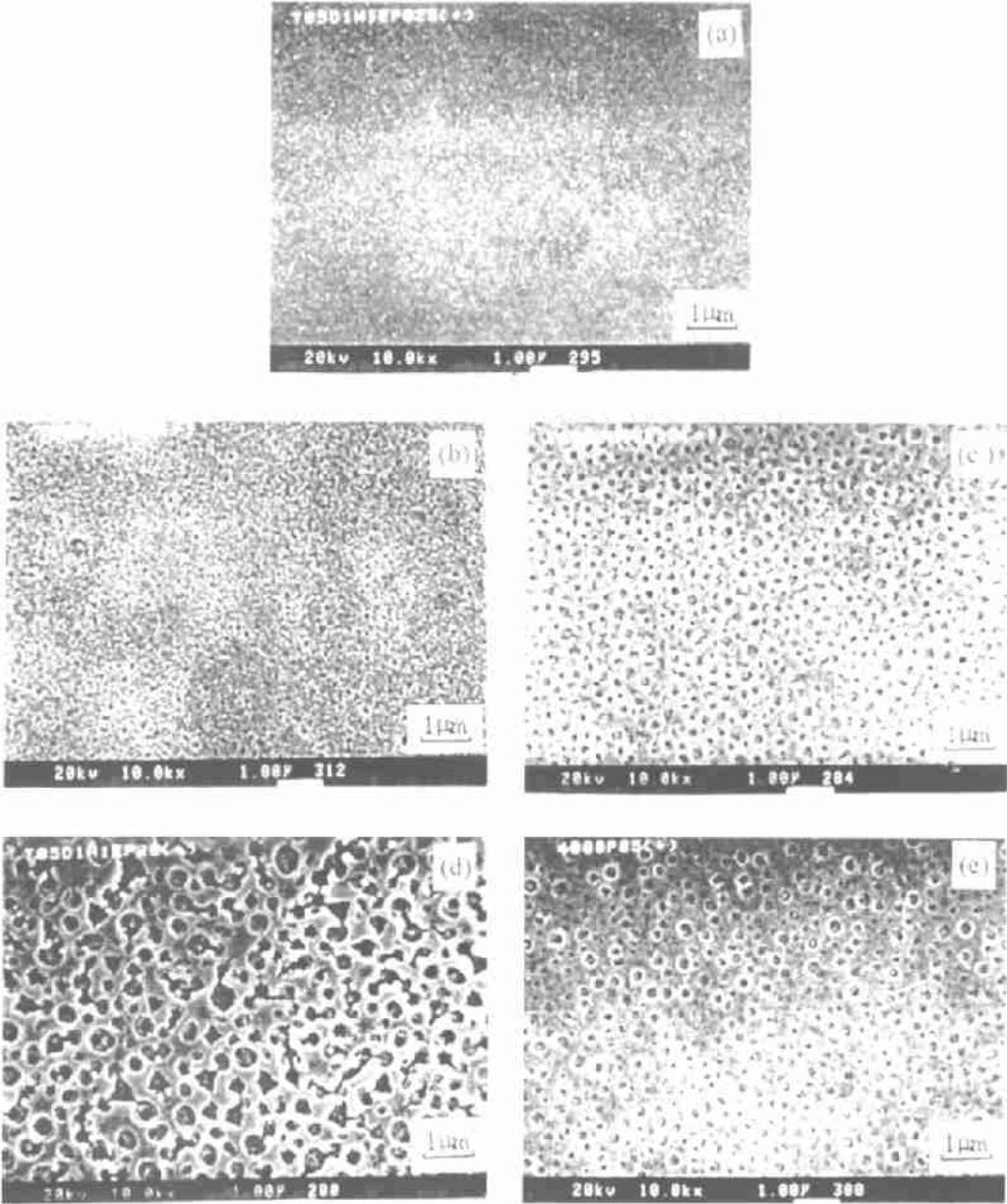


图 7 多孔 TiO_2 薄膜表面的扫描电镜照片

Fig. 7 Scanning electron micrographs of the surface of TiO_2 thin films prepared from precursor Solutions containing (a) 0 g, (b) 0.5g, (c) 1.0g and (d) 2.0g 2000PEG, and (e) 0.5g 4000PEG by repeating the coating cycle 10 times

