

文章编号: CN31-1363(2000)01-0088-05

光催化自清洁陶瓷的制备及其特性

刘平, 王心晨, 付贤智

(福州大学光催化研究所, 福州 350002)

摘 要: 制备了表面镀有光催化剂薄膜的自清洁陶瓷, 并利用 XRD、AES 和原位光催化反应方法等研究了其光催化降解油酸和灭菌的特性, 考察了热处理条件和膜厚度等光催化膜制备与反应条件对自清洁陶瓷光催化活性的影响. 研究结果表明, 灭菌效果和油酸光降解速度取决于负载光催化膜的晶相组成、晶粒大小及其比表面积.

关 键 词: 光催化; 自清洁; 陶瓷; 降解; 灭菌

中图分类号: TQ 174, O 643 **文献标识码:** A

1 引言

随着人们环保意识的增强, 对陶瓷材料的功能有了更多和更高的要求, 某些环保型功能陶瓷, 如离子缓释型抗菌陶瓷应运而生. 国内外研制的这类抗菌陶瓷大体上分为含银、含铜和含锌等几种^[1~3], 它们都具有不同程度的抗菌效果. 但是, 随着时间的延长, 其离子释放量逐渐减少, 抗菌能力也随之降低. 而光催化自清洁陶瓷是一种具有稳定灭菌、降解有机污染物和保持陶瓷表面洁净的多功能环保陶瓷, 它与普通陶瓷的区别在于其表面镀有一层几十纳米或几百纳米的光催化剂薄膜. 这层光催化剂膜通常由掺杂 TiO₂ 组成, 在紫外线幅照下受激活化具有常温深度氧化-还原能力^[4,5], 从而产生自清洁的功能. 近年来一些科技发达国家开展了自清洁陶瓷的研究, 如日本已开发了若干种产品^[6]. 我国这方面的研究刚刚起步, 有关自清洁陶瓷的研究还鲜见报道. 由于自清洁陶瓷的优良性能, 使其在医院、宾馆和家庭等具有广阔的应用前景, 因此倍受科学界和企业界的关注. 本文以食用油的主要成分油酸为模型有机污染物, 以耐药性强的金黄色葡萄球菌(或大肠杆菌)和空气中漂浮杂菌为模型细菌, 研究光催化自清洁陶瓷对污染物的降解特性和灭菌能力.

2 实验

以溶胶-凝胶法制备光催化剂胶体, 再将此胶体镀在陶瓷材料(如瓷砖或瓷碟)表面, 经烧结留作油酸降解和灭菌实验.

2.1 溶胶制备和镀膜

收稿日期: 1999-08-12, 收到修改稿日期: 1999-09-06

基金项目: 国家产业化前期关键技术开发项目资助(98-03), 国家自然科学基金资助(29843003), 福建省自然科学基金资助(B9820001)

作者简介: 刘平, 男, 1957年生, 博士, 副教授

实验中多种制胶方法被采用. 典型的制备方法如下: 将钛的醇盐 (如 $\text{Ti}(\text{OBU})_4(\text{C} \cdot \text{P})$) 搅拌下滴入 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{A.R.})$, 继续搅拌 30~60min, 加入 $\text{HNO}_3(\text{A.R.})$ 使溶液 $\text{pH}=1\sim 2$, 强烈搅拌下滴入水或其它含掺杂组分的溶液. 由于所用钛的醇盐水解速度快, 水解-缩聚过程形成了絮状或粒状白色沉淀, 长时间持续搅拌将得到透明溶胶. 上述稳定溶胶通过浸渍、离心或喷涂等方法镀在预处理过的陶瓷表面, 经 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 烘干后再镀膜, 镀膜的层数由实际需要确定. 最后在 $300\sim 900^\circ\text{C}$ 热处理 20~120min, 得到均匀、透明和坚固的掺杂 TiO_2 膜陶瓷材料.

2.2 晶相鉴定及膜深度成分剖析

将上述溶胶在 60°C 下缓慢烘干, 得到半透明的块状干凝胶, 干凝胶经不同的温度处理后研碎, 得到 XRD 分析样品. 日本产 D/max-III c 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha, 0.154\text{nm}$) 用作 XRD 分析. 膜深度成分剖析利用配置有层析附件的俄歇能谱仪 (AES) 测定, 仪器为 PHI-610/SAM 型 (3kV).

