

文章编号: 1671-0444(2018)01-0028-05

PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维膜的制备及其光催化性能

凤 权, 钱怡帆, 桓 珊, 李 曼, 武丁胜

(安徽工程大学 纺织面料安徽省高校重点实验室, 安徽 芜湖 241000)

摘要:利用静电纺丝技术制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/蒙脱土(OMMT)/二氧化钛(TiO₂)复合纳米纤维膜,采用扫描电子显微镜(SEM)观察纳米纤维形态,采用能谱仪(EDX)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等分析手段对样品的表观形态、化学结构进行表征,同时,研究复合纳米纤维膜对亚甲基蓝溶液的光催化降解性能。研究结果表明,用质量为50 mg的复合纳米纤维膜作为光催化材料,在500 W汞灯、波长为365 nm紫外光照射120 min的条件下,对50 mL浓度为5.0 mg/L亚甲基蓝溶液的分解率达到79.23%,表明复合纳米纤维膜具有较好的光催化效果。

关键词:静电纺丝;聚甲基丙烯酸甲酯;二氧化钛;纳米纤维;光催化

中图分类号:Q 946.5

文献标志码:A

Preparation and Photocatalytic Properties of the PMMA/OMMT/TiO₂ Composite Nanofibrous Membrane

FENG Quan, QIAN Yifan, HUAN Shan, LI Man, WU Dingsheng

(Anhui Provincial Key Laboratory of Textile Fabric, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: The polymethylmethacrylate (PMMA)/montmorillonoid (OMMT)/titanium dioxide (TiO₂) composite nanofibrous membrane was obtained by electrospinning technique. The morphology of the nanofibers was observed by scanning electron microscope (SEM), and the samples were characterized by means of energy dispersive spectroscopy (EDX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). At the same time, the photocatalytic degradation of methylene blue solution was also investigated by the use of the composite nanofibrous membrane. The results show that the decomposition rate of methylene blue solution (50 mL, 5.0 mg/L) is 79.23% with composite nanofibrous membrane at the mass of 50 mg as photocatalytic materials, under the wavelength of 365 nm UV light (500 W mercury lamp) for 120 min, Which shows that composite nanofibrous membrane exhibits excellent photocatalytic property.

Key words: electrospinning; polymethylmethacrylate; titanium dioxide; nanofibers; photocatalysis

近年来,随着全球环境问题的日益严峻,光催化技术已成为环境污染降解研究的热点。半导体光催化剂是催化过程的关键要素,在各种各样的金属氧化物半导体中,TiO₂以其大比表面积、高光催化

活性、安全无毒、化学性质稳定(耐化学及光腐蚀)、适用范围广等优点,而成为具有良好开发前景的环保型催化剂之一^[1-3]。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)俗称有机玻璃,是

收稿日期:2016-10-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21377004);安徽省科技计划资助项目(1604b0602024);安徽省高校自然科学基金资助项目(KJ2016SD04);地方高校国家级大学生创新创业训练计划资助项目(2016103630038)

作者简介:凤 权(1975—),男,安徽舒城人,教授,博士,研究方向为功能性纳米纤维,E-mail:fengquan@ahpu.edu.cn

一种重要的透明高分子材料,因密度小、韧性好而被广泛应用于航空、建筑、农业、光学仪器等领域。但是 PMMA 自身的一些缺点,例如耐磨性较差、使用温度低、易产生静电现象等,使得其应用领域受到限制。有机改性蒙脱土(OMMT)是一类典型的层状硅酸盐非金属纳米矿物,由于其具有分散性、膨胀性、吸水性和价格低廉等特点而被广泛应用。OMMT 外观呈浅灰色至灰色粉末,具有很大的比表面积且材料本身有很多的微孔,具有无机物的刚性、热稳定性及尺寸稳定性等特点,当与聚合物具有的弹性、可加工性相结合,可制备出具有特殊性能的新型聚合物复合材料^[4]。TiO₂ 纳米颗粒作为一种高效的光催化剂,在污水处理等领域已经受到了广泛重视^[5]。但是由于 TiO₂ 纳米粉体存在难以回收、易造成二次污染的弊端,限制了其更大范围的应用^[6]。负载有 TiO₂ 的纳米纤维不仅具有易于回收的优点,而且其独特的形态、较大的比表面积和吸附能力,很大程度上提高了纳米 TiO₂ 在光催化、抗菌等领域的应用^[7-8]。

