复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 27 卷 第 6 期 12 月 2010 年
Vol. 27 No. 6 December 2010

文章编号：1000-3851(2010)06-0021-05

碳纤维负载钐掺杂纳米 TiO_2 复合材料的制备与表征

于江伟，朱丽英，杨小平，于运花*

（北京化工大学 材料科学与工程学院，北京市新型高分子制备与加工重点实验室，北京 100029）

摘 要：采用静电纺丝法和热处理工艺制备了纳米碳纤维负载掺杂 1.5%（摩尔分数）Sm 的纳米 TiO_2 复合材料（Sm－TiO_2/CNFs），利用 SEM、EDX、TEM、FTIR 和 XRD 对其组成和结构进行了表征，并以甲基橙为降解对象，考察了 Sm－TiO_2/CNFs 复合材料在紫外光照射下对甲基橙的光催化降解效果。结果表明，掺杂 Sm^{3+} 的 TiO_2 以锐钛矿晶型均匀分散在碳纳米纤维的表面和内部，质量分数为 20%左右；相对于未掺杂的 TiO_2/CNFs 样品，Sm－TiO_2/CNFs 的光催化活性提高约 37%。

关键词：TiO_2；钐掺杂；碳纤维；光催化；静电纺丝

中图分类号：TB332；O643.3 **文献标志码：**A

Preparation and characterization of nanocomposite composed of Sm－doped TiO_2 nanoparticles loaded onto carbon nanofibers

YU Jiangwei，ZHU Liying，YANG Xiaoping，YU Yunhua*

（The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials，Beijing University of Chemical Technology，Beijing 100029，China）

Abstract：The composite of Sm-doped TiO_2 nanoparticles loaded onto carbon nanofibers（Sm－TiO_2/CNFs）was prepared by electrospinning technique and thermal processes. The samples were characterized by SEM，EDX，TEM，FTIR and XRD. The effect of Sm-doping on the photocatalytic activity of the Sm－TiO_2/CNFs composite was investigated by the photocatalytic degradation of methyl orange aqueous solution under UV irradiation. The results show that the CNFs are loaded with about 20% mass fraction of Sm-doped anatase TiO_2 nanoparticles. In comparison with the undoped sample（TiO_2/CNFs），the photocatalytic activity of the Sm－TiO_2/CNFs increases by about 37%.

Keywords：TiO_2；Sm-doping；carbon fibre；photocatalyst；electrospinning

自 1972 年 Fujishima A 和 Honda K[1] 发现 TiO_2 单晶电极具有光照下分解水的功能以来，半导体光催化剂便成为环保领域的一个研究热点。在众多半导体中，TiO_2 以其化学惰性、强氧化能力、低成本和长期稳定性的优点而被认为是最合适、最重要的光催化剂之一[2]。但由于 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV，只能吸收波长小于 387.5 nm 的紫外光，难以有效利用太阳光，而且光生电子-空穴对复合率高，因此限制了它在实际中的应用。离子掺杂是半导体改性常用的一种方法，通过掺杂在 TiO_2 中引入新的活性位置可以提高其光催化活性[3]。稀土元素由于具有独特的 4f 电子结构，易产生多电子组态，因此能提高 TiO_2 的光催化活性[4]。陈俊涛等[5]用不同的掺杂形式制备了 Sm^{3+} 掺杂的 TiO_2 光催化剂薄膜，以甲基橙为目标降解物。结果表明，在各种掺杂形式中以表层 Sm^{3+} 掺杂的薄膜的光催化活性最好。另外，对于 TiO_2 纳米颗粒催化剂来说，易团聚、难回收的缺点限制了其工业应用，因此提出将 TiO_2 负载化。而作为载体应能满足吸附、解吸、内扩散等要求，与 TiO_2 的光催化起协同作用，使其光催化活性提高[6]。Gao Yuan 等人[7]制得了将 TiO_2 和活性碳负载于硅橡胶的光催化材料，由于活性碳优异的吸附能力加快了催化剂对有机物的降解速率，而使催化性能提高。

