



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2308910

引用格式:李艳美,张佳睿,匡代洪,等.响应面法优化静电纺丝法制备 BiFeO<sub>3</sub>的工艺研究[J].科学技术与工程,2025,25(2):862-870.

Li Yanmei, Zhang Jiarui, Kuang Daihong, et al. Optimization of electrospinning process for preparation of BiFeO<sub>3</sub> by response surface methodology[J]. Science Technology and Engineering, 2025, 25(2): 862-870.

## 响应面法优化静电纺丝法制备 BiFeO<sub>3</sub> 的工艺研究

李艳美<sup>1</sup>, 张佳睿<sup>1</sup>, 匡代洪<sup>1,2\*</sup>, 阿瓦拜克力·肉苏里<sup>2</sup>

(1. 新疆农业大学资源与环境学院, 乌鲁木齐 830052; 2. 新疆农业大学数理学院, 乌鲁木齐 830052)

**摘要** 铁酸铋其较窄的带隙、较高的化学稳定性、较好的可见光响应能力等优势使之成为降解多种废水的有效半导体光催化剂。采用静电纺丝法制备纯相 BiFeO<sub>3</sub> 纳米纤维,通过煅烧温度、聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP) 浓度、收集距离、纺丝电压、推料速度等单因素试验得到对刚果红最佳降解条件后,选择对光催化效率有显著影响的 4 个因素,进行四因素三水平的响应面分析试验,经过优化得到最优 PVP 浓度为 12.17 wt%、收集距离为 14.07 cm、纺丝电压为 12.03 kV、推料速度为 0.74 μm/s,在此条件下 BiFeO<sub>3</sub> 光催化降解刚果红的效率可达 90.43%。利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、拉曼光谱、傅里叶变换红外光谱对铁酸铋纳米纤维进行物相分析和形貌表征,结果表明静电纺丝法制备的纯相 BiFeO<sub>3</sub> 纳米纤维表面粗糙有明显的颗粒感,呈一维棒管状结构,尺寸约为 300 nm,这种纳米棒管结构具有更大的比表面积及更多的活性位点,能够提高 BFO 光催化降解效率。

**关键词** 铁酸铋; 静电纺丝; 响应面分析

中图分类号 X703 0644.1; 文献标志码 A

### Optimization of Electrospinning Process for Preparation of BiFeO<sub>3</sub> by Response Surface Methodology

LI Yan-mei<sup>1</sup>, ZHANG Jia-rui<sup>1</sup>, KUANG Dai-hong<sup>1,2\*</sup>, AWABAIKELI Rousuli<sup>2</sup>

(1. College of Resources and Environment, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China;

2. College of Mathematics and Science, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

**[Abstract]** Bismuth ferrite has become an effective semiconductor photocatalyst for the degradation of various wastewaters due to its narrow band gap, high chemical stability, and good visible light response. Pure phase BiFeO<sub>3</sub> nanofibers were prepared by electrospinning method. The optimal degradation conditions for Congo Red were obtained through single factor experiments such as calcination temperature, PVP (polyvinyl pyrrolidone) concentration, collection distance, spinning voltage, and pushing speed. Four factors that significantly affect photocatalytic efficiency were selected for response surface analysis experiments with four factors and three levels. After optimization, the optimal PVP concentration was 12.17 wt%, collection distance was 14.07 cm, and spinning voltage was 12.03 kV. The pushing speed is 0.74 μm/s, and under this condition, the efficiency of BiFeO<sub>3</sub> photocatalytic degradation of Congo red can reach 90.43%. The phase analysis and morphology characterization of bismuth ferrite nanofibers were carried out using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy. The results show that the pure phase BFO nanofibers prepared by electrospinning has a rough surface and obvious particle sensation, presenting a one-dimensional rod-shaped structure with a size of about 300 nm. This nanorod-shaped structure has a larger specific surface area and more active sites, Can improve the photocatalytic degradation efficiency of BFO.

**[Keywords]** Bismuth ferrite; electrospinning; response surface analysis

响应面法 (response surface methodology, RSM) 是一种试验设计和数学建模的统计多项式方法,是设计实验和优化过程的强大工具<sup>[1-2]</sup>,优化过程参

数可获得特定的目标函数。它能建立输入和输出变量之间的量化关系,在保持原料配比的同时提高效率 and 最小化成本。它能最大限度地减少特定因

收稿日期: 2023-11-13; 修订日期: 2024-10-18

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金 (2022D01A201)

第一作者: 李艳美 (1999—), 女, 汉族, 四川邻水人, 硕士研究生。研究方向: BiFeO<sub>3</sub> 纳米材料光催化降解有机污染物。E-mail: 1224902796@qq.com。

\* 通信作者: 匡代洪 (1977—), 男, 汉族, 湖南衡阳人, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。研究方向: 环境功能材料的制备及性能。E-mail: 416799621@qq.com。

投稿网址: www.stae.com.cn

素及其水平的实验数量,同时可利用方差分析识别显著影响响应的因素,用回归方程来预测响应<sup>[3]</sup>。先前研究表明,RSM 是一个顺序程序,可为混合优化提供最优值及评估其统计模型的关系<sup>[4]</sup>。Samson 等<sup>[5]</sup>用 RSM 寻找电化学氧化工艺去除含盐废水的最佳参数。Sushanta 等<sup>[6]</sup>借助它优化氢氟酸浓度、温度和时间参数,研究了煤的灰分还原。El 等<sup>[7]</sup>使用它将液相和气相中的硫化物浓度与物理化学参数相关联,根据废水特征选择最合适的处理方法。Ahmed 等<sup>[8]</sup>将其用于优化交联壳聚糖-三聚磷酸盐/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的合成条件及活性橙的吸附条件,并通过方差分析指出重要因素。总之,RSM 已广泛用于食品<sup>[5]</sup>、农业<sup>[6]</sup>、化工<sup>[9-10]</sup>和环境<sup>[7-8,11]</sup>等领域。

静电纺丝的原理是在高压电场中喷射溶液、悬浮液或熔体,聚合物微小射流运行相当长的距离,最终固化成连续的微/纳米纤维<sup>[12]</sup>。基本装置由高压电源、喷丝头、收集器三部分组成。它是一种用于生成纳米级至微米级一维纤维材料的通用且可行的技术,具有原料来源广泛、工艺简单可控、纤维直径小和孔隙率高等优点<sup>[13]</sup>。过去 20 年,作为一种优势明显的新纳米材料制备技术来生产具有多样化成分、结构和特性的纳米纤维。新纳米技术意味着新的纳米结构,基于对复杂纳米结构的先进功能纳米材料的需求推动了多种静电纺丝工艺的出现<sup>[14]</sup>。目前静电纺丝在气过滤膜、多功能防护膜、催化剂的用途以及食品加工<sup>[15-20]</sup>等方面已发挥巨大作用,但该技术的潜在价值仍未完全开发。

