

同轴静电纺丝技术制备 PVA@TiO₂ 纳米纤维 及光催化性能研究

刘 波, 王路峰, 吴亚舟, 王 晟, 王 驷

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用同轴静电纺丝技术,以二氧化钛(TiO₂)水溶液为壳层、聚乙烯醇(PVA)水溶液为芯层进行同轴静电纺丝,成功制备出了 PVA@TiO₂ 纳米纤维光催化材料。通过热重-差热分析(TG-DTA)、X射线衍射、扫描电镜对样品进行了表征。结果显示:TiO₂ 纳米粒子的负载量高达 91%,是同类方法的 2 倍之多,同时具有良好的负载牢固的性能;研究了其在紫外光照射下光催化降解罗丹明 B 的能力,实验表明,20 mL 的 1×10^{-5} mol/L 罗丹明 B 溶液在 10 min 内完全降解。

关键词: 同轴静电纺丝; 二氧化钛; 聚乙烯醇; 光催化

中图分类号: TQ426.8 **文献标志码:** A

0 引 言

TiO₂ 作为一种性能优良,用途广泛的半导体材料,不仅具有很宽的价带能级和光催化活性,而且拥有无毒、性质稳定、抗腐蚀和价格低廉等突出优点,成为目前研究最热和最具有发展潜力的光催化剂,在污水处理、空气净化、石油污染物的清理、抗菌、农药降解等方面均得到了广泛的应用^[1-3]。例如,杨辉等^[4]用酞菁敏化 TiO₂ 使之对罗丹明 B 有较高的催化活性;Ikeda 等^[5]通过对 TiO₂ 颗粒表面进行不对称的烷基化改性,制备了一种能聚集在液-液两相界面的光催化剂,在紫外光照射下,不需要搅拌就可以对苯进行催化氧化。但由于目前在实际应用中的二氧化钛催化剂都是粉体微粒催化剂,因此存在光吸收效率低,在悬浮体系中难以分离回收,容易凝聚,气-固体系中催化剂易被气流带走等缺点,在实际污染治理时会造成严重的二次污染。这些问题使二氧化钛光催化剂在产业化发展上受到限制^[1,6]。

固定催化剂的负载化技术是解决这一难题的有效途径^[7],也是调变活性组分和催化体系设计的理想形式^[8]。负载型催化模式既能够很好地解决分离回收的问题,又可以利用载体将光催化剂固定,很好地达到防止催化剂的流失,同时便于分离和回收的作用。因此,目前一般都是制备负载化的二氧化钛光催化剂,光催化剂在载体上的负载方法主要有静电纺丝法、气相法、溶胶-凝胶法(Sol-gel)、粉体烧结法、偶联黏结法、离子交换法、液相沉积法、水解沉积法、掺杂法、直接浸涂热分解法和交联法等,其中,同轴静电纺丝法^[9]是近年来兴起的一种制备光催化剂负载的新技术,由于其条件温和、易于操作、成本低,所以成为大家研究的热点^[10]。但是,同轴静电纺丝法制备出的光催化剂载体也存在着严重的不足,主要表现在以下两个方面:一,光催化剂的负载量比较低,不利于光催化反应的提高^[11];二,光催化剂与载体结合的牢固性不强^[12],容易脱落,不利于回收和重复利用。这些缺点和不足严重影响了同轴静电纺丝法在制备光催化剂载体方面的发展。

收稿日期: 2013-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(31070888,21103152);浙江省自然科学基金资助项目(Y4080392);浙江省创新团队项目(2011R50003);浙江理工大学材料科学与工程研究生教育创新示范基地(编号 3)

