



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103184685 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 19

(21) 申请号 201310088124. 5

D06M 101/32 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 03. 19

(56) 对比文件

(73) 专利权人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市江干经济开发区
白杨街道 2 号大街 5 号

CN 101049557 A, 2007. 10. 10, 说明书发明内
容.
CN 102496471 A, 2012. 06. 13, 说明书发明内
容.

(72) 发明人 熊杰 杜平凡 宋立新

JP 2000126551 A, 2000. 05. 09, 全文.
EP 1477077 A2, 2004. 11. 17, 全文.
CN 101090140 A, 2007. 12. 19, 全文.
CN 101224418 A, 2008. 07. 23, 全文.
CN 1811049 A, 2006. 08. 02, 全文.

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 林怀禹

审查员 王萌

(51) Int. Cl.

D06M 11/46 (2006. 01)

D06M 11/44 (2006. 01)

D06M 15/263 (2006. 01)

B01J 21/10 (2006. 01)

D04H 1/4209 (2012. 01)

D04H 1/4382 (2012. 01)

D04H 1/728 (2012. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

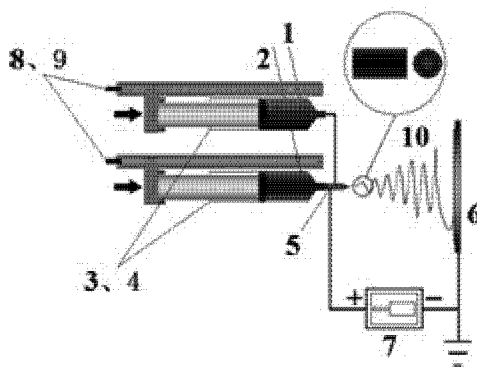
(54) 发明名称

基于二氧化钛 / 氧化镁核壳纳米棒的光催化
功能织物的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于二氧化钛 / 氧化镁核壳纳米棒的光催化功能织物的制备方法。制备 MgO、TiO₂ 先驱体纺丝液后, 分别装入注射器中, 在同轴喷丝头和接收极板间加 18kV 电压, 控制各自注射器的挤出速率, 纺丝液以无序状态收集在铝膜上形成复合纤维膜; 该膜放入马弗炉烧结, 冷却后得到 TiO₂/MgO 核壳纳米纤维膜, 再加入无水乙醇中, 超声处理得到 TiO₂/MgO 核壳纳米棒光催化剂; 涤纶无纺布被用作负载织物, 以自交联丙烯酸酯乳液为粘合剂配制纳米棒的质量百分含量为 60% 的浆料, 采用轧 - 烘 - 焙工艺将光催化剂固定在负载织物上。本发明功能织物具有环境友好、回收再利用和规模化生产, 可广泛用于对印染、造纸等重污染行业的污水处理。

CN 103184685 B



1. 一种基于二氧化钛 / 氧化镁核壳纳米棒的光催化功能织物的制备方法, 其特征在于, 该方法的步骤如下:

1) 配制 PVP 与 DMF 质量体积比为 13:100 的溶液, 将体积为 DMF 溶剂 12% 的表面活性剂 Triton X-100, 以及和 PVP 质量相同的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 加入到该溶液中, 经磁力搅拌 8h 获得 MgO 前驱体纺丝液; 配制 PVAc 与 DMF 质量体积比为 13:100 的溶液, 将体积为 DMF 溶剂 15% 的表面活性剂 Triton X-100, 体积为 DMF 溶剂 10% 的 HAc, 以及质量 2 倍于 PVAc 的 TTIP 加入到该溶液中, 经磁力搅拌 8h 获得 TiO_2 前驱体纺丝液; 将 MgO 前驱体纺丝液和 TiO_2 前驱体纺丝液分别装入到各自注射器中, 在同轴喷丝头和接收极板间加 18kV 电压, 带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流; 由两台微量注射泵分别控制各自注射器的挤出速率; 随着溶剂挥发, 喷射细流固化形成复合纤维, 以无序状态收集在接收极板表面的铝膜上形成复合纤维膜;

