

纳米 TiO₂ 薄膜的制备技术研究进展

李莉¹, 宋俊密¹, 陈强^{2*} (1. 兰州大学化学化工学院, 甘肃兰州 730000; 2. 兰州大学大气科学学院, 甘肃兰州, 730000)

摘要 较全面地介绍了纳米 TiO₂ 薄膜的制备技术, 同时对各种方法进行比较, 指出了其优缺点, 并对今后纳米 TiO₂ 薄膜的研究方向提出了建议。

关键词 纳米; TiO₂ 薄膜; 制备

中图分类号 TS102.54 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2008)11-04643-02

Research Progress of Preparation Technology of Nanometer TiO₂ Films

LI Li et al (College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000)

Abstract Preparation technology of nanometer TiO₂ films was comprehensively presented. Meanwhile, different methods were compared and their advantages and disadvantages were pointed out. Suggestions for future research trend of nanometer TiO₂ films were put forward.

Key words Nanometer; TiO₂ films; Preparation

随着世界经济的发展, 工业污水的排放量日益增加, 污水处理作为环保领域的重要课题已受到全球范围的重视。研究发现, 纳米 TiO₂ 不仅能够有效分解各种有毒性的、生物难降解的有机污染物^[1-2], 而且 TiO₂ 光催化氧化技术具有能耗低、反应速度快、降解无选择性、无二次污染等优点。但是由于粉末状的纳米 TiO₂ 颗粒较细, 在水溶液中易凝聚且难以回收, 不利于产品的再生和再利用。而且悬浮粒子的浓度超过某一极限后, 其对光线的阻挡和吸收将严重影响光的辐射范围, 从而影响其光催化活性。纳米 TiO₂ 薄膜既具有固定粉末的优点, 又由于其尺寸细小而具有纳米材料的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面与界面效应等特征而有可能提高活性^[3], 因而有着理论研究和实际应用价值。因此, 近年来人们逐渐趋向于制备高活性的 TiO₂ 薄膜。

1 纳米 TiO₂ 薄膜的制备技术

1.1 溶胶-凝胶法 溶胶-凝胶法多以 Ti(OR)₄ 为原料, 先在有机介质中进行水解、缩聚反应得到溶胶, 然后将溶胶均匀涂覆于基板上形成凝胶膜, 最后再经干燥、固化及热处理即可形成 TiO₂ 薄膜。目前溶胶-凝胶法是一种相对成熟的制备技术, 具有纯度高、均匀性强、合成温度低、反应条件易于控制等优点。而且制备工艺相对简单, 无需特殊昂贵的仪器。其缺点在于所用原料一般为价格昂贵的钛醇盐, 且需要大量的有机溶剂, 所以成本较高。另外, 由于凝胶的生成有机试剂不易逸出, 干燥、煅烧过程中容易产生碳污染。用溶胶-凝胶法制膜最大的优势是便于多次镀膜, 这对控制膜的厚度进而改善薄膜的光催化活性是非常有利的。

国内外有很多运用溶胶-凝胶法在不同载体上镀膜的报道。张玉红等用溶胶-凝胶法分别以异丙醇钛及 TiCl₄ 为原料制备 2 种不同的 TiO₂ 溶胶, 浸涂在陶瓷膜上, 形成的溶胶粘度小而均一, 能够在陶瓷基膜上形成致密的 TiO₂ 薄膜^[4]。且其吸收光谱发生蓝移现象, 具有明显的量子尺寸效应。周幸福等以电化学法合成钛酸乙酯, 以此为前驱体加入乙酰丙酮改性, 经溶胶-凝胶过程在不锈钢基体表面制备了纳米 TiO₂ 薄膜, 使不锈钢表面耐蚀性能大幅度提高^[5]。Xu 等

以 C₁₆H₃₆TiO₄ 为前驱体, 制得的薄膜能够使羟基磷灰石(HA)溶胶沉积, 经 780 °C 煅烧后得到具有生物活性的 HA/TiO₂ 双层薄膜^[6]。

