

二氧化钛介孔膜制备、表征及其光催化性能研究

黄 靓¹, 李 俊¹, 王 军², 吴锡慧¹, 郑嘉兴¹

(1. 上海应用技术学院化学与环境学院, 上海 200235; 2. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要: 采用提拉-浸渍法在钢化锡导电玻璃(ITO)表面制备 TiO₂ 介孔薄膜, 通过 X 射线衍射分析、透射电镜及 N₂ 吸附-脱附等测试对材料进行了表征。结果表明, 薄膜材料为高催化活性的锐钛矿型, 具有高比表面积(166 m²·g⁻¹) 和较窄孔径分布(2~10 nm)。以 TiO₂/ITO 为工作电极, 建立三电极光催化体系。结果表明, 降解初始质量浓度 20 mg·L⁻¹ 的甲基橙光电催化反应中, 当 pH=2、外加阳极偏电压为 0.6 V、电解液 Na₂SO₄ 的浓度为 10 mmol·L⁻¹ 时降解效果好, 降解率可达 97%。

关键词 溶胶-凝胶; TiO₂ 介孔薄膜电极; 光电催化; 甲基橙

中图分类号 : TQ028.8; TQ031.7

文献标识码 : A

文章编号 : 1000-3770(2011)07-0025-004

纳米 TiO₂ 作为一种重要的光催化材料, 近年来在环境光催化领域有广泛的研究和应用^[1-2]。TiO₂ 的粒径、比表面积和晶体相态是影响其光催化性能的重要因素^[3-4]。近年来, 利用模板剂自组合法已成功合成了 TiO₂ 介孔分子筛, 且 TiO₂ 介孔分子筛由于其规则的孔道结构以及吸附性能而具有非孔性 TiO₂ 纳米材料所没有的优异性能。Sol-Gel 制备的介孔 TiO₂ 材料比表面积大、孔径分布窄、易沉积于玻璃或石英表面形成透明的介孔膜^[5-7]。

本研究采用溶胶-凝胶法, 以十六烷基溴化铵(CTAB)阳离子表面活性剂模板剂制成溶胶液, 制备 TiO₂/ITO 工作电极^[8-9]。通过对其表征及其活性测定, 发现用此法制备的介孔膜具有比表面积大、孔径均匀、光催化性能好并且容易回收等特点。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 钛酸四丁酯, 乙酰丙酮(Acac), CTAB, 无水乙醇(EtOH), 浓盐酸, 甲基橙(MO), 浓硫酸, 均 AR, 去离子水。

仪器: D/max-2500 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, 管电压 36 kV, 管电流 20 mA; ASAP2020 型比表面及孔隙分析仪; JEM-2100 电子透射电镜(TEM); 256-MC 紫外可见分光光度计; 高压汞灯, 350 W; 电化学

工作站。

1.2 试验方法

1.2.1 TiO₂ 溶胶的制备

用 sol-gel 法制备溶胶。A 溶液的配制: 将钛酸四丁酯和 Acac 缓慢加入 CTAB 的 EtOH (2/3 体积) 溶液中, 室温下搅拌 1 h。B 溶液配制: 将 EtOH (1/3 体积) 和去离子水、浓盐酸搅拌混合均匀。将 B 液以 1~2 滴·s⁻¹ 的速度, 加入到剧烈搅拌的 A 溶液中, 继续室温下搅拌 4 h, 则得到透明稳定的溶胶液。反应物 n(Ti):n(CTAB):n(EtOH):n(H₂O):n(Acac)=1:0.17:20:5:0.3。

1.2.2 TiO₂ 膜的制备

一般认为低黏度挂膜是制备高质量薄膜的必要条件。采用 sol-gel 法用 Acac 和 HCl 有效控制水解和缩聚的速率, 使凝胶时间延长, 有利于挂膜。选用 ITO 导电玻璃为基底(30 mm×30 mm×2.5 mm), 将其置于去离子水和 EtOH 溶液, 超声水浴振荡数分钟, 待干燥后在装有制膜液的浸渍反提拉装置中静置片刻, 控制溶胶液面下降速度约 3 cm·min⁻¹。完成后, 湿凝胶膜在室温(<30 °C)干燥 1 h, 重复上述操作制得 2 层膜, 接着在 70 °C 继续陈化一段时间。最后在马弗炉中焙烧, 焙烧过程以 1 °C·min⁻¹ 的速率升温至 120 °C 维持 2 h, 再以 0.5 °C·min⁻¹ 的速率至 350 °C 维持 2 h 后自然降温。

