

纳米二氧化钛光催化剂的涂料固载及光催化性能

严春芳 李翔 魏刚*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 以有机硅改性丙烯酸树脂为粘合剂, 脂肪族聚异氰酸酯为交联剂, 用制备涂料的方法固载纳米二氧化钛(TiO_2)光催化剂。在粘合剂质量分数为 42%, 交联剂质量分数为 7%, 且—OH 基与—NCO 的摩尔比接近 1, 纳米 TiO_2 质量分数为 5% 的优化条件下, 制得纳米 TiO_2 光催化涂料。测定了以该涂料制备的光催化反应器的使用性能。结果表明, 该涂料性能稳定, 对难降解的青霉素制药废水的催化降解效果优良, 以该涂料固载的纳米 TiO_2 的光催化活性接近于分散态的纳米 TiO_2 。

关键词: 二氧化钛; 光催化; 涂料; 固载

中图分类号: TQ426

引言

纳米 TiO_2 具有良好的光催化活性, 能够完全或部分降解环境中的污染物质, 且无毒无害, 耐光腐蚀、化学稳定性好, 因而倍受科研工作者的关注与重视^[1-4]。但是, 目前应用的纳米 TiO_2 粉末悬浮体系, 由于催化剂颗粒细微, 不易沉淀, 难以回收, 导致活性成分损失大, 不利于再生和再利用。为此, 纳米光催化剂的固载技术成为近年来研究的热点^[5-7]。本课题组以钛醇盐为原料, 采用溶胶-凝胶技术制备了纳米 TiO_2 /玻璃薄膜, 能有效地降解罗丹明 B 染料废水^[8]。Lee^[9]等人采用电子回旋共振(MOCVD)法制备出了高品质的光催化膜。但是, 上述方法负载光催化剂的基体种类受限, 而且制备方法复杂、成本昂贵, 不利于广泛应用。本文研究了以涂料固载纳米 TiO_2 光催化剂的方法。该法工艺简单, 获得涂层均匀, 催化性能优异, 易于工业应用。

1 实验部分

1.1 原材料

硅丙树脂, 溶剂型, 羟基的质量分数为 2% 左右, 固体物的质量分数为 48%, 北京卡利特精细化工有限公司; TiO_2 , P25 型, Degussa(德国), 平均原

生粒径为 21 nm, 比表面积(BET 法)(50 ± 15) m^2/g , 含水的质量分数小于 1.5%, pH 值 3.5~4.5, TiO_2 的质量分数大于 99.5%; 交联剂, 1,6-己二异氰酸酯(HDI)为基料的脂肪族聚异氰酸酯, Bayer N3300(德国), 固体物的质量分数为 100%, —NCO 的质量分数为(21.6 ± 0.3)%; 青霉素制药废水, 华北制药集团, 将废水稀释数倍, COD 值为 250~350 mg/L 。

1.2 光催化涂料的制备

将硅丙树脂(粘合剂)、二甲苯/乙酸丁酯混合溶液和 TiO_2 (光催化剂)混和, 高速搅拌 1 h 使 TiO_2 分散均匀, 再加入一定量的交联剂并搅拌均匀, 获得纳米 TiO_2 光催化涂料。将该涂料涂覆在经过预处理的清洁玻璃片(4 cm×10 cm)上, 室温下交联固化, 3 d 后涂层性能达到最佳。涂层在玻璃片表面的负载量为 38.6~260.7 g/m^2 。

1.3 涂料常规性能的测定

反应装置由反应器、空压机和黑光灯组成。反应器为 25 cm×5 cm×5 cm 的玻璃反应槽, 其上水平放置 1 支 36 W 的 H 型黑光灯(中心波长 365 nm)。实验中, 取经过稀释的青霉素制药废水 100 mL 放入反应器中, 负载有纳米 TiO_2 光催化涂层的两块玻璃片平行放置在反应槽底部, 液面离光源的垂直距离为 3.5 cm。空压机不断向废水中鼓入空气, 促使废水充分与纳米 TiO_2 光催化涂层接触, 同时为催化反应提供氧气, 加速光催化反应。

