



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105498552 B

(45)授权公告日 2019.02.05

(21)申请号 201510898003.6

B01D 67/00(2006.01)

(22)申请日 2015.12.08

C02F 1/467(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105498552 A

(56)对比文件

CN 101559332 A, 2009.10.21, 说明书第3页第15-23行, 第4页第21行-第5页第8行和实施例1.

(43)申请公布日 2016.04.20

CN 101559332 A, 2009.10.21, 说明书第3页第15-23行, 第4页第21行-第5页第8行和实施例1.

(73)专利权人 华北电力大学

地址 102206 北京市昌平区朱辛庄北农路2号

(72)发明人 潘家鸿 戴松元 张兵 姚建曦

CN 1807088 A, 2006.07.26, 说明书摘要.

(74)专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司 11246

CN 102974233 A, 2013.03.20, 说明书摘要

代理人 朱琨

以及说明书第19段.

US 6117341 A, 2000.09.12, 全文.

(51) Int. Cl.

B01D 71/02(2006.01)

B01D 69/02(2006.01)

B01D 69/12(2006.01)

CN 105032204 A, 2015.09.15, 全文.

CN 102600905 A, 2012.07.25, 全文.

审查员 王如军

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种半导体氧化物改性的导电滤膜及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于膜技术和光电材料领域,具体涉及一种半导体氧化物改性的导电滤膜及其制备方法和应用。所述半导体氧化物改性的导电滤膜,由普通导电滤膜和半导体氧化物组成。其中,半导体氧化物包括TiO₂, ZnO或Fe₂O₃,普通导电滤膜的孔径为1nm-1 μm。制备方法为:半导体氧化物在导电滤膜制备过程中引入,或先制备普通导电滤膜,再使用半导体氧化物对其进行改性。半导体氧化物改性的导电滤膜将膜分离技术与半导体光电催化技术有效联合,相对于传统的光催化或导电滤膜等水治理技术,能有效提高了膜表面空穴的含量,增强了滤膜的氧化净化能力。这种基于导电滤膜的光电催化技术的水处理系统能提高水环境中有机污染物的降解和致病菌的灭活,以及膜的自净能力,进而大大提高了污水的处理效率。

1. 一种半导体氧化物改性的导电滤膜,其特征在于,由普通导电滤膜表面通过化学浴沉积复合具有纳米结构的半导体氧化物得到;所述普通导电滤膜的制备方法为:将普通导电滤膜溶于溶剂中,与导电物质、盐共混,所得的铸膜液经干湿相转变法制得普通导电滤膜;所述的铸膜液,其溶质的总浓度为20-80%;所述溶剂为水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙腈、甲基丁酮、甲基异丁酮、乙腈、二氯甲烷、四氯甲烷、四氢呋喃、苯、二甲苯、氯仿、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的一种或一种以上;所述导电物质为导电性高分子颗粒、碳粉、碳纳米管、石墨烯中的一种或一种以上;所述盐为氯化钠、氯化钙、氯化钾、硫酸钠和硫酸钾中一种或一种以上;

所述半导体氧化物包括 TiO_2 , ZnO 或 Fe_2O_3 ,所述普通导电滤膜的孔径为1nm-1 μ m。

2. 根据权利要求1所述的一种半导体氧化物改性的导电滤膜的制备方法,其特征在于,先制备普通导电滤膜,再使用半导体氧化物纳米晶颗粒通过化学浴沉积对其进行改性。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,先制备普通导电滤膜,再使用半导体氧化物对其进行改性,具体步骤为:将制备好的普通导电滤膜泡入半导体氧化物前驱体溶液中,通过化学浴沉积,在普通导电滤膜表面生长一层纳米半导体氧化物薄膜,得到半导体氧化物改性的导电滤膜。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述半导体氧化物前驱体溶液为 TiO_2 、 ZnO 或 Fe_2O_3 前驱体溶液,具体制备方法是將 TiO_2 前驱体、 ZnO 前驱体或 Fe_2O_3 前驱体溶解在含稳定剂的溶液中;

所述 TiO_2 前驱体为钛酸异丙醇、钛酸正丁酯、钛酸乙酯、硫酸钛,四氯化钛、四氟化钛或 TiO_2 纳米粉中的一种或多种;所述 ZnO 前驱体为硝酸锌或氯化锌,所述 Fe_2O_3 前驱体为氯化铁或硝酸铁;所述稳定剂为盐酸、乙酰丙酮、三乙醇胺、六亚甲基四胺中的一种或多种;

