

理论 研究

陶瓷表面 TiO_2 薄膜的制备及光催化性能研究姚明明¹, 卢 萍¹, 张 颖¹, 孙国新¹, 何 畏², 夏光明², 蒋宛莉²

(1. 济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022;

2. 山东大学 晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

摘 要: 采用化学溶胶-凝胶法制备 TiO_2 溶胶, 用浸渍-提拉方式在陶瓷表面制成锐钛矿相 TiO_2 薄膜。用 X 射线衍射法 (XRD) 确定了晶型及晶粒的大小; 用光电子能谱测定了其微观成分及其含量; 考察了 7 种过渡金属离子掺杂后对甲基橙降解的光催化性能的影响及其变化规律, 并对陶瓷和玻璃的光催化活性进行了比较。实验结果表明: 掺杂 Mn 及 Ni 离子对于提高 TiO_2 薄膜的光催化活性有明显的促进作用, 降解 30 min 后, 降解率分别达到 79.7%、80.8%。瓷片和玻璃的光催化活性要视掺杂的金属离子而定, 不同的掺杂离子对瓷片和玻璃的光催化活性有不同的作用效果。

关键词: 纳米材料; TiO_2 薄膜; 光催化; 掺杂

中图分类号: O612.4 文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2004)02-0004-04

Preparation and Photocatalysis of TiO_2 Film on CeramicYAO Ming-ming¹, LU Ping¹, ZHANG Ying¹, SUN Guo-xin¹,
He Wei², XIA Guan-gming², JIANG Wan-li²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022;

2. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The TiO_2 films are prepared by soak-raise in TiO_2 sol, prepared by sol-gel method. The crystal type, crystal size, microstructure contents of the TiO_2 film on ceramic is reviewed by the use of XRD, SEM, XPS etc. Under the UV ray, the effect of 7 kinds of doping transition metal ions on photocatalysis property and the order of the effect are tested by the degradation of methyl orange. The results show that the photocatalysis reveal an enhance activity for the degradation of organic pollutants, as Mn, Ni ions are compared to undoped TiO_2 . The different metal ion has the different effect to ceramic and glass.

Key words: nanometer materials; TiO_2 film; photocatalysis; doping ions

光自洁材料是指在太阳光的照射下, 利用材料表面光催化剂所具有的光催化性能, 将材料表面的

有机物光解为简单无机物, 从而使材料实现自我清洁。它是新的环境氧化技术, 具有高效、节能、工艺简单和清洁无毒等优点, 所以有着广阔的发展前景。其中半导体纳米粒子 (1~100 nm) 由于存在显著的量子效应, 它的光物理和光化学性质成为当今最活跃的研究领域之一, 目前应用较多的半导体有 TiO_2 、ZnO、CdS、 WO_3 、 SnO_2 等。由于 TiO_2 对人体无毒、耐光腐蚀、化学稳定性好, 可使一些吸热的分解反应在被光辐射的 TiO_2 的表面得到实现和加速^[1]。如用 TiO_2 对水和空气中的有机污染物、 NO_x 等有害物质进行光催化、氧化、分解来净化水和空气等方面的研究^[2]。另外, TiO_2 膜在纳米材料中也有着广泛的应用前景, 可以将 TiO_2 膜烧结在玻璃、陶瓷上, 利用这种负载型的光催化剂降解其表面污染物, 起到杀菌、防臭、防污等自洁效果^[3]。

本实验采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 溶胶, 用浸渍-提拉的方法在瓷片上镀膜; 考察了 7 种过渡金属离子对镀膜后的瓷片的修饰作用及其变化规律; 另外对掺杂同一种金属离子的瓷片和玻璃做了定性的比较; 最后通过 X 射线衍射 (XRD)、光电子能谱分析 (XPS) 对 TiO_2 膜进行了表征。

1 实验过程

1.1 主要仪器和试剂

ZF-2 型三用紫外仪 (上海市安亭电子仪器厂); D/max-rA 型 X 射线衍射仪 (日本理学株式会社); S-2500 扫描电镜 (日本); ISIS 300 X 射线能谱分析仪 (英国牛津); 钛酸四丁酯 (A.R.) (北京市朝阳区中联试剂厂)。

1.2 TiO_2 膜的制备(1) TiO_2 溶胶的制备

用移液管移取 20 mL 乙醇于干燥的小烧杯中, 在电磁搅拌下缓慢加入 1.00 mL 钛酸四丁酯, 使之溶于乙醇中, 继续搅拌片刻再慢慢滴加 20 mL 0.2 mol/dm³ 的稀硝酸, 经过长时间的搅拌, 就会得到无

