

微乳无机凝胶法制备掺杂纳米薄膜及其光催化性能研究

郑怀礼^{1,2}, 伊茜¹, 唐鸣放³, 李宏²

1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

2. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045

3. 重庆大学建筑城市规划学院, 重庆 400045

摘要 研究了用微乳无机凝胶法制备掺杂纳米薄膜及其光催化性能。得出了微乳液组分优化配比, 在此基础上制备出 ME-S2 型自洁净玻璃; 对制备出来的 ME-S2 型自洁净玻璃进行了实际废水除污性能试验、超亲水性试验, 测量了 X 射线衍射图谱。研究发现: ME-S2 拥有较佳的光催化活性, 镀膜玻片具有一定的自洁净功能, 透光率的保持好于普通玻片, 还具有良好的超亲水性。

主题词 TiO₂ 薄膜; 光催化; 微乳无机凝胶法; 自洁净; 玻璃

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2006)11-2057-04

引言

微乳无机凝胶法是一种新的无机材料制备方法, 具有实验装置简单、操作容易、能较好控制粒径的优点^[1,2], 还能解决 TiO₂ 晶粒的生长及分散难题。因此, 本文采用微乳无机凝胶法配制成溶胶。基片镀膜后, 再在一定温度下活化, 将镀膜转化成具有较高光催化活性的锐钛矿型 TiO₂ 透明纳米薄膜。作者曾发现制备 TiO₂ 的纳米薄膜时掺杂后有更好的光催化活性, 因此在制备 TiO₂ 的纳米薄膜时掺杂适量 Fe(NO₃)₃。本文进行了该镀膜玻璃对实际废水除污性能试验、表面除尘试验和超亲水性实验, 获得了令人满意的结果。本文研究的方法在制备具有环保节能功能的自净化玻璃材料方面具有潜在的应用前景。随着人们环保节能意识的增强, 研究具有环保节能功能的自净化玻璃材料正日益受到人们的加倍关注^[3-5]。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电动增力搅拌器, 马弗炉, 722 型分光光度计(四川仪表九厂), RINT X 射线衍射仪(铜靶, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 超声波清洗机, 普通玻片, CQ-1 型可变匀速提拉仪(自制)。钛酸丁酯(CP), 曲拉通 Triton X-100(简称为 TX-100), 环己烷(AR), 正己醇(AR), Fe(NO₃)₃·9H₂O(AR), 聚乙二醇(PEG

(CP, DP = 200 00), 无水乙醇(AR), 冰乙酸(AR), 吡啶橙(CP), 实验中所用水为去离子水。

1.2 试验方法

微乳液的配制: 取一定量 TX-100、正己醇和环己烷, 适当搅拌均匀, 得到稳定有机溶液。取一定量二次水、PEG、Fe(NO₃)₃ 和无水乙醇混溶, 待溶解完毕后, 在搅拌条件下, 加入前面所配制的有机溶液中, 持续搅拌 10 min, 得稳定微乳液, 标为溶液。

微乳无机凝胶的配制: 取一定量钛酸丁酯与三乙醇胺混均, 在搅拌条件下, 缓慢滴加入一定量无水乙醇中, 滴加完毕, 继续搅拌 1 h, 标为溶液。将溶液在搅拌条件下逐滴滴加入溶液 中, 滴加完毕, 继续搅拌 2 h, 得稳定微乳无机溶胶, 陈化, 备用。

镀膜玻璃片的制备: 取所制前驱体, 以浸渍法匀速提拉对处理干净的玻璃片进行涂膜, 提拉速率控制在 $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。一次提拉完成, 送烘箱中于 100 °C 恒温下烘至膜干后, 称之为 一层涂膜。可进行二次提拉镀膜, 如此可反复进行多次。镀膜完后, 将玻片置于马弗炉中, 定温 500 °C 煅烧 1 h, 自然冷却至室温, 取出, 存放于干燥器中备用。

