

离心纺丝制备 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维 及其染料降解性能

李亚男^{a,b}, 钟运锦^{a,b}, 蒋丽源^{a,b}, 张 贤^{a,b}, 母情源^{a,b}, 李永强^{a,b,c}

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院、丝绸学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;
c. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 为了降解印染废水中的染料, 将二氧化钛(TiO_2)与聚偏氟乙烯(PVDF)添加至 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮的混合溶液中制备纺丝液, 通过离心纺制备具有光催化降解性能的 TiO_2 /PVDF 纤维。利用场发射扫描电镜(FESEM)观察纤维的表面形态, 采用光化学反应仪测试复合纤维光催化降解染料性能, 运用紫外可见分光光度计分析染料的降解情况。研究表明: 复合纤维表面 TiO_2 的负载量随 TiO_2 质量浓度的增大而增大; 当纺丝液中 TiO_2 与 PVDF 的质量浓度百分比为 6:10 时, 离心纺制出的 TiO_2 /PVDF 复合纤维对染液的脱色率最高, 对亚甲基蓝、罗丹明 B、酸性黑 10B 都具有良好的降解效果, 同时该复合纤维具有良好的可重复使用性。

关键词: 离心纺丝; TiO_2 /PVDF 纤维; 光催化; 染料

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0680-06

0 引 言

随着资源节约型、环境友好型社会概念的提出, 环保问题越来越引起社会的关注。在印染行业快速发展的同时, 有关印染废水的控制与处理已受到人们的高度重视。印染企业中的染液及相关助剂等污染物已成为一类难以去除的环境污染物, 对河流、土壤、生态都造成极大危害。目前采用常用的物理吸附手段无法完全达到有机物的降解目的^[1], 同时生物降解成本高, 流程复杂。二氧化钛(TiO_2)光催化技术近年来备受关注, 该技术采用 TiO_2 进行处理, 不仅能高效地将有机物氧化分解, 且反应条件温和, 具有节能、环保、无二次污染等优势, 同时还具有高光催化活性、强稳定性等特点, 已广泛用于污水治理与修复的研究^[2-3]。

选用合适的 TiO_2 负载基材和高效的负载方式是实现其规模化生产应用的关键^[4-6]。然而, 纳米

TiO_2 粉末型光催化剂无法重复利用, 成本较高^[7-9], 这阻碍了其大规模应用; 同时, 纳米 TiO_2 易团聚而失去光催化活性, 这也给 TiO_2 的规模化生产应用带来了困难。目前, 在国内外, 众多学者在选用合适的 TiO_2 负载基材和高效的负载方式方面做了较多研究。阿山等^[10]综述了近几年不同材料的负载及改性研究, 为更好地开展易回收、再利用、高效的催化剂研究工作提供了参考; Li 等^[11]通过用聚乙烯亚胺对鸡蛋壳(ESM)进行修饰来接枝氨基, 鸡蛋壳和 TiO_2 纳米粒子通过自组装方法将 TiO_2 固定, 最终得到高效率的蛋壳膜复合光催化材料; Su 等^[12]通过静电纺丝成功制备 TiO_2 /PAN 纳米复合纤维, 该纤维具有优良的光催化降解和重复利用性能; Dhanya 等^[13]以壳聚糖为固定化剂, 合成了 TiO_2 /壳聚糖复合材料, 催化剂通过稀盐酸和水洗涤回收, 循环使用三次效率为 65.0%; 罗磊等^[14]采用静电纺丝法制备 PVP/钛酸四正丁酯复合纳米纤维, 经过煅

收稿日期: 2018-05-07 网络出版日期: 2018-09-04

基金项目: 浙江省公益技术应用研究项目(2017C31102); “纺织科学与工程”浙江省重中之重一级学科优秀青年基金项目(2016YXQN08);
浙江省高校大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)项目(2017R406053)

作者简介: 李亚男(1992-), 男, 湖南永州人, 硕士研究生, 主要从事绿色染整新技术方面的研究。

通信作者: 李永强, E-mail: yqqli@163.com

烧最终得到多孔结构 TiO₂ 纳米纤维,然后在紫外灯照射下降解亚甲基蓝 3 h,降解效率可达到 95.2%;Li 等^[15]通过水热法成功将纳米 TiO₂ 负载在 PMMA 上,纳米 TiO₂ 具有较高的比表面积,复合材料在五次连续光降解周期中没有表现出显著的损失,催化剂在第五次降解效率为 94.4%。