收稿日期: 2010-07-07

基金项目: 上海市科委重点基金(06JC14095); 上海应用技术学院基金(KJ2007-01)

作者简介: 黄 靓(1983-) 女, 硕士研究生, 研究方向为光催化及其水处理技术, 联系电话: 15921533559, E-mail: 2060887@mail.dhuedu.cn

联系作者: 李 俊, E-mail: lij05@sit.edu.cn

1.2.3 光催化反应体系

以自制的 TiO₂/ITO 为工作电极、Pt 片为辅助电极、Ag/AgCl 为参比电极构成三电极光催化反应体系,置于反应槽中。反应槽示意图 1。

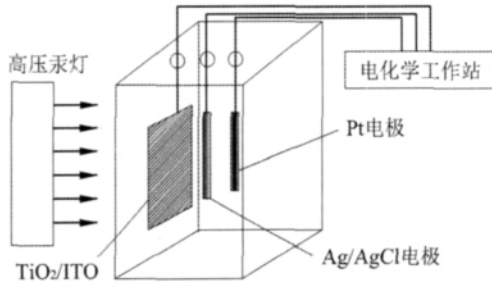


图 1 光电催化反应装置

Fig.1 Schematic diagram of the photocatalytic reactor system

反应槽有效容积 500 mL,相对工作电极的一面为石英玻璃,供紫外光(UV)透过,光源距工作电极 10 cm。外加偏电压通过电化学工作站完成。MO 模拟废水体积为 400 mL,初始质量浓度 20 mg·L⁻¹,采用浓度 3 mol·L⁻¹的 H₂SO₄ 调节 pH。除注明外,反应液初始 pH 均调节至 2.0,反应温度为(26±1) °C。充分曝气搅拌吸附 30 min 后开启光源,定点定时取样分析。在酸性 MO 最大吸收波长(464 nm)处测定其吸光度。以 MO 溶液的脱色率 η 表征降解反应。 η 以式(1)计算:

$$\eta = (A_0 - A_t) \times 100\% / A_0 \quad (1)$$

式中 A_0 和 A_t 分别为起始时刻 t_0 和反应时间 t 时溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 电极的结构形貌和物相分析

通过改变陈化时间来控制介孔结构的生成,图 2 是 TiO₂ 薄膜的 XRD 表征结果。

图 2(a)所示 TiO₂ 薄膜在 70 °C 下陈化 72 h XRD 的小角衍射峰很强,而在同样温度下陈化 120 h XRD 的小角衍射峰显著降低,说明陈化时间影响介孔结构的稳定性。薄膜的陈化时间超过 72 h,可能会使结构发生转变^[7]。

另外,由图 2(b)可知,此法制备的 TiO₂ 薄膜电极的晶型为锐钛矿晶型。而一般认为,锐钛矿晶型催化剂的活性高于金红石晶型催化剂的活性。

图 3 为样品(70 °C 下陈化 72 h)的氮吸附表征结果。

由图 3 可知,毛细管凝聚产生的回滞环出现在相对压力较高的位置,且回滞环较窄表明样品孔径分布均匀,样品比表面积为 143 m²·g⁻¹,平均孔径为

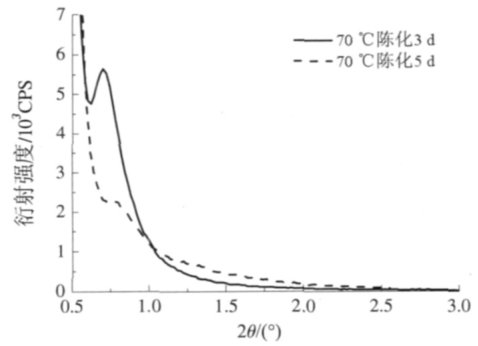


图 2(a)

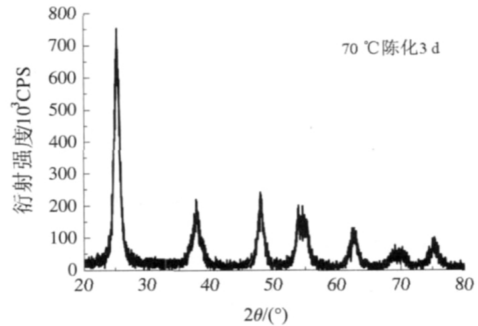


图 2(b)

