

文章编号:1673-9981(2010)04-0613-05

超声喷雾热解法制备 TiO₂ 光催化 自清洁陶瓷及其性能研究*

李 达^{1,2}, 张 军^{2,3}, 邵乐喜^{2,3}, 卞洪飞², 李东珂², 杨元政¹

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 湛江师范学院 物理科学与技术学院, 广东 湛江 524048;
3. 广东省高校新材料工程技术开发中心, 广东 湛江 524048)

摘 要:为了制备成本低、高效低碳、自清洁能力强的卫浴陶瓷,文章采用超声喷雾热解法在普通釉面陶瓷上制备了 TiO₂ 薄膜,以亚甲基蓝为目标降解物,考察了沉积温度对 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响,采用 X 射线衍射分析仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对样品的晶体结构和表面形貌进行了表征.实验结果表明:TiO₂ 薄膜表面分布均匀,属于锐钛矿型,具有一定的择优取向.光催化实验和亲水性实验表明:当沉积温度为 350 ℃时,薄膜在紫外光照射 3 h 后,对亚甲基蓝的降解率可达 53.9%,并表现出良好的亲水性.

关键词:超声喷雾热解法; TiO₂ 薄膜; 陶瓷; 光催化性能; 亲水性能

中图分类号: O643

文献标识码: A

随着世界工业经济的发展、人口的剧增、人类欲望的无限上升和生产生活方式的无节制,世界气候面临越来越严重的问题.因此,新能源的探求和环境治理技术的研究已成为各国政府和各研究机构为低碳生活而开展的研究热点^[1].由于 TiO₂ 半导体光催化剂具有独特的光致特性,以及光催化特性所产生的抗菌除臭和超亲水性等功能,使其在环境领域展现出广泛的应用前景^[2-4].针对人们日常生活中清洁和消毒不够,厨房、卫生间的墙地砖、卫生洁具和餐具表面容易滋生细菌等问题,环保型的 TiO₂ 光催化自清洁陶瓷应运而生.目前,陶瓷科技工作者对 TiO₂ 光催化自清洁陶瓷已展开大量的研究,主要制备方法集中于溶胶凝胶法和浸渍提拉技术^[5-9].该方法可以制备出面积大、厚度可控的 TiO₂ 薄膜/陶瓷,但薄膜表面容易出现“彩虹效应^[6]”,并存在附着力不够、容易脱落、制备工序多、能耗大以及生产成本高等问题,使其难以工业化生产.

在 TiO₂ 光催化自清洁陶瓷的其它制备方法

中,喷雾热解法由于其不需要高质量的靶材或基板,也不需要任何真空设备,易于实现掺杂,实验条件简单,成本低廉,在大规模的工业生产中具有重大的优势^[10].但传统喷雾热解法是采用喷枪雾化的方式,喷枪雾化是将液体在气体的冲击作用下破碎成为液滴(雾滴),其雾化过程是在喷嘴内实现,借助于高压载气,喷枪将镀膜溶液雾化并携带至加热的衬底进行热分解反应,存在着雾化效率低,易带入外来杂质,雾化粒径不易控制,薄膜表面不均匀等弊端^[11-12].超声喷雾热解技术是在超声波的作用下使液体形成微细雾滴,并和气体形成气溶胶,然后被输送到衬底发生化学反应形成薄膜.该方法具有多组分、组分含量易控制、不易引入杂质、一次成膜、无须后处理、颗粒较小且均匀等优点.

本文对普通超声喷雾热解装置进行改进,利用两个缓冲室过滤掉大液滴,得到更加均匀的雾化颗粒,制备出表面均匀的 TiO₂ 光催化自清洁陶瓷,并对其结构及性能进行了表征.

收稿日期:2010-10-20

* 基金项目:湛江师范学院自然科学研究专项项目(ZL0801)

作者简介:李达(1981—),男,广东高州人,硕士研究生.

1 实验部分

1.1 TiO₂ 薄膜制备

在无水乙醇(溶剂)中分别加入乙酰丙酮(抑制剂)和钛酸丁酯(溶质),通过滴加硝酸(稳定剂)调节 pH=3,在 50 ℃ 下磁力搅拌 2 h,然后静置陈化若干小时,即制成浅黄色透明的钛酸丁酯溶液。

将普通卫浴釉面陶瓷用清水洗去表面的灰尘,再用洗洁精将残留在表面的有机物洗掉,然后分别

用丙酮和无水乙醇在超声波清洗器下清洗 15 min,将残留在陶瓷缝隙里的污物彻底去除。清洗后的陶瓷放置在石英管中与水平面成 30° 的陶瓷衬底托上,离喷嘴 10 cm,如图 1 所示。图 1 为改进后的超声雾化实验装置。图中的超声雾化器的功率为 25W,喷雾时间 1 h,缓冲室 A、B 起到二级缓冲作用,能有效地过滤掉雾气中的大颗粒液滴,使到达衬底的雾化颗粒更加均匀细小。实验把空白陶瓷记作 A,沉积温度为 300,350,400 ℃,并在真空管式炉中 500 ℃ 下退火 2 h 的样品分别记作 B、C 和 D。

