

# 纳米二氧化钛/丝素复合膜的制备及其光催化甲基橙的研究

夏友谊

(安徽工业大学化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002)

**摘要:**制备了纳米二氧化钛/丝素复合膜,并用原子力显微镜、X 射线能谱和红外光谱对复合膜进行了表征,以甲基橙为例,考察了复合膜的光催化行为。结果表明复合膜制备方法合理,当纳米二氧化钛与丝素质量比为 0.1% 时,其以粒径 50 nm 左右均匀分散于复合膜中,复合膜与普通丝素膜仅存在细微的构象差异,复合膜表现出较优异的光催化性能,甲基橙降解率可达 91%,符合 Langmuir-Himshelwood 模型。

**关键词:**纳米二氧化钛;丝素复合膜;光催化;降解

中图分类号:TQ327

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)02-0041-03

## Preparation and photocatalytic ability of nano titanium dioxide/silk fibroin composite membrane

XIA You-yi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

**Abstract:** The nano titanium dioxide/silk fibroin composite membrane, which was characterised by atom force microscopy, X-ray energy dispersive spectrometry, and infrared spectrometry, was prepared. The photocatalytic capability of the composite membrane was studied with methyl orange as a sample. The experiments show that the method of preparing membrane is good, when the mass ratio of nano titanium dioxide to the weight of silk fibroin was 0.1%, about 50 nm in size would homo-disperse in the composite membrane. There is only a nuance in conformation between pure silk fibroin membrane and composite membrane. The composite membrane represents more excellent mechanical intension, and can degrade methyl orange with a rate of 91%, and its photocatalytic behavior can be interpreted by Langmuir-Himshelwood model.

**Key words:** nano titanium dioxide; silk fibroin composite membrane; photocatalysis; degradation

纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在环境治理方面具有应用前景,但纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末因比表面积小,易凝聚,导致活性降低,分离与回收困难,目前 TiO<sub>2</sub> 粉末的固定化技术研究较多的有在玻璃珠、活性炭等<sup>[1-2]</sup>上的固定,但这些载体密度大,不易制备简单循环装置,因此必须寻找合适的固定化载体。蚕丝丝素蛋白作为一种天然高分子,具有特殊的氨基酸组成和结晶结构,近年来丝素膜开始应用在固定化酶、药物控制释放以及动物成纤维细胞和人体肝脏成长等方面<sup>[3-6]</sup>。笔者在制备纳米 TiO<sub>2</sub>/丝素复合膜的基础上,探讨了复合膜的光催化甲基橙性能。印染废水是最难处理的废水之一,笔者希望能为纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末固定化技术运用于印染废水的处理提供新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料与试剂

锐钛型纳米 TiO<sub>2</sub>, 平均粒径 30 ~ 50 nm, 浙江纳

米工程技术中心;春蚕蚕茧,“青松×皓月”,购自浙江海宁;甲基橙,分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 丝素蛋白溶液的制备<sup>[7]</sup>

将干茧茧层在 98℃ (100℃ 水浴中)、2% 中性丝光皂溶液中精炼 2 次,每次 50 min,中间用 0.05% (质量分数) 碳酸钠溶液和去离子水洗净,并用 0.5% 苦味酸胭脂红溶液检验至丝胶脱净为止。然后再在 50℃ 下,用 0.05% 碳酸钠溶液浸泡 20 min,用去离子水洗净后离心脱水,置入 85℃ 恒温干燥箱烘干,得精炼丝素。取 5 g 丝素蛋白置于 100 mL 的  $n(\text{CaCl}_2):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:2:8$  混合液,在 80℃ 水浴中溶解 2 h,丝素粗溶液经过滤去除不溶物后再装入纤维透析膜,用去离子水透析 3 天左右,直至外部水的电导率等于或低于所用蒸馏水的电导率为止。所得纯丝素蛋白溶液待用。

#### 1.2.2 丝素膜的制备

精确取 15 mL 的丝素溶液注入聚苯乙烯培养皿

(直径 50 mm)中,将其置于生化培养箱内,调节温度至 30℃,48 h 左右制得丝素膜,而后用 75% 的甲醇<sup>[8]</sup>处理 15 min 可得不溶于水的丝素膜。

