

铁掺杂纳米二氧化钛介孔材料的合成、结构与性能

丁士文, 李梅, 王利勇, 王静

(河北大学化学与环境科学学院, 071002, 河北保定)

摘要: 以 TiCl_4 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等为原料, 以有机大分子表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵)为模板和结构导向剂, 采用水热法制备出铁掺杂纳米 TiO_2 介孔材料. X 射线衍射分析结果表明, 产品为锐钛矿结构. 透射电镜观察发现样品为球形, 粒径约为 10~15 nm, 颗粒之间显示出无序孔道. N_2 吸附-脱附等温线形状为 Langmuir IV 型, 是典型的介孔结构吸附-脱附等温线, 其最可几孔径为 20 nm. 利用该纳米 TiO_2 介孔材料作为光催化剂对有机染料进行了吸附和降解实验, 发现介孔材料比非介孔材料对染料具有更强的吸附性和降解效果, 在日光照射 60 min 后对藏蓝染料的降解率达到了 100%.

关键词: 铁掺杂; 纳米二氧化钛; 介孔材料; 光催化

中图分类号: X701.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)09-1184-05

Preparation, Structure and Photocatalytic Property of Iron-Doped Nano- TiO_2 Mesoporous Materials

DING Shiwen, LI Mei, WANG Liyong, WANG Jing

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: Taking TiCl_4 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the raw materials, surfactant CTAB as the templet and structure-directing agent, nano- TiO_2 mesoporous materials doped with Fe were synthesized by hydrothermal method. The as-synthesized titania was characterized by XRD, TEM and N_2 adsorption-desorption isotherm. It is found that the particles get primarily spherical and well dispersed with anatase phase, the crystallite size is approximately within the range of 10-15 nm, and the pore structure among particles appears as mesoporous texture lacking long-range order with the most probable aperture about 20 nm. Compared with ordinary nano-sized powder, the mesoporous materials are endowed with much higher adsorption capability and decolorization rate for dye. Being irradiated under the sunlight for 60 min, the compound completely degrades the blue dye.

Keywords: iron-doping; nano- TiO_2 ; mesoporous material; photocatalysis

1992 年, Mobil 公司的科学家们首次在《Nature》上报道利用超分子模板合成出了新型介孔 SiO_2 材料, 命名为 M41S 系列, 孔的大小可以通过改变表面活性剂的烷基链长来加以控制. 此后, 有关介孔材料的研究得到迅速发展, 近年对介孔材料的研究已拓展到合成非硅基氧化物介孔材料^[1-4]. 由于纳米 TiO_2 具有优异的光催化性能, 因而 TiO_2 介孔

材料已成为研究热点之一^[5-6]. 相对于普通纳米材料, 介孔材料的孔道结构和大的比表面积有利于被降解物、水和羟基在光催化材料表面吸附, 水和羟基可与催化剂表面的光激发空穴反应产生羟基自由基, 而羟基自由基一旦产生会立即与有机分子反应, 因此可以大大提高其光催化效率. 另外, 过渡金属离子的掺杂可以促使 TiO_2 光生电子和空穴的分离,

提高光催化活性。

本文在水热条件下合成出铁掺杂的 TiO_2 介孔材料,借助该材料的介孔效应和掺杂效应,双向提高了催化剂的光催化性能,在太阳光下短时间内完成了对染料的完全降解。

1 实验

1.1 仪器和药品

本实验所用的 TiCl_4 、氨水、 FeCl_3 、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等均为国产分析纯试剂,水为去离子水。主要仪器有:Y-2000型X射线衍射仪,电压为30 kV,电流为20 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, $\lambda = 1.54178 \text{ nm}$,扫描速度为 $0.06 (^\circ)/\text{s}$;JEM-1000SX透射电子显微镜,其专用铜网的一侧用聚乙烯醇缩甲醛溶液处理,镀上一层厚30 nm的有机透明薄膜,将极少量样品沾在膜上,放入仪器中进行测试,电压80 kV;DT-40热分析仪,升温速度为 $20 ^\circ\text{C}/\text{min}$;UV-1200紫外-可见分光光度计;ASAP2020全自动比表面及孔隙度分析仪, N_2 相对压力(p/p_0)为 $0.02 \sim 1.0$,气体流量不大于 $100 \text{ mL}/\text{min}$, N_2 纯度(质量分数)不低于99.99%;BRANSON-BUT-2030-25-06型超声波清洗槽;实验室合成设备,如高压反应釜等。

