

文章编号: 2095—0411 (2014) 03 - 0069 - 05

# 金红石型 $\text{TiO}_2$ /锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$ 三元复合薄膜的合成<sup>\*</sup>

姜 苏, 董如林, 莫剑臣, 张汉平, 陈智栋  
(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 采用水热法, 以钛酸正丁酯为初始原料, 在 FTO 基底上沉积了金红石型  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列, 然后利用锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  纳米粒子及无定形  $\text{SiO}_2$  对纳米棒进行了表面修饰, 获得金红石型  $\text{TiO}_2$ /锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ /  $\text{SiO}_2$  三元复合薄膜。扫描电镜及 X 射线衍射分析结果表明, 在 FTO 表面上沉积的  $\text{TiO}_2$  为金红石型单晶纳米棒, 其尺寸随反应时间的增加而增大。电化学测试结果表明, 随着纳米棒尺寸的增大, 相应复合薄膜的电化学反应电荷转移阻力增大。2 种  $\text{TiO}_2$  晶型混合引起的电子—空穴分离效应及混合的均匀程度直接影响到复合薄膜的光催化活性。水热反应 7 h 得到的纳米棒阵列相应的复合薄膜显示了较好的电化性能及光催化活性。

**关键词:** 单晶  $\text{TiO}_2$ ; 水热法; 电化学性能; 光催化活性

**中图分类号:** O 643.36

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.2095—0411.2014.03.014

## Synthesis of Rutile $\text{TiO}_2$ / Anatase $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$ Ternary Composite Films

JIANG Su, DONG Ru-lin, MO Jian-chen, ZHANG Han-ping, CHEN Zhi-dong  
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Single - crystalline rutile nanorod array was deposited on the surface of FTO using tetrabutyl titanate as titanium source by hydrothermal method. Then ternary composite films consisting of rutile  $\text{TiO}_2$ , anatase  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  were prepared through a modification of rutile nanorods with anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and amorphous  $\text{SiO}_2$ . SEM and XRD results indicate that the deposited  $\text{TiO}_2$  on FTO surface is single - crystal rutile nanorod, the size of which increases with the increasing of hydrothermal reaction time. The results of electrochemical property measurement show that resistance of carrier transport in film increases as the size of nanorod is increased. An electron - hole separation due to the mixing of anatase and rutile and a homogenous microstructure are the keys to achieve high photocatalytic activity of composite film. The composite film, prepared with single - crystalline nanorods with hydrothermal reaction time of 7 h, shows relatively higher electrochemical properties and photocatalytic activity.

**Key words:** single - crystalline  $\text{TiO}_2$ ; hydrothermal method; electrochemical property; photocatalytic activity

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2014 - 01 - 05。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51273027)。

作者简介: 姜苏(1990—),女,江苏连云港人,硕士生。通讯联系人:董如林(1967—),E-mail:dongrl@cczu.edu.cn

$\text{TiO}_2$  因具有光致亲水性及光催化活性而被广泛用于自清洁材料<sup>[1-2]</sup>的表面涂层及环境净化领域<sup>[3-4]</sup>课题的研究,其光催化降解有机污染物的原理是基于价带电子吸收光子的能量跃迁至导带从而产生电子-空穴对,所以电子-空穴对的复合是影响  $\text{TiO}_2$  光催化活性的主要因素之一。利用 2 种晶态  $\text{TiO}_2$  能带结构的差别,可以使锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  中产生的光生电子进入金红石型  $\text{TiO}_2$  的导带中,从而使光生电子及空穴被分别局限在 2 种不同的晶态中,达到抑制电子-空穴对复合的目的<sup>[5]</sup>。本实验从薄膜表面的几何形貌及化学组成两方面来设计  $\text{TiO}_2$  薄膜。首先通过制备一系列不同尺寸的  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列,然后在其上复合锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  及  $\text{SiO}_2$ ,得到金红石型纳米棒阵列/锐钛矿型  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  的三元复合物薄膜。其中的  $\text{SiO}_2$  组分能吸附富集有机污染物分子,并由此提高光催化剂的催化降解效果。实验考察了所合成薄膜的电化学特性及光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及实验仪器

