

掺 Ag 量对绢云母负载纳米二氧化钛性能的影响

何早阳, 吕 珺, 吴玉程, 郑治祥, 徐光青

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 以绢云母为载体, 采用水解—沉淀法制备出了绢云母负载纳米 TiO_2 粉体 (TiO_2/M), 在粉体表面沉积不同量的 Ag_2CO_3 , 经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧, 制得不同掺 Ag 量的绢云母负载 TiO_2 光催化剂, 采用 TG、XRD、SEM、EDS、UV 等手段对样品进行了性能表征; 并以日光色镉灯为光源, 甲基橙为模拟污染物检测其光催化活性, 研究了 Ag 的掺杂量对粉体中 TiO_2 晶相结构、粒度和光催化性能的影响。结果表明: 纳米 TiO_2 均匀负载在绢云母上形成包覆层, Ag 的掺杂抑制了 TiO_2 晶粒的长大, 减缓锐钛矿向金红石相的转变, 同时 Ag 的掺杂形成新的能级结构, 随 $\text{Ag}^+/\text{Ti}^{4+}$ 摩尔比的增加, 样品对光的吸收边逐渐红移至 $440\sim 520\text{ nm}$, 具有明显的可见光响应, 当 $\text{Ag}^+/\text{Ti}^{4+}=0.05$ 时, 制得样品对甲基橙的光催化降解率是没有掺 Ag 的样品的 1.5 倍, 相同条件下重复利用 4 次, 该样品 60 min 对甲基橙的降解率仍然可达 34%。

关键词: 二氧化钛; 绢云母; 水解—沉淀; Ag 掺杂; 光降解

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-8192(2010)04-0023-07

Effects of Ag-concentration on Photocatalytic Activities of Ag-doped TiO_2 Film on Mica

HE Zao-yang, LÜ Jun, WU Yu-cheng, ZHENG Zhi-xiang,
XU Guang-qin

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology,
Hefei 230009, Anhui, China)

Abstract: Ag-doped TiO_2/M samples with photocatalytic activity under visible light were directly prepared by hydrolysis-precipitation, where Ag_2CO_3 was the resource of Ag. The as-prepared samples were characterized by TG, XRD, SEM, EDS and UV methods. The photocatalytic activity of the samples were tested by taking methyl orange as pollution models and using the solar dysprosium-color as light source. The results show that: TiO_2 nanoparticles formed a homogeneous fixed coating on the surface of mica. Ag-doping could be beneficial for TiO_2 dispersion and slow anatase to rutile phase transformation. Ag-doped could form a new energy level above the valence band of TiO_2 which can extend the adsorption edge to $440\sim 520\text{ nm}$, and with the compositions ($\text{Ag}^+/\text{Ti}^{4+}=0.05$), the photocatalytic degradation rate of methyl orange can reach 1.5 times higher than those samples without Ag-doping. the degradation rate of methyl orange is still up to 34% when repeated this process four times under the same conditions.

Key words: TiO_2 ; mica; hydrolysis-precipitation; Ag-doped; photocatalytic activity

近年来, 环境污染问题受到广泛关注, 其中水污染也日趋严重。纳米二氧化钛由于其独特的光催化特性, 在废水处理、空气净化、涂料表面自清洁等领

域得到了广泛的应用, 使其成为环保方面有其广阔前景的光催化材料。 TiO_2 光催化剂带隙较宽, 只能被波长不大于 387 nm 的紫外光激发, 而这部分紫外线 ($300\sim 400\text{ nm}$) 只占到达地面上的太阳光能的

4%~6%, 太阳能利用率很低。加之光生电子和光生空穴易于复合, 光量子效率低, 严重制约了 TiO_2 光催化效应的实际应用效率。同时纳米 TiO_2 在制备时容易团聚, 降解后很难从废液中分离回收而重复利用^[1]。为了提高 TiO_2 的光响应范围, 人们通过在 TiO_2 材料中引入一些贵金属或过渡金属离子, 如: Choi 等^[2]研究了 21 种金属离子对 TiO_2 的掺杂效果, 发现 Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Mo^{2+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{2+} 、 V^{4+} 等离子掺杂, 由于过渡金属元素多为变价, 在 TiO_2 中掺杂少量金属离子便可使其形成为光生电子-空穴对的浅势捕获阱, 延长电子和空穴复合的时间, 从而达到提高光催化活性的目的, 在这些掺杂中, Ag 因本身具有一定的光催化能力, 再加上原料制备和原料成本上有一定优势, 被认为是一种比较有工业应用前景的掺杂原料。同时为了避免团聚和方便回收, 研究人员将其负载于各种基体上, 包括非金属矿物材料, 如: 层状结构的蒙脱石, 石墨, 凹凸棒, 云母等^[3~5]。云母具有蕴藏量丰富、成本低廉、比表面积大、吸附性强、化学性质稳定等特点, 同时云母具有极好的可剥分性且晶体在 {001} 解理完全, 可劈成径厚比大的片状, 提供一个平整光滑的基底, 加之其表面羟基的存在, 使其显示出优越的亲水性, 是载体的较好材料。国内外用云母负载纳米 TiO_2 制得云母钛珠光颜料的报道比较多, 而对其光催化性能的研究却相对较少^[5,6]。

