

溶胶-凝胶法制备 TiO_2 复合陶瓷光催化膜 ——制备前驱物对膜性质的影响*

张玉红, 吴 鸣, 熊国兴, 吴合进, 杨维慎

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础研究重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 利用溶胶-凝胶法分别以异丙醇钛和 TiCl_4 为原料制备两种不同的二氧化钛溶胶, 浸涂在陶瓷膜上, 形成 TiO_2 复合陶瓷光催化膜。通过应用 QELS、XRD、BET、SEM、UV-vis 和荧光光谱等方法考察溶胶制备的前驱液对膜制备过程中的化学物理性质、膜结构和光学性质的影响, 发现由异丙醇钛制备的溶胶粒度小而均匀, 能够在陶瓷基膜上可以形成致密的孔分布均匀窄小的 TiO_2 膜, 并且其吸收光谱和荧光光谱发生“蓝移”现象, 具有明显的量子尺寸效应。

关键词: 溶胶-凝胶; 二氧化钛; 复合陶瓷膜; 光催化膜

中图分类号: TB332

文献标识码: A

1 引言

八十年代, 人们研究发现半导体可有效地将有机污染物完全催化氧化成二氧化碳、水、氯离子等无机物^[1~3], 同时随着全球环保意识的深刻化, 使光催化消除有机物污染(空气和水中的有机污染物)引起科技界广泛的兴趣。九十年代以来并已在水的油污处理、隧道和厨房中有机废气的消除等方面获得实际应用。 TiO_2 作为光催化剂具有高活性、安全、廉价、无污染等优点, 是最有开发前途的绿色环保催化剂之一。然而目前大多数研究局限于 TiO_2 粉末分散悬浮体系, 由于悬浮体系存在难以分离和回收, 容易中毒和凝聚的缺点, 因此 TiO_2 的固载化和反应分离一体化成为光催化领域中很有挑战性的课题之一。催化膜作为具有反应与分离双功能的新材料和膜催化作为反应分离一体化的过程成为催化新材料与新过程研究的热点。利用溶胶-凝胶法将 TiO_2 固载在多孔底膜上形成纳米半导体的光催化膜材料, 用于光催化消除水中有机残留物, 这将对发展催化膜的制备技术与开发半导体光催化新材料和光催化消除有机残留物的新过程方面具有重要的应用价值。

本文分别以异丙醇钛和以 TiCl_4 为原料利用溶胶-凝胶法制备了粒度分布均匀的二氧化钛溶胶浸涂在 Al_2O_3 陶瓷基膜上, 经热处理形成 TiO_2 复合陶瓷膜, 应用准弹性激光散射技术(QELS)、XRD、BET、SEM、紫外-可见吸收光谱(UV-vis)和荧光光谱考察了溶胶制备的前驱液对溶胶的性质、膜制备过程中的物理化学性能、膜结构和光学性能的影响。

2 实验

2.1 二氧化钛溶胶的制备

方法一: 取一定浓度的异丙醇钛和异丙醇的混合溶液, 30

下滴加到一定体积的二次去离子水中, 形成白色沉淀, 加入适量的 1.6mol/L 硝酸溶液, 在 30℃ 下解胶 48h, 即可得到稳定的溶胶。

方法二: 将 TiCl_4 和 HCl 的混合溶液, 在室温下滴加到一定体积的二次去离子水中, 再加入氨水调节 pH 值为 5~7, 生成白色沉淀, 过滤洗涤至无 Cl^- 离子后, 将此沉淀物放入到一定水中, 加入适量硝酸溶液, 30℃ 下解胶 24h, 得到稳定的溶胶。

2.2 膜的制备与表征

采用浸渍涂膜法在平均孔径为 1.6 μm 的多孔 Al_2O_3 陶瓷板上沉积上述制备的二氧化钛溶胶, 凝胶态膜在 5% 相对湿度为 65% 的条件下干燥 2 天, 然后在 450℃ 空气气氛下焙烧 3h, 即制得 TiO_2 的光催化膜。方法一制得的膜标记为 TM-sol, 方法二制得的膜标记为 TM-Cl。

