

文章编号: 1000-582X(2002)07-0067-02

焙烧温度对 TiO₂ 薄膜的光催化氧化性能的影响^{*}

刘仁龙¹, 张丙怀², 张云怀³

(1. 重庆大学 动力工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044;

3. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044)

摘要: 采用溶胶—凝胶法制备 TiO₂ 薄膜(玻片为载体), 比较在不同的焙烧温度下制备的 TiO₂ 薄膜对有机物的光催化氧化性能, 用 D/XAX-1200 全自动 X 射线衍射仪检测在不同的焙烧温度下制备的 TiO₂ 薄膜的晶型结构, 计算其锐钛型和晶红石晶型所占比例, 从而确定通过控制焙烧温度来控制各种不同比例的晶型结构, 提出温度对 TiO₂ 薄膜对有机物的光催化氧化性能的影响机制。

关键词: 焙烧温度; TiO₂ 薄膜; 晶型; 光催化活性

中图分类号: O644

文献标识码: A

TiO₂ 作为光催化剂的一种, 不仅无毒、价廉、稳定、使用寿命长、不需要昂贵的氧化剂就能使多种有机物完全降解, 而且还能被波长为 380 nm 左右的近紫外光激发, 几乎可以无选择性地降解各种有机污染物。因此, TiO₂ 光催化氧化作为一种处理难降解有机物的方法引起了广泛的重视^[1]。

TiO₂ 的晶型主要有锐钛型和金红石型, 其中金红石型几乎没有光催化氧化活性, 而锐钛型则具有光催化氧化活性。在波长小于 400 nm 光照射下, 价带电子被激发到导带, 形成空穴—电子对, 在电场作用下, 电子与空穴发生分离, 迁移到粒子表面的不同位置。分布在表面的空穴 h⁺ 可以将吸附在 TiO₂ 表面的 OH⁻ 和 H₂O 分子氧化成 OH· 自由基。OH· 自由基的氧化能力很强, 能氧化大部分的有机污染物为无害物质, 而 OH· 自由基对反应物没有选择性, 因而在光催化氧化中起决定性作用^[2-5]。文中就 TiO₂ 薄膜的制备工艺中焙烧温度对其光催化氧化性能的影响进行研究。

1 实验

采用溶胶—凝胶法制备 TiO₂ 薄膜(玻片为载体), 即按 $n[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4] : n(\text{EtOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2] = 1 : 26.5 : 1 : 1$ 的比例, 准确称取一定量的钛酸丁酯[Ti(OC₄H₉)₄ C. P. 级]溶于无水乙醇中, 缓慢

加入少量水, 用二乙醇胺延缓其水解, 不断搅拌下得到稳定的 TiO₂ 溶胶, 最后加入不同量的聚乙二醇(分子量为 2 000, 简称 PEG), 搅拌 30 min, 得到稳定、均匀、清澈透明的黄橙色溶胶。用洁净的普通玻璃载片作基体从溶胶前驱体中采用浸渍—提拉法(提拉速度为 2 mm/s)制得湿膜, 在 100 °C 下干燥 5 min 后, 放入马福炉中焙烧 1 h, 取出自然冷却至室温, 即得到多孔 TiO₂ 薄膜。在焙烧玻片时, 同时在 450 °C、500 °C、550 °C、650 °C 4 个温度下进行。取 4 个 250 mL 的烧杯, 加入 200 mL 废水样, 然后分别放入 4 块不同温度下焙烧得到的玻片, 置于高压汞灯下照射 5 h, 比较其对苯酚及 COD 的去除率。

将制得的 TiO₂ 光催化剂用 D/Max-1 200 全自动 X 射线衍射仪(日本理学公司)进行检测, 计算其中锐钛型 TiO₂ 的比例。

2 结果与讨论

在不同焙烧温度下制得的 TiO₂ 光催化剂对苯酚的去除率如图 1 所示。从图 1 可看出, 在焙烧温度为 550 °C 时得到的玻片不论是对苯酚去除率还是 COD 的去除率都较其它温度下高。这是因为 TiO₂ 晶型对催化活性具有重要作用, 而焙烧温度又对 TiO₂ 的晶型转变起决定性作用。在 TiO₂ 的两种晶型中, 单一晶型的

