

功能陶瓷基光催化材料发展及其性能研究



林双龙¹, 刘婧¹, 路洪涛¹, 齐跃红^{1,*}, 武义飞^{2,*}

¹ 石家庄学院化工学院, 河北石家庄 050000

² 河北省农业环境保护监测总站, 河北石家庄 050000

摘要: 随着能源、信息、环保与生物科学与技术的飞速发展, 悠久历史的材料-陶瓷, 也获得了新的研究进展, 即功能陶瓷的发现和开发。功能陶瓷凭借独特的热、电、磁、声、光等物理特性和化学、生物以及适当的力学等特性, 在相关的科学研究和工程项目应用中发挥了关键的作用。又因为光催化技术有反应条件温和, 操作方便及没有二次污染等特点, 所以被认为是二十一世纪最具有应用前景的环境治理技术, 即可以有效解决化石能源枯竭和环境污染等问题。除此之外, 光催化技术还具有能耗低的特点, 还成为了开发新能源的必要技术。若将功能陶瓷和光催化技术两者结合在一起, 那将会解决工业生产及生活中的很多问题。而功能陶瓷中具有光催化特性的材料现已研发出多种, 本文主要从 Ti 基功能陶瓷光催化材料、多种物质复合的陶瓷光催化材料和钨基活性炭基陶瓷光催化材料的性能研究和其发展应用来进行阐述。

关键词: 功能陶瓷; 陶瓷基光催化材料; 光催化剂; 污水处理

DOI: [10.57237/j.mater.2022.02.003](https://doi.org/10.57237/j.mater.2022.02.003)

Development and Properties of Functional Ceramic-based Photocatalytic Materials

Lin Shuanglong¹, Liu Jing¹, Lu Hongtao¹, Qi Yuehong^{1,*}, Wu Yifei^{2,*}

¹ College of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050000, China

² Hebei Agricultural Environmental Protection Monitoring Station, Shijiazhuang 050000, China

Abstract: With the rapid development of energy, information, environmental protection and biological science and technology, the material with a long history-ceramics, has also obtained a new research progress, namely, the development of functional ceramics. Functional ceramics play a key role in related scientific research and engineering project applications, with their unique thermal, electric, magnetic, acoustic and optical physical characteristics, chemical, biological and appropriate mechanics characteristics. Moreover, because the photocatalytic technology has the characteristics of mild reaction conditions, convenient operation and no secondary pollution, it is considered as the most promising environmental governance technology in the 21st century, that is, it can effectively solve the problems of fossil energy depletion and environmental pollution. In addition, photocatalytic technology also has the characteristics of low energy consumption, and has also become a necessary technology to develop new energy sources. If functional

基金项目: 河北省自然科学基金青年基金 (No: B2021106003); 河北省高等学校青年拔尖人才计划项目 (No: BJ2021097)

*通信作者: 齐跃红, qiyuehong123@126.com; 武义飞, wuyifei415@163.com

收稿日期: 2022-12-03; 接受日期: 2022-12-29; 在线出版日期: 2023-01-05

<http://www.materialsrd.com>

ceramics and photocatalytic technology are combined together, it will solve many problems in industrial production and life. A variety of materials with photocatalytic characteristics in functional ceramics have been developed. This paper mainly expounds the performance research and its development and application of Ti-based functional ceramic photocatalytic materials, multiple material composite ceramic photocatalytic materials and tungsten-based activated carbon-based ceramic photocatalytic materials.

Keywords: Functional Ceramics; Ceramic-Based Photocatalytic Materials; Photocatalysts; Sewage Treatment

1 引言

目前, 可利用能源的不断减少和生物赖以生存的地球环境恶化是人类面临的严峻挑战, 而我国为了提高人民生活质量, 实现可持续发展, 就需要解决和缓解这两大问题的进一步严重化。而光催化材料可以利用光去分解水制氢, 还能降解有机污染物, 利用光催化材料既可将低密度的太阳能转化为可储存的高密度的氢能, 还可以利用太阳能降解和矿化环境中的污染物。然而传统的光催化材料二氧化钛只能利用起来短波长的紫外光, 太阳光的利用率低。为扩大和促进光催化材料在清洁能源生产与环境净化方面的应用, 需发展新一代光催化材料[1]。而功能陶瓷和传统陶瓷不同, 是指在光电子信息、微电子和自动化技术和能源、生物医学和环保工程等领域中所用的陶瓷材料。功能陶瓷工业在我国也已经形成了独立完整的工业生产体系[2]。本文以光催化材料和功能陶瓷结合的几种材料的性能研究和发展应用进行了统一整合和介绍, 这将对如何选用合适的材料去处理解决生活中的问题提供了依据, 也展现了此类材料的优势和更好的发展前景。

2 Ti 基功能陶瓷光催化材料

2.1 TiO_2 光催化功能陶瓷材料

近年来, TiO_2 光催化薄膜被学者们广泛的研究。有效利用生活空间里的微弱紫外光源和 TiO_2 透明薄膜共同组成的光催化体系是一个倍受关注的研究领域。为促进材料的实用化 TiO_2 光催化材料应能涂敷在多种基材表面, 如陶器、玻璃、金属、纤维、树脂、塑料等。我们相信, 随着基础研究的深入和实用化进程的发展。 TiO_2 光催化材料必将使用于生活空间的多种场合, 发挥其多功能效应, 成为一种重要的环境净化和表面自清洁材料[3]。

