



海藻酸钠中空纤维马达的设计、运动调控及染料降解应用

吴 青, 应玉龙

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 将海藻酸钠(Sodium alginate, SA)和负载有 Fe_3O_4 的 $\text{SA}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 通过同轴湿法纺丝来制备同轴纤维, 再经湿化学法在纤维内壁沉积铂(Pt)纳米颗粒, 得到 $\text{SA}@\text{Pt}$ 和 $\text{SA}/\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{Pt}$ 中空纤维马达; 利用 SEM、XRD、FTIR 等测试表征中空纤维马达的形貌和结构组成; 调控中空纤维马达的运动行为, 并研究其对污染物的降解效果。结果表明: 含有 Pt 纳米颗粒的 $\text{SA}@\text{Pt}$ 中空纤维马达可以在 H_2O_2 中实现自主运动。当 H_2O_2 的质量分数为 2% 时, $\text{SA}@\text{Pt}$ 的运动速度可以达到 2.1 mm/s, 表现出良好的运动性能; 通过改变 $\text{SA}@\text{Pt}$ 中空纤维马达的端口形状和尺寸, $\text{SA}@\text{Pt}$ 表现出丰富的可控运动方式(如直线运动、旋转运动); 在外界磁场的作用下, $\text{SA}/\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{Pt}$ 可以实现“ZSTU”等字样的运动轨迹, 表现出 $\text{SA}/\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{Pt}$ 具有丰富的运动方式和精准的运动可控性; 在模拟污染物(孔雀绿和罗丹明 B)降解测试中, $\text{SA}/\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{Pt}$ 在 120 min 内对孔雀绿和罗丹明 B 的降解率分别达到 93.4% 和 87.9%, 并兼具优异的循环性能(3 次循环后降解率几乎不变)。该研究为海藻酸钠中空纤维马达的设计以及污染物高效降解应用提供了新的研究思路。

关键词: 海藻酸钠; 中空纤维马达; 同轴纺丝; 磁场驱动; 气泡驱动; 污染物降解

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)07-0469-11

引用格式: 吴青, 应玉龙. 海藻酸钠中空纤维马达的设计、运动调控及染料降解应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(4): 469-479.

Reference Format: WU Qing, YING Yulong. Design, motion regulation and dye degradation application of hollow fiber motors in sodium alginate[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(4): 469-479.

Design, motion regulation and dye degradation application of hollow fiber motors in sodium alginate

WU Qing, YING Yulong

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Coaxial fibers were prepared by coaxial wet spinning of sodium alginate (SA) and $\text{SA}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ loaded with Fe_3O_4 , and $\text{SA}@\text{Pt}$ and $\text{SA}/\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{Pt}$ hollow fiber motors were obtained by wet chemically depositing platinum (Pt) nanoparticles onto the inner wall of the hollow fibers. The morphology and structural composition of the hollow fiber motors were characterized using SEM, XRD, and FTIR. The motion behavior of the hollow fiber motors was regulated, and their efficacy on pollutant degradation was evaluated. The results demonstrated that $\text{SA}@\text{Pt}$ hollow fiber motors containing Pt nanoparticles could achieve autonomous motion in H_2O_2 . The motion speed of $\text{SA}@\text{Pt}$ could reach 2.1 mm/s as the mass fraction of H_2O_2 was 2%, showing good motion performance. Furthermore, the motion modes of the $\text{SA}@\text{Pt}$ hollow fiber motors could be modulated by adjusting the shape of the ports and the length of the hollow fibers, resulting in both linear and rotational movement patterns. When guided by an external magnetic field, the $\text{SA}/\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{Pt}$ motor could move along a predetermined path, including forming

收稿日期: 2024-11-18 网络出版日期: 2025-01-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(52203147); 浙江理工大学启动基金(21212243-Y)

作者简介: 吴 青(1997—), 男, 贵州锦屏人, 硕士研究生, 主要从事水处理材料方面的研究。

通信作者: 应玉龙, E-mail: yingyulong@zstu.edu.cn

complex trajectories such as 'ZSTU', showcasing its versatile movement and high precision control. Finally, the SA/Fe₃O₄@Pt achieved a 93.4% and 87.9% degradation rate of malachite green and Rhodamine B within 120 mins, with consistent performance over three cycles. This study provides new insights into the design and application of sodium alginate-based hollow fiber motors for efficient pollutant degradation.

Key words: sodium alginate; hollow fiber motors; coaxial spinning; magnetic drive; bubble drive; contaminant degradation

0 引言

微纳米马达(Micro/nanomotors, MNM)是一种可以将化学能(化学燃料)或外部刺激(光、电、磁和超声波等)转化为机械能的微小装置^[1]。通过化学燃料驱动的 MNM 具有运动自主性,在生物学^[2-4]、货物运输^[3-5]和环境修复^[6]等方面具有潜在的应用前景。在推进机制方面,自推进的 MNM 可以通过多种方式产生动力,如气泡驱动^[7-8]、Marangoni 效应^[9]、自扩散^[10-11]等,其中气泡驱动是最常见的一种方法^[12]。在气泡驱动中,管状 MNM 因其特殊的结构,通常具有更快的运动速度(高达每秒数百微米)^[13],可以在很大程度上提高其与污染物的接触概率和传质效率,因此更适用于环境修复,如污染物降解^[13]、重金属离子去除^[14]和微塑料清除^[15]。

管状 MNM 具有独特的中空结构,有利于气泡的成核、生长和喷出,还具有较大的比表面积,因而提高了其在环境处理中的化学降解和物理吸附效果。目前,制备中空纤维的主要方法有静电纺丝^[14]、化学交联法^[16]和同轴湿法纺丝^[17-19]。Zhang 等^[14]采用静电纺丝制备了外径为 860 nm 的二氧化锰(MnO₂)中空 MNM,该 MNM 在高浓度的 H₂O₂ 中可以实现 203 μm/s 的运动速度,能有效去除重金属离子。同轴湿法纺丝是将两种不同的纺丝溶液通过同轴针头注射到凝固浴中固化成丝,然后通过滚筒收集以及后处理得到同轴纤维,这种同轴纤维通常是核壳结构,并表现出独特的性能^[20]。相对于静电纺丝,同轴湿法纺丝制备的材料具有更高的力学性能,并且同轴湿法纺丝的操作简单、对材料的要求不高,适合大规模制备。很多研究者使用同轴湿法纺丝来制备同轴纤维^[21]。例如, Li 等^[17]利用同轴湿法纺丝制备了外径为 716 nm 的聚丙烯腈中空纤维 MNM,该 MNM 在马朗格尼(Marangoni)效应的作用下,其最大角速度达到 22 rad/s。Li 等^[18]采用同轴湿法纺丝直接制备中空聚脲酯纤维用于吸收阳光和储热。Dong 等^[19]采用同轴纺丝制备了海藻酸钠@MXene 纤维,用于制作温度、湿度传感。

Ning 等^[22]使用同轴湿法纺丝制备了以液态金属为核层、聚氨酯为壳层的摩擦电纤维,该方法制备的摩擦电纤维具有较强的力学性能,可以将其编织为长 1.6 m、宽 0.5 m 的摩擦电纺织品。因此,同轴湿法纺丝不限制纺丝材料,并且更利于制备高分子聚合物中空纤维。

