

文章编号:0253-9721(2011)08-0012-05

PVAc/SnO₂ 杂化纳米纤维的光催化及力学性能

夏 鑫^{1,2}, 凤 权², 魏取福², 蒋淑冬²

(1. 新疆大学 艺术设计学院, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2. 生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

摘 要 采用静电纺丝方法结合溶胶-凝胶技术制备具有柔韧性及光催化效果的 PVAc/SnO₂、PVAc/SnO₂/1% TiO₂ 颗粒掺杂纳米纤维膜, 并进行亚甲基蓝染料光催化降解实验。分析光催化前后的纤维形貌、单根纤维模量、纤维膜力学性能及光催化效果。结果表明: 杂化纤维在光催化后仍能保持纤维状, 但单根纤维模量降低; 由于光催化后纤维间的结合模式发生了变化, 纤维膜的断裂强力增强, 伸长率下降, 随 SnO₂ 含量的增加, 光催化降解性能不断提高; 当 SnO₂ 的质量分数为 30% 时, 降解率达到 95%; 在相同含量的 SnO₂ 中添加 1% TiO₂ 颗粒有助于光催化性能的提高。

关键词 杂化纤维; 静电纺丝; 光催化; 力学性能

中图分类号: TQ 102.6 文献标志码: A

Photocatalytic and mechanical properties of PVAc/SnO₂ hybrid nanofiber

XIA Xin^{1,2}, FENG Quan², WEI Qufu², JIANG Shudong²

(1. Department of Art and Design, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China;

2. Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract PVAc/SnO₂ and PVAc/SnO₂/1% TiO₂ particles doped hybrid nanofibers which owned flexibility and photocatalysis were prepared by electrospinning process combined with sol-gel technique. Photocatalytic degradation effect of the samples on methylene blue under UV-light was investigated. The morphologies of nanofibers, modulus of single nanofiber, mechanical properties, and photocatalytic effect of the fibrous membrane were analyzed before and after photocatalysis. The study revealed that the morphologies of nanofibers were retained well after photocatalysis, though the modulus of single nanofiber was decreased. At the same time, the breaking strength of fibrous membrane increased while breaking elongation decreased due to the changing of fiber assembly in the membrane. The photocatalytic activities of PVAc/SnO₂ nanofibers improved with an increase in SnO₂ content. When the mass fraction of SnO₂ reached 30%, the degradation rate was up to 95%. When SnO₂ content was fixed, addition of 1% TiO₂ particles facilitated the improvement of the photocatalytic property of the fibrous membrane.

Key words hybrid nanofiber; electrospinning; photocatalysis; mechanical property

半导体材料的光催化技术在环境治理领域得到了广泛的研究与应用。SnO₂ 是一种宽禁带半导体材料(禁带宽为 3.6 eV), 具有优良的光电、气敏性能以及化学稳定性, 被广泛应用于传感器、太阳能电池、锂电池中^[1-4]。目前, 合成 SnO₂ 的方法, 如气相沉积法、溶胶-凝胶法等均需要经过高温煅烧^[5-7], 因而限制了该材料不易在高温材料中的应用。使用

纳米纤维作为光催化剂的载体有利于提高降解效率, 但无机纳米纤维较脆, 难于制成片材^[8-10]。使用静电纺丝技术可以在低温状态制备高分子负载光催化剂的纳米纤维, 在保证一定光催化效应的同时具有柔韧性。

本文将 Sn(OH)₄ 与高聚物聚醋酸乙烯酯(PVAc) 通过静电纺丝方法低温制得复合薄膜, 在纺

收稿日期: 2010-10-20

修回日期: 2011-02-11

作者简介: 夏鑫(1980—), 女, 讲师, 博士生。研究方向为功能性纺织材料的开发与应用。魏取福, 通信作者, E-mail: qfwei@jiangnan.edu.cn。

丝过程中凝胶化的 SnO₂ 能够在纳米纤维载体中充分发挥光催化降解作用。对 SnO₂ 含量不同的 PVAc/SnO₂ 杂化纳米纤维进行亚甲基蓝染料的光催化降解测试,并使用 1% TiO₂ 纳米颗粒掺杂提高其光催化降解性能。观察了光催化前后杂化纳米纤维形貌的变化及单根纤维模量的变化。从纳米纤维间的结合模式分析了纤维膜在光催化前后力学性能变化的原因。

