

A TiO₂ FILMMEL RENDELKEZŐ FOTOKATALIKUS ZOMÁNCOK TANULMÁNYOZÁSA

Weizhong Jiang
Dong Hua University
Kína



XXI International Enamellers Congress

2008 Május 18-22, Sanghaj, Kína

TiO₂ filmmel rendelkező fotokatalitikus zománcok tanulmányozása

Weizhong Jiang; *Dong Hua University, Kína*

Hui-chun Qian; *Shanghai Institute of Technology, Kína*

(Fordította: Barta Emil)

1. Bevezetés

A titán dioxidot széles körben alkalmazzák, a szennyező anyagok lebontása területén, vírusölőként, és a környezetvédelemben a TiO₂ fotokatalitikus hatásának 1972-es felfedezése óta ^[1-5]. A titán dioxid nem csak nagyfokú fotokatalitikus hatása miatt előnyös, de jó savállósága, alacsony ára miatt is és amiatt, hogy nem mérgező. Ezen a tulajdonságok miatt a titán dioxidot a legjobb fotokatalitikus szer ^[6-7].

Több irodalom foglalkozik a TiO₂ hordozó anyagaival, mint pl. az üvegekkel, porcelánokkal, szálakkal és fémekkel ^[8-10]. Eddig a bevont üveget az autók szélvédő üvegeinél használták, a szennyeződést lebontó és öntisztító tulajdonsága miatt.

De most beszámolunk a TiO₂ film hasonló szerepet betöltő, zománCFelületen való alkalmazásáról. Tudott, hogy a lemezzománcokat széles körben alkalmazzák dekorációs célokra, az épületek külső és belső felületeinél, metróállomásokon, és alagutakban ^[11,12]. A zománcot szintén használják fürdőkádak, bojlerok, és élelmiszeripari tartályok, víztartályok bevonására ^[13,14]. A fotokatalitikus hatásnak köszönhetően ezek a burkolóelemek, zománcozott tartályok öntisztulók vagy nagyon könnyen tisztíthatók továbbá vírusölők lehetnek.

Mivel a zománcok összetételükben, szerkezetükben és tulajdonságaikban, különösen a lágyuláspont és felületi szerkezet tekintetében, különböznek az üvegektől és a porcelánoktól, hatással lehetnek a bevonatolás technológiájára, a TiO₂ film szerkezetére és a fotokatalitikus tulajdonságra ^[3,12,13].

A zománcon kialakított TiO₂ film öntisztító és szennyeződést lebontó lehetőségét szem előtt tartva sol-gel eljárással TiO₂ filmet készítettünk és tanulmányoztuk annak fotokatalitikus hatását. A TiO₂ film kristályszerkezetének és mikroszerkezetének röntgen diffraktométerrel (XRD) és elektronmikroszkóppal (SEM) történő vizsgálatával tanulmányoztuk a fotokatalitikus folyamat mechanizmusát.

2. Kísérletek

2.1 TiO_2 kolloid oldat (sol) készítése

A $Ti(OC_4H_9)_4:C_2H_5OH:H_2O$ mennyiségét kell szabályozni a stabil sol oldat készítésénél. Először külön-külön elkészítettük az S1 és S2 oldatokat. Az S1 oldatot 1 mol $Ti(OC_4H_9)_4$, 9 mol C_2H_5OH (Etanol) és 0,5 mol acetil-aceton (AcAc) keveréke.

Az S2 oldat 0,2 mol HNO_3 , 9 mol C_2H_5OH , és 2 mol H_2O keveréke. Az S1 oldat mágneses keverővel történő keverése mellett az S2 oldatot lassan csepegtettük az S1 oldathoz. A teljes keveredést követően, további két órán keresztül kevertük az elegyet. Majd az oldatot 24 órán át nyugalomban hagytuk. Ezzel a stabil TiO_2 sol oldat rendelkezésünkre állt.

2.2 TiO_2 film kialakítása a zománccfelületen

Hordozó anyagként opak TiO_2 zománccal bevont lemezt használtunk. A zománc kémiai összetételét az **1.táblázat** mutatja.

