

不锈钢纤维毡负载 TiO_2 的制备及其光催化降解染料研究

王 想,林俊雄,邢天玮,吴明华

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院 b. 丝绸学院, 杭州 310018)

摘 要:以 L316 不锈钢纤维毡为载体,制备负载型纳米 TiO_2 光催化剂。采用罗丹明 B 为模拟染料进行光催化降解实验,研究负载方式、负载量、固定化温度、光照强度、染料初始浓度、染液 pH 值和无机盐(Na_2SO_4)等因素对其降解性能的影响。结果表明:粉体烧结法负载 TiO_2 的纤维毡光催化效果优于原位生成法;随着纤维毡上 TiO_2 负载量的增加,光催化活性增强,但负载量最终趋于平衡,平衡值约 $8 \text{ mg}/\text{cm}^2$;当固定化温度为 450°C 时,所制备的负载型 TiO_2 光催化剂活性最佳;随着紫外光照强度增加,染料初始浓度降低,染液 pH 值减小,染液中无机盐浓度降低,负载型纳米 TiO_2 光催化剂对罗丹明 B 的降解效果增强。

关键词:不锈钢纤维毡;纳米 TiO_2 ;粉体烧结法;光催化

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)02-0214-06

0 引 言

自 Fujishima 等^[1]于 1972 年发现光电池中的 TiO_2 单晶受辐射能分解水产生氢气以来, TiO_2 的光催化氧化技术迅速掀起了研究热潮。 TiO_2 具有稳定性好、反应条件温和、氧化深度强、无毒无二次污染等优点,故在废水处理、空气净化、功能材料等领域备受青睐,成为了当前最具应用潜力的半导体材料之一。但粉末型纳米 TiO_2 光催化剂存在易团聚、易中毒、难分离和难循环利用等缺点,阻碍了其广泛应用。因此,选取合适的载体和高效的负载方式是实现其产业化应用的关键。Monneyron 等^[2]采用溶胶-凝胶法在沸石上负载了 TiO_2 ;Tamilselvi 等^[3]以活性炭纤维为载体,制备了 TiO_2 /活性炭纤维复合材料;孙冲等^[4]采用天然矿石硅藻土为载体,制备了 TiO_2 /硅藻土复合光催化剂;赵宇等^[5]以钛酸丁酯和石墨粉为原材料,采用水热合成法制备了石墨烯/二氧化钛复合光催化剂;陶丽琴等^[6]以超细纤维聚四氟乙烯为基材,采用浸渍-烧结法制备了负载二氧化钛的超细纤维催化膜;李健等^[7]利用酸碱活化后的改性粉煤灰为载

体,制备了 Cu^{2+} 掺杂的二氧化钛复合光催化剂;朱永法等^[8-9]在不锈钢金属丝网上制备了纳米 TiO_2 薄膜。当应用于工业废水处理时,因为各类废水性质不同、处理环境复杂,一般对载体基质的要求较高,如耐强酸强碱、耐高温、耐腐蚀等,故本文提出了一种新型不锈钢纤维毡作为纳米 TiO_2 的负载基质。

不锈钢纤维毡^[10-12]是采用微米级的不锈钢纤维丝通过无纺布的织造方式,用不同的丝径配比高温烧结制成。其具有三维网状结构、孔隙率高、沉积点多、比表面积大、耐高温耐腐蚀、结构稳定、易于加工设计等优点。目前不锈钢纤维毡主要用于石油、化工、冶金、机械、医药等领域的过滤,把它作为 TiO_2 载体基质的文献鲜有报道。本文提出了在不锈钢纤维毡上负载纳米 TiO_2 的方法,探讨该负载型 TiO_2 光催化剂对水溶液中染料的降解性能及影响因素。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

不锈钢纤维毡(过滤精度 $80 \mu\text{m}$,平安县倍加过滤器有限公司);钛酸四丁酯(AR,上海晶纯生化

收稿日期:2016-09-13 网络出版日期:2017-01-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51203140)

作者简介:王 想(1991-),女,浙江建德人,硕士研究生,主要从事生态染整技术及染整污染控制方面的研究。

通信作者:林俊雄,E-mail:linjunxiong@zstu.edu.cn

科技股份有限公司);无水乙醇(AR,杭州高晶精细化工有限公司);盐酸(AR,华东医药股份有限公司);丙酮(AR,杭州大方化学试剂厂);冰醋酸(AR,杭州高晶精细化工有限公司);氢氧化钠(AR,杭州高晶精细化工有限公司);罗丹明 B(天津市永大化学试剂开发中心);硫酸钠(AR,杭州大方化学试剂厂)。

