

采用琼脂包覆法制备 TiO_2 纳米薄膜 及其光催化性能研究

董虹星¹, 刘秋平², 刘永锋³

(1. 杭州科技职业技术学院机电工程学院 浙江 杭州 311402; 2. 浙江工业大学化学工程学院 浙江 杭州 310014; 3. 浙江大学材料科学与工程学院 浙江 杭州 310013)

摘 要: 采用琼脂包覆法制备 TiO_2 纳米薄膜, 并研究所制备的 TiO_2 纳米薄膜的光催化性能。用 XRD、BET、FESEM、FTIR、EDX 和紫外—可见漫反射光谱等方法对薄膜进行了表征。结果表明, 采用琼脂包覆法可以减小 TiO_2 的粒径到 20 nm, 而采用一般溶胶凝胶法制备的 TiO_2 晶粒尺寸为 30 nm 左右。琼脂包覆法制备的 TiO_2 薄膜粒子均匀分布, 无裂纹。紫外—可见漫反射光谱的结果分析表明, 采用琼脂包覆法制备的 TiO_2 纳米薄膜具有更小的带隙, 120 min 内对亚甲基蓝的去除率达到 71%。且在 5 次循环处理之后, 琼脂包覆法制备的 TiO_2 纳米薄膜仍然保持很高的活性。依据反应特性对添加了琼脂的 TiO_2 形成薄膜的机理进行了探讨。

关键词: TiO_2 ; 纳米薄膜; 琼脂包覆法; 光催化性能; 亚甲基蓝; 降解率

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)04-0018-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.04.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of Nano- TiO_2 Thin Film by Agar Coating Method and Its Photocatalytic Degradation Performances

Dong Hongxing¹, Liu Qiuping², Liu Yongfeng³

(1. College of Electromechanical Engineering, Hangzhou Polytechnic, Hangzhou 311402, Zhejiang, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310013, Zhejiang, China)

Abstract: Nano- TiO_2 thin films were prepared by agar coating method, and the photocatalytic properties of the prepared TiO_2 thin films were studied. The thin films were characterized by XRD, BET, FESEM, FT-IR, EDX and UV-Vis DRS. The results show that the crystal size of TiO_2 prepared by agar coating can be reduced to 20 nm, while the crystal size of TiO_2 prepared by common sol-gel method is about 30 nm. The surface images show that the nano- TiO_2 thin films prepared by agar coating are uniformly distributed and have uniform morphology without crack. The results of UV-Vis DRS show that the bandgap of TiO_2 is reduced by adding agar, and the removal efficiency of methylene blue by the prepared TiO_2 is 71% in 120 min. The activity of TiO_2 remains at high level after 5 cycles of methylene blue treatment. The formation mechanisms of coating of nano- TiO_2 are also discussed based on the reaction characteristics.

Key words: TiO_2 , nano thin films, agar coating method, photocatalysis, methylene blue, removal rate

收稿日期: 2020-03-19

基金项目: 浙江省自然科学基金(LQ16E020002); 浙江省高等学校访问学者课题(FX2018141); 浙江省教育厅课题(Y201840142); 杭州市 131 人才项目基金。

作者简介: 董虹星(1981—), 女, 博士研究生, 副教授, 研究方向为新材料制备与改性研究, E-mail: donghx20004@163.com。

0 引言

二氧化钛(TiO₂)作为一种重要的功能材料,在光学薄膜的涂层材料方面具有重要的地位。主要归因于TiO₂具有比较高的透明度,在可见光区和近红外光区具有较高的折射率和化学稳定性^[1]。此外,TiO₂以锐钛矿、金红石和板钛矿三种不同的相存在,其中锐钛矿相和金红石相具有较高的活性^[2-3]。因此,有关TiO₂制备方法和性能研究一直是当今材料学界的热点问题^[4-5]。

