

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1299-05

制备工艺对 WO_3/TiO_2 薄膜可见光催化活性的影响^①

张琦¹, 李新军¹, 李芳柏², 王良焱¹, 梁园园¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510070;

2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650)

[摘要] 采用磁控溅射技术在浸渍提拉法制得的 TiO_2 薄膜上溅射 WO_3 层, 通过不同制备工艺控制 W 在 TiO_2 晶体中的分布。UV-VIS 透射光谱表明, 在可见光范围内溅射有 WO_3 层的薄膜有不同程度的吸收光谱红移现象。并理论计算出带隙能, 溅射 WO_3 层使薄膜的带隙能变小。甲基橙光催化降解实验表明, 以焙烧—溅射—热处理 5 h 工艺制备的 WO_3/TiO_2 薄膜可见光活性最佳, W 从薄膜表面到内层的浓度递减分布。讨论了不同制备工艺引起的 W 在薄膜内部的不同分布对光催化活性的影响。

[关键词] 薄膜; 可见光催化活性; 二氧化钛; 磁控溅射; 氧化钨

[中图分类号] O 643; X 5

[文献标识码] A

TiO_2 光催化剂薄膜在自洁、防雾功能方面具有广阔的应用前景, 但其实际应用场合大多在太阳光和室内弱光下, 而锐钛矿型 TiO_2 的光吸收阈值在 388 nm, 只能利用太阳光谱中的 5% 左右, 对室内弱光中的可见光利用率更低^[1], 如何使 TiO_2 光催化薄膜的吸收光红移, 同时提高可见光活性和催化效率成为目前的研究热点。目前, 在吸收光红移方面的研究主要采用金属离子均匀掺杂制膜等手段, 如: Ag^+ ^[2], Pb^{2+} ^[3], W^{6+} ^[4], Cr^{3+} , Mo^{5+} ^[5] 的掺杂均可使薄膜吸收光红移及紫外光下的催化效率提高, 但没有明确表明可见光下催化活性有所增强, 及其与光催化剂薄膜制备工艺之间的关系。本文作者采用磁控溅射技术^[6] 在 TiO_2 表面溅射氧化钨层, 研究薄膜制备工艺引起 W 的不同分布对可见光吸收性能、可见光催化活性的影响。

1 实验

1.1 WO_3/TiO_2 光催化剂薄膜的制备

1.1.1 普通玻璃片基底上制备 SiO_2 薄膜

依次取 100 mL 无水乙醇、104 mL 正硅酸乙酯、160 mL 无水乙醇于 500 mL 三角瓶中以 900 r/min 速度搅拌 1 h, 将 26 mL 2 mol/L 的 HCl 在均匀搅拌的同时缓慢滴加入以上三角瓶中, 滴完后继续搅拌 1 h, 暗处静置 24 h 得硅溶胶。将普通玻璃片(200 mm × 34 mm × 2 mm) 先后用酸液、重铬酸

钾洗液、蒸馏水浸泡, 洗涤, 烘干。在硅溶胶中浸渍提拉玻璃片 1 次(2 mm/s), 在电热干燥箱中于 100 °C 烘 10 min, 置于马弗炉中以 2 °C/min 程序升温至 500 °C, 恒温 1 h。重复一次提拉、烘干、焙烧过程, 得到有 SiO_2 层的普通玻璃片基底。

1.1.2 TiO_2 薄膜的制备

按照文献[7, 8]的方法配制均匀透明的钛溶胶, $\text{Ti}(\text{OBU})_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ 的摩尔比为 1: 26.5: 1: 1(钛酸四正丁酯为化学纯, 上海活性材料研究所提供)。将有 SiO_2 层的玻璃片在钛溶胶中浸渍提拉一次(2 mm/s), 在电热干燥箱中 100 °C 烘 10 min, 将提拉、烘干过程重复 5 次, 置于马弗炉中 2 °C/min 程序升温至 500 °C, 恒温 1 h, 得到热处理过的 TiO_2 薄膜, 分别记作 TiO_2 和 H, 未经过热处理的 TiO_2 薄膜记作 S。

