原位生长法制备 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维及其光催化活性研究

王峰^①, 孟祥福^①, 文斌^①, 张军华^①, 丁艳芬^①, 张世民^①, 赵进才^②, 刘绍仁^③, 阳明书^{①*}

① 中国科学院化学研究所, 工程塑料重点实验室, 北京 100190;

② 中国科学院化学研究所, 分子科学中心光化学重点实验室, 北京 100190;

③ 农业部农药检定所, 北京 100125

* 联系人, E-mail: yms@iccas.ac.cn

2010-01-12 收稿, 2010-04-01 接受

国家重点基础研究发展计划(2010CB933500)和国家自然科学基金(50973115)资助项目

摘要 通过水热合成法与电纺丝技术结合制备聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/二氧化钛(TiO₂)纳米杂化纤维, 经过温和条件下水热处理, 在纳米杂化纤维中原位生长纳米 TiO₂ 粒子. TiO₂ 表面的羟基和 PET 分子链上的酯羰基通过氢键相互作用, 起到固定纳米 TiO₂ 粒子的作用, 避免了光催化过程中 TiO₂ 粒子的脱落, 纳米纤维的多孔结构和高的表面积能够有效吸附有机物质, 使得 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维具有良好的光催化活性. 同时, 在循环使用中保持很高的光催化活性, 对于实际应用具有重要的意义.

关键词

原位生长
静电纺丝
光催化
纳米纤维
水热处理

随着人口的增长和经济的发展, 生产和生活排放的污水日益增加. 在生产和生活过程中排放的染料废水、农药废水、表面活性剂废水等会对环境造成严重的污染. 高级氧化法(advanced oxidation process)与传统的化学氧化法相比, 具有氧化能力强、氧化过程无选择性、反应彻底等优点, TiO₂ 光催化技术^[1]作为一种较突出的高级氧化法, 以其高效、无毒、廉价、稳定性好、不造成二次污染等优点在废水处理中具有广阔的应用前景^[2~5].

为了提高光催化反应效率, 纳米 TiO₂ 粒子需要与被降解物质充分接触, 形成悬浮体系, 而悬浮体系存在着回收困难、易聚集等缺点, 严重制约了纳米 TiO₂ 光催化剂的产业化, 所以制备高活性的负载型纳米 TiO₂ 光催化剂已成为人们日益关注的热点^[6,7]. 负载纳米 TiO₂ 的载体, 按其化学组成可分为无机类载体和有机类载体. 无机类包括玻璃类、陶瓷类、金属类、吸附剂类等, 有机类主要是高分子聚合物. 然而, 纳米 TiO₂ 负载到载体上往往具有较低的比表面积, 而

且容易导致纳米 TiO₂ 失活, 影响其回收再利用.

高压静电纺丝技术^[8,9]是制备一维纳米纤维材料简捷方便的方法之一, 利用这种技术制备的纳米纤维具有连续性、多维性、简单性、廉价性和多用途性等特点. Choi 等人^[10]利用电纺丝方法制备 PVDF 纳米纤维用作锂电池电极材料, 由于电纺丝纤维薄膜的微孔结构和高的孔隙率, 电解质溶解很容易扩散并紧固在聚合物纳米纤维内部孔隙中. Dror 等人^[11]成功地利用电纺丝技术将碳纳米管镶嵌在 PEO 内部制备纳米复合纤维, 碳纳米管在纳米纤维中取向分布. Larsen 等人^[12]第一次报道了将电纺丝和溶胶-凝胶法结合制备有机/无机纳米复合纤维, 并且通过电纺丝工艺调控纤维的直径.

目前, 将具有光催化活性的纳米 TiO₂ 粒子负载在聚合物纳米纤维上的研究工作引起了人们的广泛关注. 通过此方法得到的聚合物/TiO₂ 纳米杂化纤维具有较大的比表面积和孔隙率, 在实现 TiO₂ 光催化剂负载的同时, 光催化效率显著提高. Im 等人^[13]通

英文引用格式: Wang F, Meng X F, Wen B, et al. Preparation and photocatalytic activity of PET/TiO₂ hybrid nanofibers via *in-situ* growth method (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2010, 55: 1873—1878, doi: 10.1360/972010-51