海藻酸钠(Sodium alginate, SA)是一种天然的阴离子多糖聚合物,由 β-D-甘露糖醛酸(M 单元)和 α-L-古罗糖醛酸(G 单元)通过 1, 4-糖苷键交替连接而成^[23-24]。海藻酸钠来源广泛、价格低廉、无毒无害生物性好,独特的物理和化学性质使其在环境治理方面有潜在的优势。海藻酸钠与二价金属离子(如 Ca²⁺、Cu²⁺)交联形成水凝胶,交联方式简单,并且具有一定的力学性能^[25-26]。近年来,众多研究者致力于以海藻酸钠为基体用于环境治理的研究。例如, Wang 等^[27]以海藻酸钠为基体,制备了负载氧化钙(CaO₂)的埃洛石纳米管(HNTs)/镧(La)交联的海藻酸钠水凝胶球(La-CaO₂@HNTs/SA),该 La-CaO₂@HNTs/SA 可以去除水体中的磷酸盐和有机磷,有效缓解水体的富营养化; Xu 等^[28]通过 β-环糊精、聚乙烯醇和海藻酸钠交联,制备了具有多孔的水凝胶,用于回收酸性废水中的稀土元素; Qin 等^[29]以海藻酸钠为基体,制备了负载光催化剂二硫化钼(MoS₂)的聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAAm)/海藻酸钠(Copper alginate, CA)复合双网络水凝胶(Cu@MoS₂/PAAm/CA),该 Cu@MoS₂/PAAm/CA 用于高效降解四环素。然而,目前大部分研究都关注材料本身,而以海藻酸钠为基体构建中空纤维马达的研究鲜有报道。

在样品基体表面上沉积其他催化剂有多种方式,常用的沉积方式有电化学沉积^[30-31]、光催化沉积^[32-33]、湿化学法沉积^[34-36]。以沉积铂(Pt)为例,电化学沉积是通过电化学还原氯铂酸溶液,将还原的 Pt 纳米颗粒沉积在样品基体上,这种沉积需要导电的样品基体,极大地限制其应用范围^[30]。而光催化沉积则是通过光催化还原成 Pt 纳米颗粒,使其沉积

在样品基体上,但是这种方式需要持续的光照,并且沉积速率较慢^[33]。湿化学法沉积是通过添加还原剂,采用化学法将氯铂酸溶液还原出 Pt 纳米颗粒,使其沉积在样品基体上。这种沉积方式不限制样品基体并且沉积速度快,沉积效果好^[34]。Ying 等^[35]通过湿化学法沉积将 Pt 纳米颗粒沉积在沸石咪唑框架-8(ZIF-8)上,通过 Pt 催化 H_2O_2 分解产生氧气气泡驱动 ZIF-8 运动,可以高效去除放射性污染物的铀污染物。因此,使用湿化学沉积可以提高 Pt 纳米颗粒的沉积效率,并且可以实现在中空纤维内壁有效的沉积 Pt 纳米颗粒。

本文将海藻酸钠和负载有 Fe_3O_4 的 SA/ Fe_3O_4 通过同轴湿法纺丝制备同轴纤维,并使用湿化学法在纤维内壁沉积 Pt 纳米颗粒,制备 SA@Pt 和 SA/ Fe_3O_4 @Pt 中空纤维马达。对 SA@Pt 和 SA/ Fe_3O_4 @Pt 进行微结构测试和分析;同时测试了 SA@Pt 中空纤维马达的气泡驱动性能和 SA/ Fe_3O_4 @Pt 对污染物的降解性能;验证了 H_2O_2 的质量分数对 SA@Pt 的运动影响,以及不同端口形状和不同尺寸会影响 SA@Pt 的运动方式。本文所制备的 SA/ Fe_3O_4 @Pt 中空纤维马达在水环境治理领域有着良好的发展前景,为水环境治理提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

实验试剂:海藻酸钠(SA,AR)、纳米四氧化三铁(Fe_3O_4 ,99.5%)、罗丹明 B($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$,AR)和孔雀绿氯化物($C_{23}H_{25}ClN_2$)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯化钙二水合物($CaCl_2 \cdot 2H_2O$,AR)和聚苯乙烯(PS,GPPS)购自上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇(C_2H_6O ,AR)购自国药集团化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.8%)购自杭州高品精细化工有限公司;氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$,AR)购自南京化学试剂股份有限公司;过氧化氢(H_2O_2 ,30%)和硼氢化钠($NaBH_4$,AR)购自上海凌峰化学试剂有限公司。所有化学品均从商业供应商处采购,无需进一步纯化。所有实验均使用去离子水(Millipore,18.2 $M\Omega \cdot cm$)。

实验仪器:JA3003 型电子天平(上海舜宇恒平仪器有限公司)、LSP02-1 B 型注射泵(保定兰格恒流泵有限公司)、一次性使用无菌注射器(江苏治宇医疗器材有限公司)、LGJ-100 型真空冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司)、UV-1800 型紫外可见分光光度计(岛津仪器(苏州)有限公司)、魅族 20Pro 智能

手机(珠海星纪魅族信息技术有限公司)、VLTRA-55 型场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司)、Bruker D8 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司)、Nicolet iS50 型傅里叶变换红外(美国赛默飞公司)和 A300-10/12 型电子顺磁共振波谱(德国布鲁克公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 前驱体 SA/ Fe_3O_4 @PS 和 SA@PS 同轴纤维的制备

采用同轴湿法纺丝制备前驱体 SA/ Fe_3O_4 @PS 和 SA@PS 同轴纤维。前驱体 SA/ Fe_3O_4 @PS 同轴纤维的制备过程如下:将 SA(2.0 g)溶解在去离子水(100 mL)中,加入 Fe_3O_4 (0.5 g),通过超声分散形成均匀的纺丝溶液(壳液);将 PS(10.0 g)溶解于 DMF(100 mL)中,形成均匀的溶液(核液);将 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (3.0 g)溶于去离子水(100 mL)中形成均匀的氯化钙溶液。在 100 mL 烧杯中加入 20 mL 氯化钙溶液和 80 mL 无水乙醇,通过超声分散形成均匀溶液(凝固液)。将装有壳液与核液的一次性注射器分别固定在两台注射泵上,注射器一端连接在同轴纺丝针头,在湿法纺丝过程中,装载壳液与核液的注射泵分别以 0.6 mL/min 和 0.4 mL/min 的推进速度注射到凝固液中。凝固 10 min 后,将纤维转移到上述氯化钙溶液中继续凝固 30 min,用去离子水洗涤,制备得到前驱体 SA/ Fe_3O_4 @PS 同轴纤维。前驱体 SA@PS 同轴纤维的制备方法 SA/ Fe_3O_4 @PS 相同,但壳液中不加入 Fe_3O_4 。