本研究中的载体材料为安徽滁州片岩型绢云母, 采用水解-沉淀法制得绢云母负载纳米 TiO_2 粉体, 按不同 $\text{Ag}^+/\text{Ti}^{4+}$ 摩尔比, 在粉体表面均匀沉淀不同量的 Ag_2CO_3 , 干燥后经不同温度焙烧制得具有可见光响应的光催化剂样品, 并研究了 Ag 的掺杂量对样品中 TiO_2 的晶相、光谱特征、微观形貌及光催化降解效果的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 绢云母预处理 称取 325 目的绢云母 30 g 于 1000 mL 烧杯中, 加 900 mL 蒸馏水配制成液固比为 30:1 的悬浊液, 搅拌并加热到 85 °C 后, 加 90 mL 浓 HCl 持续搅拌 30 min, 待温度降到 65 °C 左右时进行洗涤, 抽滤(此温度下, Fe^{2+} 在水中的溶解度最大), 直到滤液中无 Cl^- 后(用 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液检验), 于真空干燥箱中干燥备用。

1.1.2 绢云母负载纳米 TiO_2 粉体的制备 按照四氯化钛: 油相=1:4 (体积比) 配制成一定体积

的四氯化钛油溶液, 其中油相为体积比为 1:1 的油酸与正丁醇混合液; 称取酸处理的绢云母 3 g, 加 60 mL 蒸馏水配成悬浮液, 将其放置在水浴锅中, 搅拌升温到 75 °C 后, 用 1 mol/L 的 HCl 溶液调节其 pH 值为 2~2.5, 向其滴加 60 mL 的 TiCl_4 油溶液, 保持中速搅拌, 每 30 min 加 10 mL 含钛油相溶液, 用 10% 的 NaOH 溶液和 1 mol/L 的 HCl 溶液调节, 使微乳液的 pH 保持在 2~2.5, 继续保温搅拌 45 min 后陈化 1 h, 除去上层油相物质, 用蒸馏水和酒精反复洗涤, 至无 Cl^- 为止(用 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液检验), 于 85 °C 干燥 12 h 备用。

1.1.3 绢云母负载 Ag 掺杂纳米 TiO_2 样品制备 将制得的绢云母负载纳米 TiO_2 在 200 °C 焙烧 30 min。按照 $\text{Ag}^+/\text{Ti}^{4+}$ 的摩尔比配成 100 mL 不同浓度的 AgNO_3 溶液, 将焙烧后的粉体放入该溶液中低速搅拌润湿 30 min, 再按摩尔比 $n\text{AgNO}_3 : n\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2:1$ 加入 Na_2CO_3 溶液, 即在绢云母负载 TiO_2 薄膜上面沉淀一定量 Ag_2CO_3 , 用蒸馏水冲洗后过滤, 将湿粉在 60 °C 干燥备用, 按 10 °C/min 的升温速率, 在 400 °C 焙烧 2 h, Ag_2CO_3 分解, 即制得绢云母负载 Ag 掺杂纳米 TiO_2 样品, 样品标记为 Ag-n-4 (n 为 Ag/Ti 摩尔比, 分别为 0、0.01、0.03、0.05 和 0.07)。

1.2 催化剂的表征

用 WTG 型热重分析仪进行分析, 空气气氛下, 气体流速 20 mL/min, 升温速率 10 °C/min; 用 D/max-rB 型 X 射线衍射(XRD)仪测定样品的相结构(Cu 靶), 扫描范围为 20°~70° (2 θ), 扫描速率为 4°/min; 管电压为 40 kV; 管电流为 100 mA; 用 DUV-3700 型紫外-可见分光光度计及积分球附件检测样品的紫外-可见吸收光谱及光催化活性, 用标准 BaSO_4 参比, 扫描范围 300~800 nm; 用 FE-SEMS-4800 型场发射扫描电子显微镜观察焙烧后样品的表面微观形貌, 加速电压 5 kV, 同时用扫描电子显微镜/X-射线能谱联用仪(FE-SEM/EDS)对样品进行成分定量分布分析; 用 UV-1800 型紫外可见分光光度计检测样品的光催化活性。

