

文章编号: 1000-2278(2002)01-0067-05

TiO₂ 光催化膜的成膜技术

陈国平 李启甲 陈 平

(西北轻工业学院)

摘 要

综述了 TiO₂ 光催化膜的各种成膜方法及其进展, 其中包括在陶瓷玻璃等耐热基材上的 TiO₂ 烧结法, 近年来发展很快的用于塑料等非耐热性材料的粘合剂成膜法, 以及用于无纺布的抄造法和水泥的混练法等。

关键词 二氧化钛, 光催化, 成膜

中图分类号: TQ174.1 文献标识码: A

THE FILM—FORMING TECHNOLOGY OF TiO₂ FILM PHOTOCATALYTIC

Chen Guoping Li Qijia Chen Ping

(Northwest Institute of Light Industry)

Abstract

In this paper, several kinds of film—forming methods and their development of membrane of photocatalytic TiO₂ film are discussed. The main contents of the paper include the TiO₂ roasting method substrate on heat resistance of ceramics, glass, metal etc, film—forming methods of adhesion agent developing quickly in recent years and heat non—resistance material such as plastics, paper—making method of non—woven fabrics and mixing method of cement.

Keywords titanium dioxide, photocatalytic, film—forming

1 前 言

近年来利用光催化技术生产的空气清洁机、抗菌砖和防雾膜等产品已逐渐进入市场, 引起人们的关注。目前所采用的光催化剂几乎都限定在二氧化钛上。氧化钛粉末在基材表面形成薄膜的过程一般称之为成膜。目前, 有关氧化钛成膜技术的研究十分活跃。

文献、专利和互联网介绍的利用光催化技术的成膜产品很多^[1-3]。表 1 列出了氧化钛光催化剂的成膜

方法, 大致可分为五类^[1, 4-5]。这些方法大多是通过改善下涂层的结合性以采取防止基材的劣化等措施来提高成膜质量。

2 光催化的原料

2.1 二氧化钛纳米粉

固体催化剂的活性一般与颗粒表面积成正比关系, 作为光催化剂使用时其颗粒大小应比作为颜料使用时更加微粒化。纳米级 TiO₂ 的晶格缺陷极少, 使得

收稿日期: 2001-10-08

作者简介: 陈国平, 西北轻工业学院材料科学与工程学院, 咸阳: 712081

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 1 氧化钛光催化剂的成膜方法

Table 1 Film forming method of TiO₂ Photo Catalyst

成膜方法	氧化钛原料	粘合剂(粘结剂)	实用例(含未实用化)
在基材表面涂覆钛化合物溶液之后, 600℃左右温度下烧结	钛醇盐 四氯化钛	—	照明器具、抗菌砖、防污玻璃、玻璃保冷食品盒
将分散于粘结剂溶液中的 TiO ₂ 涂覆于材料表面后, 室温~600℃温度下烧结成膜	氧化钛粉末 氧化钛浆料 氧化钛溶胶 氧化钛涂膜液	氟树脂、硅树脂、 甲基三甲氧基硅烷、 四乙氧基硅、乳胶漆、 釉浆、硅溶胶	涂料、涂膜剂、薄膜、板、荧光灯、 百叶窗、帐篷、浴缸、防雾镜、 脱臭过滤器、空气清洁机、抗菌砖、 透明隔音壁、水槽、防雾玻璃
将氧化钛粉末或其分散液与基材复合后, 通过混炼, 抄造, 在室温~600℃温度下成膜	氧化钛粉末 氧化钛浆料	—	具有净化 NO _x 功能的路面铺装、 道路隔音壁、水净化用混凝土块、 除臭纸、脱臭过滤器
将钛化合物的溶液以雾状喷射至室温~500℃温度下的基材表面成膜	钛醇盐 四氯化钛	—	太阳能电池
钛的氟化物溶液与基板间的配位体反应后成膜、热处理	氟钛酸铵	—	亲水膜、自洁膜