1.2.2 SA/ Fe_3O_4 @Pt 和 SA@Pt 中空纤维马达的制备

采用湿化学法制备 SA/ Fe_3O_4 @Pt 和 SA@Pt 中空纤维马达。SA/ Fe_3O_4 @Pt 中空纤维马达制备过程如下:首先拔除前驱体 SA/ Fe_3O_4 @PS 同轴纤维的核芯(Polystyrene, PS)得到 SA/ Fe_3O_4 中空纤维;然后采用湿化学法在 SA/ Fe_3O_4 中空纤维内壁沉积 Pt 纳米颗粒,得到 SA/ Fe_3O_4 @Pt 中空纤维马达。具体操作为:将 0.1 mL 氯铂酸(0.05 g/mL)以 0.6 mL/min 的推进速度注射到 SA/ Fe_3O_4 中空纤维的中空管内,以相同的推进速度将 0.3 mL 硼氢化钠(0.1 mol/L)注射到 SA/ Fe_3O_4 中空纤维管内;利用硼氢化钠的还原性将氯铂酸还原成 Pt 纳米颗粒并沉积在 SA/ Fe_3O_4 中空纤维的内壁;在对比实验中,将前驱体 SA@PS 同轴纤维在相同的条件下制备得 SA@Pt 中空纤维马达;将 SA/ Fe_3O_4 @Pt 和 SA@Pt 中空纤维通过真空冷冻干燥 24 h 后用于后续表征。无特殊说明,后续实验均使用尺寸为

5 mm 的中空纤维。

1.3 测试与表征

使用场发射扫描电子显微镜表征合成纤维形貌,工作电压 3 kV;采用 X 射线衍射仪分析材料的晶体结构,测试范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA;采用傅里叶变换红外分析样品的化学键,测试范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;使用紫外可见分光光度计测试污染物的吸光度,表征样品对污染物的降解情况;样品的所有运动情况均使用智能手机拍摄。

在污染物降解测试中,将罗丹明 B 和孔雀绿作为模拟污染物,在 20 mL 污染物中(20 mg/L)加入 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达(20 mg)。先在黑暗环境中达到吸附平衡;然后再加入 H₂O₂,保证整个体系的 H₂O₂ 质量分数为 2%。每隔 10 min 取一次污染物溶液测吸光度,用于评判污染物的降解情况。根据式(1)计算降解率^[35]:

$$D/\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: D 为污染物的降解率,%; C_0 为污染物的初始浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻污染物质量浓度,mg/L。准一级动力学方程^[37]可用式(2)表示:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = kt \quad (2)$$

其中: t 为降解时间,min; k 为反应速率常数, min^{-1} 。

使用电子顺磁共振波谱捕获自由基的自旋信号,以解释样品的降解机理。将 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达分散在水中(1 mg/mL),然后加入 50 μL 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO, 100 mmol/L)和 H₂O₂,以捕获羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的自旋信号,将 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达分散在甲醇中,加入 DMPO 和 H₂O₂ 以检测超氧阴离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。

2 结果与讨论

2.1 SA@Pt 和 SA/Fe₃O₄@Pt 的形貌和结构分析

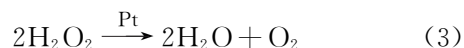
SA@Pt 和 SA/Fe₃O₄@Pt 的形貌特征和元素分布如图 1 所示。从图 1 可以看出:SA@Pt 中空纤维马达表面光滑,中空纤维马达的形态完好(见图 1(a));添加了 Fe₃O₄ 后,表面有明显的 Fe₃O₄ 颗粒(见图 1(b));在中空纤维内壁沉积 Pt 后,纤维形貌保持不变。Mapping 结果表明,Pt 主要分布在中空纤维的内壁(见图 1(c)—(d)),Fe₃O₄ 则均匀地分

布在纤维表面(见图 1(d))。Pt 纳米颗粒沉积在中空纤维的内壁,一方面能提高中空纤维马达的运动能力,即 Pt 可以催化 H₂O₂ 分解产生氧气,氧气从端口排出时产生推力将推动纤维向前运动;另一方面能减少表面产生气泡对中空纤维马达运动的影响,即纤维外表面没有 Pt,则不会在外表面产生气泡。SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达由于含有 Fe₃O₄,可以实现磁控运动,使其运动具有多样性。综上可知,本文已成功制备出含有 Pt 和 Fe₃O₄ 的中空纤维马达。

通过 XRD 和 FTIR 图对 SA@Pt 和 SA/Fe₃O₄@Pt 的结构进一步表征,结果如图 2 所示。从图 2(a)可知:海藻酸钠与 Ca²⁺ 交联构成“蛋盒”结构没有明显的结晶性^[38],加入 Fe₃O₄ 后,其衍射峰与 Fe₃O₄(JCPDS No. 89-4319)的特征峰完全对应,表明 Fe₃O₄ 成功添加进入海藻酸钠中。图 2(b)显示:3445 cm^{-1} 处的宽峰归因于 O—H 伸缩振动,表明了海藻酸钠中存在大量的 O—H;1625 cm^{-1} 左右的信号峰与 COO⁻ 基团的不对称伸缩振动有关,1430 cm^{-1} 处的峰属于 C—H 伸缩振动,1024 cm^{-1} 处的峰来自 C—O—C 基团对称拉伸振动^[39]。上述结果表明,Fe₃O₄ 的添加不改变中空纤维马达的结构,海藻酸钠是该中空纤维马达的主要聚合物材料。

2.2 SA@Pt 的气泡驱动性能

图 3(a)为中空纤维马达的运动示意图,图中中空纤维马达主要通过 Pt 催化分解 H₂O₂ 产生气泡实现运动。Pt 催化分解 H₂O₂ 可用式(3)^[35]表示:



SA@Pt 的中空结构有利于 O₂ 的成核和生长,从而促进气泡形成;当这些气泡从中空管的一个端口喷出,产生的反冲力就能推动 SA@Pt 运动。图 3(b)展示了 SA@Pt 在质量分数为 2% 的 H₂O₂ 中产生 O₂ 气泡推动中空纤维马达的连续运动过程。通过多个样品速度统计,分析不同 H₂O₂ 质量分数对 SA@Pt 的运动影响。随着 H₂O₂ 质量分数从 0.5% 增加到 2%,SA@Pt 的平均运动速度从 0.4 mm/s 增加到 2.1 mm/s。H₂O₂ 质量分数的增加可以增多从端口喷出的 O₂ 气泡数量,从而加快 SA@Pt 的运动速度。随着 H₂O₂ 质量分数的进一步增加,SA@Pt 的运动速度反而降低至 0.45 mm/s(见图 3(c))。这是因为在高质量分数的 H₂O₂ 中,从端口喷出的 O₂ 以小气泡的形式释放,而这些小气泡并不能产生足够的反冲力推动 SA@Pt 运动^[40-41]。

