

钨酸铋/ TiO_2 /聚丙烯腈电纺纳米纤维膜的制备及性能研究

李红章¹ 刘新华^{2*} 陶旭晨² 黄铭冰¹

(1. 江门职业技术学院, 江门 529030; 2. 安徽工程大学, 芜湖 241000)

摘 要 钨酸铋可广泛应用于污染物的催化降解。然而, 现今制备的钨酸铋存在回收困难和重复使用性能差的不足。采用静电纺丝法将 TiO_2 引入钨酸铋体系制备了钨酸铋/ TiO_2 /聚丙烯腈(PAN)电纺纳米纤维膜。氧化处理后的钨酸铋/ TiO_2 /PAN 电纺纳米纤维膜表现出良好的光催化活性。通过其对亚甲基蓝的光降解率评价所制纤维膜的光催化性能。结果表明: 4.5 h 后, 亚甲基蓝的光降解率达到 95.15%, 重复使用 6 次后, 光降解率还能保持 81.43%, 说明其具有优秀的光催化性能和良好的可重复性。在污水处理中具有潜在的应用前景。

关键词 钨酸铋, 聚丙烯腈, 光催化剂, 可见光, 水处理

Study on preparation and property of bismuth tungstate/ TiO_2 /PAN electrospun nanofibre membrane

Li Hongzhang¹ Liu Xinhua² Tao Xuchen² Huang Mingbing¹

(1. Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529030; 2. Anhui polytechnic University, Wuhu 241000)

Abstract Bismuth tungstate can be widely used in catalytic degradation of pollutants. However, the bismuth tungstate prepared today has difficult recycle and poor reusability. Bismuth tungstate/ TiO_2 /PAN electrospun nanofiber membranes were prepared by electrospinning techniques, and it shown well photocatalytic activity. The photocatalytic properties of the membranes were evaluated by its degradation rate of methylene blue. The results showed that the photocatalytic degradation rate of methylene blue reached 95.15% after 4.5h, and the photocatalytic degradation rate remained 81.43% after 6 times of reuse, which indicated that it had excellent photocatalyst Properties and good reproducibility. Thus, the membranes had potential application in sewage treatment.

Key words bismuth tungstate, PAN, photocatalyst, visible light, water treatment

早在 1999 年, Kudo 和 Hijii^[1] 就报道了钨酸铋在可见光照射下具有催化效应。在随后的研究中, 研究者们发现钨酸铋在 CO 还原^[2]、重金属离子还原、催化制氢、有机物降解等方面表现出良好的可见光催化性能。为此, 研究者们开始对 Bi_2WO_6 进行各种改性^[3-9] 以期取得更好的效果。但是, 制备的钨酸铋在回收及重复使用性能方面还是有所欠缺。

静电纺丝技术是一种性价比高、通用的技术, 可以将各种材料制造成纳米纤维。其制备的纳米纤维膜具有比表面积大、孔道内部联通、纤维直径和厚度可控等优点, 广泛应用于膜材料、生物工程、光催化等领域。该技术有利于光催化剂的分散和附着, 可提供更多的反应位点。

因此, 本研究通过静电纺丝法制备了钨酸铋/ TiO_2 /聚丙烯腈(PAN)电纺纳米纤维膜, 以对亚甲基蓝的降解率来评定所制电纺纳米纤维膜的可见光催化性能, 随后通过扫描电镜, X 射线衍射等手段进行表征。结果表明, 钨酸铋/ TiO_2 /PAN 电纺纳米纤维膜具有良好的可见光催化性能及重复使用性能。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯腈(PAN, 重均分子量 $M_w = 10^5$ g/mol, 丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和衣康酸质量含量分别为 93.0%、5.3% 和 1.7%), 英国 Courtaulds 公司;

基金项目: 安徽省自然科学基金面上项目(1808085ME145); 江门市科技计划项目(江财工[2016]143 号)

作者简介: 李红章(1988-), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为光催化材料。

联系人: 刘新华, 男, 教授。

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、五水硝酸铋、二水钨酸钠、钛酸四丁酯,均为 AR,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 纺丝液的制备

在 50mL 锥形瓶中加入 20mL DMF,然后加入 2.06mmol 五水硝酸铋和 1.03mmol 二水钨酸钠并分别超声分散 1h,最后加入 2g PAN,磁力搅拌 14h 后得到均匀的乳白色液体。最后加入一定量的钛酸四丁酯,磁力搅拌均匀制成纺丝液。

1.2.2 电纺纳米纤维膜的制备

纺丝过程中,选择静电电压为 22kV、纺丝液流量为 0.2mL/h、接收器与针头间的距离为 15cm 的工艺参数,静电纺丝 12h 即可得到一定厚度的电纺纳米纤维膜。

1.2.3 氧化电纺纳米纤维膜的制备

将制备的电纺纳米纤维膜置于电热鼓风干燥箱中 35℃ 烘燥 12h。然后,从 40℃ 开始以一定的速率升温至指定温度,并保温一定时间,得到钨酸铋/TiO₂/PAN 电纺纳米纤维膜。