铁酸铋(BiFeO<sub>3</sub>, BFO)是室温下唯一具有反铁磁性和铁电性的钙钛矿型单相多铁性材料,具有 R3c 空间群,直接带隙范围为 2.2 ~ 2.8 eV,间接带隙范围为 0.4 ~ 1.0 eV<sup>[21]</sup>。它在可见光照射下可降解废水,其无毒性、低成本和长期稳定性使其成为降解废水的有效光催化剂。

现以五水硝酸铋和九水硝酸铁为原料,聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)为助纺剂,无水乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF)为溶剂制备 BFO 前纺液,再利用静电纺丝技术获得一维 BFO 纳米纤维。针对静电纺丝制备工艺的多个影响因素,利用 Box-Behnken 响应面分析获得二阶响应面回归方程,利用 Design-Expert8.0 软件进行影响因子水平组合优化分析,对响应值进行探索,确定最佳制备工艺参数。在研究和优化制备 BFO 过程中的静电纺丝工艺的影响因素,RSM 具有广阔的应用前景和巨大的发展潜力。现通过建立数学模型来描述多个影响因素与响应

之间的关系,获得目标材料最佳的制备工艺,在高效率宏量制备纳米纤维方面具备很好的应用前景,并可以为工业化应用提供新思路 and 基础依据。

## 1 实验

### 1.1 BFO 光催化剂的制备

将同等摩尔比例的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Bi 易挥发,过量添加 10%<sup>[22]</sup>) 和 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 在超声辅助下溶于 5 mL 乙二醇甲醚中,加入 3 mL 冰乙酸调节黏稠度,记作 A 溶液。另取 7.5 mL DMF 和 4.5 mL 无水乙醇混合,PVP 浓度适量,充分搅拌至无色透明状,记作溶液 B。将 B 溶液倒入 A 溶液,两者充分混合,在室温下搅拌 12 h,形成均匀 BFO 前纺液。然后将前纺液装入 5 mL 注射器中,使用约 0.5 mm 的不锈钢喷丝头,在一定电压、推速、收集距离等条件下纺出均匀的纤维膜。最后将静电纺丝得到的纤维膜以 3 °C/min 的升温速率,在马弗炉中煅烧保温 2 h 得到纯相 BFO。

总之,BFO 纤维的制备分为 3 个步骤:①以适当的聚合物浓度制备前体 BFO 溶液和静电纺丝溶液;②BFO 前体溶液和静电纺丝溶液混合通过高压静电纺丝仪器获得无机/有机复合纤维;③退火纺丝纤维得到纯相 BFO 纤维。

### 1.2 响应面实验设计

在煅烧温度、PVP 浓度、收集距离、纺丝电压和纺丝速度 5 组单因素实验基础上,设计 4 因子、3 水平响应面设计。选择静电纺丝工艺过程中更显著的 4 个影响因子,分别为 PVP 浓度(A)、收集距离(B)、纺丝电压(C)、推料速度(D)和响应值为光催化效率(Y)进行设计,试验设计因素与水平如表 1 所示。通过 Box-Behnken 响应面分析获得静电纺丝二阶响应面回归方程,利用 Design-Expert8.0 软件进行影响因子水平组合优化分析,对响应值进行预测,确定静电纺丝样品光催化降解污染物的最佳制备工艺参数。

表 1 Box-Behnken 设计试验因素水平及编码

Table 1 Level and code of variables for Box-Behnken design

水平	因素			
	A/wt%	B/cm	C/kV	D/(μm·s <sup>-1</sup> )
-1	11	13	9	0.5
0	12	14	11	1
1	13	15	13	1.5

### 1.3 BFO 光催化实验

将 20 mg 光催化剂放入 50 mL (10 mg/L) 的刚果红(Congo red, CR)溶液,在黑暗进行 30 min 到达吸附解吸平衡,再用 600 W 氙灯光照 120 min,静置

后取上清液在转速为 9 000 r/min 条件下离心 5 min。最后,用紫外测量离心后的溶液得到紫外光谱的吸光度数值。光催化降解效率公式为

$$R = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $R$ 为CR光催化效率; $A_0$ 和 $A_t$ 分别为CR溶液初始和光照 $t$ 时的吸光度。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验

#### 2.1.1 煅烧温度

试验其他条件不变,选择煅烧温度为 400、450、500、550、600 °C 进行研究,BFO 光催化剂对 CR 光催化效率结果如图 1 所示。

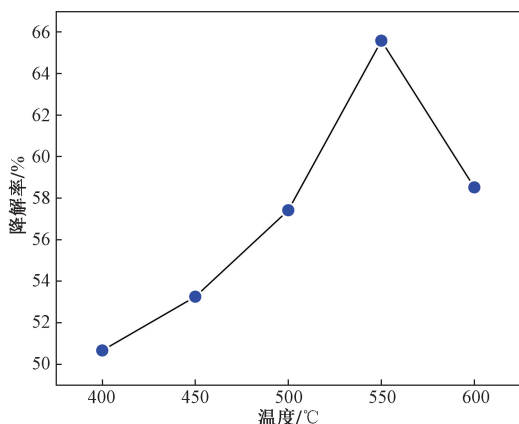


图 1 煅烧温度对 BFO 光催化降解 CR 的影响

Fig. 1 Effect of calcination temperature on the photocatalytic degradation of CR by BFO

煅烧是纳米材料性能优化和性能改性的重要处理工艺。在煅烧过程中,材料组合、分子排列和晶格都可能发生改变<sup>[23]</sup>。因此,优化煅烧条件是非常必要的。试验结果表明,当煅烧温度为 550 °C 时候,光催化效率达到最高点,峰值为 65.58%。温度低于最适温度时,随着温度的上升,光催化效率增大,因为随着温度的不断升高,更多的有机物质(如 PVP)被去除,光催化剂的纯度更高;当温度超过一定界线时,光催化效率有所降低,这是因为温度超过最适温度时,分子排列和晶格可能发生了改变。

#### 2.1.2 PVP 浓度

试验其他条件不变,选择 PVP 浓度为 10、11、12、13、14 wt% 进行研究,BFO 对 CR 光催化效率结果如图 2 所示。

结果表明,当 PVP 浓度为 12 wt% 时,光催化效率峰值为 81.82%。随着浓度增大光催化效率呈先增大后减小趋势,这是因为当 PVP 浓度较低时,聚合物分子链之间的缠结较少,导致纺丝液黏度较

