

可循环竹纤维/TiO₂复合材料的制备与光催化性

郑欢欢¹, 孙春晖¹, 钱特蒙¹, 金春德^{1,2}

1. 浙江农林大学工程学院, 杭州 311300
2. 浙江省木材科学与技术重点实验室, 杭州 311300

摘要 将再生竹纤维加入氟钛酸铵与硼酸的混合溶液中, 经水热法合成, 得到纤维素/TiO₂复合材料。以紫外光为光源, 研究纤维素/TiO₂复合材料对甲基橙水溶液的催化降解性能。通过 FT-IR、XRD、SEM 等对纤维处理前后进行化学结构和微观形貌表征, 结果表明: TiO₂与纤维素形成的氢键等分子间作用力使 TiO₂被吸附到纤维素表面上, 复合材料出现 528 cm⁻¹的 O-Ti-O 键的吸收峰。在紫外光照射 60 min 下, 复合材料对甲基橙水溶液的光催化降解率为 95.9%, 与纯 TiO₂相当; 复合材料可反复降解甲基橙水溶液 5 次。本实验合成的复合材料为污水处理提供了一种简单、低成本、环境友好的方法。

关键词 纤维素; TiO₂; 光催化; 甲基橙

纤维素为线性高聚物, 是自然界分布最广、含量最多的一种多糖。纤维素及其衍生物在纺织、轻工、化工、国防、石油、医药、能源、生物技术和环境保护等部门应用十分广泛^[1]。近年来, 燃料和环境危机越来越严重, 为应对化石资源的减少及其价格飙升, 可持续发展和大力发展基于环境资源友好的可降解材料一直是人类社会的一个重要战略。TiO₂因其光催化活性良好、化学稳定、低成本和无毒性被广泛应用于气体传感器、太阳能转换等, 在水处理和空气净化领域具有广阔的应用前景^[2,3]。然而, 目前用作光催化剂的 TiO₂多采用悬浮相, 因其粒径很小, 存在易团聚和回收困难等问题, 且其光催化活性和光子效率很低。因此, 将 TiO₂有效负载在纤维素表面以生产多功能新的 TiO₂/纤维素复合材料, 可以扩展 TiO₂的应用范围^[4-7]。据报道, 锐钛矿 TiO₂具有更高的光催化活性, 光催化降解反应主要是 TiO₂与有机污染物之间的电荷转移^[8]。本实验将再生竹纤维加入氟钛酸铵与硼酸混合溶液中, 经水热法合成, 制备纤维素/TiO₂复合材料。

1 实验部分

1.1 实验原料

再生竹纤维; 硼酸(分析纯), 太仓美达试剂有限公司; 氟钛酸铵(化学纯), 上海三爱思试剂有限公司; 去离子水, 实验室自制。所有药剂都未经二次处理, 直接使用。

1.2 纤维素/TiO₂复合材料的制备

将 7.4 g 硼酸与 8 g 氟钛酸铵加到 100 mL 蒸馏水中, 室温下, 搅拌直至完全溶解。之后, 用 1% 的盐酸溶液调节混合液的 pH 值大约为 3, 继续搅拌至充分均匀。取 0.5 g 再生纤维素于混合液中, 110℃ 下水热反应 5 h。用无水乙醇将合成的复合材料洗涤数次, 50℃ 干燥得到纤维素/TiO₂复合材料。

1.3 样品表征

通过扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观察样品的微观形貌结构, 在样品表面喷金以增加其导电性, 扫面电镜样品室内高真空模式, 工作电压 12.5 kV。之后用纳米测量统计软件计算表面分布的纳米粒子直径大小。

原材料和制备出的复合材料的晶型结构和结晶度采用日本岛津公司的 D/MAX 6000 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)进行表征, 测试采用铜靶, 射线波长为 0.154 nm, 扫描角度(2θ)范围为 5°~70°, 扫描速度为 4°/min, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA。

利用美国 Nicolet Magna 170 型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)测试处理前后样品的化学组成, 所有的表征样品都研磨成粉状, 溴化钾压片。波长范围 400~4000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。

