

TiO₂ 胶粒在铝合金表面的电泳沉积及所制薄膜的光催化性能研究

卢晓平 戴文新 王绪绪* 付贤智 邵宇 刘平 李旦振

(福州大学光催化研究所,福州 350002)

关键词: 电泳 TiO₂ 膜 PEG 光催化
分类号: O614.41⁺¹ O643.3

TiO₂ 半导体氧化物具有光催化性能和光致超亲水性,其薄膜化负载极大地扩展了 TiO₂ 在环保领域中的应用,将 TiO₂ 负载在各种基底上制得的兼具自洁净和亲水性功能的材料具有广泛的市场前景。然而,制膜技术是一个难点,已经开发的溶胶-凝胶^[1,2]、气相沉积^[3-5]、离子溅射^[6,7]等制膜方法都存在一些缺点。溶胶-凝胶法需要多次的涂覆、干燥和烧结,工序繁多、耗工耗时;气相沉积法和离子溅射法则需要高真空设备,操作复杂,成本昂贵,而且所得膜的光催化性能欠佳。因此,开发工艺易于实现,光催化性能优良的 TiO₂ 薄膜制备技术对光催化技术的产业化具有重要的意义。

胶体粒子带有电荷,在外加电场作用下可向特定的电极定向移动,如果用导电基底材料作为与胶粒所带电荷相反的电极,便可利用胶粒的电动性质使纳米尺寸的胶体粒子电沉积在基底材料表面。Byrne^[8]和 Morand^[9]等曾以 P25 TiO₂ 粉末的悬浮液为介质,用电泳方法进行了 TiO₂ 薄膜的制备尝试。虽然发现所制薄膜中的 TiO₂ 粒子较大,附着力不够强,而且与相同负载量的喷涂膜相比,这种电泳膜的光催化性能并没有显示出明显的优越性,但证实可快速实现 TiO₂ 在基底上大量均匀负载,这一点具有较强的实用性。如果针对影响薄膜质量的各种可能因素开展深入研究,有望开发出一种实用薄膜负载化技术。

按照胶体化学和电化学的基本原理,在基底材质对胶粒物质有较强附着力的前提下,胶粒在电场

中的定向移动及其在电极上的沉积过程主要受前驱体溶胶的影响,外电场大小在溶胶确定后是很容易控制的。据此,本文以溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 溶胶代替悬浮液为电泳液,以铝合金片作基底材料对电泳制膜过程和膜的性能进行了研究,特别是研究了助剂 PEG(聚乙二醇)对电泳膜性能的影响。结果表明,与提拉膜相比,给溶胶添加一定量的表面活性剂 PEG,控制适当的电压和时间可通过电泳法在铝合金片表面得到外观和光催化性能优良的负载化 TiO₂ 薄膜^[10]。本文还初步探讨了助剂 PEG 对 TiO₂ 溶胶性质和电泳膜性能影响的原因。

1 实验部分

1.1 样品的制备

TiO₂ 溶胶参考文献^[11]的方法采用改进的溶胶-凝胶法制备。给 450 mL 去离子水中加入 3.3 mL 浓硝酸(68%),在强烈搅拌下滴加 37.5 mL 钛酸四丁酯,水解得到白色悬浮液,在 40 °C 下继续搅拌直至变成均匀透明的溶胶。用半透膜对上述溶胶进行渗析处理,并调节 pH 值为 3 左右,即制得稳定的正电性 TiO₂ 水溶胶,记作 A0。

取尺寸 7.5 cm(宽)×10 cm(长)×0.3 mm(厚)的铝合金片作为基底,依次用热 NaOH 稀溶液浸洗(去除表面的氧化膜)、稀 HNO₃ 溶液中和、去离子水冲洗、热风吹干,记此干净膜片为 B。将该 B 铝合金片和与此大致相同表面积的石墨片按间距 8 cm 浸入 TiO₂ 溶胶中,分别作为阴极和阳极,施加 2.0 V 电压

收稿日期:2003-12-22。收修改稿日期:2004-03-19。

国家自然科学基金重点(No.20133010),福建省科技计划(No.2002H008),教育部和福建省教育厅(No.01059-JA01002)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: xwang@fzu.edu.cn