TiO₂的形态有纳米粒子、纳米薄膜和纳米多孔材料等多种^[6-7]。其中,纳米薄膜的制备方法就有化学气相沉积、等离子喷涂、离子束辅助沉积、射频磁控溅射等^[8-9]。尽管方法多样,但大多数方法存在周期长、设备昂贵等不足。溶胶—凝胶法是一种合成陶瓷和玻璃复合基质的技术,该方法允许在形成玻璃基质的过程中掺杂各种无机、有机材料和生物分子^[10-11]。溶胶—凝胶浸渍薄膜是最简单、经济的薄膜制备方法,但是溶胶—凝胶法制备TiO₂薄膜的性能随着烧结温度的升高和烧结时间的延长,TiO₂颗粒会长大,大大降低TiO₂的光催化性能^[12]。笔者研究了溶胶—凝胶浸渍法制备TiO₂薄膜的过程中添加琼脂,并研究琼脂包覆在溶胶—凝胶法制备TiO₂纳米薄膜的表面形貌、光学性能和光催化有机污染物性能的影响。

1 试验方法

1.1 琼脂包覆法制备TiO₂纳米薄膜

采用溶胶—凝胶浸涂法制备纳米薄膜材料。先将四异丙醇钛、异丙醇、二乙醇胺和蒸馏水按摩尔比为1:20:1:1的配比获得溶液A。然后将二乙醇胺、蒸馏水、琼脂混合,并不断搅拌,获取溶液B。100 g溶液B中含有1 g琼脂。将100 mL溶液B逐滴加入100 mL溶液A中,并不断搅拌45 min。

采用丙酮和蒸馏水冲洗玻璃片以去除其表面油脂,之后在60℃下干燥1.5 h,将25 mm×50 mm×2 mm玻璃片快速垂直浸入含有琼脂的TiO₂溶胶凝胶中,并快速取出,之后在110℃下干燥2 h,450℃下煅烧2 h,将其命名为琼脂-TiO₂。将玻璃片快速浸入溶液A中并快速取出,之后在110℃下干燥2 h,450℃下煅烧2 h,命名为TiO₂。

1.2 理化性能测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,Hitachi s

-4700)观察薄膜的表面形貌。在Riga KUD / max 2550pc X射线自动衍射仪上对薄膜的成分进行小角度衍射分析。用铂金埃尔默的FTIR spectumone在400~4 000 cm⁻¹范围内进行傅里叶变换红外光谱测量,以确定薄膜表面的结构和化学物种。采用麦克2020 HD88在低温下研究样品的吸附—脱附等温线,并获取薄膜的孔径。采用紫外—可见光(UV-vis ambda 750S分光光度计)测试并计算合成的纳米薄膜的带隙。

1.3 光催化性能测试

在光催化测试过程中,采用一盏8 W UV-A灯(飞利浦)作光源,灯位距溶液表面约5 cm处。为了防止光线损失,容器上覆盖着铝箔。处理的废水量为150 mL,浓度为5×10⁻⁶。测试前,污染溶液和光催化薄膜在黑暗中放置30 min,然后将含亚甲基蓝的溶液暴露于8 W的UV-A灯中,光催化运行时间为120 min。期间不间断性地取样,并用紫外—可见分光光度计测定溶液中亚甲基蓝的浓度。采用公式(1)计算亚甲基蓝的去除效果。

亚甲基蓝的降解效率(%)=(1-C/C₀)×100 (1)

式中,C₀是亚甲基蓝的初始浓度,C是测试浓度。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图1是琼脂-TiO₂和TiO₂的XRD图谱。从图1可以看出2θ=25.6°、37.6°、38.2°、48.3°、54.2°、55.6°、63.2°、70.7°和75.7°的衍射峰与锐钛矿型TiO₂有关。2θ=27.5°、36.1°、41.3°、54.4°和69.1°的衍射峰为TiO₂金红石相。已有的研究表明,锐钛矿和金红石的混合物可以更有效地光催化^[13-14]。从图1可以看出,琼脂-TiO₂衍射峰的半峰宽要比TiO₂要大,依据Scherrer公式: $D = k\lambda / (\beta \cos\theta)$,其中D为晶粒尺寸大小,nm;λ为衍射光线波长,值为0.150 46 nm;β为半峰宽(°);θ为角度(°);k为常数0.89。可以得知,琼脂-TiO₂的晶粒尺寸比TiO₂的晶粒尺寸要小。可以认为在制备过程中,琼脂的加入能有效地抑制TiO₂颗粒的生长。小晶体提供了更多可用的活性中心,因此能够吸收更多的光子,产生更多的电子空穴^[15]。