	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	Na_2SiO_4	P_2O_5
s%	42-45	1,0-3,0	17,0-20,0	18,0-20,0	1,0-3,0	7,0-10,0	5,0-8,0	1,0-3,0

1.táblázat
 TiO_2 opak zománc kémiai összetétele

A lemezek mérete 50x50x1 mm volt. A zománcozott mintát 30 percig 10%-os HCl oldatba merítettük, majd ionmentesített vízzel öblítettük és acetone oldattal mostuk ultrahangos fürdőben. Ismételten ionmentesített vízzel öblítettük. Az így előkezelt zománcozott mintát 80 °C-on 1 órát szárítottuk. Így kaptuk a TiO_2 film nélküli, E1 hordozó mintát.

Az E1 hordozó mintát bemerítettük a TiO_2 sol oldatba 5 percre, majd 5 cm/perc sebességgel kiemeltük. Ezután a szárítottuk 80 °C-on 40 percig, és 450 °C-on 1 órán keresztül égettük. Így elkészült a TiO_2 filmmel bevont, E2 minta.

2.3 A zomácminták fotokatalitikus tulajdonságának vizsgálata

A zománcon kialakított TiO₂ film fotokatalitikus teljesítményének mérésére metil-narancs, mint szennyeződést szimuláló oldat, használható az irodalom szerint [16].

Munkánk során 10 mg/l töménységű metil-narancs oldatot használtunk. Az E1 és E2 zománcozott mintákat 100 mm átmérőjű üvegtartályba helyeztük. 50 ml metil-narancs oldatot öntöttünk az üvegedénybe. Az E1 és E2 mintákat 1-13 órán keresztül hagytuk az oldatban.

A bemelegítés alatt 365 nm-es kisnyomású higanygőz UV lámpával világítottuk meg a metil-narancsral töltött 12 üvegedényt 80 mm magasságból. Négy minta zománcozott E1 minta, négy minta zománcozott E2 minta és négy zománcozatlan minta volt.

A hőmérséklet 25±1 °C-volt.

A metil-narancs oldat zománcozott minták által okozott koncentráció változásával egyidőben az oldat színe is megváltozott. Ezeknél a zománcmintáknál megvizsgálva a színváltozás mértékét a zománcminták fotokatalitikus hatása mérhető.

A különböző idejű mesterséges sugárzásnak kitett minták metil-narancs oldatait HACH DR/2010 spektrofotométerrel 520 nm-en vizsgáltuk.

2.4 A kristályszerkezet és a mikroszerkezet vizsgálata

Az E2 zománcmintákon levő TiO₂ filmet eltávolítottuk a felületről, és porrá őröltük. A port röntgen diffraktométerrel (Ragaku D/max 2550, Japán) vizsgáltuk a zománcon kialakult TiO₂ film kristályszerkezetének megállapítása céljából.

Az E2 mintán kialakult TiO₂ film mikroszerkezetét pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) (EPMA-8705QH, Japán) vizsgáltuk.

3. Eredmények és megállapítások

3.1 Fotokatalitikus hatás

A metil-narancs koncentrációja és fényabszorpciója közti összefüggést az alábbiak szerint adhatjuk meg:

$$A=0.023xC+0.011 \quad (1)$$

Ahol A - a fényelnyelés

C - a metil-narancs koncentrációja (mg/l)

Az (1) egyenlet szerint kiszámoltuk a metil-narancs koncentrációjának változását a 365 nm-es sugárzás előtt és után.

