

Ag/TiO₂/HAP 复合光催化剂的制备和表征

丁艳杰, 朱曜峰, 傅雅琴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 为使二氧化钛光催化剂能应用于纺织物中, 利用溶胶—凝胶法和非均相沉淀法, 制备银(Ag)/二氧化钛(TiO₂)/羟基磷灰石(HAP)复合光催化剂颗粒。运用 X 射线衍射仪(XRD)、红外光谱仪(FT-IR)和扫描电镜(SEM)对样品的结构形态进行表征; 并以 2 mg/L 亚甲基蓝溶液为待降解有机物, 通过紫外光谱(UV)吸收对样品的催化性能进行了测试和分析。结果表明: 制备的 Ag/TiO₂/HAP 粒子具有核壳结构, 最外层包覆的是羟基磷灰石, 颗粒直径在 400 nm 左右, 其光催化活性基本接近 P25 纳米 TiO₂ 粉末。

关键词: 二氧化钛; 银; 羟基磷灰石; 光催化剂

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A

0 引言

纳米二氧化钛在紫外光照射下能被激发, 产生的光生电子和空穴, 能与吸附其上的物质发生氧化或还原作用, 可有效地分解大部分有机污染物, 且其本身性质稳定, 环境友好, 对人体无毒性, 有巨大的应用前景。但是, 二氧化钛的实际应用中存在诸多局限: 易飞散, 难回收等, 需要有合适的载体。

纺织品是人们日常生活中的必需品, 若将二氧化钛应用于纺织品则可使其具有自洁功能, 更有希望制成具有空气净化功能的家居用品。Uddin M J 等^[1]采用溶胶—凝胶方法将 Au/TiO₂ 镀于棉织物表面, 得到自洁型织物; Meilert K T 等^[2]使用有机加固剂增强二氧化钛的负载牢度, 提高了纳米 TiO₂ 在织物上的负载牢度; Yuranova T 等^[3]将 SiO₂-TiO₂ 胶体混合镀于织物表面, 得到了光活性较高的催化剂, 徐阳等^[4]使用磁控溅射方法在织物表面负载了二氧化钛, 得到抗菌织物。然而, 这些织物本身为纤维有机材料, 因此, 存在有机材料本身被 TiO₂ 分解的可能性。

羟基磷灰石(hydroxyapatite, 简称 HAP), 分子式为 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, 是一种具有羟基的无机物, 是动物骨骼的主要无机组成部分, 稳定性好, 无污染, 与无机物和棉纤维都有较强的结合牢度, 且对有机物和蛋白质等具有较强的吸附作用。

因此, 本实验设计合成一种具有 HAP 包覆的 Ag/TiO₂/HAP 复合光催化剂, 利用 HAP 壳层将 TiO₂ 与织物表面隔离开来, 从根本上解除织物被分解的危险; 同时利用银粒子的肖特基势垒效应定域光生电子, 抑制电子和空穴的复合, 提高催化剂的光催化效率。

1 实验部分

1.1 实验材料

硝酸银(AgNO₃, 99.8%, 上海试剂一厂); 水合肼(N₂H₄ · H₂O, 85%, 中国医药集团上海化学试剂公司); 溴

收稿日期: 2009-09-08

作者简介: 丁艳杰(1983-), 女, 吉林省吉林市人, 硕士研究生, 主要从事二氧化钛催化剂的研究。

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

化十六烷基三甲基铵 (CTAB, 99%, 天津市东丽区天大化学试剂厂); 钛酸丁酯 (Ti(OC₂H₅)₄, 98%, 无锡市展望化学试剂有限公司); 羟基磷灰石 (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, 桂林红星生物科技有限公司); 亚甲基蓝 (上海申翔化学试剂有限公司)。

