

# ACF/TiO<sub>2</sub> 光催化膜制备及其降解活性研究<sup>①</sup>

王星敏<sup>1</sup>, 傅敏<sup>1</sup>, 张桂支<sup>1</sup>, 李铃<sup>2</sup>

1. 重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067; 2. 重庆江北区环保局, 重庆 400020

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法经正交试验优化物料比后制得 TiO<sub>2</sub>/ACF 光催化膜, 并用 X-射线衍射对其结构进行表征; 通过优化制备工艺参数, 以及在紫外光作用下降解处理甲基橙废水, 研究其光催化降解性能. 结果表明: 物料比为 1:17.55:3.32:3.74:0.15(钛酸丁酯:无水乙醇:乙酰丙酮:去离子水:冰醋酸)、活化温度为 350 ℃、焙烧 3 h, 能制得二氧化钛呈锐钛矿晶体结构的光催化膜; 处理浓度为 400 mg/L, pH 值为 4 的甲基橙溶液, 其脱色率达到 98.3%, COD 去除率达到 86.2%.

**关键词:** 光催化氧化; ACF; TiO<sub>2</sub>; 甲基橙

**中图分类号:** O432.1; X131.2

**文献标识码:** A

将 TiO<sub>2</sub> 负载在 ACF 上, 在紫外光的照射下, 产生强氧化性自由基离子, 不仅能有效降解废水中的有机污染物, 有效实现活性炭纤维的吸附性能和 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能相结合的同时, 还避免因悬浮的 TiO<sub>2</sub> 回收造成的二次污染问题. 目前, 有将 ACF/TiO<sub>2</sub> 用于降解空气中微量甲醛<sup>[1]</sup>报道, 而在水处理的应用中, 大多是采用 TiO<sub>2</sub> 的悬浮体系<sup>[2,3]</sup>. 本文通过基态溶胶-凝胶法<sup>[4]</sup>, 以 ACF 为载体, 制备出膜层纯度和均匀性较好的 ACF/TiO<sub>2</sub>(锐钛晶型)光催化膜, 在紫外光作用下, 表现强的催化活性; 通过处理含有甲基橙废水的实验<sup>[5]</sup>, 进行光催化膜降解活性和甲基橙废水处理工艺的研究, 为实际应用提供了有价值的参考.

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品及试剂

**仪器:** X 射线衍射仪; pH 计; AB104-N 分析 751-G 型分光光度计; 高压汞灯(160 W); 高速离心机; KQ-100 超声波清洗器.

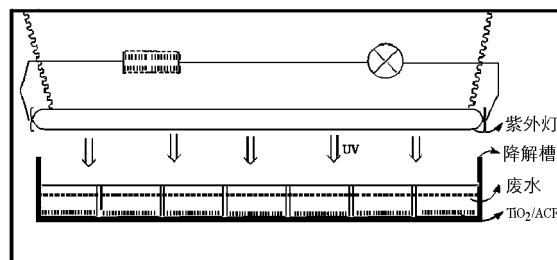
**试剂:** 二氧化钛; PAN 基活性炭纤维; 钛酸四丁酯(分析纯); 无水乙醇(分析纯); 异丙醇(分析纯); 正丁醇(分析纯).

### 1.2 实验装置

### 1.3 实验部分

#### 1.3.1 ACF/TiO<sub>2</sub> 光催化功能薄膜的制备

取一定量的钛酸丁酯溶解于含有乙酰丙酮的无水乙醇中, 搅拌 0.5 h, 形成 A 溶液; 另取一定比例的无水乙醇、冰乙酸、去离子水, 调节 pH 值, 形成 B 溶液. 控制温度在 30 ℃, 将 A 液以约 1 滴/秒的速度滴入 B 液中, 强烈搅拌, 滴加完毕恒温搅拌 1 h, 超声分散 10 min, 得 TiO<sub>2</sub> 溶胶. 利用浸渍法将 TiO<sub>2</sub> 负载于 ACF 后, 真空干燥煅烧成膜, 制得光催化膜. 通过设



① 收稿日期: 2008-03-04

基金项目: 重庆市科委资助项目(8079).

作者简介: 王星敏(1975-), 女, 重庆北碚人, 硕士研究生, 主要从事环境污染治理的研究.

正交试验,优化物料配方溶胶配比以及制备工艺条件,制得光催化膜,并利用 X 射线衍射仪进行衍射分析,测定负载型光催化膜的晶体形态.

