



博士文丛

(第六辑)

光催化抗菌纤维

The Fibers with Photo-catalytical and Antibacterial Activities

张留学 著

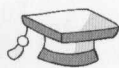


兰州大学出版社

LANZHOU UNIVERSITY PRESS

本书得到中原工学院学术专著出版资金资助

博士文丛



(第六辑)

光催化抗菌纤维

The Fibers with Photo-catalytical and Antibacterial Activities

张留学 著

兰州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

光催化抗菌纤维/张留学著. —兰州:兰州大学出版社,
2008.8

(博士文丛. 第6辑)

ISBN 978-7-311-03061-2

I. 光... II. 张... III. 光催化—抗微生物性—纤维
IV. TQ342 TS102.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 122178 号

博士文丛(第六辑)

光催化抗菌纤维

张留学 著

兰州大学出版社出版发行

兰州市天水南路 222 号 电话:8912613 邮编:730000

E-mail: press@onbook. com. cn

http://www. onbook. com. cn

兰州大学出版社激光照排中心排版

兰州军区空军印刷厂

开本: 880×1230 1/32

印张: 6. 875

2008 年 8 月第 1 版

2008 年 8 月第 1 次印刷

字数: 200 千字

ISBN 978-7-311-03061-2

定价: 220. 00 元

(共 10 册)

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

摘 要

本文首先回顾了光催化技术的发展历史,简述了 TiO_2 的光催化原理,综述了贵金属沉积、金属离子掺杂、半导体复合、染料光敏化、固定化负载及非金属掺杂等几种 TiO_2 光催化剂的改性方法,按水热法、溶胶-凝胶法、低温溶解-再沉淀法、液相沉积法及低温均相沉淀法分类介绍了 TiO_2 的低温制备研究进展,并基于作者对光催化技术的认识,就今后光催化技术研究的发展方向及重点、热点提出了一些看法。

文中采用三种方法,即微波辅助液相沉积法、溶胶-凝胶热水处理法和溶解-再沉淀法,分别在棉纤维、聚丙烯腈纤维和聚乙烯醇纤维等三种纤维上沉积了 TiO_2 薄膜,制备出复合抗菌纤维,克服了传统方法制备的 TiO_2 薄膜必须依靠高温煅烧来实现晶型转化的不足,实现了 TiO_2 的低温晶化,并系统研究了制备条件对样品光催化活性的影响。

(1) 本研究首次将微波辐射和液相沉积法组合应用于在纤维上沉积 TiO_2 薄膜。微波加热方法的引入不仅大大缩短了反应时间,提高了 TiO_2 的晶化程度,而且采用微波辅助液相沉积法可以大大降低反应所需的前驱体浓度,在纤维上制备得到更致密的 TiO_2 薄膜,有利于加强 TiO_2 与纤维的黏附作用,提高抗菌纤维的光催化活性和重复使用性。

(2) 溶胶-凝胶热水处理法是一种先在纤维表面制备 TiO_2 - SiO_2 薄膜,然后通过热水处理实现 TiO_2 晶型转化的方法。由于在制备过程中加入了 SiO_2 ,它不仅促进了热水处理过程中 TiO_2 的晶型转化,提高了 TiO_2 的光催化活性,而且增加了其对纤维的黏附,在光催化反应过程中起到了对纤维的保护作用。

(3) 溶解-再沉淀方法。这是一种先制备晶化的 TiO_2 溶胶,然后再沉淀制膜的方法。该法所用原料四氯化钛廉价易得。由于其首先制备晶化的 TiO_2 溶胶,所以 TiO_2 的晶化程度相对容易控制。

以亚甲基蓝为模型污染物的光催化活性实验和以金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)、大肠埃希菌(*E. coli*)及铜绿假单胞菌(*P. aeruginosa*)为模型菌种的抗菌实验结果表明,采用上述三种方法制备的复合纤维在紫外线下有很好的光催化活性和显著的抗菌性能。这类复合纤维有望作为室内空气净化材料及抗菌、除臭和防污材料在纺织及服装工业上获得应用。本文的研究结果为抗菌纤维的制备及实用化提供了实验依据,不仅具有一定的学术意义,而且具有较高的应用价值。

