

试验研究

DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2021-0923

开放科学(资源服务)
标识码(OSID):



PVA/SiO₂@BiOBr 纳米纤维的制备及其光催化性能

蔡博华, 邹伟, 朱雪梅, 尚佳欣, 王鹏博, 罗平平, 周美梅

(长安大学水利与环境学院旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 陕西西安 710054)

[摘要] 通过简单的溶剂热法将球形 BiOBr 固定在电纺聚乙醇(PVA)/SiO₂ 有机-无机杂化纳米纤维上, 制备了柔性 PVA/SiO₂@BiOBr 纳米纤维。电纺 PVA/SiO₂ 纳米纤维由 Si—O—C—O—Si 键桥链接而成, 具有良好的机械强度、耐溶剂性和耐热性, 且其表面含有未交联羟基, 可为 BiOBr 晶体的生长提供成核位点, 无需额外的表面改性, 是合适的 BiOBr 载体。PVA/SiO₂@BiOBr 纳米纤维与粉体 BiOBr 相比, 由于可见光捕获能力的提高以及暴露的活性位点数量的增加, 其对罗丹明 B(RhB) 表现出更强的可见光催化活性, 可见光照射 180 min 后, RhB 的降解率可达约 63%, 光催化降解速率是粉体 BiOBr 的 2.1 倍。此外, PVA/SiO₂@BiOBr 纳米纤维表现出良好的稳定性和可重复使用性, 3 次循环后光催化活性仅降低了约 5%, 同时光催化剂所具有的柔韧性使其回收过程方便, 可直接从水中夹取。

[关键词] 静电纺丝; 光催化; 罗丹明 B; 溴氧化铋; 纳米纤维

[中图分类号] TQ340.64; O643.36; X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0140-06

Fabrication of PVA/SiO₂@BiOBr nanofibers and their photocatalytic characteristics

CAI Bohua, ZOU wei, ZHU Xuemei, SHANG Jiabin, WANG Pengbo, LUO Pingping, ZHOU Meimei

(Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region, Ministry of Education, School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: Sphere-like BiOBr was immobilized on electrospun polyvinyl alcohol (PVA)/SiO₂ organic-inorganic hybrid nanofibers by simple solvothermal route, resulting in flexible PVA/SiO₂@BiOBr nanofibers. Electrospun PVA/SiO₂ nanofibers, in which PVA chains and silica network crosslink via Si—O—C—O—Si bridges, exhibited high mechanical strength along with good solvent resistances and thermal stability. Moreover, the active hydroxyl groups of PVA that did not react with tetraethyl orthosilicate (TEOS) could provide nucleation sites for BiOBr crystals growth, thus additional surface modifications could be avoided. Compared with powdered BiOBr, the PVA/SiO₂@BiOBr nanofibers exhibited enhanced visible light driven photocatalytic activity due to the improvement of visible light harvesting ability and the increase of exposed active sites. After visible light irradiation for 180 min, the removal rate of Rhodamine B (RhB) over PVA/SiO₂@BiOBr was about 63% and the photocatalytic degradation rate was 2.1 times that of powdered BiOBr. In addition, PVA/SiO₂@BiOBr nanofibers showed good stability and good reusable property. The photocatalytic activity was only reduced by about 5% after three cycles. Meanwhile, it was convenient to recover the photocatalysts due to their flexibility and they could be directly reclaimed from water.

Key words: electrospinning; photocatalysis; Rhodamine B; BiOBr; nanofibers

近年来, 大约 70 万种不同类型的染料被广泛应用于纺织、涂料、造纸等行业, 产生了大量染料废水^[1], 如何高效无害地处理染料废水对保护环境和可持续发展具有重要意义。在众多染料废水的处理

方法中, 半导体光催化技术环境友好、成本低、无二次污染^[2], 为染料类污染物的降解提供了有效途径, 在水污染控制领域发挥着越来越重要的作用。

溴氧化铋 (BiOBr) 因其相对优越的光催化活性

[基金项目] 科技部重点研发项目 (2018YFE0103800); 中央高校基本科研业务经费专项基金 (300102292601); 陕西省大学生创新创业训练项目 (S202010710527)