2) 将收集到的复合纤维膜干燥后放入马弗炉烧结, 以 $1^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率升温至 $450^\circ C$ 后保温 1h, 冷却后得到 TiO_2/MgO 核壳纳米纤维膜, 以 1g/10ml 的比例将 TiO_2/MgO 核壳纳米纤维膜加入到无水乙醇中, 超声处理 20min 后得到 TiO_2/MgO 核壳纳米棒光催化剂;

3) 涤纶无纺布被用作 TiO_2/MgO 核壳纳米棒光催化剂的负载织物, 以自交联丙烯酸酯乳液为粘合剂配制纳米棒的质量百分含量为 60% 的浆料, 采用轧 - 烘 - 焙工艺将光催化剂固定在负载织物上, 获得每平方米含 55 克 TiO_2/MgO 核壳纳米棒的光催化功能织物。

2. 根据权利要求 1 所述的一种基于二氧化钛 / 氧化镁核壳纳米棒的光催化功能织物的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 1) 中一个微量注射泵即 MgO 前驱体纺丝液的挤出速率为 $0.4 \sim 0.6 ml \cdot h^{-1}$, 另一个微量注射泵即 TiO_2 前驱体纺丝液的挤出速率为 $0.3 \sim 0.5 ml \cdot h^{-1}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的一种基于二氧化钛 / 氧化镁核壳纳米棒的光催化功能织物的制备方法, 其特征在于: 基于 TiO_2/MgO 核壳纳米棒的光催化功能织物与基于纯 TiO_2 纳米棒的光催化功能织物相比, 对亚甲基蓝、甲基橙、罗丹明 B 三种有机染料的降解效率分别提高了 3.76%、5.84%、6.09%。

基于二氧化钛 / 氧化镁核壳纳米棒的光催化功能织物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光催化功能织物的制备方法,特别涉及一种基于二氧化钛 / 氧化镁核壳纳米棒的光催化功能织物的制备方法。

背景技术

[0002] 纺织是重要的传统产业之一。新材料和新技术的广泛应用为传统的纺织产业注入了新鲜血液。从全球范围来讲,这一产业的趋势是开发不同的纺织新产品及衍生产品来满足现代生产方式与生活方式的多元化需求。高附加值的产业用纺织品在纺织品消费结构中的比例将进一步增加。环境保护是关系到人类可持续发展的重要课题,也是科学界和产业界长期关注的焦点问题之一。将一些先进的环境处理技术(如光催化技术)与传统的纺织工程相结合能为常规的织物创造出许多新功能。

[0003] 光催化织物可被定义为是将光催化剂负载在织物(如无纺布)上形成的一类功能织物。光催化,顾名思义就是在固态半导体材料表面发生的光化学反应。许多半导体材料已被研究用于光催化剂,不过,锐钛矿晶型的 TiO_2 具有价格便宜、无毒、光稳定性好等特点,是首选的光催化材料。当 TiO_2 吸收能量等于或高于其带隙($E_g=3.2\text{eV}$)的光子时,将产生大量的电子空穴对(e^-/h^+)。在水溶液体系中,电子将和吸附的氧分子(O_2)反应产生超氧自由基(O_2^-),空穴将和(OH^-)反应产生羟基自由基(OH^\cdot)。这些高活性的自由基有很强的氧化能力,可降解水体中的大部分有机污染物。不过,粉末状的光催化剂,尤其是纳米晶,有一些固有缺陷。例如,光催化过程中需对反应体系进行搅拌以防止纳米晶团聚,以及从反应体系中分离细小的纳米晶相当困难。为了解决光催化剂的回收利用问题,将光催化剂结合在织物上形成光催化功能织物似乎是最可行的方案。到目前为止, TiO_2 已被固定在不同的织物载体上,如玻璃纤维,棉纤维,尼龙纤维,涤纶纤维。

[0004] 就光催化性能的稳定性和持久性而言, TiO_2 是一种可靠的光催化材料,但并不意味着它是无可挑剔的。从动力学而言, TiO_2 光催化剂的主要缺点是电子从 TiO_2 传输到氧分子或表面电子受体的速率远慢于电子空穴对的复合速率,这是制约光催化活性的不利因素。研究表明,在 TiO_2 光催化剂的表面包覆另一种氧化物是抑制复合的有效方法,其作用原理是通过包覆实现电子空穴对的更好分离。因此,具有核壳结构的光催化材料,如 TiO_2/MgO 复合光催化剂,吸引了广泛的关注。