2.3 油酸的降解实验及其原位反应装置

将镀有光催化膜的瓷砖洗净、烘干, 并在其表面 (表面积 90cm^2) 均匀地涂上一层 (如 10mg) 的油酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, C.P.), 低温烘至恒重, 转移到置于改进恒温恒湿箱 (广东产, LRH-250-S 型) 中的电子天平 (上海产, FA1004 型, 精度 0.1mg) 称盘提升架上. 待恒温恒重后开灯测试. 紫外灯固定在样品上方适当位置. 实验时每隔一定的时间放下提升架称出样品重量, 以研究油酸降解随辐照时间变化情况. 实验条件: 光源 UV-CH 型紫外灯, 9W, 主波长 253.7nm, 辐照强度 $3.0\text{mW}/\text{cm}^2$, 温度波动 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 湿度波动 $\pm 1\%$. 本文所示曲线或数据均已扣除空白数据的影响.

2.4 灭菌实验

灭菌实验设计成两种方式. 其一是自然落菌实验, 即将表面预先薄薄地涂一层营养培养基的镀膜瓷碟或空白瓷碟放置于室内通风不良处, 无灯光照射条件下保持三天后在恒温恒湿箱中培养后记录其菌斑个数, 菌斑为空气中各种细菌繁殖形成的菌落, 菌斑少抗菌性强. 其二是人为接菌实验, 即将金黄色葡萄球菌 (或大肠杆菌) 均匀地涂布于经高压灭菌的镀膜瓷砖表面或空白瓷砖表面 (样品表面也预先薄薄地涂一层营养培养基), 细菌密度 $10^5 \sim 10^7$ 个/ cm^2 , 将上述接菌的样品置于无菌箱内, 在紫外灯照射或无光照条件下培养, 每隔一定的时间取出几个平行样品, 经洗涤、稀释和培养, 检测其细菌残留数目, 以检测其灭菌率随时间的变化情况. 灯光辐照使用 9W、UV-H 型紫外灯, 主波长 365nm、辐照强度 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$.

3 实验结果和讨论

3.1 热处理条件对油酸降解速度的影响

为了获得降解有机污染物的优良性能, 对镀有光催化剂薄膜的陶瓷进行必要的热处理, 以控制催化剂在膜层中形成期望的晶型和晶粒分布. 实验结果表明, 陶瓷表面的油酸降解速度与光催化膜热处理条件明显相关. 图 1 展示了油酸降解量随热处理温度的变化情况, 从 $300\sim 400^\circ\text{C}$, 油酸降解量随热处理温度的升高而增大, 400°C 以上情况正好相反, 油酸降解量随热处理温度的升高反而降低, 400°C 热处理效果最好, 此温度曲线的变化趋势与 XRD 测定的锐钛矿晶体含量变化趋势 (图 1 所示) 基本吻合. XRD 结果还表明, 热处理前膜

中 TiO_2 基本是无定型结构, 随着热处理温度提高, TiO_2 从无定型状态逐渐转变成晶态. 400°C 以下 TiO_2 以锐钛矿晶型出现, 随着热处理温度的提高, 膜层中的 TiO_2 逐渐从无定型状态转变为晶态, 因此光催化降解油酸的量也随之提高. 400°C 以上锐钛矿将逐渐转变为金红石, 致使光催化效率随之降低, 油酸降解量减少. 此外, XRD 结果还显示, 400°C 热处理时晶粒 12nm, 而 600°C 时晶粒长大到 40nm. 因此, 高温热处理促使膜密度增大和比表面积减少, 这也导致光催化效率降低. 实验还发现, 在同一热处理温度下, 不同热处理时间对油酸降解量也有影响 (如图 2 所示), 40min 左右的热处理光催化效率最高. 短时间 (少于 40min) 热处理晶粒难以完整, 油酸降解量急剧减少, 而时间太长 (多于 60min) 晶粒也将长得太大, 膜比表面积减少, 同时 TiO_2 可能从锐钛矿型向金红石型转变, 导致光催化效率随之降低.

