$Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结的制备及其光催化性能研究

任 旺[1], 李敏娇[2], 张 英[1], 张述林[2*]

（1. 四川轻化工大学化学与环境工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 四川轻化工大学化学工程学院, 四川 自贡 643000）

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备了锐钛矿型 TiO_2, 通过沉淀法成功将 $Ag_2C_2O_4$ 沉积于 TiO_2 表面制备了 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结。采用孔隙比表面分析仪 (BET)、X-射线衍射仪 (XRD) 等对 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结结构和光响应能力进行了表征; 运用表面光电压仪 (SPS) 等对光催化剂的光生电荷分离特性进行了研究; 考察了异质结光催化剂对模拟污染物罗丹明 B 的催化降解性能。结果表明: 当 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 摩尔比为 7.0% 时, 异质结光催化剂的光生电子-空穴分离速率最高, 该光催化剂对罗丹明 B 的光催化降解性能最好。

关键词: TiO_2; $Ag_2C_2O_4$; 异质结; 光催化

中图分类号: TF823,TQ426 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004−7638(2022)03−0053−06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.03.009 **开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID) :**

听语音 聊科研 与作者互动

Study on fabrication and photocatalytic performance of $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ heterojunctions

Ren Wang[1], Li Minjiao[2], Zhang Ying[1], Zhang Shulin[2*]

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan, China; 2. College of Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan, China)

Abstract: In this study, A-TiO_2 was prepared by a Sol-Gel method, and then $Ag_2C_2O_4$ was deposited on the surface of TiO_2 to construct $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ heterojunctions by a precipitation method. The textural properties, crystal structures and light response capacity were studied by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method and X-ray diffraction (XRD) . Surface photovoltage spectroscopy (SPS) was employed to study the separation of photoinduced carriers. Using Rhodamine B (RhB) as model pollutant, the photocatalytic activities of $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ heterojunctions were investigated under Xe lamp (simulated sunlight) irradiation. The results show that when the molar ratio of $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ is 7.0%, the sample displays the highest separation of photoinduced carriers, thus the photocatalyst exhibits the highest destruction capacity toward degradation of RhB.

Key words: TiO_2, $Ag_2C_2O_4$, heterojunctions, photocatalytic performance

收稿日期: 2022−03−16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22064005); 钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目 (2018FTSZ15); 四川省科技计划项目 (NO.978); 化学合成与污染控制四川省重点实验室开放课题 (CSPC201909) 基金资助。

作者简介: 任旺 (1979—), 男, 安徽望江人, 副教授, 主要从事光电分析及光电催化研究, E-mail: renwangzhy@163.com; *通讯作者: 张述林 (1964—), 男, 四川平昌人, 教授, 主要从事光催化研究, E-mail: zsl16938@126.com。

0 引言

利用低能耗、无害化的光催化剂对有机污染物进行催化降解是公认的有效环保方法之一[1−3]。二氧化钛 (TiO_2) 具有储量丰富、安全无毒、化学稳定性好等特点，被认为是比较理想的半导体光催化材料[4−7]。然而 TiO_2 有较宽的带隙能，存在光响应区间窄，光生电子和空穴易复合的缺点，限制了其在光催化领域中的实际应用[8−9]。为满足光催化降解有机污染物的实际应用，需要探索提高 TiO_2 光催化剂光生电荷分离速率的方法，以提高光催化效率。目前主要采用沉积贵金属[10−12]、掺杂金属或非金属离子改性[13−15]、半导体复合[16−17] 等策略来拓展 TiO_2 的光吸收范围，减少光生电子-空穴的复合来提高催化性能。在半导体复合光催化材料的研究中，选取窄带隙光催化剂与 TiO_2 构筑异质结，由于窄带隙光催化剂与 TiO_2 具有不同的费米能级和功函，二者紧密接触后可以形成强的内建电场，内建电场的存在可以加速光生载流子的分离。由于光生空穴和电子位于不同的空间位置，有效延长光生载流子的寿命。光生载流子迁移到催化剂表面后，诱发光催化反应，显示出比单一光催化剂更强的光催化活性。

窄带隙含银化合物具有光催化活性，如 Ag_2CO_3[18]，AgBr[19]，Ag_3PO_4[20] 等，这些窄带隙含银化合物是构筑 TiO_2 基异质结的理想半导体之一。含银化合物光催化剂与 TiO_2 耦合后形成异质结光催化剂，预期可以减少光生载流子复合、增加可见光利用效率，从而表现出良好的光催化降解有机物性能。作为 n 型半导体，草酸银 ($Ag_2C_2O_4$) 的禁带宽度窄，如果与 n 型 TiO_2 耦合构筑 n-n 型异质结光催化剂，可以提高光催化活性，增强可见光利用效率。基于以上思考，笔者将 $Ag_2C_2O_4$ 沉积于锐钛矿型 TiO_2 表面制备 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$n-n 型异质结光催化剂，考察了异质结光催化剂光生电子-空穴分离速率，以及对罗丹明 B 的光催化降解性能，取得一些有意义的结论。

