

多孔 TiO₂ 纳米纤维的制备及其对染料废水的光催化降解性能研究

宋肖飞¹ 蔡以兵^{1,2,3*} 王委委¹ 魏取福¹ 赵宏梅² 刘 伟³

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;

2.仪征盛大纺织新材料有限公司,仪征 225002;

3.江苏箭鹿毛纺股份有限公司,宿迁 223800)

摘 要 以钛酸四正丁酯(TBT)为原料,结合溶胶-凝胶、静电纺丝和高温炭化的技术与原理,制得实心二氧化钛(TiO₂)纳米纤维,并通过添加不同含量的致孔剂偶氮二甲酸二异丙酯(DIPA)制得多孔 TiO₂ 纳米纤维。并对多孔 TiO₂ 纳米纤维的形貌与晶体结构进行了表征与分析。研究表明,经煅烧后制得的实心和多孔 TiO₂ 纳米纤维分别为金红石型和锐钛矿型结构;在 DIPA 用量为 5%(wt,质量分数)制得的多孔 TiO₂ 纳米纤维用量 50mg,在 50mL 亚甲基蓝溶液,光照 3h 条件下,对亚甲基蓝溶液的降解率最高达到 91.5%。

关键词 静电纺丝,二氧化钛纳米纤维,致孔剂,光催化,亚甲基蓝

Study on preparation of porous TiO₂ nanofiber and its photocatalytic degradation on dyeing wastewater

Song Xiaofei¹ Cai Yibing^{1,2,3} Wang Weiwei¹ Wei Qufu¹ Zhao Hongmei² Liu Wei³

(1.Key Laboratory of Eco-Textiles,Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122;

2.Yizheng Shengda Textile Material Co.,Ltd.,Yizheng 225002;

3.Jiangsu Jianlu Worsted Co.,Ltd.,Suqian 223800)

Abstract The tetrabutyl titanate (TBT) were chosen as raw material,solid titanium dioxide (TiO₂) nanofibers were fabricated by combining electrospinning with sol-gel and high temperature carbonization techniques.Subsequently, the different amounts of pore-forming agent diisopropyl azodicarboxylate (DIPA) were added and porous TiO₂ nanofibers were fabricated.The morphology and crystal structure of nanofibers were characterized by specific surface area analyzer and so on respectively.The results indicated that the crystal structure of solid TiO₂ nanofibers was rutile while porous TiO₂ nanofibers was anatase.When the mass fraction of DIPA was 5wt%, the highest degradation efficiency of 50mg porous TiO₂ nanofibers on 50ml methylene blue at 3h illumination arrived 91.5%.

Key words electrospinning,titanium dioxide (TiO₂) nanofiber,pore-forming agent,photocatalysis,methylene blue

纺织印染行业在我国有悠久的发展历史,同时印染行业的迅猛发展也带来了印染废水污染的问题^[1]。对印染生产过程产生的废水主要采用物理法、化学法和生物法来处理^[2-3]。近年来,二氧化钛(TiO₂)因其价格低廉、活性高和物理化学性质稳定等优点,在光催化降解印染废水领域作为一种新型环保处理废水方法而广受关注与研究^[4]。TiO₂通

过光催化的性能来降解印染过程产生的废水,简单,成本相对较低,几乎没有二次污染。而且可以通过对 TiO₂ 改性,提高它的比表面积或调整它的带隙宽,减少 TiO₂ 表面电子空穴的复合,提高光催化降解效率,从而有效降解印染废水^[5-6]。

金属沉积可以制造出复合 TiO₂ 纳米纤维,这种改性 TiO₂ 可以有效捕获电子减缓电子空穴对的

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP51621A);江苏高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师培养对象资助项目(苏教师[2016]15号);江苏省研究生科研创新计划项目(KYCX17_1472);江苏省“双创计划”科技副总项目(FZ20180843)

