

玻璃弹簧负载镶嵌纳米粒子 TiO_2 膜 光催化降解活性深蓝 K-R^{*}

刘振儒¹ 高 健¹ 张 鹏¹ 赵春禄¹ 刘 辉²

(1 青岛科技大学环境与安全工程学院, 青岛, 266042 2 中国辐射防护研究院, 太原, 030006)

摘 要 以玻璃弹簧负载镶嵌纳米粒子的 TiO_2 膜降解活性深蓝 K-R 模拟废水, 考察了 pH 值和温度对脱色率的影响以及 COD_{Cr} 去除率与脱色率之间的关系, 并用 XRD 和 SEM 对催化剂进行了表征. 结果表明, pH 值和温度对脱色率均有显著影响, COD_{Cr} 去除率与脱色率的比值约为 70% 左右; XRD 表明, TiO_2 矿相主要为锐钛型, SEM 表明, 镶嵌 TiO_2 粒子均匀, 粒径约 50nm.

关键词 TiO_2 膜, 玻璃弹簧, 光催化降解, 活性深蓝.

半导体光催化处理有机染料废水是目前研究的热门课题之一^[1-5], 但该技术难以实现工业化应用, 最为关键的两点是紫外光在催化剂中的传播距离短和催化剂比表面积小.

本研究以玻璃弹簧为载体, 制备镶嵌纳米级 TiO_2 粒子的二氧化钛膜光催化剂, 与相同镀膜条件下玻璃微珠为载体的光催化剂相比, 紫外光的传播距离增加到 6 倍, 镶嵌 TiO_2 纳米级粒子的膜与未镶嵌的普通膜相比, 降解活性深蓝 K-R 模拟废水的催化脱色效率提高了 9.6%.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备及表征

将定量纳米级 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 粉体混入由 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 制备的溶胶-凝胶中 (浓度为 $1.6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 搅拌 30min 形成溶胶-溶胶悬浊液, 将清洗干净的玻璃弹簧用提拉法镀膜五层, 在高温炉中缓慢升温至 510°C 后保温 2h 降至室温后定量装柱. TiO_2 催化剂膜的矿相用 XRD 表征, 形貌用 SEM 进行表征.

1.2 活性深蓝 K-R 的降解

将一定量的活性深蓝 K-R 染料按照重量体积比加入到自来水中, 忽略加入染料对溶液体积的影响, 搅拌均匀, 放置 24h, 体系呈透明状即可.

用紫外-可见-近红外分光光度计对活性深蓝 K-R 染料溶液进行全程扫描, 选择最大吸收波长 569nm 为该溶液的测量波长.

采用高压紫外灯为光源, 将负载 TiO_2 催化剂的玻璃弹簧填充在自制圆柱形玻璃催化降解床的紫外灯和管壁间. 活性深蓝 K-R 水溶液通过水泵在水槽和反应器之间循环流动, 进行光催化降解. 用分光光度计在 569nm 波长处测量水样的吸光度, 从而进行脱色率计算. COD 用 COD_{Cr} 法测定.

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对 TiO_2 膜矿相的影响

图 1 为 300°C , 400°C 和 500°C 热处理的 TiO_2 薄膜的 XRD 衍射图谱. 由图 1 可以看出: 400°C 热处理的薄膜, 部分为锐钛矿相, 部分为无定型态. 500°C 时绝大部分为锐钛矿相. 由于玻璃在 550°C 以上时易发生软化, 所以选取 510°C 为玻璃弹簧负载 TiO_2 膜的焙烧温度.

2.2 镶嵌纳米 TiO_2 粒子膜的 SEM 形貌

2006 年 3 月 6 日收稿.

* 青岛市自然科学基金资助项目, 编号: 04-2-JZ-91.

图 2 为掺有 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 纳米粒子的溶胶-凝胶所镀膜焙烧后的 SEM 形貌像, 由图 2 可以看出, 掺杂的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 纳米粒子在焙烧后形成了均匀的纳米级粒子镶嵌在 TiO_2 薄膜中, 粒径在 50nm 左右, 晶粒尺寸分布均匀, 比表面积明显增加. 用提拉法分次镀膜方法制作的负载型光催化剂, 膜表面均匀, 无裂纹. 从膜的侧面形貌还可看出, 所形成的薄膜厚度约为 0.6 μm . 可使纳米级 TiO_2 微粒包埋在薄膜中, 从而使微粒与膜牢固结合.