钛酸四正丁酯(TBOT,  $\geq 98.0\%$ )、正硅酸乙酯(TEOS,  $\geq 28.4\%$  ( $\text{SiO}_2$ )),十二烷基苯磺酸(DBS, 分析纯)、浓盐酸(36% - 38%)、浓硝酸(65% - 68%)、无水乙醇(99.7%)、环己烷( $\geq 99.5\%$ )、亚甲基蓝( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{C}_1\text{N}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 以干品计 $\geq 82.0\%$ ),国药集团化学试剂有限公司;乙酰丙酮(ACAC,  $\geq 99.0\%$ ),江苏强盛化工有限公司;FTO 导电玻璃(厚度 2.2mm,透光率 $>90\%$ ,方阻  $14\Omega$ )日本板硝子(NSG)公司。

日本理学 DMax2500 X-射线衍射仪;日本电子(JEOL)JSM-6360LA 扫描电子显微镜;PH07-9076A 电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏仪器设备有限公司;SX2-4-10 箱式电阻炉,常州市奥联科技有限公司;上海精密科学仪器有限公司 721 分光光度计(16C14);30W 紫外石英灯管,无锡市长江医疗器械有限公司;LK98B3 电化学工作站,天津兰立科化学电阻高技术公司;VersaSTAT3 ( $\text{V}^3$ ) 恒电位/恒电流仪,阿美特克科学仪器部。

### 1.2 单晶 $\text{TiO}_2$ 纳米棒阵列的制备

$\text{TiO}_2$  纳米棒生长用母液采用 TBOT 与浓盐酸

配制<sup>[6]</sup>。在 100mL 的烧杯中加入 30mL 的浓盐酸及 30mL 二次蒸馏水,然后加入 1mL TBOT。磁力搅拌 30min,获得透明、均一的溶液体系。在 25mL 的聚四氟乙烯高压反应釜中移入 15mL 所配制的溶液,插入一块 FTO 导电玻璃并且使导电面朝下与反应釜底部呈  $45^\circ$ ,然后将高压反应釜密封放入  $150^\circ\text{C}$  的干燥箱中陈化  $x\text{h}$ ,在 FTO 的表面即生长有  $\text{TiO}_2$  单晶纳米棒阵列。相应的单晶样品薄膜标记为  $\text{F}_{\text{R}x}$ ,其中 R 表示金红石型  $\text{TiO}_2$ , $x$  表示水热反应时间。单晶的形貌采用扫描电子显微镜进行观察分析,其相态分析在 X-射线衍射仪上进行。

### 1.3 三元复合薄膜的制备

利用浸渍-提拉技术制备复合薄膜。所用前驱体为  $\text{TiO}_2$  悬浊液与  $\text{SiO}_2$  溶胶的混合体系<sup>[7]</sup>, $\text{SiO}_2$  溶胶的配制方法如下:将 5mL 正硅酸乙酯用 75mL 乙醇稀释。另取 3mL 二次蒸馏水,加入 0.25mL 浓硝酸。将硝酸溶液缓慢分散到正硅酸乙酯的乙醇溶液中,得到均匀透明的  $\text{SiO}_2$  溶胶。 $\text{TiO}_2$  悬浊液的制备方法如下:在 5mL 钛酸四正丁酯中加入 2mL 乙酰丙酮,搅拌 10min 后加入 2mL 环己烷及 40mL 乙醇,得到 TBOT 溶液。将浓度为 125mg/L 的 DBS 水溶液加入到配制好的 TBOT 溶液中,即获得透明,均一的微乳液体系。将上述微乳液转入聚四氟乙烯内杯的反应釜中,于  $150^\circ\text{C}$  下反应 24h,得到乳白色的  $\text{TiO}_2$  粒子悬浊液。将  $\text{TiO}_2$  悬浊液与  $\text{SiO}_2$  溶胶按  $\text{SiO}_2$  复合体积分数  $V(\text{SiO}_2) = 25\%$  进行混合,得到涂膜用前驱体。

以 1.2 节中制备的  $\text{F}_{\text{R}x}$  为基底,利用浸渍-提拉法在单晶纳米棒上复合锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  及无定形  $\text{SiO}_2$ 。提拉速度为 6cm/min,浸渍-提拉后的样品在  $100^\circ\text{C}$  下干燥 20min,再在  $550^\circ\text{C}$  下于马弗炉中热处理 30min。由载玻片及  $\text{F}_{\text{R}x}$  基底所制备的样品分别标记为  $\text{F}_{\text{AS}}$  及  $\text{F}_{\text{RAS}x}$ 。

