

# TiO<sub>2</sub> 纳米管包覆聚乙烯醇凝胶微球的 制备及性能研究

周海鸥 张璟焱

(安徽建筑大学材料与化学工程学院,合肥 230601)

**摘 要** 通过水热法制备了二氧化钛纳米管(TNT),并使用油酸对其表面进行改性。以改性 TNT 为稳定剂, W/O 型 Pickering 乳液为模板,通过冻融法制备了聚乙烯醇/二氧化钛纳米管(PVA/TNT)复合微球。采用高分辨透射电子显微镜、扫描电子显微镜、X 射线能谱仪、热重分析仪等对改性 TNT 和 PVA/TNT 复合微球的结构及形貌进行了表征,选择亚甲基蓝溶液作为模拟废水,对 PVA/TNT 复合微球光催化降解性能进行了研究。结果表明:改性 TNT 能很好地稳定 W/O 型 Pickering 乳液,以该乳液为模板可以制备出壳层包覆 TNT、内核为聚乙烯醇凝胶的复合微球。PVA/TNT 复合微球对亚甲基蓝具有良好的吸附及光催化降解性能。

**关键词** TiO<sub>2</sub> 纳米管,聚乙烯醇,Pickering 乳液,复合微球,光催化降解

## Preparation and property of PVA hydrogel microsphere covered by TiO<sub>2</sub> nanotube

Zhou Haiou Zhang Jingyan

(School of Minerals & Chemical Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei 230601)

**Abstract** TiO<sub>2</sub> nanotubes (TNT) were obtained via hydrothermal method and modified by oleic acid. Subsequently, with W/O pickering emulsion stabilized by modified TiO<sub>2</sub> nanotubes as template, PVA/TNT composite microspheres were prepared through freeze-thaw method. TiO<sub>2</sub> nanotubes and PVA/TNT microspheres were characterized by HRTEM, SEM, EDS, TG and the photocatalytic degradation performance of PVA/TNT microspheres was evaluated in methylene blue solution. The results confirmed that PVA hydrogel microspheres covered by TiO<sub>2</sub> nanotubes were successfully prepared, which showed good adsorption and photocatalytic degradation performance.

**Key words** TiO<sub>2</sub> nanotube, PVA, Pickering emulsion, composite microsphere, photocatalytic degradation

光催化降解技术已成为水处理领域的重要研究方向之一<sup>[1-4]</sup>。由于光催化反应一般发生在光催化剂表面,因此如何增加光催化体系的表面活性区域,以利于光催化反应过程中的能量转移<sup>[5-6]</sup>是光催化降解技术中需要解决的重要问题。为构筑具有更大表面活性区域的光催化体系,通常采用的方法是将纳米尺寸的光催化剂分散在溶液中以增大比表面积,但是这又给后期的分离工作带来很大困难。与传统的溶液分散体系相比, Pickering 乳液由于独特的性能,为新型光催化体系的构筑提供了可能性。

Pickering 乳液是指以固体颗粒稳定的乳液体

系<sup>[7]</sup>。在 Pickering 乳液体系中,胶体尺寸(1~100nm)的固体粒子自发组装在油水界面降低了界面张力,从而代替传统的表面活性剂起到稳定作用。如果利用物理或者化学的方法使乳滴内核固化,则可以利用 Pickering 乳液为模板,制备出具有特殊结构的复合微球<sup>[8-14]</sup>。

作为一种金属氧化物半导体材料, TiO<sub>2</sub> 因具有活性高、稳定性好、价廉易得、对人体无害等优点而成为最受重视并广泛使用的一种光催化剂<sup>[15]</sup>。本研究以 TiO<sub>2</sub> 纳米管(TNT)稳定的 W/O 型 Pickering 乳液为模板,通过循环冻融使乳滴内的聚乙烯醇(PVA)水溶液凝胶化,制备了兼具吸附与光催化降

解性能的 PVA/TNT 复合微球,以期为高效光催化材料的制备及应用提供实验和理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