单槽一体式超声波清洗机(LEO21006S,杭州力鸿超声波有限公司);高温箱型电阻炉(SX₂,上海博讯有限公司);XPA 系列光化学反应仪(南京胥江机电厂);紫外-可见分光光度计(TU-1950,北京普析有限公司);场发射电子扫描显微镜(JSM-5610LV,日本 JEOL 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 不锈钢纤维毡的预处理

将厚度为 0.8 mm 的不锈钢纤维毡裁剪成 2 cm×2 cm 规格,作为纳米 TiO₂ 的负载基体。在超声波清洗机中,依次采用丙酮、无水乙醇、去离子水对不锈钢纤维毡进行清洗,充分除去其表面的油渍和灰尘,烘干后放入干燥器中待用。

1.2.2 纳米 TiO₂/不锈钢纤维毡的制备

a) 粉体烧结法负载:取一定量实验室自制的锐钛矿型纳米 TiO₂ 粉末,其粒径约 20 nm,将其加至 10 mL 无水乙醇中,超声振荡 15 min 使纳米 TiO₂ 粉末均匀分散,形成稳定的悬浊液。把不锈钢纤维毡浸渍于该溶液中一定时间,使纳米 TiO₂ 颗粒充分扩散并吸附在不锈钢纤维表面,之后取出经 80 °C 干燥、脱溶剂,重复以上操作,增加纳米 TiO₂ 的负载量。达到一定负载量后,将纤维毡放入马弗炉中进行负载固定化,根据实验要求设置不同的固定化温度,自然冷却后取出待用。

b) 原位生成法负载:将溶胶-凝胶法制备的无定型纳米 TiO₂ 溶胶密封陈化一定时间后,采用自制提拉仪,通过浸渍、提拉在不锈钢纤维毡上负载纳米 TiO₂ 溶胶薄膜,提拉速度为 5 cm/min。自然晾干后,经 80 °C 干燥、脱溶剂,重复以上操作,增加纳米 TiO₂ 的负载量。达到一定负载量后,将纤维毡放入 450 °C 马弗炉中焙烘 2 h,同时进行二氧化钛的晶型转变和负载固定化,自然冷却后取出待用。

1.2.3 负载量的计算

不锈钢纤维毡上所负载纳米 TiO₂ 的量 M ,计算公式如式(1)所示:

$$M = (m_1 - m_0) / S \quad (1)$$

式中: m_0 和 m_1 分别表示纤维毡负载前后的质量,mg; S 为纤维毡的面积,cm²。

1.2.4 负载型纳米 TiO₂ 光催化剂的催化活性评价

负载型 TiO₂ 光催化剂的催化活性通过降解模拟染料罗丹明 B 进行评价。光催化实验条件:反应温度控制在 25 °C 左右,300 W 紫外汞灯(当研究光照强度的影响时除外),罗丹明 B 染液体积为 50 mL,浓度为 2×10^{-5} mol/L(当研究初始浓度的影响时除外),不锈钢纤维毡上二氧化钛的负载量约 8 mg/cm²(当研究负载量的影响时除外)。实验过程中通过磁力搅拌保证体系中溶液的浓度均匀,定时取样分析,测定其特征波长 554 nm 处的吸光度,由式(2)计算负载型 TiO₂ 光催化剂的染料降解率 R :

