



纳米 TiO₂/聚糠醛复合物涂布纸的光催化性能

苗冉冉, 刘泽华, 贾成成

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 在一定酸催化条件下, 将糠醛聚合于纳米 TiO₂ 表面, 分别对基于纳米 TiO₂ 和纳米 TiO₂/聚糠醛复合物的涂布纸进行甲醛的光催化分解去除研究. 结果表明, 涂覆 TiO₂/聚糠醛复合物纸样的光催化分解效率比单纯 TiO₂ 有较大程度提高, 尤其是在自然光照射条件下, 光催化效率提高更明显.

关键词: 纳米 TiO₂; 纳米 TiO₂/聚糠醛复合物; 光催化降解

中图分类号: TS76 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2011)04-0026-05

Photocatalytic Properties of the Nano-TiO₂/Furfural Polymer Composite Coated Paper

MIAO Ran-ran, LIU Ze-hua, JIA Cheng-cheng

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: With acid catalyst, furfural was polymerized on the surface of nano TiO₂. The photocatalytic decomposition of formaldehyde with nano TiO₂ and nano TiO₂/furfural coated papers were studied respectively. The results showed that the photocatalytic decomposition efficiency of nano-TiO₂/furfural polymer composite coated paper has been improved greatly compared with that paper coated with pure TiO₂. Especially in natural light conditions, the improvement of photocatalytic efficiency was more prominent.

Keywords: nanoTiO₂; nano-TiO₂/furfural polymer composite; photocatalytic degradation

利用光催化作用降解并消除环境中的污染物已成为令人关注的研究方向, 其中以纳米 TiO₂ 为代表的光催化剂能够完全降解废水、废气中的无机或有机毒物^[1-2], 使得纳米 TiO₂ 在环保领域中得到了越来越广泛的应用. 纳米 TiO₂ 涂层在紫外线照射下可分解室内新建材、黏接剂等产生的甲醛^[3]、甲苯^[4], 吸烟产生的乙醛, 家庭灰尘产生的硫醇等有机异臭, 还可分解油分和表面的有机污染物.

然而光催化技术仍难以实现高效廉价地转化和利用太阳能, 主要原因^[5]是: 宽带隙半导体光催化剂仅在紫外光范围有响应, 而紫外光部分的能量不足太阳光总能量的 5%, 太阳光能量主要集中在 400 ~ 800 nm 的可见光范围, 达总能量的 50%; 量子产率低, 大约在 4%, 总反应速率较慢, 难以处理浓度高且

量大的工业废气和废水; 光催化剂的负载技术, 难以在既保持高活性又满足特定材料的理化性能要求的前提下, 在不同材料表面均匀、牢固地负载催化剂. 所以, 长期以来半导体光催化氧化技术研究的核心问题一直是如何进一步提高光催化剂的光谱响应、光催化量子效率及光催化反应速度. 研制可见光响应, 具有高量子的催化剂是提高太阳能利用率, 最终实现光催化技术产业化应用的关键.

共轭高分子具有可调的能带结构和较宽的可见光响应范围, 是强供电子体和优良的空穴传输材料^[6], 与 TiO₂ 形成强的相互作用后, 在自然光照射下, 共轭高分子中由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的电子极易迁移到 TiO₂ 的导带上. 而 TiO₂ 价带上的电子则迁移到共轭高分子中, 从而使电子空穴对得到有效的分

收稿日期: 2011-01-10; 修回日期: 2011-02-25

基金项目: 天津市制浆造纸重点实验室开放基金资助项目(200915)

作者简介: 苗冉冉(1986—), 女, 河南人, 硕士研究生; 通信作者: 刘泽华, 副研究员, zehual@tust.edu.cn.

离^[7-8]. 因此,本研究选用共轭高分子糠醛为电子提供体,使其在酸的催化作用下在纳米TiO₂表面聚合,从而制备纳米TiO₂/聚糠醛复合物,一方面有望使复合材料的光谱响应范围拓宽到可见光区,另一方面通过复合可以提高系统的光生电荷分离效率^[9],从而使复合材料表现出优良的光催化性能.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

锐钛矿型纳米TiO₂,平均粒径≤20 nm,上海汇精亚纳米新材料有限公司;糠醛,分析纯,上海试剂三厂;浓硫酸,分析纯,天津市禹达化学试剂科技发展有限公司;甲醛,分析纯,烟台三和化学试剂有限公司;乙酰丙酮,分析纯,天津市风船化学试剂有限公司;羧甲基纤维素(CMC),上海古长实业有限公司;亚甲基蓝,分析纯,天津市四通化工厂;无水乙醇,分析纯;去离子水.