按 GB/T9756—1995 测试光催化涂料的常规性能。

收稿日期: 2007-05-23

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: weigangmail@263.net

1.4 TiO₂ 负载量的测定

涂覆光催化涂料前,将清洁的玻璃片在分析天平上称重,称得质量 m_1 。将负载有纳米光催化涂层并交联固化后的玻璃片再次在分析天平上称重,称得质量 m_2 。玻璃片的表面积为 S ,则单块玻璃片上的涂料负载量(L_c)。

$$L_c = (m_2 - m_1) / S$$

TiO₂ 负载量是根据涂料负载量(L_c)和涂料组分中 TiO₂ 的质量分数确定的。制备纳米光催化涂料时,称取 TiO₂ 的质量($m(\text{TiO}_2)$)及涂料的总质量(m),则 TiO₂ 的质量分数(ω)为 $m(\text{TiO}_2)/m$ 。因此,TiO₂ 负载量(L_t)。

$$L_t = L_c \times \omega$$

1.5 废水降解效果的测定

取 2.0 mL 的水样至于试管中,加入 1.0 mL 的 0.025 mol/L 的重铬酸钾溶液,再加入 3.0 mL 的硫酸银-硫酸溶液。放入 COD 密封消解仪中消解 2 h,取出试管,待自然冷却后用 721 分光光度计测样品的吸光度。将单色光波长调至 600 nm,校准仪器并进行测试,将校准溶液和待测溶液推入光路,读取溶液吸光度(A)。根据方程式(1)和(2)计算溶液的 COD(C)值。

$$\begin{aligned} \text{当 } A \leq 0.0407 \text{ 时,} \\ C = 2.1994 + 2454.3576A \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{当 } A \geq 0.0407 \text{ 时,} \\ C = -29.4788 + 3012.6779A \end{aligned} \quad (2)$$

用方程式(3)计算涂层对废水的光催化降解率(R)。

$$R = \left(1 - \frac{\rho_t}{\rho_0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中, ρ_0 为初始水样质量浓度,mg/L; ρ_t 为反应时刻为 t 的水样的质量浓度,mg/L。

为了更为直观地体现涂层对废水的降解效果,用方程式(4)计算降解效果(F)。

$$F = \frac{\rho_0 - \rho_t}{t \cdot m(\text{TiO}_2)} \quad (4)$$

式中, F 即单位质量的光催化剂在单位时间内降解的 COD 值,mg/(L·h·g); t 为光催化反应时间,h。

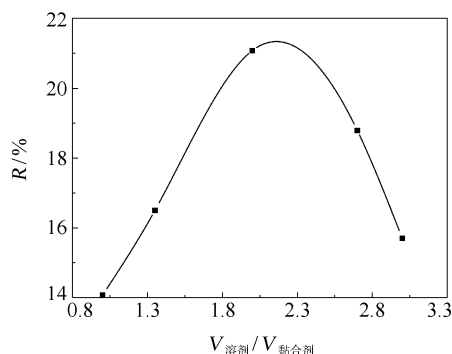
2 结果与讨论

2.1 光催化涂料的影响因素

2.1.1 粘合剂的用量及作用

固定光催化涂料中光催化剂纳米 TiO₂ 和交联

剂的含量,改变粘合剂与溶剂的相对量(体积比),制备 TiO₂ 纳米光催化涂料。在光催化反应装置中光催化反应 2 h 后测定废水的 COD 值,以分析涂层光催化性能与废水降解率的相互关系,如图 1 所示。



TiO₂ 的质量分数为 5%

图 1 粘合剂用量对涂料光催化性能的影响

Fig. 1 Effect of amount of adhesive on photocatalytic performance of the coating

从图 1 中可以看出,粘合剂与溶剂的相对量对涂料光催化效果的影响很大,当两者的体积比为 1:2 左右时,所制备的纳米光催化涂料均一、稳定,能够发挥较好的光催化氧化性能。

粘合剂是涂料中的主要成膜物质,它的作用是将纳米 TiO₂ 和其他组分与支撑体粘结成一个整体,并能牢固附着在基体表面形成坚韧的涂层。作为纳米光催化涂料的粘合剂,应该既能与基体结合牢固,又能保持纳米 TiO₂ 的光催化活性,耐老化,耐水性好。根据这些要求,本文选择硅丙树脂为粘合剂。硅丙树脂的特点为:1)抗臭氧、紫外线和大气稳定性好,化学性质稳定,耐酸碱,不易被光氧化而老化,耐热性及耐水性较好;2)能形成细孔发达的多孔质涂层,透气性好,有利于纳米 TiO₂ 与光和废水接触;3)附着力强,不易脱落。