TiO<sub>2</sub>(化学纯),无定形,国药集团化学试剂有限公司;PVA,化学纯,天津博迪化学试剂有限公司;亚甲蓝(MB)、正己烷、油酸、乙醇、氢氧化钠均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;盐酸(浓度 36%),国药集团化学试剂有限公司;实验用水均为去离子水。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 TNT 的制备及改性

称取一定量 TiO<sub>2</sub> 粉末加入浓度为 10mol/L 氢氧化钠溶液中,超声 2h 后得到乳白色分散液。将分散液转移至高压釜,置于烘箱在 150℃反应 20h。将产物取出后用大量去离子水洗涤至 pH 接近 7,并用稀盐酸调节 pH 等于 3 左右,磁力搅拌 24h 后经抽滤、洗涤,干燥即得 TNT。将一定量 TNT 加入 100mL 去离子水中,超声分散均匀后转移至四口瓶,缓慢滴加一定量油酸,于 60℃反应 6h,冷却后离心,用乙醇和去离子水洗涤,经真空低温干燥得到改性 TNT。

#### 1.2.2 PVA/TNT 复合微球的制备

首先将一定量 PVA 加入 100g 去离子水中,90℃水浴加热至完全溶解。将一定量改性 TNT 加入正己烷中,超声分散 30min。随后将 1mL PVA 水溶液加入到 10mL TNT 分散液中,手摇振荡得到 W/O 型 Pickering 乳液。将 Pickering 乳液于 -18℃冷冻 8h,随后置于 25℃水浴中解冻 3h,循环若干次后得到以 TNT 为壳、PVA 水凝胶为内核的复合凝胶微球。离心处理使微球和油相分离,移去上层正己烷,用乙醇和去离子水反复洗涤,然后将微球重新分散在水相中,冷冻干燥后得到 PVA/TNT 复合微球。PVA/TNT 复合微球的制备配方见表 1。

表 1 PVA/TNT 复合微球制备配方

| 样品<br>编号 | 水相     |      | 油相     |        |
|----------|--------|------|--------|--------|
|          | PVA/mg | 水/mL | 正己烷/mL | TNT/mg |
| SM1      | 80     | 1    | 10     | 100    |
| SM2      | 80     | 1    | 10     | 50     |
| SM3      | 80     | 1    | 10     | 20     |

#### 1.2.3 PVA/TNT 复合微球的溶胀率测定

称取一定量复合微球样品,加入去离子水,恒温静置,每隔一段时间取出,用滤纸吸去表面水分,称重,直到质量不变为止。复合微球溶胀率计算方法见式(1):

$$Q_t = (W_t - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, $Q_t$  为  $t$  时刻复合微球溶胀率,%; $W_t$  为  $t$  时刻复合微球质量,g; $W_0$  为干燥至恒重时复合微球质量,g。

#### 1.2.4 PVA/TNT 复合微球的光催化降解性能

将一定量 PVA/TNT 复合微球分散在 50mL 质量浓度为 20mg/L 的 MB 水溶液中,使用紫外灯(WHF-203 型,波长  $\lambda = 365\text{nm}$ ,功率 12W)作为光源,首先在暗室中磁力搅拌 15min 达到吸附平衡,随后每隔 5min 取 5mL 溶液,离心后使用紫外-可见光吸收光谱仪(UV-2550 型,ShimadzuCorp)测定吸光度。

### 1.3 分析与表征

通过配有数码相机(WV-CP460/G 型,日本 Panasonic)和图像分析软件的显微镜(北京 TECH 仪器有限公司)采集样品光学显微照片;采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM,JEM-2100F 型,日本电子株式会社)分析样品结构,将超声分散的样品滴在铜网上干燥后进行观察;采用场发射扫描电子显微镜(SEM,SIRION200 型,美国 FEI 公司)分析样品微观形貌,先将样品表面喷金处理,然后在 10kV 加速电压下测试;采用热重分析仪(TG,TG209F3 型,德国 NETZSCH 公司)分析样品热稳定性能,升温速率 10℃/min,测试温度 20~800℃;采用静态接触角测试仪(KrussK100 型,德国 Krussk 公司)测量样品表面接触角,将粉体压片成膜后置于测试台上,随后滴加 1 $\mu$ L 去离子水,测量表面接触角;采用 X 射线能谱仪(EDS,ESCALAB 250X 型,美国 Thermo 公司)分析样品元素分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HRTEM 分析