图 2 TiO₂ 薄膜的 XRD 表征结果

Fig.2 XRD patterns of TiO₂ film

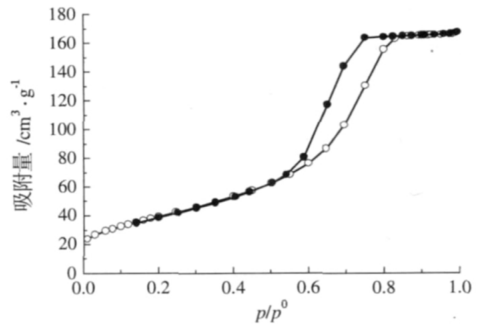


图 3(a) 吸附量与相对压力关系

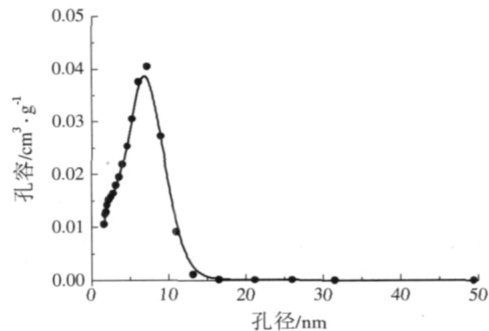


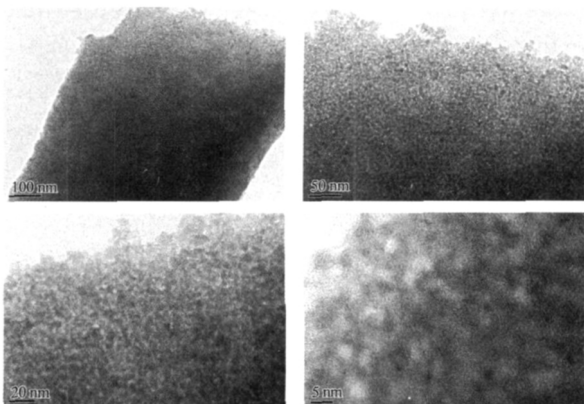
图 3(b) 孔容与孔径关系

图 3 薄膜的 N₂ 吸附-脱附表征结果

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms of TiO₂ film

4.5 nm,且孔径分布集中(2~10 nm)。

图 4 为材料的 TEM 照片。从中可以看到晶粒粒径均匀,膜层中遍布蠕虫状的孔道,且孔道为 5 nm 左右。

图 4 TiO₂ 薄膜样品的 TEM 的照片Fig.4 TEM image of TiO₂ film

2.2 TiO₂ 薄膜电极的电化学分析

将样品在 UV 光照下和无 UV 光照下,做了一系列的循环伏安(CV)曲线,研究光电极的电化学性质。试验条件 pH=2、Na₂SO₄ 的浓度 0.01 mol·L⁻¹, MO 的初始质量浓度 20 mg·L⁻¹, 扫描范围 0~3.5 V, 扫描速度 100 mV·s⁻¹。结果如图 5。

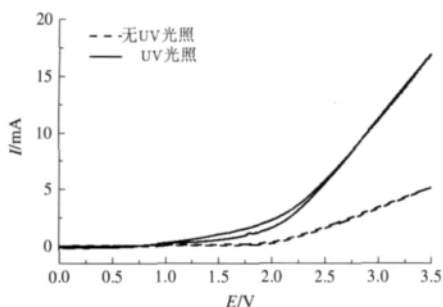


图 5(a) ITO 电极

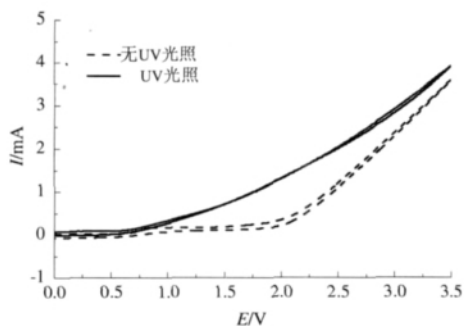
图 5(b) TiO₂/ITO 电极

图 5 电极的 CV 曲线

Fig.5 CV curves of TiO₂/ITO thin-film electrode

由图 5 可知,裸 ITO 电极本身的导电率较好,涂附催化剂后的电极在相同光强度,相同外加偏电压时的光电流明显降低。比较可知电极在 UV 下的光电流明显大于无 UV 照条件下的。因为 UV 激发的光生电子通过外电路转移到对电极上,因此大大增加了光电极的电流强度。