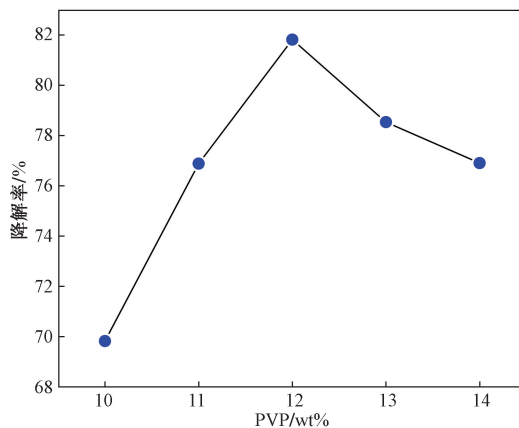


图 2 PVP 浓度对 BFO 光催化降解 CR 的影响

Fig. 2 Effect of PVP concentration on photocatalytic degradation of CR by BFO

低,会形成串珠状纤维。珠状纤维的形成是由于射流在针尖和收集器之间未完全干燥。当 PVP 浓度增加时,大分子链之间的缠结增加,溶液黏度增加,这导致纺丝液从尖端延展到收集器之间所需时间增加。PVP 浓度最佳时,溶剂有足够的时间挥发,射流中的聚合物分子链在凝固前拉伸更大,从而产生更均匀的纳米纤维。总之,当 PVP 浓度增到临界值时,同一电场对聚合物溶液拉伸形成均匀一维纳米纤维结构的效果最为显著。但聚合物浓度不能无限地增加,因为它会阻塞喷丝头针尖。

#### 2.1.3 收集距离 (tip-to-collector distance, TCD)

针尖到集电极的距离主要影响溶液中溶剂的蒸发和 PVP 分子链的拉伸,但也会引起电场强度的降低。为制造光滑均匀的静电纺丝纳米纤维,必须保持一个临界距离。目前大多数研究选择的收集距离固定在 15 cm。试验其他条件不变,选择距离为 11、12、13、14、15 cm 进行研究,BFO 对 CR 光催化效率结果如图 3 所示。

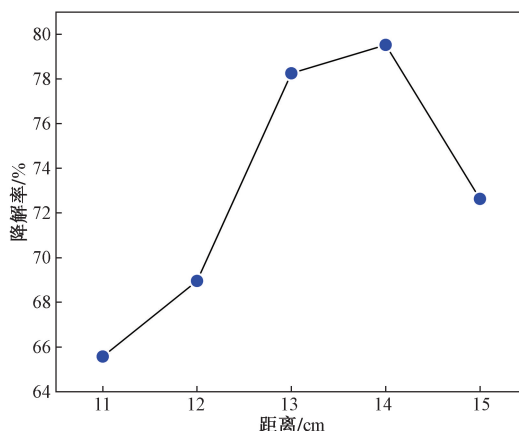


图 3 收集距离对 BFO 光催化降解 CR 的影响

Fig. 3 Effect of collection distance on the photocatalytic degradation of CR by BFO

合适的飞行时间使溶剂蒸发是聚合物溶液射流的关键要求。结果表明, TCD 为 14 cm 时, 光催化效率达到 79.52%。距离低于最佳值时, 距离太短导致射流可能没有足够的时间干燥, 溶剂未完全蒸发导致纤维熔融或扁平, 可能形成熔合纤维。距离高于最佳值时, 射流不稳定性增大易飞丝, 纤维样品不均匀。总之, 随着 TCD 增加, 纳米纤维有足够的拉伸时间, 溶剂有足够的时间蒸发。在相同电压条件下, 随着 TCD 的增大, 电场强度减小, 射流不稳定性增大。因此, 过高或过低的 TCD 都不利于获得最大值。

#### 2.1.4 纺丝电压

高电压产生的电场拉伸流体, 球形液滴变形使其被迫形成一种非常特殊的形状, 称为泰勒锥<sup>[24]</sup>。试验其他条件不变, 选择纺丝电压为 9、11、13、15、17 kV 进行比较, BFO 对 CR 光催化效率结果如图 4 所示。

当电压高于 9 kV 时, 表面张力和黏滞力不再足以维持锥体, 聚合物细射流被挤出并吸引到收集器表面回收。如图 4 所示, 随着纺丝电压增大, 光催化剂光催化效率先增大和减小。当电压为 11 kV, 光催化效率达到最高值 90.88%, 当电压 15、17 kV 时光催化效率相差不大。需要特别注意的是, 11 kV 时催化速率也最高, 溶液在光照 1 h 时溶液已澄清, 而其他样品在 2 h 才澄清。电压小于最佳值时, 由于电场力较小难以克服纺丝液自身的表面张力形成喷射细流, 导致泰勒锥难以从圆锥尖端牵伸与分裂得到纤维细丝。在最佳电压之上, 光催化效率降低的原因可能是电场在飞行时间内施加的加速度的影响, 高电压值导致拉伸应力增加而导致纤维断裂<sup>[25]</sup>。此外, 还存在将溶液射流分裂成多个射流的现象, 这将导致纤维不均匀。

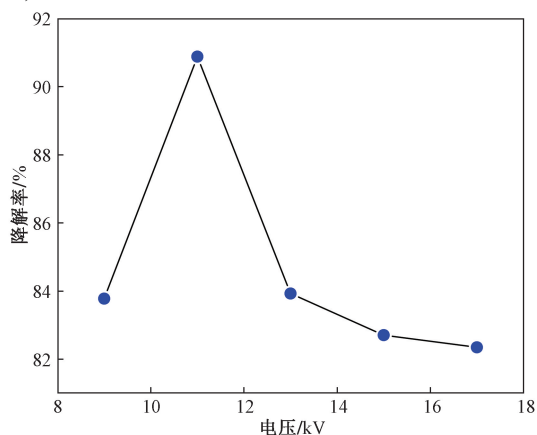


图 4 纺丝电压对 BFO 光催化降解 CR 的影响

Fig. 4 Effect of spinning voltage on the photocatalytic degradation of CR by BFO

#### 2.1.5 纺丝速度

静电纺丝过程中, 溶液的流速不仅影响泰勒锥的形成, 而且影响纤维的形态。纳米纺丝的速率是由注射器推进速度来决定, 调节纺丝速率的快慢不仅决定着纳米纤维的生产效率, 更重要的是会影响针头液滴的稳定性。其他条件不变, 选择速度为 0.1、0.5、1、1.5、2  $\mu\text{m/s}$  进行研究, BFO 光催化剂对 CR 光催化效率结果如图 5 所示。