1 实验部分

1.1 材料

聚醋酸乙烯酯(PVAc, $M_w = 50\ 000$), 国药化学试剂有限公司; Sn(OH)₄ 水溶胶(实验室自制); 纳米级二氧化钛(TiO₂), 南京海泰纳米材料有限公司; 甲醇、无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 PVAc/SnO₂ 杂化纳米纤维的制备

本文使用超声水解法制备 Sn(OH)₄ 水溶胶, 与质量分数为 10%、溶剂为甲醇/乙醇(质量比为 8:2) 的 PVAc 溶液以 0:10、1:9、2:8、3:7 的质量比制备纺丝液, 并对 PVAc/Sn(OH)₄ (质量比为 9:1) 溶液掺杂 1% 的 TiO₂ 纳米粉末, 进行静电纺丝。纺丝条件为: 电压 16~18 kV, 采用平板收集装置, 针头到收集板之间的距离 20~25 cm, 纺丝液挤出速度 0.5 mL/h。

1.3 光催化性能表征

以浓度为 3.15×10^{-4} mol/L 的亚甲基蓝溶液作为光催化对象。分别取以上 5 种杂化纳米纤维膜 0.2771 g, 在相同体积、浓度的亚甲基蓝溶液中暗室平衡 8 h。置于自制光催化反应装置的紫外灯(强度 160 W) 下垂直照射, 通过 UV-2100 型紫外可见分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司)测定不同时间亚甲基蓝溶液在最大吸收波长 664 nm 处的吸光度。吸光度与浓度呈直线关系。试样的光降解率 D 根据下式计算:

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中: A_0 为试样光照前的吸光度; A 为光照射时间 t 时试样的吸光度。

1.4 形态结构测试

使用 Quanta200 型扫描电子显微镜(荷兰 FEI 公司)、CSPM4000 型原子力显微镜探针(广州本原纳米仪器公司)观察纤维形态结构。在使用原子力显微镜观察纤维膜经过光催化降解亚甲基蓝前后的

形貌变化时, 采用云母片在静电纺丝装置的接收板上接收样品 1 min, 并将此样品在相同的条件下进行光催化实验后于烘箱低温烘干, 进行原子力显微镜观察。同时利用 Imager 4.40 软件对图像进行表面形貌和尺度的分析。

1.5 透射电镜测试

利用 CM120 透射电子显微镜(荷兰 Philips 公司)观察 PVAc/SnO₂ 杂化纤维的内部结构分布情况。样品制备方法: 将碳膜铜网作为静电纺丝的接收装置, 接收时间为 30 s。

1.6 力学性能测试

借助 CSPM4000 型原子力显微镜探针(广州本原纳米仪器公司)对试样表面进行力学性能分析, 根据力曲线在接触部分微悬臂的位移和探针的形变量等参数得到纳米纤维表面的弹性模量。工作模式为接触模式, 探针型号 CSC11, 探针频率为 28 kHz, 弹性模量为 0.35 N/m。

利用 YG001N+ 型电子单纤维强力仪(南通宏大纺织仪器有限公司)对复合纳米纤维膜进行力学性能的研究。将光催化前后的 PVAc/SnO₂ (质量比为 9:1)、PVAc/SnO₂/TiO₂ 杂化纳米纤维膜按宽度为 1.5 mm、长度为 14 mm 取样, 分别进行拉伸实验。其参数设置为: 隔距 10 mm, 拉伸速度 10 mm/min, 预加张力 0.5 cN。定速拉伸, 每个样品拉伸 3 次, 求其平均值。

2 结果与讨论

2.1 杂化纳米纤维膜的光催化性能

图 1 示出不同 SnO₂ 质量分数的杂化纤维膜对亚甲基蓝光催化降解的影响。可以看出: PVAc 纤维膜基本不具有光催化性能; 但随 SnO₂ 含量的增加, 光催化降解性能明显提高, 尤其是当在纤维膜中含有 30% 的 SnO₂ 时, 降解率达到 95%。这可以理解为在纺丝过程中, 随着溶剂的挥发, PVAc 溶液在电场力的作用拉伸分化的同时, Sn(OH)₄ 溶胶也在此过程中凝胶化形成 SnO₂。虽然在低温下制备的 SnO₂ 晶粒较小, 结晶还不完善^[11], 但在杂化薄膜的每根纤维中, PVAc 与 SnO₂ 都能够成网络结构, 相互穿插, 均匀分布, SnO₂ 粒径较小。这样使得 SnO₂ 的光催化活性在具有较大比表面积的纤维膜上有所提高, 亚甲基蓝的光催化降解明显。同时, 在对 PVAc/SnO₂ (质量比为 9:1) 的纺丝溶液中通过 1% 的 TiO₂ 粉末掺杂制备的杂化纤维膜的光催化降