为了实现光催化反应后 TiO_2 的有效分离和重复使用,本文进行了 TiO_2 在聚合物微球和凹凸棒土(ATP)上的负载化以及 TiO_2 的炭载化研究。

(4) 采用 KH-570 与 PDVB 共聚得到聚合物微球,然后与 TBOT 共水解,酸化处理实现 TiO_2 的晶型转化,制备得到 $\text{TiO}_2 @ \text{PDVB}$ 复合微球。KH-570 既与 DVB 发生自由基共聚反应,又与 TiO_2 前驱体发生缩合反应,使 TiO_2 牢固地键合在载体上,不易脱落,可经过简单过滤实现催化剂的回收和再利用。KH-570 水解得到的 SiO_2 在聚合物核中,在光催化反应中保护聚合物核不被降解。这种合成路线设计新颖,具有创新性。

(5) 本文提出了一种制备 TiO_2/C 复合催化剂的新方法:首先通过两步法制备具有核壳结构的 $\text{PDVB} @ \text{TiO}_2$ 微球,然后将反应得到的 $\text{PDVB} @ \text{TiO}_2$ 微球在马弗炉中空气气氛下在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 煅烧 2 小时,得到 TiO_2/C 复合催化剂。由于 $\text{PDVB} @ \text{TiO}_2$ 微球具有核壳结构, TiO_2 壳层与聚合物核之间有化学键键合作用,在煅烧过程中聚合物核氧化分解,从微球中逸出,因而形成的 TiO_2/C 复合物具有很高的比表面积。该催化剂具有较高的光催化活性和快速沉降性能,可以通过沉降和倾析来实现催化剂的分离和循环使用。

(6) ATP 是一种廉价丰富的载体资源,本研究中制备得到的 TiO_2/ATP 复合催化剂实现了凹凸棒土的吸附作用与 TiO_2 的光催化作用的协同效应。复合催化剂可以通过简单的沉降和倾析实现催化剂的分离回收和重复利用。循环实验表明 TiO_2 与凹凸棒土之间键合力很强,可以满足循环使用的要求。

本文中研制的 TiO_2 @PDVB、 TiO_2 /C 复合光催化剂和 TiO_2 /ATP 复合催化剂具有潜在的应用前景。

关键词: 二氧化钛, 光催化, 低温制备, 抗菌纤维, 溶胶-凝胶法, 液相沉积法, 低温溶解-再沉淀法, 炭载化, 凹凸棒土

Abstract

In this paper, techniques relating to modification of TiO_2 based photocatalysts developed in recent years such as metal cation doping, metalloid anion doping, ion implantation, photosensitization, fixed technology and so on were reviewed based on the brief introduction of the degradation mechanisms of semiconductor photocatalysts. The recent developments in the preparation of the photocatalytical titania nanoparticles and thin films at low temperature were reviewed with comparison for the different preparation methods, such as hydrothermal method, sol-gel method, low temperature dissolution-reprecipitation process, liquid phase deposition, and so on. The research direction in the near future has also been previewed.

Thin film coatings of titania nanocrystals based on cotton fibers ($\text{TiO}_2/\text{cotton}$), polyacrylonitrile fibers (TiO_2/PAN), and polyvinyl alcohol fibers (TiO_2/PVA) were prepared successfully at low temperature by different methods such as microwave assisted liquid phase deposition (MW-LPD) process, sol-gel process with hot water treatment, dissolution-reprecipitation process and so on. The thin films were anatase crystalline and annealing post-treatment at high temperature was avoided.

(1) Compared with the conventional LPD processes, the MW-LPD technique could provide high yield and crystallinity in a diluted precursor solution at a low temperature because the high-frequency microwaves penetrated into the bulk of the material and the volumetric interaction of the electromagnetic fields with the material results in dielectric (volumetric) heating. This led to higher heating efficiency with faster processing and not only the deposition rate but also the crystallinity of the products were improved remarkably by MW irradiation. The microwave irradiation is beneficial for the formation of higher crystallinity of titania and continuous

layers of titania on fibers.

(2) Titania thin film was deposited successfully on fiber by the sol-gel process with the assistance of tetraethyl silicate (TEOS) at low temperature. It was found that the densification and crystallization of the film were resulted from the post-treatment in boiling water because of the hydrolysis of the Si—O—Ti bonds and dissolution of the silica component formed in the film. For the silica coatings on which anatase nanocrystals were precipitated superficially, the residual silica under-layer acted as a protective coating against the photocatalytic degradation of the fiber substrates.

(3) For the preparation of nanocrystalline anatase thin films deposited on fibers by sol-gel dip-coating method, the TiO_2 sol were prepared by a low temperature dissolution-reprecipitation process in a liquid media using cheaper TiCl_4 as precursor, and the crystallization of amorphous precursor was proceeded by peptizing with acid and then refluxing for a periodic time. The TiO_2 sol was prepared firstly and the crystallization of titania could be controlled easily.

