

文章编号: 1000-324X(2005)05-1243-07

## 负载型 TiO<sub>2</sub> 光催化薄膜结构控制及光催化活性

张剑平<sup>1</sup>, 孙召梅<sup>1</sup>, 施利毅<sup>1,3</sup>, 贾桂玲<sup>1</sup>, 谢晓峰<sup>2</sup>,  
饶薇薇<sup>1</sup>, 朱永法<sup>4</sup>

(1. 上海大学理学院化学系, 上海 200444; 2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200072; 3. 上海大学纳米科学与技术研究中心, 上海 200444; 4. 清华大学化学系, 北京 100084)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法在不锈钢网上负载 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 通过 SEM、XRD 和 TG-DTA 对其进行表征. 研究了聚乙二醇(PEG)分子量及添加量、水加入量、涂膜次数和煅烧温度等工艺条件对样品光催化降解甲醛性能的影响. 结果表明, 通过工艺条件控制可得具有较高光催化活性的负载型 TiO<sub>2</sub> 光催化薄膜. 在钛酸丁酯乙醇溶液中添加适量 PEG600 和水, 经反应制备的 TiO<sub>2</sub> 溶胶, 涂膜于不锈钢网表面, 450°C 煅烧后获得具有中孔结构的 TiO<sub>2</sub> 混晶薄膜, 该薄膜对甲醛光催化降解率达 90% 以上.

**关键词:** 溶胶-凝胶法; TiO<sub>2</sub> 薄膜; 甲醛; 光催化

**中图分类号:** TB 43, O 643 **文献标识码:** A

### 1 引言

随着建筑业和装潢业的快速发展, 建筑材料和室内装饰材料所释放的有机污染气体如甲醛等严重危害人们健康. 如何有效去除室内有害气体已成为各国科学工作者研究的热点. 现在, 室内有害气体去除方法主要有活性炭吸附<sup>[1]</sup>、臭氧氧化<sup>[2]</sup>、光催化氧化<sup>[3,4]</sup>等方法. 活性炭吸附法只是将有害物质进行了简单的相转移, 并没有彻底根除其有害性. 臭氧氧化法则由于反应后产生有害副产物, 在应用中受到很多限制. 而以 TiO<sub>2</sub> 为代表的光催化氧化法能有效去除空气和水中有毒有害物质, 且无二次污染, 是一种环境友好的气体催化净化新技术. 但 TiO<sub>2</sub> 粉末催化剂存在易失活、易凝聚、难以回收等缺点, 影响其大规模推广使用. 因此, 高效负载型 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备已成为该领域的研究热点之一. 制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜主要有化学气相沉积法<sup>[5]</sup>、磁控溅射法<sup>[6]</sup>、自组装机法<sup>[7]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[8,9]</sup>和水热法<sup>[10]</sup>等, 其中尤以溶胶-凝胶法较常见, 该法具有价廉、工艺简单、纯度高等优点. 常见载体主要有玻璃、陶瓷、海砂、硅片、不锈钢等. 深入研究制备工艺对 TiO<sub>2</sub> 薄膜形态结构及光催化活性的影响对该技术实用化意义重大.

本文采用溶胶-凝胶法制备在不锈钢网上负载 TiO<sub>2</sub> 光催化薄膜, 深入研究制备工艺对 TiO<sub>2</sub> 薄膜结构及光催化活性的影响.

收稿日期: 2004-07-13, 收到修改稿日期: 2004-09-08

基金项目: 上海市科委光科技专项资助(036105032)

作者简介: 张剑平(1963-), 男, 博士研究生, 副教授.

通讯联系人: 施利毅. E-mail: sly0726@163.com/sly@snpcc.org.cn

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料

钛酸四丁酯 (C.P., 中国医药集团上海化学试剂公司); 无水乙醇 (A.R., 上海振兴化工一厂); 二乙醇胺 (C.P., 上海三爱思有限公司); 聚乙二醇 (C.P., 中国医药集团上海化学试剂公司); 丙酮 (A.R., 中国医药集团上海化学试剂公司); 去离子水 (自制); 不锈钢丝网 (20 目, 12cm×23cm, 双层, 河北安平环宇工业丝网厂).