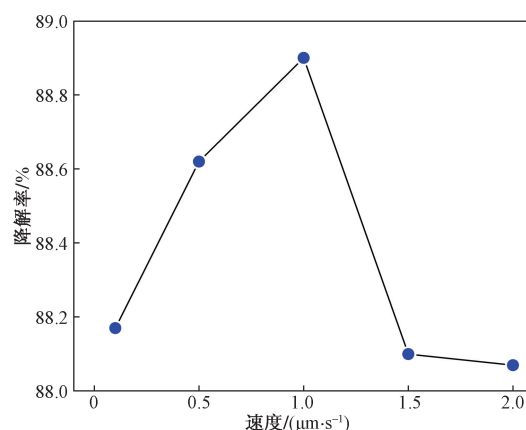


图 5 速度对 BFO 光催化降解 CR 的影响

Fig. 5 Effect of speed on the photocatalytic degradation of CR by BFO

如图 5 所示, 当最佳速度为 1  $\mu\text{m/s}$  时, 对 CR 光催化降解效率为 88.9%, 且速度对降解效率影响不大。低流速导致针尖内部出现真空, 而高流速时, 聚合物倾向于沉积在针尖边缘, 这都会干扰泰勒锥的产生。对于每个纺丝电压, 都需要一个最佳速率值来获得和保持稳定的泰勒锥。此外, 射流需要稳定拉伸与分裂以避免形成缺陷, 特别是珠状或串珠状纤维。根据质量守恒原理, 低进料速率(流量)是静电纺丝的主要特点之一, 流速是实现均匀纳米纤维或三维结构的关键因素<sup>[26]</sup>。超过临界距离会停止电纺丝或产生因弯曲不稳定性延长而产生的缺陷纤维, 影响纤维分支。

## 2.2 响应面优化试验

### 2.2.1 Box-Behnken 响应面试验结果

在单因素试验基础上, 选择 PVP 浓度(A)、收集距离(B)、纺丝电压(C)和推料速度(D)为自变量, 选择光催化效率(Y)为因变量, 运用 Box-Behnken 响应面法对静电纺丝工艺制备 BFO 纳米纤维进行优化研究, 四因素三水平试验设计共包含 29 组试验点, 响应面法试验设计及对应响应值结果如表 2 所示。

对表 2 进行统计分析, 获得试验数据的方差分析(表 3)。经多元回归拟合, 模型的二次多项式方程为

表2 响应面试验设计及结果

Table 2 Box-Behnken design and results

试验号	A/wt%	B/cm	C/kV	D/( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Y/%
1	12	14	9	0.5	71.14
2	12	14	13	1.5	71.85
3	11	14	9	1	65.78
4	12	15	11	1.5	81.04
5	12	15	13	1	81.02
6	13	14	11	0.5	77.07
7	13	15	11	1	83.81
8	11	15	11	1	74.85
9	13	14	11	1.5	72.43
10	12	15	9	1	77.46
11	12	13	9	1	67.56
12	11	14	11	0.5	77.46
13	12	14	11	1	88.6
14	12	13	13	1	83.96
15	13	13	11	1	76.1
16	13	14	9	1	66.53
17	12	14	11	1	87.69
18	11	13	11	1	70.06
19	12	14	9	1.5	69.71
21	12	13	11	0.5	80.76
22	13	14	13	1	81.49
23	12	13	11	1.5	70.77
24	12	14	11	1	86.23
25	11	14	11	1.5	70.27
26	11	14	13	1	72.43
27	12	15	11	0.5	82.47
28	12	14	11	1	89.95
29	12	14	11	1	87.58

表3 回归方程的方差分析表

Table 3 Variance analysis table of regression equation

来源	平方和	自由度	均方	F	P	显著性
模型	1 513.79	14	108.13	32.39	<0.000 1	**
A	58.87	1	58.87	17.64	0.000 9	**
B	82.37	1	82.37	24.67	0.000 2	**
C	320.23	1	320.23	95.92	<0.000 1	**
D	148.76	1	148.76	44.56	<0.000 1	**
AB	2.13	1	2.13	0.64	0.437 6	—
AC	17.26	1	17.26	5.17	0.039 2	*
AD	1.63	1	1.63	0.49	0.496 7	—
BC	41.22	1	41.22	12.35	0.003 4	**
BD	18.32	1	18.32	5.49	0.034 5	*
CD	65.12	1	65.12	19.51	0.000 6	**
A <sup>2</sup>	481.23	1	481.23	144.15	<0.000 1	**
B <sup>2</sup>	75.68	1	75.68	22.67	0.000 3	**
C <sup>2</sup>	350.85	1	350.85	105.1	<0.000 1	**
D <sup>2</sup>	185.63	1	185.63	55.61	<0.000 1	**
残差	46.74	14	3.34	—	—	—
失拟项	39.17	10	3.92	2.07	0.251 8	不显著
纯误差	7.57	4	1.89	—	—	—
总误差	1 560.53	28	—	—	—	—

注: \*表示差异显著( $P < 0.05$ ); \*\*表示差异极显著( $P < 0.01$ )。

$$Y = 88.01 + 2.21A + 2.62B + 5.17C - 3.52D + 0.73AB + 2.08AC + 0.64AD - 3.21BC + 2.14BD - 4.04CD - 8.61A^2 - 3.42B^2 - 7.35C^2 - 5.35D^2。$$

如表3所示,模型的 $P < 0.01$ ,表明该模型为极显著水平。失拟项为 $0.2518 > 0.1$ ,不显著,即该模型在回归区域内拟合度很好。相关系数 $R^2 = 0.9701$ ,校正相关系数 $\text{adj}R^2 = 0.9401$ , $\text{adj}R^2 - \text{pred}R^2 = 0.9401 - 0.8478 < 0.2$ ,表明该试验模型拟合好。精密度 $= 8.726 > 4$ ,认为模型合理; $\text{CV} = 4.75\% < 10\%$ ,表明响应面回归模型精确可信。对光催化效率的影响显著的因素为AC、BD( $P < 0.05$ ),对光催化效率的影响不显著因素为AB、AD,其他因素为极显著,表明试验因子与响应值之间不是简单的线性关系<sup>[27-28]</sup>。同时,模型 $F = 32.39$ ,模型的 $F$ 值越大对试验影响越大<sup>[29]</sup>。可知,各个因素对光催化效率的影响程度为: $C$ (纺丝电压) $> D$ (推移速度) $> B$ (收集距离) $> A$ (PVP浓度)。