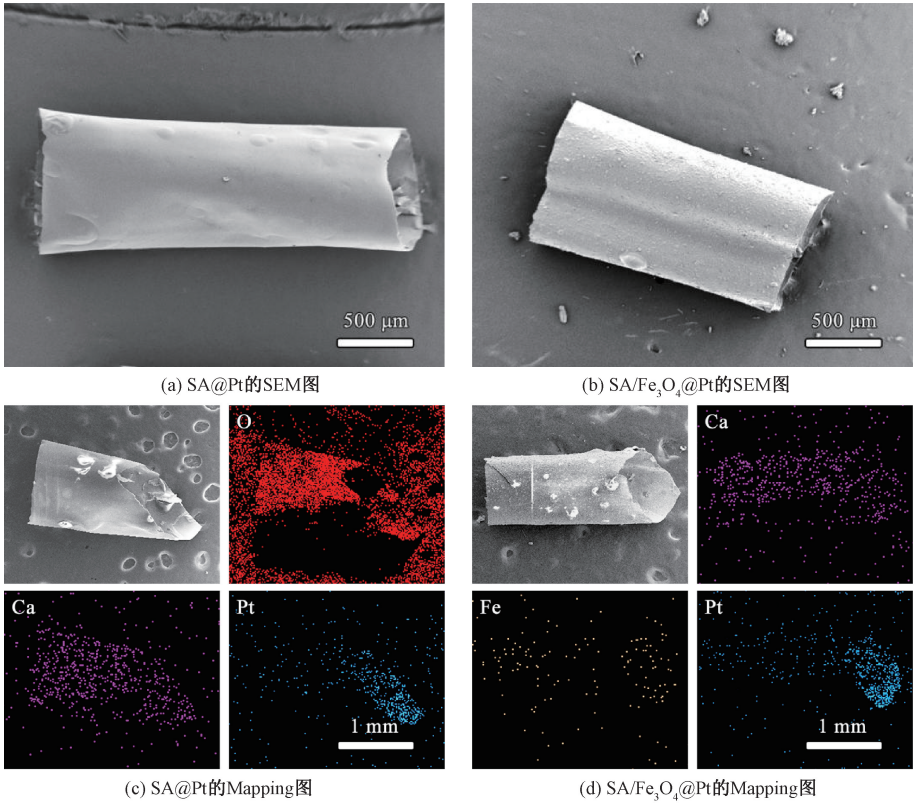


图 1 SA@Pt 和 SA/Fe₃O₄@Pt 的 SEM 图及 Mapping 图

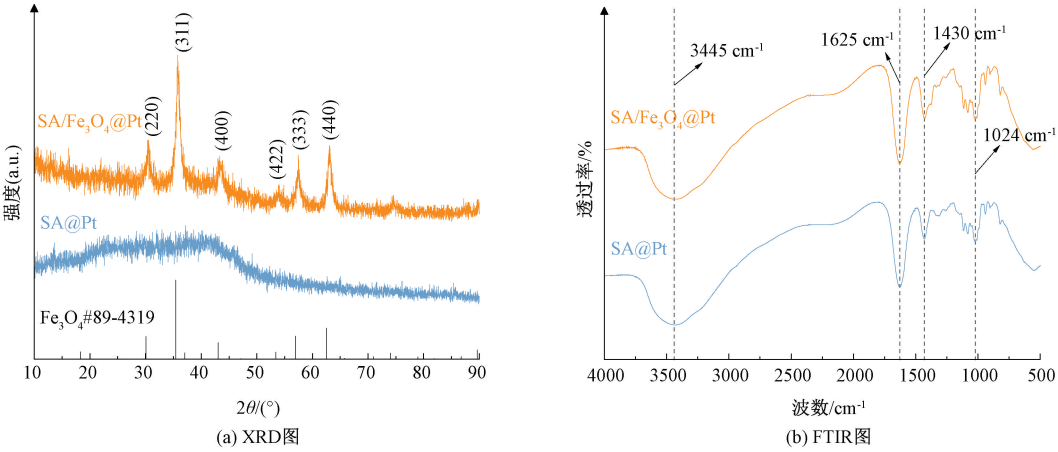


图 2 SA@Pt 和 SA/Fe₃O₄@Pt 的 XRD 图和 FTIR 图

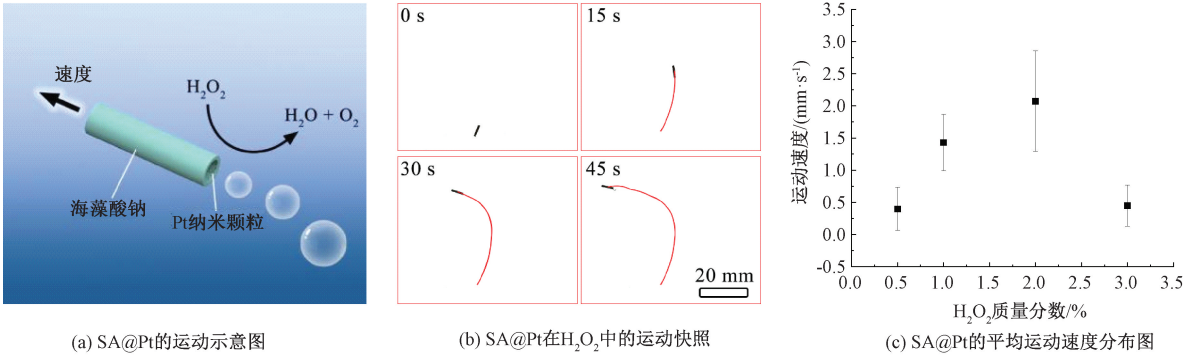


图 3 SA@Pt 中空纤维马达在 H₂O₂ 中运动情况

大多数的 SA@Pt 都表现出特定的直线运动,只有少部分 SA@Pt 表现出非线性的运动行为,这可能是由于 SA@Pt 中空纤维马达的端口形态引起的。因此,本文调节 SA@Pt 中空纤维马达的端口形状,分析不同的端口形状对其运动的影响。图 4 为不同端口形态的 SA@Pt 在质量分数为 2% 的 H_2O_2 中的运动行为,其中左下角的插图是其对应的气泡推动示意图。当 SA@Pt 端口形态为平口时,该 SA@Pt 中空纤维马达以小曲率做类直线运动。因为气泡从端口喷出时,气泡脱附过程对 SA@Pt 的反冲力是均匀的,从而推动 SA@Pt 以直线方式向前运动(见图 4(a))。当 SA@Pt 的端口为斜口时,从端口喷出的气泡对 SA@Pt 的反冲力不均匀,气泡从斜口处喷出会产生一个侧向力,SA@Pt 在侧向力的作用下做曲率较大的旋转运动(见图 4(b))。图 4(c)显示,在 SA@Pt 的端口为内凹情况下,理论上这种内凹口更利气泡的产生-聚集-长大,从而推动 SA@Pt 直线前进运动;但端口两侧的

内凹壁上更容易产生细小的气泡,且这些细小的气泡不会长大。因此该端口形状下的 SA@Pt 中空纤维马达,在气泡脱附过程中产生的推力很小,不足以推动其运动^[42]。

不同尺寸 SA@Pt 的运动情况如图 5 所示。相比图 4(a)中 5 mm 的 SA@Pt,图 5(a)中 2 mm 的 SA@Pt 中空纤维马达质量更轻,但是从端口喷出的都是小气泡,这些小气泡产生的反冲力不均匀且推力小,不能推动 SA@Pt 直线前进。图 5(b)中 10 mm 的 SA@Pt 运动效果较好,可以均匀地产生大气泡,推动 SA@Pt 直线运动。图 5(c)中 15 mm 的 SA@Pt,质量较大,产生的气泡反冲力不足,只能自旋转运动^[43]。

图 6 为不同端口形状和不同尺寸的 SA@Pt 在质量分数为 2% 的 H_2O_2 中的平均运动速度。当 SA@Pt 的尺寸为 5 mm 且端口为平口时,SA@Pt 在质量分数为 2% 的 H_2O_2 中的运动效果最好且运动速度最快。