* 收稿日期: 2002-03-05

基金项目: 国家“春晖计划”资助项目

作者简介: 刘仁龙(1966-), 男, 四川郫县人, 重庆大学讲师, 博士研究生。主要从事化学及化工环保的理论与应用研究。

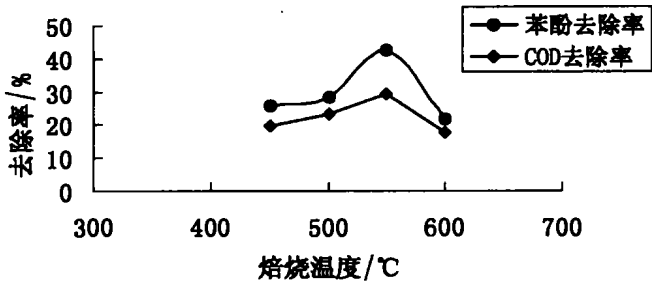


图1 不同温度下苯酚和 COD 去除曲线

催化活性不高,而以一定比例晶型共存的复配晶型,其催化活性更高。因此,通过控制晶型的转变温度,可以得到最佳的复配晶型,取得高的催化活性。根据实验结果,在 550 °C 焙烧得到的玻片对苯酚及 COD 的降解效果最为理想,由此可推断出在 550 °C 时, TiO₂ 是以复配晶型存在的,因而显示了较高的催化活性。

锐钛型 TiO₂ 的含量按如下公式进行计算^[5]:

$$\text{锐钛型 TiO}_2 = 1 / (1 + 1.265 I_R / I_A)$$

I_A 为锐钛型的最强衍射线的强度,出现在 $2\theta = 25.3$ 左右;

I_R 为金红石型的最强衍射线的强度,出现在 $2\theta = 27.5$ 左右。

通过计算,得到了在不同温度下制得的 TiO₂ 光催化剂中锐钛晶型的比例(如表 1):

表 1 不同焙烧温度下锐钛型 TiO₂ 比例

焙烧温度/°C	400	450	500	550	600	650
锐钛矿含量/%	100	100	87.13	85.79	22.38	1.58

由表 1 可知,达到一定的温度后,随着焙烧温度的增加, TiO₂ 晶体中锐钛型的含量逐渐减少,而金红石型的含量逐渐增加。也就是说随着温度的升高, TiO₂ 晶体的晶型由锐钛型向金红石型转变,其转变温度在 450 ~ 500 °C 之间。样品焙烧温度升高,粒子表面由于其较高的表面能,一部分从锐钛型转变成金红石型,该转变过程相当缓慢,在短时间内不易达到平衡。随着粒子表面金红石型比例的逐渐增加,膜的厚度增大,电子—空穴向粒子表面的迁移路程增长,其复合的几率增大,并逐渐趋于纯金红石型 TiO₂ 的性质,故其催化效果逐渐下降。这就是焙烧温度对 TiO₂ 薄膜的光催化氧化性能的影响机理。

参考文献:

- [1] 张梅. 纳米 TiO₂——一种性能良好的光催[J]. 化工新型材料, 1999(4): 521 - 525.
- [2] 江立文. 负载型 TiO₂ 固定相催化氧化固定[J]. 工业水处理, 2000(9): 311 - 312.
- [3] 杨国华. TiO₂ 光催化剂载体加载工艺研究[J]. 化工新型材料, 1998(8): 221 - 224.
- [4] 胡春. TiO₂ 陶瓷光催化剂制备与催化活性[J]. 环境科学, 2000(3): 60 - 62.
- [5] 高伟, 吴凤清. TiO₂ 晶型与光催化活性关系的研究[J]. 高等学校化学学报, 2001(4): 27 - 33.
- [6] 张清红, 高濂, 郑嫻. 晶红石相二氧化钛纳米晶的光催化活性[J]. 化学学报, 2001(11): 1 903 - 1 913.

Study on the Photocatalyzing Properties of TiO₂ under different Roasting Temperature

LIU Ren-long¹, ZHANG Bing-hua², ZHANG Yun-huai³

(1. College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. College of Material Science and Engineering, Chongqing 400044, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing 400044, China)

Abstract: We study the photocatalyzing properties of TiO₂ and compare their different crystal structures in different roasting temperature. It shows that the most efficient crystal structures can be determined and it have a satisfactory photocatalyzing properties. The principle that roasting temperature inflict to the photocatalyzing properties of TiO₂ was present.

Key words: roasting temperature; TiO₂ film; crystal structure; photocatalyzing properties

(责任编辑 陈移峰)