1.2 介孔 TiO_2 的合成

称取一定量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配置水溶液,量取适量 TiCl_4 滴于上述溶液中,再加入适量表面活性剂CTAB,搅拌使之溶解,然后用氨水中和至呈弱碱性,得到白色浆状物。在 $120 \sim 200 ^\circ\text{C}$ 反应5 h,样品经抽滤、洗涤, $100 ^\circ\text{C}$ 烘干, $400 ^\circ\text{C}$ 焙烧,得到铁掺杂纳米 TiO_2 介孔材料。详细制备方法及铁掺杂量对材料性能的影响可参见文献[7]。

按照上述过程,不加入表面活性剂,可制得非介孔铁掺杂纳米 TiO_2 。

1.3 光吸收性能测试

取5 mg介孔 TiO_2 粉末分散在50 mL去离子水中,超声波震荡处理15~20 min,用紫外-可见分光光度计测定样品的吸光度。

1.4 对染料的吸附性能测试

配制50 mg/L的藏蓝染料溶液,取200 mL置于烧杯中,分别加入25 mg介孔纳米 TiO_2 与非介孔纳米 TiO_2 ,在暗处磁力搅拌下进行吸附,10 min后取样,在紫外-可见分光光度计上将其 $A-\lambda$ 曲线进行全波段(200~800 nm)扫描,测定溶液吸光度。

1.5 光催化性能

取50 mg/L的藏蓝染料溶液200 mL置于1 L的烧杯中,在避光处将0.1 g纳米介孔 TiO_2 加入到染料溶液中,然后放在太阳光下照射。每隔一定时间取上清液,测试其吸光度,并在紫外-可见分光光度计上将其 $A-\lambda$ 曲线进行全波段(200~800 nm)扫描,记录该染料溶液最大吸收波长处的吸光度,测定降解率。降解效果以降解率 D 表示

$$D = (A_0 - A)/A_0$$

式中: A_0 为染料溶液的初始吸光度; A 为染料溶液的最终吸光度。

2 结果与讨论

2.1 样品的差示扫描量热法(DSC)分析

表面活性物质作为形成介孔的模板剂,在样品干燥后需要灼烧脱除。为了确定合适的焙烧温度,取合成的样品进行DSC测试,对样品在程序升温过程中热效应的变化进行观察。图1为样品的DSC曲线,可以看出温度从室温开始升高, $102.4 ^\circ\text{C}$ 左右所对应的曲线存在一个吸热峰,这主要是由于样品中游离或结合的水分挥发所致,而 $200 \sim 400 ^\circ\text{C}$ 范围内的放热峰则为加入的表面活性剂CTAB氧化挥发所致。

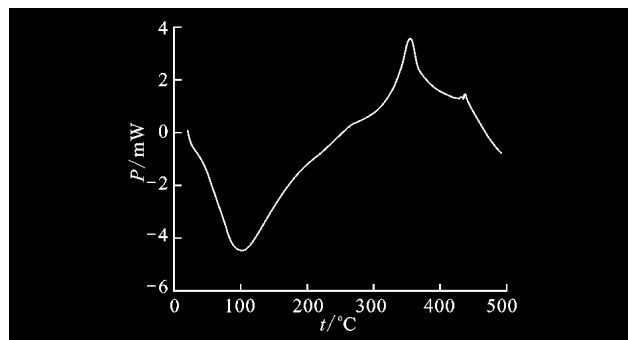
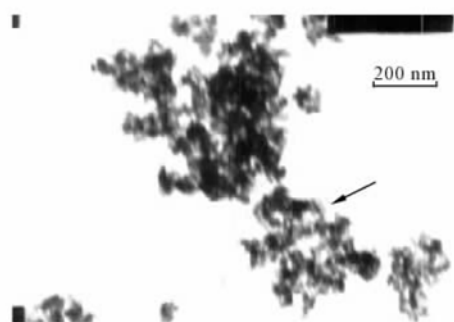