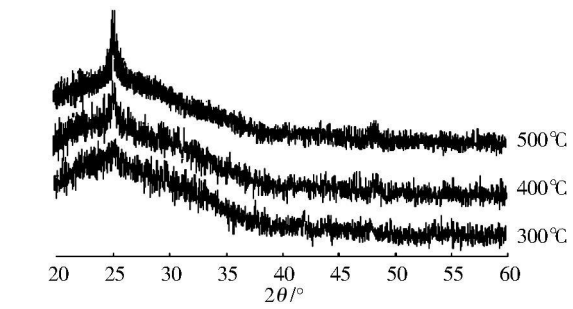


图 1 TiO_2 薄膜的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of TiO_2 films at different temperature

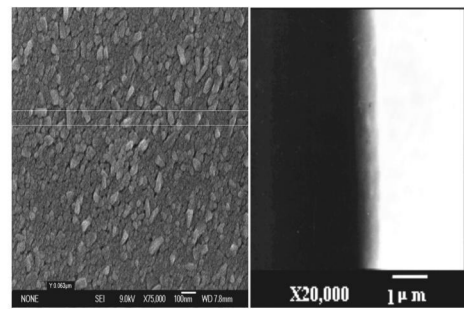


图 2 掺杂 TiO_2 粒子膜表面、截面的 SEM 照片

Fig 2 SEM image of loading photocatalyst for TiO_2 film

2.3 pH 值对脱色效率与 COD 去除率的影响及其关系

分别选用 3、5、7、9、11 五个 pH 值研究其对光降解脱色率、COD 去除率及其相互关系的影响. 如表 1 所示, 相同条件下经过 3h 的光催化降解, pH 值为 3 的溶液脱色率最高, 为 53%, 其次为 pH 11, 脱色率为 34.91%, pH 值为 7 时脱色率最低. 其原因可能是溶液中增多的 H^+ 或 OH^- 扩散到催化剂表面时, 都会引起空穴-电子的分离, 并生成活性自由基, 有效氧化降解染料物质, 从而引起降解速率加快. 另外, 活性深蓝为芳香核的磺酸盐, 在水溶液中, 磺酸根呈阴离子, 与半导体表面占多数的负电子相互排斥; 而溶液中 H^+ 增加时, 由于离子效应, 使负离子的磺酸根成为磺酸, 而更容易扩散到催化剂表面直接接受电子或者空穴氧化而被降解, 因而在 pH 为 3 时, 脱色率最高.

从表 1 还可以看出, COD_{Cr} 去除率随 pH 值的变化与脱色率一致, 但 COD_{Cr} 去除率 (C) 与脱色率 (T) 的比值还是有差别的. 脱色率高时, 降解率也高, 但脱色率较低时, 降解率则更低, 说明化合物中含有的双键更容易受到活性自由基的作用而断裂.

表 1 不同 pH 值对脱色率 (T) 和 COD_{Cr} (C) 去除率的影响及 C/T 值
Table 1 Effect of pH on decoloration ratio, COD decompose ratio and C/T value in different pH

pH 3			pH 5			pH 7			pH 9			pH 11		
$T/\%$	$C/\%$	C/T	$T/\%$	$C/\%$	C/T	$T/\%$	$C/\%$	C/T	$T/\%$	$C/\%$	C/T	$T/\%$	$C/\%$	C/T
53.06	37.54	0.7075	25.00	17.43	0.6972	13.89	7.79	0.5608	28.89	19.95	0.6906	34.91	24.57	0.7038

2.4 温度对脱色效率和 COD 去除率的影响及关系

由于紫外光照射使水体温度升高, 故选择了 30、35、40、45 和 50℃ 五个温度梯度, 经过 3h 的光催化降解, 考察它们对脱色率、COD 去除率以及 C/T 比值的影响. 从表 2 可以看出, 随着温度的升高, 脱色率增大. 在 50℃ 时, 脱色效率最高, 为 76.67%. COD_{Cr} 去除率与脱色率一致. 温度对 C/T 比值的影响不大, 即温度可影响降解速率, 但对破坏生色团和有机物残片的降解无明显的选择性.