收稿日期: 2003-08-23, 修回日期: 2003-12-16

基金项目: 山东大学晶体材料国家重点实验室开放经费资助,

编号: 0203。

第一作者简介: 姚明明 (1964-), 男, 副教授, 博士研究生。

色透明的溶胶^[4]。

(2) TiO₂ 薄膜的制备

将瓷片割成小片,放入铬酸洗液中洗净,待用。取瓷片,将其放入溶胶中浸片刻,以 1 mm/s 的速度提拉出液面,干燥后,再提拉,烘干,反复 3 次即可镀成较均匀的 TiO₂ 薄膜。将镀好的瓷片烘干后放入管式炉中,升温到 500 ℃ 焙烧 1 h,即可制得负载型 TiO₂ 薄膜。

(3) 掺杂离子膜的制备

将镀好膜的瓷片放入浓度为 5×10^{-3} mol/L 的金属盐溶液中浸片刻,镀膜方法同上,最后在 500 ℃ 下烧结 1 h,便得到含有各种金属掺杂离子的 TiO₂ 薄膜。

1.3 光降解实验

在称量瓶中移取 10 mL 甲基橙溶液 (3×10^{-5} mol/L),将镀膜后的瓷片放置于溶液中,在距离光源 10 cm 处,253.7 nm 的紫外灯下光照 30 min,用 751 型分光光度计测光照前后溶液的吸光度,通过吸光度来求算降解率,其计算公式为: $D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$,式中: A_0 为光照前原始液的吸光度; A 为光照 t 时刻的吸光度。

1.4 瓷片和玻璃对 TiO₂ 膜光催化性能的影响

将相同大小的瓷片和玻璃镀膜,然后再掺杂相同的金属离子,最后放在盛有 10 mL 甲基橙溶液的称量瓶中分别光照 30 min,测出它们对甲基橙的吸光度,计算其降解率,通过比较降解率,来考察瓷片和玻璃对 TiO₂ 膜的光催化性能。

1.5 TiO₂ 膜的表征

(1) TiO₂ 膜的 XRD 分析

把制得的溶胶放入烘箱中,经长时间的蒸发,得到粉末,然后再放到坩埚中,在 450 ℃ 下焙烧,制得样品 TiO₂ 粉体。再取直径为 1 cm 的瓷片,用溶胶和 Mn 离子镀膜(方法同上),制得另一样品。分别做这两种样品的 X 射线衍射实验,通过 Scherrer 公式计算其粒径

$$D = 0.89 \lambda / B \cos \theta$$

式中 λ 为 X 射线的波长; B 为 XRD 衍射峰的半高宽; θ 为布拉格角。

(2) TiO₂ 膜的 SEM 分析

取直径大约为 1 cm 的瓷片,用溶胶和 Mn 离子镀膜(方法同上),对样品膜进行扫描电镜实验,以确定粒子的均匀程度。

(3) TiO₂ 膜的 XPS 分析

制备样品膜的方法和(2)相同,对样品进行光电能谱分析,以确定膜中所含的物质以及它们的含量。

2 结果与讨论

2.1 第一过渡金属离子对 TiO₂ 膜的修饰及其变化规律

在不同掺杂金属离子浓度条件下,将掺有第一过渡金属离子的 TiO₂ 膜进行光降解实验,光降解时间为 30 min,测得降解率结果见表 1。由表 1 可知, Mn、Ni 离子的浓度对 TiO₂ 膜的修饰影响很大,它们的最佳浓度都为 5×10^{-4} mol/L。除 Cr、Cu 离子对 TiO₂ 膜修饰的最佳浓度为 5×10^{-5} mol/L 外,其它离子对 TiO₂ 膜修饰的较好浓度均为 5×10^{-4} mol/L,但 Cr、Mn、Fe 离子在其上下的 3 个浓度的降解率变化很小。这主要是因为通常情况下,低浓度是有益的,而高浓度则不利于反应进行,因为浓度太高就阻碍紫外光照到 TiO₂ 膜上,但浓度太低时(低于最佳浓度),半导体中由于缺少足够的陷阱,不能最大限度的提高催化性,所以说掺杂离子的浓度不要过高或过低^[5]。

表 1 第一过渡金属离子掺杂对 TiO₂ 膜光降解的影响

掺杂离子	浓度 / mol · L ⁻¹		
	5×10^{-3}	5×10^{-4}	5×10^{-5}
Cr	60.1	66.1	66.9
Mn	72.8	79.7	70.0
Fe	57.0	57.9	57.5
Co	60.3	73.2	51.4
Ni	61.7	80.8	58.9
Cu	67.3	62.5	72.8
Zn	61.1	72.2	56.1

