

TiO₂ 膜光催化剂的改进及表征

沈杭燕*，张晋霞，唐新硕

(浙江大学催化研究所, 杭州 310028)

摘要: 提出用粉末—溶胶法制备 TiO₂ 薄膜型光催化剂, 介绍了粉溶法的制备工艺及改变 pH 值对催化活性的影响。研究表明, 利用粉溶法或添加浓 HNO₃ 后制备的 TiO₂ 薄膜光催化剂表现出了较高的光催化活性。结合结构表征详细分析了其中的原因。认为粉溶法制备的催化剂表面更粗糙, 比表面积增大, 膜厚度减小, 这些都可能是其催化活性提高的原因。而加酸后膜催化活性提高主要是因为酸性条件下表面几乎没有 Ti³⁺ 表面态, 利于光生电子与光生空穴的分离。

关键词: 粉末溶胶法; TiO₂ 薄膜光催化剂; 光生电子; 光生空穴

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

1 前言

随着全球环境污染的日益严重, 环境净化越来越引起国内外的广泛关注。而光催化过程由于具有选择性好、可在常温常压下进行、产率高、污染少、适用范围广泛等优点倍受人们重视^[1, 2]。美国于 1976 年发表了第一篇涉及有机废物被光氧化破坏的专利文献是在消除污染物方面的首创性研究工作。其中 TiO₂ 作为光催化剂催化治理大气污染和水污染具有无毒、在水相中稳定等优点^[3-6]。近年来, 利用溶胶—凝胶工艺制备 TiO₂ 膜的方法得到广泛地研究^[7, 8]。利用溶胶法制备的薄膜型 TiO₂ 有许多明显的优点: 薄膜的重量大大减轻, 且薄膜型 TiO₂ 分散度大, 受光面积大, 且容易被固定在玻璃管壁、陶瓷等固体物上, 不易脱落。因此, 研究并提高 TiO₂ 薄膜的制备方法及其催化性能的表征具有很大的现实意义。为此, 本文对改进和提高 TiO₂ 薄膜的制备方法进行研究, 并结合结构进行探讨。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

有机钛溶液的制备: 将一定量的 TiCl₄·H₂O (或 TiCl₄·HCl) 溶液缓慢地滴入一定量的异丙醇和丙酮的混合液中, 边滴边快速搅拌以实现充分接触, 这样便合成得到氯化醇钛盐。

溶胶前驱液的制备: 在一定量的聚乙二醇 (PEG) 和一缩二乙二醇 (DEG) 中加入一定体积的无水乙醇, 边搅拌边加入一定量的有机钛溶液, 直到 DEG 完全溶解, 得到溶胶前驱液。

粉末—溶胶前驱液的制备: 称取一定质量的 TiO₂ 粉末, 加入少量乙醇, 用玻璃棒调至浆状, 再加入一定量的溶胶前驱液和一定量所需的助剂, 搅拌均匀, 则得到粉末—溶胶前驱液。

薄膜的制备: 以普通小试管 (φ1.5 × 15 cm) 作为基体, 从溶胶前驱液中采用浸渍提拉法制

* 通讯联系人, Email: shenhangyan@yahoo.com.cn

收稿日期: 2000-12-19; 修回日期: 2001-04-30。

备 TiO₂ 薄膜,膜涂于试管内外壁。膜的灼烧温度为 550℃。同一小试管先后称重的重量之差便是 TiO₂ 薄膜的重量。

2.2 薄膜型 TiO₂ 催化性能的表现

将已镀膜的小试管分别装入试管中,塞上橡皮塞后向试管中注射 2 mL 饱和丙酮蒸气,试管容积为 77 mL 根据饱和蒸汽压可得试管中丙酮蒸汽浓度约为 140×10^{-6} mol/L。然后将试管放在紫外灯下光照,隔一定时间从每个试管中抽取气体,用气相色谱法检测产物 CO₂ 的量。

3 结果与讨论

3.1 粉末—溶胶工艺的优势

cat1、cat2 是粉末—溶胶前驱液进行拉膜制备的催化剂,cat3 是溶胶前驱液进行拉膜制备的催化剂,另将 2.1 mg 纯 TiO₂ 粉末直接装入试管中作为 cat4,表 1 是同体积载体上膜催化剂的重量,按照上述薄膜 TiO₂ 催化性能的表现方法及其操作条件进行检测,实验结果如图 1