The fibers with anatase coatings showed high photocatalytic property and better repetition on the photodegradation of MB. The quantitative examination of antibacterial activity indicated that the fibers as-prepared had higher bactericidal activities towards *E. coli*, *P. aeruginosa*, and *S. aureus*. The titania coated fibers are expected to be applied as novel photocatalysts for the antibacterial action, air clean-up indoor, deodorizing and anti-fouling.

In order to increase the repeating circles of the semiconductor titania photocatalyst and broaden its applications, TiO_2 photocatalysts immobilized on suitable supports such as PDVB microspheres (PDVB@TiO_2), cheaper adsorbent attapulgite (TiO_2/ATP) and carbon (TiO_2/C) were developed. The hybrid photocatalysts developed were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), elemental analysis, Brunauer-Emmett-Teller (BET),

and UV-vis adsorption spectroscopy.

(4) The core/shell anatase TiO_2 encapsulated poly (divinylbenzene) (PDVB@ TiO_2) hybrid microspheres were prepared by two steps: ① the copolymer particles (PDVB) were prepared by the radical precipitation copolymerization of divinylbenzene (DVB) and (-methacryloxypropyltrimethoxy silane (KH-570); ② tetrabutyl titanate (TBOT) was co-hydrolyzed with the trimethoxy silane groups on the surfaces of the PDVB cores and then the amorphous TiO_2 shell obtained was phase transformed to anatase TiO_2 by acid peptization. The polymer supported TiO_2 photocatalysts prepared at low temperature had better repetition because of the coupled action of KH-570 between the PDVB core and TiO_2 shell. Furthermore, it could be easily separated from the solution by simple sedimentation.

(5) A new route for preparation of TiO_2/C hybrid photocatalysts were developed by calcining the core/shell (PDVB@ TiO_2) hybrids at temperatures of 400 $^{\circ}\text{C}$, 450 $^{\circ}\text{C}$ or 500 $^{\circ}\text{C}$ in a furnace under air for certain time. The TiO_2/C hybrids obtained at higher calcination temperature had higher surface area because of more elimination of polymer core. The present catalysts show high adsorptivity and high photoactivity for the degradation of MB and can be very easily separated from the solution by sedimentation or simple filtration and it can be used repeatedly for MB removal with preservation of its photoactivity.

(6) Fine particles of photoactive anatase-type TiO_2 , prepared by hydrolysis of TBOT with hydrolysis control agent tetrabutylammonium hydroxide (TBA)OH and crystallized under microwave (MW) irradiation, were loaded on adsorbent support attapulgite (ATP). The substrates of target were adsorbed on the adsorbent support, and then a high concentration environment of the substrate was formed around the loaded TiO_2 , resulting in an increase in the photodestruction rate. One of the most interesting features of the resulting catalysts with low titania containing (<30%) is their fast decantability in comparison with that of TiO_2 . This way, one of the

most important drawbacks of photocatalysis, the catalysts separation from the solution, was overcome by simple sedimentation and decantation.

In particular, the typical features of the photocatalysts prepared in this dissertation would make them very suitable for configurations and efficient photoreactor for purification of polluted water.

Keywords: titania, photocatalysis, preparation at low temperature, antibacterial fibers, sol-gel method, liquid phase deposition process, low temperature dissolution-reprecipitation process, TiO_2/C hybrids, attapulgite

目 录

1 纳米 TiO ₂ 改性及低温制备研究进展	(1)
1.1 TiO ₂ 的光催化	(2)
1.1.1 TiO ₂ 的能带结构及光催化原理	(2)
1.1.2 TiO ₂ 的晶型结构与光催化活性的关系	(8)
1.1.3 TiO ₂ 的晶粒尺寸与光催化活性的关系	(9)
1.2 TiO ₂ 光催化剂改性的主要途径	(11)
1.2.1 贵金属沉积	(11)
1.2.2 金属离子掺杂	(13)
1.2.3 半导体复合	(15)
1.2.4 染料光敏化	(18)
1.2.5 固定化负载	(22)
1.2.6 非金属掺杂	(26)
1.3 纳米 TiO ₂ 低温制备研究进展	(28)
1.3.1 水热法(hydrothermal method)	(29)
1.3.2 溶胶-凝胶法(sol-gel method)	(30)
1.3.3 低温溶解-再沉淀法(LTDRP)	(33)
1.3.4 液相沉积法(liquid phase deposition process)	(34)
1.3.5 低温均相沉淀法(HPPLT)	(36)
1.3.6 其他方法	(37)
1.4 光催化技术的发展方向	(38)
1.5 本论文的题目来源、选题思路及创新点	(41)

