

文章编号: 1000-324X(2005)03-0713-07

TiO₂-SiO₂ 双组分膜结构与光催化性能的研究

何 静¹, 江伟辉¹, 于 云², 宋力昕², 胡行方²

(1. 景德镇陶瓷学院材料工程学院, 景德镇 333001; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所特种无机材料研究与发展中心, 上海 200050)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备了不同 Si/Ti 比的 TiO₂-SiO₂ 双组分膜. 用紫外光照射亚甲基蓝的分解实验比较薄膜的光催化性能. 通过 XRD、FTIR、HRTEM、FE-SEM、AFM 以及 UV-VIS-NIR 分光光度计等分析手段对薄膜的结构和光学性能进行了表征. 结果表明: 适量 SiO₂ 的引入, 显著提高了 TiO₂ 薄膜的光催化活性, Si/Ti 比为 0.2 时薄膜的光催化活性为最佳. SiO₂ 引入 TiO₂ 薄膜后, 生成了 Ti-O-Si 玻璃相和无定形 SiO₂, 这两种物相聚集在 TiO₂ 晶界周围, 有效地阻止了 TiO₂ 的晶粒长大, 提高了锐钛矿相向金红石相的转变温度. 使复合薄膜经过 500°C 热处理后, 只有锐钛矿相存在, 有利于薄膜的光催化活性的提高.

关 键 词: TiO₂-SiO₂ 薄膜; 双组分; 溶胶-凝胶法; 光催化性能

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

1 引言

自纳米 TiO₂ 作为一种性能优良的光催化剂被提出以来, 人们采用多种工艺手段提高其光催化效率^[1~8]. 其中多组分复合光催化膜已引起了材料工作者的广泛重视^[9~11]. 而 SiO₂ 和 TiO₂ 薄膜在可见光区都有较好的透过率和化学稳定性, 这两种薄膜在光学和微电子领域已得到了广泛应用^[12~16]. 溶胶-凝胶法制备多组分复合膜不仅工艺简单, 而且在材料合成过程中可实现对薄膜组分和结构的设计与控制, 成为多组分薄膜的制备工艺之一. 本文采用溶胶-凝胶工艺, 通过在 TiO₂ 溶胶中引入 SiO₂ 溶胶, 制备具有更高活性的 TiO₂-SiO₂ 复合薄膜, 并对其结构与性能进行研究.

2 实验

2.1 溶胶及薄膜的制备

室温下将一定量的钛酸正四丁酯 (CP) 溶于无水乙醇中, 加入适量的乙酰丙酮和浓硝酸, 调节 pH 值约为 3, 充分搅拌后, 缓慢加入适量的去离子水, 配制成所需浓度的 TiO₂ 溶胶, 继续搅拌至溶液呈淡黄色. 将预先配制好的 SiO₂ 溶胶按 Si/Ti 摩尔比为 0.2、0.4、0.7、1.1、1.7 的比例与 TiO₂ 溶胶混合, 充分搅拌, 制得所需 TiO₂-SiO₂ 复合溶胶, 密封放置备用.

收稿日期: 2004-05-10, 收到修改稿日期: 2004-08-03

基金项目: 江西省自然科学基金 (0150042)

作者简介: 何 静 (1979-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 江伟辉. E-mail: weihuijiang@yahoo.com

采用浸渍提拉法在表面预先处理过的载玻片 ($25.5\text{mm} \times 37.5\text{mm} \times 1\text{mm}$) 上制备薄膜, 提拉速度为 30mm/min . 制得的薄膜在室温下晾干, 然后在空气气氛下于电炉中以 5°C/min 的速度升至 500°C , 并在最高温度下保温 0.5h 后自然冷却. 重复上述过程, 直至薄膜达到所需厚度.

2.2 测试与表征

使用 Rigaku D/max 2550V 型 X 射线衍射仪确定薄膜的晶型结构 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射, 波长 0.154nm); 采用 Bios-rid FTS-185 型傅立叶变换红外光谱仪对凝胶粉进行红外分析, 测量的波数范围为 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$; 采用 JEOL JEM 2010 型透射电子显微镜 (TEM) 观察薄膜的结构; 采用 Hitachi S-4500 型扫描电子显微镜 (FE-SEM) 和 NanoScope IIIa 型原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜的表面形貌; 采用 Virian Cary500 型 UV-VIS-NIR 分光光度计测量薄膜的光吸收性能.