JSPM-5200型原子力显微镜,日本电子公司;Vector22型傅里叶变换红外光谱仪、UV-2501型紫外可见分光光度计,日本岛津公司,用于检测纳米TiO₂和复合物固体粉末的吸光度;UV-1600型紫外可见分光光度计,中国北京瑞利分析仪器有限公司,用于测甲醛气体浓度;TGL-16G型离心机,上海安亭科学仪器厂;KQ-160TDE高频数控超声波振荡器,昆山市超声仪器有限公司;B25高速乳化机,BIT Systemhaus;DGG-101-1BS电热鼓风干燥箱,天津市天宇实验仪器有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 纳米TiO₂/聚糠醛复合物的制备

在TiO₂纳米微粒的表面,以H₂SO₄为催化剂进行糠醛的表面聚合,合成具有壳/核结构的纳米复合材料.具体方法:将10 g的TiO₂纳米粉体在搅拌条件下分散于20 mL的体积比为1:1的硫酸水溶液中,继续搅拌直至分散均匀.在室温条件下,将10 mL糠醛单体缓慢滴入该悬浮体系中(滴加速度约为10滴/min),继续搅拌直至糠醛完全聚合,80℃烘干,即得纳米TiO₂和糠醛的复合物,记为TFP1:1,即糠醛体积(mL)和纳米二氧化钛质量(g)比例为1:1;固定纳米TiO₂的质量,通过改变加入糠醛的体积即可得到一系列纳米复合微粒.

1.2.2 功能涂布纸的制备

将2 g的TiO₂加入到120 mL的热水中,用高速乳化机在1×10⁴ r/min下强力分散1 min,然后逐渐

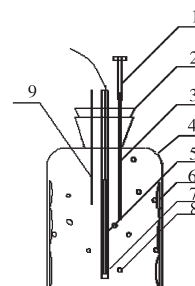
加入2 g的CMC,搅拌约1 h直到CMC全部溶解,且TiO₂在其中分散均匀.将分散好的涂料用涂布器手工涂覆在涂布原纸上,自然晾干.以同样的方式制备不同配比的纳米TiO₂/聚糠醛复合物的涂布纸,备用.在测试其性能时,裁切涂布纸中段涂布较为均匀且面积为400 cm²的纸样作为测试样品.

1.2.3 光催化降解甲醛实验

将涂布纸贴着瓶壁(使涂覆有催化剂的纸面面向光源)放入光催化装置(图1)中,在瓶中加入一定量的甲醛,用橡胶塞封口形成密闭系统,避光平衡24 h.考察涂布纸对甲醛的降解效率时,以紫外灯光照(自然光降解实验时直接利用太阳光)数小时后甲醛的光催化降解率作为光催化涂布纸活性的评价指标.参照GB/T 17657—1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》用乙酰丙酮分光光度法测甲醛气体的浓度,采用UV-1600紫外分光光度计进行分析.甲醛降解率按下式计算

$$\eta = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中: η 为光催化分解率,%; A_0 为光照前甲醛的吸光度; A 为光照一定时间后甲醛的吸光度.



1. 乳胶管; 2. 胶头塞; 3. 移液管; 4. 细口瓶; 5. 紫外灯; 6. 涂布纸; 7. 石英套管; 8. 甲醛气体; 9. 温度计

图1 光催化装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of photocatalysis reactor

2 结果与讨论

2.1 纳米TiO₂分散剂的选择

将10 mL糠醛直接缓慢滴入20 mL浓硫酸(质量分数为98%)和蒸馏水的体积比为1:1的硫酸溶液中,在磁力搅拌下反应2 h,使糠醛完全聚合.将反应后的溶液分成三等份,第一份加入20 mL蒸馏水;第二份加入20 mL无水乙醇;第三份作为空白对照.静置24 h后,具体现象如表1所示.由表1中可见,在无水乙醇中溶解了一部分的聚糠醛,这样有可能会影响聚糠醛在纳米TiO₂表面的复合,而蒸馏水和硫酸对聚糠醛几乎不溶解,所以本实验直接采用聚

合反应的催化剂,即体积比为 1 : 1 的硫酸作为纳米 TiO₂ 的分散介质以及催化剂.