和稳定性在光催化领域备受关注。BiOBr作为一种具有间接带隙的层状结构p型半导体,其结构由[Bi₂O₂]²⁺与双层Br层交错组成,可以有效地分离电子-空穴对,提高光催化活性^[3]。到目前为止,研究者们已制备了不同种类的BiOBr纳米结构及其异质结半导体^[4-5],并用于可见光下去除水中的有机污染物。然而,粉末状光催化剂在实际应用中易团聚,导致活性位点减少,且难以分离回收,残余物还可能导致二次污染和潜在细胞毒性。将光催化剂负载在特定形貌的惰性载体上可以有效克服这些局限,常见的光催化剂载体包括蒙脱石^[6]、SiO₂凝胶^[7]、电纺纳米纤维^[8]等。其中,通过静电纺丝技术获得的纳米纤维具有三维开放结构、比表面积大、孔隙率高、操作灵活等特点,是一种极具潜力的光催化剂载体。

本研究以电纺聚乙烯醇(PVA)/SiO₂纳米纤维为载体,采用简单的溶剂热法沉积生长BiOBr晶体。在静电纺丝和后期老化过程中,通过调节正硅酸四乙酯(TEOS)与PVA的物质的量比,PVA聚合物链和SiO₂水解前驱体可由Si—O—C—O—Si键桥链接,形成耐水、耐有机溶剂以及耐一定高温的PVA/SiO₂杂化结构^[9]。此外,PVA中未与SiO₂水解前驱体反应的活性羟基可为BiOBr晶体在纤维表面的生长提供成核位点^[10],不需要额外在纤维表面修饰功能化基团。制备的PVA/SiO₂@BiOBr复合纳米纤维对罗丹明B(RhB)表现出良好的可见光催化降解性能,且回收利用方便。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

聚乙烯醇(PVA)、正硅酸四乙酯(TEOS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、对苯醌(BQ)和异丙醇(IPA)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;磷酸(H₃PO₄)、氨水和乙二醇购于广东光华科技股份有限公司;五水合硝酸铋[Bi(NO₃)₃·5H₂O]和无水乙醇购于国药集团化学试剂有限公司;罗丹明B(RhB)购于北京百灵威科技有限公司。除RhB为USP级外,其余药品及试剂均为AR级。实验过程中使用的水为蒸馏水。

1.2 材料制备

电纺PVA/SiO₂纳米纤维的制备:将4.16 g TEOS和3.96 g水加入50 mL小烧瓶中并混合均匀,在剧烈搅拌下滴入1~2滴H₃PO₄;室温下搅拌60 min后,加入8 g质量分数为10%的PVA溶液,60℃下磁力搅

拌2 h;将得到的均一透明黏性溶液转移至10 mL顶端带不锈钢针头的塑料注射器中,针头连接高压静电装置作正极,负极连接平整的铝箔用于接收纺丝得到的纤维,针尖和铝箔之间的距离为20 cm,电压设为16 kV,纺丝液推进速度为0.8 mL/h;一段时间后,将生成的一层致密的无纺布纳米纤维膜直接从铝箔上揭下,置于80℃烘箱中老化12 h,以促进PVA和SiO₂进一步交联。

PVA/SiO₂@BiOBr的制备:采用溶剂热法^[11]生长BiOBr。首先,将0.98 g Bi(NO₃)₃·5H₂O溶于30 mL乙二醇中,随后加入0.729 g CTAB,待完全溶解后,将PVA/SiO₂纳米纤维在上述溶液中浸泡30 min;再转移到50 mL内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于160℃下反应12 h;产物用乙醇和水充分洗涤后在真空中80℃干燥过夜,最终得到PVA/SiO₂@BiOBr复合纤维。