静电纺丝是制备纳米纤维的主要技术之一,其纤维直径一般在 80 nm 到几百纳米之间,与其他负载 TiO₂ 的方法相比,静电纺丝制备复合纳米纤维催化剂的方法更加简单易行^[9-10],而且所制备的纤维膜具有孔隙率高、比表面积大等特点,可有效增大催化剂与反应物的接触面积,有利于光催化反应的进行。因此本文将纳米 TiO₂ 分散到 PMMA 和 OMMT 混合纺丝溶液中,通过静电纺丝制备复合纳米纤维膜,采用扫描电子显微镜(SEM)观察纳米纤维形态,利用能谱仪(EDX)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等方法对复合纳米纤维进行表征。同时将制备的复合纳米纤维膜在一定条件处理下进行光催化降解试验,通过复合纳米纤维对亚甲基蓝溶液的降解来研究其光催化性能。

1 试 验

1.1 试验原料与仪器

PMMA 颗粒,OMMT(表面容积密度为 370 g/L,表面积为 240 m²/g),N,N-二甲基甲酰胺(DMF,国药集团化学试剂有限公司),亚甲基蓝(MB,国药集团化学试剂有限公司)。

自制静电纺丝机装置(主要包括注射器、注射泵、高压直流电源、纳米纤维接收装置);S-4800 型扫描电子显微镜/能谱仪(SEM/EDX)(日本日立公司);IR Prestige-21 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(日本岛津公司);UV-5500 型紫外可见分

光光度计(上海元析仪器有限公司);XPA 系列光化学反应仪(南京胥江机电厂)。

1.2 PMMA/OMMT/TiO₂复合纳米纤维膜的制备

称取一定质量的 PMMA 和 OMMT 溶于 DMF 中,于磁力搅拌器上 46 °C 水浴搅拌 8 h。混合均匀后,称取一定质量的纳米 TiO₂ 分散于纺丝液中,制备质量分数为 25% 的 PMMA 混合纺丝液(其中 OMMT 质量占 PMMA 的 5%,TiO₂ 的质量占 PMMA 的 3%)。将纺丝液倒入注射器(10 mL)中,将磨平的针头(7 号)与注射器连接;设置纺丝参数:溶液喷出速度为 0.5 mL/h,收集装置距离针头之间的距离为 16 cm,纺丝电压为 18 kV;静电纺丝时间为 10~15 h,制得复合纳米纤维膜。在相同条件下,制备质量分数为 25% 的 PMMA 纺丝液(其中 OMMT 的质量分数分别占 PMMA 的 0% 和 5%),用自制的纺丝机在纺丝参数相同的条件下纺丝,分别制得 PMMA、PMMA/OMMT 和 PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维膜。

1.3 复合纳米纤维膜形貌观察

在真空状态下,对待测的各种纳米纤维膜表面进行喷金处理,采用日立 S-4800 型扫描电子显微镜观察纤维表面形态。

1.4 复合纳米纤维膜化学结构分析

利用日本岛津 IR Prestige-21 型傅里叶变换红外光谱,采用溴化钾压片制样法对 PMMA 纳米纤维膜、PMMA/OMMT 复合纳米纤维膜、OMMT 粉末、TiO₂/PMMA/OMMT 复合纳米纤维膜进行红外光谱分析。