### 2.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

#### 2.2.1 不锈钢丝网前处理

将不锈钢丝网依次置于 5% 稀盐酸、丙酮和去离子水中进行超声处理后晾干备用, 充分除去其表面沾有的灰尘、锈渍及油污等.

#### 2.2.2 TiO<sub>2</sub> 溶胶的制备

配制体积比为 1:4 的钛酸丁酯乙醇溶液 337mL, 磁力搅匀后加入 16mL 二乙醇胺稳定剂抑制钛酸丁酯强烈水解, 继续搅拌 1h 后, 缓慢滴加一定比例的水、聚乙二醇和无水乙醇混合溶液, 继续搅拌 2h, 得到透明稳定的淡黄色溶胶, 静置 24h 备用.

#### 2.2.3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

采用浸渍-提拉法在不锈钢丝网表面负载 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 提拉速度为 10cm/min, 空气中晾干后在 80°C 下烘干 20min, 如此反复成膜后, 在一定温度下煅烧 5h, 制得一系列样品.

### 2.3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表征

由于薄膜信号太弱, 利用与其相同水解条件和煅烧温度制得的粉体采用日本 D/max-rB X 射线衍射仪 (XRD) 测定粒子晶型并计算样品中金红石含量<sup>[11]</sup>; 80°C 热处理 TiO<sub>2</sub> 干凝胶热重-差热分析 (TG-DTA) 在 Netzsch STA409 PG/PC 综合热分析仪上进行, 测量升温速率为 10°C/min; 利用日本 JSM-6700F 型能场发射扫描电镜 (SEM) 观察薄膜表面形貌.

### 2.4 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化降解甲醛实验

采用光催化降解甲醛反应来评价样品光催化活性. 用微量注射器向体积为 64L 自制正方体金属密封箱内注入 10μL 液体甲醛, 用微型风扇鼓风使甲醛气化并均匀分布于反应器中, 每隔一定时间用甲醛测试仪 (英国 PPM Technology Limited) 测定箱内甲醛浓度, 当系统达到吸附平衡后 (出气口端甲醛浓度不再变化时), 开启 H 型紫外灯 (18W, λ = 253.7nm, 上海亚明灯泡厂) 开始光催化降解反应, 定时测定甲醛浓度, 并按下式计算甲醛降解率:

$$\eta = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$

式中:  $\eta$  -  $t$  时刻甲醛降解率;  $C_0$  - 甲醛初始浓度;  $C$  -  $t$  时刻甲醛浓度.

## 3 结果和讨论

### 3.1 TiO<sub>2</sub> 光催化材料形态结构

#### 3.1.1 TiO<sub>2</sub> 干凝胶热性能分析

TiO<sub>2</sub> 干凝胶 TG-DTA 分析结果如图 1 所示. 72.6°C 附近有一吸热峰, 并伴随 9.66% 的质量损失, 这是由于凝胶中吸附水和有机溶剂乙醇挥发所致; 在 300~425°C 之间有一大一小 2 个放热峰, 结合 XRD 分析可知, 在 331°C 时 TiO<sub>2</sub> 开始由无定型向锐钛矿型转变, 并且凝胶粒子解吸附后的丁氧基在空气中燃烧放热; 在 450~680°C 有一大的放热峰, 被认为

是有机高聚物炭化燃烧及 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿型向金红石型转变引起的; 680°C 后继续升温, 没有明显的放热峰存在, 表明 TiO<sub>2</sub> 晶型转变过程已基本完成.