本文使用的硅丙树脂需要溶剂稀释,否则较大的黏度使得 TiO₂ 不能在涂料中分散均匀,并且会引起 TiO₂ 纳米粒子的团聚,从而影响涂层的光催化氧化性能。

2.1.2 交联剂的用量及作用

为了优化实验中间联剂的用量,固定纳米 TiO₂ 的质量分数为 10%,改变涂料组分中间联剂的含量,制备不同的纳米 TiO₂ 光催化涂料。在光催化反应装置中反应 2 h,考察不同交联剂的用量下的涂料光催化效果,结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,交联剂的用量存在一个最

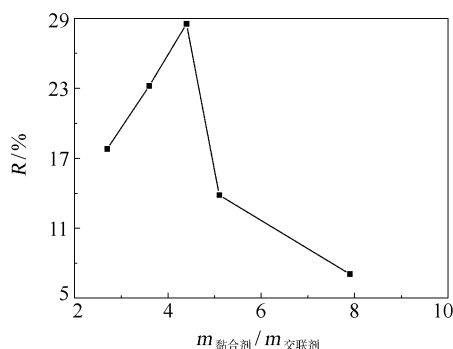


图2 交联剂用量对涂料光催化性能的影响

Fig. 2 Effect of amount of cross-linking agent on photocatalytic performance of the coating

优值,当粘合剂与交联剂的质量比在 4.4 左右时,涂层的光催化氧化效果最佳。

交联剂的作用是使涂料组分分子间增加连接,结成网状整体,增加涂层与基材之间的粘结力,提高涂层的抗张强度和模量,使涂层固化成膜后有干燥的手感。本文选用的 HDI 三聚体在常温下能与硅丙树脂发生反应,生成交联网状结构,使涂层交联固化。

交联剂与硅丙树脂的反应是 HDI 三聚体中的一NCO 基团与硅丙树脂中的一OH 基团进行加成。因此,在粘合剂的量一定的情况下,交联剂的加入量应该是使—NCO 与—OH 正好完全反应为好。即交联剂质量($m_{\text{交}}$)与粘合剂质量($m_{\text{粘}}$)存在如式(5)数学关系。

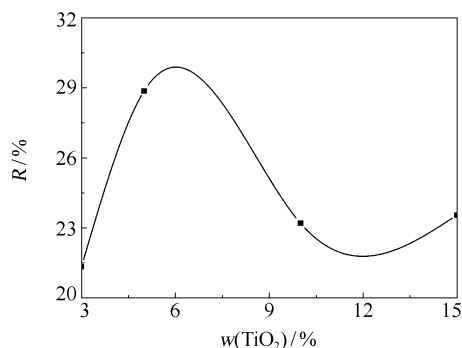
$$\frac{m_{\text{粘}} \times w(\text{OH})}{17} = \frac{m_{\text{交}} \times w(\text{NCO})}{42} \quad (5)$$

2.1.3 纳米 TiO_2 的用量及作用

涂料中 TiO_2 的含量太高会引起纳米粒子团聚,从而影响涂层的光催化氧化性能,含量太低所制得的涂层又不足以使废水有效地降解。本文制备了 TiO_2 的质量分数分别为 3%、5%、10% 及 15% 的涂料,以青霉素制药废水为处理对象,光催化反应 2 h 后,考察不同 TiO_2 的含量对涂料光催化氧化性能的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,当 TiO_2 的质量分数为 5% 时,所制备的光催化涂料具有较好的光催化氧化性能。 TiO_2 的带隙能为 3.2 eV,相当于波长为 387.5 nm 光子的能量。当纳米 TiO_2 粒子受到波长小于 387.5 nm 的紫外光照射时,价带上的电子跃迁到导带上,形成电子-空穴对。电子和空穴可以自由移动,溶解在纳米 TiO_2 表面水膜中的氧俘获电子形成

O_2^- ,而空穴将吸附在纳米 TiO_2 表面水膜中的 OH^- 和水氧化成 $\cdot\text{OH}$,生成的活性氧和自由基活性基团再与废水中的有机物降解,生成二氧化碳和水等简单的降解产物。