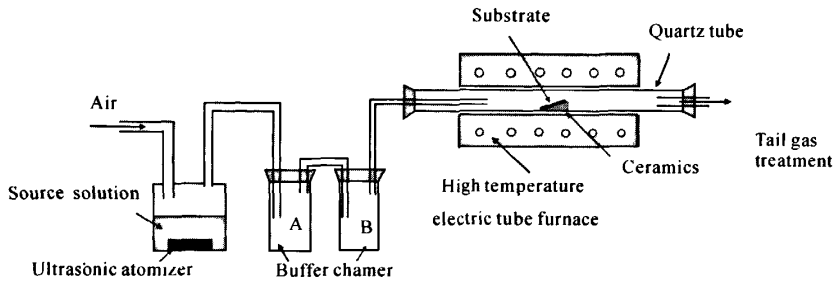


图 1 改进后的超声雾化实验装置图

1.2 TiO₂ 薄膜光催化活性及亲水性实验测试

TiO₂ 薄膜的光催化性能通过紫外灯 (MW1-Y13 型, 15 W, 主波长为 265 nm) 照射催化降解亚甲基蓝溶液 (2 mg/L) 来评价。在紫外光照射催化实验中,把面积为 1.5 cm×1.5 cm 的样品正面向上放置在直径为 8 cm 的平皿中,量取 20 mL 亚甲基蓝溶液浸没样品,其中灯/液垂直距离为 10 cm,每 5 min 用玻璃棒搅拌一次,每 30 min 取溶液在紫外-可见光光度计 (UV-2300 型) 中测量其透过光谱。用朗伯-比尔定律^[13] 计算脱色率来衡量亚甲基蓝溶液的降解率。

TiO₂ 薄膜的亲水性实验是通过微量移液器 (上海求精生化试剂仪器有限公司, WKY III-25) 量取 5 μL 的水滴,滴加在薄膜样品表面,然后放置紫外灯下 10 cm 处照射,每 10 min 利用游标卡尺测量薄膜表面形成的球冠直径和高度来计算接触角^[14]。

1.3 TiO₂ 薄膜表征

室温下,利用荷兰 Philips 公司生产的 Rigaku D/Max-IIIc 型 X 射线衍射仪分析薄膜样品的晶型结构,测定条件为:室温辐射源为 Cu 靶 K_α, λ = 0.154 056 nm,靶电压 40 kV,靶电流 40 mA,扫描

范围为 10°~70°,步长 0.03°;利用荷兰 Philips 公司生产的 XL-30 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜样品的表面形貌及颗粒大小;利用上海天美仪器有限公司生产的 UV-2300 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 测定亚甲基蓝溶液的透过光谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 是在釉面陶瓷衬底表面制备的 TiO₂ 薄膜 (图 2(C)) 和空白釉面陶瓷 (图 2(A)) 的 XRD 图谱。从图中对比可以看出,在沉积温度为 350 ℃ 时, TiO₂ 薄膜在 2θ = 25.3° 的位置出现了较为明显的锐钛矿 (110) 特征衍射峰,其强度由于空白釉面陶瓷的影响而减弱。在图 2(C) 中没有发现 TiO₂ 薄膜的其它衍射峰,这说明釉面陶瓷衬底表面制备的锐钛矿相 TiO₂ 薄膜在 (101) 面上具有一定的择优取向。