目前,对微纳米纤维的制备主要采用静电纺丝法,因其效率低以及需要高压电场等因素,所以生产效率低,产业化成本高,离实际应用还有一定的距离。为实现微纳米纤维的可控、规模化制备,寻求新的方法已变得迫在眉睫。本文利用离心纺丝法制备出具有光催化降解性能的 TiO₂/PVDF 微纳米纤维,选用 PVDF 作为纳米 TiO₂ 的负载基质,将 TiO₂ 负载到微纳米纤维上,研究其染料降解性能,制备出的 TiO₂/PVDF 微纳米纤维不仅具有高的光催化效率,由于 PVDF 纤维强的疏水性从而使其具有好的重复使用效果,这对缓解印染废水所带来的有机物污染问题具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂:聚偏氟乙烯(PVDF, $M_w = 6 \times 10^5$, 上海东氟化工有限公司),N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯,杭州三鹰化学试剂有限公司)、丙酮(分析纯,浙江汉诺化工科技有限公司),P25 型纳米二氧化钛(TiO₂, Sigma aldrich 公司),亚甲基蓝(天津市永大化学试剂有限公司),罗丹明 B(天津市永大化学试剂有限公司),酸性黑 10B(无锡市喜得宝印染助剂有限公司)。

仪器:PL203 型电子天平(Mettler-Toledo 公司),IKA RET basic 型加热磁力搅拌器(广州仪科实验室技术有限公司),Vacuum Oven EQ-6020-FP 型真空干燥箱(合肥科晶材料技术有限公司),VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱测试(德国布鲁克光谱仪器公司),Ultra55 型热场发射扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss SMT Pte Ltd),XPA 系列光化学反应仪(南京胥江机电厂),Lambda 35 型紫外可见分光光度计(美国珀金埃尔默公司)。

1.2 TiO₂/PVDF 复合纤维的制备方法

图 1 为离心纺丝流程图,包括离心纺丝溶液的配制和离心纺丝两个步骤。离心纺丝溶液配制时,首先将质量浓度为 1~6 wt% 的 P25 型 TiO₂ 与质量浓度为 10 wt% 的聚偏氟乙烯(PVDF)两者混合溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮中,控制

DMF 与丙酮的比例为 3:7,于 40~60 °C 下搅拌 24 h 后,即得到分散均匀的离心纺丝溶液。采用自制离心纺丝设备进行纺丝时,其纺丝参数如下:电动机的旋转速度控制为 10000 r/min,喷嘴头为圆柱形,高 3.0 cm,内径 1.7 cm,喷嘴孔径为 0.4 mm,壁厚 8.0 mm,喷嘴孔到收集棒之间的距离控制为 12.0 cm。

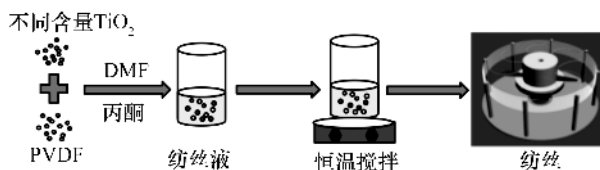


图 1 离心纺丝流程

1.3 测试与表征

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)对 TiO₂/PVDF 微纳米复合纤维形貌进行观察;将纯 P25 型 TiO₂、PVDF 微纳米纤维和 TiO₂/PVDF 微纳米复合纤维通过溴化钾混合压片,采用傅里叶变换红外光谱仪测定 FTIR 光谱以分析化学结构;对所取降解染料样进行紫外可见分光光度计测试以分析染料的脱色情况。