过溶液共混和静电纺丝的方法将纳米 TiO_2 负载到聚丙烯腈(PAN)纳米纤维上,得到的纳米杂化纤维具有较高的光催化效率. Hong 等人^[14]采用电纺丝和溶胶-凝胶法在聚丙烯腈纳米纤维表面负载 TiO_2 粒子,并通过调节 TiO_2 前驱体的添加量来控制表面 TiO_2 的密度. Wu 等人^[15]通过溶胶凝胶法与静电纺丝相结合的技术,将二氧化钛溶胶负载到聚醋酸乙烯酯(PVAc)纳米纤维上,并研究了纳米杂化纤维的形貌与力学性能. He 等人^[16]通过水热沉积的方法,将纳米二氧化钛粒子负载到聚偏氟乙烯(PVDF)纳米纤维表面,得到的纳米杂化纤维具有很高的光催化效率,且在多次循环使用以后,仍然保持较高的活性.

本文采用低温水热合成和静电纺丝相结合的方法首次制备了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/ TiO_2 纳米杂化纤维,并通过后续水热处理的方法在纳米纤维中原位生长锐钛矿型纳米 TiO_2 ,研究了纳米复合纤维的结构特征,在此基础上研究了 PET/ TiO_2 纳米杂化纤维的结构特征、光催化活性及其循环使用特性.

1 实验

(i) 原料与试剂. PET: 仪征化纤有限公司,纤维级聚酯切片,在苯酚/四氯乙烷混合溶剂中测定的特性黏度为 0.64 dL/g,对应黏均分子量为 50 kg/mol.

钛酸四正丁酯(tetra-n-butyl Titanate, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, TBT), 三氟乙酸(trifluoroacetic acid, TFA, CF_3COOH), 二氯甲烷(dichloromethane, DCM, CH_2Cl_2), 北京化学试剂公司,分析纯.

(ii) 样品制备. 称取 0.63 g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)溶解于 3 mL 三氟乙酸和二氯甲烷的混合溶剂(体积比 1:1)中,1 mL 的钛酸四正丁酯(TBT)加入到 3 mL 三氟乙酸和二氯甲烷的混合溶剂中,水解并放出大量热,冷却后与 PET 溶液混和,磁力搅拌 2 h,得到均一稳定的透明溶液,然后进行静电纺丝,得到的电纺丝样品标记为 PET/ TiO_2 ,其中 TiO_2 的质量分数为 27.6%(图 1). 改变 TBT 的用量制备不同 TiO_2 含量的纳米杂化纤维. 将电纺丝得到的纳米纤维浸入到去离子水中,分别在 70 和 90℃下水热处理 8 h,样品分别标记为 PET/ TiO_2 -70 和 PET/ TiO_2 -90.

电纺丝条件: 如果没有特别说明,电压为 30 kV,喷丝口到收集铝箔的距离为 15 cm,喷丝头内径为 0.37 mm. 喷丝头做二维棋盘式运动,以增加极板上丝的整体均匀性,喷丝头运动面积为 120 mm×120 mm,极

图1 静电纺丝制备纳米杂化纤维示意图

板面积为 200 mm×200 mm,电纺丝速率约为 20 mL/h.

作为对比,商品 TiO_2 光催化剂 Degussa P25 在 TFA/DCM 的混合溶剂中超声分散,与 PET 溶液混合后进行电纺丝,样品标记为 PET/P25.

(iii) 性能表征. PET/ TiO_2 纳米杂化纤维的形貌用 Leica MPS-30 偏光显微镜(POM)和 JEOL J-2010 型透射电子显微镜(TEM)观察,纳米杂化纤维样品通过直接将盖玻片和带碳膜的铜网在电纺丝的过程中放置在铝箔上得到.

