

文章编号:1673-2812(2009)06-0934-04

不同水解抑制剂制备纳米 TiO₂ 薄膜及其性能

郝丽媛,周炳卿,韩兵,那日苏,王丽娟

(内蒙古师范大学物理与电子信息学院,功能材料物理与化学自治区重点实验室,内蒙古呼和浩特 010022)

【摘要】 本文以钛酸丁酯、三乙醇胺、冰醋酸、盐酸等为主要原料,采用溶胶-凝胶(sol-gel)法和旋转涂膜工艺在玻璃衬底上制备均匀、透明的纳米 TiO₂ 薄膜。利用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见光谱(UV/vis)和原子力显微镜(AFM)对纳米 TiO₂ 进行表征,结果显示:经 500 °C 退火后,三乙醇胺、冰醋酸作水解抑制剂制备的 TiO₂ 粉体为锐钛矿晶相,而盐酸作水解抑制剂制备的 TiO₂ 粉体为锐钛矿、金红石和板钛矿的混合晶相;纳米 TiO₂ 薄膜存在光催化活性和吸收带边不同程度的“蓝移”,且用三乙醇胺制备的 TiO₂ 薄膜的“蓝移”最大,光催化活性最强。

【关键词】 纳米 TiO₂ 薄膜;溶胶-凝胶法;光催化活性

中图分类号:O612.4 文献标识码:A

Preparation and Performance of Nano-TiO₂ Films under Different Complexant Conditions

HAO Li-yuan, ZHOU Bing-qing, HAN Bing, NA Ri-su, WANG Li-juan

(College of Physics and Electron Information of Inner Mongolia Normal University, Key Lab of Physics and Chemistry for Functional Material, Huhhot 010022, China)

【Abstract】 By using tetrabutyl titanate, triethanolamine, acetic acid and muriatic acid as raw materials, the uniform transparent nano-TiO₂ thin films were prepared on glass substrate by sol-gel method. The nanostructured TiO₂ films were characterized by X-ray diffractometry (XRD), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). The results showed that after annealing at 500 °C, the structures of TiO₂ powers are anatase phase by using triethanolamine and acetic acid as raw materials, but anatase, rutile and brookite phases by using muriatic acid. The nano-TiO₂ thin films have photocatalytic activity and some ‘blue shift’ for the band gap energy, and TiO₂ thin films prepared by triethanolamine have the biggest ‘blue shift’ and photocatalytic activity.

【Key words】 Nano-TiO₂ thin films; sol-gel method; photocatalytic activity

1 引言

在光催化消除环境污染中 TiO₂ 被认为是最有潜力的一种光催化剂。孙奉玉^[1]等人曾探讨了 TiO₂ 光催化中的表面效应问题,并认为它在光催化中具有重要作用。近年来陆续发现的微粒尺寸效应特别是纳米半导体的量子尺寸效应与光催化活性的关系,引起了学术界的广泛关注。理论上,超细微粒的量子尺寸效应会导致其吸收光谱的吸收带边“蓝移”和半导体催化剂光催化活性的提高^[2-6]。本文通过加入不同的水解抑制剂,采用 sol-gel 法制备了晶粒尺寸不同的纳米 TiO₂,利用罗丹明 B 检验其光催化活性,并结

合 XRD、紫外-可见光谱分析和表面形貌的观测等表征手段,研究了纳米 TiO₂ 的晶粒尺寸对吸收光谱的吸收带边及光催化活性的影响。

2 实验

2.1 溶胶的制备

实验所用试剂除钛酸丁酯为化学纯外,其余均为分析纯。

样品 1:将 4mL 钛酸丁酯和 2mL 三乙醇胺溶于 12mL 无水乙醇,磁力搅拌 30min 得混合溶液 A。另将 1.2mL 去了离子水与 4mL 无水乙醇混合均匀后,在不断搅拌下逐渐

收稿日期:2009-05-18;修订日期:2009-06-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50662003)

作者简介:郝丽媛(1984-),女,内蒙古鄂尔多斯人,硕士研究生,主要从事光电薄膜材料研究。E-mail: happy_eerduosi2008@yahoo.cn。