作者简介: 刘 波(1988-),男,河南上蔡人,硕士研究生,主要从事纳米催化剂的研究。

通信作者: 王 晟, E-mail: wangsheng571@hotmail.com

基于同轴静电纺丝法制备光催化载体的研究现状,经过大量的研究,本文利用同轴静电纺丝的方法来制备具有高负载量的 TiO₂ 包覆聚乙烯醇(PVA@TiO₂)纤维膜,主要是由于 PVA 纤维表面不仅具有高的孔隙率,而且,表面粗糙度也非常大,所以能够把 TiO₂ 纳米粒子大量地吸附在它的表面,实现了 TiO₂ 纳米粒子的高负载量。同时,由于吸附作用的存在, TiO₂ 纳米粒子会牢固地镶嵌在 PVA 纳米纤维上,可解决光催化剂负载的牢固性问题。最后进一步研究 PVA@TiO₂ 纳米纤维膜作为光催化剂对罗丹明 B 的光催化降解能力。

1 实验部分

1.1 实验试剂

二氧化钛(TiO₂,德国 Degussa 公司,商品名称 P25);无水乙醇(CH₃CH₂OH,分析纯,杭州三鹰化学试剂有限公司);罗丹明 B(工业用,东京化成工业株式会社);聚乙烯醇(PVA,分析纯, $M_n = 70\ 000$, 国药集团化学试剂有限公司);去离子水。

1.2 实验仪器

电热鼓风干燥箱(DHP9140A 型,必能信上海有限责任公司);高压电(SPF-50 美国 Glass-man);微量注射泵(浙江斯密斯医学仪器有限公司);XPA-2 光化学反应仪(南京胥江机电厂)。

1.3 PVA@TiO₂ 高活性纳米纤维光催化剂的制备

1.3.1 纺丝液的制备

在室温下,分别称取质量分数为 4%、6%、8% 和 10% 的聚乙烯醇并分别加入到 10 mL 蒸馏水中,磁力搅拌 24 h 使 PVA 充分溶胀,然后在 90℃ 油浴锅中持续加热 2 h,待溶液澄清透明后停止加热,缓慢冷却至室温备用。称取一定质量的 TiO₂ 纳米粒子,加入到 10 mL 蒸馏水中,超声 3 h,然后磁力搅拌 2 h 备用。

1.3.2 PVA@TiO₂ 纳米纤维光催化剂的制备

实验所用同轴纺丝针头的具体尺寸为芯层针头直径 $D=0.6\text{ mm}$,壳层针头直径 $D=1.2\text{ mm}$ 。以 TiO₂ 纳米粒子的水溶液为壳层溶液,聚乙烯醇水溶液为芯层溶液,按照以下参数进行纺丝:芯层流速与壳层流速比为 1:2;纺丝电压为 21 kV;针头与接收屏间的距离为 15 cm。

1.4 测试与表征

热重(TG)分析采用 Pyris1 热重分析仪,空气气

氛,升温速率为 10℃/min;XRD 分析采用 ARL2X-TRA 型 X 射线衍射仪进行测试,扫描速度 5°/min;纤维膜形貌分析采用日立 S-4800 场发射扫描电镜(FE-SEM);采用日立公司 U-3010 型紫外-可见分光光度计对目标物染料降解前后的 UV-vis 光谱曲线进行测试。

1.5 光催化性能的表征

取 90 mg TiO₂@PVA 复合纳米纤维膜,裁剪成 1 cm×1 cm 的正方形碎片,加入到装有 20 mL 的 $1\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的罗丹明 B 溶液的试管中,在 XPA-2 光化学反应仪中进行光催化实验。光源为 500 W 高压汞灯,照射时样品台与高压汞灯垂直距离保持为 30 cm,间隔相同的时间,取试管中溶液进行紫外-可见光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 FE-SEM 分析

聚乙烯醇(PVA)是一种用途相当广泛的水溶性高分子有机聚合物,性能介于塑料和橡胶之间,可分为纤维和非纤维两大用途,不仅具有良好的水溶性、机械强度、耐酸碱性能,而且溶于热水后无色无味、生物可降解。这样可以避免配制纺丝液时使用有毒的有机溶剂。同时 PVA 本身是良好的粘结剂,有利于 TiO₂ 光催化剂的包覆和固定。