2.2 场发射扫描电镜分析

图2显示了琼脂-TiO₂、TiO₂薄膜的FESEM图。从图2可以看出,两种薄膜的颗粒形状都为球形。从倍率小的照片上可以看出琼脂-TiO₂的表面光

滑、平整。而 TiO_2 的表面有裂纹,且有严重的团聚。因此可以认为在制备过程中添加的琼脂能起到分散剂的作用。此外在去除琼脂的过程中要经历燃烧,产生 CO_2 的同时会留下大量的空隙,从而影响 TiO_2 的团聚。琼脂作为表面活性剂和减缩剂,可以制备均匀的、没有任何裂缝、高度分散的颗粒^[16]。

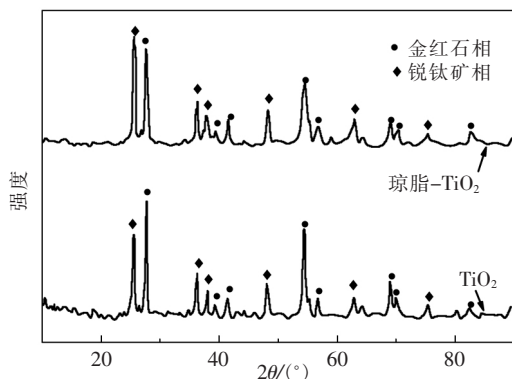
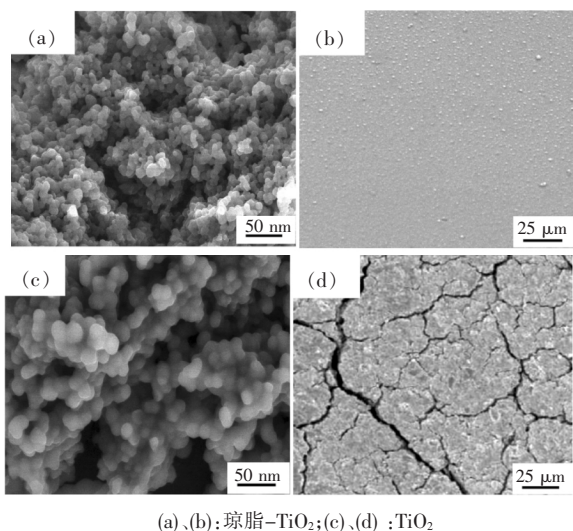


图1 TiO_2 薄膜的物相分析

Fig. 1 XRD pattern of prepared TiO_2 thin films



(a),(b): 琼脂- TiO_2 ; (c),(d): TiO_2

图2 薄膜的场发射扫描电镜图片

Fig. 2 FESEM images of thin films

2.3 粒度分析

图3显示了琼脂- TiO_2 和 TiO_2 在薄膜中的粒径分布。从图3可以看出,琼脂- TiO_2 样品的粒径分布较窄,最大颗粒为45 nm,平均粒径为25 nm。直接用溶胶凝胶法制备的 TiO_2 薄膜的颗粒分布较宽,分布范围在10~85 nm,平均粒径为45 nm。溶胶凝胶法直接制备的 TiO_2 的颗粒偏大。在 TiO_2 纳米薄膜的制备过程中有可能遵循了Ostwald成熟现象,小的溶胶粒子溶解,形成较大的溶胶颗粒。而在制