通讯作者:周炳卿,教授, E-mail: zhoubq@imnu.edu.cn。

滴入溶液 A 中,并持续搅拌 60min,得到均匀、透明的淡黄色 TiO₂ 溶胶。

样品 2:将 5mL 钛酸丁酯和 10mL 无水乙醇,磁力搅拌 10min 混合均匀后得黄色澄清溶液 A。另将 2 mL 冰醋酸和 1mL 去离子水溶于 16mL 无水乙醇,剧烈搅拌得混合溶液 B。再将溶液 A 在剧烈搅拌下逐滴滴加到溶液 B 中,混合均匀后滴入 1~2 滴盐酸,调节 pH 值使 pH = 3,并持续搅拌 60min 后得到透明的淡黄色 TiO₂ 溶胶。

样品 3:将 10mL 的去离子与 1mL 盐酸混合形成溶液 A。另将 3mL 钛酸丁酯和 8mL 无水乙醇混合形成溶液 B。剧烈搅拌下将溶液 B 逐滴滴加到溶液 A 中,并持续搅拌 2h,得到均匀、透明的淡黄色 TiO₂ 溶胶。

2.2 薄膜的制备

将所制备的样品采用滴液扩散、旋转涂膜工艺涂膜。把经预处理的玻璃片固定在 KW-4A 型匀胶机上,调整一定转速 (3000r/min) 即可在玻璃衬底表面形成一层均匀的 TiO₂ 凝胶,电热恒温干燥箱内 100℃ 干燥 15min。制备多层膜,重复上述操作。最后,把载有凝胶的玻璃片放入马弗炉中以 4℃/min 升温到 500℃ 恒温烧结 2h,得到纳米 TiO₂ 薄膜。

2.3 薄膜的表征

采用 Rigaku D/Max-2000 X-射线粉末衍射仪测定 TiO₂ 粉体晶型。采用 WGZ-8 型双光束紫外-可见分光光度计分析纳米 TiO₂ 薄膜光学特性。采用 Na-No-Visnal 型原子力扫描探针显微镜,观察薄膜样品的表面形貌及薄膜的晶化状况,用 Imager 4.7 版扫描原子力显微镜 (AFM) 图像处理软件进行数据分析、处理。

3 结果分析与讨论

3.1 X 射线衍射分析

3.1.1 TiO₂ 粉体晶型分析 将所制备的溶胶样品放入马弗炉 100℃ 干燥成 TiO₂ 粉体,经 500℃ 恒温烧结 2h 后进行 X 射线衍射测试。如图 1 结果表明,醋酸制备的 TiO₂ 粉体在 $2\theta = 25.44^\circ, 38.00^\circ, 48.16^\circ, 54.04^\circ$ 及 55.21° 处分别出现锐钛矿的特征衍射峰。三乙醇胺制备的 TiO₂ 粉体在 $2\theta = 25.39^\circ, 37.92^\circ, 48.26^\circ$ 及 55.45° 处分别出现锐钛矿的特征衍射峰。而盐酸制备的 TiO₂ 粉体在 $2\theta = 25.5^\circ, 37.96^\circ, 48.2^\circ$ 和 54.42° 处分别出现锐钛矿的特征衍射峰;在 $2\theta = 27.58^\circ$ 和 36.32° 处分别出现金红石相的特征衍射峰;在 $2\theta = 31.16^\circ$ 处出现了板钛矿相的特征衍射峰^[7-9]。由此说明利用三乙醇胺、醋酸制备的 TiO₂ 粉体是锐钛矿相,而用盐酸制备的 TiO₂ 粉体是锐钛矿相、金红石相和板钛矿相的混合晶相。