溶胶的粒度分布是利用准弹性激光散射原理在 N4 Plus (Coulter 公司, America) 粒度仪上测得。测试样品未加任何分散剂。测试条件: He-Ne 激光器波长: 10mW; 入射激光与检测器之间角度为 90°; 测试运行时间为 120s。

TiO_2 担载膜的比表面积和晶相是通过测定相同条件下制备的非担载膜的比表面积和晶相确定的。比表面积的测定采用液氮温度(77K)下 N_2 吸附法在 OMNISORP-100CX 型全自动物理化学吸附测试仪(美国 Coulter 公司)上完成。XRD 分析在 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上进行, CuK α 射线, 电压 40mV, 电流 100mA。

利用电子扫描显微镜(SEM)来观察膜的形貌及界面结构。通过紫外-可见吸收光谱和荧光光谱分析 TiO_2 膜的光学性质。以未担载的基膜为参比, 在装有积分的 HITACHI 200-10 型(日本)紫外-可见分光光度计上测波长为 200~500nm 的紫外-可见吸收光谱; 荧光光谱在 HITACHI MPF-4 型荧光光谱仪上完成, $\lambda_{\text{ex}} = 280\text{nm}$, 扫描波长范围 200~500nm, 狭缝宽度 8nm, 倍增电压 700V。

3 结果与讨论

3.1 溶胶的制备

用溶胶-凝胶法制成的陶瓷膜, 其可能的最小孔径取决于溶胶中一次初级粒子(primary particle)的大小, 膜的孔径分布及孔的形状分别取决于胶粒的粒度分布和胶粒的形状^[4]。因此, 具有超细胶粒和单一粒度分布的溶胶的制备是获得孔径为几纳

* 基金来源: 国家自然科学基金项目(29873050)及中科院重大项目(KJ951-A1-505)资助

收稿日期: 1999-06-14

米、单一孔径分布的陶瓷膜的关键。

在溶胶制备过程中, $[H^+]/[Ti]$ (摩尔比) 是影响溶胶粒度和稳定性的关键因素^[5]。我们采用不同的 $[H^+]/[Ti]$ 比, 利用动态光散射技术对其溶胶的粒度及分布进行测试, 发现两种方法均在 $[H^+]/[Ti] = 0.4$ 时制备的溶胶粒度最小, 最稳定, 而且醇盐法制得的溶胶粒度比 $TiCl_4$ 为原料制得的溶胶粒度小, 它们的平均粒度分别为 18.2nm 和 68.6nm (如图 1 所示)。由醇盐制得的溶胶粒度分布窄, 占质量 90 % 的胶粒直径分布在 10 ~ 25nm 范围内, 而由 $TiCl_4$ 制备的溶胶粒度分布较宽, 占质量 90 % 的胶粒直径分布在 40 ~ 80nm。利用透射电镜观察上述溶胶, 可以发现它们的胶粒均呈球状。

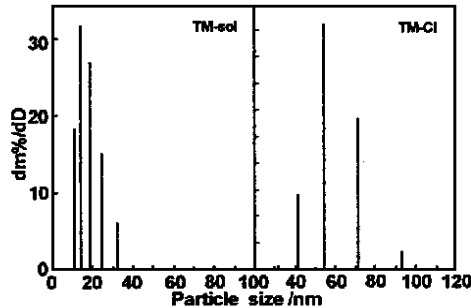


图 1 TM - sol 和 TM - Cl 溶胶的粒度分布图

Fig 1 The particles size distribution of TM - sol and TM - Cl sol

3.2 膜形成过程中的物理化学变化

由于担载型 TiO_2 膜中 TiO_2 顶膜非常薄 (一般不超过 20 μm), 底膜非常厚 (一般不低于 1mm), 因此很难直接研究担载 TiO_2 膜的物理化学性质, 通常用相同条件下制成的非担载膜代替担载膜进行表征。通过非担载膜的 TG、DTA、XRD 和 BET 的表征来研究担载膜在干燥、焙烧过程中凝胶的变化, 晶相变化和孔结构及表面积的变化。

