

光催化功能陶瓷及其光降解特性

刘平,戴文新,邵宇,林华香,郑华荣,付贤智*

(福州大学光催化研究所,福州 350002)

摘要:本研究制备了表面镀有光催化剂薄膜的光催化陶瓷,并利用 XRD、色谱、原位红外光谱和分光光度计等研究了其光催化降解油酸、乙烯、 SO_2 、 NO_x 和灭菌的特性。结果表明,通过控制制备条件得到的光催化陶瓷具有较强的降解有机污染物、去除无机有害气体和灭菌等功能。光催化功能陶瓷对乙烯、油酸、 SO_2 和 NO_x 的降解率达到 95%~100%。

关键词:光催化;陶瓷;降解

中图分类号:TQ174;O643 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)04-0109-04

Photocatalytic Functional Ceramic and Its Speciality of Photodecomposition

LIU Ping, DAI Wenxin, SHAO Yu, LIN Hua-xiang, ZHENG Hua-rong, FU Xian-zhi*

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

Abstract: Photocatalytic ceramic was prepared by coating photocatalytic membrane on ceramic matrix. The photocatalytic behavior of the TiO_2 coated ceramic for degradation of oleic acid, ethylene, SO_2 , NO_x and sterilization was studied by using XRD, chromatogram, in-situ IR and spectrophotometer. The results showed that the photocatalytic ceramic prepared by special conditions have the function of environmental conservation such as the photodegrading organic contaminants, removing inorganic baleful gas and killing bacteria. Degradation ratio of ethylene, oleic acid, SO_2 and NO_x reached 95%~100% respectively for the photocatalytic functional ceramic.

Key words: photocatalysis; ceramic; degradation

光催化功能陶瓷具有灭菌、降解有机污染物和保持陶瓷表面洁净的功能^[1]。光催化陶瓷制备工艺一般分为 2 类:一是将 TiO_2 加入陶瓷釉料中^[2],再按通常陶瓷工艺烧结得到自清洁陶瓷。这种方法制备的陶瓷,由于兼顾陶瓷釉本身的理化性能,整体釉中 TiO_2 含量有限,分布在釉表面起自清洁作用的 TiO_2 含量更加有限,难以发挥出 TiO_2 理想的光催化自清洁作用,加之陶瓷釉烧温度通常在 900℃ 以上,使得 TiO_2 转变成光催化活性低的金红石型晶体,实际自清洁效果更差;二是在普通陶瓷表面镀有一层几十 nm 或几百 nm 的光催化剂薄膜^[3,4]。这层光催化剂膜通常由掺杂 TiO_2 组成,在紫外线幅照下受激活具有常温深度氧化-还原能力^[5,6],从而产生自清洁的功能。我国这方面的研究刚刚起步,常见有关综述性介绍文章,也有少量跟踪性研究报道,有关光催化陶瓷的实用性能及其环保作用的研究还较少。

本文以食用油的主要成分油酸为模型有机液体污染物,乙烯为模型有机气体污染物,以 L-胱氨酸为细菌组成模拟物质,耐药性强的金黄色葡萄球菌、大肠埃希氏菌和白色链球菌被选作为模型细菌,以 SO_2 和 NO_x 等无机物为模型有害气体,研究自洁净陶瓷对污染物的降解特性和灭菌能力。

1 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)表面,经烧结留作油酸降解、二氧化硫与氮氧化物污染气体消除和灭菌实验。

1.1 溶胶制备、镀膜及其膜晶相鉴定

典型溶胶-凝胶法制备方法如下:配制 pH 等于 1~2 的 HNO_3 (A.R.) 溶液,在强烈搅拌下缓慢滴入钛的醇盐[如 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (C.P.)],继续搅拌 30~60 min,缓慢滴入其它含掺杂组分的水溶液或醇溶液,长时间持续搅拌将得到透明溶胶。上述溶胶通过浸渍、离心或喷涂等方法镀在预处理过的陶瓷表面,经 80~120℃ 烘干后再镀膜,镀膜的层数由实际需要确定。最后,不同样品在 300~900℃ 热处理 20~120 min,得到均匀、透明和坚固的掺杂 TiO_2 膜陶瓷材料——光催化瓷砖。瓷砖表面光催化膜的晶相鉴定利用带薄膜附件的 Philips 生产 X'Pert-MPD 型 X 射线衍射仪(Cu K α , 40kV, 20mA)完成。

