

文章编号: 1000-324X(2003)06-1337-08

HNO₃ 处理对 TiO₂ 纳米薄膜的光催化活性和表面微结构的影响

张谢群¹, 余家国¹, 赵修建¹, 赵丽¹, 莫少波², 刘英²

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉大学化学与环境科学学院, 武汉 430072)

摘要: 通过 sol-gel 工艺分别在钠钙玻璃和预涂 SiO₂ 涂层的钠钙玻璃基体上制备了 TiO₂ 光催化纳米薄膜. 然后用 1mol/L HNO₃ 水溶液对煅烧后的薄膜进行酸处理. 用 X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电镜 (SEM) 和紫外可见光谱 (UV-VIS) 对酸处理前后 TiO₂ 纳米薄膜进行了表征. 用甲基橙水溶液的光催化脱色来评价 TiO₂ 薄膜的光催化活性. 结果表明: SiO₂ 涂层能有效阻止钠离子从玻璃基体向 TiO₂ 薄膜的扩散; 普通玻璃表面的 TiO₂ 纳米薄膜经 HNO₃ 处理后, 薄膜的光催化活性明显增强. 这是由于 TiO₂ 纳米薄膜中的钠离子浓度降低以及表面羟基含量增加的缘故.

关键词: TiO₂ 纳米薄膜; 光催化活性; 表面酸处理; 硝酸

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现 TiO₂ 电极在光照下分解水的功能以来, 有关二氧化钛等半导体光催化剂的研究成为环境领域的一个热点^[1~3]. 利用 TiO₂ 粉末对各种有机污染物以及工业废水中的有毒物质进行处理的研究发现, TiO₂ 不仅能降解、完全矿化绝大部分有机物, 还能杀死微生物, 甚至能还原溶液中的有毒金属离子. 但 TiO₂ 粉末的回收问题难以解决, 固定化 TiO₂ 光催化剂的研制引起了人们的广泛关注^[4~8].

如果在普通玻璃表面镀上二氧化钛膜后, 薄膜仍具有良好的光催化活性, 那么作为一种新型的环保功能材料, 它将具有良好的使用价值及市场前景. 然而, 由于玻璃中的 Na⁺ 离子在热处理过程中不断扩散到新生的 TiO₂ 膜中, 破坏了其光催化活性^[4~8]. 为了阻止 Na⁺ 离子对光催化活性的这种有害影响, Paz 等人^[4~6] 研究了在钠钙玻璃表面光氧化自洁净 TiO₂ 薄膜的光催化活性、钠污染物的有害影响和它的阻止方法, 其阻止方法为将钠钙玻璃浸入酸溶液中, 将玻璃表面的钠离子用酸中的氢离子置换出来; 在玻璃表面形成 SiO₂ 凝胶层, 以便阻止钠离子扩散进入 TiO₂ 薄膜中. Yu 等人^[6] 报道了在钠钙玻璃表面预镀 SiO₂ 薄膜阻止钠离子扩散的方法和 TiO₂ 纳米薄膜光催化活性的增强. 最近 Yu 等人^[7,8] 又分别报道了 HCl 和 H₂SO₄ 处理对钠钙玻璃表面 TiO₂ 纳米薄膜的光催化活性的增强效果. 本文

收稿日期: 2002-10-08, 收到修改稿日期: 2002-11-25

基金项目: 国家自然科学基金 (50272049, 50072016), 高等学校骨干教师资助计划

作者简介: 张谢群 (1978-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 余家国. E-mail: yujiaguo@public.wh.hb.cn

通过溶胶-凝胶工艺在钠钙玻璃和表面预镀 SiO_2 膜的钠钙玻璃表面制备了 TiO_2 光催化纳米薄膜, 并将制备好的镀膜钠钙玻璃用 1M HNO_3 进行处理, 结果发现薄膜的光催化活性明显增强.