目前，静电纺丝是制备连续纳米纤维最常用的方法，纳米碳纤维由于其大的比表面积和较好的吸

收稿日期：2009-11-30；**收修改稿日期：**2010-04-06

通讯作者：于运花，副教授，主要研究方向为聚合物基复合材料和纳米功能复合材料 Email：yuyh@mail.buct.edu.cn

附能力而成为理想的负载材料，用来做纳米光催化剂的负载材料既能避免悬浮相光催化剂易凝聚、难回收的弊端，同时又提高了催化剂的光催化性能[8-9]。本文中 TiO_2 的 Sm 掺杂和负载化同时进行，用静电纺丝和溶胶-凝胶法相结合的方法，制备出一种新颖的纳米 Sm－TiO_2/CNFs 复合材料，并对其结构和光催化活性进行了表征分析。

1　实验

1.1　实验原料

N-N-二甲基甲酰胺(DMF)，分析纯，北京北化精细化学品有限公司；钛酸四正丁酯($Ti(OC_4H_9)_4$)，化学纯，北京化学试剂公司；氧化钐，3N，国药集团化学试剂有限公司；冰醋酸，分析纯，北京北化精细化学品有限公司；PAN 原纤维($M_w=10^5$ g/mol，丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和衣康酸的质量百分含量分别为 93.0%、5.3%和 1.7%，UK Courtaulds Co.)。

1.2　样品制备

首先将 2 g PAN 原纤维加入到 20 mL 的 DMF 中，超声至 PAN 完全溶解，然后将 2 mL 的 $Ti(OC_4H_9)_4$ 加入到 2 mL 的冰醋酸及适量硝酸钐(Sm^{3+} 相对于 TiO_2 的摩尔浓度为 1.5%，未掺杂样品中不加硝酸钐)的溶液中混合均匀，在磁力搅拌下，将其缓慢滴加到 PAN 的 DMF 溶液中，继续搅拌 30 min，经过超声搅拌得到金黄色的均匀溶液。将所得溶液在电压为 12 kV，流速 0.3～0.5 mL/h，接收距离为 15 cm 的条件下进行静电纺丝，制备纳米纤维膜，再将所得纤维膜在 250 ℃的空气气氛下预氧化 30 min，然后浸渍在去离子水中2 h，最后将样品在氮气氛围中600 ℃下焙烧 2 h，即得纳米 TiO_2/CNFs 和 Sm－TiO_2/CNFs 复合材料样品。

1.3　样品的表征

用 Hitachi S－4700 扫描电子显微镜(FESEM)观察样品的表面形貌；能谱分析(EDX)是由连接在同一 FESEM 仪器上的 EDAX 系统得到的；用 Hitachi H－800 型透射电镜(TEM) 观察钛化合物在纳米纤维内部的分布情况，加速电压为 150 kV；用 Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪分析纳米纤维的化学组成变化；用 Rigaku D/max 2500VB2＋/PC 型射线衍射仪(XRD)对所制备样品的晶相结构和晶粒尺寸进行分析，Cu K_α 线 ($\lambda=0.154056$ nm)为射线源，管压为 40 kV，管流为 200 mA。

1.4　样品的光催化活性测试[10]

将质量约为 0.2 g 的剪碎的催化剂小片放入反应器中，加入 300 mL 的 25 mg/L 的甲基橙溶液，放入 11 W 的紫外暗箱中接受紫外光照射，缓慢对甲基橙溶液进行电磁搅拌，同时以 30 mL/min 的速率向溶液中通入空气，每隔 30 min 取样 3 mL，离心后取上清液，用 752 紫外可见分光光度计测其吸光度值。根据甲基橙溶液浓度与吸光度之间良好的线性关系，可求得降解过程中甲基橙的光催化降解率：

$$r=(C_0-C)/C_0\times100\%=(A_0-A)/A_0\times100\%$$

式中：A_0 为最大吸收波长下甲基橙初始质量浓度吸光值；A 为最大吸收波长下甲基橙平衡质量浓度吸光值；C_0 为最大吸收波长下甲基橙的初始浓度；C 为最大吸收波长下甲基橙平衡时的浓度。