1.2 Ag/TiO₂/HAP 光催化剂的制备

Ag/TiO₂/HAP 的制备分两步进行。第一步, Ag/TiO₂ 的制备: 将水合肼水溶液 (100 mmol/L, 0.5 mL) 加入溴化十六烷基三甲基铵水溶液中 (1 mmol/L, 20 mL), 混合液在室温下搅拌 1 min, 得到具有还原性的 Ag 粒子预分散体系。向该体系中加入硝酸银水溶液 (50 mmol/L, 0.5 mL), 混合液于室温下继续搅拌 10 min, 很快变成棕黄色, 得到纳米银粒子的分散体。将钛酸四丁酯的乙醇溶液 (1 mmol/L, 30 mL) 滴加到银粒子的悬浮液中, 混合物在室温下保持强烈搅拌, 反应结束则得到 Ag/TiO₂ 颗粒的分散液^[5]; 第二步, 采用非均相沉淀法, 将 HAP 包覆在 Ag/TiO₂ 表面: 在 0.2 mol/L 的盐酸溶液中加入适量的羟基磷灰石, 得到羟基磷灰石的盐酸溶液, 与氢氧化钠溶液共同滴入第一步的 Ag/TiO₂ 分散体系中, 同时用恒温磁力搅拌仪搅拌, 使温度保持在 90℃, pH 值保持在 11~12^[6]。反应完毕抽滤得到产物, 置于 80℃ 鼓风干燥箱中干燥 12 h, 随后在马弗炉中以 550℃ 煅烧 2 h, 随炉冷却, 流程如图 1 所示。

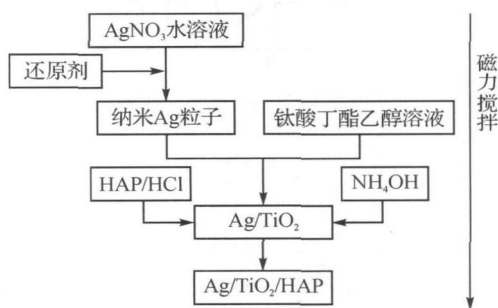


图1 样品制备流程图

1.3 分析表征

采用 XRD 多晶粉末衍射仪, (Thermo ARLXTRA, 美国热电, Cu 靶 K α , 衍射波长 $\lambda=0.15$ nm, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 5°/min, 步长 0.02°) 对样品进行 XRD 物相分析; 采用红外光谱分析仪 (Nicolet 5700 美国尼高力) 分析样品的表面基团; 采用扫描电子显微镜 (JSM-5610LV, 日本电子公司) 表征样品的表面形态; 采用光催化仪 (XPA 系列, 南京胥江机电厂) 和紫外可见分光光度计 (752S, 上海棱光技术有限公司) 对样品的光催化活性进行评价。

1.4 光催化活性的评价

在 500 W 汞灯照射下, 使用 2 mg/L 亚甲基蓝对样品的光催化性能进行检验, 并以 Degussa P25 TiO₂ 的光催化实验作为对比, 催化剂与亚甲基蓝溶液的用量比为 0.01 g TiO₂ 每 1 L 浓度为 2 mg/L 的亚甲基蓝溶液。将 Ag/TiO₂ 及 Ag/TiO₂/HAP 换算为含相同二氧化钛量后对其进行相同浓度和体积的亚甲基蓝光催化实验。为避免催化剂颗粒影响, 对取出的亚甲基蓝溶液试样在高速离心机中以 8 000 r/min 离心 10 min, 随后用紫外分光光度计在 668 nm 对其浓度进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

采用溶胶-凝胶法在银粒子表面包覆二氧化钛, 得到 Ag/TiO₂, 烧结前后 Ag/TiO₂ 样品的 XRD 测试结果如图 2。图 2 中 2θ 在 38.0、44.2、64.4、77.3° 是单质银的特征峰^[7], 烧结后 2θ 在 25.7、48.0° 出现锐钛矿二氧化钛的特征峰。烧结后 Ag 特征峰更加明显和尖锐, 这是因为高温处理过程使其结晶更加完善。另外, 烧结后的 Ag/TiO₂ 在 $2\theta=27.4^\circ$ 处出现了一小峰, 表明经过烧结后, 除了锐钛矿二氧化钛外, 还有少量的金红石二氧化钛存在。

