

APTES-TiO₂-B₄C/PVDF 膜的制备及其光降解有机染料的性能研究

欧阳园园, 李三喜*, 蒋大富, 王松, Otitoju Tunmise Ayode

(辽宁省聚合物催化合成技术重点实验室 沈阳工业大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

摘要:采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对纳米碳化硼(B₄C)和二氧化钛(TiO₂)的混合颗粒进行改性,制备出功能化 APTES-B₄C/TiO₂ 复合颗粒。利用相转化技术将 APTES-B₄C-TiO₂ 复合颗粒引入聚偏氟乙烯(PVDF)膜基质中,得到具有光催化性能的 APTES-B₄C-TiO₂/PVDF 复合膜。通过 XRD、SEM、EDS 和水接触角测试对制备的复合膜进行表征。以 50 mg/L 的罗丹明 B(RhB)水溶液模拟废水考察 APTES-B₄C-TiO₂/PVDF 复合膜的光催化性能。结果表明,当复合粒子的质量分数为 0.5%时,复合膜具有最高的孔隙率(68.3%)、最大的膜比表面积(8.25 m²/g)和最低的水接触角(69°)。光催化实验结果表明,APTES-B₄C-TiO₂ 复合粒子的质量分数为 0.5%时,APTES-B₄C-TiO₂/PVDF 复合膜光催化性能最佳,对 RhB 的去除率达到 82.92%,远高于纯膜的去除率(65.73%)。

关键词:聚偏氟乙烯;碳化硼-二氧化钛;膜;光催化

中图分类号:X703;TQ051.893

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)08-0204-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.040

Preparation of APTES-TiO₂-B₄C/PVDF film and study on its performance for photodegradation of organic dyes

OUYANG Yuan-yuan, LI San-xi*, JIANG Da-fu, WANG Song, OTITOJU Tunmise Ayode

(Liaoning Provincial Key Laboratory of Catalytic Synthesis Technology, School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: Functionalized APTES-B₄C/TiO₂ composite particles are obtained by using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) to modify the mixed particles of nano-boron carbide (B₄C) and titanium dioxide (TiO₂). APTES-B₄C-TiO₂/PVDF composite membrane with photocatalytic properties are prepared by drawing APTES-B₄C-TiO₂ composite particles into polyvinylidene fluoride (PVDF) film matrix through phase inversion technology. The composite film is characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray energy spectrum analysis (EDS), and water contact angle test. The photocatalytic performance of the prepared APTES-B₄C-TiO₂/PVDF composite membrane is evaluated by using a 50 mg·L⁻¹ rhodamine B aqueous solution to simulate wastewater. Experimental results show that the composite membrane has the highest porosity of 68.3%, the largest membrane specific surface area of 8.25 m²·g⁻¹ and the lowest water contact angle of 69° when 0.5 wt% of composite particles is added. Furthermore, the photocatalytic experiment results show that APTES-B₄C-TiO₂/PVDF composite membrane that contains 0.5 wt% of APTES-B₄C-TiO₂ composite particles has the maximum photocatalytic performance, by which the removal rate of rhodamine B reaches 82.92%, much higher than the 65.73% by the pure membrane.

Key words: polyvinylidene fluoride; boron carbide-titanium dioxide; film; photocatalysis

有机废水高级氧化工艺(AOP)在 20 世纪 70 年代被 Fujishima 等发现,并在后续得到深入研究^[1]。AOP 工艺利用合适禁带宽度的光催化剂,使他们在光照的条件下产生大量不成对电子,释放出具有强氧化性的自由基,从而引发一系列反应使染料分子分解成危害性较小的物质^[2]。

碳化硼(B₄C)是一种稳定、廉价的 P 型半导体材料。由于其结构中特征性的 B—C 和 B—B 键赋予其良好的强度、导电性和化学稳定性,使其成为一

种具有广泛应用前景的材料^[3]。Bao 等^[4]发现, B₄C 中自感应扭曲的二十面体结构能够产生新的中间能隙带,使导带边缘降低,进而提高其对可见光的吸收。此外,研究者发现,由于 B₄C 具有独特的结构及 3c-2e 缺电子化学键,从 B₄C 瞬态光电衰减中提取的光激发载流子的寿命比传统的半导体(如类金刚石碳, a-Se)长得多^[5-7]。因此,笔者将纳米 B₄C 和 TiO₂ 结合,采用硅烷偶联剂 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTES)对其改性制备出 APTES-B₄C/TiO₂

