

陶瓷基纳米二氧化钛膜的制备与性能研究

陈小泉, 刘焕彬

(华南理工大学资源科学与造纸工程学院, 广东 广州 510641)

摘要:控制钛氧有机物水解条件合成稳定的纳米二氧化钛胶体, X 射线衍射和扫描电子显微镜研究表明, 该胶体的胶粒为锐钛矿型晶体, 晶粒大小约 12 nm。将制得的纳米二氧化钛胶体喷涂于陶瓷表面, 经焙烧处理得到陶瓷基纳米二氧化钛膜。扫描电子显微镜和光催化反应实验显示, 陶瓷基纳米二氧化钛膜由致密的球形纳米二氧化钛粒子组成, 光照下具有好的分解有机物的能力和光诱导亲水性, 其光催化分解有机物的反应属于动力学一级反应。此陶瓷材料拥有良好的自洁净功能和光诱导亲水性。

关键词:纳米二氧化钛膜; 胶体; 喷涂法; 陶瓷基

中图分类号: TQ134.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)03-0034-03

Preparation and performance of nano-TiO₂ films on ceramic substrate

CHEN Xiao-quan, LIU Huan-bin

(School of Resource Science and Paper-Making Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A stable nanometered TiO₂ colloids were prepared from the hydrolysis of titanyl organic compounds by controlling the reaction conditions. The X-ray diffraction and scan electro microscopy (SEM) revealed that the colloidal TiO₂ was in an anatase crystalline particle form with a diameter of 12 nm. The nano-TiO₂ films on ceramic substrates can be obtained by spraying the nanometered TiO₂ colloids on a ceramic tile with a calcination treatment. The SEM and the experimental results of photo-catalytic reaction in the gas phase proved the film was composed of the compact nanometered spherical TiO₂ particles and had favorable capacity of decomposing organic compounds with photo catalysis, which was classified as one order kinetic reaction process, and light induced hydrophobicity. In addition, it was also proved that the ceramic tiles with the nano-TiO₂ films had an excellent self-cleaning and light induced hydrophilic functions.

Key words: nanometered TiO₂ films; colloid; spray method; ceramic substrate

纳米二氧化钛膜在光照下能够催化降解污染物^[1-2], 并产生超亲水作用^[3], 因此具有自洁净功能, 此外在光电转化和气敏元件的制备方面也有重要应用^[4-5]。制备纳米二氧化钛膜或 TiO₂-SiO₂ 复合膜的方法主要有溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法^[4,6]、液相沉积法^[7]、反应性阴极真空电弧沉积法^[8]、喷射热解沉积法^[9]、射频溅射法^[10]、化学表面反应法^[11]和钛氧有机物热解法^[12]等。陶瓷基纳米二氧化钛膜主要的成膜法是 Sol-Gel 法^[6]和喷射热解沉积法^[9]。本文将报道一种新的陶瓷基纳米二氧化钛膜的制备方法, 并研究膜的性能。利用自制的钛氧有机物低温水解制得稳定的锐钛矿型纳米二氧化钛胶体, 将该胶体喷涂于陶瓷表面, 一定温度下焙烧固化成膜, 对成膜胶体和陶瓷膜进行表征, 并测定它对有机物的降解性能和光诱导超亲水性。

1 实验部分

1.1 成膜胶体的制备

称取一定量的钛氧有机物 (按文献 [13]) 配成 10 mmol/L 的水溶液, 调节 pH = 2, 将该酸性钛氧有机物水溶液维持 60℃ 加热 10 h, 调整 pH 值使其絮凝, 高速离心分离, 除去清液, 将胶凝体加水分散, 得到透明的淡蓝色胶体, 二氧化钛浓度为 5 mmol/L。X 射线衍射 (XRD) 测定其胶体凝胶粉体的晶型, 扫描电子显微镜 (SEM) 观察其形貌, 激光散射法测定其粒径分布。

1.2 膜的制备

将上述制备的纳米二氧化钛胶体用高压喷枪喷涂于陶瓷表面, 陶瓷为白釉面瓷砖, 普通市售, 10 cm × 10 cm, 室温干燥, 400℃ 焙烧 15 min 即可。用 SEM 观

察膜的形貌,并进行表面元素能谱分析。

1.3 膜光催化降解有机物的测定

自制气相光催化反应器,体积约 10 L,内置一个二氧化碳测定仪(CEA-700 型)和带循环水夹层的光源。在光催化反应器中放置样品 2 块,注入乙醇蒸气 50 mL,开启二氧化碳测定仪,记录浓度数据,每隔 3~5 min 记录 1 次,一段时间后打开光源,记录反应器中二氧化碳浓度的变化。

1.4 膜表面光诱导超亲水性测定

陶瓷基二氧化钛样品(制备后放置数天)置于紫外光源约 5 cm 处,此处光强为 3 780 W/cm²。开启光源,一定时间后移开样品,冷却,测定水在表面的润湿角。表面润湿角测定仪为上海中晨公司产 JC2000A 型静滴接触角测定仪。