2 实验部分

2.1 薄膜的制备与表面酸处理

2.1.1 薄膜的制备

以钛酸丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$, CP] 为主要原料, 用量筒量取钛酸丁酯和大部分无水乙醇, 将钛酸丁酯溶于无水乙醇中, 同时搅拌, 制得钛酸丁酯/乙醇溶液; 然后加入乙酰丙酮, 乙酰丙酮为负催化剂, 可延缓钛酸丁酯的强烈水解, 防止局部 TiO_2 沉淀的析出; 待混合均匀后, 再逐滴滴入体积比为 $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:10$ 的乙醇水溶液, 继续搅拌 1h, 从而获得稳定、均匀、清澈透明的浅黄色溶胶, 静置 2h 后, 可用于制备 TiO_2 薄膜. 其中溶胶前驱液的化学组成(摩尔比)为 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}_2=1:26.5:1:1$. 所用玻璃基体为洁净的钠钙玻璃和表面镀 SiO_2 的钠钙玻璃, 在上述玻璃基体表面制备的 TiO_2 薄膜分别表示为 TiO_2 与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜. 其镀膜方法为将洁净的基片浸入上述配好的溶胶中, 静置 10s 后, 以 $4\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的提拉速度垂直向上提拉, 然后将基片放入 100°C 的干燥箱中干燥 5min, 最后将基片置于 500°C 的马福炉中热处理 2h, 取出即得到 TiO_2 薄膜.

2.1.2 HNO_3 处理

在室温下将刚经过 500°C 热处理制备的 TiO_2 与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米薄膜分别浸入 1M HNO_3 溶液中, 2h 后从 HNO_3 溶液中取出, 并用去离子水彻底冲洗薄膜表面的酸溶液直至洗净, 最后置于干燥箱中在 100°C 下干燥 20min.

2.2 物性分析测试

在英国 KRA70S 公司生产的 XSAM800 型多功能电子能谱仪上对单层 TiO_2 纳米薄膜进行了 XPS 研究, X 射线源为 $\text{MgK}\alpha$ 射线, 以样品表面来自 XPS 仪器本身的油污染碳 (Cls, $E_b=284.80\text{eV}$) 作为荷电校正标准. 用日本 SHIMADZU 公司生产的 UV-1601 型紫外可见光光度计测量了 TiO_2 薄膜在 300~900nm 波长范围内的透光率. 用日本电子株式会社的 JSM-5610LV 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.

2.3 TiO_2 纳米薄膜的光催化活性

甲基橙是一种较难降解的有色化合物, 在酸性和碱性条件下的偶氮和醌式结构是染料化合物的主体结构, 因此, 以其作为染料模型化合物具有一定的代表性^[9]. 光催化实验是通过 20W 的紫外灯照射 TiO_2 纳米薄膜来分解水溶液中的甲基橙完成的. 根据朗伯-比耳定律, 在溶液浓度较低的情况下, 溶液的浓度与吸光度有很好的线性关系. 而且甲基橙溶液的光催化脱色反应表现为准一级动力学关系^[10,11]. 根据反应物浓度与速度的一级动力学方程式 ($\ln \frac{C_0}{C} = kt$), 又因甲基橙溶液浓度与吸光度的正比关系, 并可得到: $\ln \frac{A_0}{A} = kt$, 采用线性回归分析可求得各种条件下使用不同光催化剂时甲基橙溶液脱色的表观反应速度常数 k , 用以判断和比较光催化剂的光催化活性.

3 实验结果与讨论

3.1 薄膜的紫外可见光谱

图 1(a) 和 (b) 分别表示钠钙玻璃表面镀一层 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米薄膜硝酸处理前 (1) 后 (2) 在波长 300~900nm 范围的紫外 - 可见光透过率曲线. 从图中可看出, 在部分的可见光区域, 硝酸处理后 TiO_2 纳米薄膜的透过率较酸处理前有稍微的提高. 这可能是由于两个方面的原因引起的, 一方面, 硝酸处理后薄膜表面的颗粒发生胶溶作用, 颗粒尺寸变小 (从后面的 SEM 照片可以看出), 光散射减弱; 另一方面, 薄膜中的钠离子以及其他杂质减少的缘故 [7,8].