X 射线衍射(XRD)用日本理学 Rigaku D/max 2400 型 X 射线衍射仪进行连续记谱扫描,测试条件: Cu $\text{K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154$ nm,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速率 $8^\circ/\text{min}$,角度范围 $1.5^\circ\sim 60^\circ$. 红外光谱在 Perkin-Elmer System 2000 光谱仪进行 FTIR 测试,光谱范围 $4000\sim 370$ cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 PET/ TiO_2 纳米杂化纤维的形貌及结构表征

比较图 2 中电纺丝纳米纤维水热处理前后的透射电子显微镜照片可以发现,通过静电纺丝得到的是含有 TiO_2 前驱体的纳米纤维,要得到 PET/ TiO_2 纳米杂化纤维还需经过后续水热处理,通过水热处理可以使 TiO_2 前驱体转化为锐钛矿型纳米 TiO_2 粒子. 纳米杂化纤维的直径在 200~300 nm,水热处理前电纺丝纤维表面十分光滑,70℃水热处理 8 h 后,纤维表面变得十分粗糙,有大量纳米粒子生成,通过选择

图2 PET/TiO₂ (27.6%)纳米杂化纤维水热处理前(a)和水热处理后(b)TEM照片

(b)中插图是纳米杂化纤维的电子衍射图

区域电子衍射可以看到 TiO₂ 的衍射环,这说明在水热处理过程中原位生成了纳米 TiO₂ 粒子,由于是在较低温度条件下水热处理,因此得到的 TiO₂ 的结晶度相对较低,表现为衍射圆环。

图3是电纺丝纳米杂化纤维的X射线衍射图,纯的PET为半结晶聚合物,在XRD图上表现为一较宽的衍射峰,而在杂化纤维中,PET的半结晶峰强度降低,水热处理后,半结晶峰基本消失,在 $2\theta=25.3^\circ$, 38.7° , 45.6° 和 54.8° 出现了锐钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰,这说明在低温水热处理条件下即可原位生成锐钛矿型的 TiO₂。在低温条件下水热可以保护 PET 树脂基体不被破坏。由于 TiO₂ 溶胶粒子与 PET 分子链之间存在强的作用力, TiO₂ 粒子表面的羟基容易和 PET 分子链上的酯羰基形成氢键^[17],在一定程度上阻碍了聚

合物分子链的运动,使 PET 完全转变成无定型聚合物,无定型 PET 有利于水分子向树脂基体内部扩散,促使纳米 TiO₂ 在基体内部及表面原位生长,从而获得均一分散的纳米杂化纤维。图4是纯 PET 与 PET/TiO₂-s-70(27.6%)红外光谱对比图,从图中可以看出,在生长 TiO₂ 粒子以后, PET 的羰基吸收峰从 1724 cm^{-1} 红移至 1717 cm^{-1} ,证明了 PET 分子链上酯羰基与 TiO₂ 表面羟基之间氢键作用的存在。

2.2 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维的光催化活性

PET/TiO₂ 纳米杂化纤维的光催化活性用甲基橙浓度的变化来表征,在波长为 300 nm 、辐照强度为 $200\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 紫外光照射下,甲基橙溶液的浓度逐渐降低(图5)。我们采用甲基橙在波长 $\lambda=465\text{ nm}$ 处的吸光度作为浓度变化的指示,通过 $\ln C_0/C_t$ 对光照时间 t 作图,可得到甲基橙光催化降解动力学。通过线性拟合得到 $\ln C_0/C_t-t$ 是一条直线(图6),说明纳米杂化纤维

图3 纯 PET(a), PET/TiO₂ (27.6%) (b)和 PET/ TiO₂-s-70 (27.6%) (c)XRD 图

图4 纯 PET 与 PET/TiO₂-s-70 (27.6%)红外光谱图

光降解甲基橙符合一级反应动力学方程, 直线的斜率即为光催化反应常数. 从表 1 可以看到, 与 PET/P25 相比, 利用原位生长法制备的纳米杂化纤维表现出很高的速率常数, 这可能是由于经过水热处理的 PET/TiO₂ 纳米纤维表面 TiO₂ 粒子分散均匀, 光催化活性中心的数量多. PET/TiO₂ 纳米杂化纤维的高光催化活性, 也得益于电纺丝纳米纤维独特的结构, 它具有很高的表面积和高的孔隙率, 有利于有机物质的吸附及其向光催化活性中心扩散. 此外, 随着水热处理温度的升高, 光催化反应常数增大, 这可能归因于温度的升高能够促进相邻粒子间缩合脱水, 有利于 TiO₂ 结晶趋于完善(图 7).