### 3.1.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜晶型分析

图 2 为不同煅烧温度下制得 TiO<sub>2</sub> 粉末 XRD 谱图. 与锐钛矿型及金红石型 TiO<sub>2</sub> XRD 标准卡对照, 温度低于 350°C 时, 样品衍射峰极弱, 呈现非晶态特征; 350°C 下煅烧 5h 后样品在  $2\theta=25.26^\circ$  处出现较强的锐钛型 TiO<sub>2</sub> 特征衍射峰, 表明样品为纯锐钛矿型; 当煅烧温度为 450°C 时, 有少部分转化为金红石型, 其金红石相所占比例约

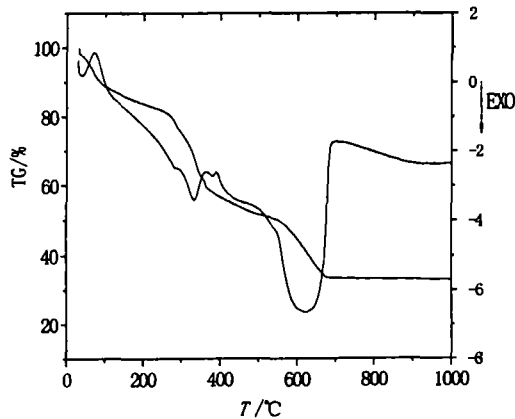


图 1 TiO<sub>2</sub> 干凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of TiO<sub>2</sub> xerogel

为 23.2%; 随温度升高, 锐钛相特征衍射峰逐渐减弱, 金红石相特征衍射峰逐渐增强, 550°C 金红石型衍射峰明显增强, 样品大部分转变为金红石型, 金红石相占总质量的 92.6%; 至 650°C 时样品已完全转变为金红石型.

### 3.1.3 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面形态分析

图 3 为溶胶前驱体中添加质量相同而分子量不同 PEG 时, TiO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 照片 (分别记作 PEG200、PEG400、PEG600、PEG1000 和 PEG2000). 由图 3 可知, 随 PEG 分子量增加, TiO<sub>2</sub> 薄膜表面逐渐变粗糙, 孔径尺寸增大, 颗粒尺寸亦增大. 这是由于煅烧时较小分子量的 PEG 受热分解, 在纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜内部形成中孔结构, 随着 PEG 分子量增大, 中孔结构变大, TiO<sub>2</sub> 薄膜也变得不平整<sup>[10,12]</sup>; 当 PEG 分子量过大时, 由于其憎水能力增强, 使得有机相和无机相分离, 加速了钛酸丁酯的水解<sup>[13]</sup>, 形成较大尺寸的 TiO<sub>2</sub> 粒子, 导致薄膜孔径过大, 结构疏松.

图 4 为添加不同质量的 PEG600 时, TiO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 照片, 其添加量依次为 0、2、4、6、8 和 10g. 由图 4 可知, 随着前驱体中 PEG 添加量的增加, TiO<sub>2</sub> 薄膜中孔径尺寸和数量增加, 粒子变大. 这是由于气孔是由多个高分子聚集热分解而引起的, PEG 用量增大时热分解激烈程度增加, 气孔均匀性变差, PEG 添加量继续增大时, 薄膜内部将产生较多裂纹<sup>[14,15]</sup>.

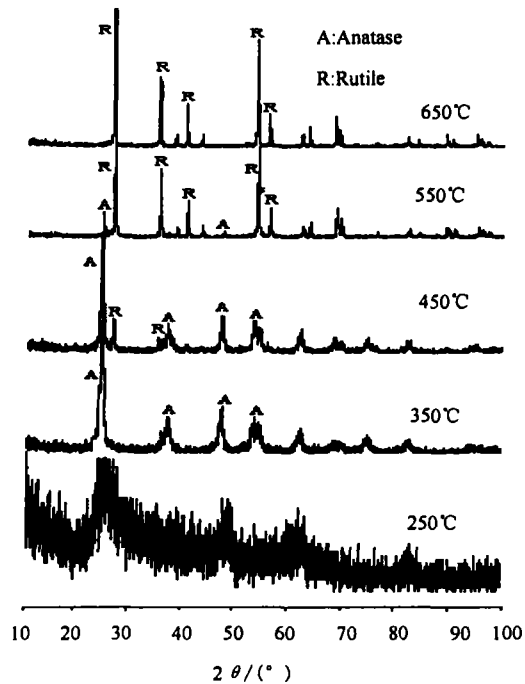


图 2 不同煅烧温度下制得的 TiO<sub>2</sub> 粉末 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> particles calcined at different temperatures