[0005] 静电纺丝是公认的用于制备超细纤维的简便方法,且已初步实现产业化。通过同轴静电纺丝工艺还能制备出独特的核壳结构纳米纤维。近年来,一些电纺的无机纳米纤维也被用于光催化材料。不过,大部分是单纺的单组分纤维,小部分是同轴纺的双组分纤维。需要指出的是,脆性的纳米纤维无法直接结合在柔性的织物上形成光催化织物,必须通过一定的后处理先将长的纳米纤维转变成短的纳米棒(或纳米线)才能用于光催化织物的制备。虽然已有 TiO_2/MgO 纳米晶光催化材料的研究,但核壳结构的 TiO_2/MgO 纳米纤维、纳米棒光催化剂及其光催化功能织物目前尚没有相关的报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种基于二氧化钛 / 氧化镁核壳纳米棒的光催化功能织物的制备方法。在二氧化钛光催化剂的表面包覆另一种氧化镁是抑制复合的有效方法。

[0007] 本发明采用的技术方案步骤如下：

[0008] 1) 配制 PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 与 DMF (N, N - 二甲基甲酰胺) 质量体积比 (g/ml) 为 13:100 的溶液, 将体积为 DMF 溶剂 12% 的表面活性剂 Triton X-100(曲拉通), 以及和 PVP 质量相同的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 加入到该溶液中, 经磁力搅拌 8h 获得 MgO 前驱体纺丝液; 配制 PVAc (聚乙酸乙烯酯) 与 DMF 质量体积比 (g/ml) 为 13:100 的溶液, 将体积为 DMF 溶剂 15% 的表面活性剂 Triton X-100, 体积为 DMF 溶剂 10% 的 HAc (冰醋酸), 以及质量 2 倍于 PVAc 的 TTIP (钛酸异丙酯) 加入到该溶液中, 经磁力搅拌 8h 获得 TiO_2 前驱体纺丝液; 将 MgO 前驱体纺丝液和 TiO_2 前驱体纺丝液分别装入到各自注射器中, 在同轴喷丝头和接收极板间加 18kV 电压, 带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流; 由两台微量注射泵分别控制各自注射器的挤出速率; 随着溶剂挥发, 喷射细流固化形成复合纤维, 以无序状态收集在接收极板表面的铝膜上形成复合纤维膜;

[0009] 2) 将收集到的复合纤维膜干燥后放入马弗炉烧结, 以 $1^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率升温至 $450^\circ C$ 后保温 1h, 冷却后得到 TiO_2/MgO 核壳纳米纤维膜, 以 1g/10ml 的比例将 TiO_2/MgO 核壳纳米纤维膜加入到无水乙醇中, 超声处理 20min 后得到 TiO_2/MgO 核壳纳米棒光催化剂;

[0010] 3) 涤纶 (Polyester, PET) 无纺布被用作 TiO_2/MgO 核壳纳米棒光催化剂的负载织物, 以自交联丙烯酸酯乳液为粘合剂配制纳米棒的质量百分含量为 60% 的浆料, 采用轧 - 烘 - 焙工艺将光催化剂固定在负载织物上, 获得每平方米含 55 克 TiO_2/MgO 核壳纳米棒的光催化功能织物。

[0011] 所述步骤 1) 中一个微量注射泵即 MgO 前驱体纺丝液的挤出速率为 $0.4 \sim 0.6 ml \cdot h^{-1}$, 另一个微量注射泵即 TiO_2 前驱体纺丝液的挤出速率为 $0.3 \sim 0.5 ml \cdot h^{-1}$ 。

[0012] 基于 TiO_2/MgO 核壳纳米棒的光催化功能织物与基于纯 TiO_2 纳米棒的光催化功能织物相比, 对亚甲基蓝、甲基橙、罗丹明 B 三种有机染料的降解效率分别提高了 3.76%、5.84%、6.09%。