### 1.4 复合薄膜的电化学性能测试

样品的循环伏安特性与电化学阻抗谱分别在电化学工作站及恒电位/恒电流仪上进行测试。测试时以所制备的样品薄膜为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为对电极。电解质溶液为 0.05mM 的  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  及  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  混合水溶液。另外,电解质溶液中还使用了 4.0mM 的 KCl 作为支持电解质。循环伏安特性测试时使用的

扫描电位为 - 0.4~0.8V, 扫描速率为 20mV/s。交流阻抗测试时使用的频率范围为 1MHz ~ 0.1Hz, 交流信号的振幅为 10mV。所有电化学测试均在室温下进行。

### 1.5 薄膜的紫外光催化活性评价

在各催化剂薄膜上截取面积为 10×12mm 的样品, 分别放入盛有 10mL, 5mg/L 亚甲基蓝溶液的烧杯中。样品于黑暗中放置 30min, 以使亚甲基蓝在薄膜上的吸附达到平衡。然后将盛有薄膜样品的烧杯置于紫外光下照射。液面与灯管的垂直距离为 10cm。每隔 30min 利用分光光度计于 665nm 波长处测量亚甲基蓝溶液的透光率, 以溶液透光率的变化来评价亚甲基蓝的降解效果。

## 2 结果与分析

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 SEM 分析

图 1 中 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 SEM 照片表示了水热反应时间对纳米棒形貌及尺寸的影响, 反应时间: (a), (b) 为 3h、(c) 为 5h, (d) 为 20h。

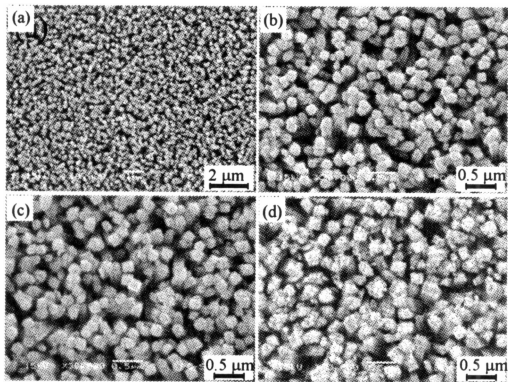


图 1 FTO 表面 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of TiO<sub>2</sub> nanorod array formed on FTO

各样品形貌相似, 均由密集分布的较为整齐排列的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒组成, 其尺寸稍有差别, 水热反应时间为 3、5 及 20h 的情况下, TiO<sub>2</sub> 棒状粒子的平均直径分别约为 150、220 及 240nm。当 TBOT 加入到盐酸溶液中时, 液体中瞬时出现白色絮状物, 但很快就消失。这说明在沉积 TiO<sub>2</sub> 纳米棒过程中, 加入的 TBOT 发生水解缩聚反应, 但由于体系 pH 值很低, 室温下很难生成 TiO<sub>2</sub> 粒子。因为 FTO 与金红石型 TiO<sub>2</sub> 的晶格失配微小, 所以水热条件下, 金红石型 TiO<sub>2</sub> 可以在 FTO 晶体上直接成核生长<sup>[6]</sup>。体系中 Cl<sup>-</sup> 在晶面上的选择性吸附导致了

TiO<sub>2</sub> 晶粒沿 [001] 晶向生长, 从而形成棒状的 TiO<sub>2</sub>。研究表明, 改变水热反应时间对纳米棒长度的影响要大大超过对直径的影响<sup>[6]</sup>, 所以样品间纳米棒直径的差别较小。与 FTO 基底面平行或成较小角度的棒状单晶由于受到邻近晶粒的影响而停止纵向生长, 而垂直于基底或与基底成较大夹角的棒状单晶则可以相对自由地成长, 由此形成了垂直于基底表面的密集排列的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列。

