浙江理工大学学报，第 30 卷，第 1 期，2013 年 1 月
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
Vol. 30，No. 1，Jan. 2013

文章编号： 1673-3851 (2013) 01-0031-05

静电纺制备 TiO_2/PVA 复合纳米纤维及其光催化性能研究

丁源维，王　鹏，姚菊明，王　晟
（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： 通过静电纺丝的方法制备一种以二氧化钛（TiO_2）为催化剂，聚乙烯醇（PVA）为载体的 TiO_2/PVA 复合纳米纤维光催化材料。使用 FE-SEM，XRD，Tg，FTIR 对制备的 TiO_2/PVA 复合纳米纤维膜进行了表征，并考察了其紫外光照射下光催化降解罗丹明 B（Rh B）的能力。结果表明：制备的 TiO_2/PVA 复合纳米纤维具有较高的光催化活性。

关键词： 二氧化钛；静电纺丝；聚乙烯醇；光催化；纳米粒子
中图分类号： TQ426.8　　**文献标志码：** A

0　引　言

半导体 TiO_2[1] 以其无毒、价廉、催化活性高、化学性质稳定且能将有机物完全矿化成 CO_2，H_2O 等无机小分子[2]的特点，引起了越来越多的学者关注。利用 TiO_2 光催化剂降解有机污染物是目前研究的热点，例如，杨辉等[3]用酞菁敏化 TiO_2 使之对罗丹明 B 有较高的催化活性，Ikeda 等[4]通过对 TiO_2 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，不用搅拌就可以对苯进行催化氧化。

然而，由于光催化研究中大多使用的是悬浊型催化反应模式，即将催化剂粉末直接加入到溶液中形成悬浊液体系[5-6]，在机械搅拌的情况下进行光催化反应。这种模式简单方便，催化活性高，但是由于粉体催化剂难以分离和回收，会造成严重的二次污染。这些问题均制约了光催化产业化的发展。而负载型催化模式能很好地解决分离回收的问题，它利用载体将光催化剂固定，可防止催化剂的流失，并且便于分离和回收。此外载体[7-8]形式可以多样化，例如颗粒状载体、平板状载体、薄膜状载体、纤维载体[9]等，可满足不同的实际使用要求。

静电纺丝[8]是近年来发展起来的新型纳米纤维的制备技术，它能够在室温下连续制备直径小至几纳米的纤维。与其他负载 TiO_2 的方法如溶胶-凝胶法、气相沉积、液相沉积相比，静电纺丝制备催化剂载体方法简单，易于操作，成本低，广泛地应用于组织工程支架，药物缓释，催化剂负载等方面，而且所制备的纤维具有高孔隙率，大比表面积等特点，能够有效地增大与反应物的接触面积，有利于光催化反应的进行。考虑到 PVA 载体能自然降解，不会产生二次污染，因此本文采用静电纺丝的方法制备 TiO_2 负载的聚乙烯醇纤维膜，并研究 TiO_2/PVA 复合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（TiO_2，德国 Degussa 公司，商品名称 P25）；无水乙醇（CH_3CH_2OH，分析纯，杭州三鹰化

收稿日期：2012－06－07
基金项目：国家自然科学基金资助项目（50802088，31070888，21103152）；浙江省自然科学基金资助项目（R2101054，Y4080392）
作者简介：丁源维（1985－），男，湖北孝感人，硕士研究生，研究方向为纳米半导体光催化材料。
通信作者：王晟，E-mail：wangsheng571@hotmail.com

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(DHG-9140A 型,必能信上海有限责任公司);高压电源(SPF-50 美国 Glassman);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 测试与表征

热重(Tg)分析采用 Pyrisl 热重分析仪,空气气氛,升温速率为 10℃/min;红外光谱分析(FT-IR)采用 Nicolet 5700(美国)红外光谱仪测定,KBr 压片,光谱范围 400～4 000 cm^{-1};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 S4800 场发射扫描电镜(FE-SEM);采用日立公司 U-3010 型紫外-可见分光光度仪对目标物染料降解前后的 UV-vis 光谱曲线进行测试。

1.4 TiO_2/PVA 复合纳米纤维光催化剂的制备

取 TiO_2 0.32 g 加入到 10 mL 水溶液中,超声振荡 3 h,加入 0.64 g 的 PVA 固体,搅拌一夜,然后搅拌加热到 90℃,保持 3 h,得到均一的乳白色溶液。将得到的溶液转移到注射器中,在相对湿度小于 50%的条件下静电纺丝,具体纺丝参数为:电压 21 kV;推进速度 1 mL/h;接受距离 15 cm。将制备的复合纤维膜干燥保存。

