

# Ag-TiO<sub>2</sub>复合膜的制备及光催化性能

钟俊波, 马迪

(四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:**以载玻片为载体,用溶胶-凝胶法制备了含银量为 1.0% 的 Ag-TiO<sub>2</sub> 复合膜,并且考察了复合膜光催化脱色甲基橙溶液的催化性能。结果表明:复合膜焙烧温度为 450℃ 时催化活性最好, TiO<sub>2</sub> 呈锐钛型, Ag-TiO<sub>2</sub> 复合膜光催化性能是 TiO<sub>2</sub> 膜的 2.25 倍;低 pH 值时复合膜催化活性较好,当甲基橙浓度 ≤ 10 mg/L 时,光催化脱色反应为准一级反应,而且可以用 Langmuir-Hinshelwood 方程描述。复合膜使用 15 小时催化活性没有降低。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 光催化脱色; 甲基橙; 复合膜

**中图分类号:** X131.2

**文献标识码:** A

## 引言

光催化氧化处理染料工业废水是一项极具发展前景的新技术,成为目前水处理的研究热点<sup>[1]</sup>。光催化技术可有效地降解污染物,且毒性低,不污染环境,活性高,反应条件温和,不腐蚀设备等特性,在水处理领域已成为非常富有前途的技术<sup>[2-4]</sup>。TiO<sub>2</sub> 光催化剂具有稳定、无毒、价廉等优点<sup>[5]</sup>,但是较低的光量子效率和较慢的反应速率限制了 TiO<sub>2</sub> 光催化技术的实际应用<sup>[6]</sup>。同时粉末 TiO<sub>2</sub> 存在容易流失、回收困难等缺点,为此人们将二氧化钛在不同载体上成膜制备成可回收式光催化剂。

光生电子-空穴的迁移、捕获及其复合之间的竞争决定了光催化反应量子效率的高低及反应速率的快慢。在 TiO<sub>2</sub> 晶格中引入适量贵金属后,贵金属作为光生电子的捕获势阱,可促进复合系统界面载流子的运输,使光生电子在金属表面积累,而空穴则留在 TiO<sub>2</sub> 表面,降低了光生电子-空穴的复合率,提高了催化剂的光催化活性<sup>[7]</sup>。

甲基橙是一种较难降解的有机染料,在酸性和碱性条件下的醌式和偶氮结构是染料化合物的主体结构,选

择其作为染料模型化合物具有一定的代表性。本文以溶胶-凝胶法在载玻片上制备了 Ag 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 复合膜,研究了 Ag-TiO<sub>2</sub> 复合膜光催化降解甲基橙,得出了一些有意义的结论。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及主要试剂

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),30W 紫外灯(主波长为 254nm);甲基橙,钛酸四丁酯,硝酸银,无水乙醇,高氯酸,氢氧化钠,盐酸(均为分析纯)。

### 1.2 实验方法

#### (1) 玻璃片的预处理

为了清理干净玻璃表面的污渍物,将所用市售普通载玻片在超声波清洗机中用自来水清洗后取出,经氢氧化钠溶液浸泡 30min,盐酸溶液浸泡 30min,去离子水冲洗后再用乙醇浸泡 30min,在干燥箱中烘干,备用。

#### (2) 二氧化钛薄膜的制备

实验采用溶胶-凝胶法制备玻璃镀膜二氧化钛,先将一定量钛酸正丁酯加入到一部分无水乙醇中,再加入一定量的添加剂,室温下磁力搅拌 1h,然后缓慢地滴加

入一定量的无水乙醇和硝酸银溶液的混合液,罩上黑布继续磁力搅拌 2h 于棕色瓶陈化一定时间后,即可得到浅黄色透明 Ag-TiO<sub>2</sub> 溶胶; Ag/T 原子比为 1.0%。

### (3) Ag-TiO<sub>2</sub> 复合膜的制备

用浸渍-提拉法进行玻璃片表面双面的 TiO<sub>2</sub> 镀膜,镀膜面积大小约为 2cm × 1.2cm,提拉的速度为 8 ~ 10cm/min,提出后自然条件下晾干,于 70~90℃ 烤箱内干燥 5~15min,重复以上过程,可得到不同层数的二氧化钛复合膜;本文镀膜次数为 4 次。将镀膜的玻璃片放在马弗炉中保温 2h,然后在炉内自然冷却并取出存放备用。