有一种陶瓷基纳米二氧化钛膜的制备: 先将氧化

的石墨烯, 微晶纤维素和水混合, 之后超声分散, 再加入聚苯乙烯磺酸钠, 继续进行超声分散, 之后过滤, 再洗涤和干燥, 可以得到改性的氧化石墨烯; 再将钛酸酯和醇类稀释剂搅拌混合[4], 得 A 液, 再将油酸和改性氧化石墨烯超声分散, 得 B 液; 随后于恒温搅拌状态下, 向 B 液中缓慢滴加 A 液, 待 A 液滴加完毕后, 再滴加硫酸溶液, 待硫酸溶液滴加完毕后, 水热搅拌反应 4~6 h, 冷却出料, 得成膜液; 再将成膜液喷涂于陶瓷基板表面, 随后于惰性气体保护状态下, 升温炭化, 再进一步升温至 1480~1500 $^{\circ}\text{C}$, 高温反应后, 冷却, 出料, 即得陶瓷基纳米二氧化钛膜[4]。

若要试图发展一种制备高质量, 大面积二氧化钛纳米阵列的方法, 利用多种技术对其形貌, 成分, 结构进行表征, 探明纳米二氧化钛纳米阵列的形成机理, 并对其光学, 电学, 光催化和电致变色等物理化学性能进行初步研究。主要研究内容及进展如下: 1. 应用电化学技术在多孔氧化铝模板中成功的制备了高度有序的锐钛矿 TiO_2 纳米线阵列。采用 SEM, TEM, 循环伏安法, 热重和差热分析等多种方法进行了物理化学表征, 初步探讨了 TiO_2 纳米线阵列的生长机理, 它的生长过程包括两个步骤: 在含有 Ti 前驱体的电解质溶液中, 电沉积钛的羟基氧化物凝胶网膜; 热处理过程生成 TiO_2 纳米线阵列。由此可直接生成纳米线, 而不是通过先在 AAO 模板的孔道内侧生成纳米管, 进而生成纳米线, 因而可以通过控制沉积的时间控制纳米线的长度。并且发现, 小尺寸的 AAO 模板孔洞有利于更紧密的 TiO_2 纳米线的生成。2. 利用紫外-可见光光谱和光致发光谱对不同尺寸的氧化钛纳米线阵列的光学性质进行表征[5]。纳米尺度的 TiO_2 在功能陶瓷, 环境保护, 半导体, 光催化, 光电转换, 纺织品等方面具有重要的应用前景, 倍受人们的关注。高度取向的 TiO_2 纳米阵列结构由于其具有更大的比表面积和高度有序的纳

米结构, 可望在光学, 光电, 光催化降解, 气敏, 制氢方面具有比无序的纳米材料更加优异的性能, 近年来更成为国际上的一个研究热点。

2.2 $K_2Ti_6O_{13}$ 光催化功能陶瓷材料

钛酸钾是一种物理化学性能优异的无机材料, 其组成通式为 $K_2Ti_nO_{2n+1}$ ($3 \leq n \leq 8$) [6], n 不同时, 物质在结构性能上也会有所不同。 $K_2Ti_6O_{13}$ 有很好的化学稳定性、耐腐蚀性、耐热隔热性、良好的生物相容性和半导体性能, 应用于绝热材料、加固材料、功能性填充料和催化剂等行业[6-10]。

$K_2Ti_6O_{13}$ 的传统制备方法是通过高温 ($1080 \sim 1150^\circ\text{C}$) 固相反应法合成目标产物, 但是该法所制备的产品颗粒较大, 且颗粒大小不均一, 在实际应用中并没有表现出良好的性能[6-10]。近年来, 科研工作者们采用煅烧法、熔盐法、水热法等制备纳米或者微米级 $K_2Ti_6O_{13}$ 以提高粉体的性能, 但是它们不适合大规模工业生产, 且成本较高。因此研发低成本、高性能、常压低温制备纯相 $K_2Ti_6O_{13}$ 的制备方法是有研究价值的。

$K_2Ti_6O_{13}$ 的光催化性质测试实验在光化学反应器中进行。在进行每次的光催化测试实验时, 反应瓶的外壁和汞灯的距离被控制在 12cm, 反应温度设定为 25°C 。在开灯光照前, 分别称取 300mg 产品于三个反应瓶中, 依次加入 300mL 的 25mg/L $K_2Ti_6O_{13}$ 水溶液、10mg/L 甲基橙水溶液及 10mg/L 亚甲基蓝水溶液, 在反应器中无光搅拌 1h。之后进行光反应, 每隔相同时间取出 5ml 溶液, 进行离心分离, 之后取清液测定其吸光度。甲基橙的浓度在其水溶液的最大吸收峰 462nm 处测吸光度[11]; 亚甲基蓝的浓度在其水溶液的最大吸收波长 668nm 处测其吸光度[12]; Cr(VI)的含量用二苯基碳酰二肼方法测定[13, 14], 在二苯基碳酰二肼和 Cr(VI)形成的紫色络合物的最大吸收波长 540nm 处测定其吸光度。所用到的光催化反应机理: 分别以甲基橙染料为模型污染物的光催化过程进行机理探讨。当用紫外光照射 $K_2Ti_6O_{13}$ 时, $K_2Ti_6O_{13}$ 吸收能量, 其导带上的电子被激发到它的导带, 同时在它的价带上留下相同数量的空穴; 一部分光生电子和空穴跃迁到半导体光催化剂表面, 并与吸附在催化剂表面的物种发生氧化和还原反应。之后再对样品进行表征, 可得出结论:

(1) KNO_3 和 $P25TiO_2$ 在空气中 700°C 下反应 10 小时得到纯 $K_2Ti_6O_{13}$ 。

(2) 合成的钛酸钾的光学带隙为 3.47eV , 为紫外光响应的半导体光催化剂。

(3) $K_2Ti_6O_{13}$ 在染料废水和重金属废水过程中均具有光催化作用; 此外 $K_2Ti_6O_{13}$ 对甲基橙的吸附能力较强, 光催化效率较高。因而推测其在光催化净化染料废水方面有潜在应用[15]。

胡煜艳等[16]的研究表明: 钛酸钾晶须 ($K_2O \cdot nTiO_2$, $n=2, 4, 6, 8$) 是一种微米级的多用途无机钛酸盐纤维材料, 它有密度小, 纤维拉伸强度高, 导热系数小, 成本低等优点, 主要包括 $K_2Ti_4O_9$, $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_8O_{17}$ 晶须等, 可以应用在汽车, 建材, 航空航天, 军事, 电器等领域。其中 $K_2Ti_6O_{13}$ 具有优异的隔热, 耐酸, 耐碱性能, 可用作隔热材料, 摩擦材料以及塑料, 陶瓷, 金属填充剂。但是, 对于其光催化性质并未引起广泛的注意。光催化技术是目前解决日益紧迫的能源问题和环境问题的重要方法之一, 因此, 对于光催化的研究, 开发新的光催化剂, 具有十分广阔的发展前景[16]。

2.3 $SrTiO_3$ 光催化功能陶瓷材料

光催化剂 $SrTiO_3$ 是通过水热法制备合成的, 先是二氧化钛胶体的制备, 再将其与纳米 $SrTiO_3$ 进行水热合成, 即取 TiO_2 胶体 35ml, 通入氮气 15min, 称取四甲基氢氧化铵 10.35g, 将其在 46ml 煮沸的蒸馏水中溶解。向已充好 N_2 的 TiO_2 胶体中滴加四甲基氢氧化铵, 并调至碱性环境, 酸碱度约大于 13。再称取 $Sr(NO_3)_2$ 固体 3.88g 溶解在 20ml 煮沸的蒸馏水中, 将其滴加到 TiO_2 溶液中, 然后将剩余的四甲基氢氧化铵加入后颜色变为牛奶白, 而且 pH 大于 13, 再通氮气 15min, 搅拌 12h, 放入高压反应釜, 不同温度下保温一定时间, 之后进行样品表征, 实验结果表明, 如果 pH 小于 13, 则不能生成, 只有 pH 大于 13 时才能生成 $SrTiO_3$ 晶相。在反应时间相同时, 130°C 时已经出现 $SrTiO_3$ 晶相, 但有部分杂峰出现, 当温度达到 160°C 及其以上时, 已经生长成具有完整立方晶型的 $SrTiO_3$ 晶体, 而且有较高纯度。在 190°C , 30min 时, $SrTiO_3$ 的结晶完成, 说明 $SrTiO_3$ 沉淀和晶化对温度和时间的依赖性较小[17]。

因 $SrTiO_3$ 在光催化反应中具有优良的活性, 钛酸锶还是一种用途广泛的光催化功能陶瓷材料。

钛酸锶是典型的钙钛矿型结构, 而且是一种用途广泛的电子功能陶瓷材料, 具有高的介电常数, 低的介电损耗, 其热稳定性也很好, 可以被广泛应用于电子, 机械和陶瓷工业。同时, 作为一种功能材料, 钛

酸铽的禁带宽度高 (3.2eV), 在光催化反应中具有优良的活性, 钛酸铽还是一种用途广泛的光催化功能陶瓷材料。为提高 SrTiO_3 的光催化活性, 将 SrTiO_3 进行纳米化是一种有效的途径。

3 复合功能陶瓷光催化材料

3.1 $\text{TiO}_2/\text{BaPbO}_3$ 复合陶瓷膜

BaPbO_3 是一种导电陶瓷材料, 具有高导电特性, 且 BaPbO_3 与功能陶瓷均为陶瓷结构, 具有较好的结构匹配性, 同时 BaPbO_3 的生成温度较其他金属氧化物低, 具有较好的工艺匹配性因此 BaPbO_3 是功能陶瓷较理想的电极材料之一。