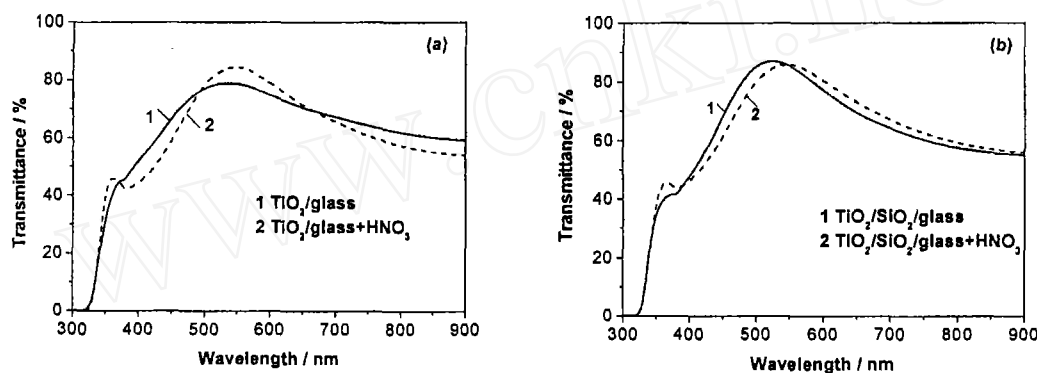


图 1 TiO_2 (a) 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (b) 纳米薄膜表面酸处理前后的紫外可见光谱

Fig. 1 UV-VIS spectra of TiO_2 (a) and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (b) nanometer films before (1) and after (2) treated with 1mol/L HNO_3 solution for 2h

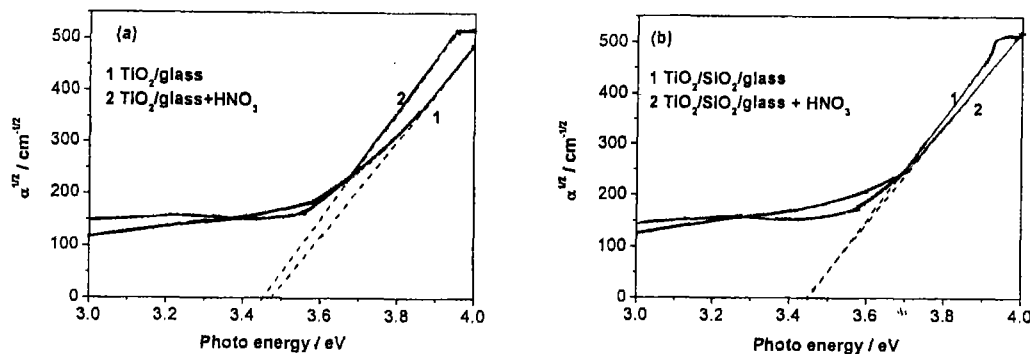


图 2 TiO_2 (a) 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (b) 薄膜表面酸处理前后 $(\alpha)^{1/2}$ 与光电子能量 ($h\nu$) 的关系曲线

Fig. 2 Plots of $(\alpha)^{1/2}$ versus photo energy ($h\nu$) for the TiO_2 (a) and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (b) nanometer films before (1) and after (2) treated with 1mol/L HNO_3 solution for 2h

半导体的紫外光吸收是由电子从价带跃迁到导带所引起的. 半导体的禁带宽度 (或光吸收阈值) 可通过 $(\alpha)^{1/2}$ 与光电子能量 ($h\nu$) 的关系求得, α 为薄膜在吸收阈值附近的吸收系数. 根据经验公式 $T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} / (1 - R^2 e^{-2\alpha d})$ 可计算出薄膜的吸收系数 α , 其中 d 为薄膜的厚度, T 为透射率, R 为反射率 [12,13]. 通过作出 $(\alpha)^{1/2}$ 与光电子能量 ($h\nu$) 曲线的切线, 其截距即为该材料的带隙能的估计值. 图 2 表示 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米薄膜表面酸处

理前后 $(\alpha)^{1/2}$ 与光电子能量 ($h\nu$) 的关系曲线. 从该图可看出, TiO_2 纳米薄膜酸处理前后其带隙能分别约为 3.48eV 与 3.46eV, 其值的微小差异在该方法的误差范围内, 可能是由于薄膜对光散射的微小差异引起的. 而 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米薄膜酸溶液处理前后的带隙能基本接近, 均在 3.45eV 左右.

3.2 薄膜的扫描电镜观察

图 3 表示 TiO_2 (a, b) 与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (c, d) 纳米薄膜表面用 1M 的 HNO_3 水溶液处理前 (a, c) 后 (b, d) 的扫描电镜照片. 从图中可看出: TiO_2 (a, b) 与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (c, d) 纳米薄膜相比较, 前者表面粗糙, 而后者表面相对平整. 这可能是由于钠钙玻璃在热处理过程中, 钠离子进入 TiO_2 薄膜中引起的; 而在钠钙玻璃表面预先镀上 SiO_2 膜后再镀 TiO_2 薄膜, 此时 SiO_2 膜充当了阻挡层, 阻止了钠离子进入 TiO_2 薄膜, 从而其表面比较平整.