2　结果与讨论

2.1　纳米 Sm－TiO_2/CNFs 的微观结构分析

图 1 为由静电纺丝制得的 Sm 掺杂 TiO_2 前驱体/PAN 纳米纤维经过预氧化、水解和在氮气保护下 600 ℃焙烧之后，制得的纳米 Sm－TiO_2/CNFs 复合材料的 SEM 和 TEM 照片。由图中可以看出，Sm－TiO_2/CNFs 复合材料以纳米碳纤维为载体，纤维直径为 400 nm 左右，在纤维表面和内部均匀分散着粒径很小的 Sm-TiO_2 纳米颗粒，其平均尺寸在 10～15 nm 之间。

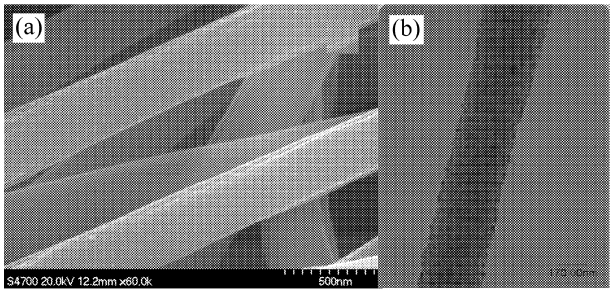

图 1　Sm－TiO_2/CNFs 的 SEM 图(a)和 TEM 图(b)

Fig. 1　SEM (a) and TEM (b) images of Sm－TiO_2/CNFs nanocomposite

图 2 是 Sm－TiO_2/CNFs 与 TiO_2/CNFs 纳米复合材料的 EDX 谱图。从图 2 可看出，Sm－TiO_2/CNFs 的谱图中，除了存在 C、O 和 Ti 元素外，还出现了一个 Sm 的弱峰，由表 1 可以计算出 Sm 掺杂的 Sm－TiO_2/CNFs 复合材料中 O/Ti 摩尔比为 1.62，而无 Sm 掺杂的 TiO_2/CNFs 复合材

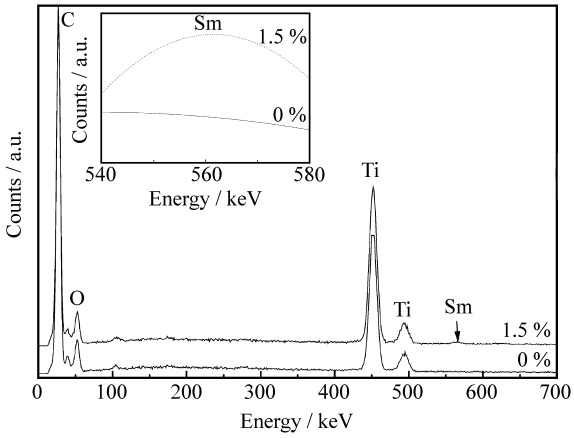

图 2　纳米 TiO_2/CNFs 和 Sm-TiO_2/CNF 复合材料的 EDX 谱图

Fig. 2　EDX spectra of TiO_2/CNFs and Sm－TiO_2/CNFs nanocomposites

表 1　TiO_2/CNFs 和 Sm－TiO_2/CNFs 的表面元素分析

Table 1　Composition of the element content on the surface of TiO_2/CNFs and Sm－TiO_2/CNFs(Atom fraction)

Sample	C	N	O	Ti	Sm
TiO_2/CNFs/%	80.87	2.66	10.78	5.69	0.00
Sm-TiO_2/CNFs/%	81.12	1.07	10.92	6.78	0.11

料中的 O/Ti 摩尔比则为 1.90。这说明在掺杂后的纳米碳纤维的表面由于 Sm 的存在形成了 Sm—O—Ti 键而导致 O/Ti 摩尔比下降，同时由 EDX 的半定量分析可知，纳米 Sm-TiO_2 颗粒约占碳纳米材料表面质量的 20%。