解性能有所提高(如图 2 所示)。这是因为即使是少量的 TiO_2 存在,也具有一定的光催化降解性能,并且 PVAc/ SnO_2 / TiO_2 共存的纤维膜,在光催化过程中 TiO_2 产生的光生电子会注入 SnO_2 层,有效降低了薄膜内的光生电子-空穴对的复合,提高了表面的空穴浓度,也有助于杂化纤维膜光催化性的提高^[12-13]。

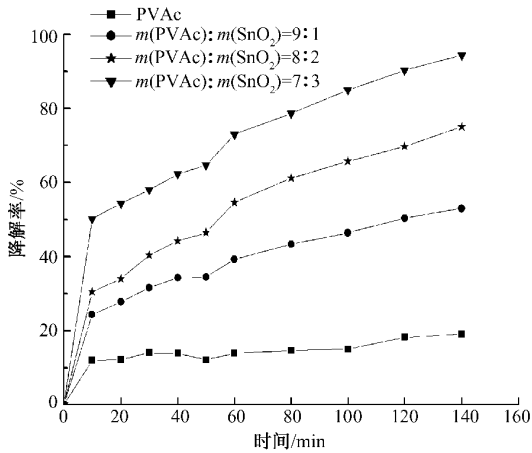


图 1 SnO_2 比例对 PVAc/ SnO_2 杂化纳米纤维膜光催化降解亚甲基蓝的影响

Fig. 1 Effect of SiO_2 on PVAc/ SnO_2 nanofibers' photocatalysis

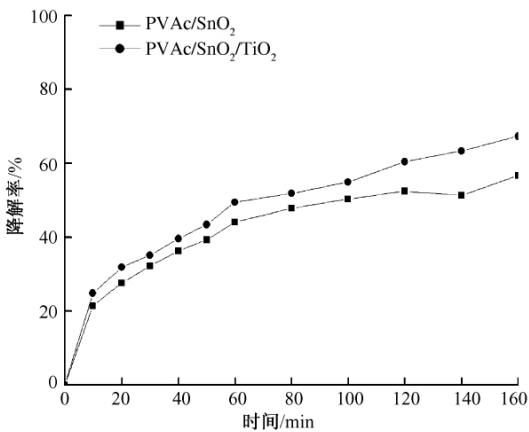


图 2 1% TiO_2 掺杂对 PVAc/ SnO_2 杂化纳米纤维膜光催化降解亚甲基蓝的影响

Fig. 2 Effect of 1% TiO_2 doped on PVAc/ SnO_2 nanofibers' photocatalysis

2.2 光催化纤维膜的形貌表征

图 3 示出不同质量比 PVAc/ SnO_2 杂化纳米纤维膜的 SEM 照片。如图所示,当 PVAc 与 SnO_2 的质量比达到 7:3 时,纤维形貌均匀光滑,无竹节,消除了质量比为 9:1、8:2 的纤维膜中的竹节及粗细不匀,这有利于形成较大的比表面积。结合图 3 (d)