备的过程中,琼脂可以作为Ostwald成熟阻滞剂,抑制了溶胶颗粒的生长。小颗粒通常会导致光催化剂的高比表面积,这是由于较高的活性位点群体可以吸收更多的光;另一方面,高表面积有利于污染物分子的更多吸附^[17]。

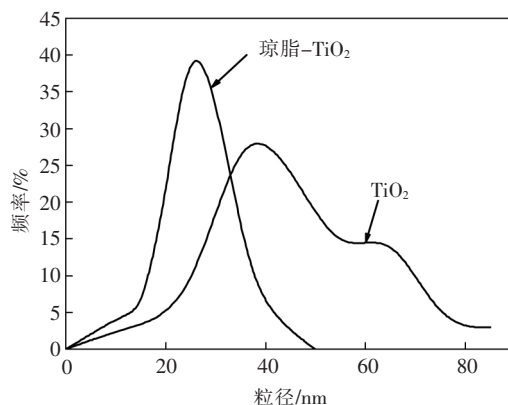


图3 琼脂- TiO_2 、 TiO_2 薄膜的 TiO_2 粒径分布

Fig. 3 The particle size distribution of the Agar- TiO_2 and TiO_2 thin films

2.4 傅里叶测试

图4显示了琼脂- TiO_2 和 TiO_2 的FTIR图谱。3 847 cm^{-1} 和3 740 cm^{-1} 处的峰与来自二乙醇胺中的O-H带相关。在3 390 cm^{-1} 处的强而大的峰与O-H带拉伸^[18]有关。

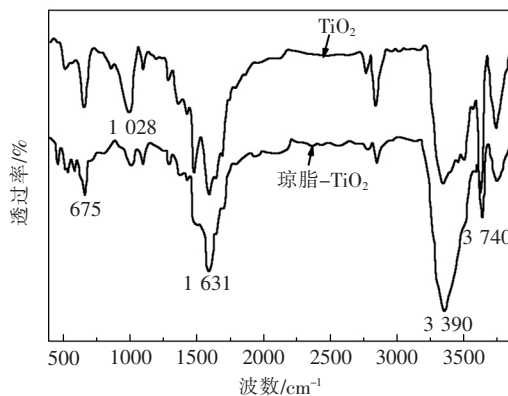


图4 琼脂- TiO_2 和 TiO_2 的FTIR图谱

Fig. 4 FTIR spectra of Agar- TiO_2 and TiO_2

在所有样品中观测到的2 850 cm^{-1} 和2 930 cm^{-1} 的峰都可归因于-CH-的振动,这可能来源于溶胶-凝胶中的有机物。1 631 cm^{-1} 处的峰代表 TiO_2 表面化学吸附和物理吸附 H_2O 分子的羟基^[19]。这两个峰表明 TiO_2 对水和亲水基团具有很强的亲和力。化学吸附O-H导致 TiO_2 表面产

生表面羟基。O-H 相关峰在 TiO₂ 薄膜中较弱,而琼脂-TiO₂ 薄膜中强。因此,可以认为琼脂对制备亲水性 TiO₂ 有积极作用。1 028 cm⁻¹ 的峰归因于 Ti-O-Ti 峰。400 ~ 800 cm⁻¹ 范围内的峰归因于 Ti-O 拉伸和桥接拉伸键,表明薄膜样品中存在结晶的 TiO₂^[20]。从图 4 可以看出 Ti-O 拉伸和桥接拉伸在琼脂-TiO₂ 样品中要高,表明琼脂-TiO₂ 的结晶度要高一些。

2.5 薄膜的孔径分布分析

图 5 为琼脂-TiO₂ 和 TiO₂ 的吸附-解吸等温线和薄膜的孔径分布。根据 BDDT(Brunauer-Deming-

Deming-Teller) 分类,薄膜的吸附脱附类型为 IV 型。在 $P/P_0 > 0.4$ 的所有研究样品中观察到的迟滞现象是指具有 H₂ 型宽颈滞后环,表明薄膜具有介孔性。分析等温线的结构特性,可以得出琼脂-TiO₂ 薄膜的比表面积为 30.5 m²/g, TiO₂ 薄膜的比表面积为 13.6 m²/g,表明在薄膜制备过程中加入琼脂可以有效地提高薄膜的比表面积。薄膜的孔径分布结果表明,琼脂 TiO₂ 和 TiO₂ 的薄膜均具有半径小于 10 nm 的孔洞,说明所制得的薄膜具有介孔性。但琼脂-TiO₂ 的孔径尺寸比较均匀,而 TiO₂ 薄膜的孔径尺寸大小不一,存在大孔。