### 1.2.3 纳米 TiO<sub>2</sub>/丝素复合膜的制备

精确取丝素溶液 15 mL 置于试管中,加入一定量的纳米 TiO<sub>2</sub>,用超声波处理 30 ~ 40 min。注入聚苯乙烯培养皿中,而后置于生化培养箱内,30℃ 成膜。改变纳米 TiO<sub>2</sub> 的添加量,可制得不同配比的纳米 TiO<sub>2</sub>/丝素复合膜,而后用 75% 的甲醇处理 15 min 可得不溶于水的复合膜。

### 1.2.4 光催化效果测定

绘制甲基橙溶液浓度与吸光度标准曲线,然后将 1 g 普通丝素膜和纳米 TiO<sub>2</sub> 分别浸放在 200 mL 0.05% (质量分数)的甲基橙中,在无任何光照的条件下,以相同时间段取出溶液,考察普通丝素膜和纳米二氧化钛对甲基橙吸附效果,作对比实验,计算吸附率。

在实际中是希望能最大限度地利用太阳光所提供的紫外线达到光催化降解的目的。将复合膜样品分别浸放在 200 mL 0.05% 的甲基橙溶液中,低速搅拌下置于阳光充足处,照射 6 h,每隔 1 h 测定吸光度,换算浓度(扣除普通丝素膜和纳米 TiO<sub>2</sub> 对甲基橙吸附量的影响),计算光催化降解率。

### 1.3 膜结构的测试

用 SPM-9500J 原子力显微镜(AFM)对复合膜进行三维形貌观察。用 JSM-5610LV 扫描电子能谱仪(EDS)进行膜表面元素分析。在 Nicolet 5 DX 型傅里叶变换红外光谱仪进行(KBr 压片法)红外测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合膜外貌形状

图 1 的(b)、(c)、(d)和(e)的膜中,纳米 TiO<sub>2</sub> 质量分数分别为 0.1%、0.3%、0.5% 和 1.0%。可以看出复合膜和丝素膜一样,皆属致密膜,但复合膜表面由于纳米 TiO<sub>2</sub> “镶嵌”在其中,所以较纯丝素膜表面有更为明显的凹陷和凸起。考虑到纳米 TiO<sub>2</sub> 较难进入丝素膜的结晶区(丝素膜结晶度只有 1%),所以应该认为纳米 TiO<sub>2</sub> 被固定在丝素膜的无定形区域。图 1 的(c)、(d)和(e)中,由于纳米 TiO<sub>2</sub> 的含量过高,粒子之间发生了强烈的团聚,致使粒径增大,有些已超过了纳米级,(d)和(e)尤为突出。(b)中纳米 TiO<sub>2</sub> 含量为 0.1%,可以看出团聚粒子的数量减少、纳米 TiO<sub>2</sub> 粒径明显减小(约 50 nm 左右),且分散性好,所以这种配比是合适的。

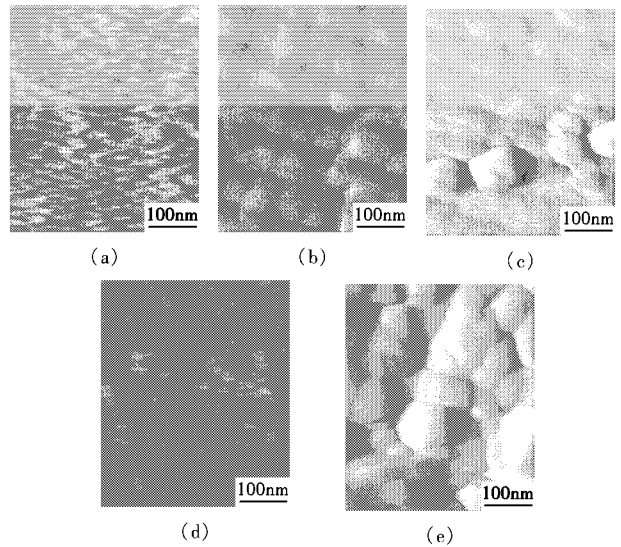


图 1 丝素膜和复合膜的 AFM 图

### 2.2 膜结构表征

从复合膜(TiO<sub>2</sub> 质量分数 0.1%)的 EDS 图(略)测得复合膜中 Ti 元素质量分数为 0.058%,说明在制膜过程中纳米 TiO<sub>2</sub> 基本没有造成流失。