表 1 不同方法处理糠醛聚合后产物的现象

Tab.1 Result of furfural polymerized with different treatments

| 序号 | 处理方法 | 现象 |
|----|--------|-------------------------|
| 1 | 加入蒸馏水 | 分层明显,上层几乎为清液,下层为深黑色油状物 |
| 2 | 加入无水乙醇 | 分层不明显,上层为灰色液体,下层为深黑色油状物 |
| 3 | 空白对照 | 分层明显,上层几乎为清液,下层为深黑色油状物 |

2.2 酸催化剂比例的选择

本实验采用硫酸水溶液作为催化剂. 为了验证不同比例的硫酸的催化效率,在制备复合物的过程中选用不同比例的硫酸溶液进行对比实验,结果见表 2. 从表 2 中可见,浓硫酸和蒸馏水的体积比为 1 : 1 时的催化效率要远大于 1 : 2 的配比,而浓硫酸的催化效果又过于剧烈,所以本实验选用体积比为 1 : 1 的硫酸作为糠醛聚合的催化剂.

表 2 不同比例硫酸的催化效率的比较

Tab.2 Comparison of the catalytic efficiency of different concentration of sulfuric acid

| V(H ₂ SO ₄) : V(H ₂ O) | 实验现象 |
|--|---------------------------------------|
| 1 : 0 | 加入浓硫酸后,10 min 内溶液即呈现黑色,表面有少许油状物 |
| 1 : 1 | 2 h 后即呈现深灰色液体,并且溶液表面有少许油状物 |
| 1 : 2 | 2 h 后无明显现象,继续反应数小时后溶液逐渐呈现浅灰色,表面有少许油状物 |

2.3 IR 分析

不同样品的红外谱图见图 2. 从聚糠醛的红外谱图中可以看到,582 cm⁻¹ 处是 C—H 键面外对称摇摆,619 ~ 923 cm⁻¹ 是糠醛杂五环面内及面外呼吸,966 cm⁻¹ 处为 C—H 键的面外摇摆,在 1 000 ~ 1 250 cm⁻¹ 范围内出现的多个强的对称和反对称吸收峰说明在聚糠醛分子中 =C—O—C= 的存在,1 500 ~ 1 650 cm⁻¹ 内出现的多个吸收峰对应于呋喃环 C=C 的振动吸收;1 720 cm⁻¹ 附近的吸收峰为呋喃环在聚合过程开环所形成的 C=O 基团. 另外,从 TiO₂ 的红外谱图中可以看出,669 cm⁻¹、528 cm⁻¹ 处出现了 TiO₂ 的振动吸收. 从 TFP1 : 2 的红外谱图中看出,复合后,1 500 ~ 1 650 cm⁻¹ 处的吸收峰变成了一个强而宽的带,说明了共轭程度的增大;C=O 的吸收峰处理后发生了蓝移,1 000 ~ 1 300 cm⁻¹ 范围

C—O—C 的多个吸收峰在处理之后也变成了一个宽的吸收带,其强度明显减弱. 而 TiO₂ 的振动吸收未发生太大变化. 说明二氧化钛和糠醛很好地复合在一起,并且共轭程度也有所增大.

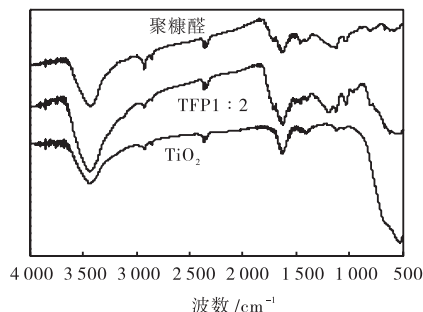
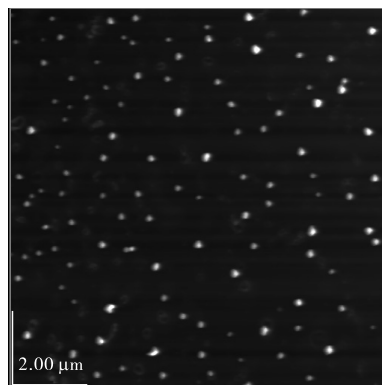


