

二氧化钛-聚四氟乙烯光催化膜制作 及其光催化活性研究

王永强, 赵东风, 张秀霞, 刘芳, 刘义

(中国石油大学(华东)环境科学与工程系, 山东 东营 257061)

摘要:在常温条件下直接将高活性的纳米二氧化钛粉末与聚四氟乙烯(PTFE)乳液混合,通过辊压复合至不锈钢网上,制成了高活性的 TiO₂/PTFE 多孔光催化膜。当 TiO₂ 与 PTFE 质量比为 4:1 时,光催化反应苯甲酸(浓度为 20 mg/L)实验中 2 h 内总有有机碳(TOC)去除率高达 81.3%,此时复合催化膜表面平整均匀,且孔隙分布均匀,更有利于有机物的吸附。催化剂最佳负载量为 15 mg/cm²。在优化反应条件下同悬浮态反应体系相比较,固定化膜表现出更好的活性。

关键词:光催化;固定化;纳米 TiO₂;PTFE

中图分类号: O647.11; O643

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)03-0056-03

A study on preparation and photocatalytic activity of TiO₂/PTFE photocatalytic membrane

WANG Yong-qiang, ZHAO Dong-feng, ZHANG Xiu-xia, LIU Fang, LIU Yi

(Department of Environmental Science and Engineering, University of Petroleum (East China), Dongying 257061, China)

Abstract: High photocatalytic activities of TiO₂/PTFE photocatalytic membrane are prepared with nanometer titanium dioxide and polytetrafluoroethylene emulsion coated on stainless steel net at the normal temperature. The TOC removal rate can be as high as 81.3% during the photocatalytic benzoic acid reaction when the weight ratio of TiO₂ and PTFE is 4:1. The TiO₂/PTFE film exhibits a flat surface with uniform holes which make for the absorption of benzoic acid. The optimal loading of photocatalyst is 15 mg/cm². The TiO₂/PTFE films have an activity higher than aqueous suspension under optimal conditions.

Key words: photocatalytic; immobilization; nanometer titanium dioxide; PTFE

研究者对二氧化钛的光催化^[1]一直进行着研究。在环保领域内,光催化同传统的污染防治技术相比具有高效、反应条件温和、操作简单、无二次污染等突出优点^[2-5],有望成为 21 世纪环境污染控制与治理的理想技术。实验室中一般采用悬浮态的多相光催化反应体系,虽然具有较高的反应速率,但是在实际中常常存在催化剂与液相分离困难、分离费用高、催化剂难于重复利用等缺点,而固定化方面也存在固定后的催化剂活性较低、稳定性差的问题^[6-7]。高效固定化光催化膜的制备已经成为光催化技术进一步发展的“瓶颈”,笔者采用新的固定化方法,制成了一种 TiO₂/PTFE 多孔固定化光催化膜,对其制备工艺进行了优化,然后通过光催化降解苯甲酸实验来考察其活性。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

Degussa P-25 TiO₂, 平均粒径 30~50 nm, BET 表面积 50 m²/g, 晶形结构为锐钛矿 80%、金红石

20%; PTFE 乳液, 浙江巨化集团进出口有限公司; 无水乙醇、苯甲酸等试剂均为分析纯; 实验用水均为 Milli-Q 高纯水。100 目不锈钢网; TOC-V_{CPN} 测定仪, 日本导津公司; S-3500N SEM 扫描电镜, 日本日立公司。

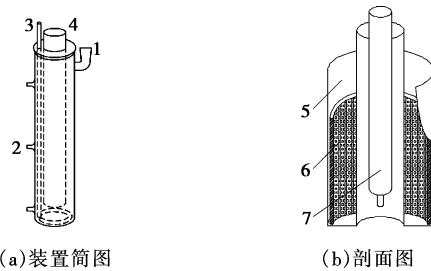
1.2 光催化剂的固定化

将 TiO₂ 光催化剂和聚四氟乙烯乳液(PTFE)用无水乙醇调成凝聚膏体,然后将膏体在辊压机上辊压成复合催化膜,将压好的膜附着在不锈钢网上,再进行辊压,直至膜与不锈钢网紧密结合在一起,再将复合好的膜进行洗涤和干燥即可。

1.3 光催化实验

实验装置采用内置式圆柱石英光催化反应器(有效体积 1 250 mL),光源为 8 W 低压汞灯, $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ 。反应器内径为 90 mm,高 380 mm;反应器上端距顶部 30 mm 处设有进样口;同时在桶壁不同高度设置 3 个取样口,外径为 8 mm;反应器内置石英玻璃套管及玻璃穿孔曝气管,石英套管直径为 50 mm,用于放置紫外灯,玻璃穿孔曝气管直径为