1.4 复合材料光催化降解性能测定

在室温环境下, 通过检测样品对甲基橙溶液的降解效率

收稿日期: 2015-12-14; 修回日期: 2016-02-25

基金项目: 浙江省自然科学基金重点项目(LZ14C160001)

作者简介: 郑欢欢, 硕士研究生, 研究方向为高粘附性木质纤维制备及其板材性能, 电子信箱: wszhmx@163.com; 金春德(通信作者), 教授, 研究方向为木竹材仿生智能科学和生物质废弃资源的高值功能化开发利用, 电子信箱: jincd@zafu.edu.cn

引用格式: 郑欢欢, 孙春晖, 钱特蒙, 等. 可循环竹纤维/TiO₂复合材料的制备与光催化性[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 59-63; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.009

来评估材料的光催化性能。具体测试方法如下:将负载TiO₂的再生竹纤维置于已知浓度的甲基橙溶液,持续搅拌,采用1000 W 高压汞灯照射(上海汗诺仪器有限公司提供)60 min。每10 min 取样,用TU-1901 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测量不同催化降解时间内甲基橙溶液的吸光度,其中甲基橙溶液的最大吸收波长为465 nm。利用甲基橙的工作曲线算出其浓度,得到复合材料的光催化降解率:

$$D = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\% = (C_0 - C) \times 100\%$$

式中, A_0 和 A 分别为甲基橙溶液的起始和光照一定时间后的吸光度值; C_0 和 C 是溶液初始浓度与光照后质量浓度,mg/L。

在紫外灯照射下,考察复合材料多次重复光催化效果,步骤与上述降解相同,共重复5次。

2 结果与讨论

图1(a)为竹纤维素的SEM低倍电镜图。如图所示,这些竹纤维长度都大于数毫米。在宏观照片中,竹纤维是蓬松的,类似于原棉,具有光泽,卷曲纤维相互贯通(图1(b))。这些原纤维具有很直且光滑的表面,并且在纤维表面未检测到任何的缺陷(图1(c))。图2(a)为复合材的低倍数扫描电子显微镜图片,可以肉眼看出纤维表面变得粗糙(图2(b)),从图2(c)清楚地看到在纤维表面上生长了很多无机粒子。72.37%的竹纤维的直径分布于11~15 μm (图3(a))。89.4%复合材的直径分布于12~16 μm (图3(b))。显而易见,纤维表面生长了一些粒子,所以直径才会增大。但是,纤维本身的长度并没有变化。