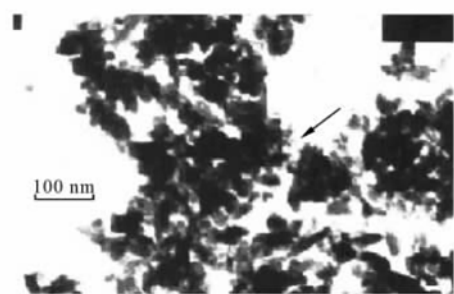
图1 样品的DSC曲线

2.2 焙烧温度对孔形貌的影响

为了进一步确定样品的焙烧温度,对 $400 ^\circ\text{C}$ 、 $500 ^\circ\text{C}$ 焙烧的样品进行了透射电镜(TEM)分析,结果见图2。从图2a中可以看到颗粒分散比较均匀,粒径约为10~15 nm之间,颗粒之间排列出蠕虫状孔道,孔径分布较窄,约集中在20 nm左右,这和BET计算结果是一致的。样品经过 $500 ^\circ\text{C}$ 焙烧后(见图2b),孔出现坍塌现象,这主要是因为焙烧温度越高,则孔壁的结晶度越大,越容易引起晶胞收缩,从而使介孔孔壁塌陷。因此,焙烧温度选择 $400 ^\circ\text{C}$ 为宜。



(a) 400 °C 焙烧样品



(b) 500 °C 焙烧样品

图2 不同温度焙烧样品的 TEM 照片

2.3 X 射线衍射(XRD)分析

对 400 °C 焙烧后的样品进行 XRD 物相分析(见图 3),结果与 JCPDS 标准卡片 21-1272 一致,表明介孔结构的存在未影响样品的晶体结构,产物仍为四方晶系锐钛矿结构。

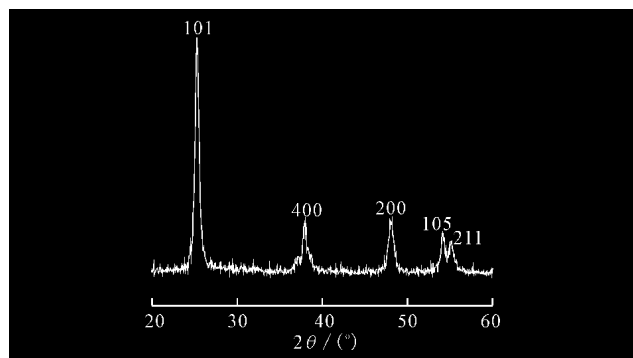
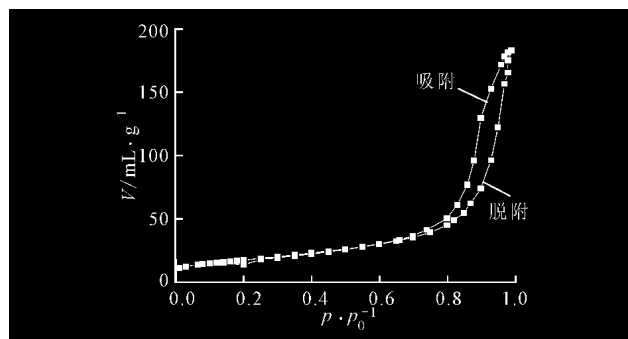


图3 400 °C 焙烧样品的 XRD 图谱

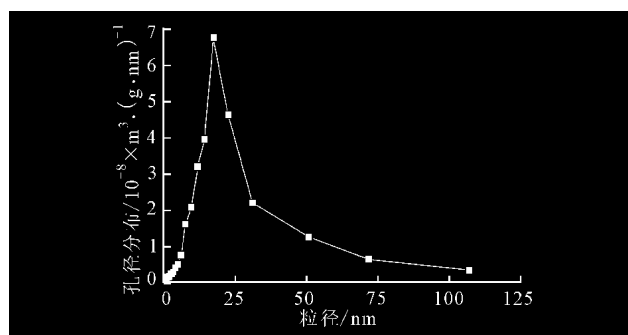
2.4 N₂ 吸附-脱附与孔径分布

图 4 为经 400 °C 焙烧后 TiO₂ 的低温 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。吸附-脱附曲线的形状为 Langmuir IV 型曲线,是典型的介孔结构吸附-脱附等温线。吸附曲线的起始部分对应于在较低的相对压力($p/p_0 < 0.7$)下介孔表面的单层吸附,在相对压力为 0.7~1.0 范围内产生的突跃是由于介孔内的 N₂ 冷凝造成的,同时也表明其具有孔径分布较窄、两端都开放的直筒型孔道,曲线中所形成的滞