1.3 材料表征

样品的形貌及微观结构采用日立S-4800 Pro场发射扫描电镜分析;样品的物相利用D8 Advance X射线衍射仪测定;样品的官能团和化学结构采用PerkinElmer Spectrum Two傅里叶变换红外光谱仪在400~4 000 cm⁻¹范围内测试;利用UV3600紫外-可见分光光度计测量各样品在200~900 nm范围的响应程度;样品的元素组成、化学态以及电子态等采用ThermoFisher Nexsa型X射线光电子能谱仪分析。

1.4 光催化活性测试

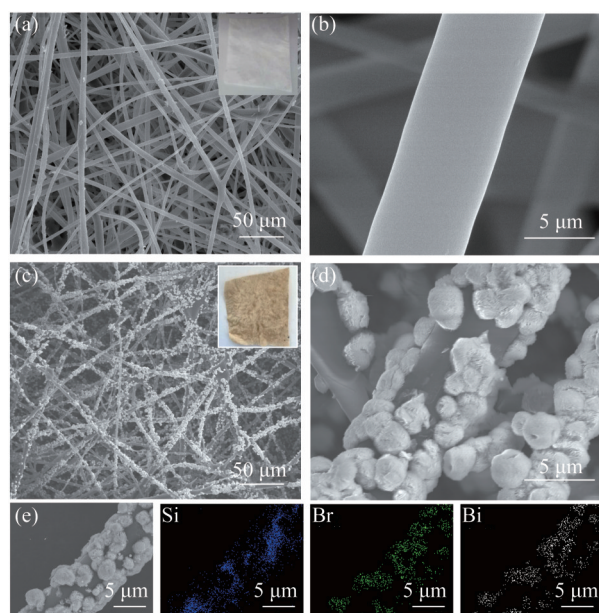
在内置500 W氙灯光源的HF-GHX-V型光催化反应仪中,通过光催化降解RhB来评价PVA/SiO₂@BiOBr的光催化活性。将40 mg光催化剂置于40 mL 10 mg/L的RhB水溶液中,然后在黑暗中轻微搅拌30 min以达到吸附-解吸平衡。之后,开启光源,每隔一定时间间隔用注射器吸取1 mL左右上清液,用紫外-可见分光光度计(UV-1600PC型)在λ=554 nm处以水为参比测量吸光度以确定不同时间段溶液中RhB的浓度。光催化降解效果用c/c₀评估。其中,c₀为RhB的初始质量浓度,mg/L;c为任意时刻RhB的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

样品的形貌分析见图1。

图1(a)~(d)是生长BiOBr前后PVA/SiO₂纳米纤维的SEM图。从图1(a)、(b)可以看出,PVA/SiO₂纳



(a)、(b)PVA/SiO₂的SEM;(c)、(d)PVA/SiO₂@BiOBr的SEM;
(e)PVA/SiO₂@BiOBr的能谱

图1 形貌分析

Fig. 1 Morphological analysis

米纤维随机取向形成交错网状结构的纤维毡,纤维直径为 $(4.62 \pm 1.25) \mu\text{m}$,纤维表面光滑,没有二级纳米结构。溶剂热生长BiOBr后,PVA/SiO₂纳米纤维很好地保持了其原有的连续长纤维形态,且表面覆盖了一层球形BiOBr二级结构[图1(c)];BiOBr小球表面粗糙,呈片状分布[图1(d)]。同时,纤维毡的外观颜色从白色变为黄色[图1(e)光学照片]。PVA/SiO₂@BiOBr复合纳米纤维的微区元素种类及分布如图1(e)所示,可以明显看出Br和Bi元素位于同一位置且处于BiOBr小球所在位置;Si元素则处于裸露的纳米纤维的对应位置,证明PVA/SiO₂纤维表面成功负载了球形BiOBr。通过称取负载BiOBr前后纤维的质量,计算出PVA/SiO₂@BiOBr复合纤维上BiOBr的负载率约为50%。