2 结果与讨论

2.1 成膜胶体的制备与表征

控制钛氧有机物水溶液的温度和酸性进行水解,得到稳定的纳米二氧化钛胶体。图 1 的 SEM 显示其胶体晶粒为球形颗粒;激光散射法测定该胶体平均粒径为 8 nm;图 2 是胶体凝胶粉体的 XRD 谱图,其吸收峰的分表明为锐钛矿型晶体。

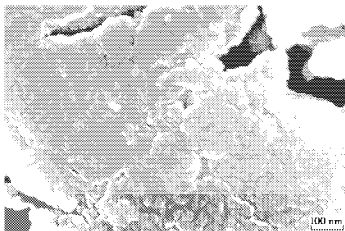


图 1 纳米二氧化钛胶体凝胶粉体的 SEM 图

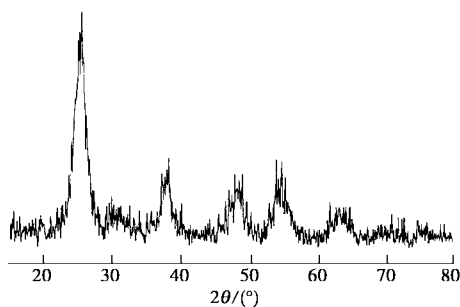


图 2 纳米二氧化钛胶体凝胶粉体的 XRD 谱图

2.2 膜的 SEM 形貌分析和表面元素分析

图 3(a)和图 3(b)分别是陶瓷基纳米二氧化钛膜不同放大倍率下的 SEM 照片。从图 3(a)所示,陶瓷表面的二氧化钛膜形貌与胶体凝胶粉体相同,为球形粒子,粒径约 14 nm。图 4 表明了喷涂有二氧化

钛膜的陶瓷表面组成元素能谱图,结果显示该陶瓷基二氧化钛膜包含有 7 种金属元素和 2 种非金属元素。由于电子轰击的深度大于二氧化钛涂层,因此钛和部分氧来自纳米二氧化钛膜,而其他的元素来自样品的陶瓷釉。

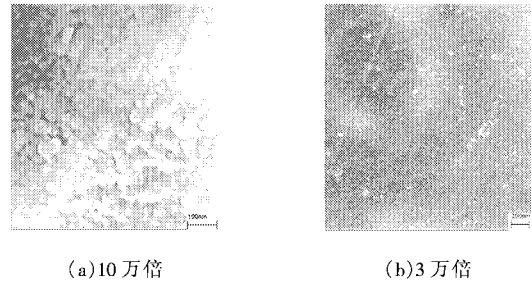


图 3 陶瓷基二氧化钛膜表面 SEM 图

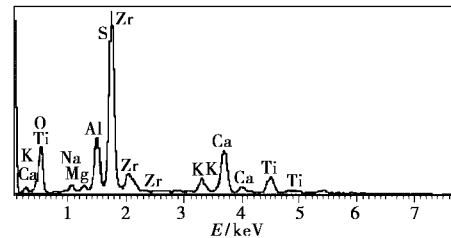


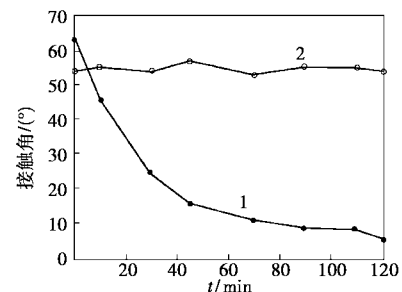
图 4 喷涂二氧化钛膜的陶瓷表面元素能谱图

2.3 膜对有机物气态乙醇的光催化分解

陶瓷基纳米二氧化钛膜光催化下无选择性分解有机物,用乙醇的光催化分解反应作为探针反应,测定陶瓷基二氧化钛膜对有机物的分解作用。乙醇的光催化分解属于一级动力学反应,实验测得线性相关系数为 0.97616,速率常数为 0.48754,CO₂ 生成速率表达式为 $c(\text{CO}_2) = 0.48754 t + 528.05741$ 。

2.4 膜的光诱导超亲水性

图 5 所示为陶瓷基二氧化钛表面和普通陶瓷表面水接触角随光照时间的变化曲线。



1—陶瓷基二氧化钛膜;2—普通陶瓷

图 5 陶瓷基二氧化钛膜表面与陶瓷表面接触角随光照时间的变化

当水滴在纳米二氧化钛膜表面时,水在陶瓷表面的接触角为 65°,光照 30 min 后,水在陶瓷表面的

接触角接近 25° , 此时水在自洁陶瓷表面已能完全平铺, 增加光照时间水在表面的接触角下降到 15° 以下。光照对普通陶瓷表面性质没有影响, 在 120 min 的光照时间中, 水在普通陶瓷表面的接触角均约为 54° 。

2.5 喷涂纳米二氧化钛膜陶瓷样品长时间放置后的自洁超亲水性

普通陶瓷和喷涂纳米二氧化钛膜陶瓷样品(自洁陶瓷)在室外放置 8 个月, 然后用水淋洗。水在自洁陶瓷表面可形成一层均匀水膜, 表现出超亲水性, 而在普通陶瓷上则不然; 当水干后普通陶瓷表面污渍没有变化, 而自洁陶瓷表面是洁净的。