在二氧化钛表面沉积羟基磷灰石, 并在同样的温度和 pH 条件下进行纯羟基磷灰石的沉淀。对两者产物做 XRD 测试, 结果见图 3。与标准卡片 PDF #740566 对比可知, 2θ 在 25.8、32.0、33.9° 是羟基磷灰石的特征峰, 这证实实验制备样品所含钙磷化合物的是羟基磷灰石相。而 TiO₂ 在 $2\theta=25.3^\circ$ 处的特征峰很有可能被羟基磷灰石 $2\theta=25.8^\circ$ 处的强峰所覆盖; 在 Ag/TiO₂/HAP 曲线上可见单质银在 $2\theta=38.1^\circ$ 和 64.4° 处的特征峰。

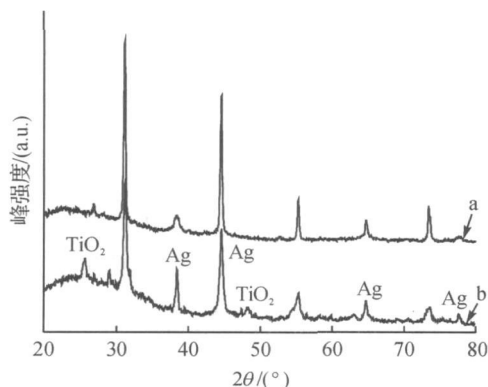
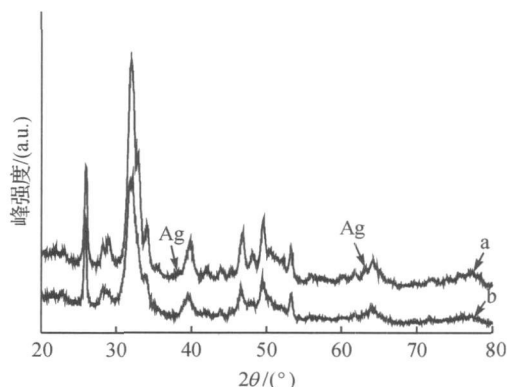
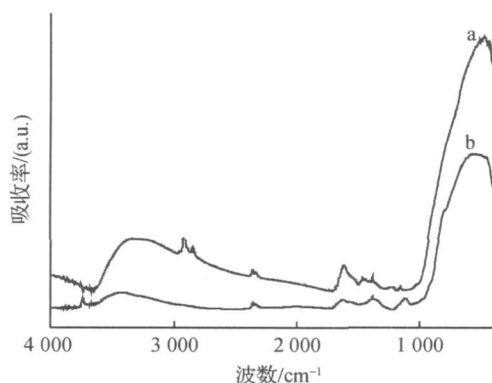
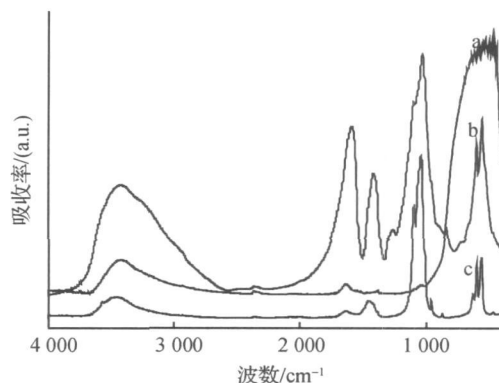
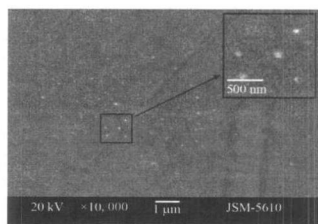
a:烧结前的Ag/TiO₂, b:烧结后的Ag/TiO₂图2 烧结前后 Ag/TiO₂ 的XRD表征a:Ag/TiO₂/HAP, b:HAP图3 Ag/TiO₂/HAP与HAP的XRD表征