2.2　纳米 Sm－TiO_2/CNFs 表面组成的 XPS 分析

为了分析 Sm^{3+} 的加入对 TiO_2/CNFs 表面组成的影响，对 TiO_2/CNFs 和 Sm－TiO_2/CNFs 中的 O_{1s} 进行了 XPS 分析。在以前的研究[11]中已经分析了以此方法制备的复合材料中的 Ti 是以＋4 价的形式存在的，故在此不做详述。从图 3 可以看到：O_{1s}的谱图中可以看出其峰形不对称，经过分峰可以分为两部分：晶格氧(O_L)和吸附氧(O_H)，其中晶格氧主要对应 TiO_2 晶体中的 Ti—O 键。从图中可以看出，Sm－TiO_2/CNFs 中吸附氧/晶格氧的比例要大于 TiO_2/CNFs 中吸附氧/晶格氧的比例，即 Sm－TiO_2/CNFs 中晶格氧的数量相对减少，而吸附氧的数量相对增多，以此可以推断出，Sm 在 TiO_2 的表面取代了部分晶格氧，从而可能形成 Ti—O—Sm 键。同时，Sm^{3+} 的掺杂也提高了 TiO_2 表面吸附氧的含量，这是因为 Sm^{3+} 的掺杂使得

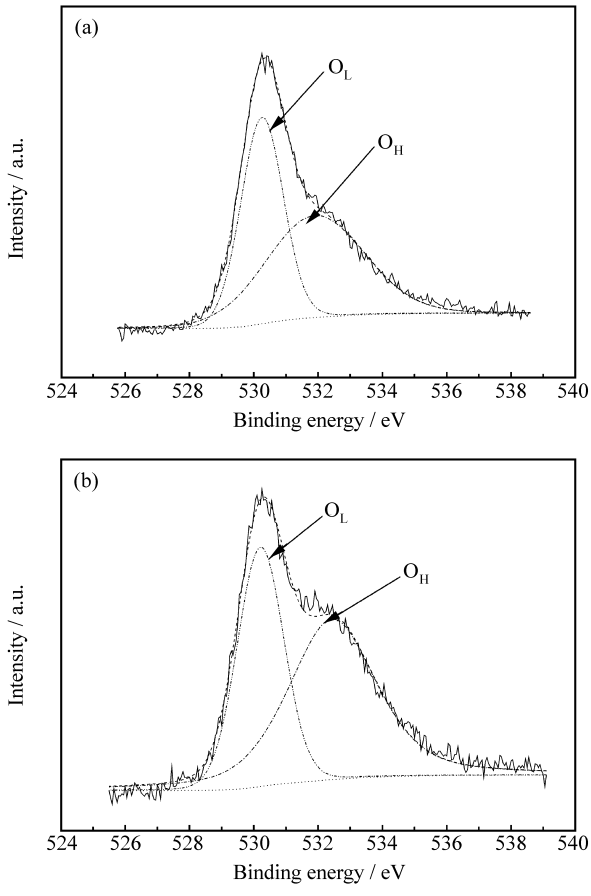

图 3　TiO_2/CNFs(a)和 Sm－TiO_2/CNFs(b)中的 O_{1s}的 XPS 谱图

Fig. 3　O_{1s} XPS spectra of TiO_2/CNFs (a) and Sm－TiO_2/CNFs(b)

TiO_2 表面的氧空穴增多，而吸附氧主要是由氧空穴引起的[12]。吸附氧的增加使得在液相中的 TiO_2 纳米颗粒表面可被电离的 H^+ 羟基化，从光催化机制可知，这有利于提高 TiO_2 的光催化性能[12]。

2.3　纳米 Sm－TiO_2/CNFs 生成过程的红外分析

为了进一步地说明纳米 Sm－TiO_2/CNFs 复合材料在制备过程中元素组成和化学状态的变化，使用 FTIR 技术对电纺、稳定化和碳化阶段的样品进行了表征(图 4)。从图 4 可以看出，经过预氧化处理后，电纺 Sm-$TiO(OAc)_2$/PAN 纳米纤维中许多特征峰发生了变化，其中 —C≡N 伸缩振动峰(2242 cm^{-1})显著减小，而 C ═N—伸缩振动峰(1590 cm^{-1})则显著增强，说明—C≡N 基团发生了环化反应，PAN 内部生成了稳定的梯形结构，而 C—H 伸缩振动峰(2937 cm^{-1})和弯曲振动峰(1450 cm^{-1})也大大减小则说明发生了脱氢反应。N—H 伸缩振动峰(1375 cm^{-1})的出现，说明在预