### 1.3.2 光催化膜降解处理甲基橙废水的实验

将光催化膜放入含甲基橙浓度为 400 mg/L 的 50 mL 模拟废液中,在一定温度下,用光源为 160 W 的高压汞灯光照不同时间,测定甲基橙溶液浓度,比较 ACF,ACF/TiO<sub>2</sub>,UV/ACF/TiO<sub>2</sub> 不同降解性能.用分光光度计法测定上层清液吸光度,用重铬酸钾法测定 COD,计算脱色率和 COD 去除率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化膜的制备

#### 2.1.1 原料配比的优选

设计正交试验,确定溶胶制备水平因素(表 1),分析甲基橙降解量,筛选出最佳物料配方的溶胶配比.

表 1 溶胶制备水平因素的设定

项目水平	影响因素			
	无水乙醇/mL	乙酰丙酮/mL	去离子水/mL	冰醋酸/mL
1	30	0.5	1.0	0.5
2	45	1.0	2.0	1.5
3	60	1.5	3.0	2.5

表 2 ACF/TiO<sub>2</sub> 光降解正交实验结果表

实验号	吸光度	脱色率/%	残余浓度/ ( $\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	降解率 /%	COD <sub>Cr</sub> /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	COD <sub>Cr</sub> 去除率 /%
A1	0.479	64.5	0.691	60.0	132.10	60.4
A2	0.722	46.5	0.898	48.0	198.74	40.4
A3	0.525	61.1	0.730	57.7	148.96	55.3
A4	0.218	83.9	0.469	72.8	101.92	69.4
A5	0.143	89.4	0.406	76.5	67.42	79.8
A6	0.117	91.3	0.383	77.8	62.72	81.2
A7	0.396	70.7	0.621	64.1	55.66	83.3
A8	0.635	53.0	0.824	52.3	172.09	48.4
A9	0.366	73.0	0.595	65.5	105.84	68.2

将正交实验结果表通过极差分析,得出优化的溶胶物料配比(表 3).结果表明:各因素对溶胶性质影响大小的依次为无水乙醇>去离子水>冰乙酸>乙酰丙酮.作为钛醇盐水解反应载体的无水乙醇,其量过少,会增大溶胶的黏度,增大胶粒粒径,不利于溶胶粒子的高度分散,引起与 ACF 负载不均;其量增大,会降低溶胶液浓度,减少溶胶粒子负载量,影响光催化效率.

表 3 优化的溶胶物料配比表

物料名称	钛酸丁酯	无水乙醇	乙酰丙酮	去离子水	冰醋酸
体积/( $\text{m} \cdot \text{L}^{-1}$ )	30	90	3	6	0.5
物质的量比	1	17.55	3.32	3.74	0.15

#### 2.1.2 光催化膜结构表征

利用 X 射线衍射仪对薄膜进行了 XRP 表面组成分析,得 TiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射谱(图 1).所得特征峰与锐钛矿型的 XRD 标准谱图相符<sup>[6-8]</sup>,且试样的衍射峰尖锐,表明在该工艺条件下制得的 TiO<sub>2</sub> 为锐钛晶型结构,TiO<sub>2</sub> 结晶程度较好.利用谢乐公式  $d = k\lambda / \beta \cos\theta$ <sup>[9-10]</sup>,计算出 TiO<sub>2</sub> 粒子的晶体尺寸为 44.9 nm.

### 2.2 制备条件的优化

#### 2.2.1 焙烧温度对 TiO<sub>2</sub>/ACF 性能的影响

焙烧温度对晶型影响较大,煅烧温度在 300~600 °C 时,TiO<sub>2</sub> 转化为锐钛矿晶型,表现出强的光催化

活性; 但当煅烧温度高于 400 °C 时, ACF 结构会遭破坏, 吸附能力降低. 由图可知, 当处理 2.5 h 后, 煅烧温度为 350 °C 的废水脱色率和 COD 去除率均达到最佳值, 脱色率为 72.9%, COD 去除率达到 92.4%, 光催化膜表现出良好的光活性<sup>[4]</sup>.

### 2.2.2 焙烧时间对 TiO<sub>2</sub>/ACF 性能的影响

由上图 3 可以看出, 煅烧 3 h 最适宜. 煅烧 3 h 后, 降解废水脱色率为 70.0%, COD 去除率达到 66.6%; 煅烧时间过长, 脱色率、COD 去除率反而降低. 这是因为煅烧时间不足, 凝胶膜中有机基团和物理吸附的水没有完全去除, 包裹 TiO<sub>2</sub>, 阻碍了光生电子的产生, 导致降解处理效率下降. 此外, 煅烧温度不足还会影响 TiO<sub>2</sub> 负载膜与载体的结合强度.