参与催化反应的电子和空穴的数量增加。目前在日本市场销售的氧化钛粉是将硫酸钛等钛化合物水解后, 加热至 200—600℃, 经水热处理促进结晶成长, 最后得到平均粒径为 7—20nm 的氧化钛产品^[6]。这些产品利用粘合剂成膜于基材上。

2.2 氧化钛浆料

在氧化钛粉末的悬浮水溶液中不含粘合剂。日本市售的这类氧化钛产品 TiO₂ 的含量可达到 (30—40) wt%, 一般是涂覆于基材表面后在 500℃以上烧成或采用粘合剂成膜。这时氧化钛的等电离点 pH 值为 5.5, 易凝聚。在浆料中加入酸、碱或聚乙二醇、三乙醇胺等分散剂, 可使其分散性得到改善^[6]。

2.3 氧化钛前驱体(钛醇盐等钛化合物)

高温烧结成膜技术应用较为广泛(见表 1)。如在四烷基异丙氧基钛或其水解物溶液中浸入玻璃基材, 提拉引上后, 在 500—650℃高温下烧成, 可在基材表面形成 20—100nm 厚的透明薄膜^[7]。

喷射法(SPD 法)是将包含四氯化钛、乙酰丙酮钛或钛醇盐等的有机钛化合物喷到高温加热的基板表面进行成膜的方法^[8]。近年来有用间歇的液滴喷雾方式, 使基板温度基本稳定, 从而得到优良薄膜的喷射法。还有人尝试采用超声波的喷射热分解法进行制膜。采用喷射热分解法容易控制 TiO₂ 薄膜的形成, 制膜速度较快^[4]

在 400—600℃高温下烧结成膜, 一般选择玻璃和瓷砖作为基材。蔬菜和水果本身会放出乙烯气体使其新鲜程度急剧下降, 用表面采有氧化钛薄膜的玻璃保冷食品盒来保存, 可长时间保持蔬菜和水果的新鲜度, 即使在高湿度下也不会发霉。因为氧化钛膜可以迅速分解乙烯气体, 且膜表面还具有亲水性、抗菌性。

使用有机聚合物也能得到牢固结合的薄膜^[10]。如在溶有四烷基异丙氧基钛和丙烯系树脂的乙醇溶液中浸渍玻璃纤维布(玻璃丝交叉), 取出后在 450℃下使其有机树脂分解, 就可在玻璃纤维布表面形成 TiO₂ 薄膜, 它在光照作用下可除去污水中的重金属离子和保持水果的新鲜度^[8]。还有在不超过 180℃温度下进行热处理的低温成膜工艺^[11]。

2.4 氧化钛溶胶(钛溶胶)

一般以硫酸法或水热法制成溶胶。硫酸法是将硫酸钛水解所得到的含水氧化钛放到高压釜中, 在 110—200℃的温度下进行水热处理, 形成 TiO₂ 结晶的溶胶。水热法是将硫酸钛等钛原料放入高压釜中进行水热处理, 然后水解形成溶胶^[12]。

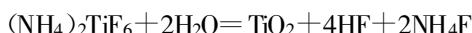
2.5 氧化钛涂膜液

日本市售的涂膜液系在钛溶胶中添加烷基硅酸盐等主要为无机系列的粘合剂而制成的^[13, 14], 一般可在常温下成膜。例如: 在氨水溶液中 TiO₂ 含量约为 6wt%, 有机粘合剂含量约为 TiO₂ 的 20wt%, 涂覆后可

得到透明性优良的薄膜。膜在 100℃下处理的铅笔硬度为 1H, 500℃下处理为 6H^[15]。若使用下涂层溶液, 也可在塑料和金属上涂膜, 得到的膜层厚度为 0.5μm 以下^[15]。

2.6 钛的氟化物

在氟钛酸铵与水生成 TiO₂ 的反应中, 加入 H₃BO₃、AlCl₃、NH₄Cl 等添加剂, 可使下述反应向右侧进行:



在反应中将玻璃基板插入溶液, 不经热处理即可直接在玻璃表面形成锐钛矿型及不定型 TiO₂ 膜。为使锐钛矿晶型含量提高, 一般可在 300—500℃下热处理^[5]。这种成膜方法称之为 LPD 法或液相沉积法。