### (4) 光催化反应

量取 100mL 一定浓度的甲基橙溶液于表面皿内,向其放入两块复合膜,保持灯至液面距离为 15cm,用紫外灯 (30W) 的照射,间隔取样,用可见分光光度计 (pH > 3.4 时 λ = 460nm; pH < 3.4 时 λ = 510nm) 测甲基橙溶液的吸光度。

$$\text{甲基橙脱色率 } \eta_t = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

式中  $\eta_t$  为 t 时刻甲基橙降解率,  $C_0$  为起始时刻甲基橙浓度,  $C_t$  为 t 时刻甲基橙溶液浓度。

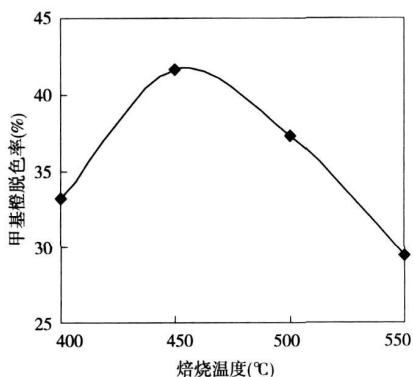
### (5) 空白实验

在其他条件相同的情况下,进行加催化剂无光照和光照不加催化剂的空白实验。实验结果表明,有催化剂无光照,甲基橙溶液不脱色;光照不加催化剂甲基橙溶液有脱色现象,但远低于光催化脱色,可以忽略不计。

## 2 结果与讨论

### 2.1 焙烧温度对光催化活性的影响

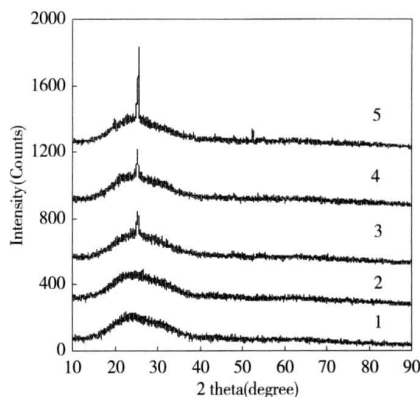
不同焙烧温度后复合膜的光催化活性见图 1。



甲基橙浓度 10mg/L, 光照时间 3h, pH = 7.0

图 1 焙烧温度对光催化活性的影响

由图 1 可以看出, 450℃ 焙烧的膜催化活性最高, 升高焙烧温度催化活性降低。复合膜的 XRD 表征见图 2。

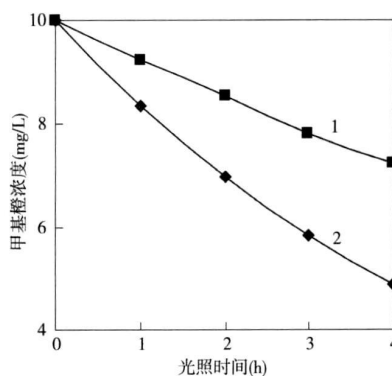


(1) 空白载玻片 (2) 400℃ (3) 450℃ (4) 500℃ (5) 550℃

图 2 复合膜的 XRD 表征

TiO<sub>2</sub> 有两种晶型: 锐钛型和金红石型, 其特征衍射峰分别为  $2\theta = 25.30^\circ$  和  $27.40^\circ$ 。从图 2 可以看出, 450℃、500℃ 和 550℃ 煅烧后均为 TiO<sub>2</sub> 为锐钛型。没有检测到 Ag 物种的衍射峰, 可能的原因是: 一方面是 Ag 含量太低; 另一方面是 Ag 在 TiO<sub>2</sub> 晶格内高度分散。不同温度焙烧的复合膜的 XRD 图还表明, 400℃ 焙烧的样品没有检测到 TiO<sub>2</sub> 特征衍射峰, 说明 TiO<sub>2</sub> 处于无定型, 随着焙烧温度的逐渐升高衍射峰越来越尖锐, 表明晶粒粒径逐渐增大, 光催化活性逐渐降低。这和光催化活性结果是一致的。