在静电纺丝过程中,影响纤维形貌的因素主要有,纺丝电压、推进速度、接受距离、纺丝液浓度等,其中纺丝液的浓度对纤维形貌的影响最为显著,图 1 中(a)~(d)是不同浓度 PVA 溶液静电纺丝得到的纳米纤维的 FE-SEM 照片。从图 1 可以明显地看到,质量分数为 4% 的 PVA 溶液静电纺丝得到的纤维上出现大量的珠结,而且纤维的尺寸也非常小,这主要因为 PVA 溶液浓度比较低,导致聚合物分子间的缠结力非常小,不能形成稳定的射流,于是在纺丝过程中就出现了大量的珠结;随着 PVA 质量分数的增加,聚合物分子缠结力的增加,6% PVA 溶液静电纺丝得到的纤维上存在少量的珠结;8% PVA 溶液便得到了表面光滑,直径均一的纤维;当浓度继续增加达到 10% 时,纤维中有明显的液滴,不利于静电纺的进行。因此本实验选用质量分数为 8% 的 PVA 溶液作为内层溶液来进行同轴静电纺丝制备高活性 PVA@TiO₂ 纳米纤维光催化剂。

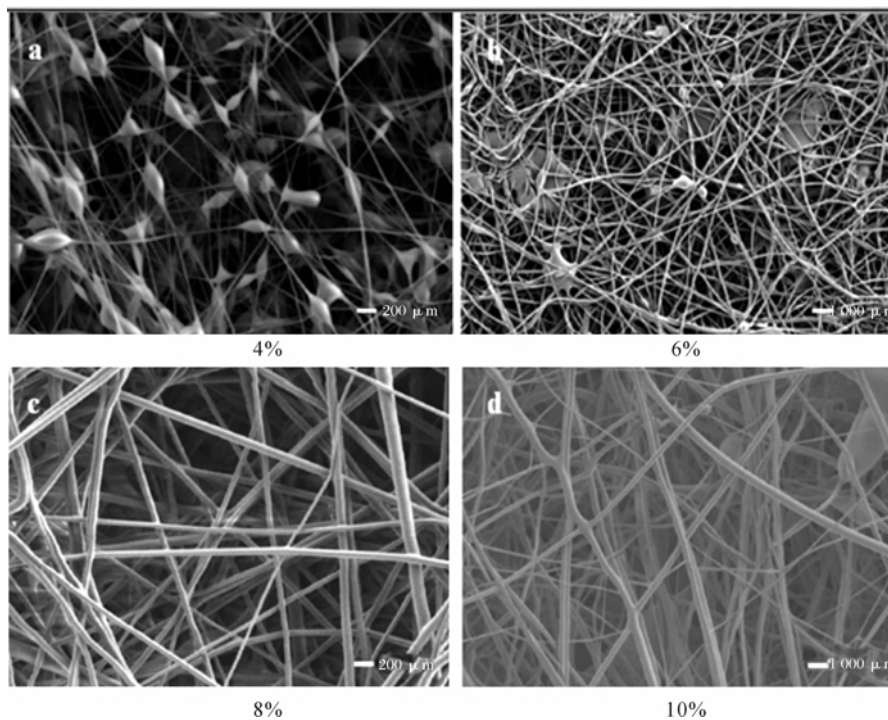


图1 不同质量分数的PVA溶液静电纺丝制备的PVA纳米纤维的FE-SEM图

图2中(a)~(d)是同轴静电纺丝制备PVA@TiO₂纳米纤维的FE-SEM图。其中,壳层溶液分别10%、30%、40%、50%TiO₂纳米粒子的水溶液,芯层为8%的PVA溶液。图2可以清楚地看到,TiO₂纳米粒子能够牢固地包覆在PVA纤维的外表面,随着TiO₂纳米粒子浓度的增加,大量的TiO₂粒子包覆在PVA纤维上,当TiO₂纳米粒子浓度达

到50%时,PVA纤维已经被TiO₂纳米粒子完全包覆,此外还可以看到,PVA纤维的周围也存在许多多余的TiO₂纳米粒子,表明进行包覆的TiO₂纳米粒子已经过量。所以40%的TiO₂纳米粒子溶液是最佳的包覆浓度。包覆在表面的TiO₂纳米粒子被牢固地粘结在PVA纤维的表面,同时又保留了自己的光催化活性,因此具有广阔的应用前景。