1.5 光催化性能的表征

取 90 mgTiO_2/PVA 复合纳米纤维膜,裁剪成 1 cm×5 cm 的长方形,加入到装有 20 mL 的 1×10^{-5}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。罗丹明 B 溶液的降解效果用降解率表示,降解率=C/C_0×100%,其中 C_0 为光催化反应前的溶液浓度,C 为光催化反应后的浓度。

2 结果与讨论

2.1 FE-SEM 分析

PVA 是一种水溶性高分子,不仅有良好的溶解性、强度、耐酸耐碱性能,而且溶于热水后无色无味、无毒。本实验中采用的是 17-99 型(聚合度为 1 700,醇解度为 99%)聚乙烯醇又称浆纱树脂(sizing resin),白色或微黄色粉末或絮状物固体,玻璃化温度 85℃,皂化值 3～12 mgKOH/g,溶于 90～95℃的热水,不溶于冷水。这是由于高醇解度的 PVA 分子链上的羟基基团在 PVA 分子内或分子间形成氢键,阻碍它在水中的溶解。选用 PVA 的原因是:首先 PVA 本身是良好的粘结剂,有利于光催化剂的固定;其次 PVA 是水溶性的,可避免在配制纺丝液时使用有毒的有机溶剂。

在以往的实验中发现,纺丝参数中电压、推进速度、接受距离和浓度对纤维的形貌都有一定的影响,但是电压、推进速度和接受距离仅仅影响细流的分裂能力,对纤维形貌影响不大,而浓度是由聚合物性质决定,直接影响纤维形貌。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。质量分数 4%的 PVA 溶液静电纺丝得到的为典型珠丝(beaded-fiber),珠与珠之间有纤维相连。这是因为聚合物溶液浓度较低时,聚合物分子链的缠结程度低,不能形成稳定的流体,液流直径在表面张力的作用下收缩,形成液珠或珠丝。6%和 8%PVA 溶液静电纺丝都能得到表面光滑,直径均一的纤维。10%PVA 溶液静电纺时,纤维中有明显的液滴,不利于静电纺的进行。

图 1 中(g)～(h)是 4%和 10%的 PVA 溶液静电纺丝负载 TiO_2 的纤维膜照片。图中可发现有串珠一样的纤维,说明 TiO_2 光催化剂不能很好地分散在纤维上,而这是载体形貌决定的。催化剂团聚不利于光催化反应的进行。故选择 6%的 PVA 负载的 TiO_2 纤维膜进行后续实验。

图 1 中(e)图是 50%(以 PVA 的质量计算)的 TiO_2 负载 PVA 的 FE-SEM 图片,(f)图是(e)图的高倍图片。由图中可观察到,所制得的静电纺丝纤维表面变得凹凸不平,纤维上节点增多。这是因为在高压电场的作用下,TiO_2 会随着聚合物溶液一起喷出,形成细流,然后经过溶剂挥发和相分离,形成纳米纤维,在接收板上堆积成纤维膜。当 TiO_2 随着聚合物溶液一起喷出时,TiO_2 会随机分散在纤维表面或者被纤维包裹。裸露在纤维表面的 TiO_2 使纤维变得凹凸不平,这部分 TiO_2 是光催化的主要贡献者。