薄膜的光催化性能的测试采用紫外-可见分光光度计法. 以亚甲基蓝作为指示剂, 其溶液起始浓度为 20mg/L , 反应在 100mL 烧杯中进行. 涂覆有 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜的玻璃基片于室温下放置在 25mL 亚甲基蓝溶液中接受紫外光灯照射. 所用光源为 20W 紫外石英杀菌灯, 它发射的紫外光的主波长为 253.7nm . 样品距液面约 4mm , 与紫外灯间的距离分别为 10cm . 亚甲基蓝溶液的浓度根据其吸光度的变化计算得到. 溶液吸光度的测量在 723D 型分光光度计上进行, 测量波长为 550nm , 间隔 2h 取样测量一次, 测量后的溶液放回到烧杯中继续接受紫外光照射.

3 结果和讨论

3.1 不同 Si/Ti 摩尔比对薄膜晶型转变的影响

由于玻璃背底噪音大, 采用薄膜直接测试得到的 XRD 信号较弱, 我们利用与相应薄膜相同的热处理制度的粉体来研究热处理过程中 TiO_2 的晶化行为.

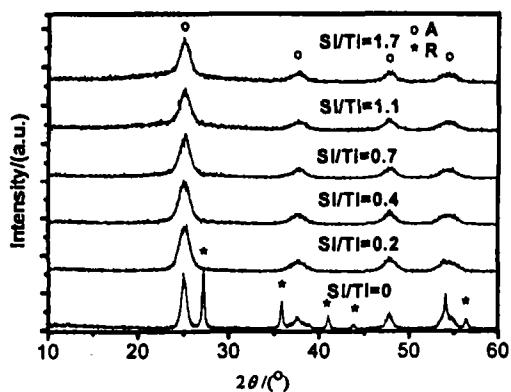


图 1 500°C 热处理温度下 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粉体的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ powders annealed at 500°C

A: Anatase; R: Rutile

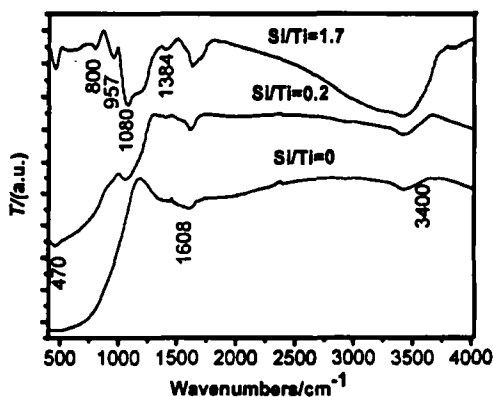


图 2 500°C 热处理后 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 粉体的红外分析图谱

Fig. 2 FTIR spectra of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ gel powders annealed at 500°C

图 1 为 500°C 热处理 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粉体的 XRD 图谱, 纯 TiO_2 凝胶粉经 500°C 热处

理后锐钛矿相和金红石相共存, 而 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粉体始终只有锐钛矿相存在, 说明 SiO_2 引入后, 阻碍了 TiO_2 由锐钛矿向金红石相的转变. 根据 Scherrer 公式^[2] 计算各不同配比粉体的晶粒尺寸 (见表 1). 从表 1 中可以看出, 在 500°C 热处理后 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粉体的晶粒尺寸显著小于纯 TiO_2 粉体, 但随着 Si/Ti 摩尔比的继续增加, SiO_2 的引入对 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜中晶粒尺寸的降低作用不显著.

表 1 500°C 不同 Si/Ti 摩尔比的粉末样品的晶粒粒径Table 1 Average grain size of the powders annealed at 500°C

Si/Ti mol ratio	0	0.2	0.4	0.7	1.1	1.7
Crystal grain size of anatase/nm	16	11	11	12	12	11

Average anatase grain size determined from the intensity of anatase peak (101)

图 2 为 500°C 热处理后 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 粉体的红外分析图谱, 其相应吸收峰所对应的振动如表 2 所示. 从图中可以看出, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粉体与纯 TiO_2 相比, 前者在 1080cm^{-1} 位置出现了新的对应 Si-O-Si 键的振动峰. 当 Si/Ti 摩尔比由 1.7 降至 0.2 时, 这个吸收峰增强, 且在 800 和 957cm^{-1} 位置处出现了 Ti-O-Si 键的吸收峰, Ti-O-Si 键在 500°C 热处理后, 为多孔玻璃相结构^[11]. 说明 Si/Ti 摩尔比较小时, Si 离子一部分以 Si-O-Si 键的形式存在, 部分以 Ti-O-Si 键的形式出现; SiO_2 引入量较多时, Si 离子在烧结过程更趋于形成无定形 SiO_2 . 正是由于热处理过程中 Ti-O-Si 玻璃相和无定形 SiO_2 物相的出现, 阻碍了 TiO_2 晶粒的晶化与晶粒长大, 这与前面的 XRD 分析结果相一致.