[0013] 本发明具有的有益效果是：

[0014] 光催化是先进的污水处理工艺。其中, 二氧化钛是最常用的光催化剂, 可有效降解污水中的大部分有机污染物。用具有更高导带边的其它氧化物对二氧化钛进行表面包覆改性是抑制光生电子 - 空穴对复合, 提高光催化性能的有效途径。本发明通过同轴静电纺丝技术制备出二氧化钛 / 氧化镁核壳结构纳米纤维, 方便地实现了氧化镁对二氧化钛的包覆, 提高了光催化活性。同时, 采用超声处理将长的纳米纤维转变成短的纳米棒, 并将其结合在涤纶无纺布上形成光催化织物, 这种新颖的功能织物具有环境友好、可回收再利用和规模化生产的特点, 可广泛用于对印染、造纸等重污染行业的污水处理。

附图说明

[0015] 图 1 是静电纺丝过程示意图。

[0016] 图中: 1、 TiO_2 前驱体纺丝液, 2、MgO 前驱体纺丝液, 3、注射器, 4、注射器, 5、同轴喷

丝头,6、接收极板,7、高压电源,8、微量注射泵,9、微量注射泵,10、复合纤维。

[0017] 图2是实施例1制得的TiO₂/MgO核壳纳米纤维(a)、TiO₂/MgO核壳纳米棒(b)、以及结合有TiO₂/MgO核壳纳米棒的单根涤纶纤维(c)的扫描电镜(SEM)照片。

[0018] 图3是实施例1制得的TiO₂/MgO纳米棒的透射电镜(TEM)照片(a)及X射线光电子能谱(XPS)(b),用于证实核壳结构的形成。

[0019] 图4分别为实施例1、2和3制备的基于TiO₂/MgO核壳纳米棒与纯TiO₂纳米棒的两种光催化织物在降解亚甲基蓝(a)、甲基橙(b)、及罗丹明B(c)三种有机染料1h后的紫外可见(UV-vis)吸收光谱,用于比较光催化性能。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明。

[0021] 实施例1:

[0022] 将0.65g PVP加入到5ml DMF溶剂中形成质量体积比(g/ml)为13:100的溶液,在该溶液中加入0.6ml Triton X-100和0.65g Mg(NO₃)₂·6H₂O,磁力搅拌8h获得MgO的前驱体纺丝液1。将0.52g PVAc加入到4ml DMF溶剂中形成质量体积比(g/ml)为13:100的溶液,在该溶液中加入0.6ml Triton X-100,0.4ml HAc和1.04g TTIP,磁力搅拌8h获得TiO₂的前驱体纺丝液2;将MgO前驱体纺丝液1和TiO₂前驱体纺丝液2分别装入到各自注射器3和注射器4中,在同轴喷丝头5和接收极板6间加18kV的高电压源7,喷丝头到接收板的距离是12cm,带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流;由微量注射泵8和微量注射泵9分别控制注射器3和注射器4的挤出速率,即MgO前驱体纺丝液1的挤出速率为0.6ml·h⁻¹,TiO₂前驱体纺丝液2的挤出速率为0.5ml·h⁻¹;随着溶剂挥发,喷射细流固化形成核壳结构的复合纤维10,以无序状态收集在接收极板表面的铝膜上形成复合纤维膜,静电纺丝过程如图1所示;纺丝30min后,将收集到的复合纤维膜干燥后放入马弗炉烧结,以1°C·min⁻¹的速率升温至450°C后保温1h,冷却后得到TiO₂/MgO核壳纳米纤维膜。以1g/10ml的比例将TiO₂/MgO纳米纤维加入到无水乙醇中,超声处理20min后得到TiO₂/MgO核壳纳米棒光催化剂;以TOW为粘合剂配制纳米棒的质量百分含量为60%的浆料,采用轧-烘-焙工艺将光催化剂负载在PET无纺布上,获得每平方米含55克TiO₂/MgO核壳纳米棒的光催化功能织物;用类似的工艺过程制备了基于纯TiO₂纳米棒的光催化织物,用于光催化性能的比较。图2为该实施例制得的TiO₂/MgO核壳纳米纤维(a)、TiO₂/MgO核壳纳米棒(b)、以及结合有TiO₂/MgO核壳纳米棒的单根涤纶纤维(c)的扫描电镜(SEM)照片。可以看出,TiO₂/MgO核壳纳米棒光催化剂均匀地结合在涤纶织物的纤维表面。图3为该实施例制得的TiO₂/MgO纳米棒的透射电镜(TEM)照片及X射线光电子能谱(XPS),证实了TiO₂/MgO核壳结构的形成。在该实施例中,亚甲基蓝染料被用于考察光催化织物的性能,光催化织物试样的大小为7cm×15cm,亚甲基蓝染料溶液的原始浓度为10mg·l⁻¹,光催化时间为1h。图4(a)为基于TiO₂/MgO核壳纳米棒与纯TiO₂纳米棒的光催化织物在降解亚甲基蓝1小时后的紫外可见(UV-vis)吸收光谱。亚甲基蓝的特征吸收峰位于665nm处,该峰的吸收光度变化用于评估光降解效率。降解百分比按如下公式计算: $D(\%) = (C_0 - C) \times 100 / C_0$,C₀、C分别为原始浓度和最终浓度。按此公式计算,纯TiO₂纳米棒光催化织物降解了92.92%的亚甲基蓝,而TiO₂/MgO纳米棒光催化织物降解了96.41%的亚甲基蓝。相比前者,降解效