收稿日期:2003-07-25;修订日期:2003-09-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20122010, 20073007, 20273014);福建省科技计划项目(2002H008);福建省自然科学基金项目(D0020003);教育部与福建省教育厅资助项目(01059, JA01002)

作者简介:刘平(1957~),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为光催化材料合成及其应用。

* 通讯联系人 E-mail: xzfu@fzu.edu.cn

1.2 光降解原位分析

将若干组光催化瓷砖和普通瓷砖洗净、烘干备用.油酸光降解是分别在2组瓷砖表面均匀地涂上油酸($C_{18}H_{34}O_2$, C.P., 配成1%丙酮溶液), 低温烘至恒重.油酸在光催化瓷砖表面的量保持在 0.1 mg/cm^2 .光降解红外原位分析在加装了原位反应装置的 NEXUS670 FT-IR 光谱仪上进行.

乙烯光降解在一容积为16L、具有光源和气体循环装置的密闭反应器中,放置8块($10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$)瓷砖,开启风扇.注入一定量的乙烯气体,使得容器中的乙烯平衡浓度约为 30 mg/m^3 .打开光源,用 HP4890 气相色谱仪测试紫外光照射前后容器中的乙烯浓度.上述两实验光照条件均使用主波长为 253.7 nm 的4W紫外灯.

SO_2 和 NO_x 分析分别据 GB/T 15262-1994 和 GB/T 8969-1998 国家标准进行.

1.3 灭菌实验

灭菌性能检验遵循 Q/GCS-01-1999 标准进行.灭菌机理实验选择 L-胱氨酸为细菌组成模拟物质:将 0.1 g L-胱氨酸通过超声波分散在 20 mL 的去离子水中,并均匀地涂布于经预处理的洁净光催化瓷砖表面或空白瓷砖表面,然后将其置于主波长为 253.7 nm 的4W紫外灯下,控制距离使紫外照度为 2 mW/cm^2 ,规定时间后利用红外光谱仪检测其 L-胱氨酸残留量随时间的变化情况.

2 实验结果与讨论

2.1 光催化灭菌机理

光催化瓷砖经福建省中心检验所检测,对金黄色葡萄球菌、大肠埃希氏菌和白色链珠菌的灭菌率均接近100%(已扣除紫外线的杀菌作用),表明光催化瓷砖具有良好的灭菌效果.陶瓷表面的 TiO_2 膜光照激活后产生电子(e^-)-空穴(h^+)对,并与其表面吸附的 OH^- 和 O_2 作用生成羟基自由基 $OH\cdot$ 和超氧化物阴离子自由基 $O_2^{\cdot-}$ [7],新生成的这2个自由基非常活泼,能将构成细菌的氨基酸和维持其生理活动的糖类分解 [8],从而有效杀灭细菌或抑制细菌生长.另外,当新生成自由基遇到细菌时将直接攻击细菌的细胞,并激发链式反应产生更多自由基,致使细菌蛋白质变异和脂类分解(多肽链断裂和糖类解聚) [8],以此杀灭细菌并使之分解.利用氨基酸的模型化合物的光降解实验证实了上述反应的存在.图1曲线是光催化瓷砖表面的 L-胱氨酸在光照前后的红外图谱, 3000 cm^{-1} 附近宽峰为 $N-H$ 键的

特征峰,而 1250 cm^{-1} 到 1750 cm^{-1} 的各峰分别为 NH^3+ 、 $C-O$ 、 $COOH$ 和 $C-S$ 键的特征峰 [9].在光催化瓷砖表面的 L-胱氨酸光照2.5h后,其各种特征键均被彻底摧毁,表现在图1(b)曲线各特征峰几乎完全消失.此实验结果与本研究小组先前的抗菌机理研究结果一致 [10],进一步证明 TiO_2 膜的确具有分解细菌的作用.