图 1(a)为所制 TNT 的 HRTEM 图。由图可以看出,TNT 呈两端开口的中空管状结构,尺寸分布较为均匀,长度约为 150nm,直径约为 5nm。从局部放大图[见图 1(b)]可以清晰地看到管壁上的晶格条纹,沿着轴向的(010)晶面间距为 0.37nm,符合锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 晶型特征。图 1(c)中(101)、(004)和(200)晶面的电子衍射花样,进一步证实了

TNT 的晶型结构为锐钛型。

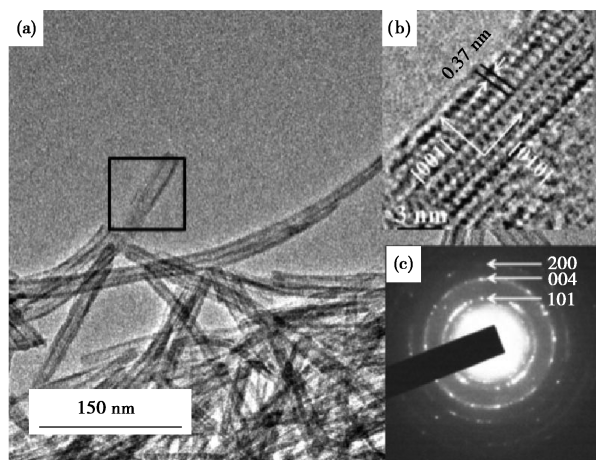


图 1 TNT 的 HRTEM 图(a)、局部放大图(b)及电子衍射花样图(c)

## 2.2 改性 TNT 的表面性质

在 Pickering 乳液中,固体颗粒的表面润湿性是影响其类型和稳定性的重要因素,只有当固体颗粒表面同时具有亲水性和亲油性时,才能得到稳定的 Pickering 乳液,且当表面接触角略大于  $90^\circ$  时,更容易形成油包水型乳液。利用水热法制备的 TNT 其表面含有大量羟基,具有很强的亲水性,因此需对其表面进行改性。实验过程中使用油酸对 TNT 进行表面改性,通过控制油酸的接枝量调节 TNT 的表面润湿性。图 2(a)为改性 TNT 的 SEM 图。由图可以看出,改性过程对 TNT 形态和尺寸没有明显影响。图 2(b)为改性 TNT 的 EDS 谱图。由图可以看出,TNT 表面除了 Ti 和 O 元素之外,还存在大量 C 元素,说明有机基团被成功引入到 TNT 表面。改性 TNT 表面接触角为  $100^\circ$  左右[见图 2(c)],适合用来稳定 W/O 型乳液。

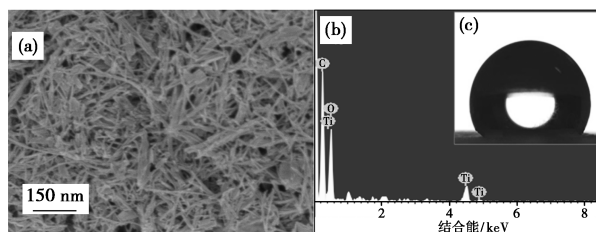


图 2 改性 TNT 的 SEM 图(a)、EDS 谱图(b)及三相接触角测量图(c)

## 2.3 PVA/TNT 复合微球的表征

图 3(a)为用改性 TNT 稳定的 W/O 型 Pickering 乳液光学显微镜图。由图可以看出,通过手摇振荡得到的 Pickering 乳液粒径分布较宽,从几百纳米到几微米不等。以 Pickering 乳液为模板,通过冻

融法使内水相凝胶化,即可得到 PVA/TNT 复合微球。冻干后 PVA/TNT 复合微球的 SEM 图如图 3(b)所示。由图 3(b)可以看出,由于凝胶网络脱水,干燥后的复合微球局部出现塌缩,但是仍然保持近球形。在复合微球表面可以观察到堆积有大量的 TNT,说明吸附在油水界面上的 TNT 被固定下来,形成了表面包覆 TNT 的复合凝胶微球。