$$R/\% = (C_0 - C_p) / C_0 \times 100 = (A_0 - A_p) / A_0 \times 100 \quad (2)$$

其中: C_p 和 A_p 分别为溶液降解后的浓度和吸光度, C_0 和 A_0 为溶液初始浓度和初始吸光度。

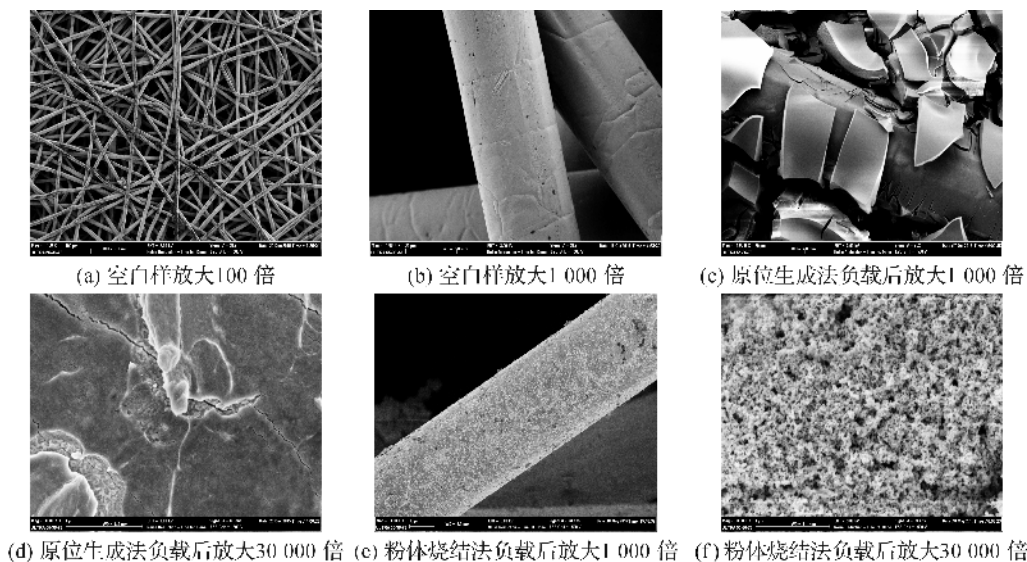
2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 在不锈钢纤维毡上的负载研究

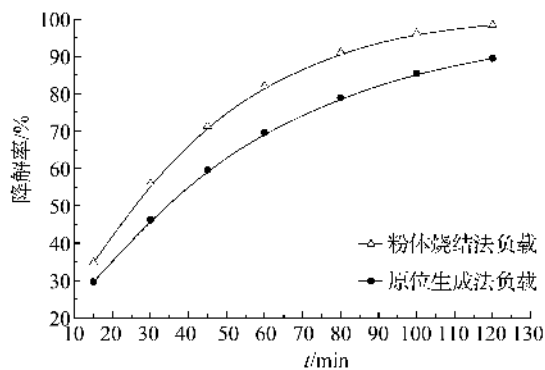
2.1.1 负载方式对光催化活性的影响

分别采用原位生成法和粉体烧结法在不锈钢纤维毡上负载纳米 TiO₂,采用扫描电子显微镜表征负载前后纤维毡表面形貌的变化,结果如图 1 所示。

由图 1(a)~(b)可知,不锈钢纤维毡呈三维网状结构,微米级的不锈钢纤维纵横交织,形成多孔结构,透光性好。仔细观察发现不锈钢单纤维表面有许多连续的凹凸裂纹,这有利于纳米 TiO₂ 的附着沉积。图 1(c)~(d)为原位生成法负载后的纤维毡,从图中可以发现二氧化钛呈较厚的片状包裹在纤维毡表面,且分布极不均匀,这可能是因为纤维毡上的无定型二氧化钛溶胶在 450 °C 焙烘的过程中,因溶剂的快速分解而促使二氧化钛粒子发生剧烈地团聚,因此成片状负载在纤维毡表面。而且此方法负载牢度不佳,接触摩擦后二氧化钛极易脱落。图 1(e)为粉体烧结法负载后的纤维毡图片,发现粉体纳米 TiO₂ 均匀地沉积在不锈钢纤维的表面,且晶体颗粒较小,分布均匀。为进一步观察纳米 TiO₂ 在纤维上的负载形貌,放大电镜倍数,其表征结果如图 1(f)所示,从图中可以发现纤维毡上的二氧化钛粒径达到了纳米级别,许多纳米级的二氧化钛聚合形成了蜂窝状的多孔结构,因此具有较高的比表面积,增加了对纤维的吸附力,同时也提高了光催化活性。