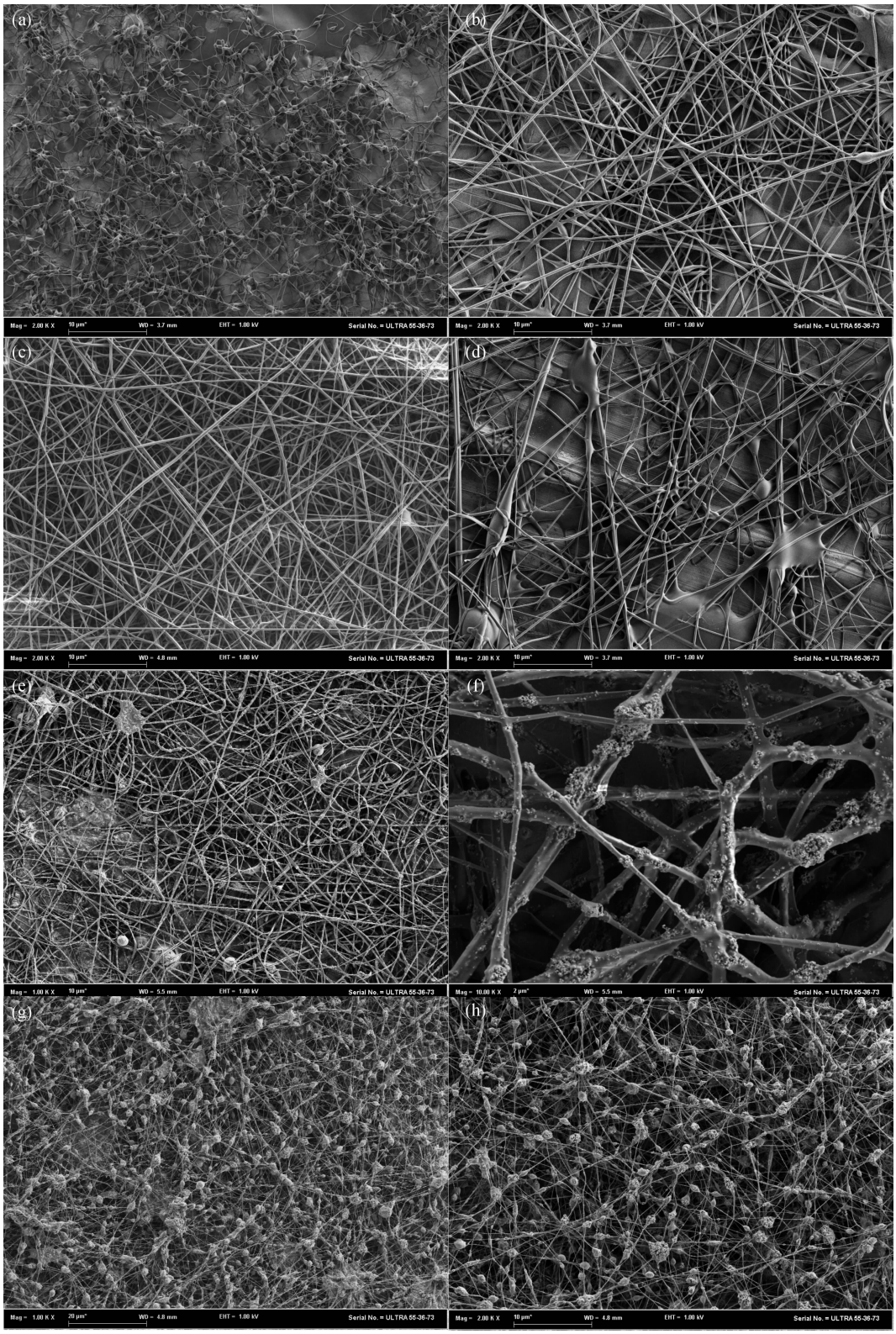


图 1　不同浓度的 PVA 及 TiO_2/PVA 纳米纤维膜 FE-SEM 图

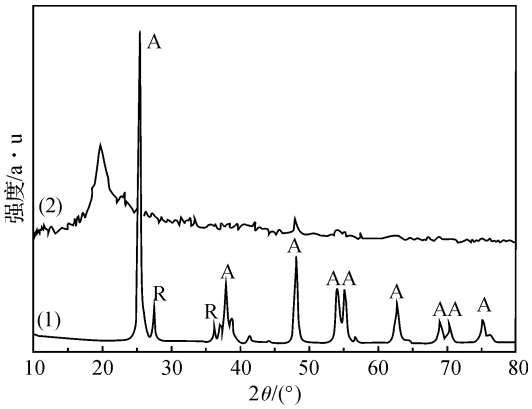
注:(a)4%、(b)6%、(c)8%、(d)10%浓度的 PVA 纤维膜;(e)6%PVA∶TiO_2/PVA 复合纳米纤维膜;(f)6%PVA∶TiO_2/PVA 纤维膜高倍电镜图;(g)4%PVA∶TiO_2/PVA 复合纳米纤维膜;(h)10%PVA∶TiO_2/PVA 纤维膜高倍电镜图

2.2　XRD 分析

图 2 中曲线(1)和曲线(2)分别是和 P25 和 TiO_2/PVA 复合纳米纤维膜的 XRD 谱图。一般 P25 含有锐钛矿和金红石两种晶型,其中锐钛矿相为 85%,金红石相为 15%。曲线(1)在 25.3、37.7、48.1、54.46、56.1°和 63.39°等处的衍射峰与锐钛矿

TiO_2(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)等晶面衍射相一致。而在 27.54、36.06°等处的衍射峰与金红石 TiO_2(110)、(101)等晶面衍射相一致。而在曲线(2)中,在 2θ 为 25.3、48.1°的衍射峰同样在 TiO_2/PVA 复合纳米纤维膜的 XRD 图上可以观察到。说明经过静电纺丝过程,TiO_2 的晶型没有发生变化。