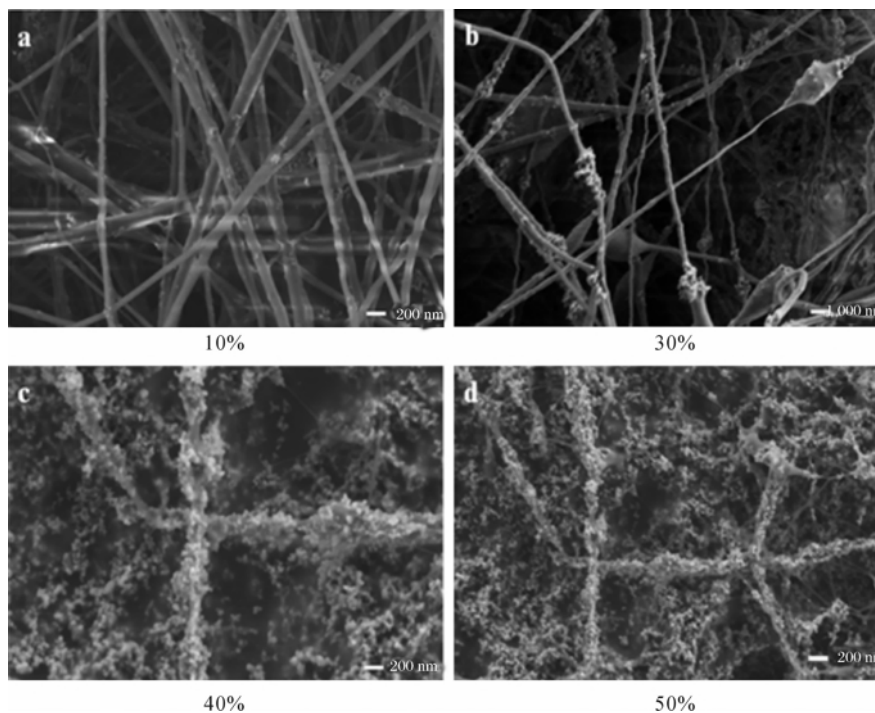


图2 同轴静电纺丝制备PVA@TiO₂纳米纤维的FE-SEM图

2.2 TG 分析

图3是同轴 PVA@TiO₂ 纳米纤维热分析曲线,在室温下开始加热,在 0~150℃ 的区间内,90℃ 左右有一个很强的吸热峰,对应 TG 曲线上有一个失重台阶,质量损失约为 2.9%,主要是纤维中水分的挥发产生的;在 200~300℃ 区间内,有一个较大的失重台阶和吸热峰,主要是 PVA 纤维的迅速分解,主要包括羟基缩合脱水过程,C—O 的断裂和 C—C 主链断裂三个过程,导致质量的大量损失;在 550℃ 之后 TG 曲线基本趋向平稳,说明 PVA 纤维已经完全分解挥发,此时,样品为纯净的 TiO₂ 纳米粒子,不会再有质量损失,从而可以得到包覆的 TiO₂ 纳米粒子的占有率为 91%,是同类文献中负载量的 2 倍^[13]。说明了 TiO₂ 纳米粒子的高负载量。