1.3 催化剂光催化活性的测定

以甲基橙作为目标降解物进行光催化活性测定, 用量筒量取 80 mL, 浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液置于自制的光催化反应器中, 在磁力搅拌作用下加入 0.5 g 负载样品。待黑暗条件下吸附平衡后, 在 400 W 日光色镝灯(长沙科星光源电器厂)照射下进行反应, 液面距光源 15 cm, 每隔 30 min, 取 3

mL 溶液,离心分离,取上层清液,用 UV-1800 型紫外可见分光光度计测定其在 $\lambda=464\text{ nm}$ 处的吸光度,根据溶液浓度与吸光度成正比可计算不同反应时间的溶液浓度和降解率。低浓度范围内吸光度 A 与浓度 C 之间有很好的线性关系,遵守朗伯-比耳定律^[7],以脱色率(D)来衡量降解程度:

$$D = (C_0 - C)/C_0 = (A_0 - A)/A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 , C , A_0 , A 分别表示溶液的初始浓度及脱色后的浓度、初始吸光度和脱色后的吸光度。

2 结果和讨论

2.1 热重分析

图 1 是 Ag_2CO_3 均匀沉淀绢云母负载纳米 TiO_2 粉体的热重分析结果。

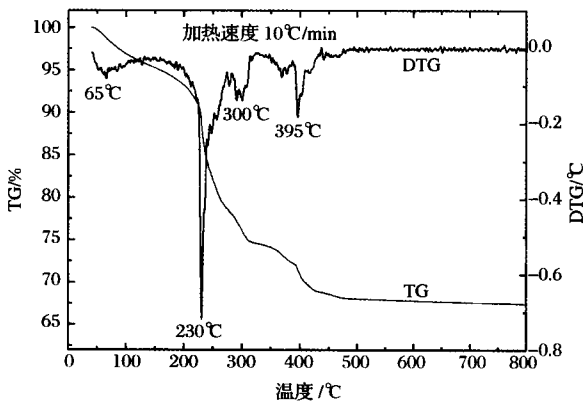


图 1 粉体的 TG-DTG 图

Fig. 1 TG-DTG spectra of powders

从图 1 可以看出,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 之前,有四个连续的质量损失,在微分 DTG 图中可以看到在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有个失重峰,表明在这个温度附近,粉体中物理吸附水逐渐脱除,此后随煅烧温度提高到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 共失重 10% ,在微分 DTG 图中可以看到在 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有个尖锐的失重峰,这是由于在这个温度附近,粉体中所含部分有机物挥发所致;随后在 $250\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重是剩余有机物挥发和 Ag_2CO_3 分解所致; $395\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的失重比较快,该范围内的失重是结合水的脱出和剩余有机物的挥发所造成,伴随着 TiO_2 由无定型向锐钛矿晶型的转变;在 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重很小,是残余的有机物分解所致,在此温度范围内伴随着锐钛矿的晶相缓慢生长和锐钛矿相向金红石相转变的过程。研究表明,样品中 TiO_2 逐渐向金红石相转变,形成混晶结构,而金红石型结构的纳米 TiO_2 与锐钛矿 TiO_2 相比具有较低的光催化活性。

此后随着煅烧温度提高,热失重渐慢,在 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 基本无质量损失,曲线趋于平稳,是剩余锐钛矿的晶粒生长和相变及金红石相晶粒生长过程^[8]。因此,选取 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 作为焙烧温度,研究 Ag 掺量对绢云母负载 Ag 掺杂纳米二氧化钛样品性能的影响。

2.2 样品的 X 射线衍射分析

图 2 为掺 Ag 量不同经焙烧后所制得样品的 XRD 谱图。样品中 TiO_2 的物相为锐钛矿相和金红石相。利用特征 XRD 峰的峰强,采用 Scherrer 公式计算样品中金红石所占的比例分数 x :

$$x = (1 + 0.8 I_A / I_B)^{-1} \quad (2)$$

式中, I_A 和 I_B 分别为锐钛矿相 $2\theta=25.3^\circ$ ((101) 晶面)和金红石相 $2\theta=27.6^\circ$ 时衍射峰的强度。

用 Scherrer 公式求得晶粒平均尺寸(D):

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (3)$$

上式中; k 为常数; λ 为 X 射线的波长; β 为衍射峰的半高宽; θ 为衍射角。

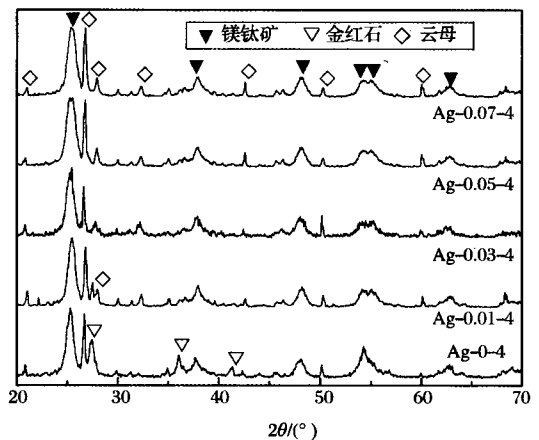


图 2 不同掺 Ag 量 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的样品 XRD 图

Fig. 2 The XRD patterns of sample with different Ag-doped contents calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$