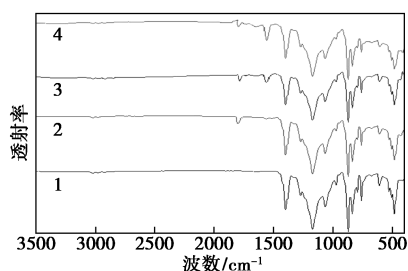
收稿日期:2021-08-23;修回日期:2022-06-14

作者简介:欧阳园园(1997-),女,硕士研究生,主要从事光催化剂膜处理污水的研究,1556592732@qq.com;李三喜(1962-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事烯烃催化聚合、精细化学品的合成、无机非金属材料及有机/无机复合材料的制备及资源综合利用等,通讯联系人,lisx@sut.edu.cn。

25.37° 处附近显示出锐钛矿型 TiO_2 主峰,同时 37.88、48.12、53.97、62.14° 对应于 TiO_2 (101)、(004)、(200)、(105)、(204) 反射面,这些峰与锐钛矿型 TiO_2 特征峰吻合。锐钛矿型 TiO_2 特征峰在 APTES- B_4C - TiO_2 复合颗粒的 XRD 图谱中出峰明显,而 B_4C 相应的特征峰出峰不是特别明显,原因是 B_4C 的质量分数较低导致。另外, B_4C 石墨相特征峰 ($2\theta = 25.7^\circ$) 与主 TiO_2 峰 ($2\theta = 25.6^\circ$) 重叠,因此也不能被清晰地看到。由图 2(b) 可以看出,所有合成膜的 XRD 衍射峰均相对较宽,原因是 PVDF 结晶度较低所致。所有膜在 $2\theta = 17^\circ$ 处的峰对应于 PVDF 的特征峰。除纯 PVDF 膜外,复合膜的 TiO_2 和 B_4C 石墨相晶面特征峰强度随着聚合物基体中 $\text{B}_4\text{C}/\text{TiO}_2$ 复合颗粒质量分数的增加而增加, B_4C 相应的特征峰被 PVDF 的杂峰所掩盖,因此不能被清晰地看到。

2.2 FT-IR 分析

合成的纯 PVDF 膜和 APTES- $\text{B}_4\text{C}/\text{TiO}_2$ -PVDF 复合膜的红外谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,波数 $1\,175\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,402\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰分别对应于 PVDF 的 C—F 键和 C=C 键;波数为 $3\,196\text{ cm}^{-1}$ 处的弯曲振动峰归因于膜表面吸附水 O—H 振动峰和 APTES 的 O—H 振动峰。除纯 PVDF 膜外,APTES- $\text{B}_4\text{C}/\text{TiO}_2$ -PVDF 复合膜均在波数为 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,798\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的振动峰。在 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动峰为 B_4C 的 B—C 键特征峰^[8],随着 APTES- $\text{B}_4\text{C}/\text{TiO}_2$ 复合粒子的增加,峰强度逐渐增加; $1\,798\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于 TiO_2 的 Ti—O—Ti 特征峰^[9]。从图 3 谱线 2~谱线 4 中可以看出,波数 $450\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 处出现的微弱伸缩振动峰也对应于 TiO_2 的 Ti—O—Ti 特征峰。复合膜在波数为 $1\,162\text{ cm}^{-1}$ 处对应于 APTES 的 Si—O—C



1—纯 PVDF 膜; 2—0.5% APTES- B_4C - TiO_2 /PVDF;
3—1% APTES- B_4C - TiO_2 /PVDF;
4—1.5% APTES- B_4C - TiO_2 /PVDF

图 3 合成膜的 FT-IR 图

键,该振动峰与 PVDF 的 C—F 键振动峰重叠。结果表明,复合粒子 APTES- $\text{B}_4\text{C}/\text{TiO}_2$ 被成功地负载在 PVDF 膜基质中。

2.3 铸膜液黏度及合成膜的 BET 测试结果

溶液黏度是影响相转化过程中非溶剂与溶剂交换速率的重要参数之一。铸膜液黏度及合成膜的测试结果如表 2 所示。

表 2 铸膜液黏度及合成膜 BET 测试

$w(\text{APTE}-\text{B}_4\text{C}-\text{TiO}_2/\text{PVDF})/\%$	铸膜液黏度/ (Pa·s)	膜孔体积/ ($10^{-2}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	膜孔 隙率/ %	膜比表 面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
0.00	0.750	0.03	64.2	5.99
0.50	0.810	0.06	68.3	8.25
1.00	0.865	0.04	66.0	7.46
1.50	0.920	0.03	64.7	6.37