3.1.2 TiO₂ 粉体晶粒计算 通过图 1 中最强衍射峰 (101) 面的半高宽可计算纳米颗粒的平均晶粒尺寸。利用 X 射线线宽法^[10,11] 和 Scherrer 公式计算材料的平均晶粒尺寸:

$$D = \frac{K}{\cos \theta} \quad (1)$$

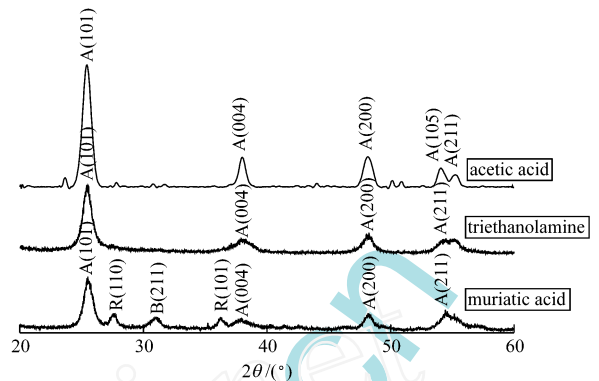


图 1 500 退火 2h 后 TiO₂ 粉末 XRD 谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of TiO₂ powders after annealing at 500°C for 2h

式中: D 为平均晶粒尺寸; $K=0.89$ 为常数, λ 为 X 射线的波长,取 0.15406nm ; $\Delta 2\theta$ 为衍射峰的半高宽 (弧度); θ 为衍射角 ($^\circ$)。

把经 XRD 测试的数据代入式 (1) 中,计算得利用三乙醇胺、冰醋酸和盐酸制备的 TiO₂ 的平均晶粒尺寸分别为 7.95nm 、 8.14nm 和 8.58nm 。由此说明,用三乙醇胺作水解抑制剂制备的 TiO₂ 的平均晶粒尺寸较小。

3.2 纳米 TiO₂ 薄膜的紫外-可见光谱

图 2 为经三次涂膜的纳米 TiO₂ 薄膜紫外-可见吸收光谱。从图中可看出,薄膜的最大吸收峰位于紫外区,即对紫外光有强烈的吸收,这表明所制备的薄膜均能抗紫外线。且薄膜在 340nm 以后的吸收度值均较低,说明薄膜对可见光的透光性良好。此外,薄膜的吸收带边相对有不同程度的“蓝移”,随着晶粒尺寸的减小,薄膜的“蓝移”程度增大。这是由于薄膜中的锐钛矿晶体显现量子尺寸效应,由量子尺寸效应理论可知,纳米材料的粒径越小,其带隙越宽,量子尺寸效应越明显,吸收带边“蓝移”量越大^[1,12]。

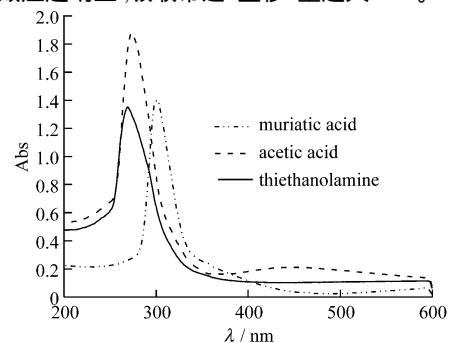


图 2 TiO₂ 薄膜的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-vis absorbent spectra of TiO₂ thin films

4 纳米 TiO₂ 薄膜表面形貌

经四次涂膜的纳米 TiO₂ 薄膜表面形貌如图 3。从图中可看出,薄膜的表面是一种起伏不定的颗粒膜,颗粒间很少出现团聚现象,薄膜上粒子分布比较均匀,每个微晶呈针状,垂直于衬底择优生长,有较大的比表面积及大量的表面