后环也证明了介孔结构的存在。图 4b 是用 BJH 方法对吸附-脱附等温线进行计算后得到的孔径分布曲线,其最可几孔径在 20 nm 左右,BET 计算的比表面积为 98.23 m²/g。



(a) 吸附-脱附曲线



孔径分布曲线

图4 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

2.5 表面活性剂用量对形成介孔 TiO₂ 的影响

作为合成介孔材料的模板剂,表面活性剂的用量是影响介孔结构形成的另一个重要因素。为此,我们合成了一系列添加不同量 CTAB 的 TiO₂,并对其结构及性能进行了探讨。图 5 中示出了加入不同量 CTAB 的产物经焙烧后的 TEM 照片。从图 5a 中可以看到,材料已经有了孔的雏形,但还没有形成完全的孔道。可能的原因是:表面活性剂用量虽然刚好达到临界胶束浓度(CMC)的要求,但由于在溶剂中 CTAB 与无机物前驱体并不能够完全反应,并且在洗涤过程中会洗掉一部分,所以形成的孔道不完全。当 CTAB 用量增加,超过了溶剂中的 CMC 时,前驱体与 CTAB 通过液相中的协同自组装,形成了有机-无机复合体,图 5b 是经过焙烧去除表面活性剂后的宏观结构照片,可以看出材料具有较大的孔隙率 and 无序介孔结构。随表面活性剂添加量的继续增加,产品焙烧后粒子排列形成的无序孔仍然保持得较好,但已出现少量的塌陷现象,如图 5c 所示。当表面活性剂浓度过高时,体系中将形成大量胶束,形成的胶束越多,无机物在上面团聚的空间就越少,因此形成的介孔相的孔壁就很薄。对于本身具有比较高

晶格能的 TiO_2 来说,焙烧过程中没有定型的孔壁结晶,同时有机表面活性剂燃烧产生大量的热和水气,太薄的孔壁不能承受如此巨大的压力而很快塌陷,在图 5d 中,形成的孔已经不完整。

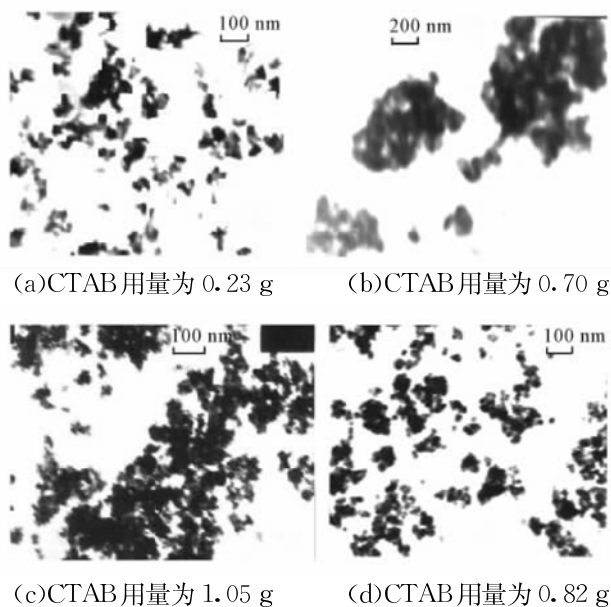


图 5 不同 CTAB 用量制备的介孔 TiO_2 的 TEM 照片

为了进一步考察表面活性剂的用量,测定了采用不同量的表面活性剂合成的介孔 TiO_2 的紫外-可见光吸收性能,如图 6 所示。曲线 O 为未加 CTAB 合成的产品的吸收谱,曲线 A~E 分别为加入达到 1 倍、2 倍、3 倍及更多倍 CMC 所需 CTAB 用量的产品的吸收谱,可以看出:加入 CTAB 后形成的掺杂介孔 TiO_2 在紫外、可见光区的吸收值均明显高于普通纳米材料,而且样品的吸光度随着 CTAB 量的增加先增大后减小,同样说明表面活性剂用量存在着一个最佳值。因此,选择合适的表面活性剂浓度至关重要,本实验选择 3 倍 CMC 时的表面活性剂用量(0.70 g)。