### 2.2.2 响应面分析

对回归方程 $Y$ 进行响应面分析,AC交互项响应曲面图如图6所示。自变量因素 $A$ 和 $C$ 对响应值 $Y$ 的影响与响应面坡度陡峭程度成正相关;等高线呈椭圆形的程度与两个自变量交互作用的程度成正相关<sup>[30-31]</sup>。如图6所示,随着各因素数值的增大,光催化效率呈先增大后减少的趋势,响应曲面呈凸型陡峭曲面,交互项对应的等高线呈椭圆形,说明光催化效率存在极大值。

### 2.2.3 最优工艺条件及验证实验

根据模型的回归方程分析获得最佳的静电纺丝工艺条件为:PVP浓度为12.17wt%、收集距离为14.07cm、纺丝电压为12.03kV、推移速度为 $0.74 \mu\text{m}/\text{s}$ ,在此条件下光催化效率理论可达到90.43%。考虑实验的可操作性,修正最佳条件为PVP浓度为12wt%、收集距离为14cm、纺丝电压为12kV、推移速度为 $0.5 \mu\text{m}/\text{s}$ ,在此条件下,得出实际的光催化效率为88.78%,与预测值的相对误差为1.82%,说明该模型准确度良好。

## 2.3 物相分析及形貌表征

### 2.3.1 XRD分析

利用X射线衍射进行BFO的物相分析,扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$ ,扫描范围为 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ ,XRD如图7所示。

XRD模式证明了静电纺丝制备的BFO纳米纤维具有R3c空间群(JCPDS#86—1518)的菱形结构,衍射峰分别位于 $22.41$ 、 $31.75$ 、 $32.06$ 、 $38.95$ 、 $39.48$ 、 $45.75$ 、 $51.31$ 、 $51.73$ 、 $56.36$ 、 $56.96$ 、 $57.16$ 、 $66.34$ 、

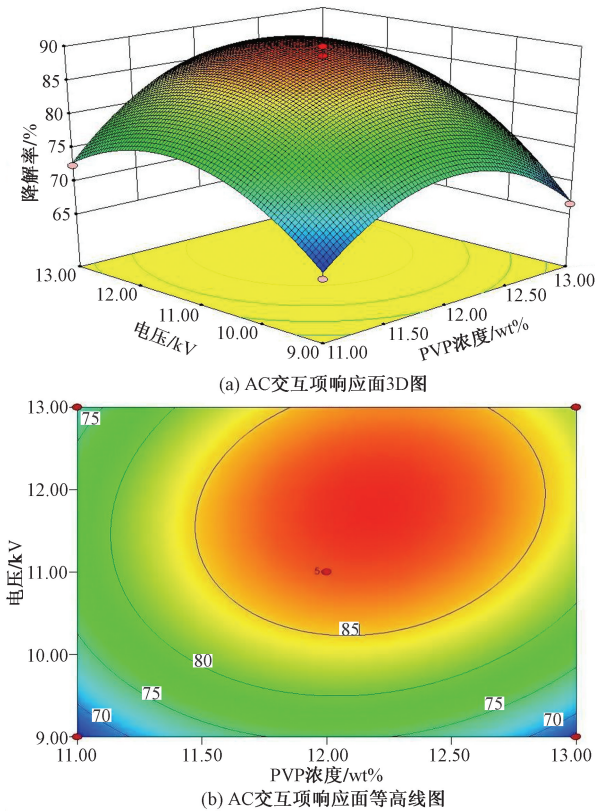


图6 AC交互项对CR光催化效率影响的响应面  
Fig. 6 Response surface of the effect of AC interaction term on the photocatalytic efficiency of CR

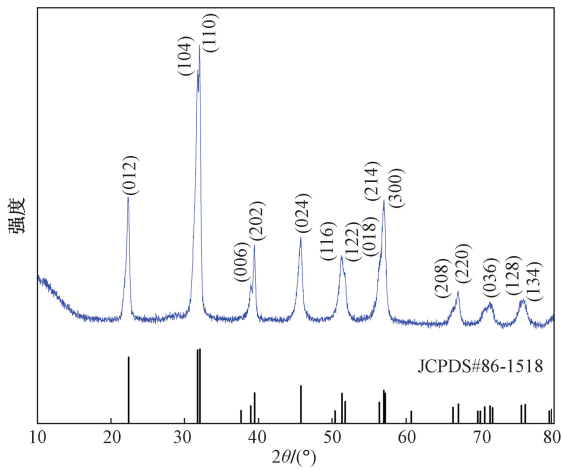


图7 BFO纳米纤维的XRD图  
Fig. 7 XRD diagram of BFO nanofibers

67.06、71.34、75.59、76.11, 峰值对应(012)、(104)、(110)、(006)、(202)、(024)、(116)、(122)、(018)、(214)、(300)、(208)、(220)、(036)、(128)、(134)晶体面<sup>[32-34]</sup>。BFO纳米纤维的衍射峰与标准PDF卡片几乎没有偏差,没有观察到与其他物质相对应的衍射峰,晶体结构索引良好,证明通过静电纺丝工艺成功制备了纯铁酸铋纳米纤维。

### 2.3.2 SEM分析

如图8所示,最终的样品在SEM测试下呈现一维纳米棒的形貌。

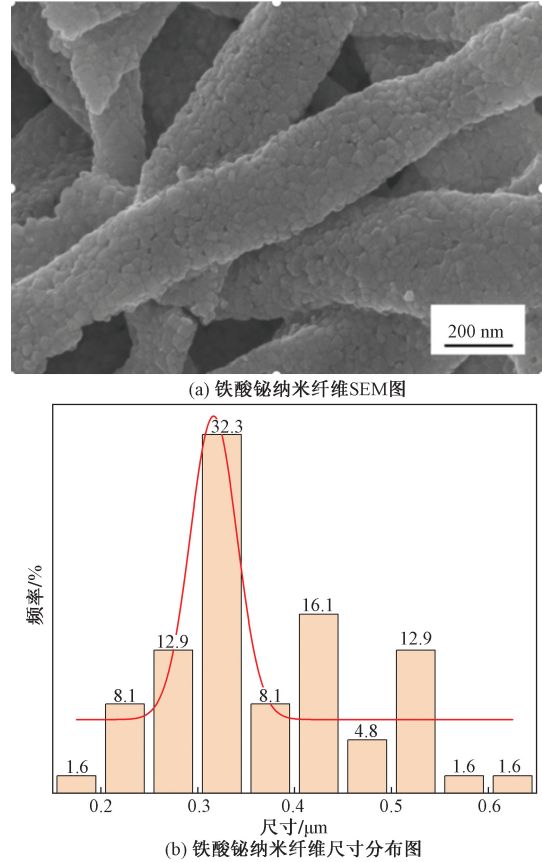


图8 铁酸铋纳米纤维SEM及尺寸分布图  
Fig. 8 SEM and size distribution of BFO nanofibers

如图8所示,样品表面粗糙,有明显的颗粒感,纤维粗细不均匀,呈棒管状结构。纳米纤维无规则取向的交错排列在接收片上,同时由于经过高温煅烧,部分纤维断裂。纤维尺寸分布不均匀,尺寸约为300 nm。纳米棒管结构具有更大的比表面积及更多的活性位点,能够加快光生载流子的传输,从而提高光催化降解效率。