8 mm,石英套管及曝气管均由胶塞固定。装置简图见图 1(a)。制备好的催化膜紧贴反应器内壁上,其剖面图见图 1(b)。按照不同反应条件,加入 1 250 mL 一定浓度的苯甲酸溶液,打开光源预热 5 min 后开始计时,间隔 20 min 取样,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,用 TOC 测定仪测定反应体系中的总有机碳(TOC)。



1—进样口;2—取样口;3—曝气管;4—石英套管;5—反应器;
6—光催化膜;7—紫外灯

图 1 光催化反应器

2 结果与讨论

2.1 TiO_2/PTFE 复合催化膜制备条件优化

研究了不同质量比例(TiO_2 粉末与 PTFE 的质量比分别取 2:1、3:1、4:1、5:1、6:1,其中 PTFE 与水乙醇的体积比取为 1:1)的 TiO_2 复合催化膜,并分别考察其光催化活性,实验结果如表 1 所示。

表 1 不同质量比复合催化膜

TiO_2 与 PTFE 质量比	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
TOC 去除率/%	75.2	80.9	81.3	68.2	60.5

由表 1 可知,随着配比的增加 TOC 去除率出现先增加后降低的现象,当 TiO_2 粉末与 PTFE 的质量比为 4:1 时,TOC 的去除率最高,2 h 可达 81.3%,略高于质量比为 3:1 及 5:1 时,不过光催化效果相差并不大;当质量比为 2:1 时,由于过多的 PTFE 会对催化剂造成掩蔽作用,故其催化效果变差;而当比例增为 6:1 时,由于 PTFE 含量的减少,催化剂出现明显的脱落现象,并且表面粗糙有大量裂纹,不再适用于光催化反应中(见图 2)。图 2(a)、(b)和(c)分别是质量比为 2:1、4:1 和 6:1 的 TiO_2 复合催化膜的扫描电镜照片,从图 2 可以看出,当 TiO_2 粉末与 PTFE 的质量比为 4:1 时,催化膜表面平整均匀,且孔隙分布均匀,更有利于有机物的吸附;而对于 2:1 的情况由于 PTFE 的含量相对较多,催化膜表面微孔结构较少,催化剂的一部分活性位被 PTFE 覆盖,不利于底物吸附反应。

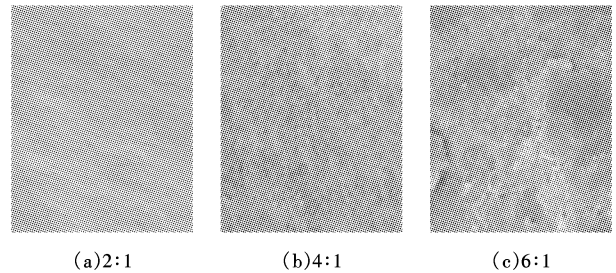


图 2 不同 TiO_2/PTFE 质量比的复合催化膜 SEM 图(放大 5 000 倍)

在选定了复合催化膜的最佳质量比后,对其最佳负载量进行考察。制备的复合催化膜 TiO_2 负载量分别为 10、15、17.5、20、5 mg/cm^2 。其中负载量为 10 mg/cm^2 时因催化剂用量太少,不能压制成膜,无法进行光催化实验,其他负载量的光催化实验结果如表 2 所示。25 mg/cm^2 复合催化膜对苯甲酸溶液的 TOC 去除率最高,2 h 可达 84.9%,略高于 15 mg/cm^2 的复合催化膜,但由于该复合催化膜中催化剂用量最多且聚四氟乙烯含量也最多,在压制过程中膜存在部分开裂和脱落现象。负载量为 15 mg/cm^2 复合催化膜的催化膜具有更高的活性和稳定性。

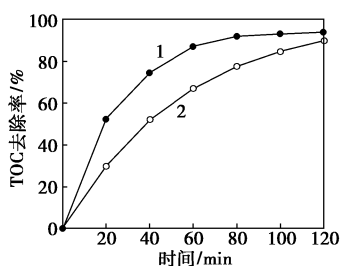
表 2 不同负载量的光催化实验

TiO_2 负载量/ $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	15	17.5	20	25
TOC 去除率/%	79.9	66.6	69.3	84.9

2.2 固定化前后光催化活性分析比较

通过 TiO_2 复合催化膜光催化氧化苯甲酸的影响因素研究可以得知^[8],当复合催化膜中 TiO_2 与 PTFE 的质量比为 4:1、负载量为 15 mg/cm^2 、苯甲酸初始质量浓度 20 mg/L 、 $\text{pH} = 4.0$ 、入射光源为 10 W 紫外灯时复合催化膜对苯甲酸的去除效果最好。而对于悬浮体系而言,在催化剂浓度为 0.05 g/L 、苯甲酸初始质量浓度为 20 mg/L 、 $\text{pH} = 3.5$ 时,入射光源为 10 W 紫外灯时苯甲酸具有最佳的去除效果^[9]。选择各自的优化条件进行对比实验,实验结果见图 3。