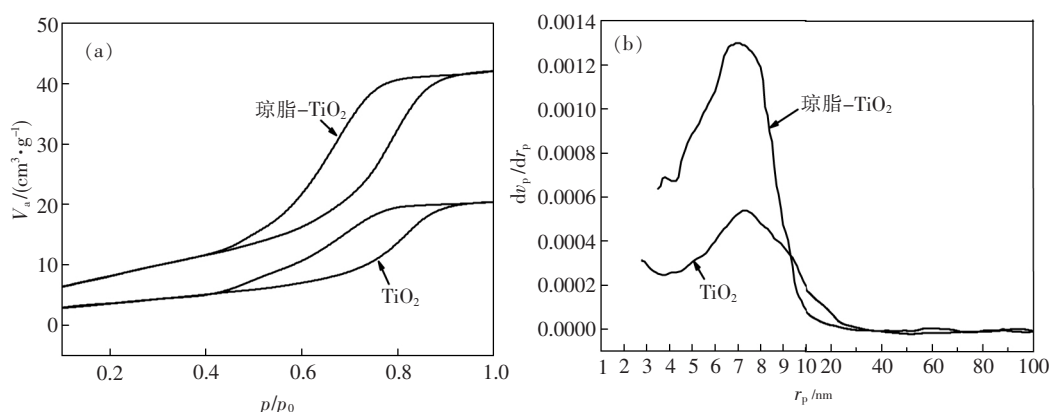


图 5 琼脂-TiO₂ 和 TiO₂ 的吸附-解吸等温线 (a) 和薄膜的孔径分布 (b)

Fig. 5 (a) Adsorption-desorption isotherms and (b) BJH analysis of Agar-TiO₂ and TiO₂ coating

2.6 紫外-可见光谱分析

对琼脂-TiO₂ 和 TiO₂ 薄膜材料进行紫外-可见光谱分析,并计算了样品的带隙,结果见图 6。从图 6 可以看出,琼脂-TiO₂ 对可见光吸收范围的响应有了轻微转变。这与前面的 FTIR 分析过程薄膜中存在少量残留物有关,这些残留物可能起到将薄膜的光吸收区域转移到较高波长的掺杂剂的作用。琼脂-TiO₂ 薄膜的可见光吸收量也要高于 TiO₂ 薄膜,这有可能与琼脂-TiO₂ 薄膜中颗粒较小,孔径分布均匀,薄膜无裂纹有关。依据 Kubelka Munc 法,分析薄膜样品的带隙,获取结果如图 6(b) 所示。从图 6 可以得出,琼脂-TiO₂ 和 TiO₂ 的带隙分别为 2.2 eV 和 2.53 eV。这可能是琼脂-TiO₂ 中锐钛矿和金红石相共同存在以及如碳等一些掺杂剂存在的缘故。此外,金红石和锐钛矿相的数量是改变 TiO₂ 带隙的一个有效参数,通过增加金红石含量,可以减小带隙^[21]。而琼脂-TiO₂ 中大部分物相为金红石相,可以将带隙降低至 2.2 eV。