3.2.1 组成的变化

通过差热和热重分析可以研究膜在热处理过程中, 凝胶层转变成膜的组成变化。从凝胶 TM - sol 和 TM - Cl 的热分析曲线上可以看出, 从室温到 800 发生了两个变化: 对于 TM - sol 凝胶, 室温 ~ 220 , 是凝胶网络中凝聚状态的水或残余的醇水的蒸发峰; 360 ~ 430 , 是凝胶分子中表面 - OH 基的脱除, 这两个过程均为吸热反应, 450 后无明显热现象发生; 对于 TM - Cl 凝胶, 室温 ~ 220 仍为凝胶网络中的水的蒸发, 260 ~ 450 则为 NH_4Cl 的分解峰, NH_4Cl 的晶相在 XRD 分析中已经发现, 这是由于在溶胶制备过程中, 用以调节 pH 值的氨水与制备前驱液中的 Cl^- 生成 NH_4Cl 所致, 450 后也无明显的热现象发生。所以对于担载膜在 450 焙烧 3h 是适当的。

3.2.2 物相的变化

用 X 射线衍射 (XRD) 对经不同温度烧结的样品进行研究, 以了解在焙烧过程中晶相的变化。图 2 为 TM - sol 和 TM - Cl 样品未经焙烧和在不同温度焙烧后的 XRD 谱图。对于 TM - sol, 未经热处理的凝胶具有锐钛矿晶相, 当它的各晶面的衍射强度相对较弱, 450 焙烧后的 TM - sol 晶相保持为完整的锐钛矿型, 600 焙烧后则变为锐钛矿和金红石的混合晶相。对于 TM - Cl, 未经热处理的凝胶也具有弱的锐钛矿晶相, 但在其中存在明显的 NH_4Cl 晶相, 450 焙烧后 NH_4Cl 晶相消失, 表现为锐钛矿型,

600 焙烧后也为锐钛矿和金红石的混合相。据大多数研究发现, 金红石型 TiO_2 的光催化反应活性较低, 因此在膜的制备过程中 450 焙烧, 保持 TiO_2 的锐钛矿晶型是适合的。

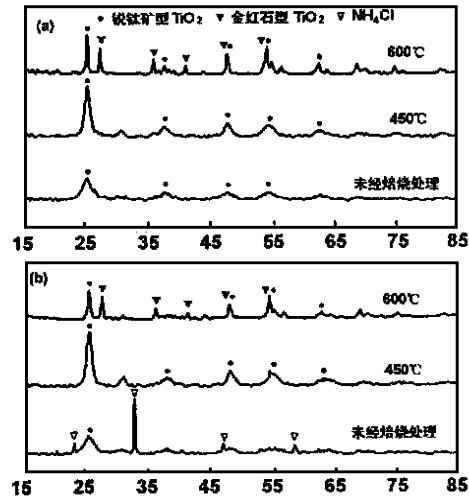


图 2 (a) TM - sol 和 (b) TM - Cl 经不同温度处理后的 XRD 谱图

Fig 2 XRD spectra of (a) TM - sol and (b) TM - Cl after treatments at different temperatures

3.2.3 孔结构与比表面

孔径是膜的一个重要的结构参数, 而且作为催化材料, 多孔膜的比表面也是一个重要的参数。我们用低温氮吸附法来研究由两种不同前驱物制备的 TiO_2 膜经 450 焙烧后的表面积和孔结构。它们的表面积和孔体积数据列于表 1。

表 1 TM - sol 和 TM - Cl 经 450 焙烧后的表面积及孔体积

Table 1 The special surface area and pore volume of TM - sol and TM - Cl

| 样品 | 表面积 S (m^2/g) | 孔体积 V_p (ml/g) | 平均孔径 R_p (nm) |
|----------|---------------------|----------------------|-----------------|
| TM - sol | 95.74 | 0.1003 | 2.10 |
| TM - Cl | 74.68 | 0.1116 | 2.99 |