### 2.3.3 Raman光谱分析

用拉曼光谱法研究了BFO纳米纤维结构,样品拉曼光谱如图9所示。根据晶体学族群理论预测知,R3c空间群中结晶的BiFeO<sub>3</sub>的活性拉曼模式标准方程为: $\Gamma = 4A_1 + 9E$ <sup>[35]</sup>,其中 $\Gamma$ 为13个拉曼活性的振动模式, $A_1$ 和 $E$ 代表菱面体扭曲结构<sup>[35]</sup>的对称性。

从图中可观察到BFO纳米纤维的9个拉曼活跃声子模式峰,3种光学横向 $A_1$ 对称和6种光学横向 $E$ 对称声子模式。位于139、221、472 cm<sup>-1</sup>处的模式可分别划分为 $A_1-1$ 、 $A_3-1$ 和 $A_4-1$ 模式,拉曼光谱峰与z轴极化横向光学声子模式有关。位于

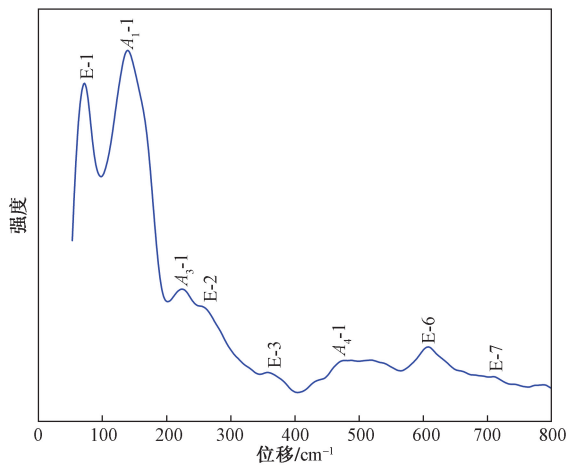


图9 BFO纳米纤维的拉曼光谱图

Fig. 9 Raman spectrogram of BFO nanofibers

74.6、255、362、525、610、711  $\text{cm}^{-1}$  的模式分别为 E-1、E-2、E-3、E-4、E-6 和 E-7, 与  $x$ - $y$  平面偏振横向光学声子模式相关<sup>[36-37]</sup>。低频模式对应铋 (Bi) 和氧 ( $\text{O}_2$ ) 振动, 高频模式对应 Fe—O 振动<sup>[38]</sup>。在 139 ~ 362  $\text{cm}^{-1}$  范围或更高处内观察到的拉曼活性模与 BFO 的  $\text{FeO}_6$  八面体中 Fe 和  $\text{O}_2$  分子的原子运动有关<sup>[39-40]</sup>。在 500  $\text{cm}^{-1}$  以上识别的拉曼活性模式归因于氧原子<sup>[41]</sup> 的拉伸振动。

### 2.3.4 FTIR 分析

图 10 为 BFO 纳米纤维的典型 FTIR 光谱。FTIR 光谱中各种官能团的存在是证明 BFO 纳米纤维形成的原因。

400 ~ 700  $\text{cm}^{-1}$  区域的三个吸收带与 Bi—O 和 Fe—O 的典型吸收带有关。409  $\text{cm}^{-1}$  处强峰与 Bi—O 振动模式有关。在 549、705  $\text{cm}^{-1}$  处的另外两个峰是 Fe—O 键的拉伸振动<sup>[42]</sup>。1 384  $\text{cm}^{-1}$  处谱带表明存在硝酸盐离子<sup>[43-44]</sup>。此外, 549  $\text{cm}^{-1}$  处的

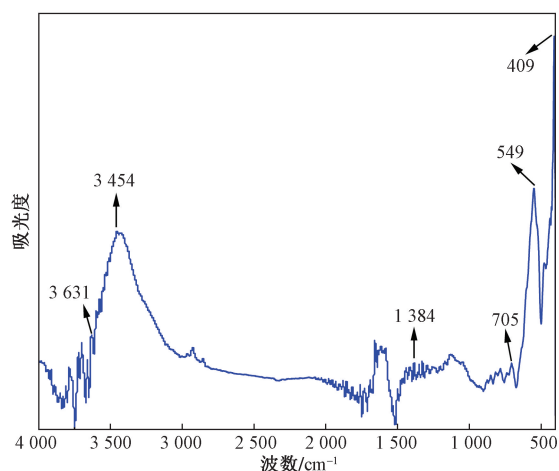


图 10 BFO 纳米纤维的 FTIR 光谱

Fig. 10 FTIR spectrum of BFO nanofibers

$\text{BiFeO}_3$  峰, 对应于 M—O (金属-氧) 的晶格吸收, 证实了  $\text{BiFeO}_3$  的存在<sup>[45]</sup>。水和 OH 基团的反对称拉伸产生了从 3 000 ~ 3 600  $\text{cm}^{-1}$  的宽吸收带, 即 3 454、3 631  $\text{cm}^{-1}$  处。

## 3 结论

通过研究单因素试验考察静电纺丝工艺制备铁酸铋纳米纤维, 利用 Box-Behnken 响应曲面分析法分析评价铁酸铋光催化降解阴离子染料的光催化效率, 得到的最佳工艺参数为: PVP 浓度为 12.17 wt%、收集距离为 14.07 cm、纺丝电压为 12.03 kV、推移速度为 0.74  $\mu\text{m}/\text{s}$ , 在此条件下光催化效率理论可达到 90.43%。考虑实验的可操作性, 修正为: PVP 浓度为 12 wt%、收集距离为 14 cm、纺丝电压为 12 kV、推移速度为 0.5  $\mu\text{m}/\text{s}$ , 光催化效率为 88.78% ( $\pm 1.82\%$ )。然后通过 XRD、SEM、Raman、FTIR 对样品进行了一系列物相分析和形貌表征, 证实实验成功制备出了纯相铁酸铋纳米材料。BFO 纳米纤维的衍射峰与标准 PDF 卡片几乎没有偏差, 没有观察到与其他物质相对应的衍射峰。样品表面粗糙有颗粒感, 呈棒管状结构, 尺寸约为 300 nm。纳米棒管结构具有更大的比表面积及更多的活性位点, 能够加快光生载流子的传输效率, 从而提高光催化降解效率。