3 下涂层

3.1 硅系化合物

在聚碳酸酯薄膜上涂覆由硅变性树脂、硅溶胶以及硅烷偶联剂混合成的溶液形成下涂层, 其上涂覆由硅变性树脂、硅溶胶以及钛溶胶混合成的溶液形成光催化层。这种具有光催化性能的薄膜透明, 经加热加压处理、层压加工, 可制成具有除臭、防污、抗菌、防霉等作用的室外广告牌、标示板、壁纸和食品托盘等多种产品^[16]。硅系化合物多与硅溶胶合用。

在含 20wt% 丙烯酸硅树脂的二甲苯溶液中加入相当于 30wt% 丙烯酸硅树脂的聚硅氧烷, 混合后用异丙醇制成稀释液(其中相当于 SiO₂ 固形物含量达到 20wt%)。将直管型荧光灯浸渍于该溶液中, 引上后在 100℃下干燥 120min 形成下涂层。将含有 20wt% TiO₂ 的硝酸酸性溶胶分散于含 SiO₂ 为 20wt% 的硝酸酸性溶胶中, 制成浸渍液, 再将前述涂有下涂层的荧光灯浸渍于该溶液中, 以每分钟 40cm 的速度引上, 在 120℃下干燥 30 分钟, 可得到涂有光催化层的荧光灯。这种灯已用在需要人工清扫场所如隧道内、公路上的照明^[17]。

3.2 硅溶胶、胶体硅

将胶体硅、氨基初期缩合物、乙烯系热可塑性树脂乳胶液以及聚乙烯醇分散于水中, 制成下涂层溶液, 涂覆于基材表面, 使之具有一定程度的亲水性^[17]。以胶体硅和 AlCl₃·6H₂O 那样的水溶性铝盐分散于水中制成下涂层溶液, 用海绵擦试涂覆于基材表面后, 也具有一定程度的亲水性^[18]。在后一种下涂层上, 涂覆含 8wt% 的氧化钛粒子和 2wt% 的烷基硅酸盐的硝酸溶液

作为光催化涂覆液, 在 20℃下晾干 20 分钟, 日晒 3 小时, 形成基材表面与水的接触角不到 5° 的亲水膜。若用于窗玻璃、窗框、外壁面等处, 可形成既有亲水性又有除臭防污、净化空气功能的薄膜^[18, 19]。

3.3 四乙氧基硅

在玻璃基材上涂覆, 加热至 450℃以上形成 SiO₂ 薄膜。因其可抑制玻璃中的钠离子向光催化层扩散, 所以能改善光催化层的光催化活性^[20]。

4 粘合剂

4.1 氟系列聚合物

氟系列聚合物可承受 TiO₂ 光催化的分解氧化作用, 但价格较高。为防止树脂覆盖于光催化剂微粒表面后降低催化活性, 使用有机粘合剂时应控制光催化剂微粒与光催化剂微粒+粘合剂之质量比最好为 70—98%。如: (1) 将氧化钛 9.8g、氟系列聚合物 0.8g、异氰酸酯系硬化剂 0.47g、钛偶联剂 0.76g、甲苯 22.5ml 的组成物, 涂覆于透明丙烯酸树脂基板上, 在 120℃温度下干燥 20min, 贴于水槽的内壁, 使藻类生物难于附着其上^[21]。(2) 将聚四氟乙烯微粒和 TiO₂ 微粒混合烧结后, 压延成薄板。氟系列树脂形成多孔结构, 厚度为 0.5mm, 外部气体可扩散至其内部。由于薄板中含 TiO₂, 其光催化作用可消除隧道中、停车场处的 NO_x 物及其它废气^[22]。

4.2 乳胶漆类

将氧化钛粉涂覆在活性炭纤维板上可作为环境净化材料。其方法是将氧化钛粉末和活性炭粉末加入水中, 添加硫酸铝, 制成氧化钛和活性炭的凝聚体分散液。再用活性炭纤维、聚酯纤维以及聚丙烯的水性浆料, 采用湿法抄造制成活性炭纤维板。在前述分散液中加入作为粘合剂的二氯乙烯系乳胶漆, 以 10g/m² 的用量涂覆在活性炭纤维板上制成环境净化材料, 可作为空气清洁机的除臭板^[23]。