从表中数据可知, 由异丙醇盐制备的 TiO_2 TM - sol 的表面积比由 $TiCl_4$ 制备的 TiO_2 TM - Cl 的表面积大, 孔体积和平均孔径则都略小于 TM - Cl。由于它们的孔径非常窄小, 所以它们的孔体积都比较小。图 3 分别显示了它们的孔径分布。

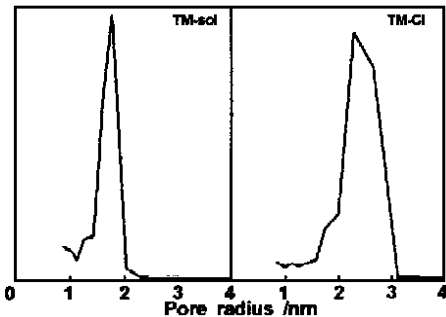


图 3 TM - sol 和 TM - Cl 膜的孔径分布

Fig 3 The pore size distribution of TM - sol and TM - Cl calcined at 450

TM - sol 具有单一的孔分布, 其最可几孔径约为 1.8nm 左右, 而 TM - Cl 的孔径分布比 TM - sol 的孔径分布宽, 其最可几孔径约在 2.3nm 左右。由它们的吸附等温线可知, 它们均为中

孔材料。它们孔分布的差别是由于它们不同的粒度分布所决定的。由于 TM - sol 溶胶的一次粒子具有单一细小的粒度分布, 所以 TM - sol 膜具有均一的窄孔径分布。因此, 为了得到致密的窄孔分布的膜, 制备出稳定的单一粒度分布和超细粒度的溶胶是很有必要的。

3.3 膜的形貌与结构

图 4 为利用上述两种溶胶制得 TiO_2 担载膜的电镜照片。由图 4(a) 和 (b) 可知, 均匀的一层 TiO_2 沉积在多孔衬底上, TM - sol 膜的平均厚度为 $13\mu\text{m}$, TM - Cl 膜的平均厚度为 $14\mu\text{m}$, TiO_2 层与衬底之间结合较好。图 1(c) 和 (d) 显示了两种方法制备的膜表面形貌。由图可以观察到 TiO_2 粒子堆积的情况, 发现 TM - sol 膜的 TiO_2 粒子与 TM - Cl 膜的 TiO_2 粒子相比小得多, 并且粒子之间堆积得更紧密。这是由于涂膜时溶胶颗粒粒度不同所致, 溶胶颗粒越小, 制得的膜越致密。因此, 在膜的制备过程中, 制备稳定的粒度小而均一的溶胶是至关重要的。但可以看到膜表面仍有缺陷存在, 这是由于底膜的不均匀所引起的。目前我们正在进行这方面的改善工作。

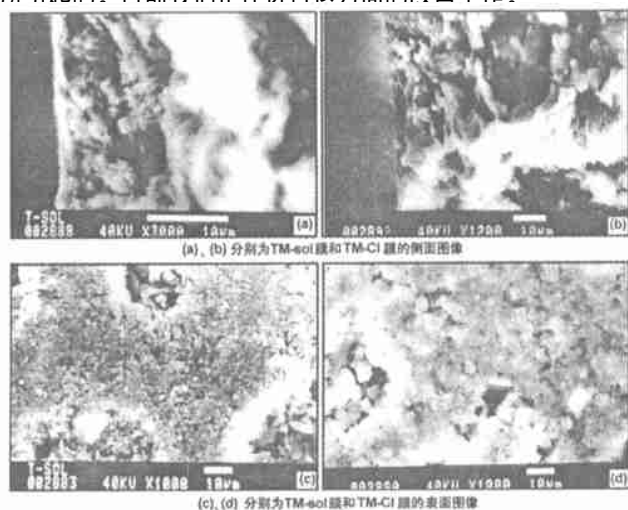


图 4 TiO_2 复合陶瓷膜的 SEM 电子显微镜照片

Fig 4 SEM of TiO_2 supported membrane

3.4 膜的光学性质

图 5 为以衬底基膜为参比的 TM - sol 和 TM - Cl 膜的紫外 - 可见吸收光谱和荧光光谱。块体 TiO_2 的吸收光谱的吸收边为 388nm , 荧光光谱特征峰在 410nm ^[6]。由图可知, 在我们的陶瓷 - Al_2O_3 基膜上已形成了一层 TiO_2 膜, 显示出 TiO_2 的特征吸收光谱和荧光光谱性质。TM - sol 膜的紫外 - 可见吸收