由表 2 中可以看出,铸膜液黏度随 APTES- $\text{B}_4\text{C}-\text{TiO}_2$ 复合粒子质量分数的增加而增加,当 APTES- $\text{B}_4\text{C}-\text{TiO}_2$ 复合粒子的质量分数为 1.5% 时,复合膜铸膜液黏度较纯膜显著提高。由复合膜孔体积数据可以看出,纯 PVDF 膜的孔体积最低,为 $0.03\times 10^{-2}\text{ cm}^3/\text{g}$,当膜基质中添加质量分数 0.5% 的 APTES- $\text{B}_4\text{C}-\text{TiO}_2$ 时,复合膜孔体积增加到 $0.06\times 10^{-2}\text{ cm}^3/\text{g}$,此时膜也具备着最大的孔隙率 68.3% 和最大的比表面积 $8.25\text{ m}^2/\text{g}$ 。继续提高粒子的添加质量分数导致膜孔体积、孔隙率和膜比表面积不同程度的降低。这是因为纳米 APTES- $\text{B}_4\text{C}-\text{TiO}_2$ 对水(非溶剂)具有亲和力,相转化制膜过程中会导致溶液的热力学不稳定性,加速溶剂的分解速率,使所制备的复合膜相较于纯 PVDF 膜具有更高的孔隙率及更大比表面积^[10]。适量复合颗粒的添加减少了溶剂与 PVDF 之间的相互作用,增加了聚合物与无机纳米粒子之间的相互作用形成缠结链,从而增加了聚合物溶液的整体黏度^[11]。APTES- $\text{B}_4\text{C}/\text{TiO}_2$ 质量分数越高,溶液黏度越大,溶剂分解动力学障碍越大,这种阻碍在热力学效应中起主导作用,因此,当 APTES- $\text{B}_4\text{C}-\text{TiO}_2$ 的添加质量分数达 1% 及 1.5% 时,2 种复合膜孔隙率降低,比表面积降低至 $7.46\text{ m}^2/\text{mg}$ 和 $6.37\text{ m}^2/\text{mg}$ 。在 APTES- $\text{B}_4\text{C}-\text{TiO}_2$ 复合粒子的添加质量分数为 0.5% 时合成膜的比表面积达到最大值 $4.25\text{ m}^2/\text{mg}$,此时复合膜的孔隙率也最高。

2.4 SEM 分析

所制备的纯 PVDF 膜和 APTES- $\text{B}_4\text{C}-\text{TiO}_2/$

PVDF复合膜的断面形貌及表面形貌图如图4所示。从图4可以看出,纯PVDF膜表面无粒子负载,表面较为光滑,当APTES-B₄C-TiO₂复合颗粒添加质量分数较低时,粒子在膜表面团聚不明显,在PVDF基体内部能够很好地分散。当APTES-B₄C-TiO₂质量分数为0.5%时,复合颗粒在PVDF膜基质中分散性更好。由膜的断面形貌观察到,制备的膜呈现典型的不对称结构,由薄而致密的外表层和多孔的支撑层组成。当复合颗粒的质量分数为0.5%时,膜层孔隙尺寸变大,形成的指状大孔从外表面延伸至膜层中。继续增加复合粒子的质量分数,膜指状孔消失,膜孔减小。通过先前研究者的报道可以将此现象的产生解释为:高黏度的铸膜溶液