在聚丙烯的乳化缩聚液中加入钛酸丁酯, 加热后制成胶体硅复合高分子乳胶。在乳胶中加入氧化钛粉末未经混合制成溶液, 涂覆于经过电晕放电后的氯乙烯薄膜上。涂有这种薄膜的百叶窗或照明灯具具有自洁效应^[24]。

4.3 硅系化合物

在玻璃或铝基板的表面预涂覆硅溶胶和甲基三甲氧基硅的混合溶液, 可得到硅系的下涂层, 再涂覆由锐

钛矿型的钛溶胶、硅溶胶与甲基三甲氧基硅组成的混合溶液, 在 150°C 下硬化, 形成光催化层, 连续在黑光灯下照射 5 天, 试样表面与水的接触角不到 3° , 呈高度亲水性。用于窗玻璃、眼镜片、内外墙等处, 使其具有防结雾、防污、自清洁的效果^[25]。

4.4 硅前驱体(四乙氧基硅)

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 之摩尔比为 $(60-90)/(40-10)$ 时可制成催化活性、附着性均良好的膜。向平均粒径为 6nm 的 TiO_2 酸性分散液中滴入四乙氧基硅, 其中 $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ 的固形物摩尔含量达 10% , 不需要特意添加水解催化剂, 在 30°C 下搅拌 3h 使反应充分进行, 然后将制成的溶液涂覆于玻璃板上, 形成 $0.75\mu\text{m}$ 的膜, 在 100°C 下干燥 1h, 通过乙醛的分解测定其光催化活性。由结果可知, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 之摩尔比为 $50/50$ 以下时对乙醛的分解量会急剧下降^[26]。

4.5 热可塑性粘合剂

在基材表面涂覆热可塑性粘合剂后再涂覆氧化钛胶, 然后进行热处理。热处理温度应比基材耐热温度低而比热可塑性粘合剂的软化点温度高。热处理后, 氧化钛层的下层一部分金属微粒将进入粘合剂层中, 与基材结合形成光催化层。在 390nm 以下紫外光照射下, 将光催化表面的表面剂分解并气化, 使光催化微粒 TiO_2 得以暴露在基材外表面^[27]。在瓷砖表面涂覆釉浆, 再用喷雾法将锐钛矿型 TiO_2 溶胶喷到其表面上, 再加热熔融釉浆, 便能得到有自洁作用的抗菌砖^[28]。在这种釉浆中也可添加具有抗菌作用的银离子或铜离子等。

4.6 硅溶胶、胶体硅

以氧化钛粉的硝酸酸性水溶液和作为粘合剂的硅溶胶进行混合的浆料溶液涂于紫外线杀菌灯的石英灯管上, 在 150°C 下干燥, 使 TiO_2 和 SiO_2 的合计用量为 $0.067-1.8\text{mg}/\text{cm}^2$, 可得具有光催化性能的光源。催化剂的用量达 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上时, 乙烯的分解能几乎是不变的。这种光源用于冷冻库中可分解果蔬放出的乙烯气体, 从而达到保鲜效果。为保持较好的催化活性, 粘合剂用量要减为催化剂成分的 $10-30\text{wt}\%$ ^[29]。

一般认为能使日常使用的纸表面存在光催化层的方法以涂布法较好。只采用无机系粘合剂的涂层结合强度不够, 因弯曲会产生微裂纹; 仅采用有机系粘合剂的涂层在光照下, 粘合剂会被分解而掉粉。因此作为光催化的粘合剂是采用胶体硅(无机粘合剂)与有机系粘合剂合用, 这样就能抑制光催化作用的掉粉, 即使纸