1.2 水解-沉淀法 一般以 TiOSO₄、TiCl₄ 等无机钛盐为原料, 通过向溶液中加入 HCl 或 NH₃OH 等碱性溶液来使钛盐水解, 然后在不同基体上沉积, 经干燥煅烧后得到 TiO₂ 薄膜。反应原料廉价易得, 制得的膜层结构均匀、附着力好。但在洗涤过滤和干燥过程中易发生流失和团聚。而且必须严格控制反应条件, 因为这些条件直接影响粒子大小、粒径分布均匀性、膜层致密性以及膜基附着性等。

Yamabi S 等以 TiOSO₄ 为反应物制备了 TiO₂ 晶体^[7]。用 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH 值, 加入适量尿素作促进剂, 浸入基体后温度保持在 60 °C, 可获得结构均匀的 TiO₂ 薄膜。结果表明: 较低的沉积速度有利于得到混合晶型, 晶型由初始 pH 值和前驱体溶液中钛的浓度决定。相同钛浓度下较低的 pH 值有利于锐钛矿生成。吕红辉等人利用水解-沉淀法首先得到纳米尺寸的 TiO₂ 水溶胶, 再将该溶胶倒入半透明薄膜袋中渗析, 将渗析后的 TiO₂ 溶胶在导电玻璃(ITO)上滚压成膜, 干燥后可得 ITO/TiO₂ 薄膜^[8]。

1.3 化学氧化法 将钛金属浸入氧化性溶液中通过调节反应温度和反应时间使其生成晶型或无定型 TiO₂, 无定型 TiO₂ 再经过后处理过程进一步晶化。反应过程中钛金属具有双重作用: 既参加了反应, 又充当了基体。化学氧化法具有设备简单、反应条件温和等优点, 而且所得产物具有较大的比表面积和较高的生物活性。需要注意的是在制备过程中若反应条件控制不当薄膜容易出现裂纹和负载不牢固等问题。

Wu 等在 80 °C 下将酸洗后的钛金属片直接浸于 H₂O₂/TaCl₅ 的混合溶液中 8 h 得到 TiO₂ 凝胶, 该凝胶在 HCl 溶液中可以生成 TiO₂ 晶体薄膜^[9]。此薄膜负载均匀、牢固, 经 XRD 检测为锐钛和金红石混合晶型。较低 pH 值的晶化溶液有利于金红石型的生成。

1.4 液相沉积法 液相沉积法的基本原理是从过饱和溶液中自发析出晶体, 反应液是金属氟化物的水溶液, 通过溶液中金属氟代络离子与氟离子消耗剂之间的配位体置换, 驱动金属氟化物的水解平衡移动, 使金属氧化物沉积在基片上。成膜过程不需要热处理以及昂贵的设备, 操作简单, 并

基金项目 国家自然科学基金(20307005); 甘肃省科学技术攻关计划项目(2GS057-A52-001-02)。

作者简介 李莉(1981-), 女, 河北沧州人, 硕士研究生, 研究方向: 污水处理。* 通讯作者。

收稿日期 2008-01-28

可以在形状复杂的基片上镀膜。但前驱体较难获得,成本较高。

Shimizu K 等将玻片和有机基体浸入 TiF_4 水溶液中,于 40~70 °C 的低温下合成了透明锐钛矿 TiO_2 薄膜^[10]。薄膜具有高的孔隙率和比表面积,作为光催化剂能彻底降解有机染料和表面活性剂。周磊等将玻璃片浸在含配合物 TiF_6^{2-} 、F⁻ 离子捕获剂 H_3BO_3 及结晶诱导剂 TiO_2 纳米晶的过饱和水溶液中,得到了透明锐钛型 TiO_2 薄膜^[11]。