1.5 复合纳米纤维膜元素分析

在真空状态下,对待测的各种纳米纤维膜表面进行喷金处理,采用日立 EDX 对 PMMA 纳米纤维膜、PMMA/OMMT 复合纳米纤维膜、PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维膜进行能谱分析,分析复合纳米纤维膜中的元素。

1.6 复合纳米纤维膜光催化性能

在 500 W 汞灯照射下,利用亚甲基蓝(MB)溶液的脱色降解率来表征复合纳米纤维材料光催化性能^[11-13]。

分别称取 50 mg 纯 PMMA、PMMA/OMMT、PMMA/OMMT/TiO₂ 纳米纤维膜,置于 50 mL(浓度为 5.0 mol/L)的亚甲基蓝溶液中。同时对对照组中不加任何催化剂。将试管放于 XPA 光化学反应仪中进行光催化试验。设置时间间隔为 5、10、15、25、45、75、120 min,分别取出空白对照组和试验组的光催化反应后的 MB 溶液,采用 UV-5500 型紫

外可见分光光度计测定反应前后亚甲基蓝在 660 nm (MB 的最大吸收波长) 处吸光度数值。每组试验做 5 次, 计算平均值。

本文利用染料溶液的降解率 D_t 来表征该复合纳米纤维膜对亚甲基蓝溶液的催化活性, 其降解率 D_t 计算如式(1)所示^[14]。

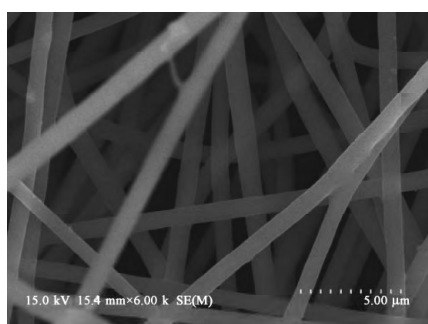
$$D_t = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为染料溶液的初始吸光度值; A_t 为反应时间为 t 时染料溶液的吸光度值。

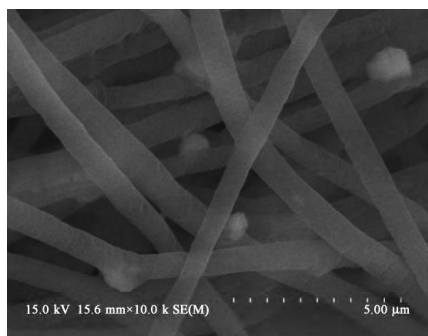
2 试验结果与讨论

2.1 纤维表面形态分析

PMMA/OMMT 和 PMMA/OMMT/TiO₂ 纳米纤维的 SEM 图如图 1 所示。



(a) PMMA/OMMT 纳米纤维



(b) PMMA/OMMT/TiO₂ 纳米纤维

图 1 纳米纤维 SEM 图像

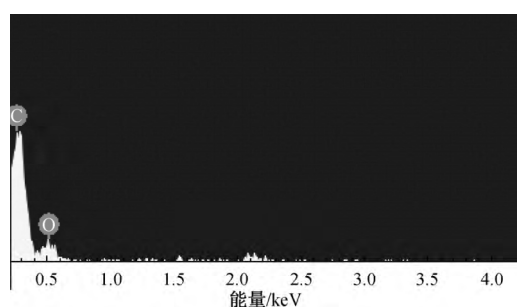
Fig. 1 SEM images of nanofibers

由图 1 可知: PMMA/OMMT 复合纳米纤维膜的纤维直径在 600~700 nm 之间, 且表面光滑, 没有产生节点; PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维膜的纤维直径在 800~900 nm 之间, 纳米纤维表面凹凸不平, 纤维表面有节点。这是由于在高压电场的作用下, TiO₂ 会随着纺丝液聚合物一起喷出, TiO₂ 随机分散在 PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维表面或者被纤维包裹, 裸露在纤维膜表面的 TiO₂ 使纤