A zománcra kialakított TiO₂ film fotokatalitikus teljesítményét a metil-narancs bomlási foka adja, melyet a (2) egyenlet szerint számoltunk:

$$D=(C_0-C)/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

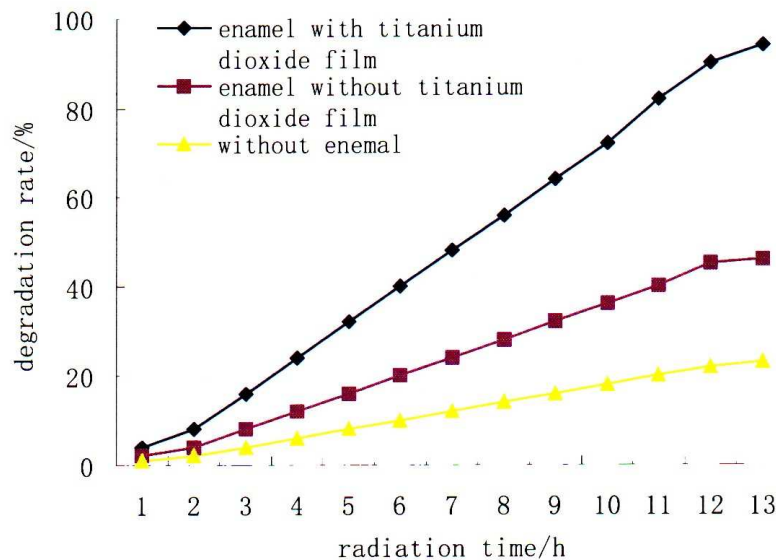
Ahol D - a bomlási fok

C - a sugárzás utáni koncentráció

C₀ - a sugárzás előtti koncentráció

Az **1.ábra** mutatja a metil-narancs UV besugárzásának ideje és a metil-narancs bomlási foka közti összefüggést zománcozott és zománczatlan minták esetében.

Az 1.ábra értékei négy minta átlagos értékei. Látható, hogy a metil-narancs oldat bomlási foka különböző mintákon ugyanazon sugárzás mellett különböző. A három metil-narancs oldat közül az E2 mintáé sokkal gyorsabban változik, mint a másik kettő.



1.ábra

Összefüggés a besugárzás ideje és a metil-narancs bomlási sebessége között

11 órás besugárzás után a metil-narancs bomlása az E2 minta esetében 80% fölött volt, míg az E1 mintánál és a zománccmentes mintánál 40% ill. 20% -volt. Ez bizonyítja, hogy az E1 opak titán-dioxid zománccal bevont minta TiO_2 tartalma miatt felgyorsítja a metil-narancs bomlását, míg az E2 mintánál a TiO_2 film sokkal jobban gyorsítja a metil-narancs bomlását, mint az E1 mintánál, mivel sokkal több van a zománccfelületen.

A **2.táblázat** mutatja a TiO_2 film beégetésének hőmérséklete és a metil-narancs bomlási sebessége közötti összefüggést 13 órás besugárzás mellett. Látható, hogy a metil-narancs bomlási sebessége növekszik az égetési hőmérsékletet növelve, egészen 450 °C-ig, majd csökken 500 °C-ot elérve. Az optimális égetési hőmérséklet a TiO_2 film számára a legjobb fotokatalitikus hatás elérésére a zománcon 450-500 °C között van.

Égetési hőmérséklet °C	400	450	500	550
Bomlás %	89,6	95,5	95,2	92,0

2.táblázat

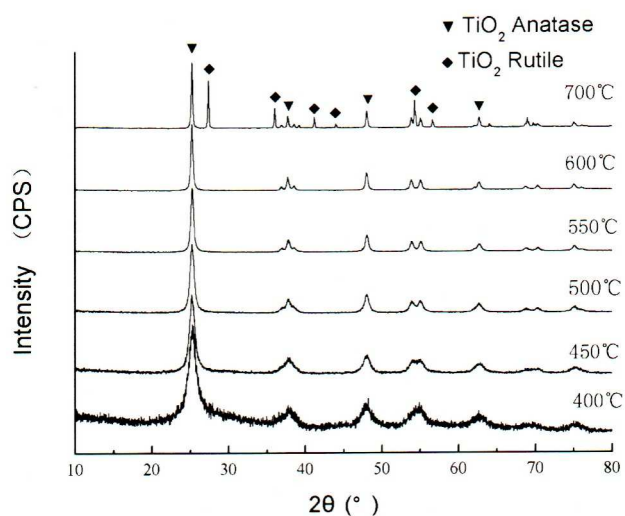
A metil-narancs bomlása és a TiO_2 film beégetési hőmérséklete közti összefüggés