BaPbO_3 导电陶瓷采用标准固态反应法制备, 其原材料为 PbO_2 , BaCO_3 , 按下述化学计量合成 $\text{BaCO}_3 + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{BaPbO}_3 + \text{CO}_2$ 式中所使用原材料的纯度, BaCO_3 为 99.9%, PbO_2 为 99.4%。 BaPbO_3 粉末在空气中于 900 °C 下预烧结 3h, 并在 Pb 气氛中于 1100 °C 下烧结 2h。 BaPbO_3 陶瓷样品的电阻率 ρ 用 SZ-82 型四探针测量仪来测量, 用自动控温系统来调节从室温到 900 °C 的温度变化, 为了分析样品的导电性和导电机理, 用 D/MAX-RA 性 X 射线衍射仪 S-520 性扫描电镜对样品进行了观察和分析。

在室温下, BaPbO_3 样品的 $\rho = 4.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 当温度升至 700 °C 左右, ρ 迅速增大[18]。X 射线衍射物相分析表明, BaPbO_3 导电陶瓷属于正交结构。而且陶瓷样品的扫描电镜图片, 扫描电镜观测表明, BaPbO_3 陶瓷的晶粒分布均匀。

3.2 $\text{FeBiO}_3\text{-TiO}_2$ 复合陶瓷光催化材料

铁酸铋 (BiFeO_3) 属于多铁材料的一种, 其在室温下不仅具有铁电性还具有反铁磁性, 并伴随弱的铁磁性, 是当前多铁材料研究的热点之一。相对于其他单相铁电铁磁材料来讲, 铁酸铋无论是从理论上还是实验上都有非常深入的研究意义。随着电子行业的飞速发展, 薄膜材料研究越来越受到人们的重视, 虽然铁酸铋陶瓷材料的研究已较为成熟, 但是目前一般工艺制备出的铁酸铋薄膜材料漏电流大, 电滞回线不饱和和等缺陷制约着薄膜材料的实际应用, 并且制备所使用的仪器和制备不适宜工业化的大规模生产。因此, 人们都在通过各种手段改良铁酸铋薄膜的制备工艺和性能。

单晶 BiFeO_3 具有菱方钙钛矿结构, 一般认为 BiFeO_3 具有 8 种结构相变。但由于 Fe 、 O 原子半径差别较大, Fe 离子偏离八面体中心位置, 大量正负离子会自发形成有序排列, 从而形成电极化, 早期人们测得电极化的值并不大。

FeBiO_3 的制备: 传统的薄膜制备技术, 不能适应尺寸量子化, 存在大的漏电电流并且也很难得到稳定的相。目前制备单相 BiFeO_3 的技术有多种, 然而人们常用 PLD 方法是因为它与其它方法相比有许多优点, 烟台大学的研究人员认为优点有, 如制备工艺相对简单、制备所需物品相对廉价; 由于激光光子能量很高, 可以溅射制出很多困难的镀层; 可以通过控制激光能量和脉冲数, 精密的控制膜的厚度; 可以非常容易的连续融化多个材料, 做到多层膜的制备。然而 PLD 方法也存在一些缺点, 此处强调指出是因为如果不优化制备过程, 改善制备的条件, 那么制备出的薄膜就会影响到 BiFeO_3 性质和结构。它的缺点主要表现为: 首先在大面积的衬底表面会出现厚度和沉积的成分不均匀。这是由于烧蚀的样品仅在很小的立体角范围内。其次由于激光能量很高, 射到靶材上会使大的颗粒从上射出, 这样沉积到衬底表面, 会形成雨滴状沉积物。除了受到制备技术影响外, BiFeO_3 在制备过程中经常出现一些杂相如 Bi_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和一些非化学计量的杂相如 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ 由于这些相的存在极大影响了 BiFeO_3 性质, 也限制了 BiFeO_3 在器件中的应用。

铁酸铋作为一种新型的窄带隙半导体, 克服了传统固态太阳能电池带隙电压的限制, 使半导体薄膜材料可产生光伏效应, 为未来高效稳定的太阳能电池, 以及相应光电器件的发展提供了一个新的途径。随着研究的不断深入, 铁酸铋薄膜材料性能逐渐展示出其与众不同的优异特性。随着人们对于环保的意识的增强和对太阳能利用的重视, 铁酸铋势必会在非挥发存储器领域得到广泛应用, 同时在光伏器件领域大放异彩。

3.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合陶瓷光催化材料

TiO_2 有无毒, 价廉, 性质稳定等优点, 但由于其禁带较宽, 只具有紫外光有响应, 不能充分利用占太阳光能量的 43% 可见光能量, 这在很大程度上限制了它的广泛应用。若用溶胶-凝胶法, 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) 为原料, 可以制备出均匀透明的 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合异质结构光催化薄膜材料, 对其在不同温度下进行热处理。利用 AFM, 紫外-可见分光光

度计对试样的表面形貌和透光率去进行表征。

按照钛酸丁酯:无水乙醇:乙酰丙酮:硝酸:水的一定比例,将钛酸丁酯溶于部分无水乙醇中,按下图制备黄色透明的 TiO_2 溶胶。之后用保鲜膜密封,静置陈化,使溶胶的成分均匀。