表 2 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 凝胶粉末 FTIR 图谱中吸收峰对应的振动模式^[17,18]Table 2 Vibrations corresponding to peaks in the FTIR spectra of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ gel powders

Position of absorption peaks/ cm^{-1}	Corresponding vibrations
470	Ti-O
800, 957	Ti-O-Si
1080	Si-O-Si
1608	C=C C-O
3400	OH ⁻

3.2 不同 Si/Ti 比对 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜表面形貌的影响

图 3 为 500°C 热处理后纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜的高分辨透射电镜照片. 可以看出, 引入 SiO_2 后, TiO_2 薄膜中的晶粒尺寸由引入前的 20nm 左右降低到 10nm 以下, 这与 XRD 的分析结果相一致. 引入前薄膜晶界较明显, 而引入后薄膜中 TiO_2 晶界模糊, 这是由于 Ti-O-Si 玻璃相和无定型 SiO_2 聚集在 TiO_2 晶界, 使其晶界不清晰, 这也进一步验证了红外分析的结果.

图 4 为 500°C 热处理后 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜的场发射扫描电镜照片, 可以看出, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜晶粒粒径和孔径比纯 TiO_2 薄膜小, 这与 XRD 和 TEM 的结果相一致. 从图 5 中原子力显微镜图中更加清楚地看出, 纯 TiO_2 薄膜表面具有较大而不连续的孔, 而 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜的孔径较小且分布较均匀. 说明引入 SiO_2 后减小了 TiO_2 的晶粒尺

寸, 提高了 TiO_2 薄膜的成膜质量, 使薄膜的比表面积增加, 从而有利于薄膜光催化性能的提高.

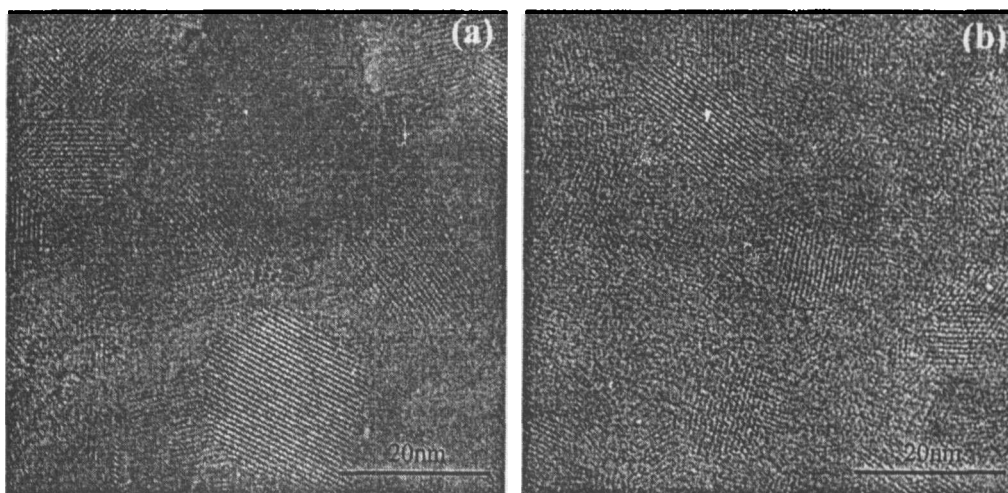


图 3 500°C 热处理后纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜的高分辨透射电镜照片

Fig. 3 HRTEM microphotographs of (a) pure TiO_2 thin film and (b) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ($\text{Si/Ti}=0.2$) thin film annealed at 500°C