图3 纳米 TiO_2 用量对涂料光催化性能的影响Fig. 3 Effect of TiO_2 content on photocatalytic performance of the coating

本文选用 P25 型纳米 TiO_2 ,它属于混晶型,锐钛矿和金红石的质量比大约为 80:20。两种结构混杂增大了 TiO_2 晶格内的缺陷密度,提高了载流子的浓度,即电子、空穴的浓度增加,具有更强的捕获在 TiO_2 表面的溶液组份(水、氧气、有机物)的能力。此外,P25 型纳米 TiO_2 的表面有氢氧基团,所以具有亲水性。

2.1.4 溶剂的用量和作用

丙烯酸类树脂一般选用芳香烃、氯代烃、酯类及酮类溶剂,实验中考虑到产品毒性、生产成本等因素,选用了二甲苯/乙酸丁酯混和溶剂(体积比为 1:1)。溶剂与粘合剂的优化体积比为 2:1。

溶剂的主要作用是将涂料的成膜物质溶解、稀释,以便易于施工,且施工后又能从涂层中挥发,从而使膜形成固态的涂层。

2.1.5 涂料的优化制备工艺

由以上结果可知纳米 TiO_2 光催化涂料的优化组分和工艺为:纳米 TiO_2 为光催化剂,有机硅改性丙烯酸树脂为粘合剂,二甲苯/乙酸丁酯混合溶液为溶剂(体积比 1:1),脂肪族异氰酸酯为交联剂,当混合溶剂与粘合剂的体积比 2:1,粘合剂与交联剂的质量比 4.4:1, TiO_2 的质量分数 5%。

2.2 涂料的负载量分析

本文制备了 TiO_2 的质量分数为 5% 的纳米光催化涂料,在载体上进行不同层数的涂覆,待涂层交联固化后,在光催化反应装置中光催化反应 2 h,测定废水降解效果,结果如图 4 所示。

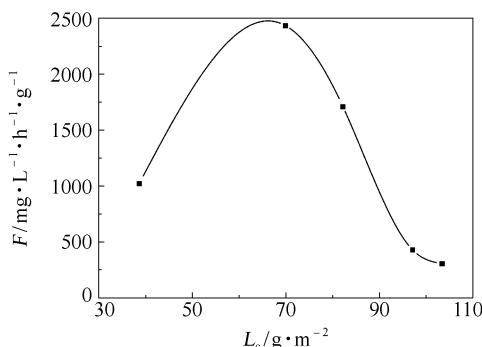


图 4 涂料负载量对涂料光催化性能的影响

Fig. 4 Effect of coating load on photocatalytic performance of the coating

从图 4 中可以看出,对于 TiO_2 的质量分数为 5% 的纳米光催化涂料,当负载量为 70 g/m^2 左右时,对废水的降解效果最好,涂层的光催化氧化性能达到最佳。

涂料的负载量直接影响到涂层中纳米 TiO_2 粒子数的多少,进而影响到在紫外光照射下能够产生的电子-空穴对的数目。因此,当负载量较小时,涂层中纳米粒子在紫外光照射下所产生的电子-空穴对的数目也相对少,不足以使废水充分光催化降解。当负载量太多时,单位面积上纳米粒子数目太多会阻碍紫外光与涂层中纳米粒子的充分接触反应,从而降低纳米光催化涂料的光催化氧化效果。

2.3 优化涂料的常规性能

优化涂料的常规性能测试结果如表 1 所示。对照 GB/T9756—1995,所制备的纳米 TiO_2 光催化涂料符合该标准规定的一等品的要求。

表 1 光催化涂料的常规性能

Table 1 Results of standard tests on the properties of the photocatalytic coating

检测项目	检验结果
在容器中状态	搅拌均匀和后无硬块,呈均匀状态
施工性	刷涂两次无障碍
涂层外观	涂层外观正常
干燥时间/h	0.5
附着力/%	100

2.4 优化涂料的光催化性能

按优化条件制备纳米光催化涂料,并将该涂料在经过预处理的清洁玻璃片上涂刷两层后室温放置交联固化,3 d 后达到最佳性能,涂料负载量为 70 g/m^2 。在光催化反应装置中对废水进行光催化降解,