率提高了 3.76%。

[0023] 实施例 2：

[0024] 将 0.65g PVP 加入到 5ml DMF 溶剂中形成质量体积比(g/ml)为 13:100 的溶液,在该溶液中加入 0.6ml Triton X-100 和 0.65g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,磁力搅拌 8h 获得 MgO 的前驱体纺丝液 1。将 0.52g PVAc 加入到 4ml DMF 溶剂中形成质量体积比(g/ml)为 13:100 的溶液,在该溶液中加入 0.6ml Triton X-100,0.4ml HAc 和 1.04g TTIP,磁力搅拌 8h 获得 TiO_2 的前驱体纺丝液 2;将 MgO 前驱体纺丝液 1 和 TiO_2 前驱体纺丝液 2 分别装入到注射器 3 和注射器 4 中,在同轴喷丝头 5 和接收极板 6 间加 18kV 的高电压源 7,喷丝头到接收板的距离是 12cm,带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流;由两台微量注射泵 8 和 9 分别控制注射器 3 和 4 的挤出速率,即 MgO 前驱体纺丝液的挤出速率为 $0.5ml \cdot h^{-1}$, TiO_2 前驱体纺丝液的挤出速率为 $0.4ml \cdot h^{-1}$;随着溶剂挥发,喷射细流固化形成核壳结构的复合纤维 10,以无序状态收集在接收极板表面的铝膜上形成复合纤维膜,静电纺丝过程如图 1 所示;纺丝 30min 后,将收集到的复合纤维膜干燥后放入马弗炉烧结,以 $1^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率升温至 $450^\circ C$ 后保温 1h,冷却后得到 TiO_2/MgO 核壳纳米纤维膜。以 1g/10ml 的比例将 TiO_2/MgO 纳米纤维加入到无水乙醇中,超声处理 20min 后得到 TiO_2/MgO 核壳纳米棒光催化剂;以 TOW 为粘合剂配制纳米棒的质量百分含量为 60% 的浆料,采用轧-烘-焙工艺将光催化剂负载在 PET 无纺布上,获得每平方米含 55 克 TiO_2/MgO 核壳纳米棒的光催化功能织物;用类似的工艺过程制备了基于纯 TiO_2 纳米棒的光催化织物,用于光催化性能的比较。SEM、TEM、XPS 等表征结果与实施例 1 中的图 2 和图 3 相似,相应的图片未特别列出。在该实施例中,甲基橙染料被用于考察光催化织物的性能,光催化织物试样的大小为 $7cm \times 15cm$,甲基橙染料溶液的原始浓度为 $10mg \cdot l^{-1}$,光催化时间为 1h。图 4 (b) 为基于 TiO_2/MgO 核壳纳米棒与纯 TiO_2 纳米棒的光催化织物在降解甲基橙 1 小时后的紫外可见(UV-vis)吸收光谱。甲基橙的特征吸收峰位于 464nm 处,该峰的吸光度变化用于评估光降解效率,降解百分比按实施例 1 中的公式计算。经计算,纯 TiO_2 纳米棒光催化织物降解了 81.11% 的甲基橙,而 TiO_2/MgO 纳米棒光催化织物降解了 85.85% 的甲基橙。相比前者,降解效率提高了 5.84%。