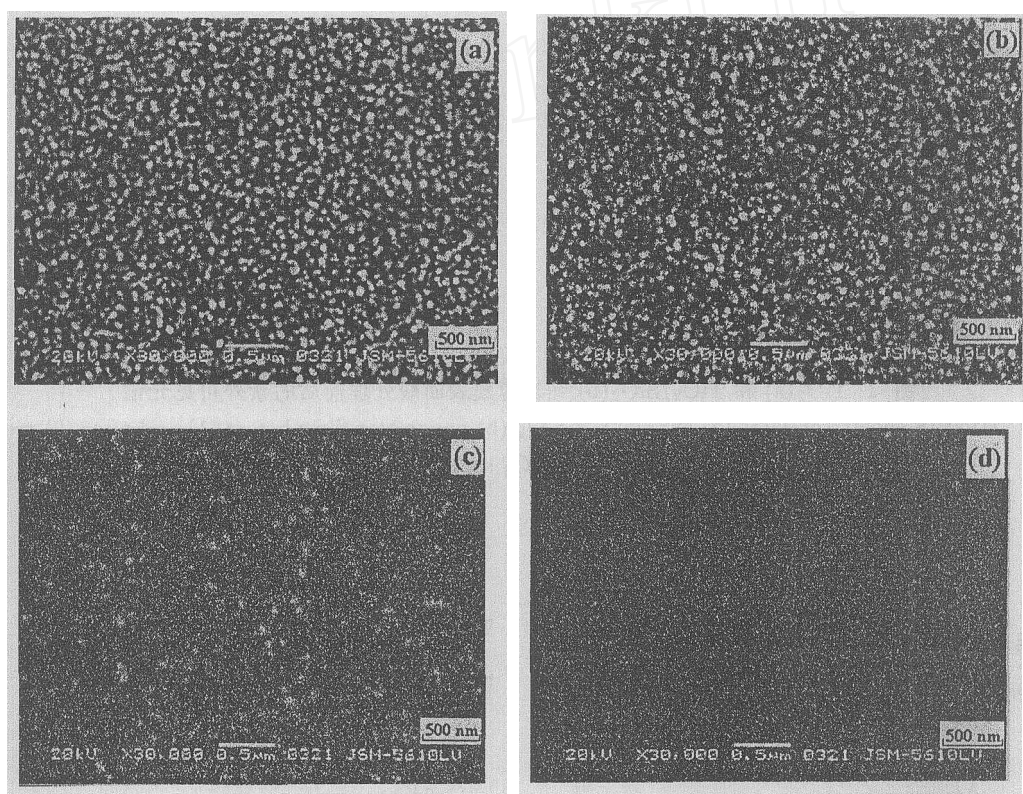


图 3 TiO_2 (a, b) 与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (c, d) 纳米薄膜酸处理前 (a, c) 后 (b, d) 的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photographs of the surface of TiO_2 (a, b) and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (c, d) nanometer films before (a, c) and after (b, d) treated with 1mol/L HNO_3 solution for 2h

对于 TiO_2 薄膜, 表面经酸处理后, 薄膜的表面形貌发生了明显的变化. 酸处理后, 表面所形成的孔洞明显增大, 这可能是由于薄膜表面经酸处理后, TiO_2 纳米薄膜表面的部分颗粒由于胶溶作用而脱落, 在 TiO_2 纳米薄膜中留下较大的孔洞引起的; 同时由于胶溶作用, 薄膜表面的颗粒尺寸稍微减小. 对于 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米薄膜, 从图 3(c) 和 (d) 可看出, 酸处理前薄膜表面虽然有分散状的亮点, 但薄膜仍然是透明的, 翟等^[14]详细研究了溶胶-凝胶工艺制备透明薄膜表面亮点的组成, 研究结果表明其主要成分为碳, 认为这是由于凝胶膜中的有机基团在热处理过程中 C 分解不充分, 在薄膜表面的残余碳聚集引起的. 薄膜经

HNO_3 溶液处理后, 亮点减少, 这可能是由于薄膜表面的碳颗粒被清洗掉引起的, 我们以前的研究结果也显示, 薄膜表面经过酸处理后, 其表面的碳含量明显下降^[7,8].