图1 不锈钢纤维毡负载 TiO_2 的 SEM 图

采用粉体烧结法和原位生成法制备的纳米 TiO_2 /不锈钢纤维毡光催化剂对罗丹明 B 染料进行降解,控制纤维毡上的负载量一致,结果如图 2 所示。从图中可以发现,粉体烧结法负载后的纤维毡光催化活性高于原位生成法,光催化降解 60 min,粉体烧结法负载的纤维毡对罗丹明 B 的光催化降解率达 80% 左右,而原位生成法负载的纤维毡对罗丹明 B 的光催化降解率仅达 65% 左右。这进一步证明,粉体烧结法负载后的纤维毡光催化效果较原位生成法好,故以下针对粉体烧结法负载的 TiO_2 /不锈钢纤维毡光催化剂进行研究。

图2 粉体烧结法、原位生成法负载 TiO_2 光催化染料的降解率

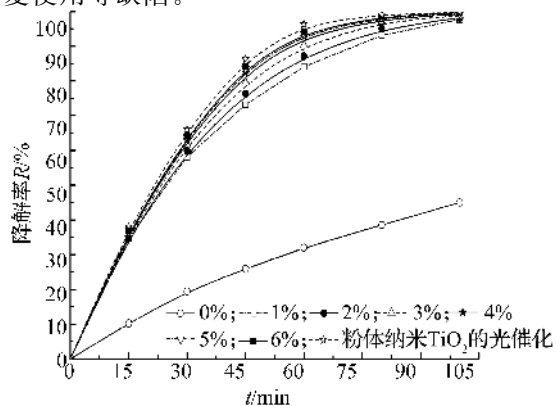
2.1.2 纳米 TiO_2 负载量对光催化活性的影响

配制 1%~6% 不同质量浓度的纳米 TiO_2 乙醇溶液,采用粉体烧结法负载于不锈钢纤维毡上,得到不同 TiO_2 浓度下纤维毡上的负载量,结果见表 1。由此表可知纤维毡上纳米 TiO_2 的负载量随着负载液浓度的增加而增加,当负载液浓度为 5%~6% 时,负载量基本趋于平衡,约 8 mg/cm^2 。

表1 不同浓度负载液所负载 TiO_2 的质量

负载液 浓度/%	1	2	3	4	5	6
负载量/ ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0.85	3.20	5.73	7.43	8.18	8.55

不锈钢纤维毡上纳米 TiO_2 负载量的变化对罗丹明 B 染料降解效果的影响如图 3 所示,根据图中曲线分析可知随着 TiO_2 负载量的增加光催化降解速率逐渐增强。当负载液质量浓度为 4%~6% 时,罗丹明 B 的降解速率曲线基本趋于重合,因为此时纤维毡上的二氧化钛负载量也趋于平衡,达到最大负载量,约 8 mg/cm^2 。经过 80 min 的光催化降解,罗丹明 B 残液呈无色透明状,对比未负载的不锈钢纤维毡及与负载平衡时等量的粉体纳米 TiO_2 的光催化降解曲线,发现罗丹明 B 在紫外光下存在一定程度的自降解,但降解率不高,粉体二氧化钛光催化的效果较负载型光催化剂强,但存在回收困难,不能重复使用等缺陷。

图3 不同 TiO_2 负载量的不锈钢纤维毡的光催化性能

2.1.3 固定化温度对光催化活性的影响

将粉体烧结法负载后的不锈钢纤维毡分别置于 250、350、450、550、650 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烘 2 h, 研究固定化温度对其光催化活性的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着固定化温度的增加, 负载型 TiO_2 光催化剂对罗丹明 B 染液的降解速率先增大后减小, 当固定化温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 时, 所制备的光催化剂活性最佳, 30 min 对罗丹明 B 光催化降解达 80% 左右。这可能是因为当固定化温度过低时, 纳米 TiO_2 与纤维毡之间产生的吸附和结合力较弱, 使之不能稳定的沉积在纤维毡表面, 易脱落; 当固定化温度过高, 纳米 TiO_2 可能发生了晶型转变, 由锐钛型转换成金红石型, 并且二氧化钛的颗粒长大^[6], 影响光催化活性, 导致光催化效果急剧下降。