2.2 SEM 分析

图 3 是空白釉面陶瓷和不同沉积温度下制备的 TiO₂ 薄膜的 SEM 图。从图中可以看出,空白釉面陶瓷 (a) 的表面很平整,杂质少。当沉积温度为 300 ℃

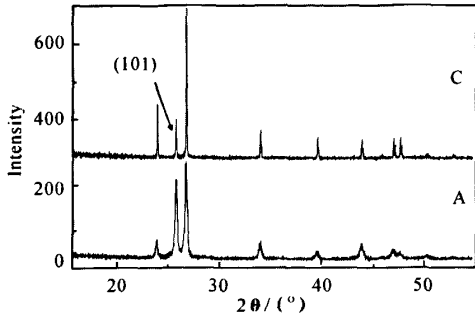


图 2 空白陶瓷和 TiO₂ 薄膜/陶瓷的 XRD 图

时,陶瓷表面形成了一层如薄巧克力片状的涂层,看

不出结晶颗粒,并且有裂纹的出现(b). 这可能是由于沉积温度低,原子的扩散能力较弱,没有充分聚合,薄膜还没有充分晶化,同时薄膜内外层产生不均匀的热应力,导致薄膜表面开裂. 当沉积温度为 350 °C 时,陶瓷表面出现了谷粒状的颗粒,分布较为均匀(c),由于喷雾时间较短,颗粒密度较低. 当沉积温度提高到 400 °C 时,薄膜表面的结晶颗粒有变大的趋势,但结晶度不明显(d). 原因是温度升高了,均匀细小的雾化颗粒在到达陶瓷衬底前已经蒸发,但又还没有达到固体升华温度,无法在陶瓷上成核生长,只有个别大的雾化颗粒才能结晶. 因此,薄膜的沉积温度是一个非常重要的制备条件,过高或过低的温度都不是理想的成膜条件.

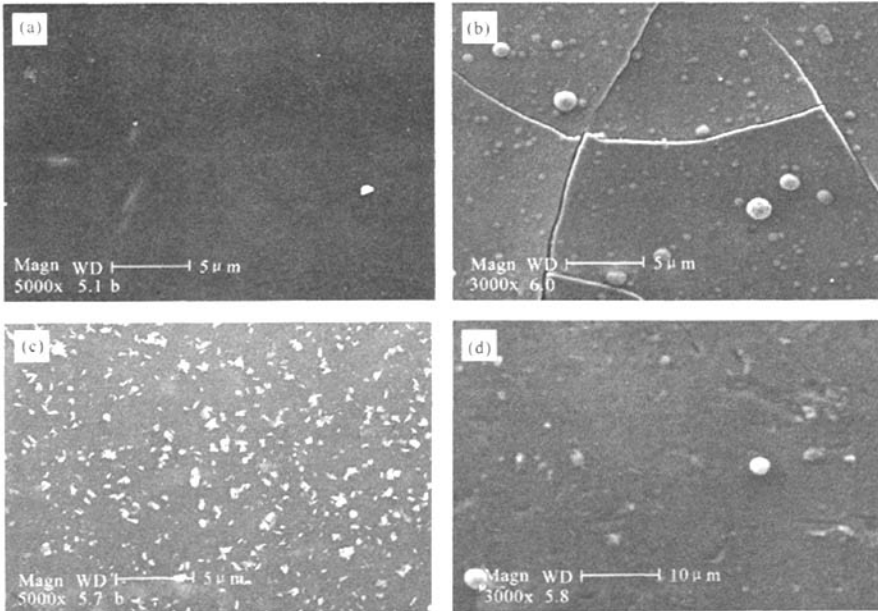


图 3 空白陶瓷和不同沉积温度下的 TiO₂ 薄膜的 SEM 图

2.3 光催化活性分析

图 4 是紫外光照射下样品对亚甲基蓝溶液的降解率. 由图 4 可知,紫外光照射 3 h 后,空白陶瓷对亚甲基蓝溶液的降解率为 8.9 %,而样品 B,C,D 的降解率则分别达到 41.1 %,53.9 %和 38.8 %,其中沉积温度为 350 °C 下制备的薄膜的光催化能力最强. 以上结果表明 TiO₂ 薄膜/陶瓷具有良好的光催化作用,可用于降解室内有机物.

2.4 亲水性分析

图 5 是空白陶瓷和 TiO₂ 薄膜上水滴的接触角随光照时间的变化曲线. 从图中可以看出,空白陶瓷和 TiO₂ 薄膜/陶瓷表面的水滴在光照前都具有很大的接触角;随着光照的延长,薄膜样品上的水滴都有不同程度的铺展,而空白陶瓷上的水滴的接触角减小不明显,光照 50 min 后水滴出现反弹,这是因为样品光照时表面从空气中吸附的憎水性有机物在

光照下被催化降解的缘故^[6];在 350 °C 下制备的样品的接触角在光照 60 min 时能小于 5°, 表现出良好的亲水性。这主要是在紫外光的照射下, 光激发电子和 Ti^{4+} 反应生成 Ti^{3+} , 空穴与表面桥氧反应形成氧空位, 水吸附在氧空位上, 最后和 Ti 反应在表面形成大量的羟基自由基, 从而薄膜表现出亲水性^[15]。