3.3 薄膜酸处理前后的 XPS 分析

图 4 表示 TiO_2 (a, b) 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (c, d) 纳米薄膜表面硝酸处理前 (a, c) 和后 (b, d) 的 XPS 全谱. 从图 4(c) 和 (a) 中可以看出在钠钙玻璃表面预先镀上 SiO_2 层的 TiO_2 薄膜主要含有 Ti、O、C、Si 四种元素, 而在钠钙玻璃表面的 TiO_2 薄膜则含有 Ti、O、C、Na 和 Si 等五种元素. 上述薄膜表面经硝酸溶液处理后, 还出现了少量的 N 元素, 这可能是由于在酸处理过程中, HNO_3 溶液中的 NO_3^- 离子吸附在 TiO_2 薄膜表面未清洗干净的结果. XPS 谱图中 Na 和 Si 元素的存在说明了玻璃基片与薄膜之间发生了一定的化学反应, 使得钠离子和硅离子从玻璃基片中迁移到薄膜中. XPS 谱图也显示 SiO_2 层可完全阻止钠钙玻璃中的钠离子扩散进入 TiO_2 薄膜中. 从图 4 还可以看出, 薄膜表面经酸处理后, 钠离子的含量明显下降, 这可能是由于酸溶液中的氢离子置换了 TiO_2 薄膜中钠离子的缘故^[7,8]. 图 4 中的 C 元素主要来源于 TiO_2 薄膜中未完全氧化的残余碳以及 XPS 能谱仪本身的油污污染碳.

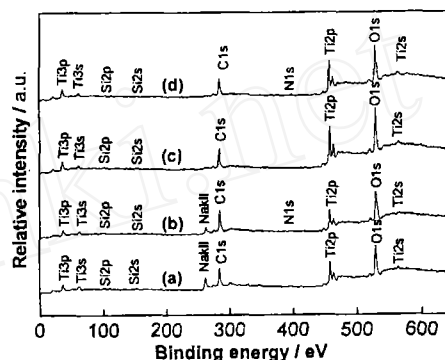


图 4 TiO_2 (a,b) 与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (c,d) 纳米薄膜表面酸处理前 (a,c) 后 (b,d) 的 XPS 全谱

Fig. 4 XPS survey spectra for the surface of TiO_2 (a, b) and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (c, d) nanometer films before (a, c) and after (b, d) treated with 1mol/L HNO_3 solution for 2h

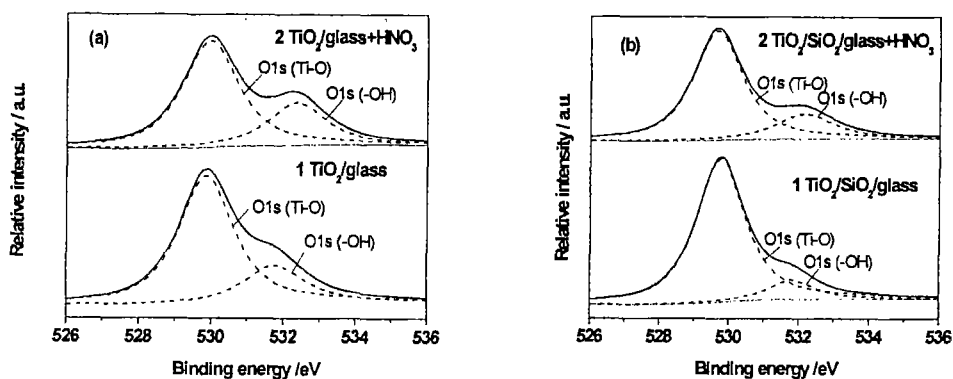


图 5 TiO_2 (a) 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (b) 纳米薄膜表面处理前 (1) 后 (2) 的 O1s 的高分辨扫描谱

Fig. 5 High resolution XPS spectra of the surface of TiO_2 (a) and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (b) nanometer films before (1) and after (2) treated with 1mol/L HNO_3 solution for 2h