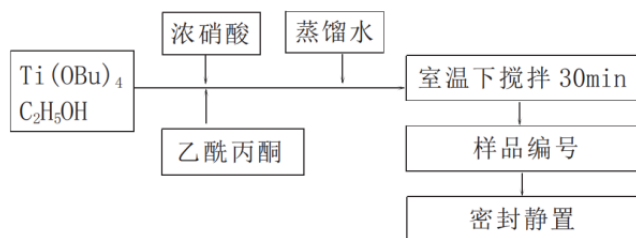


图 1 TiO_2 溶胶的制备过程

Figure 1 Preparation process of the TiO_2 sol

再按照硝酸铁:无水乙醇:乙酰丙酮:正丁醇的一定比例,将硝酸铁溶于无水乙醇和正丁醇之中,在搅拌的同时,向其中慢慢滴加乙酰丙酮,磁力搅拌 30min 后即可得到紫红色的 Fe_2O_3 溶胶,用保鲜膜密封,静置备用。

在溶胶陈化的同时对玻璃基片进行清洗,清洗流程如下图 2 所示:

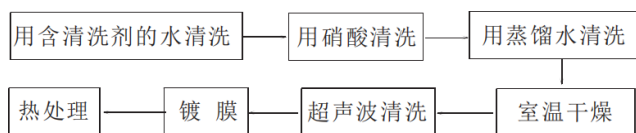


图 2 玻璃基片的清洗过程

Figure 2 Cleaning process of the glass substrate

之后在空气中,常温下干燥成凝胶膜,再进行热处理,使之晶化。并对样品进行原子力显微结构形貌分析,分析结果说明 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 过渡层的介入不仅优化了界面结构,而且还起到了控制晶粒尺寸的作用。此法可较易获得晶粒尺寸很小的纳米薄膜,也为提高薄膜的光催化活性创造了条件。

对复合薄膜透光率分析:将制备好的薄膜切割成小片,在分光光度计中进行透光率测试。分析可知制备的 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 异质结构薄膜与 TiO_2 薄膜相比,前者的吸收都向长波方向移动,吸收肩峰也有明显的变化,并且在整个可见光区有较大吸收。这说明薄膜的组成及其制备方法的不同导致了能带结构上的差异,而且这种变化有利于薄膜中光生载流子的产生,对整个光催化过程有益。另外, b 和 c 样品膜的吸收相对无过渡层的 TiO_2 膜都发生了不同程度的蓝移,结合 AFM 的图像分析认为,这主要由复合层薄膜中晶粒尺寸的减

小所引起。因为晶粒越小,量子尺寸效应越明显,表现为能隙变宽,吸收边蓝移。对于所有的 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 异质结构薄膜与 TiO_2 薄膜相比,前者的吸收都向长波方向移动,吸收肩峰也有明显的变化,并且在整个可见光区有较大吸收。这说明薄膜的组成及其制备方法的不同导致了能带结构上的差异,而且这种变化有利于薄膜中光生载流子的产生,对整个光催化过程有益。另外, b 和 c 样品膜的吸收相对无过渡层的 TiO_2 膜都发生了不同程度的蓝移,结合 AFM 的图像分析认为,这主要由复合层薄膜中晶粒尺寸的减小所引起。因为晶粒越小,量子尺寸效应越明显,表现为能隙变宽,吸收边蓝移[19]。

再对其进行光催化效果分析,通过计算,发现甲基橙的光降解率可以达到 10%。而且催化剂在降解甲基橙时,矿化产物水和二氧化碳不能在其表面形成碳酸钛或碱式碳酸钛。因此在反应过程中, TiO_2 样品的活性几乎能够保持不变。

也有资料显示:水热法合成 TiO_2 纳米管,以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为前驱体制备 Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米管 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$),并系统研究其光催化降解染料废水活性。结果表明, Fe^{3+} 掺杂能有效提高 TiO_2 纳米管光催化降解染料废水效果,其中 Fe_2O_3 掺杂量为 4% (w) 时,其光催化性能最好,最高降解率可达 99%,且具有较好的稳定性。研究证实, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料具有良好的光催化降解亚甲基蓝染料废水性能[20]。

4 其他功能陶瓷基光催化材料

4.1 钨基陶瓷光催化材料

作为最早被研究的光催化剂之一, WO_3 具有非线性、高的介电常数、电致变色、气体探测、化学催化等特征。如果利用 WO_3 的这些特征,可将其纳米粉末烧制成功能陶瓷与陶瓷薄膜,将会在化工、能源、电力等领域发挥巨大的应用潜力。

在制备样品时实验所用原料为分析纯的 WO_3 粉末(纯度大于 99.9%,质量分数)。将 WO_3 粉末原料在玛瑙研钵中研磨 10h,加入聚乙烯醇, 100MPa 下压制成型。然后在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 2h 得到 WO_3 陶瓷样品。为研究不同气氛对陶瓷样品压敏行为的影响,分别对陶瓷样品进行了淬火和气氛处理。将样品在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 2h 后,迅速放入液氮中淬火至室温,将淬火后的陶瓷样品分别在氩气、空气和氧气气氛下加热至 850 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2h