同时, 我们研究了纳米纤维中 TiO₂ 的含量对光

图 5 甲基橙溶液(MO)的降解曲线

图 6 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维甲基橙溶液光催化降解的一级反应动力学

表 1 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维光催化降解甲基橙溶液的一级反应速率常数

样品	k/h^{-1}	R
PET/TiO ₂ -s-70	0.282	0.9935
PET/TiO ₂ -s-90	0.456	0.9991
PET/P25	0.162	0.9672

催化活性的影响, 如图 8 所示, 当 TiO₂ 含量较低时, 纳米杂化纤维的光催化活性较低, 这是由于在静电纺丝过程中, PET 溶液的表面张力小, 大部分纳米 TiO₂ 被包裹在纤维内部, 仅有少量 TiO₂ 分布在表面, 因此表现出较低的光催化活性. 当 TiO₂ 含量减小时, 纳米复合纤维的表面趋于光滑, 表面的 TiO₂ 粒子大大减少, 因此造成光催化活性的降低.

2.3 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维的循环使用性能

在实际应用中, 纳米 TiO₂ 光催化降解有机污染物仅仅是整个污水处理过程的一个阶段, 接下来必须考虑光催化剂的回收和循环利用, 由于纳米 TiO₂ 在水中分散良好, 难以沉降分离, 导致回收成本增加. 采用负载的方法可以提高纳米 TiO₂ 的回收利用, 但是 TiO₂ 负载到载体上在长期使用过程中容易引起失活^[18], 一方面是由于 TiO₂ 纳米粒子脱离载体表面, 减少了光催化活性中心的数量; 另一方面, 光催化剂表面被污染物堵塞, 阻碍了有机物质向光活性中心

图 7 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维的 Raman 谱图

(a) 未处理; (b) PET/TiO₂-s-70; (c) PET/TiO₂-s-90

图 8 不同 TiO₂ 含量的 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维光催化降解甲基橙溶液的一级反应动力学

的扩散,因而导致光催化效率降低^[19].

在 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维中,由于 PET 与 TiO₂ 纳米粒子之间较强的相互作用,使得 TiO₂ 纳米粒子的流失较少;同时,采用静电纺丝制备的纳米杂化纤维具有较大的孔隙和很高的表面积,能够形成很大的扩散通道,在循环使用过程中能够抑制污染物对孔隙的堵塞,避免了光催化剂的失活,因此在连续的循环使用中可以保持较高的光催化活性.从图 9 中可以看出,PET/P25 杂化纤维在使用一次以后,第二次使用时,其光催化速率显著下降,这说明在第一次使用过程中部分的光催化剂失活;而采用原位生长法制备得到的 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维在第 4 次使用时,仍然保持与第一次时几乎相同的光催化活性.

将 TiO₂ 负载到聚合物上,在光催化降解有机污染物的同时不可避免地会对基体树脂造成光氧化降解.我们通过红外光谱对光催化过程中 PET 基体的光氧化降解进行表征发现(图 10(a)),光照 234 h 后,位于 1717 和 1409 cm⁻¹ 处 PET 分子链上羰基的对称伸缩振动和不对称伸缩振动峰增强,说明聚合物基体被部分光氧化.但是,经过 4 次循环使用后,透射电子显微镜照片(图 10(b))表明仍能够保持纤维结构.从实际应用的角度看,纳米纤维光照 200 h,纳米纤维光氧化降解程度较低,能够满足循环使用性能,并且在循环使用过程中保持较高的光催化活性.

3 结论

通过静电纺丝首先制备得到含有 TiO₂ 前驱体的

图 9 PET/TiO₂-s-70, PET/TiO₂-s-90 和 PET/P25 纳米杂化纤维的循环使用

参考文献

- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem Rev, 1995, 95: 69—96

图 10 紫外照射后 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维的红外谱图(a)和紫外照射后 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维的透射电子显微镜照片(b)

纳米纤维,然后经过较低温度下水热处理,在纳米杂化纤维中原位生长纳米 TiO₂ 粒子. TiO₂ 溶胶粒子的存在,限制了 PET 高分子链的运动,使之形成完全无定型的聚合物,有利于水分子向 PET 电纺丝纤维内部扩散,从而促进纳米 TiO₂ 粒子在 PET 纳米纤维表面和内部同时生长.纳米纤维的多孔结构和很高的比表面积使得 PET/TiO₂ 纳米杂化纤维具有良好的光催化活性. TiO₂ 表面的羟基和 PET 高分子链上的酯羰基通过氢键相互作用,起到固定纳米 TiO₂ 粒子的作用,避免了光催化过程中 TiO₂ 粒子的脱落,并且纳米纤维的多孔结构可以阻止污垢覆盖光催化活性点,在循环使用中保持很高的光催化活性,对于实际应用具有重要的意义.