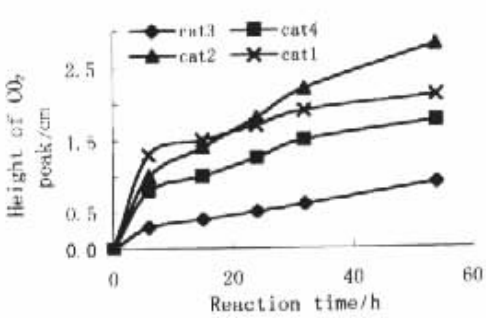


图 1 不同催化剂性能比较

Fig.1 Comparison of different catalysts

表 1 不同膜催化剂的重量

Table 1 The weight of the catalysts

Catalyst	cat1	cat2	cat3
Weight/mg	0.4	0.6	2.6

所示。由图 1 可见,利用粉末—溶胶工艺制备的 TiO₂ 薄膜催化剂不仅在膜的重量上大大少于利用溶胶—凝胶工艺制备的 TiO₂ 薄膜催化剂,而且催化活性比后者好得多,且随着时间推移,利用粉末溶法制备的催化剂的催化效果增加显著。

将上述 cat1、cat3 进行结构表征,图 2 是两种催化剂的扫描电镜照片。由图 2 可知,由溶胶凝胶法制备得到了致密、均匀、光滑的薄膜,并且膜已有一定厚度。由粉末溶法制得的薄膜表面具有小颗粒,但膜可能很薄,所以膜的重量小,由 SEM 图解释两种膜性能的差异为:粉末溶法制得的膜粗糙度相当大,则比表面积会大大增加,如此大的真实面积对提高光的吸收效率和反应速度是十分有利的,粉末的加入也使膜表面产生一些缺陷,因此使催化活性提高,此外,膜可

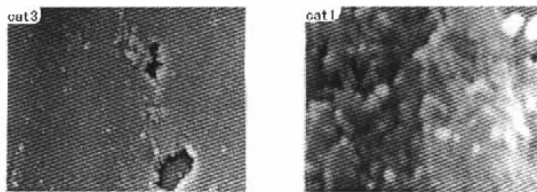


图 2 扫描电镜照片(SEM)

Fig.2 SEM photographs of catalysts

能存在一个很薄的最佳值,而溶胶凝胶法制得的膜已经很厚,很可能已经超出了最佳值。

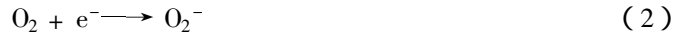
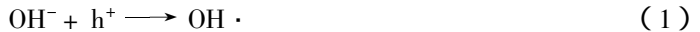
此外,我们对几种膜进行了比表面测试。因为膜在玻璃上负载很牢,无法分离。且膜的含量极小,所以对于这一体系用常规法测比表面,得不到准确的数据。

3.2 HNO₃ 对催化活性的影响

在粉末—溶胶前驱液中加入不同量的浓 HNO₃,拉膜得到四种薄膜型催化剂 cat5、cat6、cat7、cat8。这四种催化剂前驱液中 HNO₃ 加入量逐渐增加。将这四种催化剂进行性能测试,得到图 3 所示结果。

从实验结果可知,随着粉末—溶胶前驱液中 HNO₃ 含量的增加,所得到的膜的催化效果也逐渐提高。因为在酸性条件下制备的 TiO₂ 表面几乎没有 Ti³⁺ 表面态的存在^[9],而若 Ti³⁺ 表面态的含量较高,会在 TiO₂ 价带上 2.253.35 eV 形成宽带表面态能级,使光生载流子在此能级复合,导致了光催化活性的降低。由于基本上不存在 Ti³⁺ 表面态,则有利于光生电子、光生空穴的分离,所以光催化活性较高。

另外,由于光生空穴和光生电子的俘获剂应该是催化剂表面吸附的 OH⁻ 基团、O₂ 分子以及 Ti⁴⁺。



其中产生的 O₂⁻ 是有机物被氧化反应中的引发剂,而机理(3)的发生会减少 O₂⁻ 的生成几率,使得有机反应速度和效率降低。当在酸性条件时,由于几乎没有 Ti³⁺ 生成,因而 O₂⁻ 的量也随之增加,结果 TiO₂ 催化剂的催化活性也随之提高。