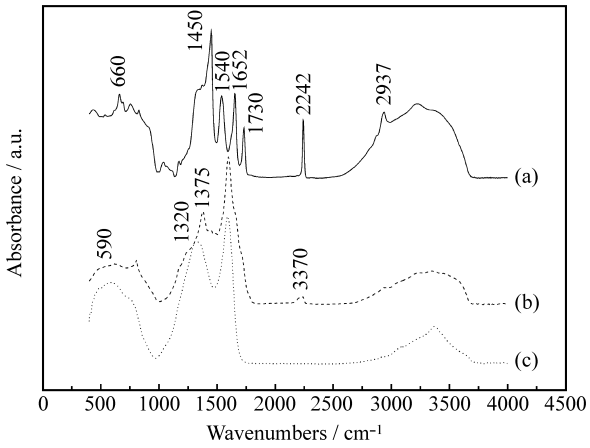

图 4　电纺(a)、稳定化(b) Sm-TiO(OAc)$_2$/PAN 和 600 ℃焙烧(c) Sm－TiO$_2$/CNFs 纳米纤维的 FTIR 谱图

Fig. 4　FTIR spectra of as-spun (a), as-stabilized (b) Sm-TiO(OAc)$_2$/PAN and Sm－TiO$_2$/CNFs nanocomposite (c) calcined at 600 ℃

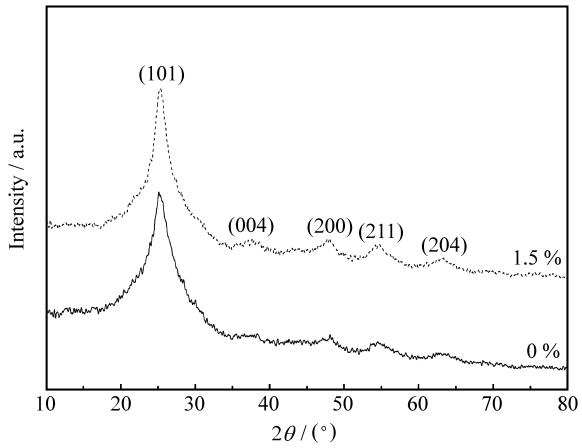

图 5　TiO$_2$/CNFs 和 Sm－TiO$_2$/CNFs 纳米复合材料的 XRD 谱图

Fig. 5　X-ray patterns of TiO$_2$/CNFs and Sm－TiO$_2$/CNFs nanocomposies

氧化反应过程中，脱去的 H 原子被部分 N 原子夺取而生成了 N—H 基团。C ═O 伸缩振动峰(1730 cm^{-1})的消失，可能是由于 PAN 的共聚单体衣康酸的脱除引起的[13]。而 COO$^-$ 对称伸缩振动峰(1450 cm^{-1})和 Ti—O 伸缩振动峰(660 cm^{-1})强度减弱，则说明 TiO(OAc)$_2$ 有部分分解为钛的氧化物[14]。经过 600 ℃焙烧后，Sm－TiO(OAc)$_2$/PAN 转变为 Sm－TiO$_2$/CNFs，从图中可以看出，C—H伸缩振动峰(2937 cm^{-1})、—C≡N 伸缩振动峰(2242 cm^{-1})的特征谱带消失了，C═N—伸缩振动峰(1590 cm^{-1})有所减小，C—N 伸缩振动峰(1320 cm^{-1})则增强。这些都说明了在预氧化阶段未完全环化的 PAN 分子链发生了进一步的环化，从而生成了碳纳米纤维(CNFs)。而 590 cm^{-1} 处的宽峰则是锐钛矿 TiO$_2$ 的特征吸收峰，说明经过 600 ℃的焙烧，钛的前驱体转变为锐钛矿 TiO$_2$，最终生成纳米 Sm－TiO$_2$/CNFs 复合材料。