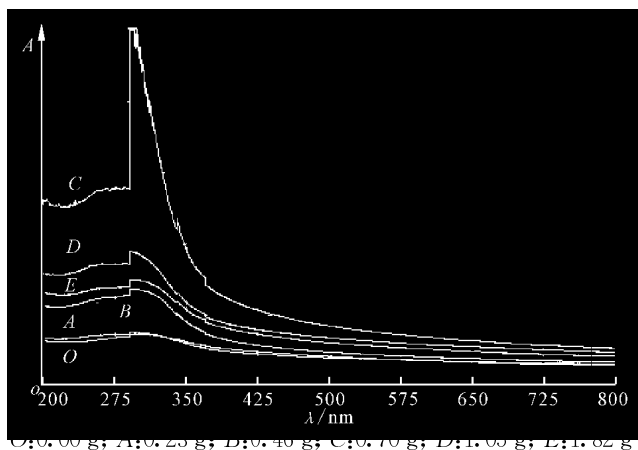
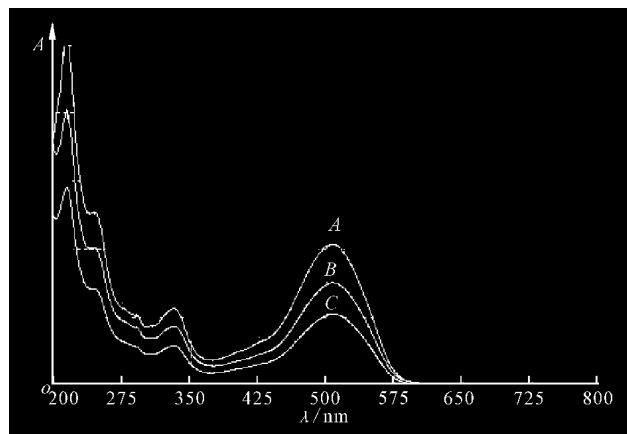


图 6 不同 CTAB 用量制备的 TiO_2 的光吸收图谱

2.6 TiO_2 介孔材料与非介孔材料的吸附性能

图 7 为藏蓝染料溶液在不同情况下的紫外-可见光吸收图谱。从图中可以看到,介孔 TiO_2 的吸附能力显著增强,这主要是因为介孔材料具有大的比表面积和大量的孔道,使其具有更高的吸附能力。



A:未吸附; B:非介孔纳米 TiO_2 吸附; C:介孔纳米 TiO_2 吸附

图 7 藏蓝染料溶液的 A-λ 扫描谱线

2.7 光催化性能

图 8 为铁掺杂介孔 TiO_2 在太阳光照射下对藏蓝染料的降解曲线。从图中可以看出,随着光照时间的延长,降解率逐渐提高,60 min 时接近 100%,而同样比例的铁掺杂非介孔材料则需要 180 min 才能使藏蓝染料的降解率接近 100%^[8]。

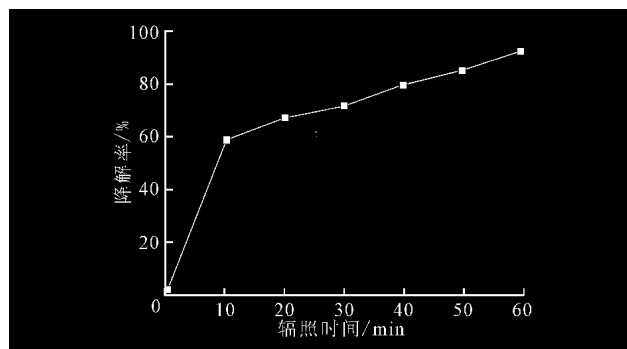


图 8 铁掺杂介孔 TiO_2 对藏蓝染料的降解曲线

3 结 论

以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铁源, TiCl_4 为钛源, CTAB 为模板,采用低温低压水热法合成了一系列铁掺杂的纳米 TiO_2 介孔材料。合成的产品比普通纳米 TiO_2 具有更高的吸附性能,利用掺杂和介孔的双重作用,显著提高了催化剂的光催化效率。