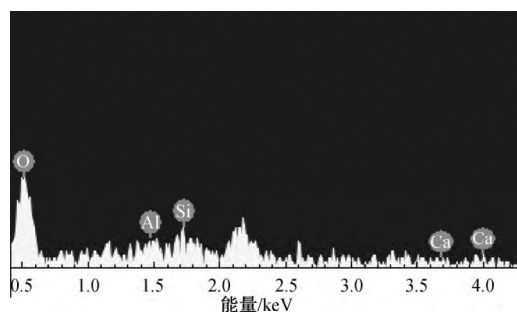
维变得凹凸不平。这种 TiO₂ 材料是光催化作用的主要成分。

2.2 纤维表面元素分析

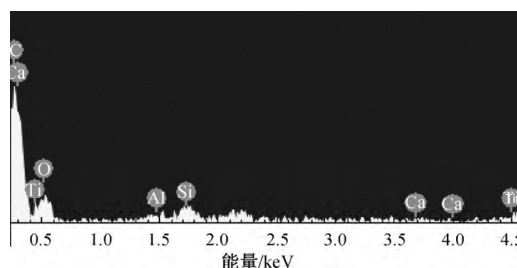
纳米纤维膜的能谱测试图像如图 2 所示。由图 2 可以看出: PMMA 为高分子聚合物, 其分子式为 $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)]_n$, 其能谱图中只含有 C、O 两种元素; OMMT 的主要化学成分包括 SiO₂、Al₂O₃、CaO 等, 因此, PMMA/OMMT 复合纳米纤维膜含有 OMMT 和 PMMA 的主要化学元素 (Si、Al、Ca、O); PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维中含有 Ti、Si、Al、C、O 等主要的化学元素, 说明复合纳米纤维膜含有 TiO₂、OMMT、PMMA 等各成分的有效元素。



(a) PMMA 纳米纤维膜



(b) PMMA/OMMT 纳米纤维膜



(c) PMMA/OMMT/TiO₂ 纳米纤维膜

图 2 纳米纤维膜 EDX 图像

Fig. 2 EDX images of nanofibrous membrane

2.3 红外光谱测试曲线 (FTIR)

纳米纤维和 OMMT 的红外光谱图如图 3 所示。从图 3 中 (b) 和 (c) 曲线可看出, 在波数为

1 637.5 cm⁻¹ 处的吸收峰是 OMMT 片层之间吸附的 Na⁺ 特征峰,此特征峰在图 3 中(c)曲线同时出现,说明 OMMT 分散到 PMMA 中。由图 3 中(a)和(c)曲线可以看出,在波数 1 750 cm⁻¹ 处有 PMMA 酯基官能团的特征峰,在图 3 中(c)曲线同时存在波数为 1 750 cm⁻¹ 官能团的特征峰,说明 PMMA 中加入了 OMMT。

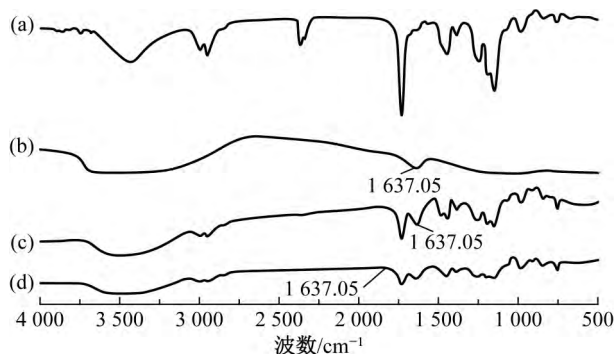


图 3 PMMA(a)、OMMT(b)、PMMA/OMMT/TiO₂(c)、PMMA/OMMT(d)纳米纤维红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectroscopy of the PMMA (a), OMMT (b), PMMA/OMMT/TiO₂ (c), PMMA/OMMT (d) nanofiber