2 结果与讨论

2.1 微乳液组分最佳配比研究

首先确定微乳液中 TX-100、环己烷、正己醇的量分别为 20, 16.6 和 27.2 mL, 分别加入水的量为 2, 4, 6, 8 和 10

收稿日期: 2005-09-20, 修订日期: 2005-12-25

基金项目: 重庆市应用基础研究基金(2003-8017)和国家自然科学基金(50478066)资助项目

作者简介: 郑怀礼, 1957 年生, 重庆大学化学化工学院教授

mL, 依次记录微乳液状态, 以空白为参比, 测定 700 nm 处吸光度。各配比微乳液静置不同时间后的状态见表 1。表 1 中 1~4 号实验结果显示, 水量与 TX-100 的体积比小于 0.5 时, 微乳液状态澄清透明, 当水与 TX-100 的体积比 ≥ 0.5 时, 微乳液即出现浑浊现象。表 1 还显示, 微乳液状态由清澈到浑浊这种变化几乎是突变性的, 在极小的水量变化范围内吸光度值由 0 上升到 1.9, 4 号之前吸光度值几乎都保持不变。

表 2 为各微乳液静置 24 和 48 h 后的状态, 表 2 的实验结果证明这种转变依然是在微乳液范畴内, 因为乳液的状态很稳定, 满足热稳定性这一区别于其它乳液的标准。因此, 本实验微乳液中 TX-100、环己烷、正己醇、 H_2O 的体积比为 1 0.83 1.36 0.1 为优化配比。本文所确定微乳无机凝胶中前驱各成分用量见表 3。

Table 1 Component and states of microemulsions

序号	TX-100/ mL	环己烷/ mL	正己醇/ mL	水/ mL	$\omega(\text{水})$ $n(\text{TX-100})$	微乳液状态	吸光度(A)
1	20	16.6	27.2	2	4.52	透明均匀	0
2	20	16.6	27.2	4	9.04	透明均匀	0
3	20	16.6	27.2	6	13.56	透明均匀	0
4	20	16.6	27.2	8	18.08	透明均匀	0.03
5	20	16.6	27.2	10	22.60	轻微浑浊	0.51
6	20	16.6	27.2	10	22.60	浑浊	1.90
7	20	16.6	54.4	10	22.60	较浑浊	1.62
8	40	16.6	27.2	10	11.30	较浑浊, 易起泡	1.58
9	40	33.2	27.2	10	11.30	半透明, 易起泡	1.23
10	40	33.2	54.4	10	11.30	透明均匀	0

Table 2 States of microemulsions after 24 h and 48 h

序号	1~4	5	6	7	8	9	10
24 h	清澈透明	微浑	浑浊	较浑	较浑, 有泡沫	半透明, 有泡沫	清澈透明
48 h	清澈透明	微浑	浑浊	较浑	较浑, 泡沫少	半透明	清澈透明

Table 3 Component of microemulsion based on inorganogels

名称	TX-100	C_6H_{12}	H_2O	三乙醇胺	$CH_3(CH_2)_5OH$	$Ti(OBu)_4$	CH_3CH_2OH	$Fe(NO_3)_3$	PEG
用量	10 mL	8.32 mL	1 mL	7 mL	13.6 mL	15 mL	80 mL	0.4 g	0.1 g

2.2 实际废水除污性能试验

以碳酸丁酯、三乙醇胺、无水乙醇、 H_2O 、TX-100、正己醇、环己烷和 $Fe(NO_3)_3$ 等为主要原料, 按照实验方法制备镀膜玻片, 所制备的二层镀膜玻片命名为 ME-S2 型。

处理毛衣洗涤废水实验。将有光照有玻片试验废水标号为 1-1, 有光照无玻片试验废水标号为 1-2, 有玻片无光照试

验废水标号为 1-3。处理毛衣洗涤废水实验结果见表 4。1-1, 1-2, 1-3 号毛衣洗涤废水在不同时间的脱色率见图 1。

表 4、图 1 显示, 标号为 1-1 在光照条件下的废水处理效果最好, 能够有效降解毛衣洗涤废水中的染料和表面活性剂, 处理 90 min, 毛衣洗涤废水的脱色率为 72.3%。