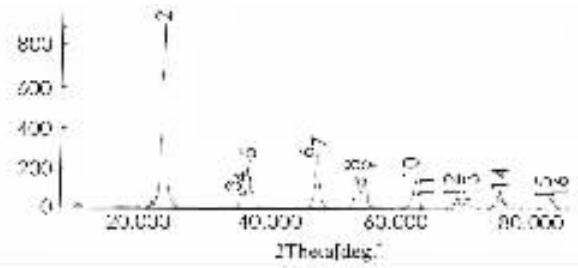


图 1 TiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射谱

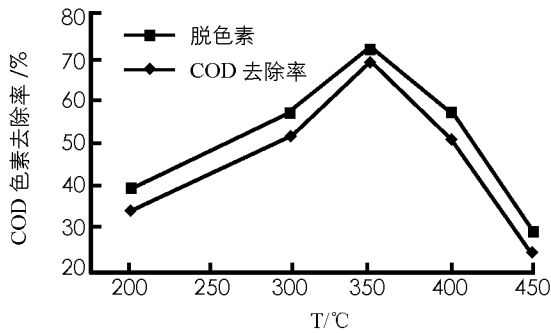


图 2 焙烧温度对 TiO<sub>2</sub>/ACF 性能的影响

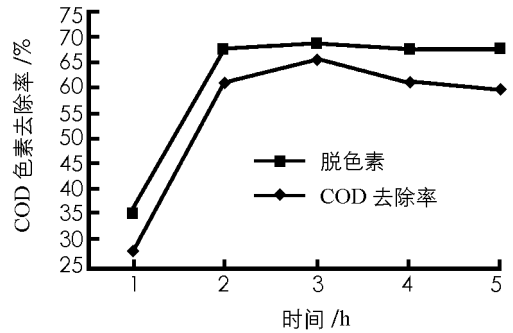


图 3 焙烧时间对 TiO<sub>2</sub>/ACF 性能的影响

### 2.3 光催化膜降解甲基橙活性表征

比较 ACF, TiO<sub>2</sub>/ACF, TiO<sub>2</sub>/ACF/UV 对甲基橙的降解处理效果. 如图可知, ACF 因物理吸附饱和, 在反应 210 min 后, 甲基橙浓度基本保持不变, ACF 基本丧失活性; TiO<sub>2</sub>/ACF 在可见光的照射下表现出具有一定的光催化性能, 强于 ACF 的降解活性, 但反应达到一定时间后, 甲基橙降解速度趋于平缓; TiO<sub>2</sub>/ACF 光催化膜在紫外光作用下对降解废水中甲基橙的去除效率明显高于前两者, 降解能力随着时间逐渐上升, 验证了 UV 对 TiO<sub>2</sub> 的诱导作用<sup>[6]</sup>, 体现 ACF 的吸附性能, 又发挥了 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能, 提高有机污染物的降解活性, 有效实现二者协同作用.

### 2.4 TiO<sub>2</sub>/ACF 光催化膜的再生利用

TiO<sub>2</sub>/ACF 样品经使用后, 从水样中取出, 在水槽中用蒸馏水漂洗几次后, 对废水进行重复降解实验

#### 2.2 ACF/TiO<sub>2</sub> 光催化降解活性研究.

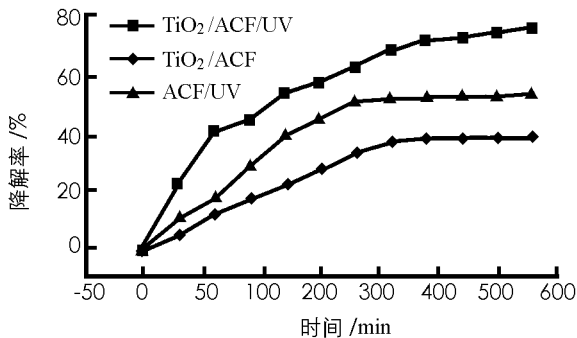


图 4 光催化膜降解甲基橙废水活性比较

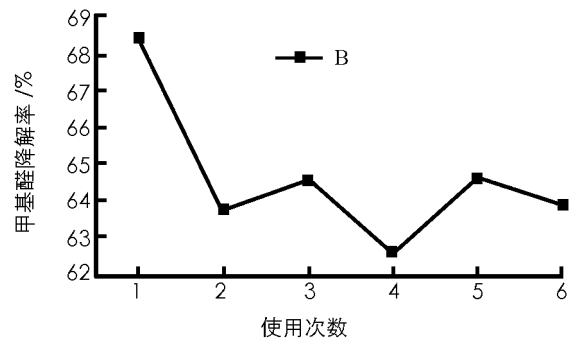


图 5 光催化膜重复使用活性比较

由上图显示, TiO<sub>2</sub>/ACF 多次使用后, 特别是第一次使用后, 光催化膜的性能有所下降, 特别是吸附性能, 但催化效果即便是使用 6 次以后, 仍能有较好的催化活性. 原因在于残留甲基橙封住 ACF 微孔的入口, 降低 ACF 比表面积, 减少 TiO<sub>2</sub> 和产生自由基离子, 影响光催化膜的吸附性能.