## 参 考 文 献

- [1] 李文涛, 刘耀东, 曹明明. 基于均匀设计的组合梁斜拉桥施工控制多参数敏感性分析[J]. 科学技术与工程, 2024, 24(3): 1234-1241.  
Li Wentao, Liu Yaodong, Cao Mingming. Multi-parameter sensitivity analysis of construction control of composite girder cable-stayed bridge based on uniform design[J]. Science Technology and Engineering, 2024, 24(3): 1234-1241.
- [2] 蒋仁杰, 司艳晓, 张文静, 等. 响应曲面法优化菌渣活性炭吸附水中亚甲基蓝[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(17): 7468-7477.  
Jiang Renjie, Si Yanxiao, Zhang Wenjing, et al. Optimization of methylene blue adsorption by activated carbon from bacterial residue by response surface method[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(17): 7468-7477.
- [3] 魏晓曼, 尹福斌, 连天境, 等. 响应面法优化厌氧消化过程中抗生素去除效果[J]. 环境工程学报, 2024, 18(1): 226-236.  
Wei Xiaoman, Yin Fubin, Lian Tianjing, et al. Optimization of antibiotic removal during anaerobic digestion by response surface methodology[J]. Journal of Environmental Engineering, 2024, 18(1): 226-236.
- [4] Li Z P, Lu D G, Gao X J. Optimization of mixture proportions by statistical experimental design using response surface method: a review[J]. Journal of Building Engineering, 2021, 36: 102101.
- [5] Samson J S C, Murugan K, Abhra P R, et al. Optimization of

- process parameters using response surface methodology: a review [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 37(2): 1301-1304.
- [6] Sushanta K B, Himanshu M, Sudipto C, et al. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of leaching parameters for ash reduction from low-grade coal [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 28(4): 621-629.
- [7] El B A, Abderafi S. Performance of hydrogen peroxide 35% treatment for sulfide mitigation in sanitary sewers; sewage characterization and response surface methodology [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022, 20(2): 2127-2140.
- [8] Ahmed S A, AbdulKarim T M, Ali H J. Application of response surface methodology for enhanced synthesis of chitosan tripolyphosphate/TiO<sub>2</sub> nanocomposite and adsorption of reactive orange 16 dye [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 232: 43-56.
- [9] 马旭东, 侯国东, 李昕. 基于响应面法冲压工艺过程图应用研究[J]. *锻压技术*, 2024, 49(4): 90-96.  
Ma Xudong, Hou Guodong, Li Xin. Application research of stamping process diagram based on response surface method [J]. *Forging Technology*, 2024, 49(4): 90-96.
- [10] 侯俊剑, 王泳, 钟玉东, 等. 基于自适应响应面法的白车身结构轻量化设计 [J]. *科学技术与工程*, 2024, 24(8): 3416-3425.  
Hou Junjian, Wang Yong, Zhong Yudong, et al. Lightweight design of body-in-white structure based on adaptive response surface method [J]. *Science Technology and Engineering*, 2024, 24(8): 3416-3425.
- [11] 韩雪, 韩瑶, 刘军, 等. 响应面法研究水体中溶解性组分对双酚 A 光解的复合影响 [J]. *科学技术与工程*, 2024, 24(1): 431-438.  
Han Xue, Han Yao, Liu Jun, et al. Response surface methodology was used to study the combined effects of soluble components in water on the photolysis of bisphenol A [J]. *Science Technology and Engineering*, 2024, 24(1): 431-438.
- [12] 李佳欣, 高铭, 谭淋, 等. 静电纺丝纳米纤维膜材料吸附处理废水中污染物的研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(4): 1378-1394.  
Li Jiaxin, Gao Ming, Tan Lin, et al. Research progress on the adsorption of pollutants in wastewater by electrospun nanofiber membrane materials [J]. *Journal of Composite Materials*, 2022, 39(4): 1378-1394.
- [13] 杨海贞, 曾庆龙, 马闯, 等. 静电纺丝纳米纤维在光催化领域的应用研究 [J]. *印染*, 2024, 50(4): 83-87.  
Yang Haizhen, Zeng Qinglong, Ma Chuang, et al. Application of electrospun nanofibers in the field of photocatalysis [J]. *Dyeing and Printing*, 2024, 50(4): 83-87.
- [14] Yu D G, Wang M L, Li X Y, et al. Multifluid electrospinning for the generation of complex nanostructures [J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2020, 12(3). DOI: 10.1002/wnan.1601.
- [15] 高国慧, 于小慧, 王雪琴. 静电纺纳米纤维膜在废水处理领域的应用 [J]. *毛纺科技*, 2024, 52(1): 128-136.  
Gao Guohui, Yu Xiaohui, Wang Xueqin. Application of electrospun nanofiber membranes in wastewater treatment [J]. *Wool Spinning Technology*, 2024, 52(1): 128-136.
- [16] 程恩, 叶冬蕾, 程德宝, 等. 明胶基静电纺丝纳米纤维及其应用 [J]. *中国塑料*, 2024, 38(4): 103-108.  
Cheng En, Ye Donglei, Cheng Debao, et al. Gelatin-based electrospun nanofibers and their applications [J]. *China Plastics*, 2024, 38(4): 103-108.
- [17] 张树智, 曲鹏飞, 韩俊泉, 等. 静电纺丝构建中药控释系统的研究及应用 [J]. *中国组织工程研究*, 2024, 28(17): 2759-2765.  
Zhang Shuzhi, Qu Pengfei, Han Junquan, et al. Research and application of electrospinning to construct controlled release system of traditional Chinese medicine [J]. *China Tissue Engineering Research*, 2024, 28(17): 2759-2765.
- [18] Zhang X, Wang L. Research progress of carbon nanofiber-based precious-metal-free oxygen reaction catalysts synthesized by electrospinning for Zn-Air batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 507. DOI: 10.1016/J. JPOWSOUR. 2021. 230280.
- [19] Zhang Z Y, Wu X, Kou Z K, et al. Rational design of electrospun nanofiber-typed electrocatalysts for water splitting: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428. DOI: 10.1016/J. CEJ. 2021. 131133.
- [20] Lim L T, Mendes A C, Chronakis I S. Electrospinning and electrospraying technologies for food applications [J]. *Advances in Food and Nutrition Research*, 2019, 88: 167-234.
- [21] Syed I F, Zheng Z G, Fu L, et al. Critical review: bismuth ferrite as an emerging visible light active nanostructured photocatalyst [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(6): 6375-6389.
- [22] Zhou T H, Zhai T J, Shen H D, et al. Strategies for enhancing performance of perovskite bismuth ferrite photocatalysts (BiFeO<sub>3</sub>): a comprehensive review [J]. *Chemosphere*, 2023, 339: 139678.
- [23] 梁云浩. 稀土掺杂双钨酸盐发光材料的制备及其性质研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2024.  
Liang Yunhao. Preparation and properties of rare earth doped molybdate luminescent materials [D]. Chongqing: Southwest University, 2024.
- [24] 来晨雨, 王瑞, 程丝楠, 等. 高通量 rGO 微球@PVDF 纳米纤维复合膜的制备及其油水分离性能研究 [J]. *化学工业与工程*, 2024, 41(2): 47-56.  
Lai Chenyu, Wang Rui, Cheng Sinan, et al. Preparation of high-throughput rGO microspheres@PVDF nanofiber composite membrane and its oil-water separation performance [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2024, 41(2): 47-56.
- [25] Utkarsh, Hussien H, Muhammad T, et al. Towards analysis and optimization of electrospun PVP (Polyvinylpyrrolidone) nanofibers [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2020, 2020. DOI: 10.1155/2020/4090747.
- [26] 荣令爽, 李宇鑫, 曹云刚, 等. 静电纺丝蛋白基纳米纤维的研究进展 [J]. *食品工业科技*, 2022, 43(10): 450-457.  
Rong Lingshuang, Li Yuxin, Cao Yungang, et al. Research progress of electrospun protein-based nanofibers [J]. *Food Industry Science and Technology*, 2022, 43(10): 450-457.
- [27] Gesang N, Cahyo B. Optimization of fiber factors on flexural properties for carbon fiber reinforced polypropylene [J]. *Journal of Composites Science*, 2022, 6(6). DOI: 10.3390/JCS6060160.
- [28] 孔彬, 黄志鹏, 杜健鹏, 等. 基于响应面分析的水质中邻苯二甲酸酯检测方法优化 [J]. *环境污染与防治*, 2023, 45(3):