后随炉冷至室温。与 ZnO 和 SnO_2 压敏陶瓷不同, 无需添加掺杂物烧结的 WO_3 陶瓷样品也能具有优良的压敏特性, 是研究压敏行为的理想材料。因此, 选择无掺杂元素烧结的 WO_3 陶瓷样品 (统称为 WO_3 陶瓷) 为研究对象[21]。对所制三氧化钨陶瓷晶粒表面进行 AES 分析, 由图 3 可知, 普通烧结的样品中只有氧元素和钨元素, 没有其他杂质元素, 而且经过计算可得氧、钨摩尔比为

4.2, 与三氧化钨的标准的化学计量比相差较大, 经分析认为氧元素过量是由于陶瓷在冷却时, 氧进行了化学吸附。而且实验表明就算没有掺杂物所烧结的三氧化钨陶瓷也有比较明显的压敏特性, 而对于传统的氧化锌系压敏陶瓷, 在较高温度如 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时才会有微弱的压敏特性, 所以氧化锌陶瓷的压敏特性是因为晶界的掺杂引起的, 不是陶瓷本身固有的特性。

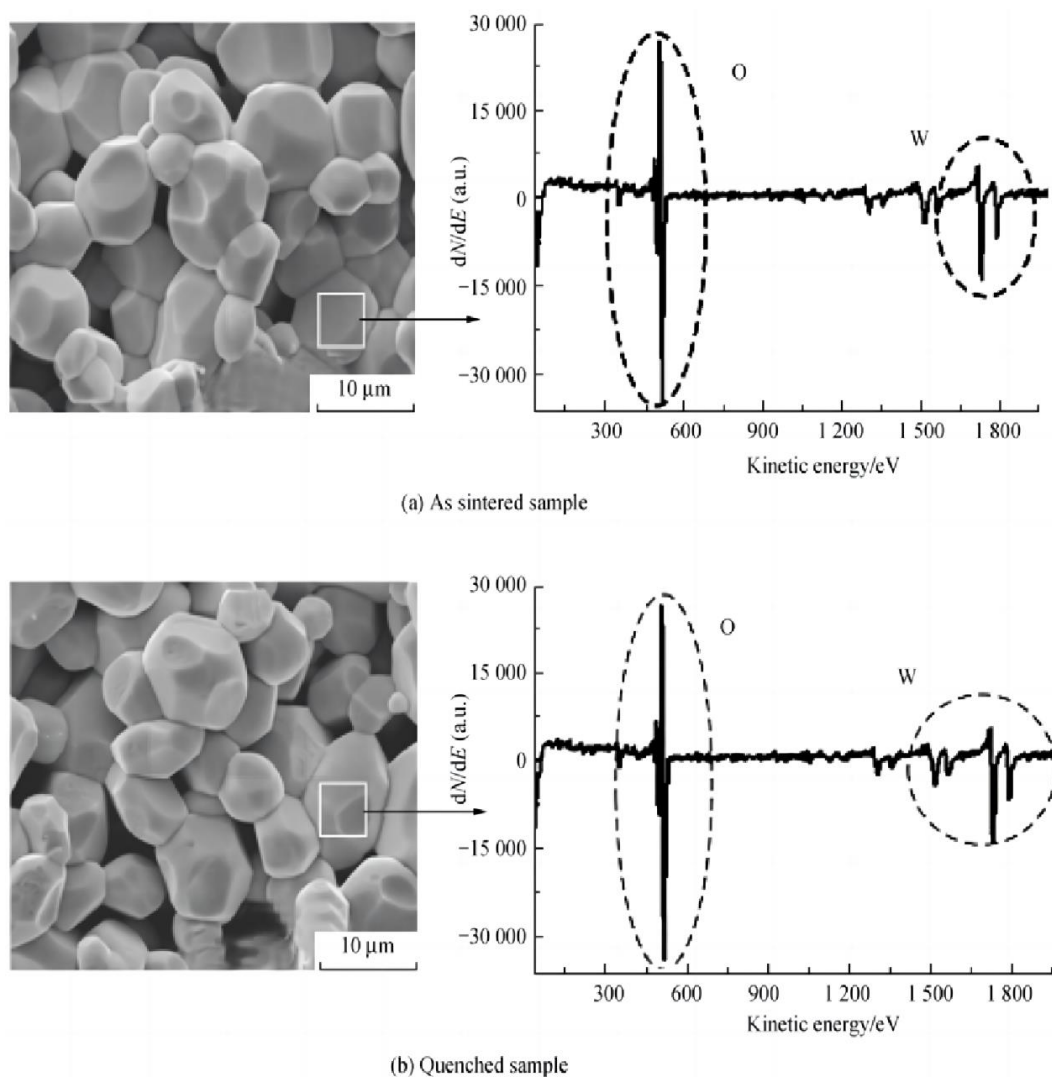


图 3 WO_3 陶瓷晶粒表面 AES 能谱[21]

Figure 3 WO_3 The AES energy spectrum of the ceramic grain surface

花中秋等[21]所研究的三氧化钨陶瓷特性及性能表明: 没有掺杂元素烧结的 WO_3 陶瓷具有比较明显的压敏特性, 陶瓷表面过量的氧元素是陶瓷冷却时氧吸附作用的结果。可以认为, 晶粒表面吸附的氧和 W 离子的作用下, 与晶粒内部提供的电子结合在晶粒表面形成 O^- 和 O^{2-} 形式的界面态, 而且进一步在晶界形成