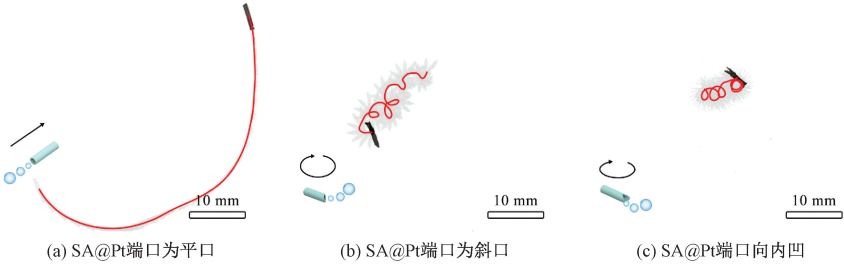


图 4 不同端口形态的 SA@Pt 在质量分数为 2% 的 H_2O_2 中的运动行为

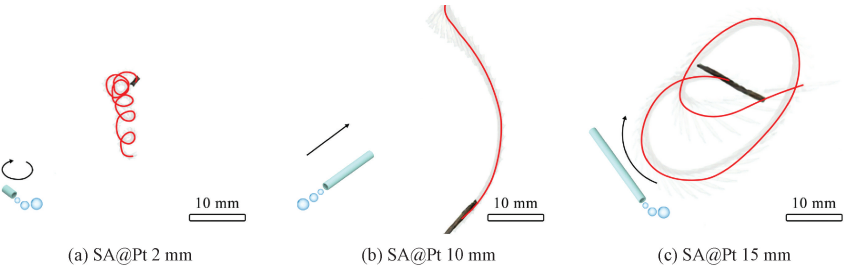


图 5 不同尺寸 SA@Pt 的运动情况

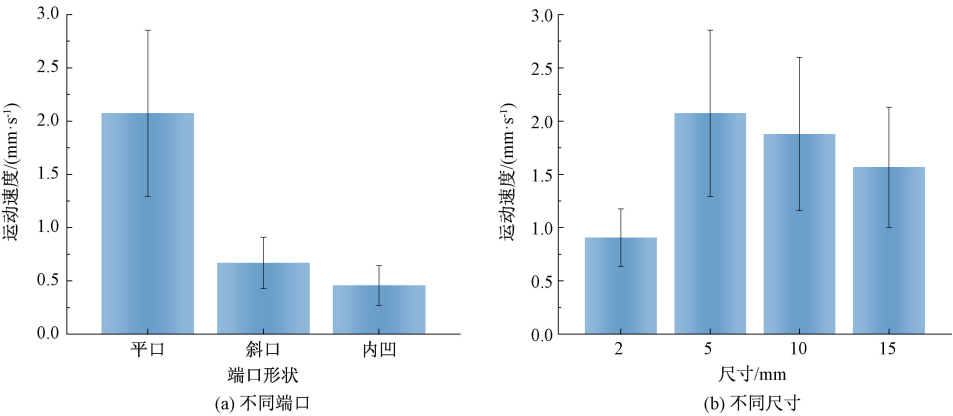


图 6 不同端口形状和不同尺寸的 SA@Pt 在质量分数为 2% 的 H_2O_2 中的平均运动速度

2.3 SA/Fe₃O₄@Pt 的磁控运动行为

图 7 为 SA/Fe₃O₄@Pt 在质量分数为 2% 的 H₂O₂ 中的磁控运动图。从图 7 可以看出: SA/Fe₃O₄@Pt 在质量分数为 2% 的 H₂O₂ 中的运动效果与 SA@Pt 一致。负载有 Fe₃O₄ 的 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达可以在磁场的作用下有更丰富的

运动行为, SA/Fe₃O₄@Pt 在磁场和气泡的共同作用下, 轻松地展示出可变的运动行为; SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达具有很高的磁化强度, 足够支持 SA/Fe₃O₄@Pt 在磁场下的多方向运动; SA/Fe₃O₄@Pt 在磁场的作用下呈现出“ZSTU”预设路径的运动行为^[44]。

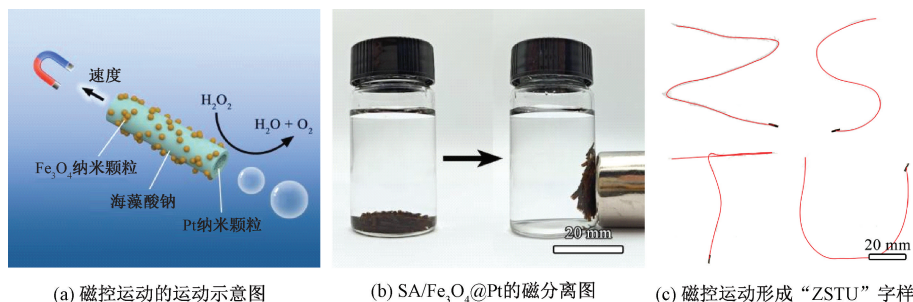


图 7 SA/Fe₃O₄@Pt 在质量分数为 2% 的 H₂O₂ 中磁控运动情况

2.4 SA/Fe₃O₄@Pt 的污染物降解性能

水环境中存在许多的污染物, 对水生生物和人类安全构成巨大威胁。本文采用 SA/Fe₃O₄@Pt 作为催化剂, 以孔雀绿和罗丹明 B 为模拟污染物, 来评估 SA/Fe₃O₄@Pt 的催化性能。按照中空纤维马达的运动范围, 可以将图 4、图 5 中不同端口和不同尺寸的 SA@Pt 的 6 种运动方式分为两类, 其中: 图 4(a)、图 5(b)~(c) 的运动范围较大(视为马达直线运动), 有利于增强污染物的传质作用; 图 4(b)~(c)、图 5(a) 的运动范围较小(视为马达旋转运动)。SA/Fe₃O₄@Pt 的运动方式与 SA@Pt 一致, 因此在污染物降解应用中, 图 4(a) 和图 4(b) 分别表示马达运动范围较大的直线运动和运动范围较小的旋转运动。

不同运动方式的 SA/Fe₃O₄@Pt 对孔雀绿和罗丹明 B 的降解率随时间变化如图 8(a) 所示, 从图中可以看出: SA/Fe₃O₄@Pt 在质量分数为 2% 的 H₂O₂ 中做直线运动时, SA/Fe₃O₄@Pt 在 120 min 内对孔雀绿的降解率达到 93.4%; 做旋转运动时, 其降解率为 89.7%。可见, 运动范围较大的直线运动降解效果略好于马达旋转运动, 相对于马达旋转运动可以提高污染物的传质作用^[45]。

图 8(b) 显示了马达运动对污染物降解性能的影响, SA/Fe₃O₄@Pt 在无 H₂O₂ 的孔雀绿溶液中, 120 min 内的降解率仅为 19.1%。可见, 只含有 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达(无 H₂O₂) 的降解效果较差。其原因是: 首先, 溶液中没有 H₂O₂, 不能发生芬顿效应而产生自由基用于污染物降解; 其次, SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达水凝胶具有良好的吸

附能力^[46], 当溶液中不含 H₂O₂ 时, 处于静止状态的 SA/Fe₃O₄@Pt 不能提高污染物的传质作用, 因而很大程度上影响了 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达的降解效率。将仅负载有 Fe₃O₄ 的中空纤维马达(SA/Fe₃O₄) 用于降解孔雀绿, SA/Fe₃O₄ 在 120 min 内的降解率达到 38.6%。这得益于 Fe₃O₄ 与 H₂O₂ 发生芬顿效应产生大量自由基, 说明了染料降解主要依靠芬顿效应产生的自由基。由于 SA/Fe₃O₄ 不能产生气泡而发生运动, 因此没有达到良好的污染物降解效果^[47]。综上所述, 良好的污染物降解效果是自由基和马达运动共同决定的。