(a) 竹纤维的低倍扫描电镜图

(b) 竹纤维的宏观图

(c) 竹纤维的高倍扫描电镜图

图1 原竹纤维的形貌图

Fig. 1 Images of bamboo cellulose fibers



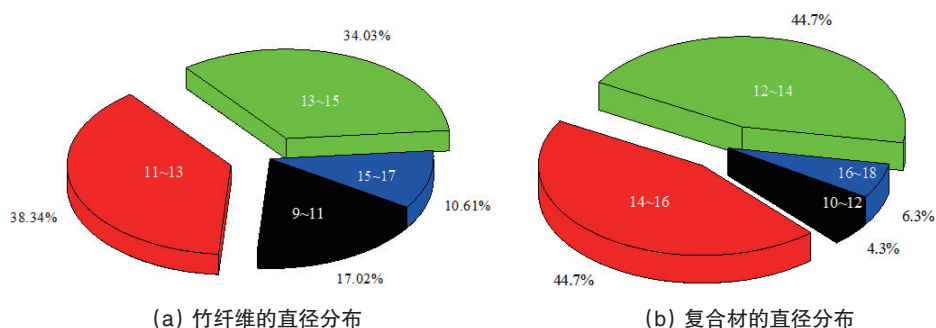
(a) 复合材料的低倍扫描电镜图

(b) 复合材的宏观图

(c) 复合材的高倍扫描电镜图

图2 复合材的形貌图

Fig. 2 Images of composites samples



(a) 竹纤维的直径分布

(b) 复合材的直径分布

图3 竹纤维与复合材的直径分布

Fig. 3 Diameter distributions of the bamboo cellulose fibers and composites

纤维素、纤维素/TiO₂复合材料的红外光谱图见图4。与素材竹纤维相比,在经水热处理后竹纤维的FT-IR谱图中,3446 cm⁻¹处的吸收峰主要归因于氢键或者吸附水中O—H伸缩振动,转移到低波,表明竹纤维表面的羟基和二氧化钛纳米材料氢键之间存在很强的相互作用,这种很强的相互作用使得纳米材料可以在竹纤维表面固定。在528 cm⁻¹处的吸收峰为TiO₂的特征吸收峰。

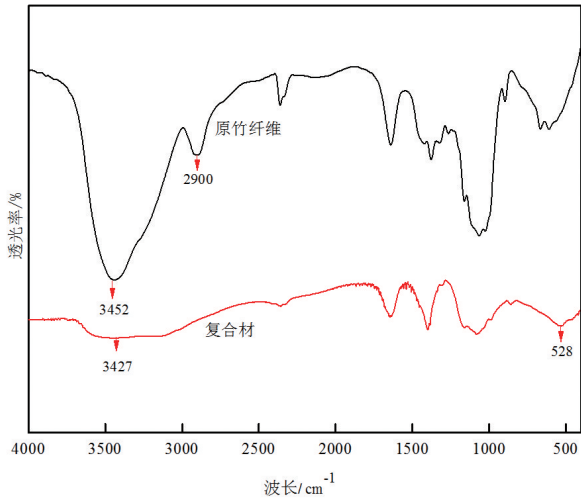


图4 竹纤维和水热处理后竹纤维试样的红外图谱
Fig. 4 FT-IR spectra of the bamboo cellulose fibers and TiO₂/cellulose composites

图5为竹纤维素材和复合材样品的XRD图。图5(a)中,扫描角度2θ为12.1°、20.3°和21.8°的衍射峰可认为是竹纤维的结晶衍射峰。在图5(b)中,竹纤维的特征衍射峰消失了,复合材中观察到5个新的强衍射峰,表明有新的晶相形成,如图5(b),扫描角度2θ为25.7°、38.6°、48°、54°和63°处的衍射峰可以分别归属于锐钛矿TiO₂的(101)、(004)、(200)、(105)和(204)晶面的衍射峰。

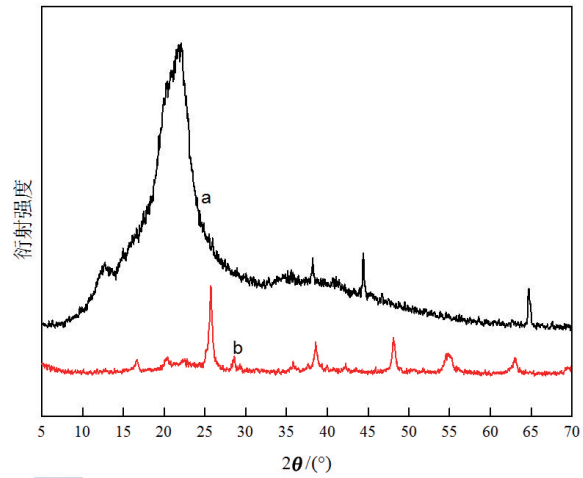


图5 素材竹纤维(a)和水热处理后复合材(b)的XRD图谱
Fig. 5 XRD patterns of (a) original bamboo cellulose fibers and (b) the TiO₂/cellulose composites

3 复合材料在紫外光下的光催化性能

图6(a)显示,纯的再生竹纤维对甲基橙溶液具有一定的光催化降解作用,甲基橙的降解率为44.8%。当竹纤维与纳米二氧化钛复合后,得到的复合材料表现出更强的光催化性

能,甲基橙的降解率为95.9%(图6(b)),其对甲基橙溶液的光催化效率可以与P25(图6(c))相提并论。更为重要的是,复合材拥有较好的沉降能力,可以在大约15 min内从悬浮液中析出,而P25并不能(图7)。