1.5 气相沉积法

1.5.1 物理气相沉积法。用电弧、高频或等离子体等高温热源将原料加热,利用热蒸发或辉光放电等物理过程使之气化或形成等离子体,然后骤冷使之在基片上沉积。目前常用的物理气相沉积法主要有电弧离子溅射、直流溅射、射频溅射、磁控溅射。物理气相沉积法不易引起基底的变形与开裂,制得的薄膜厚度均匀,易控制薄膜的结构与性质。缺点是反应需在真空下进行,所需设备较昂贵。

董昊等率先在普通玻璃基板上用直流反应磁控溅射方法沉积 TiO_2 薄膜,研究了沉积速率同溅射功率和氧分压的关系^[12]。同时发现镀有 TiO_2 薄膜的玻璃具有良好的透明性和自清洁作用,使其有望成为一种制备自清洁玻璃的有效方法。Takeda S 等用金属 Ti 靶通过磁控溅射技术在有 SiO_2 阻挡层的玻璃基板上制备光催化活性的 TiO_2 薄膜^[13]。薄膜可在大面积内保持厚度均匀,在可见光区透射率约为 80%。在紫外光照射下, TiO_2 薄膜对乙醛的分解能力与溶胶-凝胶方法制备的薄膜基本一致,但溅射的 TiO_2 薄膜具有更好的机械强度。

1.5.2 化学气相沉积法。在加热的基片或物体表面,通过一种或几种气态元素或化合物产生的化学反应,形成不挥发的固体膜层的过程叫做化学气相沉积。化学气相沉积法制备的薄膜一般纯度很高,容易形成结晶定向好的材料。在反应中只要改变或调节参加化学反应的各个组成部分,就能方便地控制沉积物的成分和特征,从而制得各种不同性质的薄膜。但对设备要求较高、成本较高,且技术难度大、工艺复杂。

李丽娜等采用金属有机化学气相沉积法以四异丙醇钛为原料分别在 Si(100) 和玻璃基片上制备了 TiO_2 薄膜^[14]。所得薄膜具有高度取向性,通过 SEM 观察 TiO_2 薄膜表面出现四边形的微结构。Cao 等采用等离子体气相沉积法制得的 TiO_2 薄膜对苯酚有很好的降解效果^[15]。

1.6 电化学法 电化学方法主要包括阳极氧化法、电沉积法、电泳法等。该方法设备简单,操作方便,通过改变反应电压、溶液温度、成膜时间可控制薄膜厚度和粒子形貌。缺点是制备的薄膜必须进行热处理才能晶化,并且必须在导电的基底上沉积成膜。然而正是由于导电基底的存在,制备的 TiO_2 薄膜可望有更优良的光催化性质。

沈嘉年等将工业纯钛片和钛箔暴露于电解质溶液中,在钛表面上氧化生长多孔 TiO_2 薄膜^[16]。适当控制氧化电压、溶液温度得到非晶氧化膜,再进行晶化处理得到锐钛型 TiO_2 薄膜。该薄膜对近紫外光能产生强烈的吸收,显示出纳米结构的量子效应。另外光催化反应 30 min 后,薄膜对酸性红的降解率可达 95% 以上。Karuppuchamy S 等直接以商

品化的 $TiOSO_4$ 为原料,阴极电沉积得到 TiO_2 薄膜电极,其入射光电流转化率可达 37%^[17]。谭小春等在试验基础上建立了电泳法成膜的模型,并阐明了电泳法的反应机理^[18]。

1.7 模板法 以模板作为结构导向剂,通过模板剂的协同作用或分子自组装、无机前驱体与模板剂分子间的相互作用形成稳定的分子聚集体。模板经煅烧或溶剂萃取被去除,从而形成介孔结构。采用模板方法得到的介孔分子常常不够稳定,介孔结构会因为模板剂的去除而遭到破坏,模板剂去除不完全还会降低介孔的比表面积。