表 2 不同温度对脱色率和 COD_{Cr} 去除率及 C/T 值
Table 2 Effect of temperature on decoloration ratio, COD decompose ratio and C/T value

30℃			35℃			40℃			45℃			50℃		
$T/\%$	$C/\%$	C/T	$T/\%$	$C/\%$	C/T	$T/\%$	$C/\%$	C/T	$T/\%$	$C/\%$	C/T	$T/\%$	$C/\%$	C/T
40.00	27.63	0.6908	53.06	37.54	0.7075	58.33	41.06	0.7131	61.94	45.12	0.7284	76.67	53.44	0.6970

2.5 镶嵌纳米粒子对催化脱色效率的影响

图 3是镶嵌纳米 TiO_2 粒子的光催化剂和普通 TiO_2 膜在相同实验条件下光催化降解脱色的对比实验结果. 由图 3可看出, 镶嵌纳米粒子膜与普通膜相比, 脱色效率提高了 9. 6%. 这可能是镶嵌纳米粒子的光催化剂薄膜的比表面积有效增加所致.

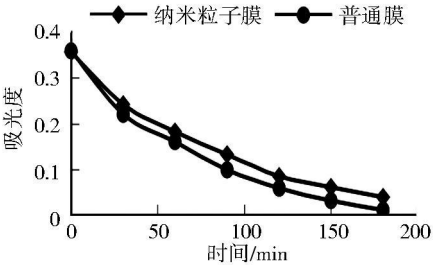


图 3 TiO_2 粒子对脱色率的影响

Fig 3 Effect of TiO_2 particle on discoloring ratio

3 结论

- (1) 纳米级 TiO_2 粒子可镶嵌在薄膜中, 粒径在 50nm左右, 晶粒尺寸分布均匀, 比表面积明显增加.
- (2) pH 值从低到高对脱色率和 COD去除率的影响呈“V”型, 而温度对二者的影响却是随着温度的升高而增大. 相同条件下, pH 值对 COD去除率与脱色率的比值与脱色率一致, 而温度的影响却很小.
- (3) 镶嵌纳米粒子的薄膜与普通薄膜相比, 脱色效率提高了 9. 6%.

参 考 文 献

[1] SuarezParra R, HernandezPerez J, RinconM E et al., Visible Light Induced Degradation of Blue Textile Azo Dye on $\text{TiO}_2/\text{CdO-ZnO}$ Coupled Nanoporous Films *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **76** (2) : 189—199

[2] 胡春, 王怡中, 凹凸棒负载 TiO_2 对偶氮染料和纺织废水光催化脱污. *环境科学学报*, 2001, **21** (1) : 123—125

[3] Shuji Fukahori, Hideaki Ichiuma, Takuya Kitaoka, Photocatalytic Decomposition of Bisphenol A in Water Using Composite TiO_2 -Zeolite Sheets Prepared by a Papemaking Technique *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 1048—1051

[4] CHEN Chuncheng, ZHAO Wei, LI Jingyi et al., Formation and Identification of Intermediates in the Visible-Light-Assisted Photodegradation of Sulfamonomide B Dye in Aqueous TiO_2 Dispersion *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**: 3604—3611

[5] Obuhiko Yoshikawa, Toshiaki Kimura and Yoshinori Kawase, Oxidative Degradation of Nonionic Surfactants with TiO_2 Photocatalyst in a Bubble Column Reactor *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2003, **81**: 719—724

DEGRADING C. I. REACTIVE BLUE K-R BY PHOTOCATALYST WHICH MADE FROM TiO_2 FILM ENHANCED NANOMETER-LEVEL PARTICLES ON GLASS SPRING SUBSTRATE

LIU Zhen-nu¹ GAO Jian¹ ZHANG Peng¹ ZHAO Chun-lu¹ LIU Hui²

(1 Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China
2 China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

ABSTRACT

The photocatalytic degrading model wastewater of dyes by TiO_2 film enhanced nanometer level particles on glass spring substrates was studied. The effect of pH, temperature and connection between COD_{Cr} and decoloration rate was studied too. The results show that pH and temperature have distinctive effect and the ratio between COD_{Cr} and decoloration rate is about 70%. The TiO_2 film enhanced nanometer-level particles is characterized by XRD and SEM. The XRD show that the main structure is anatase; The SEM show that the enhanced nanometer level particles in film are uniform, and the particle diameter is about 50 nanometer.

Keywords TiO_2 film, particles, glass spring, photocatalytic degradation, reactive dyes