第一作者:卢晓平,女,24岁,硕士研究生;研究方向:光催化。

通电电泳 3 min 后,将阴极铝合金片带电取出,自然风干后再在 500 ℃焙烧 1 h 即制得 TiO₂ 薄膜样片,记该电泳膜片为 E。对照用 TiO₂ 提拉薄膜片是将同样大小的铝合金片浸入 TiO₂ 溶胶,通过一个自制的拉膜机将其以 600 mm·h⁻¹ 的速度提拉至液面,自然风干后同法重复提拉 3 次,最后在 500 ℃焙烧 1 h 得到,此膜记为提拉膜并用 T 表示。标记为 E1、E3、E5、E7、E10 的样片是通过给上述 TiO₂ 溶胶中按照 10、30、50、70、100 g·L⁻¹ 浓度加入 PEG6000,以得到的这些含 PEG 电泳液(分别记为 A1、A3、A5、A7、A10)为前驱体,在上述相同条件下通过电泳法制得的。

溶胶的 ξ 电势和胶粒的电迁移率用 MALVERN 3000 HSA Zetasizer 测定,测定温度 20 ℃。溶胶的粘度用 Brookfield DV-I+型数字粘度计测定,测定温度 20 ℃。样品的表面形貌用 HITACHI S-570 扫描电镜(SEM)测定,测量电压 25 kV。

1.2 催化剂的表征和光催化性能评价

在间歇方式反应器中以乙烯为反应物评价了样片的光催化性能。同时将 2 片样片放入容积为 16 L、带风机的特制密闭干燥器中,用注射器给容器中注入乙烯气体,待浓度均匀后开启紫外灯(主波长 254 nm,功率 3×4 W)照射样片。在不同反应时间抽取容器内的气体,用 HP-4890 气相色谱(FID 检测器,温度 250 ℃;Porapak R 填充柱,柱温 150 ℃)分析乙烯浓度的变化。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 电泳膜与提拉膜的光催化性能比较

图 1 表示纯铝合金片以及不同方法所制 TiO₂ 膜片对乙烯的光催化氧化转化率随时间的变化,并与单独紫外光照下的乙烯转化率进行了比较。可以看出,在单纯紫外光照射下乙烯的转化率很低;不含 TiO₂ 膜的纯铝合金片(B)几乎没有光催化活性;含有 TiO₂ 膜的电泳片(E)和提拉片(T)在相同光照条件下都表现出明显的光催化活性。这说明光催化活性来源于 TiO₂ 薄膜。然而,电泳片(E)和提拉片(T)对乙烯的光催化活性存在较大差别,前者始终高于后者,在反应 24 h 时相差近 3 倍。表面上看,产生这种差别的原因是电泳膜比提拉膜有更大的 TiO₂ 负载量,前者为 10.8 mg·dm⁻²,后者仅有 0.8 mg·dm⁻²。但详细的分析发现,如以反应 10 h 时的转化率为参考,用

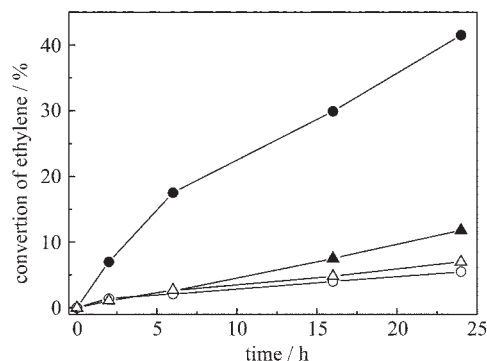


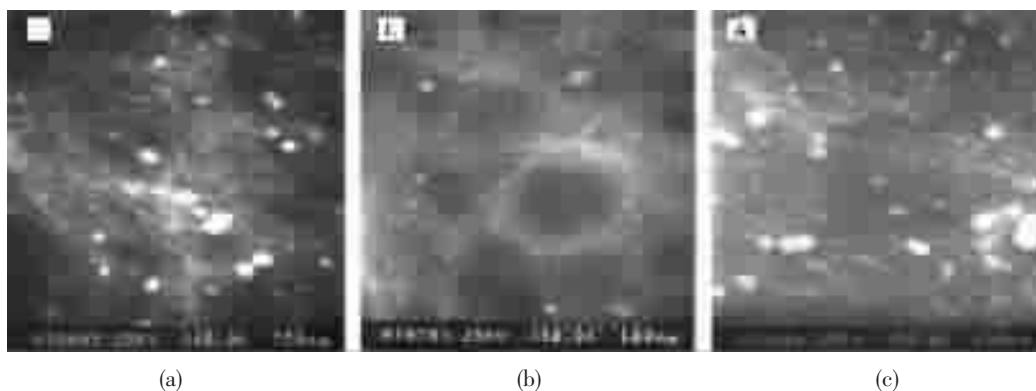
图 1 不同方法所制样片上乙烯的光催化氧化转化率
Fig.1 Conversion of ethylene over different sample pieces under UV 254 nm
(●)E, (▲)T, (△)B, (○) only UV.