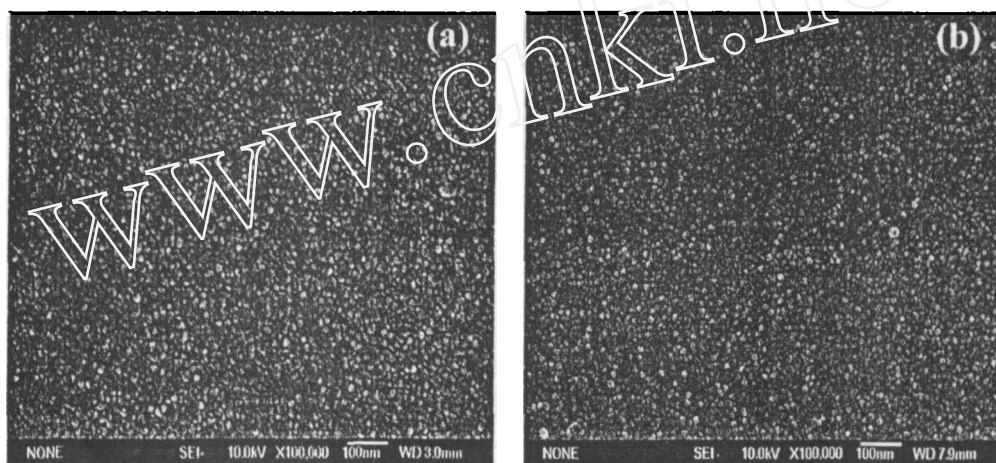


图 4 500°C 热处理温度后 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜的场发射扫描电镜照片

Fig. 4 FE-SEM microphotographs of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ film annealed at 500°C

(a) Pure TiO_2 ; (b) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ($\text{Si/Ti}=0.2$)

3.3 不同 Si/Ti 比对 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 膜光学性能的影响

图 6 是 Si/Ti 摩尔比不同而镀膜次数相同的两种薄膜的紫外 - 可见光透过谱线, 波长测量范围为 300~800nm. 由图可知, 薄膜对小于 300nm 的光有完全的吸收, 且随着 Si/Ti 摩尔比的增加, 薄膜的光波吸收阈值 λ_g 向短波方向移动. 有研究显示^[13], TiO_2 半导体光催化剂的光吸收阈值 λ_g 与带隙能 E_g 成反比, 而 E_g 又与晶粒尺寸成反比. 可知适量引入 SiO_2 后, TiO_2 光催化剂的带隙能增加, 使产生的电子 - 空穴对具有更高的氧化、还原电势, 从而有利于 TiO_2 光催化活性的提高.