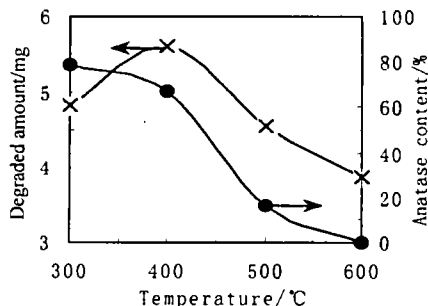


图 1 油的分解量、锐钛矿含量与热处理温度的关系

Fig. 1 Effect of sintering temperature on degraded amount of oleic acid and anatase content

Sintering time: 40min; illumination time: 80min

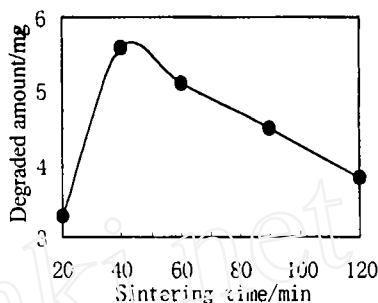


图 2 油酸的分解量与热处理时间的关系

Fig. 2 Effect of sintering time on the degraded amount of oleic acid

Sintering temperature: 400°C; Illumination time: 60min

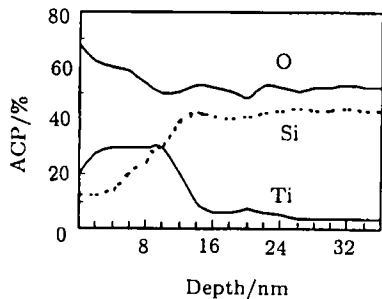


图 3 光催化膜的 AES 深度剖析图

Fig. 3 AES depth profile of the composition for the sample with three layer-coating

3.2 镀膜厚度对油酸降解速度的影响

本文还研究了光催化膜层厚度对油酸降解速度的影响, 下面以镀膜层数表示膜厚度. 如表 1 所示, 在实验时间 120min 内 1 层膜仅降解约 1/3 的油酸, 而 3 层膜 (图 3 AES 分析结果显示大约 12nm 厚) 几乎将油酸全部降解, 7 层膜比 3 层膜稍差. 催化剂膜具有多孔结构^[7], 随着层数的增加, 膜催化剂的量及其表面积增大, 催化中心增多; 此外紫外线容易穿透单层膜, 降低了光能利用率, 随着膜层数提高, 光能利用率逐渐提高, 因此从一层到三层, 油酸降解效率显著提高. 此外, 图 3 的 AES 谱线证实三层膜仍不均匀, 属于基片的 Si 已显露在

样品表面 (这部分 Si 非界面反应产物, 因为 TiO_2 膜在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 范围热处理, 发生界面扩散反应的可能性不大^[8]), 这也导致其油酸降解效率低. 但是, 膜层数太多时 (如 7 层时), 内层催化剂无法与粘附的油酸接触, 因此油酸降解效率不随膜继续增厚而增大, 实际上此时催化剂性质已从膜向体相转变, 而体相光催化效率不如负载膜的高, 因此油酸降解效率反而略有降低.

表 1 油酸降解量与镀膜层数的关系

Table 1 Degradation amount of oleic acid in variation with the thickness of membrane

Number of layer	1	2	3	5	7
Percent degradation/%	36.8	63.4	94.6	81.8	77.7

* Sintering temperature: 400°C , sintering time: 40min, illumination time: 120min