450℃ 焙烧的 TiO<sub>2</sub> 膜与 Ag-TiO<sub>2</sub> 复合膜催化性能比较见图 3。



(1) TiO<sub>2</sub> 膜 (2) Ag-TiO<sub>2</sub> 复合膜 甲基橙浓度 10mg/L, pH = 7.0

图 3 TiO<sub>2</sub> 膜与 Ag-TiO<sub>2</sub> 复合膜催化性能比较

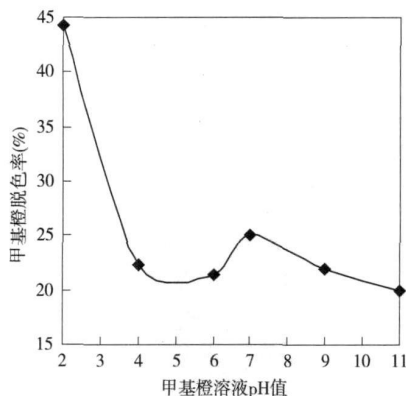
由图 3 可以看出, Ag-TiO<sub>2</sub> 复合膜光催化性能优于 TiO<sub>2</sub> 膜。TiO<sub>2</sub> 膜和 Ag-TiO<sub>2</sub> 复合膜光催化脱色速率常数分别为  $0.08 \text{ h}^{-1}$  和  $0.18 \text{ h}^{-1}$ , Ag-TiO<sub>2</sub> 复合膜光催化性能是 TiO<sub>2</sub> 膜的 2.25 倍。TiO<sub>2</sub> 晶格中引入适量贵金属后, 贵金属作为光生电子的捕获势阱, 可促进复合系统界面载流子的运输, 使光生电子在金属表面积累, 而空穴则留在 TiO<sub>2</sub> 表面, 降低了光生电子-空穴的

复合率,提高了催化剂的光催化活性<sup>[7-9]</sup>。

## 2.2 pH值对脱色率的影响

将浓度为  $10 \text{ mgL}^{-1}$  的甲基橙溶液用  $\text{HClO}_4$  或  $\text{NaOH}$  调整 pH 值,在不同 pH 值下进行反应,光照  $20 \text{ min}$ , pH 值对甲基橙降解率的影响见图 4。

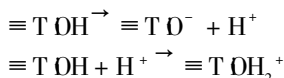
从图 4 可以看出,低 pH 时甲基橙溶液的脱色率明显高于碱性条件下的脱色率,其原因可能是甲基橙分子结构随溶液 pH 值的变化而改变,其  $\text{pK}_a$  为 3.4 当  $\text{pH} < 3.4$  时,甲基橙分子结合一个质子变为醌式,结构稳定性变差,有利于降解脱色,当  $\text{pH} > 3.4$  甲基橙分子处于偶氮式,稳定性增强不利于降解脱色。



甲基橙浓度  $10 \text{ mgL}^{-1}$ ; 光照时间  $100 \text{ min}$

图 4 pH 值对脱色率的影响

$\text{TiO}_2$  是一种两性金属氧化物,在水中的等电点大约是  $\text{pH} = 6$  当  $\text{pH}$  高于等电点时  $\text{TiO}_2$  表面带负电荷;反之,当反应液  $\text{pH}$  小于等电点时  $\text{TiO}_2$  表面带正电荷:



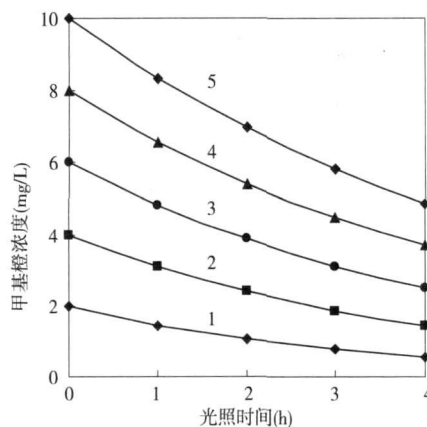
表面电荷性质影响反应体系中物质在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附,影响光生电子、空穴向  $\text{TiO}_2$  表面的迁移以及费米能级的位置,因而影响光催化氧化过程。当  $\text{TiO}_2$  表面带正电荷时,有利于光生电子向催化剂表面迁移,与表面吸附的  $\text{O}_2$  反应,从而抑制电子与空穴的复合。当  $\text{TiO}_2$  表面带负电荷时,有利于空穴向  $\text{TiO}_2$  表面迁移,与吸附的一些电子供体  $\text{OH}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  反应产生具有强氧化性的  $\cdot\text{OH}$ ,使光氧化反应效率提高。

## 2.3 光催化脱色动力学

以初始质量浓度分别为  $2, 4, 6, 8$  和  $10 \text{ mgL}^{-1}$  的甲基橙溶液,进行光催化脱色反应,实验结果见图 5。

由图 5 可以看出随着甲基橙初始质量浓度的增大,达到相同降解效果需要的光照时间越长。根据图 5 中数据对  $\ln(C_0/C)$  与光照时间  $t$  作图,反映出光催化反应符合一级动力学方程,其速率方程可表示为  $\ln(C_0/C) = kt$  式中  $k$  是表示反应速率常数。利用最小二乘法进