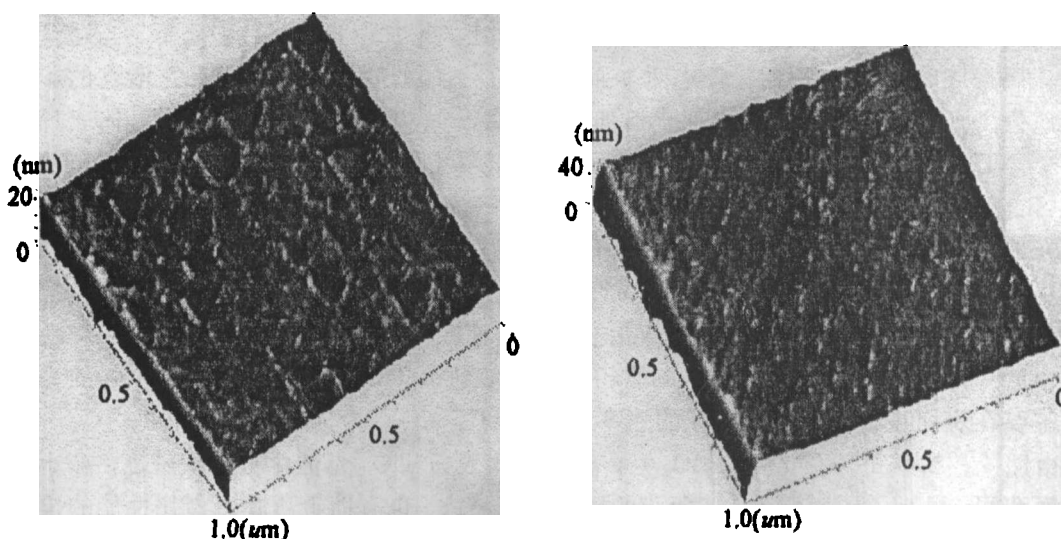


图 5 500°C 热处理后薄膜的原子力显微镜照片

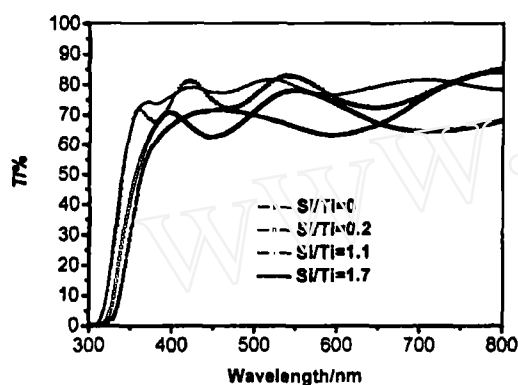
Fig. 5 AFM microphotographs of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ thin films annealed at 500°C(a) Pure TiO_2 ; (b) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Si/Ti=0.2)

图 6 500°C 热处理后不同 Si/Ti 摩尔比的薄膜的紫外 - 可见透射光谱

Fig. 6 UV-Vis transmission spectra of different Si/Ti mol ratio thin films annealed at 500°C

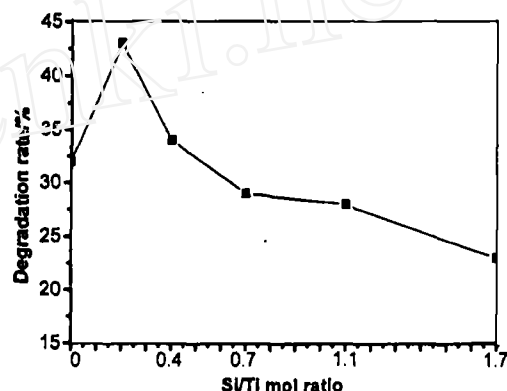


图 7 紫外光照射 8h 后薄膜的光降解与 Si/Ti 比的关系

Fig. 7 Si/Ti ratio vs degradation rate of thin films after 8h UV irradiation

3.4 不同 Si/Ti 摩尔比对薄膜的光催化性能的影响

图 7 为紫外光照射 8h 后不同镀膜次数的薄膜的光降解率与 Si/Ti 摩尔比的关系曲线。由图可以看出：当 Si/Ti 比小于 0.2 时，薄膜的光降解率随 Si/Ti 摩尔比的增加而提高；等于 0.2 时，薄膜的光催化活性为最佳，8h 紫外光照后对亚甲基蓝的光降解率达到 43%；当超过这个比例时，复合薄膜的光降解率反而降低，甚至低于纯 TiO_2 薄膜的光降解率，这是因为： SiO_2 引入到 TiO_2 薄膜中，主要对薄膜的两个方面产生较大的影响，一是薄膜中 TiO_2 光催化粒子在薄膜中的浓度；二是使 TiO_2 薄膜的结构发生了变化。随着 Si/Ti 比的增加，薄膜中必然存在 TiO_2 光催化粒子浓度的降低。而 TiO_2 浓度的降低又引起电子 - 空穴对的数量减少，这对于光催化活性不利的，所以当 Si/Ti 摩尔比超过 0.2 时， TiO_2 粒子浓度对其

光催化性能的影响占主要地位,表现出随着 Si/Ti 比的增加,光催化性能降低.当适量引入 SiO_2 ,即 Si/Ti 摩尔比 <0.2 时,较之两方面的影响,结构的变化对薄膜光催化活性的影响占主要地位,所以表现出薄膜的光催化活性显著提高.结构对薄膜性能的影响具体表现在以下几个方面:从晶型结构上来讲,引入 SiO_2 后,阻碍了 TiO_2 锐钛矿向金红石相的转变,使 TiO_2 - SiO_2 复合膜在 500°C 热处理温度下,只存在锐钛矿相结构.而锐钛矿型 TiO_2 具有较高的光催化活性,所以有利于薄膜光催化性能的提高.

从表 1、图 3 可以看出,适量引入 SiO_2 后,显著降低了薄膜中 TiO_2 粒子的晶粒尺寸.晶粒尺寸的减小,可以增大 TiO_2 光催化剂的比表面积.提高反应的速率. TiO_2 颗粒的粒径减小后,光激发产生的电子和空穴能相对更快地到达 TiO_2 的表面.由于 TiO_2 的光催化反应主要在表面进行,光催化反应的速率就会得到提高.

由图 4、5 可知,适量引入 SiO_2 后,提高薄膜表面 TiO_2 光催化粒子致密度,减小了薄膜表面孔洞,提高了成膜质量,使薄膜的比表面积增大,也有助于薄膜光催化性能的提高.