2.4 PMMA/OMMT/TiO₂ 纳米纤维膜光催化特性

本文通过静电纺丝技术制备了 PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维膜,将其作为光催化材料,研究其对亚甲基蓝溶液的光催化降解性能,所得结果如图 4 所示。由图 4 可知,在一定的外界条件下,将 50 mg 的 PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维膜放于同种亚甲基蓝溶液中,经过 120 min 后,亚甲基蓝溶液的降解率可高达 79.23%。

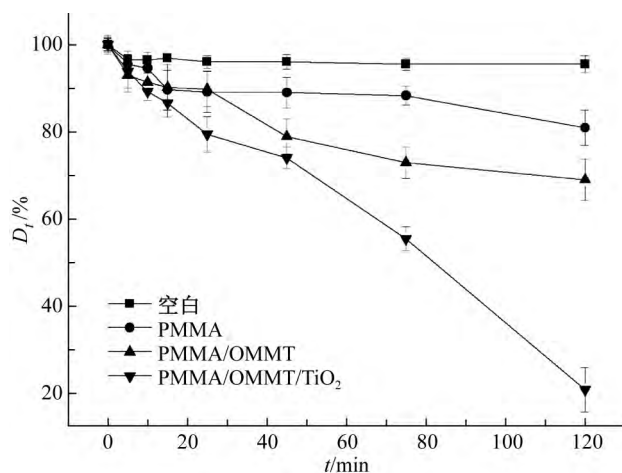


图 4 复合纳米纤维膜光催化降解 MB 曲线图

Fig. 4 Photocatalytic degradation of MB curve with composite nanofibrous membrane

加入 TiO₂ 的复合纳米纤维膜对亚甲基蓝溶液

的降解率相比之前的光催化驱体而言,具有更高的光催化效率^[15]。这是由于 PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维膜的纤维具有较小的平均直径,相同质量的样品具有更大的比表面积,活性位点较多,增大了光催化反应面积,因此具有更高的催化效率。由图 4 可看出:PMMA/OMMT 复合纳米纤维膜也有一定的降解亚甲基蓝的效果,原因是蒙脱土(OMMT)本身具有很大的比表面积,样品中存在很多的微孔,因此对有机染料亚甲基蓝有一定的吸附作用^[16-17];空白对照和 PMMA 对亚甲基蓝的降解几乎没有发生作用。MB 降解率的对比表明了 PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维膜具有较好的光催化性能。除此之外,反应完毕后,PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维膜更便于回收。

3 结 语

本文通过静电纺丝技术制备了纤维直径小、比表面积大的复合纳米纤维膜,并成功地把纳米 TiO₂ 负载在纳米纤维上,有效地增大与反应物的接触面积,有利于光催化反应的进行。与纳米 TiO₂ 颗粒相比,所制备的负载 TiO₂ 复合纳米纤维膜在实际操作中具有良好的可操作性和易回收性。PMMA/OMMT/TiO₂ 复合纳米纤维膜对有机污染物亚甲基蓝(MB)溶液的降解率达到 79.23%,催化效果优异。但在试验过程中发现 TiO₂ 带隙宽(3.2 eV)、太阳光利用率不高,在接下来的研究中会采取一定的方法提高 TiO₂ 的光催化性能,使其得到更加广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] POLICE A E R, BASAVARAJU S, VALLURI D K, et al. Bismuth modified porous silica preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation for degradation of isoproturon[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29(7): 639-646.
- [2] 刘波,王路峰,吴亚舟,等. 同轴静电纺丝技术制备 PVA@TiO₂ 纳米纤维及光催化性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2014, 31(3): 160-164.
- [3] 丁源维,王驹,姚菊明,等. 静电纺制备 TiO₂/PVA 复合纳米纤维及其光催化性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2013, 30(1): 31-35.
- [4] 杨科,王锦成,郑晓昱. 蒙脱土的结构、性能及其改性研究现状[J]. 上海工程技术大学学报, 2011, 25(1): 65-70.
- [5] 许晶晶,朱平武,赵丽,等. Ag/TiO₂ 中空纳米纤维光催化材料的制备及表征[J]. 化学学报, 2011, 69(5): 585-590.
- [6] 何小强,吴秋芳,宜绍峰,等. 活性炭纤维负载纳米 TiO₂ 光催化材料的制备[J]. 化工环保, 2010, 30(1): 85-88.
- [7] 孟姝虔,周德凤,朱晓飞,等. TiO₂/WO₃ 微纳米纤维复合材料