行线性拟合,求得反应速率常数、半衰期及参数,结果如表 1 所示。



(1)  $2 \text{ mgL}^{-1}$  (2)  $4 \text{ mgL}^{-1}$  (3)  $6 \text{ mgL}^{-1}$  (4)  $8 \text{ mgL}^{-1}$   
(5)  $10 \text{ mgL}^{-1}$   $\text{pH} = 7.0$

图 5 不同浓度甲基橙的光催化脱色反应

表 1 不同初始质量浓度下的反应速率常数、半衰期及参数

$C_0$ ( $\text{mgL}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$\tau_0$	$t_{0.5}$ (h)
2	0.3200	0.6400	1.8326
4	0.2527	1.0108	2.7618
6	0.2183	1.3098	3.3136
8	0.1932	1.5456	3.7235
10	0.1800	1.8000	4.0174

为了考察甲基橙的降解动力学常数受初始质量浓度的影响,设  $k = \alpha C_0^n$ , 式中  $n$  为初始质量浓度对反应速率常数影响的方次,  $\alpha$  为相关系数。经数学变形  $\ln k = \ln \alpha + n \ln C_0$ , 由表 1 数据计算出  $\ln k$  和  $\ln C_0$ , 通过线性拟合得方程:  $\ln k = -0.8834 - 0.3609 \ln C_0$  ( $R^2 = 0.9987$ ), 计算出  $n = -0.3609$ ,  $\alpha = 0.4134$ 。这一结果表明,甲基橙初始质量浓度越大,反应速率就越慢。其原因是随着浓度的增加,溶液颜色加深,光的穿透力减弱。产生的  $\cdot\text{OH}$  自由基量减少,脱色速率常数降低。

求出  $\tau_0$  值,作  $1/\tau_0$  和  $1/C_0$  之间的关系图,如图 6 所示。它们的线性关系很好,由此可见甲基橙的光催化降解可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型来描述。Langmuir-Hinshelwood 是描述多相光催化的经典方程,已有很多类似的  $\text{TiO}_2$  光催化都可以用 Langmuir-Hinshelwood 方程描述<sup>[10-11]</sup>。

## 2.4 复合膜寿命

将复合膜使用一小时后,取出烘干后重复使用,复合膜寿命见图 7。

由图 7 可知,使用 6 小时复合膜催化活性保持稳定,6 小时后复合膜催化活性大幅度提高,这可能是由

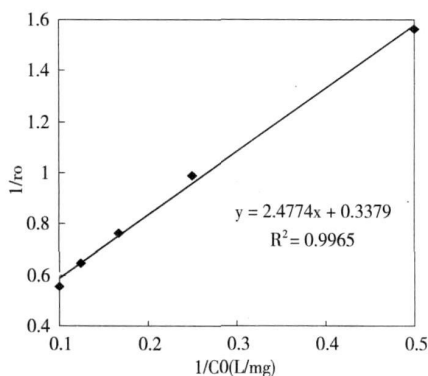
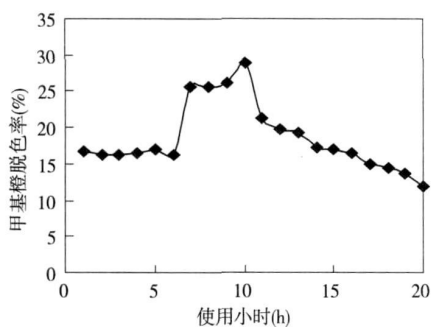
图 6  $1/r_0$  与  $1/C_0$  的关系甲基橙浓度  $10\text{mgL}^{-1}$  pH = 7.0

图 7 复合膜使用寿命

于染料分子的光敏化作用使得膜催化活性提高<sup>[12-14]</sup>。15小时后,催化活性逐渐降低,这可能是染料以及降解中间产物堵塞 TiO<sub>2</sub> 孔道和复合膜脱落所致。因此寻求更好的负载方式是后期研究的工作之一。

### 3 结论

复合膜焙烧温度为 450℃时催化活性最好, TiO<sub>2</sub> 呈锐钛型;低 pH 值时复合膜催化活性较好,当甲基橙浓度  $\leq 10\text{mg/L}$  时,光催化脱色反应为准一级反应,而且可以利用 Langmuir-Hinshelwood 方程描述。复合膜使用 15 小时催化活性没有降低。

### 参考文献:

- [1] 时桂杰. 光催化氧化处理水中污染物的研究进展及发展趋势 [J]. 环境科学与技术, 1998, 21(3): 1-4
- [2] 韩维屏. 催化化学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2003
- [3] Zhao H, Xu S H, Zhong J B, et al Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO<sub>2</sub> suspension systems [J]. Catalysis Today, 2004, 93-95: 857-861
- [4] Qan ar M, M uneer M. A comparative photocatalytic ac-

tivity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin, Desalination, 2009, 249 (2): 535-540