参考文献:

- [1] HE Xun, DAVID A. Recent advances in synthesis and

- application of transition metal containing mesoporous molecular sieves [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 214-229.
- [2] YANG Peidong, ZHAO Dongyuan, MARGOLEDE D I, et al. Generalized syntheses of large pore mesoporous metal oxides with semi crystalline frameworks [J]. *Nature*, 1998, 396(November): 152-155.
- [3] ANTOMELLI D M. Synthesis of macro-mesoporous niobium oxide molecular sieves by a ligand-assisted vesicle templating strategy [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 33: 209-214.
- [4] 雷家珩, 熊洪超. 非硅系介孔材料及其应用[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(8): 1003-1007.
LEI Jiayan, XIONG Hongchao. Non-siliceous mesoporous materials and their applications [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(8): 1003-1007.
- [5] 于宏燕, 杨儒, 李敏, 等. TiO_2 介孔材料合成及应用[J]. *材料导报*, 2003, 17(3): 27-32.
YU Hongyan, YANG Ru, LI Min, et al. Synthesis and applications of mesoporous titania [J]. *Material Review*, 2003, 17(3): 27-32.
- [6] 范小星, 于涛, 邹志刚. 介孔 TiO_2 的材料合成及其在光催化领域的应用[J]. *功能材料*, 2006, 37(1): 6-10.
FAN Xiaoxing, YU Tao, ZOU Zhigang. The synthesis of mesoporous TiO_2 and its application in photocatalysis [J]. *Journal of Functional Materials*, 2006, 37(1): 6-10.
- [7] 丁士文, 李梅, 王利勇, 等. 微波反应制备纳米 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料及其光催化性能 [J]. *河北大学学报*, 2005, 25(1): 38-41.
DING Shiwen, LI Mei, WANG Liyong, et al. Microwave synthesis and photocatalysis of nano- $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Hebei University*, 2005, 25(1): 38-41.
- [8] 丁士文, 李梅. 水热合成纳米 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料及其光催化性能[J]. *功能材料*, 2004, 35(S1): 1998-2000.
DING Shiwen, LI Mei. Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of nano- $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Functional Materials*, 2004, 35(S1): 1998-2000.

(编辑 葛赵青)

[文摘预登]

考虑应变率效应的复合材料层合板冲击动态响应

黄桥平¹, 赵桂平², 卢天健³

(1. 西安交通大学土木工程系, 710049, 西安; 2. 西安交通大学航天航空学院, 710049, 西安;
3. 西安交通大学强度与振动教育部重点实验室, 710049, 西安)

基于对分离式霍普金斯压杆试验结果的分析,建立了 T300/epoxy 复合材料考虑应变率效应的黏弹性本构模型,并将该本构模型引入到有限元分析软件 LS-DYNA 中,对 T300/epoxy 复合材料层合板进行了冲击动态响应模拟计算,计算结果与试验结果吻合较好,验证了这种本构和有限元模型的有效性.从层合板抗冲击性能的角度提出了有效冲击时间的概念,探讨了考虑应变率效应时复合材料层合板在高速冲击下有效时间内不同位置的应力(应变)分布、挠度随冲击速度的变化等动态响应规律.分析发现:最大正应变和层间剪应力沿层合板边长方向的衰减先快后慢,衰减速度明显变小的范围大约在距弹着点 20 mm 附近;在相同冲击速度条件下,层合板的挠度随冲击点距离的增大而减小,在 2 个垂直方向上挠度分布规律基本相同,层合板表现出整体变形的对称性;存在冲击影响域,在一定范围之外(10 mm),冲击速度高时层合板的挠度反而小,冲击影响域也小.