1.1.3 氧化钨薄层的制备与热处理

运用电流可调型磁控溅射仪(中国科学院广州能源所参与设计并制造)在输出功率为 1 350 W(450 V × 3.0 A), 气体流量 $\text{O}_2: \text{Ar} = 32.37: 30.14$, 靶材与待镀玻璃片表面距离为 6 mm 的条件下, 在 TiO_2 薄膜表面溅射一层氧化钨。薄膜为淡黄色(此为 WO_3 的颜色), 经过气致变色实验(通入 H_2) 薄膜变为蓝色(三氧化钨缺氧时的颜色), 多次试验与检测证明此配比下的氧化钨多为 WO_3 。将溅射有 WO_3 的 TiO_2 薄膜 H, S 置于马福炉中, 在 N_2 保护下以 2 °C/min 程序升温至 500 °C, 分别恒温 1 h 和 5 h, 各记作

① [基金项目] 广东省自然科学基金资助项目(010873); 广东省科技计划项目(A3040301)

[收稿日期] 2002-06-24; [修订日期] 2002-09-28

[作者简介] 张琦(1976-), 女, 硕士研究生。

H-1h, H-5h, S-1h, S-5h。

1.2 催化剂的表征

采用带 INCA 能谱仪的 JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM), 在 25 kV 加速电压下分析薄膜厚度。使用日本理学 D/MAX- IIIA 型 X 射线衍射仪(XRD) 分析薄膜结晶情况, Cu 石墨单色器, 30 kV/30 mA, λ 为 0.154 18 nm。俄歇电子能谱为日本爱年 华(ANELVA) AES-430S 型号, 分析表面及一定深度的化学元素组成。采用日本岛津公司 UV-2501PC 紫外可见透射光谱分析薄膜的光吸收性能。

1.3 光催化活性验证

实验装置主要包括光源(高压汞灯, 125 W, 北京亚明)、恒温槽、容器、曝气装置(兼作搅拌用)。玻璃片依容器内壁放置, 薄膜面朝中央, 配制 800 mL 的 8 mg/L 甲基橙溶液于容器中。开启高压汞灯预热, 同时在溶液中充气 30 min, 将高压汞灯放入容器中央。开始计时, 每隔 10 min 取样一次, 于 752 紫外光栅分光光度计 464 nm 处测定甲基橙的吸光度变化。紫外光照射下的光催化降解实验由高压汞灯直接照射, 在可见光照射下的光催化降解实验中, 取普通标本瓶作为滤光层, 滤过前后的紫外光辐射强度见表 1(辐射强度由美国科尔帕默公司生产的紫外辐射测量仪测定)。

表 1 加滤光层前后辐射强度比较

Table 1 Effect of filter on irradiation strength

Wavelength / nm	Average irradiation strength / (mW·cm ⁻²)		Filterability / %
	Without UV filter	With UV filter	
365	3.386	0.124	96.3
312	2.517	0.002	99.2
254	1.723	0	100