计算得到不同掺 Ag 量样品中 TiO_2 的平均粒径及晶相组成如表 1 所示,结合图 2 可以看出,未能观测到 Ag 的衍射峰,由于在较低掺量下 Ag 颗粒较小,因此 XRD 谱图上看不到其衍射峰。随着 $\text{Ag}^+ / \text{Ti}^{4+}$ 比值的增大,锐钛矿相 TiO_2 的特征衍射峰半高宽逐渐变宽,表明样品中锐钛矿相 TiO_2 的晶粒不断变小,当比值为 0.07 时,样品中 TiO_2 的平均晶粒度由 10.3 nm 减小 8.5 nm ,即掺杂后的 TiO_2 晶粒尺寸比不掺杂的要小,且掺杂 Ag 浓度越大,晶粒越小。同时没有掺 Ag 的绢云母负载 TiO_2 在 $2\theta=27.62^\circ$ 处存在一个金红石的衍射峰,其含量为 21% ,而随 $\text{Ag}^+ / \text{Ti}^{4+}$ 比值的增加,样品中金红石相

衍射峰逐渐减少,当比值为 0.03 时,样品在 $2\theta=20^\circ\sim70^\circ$ 内均为锐钛矿相不同晶面晶相,无金红石相出现。分析原因可能为:由于 Ag^+ 离子半径比 Ti^{4+} 离子半径大,由 Ag_2CO_3 沉淀焙烧分解产生的 Ag^+ 没有进入 TiO_2 晶格而形成稳定结构,在焙烧期间,伴随水分子的蒸发和其它有机物的挥发,这些分散的 Ag^+ 沿着 TiO_2 的晶界逐步从 TiO_2 晶粒的间隙迁移到表面,随着 Ag^+ 离子浓度的增加,扰乱了锐钛矿相 TiO_2 晶界处 Ti^{4+} 离子和 O^{2-} 的分布,这使得锐钛矿相生长过程中晶粒间的相互作用和物质的转移被阻止,导致锐钛矿晶粒晶界移动所需的能量增加。因此在相同焙烧温度下,抑制了锐钛矿相向金红石相的转变,同时导致 TiO_2 晶粒生长速率减慢,使得锐钛矿相晶粒的平均粒径减小。

表 1 掺 Ag 量对样品中 TiO_2 的物理性质的影响

Table 1 Effects of different Ag-doped contents on physical properties of TiO_2 powders

样品 N-n-t	孔隙尺寸/nm	金红石相/%
Ag-0-4	10.3	21
Ag-0.01-4	9.8	13
Ag-0.03-4	9.4	0
Ag-0.05-4	9.0	0
Ag-0.07-4	8.5	0

2.3 样品的紫外-可见光吸收光谱分析

图 3 为不同掺 Ag 量经 400°C 焙烧所得样品的紫外-可见吸收光谱,由图可见,随着 $\text{Ag}^+/\text{Ti}^{4+}$ 比值的增加,样品与绢云母负载 TiO_2 相比,吸收边从 390 nm 逐渐转移到 440 、 470 、 500 、 520 nm ,发生明显的红移,说明掺 Ag 是一个持续的过程。由公式 $\lambda_{\max}=hc/E_g$ (其中 h 为普朗克常数, $6.626\times10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$; c 为光速 $3\times10^8\text{ m/s}$) 可计算出样品中 TiO_2 的能隙分别为 2.82 、 2.63 、 2.48 、 2.38 eV ,均低于纳米 TiO_2 的 3.2 eV ,即掺杂 Ag 可使 TiO_2 的能隙变窄。根据半导体掺杂理论,在复合半导体中,杂质浓度较高时杂质原子相互间比较靠近,因此杂质原子之间的电子波函数发生重叠,使孤立的杂质扩展成为能带,即杂质能带^[9],这个杂质能带使 Ag 掺杂的 TiO_2 比纯 TiO_2 的禁带宽度窄,这将导致 TiO_2 的吸收光谱向可见光方向移动。同时研究表明^[10],纳米 TiO_2 的光催化活性由催化剂中光生电子空穴对的转换效率、电子-空穴对的数量和纳米 TiO_2 掺杂物的电子空穴对的复合率三个因素决定。而适量 Ag 的掺杂能促进光生电子空穴对的分离,同时有效抑制电子空穴的复合,提高对光生电子的转换效率,从