所述含稳定剂的溶液中,溶剂为水、乙醇、异丙醇、乙二醇中的一种或多种。

5. 权利要求1所述的半导体氧化物改性的导电滤膜在污水处理方面的应用,其特征在于,将所述半导体氧化物改性的导电滤膜放置于膜过滤反应器内,半导体氧化物改性的导电滤膜作为负极,半导体氧化物改性的导电滤膜两侧放置正极,采用恒电位仪作为电源使得导电滤膜带负电;在电化学作用下,作为负极的半导体氧化物改性的导电滤膜直接激发出具有高氧化能力的空穴,得到光电催化系统,可快速去除膜表面吸附的污染物。

一种半导体氧化物改性的导电滤膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于膜技术和光电材料领域,具体涉及一种半导体氧化物改性的导电滤膜及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 膜分离技术是现代分离科学的核心方法之一,已广泛应用于气体分离、纯水生产、石油化工制品的冶炼、制药和生物工程等领域,在水处理、食品、医药、生物、环保、化工、冶金、能源、石油等行业发挥着重要的作用。膜分离过程具有高效、节能、环保、过滤过程简单可控等特征,显示了良好的经济效益和社会效益。特别在大面积污水处理领域,膜分离技术已逐渐取代传统的生物降解法。膜过滤净化污水过程具有过滤精度高、容积负荷高、占地面积小、处理工艺简单和滤速快等显著优点;但随着运行时间的增长,截留在膜表面和膜孔的污染物逐渐累积增多,膜堵塞不可避免,由此造成了膜阻力的加大,严重降低了膜通量和污水处理效率,增加了运行能耗。

[0003] 在优化运行工艺的基础上,改善膜材料是有效提高滤膜水处理能力的重要手段。作为膜过滤技术的“守门员”,发展高效多功能过滤膜越来越引起人们的重视。近年来,将膜技术与各基于物理、化学法的水处理技术的集成得到科学界和工业界的广泛关注。基于耦合电化学技术得到的导电滤膜,在原有的高分子薄膜上引入导电物质,使得所制成的滤膜具有电化学性能。由于导电滤膜良好的应用前景,已有多个关于导电膜制备方法的发明专利(如:CN102671551B和CN104289114A)。导电滤膜的水处理原理可简述如下:通过引入外界偏压提高膜表面对带电粒子、离子或生物体的吸附,从而明显增强了滤膜对污染物的拦截并提高了出水水质,相应地大大减轻了污染物在膜孔道内部的堵塞。但需要指出的是:这种新颖的导电滤膜的自净化能力仍偏低,无法有效降解表面吸附的各种有机污染物或微生物[B.S.Lalia,F.E.Ahmed,T.Shah,N.Hilal,R.Hashaikheh,Desalination 360 (2015) 8-12.]。

[0004] 基于氧化物半导体薄膜的光电催化技术近年来越来越得到人们的重视。在电场的辅助下,氧化物半导体电极上的光生载流子的电荷分离效率大大提高,有效促进了电极表面的氧化还原反应,因此在科学研究领域常被用于合成光催化太阳能燃料,如 H_2 , O_2 ,以及低分子量的碳氢化合物。部分研究也涉及到降解有机物,但通常采用导电玻璃或不锈钢基底,无法应用于膜过滤领域[P.S.Shinde,P.S.Patil,P.N.Bhosale,A.Brüger,G.Nauer,M.Neumann-Spallart,C.H.Bhosale,Appl.Catal B:Environ.89 (2009) 288-294]。将导电滤膜和光电催化两种技术进行集成,实现滤膜的多功能化,不但能显著提高滤膜的水处理效率,更能扩大其适用范围,在工程应用方面有广泛的应用前景。

[0005] 本发明通过引入具有光电活性的半导体氧化物材料于导电滤膜中。这种复合了导电物质和半导体材料的滤膜能高通量净化污水:有害离子可以通过电吸附拦截,而半导体氧化物优越的光电催化性能对滤膜表面污垢进行充分的降解,以此提高膜组件在污染物质的截留性能、膜的自净化能力,和过滤体系的膜通量。基于两方面的优点,该复合滤膜能大幅度提高膜的污水净化能力和资源回收及转化能力。

发明内容

[0006] 为克服现有技术的不足,本发明提供了一种半导体氧化物改性的导电滤膜及其制备方法和应用,具体技术方案如下:

[0007] 一种半导体氧化物改性的导电滤膜,由普通导电滤膜表面复合具有纳米结构的半导体氧化物得到。

[0008] 所述半导体氧化物包括 TiO_2 、 ZnO 或 Fe_2O_3 ,所述普通导电滤膜的孔径为 1nm – $1\mu\text{m}$ 。

[0009] 如上所述的一种半导体氧化物改性的导电滤膜的制备方法:半导体氧化物在导电滤膜制备过程中引入,或先制备普通导电滤膜,再使用半导体氧化物纳米晶颗粒对其进行改性。

[0010] (一)当先制备普通导电滤膜,再使用半导体氧化物对其进行改性时,具体步骤为:将制备好的普通导电滤膜泡入半导体氧化物前驱体溶液中,通过化学浴沉积,在普通导电滤膜表面生长一层纳米半导体氧化物薄膜,得到半导体氧化物改性的导电滤膜。

[0011] 所述半导体氧化物前驱体溶液为 TiO_2 、 ZnO 或 Fe_2O_3 前驱体溶液,具体制备方法是將 TiO_2 前驱体、 ZnO 前驱体或 Fe_2O_3 前驱体溶解在含稳定剂的溶液中;

[0012] 所述 TiO_2 前驱体为钛酸异丙醇、钛酸正丁酯、钛酸乙酯、硫酸钛,四氯化钛、四氟化钛或 TiO_2 纳米粉中的一种或多种;所述 ZnO 前驱体为硝酸锌或氯化锌,所述 Fe_2O_3 前驱体为氯化铁或硝酸铁;所述稳定剂为盐酸、乙酰丙酮、三乙醇胺、六亚甲基四胺中的一种或多种;

[0013] 所述含稳定剂的溶液中,溶剂为水、乙醇、异丙醇、乙二醇中的一种或多种。

[0014] (二)当半导体氧化物在普通导电滤膜制备过程中引入时,具体步骤为:将含分散良好的半导体氧化物纳米晶颗粒的悬浮液涂覆在普通导电滤膜的表面,随后烘干,得到半导体氧化物改性的导电滤膜。

[0015] 所述半导体氧化物纳米晶颗粒为 TiO_2 纳米晶颗粒, ZnO 纳米晶颗粒或 Fe_2O_3 纳米晶颗粒。

[0016] 其中,所述普通导电滤膜的制备方法为以下三种之一:

[0017] a.将导电高分子与亲水性高分子添加剂、盐共混,所得的铸膜液经干湿相转变法制得普通导电滤膜;

[0018] b.将导电高分子溶于溶剂中,通过真空抽滤将其涂敷于普通过滤膜的表面,烘干得到普通导电滤膜;

[0019] c.将普通过滤膜溶于溶剂中,与导电物质、盐共混,所得的铸膜液经干湿相转变法制得普通导电滤膜。

[0020] 方法a中所述亲水性高分子添加剂为聚乙二醇;

[0021] 方法a和c中所述盐为氯化钠、氯化钙、氯化钾、硫酸钠和硫酸钾中一种或一种以上,所述的铸膜液,其溶质的总浓度为20–80%;

[0022] 方法a和b中所述导电高分子为聚苯胺或聚吡咯;

[0023] 方法c中所述导电物质为导电性高分子颗粒、碳粉、碳纳米管、石墨烯中的一种或一种以上;

[0024] 方法b和c中所述溶剂为水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙腈、甲基丁酮、甲基异丁酮、乙腈、二氯甲烷、四氯甲烷、四氢呋喃、苯、二甲苯、氯仿、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、N-

甲基吡咯烷酮中的一种或一种以上；

[0025] 方法a和b中还可以掺入方法c中所述的导电物质，质量分数为1-10%；

[0026] 方法b中所述的普通过滤膜为聚砜、聚苯醚、芳香族聚酰胺、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯膜、聚丙烯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚苯并咪唑、聚酰亚胺等工业上广泛使用的滤膜。

[0027] 如上所述的半导体氧化物改性的导电滤膜在污水处理方面的应用：将所述半导体氧化物改性的导电滤膜放置于膜过滤反应器内，半导体氧化物改性的导电滤膜作为负极，半导体氧化物改性的导电滤膜两侧放置正极，采用恒电位仪作为电源使得导电滤膜带负电；在电化学作用下，作为负极的半导体氧化物改性的导电滤膜直接激发出具有高氧化能力的空穴，得到光电催化系统，可快速去除膜表面吸附的污染物。经实验证实，对于有效面积为 10cm^2 的滤膜，普通导电滤膜在含过滤腐殖酸的污水，膜通量降低20%时，同样条件下半导体氧化物改性的导电滤膜在30W紫外光光照时，膜通量仅降低5.7%。