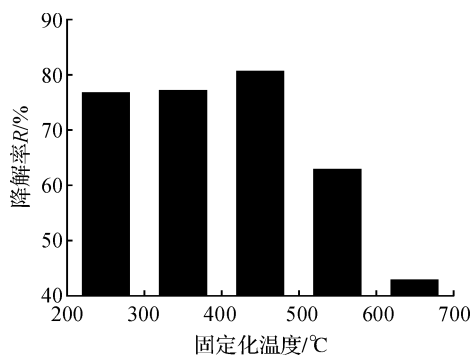


图4 不同固定化温度的不锈钢纤维毡负载 TiO_2 的光催化性能

2.2 纳米 TiO_2 /不锈钢纤维毡光降解的影响因素

2.2.1 光照强度的影响

采用粉体烧结法负载后的纤维毡在 100、300、500 W 的紫外光源下对罗丹明 B 染液进行光催化降解实验, 结果如图 5 所示。由图可知, 随着紫外光强的增加, 纳米 TiO_2 /不锈钢纤维毡对罗丹明 B 染液的光催化降解率提高。因为紫外光强增大时, 产生的有效光子数增多, 激发 TiO_2 产生更多的光生电子和空穴, 氧化形成的氢氧自由基、过氧自由基也增多, 所以光催化效果增强^[13]。当紫外光强为 500 W 时, 光照 80 min 左右染液基本呈无色, 罗丹明 B 的降解率达 95% 左右。

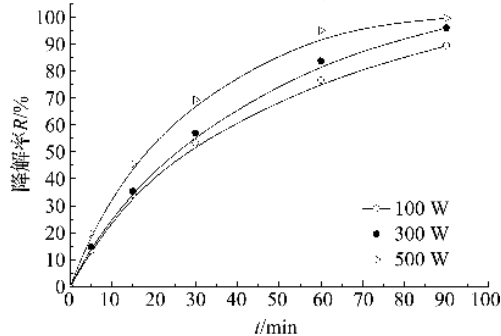


图5 不同光照强度下染料的光催化降解曲线

2.2.2 初始浓度的影响

将负载后的纤维毡放入不同初始浓度的罗丹明 B 染液中进行光催化实验, 定时取样分析, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 随着罗丹明 B 染液初始浓度增加, 光催化降解速率降低。当染料的初始浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 罗丹明 B 染液降解最快, 80 min 左右染液基本呈无色, 而浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的罗丹明 B 染液经过 120 min 光催化后降解率仅达 75% 左右。这是由于高浓度的染液透光性差, 影响了紫外光透过, 并且大部分的光子能量易被溶液吸收, 使催化剂与光有效接触面积减小, 二氧化钛上的光生电子和空穴激发不完全, 影响催化剂光催化活性^[14]。

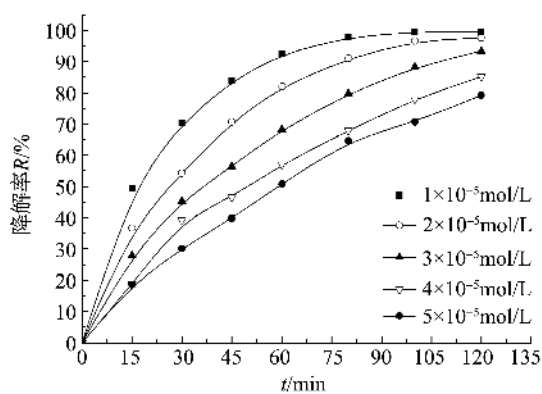


图6 不同初始浓度的染料光催化降解曲线

2.2.3 染液 pH 值的影响

图 7 是粉体烧结法负载后的纤维毡在 pH 值分别为 1、3、5、7、9、11 的罗丹明 B 染液中的光催化降解率曲线, 发现随着染液 pH 值的增加, 负载型纳米 TiO_2 光催化降解速率逐渐降低。当 pH 为 1 时, 染液呈强酸性, 纳米 TiO_2 对罗丹明 B 染液的光催化效果最佳, 5 min 降解率达到 84.26%, 当 pH 为 11 时, 罗丹明 B 的降解率只有 14.86%。在酸性条件下光催化降解效果明显优于碱性条件, 这是光催化机理决定的, 在强酸条件下有利于溶解氧和激发电子作用生成氢氧自由基, 提高了光催化降解速率^[15]。