空洞,并且针状微晶的空间生长速率有一定的随机的涨落。还可看出,利用三乙醇胺和冰醋酸制备的薄膜的颗粒较盐酸的稠密,这与溶胶制备过程中加入的去离子水的量有关,

前两者加入不足量的去离子水,而后者加入了过量的去离子水。此外,利用三乙醇胺制备的薄膜的颗粒较冰醋酸和盐酸的要小。

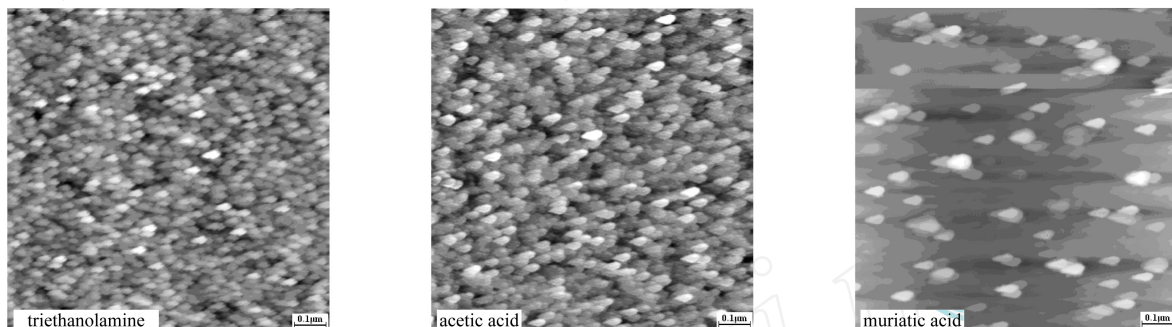


图 3 TiO₂ 薄膜的 AFM 图像

Fig. 3 AFM images of TiO₂ thin films

5 纳米 TiO₂ 薄膜光催化活性分析

在浓度 (10mg/L) 一定的罗丹明 B 溶液中放入纳米 TiO₂ 薄膜,用功率为 16W 的紫外灯照射,每隔一定时间取定量的罗丹明 B 溶液用紫外-可见分光光度计测定降解液在最大吸收波长处的吸光度 A。根据标准工作曲线可以计算一定时间后罗丹明 B 溶液的降解率^[10,13]:

$$= \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, A₀—光照前罗丹明 B 溶液的吸光度; A_t—光照时间为 t 时罗丹明 B 溶液的吸光度。

图 4 为经三次涂膜的纳米 TiO₂ 薄膜对罗丹明 B 催化性能的影响。从图中可看出,薄膜使罗丹明 B 溶液吸收光谱中的吸收峰强度出现不同程度的降低,且利用三乙醇胺作水解抑制剂制备的纳米 TiO₂ 薄膜的光催化活性最好。这说明纳米 TiO₂ 薄膜的光催化活性与以下两个因素有关:

晶粒尺寸,粒径较小,则光催化活性较好;晶型,锐钛矿单一晶相较锐钛矿、金红石和板钛矿混合晶相的光催化活性好。

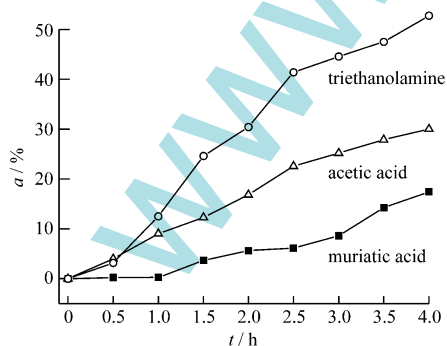


图 4 不同水解抑制剂对罗丹明 B 催化性能的影响

Fig. 4 Effect of different complexants on removal rate

6 结论

采用溶胶-凝胶法,通过滴液扩散、旋转涂膜工艺制备了

纳米 TiO₂ 薄膜。经 500 恒温烧结 2h 后粉体的 XRD 分析表明,采用三乙醇胺作水解抑制剂制备的 TiO₂ 粉体为锐钛矿相结构且晶粒尺寸较小;冰醋酸作水解抑制剂制备的 TiO₂ 粉体也是锐钛矿相结构,晶粒尺寸次之;而盐酸作水解抑制剂制备的 TiO₂ 粉体为锐钛矿、金红石和板钛矿相的混合结构,晶粒尺寸较大。紫外-可见光谱分析表明,在涂膜层数、凝胶时间和退火温度等相同的条件下,加入不同的水解抑制剂将直接影响 TiO₂ 薄膜的紫外-可见光谱,吸收带边呈现不同程度的“蓝移”,从而也影响了 TiO₂ 半导体材料的禁带宽度,这是因为所制备的样品是纳米尺寸的微粒,薄膜中的锐钛矿晶体显现量子尺寸效应,半导体的能隙增宽,且纳米材料的粒径越小,其带隙越宽,吸收带边“蓝移”量越大;还表现在薄膜使罗丹明 B 溶液吸收光谱中的吸收峰强度出现不同程度的降低,晶粒尺寸较小者光催化活性较强,即用三乙醇胺做水解抑制剂的 TiO₂ 膜光催化活性最强。AFM 图像表明 TiO₂ 薄膜上粒子分布比较均匀,有较大的比表面积及大量的表面空洞,且针状微晶的空间生长速率有一定的随机的涨落,这些都是光催化反应理想的形貌。