而提高样品对可见光的响应。

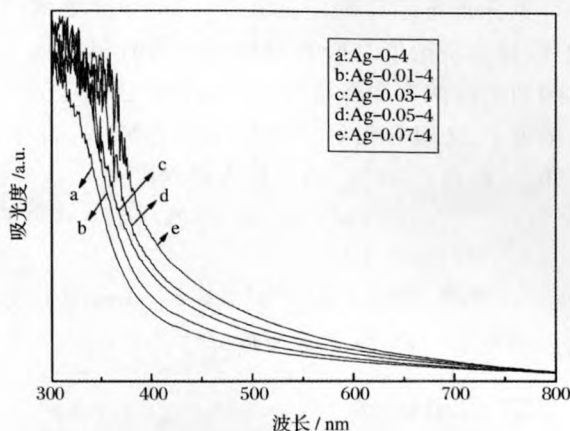
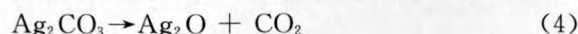


图 3 不同掺 Ag 量经 400°C 焙烧所得样品的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 Diffusing reflectance spectra of powders with different Ag-doped contents calcined at 400°C

2.4 样品的电镜扫描分析

用扫描电子显微镜对绢云母和 Ag 掺杂后的样品进行观察,其形貌如图 4 所示。图 4 中 a, b, c 分别为绢云母负载纳米二氧化钛、样品 Ag-0.05-4 和样品 Ag-0.07-4 的 SEM 照片。从图 a 可以看出,绢云母负载纳米二氧化钛样品中 TiO_2 粒子均匀地分布在片层的云母表面,颗粒大小均匀。由于 TiO_2 的等电点为 2.7 , $\text{pH}<2.7$ 时 Zeta 电位 $\xi>0$,而云母在 $\text{pH}>1$ 时 $\xi<0$,本实验中控制 pH 在 $2\sim2.5$ 之间,在此条件下, TiO_2 和云母带有相反的电荷,靠库仑引力使 TiO_2 颗粒吸附到云母表面形成包覆层,按照酸盐机理,在硅酸盐表面,水合羟基通过羟桥聚合,生成氢氧化物包覆层,由于在包覆层与基体之间形成了化学键,因此包覆层与基体结合牢固,不易脱落^[11]。从图 4b 和图 4c 中可以看到,相同条件下制备的掺 Ag 样品中纳米 TiO_2 颗粒尺寸明显减小,粒度分布较为均匀,颗粒之间有较大空隙呈多孔结构,从而达到增大了薄膜比表面积、提高 TiO_2 薄膜光催化能力的目的。但对比图 4b 和图 4c 可见,随着掺 Ag 量的增加,样品中纳米 TiO_2 出现团聚现象,由于本研究是通过下列反应实现 Ag 的掺杂的:



当 Ag 的浓度较大,沉积的速率较大,掺杂的 Ag 会快速增长,从而出现覆盖或团聚现象,导致比表面积的减小,降低其光催化活性。

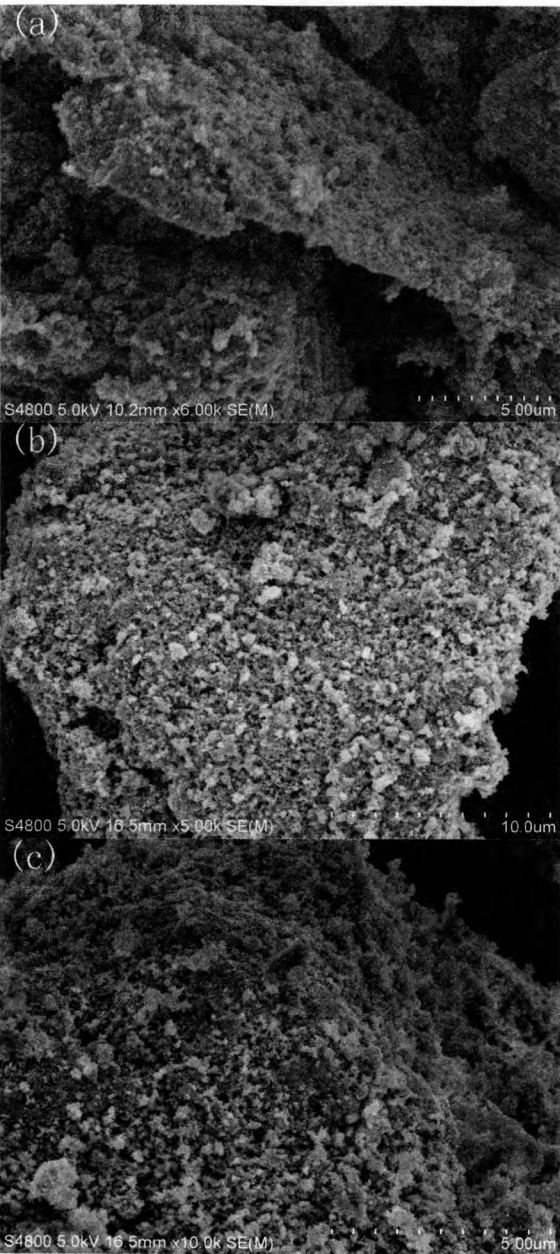


图 4 样品的 SEM 图:(a)样品 Ag-0-4;
(b)样品 Ag-0.05-4; (c)样品 Ag-0.07-4
Fig. 4 Scanning electron microscope (SEM)
photographs of samples

2.5 样品的 EDS 分析

采用 X-射线能谱联用仪,分析样品 Ag-0.05-4 中所有元素含量,选定如图 4(b)中绢云母表面区域。由 EDS 图 5 可明显看到 Ag 和 Ti 的特征峰,经分析换算得到样品微区的化学成分含量如表 2 所示,计算得出云母负载纳米 TiO₂ 复合粒子中,粗略估算 TiO₂ 包覆率为 32.3%,且 Ag⁺/Ti⁴⁺ 摩尔比约为 0.05。

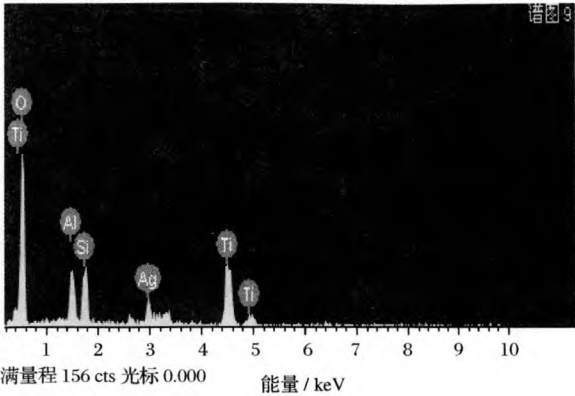


图 5 样品 Ag-0.05-4 的能谱分析
Fig. 5 EDS curve of sample Ag-0.05-4

表 2 样品 Ag-0.05-4 的组成
Table. 2 Component of sample Ag-0.05-4

元素	O	Al	Si	Ti	Ag
wt %	62.49	4.96	6.07	19.38	7.11
x %	81.78	3.85	4.53	8.47	1.38

2.6 样品的光催化活性

2.6.1 掺 Ag 量对样品降解甲基橙的影响 图 6 为最佳焙烧温度下,掺 Ag 量对样品光催化降解甲基橙的影响。从图 6 可以看出,掺 Ag 的绢云母负载纳米 TiO₂ 光催化活性明显高于没有掺杂的样品,数据表明,样品的光催化活性与 Ag 的负载量密切相关,随着掺 Ag 量的增加,样品的光催化活性逐渐提高,当 Ag⁺/Ti⁴⁺ 摩尔比增加为 0.05 时,光照 60 min,对甲基橙的降解率为 69%,提高了 1.5 倍,(而没有掺杂的仅为 44%),主要是因为适量的 Ag 沉积在 TiO₂ 的表面能够成为光生电子的聚集中心,促使光生电子空穴对的分离,吸引空穴向表面移动,有效的提高了光生空穴的利用率,从而提高了光催化反应的效率。但当 Ag⁺/Ti⁴⁺ 摩尔比增加超过 0.05 时,样品的光催化活性开始下降,这主要是因为 TiO₂ 负载催化剂的光催化活性与表面负载金属的形貌密切相关,适量的负载金属能有效地抑制光生电子与空穴复合,延长光生电子的寿命,从而提高其光催化氧化有机物的能力。然而,当负载金属的量增大时,虽然金属可以抑制光生电子与空穴复合,但过多的 Ag 会成为间接复合中心而增加光生电子与空穴的复合,降低羟基自由基含量。另外 Ag 离子覆盖更多的 TiO₂ 表面,会影响样品与甲基橙的接触,同时不利于光电子的激发,阻碍光催化反应进行,从而引起光催化剂活性的降低。

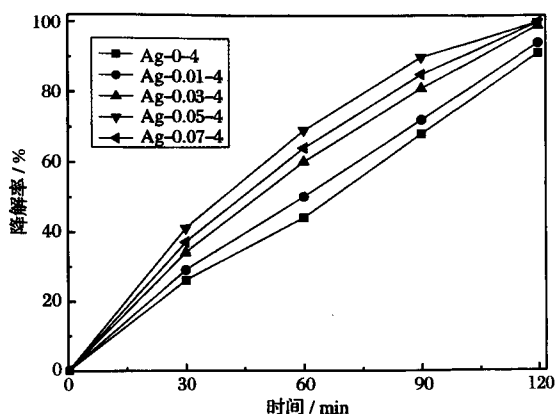


图6 不同掺Ag量对样品光催化降解甲基橙的影响

Fig. 6 Degradation efficiency of methyl orange by catalysts prepared with different Ag-doped contents