2 结果与分析

2.1 薄膜厚度分析

光催化剂薄膜的断面在真空镀膜仪中喷金膜后, 在扫描电镜下通过背散射技术观察薄膜厚度。图 1 所示薄膜厚度大约为 180 nm。

2.2 薄膜晶相组成分析

图 2 所示为玻璃片基底上 TiO₂ 薄膜的 XRD



图 1 TiO₂ 薄膜断面 SEM 照片
Fig. 1 SEM image of TiO₂ film cross section

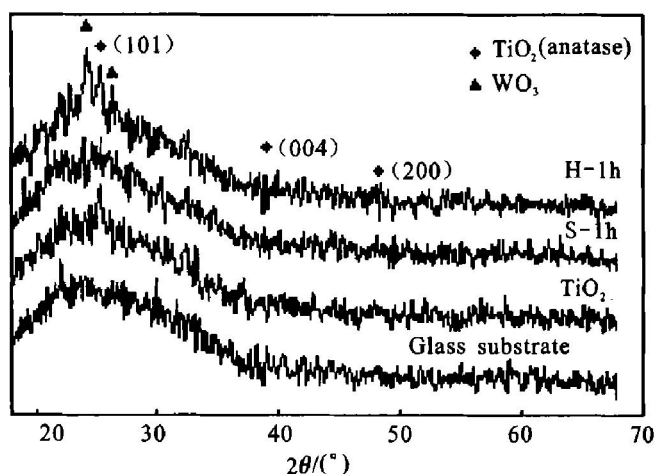


图 2 TiO₂ 薄膜 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of TiO₂ films

图。由于X射线的强度大, 薄膜相对较薄, 位于深处的玻璃衬底杂质同时被击出。从图中可见 TiO₂ 以锐钛矿形式存在。H-1h 薄膜表面 WO₃ 峰较强, 说明 WO₃ 含量较高。S-1h 表面 WO₃ 峰强度小于 H-1h 的, 说明 WO₃ 含量低。这与以下 AES 测量结果相一致。

2.3 薄膜化学元素组成分析

采用 AES 在表层和内层分析薄膜化学组成(见图 3)。AES 微分图表明 H-1h 表面钨的含量与钛相当, 远高于 H-5h, 近表面(即表层)的 AES 同样说明 H-1h 比 H-5h 的钨含量高。在先溅射后热处理的薄膜表面及表层, 钨的含量较少, 参照噪音峰并以氧、钛含量作参考, 钨在 S-1h 表面比 S-5h 的含量略高, 在表层上 S-1h 与 S-5h 的含量大致相当。

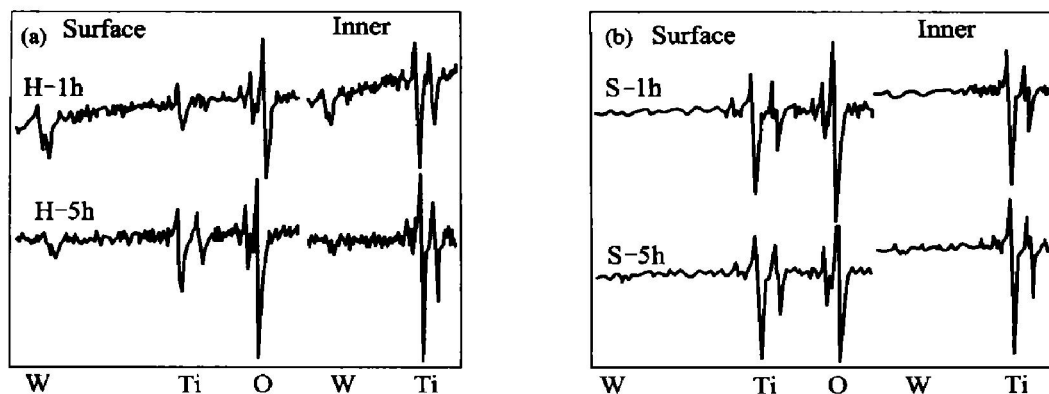


图 3 薄膜表面及表层的化学组成 AES 分析
Fig. 3 AES spectra of films surface and near surface

2.4 薄膜光吸收性能及带隙能的计算与分析

图 4 所示为 340~ 450 nm 波长范围内薄膜紫外-可见光透射光谱。玻璃基底对紫外光有强吸收, 使透射率在短波长处迅速降低, 于 320 nm 处接近 0。TiO₂ 在 367 nm 的吸收带边小于正常颗粒 TiO₂ 的 388 nm。依据量子尺寸效应理论^[9]可知, 粒径越小, 带隙能越宽, 吸收带边位移量越大, 说明 TiO₂ 粒径较小, 与以下带隙能计算结果相符。溅射 WO₃ 的薄膜透射光谱吸收峰向长波长方向移动。正如 Oyoshi^[11] 报导的 Zn 离子注入的 TiO₂ 形成杂质能级的吸收位, 由于杂质能级或缺陷能级的降低, 而增强了对可见光的吸收。