- 的制备及光催化性能[J]. 无机材料学报, 2014, 29(6): 605-613.
- [8] 钟明, 费鹏, 许晶晶, 等. Ag/TiO₂ 中空纳米纤维结构材料的太阳光催化性能[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2013, 35(4): 415-420+426.
- [9] 武丁胜, 凤权. 静电纺再生纤维素复合纳米纤维的制备及其性能研究[J]. 安徽工程大学学报, 2015, 30(1): 61-65.
- [10] 缪月娥, 刘天西. 基于静电纺丝技术的多级结构聚合物纳米纤维复合材料的研究进展[J]. 高分子学报, 2012(8): 801-811.
- [11] 夏鑫, 凤权, 魏取福, 等. PVA/SnO₂ 杂化纳米纤维的光催化及力学性能[J]. 纺织学报, 2011, 32(8): 12-16.
- [12] 李跃军, 曹铁平, 王长华, 等. CeO₂/TiO₂ 复合纳米纤维的制备及光催化性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(21): 2597-2602.
- [13] 李跃军, 曹铁平, 梅泽民. 异质结型 BaTiO₃/TiO₂ 复合纳米纤维的制备及光催化性能[J]. 无机材料学报, 2014, 29(7): 741-746.
- [14] 苏碧桃, 孙佳星, 胡常林, 等. 模板法制备的 Fe³⁺/TiO₂ 中空纳米纤维的光催化性能[J]. 无机化学学报, 2009, 25(11): 1988-1993.
- [15] 滕乐天, 赵康, 汤玉斐. 静电纺丝制备 TiO₂ 纳米纤维的光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(8): 1215-1219.
- [16] LEE K H, KIM H Y, RYU Y J, et al. Mechanical behavior of electrospun fiber mats of poly(vinyl chloride)/polyurethane polyblends[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003, 41(11): 1256-1262.
- [17] 陶亚茹, 谢汝义, 张琳萍, 等. 可见光催化剂 BiOI 的制备及其对活性蓝 KN-R 的降解机理[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2015, 41(6): 774-780.

(责任编辑: 杜 佳)

(上接第 17 页)

- [10] KASEMSET S, LEE A, MILLER D J, et al. Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance, physical properties, and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil/water separation [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 425/426: 208-216.
- [11] JIANG J H, ZHU L P, ZHANG H T, et al. Improved hydrodynamic permeability and antifouling properties of poly(vinylidene fluoride) membranes using polydopamine nanoparticles as additives[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 457: 73-81.
- [12] JIANG G J, ZHANG S, QIN X H. High throughput of quality nanofibers via one stepped pyramid-shaped spinneret [J]. Materials Letters, 2013, 106: 56-58.
- [13] HUANG L W, ARENA J T, MANICKAM S S, et al. Improved mechanical properties and hydrophilicity of electrospun nanofiber membranes for filtration applications by dopamine modification[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 460: 241-249.
- [14] LIU Y, AI K, LU L. Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(9): 5057-5115.
- [15] 杨林明. 利用聚合多巴胺及 PEG 对 PVDF 中空纤维膜进行表面功能化的研究[D]. 上海: 东华大学环境科学与工程学院, 2014: 40-41.
- [16] WANG Z, ZHAO C C, PAN Z J. Porous bead-on string poly(lactic acid) fibrous membranes for air filtration[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 441: 121-129.
- [17] ARKHANGELSKY E, DUEK A, GITIS V. Maximal pore size in UF membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 394: 89-97.

(责任编辑: 杨 静)