2.2 结构及组成分析

图2(a)为样品的XRD图谱,图2(b)为样品的ATR-FTIR光谱。

由图2(a)可以看出,PVA/SiO₂纤维具有典型的无定形结构,2 θ 在5°~35°范围有一个宽衍射峰。BiOBr和PVA/SiO₂@BiOBr纤维的XRD衍射峰几乎相同,10.9°、25.2°、32.3°、39.4°、46.3°和57.2°处的峰分别对应BiOBr的(001)、(011)、(110)、(112)、(020)和(212)平面的衍射峰,与标准四方相BiOBr

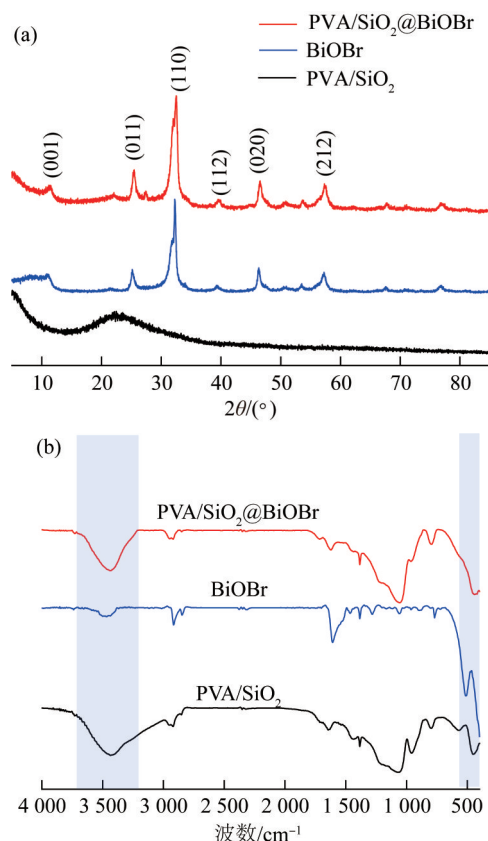


图2 样品的XRD(a)和ATR-FTIR图谱(b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and ART-FTIR spectra (b) of the samples

(JCPDS卡号73-2061)的衍射峰位置一致^[12],强烈且尖锐的衍射峰表明组装在PVA/SiO₂纤维表面的BiOBr具有良好的结晶结构。另外,生长BiOBr晶体后,PVA/SiO₂@BiOBr未观察到PVA/SiO₂纤维的无定型宽衍射峰,可能与BiOBr晶体层较厚有关。

由图2(b)可以看出,PVA/SiO₂@BiOBr在3200~3700 cm⁻¹范围的宽峰是PVA上—OH基团的特征峰,与负载BiOBr前相比,峰宽减小,可以推测BiOBr与PVA/SiO₂纤维之间的作用力与纤维上的—OH基团有关^[10]。在480~500 cm⁻¹处的宽峰可能是由Si—O—Si键的弯曲振动和BiOBr的Bi—O键伸缩振动引起的。

通过XPS分析样品的表面组成,结果见图3。

图3(a)的XPS全谱图表明PVA/SiO₂@BiOBr表面存在Bi和Br元素。从图3(b)的Bi 4f的高分辨率谱图可以看出,BiOBr在159.3 eV和164.8 eV处出现2个主峰,分别归属于Bi³⁺的Bi 4f_{7/2}和Bi 4f_{5/2}峰。与BiOBr相比,PVA/SiO₂@BiOBr的Bi³⁺结合能向低结合能方向偏移,同时在163.3 eV和157.4 eV处出现2个小峰,这可