Table 4 Apparent states of sweater washes in different time(min)

时间	1-1 [#]	1-2 [#]	1-3 [#]
0	透明, 明显紫红色, 泡沫多	透明, 明显紫红色, 泡沫多	透明, 明显紫红色泡沫多
15	透明, 紫红色减淡, 泡沫较多	透明, 明显紫红色, 泡沫较多, 易起泡, 量多, 不易散	透明, 明显紫红色, 泡沫较多, 易起泡, 量多, 不易散
30	透明, 淡紫红色, 泡沫少, 易起泡, 量较多, 不易散	透明, 紫红色稍减, 泡沫较少, 易起泡, 量多, 不易散	透明, 明显紫红色, 泡沫较少, 易起泡, 量多, 不易散
45	透明, 淡紫红色, 泡沫少, 易起泡, 量少, 易散	保持前状	保持前状
60	透明, 微紫红色, 不易起泡	保持前状	保持前状
75	透明, 微紫红色, 不易起泡	保持前状	保持前状
90	透明, 微紫红色, 不易起泡	保持前状	保持前状

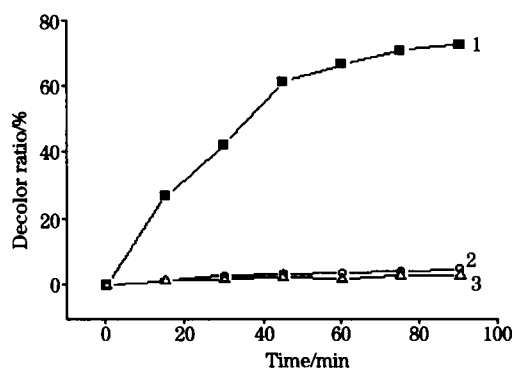


Fig 1 Decoloration ratios of sweater washes at different time

1: 1-1; 2: 1-2; 3: 1-3

以上试验结果表明, ME-S2 拥有较佳的光催化活性。

2.3 超亲水性试验

按照试验方法制备出 ME-S2 型镀膜玻片。镀膜玻片与未镀膜玻片分别标号为 4-1, 4-2 号。4-1, 4-2 号玻片上水滴对玻片的接触角随光照时间的变化见表 5。表 5 中水滴对玻片表面接触角变化的对比显示, ME-S2 型镀膜玻片具有超亲水性。自然光照条件下, ME-S2 超亲水性的体现更为迅速, 效果更好, 60 min 内使水的接触角减小近 90%, 达到强亲水性标准, 停止光照射后还可维持 1.5 h 左右。

Table 5 Wetting angles of water drops in the surface of 4-1[#] and 4-2[#] glassslide at different time

标号	光照时间/ min						停止照射时间/ h		
	0	20	40	60	80	≥120	1	1.5	≥2
4-1	45	30	15°	5	5°	≤5°	25°	35°	40°
4-2	45	40°	40°	40°	40°	40°	40°	40°	40°

2.4 微乳无机凝胶法制备成品的 XRD 表征

按实验方法, 制备出单层镀膜玻片; 其中未经高温活化的命名为 test-1, 经高温活化的命名为 test-2。分别对 test-1, test-2 做 X 射线衍射图 (XRD 扫描图), 见图 2 和图 3。