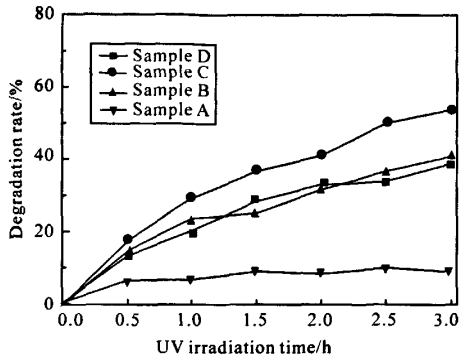


图4 紫外光照射下空白陶瓷和 TiO_2 薄膜对亚甲基蓝溶液的光催化活性

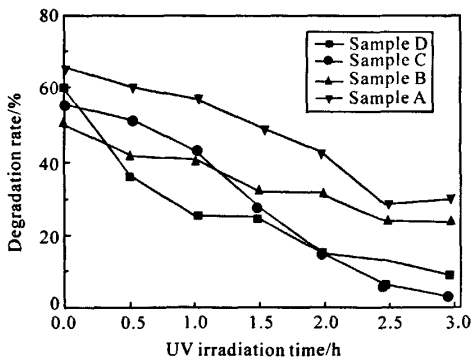


图5 空白陶瓷和 TiO_2 薄膜样品上水滴的接触角随光照时间的变化曲线

3 结论

采用改进型超声喷雾热解法在普通釉面陶瓷表面制备了 TiO_2 薄膜, 研究了沉积温度对其光催化活性及亲水性能的影响。结果表明, 薄膜的沉积温度

是一个非常重要的制备条件, 当沉积温度为 350 °C 时, 薄膜为锐钛矿型, 表面颗粒分布均匀, 光催化活性最高, 并且具有良好的亲水性能。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] HASHIMOTO K, IRIE H, FUJISHIMA A. TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44 (12): 8269-8285.
- [3] 邵绍燕, 楚英豪, 姚远. 纳米 TiO_2 在环境应用方面的研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31(3): 43-46.
- [4] 姜雪芹, 李东红, 景茂祥. 纳米 TiO_2 制备技术及其在光催化领域中的应用 [J]. 材料导报, 2009, 23(5): 79-82.
- [5] 刘平, 王心晨, 付贤智. 光催化自清洁陶瓷的制备及其特性 [J]. 无机材料学报, 2000, 15(1): 88-92.
- [6] 贺飞, 唐怀军, 赵文宽, 等. 二氧化钛光催化自洁功能陶瓷的研制 [J]. 武汉大学学报: 理学版, 2001, 47(4): 419-424.
- [7] 沈毅, 周明. 光催化自洁净陶瓷的研究与发展 [J]. 陶瓷学报, 2003, 24(3): 185-188.
- [8] 沃松涛, 陈俏, 崔晓莉, 等. 锐钛矿型 TiO_2 胶体制备抗菌陶瓷的特性研究 [J]. 真空科学与技术, 2003, 23(4): 251-254.
- [9] 史载锋, 包帆帆, 晋茜, 等. TiO_2 /陶瓷光催化自洁杀菌性能研究 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31(8): 109-112.
- [10] 马铭, 翁文剑, 杜丕一, 等. 喷雾热解 TiO_2 薄膜成膜机理及亲水特性分析 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(1): 120-124.
- [11] 刘桂君. 超声喷雾热解法制备钛酸锶钡薄膜工艺及性能研究 [D]. 成都: 成都电子科技大学, 2007.
- [12] 官华, 刘开平. 喷雾热解法制备薄膜技术 [J]. 中国陶瓷, 2004, 40(5): 33-35.
- [13] 徐小勇, 施卫国, 胡学兵, 等. 氮掺杂二氧化钛光催化降解亚甲基蓝的动力学研究 [J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(2): 332-335.
- [14] 刘贵昂, 张军, 何学敏. Ga 掺杂纳米 TiO_2 薄膜的制备及其光电特性 [J]. 无机化学学报, 2009, 25(11): 1939-1946.
- [15] 刘彭义, 叶勤, 唐振方, 等. 退火温度对纳米 TiO_2 薄膜结构和亲水性的影响 [J]. 真空科学与技术, 2004, 24(2): 133-136.

Preparation and properties of TiO₂ thin films by ultrasonic spray pyrolysis on ceramics

LI Da, ZHANG Jun, SHAO Le-xi, BIAN Hong-fei, LI Dong-ke, YANG Yuan-zheng

(1. Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. School of Physics Science and Technology, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China; 3. Development Center for New Materials Engineering Technology in Universities of Guangdong, Zhanjiang 524048, China)

Abstract: The TiO₂ thin films with lower cost, higher effective and low-carbon, were prepared on ceramics by an improved ultrasonic spray pyrolysis device with butyl titanate as the titanium source and ammonia as the nitrogen source. The surface morphology and crystal structure of the resulting films were characterized by SEM and XRD, respectively. The results show that TiO₂ films have a more uniform surface and polycrystalline anatase structure with (101) preferential growth orientation. The degradation rate for methylene blue solution can reach 53.9 % after 3h under ultraviolet irradiation. The hydrophilic test shows that the hydrophilicity of TiO₂ thin films can be improved to some extent.

Key words: ultrasonic spray pyrolysis; TiO₂ thin film; ceramics; photocatalytic activity; hydrophilic properties