光谱的吸收边为 371nm , 荧光特征峰为 385nm , TM - Cl 膜的吸收边为 382nm , 荧光特征峰为 400nm 。同时, TM - sol 膜由于顶膜 TiO_2 的粒度小, 吸收边和荧光峰发生“蓝移”, 具有明显的量子尺寸效应。

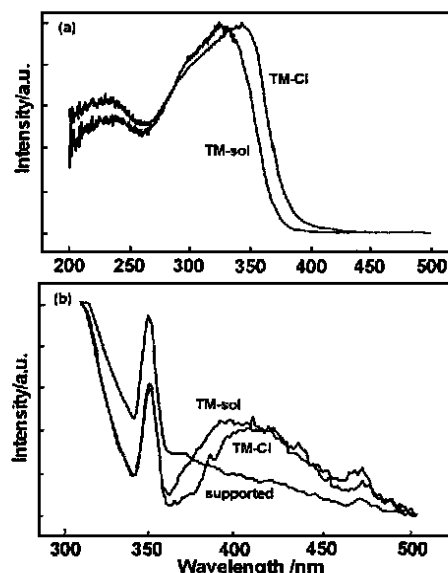


图 5 TiO_2 复合陶瓷膜的紫外 - 可见吸收光谱与荧光光谱

Fig 5 The UV - vis absorption (a) and fluorescence spectra (b) of TiO_2 supported membrane

4 结 论

由上可知, 在膜的制备过程中, 制备稳定的粒度小而均一的溶胶是至关重要的。通过不同原料异丙醇钛和 TiCl_4 制备溶胶粒度及膜的化学物理性质, 膜结构和光学性质的比较, 发现由异丙醇制备的溶胶粒度小而均一, 能够在陶瓷基膜上可以形成致密的孔径分布均一窄小的 TiO_2 膜。

参 考 文 献

- 1 Matthews R W. [J]. J Catal, 1986, 97: 565
- 2 Serpone N, Pelizzetti E, ed. Photocatalysis Fundamental and Application [M]. Wiley, New York, 1989
- 3 Ollis D F, Al - Ekabi H, ed. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air [M]. Elsevier, Amsterdam, 1993
- 4 Gavrilov V Yu, Zenkovets G A, Kryukova G N. [J]. Stud Surf Sci Catal, 1998, 118: 609
- 5 张玉红, 吴鸣, 熊国兴, 等. [J]. 催化学报, 1999, 20(3): 305
- 6 Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 16646

Preparation of TiO_2 Supported Ceramic Membranes by Sol - Gel Method ——Influence of Precursor on the Properties of Membranes

ZHANG Yuhong, WU Ming, XIONG Guoxing, WU Hejin, YANG Weishen

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics,

The Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, China)

Abstract: Two types of TiO_2 supported ceramic membranes were prepared by dipping on - Al_2O_3 substrates with TiO_2 sols, which were prepared by sol - gel method from titanium tetraisopropoxide and TiCl_4 , respectively. In order to study the effects of preparation precursors on the properties of membranes, the physico - chemical properties, structure and Spectroscopic properties of membranes were characterized by QELS, XRD, BET, SEM, UV - vis and fluorescence spectra. It was found that the particle size of sol prepared from titanium tetraisopropoxide were so small and uniform to form a TiO_2 membrane with ultrafine pores and narrow pore size distributions. Moreover, obvious "blue shifts" of UV - vis absorption and fluorescence spectra displayed a typical quantum - size effect on TiO_2 membrane prepared from titanium tetraisopropoxide.

Key words: sol - gel; titanium dioxide; supported ceramic membranes; photocatalytic membrane