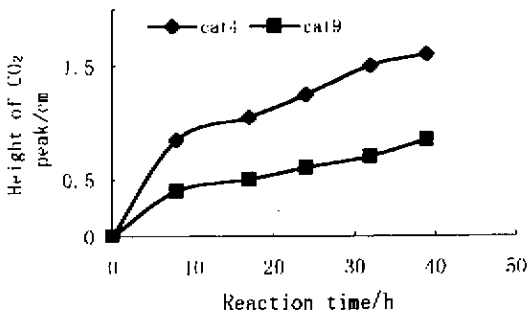


图4 碱对催化剂活性的影响

Fig.4 Effect of base on the activities of catalysts

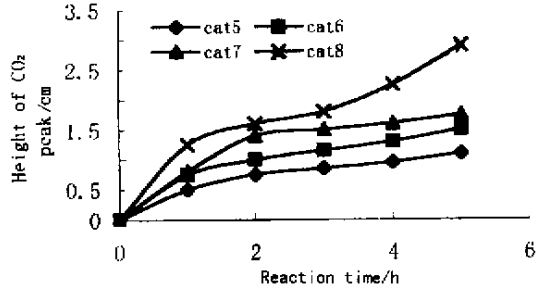


图3 HNO₃ 对催化剂活性的影响

Fig.3 Effect of HNO₃ on the activities of catalysts

作为比较我们也考察了碱对膜的影响,用粉末—溶胶前驱液,当拉膜步骤结束后,在 NH₃ 气氛中熏 3 日,再进行灼烧,制得 cat9。经性能检测结果显示,催化效果不理想,甚至比 TiO₂ 粉末催化剂 cat4 效果还差,且随着检测时间的延长,催化效果也并无明显变化。实验结果如图 4 所示。原因可能是由于 NH₃ 气具有碱性,在 Ti(OH)₄ 转变为 TiO₂ 的过程中会产生 Ti³⁺ 的表面态而使光生电子和光生空穴产生复合,不易分离,所以催化效果不好。

4 结 论

利用粉末—溶胶法制得的 TiO₂ 薄膜光催化剂,由于其表面粗糙度增加,比表面积增大,缺陷增多,膜层变薄,活性优于溶胶—凝胶法制得的光催化剂。此外,前驱液中 HNO₃ 可以使 TiO₂ 薄膜的光催化活性提高,而加碱则使其催

化活性降低。主要因为酸性条件下, Ti^{3+} 不易生成,一方面使光生电子和空穴分离,另一方面也使引发剂 O_2^- 容易生成。

参 考 文 献

- [1] Anpo M, Ichihashi Y, Takeuchi M, Yamashita H. *Res. Chem. Intermed.*, 1998, **24**:151
- [2] Shi Liyi (施利毅), Li Chunzhong (李春忠), Gu Hongchen (古宏晨), Fang Dingye (房鼎业). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**:336
- [3] Zhang Yiheng (张宜恒), Chen Qi (陈琦), Zhang Yu (张 宇), Yan Tiantiang (闫天堂), Yu Shuqin (俞书勤), Zhuang Siyong (庄思永). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**:461
- [4] Ollis D F, Al - Ekabi H. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993
- [5] Shen Hangyan (沈杭燕), Tang Xinshuo (唐新硕). *Journal of Hangzhou University* (杭州大学学报), 1998, **25**(4):55
- [6] Shen Hangyan (沈杭燕), Tang Xinshuo (唐新硕), Guan Minyuan (管敏远), Qi Weijun (齐卫军). *China Journal of Molecular Catalysis* (分子催化), 1999, **13**:435
- [7] Anderson C, Allen J B. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**:2611
- [8] Negishi N, Iyoda T, Hashimoto K, Fujishima A. *Chem. Lett.*, 1995:841
- [9] Chao Yaan (曹亚安), Xie Tengfeng (谢腾峰), Zhang Xintong (张昕彤). *Acta Physico - Chemica* (物理化学学报), 1999, **15**:600

Improvement and Characterization of TiO₂ Film Photocatalyst

Shen Hangyan^{*}, Zhang Jinxia, Tang Xinshuo

(Institute of Catalysis at Zhejiang University, Hangzhou 310028)

Abstract The paper describes the preparation of the TiO₂ thin film photocatalyst by power - sol method. The photocatalytic activity of the catalyst was evaluated by measuring the decomposition of gaseous acetone under weak UV light illumination. The result showed that the photocatalytic activity was remarkably enhanced by the addition of the TiO₂ powder in the TiO₂ film. And the weight of the PS - TiO₂ film is 5 times less than that of the SG - TiO₂ film system. According to the SEM pictures, the reason maybe as that: The film via power - sol (PS - TiO₂ film) is more coarse than the film via sol - gel (SG - TiO₂ film), so the surface area is big and it is good for the photoefficient of UV light and reaction rate. Furthermore, adding TiO₂ powders into the starting solution induces much defect on the film and this is also benefit for the reaction rate. Last, the SG - TiO₂ film is so thick that it maybe has exceeded the best thickness of the film. Moreover, adding acid into the film can improve the photoreactivity of the film. Because acid can prevent the producing of Ti^{3+} and it is benefit for the separation of photoelectron and photohole. Furthermore, decreasing the amount of Ti^{3+} can increase the amount of O_2^- . O_2^- is also good for the photoreactivity of the film.

Key word Powder - sol method, TiO₂ film photocatalyst, Photoelectron, Photohole

* To whom correspondence should be addressed, Email: shenhangyan@yahoo.com.cn