

柔性 YSZ-TiO₂ 纳米纤维膜的制备 及其光催化性能研究

白 莹 毛 雪 俞建勇 丁 彬*

(东华大学材料科学与工程学院,上海 201620)

摘 要 采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为模板聚合物、醋酸锆[Zr(Ac)₄]为锆源、六水合硝酸钇[Y(NO₃)₃·6H₂O]为稳定剂,通过均质处理的方法在前驱体溶液中加入二氧化钛纳米颗粒(TiO₂-NPs)并利用静电纺丝技术及煅烧工艺制备了掺杂 TiO₂-NPs 的柔性钇稳定氧化锆(YSZ-TiO₂)纳米纤维膜,并研究了其对亚甲基蓝(MB)的降解效果。研究结果表明:在 MB 溶液浓度为 10mg/L,降解时间为 70min, TiO₂-NPs 用量为 8%条件下,制得的柔性 YSZ-TiO₂ 纳米纤维膜对 MB 的降解率最高达到 95%,有望应用在污水处理等领域。

关键词 静电纺丝,均质处理,光催化, TiO₂-NPs, 柔性 YSZ 纳米纤维膜

Preparation and photocatalytic performance of flexible YSZ-TiO₂ nanofibrous membrane

Bai Ying Mao Xue Yu Jianyong Ding Bin

(College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Poly (vinyl pyrrolidone) (PVP), zirconium acetate [Zr (Ac)₄], and yttrium nitrate hexahydrate [Y(NO₃)₃·6H₂O] were selected as polymer template, zirconium source and stabilizer, respectively. Additionally, TiO₂-NPs was introduced into precursor solution by homogenization treatment process. Finally, self-standing YSZ-TiO₂ nanofibrous photocatalyst membrane material were prepared for ultraviolet photocatalyst by a facile combination of electrospinning technique and calcination process, and the degradation effect of fiber membrane on methylene blue (MB) was studied. Among the various membranes, the YSZ-TiO₂ nanofibrous membranes with the 8wt% content of TiO₂-NPs showed the best UV photocatalytic performance for photocatalytic degradation of MB, which can up to 95% in 70min. It was expected to be used in sewage treatment and other fields.

Key words electrospinning, homogenization treatment, photocatalyst, TiO₂-NPs, flexible YSZ nanofibrous membrane

自 1972 年 Fujishima 等发现 n 型 TiO₂ 可在紫外光照射下将水(H₂O)光催化分解成氢气(H₂)和氧气(O₂)以来^[1], TiO₂ 光催化材料得到了快速发展,同时也推动了半导体光催化技术的发展。科研人员对 TiO₂ 光催化材料展开了大量研究,先后研究了 TiO₂ 光催化材料对水中各种染料的光催化降解效果以及在杀菌和自清洁领域的应用。与其他半导体催化材料相比, TiO₂ 光催化剂不但催化活性高,且兼具化学性质稳定、生物相容性好、价格低廉、无毒无害、耐酸碱性好、降解彻底和抗光腐蚀能力等

性能,因此在环境净化、涂料、污水处理、抗菌杀菌、气体传感器以及光电器件等领域受到科研人员的广泛关注^[2-3]。

TiO₂ 多以粉末、颗粒形式使用或将其负载到载体上使用,极易造成二次污染,且难以实现回收再利用,这些缺陷严重制约了 TiO₂ 光催化材料的应用与发展。常用的 TiO₂ 制备方法包括模板法、水热合成法^[4]、溶胶-凝胶法^[5-10]、气相法^[11]、化学沉淀法和静电纺丝法^[12-14]等。不同的制备方法及工艺制备的 TiO₂ 光催化材料,其晶型、比表面积以及晶粒尺

基金项目:国家自然科学基金(51322304)

作者简介:白莹(1991-),女,硕士,主要从事新型光催化纳米纤维材料的制备和研究。

联系人:丁彬(1975-),男,博士,教授,主要从事功能纳米纤维材料研究。

寸等都存在较大的差异。

针对 TiO_2 光催化材料存在二次污染且难以回收利用的缺陷,本研究利用静电纺丝法,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为模板聚合物、醋酸锆 $[\text{Zr}(\text{Ac})_4]$ 为锆源,并添加六水合硝酸钇 $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为稳定剂,首次利用均质处理技术对含 TiO_2 -NPs 的前驱体溶液进行均匀化分散处理,然后通过调节前驱体溶液中 TiO_2 -NPs 含量,优化纺丝工艺和煅烧工艺,制得以钇稳定的氧化锆(YSZ)纳米纤维为骨架负载 TiO_2 -NPs 的柔性 YSZ- TiO_2 纳米纤维膜。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

$\text{Zr}(\text{Ac})_4$ (分析纯, Zr 含量 15% ~ 16%)、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99.9%)、 TiO_2 -NPs (锐钛矿, 粒径 5~10nm)、PVP ($M_w = 130$ 万), 阿拉丁试剂有限公司。