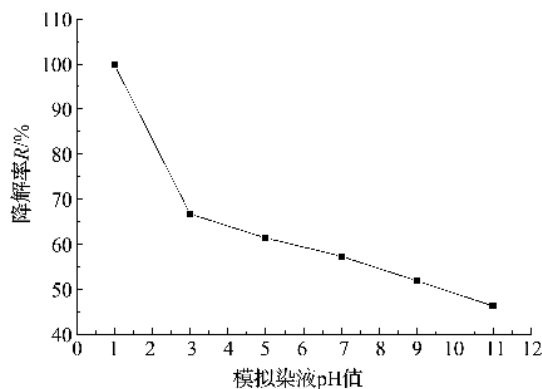


图7 不同 pH 值的染液的光催化降解率

2.2.4 无机盐 Na_2SO_4 浓度的影响

将粉体烧结法负载后的纤维毡放入含有不同浓度无机盐 Na_2SO_4 的罗丹明染液中,进行光催化降解,定时取样分析,结果如图8所示。

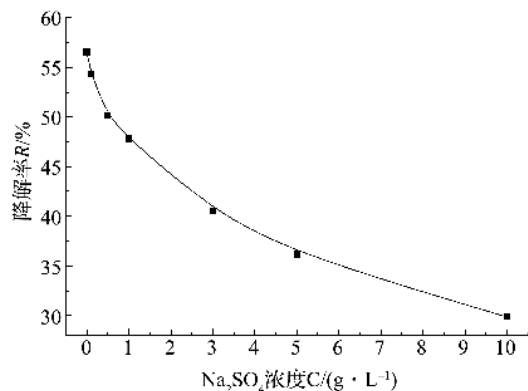


图8 不同无机盐浓度的染液的光催化降解率

由图8可知,随着染液中无机盐 Na_2SO_4 浓度的增加,负载型纳米 TiO_2 光催化降解速率逐渐降低,这说明 Na_2SO_4 对 TiO_2 的光催化过程表现抑制作用。一方面可能是因为在光催化体系中,硫酸根阴离子与染料在 TiO_2 表面产生竞争吸附,使得 TiO_2 表面吸附的染料减少,直接影响了光催化降解;另一方面可能是因为硫酸根阴离子带负电荷,与 TiO_2 表面的正电荷发生中和反应,降低了纳米 TiO_2 粒子间的排斥力,使粒子间发生团聚,导致光催化性能降低^[16]。

2.3 纳米 TiO_2 /不锈钢纤维毡重复使用效果

将粉体烧结法负载后的纤维毡重复进行3次光催化降解实验,纳米 TiO_2 /不锈钢纤维毡重复使用效果曲线如图9所示。由图中罗丹明B的降解速率曲线可知, TiO_2 /不锈钢纤维毡光催化剂第二次使用的光催化效果与第一次相比略微降低,但相差不大。之后的光催化效果基本保持不变,这说明纳米二氧化钛在纤维毡上的负载牢度较好,可实现循环使用。

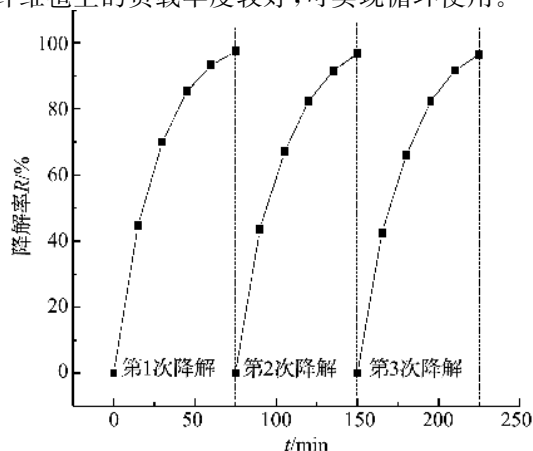


图9 纳米 TiO_2 /不锈钢纤维毡重复使用效果

3 结 论

a)粉体烧结法负载 TiO_2 后的不锈钢纤维毡光催化效果优于原位生成法。粉体烧结法负载均匀, TiO_2 呈纳米颗粒状分布在纤维表面,具有较高的比表面积,而原位生成法极易在负载时发生团聚,成较厚的片状覆盖在纤维毡表面,影响了光催化活性。

b)随着纤维毡上 TiO_2 负载量的增加,光催化效果增强,但最后负载量趋于平衡,约 $8 \text{ mg}/\text{cm}^2$;当固定化温度为 450°C 时,所制备的负载型纳米 TiO_2 /不锈钢纤维毡的光催化效果最佳。