2.7 亚甲基蓝降解分析

图 7 为琼脂-TiO₂ 和 TiO₂ 薄膜的亚甲基蓝降解性能研究结果。从图 7 可以看出,琼脂-TiO₂ 光催化亚甲基蓝的降解率比 TiO₂ 要高很多。当光催化时间为 60 min 时,琼脂-TiO₂ 光催化亚甲基蓝的降解率为 34%, TiO₂ 光催化亚甲基蓝的降解率为 20%。当光催化时间达到 120 min 时,琼脂-TiO₂ 光催化亚甲基蓝的降解率为 71%, TiO₂ 光催化亚甲基蓝的降解率为 30%。说明随着光催化降解时间的延长,琼脂-TiO₂ 表现出了较高的光催化活性,这可能与琼脂-TiO₂ 薄膜中小的晶粒尺寸,孔径均匀分布,薄膜无裂纹存在的结构有关。图 7(b) 中的动力学研究结果揭示了两种薄膜样品光催化亚甲基蓝的降解速率。可以看出,两种薄膜的光催化降解速率符合准一级反应,拟合的直线斜率即为光催化降解速率常数。琼脂-TiO₂ 薄膜光催化亚甲基蓝的速率常数为 0.009 87, TiO₂ 薄膜光催化降解亚甲基蓝的速率常数为 0.003。为了进一步研究琼脂-TiO₂ 薄膜的光催化稳定性能,在初始浓度为 5×10^{-6} 的亚甲基蓝溶液中,120 min 为一个循环周期研究所制得的琼脂-TiO₂ 薄膜的光催

化稳定性能。每次测试后,薄膜用去离子水清洗三遍,并在120℃的烘箱中干燥1 h。从图7(c)可以看

出5个周期后,亚甲基蓝的降解率从71%下降到62%,表明琼脂-TiO₂具有较强的光催化稳定性能。

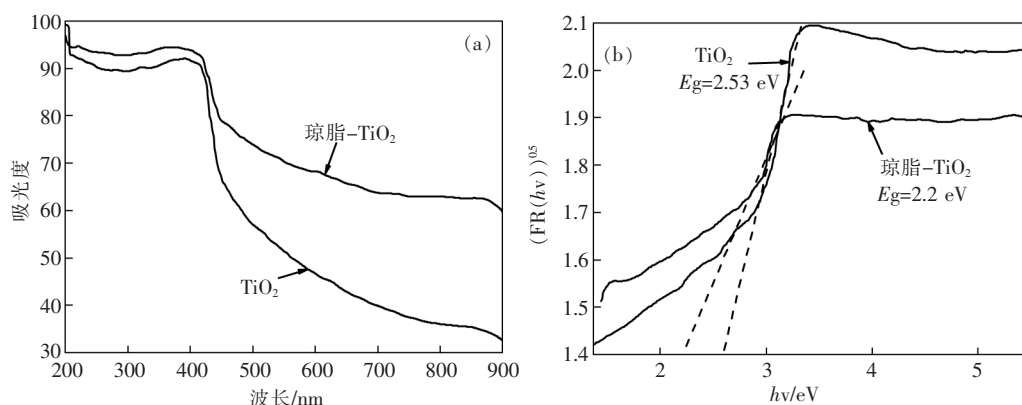
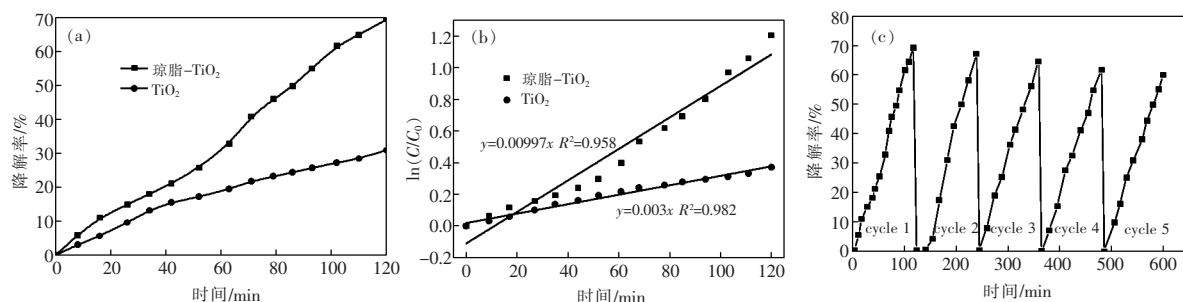