1.4 光催化降解性能评价

将所制备的 TiO₂/PVDF 微纳米复合纤维对其进行染料降解性能测试。以 P25 型 TiO₂/PVDF 微纳米复合纤维为例,将不同含量的 TiO₂ 纤维(0.08 g)浸没于配好的染液中,将染液置于黑暗处,每隔 30 min 取样一次进行吸光度测试,待其达到吸附平衡即可。分别以不同类型染料(亚甲基蓝、罗丹明 B、酸性黑 10B)为降解目标物,配制 15 mg/L 的亚甲基蓝溶液,20 mg/L 的罗丹明 B 溶液和 30 mg/L 的酸性黑 10B 溶液,吸附平衡后,设置 0~6 wt% 的浓度梯度,对 TiO₂/PVDF 微纳米复合纤维进行光催化降解实验。反应条件为:温度 25 °C(循环水控制),汞灯 300 W,实验过程通过磁力搅拌使溶液均匀,定时取样,用紫外分光光度计分别对所取样进行吸光度值测试。染液的脱色率 η 可由式(1)进行计算:

$$\eta/\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: C_0 为染液初始浓度, C_t 为降解 t 时间后染液浓度, η 为染料脱色率。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 在纤维表面的分布

将同种类型(P25 型)不同含量的 TiO₂ 与 PVDF 混合纺丝,制备得到一系列 TiO₂ 质量浓度梯度的

复合纤维。探究其 TiO_2 质量浓度的变化对其在纤维表面分布的影响,以及对纤维直径的影响关系。

图2为负载不同质量浓度 TiO_2 的 PVDF 纤维的 FESEM 图像及纤维直径分布情况。

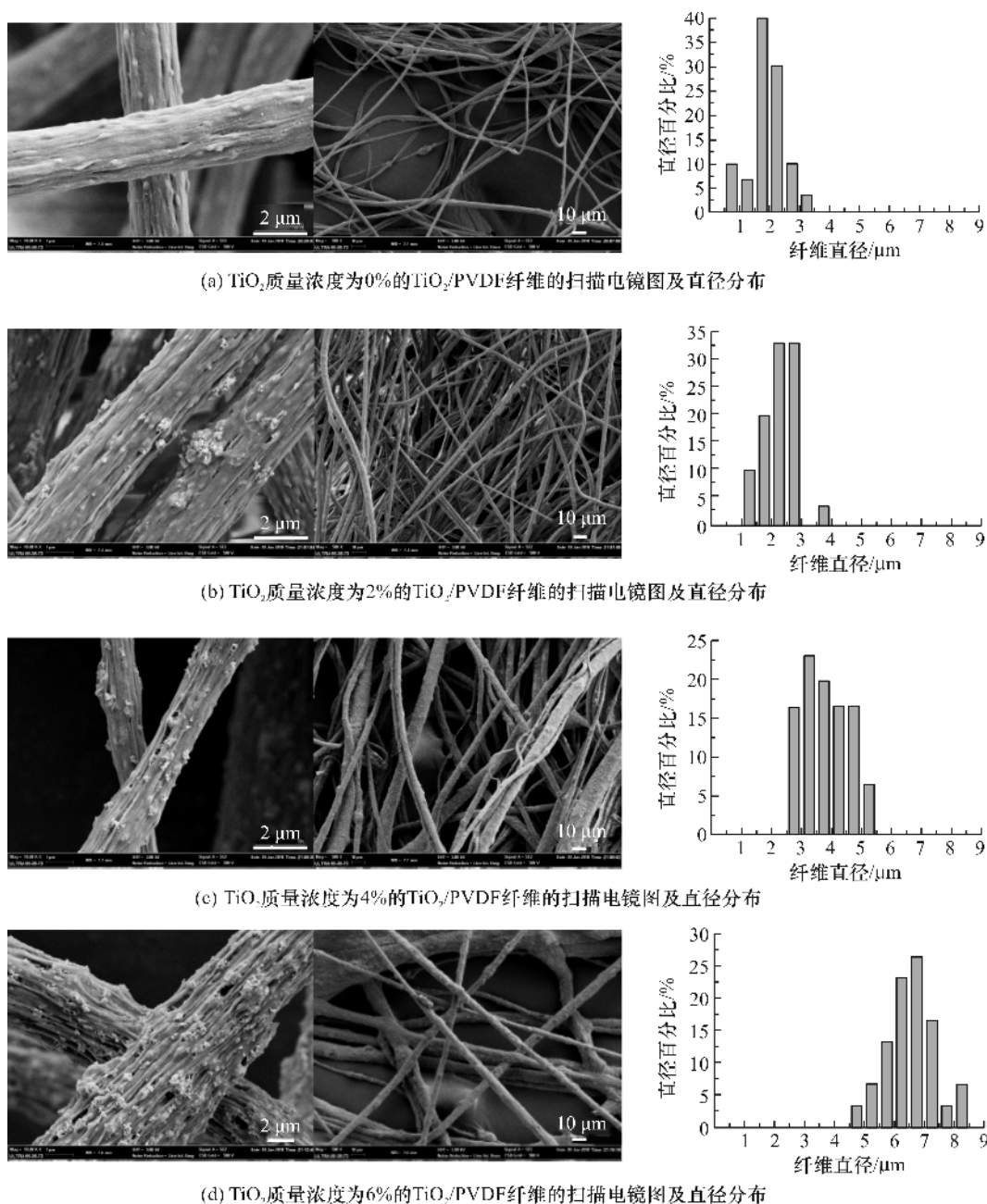


图2 TiO_2 /PVDF 纤维的扫描电镜图及纤维直径分布情况

由图2可知,随着 TiO_2 的质量浓度增大,纤维表面变得更为粗糙,分布在纤维表面的颗粒也越来越密集,纤维直径则随 P25 型 TiO_2 的加入量增加而增大。这可能是由于随着 TiO_2 的质量浓度增大,纺丝液体黏度增大,纤维内部包覆的 TiO_2 量和表面分布的量也会增多,因此纤维的直径随 TiO_2 的质量浓度增大而增大。