2.3 催化剂活性

2.3.1 光催化和光电催化效果比较

对初始质量浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 MO 溶液进行直接光解,光催化(PC)和光电催化(PEC)降解的比较试验,结果如图 6 所示。

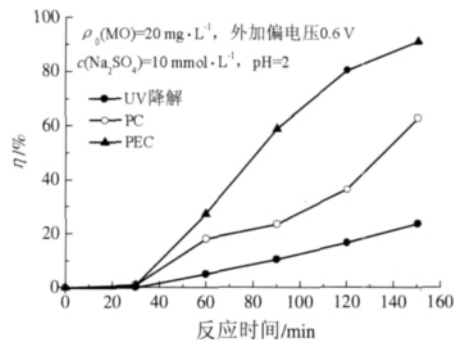


图 6 不同方法的降解 MO 过程

Fig.6 Degradation of Methyl orange using different processes

由图 6 可知,MO 溶液在既无催化剂亦无外加偏压的情况下,降解效果差;在 TiO₂/ITO 电极存在的光催化氧化情况下,MO 的降解效果明显改善,但不理想,最高降解率约为 62.7%;外加偏电压 0.6 V 后,MO 的降解率大为提高,最高达到 90%以上。

2.3.2 外加偏电压对反应的影响

图 7 为外加偏电压分别在 0、0.2、0.6、1.0、2.0 V 时 MO 的降解情况。

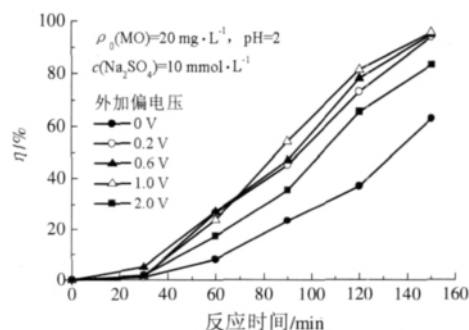
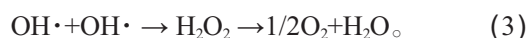


图 7 外加偏电压对降解过程的影响

Fig.7 Degradation of Methyl orange affected by bias potential

由图 7 可知,外加偏电压 1.0 V 时降解率(94%)最大。外加的阳极偏电压能转移走光生电子,减小了电子-空穴的复合几率,促进了光生载流子的分离,增加了空穴和 OH·的数量,因此随阳极偏压的逐渐增大,光催化降解速率也不断增大。当光强固定时,光生电子的数量是一定的,故当外加偏电压达到一定时,光生载流子已达到充分分离。此时继续增大电压对光催化反应的速率提高幅度不大,相反由于副反应(2)和(3)速率提高更快,光电流效率反而下降。



2.3.3 溶液初始 pH 对反应的影响

用浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液调节反应液的初始 pH 分别为 2、3、5 进行光电催化反应, 结果如图 8 所示。

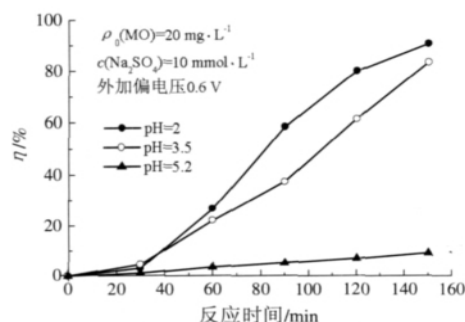


图 8 溶液初始 pH 对降解过程的影响

Fig.8 Degradation of Methyl orange affected by pH

由图 8 可知, 当 pH 为 2 时可得到最好的降解效果(降解率 91%), 过高或过低都不利于 MO 的降解。pH 过低时, 表面羟基的质子化不利于与空穴作用形成 $\text{OH} \cdot$, 导致光催化效率降低; 而 pH 较高时, 有机物解离产生的离子会取代一部分催化剂表面的 OH^- , 也使 $\text{OH} \cdot$ 减少, 从而不利于降解反应^[10]。溶液 pH 的变化会影响光催化剂表面电荷和 MO 的结构, 进而影响在催化剂表面的吸附, 最终影响光催化降解的速率。

2.3.4 Na_2SO_4 含量对反应的影响

调节反应初始的 Na_2SO_4 的浓度分别为 0、5、10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对光电催化反应的影响如图 9。