单位面积单位质量 TiO₂ 的转化率(比活性)作为衡量指标时,电泳膜反倒比提拉膜差,前者对乙烯的光催化转化率为 0.8%·mg⁻¹·dm⁻²,后者则高达 2.8%·mg⁻¹·dm⁻²。

为了理解电泳膜和提拉膜比光催化活性差异的原因,首先用 XRD 测定了两种薄膜 TiO₂ 的晶相,表明均为锐钛矿型,说明晶相不是主要影响因素。然后用 SEM 测定了两种膜的表面形貌,结果(图 2a 和 2b)显示,提拉膜表面的 TiO₂ 有较明显的颗粒感和孔隙感,说明其结构比较松散;电泳膜则相反,其颗粒间的界限模糊,说明其结构致密,孔隙率较低。而且从图片形貌判断,单位面积电泳膜的 TiO₂ 的量的确比单位面积提拉膜的高。由此推断,电泳膜和提拉膜比活性差别很可能与它们的表面形貌不同有关。如果能用某种方法降低电泳膜的致密性,增大膜的比表面,便可提高单位质量 TiO₂ 的利用率,从而提高电泳膜的光催化活性。于是,尝试给 TiO₂ 溶胶添加一定量的非离子型表面活性剂 PEG,试图通过改变溶胶的电动性质来改变薄膜的沉积状态,进而通过改变形貌来达到改善膜性能的目的。

2.2 溶胶中添加 PEG 对 TiO₂ 薄膜性能的影响

溶胶中所添加 PEG 的量对溶胶性质以及对从这些溶胶所制 TiO₂ 电泳膜性质的影响如表 1 所示。可以看出,随着 PEG 含量的增加,TiO₂ 的沉积量单调减少,而薄膜对乙烯的光催化氧化转化率出现先增加后降低的变化趋势,并在 PEG 含量为 50 g·L⁻¹ 时出现光催化活性极大值(样片 E5)。与不加 PEG 时的电泳样片(E)直接比较,加 50 g·L⁻¹ PEG 时 TiO₂ 的负载量减少 1 倍,而活性却提高近 5 倍。如果

图 2 不同 TiO₂ 薄膜样片的 SEM 图Fig.2 SEM profiles of TiO₂ membrane: (a) T, (b) E, (c) E5

按照单位质量 TiO₂ 和单位面积样片的活性,即比活性计算,E5 片的活性是 E 片的 9 倍多,显然加 PEG 对电泳膜的活性有非常显著的影响。与此形成鲜明对比的是,加 PEG 对提拉膜的活性没有明显的影响,从添加 50 g·L⁻¹ PEG 和不含 PEG 的 TiO₂ 溶胶中采用提拉法制备的薄膜,不但 TiO₂ 负载量基本保持不变(0.8 mg·dm⁻²),而且光催化活性也没有多大改善(图 3)。如果比较从含 50 g·L⁻¹ PEG 的同一溶胶中制备的电泳膜和提拉膜对乙烯的比活性,反应 10 h 时,前者为 9.2%·mg⁻¹·dm⁻²(表 1),而后者仅为 2.8%·mg⁻¹·dm⁻²(由图 3 计算)。这清楚地表明,添加 PEG 对 TiO₂ 膜的活性改善不是由于提高 TiO₂ 负载量,而是因为提高了电泳膜中 TiO₂ 的利用率。

为了理解添加 PEG 对膜性能的改善作用,实验测定了 PEG 对 TiO₂ 溶胶的电动力学性质的影响:发现随着溶胶中 PEG 含量的增加,溶胶的粘度增

加,ξ 电势下降,胶粒的迁移率减小(表 1)。PEG 是一种长链非离子表面活性剂,加进溶胶后很可能会进入胶团的扩散层或紧密层。M'pandou 等详细研究了 PEG 对 TiO₂ 溶胶性质的影响^[12],认为加入 PEG 所引起的胶体 ξ 电位降低不是因为电荷减少和表面电位降低,而是由于 PEG 进入扩散层导致滑移面向较低 ξ 电位处位移。这些溶胶电动性质的变化将引起胶粒在电场下电泳速率和沉积机制的变化,这是导致电泳膜的组成、结构和形貌变化的主要原因。Trau 等人^[13-16]认为,当一个带电的胶体粒子在电场作用下迁移到电极表面时,其扩散层(与电极带相同电荷)由于电渗作用将远离电极表面移向到达电极表面的另一胶粒的扩散层,同时后一胶粒的扩散层随电泳进行也向前一胶粒靠近。由于带有与胶粒表面相反电性的电荷,这两股电渗流将发生对流作用并快速地向异性电极方向移动,导致两胶粒在电极