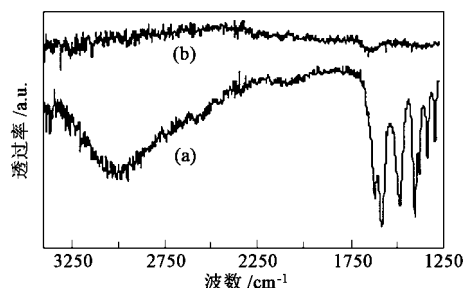


图1 光照前(a)和光照后(b) L-胱氨酸红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of L-cystine before (a) and after (b) irradiation

2.2 有机污染物的光催化降解

以乙烯为气体模型污染物,以油酸为固液体污染物模型研究光催化瓷砖的光催化降解其表面和周围的有机污染物特性.图2显示了光催化瓷砖光降解乙烯的过程,在同样强度的紫外光照条件下,普通瓷砖对应曲线在开始时乙烯浓度也有所降低,随后以极慢的速度降低,75h后乙烯浓度不再变化.分析认为,这仅是反应器内表面与瓷砖表面的吸附作用所致,75h后乙烯吸附平衡,所以其浓度不再变化.此后继续光照乙烯浓度不再变化证明了紫外光不能引起乙烯分解.同等条件下,光催化瓷砖对乙烯的分解开始速度很快,此时乙烯浓度高,光降解速度快.随后降解速度有所降低,是因反应物浓度降低引起反应速度减小,且原先吸附的乙烯此时部分脱附,表现出乙烯浓度持续缓慢降低.经96h光照,光催化瓷砖分解了近95%的乙烯,而空白瓷砖只减少39%,表明光催化瓷砖对有机气体有较强的光降解能力.

本研究考察了光催化瓷砖的油酸(食用油主要成分)光降解特性.图3以 $C-H$ 键或羧基振动吸收峰作为油酸特征峰比较了各种情况下油酸的在线红外光谱变化.从光照前后的红外图谱不难发现,光照60 min后,在光催化瓷砖表面的油酸很快被降解,图谱上 $C-H$ 键和 $-COOH$ 基团对应峰基本消失,意味着油酸已被光催化剂完全降解.而相同条件下的普通瓷砖,油酸对应的2个峰在光照前后略为降低,

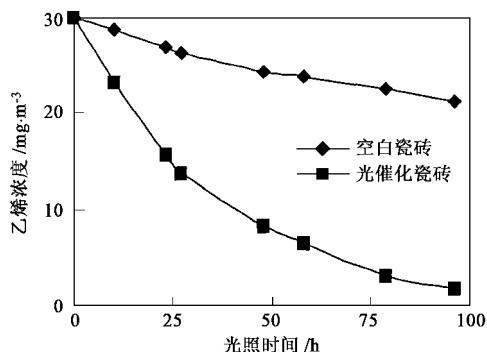


图2 乙烯浓度随光照时间的变化

Fig.2 Variation of ethene concentration as a function of irradiation time

表明油酸在紫外线作用下减少有限.以上实验结果证明了光催化瓷砖对油类污染物具有很好的光降解性能.为直观展示2种瓷砖在紫外光照条件下表面油酸残留量随时间的变化规律,将在红外光谱的 2925 cm^{-1} 和 2856 cm^{-1} 两峰面积积分后对时间作图(见图4).对比图2和图4的曲线变化可以看出,在光催化瓷砖表面油酸的光催化降解规律与乙烯类似,在油酸浓度高时,光降解速度快,开始60 min 已将绝大部分油酸降解.当油酸浓度低时,光降解速度明显降低,又用60 min 才将剩余的少量油酸完全降解.从图4还可看出,紫外线也可将普通瓷砖表面的高浓度油酸缓慢降解,但降解量有限,无法完全降解.