[0028] 所述正极为石墨材质，不锈钢材质（不锈钢丝网、不锈钢棒、不锈钢板等）或钛材质（钛线，钛网等）等抗腐蚀导电材质中任一种。

[0029] 本发明的有益效果为：

[0030] 1、半导体氧化物具有良好的光电催化性能和独有的光化学稳定性，通过耦合普通导电滤膜，能够得到适用于高通量处理污水的具有光电催化性能的导电薄膜。

[0031] 2、半导体氧化物改性的导电滤膜的制备方法简单环保，可在原有的普通导电滤膜或普通滤膜上进行改良；

[0032] 3、半导体氧化物改性的导电滤膜将膜分离技术与半导体光电催化技术有效联合，相对于传统的光催化或导电滤膜等水治理技术，能有效提高了膜表面空穴的含量，增强了滤膜的氧化净化能力。这种基于导电滤膜的光电催化技术的水处理系统能提高水环境中有机污染物的降解和致病菌的灭活，以及膜的自净能力，进而大大提高了污水的处理效率。

[0033] 4、基于半导体氧化物改性的导电滤膜的光电催化系统仅需在现有的膜过滤系统基础上引入光源和供电系统即可顺利运行，而不需对原系统进行大的调整。该系统亦适用于各种孔径的过滤膜。

具体实施方式

[0034] 实施例1：普通导电滤膜采用方法a制备，半导体氧化物改性的导电滤膜采用方法（一）制备

[0035] 将聚苯胺分散在甲基吡咯烷酮，并加入聚乙二醇和氯化钙颗粒，三者的质量比为1:0.6:0.1。强烈搅拌三天后脱气泡，得到铸膜液。经过过滤和真空脱泡后，将温度为 45°C 铸膜液涂覆至聚酯无纺布上形成一层涂覆膜，涂覆膜的厚度控制在 0.08mm ，涂覆速度为 $1.2\text{m}/\text{min}$ ，将涂覆膜在空气中停留40s后，浸入组份为30wt%甘油水溶液的一级凝固浴中30min，所述的一级凝固浴的温度控制在 20°C ，再连续浸入组份为7%氯化钠水溶液的二级凝固浴中2h，所述的二级凝固浴的温度控制在 40°C ，然后浸入温度为 40°C 水的三级凝固浴中24h定型成膜。最后将制得的湿膜浸入由氯化钙、脂肪醇聚氧乙醚、亚硫酸氢钠和水按质量百分比分别为2%、17%、0.1%、80.9%所组成的干膜处理液中浸泡8h后取出晾干，得到多孔聚苯胺导电滤膜。

[0036] 将制备的聚苯胺导电滤膜置入50mL $5\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸溶液中，加入0.5-2mL的钛酸异

丙醇或钛酸正丁酯,0.3g氟化胺。将含有导电滤膜的混合液置入水热反应釜中,放置于150℃烘箱中5h,得到长有二氧化钛纳米片的导电滤膜。

[0037] 实施例2:普通导电滤膜采用方法b制备,半导体氧化物改性的导电滤膜采用方法(二)制备

[0038] 将醋酸纤维素过滤膜置于滤纸上,加水润湿,打开抽滤机,倒入含有聚苯胺的N-甲基吡咯烷酮溶液,反复多次,得到厚度0.5mm厚的薄膜,然后继续倒入含有5wt%的二氧化钛纳米粒子的酒精溶液。将得到的复合膜在空气中放置3h,再置入60℃烘箱中1h。取出后干燥的滤膜施以静压,压力值为0.1-5t,保持3s,得到覆有二氧化钛纳米颗粒的导电滤膜。

[0039] 实施例3:普通导电滤膜采用方法c制备,半导体氧化物改性的导电滤膜采用方法(一)制备

[0040] 将酸洗过的碳纳米管分散在二甲基亚砷溶液中,抽滤得到碳纳米管网。将碳纳米管网与聚偏二氟乙烯膜,氯化钠共混于N-甲基吡咯烷酮,搅拌五天后静置于真空中12小时,涂敷于玻璃上烘干得到导电滤膜。

[0041] 将导电滤膜泡入含有0.05mol/L硝酸锌,0.05mol/L六亚甲基四胺的水溶液中。将含有导电滤膜的混合液置入水热反应釜中,放置于80℃烘箱中6h。取出后水洗得到长有氧化锌的导电滤膜。