表 1 添加 PEG 对 TiO₂ 溶胶性质及电泳膜沉积量和光催化性能的影响Table 1 Effect of Addition of PEG on the Properties of TiO₂ Sol and the Electrophoresis Membrane (deposition amount of TiO₂ and photocatalytic conversion of ethylene)

properties of TiO ₂ Sol		No. sol	A0	A1	A3	A5	A7	A10
	PEG concentration / (g·L ⁻¹)		0	10	30	50	70	100
	ξ potential / mV		58.4	52.0	40.1	32.9	21.6	16.2
	sol. viscosity×10 ³ / (Pa·s)		0.89	1.21	1.68	2.37	2.35	2.88
	sol. mobility / (cm·V ⁻¹ ·s ⁻¹)		4.6	4.1	3.2	2.6	1.7	1.3
properties of the membrane prepared by electrophoresis		No. sample piece	E	E1	E3	E5	E7	E10
	area / dm ²		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	TiO ₂ mass / mg		16.2	9.3	9.0	8.4	7.2	5.7
	ethylene conv. / %*		19.4	59.3	71.1	92.0	38.5	9.52
	ethylene conv. / (%·mg ⁻¹ ·dm ⁻²)		0.80	4.3	5.3	7.3	3.6	1.1
	relative activity		1	5.3	6.6	9.2	4.5	1.4

*Conversion of ethylene at 10 h of reaction.

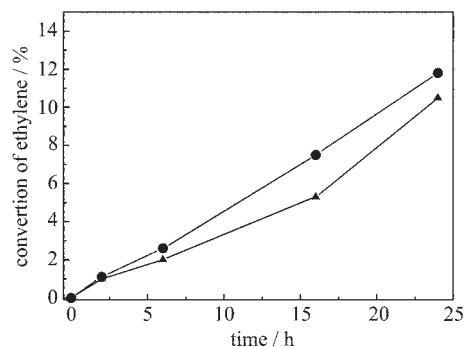


图3 从含和不含PEG溶胶提拉制备的TiO₂薄膜对乙烯的光催化氧化转化率

Fig.3 Photocatalytic conversion of ethylene on aluminum alloy-piece containing TiO₂ membrane prepared by dip coating in TiO₂ sol with PEG (▲) and without PEG(●).

表面聚集并发生密堆积形成二维薄膜。本研究中所用溶胶中的TiO₂胶粒带正电,TiO₂胶粒在阴极铝合金基底表面发生沉积,当TiO₂溶胶中加有PEG时,TiO₂溶胶粘度增加,双电层中的滑移面外移, ξ 电势下降,胶粒迁移率降低,这使得在相同电压和电泳时间内到达阴极表面的TiO₂胶粒数量下降,也使TiO₂胶粒扩散层的电渗速度降低,从而导致胶粒的聚积速度减缓,沉积胶粒间的松散性提高。因此加PEG比不加PEG得到的薄膜有相对较低的致密性,而且夹杂在TiO₂薄膜中的PEG在焙烧时因热分解会在薄膜中留下孔隙,提高了薄膜的比表面积。同时,由于电场的定向作用使得胶粒能有序的排列,所以得到的膜相对均匀^[14],这可从图2c中膜片的表面形貌看出。然而溶胶中PEG含量很高时,溶胶稳定性降低,胶粒粒径增大(从5.7 nm增大到10.9 nm),这相对于添加剂所引起的膜形貌改善效应可能成为主要影响因素,所以活性呈下降趋势。而提拉制膜是一个机械浸渍过程,胶粒在基底材料上的沉积量决定于基底对胶粒的亲合力、拉膜速度、特别是胶粒浓度。由于加入少量PEG不改变溶胶的胶粒浓度和明显改变溶胶与表面的亲合力,因而在相同提拉条件下不会导致TiO₂沉积量的明显改变;虽然PEG也会进入溶胶胶团的扩散层,但由于所沉积胶粒间本来具有较大的空隙,对膜的形貌的影响很弱,因而添加PEG对提拉膜的活性没有影响。