反应 2.5 h,并每隔 0.5 h 测定废水的 COD 值,考察废水 COD 值随光照时间的变化。

计算出上述涂膜中 TiO_2 负载量,并称取同样量的 P25 TiO_2 替代光催化涂膜作为光催化剂,在其他条件相同的情况下,测定分散态纳米 TiO_2 对废水的光催化降解性能,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,以优化的纳米光催化涂料固载的纳米 TiO_2 对废水的光催化效果接近分散态纳米 TiO_2 的光催化效果。说明本文制备的纳米 TiO_2 光催化具有优异的光催化氧化性能。

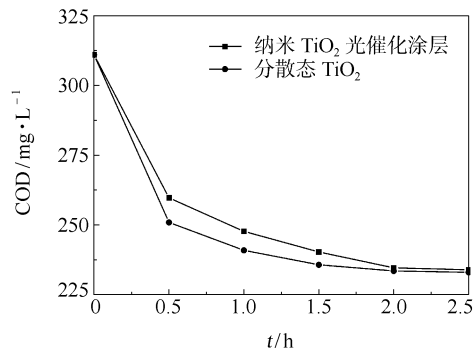


图 5 废水 COD 随光照时间的变化曲线

Fig. 5 COD of wastewater after different irradiation time

3 结 论

(1) 以有机硅改性丙烯酸树脂为粘合剂,脂肪族聚异氰酸酯为交联剂,可制得常规性能和光催化活性均优异的涂料。该涂料的优化工艺为:粘合剂质量分数 42%,交联剂质量分数 7%,且—OH 基与—NCO 的摩尔比接近 1,纳米 TiO_2 质量分数 5%。

(2) 该涂料性能稳定,对难降解的青霉素制药废水的催化降解效果优良。

(3) 以该涂料固载的纳米 TiO_2 的光催化活性接近于分散态的纳米 TiO_2 的光催化活性。

参考文献:

- [1] Puma G L, Yue P L. A novel fountain photocatalytic reactor: Model development and experimental validation [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(2): 2733 – 2744.
- [2] Wang Hui, Zeng Lingke, Huang Langhuan, et al. Preparation of TiO_2 photocatalytic coatings[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2005, 33(3): 28 – 30.
- [3] Gregory B R, Alexiadis A, Rajnish C. First-principle modeling. Scaling laws and design of structured photo-

- catalytic oxidation reactors for air purification[J]. *Catalysis Today*, 2001, 69: 41–49.
- [4] 魏刚, 黄海燕, 熊蓉春. 纳米二氧化钛的光催化性能及其在有机污染物降解中的应用[J]. *现代化工*, 2003, 23(1): 20–23.
- [5] Fernandez A, Lassaletta G, Jimenez V M, et al. Preparation and characterization of TiO_2 photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel. Comparative studies of photocatalytic activity in water purification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 7: 49–63.
- [6] Mills A, Wang J, Mcgrady M. Method of rapid assessment of photocatalytic activities of self-cleaning films[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 18324–18331.
- [7] Caruso R A, Antonietti M, Giersig M, et al. Modification of TiO_2 network structure using a polymer gel coating technique[J]. *Chem Mater*, 2001, 13: 1114–1123.
- [8] 张元晶, 魏刚, 熊蓉春. 纳米 TiO_2 /玻璃薄膜的制备及其光催化性能[J]. *北京化工大学学报*, 2002, 29(6): 36–39.
- [9] Lee J S, Song H W, Lee W J, et al. Effects of process parameters on titanium dioxide thin film deposited using ECR MOCVD[J]. *Thin Solid Film*, 1996, 287: 120–124.

Immobilization of a nano TiO_2 photo-catalyst and photo-catalytic performance of the resulting coating

YAN ChunFang LI Xiang WEI Gang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemistry and Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A photo-catalytic coating has been prepared by using silicone-modified acryl as adhesive and isocyanate as cross-linking agent in order to solve the problem of immobilization of nano TiO_2 . The optimized conditions for preparation of the coating were found to involve a mass fraction of adhesive of 42%, a mass fraction of cross-linking agent of 7%, and mass fraction of P25 TiO_2 of 5%. When used in a custom-built photo-reactor, the resulting coating had an excellent photo-catalytic performance for degradation of wastewater from antibiotic production. The observed degradation effect was close to that of conventional dispersed nano TiO_2 .

Key words: titanium dioxide; photo-catalysis; coating; immobilized