2.2 基体材料瓷片和玻璃对 TiO₂ 膜光催化活性的不同影响

在相同的溶胶、镀膜次数、焙烧时间、光照时间条件下,来考察瓷片和玻璃对 TiO₂ 膜的光催化活性,测得其对甲基橙的降解率,结果见表 2 图 1。

在没有掺杂离子之前,测得瓷片和玻璃对甲基橙的降解率分别为 58.2% 和 52.7%,由此可以看出,瓷片对 TiO₂ 膜的光催化活性要比玻璃对 TiO₂ 膜

表 2 不同过渡离子掺杂对 TiO₂ 膜降解率的影响

掺杂离子	Mn	Ni	Cr	Cd	Fe	Co
瓷片	72.6	69.7	65.3	70.8	67.6	61.3
玻璃	70.3	72.8	60.9	60.2	72.6	74.4

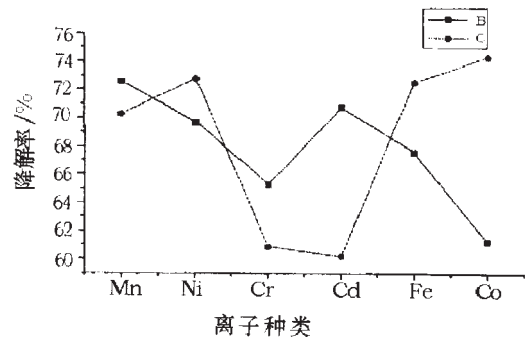


图 1 掺杂金属离子对瓷片及玻璃上 TiO₂ 膜的催化性能影响(B: 瓷片; C: 玻璃)

的光催化活性好。但是由表 2 及图 1 看出,掺杂离子的瓷片对 TiO₂ 膜的光催化活性都比玻璃对 TiO₂ 膜的光催化活性好,掺杂 Mn、Cr、Cd 离子后的瓷片对 TiO₂ 膜的光催化活性要比掺杂同样离子的玻璃好,但掺杂 Ni、Fe、Co 离子的瓷片对 TiO₂ 膜的光催化活性要比玻璃差。

2.3 X 射线衍射(XRD)实验

图 2 为 TiO₂ 粉末的 XRD 图,它也是比较典型的锐钛矿晶型 X 射线衍射图。图 3 为掺杂 Mn 离子后陶瓷片基 TiO₂ 膜的 XRD 图。通过比较两图可以看出:在陶瓷片上,TiO₂ 以锐钛矿晶型和红金石晶型两种形式存在,但主要以锐钛矿晶型存在,分属于金红石相的(110) (101) (211)晶面的 27.38、36.00、54.26 的 3 个特征峰较小;而分属于锐钛矿晶型的(101) (004) (200)晶面的 25.42、37.82、47.64 的 3 个特征峰较大,而且非常明显。研究表明锐钛矿晶型光催化效果最好,故利用其衍射数据由 Scherrer 公式求得 TiO₂ 粒子半径大小约为 32 nm。

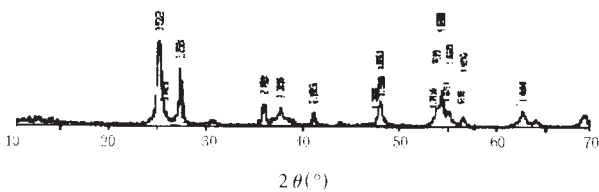


图 2 TiO₂ 粉末的 X 射线衍射图

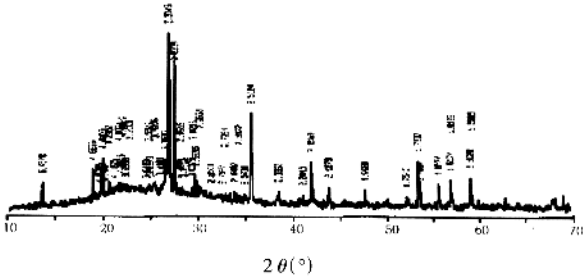


图 3 陶瓷基 TiO₂ 膜的 XRD 图

2.4 扫描电镜(SEM)及光电子能谱(XPS)分析

通过扫描电镜及光电子能谱对薄膜表面的晶型、晶粒进行了观察,对其组成进行了测定。经 500℃ 热处理 1 h 后的陶瓷基 TiO₂ 膜型扫描电镜及光电子能谱测试,结果如图 4、图 5。