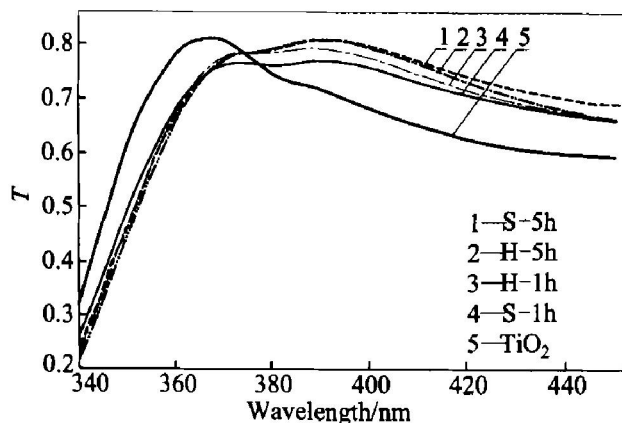


图 4 氧化钨对 TiO₂ 薄膜 UV-VIS 透射光谱的影响
Fig. 4 UV-VIS transmissive spectra of TiO₂ films

在可见光范围内, 光吸收系数 α 可由关系式 $T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} / (1 - R^2 e^{-2\alpha d})$ 得到^[10], 其中 d 是薄膜厚度(本文 $d = 180$ nm), T 是透射率, R 是反射率, λ 是波长。当波长减小至禁带宽时, 有关系式 $\alpha = d^{-1} \ln(1/T)$, 在光吸收的阈值上, α 依赖于入射光能量, 如式, $\alpha = \alpha_0 (E - E_g)^m$, 其中 $E = h\nu$ 为光子能量, E_g 为带隙能, α_0 为不受 E 影响的常数, m 一般取 2。图 5 所示为薄膜的 $\alpha^{1/2} = f(E)$ 关系曲

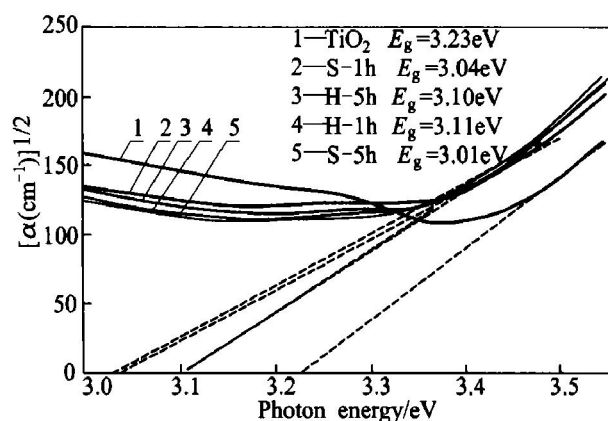


图 5 薄膜 $\alpha^{1/2}$ 与 E 的关系曲线图

Fig. 5 Optical absorption spectra plotted as $\alpha^{1/2} = f(E)$

线。由 $\alpha^{1/2}$ 曲线的切线与光子能量的交点得到带隙能 E_g 的近似值。TiO₂, H-1h, H-5h, S-1h 和 S-5h 薄膜的带隙能分别为 3.23, 3.11, 3.10, 3.04 和 3.03 eV。

2.5 光催化活性分析

多数文献表明, 光催化反应动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 假一级动力学方程。图 6 所示为采用假一级动力学方程求得的光催化剂薄膜的表观速率常数对比图。在高压汞灯照射下的甲基橙光催化降解过程中, TiO₂ 薄膜的降解速率最快; 加入滤光层后, 溅射过 WO₃ 的薄膜降解速率均高于 TiO₂ 的, H-5h 薄膜的动力学常数是 TiO₂ 的 3.4 倍。