傅正文等以 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ 为结构导向剂合成了具有均一孔径分布、高比表面积的稳定中孔纳米多晶 TiO_2 薄膜^[19]。此 TiO_2 薄膜具有较大的 Li⁺ 离子嵌入容量,伏安特性中双层电容效应非常显著。Zheng 等以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为模板制备了 TiO_2 薄膜,结果表明 PVP 降低了 TiO_2 由锐钛矿向金红石转变的初始温度^[20]。煅烧到 PVP 完全去除时得到 TiO_2 的晶体形态是锐钛矿和金红石的混合型,这种形态具有优异的光催化性能。

2 结语

目前制膜方法仍然存在 TiO_2 薄膜晶态化不理想、负载不均一或不牢固、成本高等问题,需进一步改进。要使 TiO_2 纳米薄膜的生产趋于工业化,就要求研究者们能够找到一种集设备简单,操作方便,生产工艺易控制等优点于一体的制备方法。另外,通过 TiO_2 改性使其吸收利用可见光,是光催化领域的研究热点,而如何应用现有薄膜制备技术制备掺杂 TiO_2 薄膜将是一项重要课题。同时寻求其最具有市场价值的应用,以低成本、高质量的纳米 TiO_2 薄膜产品来适应实际需要,此方面的研究一旦突破将会产生巨大影响。

参考文献

- [1] MOON J, YUN C Y, CHUNG K W, et al. Photocatalytic activation of TiO_2 under visible light using Acid Red 44[J]. Catal Today, 2003, 87(1/4): 77-86.
- [2] NGUYEN T V, YANG O B. Photoresponse and AC impedance characterization of TiO_2 - SiO_2 mixed oxide for photocatalytic water decomposition[J]. Catal Today, 2003, 87(1/4): 69-75.
- [3] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 144.
- [4] 张玉红, 吴鸣, 熊国兴, 等. 溶胶-凝胶法制备 TiO_2 复合陶瓷光催化膜-制备前驱物对膜性质的影响[J]. 功能材料, 2000, 31(5): 536-538.
- [5] 周幸福, 褚道葆, 林昌健. 不锈钢表面纳米 TiO_2 膜的制备及其耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2002, 35(7): 4-5.
- [6] XU W, HU W Y, LI M H, et al. Sol-gel derived hydroxyapatite/titania biocoatings on titanium substrate[J]. Mater Lett, 2006, 60(13/14): 1575-1578.
- [7] YAMABI S, IMAI H. Crystal phase control for titanium dioxide films by direct deposition in aqueous solutions [J]. Chem Mater, 2002, 14(2): 609-614.
- [8] 吕红辉, 汤钧, 白玉白, 等. TiO_2 纳米晶薄膜电极的瞬态光电流特性[J]. 吉林大学自然科学学报, 2001(3): 99-102.
- [9] WU J M, HAYAKAWA S, TSURA K, et al. Soft solution approach to prepare crystalline titania films [J]. Scripta Mater, 2002, 46(10): 705-709.
- [10] SHIMIZU K, IMAI H, HIRASHIMA H, et al. Low temperature synthesis of anatase thin films on glass and organic substrates by direct deposition from aqueous solutions [J]. Thin Solid Films, 1999, 351(1/2): 220-224.
- [11] 周磊, 赵文宽, 方佑龄. 液相沉积法制备光催化活性 TiO_2 薄膜[J]. 应用化学, 2002, 19(10): 919-922.
- [12] 董昊, 张永熙, 杨锡良, 等. 直流反应磁控溅射制备二氧化钛薄膜的