此外曲线(2)2θ 为 19.2°处出现一个较宽的衍射峰,这对应于 PVA 的(101)晶面。衍射峰较宽说明结晶性不好。这是因为在静电纺丝的过程中,溶剂迅速挥发,短时间内就形成纳米纤维,PVA 分子来不及做规整的排列形成结晶。



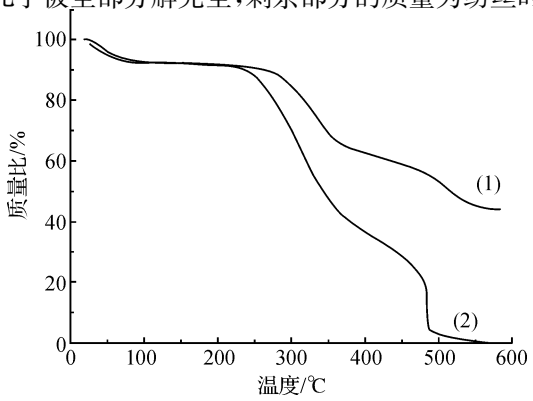
(1) TiO_2,(2) TiO_2/PVA

图 2 TiO_2 和 TiO_2/PVA 纤维膜 XRD 谱图

A 为锐钛矿,R 为金红石

2.3 TG 分析

取一定质量的 TiO_2/PVA 复合纳米纤维膜进行热重分析结果见图 3。从图 3 中曲线(2)可以看出,200℃以前主要是自由水和结合水或者配位水的脱除;200℃以后主要是 PVA 分子的热分解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。从图 3 中曲线(1)可以知道 550℃以后有机物几乎被全部分解完全,剩余部分的质量为纺丝时加



(1)TiO_2/PVA 纤维膜,(2)PVA 纤维膜

图 3 TiO_2 负载的 PVA 纤维膜和 PVA 纤维膜的 TG 曲线

加入的 TiO_2 纳米粒子,从而可以计算得到催化剂的负载率为 48%。

2.4 FTIR 分析

图 4 是 TiO_2 负载的聚乙烯醇纤维膜的红外光谱图。从图 4 中发现,在 3 403、2 940、1 436 cm^{-1}分别对应的是聚乙烯醇分子中的—OH 的伸缩振动、—CH_2—的伸缩振动、—C—H—的弯曲振动,而 1 100 cm^{-1}对应的是和 PVA 结晶有关的振动,650 cm^{-1}出现的吸收峰则是加入聚合物中 TiO_2 分子中的—Ti—O—的伸缩振动。

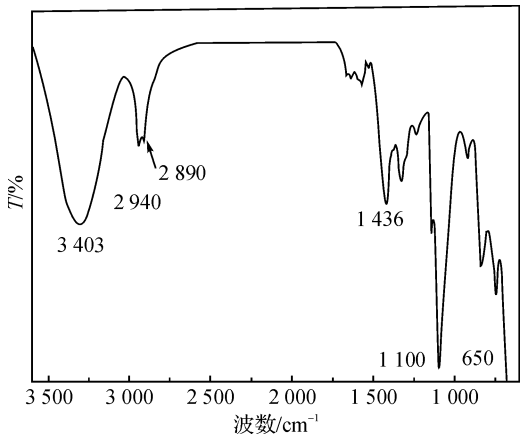
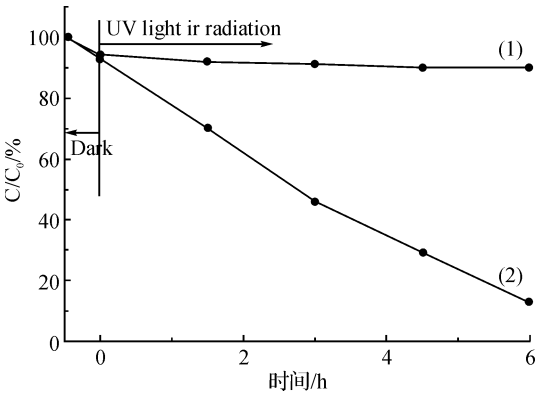