作者简介:宋肖飞(1994-),女,硕士,主要研究方向为功能性纺织材料。

联系人:蔡以兵(1979-),男,博士,教授,主要研究方向为功能性纺织材料。

复合,大大提高光催化性能^[7]。半导体复合法得到的 TiO₂ 纤维可以提高电荷分离的效率,阻止电子空穴的复合,扩大光谱响应范围^[8],提高 TiO₂ 纳米纤维的比表面积。已见报道的用来与 TiO₂ 复合的半导体主要有三氧化二铁(Fe₂O₃)^[9-10]、二氧化锡(SnO₂)^[11]等。此外,也有在 TiO₂ 纳米纤维上掺杂金属离子的相关研究。Zeng 等^[12]研究了 TiO₂/二氧化铈(TiO₂/CeO₂)复合材料的光催化和热催化协同作用,结果发现复合材料的光催化活性有很大的提高。Zhang 等^[13]研究了碳复合 TiO₂ 纳米材料,并且探究了碳含量对光催化性能的影响。本研究通过静电纺丝结合溶胶-凝胶和高温炭化的技术与原理,制备出 TiO₂ 纳米纤维膜,致孔剂偶氮二甲酸二异丙酯(DIPA)加入前驱体溶液中可制得多孔 TiO₂ 纳米纤维,增加了比表面积,提高催化效率,可望在印染废水中染料的光催化降解得到广泛应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP),天津市博迪化工有限公司;DIPA、钛酸四正丁酯(TBT)、无水乙醇、乙酸、溴化钾,国药集团化学试剂有限公司。

管式炉(KTL-1400 型),南京大学仪器厂;热重分析仪(TG,TA-Q500 型),美国 TA 仪器公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS10 型),美国赛默飞世尔科技有限公司;X 射线衍射仪(XRD,Bruker D8 型),德国布鲁克有限公司;扫描电子显微镜(SEM,Tm3030 型),日立高新技术有限公司;比表面积分析仪(BET,TriStar II 3020 型),麦克默瑞提克(上海)科技有限公司;可调型氙灯电源(XQ500W 型),上海蓝晟电子有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-1200 型),上海美普达仪器有限公司。

1.2 样品的制备

首先称取 PVP、乙醇、乙酸、TBT 进行纺丝液的配备,而后在上述溶液的基础上分别添加 2.5% (wt,质量分数,下同)、5%、10%、15% 的致孔剂 DIPA,以及不加 DIPA,分别制得 4 组多孔 TiO₂ 纳米纤维和实心的 TiO₂ 纳米纤维前驱体纺丝液;然后进行静电纺丝得到 PVP/TBT 前驱体复合纤维,纺丝电压 20kV,纺丝距离 20cm,注射泵的推进速度 1mL/min。之后,将 PVP/TBT 复合纤维采用管式炉(KTL-1400 型,南京大学仪器厂)以 1℃/min 的

速率升温至 550℃,保温 3h 后,自然冷却至室温,分别制得多孔 TiO₂ 纳米纤维和实心 TiO₂ 纳米纤维。

1.3 样品的测试

采用热重分析仪(TG,TA-Q500 型,美国 TA 仪器公司)表征复合纤维的热分解过程,氮气气氛,气体流量 25mL/min,升温速率 10℃/min,温度范围 30~550℃,样品约 5mg。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS10 型,美国赛默飞世尔科技有限公司)测定纳米纤维的红外光谱,KBr 压片,光谱波长范围 400~4000cm⁻¹。采用 X 射线衍射仪(XRD,Bruker D8 型,德国布鲁克有限公司)分析 TiO₂ 的晶型结构,CuKα 射线,扫描速度 5℃/min,扫描范围 10~80°。采用扫描电子显微镜(SEM,Tm3030 型,日立高新技术有限公司)观察不同制备条件下 TiO₂ 的表面形貌。采用比表面积分析仪[BET,TriStar II 3020 型,麦克默瑞提克(上海)科技有限公司]对样品进行低温吸附测试,液氮温度 77℃,相对压力 0.01~1.00Pa,获得 N₂ 吸附-脱附等温线,分析样品的孔结构。