为了更好地观察降解行为, 基于准一级动力学模型计算表观反应速率常数(*k*), 做直线运动的 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达对孔雀绿和罗丹明 B 的反应速率常数分别为 0.023 min⁻¹ 和 0.018 min⁻¹ (图 8(c))。最后, 利用磁铁实现了 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达的高效回收。

进一步测试 SA/Fe₃O₄@Pt 的循环性能。连续 3 次循环降解实验如图 8(d) 所示, 从图中可以看出, SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达经过 3 次循环降解后, 对孔雀绿的降解效率几乎没有变化, 表明 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达具有良好的循环稳定性。

图 8(e)~(f) 分别是孔雀绿和罗丹明 B 的标准曲线。从图中可以看出, 测定已知质量浓度的孔雀绿和罗丹明 B 的吸光度。并经过线性拟合后, 孔雀绿和罗丹明 B 的 *R*² 分别达到 0.998 和 0.997, 说明了孔雀绿和罗丹明 B 的质量浓度与吸光度强度有良好的线性关系。

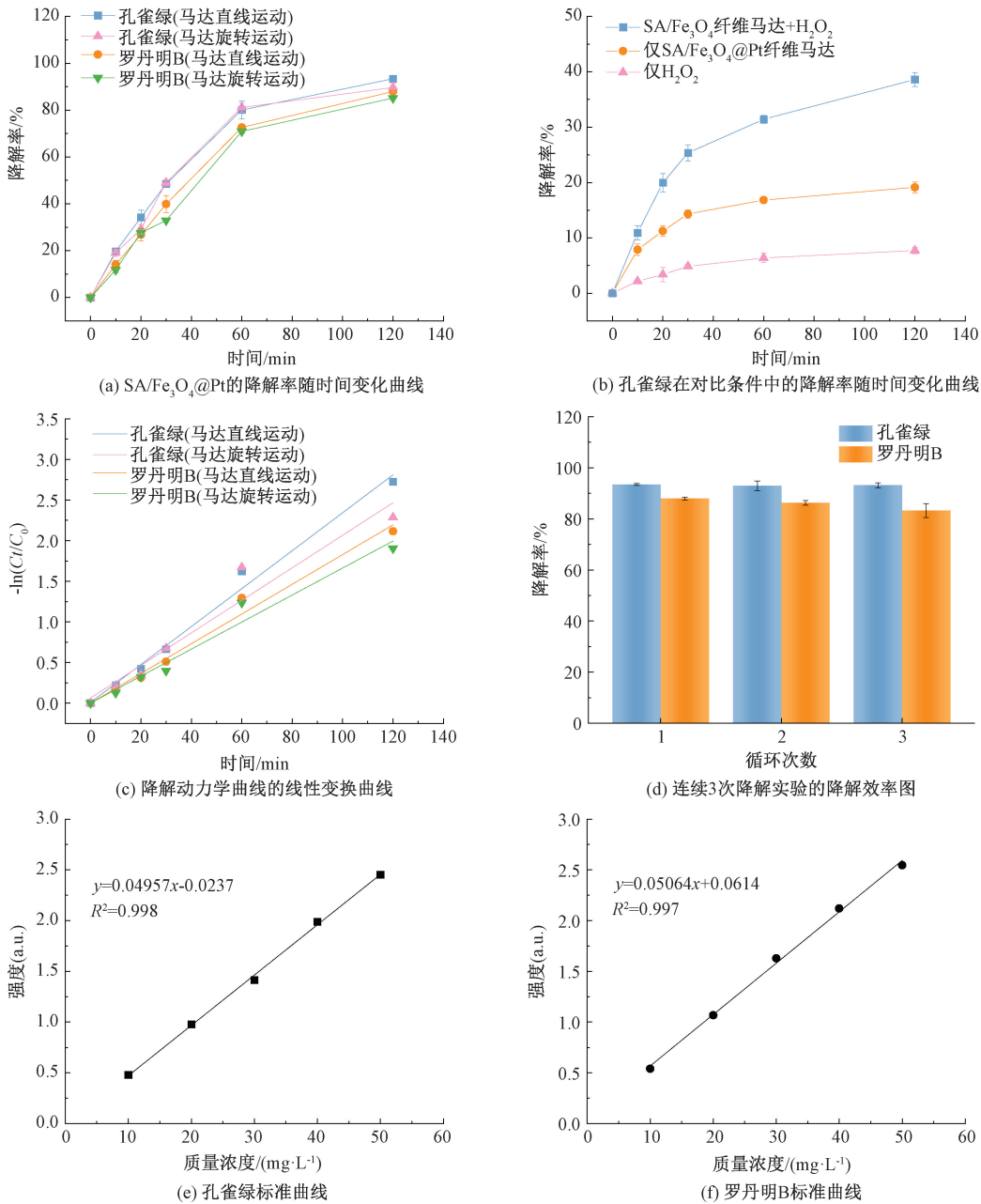
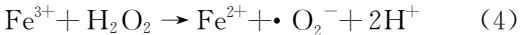


图 8 SA/Fe₃O₄@Pt 在质量分数为 2% 的 H₂O₂ 环境中对孔雀绿和罗丹明 B 的降解率曲线

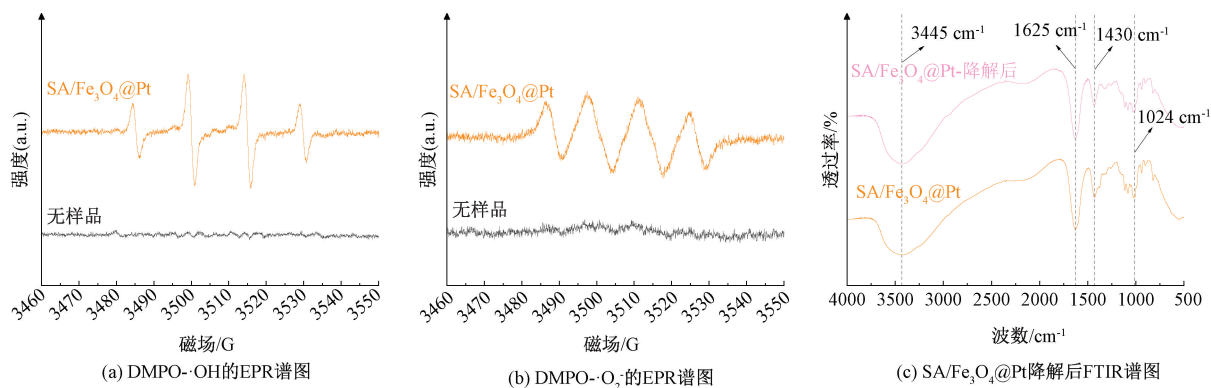
2.5 SA/Fe₃O₄@Pt 的降解机理分析

为了评估污染物的降解机制,进行了电子顺磁共振测试,结果如图 9 所示。图 9(a)显示:1:2:2:1 四线峰证实了 SA/Fe₃O₄@Pt 体系中含有·OH,图 9(b)则表明体系中含有·O₂⁻。因此 SA/Fe₃O₄@Pt 体系中共同存在的·OH 和·O₂⁻ 两种活性自由基能,实现了孔雀绿和罗丹明 B 的降解^[48-49]。图 9(c)说明 SA/Fe₃O₄@Pt 在降解后,其结构没有发生改变。因此,本文提出了 SA/Fe₃O₄@Pt 降解污染物的机理,即在 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维管内壁沉