- [5] Sun L, Li J, Wang C L, et al Ultrasound aided photochemical synthesis of Ag loaded TiO<sub>2</sub> nanotube arrays to enhance photocatalytic activity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171 (1-3): 1045-1050
- [6] 王能亮, 解立平. 光催化氧化法降解有机污染物影响因素及其效率提高途径 [J]. 应用化工, 2007, 36 (2): 183-186
- [7] Braconnier B, Carlos A P, Lambert S, et al Ag and S D<sub>2</sub>-doped porous TiO<sub>2</sub> with enhanced thermal stability [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 122 (2): 247-254
- [8] Chan S C, Barteau M A. Preparation of Highly Uniform Ag/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> Supported Nanoparticle Catalysts by Photodeposition [J]. Langmuir, 2005, 21 (12): 5588-5595
- [9] Sahoo C, Gupta A K, Anjali P. Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag<sup>+</sup> doped TiO<sub>2</sub> [J]. Desalination, 2005, 181 (1-3): 91-100
- [10] Poulis I, Kosizim, Kouras A. Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions [J]. J Photochem. Photobiol A: Chem., 1998, 115 (2): 175-183
- [11] Hong C S, Wang Y, Bush B K Kinetics and products of the TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of 2-chlorobiphenyl in water [J]. Chemosphere, 1998, 36 (7): 1653-1667.
- [12] Vinodgopal K, Darre W ynkoop. Environmental photochemistry on semiconductor surface photosensitized degradation of a textile azo dye acid orange 7 on TiO<sub>2</sub> particle using visible light [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30 (5): 1660-1666
- [13] Hussein F H, Alkhatib A N. Photo-oxidation of benzyl alcohol under natural weathering conditions [J]. Desalination, 2007, 209 (1-3): 350-355
- [14] Crank G, Pardijanto M S. Photo-oxidations and photosensitized oxidations of vitamin A and its palmitate ester [J]. J Photochem. Photobiol A: Chem., 1995, 85 (1-2): 93-100

(下转第 201 页)

- [ J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1992, 69, 33-39
- [ 8] Denizligil S, Schnabel W. Photooxidation of poly(vinyl chloride) at 254 nm in the absence and presence of phthalate plasticizers [ J]. *Angew Makromol Chem*, 1995, 229, 73-92
- [ 9] Gardette J L, Gaumont S, Lemaire J. Photooxidation of poly(vinyl chloride). I. A reexamination of the mechanism [ J]. *Macromolecules*, 1989, 22, 2576-2581

## Effect on Ultraviolet Irradiation on Structure and Properties of Soft Poly(vinyl chloride)

CHEN Xiao-feng<sup>1</sup>, HUANG Bin<sup>1</sup>, LEI Jing-xin<sup>2</sup>

(1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China

2. The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract** Effect on ultraviolet light (UV) irradiation on the structure and properties of soft PVC was studied by means of ATR-FTIR, GPC, SEM and mechanical properties tests. With UV irradiation time increasing, the carbonyl groups were generated on PVC's molecular chains. The number-average molecular weight of PVC decreased constantly. The weight-average molecular weight and Z-average molecular weight increased to a maximum then decreased. Molecular weight distribution broadened. Surface of PVC samples became coarse and cracks formed. The tensile strength and elongation at break of PVC samples changed slightly at initial stage and then decreased.

**Key words** poly(vinyl chloride); ultraviolet light; aging; structure; property

(上接第 197 页)

## Fabrication and Photocatalytic Performance of Ag-TiO<sub>2</sub> Composite Film

ZHONG Jun-bao, MA Di

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract** Ag-TiO<sub>2</sub> composite film with 1.0% Ag loading supported on glass was fabricated by using the Sol-Gel method and the photocatalytic performance towards degradation of methyl orange (MO) was investigated. The results indicate that the optimal calcination temperature is 450°C and TiO<sub>2</sub> is anatase. Photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub> composite film is 2.25 times of that of TiO<sub>2</sub> film. The decolorization efficiency is the best when pH value is low. The kinetic results demonstrate that the decolorization reaction is a pseudo first-order reaction when the concentration of MO is below 10 mg/L and Langmuir-Hinshwood kinetic model (L-H) can well describe. The photocatalytic performance keeps stable after fifteen hours.

**Key words** Titanium dioxide; photocatalytic decolorization; methyl orange; composite film