3.2 A zománcon kialakított TiO_2 film kristály- és mikroszerkezete

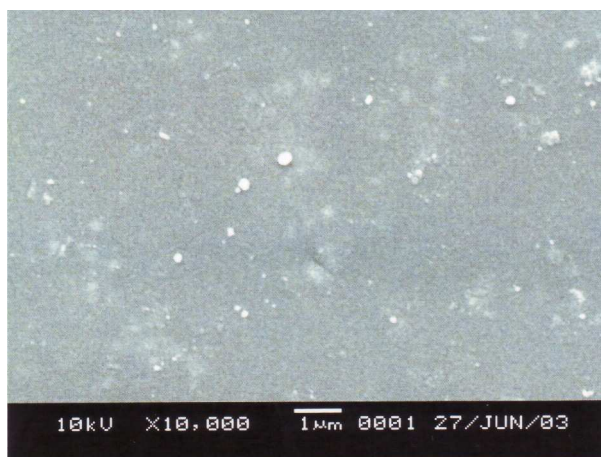
A **2.ábra** a különböző hőmérsékleteken beégetett TiO_2 film kristályszerkezetét mutatja. Azt mutatja, hogy a TiO_2 film leginkább anatáz kristályokat tartalmaz, amikor az égetési hőmérséklet 700 °C alatti. Az égetési hőmérséklet növelésével a kristálycsúcs erőssége növekszik, a kristálycsúcs szélessége kisebb lesz, ami azt jelzi, hogy a kristályosodás egyre teljesebb lesz. A 2.ábrából arra következtettünk, hogy az égetési hőmérséklet növelésével a tökéletes anatáz kristályszerkezet nem járult hozzá a metil-narancs bomlásához.

A **3.ábra** TiO_2 film mikroszerkezetét mutatja a 450 °C -on égetett E2 zománccpróbán. A TiO_2 filmben apró kristályokat találtunk, melyek a 2.ábra szerint anatáz kristályok, és méretük 0,1-0,3 μm . A 3.ábra szintén mutatja, hogy a TiO_2 film felülete tömör és sima.

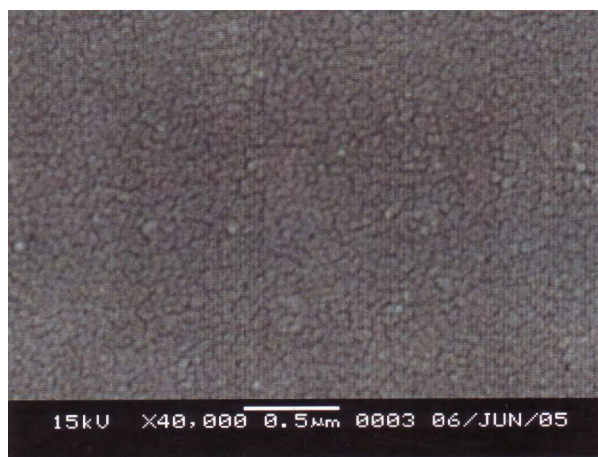
A **4.ábra** a TiO_2 film szuper-mikroszerkezetét mutatja a 450°C -on égetett E2 zománccpróbán 40.000-szeres nagyításban. Az ábrából látható, a minta nagyon sok apró kristályt tartalmaz. Mivel ezek a részecskék nagyon picik (10-50 nm), nagyon nagy felülettel rendelkeznek, nagyon nagy a kémiai aktivitásuk, és ez a TiO_2 filmnek kiemelkedő fotokatalitikus tulajdonságot kölcsönözve. A 2.ábrával összehasonlítva, azok a nagy részecskék anatóz kristályok lehetnek, de kristályszerkezetük nem tökéletes.