3 讨论

H-1h 表面的 W 以 WO₃ 形态聚集, 由于锐钛矿晶体键与键之间的力较强, 短时间热处理仅使少量的 W 扩散到内层。长时间热处理后, 薄膜 H-5h

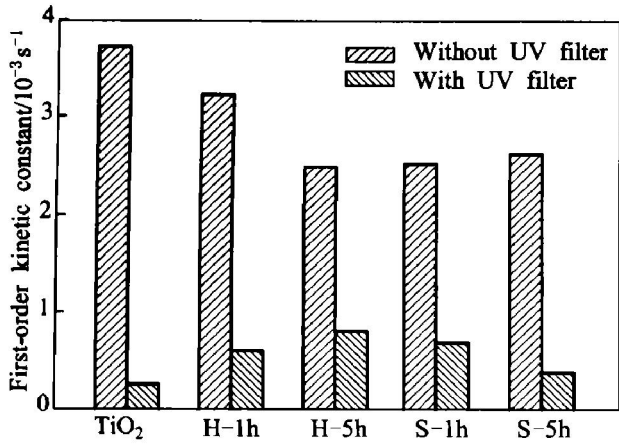


图6 甲基橙降解动力学常数示意图

Fig. 6 Kinetic constants illustration of methyl orange degradation

薄膜中的W以大梯度递减的趋势分布，并进入到TiO₂的晶格位上，根据Li等^[12, 13]、李芳柏等^[14]报导，形成杂质能级W_xTi_{1-x}O₂。无定型的TiO₂无晶格间的力，W容易向内扩散。热处理使S-1h和S-5h薄膜表面的W迅速扩散到薄膜内部，进入到TiO₂晶格中形成杂质能级W_xTi_{1-x}O₂。W以小梯度递减的趋势分布于S-1h薄膜的垂直方向，而S-5h中的W则以小梯度递加的趋势分布。结合图2、图3和图5，可提出钨在薄膜内部的分布如图7所示。

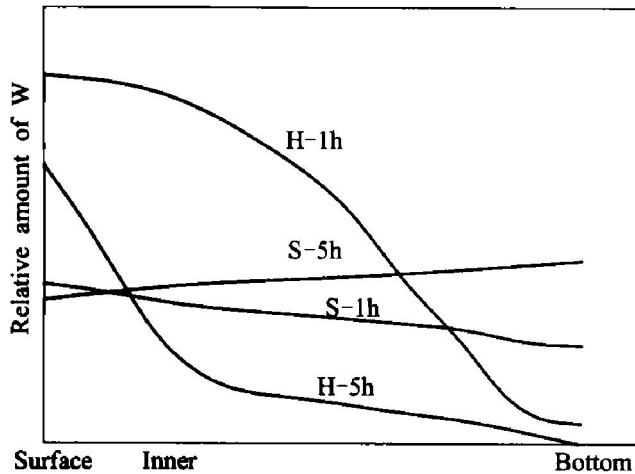


图7 钨在薄膜内部分布示意图

Fig. 7 Schematic diagram of tungsten distribution in films

结合带隙能的计算分析可知，溅射WO₃的TiO₂薄膜带隙能均比纯TiO₂薄膜小。足够能量的紫外光照射时，溅射有WO₃的薄膜由于禁带窄，氧化能力不如纯TiO₂薄膜；加滤光层后，由于WO₃对可见光吸收的增强而被激发，降解能力比

不能被可见光激发的TiO₂高。但是由于W在薄膜垂直方向上的分布不同，使W的作用不同。表层晶格内的W形成杂质能级W_xTi_{1-x}O₂，使薄膜在可见光范围内被激发；深层的W缺陷位可以是电子转移中心，也可以是电子空穴复合中心。正如李芳柏等^[15]提到的，WO₃掺杂有一个最佳量，掺入量过多时WO₃电子转移中心就有可能变为电子空穴复合中心。结合图6和7可看出，S-5h薄膜深处的W比表面多，电子空穴复合几率加强，催化效率降低。S-1h和H-5h薄膜杂质能级上的电子被可见光激发，形成电子空穴对，加之深处的W含量较少，电子空穴复合几率小，氧化能力大大加强。以梯度大的H-5h可见光活性最佳。

4 结论

在普通玻璃片上采用浸渍-提拉法制备了TiO₂薄膜，运用磁控溅射技术溅射WO₃层，不同的制备工艺得到均匀、透明的薄膜。薄膜有显著的吸收光红移效果。薄膜具有可见光活性，在可见光的照射下，对甲基橙的降解速率大于TiO₂。以焙烧-溅射-热处理5h工艺制备的薄膜可见光活性最佳。

[REFERENCES]

[1] Romero M, Blanco J, Sanchez B, et al. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives [J]. Solar Energy, 1999, 66 (2): 169 - 182.