1.3 测试与表征

纳米纤维膜采用扫描电子显微镜(SEM, A-4800 型,日本日立株式会社)进行纤维形貌观察,通过 Photoshop CS 软件对电镜下的 100 根纤维进行测量,得出平均直径,并计算变异系数;通过 X 射线(粉末)衍射仪(XRD, D8 系列,德国布鲁克公司)测定纤维膜的结晶性能;采用分光光度计(752 型,上海光谱仪器有限公司)测定钨酸铋/TiO₂/PAN 电纺纳米纤维膜的光催化降解率^[10]。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对光催化性能的影响

通过亚甲基蓝降解率的变化来衡量氧化温度、升温梯度、恒温时间和钛酸四丁酯加入量对光催化性能的影响。

氧化温度对光催化性能的影响见图 1。由图可见,亚甲基蓝的降解率随温度的升高先增大后降低。这可以认为钨酸铋的生成对温度是有要求的,即在适当的温度范围内,温度的升高有利于钨酸铋的生成,而超出一定的温度范围,温度不利于钨酸铋的生成。可能原因在于高温使钨酸铋发生分解反应从而降低了钨酸铋含量,进而影响光催化活性^[11]。从图 1 可以看出,在 240℃ 下处理的纤维膜 4.5h 降解率最高,并达到 95.15%。

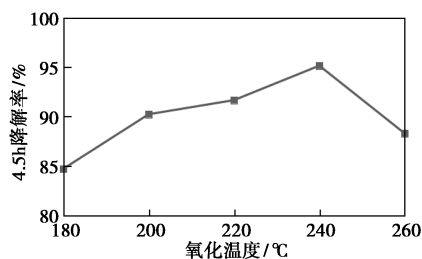


图 1 氧化温度对光催化性能的影响

将样品从 40℃ 开始以不同的升温梯度升温至 240℃,并保温 12h,所得样品对亚甲基蓝降解率的影响见图 2。由图可见,随着升温梯度的增大,降解率先增大后减小。出现这种现象可能是因为升温梯度改变了钨酸铋和 TiO₂ 生成的反应进程,升温梯度较大时,钨酸铋和 TiO₂ 的生成速率小于分解速率,而升温梯度小时则相反^[12]。从图 2 也可以看出,在升温梯度为 10min/10℃ 时制备的样品是最好的。

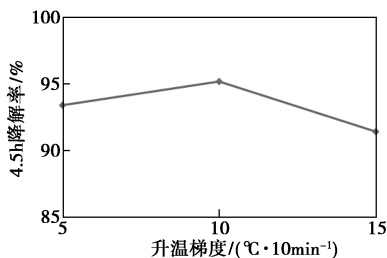


图 2 不同升温梯度对亚甲基蓝降解率的影响

将样品从 40℃ 开始以 10min/10℃ 升温至 240℃,并保温不同时间,所得样品对亚甲基蓝降解率的影响见图 3。由图可见,随着恒温时间的增长,降解率先急剧增大后缓慢增大,最后减小。这是因为一定量的硝酸铋、钨酸钠和钛酸四丁酯在 12h 后已经反应完全,反应时间的继续增加不能从总量上增加钨酸铋和 TiO₂ 的生成量^[13]。因此,恒温 12h 后钨酸铋和 TiO₂ 已经全部生成。

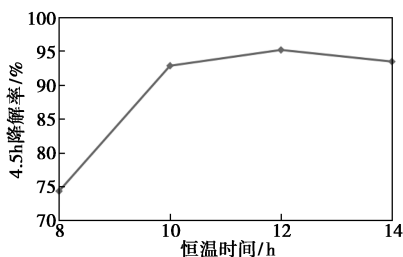


图 3 不同恒温时间对亚甲基蓝降解率的影响

钛酸四丁酯加入量对光催化性能的影响见图 4。由图可见,随着钛酸四丁酯加入量的增加,降解率先增大后持续降低。这是因为钛的引入可能改

变了钨酸铋的结晶性能^[14]。结果表明,在钛酸四丁酯加入量为 1% 时降解率最大。

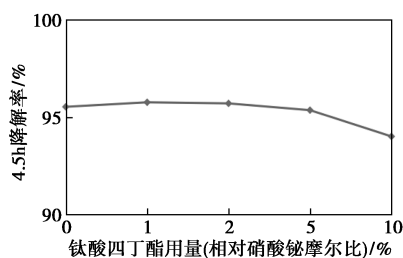


图 4 不同钛酸四丁酯用量对亚甲基蓝降解率的影响

2.2 SEM 分析

电纺纳米纤维膜氧化前后的 SEM 图见图 5。由图可见,经过氧化处理后,钨酸铋和 TiO₂ 在纳米纤维膜上形成了纳米级的晶体,并在纤维上表现为凸起结构。氧化处理前后,纳米纤维膜的形貌无较大改变,仍保持良好的纤维形态,但氧化后纤维表面变得粗糙。测定结构为纤维平均直径为 108nm,变异系数为 26.16%,说明纤维离散度变大,纤维均匀性变差。