2.6.2 样品 Ag-0.05-4 光催化重复利用性能检测

片层状的绢云母负载 Ag 掺杂纳米 TiO_2 的密度较小,投入甲基橙溶液后漂浮或悬浮于甲基橙溶液中,能够充分吸收利用紫外光及可见光,且易于回收处理和再利用。图7为 Ag-0.05-4 样品重复使用时,对甲基橙的降解率曲线,样品重复使用前抽滤分离经 60°C 干燥处理。从图7中可以看到,前3次样品对甲基橙的降解性能没有明显的变化,第4次在光照 60 min 后的降解率仍达到 52%,但第4次和第1次相比,催化性能明显减弱,在光照 60 min 后的降解率达到 34%,降低了 51%,由图中曲线可知降低速率明显加快;前期实验表明绢云母负载 TiO_2 经3次重复利用后降解率降低为 28%。同时相同条件下,实验测得 120 min 纯绢云母对甲基橙的吸附率仅为 0.03%,这一对比实验表明溶液中甲基橙的降解是因纳米 TiO_2 的降解作用而不是绢云母的

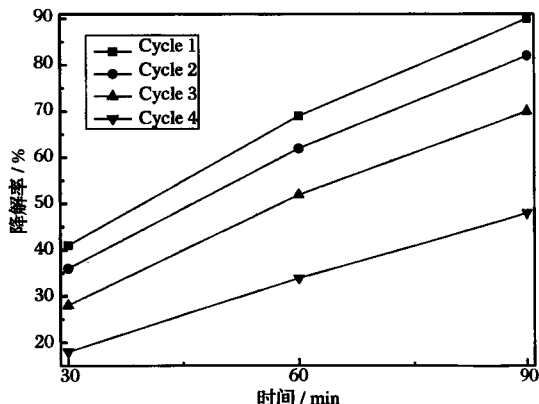


图7 样品 Ag-0.05-4 重复使用对甲基橙的降解率

Fig. 7 Cyclic on the degradation of methyl orange of Ag-0.05-4 sample

吸附。由此可见,适量 Ag 掺杂制备的绢云母负载纳米 TiO_2 ,由于掺杂少量金属离子可使其形成为光生电子-空穴对的浅势捕获阱,延长电子和空穴复合的时间,这样能有效地提高样品的量子产率,大大提高样品的光催化活性的同时,可延长其使用寿命^[12]。

3 实验结论

(1)以绢云母为载体, TiCl_4 为钛源,通过水解—沉淀法,制得了绢云母负载 TiO_2 粉体,在粉体表面沉积不同量的 Ag_2CO_3 ,经 400°C 焙烧,制得不同掺 Ag 量的绢云母负载 TiO_2 光催化剂样品,其 TiO_2 平均粒径为 8.5~10.5 nm。Ag 的掺杂能抑制纳米 TiO_2 晶粒的长大,同时减缓其由锐钛矿相向金红石相转变。

(2)制备的 Ag 掺杂绢云母负载 TiO_2 光催化材料对 440~520 nm 的可见光有明显的响应,当 $\text{Ag}^+/\text{Ti}^{4+}$ 摩尔比为 0.05 时,经 400°C 焙烧 2 h 的样品,纳米 TiO_2 在绢云母表面的负载率大约为 32.3%,Ag 在样品中的含量为 7.11%,其对可见光的吸收边红移最明显为 520 nm,样品对甲基橙的降解能力是纯绢云母负载 TiO_2 光催化剂的 1.5 倍。

(3)径厚比大的片层状结构的绢云母,为 TiO_2 提供了一个平整光滑的基底,降低了纳米 TiO_2 的团聚效应,同时提高了光催化过程中催化剂的可操作性和催化后的易分离回收性。同时适量 Ag 的掺杂能有效延长样品的使用寿命,当 $\text{Ag}^+/\text{Ti}^{4+} = 0.05$ 时,相同条件下样品重复利用 4 次,光照 60 min 对甲基橙的降解率仍可达 34%。

参考文献:

- [1] 康 华,等. Zn、Si 共掺杂纳米 TiO_2 的制备及其光催化性能[J]. 金属功能材料, 2009, 16(6): 25~29.
- [2] Choi W, et al. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. Phys Chem, 1994, 98 (51): 13669.
- [3] 王 慧,等. 天然矿物负载纳米 TiO_2 研究进展[J]. 钛工业进展, 2007, 24(1): 42~44.
- [4] 黄锦峰,等. 膨胀石墨负载纳米二氧化钛光催化剂的制备、表征与其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(3): 325~330.
- [5] 彭书传,等. 负载 TiO_2 凹凸棒石光催化氧化法处理酸性品红染料废水[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(10): 1208~1212.
- [6] Min Ren, et al. Mica coated by direct deposition of rutile TiO_2 nanoparticles and the optical properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103: 230~234.