参考文献	(43)
2 微波辅助液相沉积法制备 $\text{TiO}_2/\text{cotton}$ 抗菌纤维	(71)
2.1 引言	(71)
2.2 实验部分	(74)
2.2.1 试剂和原料	(74)
2.2.2 TiO_2 纳米颗粒和 $\text{TiO}_2/\text{cotton}$ 纤维的制备	(74)
2.2.3 表征	(75)
2.2.4 光催化活性测定	(75)
2.2.5 $\text{TiO}_2/\text{cotton}$ 纤维的抗菌性能测定	(76)
2.3. 结果与讨论	(77)
2.3.1 表征	(77)
2.3.2 光催化活性	(86)
2.3.3 $\text{TiO}_2/\text{cotton}$ 纤维的抗菌性能	(90)
2.4. 结论	(93)
参考文献	(94)
3 溶胶-凝胶热水处理法低温制备 TiO_2/PAN 抗菌纤维	(98)
3.1 引言	(98)
3.2 实验部分	(101)
3.2.1 试剂和原料	(101)
3.2.2 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 溶胶的制备	(101)
3.2.3 TiO_2/PAN 纤维的制备	(101)
3.2.4 TiO_2/PAN 纤维的表征	(102)
3.2.5 TiO_2/PAN 纤维光催化活性的测定	(103)
3.2.6 TiO_2/PAN 纤维的抗菌性能测定	(103)
3.3 结果与讨论	(104)
3.3.1 TiO_2/PAN 纤维的表征	(104)
3.3.2 TiO_2/PAN 纤维的光催化活性	(107)

3.3.3	TiO_2/PAN 纤维的抗菌性能	(112)
3.4.	结论	(114)
	参考文献	(115)
4	溶解-再沉淀法制备 TiO_2/PVA 抗菌纤维	(117)
4.1	引言	(117)
4.2	实验部分	(119)
4.2.1	试剂和原料	(119)
4.2.2	TiO_2 溶胶及 TiO_2/PVA 纤维的制备	(119)
4.2.3	TiO_2 溶胶及 TiO_2/PVA 纤维的表征	(119)
4.2.4	TiO_2/PVA 纤维光催化活性的测定	(120)
4.2.5	TiO_2/PVA 纤维的抗菌性能测定	(120)
4.3	结果与讨论	(121)
4.3.1	TiO_2/PVA 纤维的表征	(121)
4.3.2	TiO_2/PVA 纤维的吸附及光催化性能	(125)
4.3.3	TiO_2/PVA 纤维的抗菌性能	(128)
4.4	结论	(130)
	参考文献	(131)
5	PDVB@ TiO_2 复合微球的制备及光催化性能研究	(135)
5.1	引言	(135)
5.2	实验部分	(137)
5.2.1	试剂和原料	(137)
5.2.2	共聚物核的制备	(137)
5.2.3	共聚物核的 TiO_2 囊化	(137)
5.2.4	表征	(138)
5.2.5	PDVB@ TiO_2 微球光催化活性的测定	(139)
5.3	结果与讨论	(140)
5.3.1	PDVB@ TiO_2 微球的表征	(140)
5.3.2	PDVB@ TiO_2 微球的光催化活性	(145)

5.4 结论	(149)
参考文献	(149)
6 炭载纳米 TiO_2 的制备及光催化性能研究	(155)
6.1 引言	(155)
6.2 实验部分	(157)
6.2.1 试剂和原料	(157)
6.2.2 TiO_2/C 催化剂的制备	(158)
6.2.3 表征	(158)
6.2.4 TiO_2/C 光催化活性的测定	(159)
6.2.5 催化剂沉降性能的测定	(160)
6.3 结果与讨论	(160)
6.3.1 TiO_2/C 光催化剂的结构与形貌	(160)
6.3.2 TiO_2/C 光催化剂对亚甲基蓝的吸附	(166)
6.3.3 TiO_2/C 光催化降解亚甲基蓝的动力学研究	(169)
6.3.4 催化剂的分离与再利用	(171)
6.4 结论	(173)
参考文献	(174)
7 TiO_2/ATP 复合光催化剂的低温制备及光催化性能研究 ...	(178)
7.1 引言	(178)
7.2 实验部分	(181)
7.2.1 试剂和原料	(181)
7.2.2 TiO_2 溶胶的制备	(182)
7.2.3 凹凸棒土的纯化	(182)
7.2.4 沉淀	(182)
7.2.5 表征	(183)
7.2.6 TiO_2/ATP 光催化活性的测定	(183)
7.2.7 光催化剂沉降性能的测定	(184)