从图 6 中我们可以知道,引入 SiO_2 后,薄膜的光吸收出现蓝移现象,表明 TiO_2 的晶隙能增大,使电子-空穴对有更高的氧化-还原电势,从而提高了 TiO_2 的氧化-还原能力.

总之,适量 Si/Ti 摩尔比的 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜的结构对其光催化活性的提高起关键作用.

4 结论

采用溶胶-凝胶法制备了不同 Si/Ti 比的 TiO_2 - SiO_2 双组分膜,研究对比了其光催化性能与结构的关系.结果发现:(1)Si 在薄膜中主要以无定形 Ti-O-Si 玻璃相和无定形 SiO_2 的形式出现,这两种物相阻止了 TiO_2 颗粒从锐钛矿相向金红石相转变,使双组分膜中始终以具有较高活性的锐钛矿相形式存在;无定形 SiO_2 聚集在 TiO_2 粒子晶界上,阻止了 TiO_2 晶粒的长大,结果使 TiO_2 小尺寸效应显著,薄膜的光催化氧化能力提高.(2)Si/Ti 比为 0.2 的 TiO_2 - SiO_2 复合薄膜的光催化活性最佳.

参考文献

- [1] Masaru Harada, Takayoshi Sasaki, et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2002, **148**: 273-276.
- [2] He Chao, Yu Yun, Hu Xingfang, et al. *Applied Surface Science*, 2002, **200**: 239-247.
- [3] YEATMAN E M, et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **19**: 231-236.
- [4] Luis J Alemany, Miguel A Bañares, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, **13**: 289-297.
- [5] Jaeger C D, Bard A J. *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**(12): 3146-3152.
- [6] Herrmann J M, Tahiri H, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, **13**: 219-228.
- [7] Garbassi F, Balducci L. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **47**: 51-59.
- [8] Juan Yang, José Maria, Ferreira F, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, **195**: 59-65.
- [9] Yu Hsuan-Fu, Wang Shena-Min. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2000, **261**: 260-267.
- [10] Ma Jianhua, et al. *Journal of Inorganic Material*, 2001, **16**(6): 1174-1179.
- [11] Viswanath R N, Ramasamy S. *Colloids and Surfaces A*, 1998, **133**: 49-56.
- [12] Zhai Jiwei, Zhang Liangying, Yao Xi. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1999, **260**: 160-163.
- [13] 高 源,等著.纳米氧化钛光催化材料及应用,第 1 版.材料科学与工程出版中心,化学工业出版社,2002.12-40.
- [14] 余家国,赵修建.高等化学学报,2000, **21**(9): 1437-1440.
- [15] 王晓萍,博士学位论文,中国科学院上海硅酸盐研究所.

- [16] Anpo M, Shima T, Kodam S, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**: 4305–4310.
[17] Song Chun Feng, Lü Meng Kai, *et al.* *Thin Solid Films*, 2002, **413**: 155–159.
[18] Nguyen The-Vinh, Kim SungSik, Yang O-Bong. *Catalysis Communications*, 2004, **5**: 59–62.

Structure and Photocatalytic Activities of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Composite Films

HE Jing¹, JIANG Wei-Hui¹, YU Yun², SONG Li-Xin², HU Xing-Fang²

(1. School of Material Science and Engineering of Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China;
2. Research and Development Center of Special Inorganic Materials of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ thin films were prepared by the sol-gel processing. The photocatalytic activity of the thin films were characterized by means of the photocatalytic degradation of methylene blue under UV irradiation. The structures of the films and powders were studied by using X-ray photoelectron spectroscopy, FTIR, HRTEM, FE-SEM, AFM and UV-Vis-NIR transmission spectroscopy. The effect of its structure of the film on photocatalytic activity was investigated. It was found that the degradation rate of methylene blue of the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ thin film ($\text{Si}/\text{Ti}=0.2$) was the best of all. Rutile and anatase phases were detected in TiO_2 powders while only anatase TiO_2 was detected in $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ powders even annealed at 500°C . The main mechanism could be ascribed to the fact that Ti–O–Si amorphous glassy phase and amorphous SiO_2 are created when SiO_2 is doped in TiO_2 thin film, these two phases enclose TiO_2 particles, which block the transformation of TiO_2 from anatase to rutile and limit the growth of crystal sizes, so the photocatalytic activities can be improved.

Key words $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ thin film; composites; sol-gel method; photocatalytics