为了进一步证明 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维

表面存在纳米 TiO_2 ,对不同 TiO_2 质量浓度制备的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维进行了红外光谱测试^[16],如图3所示。从图3中曲线 a、c、d 和 e 可知,在 670 cm^{-1} 附近均出现了 Ti—O 键吸收峰,且 Ti—O 键吸收峰强度随着二氧化钛含量的增加而增强,而图3中曲线 b 中在 670 cm^{-1} 附近未出现吸收峰,这进一步证明纤维表面裸露的颗粒为 TiO_2 颗粒。

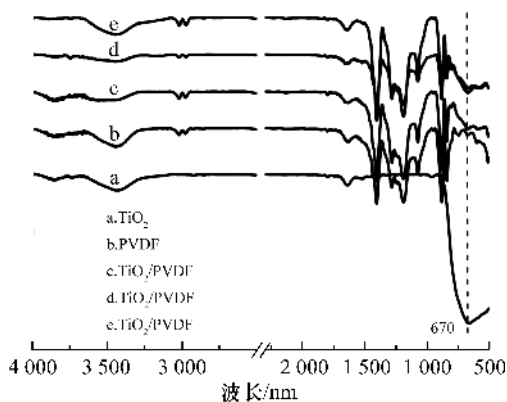


图3 不同质量浓度 TiO_2 制备的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维的红外光谱图

2.2 纤维吸附平衡的探究

将负载不同质量浓度 TiO_2 的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维浸没于配制好的染液中,将染液置于黑暗处,每隔 30 min 取样一次,用紫外可见分光光度计测试所取样的最大吸光度值,直到测得的吸光度值与前一次所取试样最大吸光度值相差保持在 0.1 范围内即可。图 4 为负载不同质量浓度 TiO_2 复合纤维吸附不同时间后染液的吸光度变化曲线。

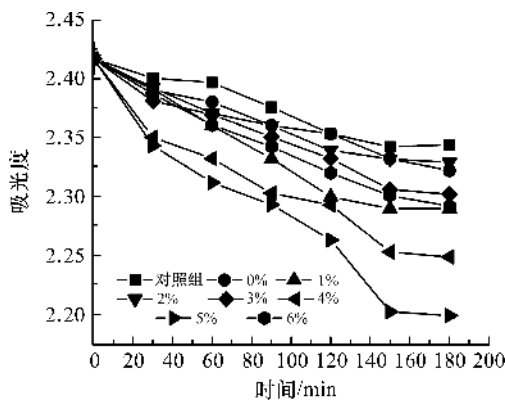


图4 负载不同质量浓度 TiO_2 复合纤维吸附不同时间后染液吸光度的变化曲线

由图 4 可知,在无光照条件下,实验设定取样时间为每 30 min 取一次,共取六组,经过紫外可见分光光度计测试发现,浸渍 150 min 后各样品最大吸光度值均基本达到稳定,这表明经过 3 h 的浸渍后纤维可达到吸附平衡。纤维对染料的物理吸附作用对染料吸光度影响较小,主要是因为所选的 PVDF 制备的纤维具有强的疏水性,其对染料的吸附性能较差,故对待降解染液吸光度影响较小。