积的 Pt 可以催化 H₂O₂ 分解产生大量的 O₂ 气泡,从而使 SA/Fe₃O₄@Pt 运动并加强了溶液的传质作用;Fe₃O₄ 作为芬顿催化剂,可以催化 H₂O₂ 产生·OH 和·O₂⁻,从而实现污染物降解。产生·OH 和·O₂⁻ 的反应可用式(4)和式(5)^[50]表示:



基于 SA/Fe₃O₄@Pt 的运动行为和芬顿效应协同作用,促进污染物传质和产生更多的自由基,有效将污染物降解为 H₂O 和 CO₂。

图 9 SA/Fe₃O₄@Pt 的降解机理

3 结 论

本文将海藻酸钠和负载有 Fe₃O₄ 的 SA/Fe₃O₄ 通过同轴湿法纺丝制备得同轴纤维,并使用湿化学法在纤维内壁沉积 Pt 纳米颗粒,制备得 SA@Pt 和 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达。分析 SA@Pt 的气泡驱动、SA/Fe₃O₄@Pt 的磁控驱动以及 SA/Fe₃O₄@Pt 的污染物降解性能,得到主要结论如下:

a) SA@Pt 中空纤维马达的运动速度取决于 H₂O₂ 的质量分数。当 H₂O₂ 的质量分数从 0.5% 增加到 2% 时,SA@Pt 的运动速度也从 0.4 mm/s 增加到 2.1 mm/s。这是因为 H₂O₂ 的浓度越高,SA@Pt 催化 H₂O₂ 分解产生的气泡越快,从而提高 SA@Pt 的运动速度。SA@Pt 的运动性能优于一系列已报道的中空纤维马达。

b) 通过改变 SA@Pt 中空纤维马达的端口形状和中空纤维的尺寸,SA@Pt 表现出丰富的可控运动方式(如直线运动、旋转运动)。这是因为气泡从不同的端口形状排出时产生的反推力不同,从而导致 SA@Pt 的运动方式不同;不同尺寸的 SA@Pt 有不同的质量,当 SA@Pt 的质量较大时,产生的反推力不足以驱动 SA@Pt 做直线运动。

c) 负载有 Fe₃O₄ 的 SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达可以在外界磁场作用下表现出精准的运动可控性。在模拟污染物降解实验中,SA/Fe₃O₄@Pt 中空纤维马达展现出优异的污染物降解性能。SA/Fe₃O₄@Pt 在 120 min 内对孔雀绿和罗丹明 B 的降解率分别达到 93.4% 和 87.9%;并且经过 3 次循环降解后,SA/Fe₃O₄@Pt 对孔雀绿的降解率仍然超过 92.9%,表现出 SA/Fe₃O₄@Pt 有良好的循环性能。

参考文献:

- [1] Dong R F, Cai Y P, Yang Y R, et al. Photocatalytic micro/nanomotors: From construction to applications[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(9): 1940-1947.
- [2] Zhang Z X, Zhang F, Jian W, et al. Photothermal-responsive lightweight hydrogel actuator loaded with polydopamine-modified hollow glass microspheres[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(18): 23914-23923.
- [3] Zhu Y Q, Song Y H, Cao Z Y, et al. A magnetically driven amoeba-like nanorobot for whole-process active drug transport [J]. Advanced Science, 2023, 10(7): e2204793.
- [4] Simó C, Serra-Casablancas M, Hortelao A C, et al. Urease-powered nanobots for radionuclide bladder cancer therapy[J]. Nature Nanotechnology, 2024, 19(4): 554-564.
- [5] Janiak J, Li Y Y, Ferry Y, et al. Acoustic microbubble propulsion, train-like assembly and cargo transport[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 4705.
- [6] Zhang X L, Chen L, Fu L H, et al. Dual-functional metal-organic frameworks-based hydrogel micromotor for uranium detection and removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 467: 133654.
- [7] Huang H, Li J, Yuan M G, et al. Large-scale self-assembly of MOFs colloidosomes for bubble-propelled micromotors and stirring-free environmental remediation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(46): e202211163.
- [8] Xing N N, Lü Y S, Li J, et al. 3D hierarchical LDHs-based Janus micro-actuator for detection and degradation of catechol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 442: 129914.
- [9] Lu G X, Zhu G Q, Zhang Q, et al. A hydrolyzable supramphiphile as a marangoni self-propulsion fuel for efficient macroscopic supramolecular self-assembly [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(15): e202300448.
- [10] Zhou C, Gao C Y, Wu Y J, et al. Torque-driven orientation motion of chemotactic colloidal motors [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(10): e202116013.
- [11] Zhang S, Chen J, Lian M L, et al. An engineered, self-propelled nanozyme as reactive oxygen species scavenger[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 136794.