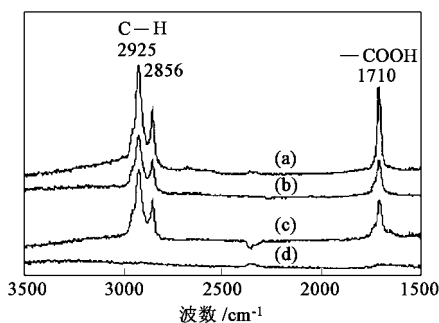


图3 光催化瓷砖与普通瓷砖光照前后的红外光谱

Fig.3 FT-IR spectra of the tile before and after irradiation
(a) Before irradiation for ordinary tile, (b) After irradiation for 60 min for ordinary tile, (c) Before irradiation for photocatalytic tile, (d) After irradiation for 60 min for

2.3 无机有害气体的光催化降解

研究发现,光催化瓷砖对 SO_2 和 NO_x 也具有好的去除效果,图5显示了光照条件下, SO_2 和 NO_x 浓度随时间的变化情况(扣除普通瓷砖同等条件下

自然降解).图5表明, SO_2 和 NO_x 的残留量随时间变化大体相似,但在低浓度时 SO_2 的去除速度比 NO_x 要快得多.从 52 mg/m^3 降到 20 mg/m^3 ,降解 SO_2 用了不到1 h,而降解 NO_x 用4 h.另外,光催化瓷砖可在短时间内将 SO_2 几乎全部降解,而对低浓度 NO_x 的降解速度极慢.因此,有理由认为光催化瓷砖对 SO_2 的光降解效率比 NO_x 的高.

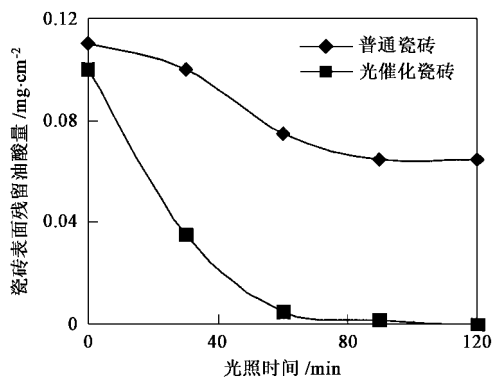


图4 油酸残留量与光照时间的关系

Fig.4 Correlation between irradiation time and amount of oleic acid

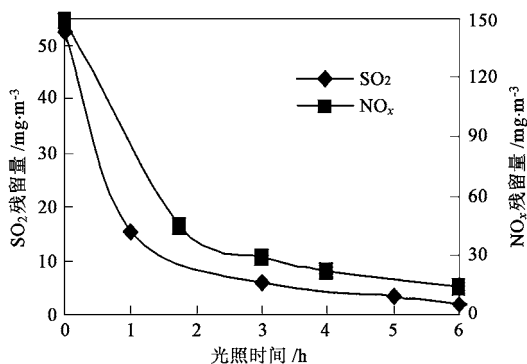


图5 光催化瓷砖去除无机有害气体效果

Fig.5 Removing baleful gas for photocatalytic tile

3 结论

通过控制制备条件得到的光催化陶瓷具有较强的降解有机污染物、去除无机有害气体和灭菌等功能.光催化陶瓷抗菌作用是光生自由基将构成细菌的氨基酸和维持其生理活动的糖类分解,从而有效杀灭细菌;光催化陶瓷在光照条件下,能有效地将附着其表面的油类物质和其周围的有机气体分解;光催化陶瓷还能去除周围空气中诸如 SO_2 和 NO_x 无机有害气体.因此,如果室内外墙体贴上光催化陶瓷,将起到提高空气质量和改善居住环境的目的.

参考文献:

[1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium Dioxide Photo-

- catalysis[J]. J. Photochem. Photobiol. C, Photochem. Rev. 1, 2000, 1 ~ 21.
- [2] 金艳,周玉所.抗菌釉的研制[J].河北陶瓷,2000,28(4):10 ~ 12.
- [3] 刘平,王心晨,付贤智.光催化自清洁陶瓷的制备及其特性[J].无机材料学报,2000,15(1):86 ~ 91.
- [4] 贺飞,唐怀军,赵文宽,等.二氧化钛光催化自洁功能陶瓷的研制[J].武汉大学学报,2001,47(4):419 ~ 424.
- [5] Xian-Zhi Fu, Clark L A, Yang Q, *et al.* J. Effects of Reaction Temperature and Water Vapor Content on the Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethylene[J]. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1996, 97(3):181 ~ 186.
- [6] Yamazaki Nishida S, Xian-Zhi Fu, Anderson M A, *et al.* Chlorinated by-Products from the Photoassisted Catalytic Oxidation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in the Gas Phase Using Porous TiO₂ Pellets[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1996, 97(3):175 ~ 179.
- [7] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis[J]. Chem. Rev., 1995, 95:69 ~ 96.
- [8] 许士凯.抗衰老药理学[M].北京:中国医药科技出版社,1994.44 ~ 44.
- [9] 姚文海译.有机化合物光谱鉴定(第二版)[M].北京:科学出版社,1988.89 ~ 89.
- [10] 刘平,林华香,付贤智,等.掺杂 TiO₂ 光催化膜材料的制备及其灭菌机理[J].催化学报,1999,20(3):325 ~ 328.

《环境地学原理》

李天杰等编著,化学工业出版社出版,2004年3月出版,56.00元

本书着重研究人类-地球环境复合系统内物质、能量和信息的迁移、转化和交换过程,并以各子系统与全球变化的关系、生物与环境的协同演化、人文过程对复合系统的影响及作用为重点,全面阐述与分析了地表系统中的大气、水、冰冻、岩石、土壤、生物和智慧等七个圈层的组成与结构、状态与功能、互动与耦合以及驱动与反馈的复杂过程。

该书是一部起点高、理念新的力作,是一部视野宽阔、内容丰富的学术专著和教学参考书,它为读者深入理解环境地学的基本原理和环境问题全球化与信息化的大趋势,将发挥重要的导向作用。

《环境管理与影响评价》(国外名校名著)

[美]伦纳德·奥托兰诺著,郭怀成等译,化学工业出版社出版,560页,2004年1月出版,58.00元

这本书与其他书的不同之处在于强调环境影响评价和环境管理的紧密结合。环境管理和环境影响评价在实施的过程中应用了很多相同的预测和评价程序,而且,环境影响评价中经常直接利用大量的环境管理规章,例如空气和水质标准。本书共分五部分,第一部分介绍了环境决策的参与者的类型,同时引进了在决策过程中有重要作用的决策标准,如生产效率和代际公平。第二部分着重于介绍环境管理的理论和实践,介绍了一些经济刺激为基础的管理手段,如排污收费、废弃物管理的补贴以及排污权交易。第三部分通过对美国几个环境管理项目的回顾将环境政策实施中的问题进行分类。第四部分和第五部分的着重点在制定管理手段和实施评价方法上。

本书可以作为高等学校环境科学、环境工程、土木工程、经济学、生态学以及应用地球科学等多专业的本科生教材及相关专业的研究生教材,也可供环境保护管理人员和科技人员参考。

《海水淡化技术与工程手册》

高从堦,陈国华主编,化学工业出版社出版,16开精装,476页,2004年5月出版,85.00元

本书由我国水处理技术首席专家高从堦院士领衔编写,全面介绍了各种现代海水淡化技术与工程,包括热法(如蒸馏法、冷冻法)、膜法(如反渗透膜和纳滤膜、电渗析)、利用核能、太阳能、风能和其他方法(电容吸附、气体水合物、镶嵌离子交换膜压渗析、溶剂萃取)等的海水淡化技术与工程,并介绍了各种水质标准和水质检测方法。本手册从大型海水淡化厂到船用、家用淡化设施,从海岛、陆地的海水淡化技术应用到救生用淡化方法,结合了一些工程实例都予以较详细的介绍,同时还兼顾了海水淡化技术的延伸、海水资源综合利用、海水淡化相关新理论的发展等内容。

本书对不同规模、不同用途的海水、苦咸水淡化工程(产业)都有参考价值。本书可供海洋、水资源及环境等学科相关专业师生、工程技术人员、管理人员参考。

以上图书全国各大书店均有售,如需获取更多图书信息,欢迎登录 www.cip.com.cn 查询。(邮购加收10%邮资费);地址:(100029)北京市朝阳区惠新里3号;收款人:化学工业出版社发行部;邮购电话:010-64918013