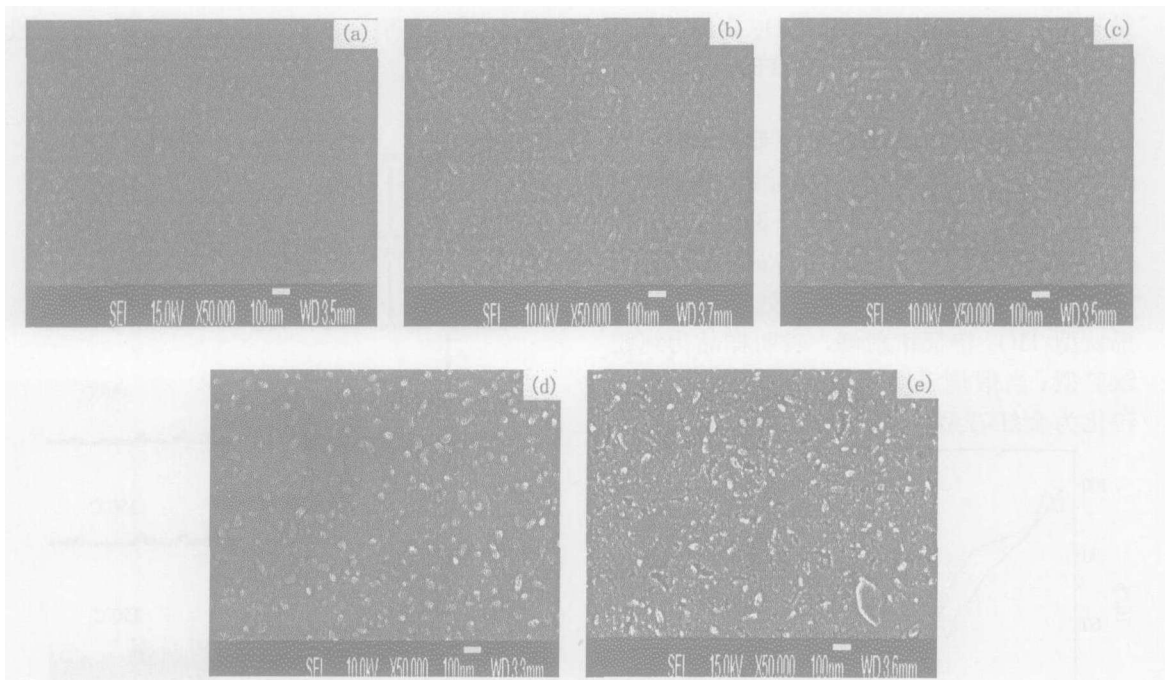


图 3 添加不同分子量 PEG 的  $\text{TiO}_2$  薄膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared from precursor solutions with PEG with different molecular weight