图4是烧结前后 Ag/TiO₂ 的红外谱图。与烧结前相比,烧结后 Ag/TiO₂ 红外谱图最明显的变化就是 2700~3000 cm⁻¹ 范围内源自 CTAB 的 C-H 伸缩振动峰消失,它在 550℃ 高温处理后已完全氧化分解; 3500 cm⁻¹ 附近是 Ti-OH 基团与表面吸附的水的 O-H 键的振动峰,这在烧结后也有很大程度的减弱,说明经烧结样品中的水完全消失且 Ti-OH 键已基本分解转变为 Ti-O 键; 1600 cm⁻¹ 则是由 O-H 弯曲振动引起^[8],并在高温烧结后有很大程度的减弱。400~1000 cm⁻¹ 的宽吸收峰源自 Ti-O 伸缩振动。由图5可见,与纯的 HAP 对比,Ag/TiO₂/HAP 的红外谱图无论在峰的位置还是形状上几乎都相同,而且在 400~1000 cm⁻¹ 区域内 Ag/TiO₂/HAP 谱图没有出现 TiO₂ 谱图的吸收峰宽化,显示 Ag/TiO₂/HAP 表层没有出现 Ti-O 键,说明 HAP 对 Ag/TiO₂ 粒子包覆完整。

a:烧结前的Ag/TiO₂, b:烧结后的Ag/TiO₂图4 烧结前后 Ag/TiO₂ 的红外谱图a:TiO₂, b:HAP, c:Ag/TiO₂/HAP图5 Ag/TiO₂/HAP,纯 TiO₂ 和纯 HAP 的红外谱图

2.2 样品的表面形态

Ag 粒子, Ag/TiO₂ 和 Ag/TiO₂/HAP 粒子的扫描电镜照片如图6所示。从图6可以看出,三种产物均呈球形。图6(a)中 Ag 粒子颗粒较为均匀,分散性好,平均粒径为 80 nm;图6(b)中 Ag/TiO₂ 粒径约为 300 nm,因其液体分散体系中有 CTAB 存在,所以该 SEM 图片中出现 CTAB 的块状凝结物;图6(c) Ag/TiO₂/HAP 粒子的直径约 400 nm。粒径逐步增大,这从侧面反映了实验样品的逐层包覆过程。



(a)Ag粒子

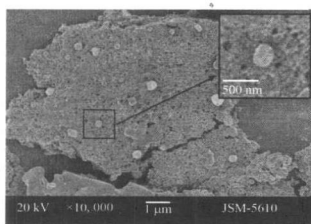
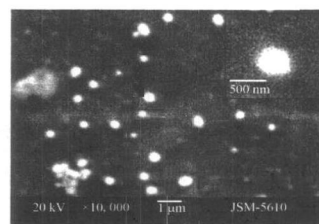
(b)Ag/TiO₂(c)Ag/TiO₂/HAP

图6 不同实验阶段得到产物的扫描电镜图

2.3 光催化活性

图 7 是实验制备的 Ag/TiO₂、Ag/TiO₂/HAP 和市售 Degussa P25 TiO₂ 对亚甲基蓝的催化效果。由图 7 可见: a) 反应进行 20 min 时, Ag/TiO₂、Ag/TiO₂/HAP 对亚甲基蓝的降解率分别为 88.7% 和 96.2%, Ag/TiO₂/HAP 的催化性能优于 Ag/TiO₂, 这主要是因为 HAP 具有良好的吸附性能, 能将亚甲基蓝吸附到 TiO₂ 的周围, 从而使溶液的浓度迅速下降; b) 当反应时间超过 40 min 后, Ag/TiO₂ 的催化活性稍高于 Ag/TiO₂/HAP, 但差异不大, 这主要是由于表面的羟基磷酸钙在一定程度上影响了二氧化钛对光的利用率; c) 至反应完毕, Ag/TiO₂、Ag/TiO₂/HAP 的总体催化效果接近市售 Degussa P25 TiO₂, 对亚甲基蓝的降解率都达到了 98% 以上。这主要是由于银粒子的加入增长了光生空穴—电子对的寿命, 使光照后产生的光生电子和空穴发生分离, 有利于提高光催化剂的光催化活性和选择性^[9]。上述结果显示了 Ag/TiO₂/HAP 用于有机纺织物的可能性。