### 2.2 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 XRD 分析

图 2 表示纯 FTO 及 FTO 表面生长单晶纳米棒 (水热时间 20h) 后的 XRD 图谱。FTO 表面生长单晶纳米棒后, 其 XRD 图谱上除了基底 FTO 的衍射峰外, 还检测出了 SnO<sub>2</sub> 的衍射峰, SnO<sub>2</sub> 为 FTO 的主要成分。剩余的衍射峰均与金红石型标准多晶粉末 TiO<sub>2</sub> (PDFNO. 21 - 1276) 的衍射峰相一致。金红石型 (101) 及 (002) 晶面相应的衍射峰明显高于其他晶面的衍射峰, 其它衍射峰的缺失或强度的相对减弱表明 FTO 基底表面沉积的 TiO<sub>2</sub> 为单晶纳米棒并且排列取向性较好<sup>[6]</sup>。

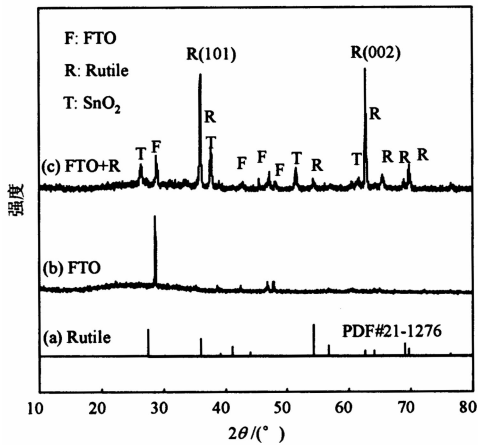


图 2 纯 FTO 及 FTO+R 纳米棒的 X - 射线衍射图谱

Fig. 2 X - ray diffraction patterns of FTO and FTO+R nanorods

### 2.3 复合薄膜的电化学性能分析

前期的研究表明, 利用方法 1.3 配制的涂膜前躯体所制备的薄膜由锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子与无定形 SiO<sub>2</sub> 组成<sup>[7]</sup>。图 3 表示了 F<sub>RAS</sub> 3~F<sub>RAS</sub> 9 薄膜电极的循环伏安曲线。各样品的循环伏安曲线显示了良好的对称性。它们的氧化还原峰电位分别约 0.4V 及 0.1V。随着水热反应时间的增加, FTO 表面生长的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒直径增大, 长度更长, 即纳米棒阵列薄膜的厚度增大, 相应薄膜的载

流子传输阻抗增大, 所以图 3 中  $F_{RAS3}$ 、 $F_{RAS5}$  及  $F_{RAS7}$  显示了相近的氧化还原峰电流, 而  $F_{RAS9}$  则显示了较小的氧化还原峰电流。

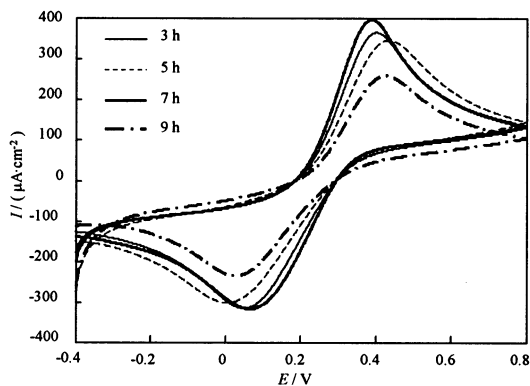


图 3  $F_{RAS3}$  -  $F_{RAS9}$  的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry caves of  $F_{RAS3}$  -  $F_{RAS9}$

图 4 表示了  $F_{RAS3}$  ~  $F_{RAS9}$  的电化学阻抗谱。测试数据呈现半圆形, 表明电极的电性能可以用 Nyquist 等效电路图进行分析。方程 (1) 表示了由电阻 ( $R$ ) 及电容 ( $C$ ) 组成的并联电路阻抗 ( $Z$ ):

$$Z = \frac{R}{1 + \omega CR} - j \frac{\omega CR^2}{1 + \omega CR^2} \quad (1)$$