2.ábra
A TiO_2 film kristályszerkezete különböző égetési hőmérsékleten



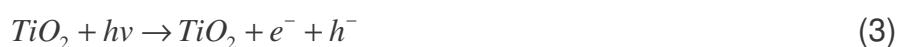
3.ábra
Az E2 mintán levő TiO_2 film
mikroszerkezete



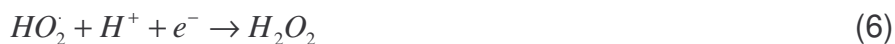
4.ábra
Az E2 mintán levő TiO_2 film
szuper-mikroszerkezete

3.3 A zomácfelületen kialakított TiO₂ film fotokatalitikus hatásának mechanizmusa

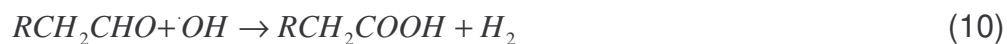
A TiO₂ UV sugarak által történő szerves vízszennyezők eltávolítását katalizáló hatásáról jelentek meg publikációk [1-3,15,16]. A TiO₂ felületen fellépő metil-narancs fotokatalitikus bomlásának reakciója melynek tiltott sáv energiája 3,2 ev, közel azonos a 387,5 nm-es UV sugár foton energiájának nagyságával. Amikor a TiO₂ –ot a 365 nm-es UV sugárzásnak vetettük alá, nagy kémiai aktivitású elektron-hiányhely keletkezik [17] :



Amikor ezek az elektrtonhiányos helyek a TiO₂ felületére vándorolnak, oxidációs-redukciós folyamatok sorozatát indítják el:



Az $\cdot OH$ oxidáló ereje elég erős volt szétrombolni majdnem az összes szerves anyagot.



Amikor a fény intenzitása állandó, az $\cdot OH$ száma növekszik, a besugárzás idejével. Tehát ameddig a besugárzási idő elég hosszú, a szerves anyagok, mint a metil-narancs, fotokatalitikusan képesek teljesen elbomlani vízzé, szén-dioxiddá és szervesetlen savvá. [15,16]

Mivel az E1 titánopak zománcminta TiO₂ tartalma 18% körül volt, érthető, hogy az UV sugárzás mellett a vízben levő szerves szennyeződésekeltávolító fotokatalitikus tulajdonsággal rendelkeznek, még ha ez a hatás elég gyenge is (1.ábra).

Az a tény, hogy a titánopak zománc fotokatalitikus hatással rendelkezik, mutatja, hogy a titánopak zománcok használhatók fürdőkádak, víztartályok és élelmiszeripari tartályok zománcozására, továbbá, külső épületburkolatok dekorációs lemezei számára, ahol a természetes UV sugárzás hatására, valósulhat meg a szennyeződések lebomlása, az öntisztulás és a vírusvédelem.

A TiO_2 koncentrációja a felületen nagymértékben növekedett a TiO_2 film sol-gél eljárással történő felvitelét követően. Az E2 minta nagyobb felületi TiO_2 koncentrációja mint a szerves vegyületek bomlásának katalizátora szerepel, a bevonat fotokatalitikus erőssége nagy mértékben javult. Az anatáz kristályok mérete nagyon kicsi volt, így nagy felületüknek köszönhetően nagyon nagy kémiai aktivitással rendelkeztek, mely a TiO_2 film fotokatalitikus képességét tovább növelte.

4. Következtetések

- (1) A zománcok fotokatalitikus képessége nagymértékben javult, miután felületüket sol-gél eljárással TiO_2 filmmel vontuk be. A zománcfelületen kialakított TiO_2 film kristályai nem tökéletes kristályszekezetű anatáz kristályok voltak.
- (2) A 450°C -on égetett TiO_2 film sok nagyon kicsi részecskét (10-50 nm) tartalmazott. Ezek a részecskék nagyon aprók voltak, nagyon nagy felülettel rendelkeztek, és ezáltal nagy kémiai aktivitást mutattak, növelve a TiO_2 film fotokatalitikus képességét.
- (3) Az opak titánfehér zománcok önmagukban is rendelkeznek fotokatalitikus, szennyeződést lebontó és öntisztulást előidéző tulajdonságokkal UV fény besugárzás alatt.