[2] 于家国, 赵修建. 掺银TiO₂复合薄膜的制备和光催化性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(6): 390 - 393.

YU Jianguo, ZHAO Xiujian. Ag-doped TiO₂ composite thin films prepared by sol-gel and its photocatalytic activity [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2000, 29(6): 390 - 393.

[3] Mosaddequr-Rahman M, Miki T, Murali Krishna K, et al. Structural and optical characterization of Pb_x-Ti_{1-x}O₂ film prepared by sol-gel method [J]. Materials Science and Engineering, 1996, B41: 67 - 71.

[4] ZHANG Weizhong. Preparation and composition of photocatalyst and photocatalytic films with visible light activity[P]. JP2001 - 286755.

[5] Wilke K, Breuer H D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania [J]. Photochem and Photobio, 1999, A121 : 49 - 53.

- [6] ZHENG S K, WANG T M, XIANG G, et al. Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ thin films prepared by dc magnetron sputtering method [J]. *Vacuum*, 2001, 62: 361 - 366.
- [7] YU Jianguo, ZHAO Xiujian, ZHAO Qingnan. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method [J]. *Thin Solid Film*, 2000, 379: 7 - 14.
- [8] YU Jianguo, ZHAO Xiujian. Effect of surface treatment on photocatalytic activity and hydrophilic property of the sol-gel derived TiO₂ thin films [J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36: 97 - 107.
- [9] 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊, 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.
SUN Feng-yu, WU Ming, LI Wen-zhao. Relationship between crystallite size and photocatalytic activity of titanium dioxide [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1998, 19(3): 229 - 233.
- [10] Moss T S. *Optical Properties of Semiconductors* [M]. Butterworth, London, 1959.
- [11] Oyoshi K, Sumi N, Umezumi I, et al. Structure, optical absorption and electronic states of Zn⁺ ion implanted and subsequently annealed sol-gel anatase TiO₂ films [J]. *Nucl Instrum Meth*, 2000, B168: 221 - 228.
- [12] LI X Z, LI F B, YANG C L, et al. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation [J]. *J Photochem Photobiol*, 2001, A141: 209 - 217.
- [13] LI X Z, LI F B. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2381 - 2387.
- [14] LI F B, LI X Z. Photocatalytic properties of gold/gold ion modified TiO₂ for wastewater treatment [J]. *Appl Catal A*, 2002, 228 (1-2): 15 - 27.
- [15] 李芳柏, 古国榜, 李新军, 等. WO₃/TiO₂ 纳米材料的制备及光催化性能的研究[J]. *物理化学学报*, 2000, 11: 997 - 1002.
LI F B, GU G B, LI X J, et al. Preparation, characterization and photocatalytic behavior of WO₃/TiO₂ nanopowder [J]. *Acta Physico-Chemica Sinica*, 2000, 11: 997 - 1002.

Effect of preparation process of WO₃/TiO₂ films on photo-catalytic activity under visible light

ZHANG Qi¹, LI Xijun¹, LI Fangbai², WANG Liangyan¹, LIANG Yuan¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510070, China;

2. Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Science, Guangzhou 510650, China)

[Abstract] The TiO₂ thin films from dip-coating system were magnetron-sputtered with WO₃, in which different tungsten distribution was controlled by different preparation process. On the basis of UV-VIS transmissive spectra, the sputtered films have absorption peaks toward longer wavelength, and the calculation illustrates the lower optical band gap. The photo-oxidation of orange methyl proves that the process of baking—magnetron sputtering—heat treatment for 5 h produces WO₃/TiO₂ film with best visible-light activity. The distribution of tungsten across the film section is decreased from surface to bottom. The effect of tungsten distribution on the photocatalytic activity was discussed.

[Key words] film; photocatalytic activity under visible light; titanium dioxide; magnetron sputtering; tungsten oxide

(编辑 袁赛前)