图6 琼脂-TiO₂和TiO₂的紫外可见光谱分析(a)和带隙分析(b)

Fig.6 (a) UV-Vis DRS analysis of Agar-TiO₂ and TiO₂ films and (b) band gap analysis for Agar-TiO₂ and TiO₂ films



(a)降解率与时间的关系;(b)降解动力学关系;(c)循环测试性能

图7 薄膜材料的光催化亚甲基蓝性能的研究

Fig.7 Methylene blue photodegradation analysis of the thin films

2.8 琼脂-TiO₂薄膜的形成机理探讨

为进一步解释琼脂-TiO₂薄膜无裂纹,表面孔结构丰富的形成原理,依据薄膜的形成过程做了形成机理,如图8所示。

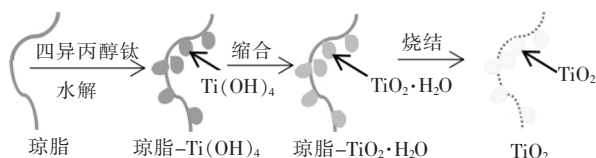


图8 琼脂-TiO₂薄膜的形成机理

Fig.8 Formation mechanism of Agar-TiO₂ coating

琼脂具有亲水性羟基,可以通过配位或静电吸引作用结合钛阳离子,形成水合钛化合物。琼脂具有螺旋结构,能让水合钛化合物依赖其螺旋结构存在于溶胶-凝胶中。随着水合反应的进一步发生,水合钛化合物会变成含水的氧化钛。之后经煅烧、

去除琼脂和凝胶中的水合物后,TiO₂颗粒在聚集的螺旋体壁上形成。前面的红外光谱分析也表明琼脂可能由于热处理不彻底而有残留的碳会存在于琼脂-TiO₂薄膜结构中。因此,琼脂的加入可以让TiO₂形成比较均匀的薄膜结构。

3 结论

在TiO₂溶胶凝胶的制备过程中添加了琼脂,所制得的琼脂-TiO₂薄膜具有更小的晶粒尺寸,孔径分布均匀,表面无裂纹。紫外-可见光谱分析结果表明琼脂-TiO₂具有较窄的带隙。琼脂-TiO₂的光催化降解率也比TiO₂高,120 min内光催化降解亚甲基蓝的降解率达到71%。以120 min为一个循环测试周期,5个循环测试周期之后,琼脂-TiO₂光催化亚甲基蓝的降解率从71%下降到62%,表现出了较强的光催化稳定性能。