(a) PEG200; (b) PEG400; (c) PEG600; (d) PEG1000; (e) PEG2000

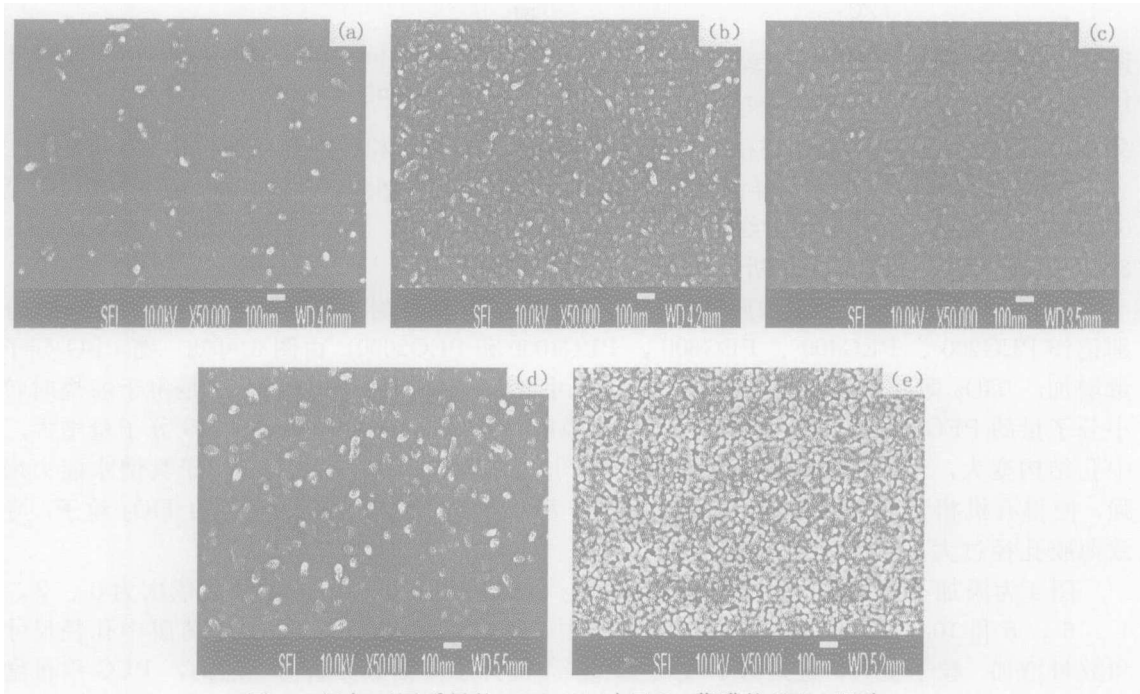


图 4 添加不同质量的 PEG600 时  $\text{TiO}_2$  薄膜的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of thin films prepared from precursor solutions with different quantities of PEG600

(a) 0g; (b) 2g; (c) 4g; (d) 6g; (e) 10g

## 3.2 制备工艺对样品光催化活性的影响

### 3.2.1 PEG 添加剂

PEG 分子量和添加量对样品光催化活性有一定的影响. 随着 PEG 分子量增加, 样品光催化活性提高, 当 PEG 分子量为 600 时, 活性达到最高, PEG 分子量继续增加样品光催化活性反而下降, 这可能与 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面微结构有关<sup>[13]</sup>. 由于存在量子尺寸效应, 具有一定中孔结构的 TiO<sub>2</sub> 薄膜表现出优良的光催化活性; 但当孔径尺寸超过一定值后, 薄膜结构变得疏松, 入射光散射增强, 透光率下降, 导致光催化活性下降<sup>[16]</sup>.

PEG600 添加量 ( $W$ ) 对样品光催化活性的影响如图 5 所示. 当添加量为 4g 时, 样品光催化活性最高. 适量添加 PEG600, 热分解会产生一定量气孔, 使 TiO<sub>2</sub> 薄膜易与环境中水蒸气接触, 产生较多羟基自由基, 从而改善样品的光催化活性. 当  $W$  过大时, 由于样品粒径和孔隙均增大, 使得样品比表面积相对减小, 导致光催化活性下降.

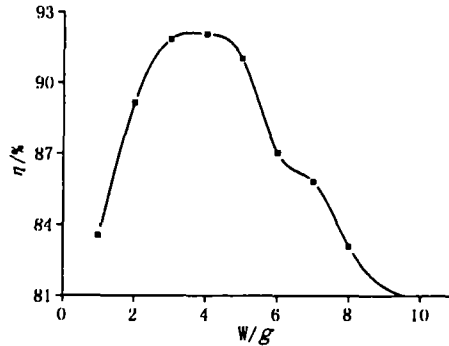


图 5 PEG 添加量对甲醛降解率的影响

Fig. 5 Effect of the amount of PEG on the degradation of formaldehyde

### 3.2.2 水加入量

反应体系中水加入量对样品光催化活性也有一定的影响. 随着水加入量的增多, 样品光催化活性先升高后降低. 这是因为水加入量直接影响钛酸丁酯水解产物 - 水合 TiO<sub>2</sub> 粒子的浓度, 当加水量过低时, 钛酸丁酯水解不完全, 水合 TiO<sub>2</sub> 粒子浓度较低, 随着加水量增加, 钛酸丁酯逐渐水解完全, 水合 TiO<sub>2</sub> 粒子浓度较高, 溶液粘度随之变大, 使得附着在不锈钢丝网上 TiO<sub>2</sub> 量增加; 而当水解完全后继续加水则会稀释水合 TiO<sub>2</sub> 粒子的浓度, 致使 TiO<sub>2</sub> 负载量减少, 光催化活性降低. 因此必须选择合适的加水量来提高溶液中水合 TiO<sub>2</sub> 粒子浓度, 增加不锈钢丝网上 TiO<sub>2</sub> 负载量, 从而有效提高光催化薄膜的活性.