Schottky 势垒, 是 WO_3 陶瓷压敏行为的起源。由此根据传统的压敏陶瓷晶界 Schottky 势垒模型, 提出了修正后的 WO_3 陶瓷晶界势垒模型。

4.2 陶瓷活性炭基光催化材料

在光催化降解水中污染物的早期研究中, 对粉末

状 TiO_2 光催化氧化技术的研究较为深入, 但粉末 TiO_2 光催化剂在使用时悬浮在液相中, 存在易团聚、难分离、难回收、造成溶液浑浊而影响光辐射等缺点。因此, 制备纳米级的 TiO_2 催化剂, 并探寻合适的催化剂载体, 是 TiO_2 光催化剂处理废水工业化的关键。活性炭是一种优良的吸附剂, 由于其很强的吸附能力, 已经广泛用于气相和液相反应, 在光催化研究中活性炭主要用作 TiO_2 的载体。用活性炭作载体有利于催化剂进行回收利用, 可以减少浪费, 降低处理成本。Juan Matos [22]研究发现在活性炭与 TiO_2 间存在协同效应使得光催化效率大大的提高。Tryba [23]、Toyoda [24]、Amjad [25]、Edward 等 [26]对活性炭负载 TiO_2 光催化性能的研究, 也证实了活性炭与 TiO_2 间存在协同效应但是他们选用的活性炭载体均为粉状, 在实际应用中易磨损流失, 光分布也不均匀。

采用泡沫陶瓷作为基体, 酚醛树脂为活性炭前驱体, 通过浸渍-固化-炭化-活化工艺制得陶瓷-活性炭载体。采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 溶胶, 以浸渍法将 TiO_2 溶胶负载于陶瓷-活性炭载体制备复合催化剂, 为了验证所制备的复合催化剂的光降解效果, 故以苯酚废水为模拟目标降解物, 探讨不同条件下催化剂对苯酚降解率的影响。

先是样品材料的制备: (1) 陶瓷-活性炭复合材料; (2) TiO_2 溶胶的制备 (3) TiO_2 溶胶在载体上负载。

根据陶瓷-活性炭载体对苯酚降解的影响, 对其进行性能研究, 结论就是:

- (1) 采用复合型载体催化剂制备光催化反应器对苯酚废水进行降解试验表明: 采用优化工艺制备负载两次的复合光催化剂, 对苯酚初始浓度为 50 mg/L , 溶液 pH 为 6.5, 反应时间为 6h 条件下, 苯酚的降解率达到 97.31%。
- (2) TiO_2 负载二次的复合光催化剂对苯酚降解具有最佳的效果; 陶瓷-活性炭载体的比表面积和气孔率对降解效率都有一定的影响, 增加比表面积和气孔率, 均能增加复合光催化剂对苯酚的降解效果。
- (3) 相同条件下重复的苯酚光催化降解实验, 表明本文制备的陶瓷-活性炭基 TiO_2 光催化剂具有良好的催化活性与稳定性[27]。

4.3 多孔陶瓷光催化材料

由于多孔陶瓷比表面积大, 机械性能高, 对环境

无污染, 与催化剂相容性好。将多孔陶瓷作为 TiO_2 光催化剂的载体, 可解决单独使用 TiO_2 粉体存在的难回收、比表面积小等问题。

故采用溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 多孔陶瓷负载稀土 Sm^{3+} 掺杂 TiO_2 光催化材料。由于甲基橙为典型的偶氮染料, 难以降解, 具有代表性, 因此本文研究了煅烧温度、涂层次数等工艺参数对多孔陶瓷负载 Sm^{3+} 掺杂 TiO_2 光催化降解甲基橙溶液的光催化活性影响规律。

材料的制备分为:

- (1) 多孔陶瓷的制备;
- (2) TiO_2 溶胶的制备;
- (3) 多孔陶瓷负载稀土掺杂 TiO_2 光催化材料的制备。

在对其性能进行研究: 即煅烧温度对 TiO_2 晶型的影响和多孔陶瓷负载稀土掺杂 TiO_2 光催化活性。

结论: 采用溶胶-凝胶方法将 TiO_2 负载于多孔陶瓷表面制备的催化剂, 对甲基橙溶液具有较好的光催化降解作用, 且催化剂还比较方便回收。掺杂 Sm^{3+} 的催化剂的催化效果明显高于未掺杂材料, 通过形成电子-空穴对, 使甲基橙的降解率提高。煅烧温度为 600°C , 涂层次数为 4 甲基橙溶液 pH 值为 2 时, 材料的光催化活性相对较高。与 TiO_2 粉体相比, 多孔陶瓷负载 TiO_2 材料在光催化实验后期仍具有较高活性[28]。

5 总结与展望

我国在高性能的功能陶瓷材料的研究方面已经取得了一些成果, 而且也逐步缩小了与国际先进水平的差距, 一大批的引进产品已经一步步被国产化, 许多产品也已受到国际上的重视, 而且也有产品已经出口。当前新材料已列为优先发展的重要领域之一, 信息通讯事业已引起高度重视毫无疑问, 功能陶瓷将拥有美好的发展前景。

参考文献

- [1] 邹志刚. 光催化材料与太阳能转换和环境净化 [J]. 功能材料信息, 2008, 04 (4): 17-17.
- [2] 曲远方. 功能陶瓷材料 [M]. 化学工业出版社, 2003.
- [3] 于向阳, 梁文, 杜永娟, 等. 二氧化钛光催化材料的应用进展 [J]. 材料导报, 2000, 14 (002): 38-40.