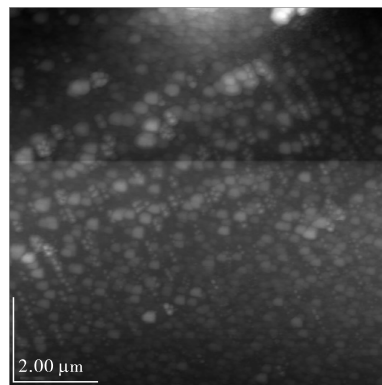
图 2 聚糠醛、Nano-TiO₂和 TFP1 : 2 的红外光谱
Fig.2 FTIR spectra of furfural polymer, nano-TiO₂ and TFP1 : 2

2.4 原子力显微镜(AFM)分析

原子力显微镜可以直观地了解这种纳米颗粒的形貌、几何形态和粒度分布等,从而辅助证明粉体颗粒外观特性. 不同样品的 AFM 照片见图 3.



(a) 纳米 TiO₂



(b) TFP1 : 2

图 3 Nano-TiO₂和 TFP1 : 2 的原子力显微镜照片
Fig.3 Photos of atomic force microscopy (AFM) of Nano-TiO₂ and TFP1 : 2

图3(a)为所制备的纳米二氧化钛AFM照片,从该图可以看出所制备的粉体产物基本上是一个外形较为规整的纳米球体,颗粒均匀、分散性很好.粒子的平均粒径为20~40nm.图3(b)为复合物TFP1:2的原子力显微镜形貌照片,复合物颗粒粒径在60nm左右,说明纳米二氧化钛外部包裹了一定量的聚糠醛,也就表明二氧化钛和聚糠醛很好地复合在一起.从图中可以看出,复合物的分散性不如二氧化钛单体好,可能是由于聚糠醛作为高分子材料所特有的黏弹性造成的.而且和二氧化钛单体的AFM照片相比,复合物的照片中复合物颗粒边缘比较模糊,这可能是由于高分子可塑性比较强,在测试过程中,有一定的位移变形,导致测试所得粒径比实际粒径略微偏大.

2.5 紫外-可见光谱分析

纳米TiO₂和TFP的紫外可见光光谱见图4.

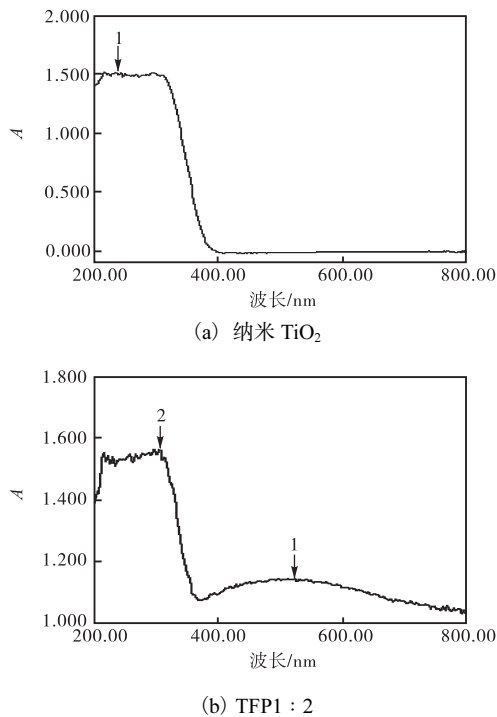


图4 Nano-TiO₂和TFP的紫外可见光光谱
Fig.4 UV-Vis spectra of Nano-TiO₂ and TFP

从图4(a)中可以很明显地看出,纳米TiO₂在340nm以下的紫外光区范围内,有着较高的吸光度,此后吸光度骤然地下降,之后在整个可见光区都保持着几乎为零的吸光度数值.说明制约TiO₂作为光催化剂发展的一个重要因素就是,在可见光范围内的吸光度数值过低.图4(b)是糠醛体积(mL)和纳米TiO₂质量(g)比例为1:2时的复合物在波长200~800nm的范围内的吸光度情况.从图中可以看出,复

合物在340nm以下吸光度仍然比较高.并且在可见光区内,吸光度相比于纳米TiO₂大幅度的提升,说明复合之后的物质对可见光的吸收有了很大改善.

由该吸收特性可知,高分子糠醛的加入极大地拓宽了TiO₂的光谱响应范围,且两者之间具有协同作用,增加了光吸收强度,使该复合材料利用太阳光进行激发成为可能,这有助于太阳能的利用和复合材料催化活性的提高.