光催化性能测试。将 50mg TiO₂ 纳米纤维浸没在 50mL 的亚甲基蓝溶液中,分别在黑暗条件下处理 2h,然后采用可调型氙灯电源(XQ500W 型,上海蓝晟电子有限公司)光照 3h 促进降解反应,氙灯光源与染液的距离 25cm,反应进程采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-1200 型,上海美普达仪器有限公司)测定溶液的吸光度。TiO₂ 纳米纤维对亚甲基蓝的光催化降解率(*D*)计算见式(1)。

$$D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,*D* 为光催化降解率,%;*A*₀ 为溶液初始吸光度;*A* 为光催化降解一定时间后溶液吸光度。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

PVP/TBT 前驱体复合纤维的热重曲线见图 1。从图可以看出,PVP/TBT 前驱体复合纤维质量的减少主要在室温至 450℃ 阶段,450℃ 以后 PVP/TBT 前驱体复合纤维的质量基本保持不变,此时 PVP/TBT 前驱体复合纤维的失重率约 60%,整体上,PVP/TBT 前驱体复合纤维的失重过程主要分为三个阶段:第一阶段是从室温开始至 110℃ 左右,在这个过程中,PVP/TBT 前驱体复合纤维的失重率约 6%,这主要是由于 PVP/TBT 前驱体复合纤维表面吸收的水分子和溶剂乙醇的消失;在 110~

170℃范围内的失重,主要是由于致孔剂 DIPA 的挥发,此过程 PVP/TBT 前驱体复合纤维的失重率约 20%;170~450℃范围内 PVP/TBT 前驱体复合纤维的质量继续减少,这是由于 PVP 的逐步分解直至完全转变为气相,同时这一过程中 TBT 也分解转化为 TiO₂,发生晶体结构的变化,使得 PVP/TBT 前驱体复合纤维失重,失重率约 35%;450℃以后 PVP/TBT 前驱体复合纤维的质量基本保持不变,表明 PVP/TBT 前驱体复合纤维中的聚合物 PVP 基本分解完毕。因此,本研究选择在 550℃条件下煅烧 PVP/TBT 前驱体纤维来制备 TiO₂ 纳米纤维。

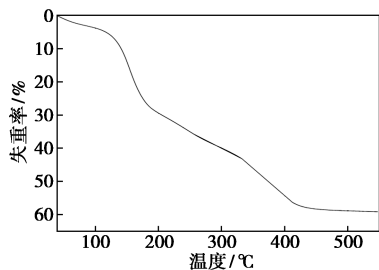


图1 PVP/TBT 前驱体复合纤维的热重曲线图

2.2 XRD 分析

DIPA 用量为 5% 制得的多孔 TiO₂ 纳米纤维和实心的 TiO₂ 纳米纤维的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,在实心 TiO₂ 纳米纤维谱图中 $2\theta = 27.5^\circ, 36.1^\circ, 39.2^\circ, 41.3^\circ, 54.4^\circ, 56.7^\circ, 69.0^\circ$ 处的特征衍射峰,分别对应于 (110)、(101)、(200)、(111)、(210)、(211)、(220)、(301) 晶面,各个衍射峰与纯的金红石型 TiO₂ 的 JCPDS 标准卡片图谱一一对应;在 DIPA 用量为 5% 制得的多孔 TiO₂ 纳米纤维谱图中 $2\theta = 25.2^\circ, 37.8^\circ, 47.4^\circ, 53.4^\circ, 54.6^\circ, 62.1^\circ, 74.6^\circ$ 处的特征衍射峰,分别对应于 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(215) 晶面,各个衍射峰与纯的锐钛矿型 TiO₂ 的 JCPDS 标准卡片相符合。这表明加入致孔剂 DIPA 制得的多孔 TiO₂ 纤维为锐钛矿型,而未加致孔剂 DIPA 的