- [4] 雷春生, 马俊杰, 宋宇星. 一种陶瓷基纳米二氧化钛膜的制备方法:, CN109174071A [P]. 2019.
- [5] 左娟. TiO_2 纳米阵列材料的制备及光电性能研究 [D]. 2005.
- [6] 刘荣正, 赵玉珍, 黄荣厦, 等. 三维自组装花状 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 颗粒的水热制备及其显微结构分析 [J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 6: 357-359.
- [7] 刘慧. 水热合成钛酸钾一维纳米材料的微结构表征及其光催化性能研究 [D]. 河北工业大学, 2011: 13-16.
- [8] Zhang X. K., Tang S. L., Yu J. Y.. A simple molten salt method to synthesize single-crystalline potassium titanate nanobelts [J]. Materials Letter, 2009, 63: 887-889.
- [9] Xu L., Cheng L.. Environmentally friendly growth of single-crystalline $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanoribbons from KCl flux [J]. Materials characterization, 2010, 61: 245-248.
- [10] 全启杰, 齐涛, 刘玉民, 等. KOH 亚熔盐法制备钛酸钾晶须和二氧化钛 [J]. 工程科学学报, 2007, 7 (1): 85-89.
- [11] 黄凤萍, 孙晶晶, 樊英鸽, 等. 纳米 Nd-TiO_2 光催化性能的研究 [J]. 中国陶瓷, 2012, 48 (11): 22-26.
- [12] 蔡冬鸣, 任南琪, 李圭白. $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附染料亚甲基蓝的动力学和机理 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40: 213-216.
- [13] Li J., Wang T. X., Du X. H.. Preparation of visible light-driven $\text{SnS}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposite photocatalyst for the reduction of aqueous Cr(VI) [J]. Separation and purification technology, 2012, 101: 11-17.
- [14] Zhang Y. C., Li J., Xu H. Y.. One-step in-situ solvothermal synthesis of $\text{SnS}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposites with high performance in visible light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 123-124: 18-26.
- [15] 李靖, 张兆娟, 史小琴, 等. 功能陶瓷材料 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的合成和光催化性质研究 [J]. 中国陶瓷, 2014, 050 (002): 21-24.
- [16] 胡煜艳, 钱清华, 周雪锋, 等. 溶胶凝胶法制备六钛酸钾薄膜的光电化学性质研究 [C] // 第三届全国化学工程与生物化工年会. 0.
- [17] 杨术明, 寇慧芝. 水热合成法制备纳米 SrTiO_3 光催化剂 [C] // 全国环境催化与环境材料学术会议. 2009.
- [18] K. Ikushina and S. Hayakawa. Solid State Electronics. 1966, 9 921.
- [19] 徐悦华, 古国榜, 陈小泉, 等. 复合纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的制备、表征及光催化活性 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2001 (11): 76-80.
- [20] 王丽, 赵辉, 陈永. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管复合材料光催化降解亚甲基蓝染料废水的研究 [J]. 广州化工, 2013, 41 (10): 122-124.
- [21] 花中秋, 王海庆, 赵洪旺, 等. 三氧化钨陶瓷的压敏特性和机理 [J]. 硅酸盐学报, 2010 (8): 5.
- [22] JUAN M. JORGE L, JEAN M H, et al. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18 (3-4): 281-291.
- [23] TRYBA B, MORAWSKI A. W, INAGAKI M. A new route for preparation of TiO_2 mounted activated carbon [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46 (1): 203-208.
- [24] TOYODA M, NANBU Y, KITO T, et al. Preparation and performance of anatase-loaded porous carbons for water purification [J]. Desalination, 2003, 159 (3): 273-282.
- [25] AMJAD H, El-Sheikh, Alan P, et al. Deposition of anatase on the surface of activated carbon [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 187 (2-3): 284-292.
- [26] EDWARD C, PATRICIA Z, SILVIA P. et al. Photocatalytic degradation of phenol using TiO_2 nanocrystals supported on activated carbon [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 228 (1-2): 293-298.
- [27] 李书珍, 刘卫民, 徐佳月, 等. 以陶瓷-活性炭为载体的光催化剂降解苯酚研究 [J]. 安徽师范大学学报 (自科版), 2011 (06): 549-553.
- [28] 何秀兰, 郭英奎, 王春艳, 等. 多孔陶瓷负载 TiO_2 光催化降解甲基橙溶液的研究 [J]. 人工晶体学报, 2015 (02): 000503-508.

作者简介

林双龙

1988 年生, 讲师, 主要研究方向: 光催化与环境净化.

E-mail: linshuanglong15@126.com

齐跃红

1989 年生, 中级工程师, 研究方向: 光催化与环境净化.

E-mail: qiyeuhong123@126.com

武义飞

1989 年生, 初级工程师, 研究方向: 农业环境保护.

E-mail: wuyifei415@163.com