使用农药以及探索修复被污染环境的方法等都具有重要的意义。

由于乙酰甲胺磷和敌敌畏农药的 P-O 键和 P-S 键的键能相对来说较低,容易吸收太阳光形成激发态分子,引起 P-O 键和 P-S 键的断裂,使 2 种有机磷农药可发生光降解反应^[1]。通常认为,在光解过程中首先是光能使农药分子中的化学键断裂,形成异常活泼的中间产物—自由基,然后,自由基再与溶剂或其他反应物作用得到光解产物。有机磷农药多数是酯类,酯类是容易水解的,所以如有水或湿气存在,就能使其发生光水解作用,水解发生的部位往往是在具有酸性的酯基上。乙酰甲胺磷和敌敌畏现在广泛应用于农业,在地表水中已检测到乙酰甲胺磷和敌敌畏的存在,一般难溶于水,同大多数有机磷农药一样,性质不稳定,容易发生光解、碱解和水解等,残留时间短,对地下水污染的贡献小,并且对动植物体内酶的活性的抑制性小,易受酶的作用而水解。乙酰甲胺磷和敌敌畏进入土壤以后,能被土壤中的有机质和矿物质所吸附,使其发生吸附催化水解反应。土壤中则存在着更多的氧化物(如 O₃、H₂O₂、氮氧化物以及有机质等),从而在体系中产生更多的 OH⁻,使乙酰甲胺磷和敌敌畏快速彻底水解。土壤中这 2 种有机磷农药的水解还可能包含另一种机制,即与金属离子发生络合作用催化水解反应。但通过对乙酰甲胺磷和敌敌畏毒性研究发现,它们具有烷基化作用,能对动物和人体产生中毒症状。乙酰甲胺磷和敌敌畏对光的敏感程度很强,其分子能在太阳光的作用下形成激发态分子,导致乙酰甲胺磷和敌敌畏分子键的断裂。除直接光降解外,还可在各种各样催化剂和氧化剂(TiO₂、FeO、Fe²⁺等)的作用下发生光催化降解。

贺敏等研究了自然状态下水中乙酰甲胺磷的降解转归,得出常温下(25℃)乙酰甲胺磷在酸性溶液中稳定性高,不易水解,但在碱性水中水解速率较快^[2]。由中性水解速率判断,在自然环境中乙酰甲胺磷容易通过水解而消失,滞留时间较短,自然水体的酸度越高,乙酰甲胺磷经过水解方式自净所需时间越长。随着 pH 值的增加,乙酰甲胺磷的降解速率也随之增快,说明乙酰甲胺磷的水解主要为碱催化历程。乙酰甲胺磷的水解受温度影响较大。娄涛等用负载在玻璃纤维布上的锐钛型纳米 TiO₂ 作为催化剂,对水中低浓度的有机磷农药敌敌畏的降解进行了研究,当 TiO₂ 浸涂面密度为 17.5 g/m² 时,经 210 min 催化反应,其降解率达 85.22%^[3]。陈士夫等研究了 4 种有机磷农药(久效磷、敌敌

畏、甲拌磷和对硫磷)的光催化降解(催化剂为 TiO₂),发现光照 20 min 后,敌敌畏已达 100%降解^[14-15]。

中国农业科学院茶叶研究所详细研究了有机磷农药在茶叶上的残留降解,有机磷农药之间降解半衰期有很大差异,降解最快的是敌敌畏,这是由高挥发性引起的,敌敌畏属急性农药,按挥发性分类又为极危险农药。目前允许在蔬菜上使用的重要原因是,在有机磷农药中它在农作物上的降解是最快的。而乙酰甲胺磷因为本身性质很不稳定,在自然环境中光解、水解较普遍发生,因而在农作物种植过程中大量使用。

3 结语

乙酰甲胺磷和敌敌畏在环境中自然降解比较快,是环保型的高效、低残留的广谱性有机磷杀虫剂,是一些高毒农药的理想替代产品,在当今及以后的一段时间内仍会普遍应用于农业生产。