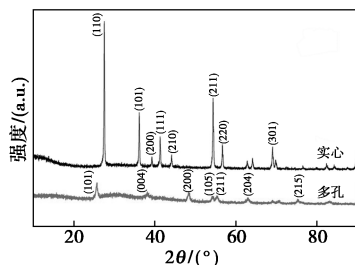


图2 多孔 TiO₂ 纳米纤维的 XRD 谱图

实心 TiO₂ 纳米纤维则为金红石型,表明致孔剂的 DIPA 加入使得 TiO₂ 保持锐钛矿型而未向更稳定的金红石型转化,因而具有良好的催化性能,同时由于致孔剂 DIPA 的加入使得 TiO₂ 纳米纤维在煅烧过程中放出大量的气体,在表面形成多孔结构,这在一定程度上破坏了 TiO₂ 的晶体结构。

2.3 SEM 分析

DIPA 用量 5% 制得的多孔 TiO₂ 纳米纤维的 SEM 图见图 3。从图可以看出,DIPA 用量为 5% 制得的多孔 TiO₂ 纳米纤维,经过煅烧后仍然保持长纤维形态,纤维表面主要由 TiO₂ 纳米颗粒堆砌而成而且粗糙不平,有孔隙,纤维直径增大,这种孔结构为其后续光催化降解性能的提高奠定了良好的结构基础,同时也说明添加致孔剂 DIPA 后在一定程度上增强了纤维的柔性。

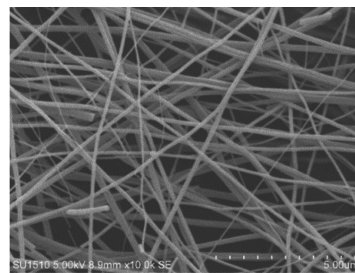


图3 多孔 TiO₂ 纳米纤维的 SEM 图

2.4 比表面积分析

不同 TiO₂ 纳米纤维的比表面积见表 1。从表 1 可知,实心 TiO₂ 纳米纤维的比表面积最小为 3.7 m²/g,致孔剂 DIPA 用量为 5% 条件下,多孔 TiO₂ 纳米纤维具有最大的比表面积达到 28.7 m²/g,由此说明致孔剂 DIPA 的加入在一定程度上增加了 TiO₂ 纳米纤维的比表面积。

表1 不同 TiO₂ 纳米纤维的比表面积

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
实心 TiO ₂ 纳米纤维	3.7
2.5% DIPA 的 TiO ₂ 纳米纤维	20.8
5% DIPA 的 TiO ₂ 纳米纤维	28.7
10% DIPA 的 TiO ₂ 纳米纤维	25.5
15% DIPA 的 TiO ₂ 纳米纤维	18.6

2.5 光催化性能分析

将 50mg TiO₂ 纳米纤维浸没在 50mL 的亚甲基蓝溶液中,对亚甲基蓝进行降解。DIPA 用量为 5% 制得的多孔 TiO₂ 纳米纤维对亚甲基蓝溶液的降解率曲线见图 4。TiO₂ 纳米纤维对亚甲基蓝溶

液的降解率见表 2。从图 4 和表 2 可知,随着光照时间增加,50mg 的 5% DIPA 用量制得的多孔 TiO_2 纳米纤维对 50mL 亚甲基蓝溶液的降解率呈增长态势,光照时间在 2h 后降解率呈快速增长态势,光照时间在 3h 条件下,对亚甲基蓝溶液的降解率最高达到 91.5%。这是因为 DIPA 用量为 5% 制得的多孔 TiO_2 纳米纤维具有孔状结构和较大的比表面积,有更多的接触面积和更大的反应几率,在光催化降解亚甲基蓝溶液过程中能够与染液充分反应,使得染液基本完全降解;另一方面是由于在光催化领域,锐钛矿型 TiO_2 具有更好的催化性。