### 3.2.3 涂膜次数

涂膜次数 ( $n$ ) 对样品光催化活性的影响如图 6 所示. 随着涂膜次数增加, 样品光催化活性先提高后下降, 涂膜 3 次时样品光催化活性最高. 涂膜 1~2 次时, 形成的薄膜及其空间电荷层较薄, 致使薄膜电阻过大, 影响了电子 - 空穴的分离; 并且煅烧时会引起不锈钢丝网中的 Fe 以氧化物形式与 TiO<sub>2</sub> 薄膜相互扩散, 从而降低了样品的光催化活性<sup>[17]</sup>. 增加涂膜次数, 可使得更多 TiO<sub>2</sub> 粒子嵌入到粒子之间的空隙中, 增加处于薄膜表面 TiO<sub>2</sub> 粒子数, 在光的照射下将产生更多的表面羟基, 从而相应地提高薄膜的光催化活性. 但当涂膜次数过多时, 薄膜表面 TiO<sub>2</sub> 粒子可能已经处于饱和, 此时膜的表面变得相当紧密, 而降低薄膜表面紫外光透光率, 光散射明显增加, 光的利用率下降, 从而使其光催化活性有所降低<sup>[18]</sup>.

### 3.2.4 煅烧温度

煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性的影响如图 7 所示. 煅烧温度为 450°C 时, TiO<sub>2</sub> 薄膜对甲醛的光催化降解活性最高. 由图 2 的 XRD 分析结果可知, 450°C 时 TiO<sub>2</sub> 呈锐钛金红石混晶结构, 其中金红石相含量为 23.2%. 当光照射在两种相态紧密毗连的 TiO<sub>2</sub> 表面时, 由于两种晶型 TiO<sub>2</sub> 导带和价带能级的差异, 光生电子从金红石型 TiO<sub>2</sub> 向锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 扩

散, 致使光生载流子有效分离,  $\text{TiO}_2$  光催化活性提高. 随着煅烧温度上升,  $\text{TiO}_2$  中金红石相含量增加, 由于金红石型  $\text{TiO}_2$  的光生电子 - 空穴对更易于发生体内复合, 且金红石型  $\text{TiO}_2$  吸附氧产生  $\bullet\text{OH}$  的能力弱于锐钛相  $\text{TiO}_2$ , 从而降低了其光催化活性<sup>[19]</sup>.

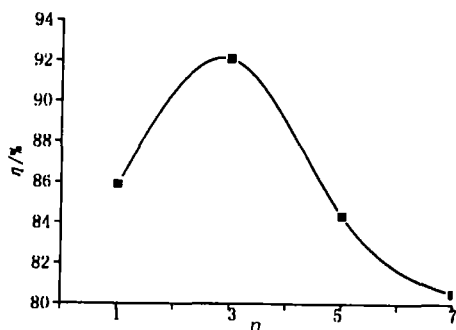


图 6 涂膜次数 ( $n$ ) 对甲醛降解率的影响

Fig. 6 Effect of the number of times of applying  $\text{TiO}_2$  films  $n$  on the degradation of formaldehyde  $\eta$

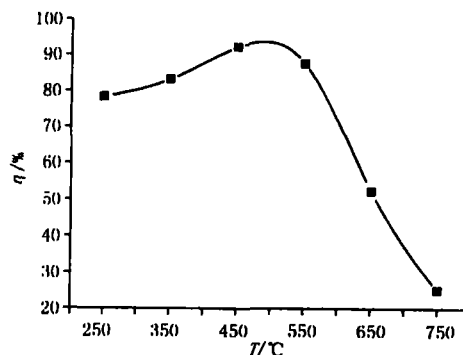


图 7 煅烧温度 ( $T$ ) 对甲醛降解率的影响

Fig. 7 Effect of annealing temperatures of  $\text{TiO}_2$  films on the degradation of formaldehyde