参 考 文 献

- [1] 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊, 等. 二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系[J]. 催化学报, 1998, 19(3): 229 ~ 233.
- [2] 石玉龙, 谢广文. 二氧化钛的用途及其薄膜的制备方法[J]. 材料与工艺, 2000, 3: 37 ~ 40.
- [3] 邹博, 吴凤清, 阮圣平, 等. 纳米 TiO₂ 薄膜的制备及其紫外光吸收性能研究[J]. 功能材料, 2004, 35(5): 618 ~ 620.
- [4] Jeosadaque J S, Walter A Z, Marc A A. Fundamental photoelectrocatalytic and electrophoretic mobility studies of TiO₂ and V-doped TiO₂ thin-film electrode materials [J]. Phys Chem B, 2003, 107: 1597 ~ 1603.
- [5] Aaron W. [J]. Chem mater, 1993, 5: 280 ~ 283.
- [6] Yasuhiro S S, Naoya S, Takayuki H. Adsorption-driven photo-catalytic activity of mesoporous titanium dioxide [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(37): 12820 ~ 12822.
- [7] 杨小儒, 郭震宁, 李君仁, 等. 纳米二氧化钛薄膜的制备及光致发光研究[J]. 功能材料, 2007, 38(6): 1016 ~ 1018.

(下转第 948 页)

检查收敛性 若 $m_i = m_{i-1}$, 则令 $m = m_i$, 重复 (2) 步以后的过程, 直至 $m_i = m_{i-1}$ 为止 (一般 $|\frac{m_i - m_{i-1}}{m_i}| < 10^{-6}$ 可作为迭代终止条件, i 为迭代次数, m_i 为第 i 次迭代的 m 值)。

最后, 求得局部断裂参数 $m = 21.402$, $u = 2267.259$ 。

3.3 由示波冲击预测 CTOD 断裂韧性

由于 10 个试件的示波冲击试验结果存在较大的分散性, 因此用概率的方法来评价实验结果更为合理。引入累积频率 F 的概念, F 由下式算出。

$$F = \frac{i - 0.5}{N} \tag{4}$$

式中: i 为试件号; N 为 10, 是试件的个数。

以 $\ln \sigma_{w,c}$ 为横坐标, $\ln \ln (1 / (1 - F))$ 为纵坐标, 如图 4 所示, X65 钢 - 78 下示波冲击试样临界威布尔应力的累积分布曲线为一直线, 符合局部法理论中的双参数威布尔分布。

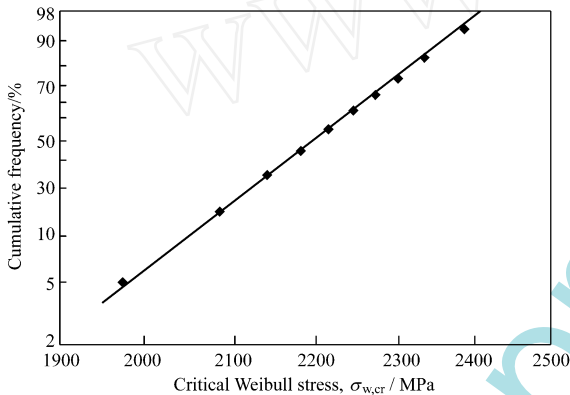


图 4 示波冲击试样临界威布尔应力的累积分布
Fig. 4 Cumulative distribution of critical Weibull stress

图 5 是由示波冲击预测 COD 断裂韧性的程序获得的临界 CTOD 值预测图, 图中实线为预测结果, 虚线为 0.9 置信水平下的分散带, 为便于比较同时给出 CTOD 实验结果。