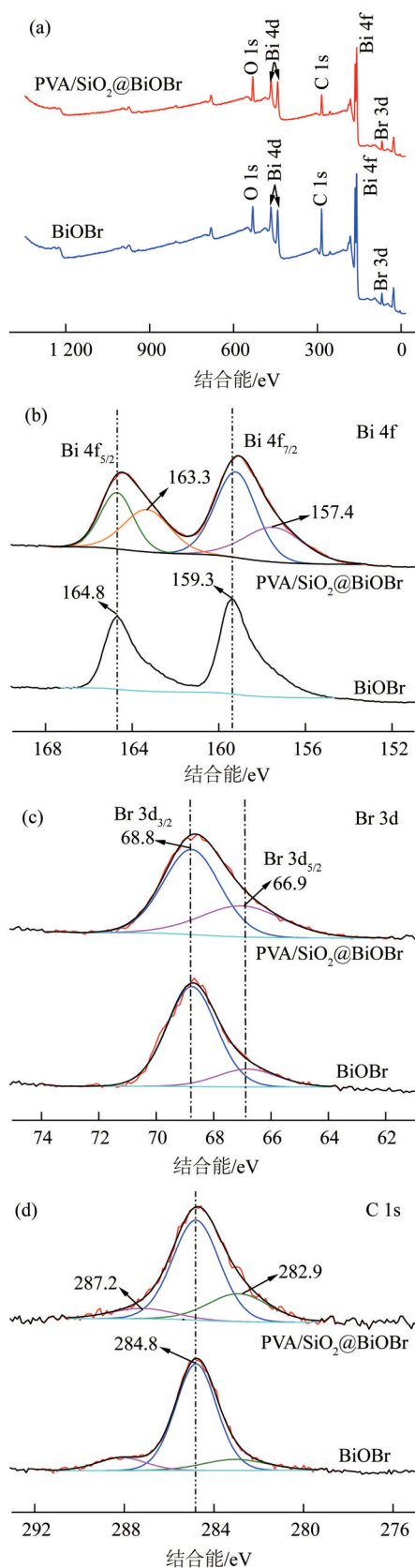


图3 PVA/SiO₂@BiOBr 纤维和 BiOBr 的 XPS 图谱
Fig. 3 XPS spectrums of PVA/SiO₂@BiOBr and BiOBr

能是由 BiOBr 表面上的 Bi 原子与 PVA/SiO₂ 之间存在结合力引起的。图 3(c) 显示 BiOBr 和 PVA/SiO₂@BiOBr 的 Br 3d 谱图均在 68.8 eV 和 66.9 eV 处出现 2 个特征峰, 分别对应 Br 3d_{3/2} 和 Br 3d_{5/2} 峰。此外, 2 种样品的 C 1s 谱图出峰是由 CTAB 中残留的碳、有机前体以及样品表面不定元素碳引起的[图 3(d)]。XPS 和 ATR-FTIR 分析可以证实 BiOBr 光催化剂成功地组装在 PVA/SiO₂ 纳米纤维表面, 且二者不是简单的物理吸附, 而是存在较强的化学键。

2.3 光谱分析

样品的 UV-Vis 漫反射吸收光谱如图 4 所示。

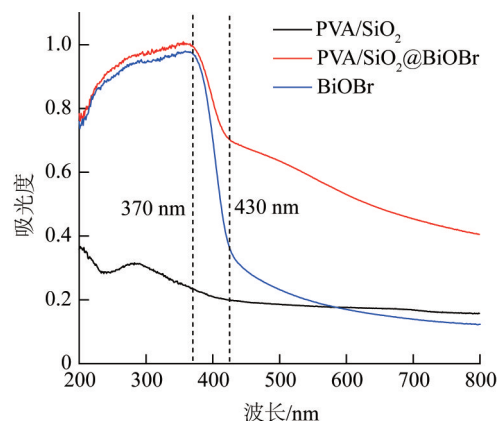


图4 样品的 UV-vis 漫反射图谱

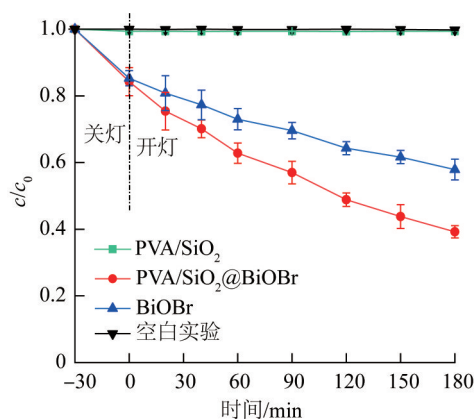
Fig. 4 UV-vis DRS spectra of the samples