## 4 结论

采用溶胶 - 凝胶法在不锈钢丝网表面负载具有中孔结构的  $\text{TiO}_2$  混晶薄膜, 采用 TG-DTA、XRD 和 SEM 对薄膜结构进行了表征. 通过制备工艺条件调节可控制薄膜形态结构, 从而获得具有较高光催化活性的负载型  $\text{TiO}_2$  高效光催化材料.

## 参考文献

- [1] Tanada S, Kawasaki N, Nakamura T, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **214** (1): 106-108.
- [2] 刘洪亮, 侯常春, 马蔚, 等. 环境与健康杂志, 2002, **19** (1): 53-54.
- [3] Jin S, Shiraishi F. *Chem. En. J.*, 2004, **97** (2-3): 203-211.
- [4] Yang J J, Li D X, Zhang Z J, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, **137** (2-3): 197-202.
- [5] Furman P, Gluszek J, Masalski J. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16** (6): 471-472.
- [6] Takeda S, Suzuki S, Odaka H, et al. *Thin Solid Films*, 2001, **392** (2): 338-344.
- [7] 肖中党, 黄丹, 顾建华, 等. 物理化学学报, 1998, **14** (1): 57-62.
- [8] Koelsch M, Cassaignon S, Guillemoles J F, et al. *Thin Solid Films*, 2002, **403-404**: 312-319.
- [9] Zhang L, Zhu Y F, He Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, **40** (4): 287-292.
- [10] 黄晖, 罗宏杰, 姚熹. 物理学报, 2002, **51** (8): 1881-1886.
- [11] 刘继进, 陈宗璋, 何莉萍. 功能材料, 2002, **33** (6): 658-660.
- [12] 余家国, 赵修建. 催化学报, 2000, **21** (3): 213-216.
- [13] Negishi N, Takeuchi K, Ibusuki T. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33** (24): 5789-5794.
- [14] 余家国, 赵修建, 陈文梅, 等. 玻璃与搪瓷, 1999, **5**: 9-15.
- [15] Srikanth K, Rahman Md. M, Tanaka H, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2001, **65** (1-4): 171-177.
- [16] Negishi N, Takeuchi K, Ibusuki T. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1998, **13** (1-3): 691-694.
- [17] 朱永法, 李巍, 何俟, 等. 高等学校化学学报, 2003, **24** (3): 465-468.
- [18] 甘礼华, 陈龙武, 盛闻超, 等. 建筑材料学报, 2003, **6** (3): 274-278.
- [19] 施利毅, 李春忠, 房鼎业, 等 (Shi Li-Yi, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (5): 717-725.

## Preparation of TiO<sub>2</sub> Film on Stainless Steel Webnet and the Degradation of Formaldehyde

ZHANG Jian-Ping<sup>1</sup>, SUN Zhao-Mei<sup>1</sup>, SHI Li-Yi<sup>1,3</sup>, JIA Gui-Ling<sup>1</sup>,  
XIE Xiao-Feng<sup>2</sup>, RAO Wei-Wei<sup>1</sup>, ZHU Yong-Fa<sup>4</sup>

(1. Department of Chemistry, School of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 3. Research Center of Nanoscience and Nanotechnology, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 4. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Photocatalytic titanium dioxide films coated on stainless steel webnet were prepared by a sol-gel route. SEM, XRD and TG-DTA were employed to characterize the samples. The effects of the films prepared with different proceedings on photoactivity were investigated by formaldehyde photodegradation, such as the molecular weight of PEG, the amount of PEG, moisture content, the thickness of the films and the annealing temperatures. The formaldehyde photodegradation ratio can reach above 90% by the TiO<sub>2</sub>-based films. XRD patterns and SEM observation indicate that the TiO<sub>2</sub> films with mesoporous structure are composed of mixed rutile and anatase crystals.

**Key words** sol-gel route; titanium dioxide films; formaldehyde; photocatalysis