c)紫外光强越强,染料初始浓度越低,染液 pH 值越小,负载型光催化剂对罗丹明 B 的催化降解效果越好,最终降解率达 98% 左右。无机盐 Na_2SO_4 抑制了光催化降解,浓度越大,抑制作用越强。

d)粉体烧结法负载的 TiO_2 /纤维毡光催化剂具有较好的重复使用效果。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] MONNEYRON P, MANERO M H, FOUSSARD J N, et al. Heterogeneous photocatalysis of butanol and methyl ethyl ketone - characterization of catalyst and dynamic study[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(3-6): 971-978.
- [3] TAMILSELVI S, ASAITHAMBI M, SIVAKUMAR P. Nano- TiO_2 -loaded activated carbon fiber composite for photodegradation of a textile dye[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(33): 15495-15502.
- [4] 孙冲,林俊雄,汪澜. 硅藻土负载 TiO_2 的制备及对染料的吸附降解性能[J]. 浙江理工大学学报, 2010, 27(1): 36-40.
- [5] 赵宇,高晗,邹伟豪,等. 石墨烯/二氧化钛复合催化剂制备及光电催化性能研究[J]. 资源节约与环保, 2016, 47(8): 57-64.
- [6] 陶丽琴,赵义侠,康卫民,等. 聚四氟乙烯超细纤维负载二氧化钛光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(1): 89-94.
- [7] 李健,闫龙,亢玉红,等. 粉煤灰负载 TiO_2 基材料的制备及其对煤气化废水的处理研究[J]. 应用化工, 2016, 45(11): 2052-2055.
- [8] 朱永法,李巍,何侯,等. 不锈钢金属丝网上 TiO_2 纳米薄膜光催化剂的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(3): 465-468.

- [9] 朱永法,李巍. 不锈钢丝网上薄膜 TiO_2 光催化剂的 Raman 光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(3): 494-497.
- [10] 冯萍. 316L 不锈钢纤维毡烧结行为的研究[D]. 湖南: 中南大学, 2014: 1-4.
- [11] 陈清勤, 苏娜. 几种多孔金属材料的性能对比[J]. 过滤与分离, 2012, 22(3): 32-34.
- [12] 包力, 杨国华, 李邯鹏, 等. 不锈钢烧结纤维毡外加粉体助剂过滤烟尘微粒[J]. 环境工程学报, 2013, 7(4): 1472-1476.
- [13] 李经. 活性炭负载二氧化钛光催化剂的制备、表征及应用[D]. 天津: 天津大学, 2005: 45-46.
- [14] 傅华安, 隋贤栋. 不锈钢/ TiO_2 复合膜光催化降解活性染料的研究[J]. 现代化工, 2015, 35(6): 74-77.
- [15] 王冠. 硼掺杂 TiO_2 光催化剂的制备及其降解纺织印染废水的研究[D]. 上海: 东华大学, 2008: 32-33.
- [16] 苏敏, 张芳, 陈衍夏, 等. 无机盐对 TiO_2 催化降解活性染料的影响[J]. 印染, 2013, 4(8): 10-13.

Preparation of TiO_2 Loaded by Stainless Steel Fiber Felt and Study on Its Photo-Catalytic Degradation of Dyes

WANG Xiang, LIN Junxiong, XING Tianwei, WU Minghua

(College of Materials and Textiles, silk College, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Loaded nano- TiO_2 photocatalyst was prepared by using L316 stainless steel fiber felt as the carrier. Rhodamine B was employed as the simulated dye to conduct the photocatalytic degradation experiments. The influences of loading method, loading dose, immobilization temperature, light intensity, initial dye concentration, pH of dye solution and inorganic salt (Na_2SO_4) and other factors on the degradation performance were studied. The results show that the photocatalytic effect of the loaded TiO_2 with powder sintering method was higher than that with the in-situ loading method. The photocatalytic activity was enhanced with the increase of loading dose of TiO_2 , but the loading dose finally tended to be balanced, with the equilibrium value about 8 mg/cm^2 . The photocatalytic activity of the loaded TiO_2 was optimal when the immobilized temperature was 450°C . Moreover, the degradation effect for Rhodamine B could be enhanced with the increase of UV light intensity and the decrease of initial dye concentration, pH value and inorganic salt concentration.

Key words: stainless steel fiber felt; nano- TiO_2 ; powder sintering method; photo-catalysis

(责任编辑: 唐志荣)