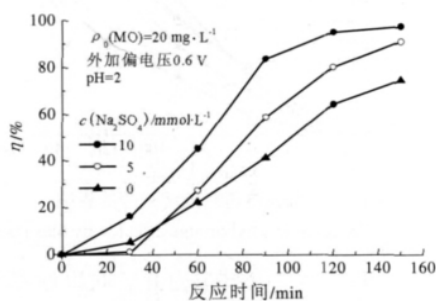


图 9 电解质 Na_2SO_4 浓度对 MO 降解过程的影响

Fig.9 Degradation of Methyl orange affected by concentration of Na_2SO_4

由图 9 可知, 随着 Na_2SO_4 浓度的增大, MO 的降解率提高。当 Na_2SO_4 的浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解速率最快, 最终降解率达 97%。这是电解质的存在增强了溶液的导电性能, 改善了光电催化的效果。

2.3.5 TiO_2 薄膜的牢固性

薄膜电极上附着的 TiO_2 的牢固性对于光催化反应的效果也有很大的影响。制备好的薄膜光滑均匀。在反应条件相同的情况下, 即外加偏电压 0.6 V 、

$\text{pH}=2$ 、MO 初始质量浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Na_2SO_4 浓度 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初次使用的 TiO_2 薄膜电极的 MO 降解率为 97%, 第 2 次使用后的降解率为 78%。

试验结果证明, 制得的 TiO_2 薄膜对于基底的附着度较好, 且在整个反应过程中稳定性好。

3 结论

利用溶胶-凝胶原理由自制的挂膜装置中, 用反提拉的方法制备 TiO_2 薄膜。通过控制陈化时间, 制备出介孔薄膜。比表面积达 $166 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 4.5 nm 。材料呈锐钛矿特征衍射峰, 且在 $2\theta < 1^\circ$ 时呈现介孔的特征衍射峰。材料的 TEM 照片中可以清晰地看到介孔的形貌特征。

在 TiO_2/ITO 为工作电极降解 MO 反应中, 光电催化的效果比单独光催化和光氧化的都要好。

降解初始质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MO 的光电催化反应中, 当 $\text{pH}=2$ 、外加阳极偏电压为 0.6 V 、电解液 Na_2SO_4 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时降解效果好, 降解率可达 97%, 且薄膜的牢固性较好。

参考文献:

- [1] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Destruction of water contaminants [J]. *Envir Sci Technol.*, 1991,25: 1523-1529.
- [2] 邵颖, 薛宏宏, 陈巧玲. TiO_2 纳米管的光催化作用[J]. *应用化学*, 2003,20(5): 433-436.
- [3] 洪剑, 孙景志, 曹健. 一维 TiO_2 纳米材料的微观形态与结构的控制[J]. *材料研究学报*, 2004,18(1): 6-10.
- [4] Rinucci L, Borgarello E, Minero C, et al. Treatment of industrial wastewaters by photocatalytic oxidation on TiO_2 [C]. Ontario, Canada: Proceedings of the 1st International Conference on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 1993:585-594.
- [5] Hyeok Choi, Elias Stathatos, Dionysios D D. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO_2 films and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membranes for environmental applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006,63(3/4): 60-67.
- [6] 步绍静, 靳正国, 刘晓新, 等. 纳米 TiO_2 介孔薄膜的模板组制备研究[J]. *无机化学学报*, 2004,20(2): 169-175.
- [7] U-Hwang Lee, Haeseong Lee, Sun Wen, et al. Mesoporous titania thin films with pseudo-cubic structure: synthetic studies and applications to nanomembranes and nanotemplates[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006(1/3): 88:48-55.
- [8] Mohamed M M, Bayoumy W A, Khair M, et al. Synthesis of micro-mesoporous TiO_2 materials assembled via cationic surfactants: Morphology, thermal stability and surface acidity characteristics[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007,103(1/3): 174-183.
- [9] Miah M Y, Hiroaki I, Hiroshi H. Preparation of mesoporous TiO_2 thin film by surfactant templating[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2001,285(1/3): 90-98.
- [10] 戴珂. 介孔纳米光催化剂降解有机污染物的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2007.