由图(4)可以看出, PVA/SiO₂ 纤维在紫外和可见光区域均无吸光表现, 而 BiOBr 和 PVA/SiO₂@BiOBr 在紫外光区域到可见光区域均有光吸收, 说明二者在可见光照射下可以被激发。PVA/SiO₂@BiOBr 比粉体 BiOBr 具有更强的吸收强度, 尤其是在波长 ≥ 430 nm 的可见光范围, 前者的吸光强度大大高于后者。因此, PVA/SiO₂@BiOBr 显示出更强的可见光捕获能力, 有望实现更高的可见光催化性能。

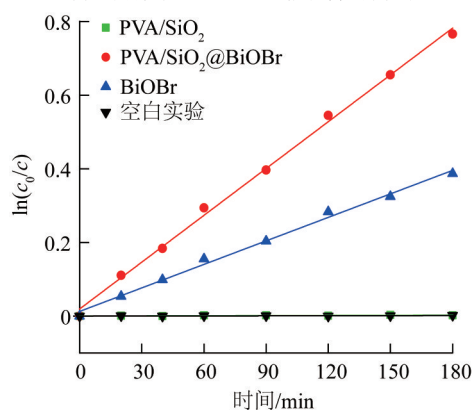
2.4 光催化性能测试

为更好地对比 PVA/SiO₂@BiOBr 复合纤维的活性, 设置 PVA/SiO₂ 纤维和粉体 BiOBr 对照实验, 粉体 BiOBr 根据 PVA/SiO₂@BiOBr 纳米纤维上 BiOBr 的负载率(50%)取相当量, 结果如图 5 所示。

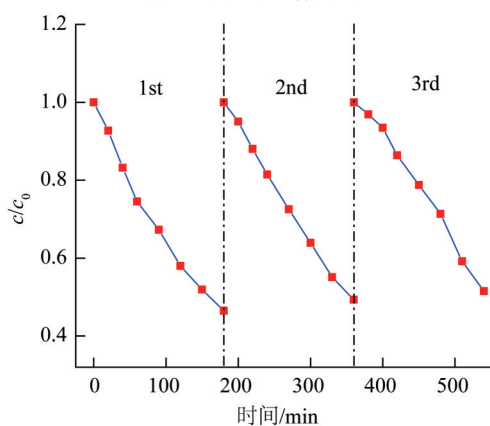
由图 5(a) 可知, 在没有光催化剂以及仅有纯 PVA/SiO₂ 纤维存在的情况下, 可见光照射 180 min 后, RhB 几乎没有降解, 说明 PVA/SiO₂ 纤维几乎没有光催化活性。然而, 在 PVA/SiO₂@BiOBr 存在下, 光催化反应 180 min 后, RhB 的去除率可达约 63%, 粉体 BiOBr 对



(a)不同体系下RhB的光催化降解曲线



(b)一级动力学拟合曲线



(c)PVA/SiO₂循环利用实验

图5 光催化性能

Fig. 5 Photocatalytic performance

RhB 的去除率仅为约 39%。显然,将 BiOBr 负载在 PVA/SiO₂ 纤维极大地增强了光催化剂的光催化活性。为了更好地比较光催化效率,使用一级动力学方程对实验数据进行线性拟合,拟合曲线如图 5(b) 所示。3 种材料的光催化反应均符合一级动力学方程, R^2 均大于 0.99; PVA/SiO₂ 纤维的速率常数 k 非常小,可以忽略不计, PVA/SiO₂@BiOBr 纤维的 k 为 0.004 4 min⁻¹, 是

BiOBr 粉末 ($k=0.002$ 1 min⁻¹) 的 2.1 倍。该结果表明,固定在纳米纤维上的 BiOBr 比粉体 BiOBr 具有更好的光催化活性,主要归因于 PVA/SiO₂@BiOBr 可见光响应的增强,同时,在纳米纤维上负载光催化剂可以增加光催化活性位点的暴露数量,提高光催化活性。