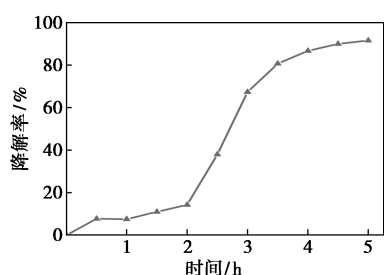


图 4 多孔 TiO_2 纳米纤维对亚甲基蓝溶液的降解率曲线图

表 2 TiO_2 纳米纤维对亚甲基蓝溶液的降解率

样品	降解率/%
实心 TiO_2 纳米纤维	72.7
2.5% DIPA 的 TiO_2 纳米纤维	88.4
5% DIPA 的 TiO_2 纳米纤维	91.5
10% DIPA 的 TiO_2 纳米纤维	87.4
15% DIPA 的 TiO_2 纳米纤维	84.0

3 结论

(1)结合溶胶-凝胶、静电纺丝和高温炭化的方法,制得结构形貌良好、光催化降解性能优异的多孔 TiO_2 纳米纤维。

(2)经高温煅烧得到的实心 TiO_2 纳米纤维为金红石型 TiO_2 ,多孔 TiO_2 纳米纤维为锐钛矿型 TiO_2 。

(3)多孔 TiO_2 纳米纤维具有较高的光催化降解性能,在 DIPA 用量为 5% 制得的多孔 TiO_2 纳米纤维用量为 50mg,在亚甲基蓝溶液为 50mL,光照 3h 条件下,对亚甲基蓝溶液的降解率最高达到 91.5%,有望在染料废水的光催化降解中得到广泛应用。

参考文献

- [1] Wang Q, Lv Y K, Zhang R, et al. Treatment of cotton printing and dyeing wastewater by supercritical water oxidation[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51 (37/39): 7025-7035.
- [2] 杨传玺,王小宁,杨帅,等.纳米二氧化钛光催化及其降解印染废水研究进展[J].应用化工,2017,46(6):1185-1189.
- [3] Hussein F H. Effect of photocatalytic treatments on physical and biological properties of textile dyeing wastewater[J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(16): 9387-9392.
- [4] Cai Z Q, Sun Y M, Liu W, et al. An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(19): 15882-15904.
- [5] Ge Y L, Xiang Y, He Y, et al. Preparation of Zn- TiO_2 /RH/ Fe_3O_4 composite material and its photocatalytic degradation for the dyes in wastewater[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(21): 9837-9844.
- [6] Nogueira V, Lopes I, Rocha-Santos T A P, et al. Photocatalytic treatment of olive oil mill wastewater using TiO_2 and Fe_2O_3 nanomaterials[J]. Water Air and Soil Pollution, 2016, 227(3): 409-417.
- [7] Yan L, Li H T, Xin Y T, et al. Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials[J]. Science Bulletin, 2017, 62(6): 431-441.
- [8] Cao H, Zhu Y, Tan X, et al. Fabrication of TiO_2 /CdS composite fiber via an electrospinning method[J]. New Journal of Chemistry, 2010, 34(6): 1116-1119.
- [9] Krafft K E, Wang C, Lin W. Metal-Organic framework templated synthesis of Fe_2O_3 / TiO_2 nanocomposite for hydrogen production[J]. Advanced Materials, 2012, 24(15): 2014-2018.
- [10] Luan P, Xie M, Fu X, et al. Improved photoactivity of TiO_2 - Fe_2O_3 nanocomposites for visible-light water splitting after phosphate bridging and its mechanism[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(7): 5043-5050.
- [11] Du F, Zuo X Q, Yang Q, et al. Facile assembly of TiO_2 nanospheres/ SnO_2 quantum dots composites with excellent photocatalyst activity for the degradation of methyl orange[J]. Ceramics International, 2016, 42(11): 12778-12782.
- [12] Zeng M, Li Y Z, Mao M Y, et al. Synergetic effect between photocatalysis on TiO_2 and thermocatalysis on CeO_2 for gas-phase oxidation of benzene on TiO_2 / CeO_2 nanocomposites[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(6): 3278-3286.
- [13] Zhang J M, Mitra V, Sang Y H, et al. TiO_2 @carbon photocatalysts: the effect of carbon thickness on catalysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(3): 1903-1912.

收稿日期:2017-11-16

修稿日期:2019-01-08