(下转第 40 页)

- [7] 孙红伟,陈国华,黄瑞华,等. 甲苯二异氰酸酯交联羟乙基甲基壳素 / 聚丙烯腈复合纳滤膜的制备及性能研究[J]. 水处理技术, 2007, 33(8): 11-15.
- [8] 苗晶,陈国华,高从堦,等. N,O- 羧甲基壳聚糖 / 聚砜复合纳滤膜的制备及性能研究[J]. 现代化工, 2007, 9: 26-28.
- [9] 黄瑞华,陈国华,孙明昆,等. 混酞交联壳聚糖与三甲基一烯氯化铵共聚物 / 聚丙烯腈荷正电复合纳滤膜的研制及截留性能[J]. 水处理技术, 2007, 33(7): 48-52.
- [10] R S Veerapur, K B Gudasi, M Sairam, et al. Novel sodium alginate composite membranes prepared by incorporating cobalt () complex particles used in pervaporation separation of water-acetic acid mixtures at different temperatures [J]. J Mater Sci., 2007, 42: 4406-4417.
- [11] 宋明宇,沈江南,钟斌,等. 酯化反应脱水用聚乙烯醇 - 海藻酸钠共混膜的研究[J]. 石油化工, 2003, 32: 694-696.
- [12] 马准,高学理,汪锰,等. 动电法研究磺化聚醚砜纳滤膜界面电现象的研究[J]. 分析化学, 2010, 38(4): 547-550.

PREPARATION AND PERFORMANCE OF COMPOSITE NANOFILTRATION MEMBRANE OF SODIUM ALGINATE (SA)/ POLYSULFONE (PSF)

Shen Jiangnan, Yu Changchao, Ruan Huimin, Zeng Ganning

(College of Chemical Engineering and Materials of Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Negative charged composite nanofiltration (NF) membranes were prepared by coating sodium alginate (SA) solution onto porous polysulfone (PSF) or polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membrane and further crosslinked with glutaraldehyde (GA), maleic anhydride. Effects of ultrafiltration membrane, catalyst, crosslinking agent, the concentration of SA on the performance were investigated. The composite NF membrane with excellent performance could be fabricated with SA concentration of 3wt%, GA concentration of 1wt%, sulfuric acid concentration of 0.5wt% as catalyst, crosslinking time of 24 h at 30 °C and 30 min at 50 °C. Under 0.5 MPa at 50 °C, the above membrane exhibited salt rejection for aqueous solutions of Na₂SO₄ and NaCl with concentrations of 0.2 g·L⁻¹ were 88.8% and 48.7%, and the permeation flux are about 5.95 L·m⁻²·h⁻¹ and 6.33 L·m⁻²·h⁻¹, respectively.

Keywords: sodium alginate; nanofiltration; polysulfone; membrane preparation

(上接第 28 页)

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS TiO₂ FILMS AND THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Hang Liang¹, Li Jun¹, Wang Jun², Wu Xhui¹, Zheng Jiaying¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Mesoporous photocatalytic TiO₂ films were prepared via a simple method that involves dip-coating of ITO glass into an organic/inorganic sol followed by calcination of the coating at 350 °C, and characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and N₂ adsorption-desorption isotherm. The results showed that the anatase crystal phase with high catalytic activity include high surface area (166 m²·g⁻¹) and narrow pore size distribution ranging from 2~10 nm. The photoelectrocatalytic system with three kinds of electrodes (working electrode, Pt electrode and Ag/AgCl electrode) was built by TiO₂/ITO as working electrode. The system showed the high photoelectrocatalytic activities on degradation of Methyl Orange waste at 20 mg·L⁻¹, under pH at 2, the bias potential of 0.6 V, and electrolyte concentration of 10 mmol·L⁻¹, the removing rate of methyl orange was up to 97.0%.

Keywords: sol-gel; mesoporous titania thin film; photoelectrocatalytic degradation; methyl orange

简讯

六横万吨级海水淡化项目试车

浙江舟山六横水务公司第二套万吨级反渗透设备 经过连续 168 h 的调试后 这一日产万吨、国产化率最高的海水淡化项目终于正式投入试运行,该项目由杭州水处理技术研究开发中心负责承建。

海水淡化项目的投运 将为舟山六横岛上 90% 以上的居民家庭及企业单位带去涓涓甘泉。本次投运的六横水务公司第二套万吨级设备将设备国产化率首次提升到 80% 左右,国产化率的提高势必实现了投资降低 运行成本减少 进而提高了核心竞争力。此外,该项目实现了单机规模 1 万吨,优化大型单机设计、成套、制造技术,提高单机产能,将有力推动中国海水淡化单机产能大型化的进程。淡化水后矿化,确保矿物质的同时,提高饮用水口感。

杭州水处理中心多年来坚持致力于中国海水淡化事业的发展,从单机产能提高、配套设备国产化、核心部件水平提高、工艺改进、应用规模化、吨水能耗降低等多方面不断推进着我国海水淡化和膜技术产业的升级和发展。

(赵丹青)