2.3 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维的染料降解性能分析

图 5 为不同 TiO_2 质量浓度的微纳米复合纤维对

不同染液的脱色率曲线。图 5(a)显示了在 50 min 时, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对 15 mg/L 亚甲基蓝的脱色率,通过对照组得知 TiO_2 的加入对染液的降解起到明显效果,随着 TiO_2 质量浓度的增加,纤维对染料的降解效率增大,由图中空白对照组可知,紫外光对亚甲基蓝有一定的降解作用,在 30 min 时,亚甲基蓝染液的自脱色率仅为 30%;而负载 TiO_2 的微纳米复合纤维组,在光照条件下,亚甲基蓝的降解速度显著提升,当光照达到 30 min 时, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维组的亚甲基蓝的脱色率已达到 90%,这表明 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维在紫外光的照射下对染液有良好的催化降解效果。同时,由 TiO_2 质量浓度为 0 wt% 的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维降解曲线可知,在光照的情况下,纤维对亚甲基蓝的吸附作用小,同样在 30 min 时间内,对照组与 TiO_2 质量浓度为 0 wt% 的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维的降解曲线图基本重合,可见纤维对亚甲基蓝的吸附对脱色率影响基本可忽略,这表明 TiO_2 在亚甲基蓝降解反应过程中起重要作用。图 5(b)与图 5(c)分别是对 20 mg/L 的罗丹明 B 和 30 mg/L 的酸性黑 10B 染液脱色率曲线,由图可见, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对罗丹明 B 与酸性黑 10B 染液均具有明显的降解效果。由图 5(b)可知,当降解时间为 30 min 时其对染料的脱色率达到 80%,与未加入 TiO_2 的微纳米复合纤维相比其脱色效果明显,而当延长光照时间到 60 min 时,二氧化钛含量为 6 wt% 的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对罗丹明 B 的脱色率可达到 95% 以上。由图 5(c)可知,待降解酸性黑 10B 染液浓度较高,降解时间为 30 min 时其对酸性黑 10B 染液的脱色率为 50%,当延长光照时间至 90 min 后, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对酸性黑 10B 染液的脱色率可达到 85%。综上, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对不同类别的常用染液均有良好的光催化降解效果,且对高浓度的染液也具有较好的降解效果。

2.4 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维的重复使用性能分析

为了考察复合纤维的重复使用性能,以 15 mg/L 亚甲基蓝染液为降解对象,300 W 汞灯为光源,将第一次降解亚甲基蓝的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维进行多次降解实验,每次降解 90 min 后取出 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维,清水冲洗、烘干,再用于下次降解实验。图 6 展示了同一份纤维多次降解亚甲基蓝的结果。