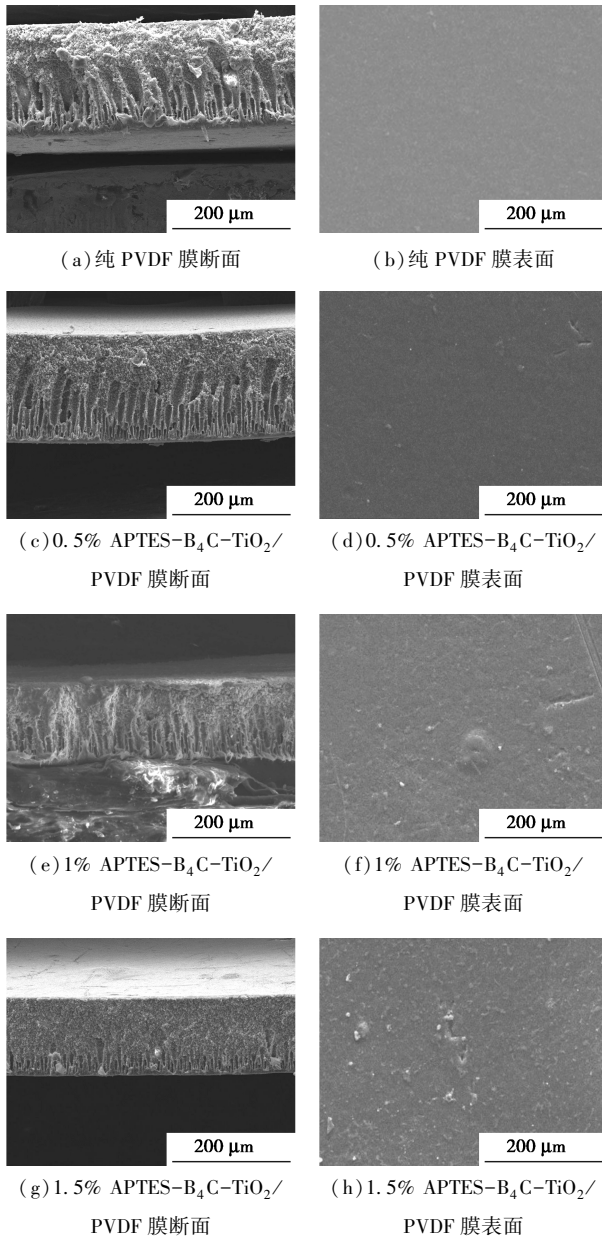


图4 纯膜及复合膜的断面和表面SEM形貌图

充当了DMAC(溶剂)和水(非溶剂)之间传质的物理屏障,抑制并延迟了膜层中大孔隙的生长。此外,纳米APTES-B₄C-TiO₂复合颗粒对水具有很强的亲和力,高质量分数的复合颗粒和溶剂与水之间的竞争作用阻碍了溶剂向膜外扩散,从而导致膜内部海绵状结构的形成^[12]。

2.5 膜光催化活性分析

合成膜对RhB溶液的光催化降解性能如表3所示。由表3中可以看出,纯PVDF膜和1.5% APTES-B₄C-TiO₂/PVDF复合膜对RhB染料的光降解效率最低,为60.17%和71.12%。当复合膜中APTES-B₄C-TiO₂粒子质量分数为0.5%时,对RhB染料降解效果有着明显的提升,为82.92%。排除膜自身的吸附作用,纯膜对RhB染料的降解可以解释为,当紫外光照射时染料液中的RhB分子会破坏一部分化学键;或紫外光照射使水分子激发产生少量自由基使染料污物降解。0.5% APTES-B₄C-TiO₂/PVDF复合膜较大的膜比表面积使入射的紫外光发生散射,从而提高了复合膜的光降解效率;其次,由于APTES-B₄C-TiO₂/PVDF膜的纳米多孔结构,污染物分子很容易渗透到膜孔中,作为P型半导体B₄C和n型TiO₂半导体的复合形成的缺陷态结构有利于光生电子和空穴转移,延长了光生载流子的存在寿命,进而使复合膜的光催化性能得以提高^[13]。但当膜基质中APTES-B₄C-TiO₂粒子质量分数过高时,导致膜表面势能增加,空间电荷区域变得狭窄,使紫外光照射时透过空间电荷层,加快了膜中光催化剂电子空穴对的复合几率,降低了复合膜的光催化活性^[14-15]。对比纯PVDF膜,所有复合膜在3次循环降解实验中都表现出了较好的光催化效率。这是因为复合膜基质中的纳米光催化剂能在光照的条件下将有机染料分解成无机小分子物质,具备自清洁效应。因此,0.5% APTES-B₄C-TiO₂/PVDF复合膜对RhB染料展现了较好的循环降解能力。

表3 纯膜及复合膜对RhB溶液的光催化降解性能 %

$w(\text{APTE-B}_4\text{C-TiO}_2/\text{PVDF})$	循环降解 RhB 性能		
	1次	2次	3次
0.00	60.17	28.56	25.48
0.50	82.92	78.25	75.33
1.00	72.16	65.38	59.32
1.50	71.20	62.41	58.24