### 3 结 论

1) 采用基态溶胶-凝胶法,以 ACF 为载体,选用最佳物料配方:钛酸丁酯:无水乙醇:乙酰丙酮:去离子水:冰醋酸的物质的量之比为 1:17.55:3.32:3.74:0.15 制备溶胶,温度为 350 °C,焙烧 3 h,能得到膜层均匀性较好、活性强的 ACF/TiO<sub>2</sub> 光催化膜,且 TiO<sub>2</sub> 呈锐钛晶型结构。

2) 经 X 射线衍射分析表明,ACF/TiO<sub>2</sub> 光催化膜为结晶性良好的锐钛型的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。

3) TiO<sub>2</sub>/ACF 光催化膜降解处理甲基橙溶液,能得到 COD 去除率、降解率、脱色率,表现出良好的光催化活性。

#### 参考文献:

- [1] 梁世强,穆筱梅,葛建芳. 活性炭纤维负载纳米 TiO<sub>2</sub> 在光反应器中降解空气中微量甲醛的研究 [J], 精细化工, 2006, 23(5): 456 - 459.
- [2] 谭树成,郑经堂. 活性炭纤维负载 TiO<sub>2</sub> 光催化剂研究 [J]. 炭素, 2006, 3: 15 - 18.
- [3] 周 莉,傅 敏,肖 洁,等, TiO<sub>2</sub> 光催化氧化焦化废水的实验研究 [J], 西南大学学报(自然科学版), 2007, 29(7): 59 - 63.
- [4] 程银兵,马建华. 热处理对溶胶-凝胶 TiO<sub>2</sub> 薄膜的晶相转变和性能影响 [J]. 功能材料, 2003, 34(1): 73 - 75.
- [5] 黄玉明,李 建. TiO<sub>2</sub> 光催化降解印染废水的研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 1999, 24(4): 443 - 447.
- [6] 艾智慧,杨 鹏,陆晓华. 纳米 TiO<sub>2</sub> 膜的制备及其光催化性能 [J]. 环境科学与技术, 2004, 27(A): 3 - 5.
- [7] 黄冬根,廖世军,党 志. 锐钛型 F-TiO<sub>2</sub> 溶胶光催化剂的制备及表征 [J]. 化工学报, 2006, 57(11): 2778 - 2774.
- [8] 李来胜,祝万鹏,张彭义. TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>-BAC 工艺去除水源水中的有机污染物 [J]. 催化学报, 2007, 28(9): 779 - 782.
- [9] Spurr R A, Myers H. Quantitative Analysis of An atase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(5): 760 - 762.
- [10] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.

## Study on Preparation of ACF/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Film and Its Degradation of Activity

WANG Xing-min<sup>1</sup>, FU Min<sup>1</sup>, ZHANG Gui-zhi<sup>1</sup>, LI Ling<sup>2</sup>

1. Chongqing Business and Technology University, Chongqing 400033, China;

2. Jingbei District of Chongqing Environmental Protection Bureau, Chongqing 400020, China

**Abstract:** In this paper, photocatalytic film of TiO<sub>2</sub>/ACF was prepared using sol - gel method through orthogonal experiment optimization materials ratio, and its structure was characterized by X-ray diffraction. By experiment parameters of preparation process was optimized. This paper also studied the performance of the photocatalytic degradate of methyl orange wastewater under UV. The result shows: selected ratio of 1 : 17.55 : 3.32 : 3.74 : 0.15 (Butyl titanate : ethanol : Acetylacetonone : deionized water : acetic acid) for the photocatalytic film, the activation temperature was 350 °C, roasting time were three hours, the anatase crystal structure of TiO<sub>2</sub> can be obtained. After degradating the orange solution with concentration of 400 mg / l and pH 4, its discoloration rate reaches 98.3%, COD removal reaches 86.2%.

**Key words:** photocatalyst; ACF; TiO<sub>2</sub>; methyl orange

责任编辑 陈绍兰