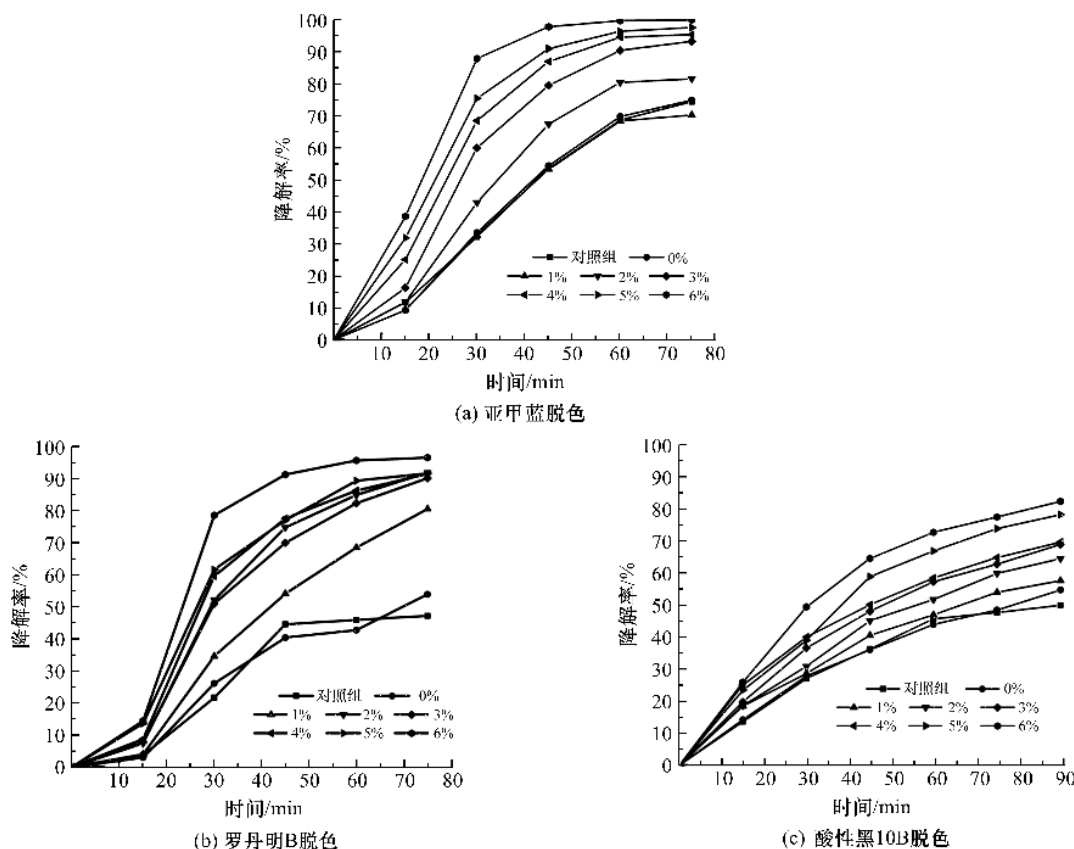


图5 不同 TiO_2 质量浓度的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对不同染料的脱色率曲线

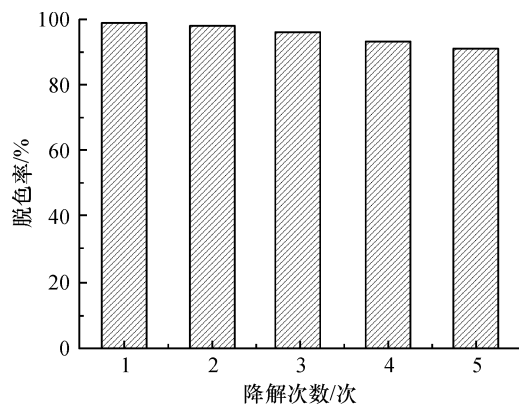


图6 同一份纤维多次降解亚甲基蓝的结果

由图6可知,同一份 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维经过多次实验其对亚甲基蓝的脱色率随次数的增加略有下降,但经过五次降解后仍能达到90%的脱色率。其脱色率下降主要有以下两种原因导致:一种是 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维在染液中处于旋转搅拌的过程,纤维表面的 TiO_2 会有所脱落;再一种是纤维表面沉积了降解后的有机物,部分 TiO_2 颗粒被覆盖,无法有效跟紫外光接触,从而影响催化降解效果。

综上所述,本文制备所得 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维稳定性较好,负载在纤维上的 TiO_2 纳米颗粒具有一定牢度, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维

经多次使用降解效果仍较好,能长时间保持光催化活性,具有良好的重复使用性能。

3 结论

本文针对环境中染料污染问题严重,传统 TiO_2 纳米粉体光催化剂易团聚、难回收和难再利用等缺陷,提出了一种离心纺丝负载纳米 TiO_2 制备催化降解染料材料的新方法,主要研究结论如下:

a) 离心纺丝可成功将 TiO_2 负载到 PVDF 纤维表面,且随着 TiO_2 含量的增加,纤维表面负载也越多;

b) 染料降解实验结果表明, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维均对亚甲基蓝、罗丹明 B、酸性黑 10B 表现出良好的光催化降解效果;

c) TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维具有良好可重复使用性,重复使用 5 次后其光催化降解效果良好,对亚甲基蓝染液的脱色率仍保持在 90% 以上。

参考文献:

- [1] 许凤秀,冯光建,刘素文,等. TiO_2 降解有机染料废水的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2008,27(5):991-995.
- [2] Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO_2 nanotubes: Synthesis and applications[J]. Angewandte Chemie International Edition,2011,50(13):2904-2939.