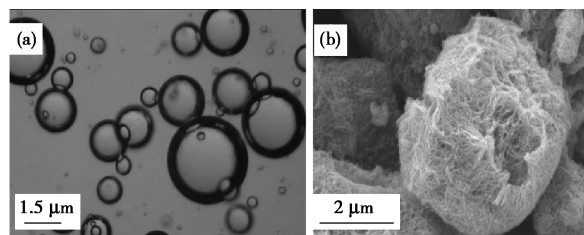


图 3 Pickering 乳液光学显微镜图(a)及 PVA/TNT 复合微球 SEM 图(b)

图 4 为 PVA 以及 PVA/TNT 复合微球的 TG 曲线图。由图可知:在  $25 \sim 150^\circ\text{C}$  范围内,PVA、PVA/TNT 的失重率为  $10\% \sim 15\%$ ,这是 PVA 有很强的吸湿性,样品中吸收的水分蒸发所致; $250 \sim 450^\circ\text{C}$  范围的失重是 PVA 降解导致的。通过对比 PVA、PVA/TNT 的 TG 曲线可以看出,纯 PVA 在  $250^\circ\text{C}$  左右开始分解,而 PVA/TNT 复合微球的热分解温度有所提高,说明 TNT 可以提高 PVA 的热稳定性。由于 TNT 在测试温度范围内不会发生分解,使得 PVA/TNT 复合微球的残重率也高于纯 PVA。

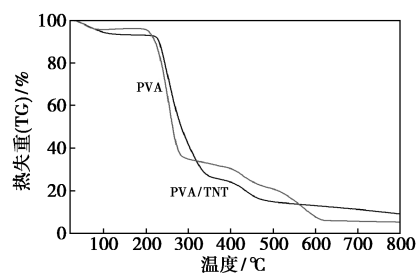


图 4 PVA 及 PVA/TNT 复合微球的 TG 曲线图

## 2.4 PVA/TNT 复合微球溶胀性能研究

图 5 为 PVA/TNT 复合微球样品溶胀比随时间变化的曲线图。由图可以看出,随着 TNT 含量的增加,样品的溶胀速率加快。这是因为 TNT 含量越高,有更多的颗粒可以吸附在油水界面,使得复合微球分散更好,粒径更小,比表面积更大,因此复合微球具有更快的溶胀速率;而在溶胀平衡后, $\text{TiO}_2$  含量越高的样品,凝胶含量越低,吸水能力越差,所以平衡溶胀比减小。

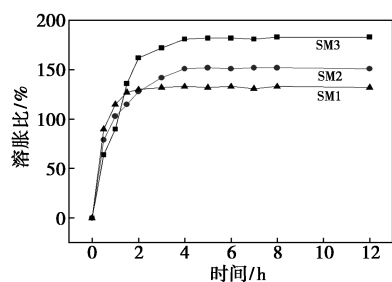


图5 PVA/TNT 复合微球样品溶胀比随时间变化曲线图

## 2.5 PVA/TNT 复合微球对 MB 的光催化降解性能

图6为不同光照条件下 TNT 及 PVA/TNT 复合微球样品的光催化降解 MB 曲线。在进行光催化降解之前,首先将样品在暗室中搅拌 15min 以达到吸附平衡。通过对比 3 条曲线可以看出,TNT 的吸附能力最差,复合微球样品 SM3 的吸附能力最强。这可能是由于 SM3 中 PVA 凝胶的含量最高,因此具有较强的吸附能力。打开紫外灯后,可以看出 3 个样品中 MB 的浓度均明显下降,其中加入 TNT 的 MB 溶液浓度下降最快,由于复合微球样品 SM1 的 TiO<sub>2</sub> 含量比 SM3 样品高,因此 SM1 也表现出更快的降解速率。总体而言,由于 PVA/TNT 复合微球兼具吸附和光催化降解性能,因此表现出更高的 MB 去除率。