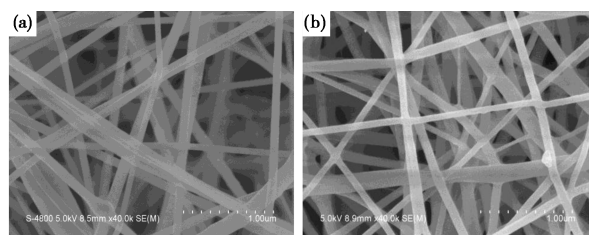


图 5 氧化前后电纺纳米纤维膜的 SEM 图

[(a)氧化前;(b)氧化后]

2.3 XRD 分析

为进一步揭示氧化前后电纺纳米纤维膜的结构,通过 XRD 对其进行表征,结果见图 6。由图可见,经过氧化后,出现了钨酸铋钙钛矿层状结晶峰^[13]和锐钛矿型 TiO₂ 的特征峰。在 28.5°、33.1°、47.6°、54.8°、57.6°、68.6°、75.6°和 78.20°等处均出现了特征峰,图中各衍射峰的位置与 Bi₂WO₆ 的标准卡片 JCPDS No. 39-0256 基本吻合,同时,在 25.32°处出现了 TiO₂ 的锐钛矿型特征峰^[15]。

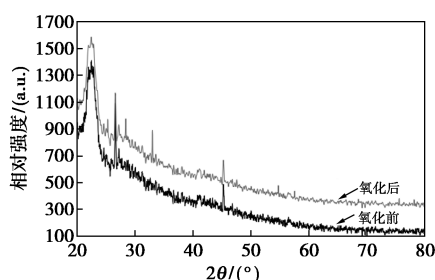


图 6 氧化前后电纺纳米纤维膜的 XRD 谱图

2.4 重复使用性能分析

将最优条件下制备的样品,多次重复使用,考察其对亚甲基蓝 4.5h 降解率的变化情况,结果见图 7。随着使用次数的增加,样品对亚甲基蓝的降解率缓慢下降,第 6 次使用时降解率仍能保持在 81.43%。说明最佳条件下所制样品的重复使用性能较优。

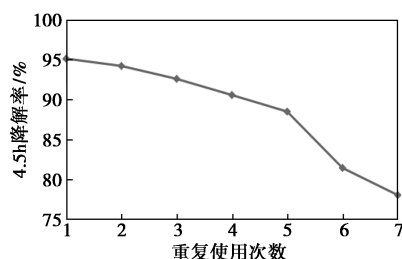


图 7 重复使用次数对亚甲基蓝降解率的影响

3 结论

经过参数的优化,从 40℃ 开始,以 10min/10℃ 的速率升温至 240℃,并保温 12h,得到的钨酸铋/TiO₂/PAN 电纺纳米纤维膜具有最优的光催化性能,对亚甲基蓝的 4.5h 光催化降解率达到 95.15%,重复使用 6 次,亚甲基蓝光催化降解率仍能保持在 81.43%。该膜具有优秀的光催化性能和良好的可重复性,是水处理的良好候选膜。

参考文献

- [1] Kudo A, Hiji S H. H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of Bi³⁺ with 6s² configuration and d₀ transition metal ions[J]. Chemistry Letters, 1999(10): 1103-1104.
- [2] Zhang N, Ciriminna R, Pagliaro M, et al. Nanochemistry-derived Bi₂WO₆ nanostructures: towards production of sustainable chemicals and fuels induced by visible light[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(15): 5276-5287.
- [3] 宋佳,徐瑛,翁艳平,等. Ti(IV)-石墨烯双助剂协同效应增强钨酸铋光催化性能[J]. 无机材料学报, 2017, 32(3): 269-274.
- [4] 吴春红,黄应平,张钰,等. SDS 修饰钨酸铋催化剂的可见光催化活性及其降解机理研究[J]. 应用化工, 2016, 45(7): 1209-1214, 1219.
- [5] 王中辽,胡太平,代凯,等. Z-机制磷酸银/钨酸铋复合物的构建及其可见光催化降解有机污染物(英文)[J]. 催化学报, 2017, 38(12): 2021-2029.
- [6] 吴凤芹,吕新刚,左士祥,等. 超细钨酸铋/凹凸棒石光催化剂的制备及其脱硫性能[J]. 现代化工, 2018, 38(11): 72-76.
- [7] 罗力莎,邹东雷,辛丙靖,等. 废水中盐酸四环素的钼掺杂钨酸铋光催化降解[J]. 环境与健康杂志, 2018, 35(4): 345-348.

(下转第 242 页)