2.4　纳米 Sm－TiO$_2$/CNFs 复合材料的晶相分析

图 5 为纳米 Sm－TiO$_2$/CNFs 复合材料的 XRD 谱图。从图 5 中可以看出，经 600 ℃焙烧的掺杂与未掺杂的样品均为锐钛矿相 TiO$_2$ 结构，2θ＝25.3°，37.8°，48.05°，55.08°，62.5°都是锐钛矿相的特征峰，分别对应锐钛矿的(101)、(004)、(200)、(211)和(204)晶面的衍射峰；掺杂对晶相几乎没什么影响，但是根据(101)峰的半峰宽以及 Scherrer 公式计算，TiO$_2$/CNFs 中的 TiO$_2$ 晶粒平均尺寸约为 13 nm，而掺杂后的 Sm－TiO$_2$/CNFs 中的 TiO$_2$ 晶粒平均尺寸则约为 10 nm，表明 Sm^{3+} 的掺杂能够抑制碳化过程中 TiO$_2$ 晶粒尺寸的增长[15]。

2.5　纳米 Sm－TiO$_2$/CNFs 的光催化活性的评价

通过光催化降解甲基橙水溶液来评估 TiO$_2$/CNFs 和 Sm－TiO$_2$/CNFs 的光催化活性，如图 6 所示。空白实验为同样条件下未加任何样品时甲基橙的浓度变化。从图中可看到，不加任何样品时，紫外光照对甲基橙的降解影响甚微，而 TiO$_2$/CNFs 和 Sm－TiO$_2$/CNFs 却有明显的降解效果，并且相对于 TiO$_2$/CNFs，Sm－TiO$_2$/CNFs 光催化降解效果明显提高。其原因可解释为：由于 Sm^{3+} 的离子半径(0.109 nm)远大于 Ti^{4+} (0.068 nm)的，因此 Sm^{3+} 很难进入 TiO$_2$ 的晶格并代替钛离子。

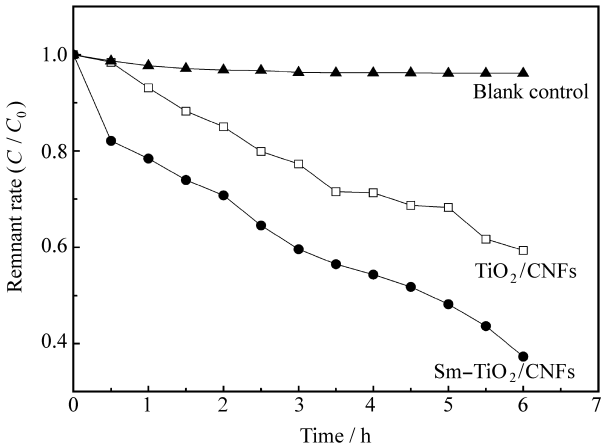

图 6　紫外光照射下不同样品的光催化降解性能

Fig. 6　Photodegradation of methyl orange in the presence of different samples under UV irradiation

而在 Sm-TiO_2 的界面处，Ti^{4+} 能够进入氧化钐内部取代 Sm^{3+} 形成 Sm—O—Ti 键，引起电荷的不平衡，为了弥补这种电荷的不平衡，TiO_2 表面将吸附较多的氢氧根离子，而这些氢氧根离子又与光生空穴反应，生成(·OH)。其结果是，一方面使光生电子和空穴有效的分离，另一方面生成了较多的强氧化性物种(·OH)，从而有效地提高了光催化性能[15-16]。同时，由图 3 也可以看出，Sm-TiO_2/CNFs 表面的吸附氧含量要高于 TiO_2/CNFs 的，这说明 Sm 掺杂促进了 TiO_2 对氧物种的吸附。吸附氧如 O_2 是光生电子的捕获剂，捕获电子后生成的过氧自由基(·O_2)也是强氧化剂。因此，光催化剂表面吸附氧含量的增加有利于光催化反应的进行。与未掺杂的 TiO_2/CNFs 相比，掺杂后的 Sm-TiO_2/CNFs 复合材料的光催化活性提高了约 37%（以光催化降解甲基橙终点时的甲基橙剩余率计）。