全自动静电纺丝机(DXES-01 型), 上海东翔纳米科技有限公司; 电子天平(AL104-IC 型), 梅特勒-托利多仪器有限公司; 恒温磁力搅拌器(81-2 型), 上海司乐仪器有限公司; 真空干燥箱(DZF-6020B 型), 上海齐欣科学仪器有限公司; 马弗炉(XL-100 型), 上海意丰电炉有限公司; 数显分散仪(T25 型), 上海万捷科技有限公司。

1.2 样品制备

首先配制静电纺丝前驱体溶液, 称取 10g $\text{Zr}(\text{Ac})_4$ 于试剂瓶中, 再称取 0.2533g PVP 粉末, 边搅拌边加入到盛有 $\text{Zr}(\text{Ac})_4$ 的试剂瓶中。待 PVP 完全溶解后, 边搅拌边加入 0.7558g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 待其完全溶解后, 边搅拌边缓慢加入一定量的 TiO_2 -NPs, 充分搅拌 5~8h 后得到具有不同 TiO_2 -NPs 含量 [1% (wt, 质量分数, 下同)、3%、8%、12%] 的前驱体溶液。随后, 对前驱体溶液进行均质处理, 采用数显分散仪(T25 型, 上海万捷科技有限公司)对上述前驱体溶液进行分散处理, 转速为 8000r/min, 分散时间为 10min。利用静电纺丝技术制备杂化纳米纤维膜, 静电纺丝装置由灌注装置、高压电源以及接收装置组成。纺丝参数为电压 30kV, 灌注速度 1mL/h, 接收距离 25cm, 滑台速度 100cm/min, 温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 湿度 $(45 \pm 2)\%$ 。然后将制得的 YSZ- TiO_2 /PVP 杂化纳米纤维膜采用真空烘箱(DZF-6020B 型, 上海齐欣科学仪器有限公司)70℃干燥 2h, 去除残留的溶剂。最后, 采用马弗炉(XL-100 型, 上海意丰电炉有限公司)对杂化纤维

膜在空气气氛下进行高温煅烧, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 最高煅烧温度为 800°C , 在该温度保持 2h, 自然冷却至室温, 最终制得柔性 YSZ- TiO_2 纳米纤维膜。

根据静电纺丝前驱体溶液中 TiO_2 -NPs 的不同含量(1%、3%、8%、12%)制得的 YSZ- TiO_2 纳米纤维膜分别命名为 YSZ- TiO_2 -1、YSZ- TiO_2 -3、YSZ- TiO_2 -8、YSZ- TiO_2 -12。

1.3 样品表征

采用光学显微镜(BH2-UMA 型, Olympus 公司)对分散前后的前驱体溶液进行分析; 采用 X 射线衍射分析仪(XRD, D8 Advance 型, 德国布鲁克公司)对样品进行物相分析并测定样品的晶体结构; 采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型, 日本日立公司)对样品的形貌结构进行表征; 采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-mini 1240 型, 日本岛津公司)对样品的光催化活性进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

柔性 YSZ- TiO_2 -8 纳米纤维膜的 SEM 图见图 1。从图可以看出, 在 TiO_2 -NPs 用量为 8% 的条件下, 制得的柔性 YSZ- TiO_2 -8 纳米纤维膜表现出良好的柔性, 且颗粒分布较为均匀。

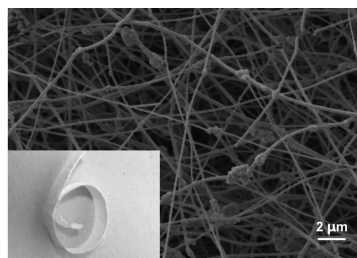
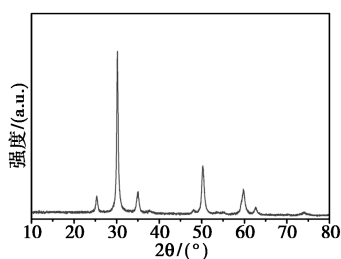


图 1 柔性 YSZ- TiO_2 -8 纳米纤维膜的 SEM 图

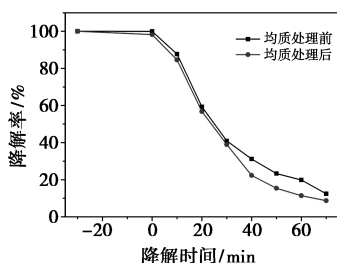
2.2 XRD 分析

柔性 YSZ- TiO_2 -8 纳米纤维膜的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出, 柔性 YSZ- TiO_2 -8 纳米纤维膜在 $2\theta = 30.2^\circ$ 、 34.7° 、 50.2° 、 59.9° 、 62.7° 和 74.2° 处均出现明显的衍射峰, 与标准卡片(JCPDS No. 48-0224)对比, 分别对应 ZrO_2 四方晶相的 (101)、(002)、(200)、(211)、(202)、(220) 衍射面^[15]; 同时在 $2\theta = 25.8^\circ$ 、 62.7° 处出现的衍射峰, 与标准卡片 JCPDS No. 21-1272 相比, 分别对应 TiO_2 的锐钛矿相 (101)、(204) 衍射面^[16]。研究结果表明: 柔性 YSZ- TiO_2 -8 纳米纤维膜中含有四方晶相的 ZrO_2 和锐钛矿相的 TiO_2 。