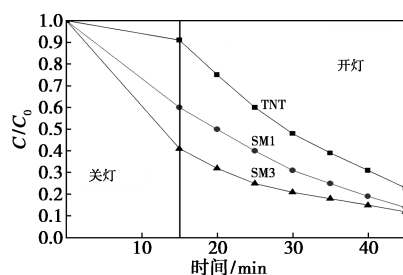


图6 TNT 和 PVA/TNT 复合微球样品的光催化降解 MB 曲线

(注:C 为溶液中 MB 的质量浓度,mg/L;C<sub>0</sub> 为溶液中 MB 的初始质量浓度,mg/L。)

## 3 结论

使用油酸对 TNT 进行改性,以改性 TNT 为稳定剂合成了稳定的 Pickering 乳液。以 Pickering 乳液滴为“软模板”,成功制备出具有核壳结构的 PVA/TNT 复合微球。该复合微球兼具吸附和光催化降解性能,对 MB 溶液表现出很好的吸附和光催化降解性能。

## 参考文献

[1] Lee Y Y, Moon J H, Choi Y S. Visible-light driven photocata-

lytic degradation of organic dyes over ordered mesoporous Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S materials[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(9): 5137-5144.

[2] Zhang L, Huang X H, Song J A. Hyper-cross-linked polynaphthalene semiconductor with excellent visible-light photocatalytic performance in the degradation of organic dyes[J]. Langmuir, 2017, 33(8): 1867-1871.

[3] Sayed M, Shah L A, Khan J A. Efficient photocatalytic degradation of norfloxacin in aqueous media by hydrothermally synthesized immobilized TiO<sub>2</sub>/Ti films with exposed {001} facets[J]. J Phys Chem A, 2016, 120(50): 9916-9931.

[4] Naseri A, Samadi M, Mahmoodi N M. Tuning composition of electrospun ZnO/CuO nanofibers: toward controllable and efficient solar photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. J Phys Chem C, 2017, 121(6): 3327-3338.

[5] Teoh W Y, Scott J A, Amal R. Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors[J]. J Phys Chem Lett, 2012, 3(5): 629-639.

[6] McCullagh C, Skillen N, Adams M, et al. Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2011, 86(8): 1002-1017.

[7] Pickering S U. CXCVI.—Emulsions[J]. J Chem Soc, 1907, 91: 2001-2021.

[8] Yue Q Y, Zhang Y, Jiang Y J. Nanoengineering of core-shell magnetic mesoporous microspheres with tunable surface roughness[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(13): 4954-4961.

[9] Granath T, Sanchez-Sanchez A, Shmeliov A. Hollow superparamagnetic microballoons from lifelike, self-directed pickering emulsions based on patchy nanoparticles[J]. Nano, 2016, 10(11): 10347-10356.

[10] Guan Y Y, Meng X H, Qiu D. Hollow microsphere with mesoporous shell by pickering emulsion polymerization as a potential colloidal collector for organic contaminants in water[J]. Langmuir, 2014, 30(13): 3681-3686.

[11] Pan J M, Li L Z, Hang H, et al. Fabrication and evaluation of magnetic/hollow double-shelled imprinted sorbents formed by pickering emulsion polymerization [J]. Langmuir, 2013, 29(25): 8170-8178.

[12] Liu C B, Song Z L, Pan J M, et al. Molecular imprinting in fluorescent particle stabilized pickering emulsion for selective and sensitive optosensing of λ-cyhalothrin[J]. J Phys Chem C, 2013, 117(20): 10445-10453.

[13] Kim Y J, Liu Y D, Seo Y, et al. Pickering-emulsion-polymerized polystyrene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite particles and their magnetoresponsive characteristics [J]. Langmuir, 2013, 29(16): 4959-4965.

[14] Zhang M M, Ngo T H, Rabiah N I, et al. Core-shell and asymmetric polystyrene-gold composite particles via one-step pickering emulsion polymerization[J]. Langmuir, 2014, 30(1): 75-82.

[15] Nijamudheen A, Akimov A V. Excited-state dynamics in two-dimensional heterostructures: SiR/TiO<sub>2</sub> and GeR/TiO<sub>2</sub> (R = H, Me) as promising photocatalysts [J]. J Phys Chem C, 2017, 121(12): 6520-6532.

收稿日期: 2017-08-10

修稿日期: 2018-11-15