为了考察复合膜和普通丝素膜的结构变化,作了 2 种膜的红外测试(IR),参见图 2。

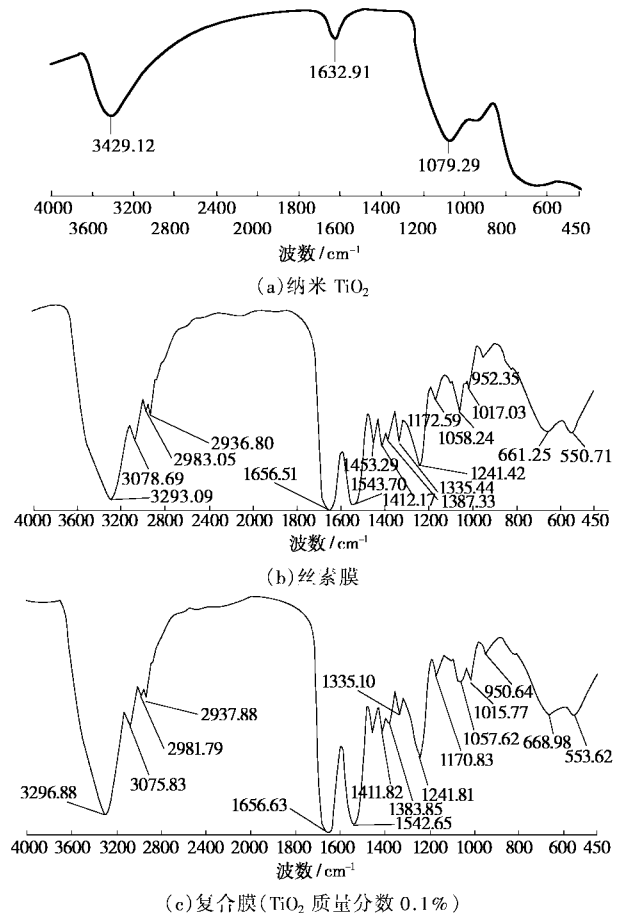


图 2 纳米 TiO<sub>2</sub>、丝素膜和复合膜的 IR 图

从图 2(a)中可以看出,纳米  $\text{TiO}_2$  在  $450 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$  处有一个强而宽的吸收带,这是由  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$  基团的伸缩振动引起的,应归属于  $\text{TiO}_2$  的特征吸收峰。该吸收峰在复合膜 IR 图中没有出现,是由于纳米  $\text{TiO}_2$  含量较少,吸收带被掩盖的缘故。对照图 2(b)和图 2(c),并参见文献[9]后,发现酰胺 I、酰胺 II、酰胺 III 的特征吸收峰位置相同,仅复合膜( $\text{TiO}_2$  质量分数 0.1%)中酰胺 V 特征吸收峰的位置( $668.98 \text{ cm}^{-1}$ )较丝素膜中酰胺 V 吸收峰的位置( $661.25 \text{ cm}^{-1}$ )波数高,更接近于  $\beta$ -折叠构象。

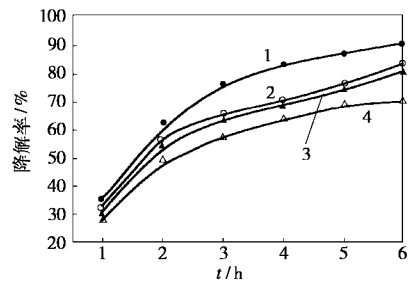
结合图 1(b),当纳米  $\text{TiO}_2$  粒子“镶嵌”在无定形区域的界面时:一方面,由于  $\text{Ti}-\text{O}$  键极性较大,在其表面吸附的水因极化发生解离而形成羟基( $-\text{OH}$ ),这样无定形区域肽链侧链上氮原子有理由与羟基发生  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$  氢键作用;另一方面,图 1(b)中  $0.38$ 、 $4.5 \text{ keV}$  和  $4.97 \text{ keV}$  处的峰为  $\text{TiL}\alpha_1$  特征峰、 $\text{TiK}\alpha$  特征峰和  $\text{TiK}\beta$  特征峰,这说明纳米  $\text{TiO}_2$  表面易形成  $\text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$ ,能和丝素肽链侧链上带有孤对电子的氮原子发生配位作用。酰胺 V 吸收峰是  $\text{N}-\text{H}$  伸缩振动引起的,故应该认为纳米  $\text{TiO}_2$  在复合膜中并非简单的物理固定,而是通过其表面的羟基和钛离子与无定形区域丝素肽链侧链上氮原子发生的化学作用,影响了  $\text{N}-\text{H}$  伸缩振动的频率。