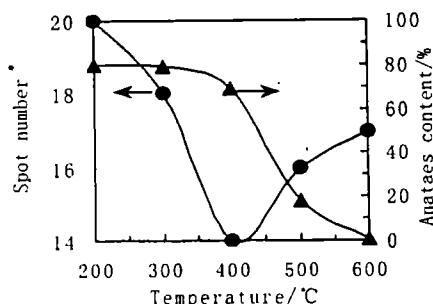


图 4 细菌斑个数、锐钛矿含量和热处理温度之间的关系

Fig. 4 Effect of temperature on the spot number of bacteria and anatase content

* Bacteria spot in the dish after three days with no lighting

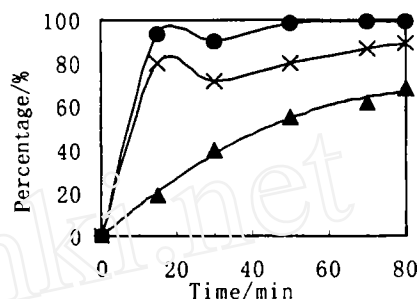


图 5 灭菌率随时间的变化

Fig. 5 Sterilizing percentage vs time

● Illuminated by UV; × No lighting; ▲ Normal tile illuminated by UV lamp

3.3 灭菌的影响因素

TiO_2 光催化膜在紫外线照射下产生的超氧化物阴离子自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和羟基自由基 OH^{\cdot} 能将构成细菌的氨基酸和维持其生理活动的糖类分解^[9], 从而有效杀灭细菌或抑制细菌生长. 而自由基产生量与 TiO_2 晶体构型、晶粒大小及其堆积状态有关. 自然落菌实验表明光催化自清洁陶瓷在各种热处理条件下均有良好的抗菌或灭菌性能, 镀有光催化膜瓷碟的菌斑个数都不超过 20 个, 而同等条件下普通瓷碟中的菌斑个数已多得难以计数. 图 4 进一步展示了光催化膜中锐钛矿含量和菌斑个数随膜热处理温度的变化情况. 400°C 热处理瓷碟的菌斑个数最少, 抗菌性能最好. 热处理温度在 400°C 以上或以下所对应菌斑个数都呈上升趋势. 400°C 以上膜中锐钛矿含量急剧下降 (转变为金红石), 而 400°C 以下锐钛矿含量也减少 (图 4 给出的是锐钛矿量与晶体总量之比, 虽然比值很高, 但低温时晶体总量很少, 所以锐钛矿的绝对含量却不高). 因此, 光催化自清洁陶瓷的抗菌性决定于膜层中的锐钛矿含量, 其抗菌性随锐钛矿含量的增加而提高. 当然, 自清洁陶瓷灭菌效率还与膜堆积密度以及膜附着强度等因素有关^[9]. 图 5 给出了 400°C 下热处理 40min, 以耐药性强的金黄色葡萄球菌为模型细菌的接菌实验结果, 自清洁瓷碟在紫外灯照射下 15min 的灭菌率已超

过 90%, 80min 后细菌已被全部杀灭. 无灯照的灭菌效率与此相似, 15min 内灭菌率也超过 80%, 远高于参比瓷碟. 而作为参比的普通瓷碟 (无镀膜的瓷碟) 在紫外灯下 15min 的灭菌率仅 20%, 杀灭的这部分细菌实际上是紫外线的单一作用所致. 无灯照时普通瓷碟表面细菌已大量繁殖. 对大肠杆菌的研究结果与金黄色葡萄球菌的吻合, 其灭菌曲线变化趋势与图 5 展示的曲线极为相似.

4 结论

通过选择适当的制备条件, 可得到具有较强降解有机污染物和灭菌能力的光催化自清洁陶瓷. 在膜化学组成不变时, 油酸的光催化降解效率受控于光催化膜的热处理条件与膜层厚度, 最佳条件是三层膜在 400°C 保温 40min, 此时形成大比表面积的细小锐钛矿晶相增强了膜的光催化活性. 光催化自清洁陶瓷具有较强的杀灭细菌或抑制细菌生长的能力, 灭菌效率与锐钛矿含量、膜堆积密度以及膜附着强度等因数有关, 起重要作用的是锐钛矿含量.

参考文献:

- [1] 汤川信孝, 笠井淳一. *Japanese patent*, JP8-100274, 1996.
- [2] 近藤敏和, 江村靖, 黑田勇. *Japanese patent*, JP6-219771, 1994.
- [3] 王菊如, 武广富, 张超武. 齐齐哈尔轻工学院学报, 1995, 11 (2): 13-16.
- [4] Fu Xian-Zhi, Clark L A, Yang Q, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A:Chem*, 1996, 97 (3): 181-186.
- [5] Yamazaki-Nishida S, Fu Xian-Zhi, Anderson M A, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A:Chem*, 1996, 97 (3): 175-179.
- [6] 藤嶋昭. 化学化工, 1996, 60 (9): 648-650.
- [7] Fu Xian-Zhi, Walter A, Zeltner, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 6: 209-224.
- [8] 朱永法, 张利, 姚文清等. 催化学报, 1999, 20 (3): 362-364.
- [9] 刘平, 林华香, 付贤智等. 催化学报, 1999, 20 (3): 325-328.

Processing and Properties of Photocatalytic Self-cleaning Ceramic

LIU Ping, WANG Xin-Chen, FU Xian-Zhi

(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Self-cleaning ceramic materials were prepared by coating photocatalytic membrane on ceramic matrix. The photocatalytic behavior of these materials for degradation of oleic acid and sterilization was studied by using XRD, AES, and in-situ reaction techniques. The effect of preparation and reaction conditions including heating treatment and thickness for the membrane on photocatalytic activity of the self-cleaning ceramics was examined. The results show that the photodegradation of oleic acid and sterilization of the self-cleaning ceramics are determined by crystal structure, particle size, and specific surface area of the supported photocatalyst membrane.

Key words photocatalysis; self-cleaning; ceramic; degradation; sterilization