可回收性对于评估光催化剂的实际应用非常重要。通过循环测试研究了 PVA/SiO₂@BiOBr 复合纤维的可重复使用性和稳定性,结果如图 5(c) 所示。PVA/SiO₂@BiOBr 对 RhB 表现出良好的可逆降解性能,3 个循环后光催化活性仅降低了约 5%,具有极好的可重复使用性。更重要的是,样品在光催化后仍显示出良好的完整性和柔韧性,并且可以直接从水中提取,无需采用任何繁琐且费时的分离方法(如离心、过滤或沉淀)。

2.5 光催化机理分析

为了确定光催化反应的主要活性物质,添加 EDTA-2Na、IPA 和 BQ 作为捕获剂,分别探究了活性物种空穴(h^+)、羟基自由基($\cdot OH$)和超氧自由基阴离子($O_2^{\cdot -}$)对光催化活性的影响。自由基捕获实验结果和可能的的光催化机理见图 6。

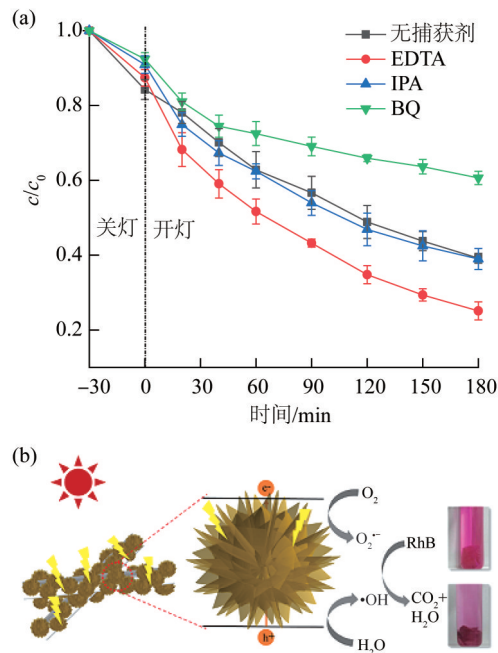


图6 自由基捕获实验(a)和可能的的光催化机理(b)

Fig. 6 Radical scavenger experiments (a) and possible mechanism of photocatalytic degradation (b)

由图 6(a) 可知,与无清除剂相比,添加 BQ(1 mmol/L)可显著抑制光催化剂对 RhB 的降解效率,而 IPA(1 mmol/L)对有机污染物的降解几乎

没有影响,推测在本体系中 O₂^{·-} 是主要活性物质。出乎意料的是,EDTA-2Na 的存在稍微提高了 RhB 的降解效率,原因可能是 h⁺ 的捕获可以促进电子和空穴的分离,导带(CB)上的电子与氧气生成了更多的 O₂^{·-},从而提高了催化活性^[13]。

光催化反应机理如图 6(b) 所示。光催化降解过程分析如下:BiOBr 通过纳米纤维增强了对光的吸收,电子发生跃迁后,导带上的光生电子与水中的溶解氧结合,生成了主要的活性物种 O₂^{·-},O₂^{·-} 可将 RhB 直接氧化成无机小分子 CO₂、H₂O 等。

3 结论

(1) PVA/SiO₂ 有机-无机杂化纤维可以直接作为载体,通过溶剂热法原位生长 BiOBr 晶体,制备 BiOBr 负载率达 50% 的 PVA/SiO₂@BiOBr 复合纤维。

(2) 与粉末 BiOBr 相比,PVA/SiO₂@BiOBr 纤维在可见光下的光吸收能力更好,负载在纤维上的 BiOBr 暴露出更多的活性位点,从而对 RhB 表现出更优异的光催化降解活性,光催化反应速率提升了 2.1 倍。且 PVA/SiO₂@BiOBr 拥有良好的稳定性,纤维膜回收方便。