中的透射电镜分析可见, PVAc 与 SnO_2 是分布均匀的,这样能够充分发挥 SnO_2 的光催化降解性能。

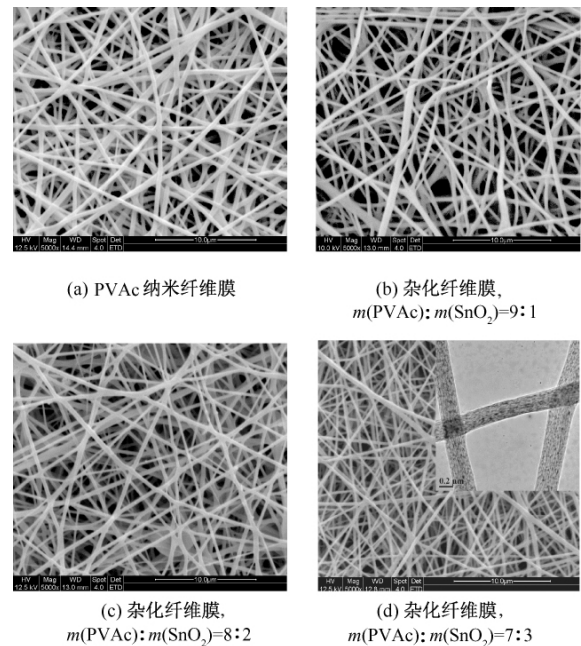


图 3 PVAc/ SnO_2 杂化纳米纤维膜的 SEM、TEM 照片

Fig. 3 SEM and TEM images of PVAc/ SnO_2 hybrid nanofibers. (a) PVAc nanofibrous membranes; (b) PVAc/ SnO_2 (9:1) hybrid membranes; (c) PVAc/ SnO_2 (8:2) hybrid membranes; (d) PVAc/ SnO_2 (7:3) hybrid membranes (TEM images at the insert)

图 4 为光催化前后 PVAc/ SnO_2 (质量比为 9:1) 及在此基础上掺杂 1% TiO_2 纤维的形貌对比。光催化后,纤维形貌基本没有变化。PVAc 不溶于水的性质使纤维能够保持原状,而只是造成一定程度的溶胀。在掺杂 TiO_2 时,未催化前纤维表面具有轻微的凹凸不平,这是由于在纤维表面有粉末 TiO_2 附着。光催化后,虽然粉体有部分脱离纤维,使纤维的粗糙度更明显,但这也是一种制孔效益,有利于亚甲基蓝的再次吸附。正如图 2 所示,具有粉末 TiO_2 掺杂的纤维膜在实验后期仍然具有很好的降解效果。

2.3 光催化单根纤维的模量测试分析

图 5、6 分别为 PVAc/ SnO_2 及掺杂 1% TiO_2 的 PVAc/ SnO_2 单根纤维在光催化降解前后的前进角、后退角的力-距离曲线。其中,横坐标为样品与微悬臂相对移动的距离,纵坐标为微悬臂探针弯曲的挠度。如果假设原子力针尖在纳米纤维表面仅发生较小形变,此时纤维近似于理想弹性体,则可通过力-距离曲线中 CD 段及 DE 段的斜率计算得到单根纳米纤维的表面模量,根据图 5、6 分别计算其模量,结

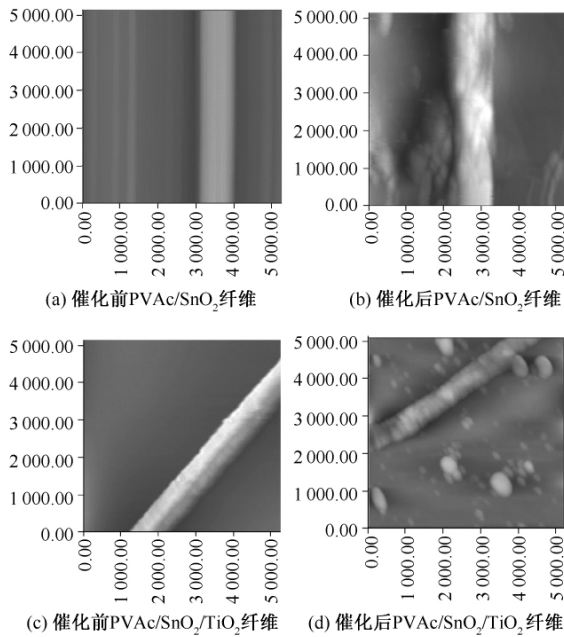


图 4 光催化前后 PVAc/SnO₂ 杂化纳米纤维的 AFM 图

Fig. 4 AFM images of PVAc/SnO₂ hybrid nanofibers. (a) PVAc/SnO₂ fiber before photocatalysis; (b) PVAc/SnO₂ fiber after photocatalysis; (c) PVAc/SnO₂/TiO₂ fiber before photocatalysis; (d) PVAc/SnO₂/TiO₂ fiber after photocatalysis