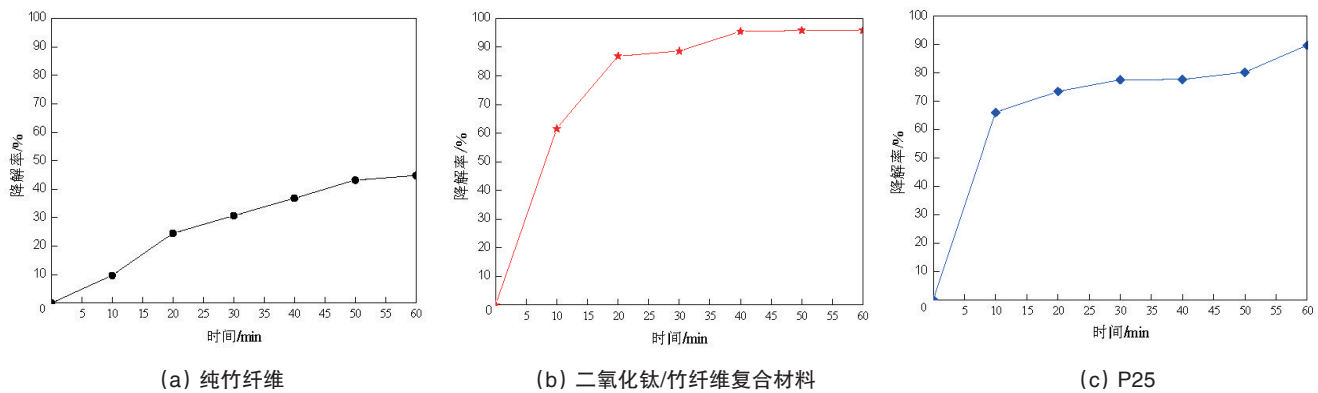


图6 3种材料的光催化效率
Fig. 6 Photocatalytic activity of three kinds of materials

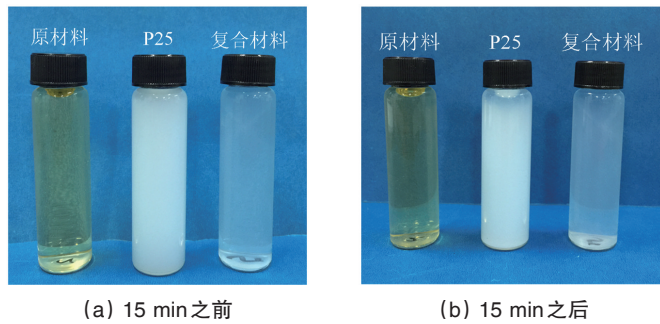


图7 水悬浮液分离性能测试

Fig. 7 Separation performance test in aqueous suspensions

4 复合材料重复催化降解性能

复合材料纤维素/TiO₂多次催化降解甲基橙的降解率如图8,表明复合材料可重复多次催化降解甲基橙。在催化降解时间为60 min时,5次重复降解率为94%~98.9%与图6(b)单次降解时间为60 min的降解率98.3%相当,表明负载在纤维素表面上的TiO₂在紫外光的照射下,可反复被激发,并参与催化降解甲基橙,本实验制备的复合材料可多次降解甲基橙水溶液。