式 (2) 给出半径为  $R/2$  半圆的  $Z'$  (实部) -  $Z''$  (虚部) 的关系。

$$(Z' - R/2)^2 + Z''^2 = (R/2)^2 \quad (2)$$

式 (1) 中  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  为频率), Nyquist 图上圆弧半径的相对大小对应着电荷转移电阻的大小和电子 - 空穴对的分离效率。阻抗谱的圆弧半径越小, 表明电子 - 空穴的分离效果越好, 载流子的传输速率越快。图 4 中  $F_{RAS3}$  有着最小的圆弧半径,  $F_{RAS5}$  及  $F_{RAS7}$  两者圆弧半径接近, 而  $F_{RAS9}$  则表现了最大的圆弧半径, 这表明电荷在  $F_{RAS9}$  电极中的传输速率最小。其原因除了单晶阵列厚度较大因而电阻较大外, 另一个原因是组成阵列的纳米棒粒子间的间隙较小, 在用锐钛矿型  $TiO_2$  纳米粒子及  $SiO_2$  对棒状单晶进行修饰时, 前者不容易进入较小的间隙中, 导致锐钛矿型与金红石型  $TiO_2$  的混合不均匀现象。所以较大尺寸的单晶纳米棒阵列因本身电阻较大及混晶效果较差而表现了较大的电荷传输阻力。相反的原因,  $F_{RAS3}$  由于单晶粒子尺寸较小及 2 种晶型  $TiO_2$  的良好混晶效果, 显示了较小的电荷传输阻力, 而  $F_{RAS5}$  及  $F_{RAS7}$  的电荷转移阻力介于前两者之间。

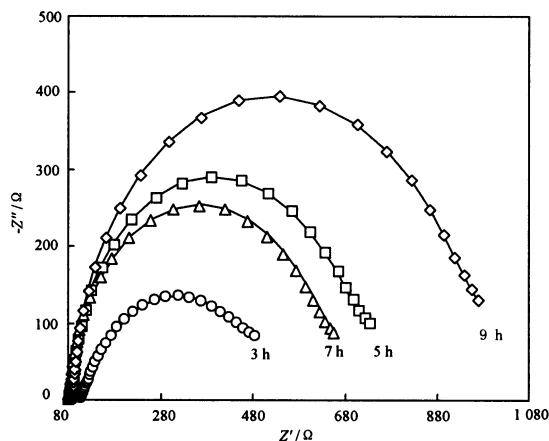


图 4  $F_{RAS3}$  -  $F_{RAS9}$  的电化学阻抗谱

Fig. 4 Complex impedance plots for  $F_{RAS3}$  -  $F_{RAS9}$

## 2.4 复合薄膜的紫外光催化性能

图 5 表示了  $F_{RAS3}$  -  $F_{RAS9}$  及  $F_{AS}$  薄膜光催化剂对亚甲基蓝的紫外光催化降解效果。对于一级反应有:

$$dC/dt = kC \quad (3)$$

对式 (3) 积分有:

$$\ln (C_0/C) = kt \quad (4)$$

式 (3)、式 (4) 中  $C_0$  及  $C$  分别是光催化反应开始时及反应时间为  $t$  时的亚甲基蓝的浓度。 $k$  - 反应速率常数。因此对于一级反应,  $\ln (C_0/C) - t$  之间存在线性关系, 直线的斜率即为反应速率常数。图 5 中各样品相应的  $\ln (C_0/C) - t$  均呈良好的线性关系。表明  $TiO_2$  对亚甲基蓝的光催化降解反应符合一级反应动力学模型。 $F_{RAS3}$  -  $F_{RAS9}$  及  $F_{AS}$  相应的反应速率常数  $k$  的大小顺序为  $F_{RAS7} > F_{RAS5} > F_{RAS9} > F_{RAS3} > F_{AS}$ 。 $F_{AS}$  薄膜相应的光催化速率常数最小的事实表明: 采用金红石型  $TiO_2$  单晶纳米棒阵列有效地增大了薄膜上  $TiO_2$  晶粒的利用效率, 同时由于 2 种晶型  $TiO_2$  的混晶效果提高了光生电子 - 空穴的分离效率。另外  $SiO_2$  的掺杂增强了  $TiO_2$  的表面酸度, 由此催化剂表面既可以形成更多的吸附位, 又可以形成大量的羟基团, 而羟基团作为空穴的捕获位, 阻止了电子 - 空穴对的复合, 提高了光催化反应速率。 $F_{RAS9}$  表现了较低的光催化活性与前述关于薄膜的电化学性能的测试结果相一致。 $F_{RAS3}$ 、 $F_{RAS5}$  及  $F_{RAS7}$  薄膜相应光催化反应速率常数的高低主要是由于复合薄膜中锐钛矿型与金红石型  $TiO_2$  的比例差别所引起。根据文献 [5] 报道, 当混晶中锐钛矿型与金红石型  $TiO_2$  的质量比为 3 : 1 时, 混晶效果最为