3 结 论

(1) 通过TiO₂溶胶电泳法可以在铝合金表面制得均匀、致密的TiO₂薄膜。对同等大小的样片,TiO₂电泳膜比提拉膜有更高的光催化氧化乙烯活性;但以单位质量、单位面积TiO₂膜的活性衡量,电泳膜却比提拉膜的活性低,其原因是电泳膜比提拉膜致密。

(2) 给TiO₂溶胶中添加的PEG可改变溶胶的电动性质,从而改变膜的电泳沉积机制。添加适量PEG有利于改善电泳膜的孔隙率和均匀性,提高TiO₂的利用率,并因此提高了膜的光催化氧化乙烯活性。但加入PEG对提拉膜的TiO₂沉积量和光催化性能影响不大。

参 考 文 献

- [1] LIU Ping(刘平), WANG Xin-Chen(王心晨), FU Xian-Zhi(付贤智) *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **2000**,**15**(1),88.
- [2] Kominami H. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**,**30**,329.
- [3] Bessergenev V. G., Khmelinskii I. V., Pereira R. J. F. *Vacuum*, **2002**,**64**,275.
- [4] Ding Z., Hu X. J., Yue P. L., Greenfield P. F. *Catal. Today*, **2001**,**68**(1~3),173.
- [5] Ding Z., Hu X. J., Lu G. Q. et al. *Langmuir*, **2000**,**16**(15), 6216.
- [6] Yamashita H., Harada M., Tani A. et al. *Catal. Today*, **2000**,**63**,63.
- [7] Yamashita H., Honda M., Harada M. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**,10707.
- [8] Byrne J. A., Eggins B. R., Brown N. M. D. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1998**,**17**,25.
- [9] Morand R., Lopez C., Koudelka-Hep M. et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**,7218.
- [10] FU Xian-Zhi(付贤智), LIU Ping(刘平), DAI Wen-Xin(戴文新) *CP* 03102878.0, **2003**.
- [11] Xu Q., Anderson M. A. *J. Mater. Res.*, **1991**,**6**,1073.
- [12] M'pandou A., Siffert B. *Colloids and Surfaces*, **1987**,**24**,159.
- [13] Trau M., Saville D. A., Aksay I. A. *Langmuir*, **1997**,**13**, 6375.
- [14] Bohmer M. *Langmuir*, **1996**,**24**(12),5747.
- [15] Solomentsev Y., Bohmer M., Anderson J. L. *Langmuir*, **1997**,**13**,6058.
- [16] Scott A. G., Solomentsev Y., Anderson J. L. *Powder Tech.*, **2000**,**110**,90.

Electrophoretic Deposition of TiO_2 Colloid Particles on Aluminum Alloy Surface and the Photocatalytic Property of the Resulted TiO_2 Membrane

LU Xiao-Ping DAI Wen-Xin WANG Xu-Xu* FU Xian-Zhi SHAO Yu LIU Ping LI Dan-Zhen

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

TiO_2 membranes were prepared on aluminum-alloy thin plates by electrophoretic deposition and dip coating in a colloid solution of TiO_2 , respectively. The photocatalytic activity of TiO_2 membrane was compared using ethylene as reactant, and the crystal and morphological structure of the membrane were characterized by XRD and SEM. The results showed that a more compact membrane with high loading of TiO_2 but lower photocatalytic activity of unit TiO_2 mass was obtained by electrophoresis compared with dip coating method. The addition of polyethylene glycol (PEG) to the sol of TiO_2 could improve the specific photocatalytic activity (ethylene conversion per unit mass TiO_2 and unit area of membrane piece) of the electrophoresis-membrane prepared from the sol, but could not change the specific photocatalytic activity of the dip-coating membrane from the sol. The ethylene conversion on the electrophoresis membrane prepared from the sol containing PEG ($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) was 9 times of that on the dip coating membrane. The effect of PEG on the properties of electrophoresis-membrane of TiO_2 was attributed to the change of electrokinetic properties of sol. Addition of PEG decreased ζ potential value of the sol and the mobility of the sol particle, increased viscosity of the colloid, thus decreasing both the electrophoresis deposition velocity of colloid particles and the electroosmosis velocity of diffuse layer of colloid particles. These favored the formation of a low compact and porous membrane on the electrode in electric field, and thus increasing the availability of TiO_2 in photocatalytic process.

Keywords: electrophoretic deposition TiO_2 membrane PEG photocatalysis