参考文献

- [1] Ansari Sajid Ali Khan Mohammad Mansoob Ansari Mohd Omaish *et al.* Silver nanoparticles and defect-induced visible light photocatalytic and photoelectrochemical performance of Ag@m-TiO₂ nanocomposite [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2015 ,141: 162–170.
- [2] Ganesan Srividhya ,Muruganandham Abinaya ,Mounasamy Veena *et al.* Highly selective dimethylamine sensing performance of TiO₂ thin films at room temperature [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2020 20(5) : 3131–3139.
- [3] Cao Lingyun ,Fei Xuening ,Zhao Hongbin *et al.* Preparation of phthalocyanine blue/rutile TiO₂ composite pigment with a ball milling method and study on its NIR reflectivity [J]. *Dyes and Pigments* 2020 ,173: 107879.
- [4] Li Dandan ,Yao Guangzheng ,Liang Guiyan *et al.* Preparation of GO/TiO₂ composite photocatalyst and treatment of synthetic dye wastewater [J]. *Journal of Materials Engineering* 2019 47(12) : 104–110.
(李丹丹 ,姚广铮 ,梁桂琰 等. 氧化石墨烯复合二氧化钛光催化剂的制备及模拟染料废水处理 [J]. *材料工程* 2019 47(12) : 104–110.)
- [5] Chong Mengnan ,Jin Bo ,Chow Christopher W K. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review [J]. *Water Research* 2010 44(10) : 2997–3027.
- [6] Irie H ,Watanabe Y ,Hashimoto K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO₂-xNx powders [J]. *Journal of Physical Chemistry B* 2003 ,107(23) : 5483–5486.
- [7] Kasuga T ,Hiramatsu M ,Hoson A *et al.* Formation of titanium oxide nanotube [J]. *Langmuir* ,1998 ,14(12) : 3160–3163.
- [8] Martinu L ,Poiras D. Plasma deposition of optical films and coatings: A review [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A* , 2000 ,18(6) : 2619–2645.
- [9] Wu Yanpeng ,Li Wenge ,Zhao Yuantao *et al.* Microstructure and mechanical properties of Ni5Al/Al₂O₃-3% TiO₂ composite structural coating by atmospheric plasma spraying [J]. *Materials for Mechanical Engineering* 2019 ,12: 37–40.
(吴艳鹏 ,李文戈 ,赵远涛 等. 大气等离子喷涂 Ni5Al/Al₂O₃-3% TiO₂ 复合结构涂层的显微组织与力学性能 [J]. *机械工程材料* 2019 ,12: 37–40.)
- [10] Ren Jian ,Li Guangzhao ,Han Rui *et al.* In-situ preparation of reduced graphene oxide/titanium dioxide composites by sol-gel method and their photocatalytic properties [J]. *Journal of Functional Materials* 2019 7: 7185–7190.
(任建 ,李光照 ,韩锐 等. 溶胶-凝胶法原位制备还原氧化石墨烯/二氧化钛复合材料及光催化性能 [J]. *功能材料* , 2019 7: 7185–7190.)
- [11] Alam M J ,Cameron D C. Preparation and characterization of TiO₂ thin films by sol-gel method [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology* 2002 25(2) : 137–145.
- [12] Chao S ,Petrovsky V ,Dogan F. Effects of sintering temperature on the microstructure and dielectric properties of titanium dioxide ceramics [J]. *J. Mater. Sci.* 2010(45) : 6685–6693.
- [13] Zhang Q L ,Guo Gao J. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis [J]. *Appl. Catal. B Environ.* 2000 26 : 207–215.
- [14] Su R ,Bechstein R ,Vang R T *et al.* Besenbacher ,How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂ [J]. *J. Phys. Chem. C* 2011 ,115: 24287–24292.
- [15] Kim D S ,Kwak S Y. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity ,thermal stability ,large surface area , and enhanced photocatalytic activity [J]. *Appl. Catal. Gen.* 2007 323: 110–118.
- [16] Rhim J W ,Kanmani P. Synthesis and characterization of biopolymer agar medicated gold nanoparticles [J]. *Materials Letter* , 2015 ,141: 114–117.
- [17] Andronic L ,Duta A . TiO₂ thin films for dyes photodegradation [J]. *Thin Solid Films* 2007 515: 6294–6297.
- [18] Motevalian Seyedi A ,Haghighi M ,Rahemi N. Significant influence of cutting-edge plasma technology on catalytic properties and performance of CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalyst used in methanol steam reforming for fuel cell grade hydrogen production [J]. *Ceram. Int.* 2017 43: 6201–6213.
- [19] Amutha C ,Thanikaikarasan S ,Ramadas V *et al.* Synthesis ,characterization and antibacterial efficiency of ZnO nanoparticles using rice as soft biotemplate [J]. *Optik* 2016 ,127: 4281–4286.
- [20] Kumar V ,Singh K ,Kumar A *et al.* Effect of solvent on crystallographic ,morphological and optical properties of SnO₂ nanoparticles [J]. *Mater. Res. Bull.* 2017 85: 202–208.
- [21] Hakki H K ,Allahyari S ,Rahemi N *et al.* Surface properties ,adherence and photocatalytic activity of sol-gel dip-coated TiO₂-ZnO films on glass plates [J]. *Compt. Rendus Chem.* 2019 22: 393–405.