(3) 在 PVA/SiO₂@BiOBr 光催化降解 RhB 的过程中起主要作用的活性组分是 O₂^{·-}。

参考文献

- [1] SHARMA G, DIONYSIOU D D, SHARMA S, et al. Highly efficient Sr/Ce/activated carbon bimetallic nanocomposite for photoinduced degradation of Rhodamine B [J]. *Catalysis Today*, 2019, 335: 437-451.
- [2] 刘廷予, 宫懿桐, 赵锦, 等. Co₃O₄/g-C₃N₄ 复合光催化剂降解罗丹明 B 的研究 [J]. *工业水处理*, 2020, 40(2): 92-95.
LIU Tingyu, GONG Yitong, ZHAO Jin, et al. Study on the degradation of Rhodamine B by Co₃O₄/g-C₃N₄ composite photocatalysts [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(2): 92-95.
- [3] KHAN M, FUNG C S L, KUMAR A, et al. Magnetically separable BiOBr/Fe₃O₄@SiO₂ for visible-light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen: Mechanistic investigation and prototype development [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 733-743.
- [4] HUO Yuning, ZHANG Jia, MIAO Miao, et al. Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111: 334-341.
- [5] XIA Jiexiang, YIN Sheng, LI Huaming, et al. Improved visible light photocatalytic activity of sphere-like BiOBr hollow and porous structures synthesized via a reactable ionic liquid [J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(19): 5249-5258.
- [6] 刘超, 檀林, 范鹏凯, 等. 蒙脱石负载 BiOI/BiOBr 的合成及光催化降解罗丹明 B [J]. *工业水处理*, 2020, 40(1): 48-52.
LIU Chao, TAN Lin, FAN Pengkai, et al. Synthesis of montmorillonite-supported BiOI/BiOBr and its photocatalytic degradation of RhB [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(1): 48-52.
- [7] GE Bo, REN Guina, YANG Hang, et al. Fabrication of BiOBr-silicone aerogel photocatalyst in an aqueous system with degradation performance by sol-gel method [J]. *Science China Technological Sciences*, 2020, 63(5): 859-865.
- [8] 刘策, 李婷婷, 张志明, 等. 磷钼酸/聚乙烯醇复合纤维膜光降解甲基橙 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(2): 615-620.
LIU Ce, LI Tingting, ZHANG Zhiming, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange by H₃PMo₁₂O₄₀/PVA electrospinning fiber membranes [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(2): 615-620.
- [9] ZHOU Meimei, WU Yinan, LUO Pingping, et al. Fabrication of free-standing membranes with tunable pore structures based on the combination of electrospinning and self-assembly of block copolymers [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(78): 49568-49575.
- [10] JO S, KIM J, NOH J, et al. Conjugated polymer dots-on-electrospun fibers as a fluorescent nanofibrous sensor for nerve gas stimulant [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24): 22884-22893.
- [11] DENG Wei, PAN Fuping, BATCHELOR B, et al. Mesoporous TiO₂-BiOBr microspheres with tailorable adsorption capacities for photodegradation of organic water pollutants: Probing adsorption-photocatalysis synergy by combining experiments and kinetic modeling [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, 5(4): 769-781.
- [12] ZHOU Weiming, JIANG Yifan, SUN Shichang, et al. Trisodium citrate-assisted synthesis of BiOBr nanostructure catalyst for efficient activity under visible light [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2020, 37(2): 358-365.
- [13] YE Zhihao, XIAO Xinyan, CHEN Jiayi, et al. Fabrication of BiVO₄/BiOBr composite with enhanced photocatalytic activity by a CTAB-assisted polyol method [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 368: 153-161.

[作者简介] 蔡博华 (2001—), 本科在读。电话: 13417009562, E-mail: 969252974@qq.com。通讯作者: 周美梅, 博士, 讲师。E-mail: mmzhou@chd.edu.cn。

[收稿日期] 2022-04-02 (修改稿)