对比图 2 与图 3 可以看出, 未经高温活化的 TiO₂ 膜, 衍

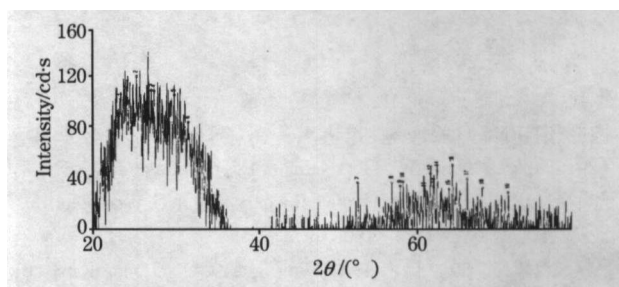


Fig 2 XRD image of test-1

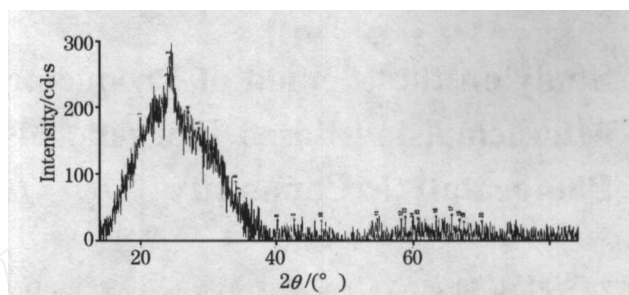


Fig 3 XRD image of test-2

射峰弥散严重, 各晶型特征峰不明显, 表明此时 TiO₂ 为非晶态, 经 500 °C 活化 1 h 后, 锐钛矿相衍射峰出现, 说明有锐钛矿相纳米 TiO₂ 的生成。经 Scherrer 公式 $D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$ (θ 为半衍射角; β 为最强峰的半高宽) 可计算出, test-2 中 TiO₂ 晶体平均粒径为 44.0 nm。计算结果显示, 微乳无机凝胶法较溶胶凝胶法在控制 TiO₂ 晶粒生长粒径方面更具优势, 所生成的 TiO₂ 晶粒粒径更小, 量子化效应更加明显, 因此成品膜应具有更强的光催化活性。

3 结 论

(1) 以钛酸丁酯、三乙醇胺、无水乙醇、H₂O、TX-100、正己醇、环己烷、Fe(NO₃)₃ 等为主要原料, 通过微乳无机凝胶法制备 ME-S2 自洁净玻璃。

(2) 对实际废水的除污试验中, ME-S2 型镀膜玻片 90 min 对毛衣洗涤废水的脱色率为 72.3%, 降解效果良好。同时 ME-S2 还拥有良好的超亲水性。

参 考 文 献

- [1] CHENG Guo-xiang, SHEN Feng, ZHANG Ren-bo, et al(成国祥, 沈 锋, 张仁柏, 等). Chemistry Bulletin(化学通报), 1997, (3): 14.
- [2] Beck C, Hartl W, Hempelmann R. J. Mater. Res., 1998, 133: 174.
- [3] ZHENG Huai-li, ZHANG Jun-hua, XIONG Wen-qiang(郑怀礼, 张峻华, 熊文强). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 1003.
- [4] ZHENG Huai-li, TANG Ming-fang, GONG Ying-kun, et al(郑怀礼, 唐鸣放, 龚迎昆, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 246.
- [5] LIANG Gui-yong, ZHAI Xue-liang(梁桂勇, 翟学良). Journal of Functional Material(功能材料), 1999, 30(5): 484.

Study on the Method of Producing Doped Nanometer Thin Films by Microemulsion Based Inorganogels Process and Its Photocatalytic Capability

ZHENG Huai-li^{1,2}, YI Qian¹, TANG Ming-fang³, LI Hong²

- 1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China
- 2. Key Laboratory of Three Dorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China
- 3. Faculty of Architecture and Urban Planning, Chongqing University, Chongqing 400045, China

Abstract In the present, the method of producing doped nanometer thin films by microemulsion based inorganogels process and its photocatalytic capability were studied. The best match of ingredients in microemulsion process was studied. On the basis of that, ME-S2 self-cleaning glass was made. The ME-S2 self-cleaning glass experienced the experiment of cleaning dirt in actual waste water, experiment of superhydrophilic property, and X-ray diffraction spectroscopy. ME-S2 has excellent photocatalytic capability. This kind of glass has a certain extent of self-cleaning function, and the transmittance of ME-S2 remains better than the ordinary glass. ME-S2 has excellent superhydrophilic property.

Keywords Titania thin film; Photocatalysis; Microemulsion based inorganogels process; Self-clean; Glass

(Received Sep. 20, 2005; accepted Dec. 25, 2005)