(下转第 22 页)

同温度条件下金属颗粒的粒径,来测量和分析还原温度对颗粒粒径的影响,实验结果列于表 2。

实验结果显示,随着反应温度的升高,颗粒的平均粒径增大,各温度条件下的平均颗粒粒径如表 2 所示。随着还原温度升高,金属原子的扩散能力增强,金属晶粒容易长大。故随着反应温度的升高,颗粒的平均粒径增大,结合生产效率和后续烧结的要求,确定还原温度为 800 ℃,还原时间为 23 min。

表 2 不同温度下的平均颗粒粒径

Tab. 2 The average particle size at different temperatures

序号	反应温度/℃	平均颗粒粒径/ μm
1	500	3.07
2	600	3.98
3	700	4.17
4	800	4.74
5	900	6.19

2.4 合金粉的 XRD 分析

在还原温度为 800 ℃ 的条件下,合金粉末的 XRD 分析如图 7 所示。由图 7 可知,合金粉末中含

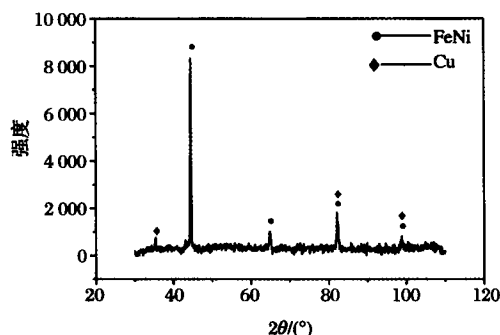


图 7 合金粉末的 XRD 图谱

Fig. 7 The XRD pattern of alloy powder

有 Fe、Cu、Ni,由于 Ag 的含量太少(0.04%),未能在图上显示,由热力学计算可知,在 800 ℃ 时 Ag 已被还原。

3 结 论

(1) 影响 Fe/Ni/Cu/Ag 前驱体粉回收率的主要因素依次为:滴定终点溶液的 pH 值、反应时间、搅拌强度和反应温度。共沉淀法制备 Fe/Ni/Cu/Ag 前驱体粉的最佳工艺条件为:pH 值 11,反应时间 35 min,搅拌强度 2000 rpm,反应温度 30 ℃。

(2) 在氢还原法制备 Fe/Ni/Cu/Ag 合金粉末的过程中,温度越高,转化率随时间的变化越快,金属颗粒的粒径越大。制备 Fe/Ni/Cu/Ag 合金粉末的工艺条件:还原温度 800 ℃,还原时间 23 min。

参考文献:

- [1] 韩风群. 我国粉末冶金机械零件现状[J]. 粉末冶金技术, 1992, (s1): 31~33.
- [2] 高海云, 刘宝钢, 王宏星. 抗菌不锈钢在饮食装备中的应用[J]. 车辆与动力技术, 2004, (3): 57.
- [3] 刘超锋. 整体系抗菌不锈钢材料及其制造技术[J]. 铸造技术, 2007, 28(9): 1262.
- [4] 赵振营. 粉末冶金材料的分类及应用[J]. 河北交通科技, 2006, 3(3): 61~63.
- [5] 李在元, 官洋伟, 翟玉春, 等. 封闭循环氢还原法制备纳米铜粉[J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 627~630.
- [6] 李在元, 刘成雁. 纳米镍粉的氢还原法制备及表征[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006, 27(12s1): 20~22.
- [7] 李在元, 官洋伟. 纳米铁粉的氢还原法制备研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006, 27(12s1): 1~3.

收稿日期: 2009-03-26

(上接第 28 页)

- [7] TO SH IH IK O Kondo, et al. Microstructure and hydrogen absorption-desorption properties of Mg-TiFe_{0.92}Mn_{0.08} composites prepared by wet mechanical milling [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 375: 283~291.
- [8] Yang Juan, et al. Hydrothermal processing of nanocrystalline anatase films from tetraethylammonium hydroxide peptized titania sols [J]. J Eur ceram Soc, 2004 (2): 335~339.
- [9] 谢希德. 固体能带理论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2007.
- [10] S. Rengaraj, et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by

doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 243: 60~67.

- [11] 唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [12] TOM LIEW ICZM. Scaling properties in photocatalysis [J]. Catalysis Today, 2000, 58: 115~123.

收稿日期: 2010-01-28