综上,可以肯定复合膜和普通丝素膜一级结构完全相同,两者仅存在着细微的构象变化,这说明复合膜对甲基橙的吸附量可以用普通丝素膜对甲基橙的吸附量来衡量,为复合膜的光催化能力实验数据的可靠性提供了保证。

### 2.3 复合膜光催化降解能力

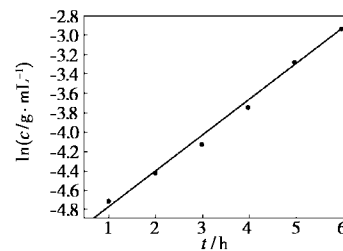
图 3(a)表明,当纳米  $\text{TiO}_2$  质量分数为 0.1% 时,复合膜表现出最大光催化降解能力,降解率达 91%。图 1 原子力显微镜测试也说明了在这种配比下,复合膜中纳米  $\text{TiO}_2$  粒子分散得较为均匀,粒径较小。

Langmuir-Himshelwood 模型<sup>[10]</sup>可用于描述大多数光催化反应。按  $\text{TiO}_2$  质量分数 0.1% 的复合膜光催化实验数据,以  $\ln c$  为纵坐标,时间  $t(\text{h})$  为横坐标进行曲线拟合,其中  $c$  为  $t$  时刻甲基橙溶液的质量浓度( $\text{g}/\text{mL}$ ),见图 3(b),发现  $\ln c$  与  $t$  呈明显线性关系,因而认为复合膜光催化降解甲基橙符合 Langmuir-Himshelwood 模型,计算得到复合膜光催化降解甲基橙速率常数为  $k_{\text{surf}} = 0.36554 \text{ h}^{-1}$ ,可见复合膜中纳米  $\text{TiO}_2$  粒子光催化能力较强。



(a)

纳米  $\text{TiO}_2$  的质量分数:1—0.1%;2—0.2%;3—0.5%;4—0.05%



(b)

图 3 复合膜光催化降解动力学

## 3 结语

制备的纳米  $\text{TiO}_2$ /丝素复合膜是一种致密膜,当纳米  $\text{TiO}_2$  质量分数为 0.1% 时,分散效果较好。纳米  $\text{TiO}_2$  和丝素肽链侧链间化学作用使复合膜和普通丝素膜存在细微的构象差异,但两者的一级结构相同。复合膜表现出较好的光催化能力,光催化甲基橙降解率可达 91%,符合 Langmuir-Himshelwood 模型。

### 参考文献

- [1] 赵修建.[J].分析仪器,2003,(4):20-24.
- [2] 白春礼.纳米科学与技术[M].昆明:云南科技出版社,1995. 186-187.
- [3] 李明忠.[J].日本海水学会志,1996,(6):443-448.
- [4] Park S T, Lee K Y, Ha W H, et al. [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 7(4): 2571-2575.
- [5] Asakura T, Yoshimizu H, Kuzuhara A, et al. [J]. J Serie Sci Jpn, 1988, (57): 203-209.
- [6] Norihiko Minoura. [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1995, 29: 1215-1221.
- [7] 陈建勇. [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(10): 1646-1650.
- [8] 夏友谊, 陈建勇. [J]. 蚕业科学, 2003, (1): 15-17.
- [9] Freddi G, Tsukada M, Beretta S. [J]. Polymer, 1999, 40(14): 4131-4134.
- [10] Goswami D Y. [J]. J Solar Energy Engineering, 1997, 119(5): 101-107. ■