- 2 Glassford K M, Chelikowsky J R. Structural and electronic-properties of titanium-dioxide. *Phys Rev B*, 1992, 46: 1284—1298
- 3 Fahmi A, Minot C, Silvi B, et al. Theoretical-analysis of the structures of titanium-dioxide crystals. *Phys Rev B*, 1993, 47: 11717—11724
- 4 Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chem Rev*, 1995, 95: 735—758
- 5 Anpo M, Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *J Catal*, 2003, 216: 505—516
- 6 Bideau M, Claudel B, Dubien C, et al. On the immobilization of titanium-dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters. *J Photoch Photobio A*, 1995, 91: 137—144
- 7 Liao Z H, Chen J J, Yao K F, et al. Progress of nanometer-TiO₂ photocatalyst immobilization. *J Inorg Mater*, 2004, 19: 17—24
- 8 Teo W E, Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 2006, 17: 89—106
- 9 Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 2003, 63: 2223—2253
- 10 Choi S W, Jo S M, Lee W S, et al. An electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications. *Adv Mater*, 2003, 15: 2027—2032
- 11 Dror Y, Salalha W, Khalfin R L, et al. Carbon nanotubes embedded in oriented polymer nanofibers by electrospinning. *Langmuir*, 2003, 19: 7012—7020
- 12 Larsen G, Velarde-Ortiz R, Minchow K, et al. A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1154—1155
- 13 Im J, Kim M, Lee Y. Preparation of PAN-based electrospun nanofiber webs containing TiO₂ for photocatalytic degradation. *Mater Lett*, 2008, 62: 3652—3655
- 14 Hong Y L, Li D M, Zheng J, et al. Sol-gel growth of titania from electrospun polyacrylonitrile nanofibres. *Nanotechnology*, 2006, 17: 1986—1993
- 15 Wu N, Shao D, Wei Q, et al. Characterization of PVAc/TiO₂ hybrid nanofibers: From fibrous morphologies to molecular structures. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112: 1481—1485
- 16 He T, Zhou Z, Xu W, et al. Preparation and photocatalysis of TiO₂-fluoropolymer electrospun fiber nanocomposites. *Polymer*, 2009, 50: 3031—3036
- 17 Loch C L, Ahn D, Chen C, et al. Sum frequency generation studies at poly(ethylene terephthalate)/silane interfaces: Hydrogen bond formation and molecular conformation determination. *Langmuir*, 2004, 20: 5467—5473
- 18 Rao K, Subrahmanyam M, Boule P. Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: Decrease of its activity. *Appl Catal B: Environ*, 2004, 49: 239—249
- 19 Xie Y, Yuan C. Photocatalytic activity and recycle application of titanium dioxide sol for X-3B photodegradation. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 206: 419—428

Preparation and photocatalytic activity of PET/TiO₂ hybrid nanofibers via *in-situ* growth method

WANG Feng¹, MENG XiangFu¹, WEN Bin¹, ZHANG JunHua¹, DING YanFen¹, ZHANG ShiMin¹,
ZHAO JinCai², LIU ShaoRen³ & YANG MingShu¹

¹ Key Lab of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² Key Lab of Photochemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

³ Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China

Novel polymer/TiO₂ nanofibers with high photocatalytic activity were prepared via hydrothermal synthesis and electrospinning process. *In situ* growth of TiO₂ nanoparticles in polymer nanofibers was achieved via hydrothermal treatment below 100°C. The strong interaction between TiO₂ and PET chains resulted in amorphous PET, which in turn made it easier for water molecules to diffuse toward the inner of nanofibers. This led to the growth of TiO₂ nanoparticles throughout the entire nanofibers. PET/TiO₂ nanofibers showed high photoactivity and stability during recycle due to their high surface area and porous structures.

***in-situ* growth, electrospinning, photocatalysis, nanofibers, hydrothermal treatment**

doi: 10.1360/972010-51