- 376-383, 407.
- Kong Bin, Huang Zhipeng, Du Jianpeng, et al. Optimization of phthalic acid ester detection method in water quality based on response surface analysis[J]. Environmental Pollution and Prevention, 2023, 45(3): 376-383, 407.
- [29] Wu Y X, Liu Y, Wu J Y, et al. Chemical profile and antioxidant activity of bidirectional metabolites from *Tremella fuciformis* and *Acanthopanax trifoliatum* as assessed using response surface methodology[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 1035788.
- [30] Fan Y, Yang J, Duan A, et al. Pectin/sodium alginate/xanthan gum edible composite films as the fresh-cut package [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 181: 1003-1009.
- [31] 黄盼, 周改莲, 黄素琴, 等. 响应曲面法优化超声协同复合酶法提取广金钱草多糖工艺[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(6): 2225-2231.
- Huang Pan, Zhou Gailian, Huang Suqin, et al. Optimization of extraction process of polysaccharide from *Herba japonica* by response surface method[J]. Science Technology and Engineering, 2019, 21(6): 2225-2231.
- [32] Jiao S, Zhao Y, Li C, et al. Recyclable adsorbent of BiFeO<sub>3</sub>/Carbon for purifying industrial dye wastewater via photocatalytic reproducible[J]. Green Energy and Environment, 2018, 4(1): 66-74.
- [33] Xu H X, Xu J H, Li H B, et al. Highly sensitive ethanol and acetone gas sensors with reduced working temperature based on Sr-doped BiFeO<sub>3</sub> nanomaterial[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 17: 1955-1963.
- [34] 周添红, 翟天骄, 王金怡, 等. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub> Z型异质结的制备及其光催化降解盐酸黄连素[J]. 化工进展, 2024. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2023-2080.
- Zhou Tianhong, Zhai Tianjiao, Wang Jinyi, et al. Preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub> Z-type heterojunction and its photocatalytic degradation of berberine hydrochloride[J]. Chemical Progress, 2024. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2023-2080.
- [35] Ganesh S R, Sharma K S, Sankar S, et al. Microstructure, structural, optical and piezoelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> nanopowder synthesized from sol-gel[J]. Current Applied Physics, 2017, 17(3): 409-416.
- [36] Zhang Y, Wang Y, Qi J, et al. Enhanced magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films by doping: analysis of structure and morphology [J]. Nanomaterials, 2018, 8(9). DOI: 10.3390/nano8090711.
- [37] Mina G, Saeed S, Hossein A, et al. Modified BiFeO<sub>3</sub>/rGO nanocomposite by controlled synthesis to enhance adsorption and visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 22: 1250-1267.
- [38] Huang C Y, Liou D Y, Liu J H, et al. Magnetic-coupled phase anomaly in mixed-phase BiFeO<sub>3</sub> thin films[J]. APL Materials, 2017, 5(8). DOI: 10.1063/1.4990138.
- [39] 杜泽, 林宁, 匡代洪, 等. 改性球形铁酸铋纳米材料的制备及光催化性能[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(33): 14592-14598.
- Du Ze, Lin Ning, Kuang Daihong, et al. Preparation and photocatalytic properties of modified spherical bismuth ferrite nanomaterials[J]. Science Technology and Engineering, 2022, 22(33): 14592-14598.
- [40] 高子岩, 蒲永平, 姚谋腾, 等. 铁酸铋微晶玻璃的析晶行为及介电性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(5): 1308-1313.
- Gao Ziyang, Pu Yongping, Yao Mouteng, et al. Study on the crystallization behavior and dielectric properties of bismuth ferrite glass-ceramics[J]. Journal of Artificial Crystals, 2015, 44(5): 1308-1313.
- [41] William R, Marikani A, Madhavan D. Dielectric behavior and magnetical response for porous BFO thin films with various thicknesses over Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate[J]. Ceramics International, 2016, 42(6): 6807-6816.
- [42] Erna J, Ayu F S, Yoga M D, et al. Microstructural, optical, and magnetic properties and specific absorption rate of bismuth ferrite/SiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. Materials Research Express, 2022, 9(7). DOI: 10.1088/2053-1591/AC804E.
- [43] Srishankar J, Muthuvel I, Sobana N. Significantly improved solar photodegradation of water pollutant by new plate-like bismuth ferrite nanoparticles tuned by gelatin[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108306.
- [44] Rehana P U, Sreekanth P, Jiya J, et al. Exploring the optical limiting, photocatalytic and antibacterial properties of the BiFeO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> nanocomposite system [J]. RSC Advances, 2021, 11(15): 8450-8458.
- [45] Rajaraman P, Muniyandi R G, Elayaperumal V, et al. Promoting photocatalytic interaction of boron doped reduced graphene oxide supported BiFeO<sub>3</sub> nanocomposite for visible-light-induced organic pollutant degradation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 904. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2022.164038.