- [12] Wang L L, Chen L, Zheng X, et al. Multimodal bubble microrobot near an air-water interface[J]. *Small*, 2022, 18 (39): e2203872.
- [13] Ma E H, Wang K, Hu Z Q, et al. Dual-stimuli-responsive CuS-based micromotors for efficient photo-Fenton degradation of antibiotics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 603: 685-694.
- [14] Zhang J H, Fang Y M, Lin J W, et al. Generalized and scalable synthesis of manganese dioxide-based tubular micromotors for heavy metal ion removal[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(42): 29248-29260.
- [15] Ho H G V, Yoo P J. Dual-catalysts-embedded spontaneously propelling asymmetric micromotors using triple emulsion microfluidic synthesis for highly efficient nano/microplastic removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 351: 127952.
- [16] 杨毅, 李建新, 崔振宇. 基于亲核加成反应构建中空纤维疏松纳滤分离层及其染料脱盐性能[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43 (2): 1-9.
- [17] Li D M, Guo F Y, Cui Z M, et al. Controllable and continuous hollow fiber swimmers based on the marangoni effect[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(47): 53503-53509.
- [18] Li X X, Li Q, Hu J, et al. Core-sheath phase change fibers via coaxial wet spinning for solar energy active storage [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 247: 110346.
- [19] Dong L Z, Ren M, Wang Y L, et al. Sodium alginate-based coaxial fibers synergistically integrate moisture actuation, length tracing, humidity sensing, and electric heating [J]. *Materials Horizons*, 2024, 11(19): 4769-4780.
- [20] Jiang Q, Wan Y H, Qin Y, et al. Durable and wearable self-powered temperature sensor based on self-healing thermoelectric fiber by coaxial wet spinning strategy for fire safety of firefighting clothing[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2024, 6(5): 1387-1401.
- [21] Sun H R, Mu W X, Cui X H, et al. Polymer-encapsulated aerogel fibers prepared via coaxial wet spinning with stepwise coagulation for thermal insulation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(1): 552-559.
- [22] Ning C, Wei C H, Sheng F F, et al. Scalable one-step wet-spinning of triboelectric fibers for large-area power and sensing textiles[J]. *Nano Research*, 2023, 16(5): 7518-7526.
- [23] 刘晨阳, 单悦, 李久义, 等. 海藻酸钠基吸附材料制备及其脱氮除磷研究进展[J]. *现代化工*, 2024, 44(2): 25-31, 36.
- [24] Karim A, Rehman A, Feng J G, et al. Alginate-based nanocarriers for the delivery and controlled-release of bioactive compounds[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 307: 102744.
- [25] 陈小芳, 郑国爽, 李茂源, 等. 可注射海藻酸钠水凝胶的制备及应用[J]. *中国组织工程研究*, 2024, 28(5): 789-794.
- [26] Yan P L, Lan W Q, Xie J. Modification on sodium alginate for food preservation: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2024, 143: 104217.
- [27] Wang C M, Shan S J, Yang Z Y, et al. Synchronous sequestration of inorganic and organic phosphorus from eutrophic surface water and sediments via recoverable La-CaO₂ @ HNTs/SA hydrogel beads [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156593.
- [28] Xu J X, Wang D D, Yang J M, et al. Efficient recovery of rare earth elements from acidic wastewater by a green β -CDs-functionalized nanosponge [J]. *Small*, 2024, 20 (48): e2404002.
- [29] Qin G, Song X Y, Chen Q, et al. Novel durable and recyclable Cu @ MoS₂/polyacrylamide/copper alginate hydrogel photo-Fenton-like catalyst with enhanced and self-regenerable adsorption and degradation of high concentration tetracycline [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 344: 123640.
- [30] Yu T R, Liu G H, Nie T Q, et al. Pt-loaded CoFe-layered double hydroxides for simultaneously driving HER and HzOR [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(19): 14937-14946.
- [31] Yao R, Wu Y, Zhang K, et al. Lattice strain induced by trace Pt single atoms in nickel for accelerating industrial hydrogen evolution [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 98: 503-511.
- [32] Yuan M G, Gong M Q, Huang H, et al. Bubble-propelled plasmon-reinforced Pt-ZnIn₂S₄ micromotors for stirring-free photocatalytic water purification [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(22): 5725-5734.
- [33] Li Y M, Yang L, He H J, et al. In situ photodeposition of platinum clusters on a covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1).
- [34] Li Q Q, Liu L T, Huo H Q, et al. Nanosized Janus AuNR-Pt motor for enhancing NIR-II photoacoustic imaging of deep tumor and Pt²⁺ ion-based chemotherapy [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 7947-7960.
- [35] Ying Y L, Pourrahimi A M, Sofer Z, et al. Radioactive uranium preconcentration via self-propelled autonomous microrobots based on metal-organic frameworks [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 11477-11487.
- [36] Khoe S, Moayeri S, Charsooghi M A. Self-/magnetic-propelled catalytic nanomotors based on a Janus SPION @ PEG-Pt/PCL hybrid nanoarchitecture: Single-particle versus collective motions [J]. *Langmuir*, 2021, 37(36): 10668-10682.
- [37] 张恩榕, 扶勇, 李园春, 等. 水热合成 PbTiO₃-TiO₂ 微米片复合材料及其光催化降解有机物的应用 [J]. *浙江理工大学学报(自然科学)*, 2024, 51: 300-309.
- [38] Tian X X, Zhu H S, Meng X, et al. Amphiphilic calcium alginate carbon aerogels: broad-spectrum adsorbents for ionic and solvent dyes with multiple functions for decolorized oil-water separation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(34): 12755-12767.
- [39] Li Y S, Wang Z S, Wang X Y, et al. Fe³⁺-citric acid/sodium alginate hydrogel: A photo-responsive platform for rapid water purification[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 269: 118269.
- [40] Liu J, Li J, Wang G, et al. Bioinspired zeolitic imidazolate

framework (ZIF-8) magnetic micromotors for highly efficient removal of organic pollutants from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 555: 234-244.

[41] Yang W N, Li J, Lyu Y S, et al. Bioinspired 3D hierarchical BSA-NiCo₂O₄ @ MnO₂/C multifunctional micromotors for simultaneous spectrophotometric determination of enzyme activity and pollutant removal [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 309: 127294.

[42] Chen L, Yuan H, Chen S Q, et al. Cost-effective, high-yield production of biotemplated catalytic tubular micromotors as self-propelled microcleaners for water treatment [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(26): 31226-31235.

[43] Gan Q B, Zhang J W, Wang J L, et al. BioTemplated Fe³⁺-doped g-C₃N₄ heterojunction micromotors for the degradation of tetracycline through the photo-Fenton reaction [J]. Catalysts, 2024, 14(9): 579.

[44] Hwang J, Yang H M, Lee K W, et al. A remotely steerable Janus micromotor adsorbent for the active remediation of Cs-contaminated water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 416-422.

[45] Maria-Hormigos R, Mayorga-Martinez C C, Pumera M. Soft magnetic microrobots for photoactive pollutant removal[J]. Small Methods, 2023, 7(1): 2201014.

[46] Yan Y Q, Zhou X H, Jin W, et al. Preparation of CoS₂/Fe/SA hydrogel spheres with Fe²⁺ slow-release effect to improve Fenton reaction efficiency[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 502: 158188.

[47] Cui X L, Li J, Ng D H L, et al. 3D hierarchical ACFs-based micromotors as efficient photo-Fenton-like catalysts [J]. Carbon, 2020, 158: 738-748.

[48] Xing N N, Lyu Y S, Zhao W L, et al. Micromotor-assisted bifunctional platform for efficient detection and removal of aniline[J]. Environmental Science: Nano, 2024, 11(7): 3162-3177.

[49] Yang X H, Liu C Z, Gao S, et al. A novel bio-template route to synthesize enzyme-immobilized MOF/LDH tubular magnetic micromotors and their application in water treatment [J]. Environmental Science: Nano, 2024, 11(3): 1142-1156.

[50] Wang K, Ma E H, Cui H H, et al. Bioinspired self-propelled micromotors with improved transport efficiency in the subsurface environment for soil decontamination[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(52): 2307632.

团队介绍

微纳米机器人研究团队专注于微纳马达的设计及其应用研究,尤其在环境净化领域开展了深入探索。团队目前拥有硕士生导师 1 名,在读硕士研究生 6 名,留学生研究生 1 名及本科生若干名。近三年,团队在 *Advanced Materials*、*Angewandte Chemie International Edition*、*Small* 等国际期刊发表多篇论文,具有一定的学术影响力。

应玉龙,浙江理工大学材料科学与工程学院副教授。2012 年,获得浙江大学学士学位,2017 年获得浙江大学材料科学与工程学院博士学位。2018 年,以高级科学家身份加入捷克布拉格化工大学先进功能微纳机器人中心,开展科研工作。2021 年,全职加入浙江理工大学材料科学与工程学院,从事科研与教学工作。研究重点是利用 MOF 和刺激响应材料进行环境修复的微/纳米马达设计和应用研究。已发表 SCI 论文 50 余篇,ESI 高被引论文 3 篇,参编 RSC 著作 1 本,授权国家专利 1 个,累计引用次数 6000 余次,H-index 38 (Google Scholar)。相关研究工作曾得到 BBC 等媒体报导,现主持浙江省自然科学基金项目 2 项,国家自然科学基金青年基金 1 项,主持及参与企业横向研发 3 项。

(责任编辑:张会巍)