从图中可以看出, 对于无明显延性裂纹扩展的试样, 基于局部法的预测结果和试验结果吻合良好, 发生延性裂纹扩展的试样只能给出断裂韧度下限值。其原因是超过此下限后, COD 试样在裂纹发生明显延性裂纹扩展后才发生脆性断裂, 而本研究数值方法中对此未加考虑。说明在不考虑塑性损伤时, 局部法能有效描述 X65 钢无明显延性裂纹扩展时的脆性断裂行为。

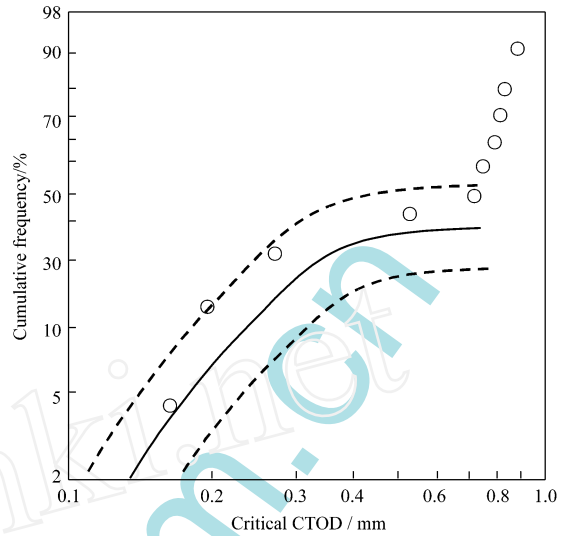


图 5 基于局部法从示波冲击试验预测临界 CTOD 值累积分布
Fig. 5 Cumulative distribution of critical CTOD prediction from instrumented impact test by the local approach

4 结 论

基于局部法由示波冲击试验预测 CTOD 断裂韧性分布结果表明, 无明显延性裂纹扩展试样实验数据分布在预测曲线附近, 证明了在脆性断裂条件下基于局部法可以通过示波冲击试验预测材料的 CTOD 断裂韧性值。

参 考 文 献

- [1] BSI, BS7448. Fracture mechanics toughness tests (Part 1: Method for determination of KIC, critical CTOD and critical J values of metallic materials) [S]. London: BSI, 1991.
- [2] Harrison D.. [J]. Welding research abroad, 1981, 27(4): 230 ~ 237.
- [3] Proven J. W.. Probabilistic fracture mechanics and reliability [M]. The Netherlands: Martinus Nijhoff Publishers Pordrecht, 1987.
- [4] 蒋仁言. 威布尔模型族特性、参数估计和应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [5] Minami F, Ohata M, Toyoda M. [J]. Society of Naval Architects of Japan, 1997, 182: 647 ~ 657.
- [6] Mudry F. A Local Approach to Cleavage Fracture [J]. Nuclear Engineering Design, 1997, 105: 65 ~ 76.

(上接第 936 页)

- [8] 王平, 杨辉, 等. 具有光催化性能的 TiO₂ 溶胶的低温制备及影响因素研究 [D]. 浙江大学, 2006: 6.
- [9] 杨少凤, 罗薇, 朱燕超, 等. 单-板钛矿相 TiO₂ 微晶的制备 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 11: 1933 ~ 1936.
- [10] 钱进文. Sol-Gel 法纳米 TiO₂ 薄膜制备及染料敏化性能的研究 [D]. 天津大学材料科学与工程学院, 2006: 6.

- [11] 陈琦丽, 唐超群, 肖循. TiO₂ 纳米微粒的溶胶-凝胶法制备及 XRD 分析 [J]. 材料科学与工程学报, 2007, 20(2): 224 ~ 226.
- [12] 陈霞, 周炳卿, 松林, 等. 纳米 TiO₂ 薄膜的结构及紫外可见光谱研究 [J]. 信息记录材料, 2009, 10(1): 14 ~ 16.
- [13] 于永州. 纳米复合 TiO₂ 的制备及其性能研究 [D]. 南京理工大学, 2007: 7.