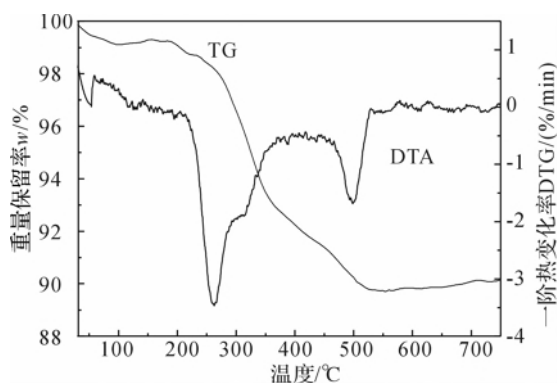


图3 同轴 PVA@TiO₂ 纳米纤维热分析曲线

2.3 XRD 分析

图4为同轴 PVA@TiO₂ 纳米纤维的 XRD 图。本实验所用的 TiO₂ 纳米粒子是由锐钛矿相二氧化钛和金红石相二氧化钛两种晶型构成,其中锐钛矿相约为 75%,金红石相约为 25%。由图4可见,在 $2\theta=25.3^\circ, 37.7^\circ, 48.1^\circ$ 处的衍射峰与锐钛矿 TiO₂ (101)、(004)、(200)晶面衍射基本相一致。而在 $2\theta=27.54^\circ, 36.06^\circ, 54.26^\circ$ 处的衍射峰与金红石 TiO₂ (110)、(101)、(211)晶面衍射基本相一致。只是角

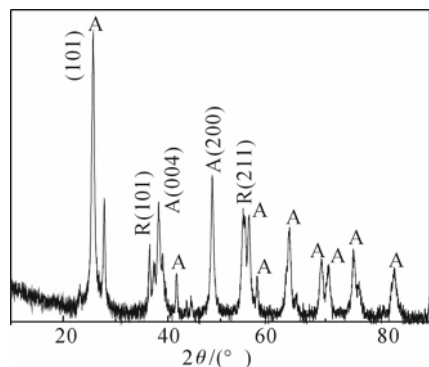


图4 同轴 PVA@TiO₂ 纳米纤维的 XRD 图

度发生了略微的偏移。这可能是由于在同轴静电纺丝过程中溶剂挥发过快,PVA 分子来不及做规整的排列形成结晶,所以这种无定型的 PVA 纤维会在 TiO₂ 纳米粒子衍射峰的位置产生干扰。因此可以说明在静电纺丝过程,TiO₂ 纳米粒子的晶型没有发生变化。

2.5 光催化性能研究

以 PVA@TiO₂ 纳米纤维膜作为光催化剂,通过光催化降解罗丹明 B 来研究其光催化能力。称取质量相同的 PVA@TiO₂ 纳米纤维膜剪成 1 cm×1 cm 的碎片,放入盛有 20 mL 罗丹明 B 溶液(1×10^{-5} mol/L)的试管中。用 500 W 汞灯对其进行照射,每隔 10 min 取出试管,进行紫外—可见光测试,检测染料溶液的浓度变化。从图5中可以看出,经过 10 min 的紫外光照射,罗丹明 B 溶液已经得到大部分的降解,50 min 后,罗丹明溶液被完全降解,溶液完全透明。并且反应完毕后,溶液十分的清澈,说明没有 TiO₂ 纳米粒子从载体上脱落,起到了 PVA 纳米纤维载体对 TiO₂ 纳米粒子的固定作用。这为以后进入工业化生产奠定了基础。

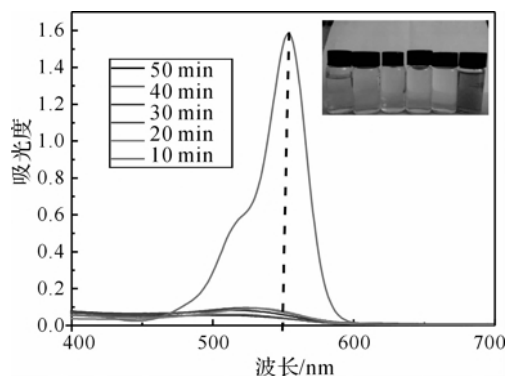


图5 同轴 PVA@TiO₂ 纳米纤维膜光催化降解罗丹明 B 溶液紫外—可见光测试曲线

注:虚线位置自上而下依次为:0、10、20、30、40、50 min

3 结 论

通过同轴静电纺丝技术成功制备了高活性 PVA@TiO₂ 纳米纤维膜,使 TiO₂ 纳米粒子大量地包覆在 PVA 纤维表面,通过热重-差热分析、X 射线衍射、扫描电镜对样品进行了表征。并通过光催化降解罗丹明 B 来研究其光催化性能,结果表明:PVA@TiO₂ 纳米纤维膜既具有高的负载量,又具有良好的牢固性能,不仅实现了 TiO₂ 纳米粒子的高催化活性,而且解决了催化剂的难回收问题。为二氧化钛光催化剂工业化应用提供了基础。