明显。随着水热反应时间的增加, 生成的单晶阵列厚度及密度均增大, 因而锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纳米晶粒及 SiO<sub>2</sub> 的相对修饰量减少, F<sub>RAS</sub> 7 薄膜显示较大光催化反应速率常数的原因可归结为其锐钛矿型与金红石型 TiO<sub>2</sub> 比例较为接近 3 : 1。

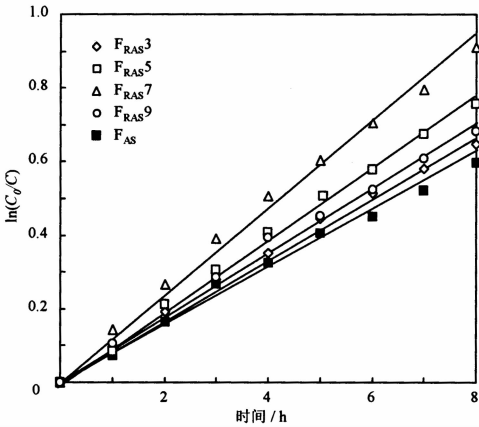


图 5 F<sub>RAS3</sub> - F<sub>RAS9</sub> 及 F<sub>AS</sub>对亚甲基蓝的光催化降解效果  
Fig. 5 Photocatalytic activity of F<sub>RAS3</sub> - F<sub>RAS9</sub> and F<sub>AS</sub> for decomposing methylene blue

3 结 论

利用水热法及浸渍提拉技术制备了金红石 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列/锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 粒子/ SiO<sub>2</sub> 三元复合薄膜。对制备的单晶 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列进行了组成物相、形貌特征分析。测试了相应复合薄膜的电化学性能及对亚甲基蓝的紫外光催化降解效果。随着陈化时间的增加, 棒状 TiO<sub>2</sub> 粒子的尺寸增大。单晶纳米棒状粒子的复合降低了薄膜电极载流子传输阻力, 但单晶粒子长度方向的过度生长, 又反过来增大薄膜电极的电荷转移阻力。同时, 当单晶纳米棒尺寸过大时, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 粒子及 SiO<sub>2</sub> 对单晶阵列表面的修饰效果变差, 电极的电化学性

能及光催化活性下降。基于两种晶型 TiO<sub>2</sub> 的混合, 复合薄膜光生电子 - 空穴的分离效率提高。混晶效应作用的发挥受到了单晶纳米棒粒子大小及混合均匀程度的影响。水热反应 7h 得到的纳米棒阵列相应的复合薄膜显示了较好的电化学性能及光催化活性。

参考文献:

[1] Boroujeny B S, Afshar A, Dolati A. Photoactive and self - cleaning TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> thin films on 316L stainless steel [J]. Thin Solid Films, 2012, 520: 6355 - 6360.

[2] Fateh R, Ismail A A, Dillert R, et al. Highly active crystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> films coated onto polycarbonate substrates for self - cleaning applications [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 10405 - 10411.

[3] Lu X N, Ma Y F, Tian B Z, et al. Preparation and characterization of Fe - TiO<sub>2</sub> films with high visible photoactivity by autoclaved - sol method at low temperature [J]. Solid State Sciences, 2011, 13: 625 - 629.

[1] Suarez S, Arconada N, Castro Y, et al. Photocatalytic degradation of Tce in dry and wet air condition with TiO<sub>2</sub> porous thin films [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 108 - 109: 14 - 21.

[5] Yan M C, Chen F, Zhang J L, et al. Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 8673 - 8678.

[6] Liu B, Aydil E S. Growth of oriented single - crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorods on transparent conducting substrates for dye - sensitized solar cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131: 3985 - 3990.

[7] 董如林, 刘淑赞, 陈智栋, 等. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的制备及其自清洁性能 [J]. 化工进展, 2013, 32 (3): 645 - 651.