[0025] 实施例 3：

[0026] 将 0.65g PVP 加入到 5ml DMF 溶剂中形成质量体积比(g/ml)为 13:100 的溶液,在该溶液中加入 0.6ml Triton X-100 和 0.65g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,磁力搅拌 8h 获得 MgO 的前驱体纺丝液 1。将 0.52g PVAc 加入到 4ml DMF 溶剂中形成质量体积比(g/ml)为 13:100 的溶液,在该溶液中加入 0.6ml Triton X-100,0.4ml HAc 和 1.04g TTIP,磁力搅拌 8h 获得 TiO_2 的前驱体纺丝液 2;将 MgO 前驱体纺丝液 1 和 TiO_2 前驱体纺丝液 2 分别装入到注射器 3 和注射器 4 中,在同轴喷丝头 5 和接收极板 6 间加 18kV 的高电压源 7,喷丝头到接收板的距离是 12cm,带电液滴在电场的作用下克服自身的表面张力形成喷射细流;由两台微量注射泵 8 和 9 分别控制注射器 3 和 4 的挤出速率,即 MgO 前驱体纺丝液的挤出速率为 $0.4ml \cdot h^{-1}$, TiO_2 前驱体纺丝液的挤出速率为 $0.3ml \cdot h^{-1}$;随着溶剂挥发,喷射细流固化形成核壳结构的复合纤维 10,以无序状态收集在接收极板表面的铝膜上形成复合纤维膜,静电纺丝过程如图 1 所示;纺丝 30min 后,将收集到的复合纤维膜干燥后放入马弗炉烧结,以 $1^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率升温至 $450^\circ C$ 后保温 1h,冷却后得到 TiO_2/MgO 核壳纳米纤维膜。以 1g/10ml 的比例将 TiO_2/MgO 纳

米纤维加入到无水乙醇中,超声处理 20min 后得到 TiO_2/MgO 核壳纳米棒光催化剂;以 TOW 为粘合剂配制纳米棒的质量百分含量为 60% 的浆料,采用轧 - 烘 - 焙工艺将光催化剂负载在 PET 无纺布上,获得每平方米含 55 克 TiO_2/MgO 核壳纳米棒的光催化功能织物;用类似的工艺过程制备了基于纯 TiO_2 纳米棒的光催化织物,用于光催化性能的比较。SEM、TEM、XPS 等表征结果与实施例 1 中的图 2 和图 3 相似,相应的图片未特别列出。在该实施例中,罗丹明 B 染料被用于考察光催化织物的性能,光催化织物试样的大小为 $7\text{cm}\times 15\text{cm}$,罗丹明 B 染料溶液的原始浓度为 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$,光催化时间为 1h。图 4 (c)为基于 TiO_2/MgO 核壳纳米棒与纯 TiO_2 纳米棒的光催化织物在降解罗丹明 B1 小时后的紫外可见(UV - vis)吸收光谱。罗丹明 B 的特征吸收峰位于 555nm 处,该峰的吸光度变化用于评估光降解效率,降解百分比按实施例 1 中的公式计算。经计算,纯 TiO_2 纳米棒光催化织物降解了 89.75% 的罗丹明 B,而 TiO_2/MgO 纳米棒光催化织物降解了 95.22% 的罗丹明 B。相比前者,降解效率提高了 6.09%。