张对折弯曲也不产生裂纹, 可得到具有光催化性的除臭纸^[30]。

4.7 过氧化钛溶胶

将钛盐的水溶液水解后, 成为双氧水处理的非晶态过氧化钛溶胶, 其中 TiO_2 固形物含量约占 $0.6\text{wt}\%$ 。将这种溶胶涂覆于基材上, 在 $100-940^{\circ}\text{C}$ 下加热, 形成的附着性强、光催化活性高的锐钛矿型氧化钛薄膜具有光催化性能, 也可作粘合剂使用。将采用丙烯酸粘合剂结合的聚酯纤维、人造纤维无纺布作为基材, 在室温下涂覆过氧化钛溶液(TiO_2 为 $0.3\text{wt}\%$, pH 值为 5), 干燥前送入氧化钛粉沸腾罐中, 使所有表面附着氧化钛微粒, 用熨斗即可将氧化钛成膜于无纺布之上^[31]。

4.8 水玻璃

将 5 份氧化钛粉配合 45 份水玻璃, 用 50 份的水稀释, 然后用喷雾法涂覆在玻璃板或玻璃纤维板上, 在 130°C 下干燥 15 分钟后, 浸渍于盐酸溶液中, 溶出钠离子, 可得到 $5\mu\text{m}$ 厚的薄膜。这种方法在污水净化处理上得到了开发^[32]。

4.9 水泥、石膏

用水泥或石膏时, 应使光催化微粒与光催化微粒 + 粘合剂之质量比为 $5-25\%$, 使用除水泥、石膏以外的无机系粘合剂时应同使用有机系粘合剂一样质量比例为 $70-98\%$ 。如将氧化钛 0.2g 、白水泥 0.8g 、水 0.7g 的混合物涂覆于玻璃基板上, 室温下干燥, 则可制出能除去 NO_x 的光催化玻璃板。氧化钛的用量以降低水泥自身的强度为宜^[33]。

5 基 材

将园艺用轻石浸于氧化钛溶胶, 再放入氨水中中和, 最后在 600°C 温度下烧成成膜。用上述方法成膜于水槽底, 具有杀菌、除藻的效果, 而且还能减少霉菌散发的臭气, 降低 COD 值。上述成膜如省略烧成工艺, 浸含的 TiO_2 会流失掉^[34]。

在水泥中添加氧化钛、石膏、消石灰、吸附性物质(活性炭、硅凝胶), 加水混合搅拌制成硬化体, 可望用于街道公路上净化 NO_x 。因含有消石灰, 可将因 NO_x 氧化所产生的硝酸变成硝酸盐排除于光催化系统之外, 提高光催化的净化效率。而含有的吸附性物质夜间能吸附 NO_x , 到白天太阳光照射氧化钛后产生光催化作用, 可分解除去被吸附的 NO_x ^[33]。

6 结束语

目前,利用光催化作用的产品在日本已相当普及,在我国这方面的研究与开发正方兴未艾。今后关注的将是如何应用于环境保护、太阳能发电、抗菌防霉、自洁防污的产品上。而这些实际应用均与 TiO_2 的光催化剂的成膜技术相关。对于基材现在不再局限于传统的玻璃上,在金属、塑料等材料上已几乎没有限制。