2.6 光催化性能分析

分别制备糠醛体积(mL)和纳米TiO₂质量(g)比为1:1、1:2和1:5的三组复合物样品涂布的纸张,测定并计算在紫外光以及自然光照射下对甲醛气体的降解率,结果如图5所示.

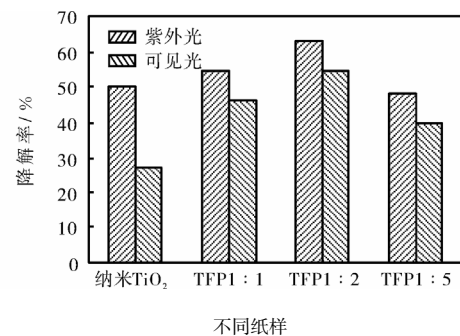


图5 不同涂布纸对甲醛的降解率

Fig.5 Degradation rate of formaldehyde with different coated paper

由图5可以看出,纳米TiO₂在紫外光照射下比在自然光条件下的降解率高出很多,这也证明纳米TiO₂对自然光利用率低,经过和糠醛复合后,其对紫外光和自然光的利用率都明显增加,尤其是对自然光的利用率比对紫外光的利用率提高得更多.纳米TiO₂本身对紫外光已经相当敏感,与糠醛复合后,在对紫外光的吸收上差别不是很大,图4也可以说明,差别可能在于提高了电子的分离效率,抑制了电子-空穴的复合.但对自然光的利用率提高了很多,在对自然光的吸收和电子的分离效率都有了很大的提高,从而提高了光催化的活性,有效地降解了有机物.

从图中还可以看出,无论是在紫外光还是在自然光条件下,当糠醛和纳米TiO₂的比例为1:2时,甲醛的降解率最高,说明这种复合物的光催化活性最高.当糠醛的掺杂量过高或者过低时,降解率都有所下降,这可能是由于过多的糠醛有可能会影响纳米TiO₂对光的吸收,而过少的糠醛不能提供充分的电子,从而不能很有效地提高电子的分离效率.所以糠醛和纳米TiO₂的最佳混合比例为1:2.

3 结 论

纳米 TiO_2 和糠醛在硫酸的催化作用下可以很好地结合在一起形成复合物. 各项表征测试的结果表明: 复合方式为聚糠醛包结在纳米 TiO_2 表面; 纳米 TiO_2 和聚糠醛的复合物对甲醛气体有着良好的催化降解效果, 尤其是在自然光照射条件下, 当糠醛体积 (mL) 和纳米 TiO_2 质量 (g) 比例为 1 : 2 时所得复合物光催化活性最高, 极大地改善了单纯的纳米 TiO_2 作为催化剂的催化效率.

参考文献:

- [1] Sheka E F, Nikitina E A, Zayets V A, et al. Carboxylic species adsorption on TiO_2 nano-particles[J]. *Low-dimensional Systems and Surface Physics*, 2006, 49(1): 154–163.
- [2] 严安, 刘泽华, 黄静. 锐钛矿型纳米 TiO_2 的制备及其对甲基红的光催化降解[J]. *天津科技大学学报*, 2009, 24(4): 45–48.
- [3] Liu Z, Yan A, Miao R. Removal of indoor pollutants by nano TiO_2/β -cyclodextrin coated paper under UV irradiation[C]//2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. Chengdu: iCBBE 2010, 2010.
- [4] Huang J, Liu Z, Yan A. Photocatalytic degradation of toluene by nano- TiO_2/β -CD coated paper[C]// Proceeding the Second International Papermaking & Environment Conference. Beijing: China Light Industry Press, 2008: 969–972.
- [5] 陈恒. 可见光响应型改性纳米光催化剂的制备及其光催化活性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [6] Dhanabalan A, Van Duren J K J, Van Hal P A, et al. Synthesis and characterization of a low bandgap conjugated polymer for bulk heterojunction photovoltaic cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2001, 11(4): 255–262.
- [7] Paul A van Hal, Marwijn P T, Christiaans M M, et al. Photoinduced electron transfer from conjugated polymers to TiO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(21): 4352–4359.
- [8] Su B T, Liu X H, Peng X X, et al. Preparation and characterization of the TiO_2 /polymer complex nanomaterial [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 349(1/2): 59–62.
- [9] Luzzati S, Basso M, Catellani M, et al. Photo-induced electron transfer from a dithieno thiophene-based polymer to TiO_2 [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 403/404: 52–56.