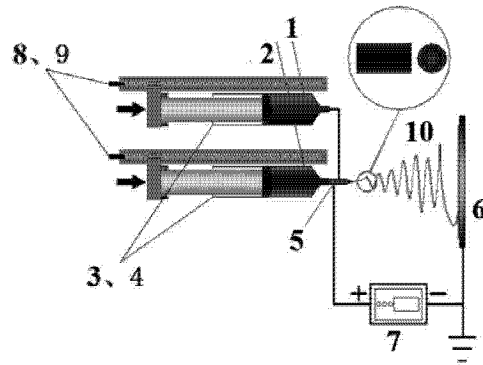


图 1

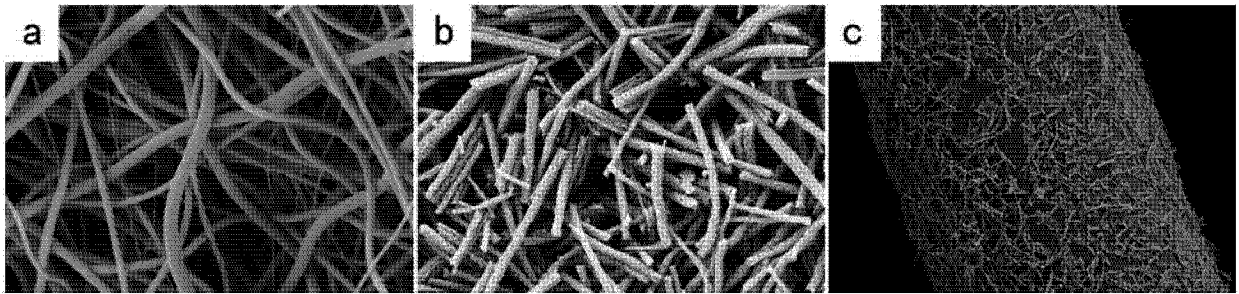


图 2

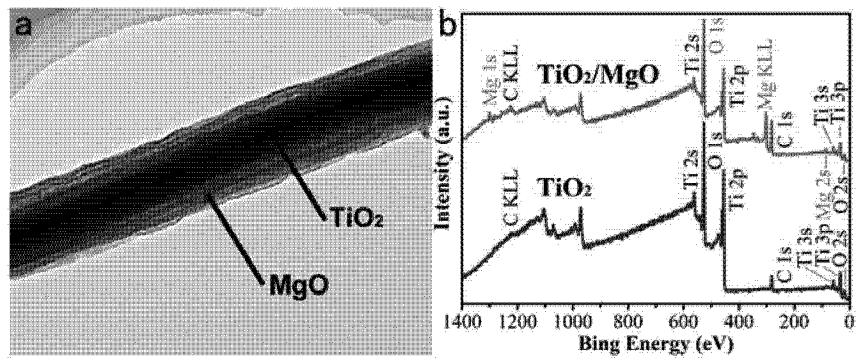


图 3

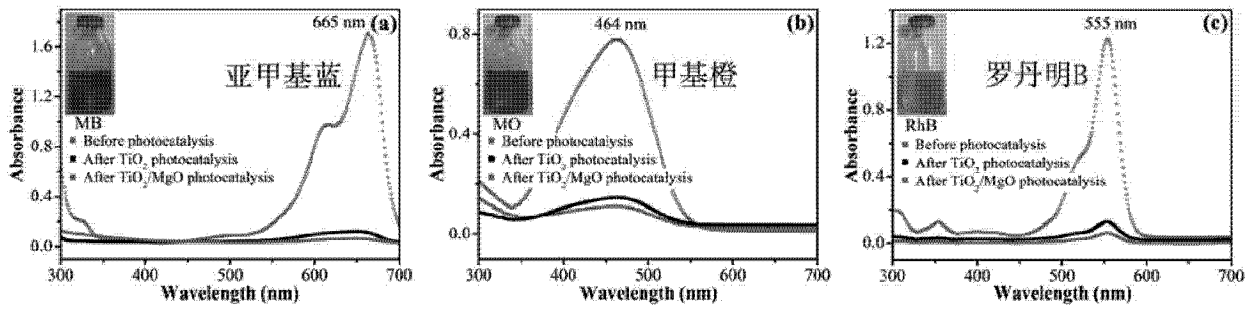


图 4