7.3 结果与讨论	(184)
7.3.1 TiO_2/ATP 复合光催化剂的表征	(184)
7.3.2 TiO_2/ATP 复合光催化剂对亚甲基蓝的吸附	(188)
7.3.3 TiO_2/ATP 复合光催化剂光催化降解亚甲基蓝 的动力学研究	(190)
7.3.4 催化剂的分离与再利用	(193)
7.4 结论	(195)
参考文献	(196)
全文总结	(200)
在学期间的研究成果	(203)
致谢	(205)

1 纳米 TiO_2 改性及 低温制备研究进展

20 世纪以来,人类在享受迅速发展的科技所带来的舒适和方便的同时,也品尝着盲目和短视造成的生存环境不断恶化的苦果。从上世纪的全球变暖、臭氧层破坏、生物多样性消失、“疯牛病”和“二噁英事件”,到本世纪的 SARS 及禽流感,都是环境恶化的直接结果。而环境污染的潜在影响远不止于此,环境污染已严重地威胁到人类的继续繁衍和生存。所以,控制污染、保护环境、实现可持续发展,是全人类的迫切愿望和共同心声。

在各种环境污染中,最普遍、最主要和影响最大的是化学污染。因而,有效地控制和治理各种化学污染物对构成人类生存基础的水资源、土壤和大气环境的破坏是环境综合治理中的重点,开发能把各种化学污染物无害化的实用技术是环境保护的关键。目前使用的具有代表性的化学污染处理方法主要有:物理吸附法、化学氧化法、微生物处理法和高温焚烧法。这些方法对环境的保护和治理起到了重大作用。但是这些技术不同程度地存在着或效率低,不能彻底将污染物无害化,易产生二次污染;或使用范围窄,仅适合特定的污染物;或能耗高,不适合大规模推广等方面的缺陷。因而,开发高效、低能耗、适用范围广和有深

度氧化能力的化学污染物清除技术一直是环保专业人士追求的目标。

光催化技术就是在这样的背景下从 20 世纪 70 年代起逐步发展起来的一门新兴环保技术。它利用半导体氧化物材料在光照下表面能受激活化的特性,可有效地氧化分解有机物、还原重金属离子、杀灭细菌和消除异味。

由于光催化技术可利用太阳能在室温下发生反应,比较经济,而且可将有机污染物完全矿化成 H_2O 和无机离子,无二次污染,所以有着传统的高温、常规催化技术及吸附技术无法比拟的诱人魅力,是一种具有广阔应用前景的绿色环境治理技术^[1-3]。在众多光催化剂中,纳米 TiO_2 具有无毒、无害、无腐蚀性,催化能力强,可重复使用,具有超亲水性,可用于抗雾和自清洁材料的制备^[4,5],抑菌、杀菌,可用于医疗保健^[6,7]等众多优点,因而备受关注。

光催化在环境保护与治理上的应用研究开始于 20 世纪 70 年代后期。Fank 和 Bard 关于水中氰化物在 TiO_2 上的光分解研究^[8]以及 Carey 等关于多氯联苯在 TiO_2 /紫外线作用下的降解研究^[9],对光催化的迅速发展起到了极大的推动作用。到了 80 年代特别是 90 年代,光催化的研究已相当活跃^[10-14]。如今,光催化已发展成一门新兴的化学边缘学科。广泛而深入的研究证明许多半导体材料具有光催化作用,光催化作用的机理也已经得到深入的理解,人们发现数百种主要的有机或无机污染物都可用光催化氧化的方法分解,光催化技术在土壤、水质和大气的污染治理方面展现出十分光明的应用前景。国际上已开发出相应的水质净化器、空气净化器及室内保洁材料、食品和花卉保鲜膜、自清洁和抗雾玻璃等性能优异的光催化产品,取得了巨大的社会效益和经济效益。

1.1 TiO_2 的光催化

1.1.1 TiO_2 的能带结构及光催化原理

用做光催化剂的 TiO_2 主要有两种晶相——锐钛矿相和金红石相。