图 4 TiO₂ 膜扫描电镜图

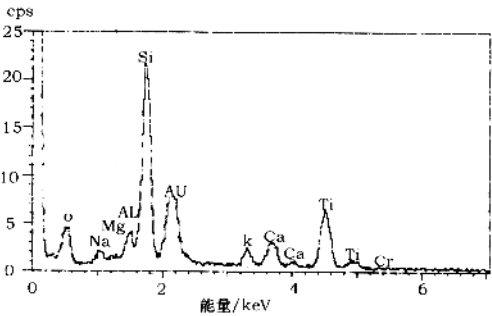


图 5 TiO₂ 膜光电子能谱图

从图 4 可以看出,陶瓷表面 TiO₂ 微粒分布比较均匀,有些晶粒已呈现规则外型,但晶粒之间有一定团聚现象。由图 5 可以看出,光电子能谱图上 Si 的含量相当高,这是由于载体为瓷片的缘故,同时瓷片中 Mg、Al、Ca 等成分也显示出来。Ti 在 4.5 keV 处出现了一个特征峰,Cr 在 5.3 keV 也出现了一个特征峰,它们的含量大约分别为 1.98%、0.85%,Mn 是为测量而镀上的。这样,我们就对生成的薄膜的晶型及其成分有了一个直观的认识。

3 结 论

(1)镀膜后的瓷片掺杂 Mn 及 Ni 离子对 TiO_2 膜的光催化活性有明显的提高,其中掺杂 Ni 离子光照 30 min 后,降解率达到了 80.8%。

(2)根据 XRD 分析结果可计算出其粒径大小约为 30 ~ 60 nm。

(3)在比较瓷片和玻璃对 TiO_2 薄膜的光催化活性时,没掺杂金属离子之前,瓷片对 TiO_2 薄膜的光催化活性比玻璃好。但掺杂金属离子后,不同离子掺杂对于薄膜的光催化性能有不同的作用效果。

(4)对 TiO_2 薄膜进行表征得出 TiO_2 的晶型以锐钛矿型为主,粒子半径大约为 32 nm。

参考文献:

- [1]孙奉玉,吴 鸣,李文钊,等. 二氧化钛的活性表面与光催化活性的关系[J]. 催化学报,1998,19(2):121-124.
- [2]沈伟韧,赵文宽,贺 正,等. TiO_2 光催化反应及其在废水处理中的应用[J]. 化学进展,1998,10(4):346-357.
- [3] Xu Y, Zheng W, Liu W J. Enhanced photocatalysis and its applications for waste water treatment[J]. Photochem Photobiol A Chem, 1999, 122: 57-60.
- [4]姚明明,杨 平,卢 萍,等. 光自洁膜的制备及表面处理[J]. 石化技术与应用,1999,18(1):13-15.
- [5]卢 萍,姚明明,张 颖,等. 过渡金属离子的掺杂对 TiO_2 光催化活性的影响[J]. 感光科学与光化学,2002,20(3):185-190.

信息之窗

第十届全国粉体工程学术会暨相关设备、产品、技术交流会 征文及报名通知(第一轮)

全国粉体工程学术会已开过九届了,在社会各界的支持、关心和帮助下取得了很大的成绩,为我国粉体工程技术发展起到了积极推动作用。为了进一步推动我国粉体工程技术的发展,促进相关领域的交流与合作,有关单位经协商决定,将于 2004 年 10 月或 11 月在广西南宁市召开第十届全国粉体工程学术会暨相关设备、产品、技术交流会。

会议主要内容及征文范围

(1)各种物料的粉碎、筛分、分级、分离、分散、混合、造粒、表面处理及干燥等;(2)粉体和粉体技术在环保、能源、生物、食品、农业、涂料、饲料、塑料、橡胶、制药等方面的应用;(3)粉体检测及制备过程中的控制技术;(4)粉体制备的各类设备及测试仪器;(5)非金属矿深加工及其产品在塑料、橡胶、涂料、油漆、造纸、陶瓷、阻燃剂、耐火材料及环境工程中应用研究;(6)矿物功能材料的制备与处理技术;(7)纳米粉体材料的制备技术及物理、化学性质研究。

征文要求

(1)凡拟向会议提交论文者,请于 2004 年 8 月底前将论文的电子文档发至: dongdafulong@mail.neu.edu.cn。确实没有上网条件的作者可将论文寄至:沈阳东北大学 139 信箱,并在信封上注明“会议论文”的字样;(2)论文字数控制在 5000 以内,并要 200 字以内的论文摘要,3~8 个关键词以及主要参考文献;(3)论文统一使用 WORD 文档排版,另请提供作者工作单位、详细通讯地址、邮编、联系电话、作者简介等资料。

联系单位:东北大学矿物材料与粉体技术研究中心

通讯地址:沈阳东北大学 139 信箱 邮编:110004

联系人:苗春省、印万忠、韩跃新 电话:(024)83680162 传真:(024)83680162

E-mail: dongdafulong@mail.neu.edu.cn

东北大学矿物材料与粉体技术研究中心
广西大学资源与环境学院
中国金属学会选矿专业委员会
中国选矿学会粉体工程学术委员会
辽宁省硅酸盐学会非金属矿专业委员会

2004 年第 2 期 中国粉体技术 7