参考文献:

- [1] Wang Z Y, Zhang F B, Zhang Q C. Development of supported TiO₂ photocatalysts[J]. Chem Ind Eng Prog, 2004, 21(4): 248-253.
- [2] Moon J, Yun C Y, Chung K W, et al. Photocatalytic activation of TiO₂ under visible light using Acid Red 44 [J]. Catal Today, 2003, 87(2): 77-86.
- [3] Tavares C J, Marques S M, Viseu T, et al. Enhancement in the Photocatalytic nature of nitrogen-doped PVD-grown titanium dioxide thin films [J]. J Appl Phys, 2009, 106(11): 113535.
- [4] 杨 辉, 申乾宏, 高基伟. 酞菁敏化混晶 TiO₂ 薄膜的低温制备及其对罗丹明 B 的催化降解[J]. 催化学报, 2007, 28(12): 1072-1076.
- [5] Ikeda S, Kowata Y, Ikeue K, et al. Asymmetrically modified titanium(IV)oxide particles having both hydrophobic and hydrophilic parts of their surfaces for liquid-liquid dual-phase photocatalytic reactions [J]. Appl Catal A: General, 2004, 265: 69-74.
- [6] Rachel A, Subrahmanyam M, Boule P. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilized form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids[J]. Appl Catalysis B: Environmental, 2002, 37(4): 301-308.
- [7] Kaariainen M L, Kaariainen T O, Cameron D C. Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photoeatalytic properties [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(24): 6666-6670.
- [8] Lopez A, Acosta D, Martinez A I, et al. Nanostructured low crystallized titanium dioxide thin films with good photocatalytic activity[J]. Powder Technol, 2010, 202(1): 111-117.
- [9] 李山山, 何素文, 胡祖明. 静电纺丝的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2009, 32(4): 44-48.
- [10] Hou X G, Gu X N, Hu Y, et al. Enhanced Pt/TiO₂ thin films prepared by electron beam irradiation[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res: Sect B, 2006, 251(2): 429-434.
- [11] Zhu Y, Zhang L, Wang L, et al. The preparation and chemical structure of TiO₂ film photocatalysts supported on stainless steel substrates via the sol-gel method [J]. J Mater Chem, 2001, 11: 1864-1868.
- [12] Tran T H, Nosaka A Y, Nosaka Y. Adsorption and decomposition of a dipeptide (Ala-Trp) in TiO₂ photocatalytic systems[J]. J Photoch Photobio A, 2007, 192(2): 105-113.
- [13] 丁源维, 王 驹, 姚菊明, 等. 静电纺制备 TiO₂/PVA 复合纳米纤维及其光催化性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2013, 30(1): 30-35.

Preparation of PVA@TiO₂ Nanofiber by Coaxial Electrospinning Technique and Study of Its Photocatalytic Performance

LIU Bo, WANG Lu-feng, WU Ya-zhou, WANG Sheng, WANG Tao

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The PVA@TiO₂ nanofiber photocatalytic materials are successfully prepared by coaxial electrospinning technique with TiO₂ aqueous solution as the shell layer, and polyvinyl alcohol (PVA) solution as the core layer. The as-prepared PVA@TiO₂ nanofibers are characterized by thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction and scanning electron microscope. The results show the capacity of TiO₂ nanofibers is as high as 91%, more than twice of the similar methods. Meanwhile, TiO₂ nanofibers could well on load on PVA firmly. Furthermore, under UV light irradiation, the photodecomposition of Rhodamine B was investigated. The results show 20 mL 1×10^{-5} mol/L Rhodamine B solution is completely degraded within 10 min.

Key words: coaxial electrospinning; TiO₂; polyvinyl alcohol; photocatalysis

(责任编辑: 张祖尧)