3 结语

控制钛氧有机物水溶液的酸度和温度进行水解, 可以制得稳定的锐钛矿型纳米 TiO_2 晶体胶体。该纳米 TiO_2 晶体胶体在陶瓷表面经喷涂和焙烧得到纳米二氧化钛膜, 膜面由致密的颗粒状 TiO_2 晶粒组成。陶瓷基二氧化钛膜在光照下对有机物分子有较好的降解作用和光诱导超亲水性, 其有机分子光催化降解反应属于一级动力学反应。

参考文献

- [1] Sun Z F, Li Y G. [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60: 1965.
- [2] Yusuf M M, Imai H, Hirshima H. [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002, 25: 65.
- [3] Hata S, Kai Y, Yamanaka I, et al. [J]. *JSAE Review*, 2000, 21: 97.
- [4] Takahashi M, Tsukigi K, Uchino T, et al. [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 388: 231.
- [5] Tang H, Prasad K, Sanjinés R, et al. [J]. *Sensors and Actuators B*, 1995, 26-27: 71.
- [6] Zhao Q N, Yu J G, Zhao X J, et al. [J]. *China Ceramics*, 1999, 35: 16.
- [7] Wang X P, Yu Y, Hu X F, et al. [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 371: 148.
- [8] Bendavid A, Martin P J, Takikawa H. [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 360: 241.
- [9] Okuya M, Prokudina N A, Mushika K, et al. [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19: 903.
- [10] Mardare D, Tasca M, Delibas M, et al. [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 156: 200.
- [11] Schrijnemakers K, Impens N R E N, Vansant E F. [J]. *Langmuir*, 1999, 15: 5807.
- [12] Chen X Q, Gu G B, Liu H B. [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61: 1714.
- [13] Chen X Q, Gu G B, Liu H B. [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61: 1592. ■

中国化工欲组大型农药集团 国家开发银行鼎力给予支持

——通过重整农化企业资源提高我国支农产业的集中度和国际竞争力

2005 年 3 月 3 日, 国家开发银行与中国化工集团公司财务顾问团合同签字仪式在京举行。双方将通过合作, 加速我国农药产业优势企业重组整合, 实现规模效益, 提高国有农药企业的国际竞争力, 促进我国农化产业结构调整, 满足我国农业发展的需要。

农药是化工行业的重点产业, 对我国农业发展起着十分关键的作用。目前我国农药企业产业集中度较低, 布局分散, 规模偏小, 技术附加值低。我国现有农药生产企业近 2 600 家, 但在国际市场的占有率仅为 5%。为了提高我国农药产业的国际竞争力, 构筑农民增收的长效机制, 为实现中央 2005 年 1 号文件提出切实提高农民收入的目标提供可靠的物质保障, 加快农药企业重组, 做大做强我国农药企业已势在必行。

国家开发银行作为政府的开发性金融机构, 长期以来重点支持基础设施、基础产业、支柱产业和高新技术产业及配套工程建设, 积极支持中央企业发展和国家重点建设, 具有雄厚的资金实力和良好的顾问服务经验, 是国家政策性银行的主力, 经营业绩十分突出, 在国家经济发展和经济结构调整中发挥着重要作用。

中国化工集团公司作为国务院 2004 年批准组建的大型国有企业, 目前在我国化工领域具有较强的实力和竞争优势。中国化工的定位是“老化工、新材料”, 其主要任务是对化工关键领域、重要行业进行重组整合, 发挥中央企业在行业中的控制力、影响力和带动力。中国化工集团公司将在重组改造传统国有化工企业的过程中, 重点

发展化工新材料、基础化工原料以及化肥农药等支农产业, 并适当向上下游延伸。目前中国化工集团公司的产品布局覆盖化工的各个重要领域, 在农化领域有较强的产业基础和技术力量, 并有多项达到国际先进水平。为了增强我国农药化肥行业的竞争力, 满足农业发展要求, 中国化工集团公司将在国家有关部门的支持下, 由所属的中国明达化工矿业总公司对国内有优势的农药和化肥企业实施重组、整合, 组建企业集团, 进行整体规划, 加快其发展步伐。

中国化工集团公司副总经理雷志宏表示, 集团公司计划在 2 年内使中国明达公司资产规模和销售收入超过 50 亿元, 然后再用 2~3 年的时间发展成为资产规模与销售收入超百亿的产销研一条龙的大型农药集团。中国化工与国开行的合作, 必将促进我国农化行业的进一步发展, 也将加快中国化工的产业结构调整, 进一步与世界先进水平接轨, 使中国化学工业获得更快发展。

国家开发银行将在中国化工集团兼并、重组中国农药行业主要生产企业、科研院所的过程中, 从企业直接融资、发行企业债券、进行资产重组、引进战略投资者等资本运作方面与中国化工集团公司展开全面合作, 提供支持和帮助, 以加快我国农化行业结构调整和国际化的进程。

国家开发银行和中国化工集团公司的有关领导出席了签字仪式, 国家开发银行行长陈元、中国化工集团公司总经理任建新在协议上签字。(王晓雪)