参 考 文 献

- 1 竹内浩土,村泽贞夫,指宿尧嗣.光触媒の世界[R].工业调查会[C].日本,1998
- 2 藤岛昭,桥本和仁,渡部俊也.光クリーニング革命[M].シエムシー,1997
- 3 山田尚子.TRIGGER[J],1999,18(8):12
- 4 奥谷昌之.SPD法による TiO_2 薄膜形成の表面形态制御の試み[J].机能材料,2000,20(3):14-20
- 5 岸本广次,高滨孝一.酸化チタン被膜の制造方法[P].日本:公开特許公报.平11-147717,1999-06-02
- 6 岗田瑞穂,友成雅则,广田智明.酸化チタンの粒子上膜の制造方法[P].日本公开特許公报.平6-293519,1994-10-21
- 7 野村英司.酸化チタン光触媒材料[P].日本:特許公报.4-17098,1992-01-10
- 8 M. Tzakahashi et al. An outline of a spray Deposition [J]. J. Mater. Sci., 1989, 24: 243
- 9 早川信,小島栄一.保冷ジョーケース[P].日本:公开特許公报.平9-56535,1997-03-04
- 10 増田童司,川島孝一,高橋涉.有害物質処理用光触媒及び有害物質処理装置[P].日本:公开特許公报.平6-320010,1994-11-22
- 11 酒井澈,村上謙二,石川浩嗣.光触媒とその制造方法[P].日本:公开特許公报.平8-126845,1996-05-21
- 12 早川信,千国真.光触媒用酸化チタンソルおよび光触媒作用を有する多機能部材[P].日本:公开特許公报.平8-131834,1996.5.28
- 13 是洞猛.酸化チタン光触媒材料[STシリーズ][J].工业材料,1997.45(10):36-41
- 14 早川信.光触媒被膜形成用表面処理剤及びこの表面処理剤を用いた光触媒被膜の形成方法[P].日本:公开特許公报.平11-138688,1999.06.15
- 15 山本伸.光触媒コーティング剤[タイノック].工业材料,1999.47(6):32-35
- 16 木村信夫,深山重道.光触媒担持フィルムをラミネート加工してなる樹脂构造体[P].日本:公开特許公报.平11-138686,1999.5.25
- 17 木村信夫,阿部真治.光触媒担持照明灯[P].日本:公开特許公报.平9-171801,1997.6.30
- 18 早川信.光触媒被膜形成用表面処理剤及びこの表面処理剤を用いた光触媒被膜の形成方法[P].日本:公开特許公报.平11-152447,1999.06.08
- 19 早川信.光触媒被膜形成用表面処理剤及びこの表面処理剤を用いた光触媒被膜の形成方法[P].日本:公开特許公报.平11-156214,1999.06.15
- 20 N. Negishi et al. Formation and Sintering of TiO_2 Solid in the TiO_2 - SiO_2 [J]. Chem. Lett., 1995: 841
- 21 藤島昭,橋本和仁.光触媒体およびその制造方法[P].日本:公开特許公报.平7-171408,1995.07.11
- 22 西方聡,西村智明,天野功.汚染物質除去用の光触媒シート[P].日本:公开特許公报.平9-57096,1997.03.04
- 23 松下寿彦,奥恭行.光触媒を用いた環境浄化材料およびその組成物[P].日本:公开特許公报.平9-57096,1997.03.04
- 24 大上勝志,火置信也.耐水性光反射シート[P].日本:公开特許公报.平10-230559,1998.09.02
- 25 早川信,渡部俊也.光触媒を含有する防霧性コーティング組成物[P].日本:公开特許公报.平9-59041,1997.03.04
- 26 熊井浩,工藤秀二郎.光触媒用酸化チタン塗膜形成性組成物及びその制法[P].日本:公开特許公报.平8-164334,1996.06.25
- 27 早川信,千国真.光触媒用酸化チタンゾルおよび光触媒作用を有する多機能部材[P].日本:公开特許公报.平8-131834,1996.05.28
- 28 渡部俊也,火置信也.耐水性光反射シート[P].日本:公开特許公报.平11-20068,1999.01.26
- 29 佐倉其.エチレン分解光触媒ランプおよびエチレン分解装置[P].日本:公开特許公报.平6-304480,1994.11.01
- 30 友竹義明,中野修.光触媒脱臭紙[P].日本:公开特許公报.平11-117196,1999.04.27
- 31 緒方四郎.光触媒シート材[P].日本:公开特許公报.平10-16121,1998.01.20
- 32 高木俊幸.光酸化触媒の固定化方法およびこれを用いた廃水処理方法[P].日本:公开特許公报.平8-155308,1996.06.18
- 33 神谷清志,村田義彦,山田裕. NO_x 浄化機能をするセメント系水硬性組成物[P].日本:公开特許公报.平10-291849,1998.11.04
- 34 野村英司,吹田徳雄.光触媒体及びこれを用いた水の浄化方法[P].日本:公开特許公报.平7-148434,1995.06.13