图 5 分别表示 TiO_2 及 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米薄膜表面硝酸处理前后的 O1s 的高分辨扫描 XPS 谱, O1s 的高分辨扫描谱被拟合成 2 个小峰, 其中一个来自 Ti-O 键, 它所占的百分比最大, 另外一个峰则来自羟基 -OH. 羟基 -OH 是由于薄膜表面的吸附水与 TiO_2 发生水解作用形成的: $\text{Ti-O-Ti} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ti-OH}$ ^[7,8], 而且 TiO_2 凝胶 500°C 热处理过程中常常不能将羟

基 -OH 排尽^[15,16]. 表 1 列出了薄膜表面酸处理前后 O1s 的高分辨扫描谱的拟合结果, 其中 $r_i(\%)$ 代表不同来源的 O1s 所占的比率. 从图 5 和表 1 可以看出, TiO_2 薄膜表面经 HNO_3 溶液处理后, 薄膜中的羟基含量增加, 这可能是由于 TiO_2 薄膜在酸处理过程中长时间与水接触反应的结果. 另外, 从表 1 亦可看出, 钠钙玻璃表面 TiO_2 薄膜的羟基含量比预镀 SiO_2 层的 TiO_2 薄膜表面的羟基含量要多, 这可能是由于薄膜中存在少量的钠离子, 钠离子容易吸附水的缘故.

表 1 薄膜表面酸处理前后 O1s 的高分辨扫描谱的拟合结果

Table 1 Results of curve-fittings of high resolution XPS spectra for the O1s region $r_i(\%)$ represents the ratio $A_i/\sum A_i$ (A_i is the area of each peak)

Films		O1s (Ti-O)	O1s (OH)
$\text{TiO}_2/\text{glass}$	E_b/eV	529.85	531.75
	$r_i/\%$	76.2	23.8
$\text{TiO}_2/\text{glass}+\text{HNO}_3$	E_b/eV	529.95	532.0
	$r_i/\%$	70.0	30.0
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{glass}$	E_b/eV	529.75	532.0
	$r_i/\%$	88.7	11.3
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{glass}+\text{HNO}_3$	E_b/eV	529.65	532.0
	$r_i/\%$	78.6	21.4

3.4 表面酸处理对薄膜光催化活性的影响

表 2 列出了 TiO_2 与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米薄膜硝酸处理前后光催化活性的比较. 从表中可以看出: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米薄膜的光催化活性明显高于 TiO_2 纳米薄膜的光催化活性. 然而, XPS 的 O1s 的高分辨扫描谱的拟合结果显示: TiO_2 薄膜表面与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜表面相比, 羟基含量更高. 显然, 表面羟基的含量不是决定薄膜光催化活性的决定性因素. 我们知道钠钙玻璃中含有大量的钠离子, 而且热稳性不高. 当对钠钙玻璃表面的 TiO_2 薄膜进行热处理时, 钠钙玻璃中的钠离子会不断地扩散到新生的 TiO_2 薄膜中. 而钠离子的存在会严重破坏 TiO_2 薄膜的光催化活性^[4~8]. Paz 等人^[5] 也认为, 当 TiO_2 薄膜中存在钠离子时, 它一方面会抑制具有光催化活性的锐钛矿相的形成; 另外它还会成为薄膜表面光生电子与光生空穴的复合中心. 为了阻止钠离子对 TiO_2 薄膜光催化活性的这种破坏性影响, 可以在钠钙玻璃表面预先镀上一层薄膜以阻止钠离子向新生的二氧化钛薄膜的扩散. 在本论文中, 我们以 SiO_2 薄膜为阻挡层. 实验结果表明: 在钠钙玻璃表面预先镀上一层 SiO_2 薄膜可完全阻止钠离子向二氧化钛薄膜的扩散, 同时二氧化钛薄膜光催化活性得到提高. 另外我们还对钠钙玻璃表面的 TiO_2 薄膜用 1M HNO_3 溶液进行处理, 从表 2 可以看出: 其表观反应速度常数大大增加. 一方面, 前面的 XPS 结果显示: TiO_2 薄膜经硝酸溶液处理后薄膜表面的钠离子含量大大减少 (从 6.5% 降到 1.5%), 薄膜表面的羟基含量也有所增加, 通常, 这两个因素都有利于增强 TiO_2 薄膜的光催化活性; 另一方面, 从 SEM 研究结果也可看出, TiO_2 薄膜中的钠离子被 HNO_3 溶液中的 H^+ 离子置换出来和胶溶作用留下孔洞, 使得 TiO_2 薄膜的比表面积增加, 这也可使其光催化活性得到提高.