由图 3 可知,固定化的效果远远好于悬浮态,在 120 min 内固定化的 TOC 去除率高达 93.9%,而悬浮态 TOC 去除率为 89.8%;尤其是在前 60 min 内固定化的效果更为明显,此时固定化的 TOC 去除率已经高达 87.1%;随着时间的进一步延长固定化反应速率有所降低,TOC 去除率趋于平缓增加,而悬浮态体系却保持相对稳定的反应速率。这是因为在悬浮



1—固定化;2—悬浮态

图3 TiO₂复合催化膜与悬浮态光催化活性比较

态体系内,由于催化剂的高度分散对光有很强的掩蔽和色散作用,光不能被催化剂平均有效地吸收;而在固定化薄膜体系中,光线能很容易地辐射在催化膜表面。但随着时间的延长固定化反应速率相对于悬浮态有所降低,这是因为大量中间产物对催化剂的活性具有很大的抑制作用,而悬浮态的再生能力强于固定态,没有此现象。

3 结语

以 PTFE 为黏合剂,不锈钢网为支撑体,在常温下制备了新型高效的 TiO₂/PTFE 多孔固定化光催化膜。TiO₂/PTFE 的优化工艺条件为:TiO₂ 与 PTFE 的质量比为 4:1,负载量为 15 mg/cm²。在 TiO₂/PTFE 膜体系中,光线能很容易地辐射在催化膜表面,从而有效地发挥催化剂的光催化作用,入射光的利用率

更高,不但保持了原有光催化剂的优良催化活性,而且克服了因悬浮问题带来的回收再利用的难题。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 37: 238 - 243.
- [2] Kim K W, Lee E H, Kim Y J, et al. A study on characteristics of an electrolytic-photocatalytic reactor using an anode coated with TiO₂[J]. J Photochem Photobio: A, 2003, 161: 11 - 20.
- [3] Maira A J, Yeung K L, Soria J, et al. Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts[J]. Appl Catal: B, 2001, 29: 327 - 336.
- [4] Paola A D, Augugliaro V, Palmisano L, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols. [J]. J Photochem Photobio: A, 2003, 155: 207 - 214.
- [5] Hager S, Bauer R, Kudielka G. Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide[J]. Chemosphere, 2000, 41: 1219 - 1225.
- [6] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment[J]. Chem Rev, 1993, 93(2): 671 - 698.
- [7] Zhang Y, Crittenden J C, David W H, et al. Fixed-bed photocatalysts for solar decontamination of Water[J]. Environ Sci Technol, 1994, 28(3): 435 - 442.
- [8] 王永强. TiO₂ 及非金属改性 TiO₂ 光催化氧化苯甲酸的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 92 - 96.
- [9] 王永强, 于秀娟, 孙德智. TiO₂ 光催化氧化苯甲酸的动力学研究[C]// 饮用水安全保障技术与管理国际研讨会论文集. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005: 446 - 449. ■

PPG 中材金晶玻纤有限公司将新增第三座池窑

——PPG 通过其位于中国淄博之合资企业的增产计划

2008 年 1 月 29 日—PPG 工业集团和中材金晶玻纤有限公司共同宣布, 双方董事会均已批准其在淄博的合资生产基地——PPG 中材金晶玻纤有限公司增建第三座池窑。该企业主要生产玻璃纤维增强材料, 双方各占 50/50 的股权。

这项投资预计将增加单股纱产能 6 万 t/a。第三座池窑预计将于 2008 年底或 2009 年初投产。

PPG 玻璃和玻纤事业部高级副总裁 Victoria M. Holt 女士表示: “PPG 很高兴能通过扩大在亚洲的产能来继续支持全球复合材料工业的发展。在过去的几年中, 全球市场对单股纱的需求都保持在两位数的增长。例如 PPG 生产的 HYBON 单股直接玻纤纱即是面对如此高成长的

市场。我们预计这种增长势头将会持续下去, 特别是在风力发电和能源基础设施建设设施的应用市场更是如此”。

中材金晶有限公司董事谭仲明先生指出: “我们需要大量的玻纤增强材料来满足全球客户高度成长的需求, 特别是在风力发电机叶片、船舶以及复合材料管道的生产上。新增的池窑将使 PPG 中材金晶玻纤公司更有效地满足客户不断增长的需求”。

同时, 淄博工厂因其卓越的质量体系及生产流程, 在上个月也取得了 ISO 9001:2000 认证。Holt 女士表示: “获得此项认证表明淄博工厂已经实现了规范的质量体系, 支持了 PPG 的目标: 提供高质量的产品以最好地服务客户, 并在当今全球市场保持竞争力”。(斯琴高娃)