3 结论

利用浸没沉淀相转化技术成功地将 APTES 功能化的 B_4C/TiO_2 复合粒子引入 PVDF 膜基质中, 制备具有光催化效应的 APTES- $B_4C-TiO_2/PVDF$ 复合膜。当 PVDF 膜基质中 APTES- B_4C-TiO_2 复合粒子的质量分数为 0.5% 时, 复合膜具有最高的孔隙率 (68.3%)、最大的膜比表面积 ($8.25 \text{ m}^2/\text{g}$) 及最低的水接触角 (69°)。复合粒子的质量分数对所制备膜光催化降解 RhB 水性溶液性能表明, APTES- B_4C-TiO_2 粒子的质量分数为 0.5% 时, 制备的复合膜具有最佳的光催化降解性能, 其降解效率为 82.92%。且通过降解循环测试, 相较于纯 PVDF 膜, 复合膜具备更好的自清洁效果。因此 APTES- $B_4C-TiO_2/PVDF$ 复合膜在有机染料的光降解方面具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K, *et al.* Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] 钟理, 吕扬效. 废水中有机污染物高级氧化过程的降解[J]. *化工进展*, 1998, 17(4): 51-53.
- [3] Lv Y, Liu Y, Wei J, *et al.* Bisphenol S degradation by visible light assisted peroxymonosulfate process based on $BiOI/B_4C$ photocatalysts with Z-scheme heterojunction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417(27): 128-141.
- [4] Bao R, Yan Z, Chrisey D B, *et al.* Charge carrier lifetime in boron carbide thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(156): 67-71.
- [5] Singh P, Kaur G, Singh K, *et al.* Nanostructured boron carbide (B_4C): A bio-compatible and recyclable photo-catalyst for efficient wastewater treatment[J]. *Elsesier*, 2018, (8): 1-24.
- [6] Singh P, Kaur G, Singh K, *et al.* Specially designed B_4C/SnO_2 nanocomposite for photocatalysis: Traditional ceramic with unique properties[J]. *Applied Nanoscience*, 2018, 219(67): 54-63.
- [7] Liu J, Wen S, Hou Y, *et al.* Boron carbides as efficient, metal-free, visible-light-responsive photocatalysts [J]. *Cheminform*, 2013, 44(25): 3241-3245.
- [8] Bougoin M, Thevenot F, Dubois J, *et al.* Synthesis and classification of dense ceramics in boron-carbide[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1985, 114(2): 251-271.
- [9] 吴成林, 唐春怡, 吴盈盈. 二氧化钛在纤维膜材料上的光催化应用研究[J]. *化工管理*, 2019(12): 18-19.
- [10] 左丹英. 溶液相转化法制备 PVDF 微孔膜过程中的结构控制及其性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [11] 钱景. 乙烯-四氟乙烯共聚物复合体系的结构与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [12] Teoh M, Chung T S, Yeo Y, *et al.* Dual-layer PVDF/PTFE composite hollow fibers with a thin macrovoid-free selective layer for water production via membrane distillation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2): 684-691.
- [13] Wang Q Q, Gao D W, Gao C T, *et al.* Removal of a cationic dye by adsorption/photodegradation using electrospun PAN/O- B_4C composite nanofibrous membranes coated with TiO_2 [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2012, (2012): 145-153.
- [14] 杨凯, 李笑笑, 曾德彬. 异质/同质相结高效光催化的研究进展: 以相变构为例[J]. *催化学报*, 2019, (6): 796-818.
- [15] 王积森, 冯忠彬, 孙金全. 纳米 TiO_2 的光催化机理及其影响因素分析[J]. *微纳电子技术*, 2008, (1): 28-32. ■

巴斯夫与户田工业将进一步扩大其日本合资公司的高镍正极活性材料产能

近日, 巴斯夫和户田工业株式会社(户田工业)宣布将进一步扩大巴斯夫户田电池材料有限责任公司(巴斯夫户田)在日本小野田基地的正极活性材料产能。

巴斯夫户田是巴斯夫和户田工业在 2015 年成立的合资公司(巴斯夫持股 66%, 户田工业持股 34%)。小野田基地的新产能建设将于 2022 年第四季度开始, 预计将于 2024 年下半年投入生产。到 2025 年, 巴斯夫户田的高镍正极活性材料(CAM)年产能将达到 6 万 t。

“巴斯夫户田是正极材料市场中高镍正极活性材料的领导者, 在巴斯夫全球电池材料生产网络中发挥重要作用。”巴斯夫催化剂业务部总裁彼德·舒马赫(Peter Schuhmacher)博士表示, “小野田基地是具备全

球最大正极材料煅烧产能的工厂之一。这项投资将为我们的客户在日本和全球的宏伟增长计划提供支持。在小野田基地的扩建过程中, 我们将引入专有的创新生产工艺, 实现行业内最高的生产率和一贯的最高品质。”

户田工业株式会社社长宝来茂(Shigeru Takaragi)表示: “随着小野田基地的进一步扩建, 我们将继续支持日本政府强化本地供应链的目标。户田工业将与巴斯夫携手整合资源、发挥双方的协同效应, 支持快速增长的锂离子电池市场需求。”

巴斯夫户田新扩建项目已获得日本经济产业省“作为供应链对策的促进国内投资事业费补贴”。

(吕敏)