键是由于 TiO₂ 薄膜中残余的有机基团和 CO₃²⁻ 离子引起的. 羟基 -OH 是由于 TiO₂ 薄膜表面具有亲水性, 因而表面常吸附有水, 而表面吸附水又可以与 TiO₂ 发生水解作用形成羟基 -OH: $\text{Ti-O-Ti} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ti-OH}^{[2]}$, 而且 TiO₂ 凝胶薄膜在 500°C 热处理过程中常常不能将羟基 -OH 排尽. 从表 2 和图 10 可以看出, 随着前驱物中聚乙二醇加入量的增加, TiO₂ 薄膜中羟基含量增加, TiO₂ 薄膜中羟基含量的差异主要是由于薄膜中孔的大小和数量的差异引起的, 随着前驱物中聚乙二醇加入量的增加, 聚乙二醇热分解后在薄膜中产生的气孔的孔径和数量增加, 具有更大更多孔的薄膜有更大的比表面积, 更容易与空气中的水蒸气接触, 产生更多的羟基 -OH. 通常, 非均相光催化反应发生在 TiO₂ 薄膜的表面, 当 TiO₂ 薄膜受到近紫外光照射后, 薄膜中产生光生电子和孔穴, 光生电子和孔穴在空间电荷层

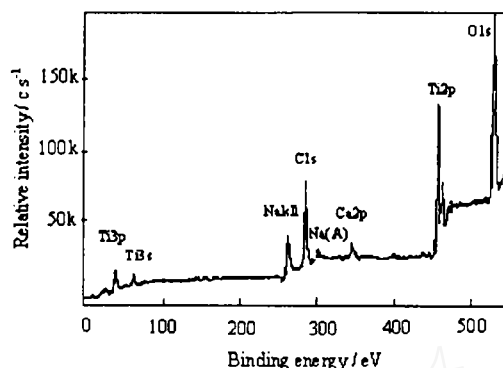


图 8 多孔 TiO₂ 薄膜表面的 XPS 全谱分析

Fig. 8 XPS survey spectrum for the surface of a mono-TiO₂ film prepared from the precursor solution containing 0.5g 2000PEG and heat-treated at 520°C for 1 h.

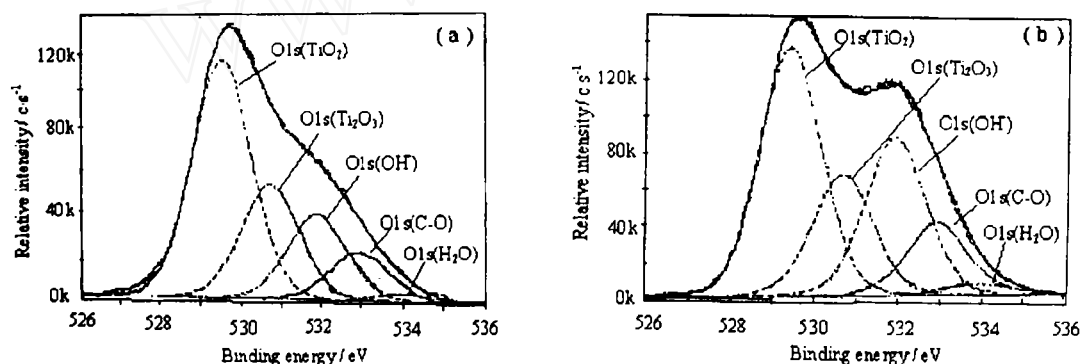


图 9 TiO₂ 薄膜表面 O 1s 的高分辨扫描谱

Fig. 9 High resolution XPS spectra of the O 1s region, taken on the surface of the as-prepared TiO₂ films From precursor solutions (a) without additives and (b) containing 0.5g 2000PEG by repeating the cycle 10 times

的作用下, 发生有效分离, 孔穴迁移到 TiO₂ 薄膜的表面, 孔穴与 TiO₂ 薄膜的表面的羟基 -OH 作用产生氢氧自由基 ($\cdot\text{OH}$), 氢氧自由基具有强氧化性, 可将几乎所有的有机物氧化分解为无机物^[1,2]. 因此, TiO₂ 薄膜表面 -OH 的含量越高, 越有利于产生氢氧自由基, 并增强 TiO₂ 薄膜的光催化活性, 这可以从表 3、表 2 和图 10 看出. 从表 3 还可以看出, 当 TiO₂ 薄膜中的孔的孔径增加到一定程度 (约 400nm), 薄膜的光散射明显增强, 光不能渗透到薄膜内部, 薄膜中光生电子和孔穴的数量减少, 虽然薄膜表面的 -OH 含量高, 但总的氢氧自由基含量下降, 因而薄膜的光催化活性减弱^[4].

表 2 TiO₂ 薄膜表面 O1s 的高分辨扫描谱的拟合结果

Table 2 Results of curve-fitting of the high resolution XPS spectra for the O1s region.			O1s(TiO ₂)	O1s(Ti ₂ O ₃)	O1s(OH ⁻)	O1s(C-O)	O1s(H ₂ O)
T ₀₅ D ₁ H ₁ E	<i>E_b</i> /eV		529.43	530.60	531.95	532.80	534.00
	<i>r_i</i> /%		43.34	31.97	12.70	10.18	1.81
T ₀₅ D ₁ H ₁ EP ₀₂₅	<i>E_b</i> /eV		529.60	530.80	531.90	532.95	534.10
	<i>r_i</i> /%		48.44	22.94	17.21	9.95	1.45
T ₀₅ D ₁ H ₁ EP ₀₅	<i>E_b</i> /eV		529.50	530.75	531.95	532.95	534.00
	<i>r_i</i> /%		41.27	19.67	25.67	11.63	1.66
T ₀₅ D ₁ H ₁ EP ₁₀	<i>E_b</i> /eV		529.50	530.70	531.95	532.95	534.00
	<i>r_i</i> /%		40.36	19.84	25.98	12.04	1.78
T ₀₅ D ₁ H ₁ EP ₂₀	<i>E_b</i> /eV		529.55	530.70	531.90	532.95	534.15
	<i>r_i</i> /%		38.03	19.71	26.38	13.86	2.03