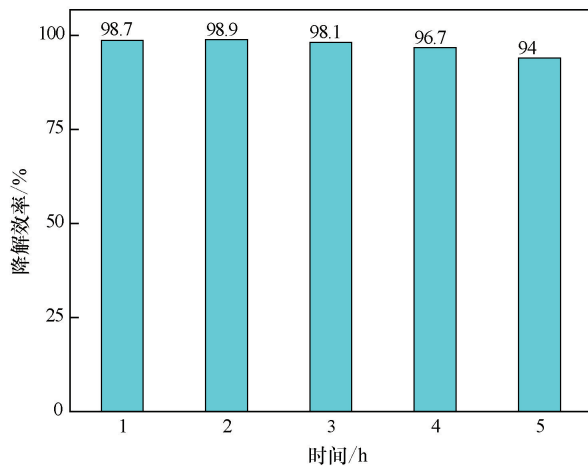


图8 复合材料纤维素/TiO₂多次催化降解甲基橙的降解率

Fig. 8 Absorption recyclability of the samples

5 结论

以再生竹纤维为原料,通过水热法成功合成了纤维素/TiO₂复合材料。以甲基橙溶液为光催化降解模型,在紫外光照射60 min下,复合材料对甲基橙溶液的降解率为98.3%;复合材料能5次重复降解甲基橙,其降解率为94%~98.9%。本实验制备的纤维素/TiO₂复合材料具有降解甲基橙等染料废水的潜在的应用前景。

参考文献 (References)

- [1] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Zhang Lina. Modified natural polymer materials and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [2] Iurascu B, Siminiceanu I, Vione D, et al. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite[J]. Water Research, 2009, 43(5): 1313-1322.
- [3] Esquivel K, Arriaga L G, Rodriguez F J, et al. Development of a TiO₂ modified optical fiber electrode and its incorporation into a photoelectrochemical reactor for wastewater treatment[J]. Water Research, 2009, 43(14): 3593-3603.
- [4] Hosseini S N, Borghei S M, Vossoughi M, et al. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 74(1/2): 53-62.
- [5] Lee J A, Krogman K C, Ma M, et al. Highly reactive multilayer-assembled TiO₂ coating on electrospun polymer nanofibers [J]. Advanced Materials, 2009, 21(12): 1252-1256.
- [6] 彭湘红, 张远方, 陈洪刚, 等. 羧甲基纤维素/TiO₂复合膜降解甲基橙的研究[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(6): 8-10.
Peng Xianghong, Zhang Yuanfang, Chen Honggang, et al. Study on carboxymethyl cellulose /TiO₂ composite membrane for degradation of methyl orange[J]. Technology Development of Chemical Industry, 2008, 37(6): 8-10.
- [7] 黄妙良, 杨媛媛, 申玥, 等. 多孔材料负载 TiO₂光催化材料的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(9): 110-113.
Huang Miaoliang, Yang Yuanyuan, Shen Yue, et al. Research progress in porous materials supported TiO₂ photocatalysts[J]. Materials Review, 2009, 23(9): 110-113.
- [8] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 1995, 95 (1): 69-96.

Preparation and photocatalysis of recyclable bamboo cellulose/titanium dioxide composites

ZHENG Huanhuan¹, SUN Chunhui¹, QIAN Temeng¹, JIN Chunde^{1,2}

1. College of Engineering, Zhejiang Agricultural and Forestry University, Hangzhou 311300, China

2. Key Laboratory of Wood Science and Technology of Zhejiang Province, Hangzhou 311300, China

Abstract The TiO₂/cellulose composites were successfully fabricated by in situ synthesis of TiO₂ nanoparticles in the regenerated bamboo cellulose fibers using the ammonium fluoride titanate and boric acid mixture. The catalytic degradation performance of composites on the methyl orange solution was studied by ultraviolet light source. The structure and properties of the samples were characterized by using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The results show that a strong interaction between the hydroxyl groups of cellulose and TiO₂ nanoparticles through hydrogen bond generated immobilization of TiO₂ nanoparticles on the cellulose surface. The absorption peaks at 528 cm⁻¹ were assigned to the O—Ti—O stretching, respectively. The photocatalytic degradation ratio of methyl orange solution was comparable to the pure TiO₂ power, up to 95.5% under UV light for 60 min. Moreover, it could degrade of methyl orange 5 times over and over again, leading to a simple, low-cost and environment friendly approach for application in the fields of sewage treatment.

Keywords cellulose; TiO₂; photocatalysis; methyl orange

(编辑 傅雪)