3 结 论

（1）利用静电纺丝技术和热处理工艺可同步实现纳米 TiO_2 的 Sm 掺杂改性和负载化，直接获得锐钛矿型 Sm-TiO_2/CNFs 复合光催化剂，其中 Sm 掺杂纳米 TiO_2 颗粒粒度小，且均匀分散在纳米碳纤维的表面和内部。

（2）Sm-TiO_2/CNFs 与未掺杂的 TiO_2/CNFs 相比，Sm^{3+} 掺杂能够有效抑制碳化过程中纳米 TiO_2 颗粒的晶粒增长，增加比表面积，提高 TiO_2 的利用率，同时减少光生电子-空穴对的复合，使光催化活性提高了约 37%。

参考文献：

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.

[2] Zhang L X, Liu P, Su Z X. A new route for preparation of TiO_2/C hybrids and their photocatalytic properties [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 248: 189-197.

[3] Colo'n G, Maicu M, Hidalgo M C, et al. Cu-doped TiO_2 systems with improved photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67: 41-51.

[4] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles [J]. Journal of Catalysis, 2002, 207: 151-157.

[5] 陈俊涛，李新军，杨 莹，等. Sm 掺杂对 TiO_2 薄膜光催化性能的影响 [J]. 催化学报，2004，25(5)：397-402.
Chen Juntao, Li Xinjun, Yang Ying, et al. Effect of Sm^{3+} doping on photocatalytic properties of TiO_2 thin films [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(5): 397-402.

[6] 邹丽霞，丁慧玲，董丽君，等. $WO_3 \cdot H_2O$ 纳米线阵列的制备及其光催化活性 [J]. 复合材料学报，2008，25(2)：123-128.
Zou Lixia, Ding Huiling, Dong Lijun, et al. Synthesis of $WO_3 \cdot H_2O$ nanowire arrays film and its photocatalytic activity [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(2): 123-128.

[7] Gao Y, Liu H T. Preparation and catalytic property study of a novel kind of suspended photocatalyst of TiO_2-activated carbon immobilized on silicone rubber film [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92: 604-608.

[8] Kim S, Lim S K. Preparation of TiO_2-embedded carbon nanofibers and their photocatalytic activity in the oxidation of gaseous acetaldehyde [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84: 16-20.

[9] Teng D H, Yu Y H, Liu H Y, et al. Facile fabrication of heterostructured $TiO_{2-x}N_x$/CNFs as an efficient visible-light responsive photocatalyst [J]. Catalysis Communications, 2009, 10(5): 442-446.

[10] 张敬畅，李 青，曹维良. 超临界流体干燥法制备 TiO_2/Fe_2O_3 和 $TiO_2/Fe_2O_3/SiO_2$ 复合纳米粒子及光催化性能 [J]. 复合材料学报，2005，22(1)：79-84.
Zhang Jingchang, Li Qing, Cao Weiliang. Preparation and photocatalytic properties of TiO_2/Fe_2O_3 and $TiO_2/Fe_2O_3/SiO_2$ nano-composite photocatalyst by supercritical fluid drying [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(1): 79-84.

[11] Zhu L Y, Yang X P, Teng D H, Yu Y H. Effect of samarium on the photocatalytic property of Sm-TiO_2/CNFs composites [J]. Advanced Materials Research, 2009, 79/82: 541-544.

[12] Jing L Q, Sun X J, Xin B F, et al. The preparation and characterization of La doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(10): 3375-3382.

[13] Zhang W X, Liu J, Wu G. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers [J]. Carbon, 2003, 41(14): 2805-2812.

[14] Yoshida M, Prasad P N. Sol-gel-processed SiO_2/TiO_2/poly (vinylpyrrolidone) composite materials for optical waveguides [J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(1): 235-241.

[15] Saif M, Abdel-Mottaleb M S A. Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications [J]. Inorganica Chimica Acta, 2007, 360: 2863-2874.