表 2 TiO_2 与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米薄膜酸处理前后光催化活性的比较Table 2 Photocatalytic activity of TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanometer films before and after treated with 1mol/L HNO_3 solution for 2h

Samples	Rate constant, K/min^{-1}
$\text{TiO}_2/\text{glass}$	0.0178
$\text{TiO}_2/\text{glass}+\text{HNO}_3$	0.0275
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{glass}$	0.0281
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{glass}+\text{HNO}_3$	0.0295

4 结论

1. 在钠钙玻璃表面预镀上 SiO_2 层, 其表面的 TiO_2 纳米薄膜的光催化活性明显高于直接在钠钙玻璃表面镀的 TiO_2 纳米薄膜的光催化活性. 这说明 SiO_2 层能有效地阻止钠离子向 TiO_2 薄膜的扩散.

2. TiO_2 薄膜表面经过 HNO_3 水溶液处理, 可有效地去除薄膜中的钠离子, 同时其表面羟基含量增加, 薄膜的光催化活性明显提高.

3. 钠钙玻璃表面的 TiO_2 薄膜经过 HNO_3 水溶液处理后, 其吸收阈值有微小的减小, 这可能是由于薄膜中的钠离子减少和薄膜表面 TiO_2 颗粒尺寸减小所致.

参考文献

- [1] Honda K, Fujishima A. *Nature*, 1972, **37**: 238-239.
- [2] Matthews R W. *J. Catal.*, 1986, **97** (2): 565-568.
- [3] 张青红, 高 濂, 郭景坤 (ZHANG Qing-Hong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (3): 556-560.
- [4] Paz Y, Luo Z, Rabenberg L, et al. *J. Mater. Res.*, 1995, **10** (11): 2842-2848.
- [5] Paz Y, Heller A. *J. Mater. Res.*, 1997, **12** (10): 2759-2766.
- [6] Yu J, Zhao X. *Mater. Res. Bull.*, 2000, **35** (8): 1293-1301.
- [7] Yu J, Zhao X. *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36** (1/2): 97-107.
- [8] Yu J C, Yu J, Zhao J. *Appl. Catal.B: Environ*, 2002, **36**: 31-43.
- [9] 王怡中, 符 雁, 汤鸿霄. 环境科学, 1998, **19** (1): 1-4.
- [10] Chen D W, Ray A K. *Wat. Res.*, 1998, **32**: 3223-3234.
- [11] Chen L Ch, Chou T Ch. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, **32**: 1520-1527.
- [12] Rahman M M, Krishna K M, Soga T, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, **60** (2): 201-210.
- [13] Tang H, Prasad K, Sanjines R, et al. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75** (4): 2042-2047.
- [14] 翟继卫, 张良莹, 姚 熹 (ZHAI Ji-Wei, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (1): 78-82.
- [15] 余家国, 赵修建 (YU Jia-Guo, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (2): 347-355.
- [16] 余家国, 赵修建 (YU Jia-Guo, et al). 高等学校化学学报 (Chemical Journal of Chinese Universities), 2000, **21** (9): 1437-1440.

Effects of HNO_3 Treatment on Photocatalytic Activity and Surface Microstructures of Sol-gel Derived TiO_2 Nanometer Thin Films

ZHANG Xie-Qun¹, YU Jia-Guo¹, ZHAO Xiu-Jian¹, ZHAO Li¹, MO Shao-Bo², LIU Ying²

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. College of Chemistry and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: TiO_2 nanometer thin films were prepared on soda-lime glass and pre-coated SiO_2 soda lime glass via a sol-gel method, respectively. The as-calcined TiO_2 nanometer thin films were then treated by dipping them in 1mol/L HNO_3 aqueous solution. The TiO_2 nanometer films before and after surface acid treatment were characterized by UV-VIS spectrophotometry, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM), and photocatalytic activity of the thin films were evaluated by photocatalytic decoloration of methyl orange aqueous solution. The results show that SiO_2 layer can effectively retard the diffusion of Na ions from glass substrates to TiO_2 films. The photocatalytic activity of TiO_2 thin films is significantly enhanced after treated with HNO_3 solution. The enhancement of the activity is ascribed to the reduction of sodium ions and the increase of the surface hydroxyl content in the TiO_2 films.

Key words TiO_2 nanometer thin films; photocatalytic activity; surface acid treatment; HNO_3