参考文献

- [1] 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,1997.
- [2] 王大宁,董益阳,邹明强.农药残留检测与监控技术[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [3] 陈万义.农药生产与合成[M].北京:化学工业出版社,2000:92-97.
- [4] YEN J H,LIN K H,WANG Y S. Potential of the insecticides acephate and methamidophos to contaminate groundwater[J].*Ecoto Environ Safety*,2000,45(3):79-86.
- [5] 施海燕,王鸣华,李波,等.乙酰甲胺磷在青菜中的残留动态研究[J].*江苏农业科学*,2007(1):209-211.
- [6] 贺敏,铁柏清.乙酰甲胺磷水解动力学研究[J].*湖南农业大学学报*,2006,32(6):662-664.
- [7] CHEN S F,CAO G Y. Study on the photocatalytic reduction of dichromate and photocatalytic oxidation of dichlorvos[J].*Chemosphere*,2005,60:1308-1315.
- [8] BENOIT F,MARQUIE C DE.Dichlorvos degradation studied by 31P-NMR[J].*Environ Chem Lett*,2004,2:93-97.
- [9] JUNKO KAWAHARA,RYO KO HORIKOSHI,TAMAGUCHI YAM - AGUCHI, et al.Air pollution and young children's inhalation exposure to organophosphorus pesticide in an agricultural community in Japan[J].*Environment International*,2005,31:1123-1132.
- [10] 金志刚,张彤,朱怀兰.污染物生物降解[M].上海:华东理工大学出版社,1997:213-214.
- [11] 李芳军,李政一,刘效兰,等.光催化氧化有机磷农药的研究进展[J].*北京工商大学学报*,2006,11(6):13-17.
- [12] 贺敏,铁柏清.乙酰甲胺磷水解动力学研究[J].*湖南农业大学学报*,2006,32(6):662-664.
- [13] 娄涛,陈文,蒋明,等.纳米 TiO₂ 光催化降解水中有机磷农药的研究[J].*给水排水*,2005,31(10):57-60.
- [14] 陈士夫,赵梦月,陶跃武,等.玻璃纤维纤维附载 TiO₂ 光催化降解有机磷农药[J].*环境科学*,1996,17(4):33-35.
- [15] 陈士夫,赵梦月,陶跃武,等.光催化降解有机磷农药的研究[J].*环境科学*,1995,16(5):61-63.
- [16] 光催化性研究[J].*真空科学与技术*,2000,20(4):252-260.
- [17] TAKEDA S,SUZUKI S,ODAKA H,et al.Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering[J].*Thin Solid Films*,2001,392(2):338-344.
- [18] 李丽娜,谷景华,张跃,等.用 MOCVD 法在玻璃和 Si(100)基片上制备 TiO₂ 薄膜[J].*人工晶体学报*,2005,34(5):902-906.
- [19] CAO Y A,MENG Q J,YANG W S,et al.Effect of plasma treatment on surface properties of TiO₂ nanoparticulate films[J].*Colloids Surfaces A:Phys Eng Aspects*,2005,262(1/3):181-186.
- [20] 沈嘉年,宋江江,马寒冰,等.钛上阳极氧化生成 TiO₂ 光催化薄膜的结构与性能[J].*稀有金属材料与工程*,2004,33(10):1076-1080.
- [17] KARUPPUCHAMY S,NONOMURA K,YOSHIDA T,et al.Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells [J].*Solid State Ionics*,2002,151(1):19-27.
- [18] 谭小春,黄颂羽.电泳法制备 TiO₂ 超微粒薄膜的研究[J].*化学物理学报*,1998,11(5):416-421.
- [19] 傅正文,罗霄,张伟,等.有序中孔纳米多晶 TiO₂ 薄膜的 Li⁺嵌脱行为[J].*化学学报*,2000,58(10):1226-1229.
- [20] ZHENG M P,GU M Y,JIN Y P,et al.Effects of PVP on structure of TiO₂ prepared by the sol-gel process[J].*Mater Sci Eng B*,2001,87(2):197-201.

(上接第 4644 页)