果如表 1 所示。结合图表可以看出: 1) 光催化后 PVAc/SnO₂ 纤维、掺杂 1% TiO₂ 的 PVAc/SnO₂ 纤维的模量均低于光催化前。从原子力进针原理分析, 在探针前进相同的距离时, 若微悬臂探针的挠度小, 表明探针已压入纤维表面, 模量小, 易变形; 反之, 挠度越大, 纤维表面越硬, 即模量越大。经过光催化后的纤维由于受到亚甲基蓝浸泡溶胀, 干燥后纤维表面粗糙度增加, 纤维变粗, 单根纤维的刚性变差, 模量降低。同时, 由于掺杂 TiO₂, 在亚甲基蓝光催化

表 1 光催化前后单根 PVAc/SnO₂ 及 PVAc/SnO₂/TiO₂ 纤维力-距离曲线模量计算参数

Tab. 1 Calculation parameters of moduli of PVAc/SnO₂ and PVAc/SnO₂/TiO₂ single nanofiber in force-distance curves before or after photocatalysis

样品	前进角模量计算参数			后退角模量计算参数		
	挠度/nm	距离/nm	模量/(N·m ⁻¹)	挠度/nm	距离/nm	模量/(N·m ⁻¹)
PVAc/SnO ₂ 前	2.24	25	0.090	2.48	36	0.069
PVAc/SnO ₂ 后	2.14	28	0.076	2.74	41	0.067
PVAc/SnO ₂ /TiO ₂ 前	2.23	26	0.086	2.50	33	0.076
PVAc/SnO ₂ /TiO ₂ 后	2.26	29	0.078	2.50	34	0.074

2.4 光催化纤维膜的力学性能

表 2 示出光催化前后 PVAc/SnO₂ 纤维、掺杂 1% TiO₂ 的 PVAc/SnO₂ 纤维膜的力学性能。可以看出: 1) 光催化后的纤维膜强度增强, 伸长率降低。结合单根纤维光催化前后形貌及力学测试结果分析

后, TiO₂ 颗粒有一定程度的散失, 也导致纤维表面模量降低。2) 后退角 DE 段的斜率与前进角 CD 段的斜率总体升降趋势相同, 但与进角计算出的模量相比有所降低。可以理解为当探针从前进角的预设值突然转为后退角的起始值时, 探针挠度在瞬间发生一定的跳跃量, 当样品的表面模量较小时, 此跳跃量较大(如表 1 中的挠度值), 从而导致后退角计算获得的模量小于前进角。

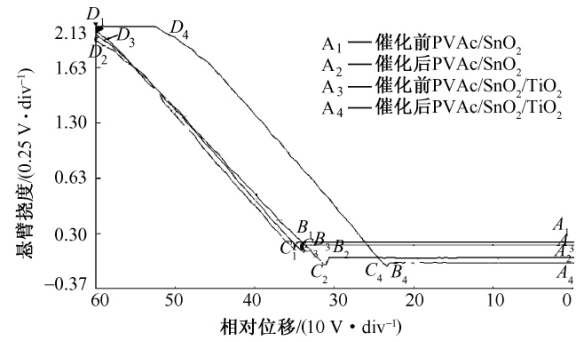


图 5 前进力-距离曲线

Fig. 5 Force-distance curves

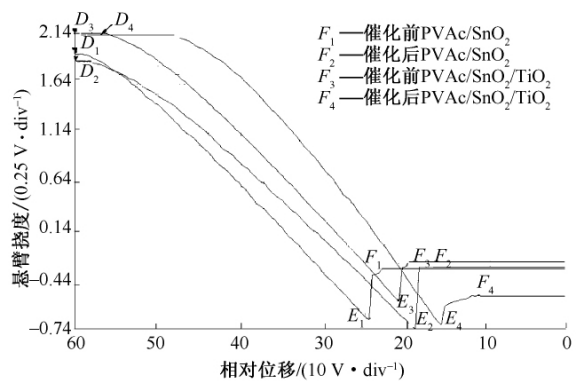


图 6 后退力-距离曲线

Fig. 6 Retraction force-distance curves

可知, 光催化后纤维溶胀变粗, 纤维间的主要结合模式由叠加变为熔接, 这样虽然单根纤维的模量下降, 但纤维膜在受到拉伸断裂时由于交联点的增多降低了断裂的不同步性, 发生断裂时主要表现为纤维断裂而非纤维的滑移, 从而使强度提高, 而伸长率降

低。2) 掺杂 TiO_2 的纤维膜总是比 PVAc/SnO_2 纤维膜的力学性能差,这可以理解为由于 TiO_2 是以颗粒状出现在纤维膜中,降低了纤维的光滑均匀性,从而使纤维在拉伸过程中出现弱节,不利于纤维力学性能。