1. *r_i* (%) represents the ratio $A_i / \sum A_i$ (A_i is the area of each peak) 2. The TiO₂ films were prepared by repeating the coating cycle 10 times

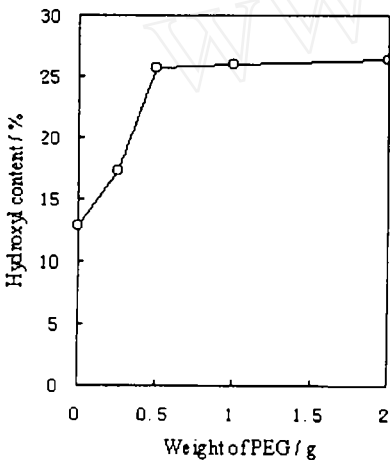


图 10 TiO₂ 薄膜表面羟基含量与 PEG 加入量的关系
Fig. 10 Hydroxyl content in TiO₂ thin films as a function of the amount of the added 2000PEG in precursor solution.

表 3 聚乙二醇加入量对 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响
Table 3 Effect of the added 2000PEG in precursor solution on photocatalytic activity of porous TiO₂ films

Amount of 2000PEG/g	0	0.25	0.5	1.0	2.0
Degradation rate/%	32.9	55.6	80.5	72.1	57.6

Sunlight illumination 6h and repeating coating cycle 10 times

4 结论

1. 锐钛矿型多孔 TiO₂ 纳米薄膜可以从含聚乙二醇的钛醇盐溶胶前驱体中通过浸渍提拉法制备, 薄膜的形貌, 如孔的大小和数量可以通过聚乙二醇的加入量和分子量来控制.
2. 当薄膜的热处理温度高于 450°C 时, 薄膜中开始出现明显的锐钛矿的衍射峰, 其衍射峰在 (101) 面具有一定的择优取向.
3. 随着 TiO₂ 薄膜中气孔的孔径增大和数量增多, 光的散射增强, 透光率减小.
4. 薄膜中除含有 Ti 和 O 元素外, 还有一定量的来自有机前驱物中未完全燃烧的碳和少量从玻璃表面扩散到薄膜中的 Na 和 Ca 元素. 同时发现薄膜表面的羟基含量随聚乙二醇的加入量的增加而增加.

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* *Chem. Rev.*, 1995, **95** (1): 69-96.
- [2] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, 1995, **95** (3): 735-758.
- [3] Paz Y, Luo Z, Rabenberg L, *et al.* *J. Mater. Res.*, 1995, **10**, 2842-2848.
- [4] Kato K, Tsuzuki A, Yorii Y, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**: 837-841.
- [5] Samuneva B, kozhukharov V, Trapalis Ch, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**: 2353-2360.
- [6] Yoko T, Kamiya K, Sakka S. *Yogyo Kyokai shi*, 1987, **95**: 150-155.
- [7] Trapalis Ch, Kozhukharov V, Samuneva B, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**: 1276-1282.

Preparation and Microstructure of the Porous TiO₂ Nanometer Thin Films by Sol-Gel Method

YU Jia-Guo, ZHAO Xiu-Jian

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

Abstract: The porous TiO₂ anatase nanometer thin films were prepared from alkoxide solutions containing polyethylene glycol (PEG) by sol-gel method. The effects of PEG addition to the precursor solution on the microstructure of the resultant thin films were studied. The larger amount and the larger molecular weight of PEG, the larger size and more pores produce in the resultant films on the decomposition of PEG during heat-treatment. However, the transmittance of the films decreases due to the light scattering by the larger size and more pores. The film thickness was measured by SEM and weight method, and the thickness of TiO₂ films prepared by 1 cycle (from dipping to heat-treatment at 500°C 1h) was 0.08 μm or so. The chemical composition and The adsorbed hydroxyl content of the films were analyzed with X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and IR spectra. Experiment results show that in the film, besides Ti and O elements, there are a certain amount of residual carbon from the starting organometallic components and a small amount of sodium and calcium ions diffused from the glass substrates. The adsorbed hydroxyl content of such porous thin films increases due to the larger size and more pores in the films.

Key words sol-gel method; porous titania nanometer thin films; preparation; microstructure