图2 柔性 YSZ-TiO₂-8 纳米纤维膜的 XRD 谱图

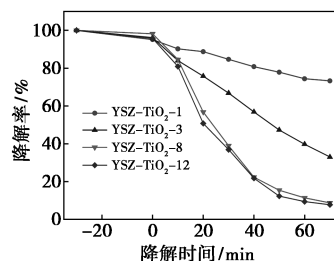
2.3 光催化性能分析

对前驱体 TiO₂-NPs 溶液进行均质处理在一定程度上能提高柔性 YSZ-TiO₂ 纳米纤维膜的光催化活性,这主要是由于均质处理过程使得 TiO₂-NPs 纳米颗粒的分散更均匀,光催化活性也随之提高。TiO₂-NPs 进行均质处理前后制得的柔性 YSZ-TiO₂-8 纳米纤维膜对 MB 的降解率曲线见图 3。从图可以看出,对前驱体 TiO₂-NPs 溶液进行均质处理在一定程度上提高了柔性 YSZ-TiO₂-8 纳米纤维膜的光催化活性,这主要是由于均质处理过程使得 TiO₂-NPs 纳米颗粒的分散更均匀,光催化活性也随之提高。在 MB 溶液浓度为 10mg/L,降解时间为 70min 条件下,柔性 YSZ-TiO₂-8 纳米纤维膜对 MB 的降解率最高达到 95%。

图3 TiO₂-NPs 进行均质处理前后制得的 YSZ-TiO₂-8 纳米纤维膜对 MB 的降解率曲线图

在 MB 溶液浓度为 10mg/L,不同 TiO₂-NPs 用量制得的柔性 YSZ-TiO₂ 纳米纤维膜对 MB 的降解率曲线见图 4。从图可以看出,随着降解时间的延长,不同 TiO₂-NPs 用量制得的柔性 YSZ-TiO₂ 纳米纤维膜对 MB 的降解率先呈平稳增长态势,10min 后降解率呈快速增长态势,在 MB 溶液浓度为 10mg/L,降解时间为 70min 条件下,TiO₂-NPs 用量为 8% 和 12% 制得的柔性 YSZ-TiO₂-8 纤维膜和柔性 YSZ-TiO₂-12 纳米纤维膜对 MB 的降解率最高都达到 95%。研究结果表明:当 TiO₂-NPs 用量较低(1%)时,对 MB 的降解率较低,增加 TiO₂-NPs 用量可使纤维膜上的活性位点增多^[17],能显著提升纤维膜的光催化性能;而当 TiO₂-NPs 的用量

较高(8%)时,纤维膜对 MB 的降解率达到最高,继续提高 TiO₂-NPs 用量会使得纤维膜上颗粒由均匀分散转向团聚,活性位点无法显著增加,因此当 TiO₂-NPs 用量增大到一定程度时,光催化性能基本保持不变。综合柔性 YSZ-TiO₂ 纤维膜的性能,避免二次污染,TiO₂-NPs 用量为 8% 制得的柔性 YSZ-TiO₂-8 纤维膜的性能最佳。

图4 不同 TiO₂-NPs 用量制得的柔性 YSZ-TiO₂ 纳米纤维膜对 MB 的降解率曲线图

3 结论

结合静电纺丝技术及煅烧工艺,通过引入均质分散处理技术成功制备了一系列柔性的 YSZ-TiO₂ 纳米纤维光催化膜材料。均质分散处理技术的引入使得掺杂 TiO₂ NPs 的前驱体溶液可均匀稳定保持超过 8h。通过对比不同 YSZ-TiO₂ 纳米纤维光催化膜材料的光催化性能,优选出 YSZ-TiO₂-8 纳米纤维膜,其兼具柔性和优异的光催化性能,可在 75min 内实现对 MB 的降解效率超过 95%,同时纤维膜极佳的柔性能够避免在使用过程引起的二次污染问题,可实现重复使用,该纤维膜材料可实现对有机染料的有效降解,有望应用在污水处理等领域。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] Andronic L, Isac L, Duta A. Photochemical synthesis of copper sulphide/titanium oxide photocatalyst[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2011, 221(1): 30-37.
- [3] 王兴雪. 二氧化钛光催化性能研究及纳米复合材料的制备[D]. 上海: 复旦大学, 2008.
- [4] 姚建峰, 宋军, 李平, 等. 以廉价 Ti(SO₄)₂ 为钛源制备锐钛型 TiO₂ 纤维[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 425-430.
- [5] 余家国, 赵修建, 叶晓川, 等. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 纳米薄膜及其光催化性能的研究[J]. 光学技术, 1998(4): 17-19.
- [6] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets[J]. Nature, 2008, 453(7195): 638-641.

(下转第 74 页)