- [3] Liu K, Cao M, Fujishima A, et al. Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications[J]. Chemical Reviews, 2014, 114 (19): 10044-10094.
- [4] Guo Y, Jin Y J, Wu H M, et al. Preparation and photocatalytic properties of supported TiO₂ photocatalytic material[J]. Spectroscopy & Spectral Analysis, 2015, 35 (6): 1677-1681.
- [5] 刘晶晶, 宋存义, 童震松. TiO₂-rGO 制备及其对亚甲基蓝溶液的降解[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4890-4896.
- [6] Jo W K, Kang H J. Aluminum sheet-based S-doped TiO₂ for photocatalytic decomposition of toxic organic vapors [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35 (7): 1189-1195.
- [7] Khan M M, Ansari S A, Pradhan D, et al. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 2(3): 637-644.
- [8] Wu R J, Liu Y S, Lai H F, et al. Promotion effect of Pd on TiO₂ for visible light photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(9): 6792-6799.
- [9] Yang S B, Chun H H, Tayade R J, et al. Iron-functionalized titanium dioxide on flexible glass fibers for photocatalysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and -xylene (BTEX) under visible- or ultraviolet-light irradiation[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2015, 65(3): 365-373.
- [10] 阿山, 于丹丹, 白杰, 等. 环境领域的二氧化钛基光催化剂负载和改性技术研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36 (11): 4043-4050.
- [11] Li Y, Zhou J, Fan Y, et al. Preparation of environment-friendly 3D eggshell membrane-supported anatase TiO₂ as a reusable photocatalyst for degradation of organic dyes[J]. Chemical Physics Letters, 2017, 689: 142-147.
- [12] Su C, Tong Y, Zhang M, et al. TiO₂ nanoparticles immobilized on polyacrylonitrile nanofibers mats: A flexible and recyclable photocatalyst for phenol degradation[J]. Rsc Advances, 2013, 3(20): 7503-7512.
- [13] Dhanya A, Aparna K. Synthesis and evaluation of TiO₂/chitosan based hydrogel for the adsorptional photocatalytic degradation of azo and anthraquinone dye under UV light irradiation[J]. Procedia Technology, 2016, 24: 611-618.
- [14] 罗磊, 陈克, 乔辉, 等. 多孔结构 TiO₂ 纳米纤维的制备及光催化性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(2): 2101-2104.
- [15] Li Y, Zhao H, Yang M. TiO₂ nanoparticles supported on PMMA nanofibers for photocatalytic degradation of methyl orange [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2017, 508: 500-507.
- [16] 邹超. 离心纺丝制备可控微/纳结构超疏水纤维的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 26-27.

Preparation of TiO₂/PVDF micro-nano composite fiber by centrifugal spinning and dye degradation properties

LI Yanan^{a,b}, ZHONG Yunjin^{a,b}, JIANG Liyuan^{a,b}, ZHANG Xian^{a,b}, MU Qingyuan^{a,b}, LI Yongqiang^{a,b,c}

(a. Silk Institute, College of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; c. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to degrade the dye in printing and dyeing wastewater, titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles and polyvinylidene fluoride (PVDF) were added into the mixed solution of N, N-dimethylformamide (DMF) and acetone to prepare spinning solution. TiO₂/PVDF fibers with photocatalytic degradation performance were prepared through centrifugal spinning. Then, the morphology of TiO₂/PVDF fibers was characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM) and the photocatalytic degradation performance of fibers was tested by a photochemical reaction instrument. The ultraviolet-visible spectrophotometer was used to analyze the degradation of the dye. The results showed that the load of TiO₂ on the surface of the composite fiber increased with the increase of TiO₂ concentration. When the mass concentration percentage of TiO₂ and PVDF was 6 : 10, TiO₂/PVDF fibers showed the highest decoloring rate for the dye liquid, and had the good degradation effect on methylene blue, rhodamine B and acid black 10B. Simultaneously, the TiO₂/PVDF fibers were found to have great reusability.

Key words: centrifugal spinning; TiO₂/PVDF fibers; photocatalysis; dye

(责任编辑: 刘国金)