图 4 TiO_2 负载的 PVA 纤维膜的红外曲线

2.5 光催化性能研究

以 TiO_2/PVA 复合纳米纤维膜作为光催化剂,探讨对罗丹明 B 的光催化降解能力,来研究其光催化性能。称取相同规格相同质量的 TiO_2/PVA 复合纳米纤维膜和 PVA 纤维膜置于盛有 20 mL 罗丹明 B 溶液(1×10^{-5} mol/L)的试管中。经足够长时间的暗反应,使吸附达到平衡[9-10],进行光催化实验。将试管放入自制的光催化装置,在静置状态下,用 500 W 汞灯对样品进行照射,每隔一段时间取出试管,检测其中染料含量的变化即对残留的染料溶液



(1)PVA 纤维膜,(2)TiO_2/ PVA 纤维膜

图 5 纤维膜光催化降解 Rh B 的紫外-可见光谱图

进行紫外-可见测试,检测染料溶液的浓度变化。其中 PVA 纤维膜是 6% 的 PVA 直接纺丝得到;TiO_2/PVA 复合纳米纤维膜是 50%TiO_2 负载 PVA 得到的纤维膜。从图 5 中可以发现,经过 450 min 的紫外光照,染料溶液几乎被降解透明(图 6),降解效率达到 86.3%,显示出较高的光催化活性,并且反应完毕后,TiO_2/PVA 复合纳米纤维膜便于回收[11]。

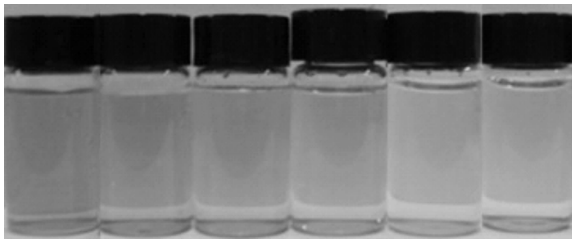


图 6　光催化降解后的染料溶液

3　结　论

a) 通过静电纺丝制备了高孔隙率,大比表面积的纳米纤维膜,并且成功地将 TiO_2 负载在了纤维膜上,便于催化剂的回收。

b) 制备的 TiO_2/PVA 纤维膜对罗丹明 B 有较好的降解效果,光催化活性高。

参考文献:

[1] Frank S N, Bard A. Semiconductor electrodes photoassisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystalline TiO_2 electrodes[J]. J Am Chem Soc, 1977, 99: 4667-4675.

[2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. J Photochem Photobiol C, 2000(1): 1-21.

[3] 杨　辉, 申乾宏, 高基伟. 酞菁敏化混晶 TiO_2 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.

[4] Ikeda S, Kowata Y, Ikeue K, et al. Asymmetrically modified titanium(IV) oxide particles having bothhydrophobic and hydrophilic parts of their surfaces for liquid-liquid dual-phase photocatalytic reactions[J]. Appl Catal A: General, 2004, 265: 69-74.

[5] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chem Rev, 1995, 95: 735-758.

[6] Xu Y, Chen X. Photocatalytic reduction of dichromate over semiconductor catalysts[J]. Chem Ind, 1990, 6: 497-498.

[7] Zhu Y, Zhang L, Wang L, et al. The preparation and chemical structure of TiO_2 film photocatalysts supported on stainless steel substrates via the sol-gel method[J]. J Mater Chem, 2001, 11: 1864-1868.

[8] 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.

[9] Wang Ruiyu, Juan Guo, Chen Dan. "Tube brush'' like ZnO/SiO_2 hybrid to construct a fiexible membrane with enhanced photocatalytic properties and recycling ability [J]. J Mater Chem, 2011, 21: 19375-19380.

[10] Kai Yung, Hong H W, Park J L, et al. Preparation of antimicrobial poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver nanoparticles[J]. Journal of Polymer Science: Part B, 2006, 44: 2468-2474.

[11] Lee K H, Kim K Y, Ryu Y J, et al. Electrospun nanofiber mats of poly(vinyl chloride)/polyurethane polyblends[J]. Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics, 2003,41: 1256-1262.

Photocatalytic Performance Investigation of TiO_2/PVA Nanofibers Prepared by Electrospinning

DING Yuan-wei, WANG Tao, YAO Ju-ming, WANG Sheng

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

Abstract: This paper prepares TiO_2/PVA nanofibers via electrospinning and by using TiO_2 as photocatalysts and PVA as carriers. The as-prepared TiO_2/PVA nanofibers are characterized by FE-SEM, XRD, TG and FT-IR. Furthermore, under UV light irradiation, the authors investigate the photodecomposition of Rhodamine B solution by applying TiO_2/PVA nanofibers as photocatalysts. The results indicate that TiO_2/PVA nanofibers are efficient photocatalysts.

Key words: titanium dioxide; electrospinning; PVA; photocatalysis; nanoparticles

(责任编辑: 张祖尧)