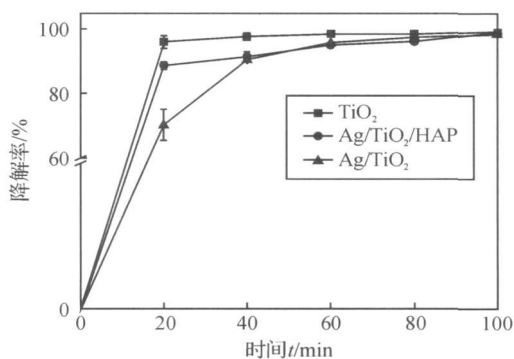


图 7 Degussa TiO₂、Ag/TiO₂ 和 Ag/TiO₂/HAP 对亚甲基蓝的催化效果

3 结 论

a) 通过溶胶—凝胶法和非均相沉淀法成功制备了 Ag/TiO₂/HAP 复合光催化材料。

b) 制备的材料最外层包覆的是羟基磷灰石, 有利于将 TiO₂ 与有机物隔离。

c) 制备的 Ag/TiO₂/HAP 复合结构光催化粒子的粒径在 400 nm 左右, 并具有良好的催化活性, 其光催化效果基本接近 Degussa P25 TiO₂, 显示了其应用于有机纺织品的可能性。

参考文献:

- [1] Uddin M J, Cesano F, Scarano D, et al. Cotton textile fibres coated by Au/TiO₂ films: synthesis, characterization and self-cleaning properties[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 199(1): 64-72.
- [2] Meilert K T, Laub D, Kiwi J. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 237(1/2): 101-108.
- [3] Yuranova T, Mosteo R, Bandara J, et al. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 244(1/2): 160-167.
- [4] 徐 阳, 魏取福, 汪莹莹, 等. 负载纳米 TiO₂ 的纯棉抗菌织物[J]. 江南大学学报: 自然科学版, 2007, 6(4): 474-477.
- [5] Hideki Saka, Takashi Kanda, Hirobumi Shibata, et al. Preparation of highly dispersed core-shell-type titania nanocapsules containing a single Ag nanoparticle[J]. The Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(15): 4944-4945.
- [6] 刘红飞, 程晓农, 张志萍, 等. 核壳型 TiO₂/HAP 纳米复合光催化剂的制备与表征[J]. 功能材料, 2007, 38(S): 2573-2576.
- [7] Zhou G, Deng J. Preparation and photocatalytic performance of Ag/ZnO nano-composites[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2007, 10(2/3): 90-96.
- [8] Kanna M, Wongnaw S. Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel method: characterization and photocatalytic study[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 110(1): 166-175.
- [9] 张金龙, 陈 锋, 何 斌. 光催化[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2004.

(下转第 202 页)

Effect of the Addition of Neutral Buffer Salt on the Degradation of Polylactic Acid Based Material

YE Wei, WANG Zhang-wan, ZHOU Wen-long

(School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, the addition of neutral buffer salt is used to improve the degradation resistance of polylactic acid (PLA) material. The accelerating hydrolysis experiment of 95 °C water bath, 50 °C dry and wet air degradation experiments show that the addition of a neutral buffer salt of pH7, PLA film can obtain increased tensile strength retention more or less, indicating improved degradation resistance. WXR analysis shows that the addition of neutral buffer don't change the crystallization properties of PLA film. The experimental results prove that the addition of a neutral buffer salt can slow down the hydrolysis of PLA, thus enhance the anti-aging properties of the material.

Key words: polylactic acid; neutral buffer salt; film; tensile strength; strength retention

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 197 页)

Preparation and Characterization of Ag/TiO₂/HAP Complex Photocatalyst

DING Yan-jie, ZHU Yao-feng, FU Ya-qin

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this study, a new type of composite Ag(silver)/TiO₂(titania)/HAP(hydroxyapatite) photocatalyst is prepared for its potential application on organic textiles by combining sol-gel method and heterogeneous deposition method. The photocatalyst structure is provided by x-ray diffraction (XRD) and Fourier infrared spectrum (FTIR), and the photocatalyst particle size is measured by scanning electron microscope (SEM). The photocatalytic activity is tested by tracking the absorbance change with time of 2mg/L methylene blue with uv-vis spectrophotometer. The results indicate that the experimental products are core/shell structure, and the outer layer is HAP. The diameter of Ag/TiO₂/HAP particles is about 400nm. The photocatalytic property of experimental products is close to P25 TiO₂.

Key words: titania; silver; hydroxyapatite; photocatalysis

(责任编辑: 张祖尧)