表 2 光催化前后 PVAc/SnO_2 纤维膜的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of PVAc/SnO_2 nanofibrous membranes before and after photocatalysis

样品	断裂强力/ cN	伸长/ mm	断裂强度/ (cN·dtex ⁻¹)	伸长率/ %
PVAc/SnO_2 前	17.9	31.7	6.5	157.6
PVAc/SnO_2 后	59.6	19.4	21.6	96.7
$\text{PVAc}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 前	25.8	27.6	9.3	137.8
$\text{PVAc}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 后	41.2	10.4	15.6	51.8

3 结 论

通过 PVAc 与 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 溶胶杂化,以静电纺丝的方法制备了 PVAc/SnO_2 纳米纤维以及 TiO_2 纳米颗粒掺杂的 PVAc/SnO_2 纳米纤维。在亚甲基蓝光催化降解实验中,随 SnO_2 含量的增加,光催化降解效果明显。在相同含量的 SnO_2 中,添加 1% 的 TiO_2 纳米颗粒有助于光催化降解效果。经过光催化后的纤维形貌基本保持完整,表面略显粗糙,直径增大,由此造成单根纤维的刚性减弱,模量变小。但由于在光催化后的纤维间结合方式的改变使得纤维膜的断裂强力增强,伸长降低。同时,掺杂 TiO_2 的杂化纤维膜在拉伸过程中较容易出现弱节,不利于纤维膜的力学性能。

FZXB

参考文献:

- [1] WU S S, CAO H Q, TIN S F, et al. Amino acid-assisted hydrothermal synthesis and photocatalysis of SnO_2 nanocrystals[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 17893 - 17898.
- [2] GONG S P, LIU J Q, XIA J, et al. Gas sensing characteristics of SnO_2 thin films and analyses of sensor response by the gas diffusion theory [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2009, 164: 85 - 90.
- [3] FASSIER M, CHOUARD N, PEYRATOUT C S, et al. Photocatalytic activity of oxide coatings on fired clay substrates [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 565 - 570.
- [4] WEI T Y, KUO C Y, HSU Y J, et al. Tin oxide nanocrystals embedded in silica aerogel: photoluminescence and photocatalysis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 112: 580 - 588.
- [5] ADAM F, APPATURI J N, THANKAPPAN R, et al. Silica-tin nanotubes prepared from rice husk ash by sol-gel method: characterization and its photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257: 811 - 816.
- [6] COELHO M G, DELIMA G M, AUGUSTI R, et al. New materials for photocatalytic degradation of Indigo carmine: synthesis, characterization and catalytic experiments of nanometric tin dioxide-based composites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96: 67 - 71.
- [7] DVININOV E, IGNATA M, BARVINSCHIB P, et al. New SnO_2/MgAl -layered double hydroxide composites as photocatalysts for cationic dyes bleaching [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2010, 177: 150 - 158.
- [8] WANG Q Q, LIN B Z, XU B H, et al. Preparation and photocatalytic properties of mesoporous SnO_2 -hexaniobate layered nanocomposite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010, 130: 344 - 351.
- [9] KANDJANI A E, SALEHPOOR P, TABRIZI M F, et al. Synthesis of nano- SnO_2 and neural network simulation of its photocatalytic properties [J]. *Materials Science-Poland* 2010, 28: 377 - 391.
- [10] QIANHONG S, HUI Y, QIANG X, et al. In-situ preparation of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanocrystalline sol for photocatalysis [J]. *Materials Letters*, 2010, 64: 442 - 444.
- [11] 蔡振钱, 申乾宏, 高基伟, 等. $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合薄膜的低温制备及其光催化性能 [J]. *无机材料报*, 2007(4): 733 - 736.
- [12] CAI Zhenqian, SHEN Qianhong, GAO Jiwei, et al. Low-temperature preparation of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ composite film and its photocatalytic activity [J]. *Journal of Inorganic Materials* 2007(4): 733 - 736.
- [13] ZHANG H J, CHEN G H, BAHNEMANN D W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 5089 - 5121.
- [14] LIU R L, HUANG Y X, XIAO A H, et al. Preparation and photocatalytic property of mesoporous ZnO/SnO_2 composite nanofibers [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 503: 103 - 110.