1 试验

1.1 异质结催化剂的制备

用干净干燥的量筒分别量取 80 mL 钛酸丁酯与 360 mL 无水乙醇和二乙醇胺的混合液（体积比为 10∶1）混合，持续磁力搅拌 3~4 h 后，将混合反应液放入烘箱，110 ℃ 烘干得淡黄色凝胶，将凝胶用玛瑙研钵磨碎成粉末状。所得粉末用马弗炉 450 ℃ 煅烧 2 h，自然冷却后，用玛瑙研钵细细研磨得到 TiO_2 粉末。

称量 5 份制得的 TiO_2 粉末（每份 2.0 g）于 5 个棕色烧杯中，加入去离子水超声分散。在避光条件下，向棕色烧杯中分别加入不同体积的 $AgNO_3$ 溶液得 n_{Ag}/n_{Ti} 为 1.0%、3.0%、5.0%、7.0%、9.0% 的混合溶液。再按照 $Ag/C_2O_4^{2-}$摩尔比 2:1，分别准确称量草酸钠溶于去离子水中，待溶解后边搅拌边滴加到对应的 TiO_2-$AgNO_3$ 悬浮体系中。滴加完后再持续搅拌反应 30 min，抽滤，用大量的去离子水和无水乙醇洗涤样品，再以少量无水乙醇浸泡样品，避光干燥、玛瑙研磨得到 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结复合催化剂。本试验中所有试剂皆为分析纯。

1.2 异质结催化剂的表征

用 DX-2600X 型 X 射线衍射仪 (丹东方圆仪器) 表征 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结晶体结构；用 SSA-4200 型比表面测试仪分析异质结催化剂的孔容、孔半径等性质参数；用 Bruker XFlash Detector 410-MX 型能量散射光电子能谱表征催化剂元素组成；用 TU-1901 型 UV-Vis 分光光度计测试催化剂光响应能力（$BaSO_4$ 为参比样）；采用 MODEL SR540 表面光电压仪测定 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结的表面光电压值。

1.3 光催化性能测试

用 10 mg/L 桃红色罗丹明 B 溶液的降解脱色结果表征催化剂的光催化活性。将 0.05 g $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结光催化剂加入到 50 mL 罗丹明 B 溶液的透明石英管中，置于光化学分析仪 (Ph-chem III，北京纽比特科技)，保持磁力搅拌。用氙灯 (500 W) 模拟太阳光照射石英管 1 h 后，高速离心分离光催化反应液。用 V-1100 型 UV-Vis 分光光度计测分离所得上层清液的光谱，按公式 (1) 中的参数计算罗丹明 B 溶液的降解情况：

$$\eta = (A_0 - A)/A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中，η 为有机溶液的脱色率；A_0 为未进行光反应时罗丹明 B 溶液在 554 nm 的吸光度；A 为光照 1 h 后溶液在 554 nm 的吸光度。在各催化剂降解反应体系中分别预先加入 2 mL 浓度为 5 mmol/L 的捕获剂，以测定光催化反应中活性中间体。选定捕获剂草酸铵 (AO) 捕获空穴 h^+活性中间体，捕获剂苯醌 (BQ) 测定•O^{2-}离子，捕获剂异丙醇 (IPO) 测试•OH 自由基。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征

考察了 TiO_2 与不同 $Ag_2C_2O_4$ 负载量的 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结光催化剂的 XRD 谱图, 结果如图 1(a)所示, 催化剂物相结构以锐钛矿型 TiO_2 为主, 并含有少量的金红石型 TiO_2。纯 $Ag_2C_2O_4$ 粉末在 XRD 图谱中表现出单斜晶系 $Ag_2C_2O_4$ 的特征衍射峰。随着 $Ag_2C_2O_4$ 负载量的增加, 异质结催化剂中同时出现 $Ag_2C_2O_4$ 和 TiO_2 的特征衍射峰, 并且 $Ag_2C_2O_4$ 的特征衍峰逐渐增强, 表明 $Ag_2C_2O_4$ 成功负载于 TiO_2 表面, 制备得到 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结。在图 1(b)中发现 $Ag_2C_2O_4$ 负载于 TiO_2 后, TiO_2 和 $Ag_2C_2O_4$ 特征衍射峰均有不同程度的偏移, 说明 $Ag_2C_2O_4$ 不只是简单的复合于 TiO_2 上, 而是形成了具有强相互作用的 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结。

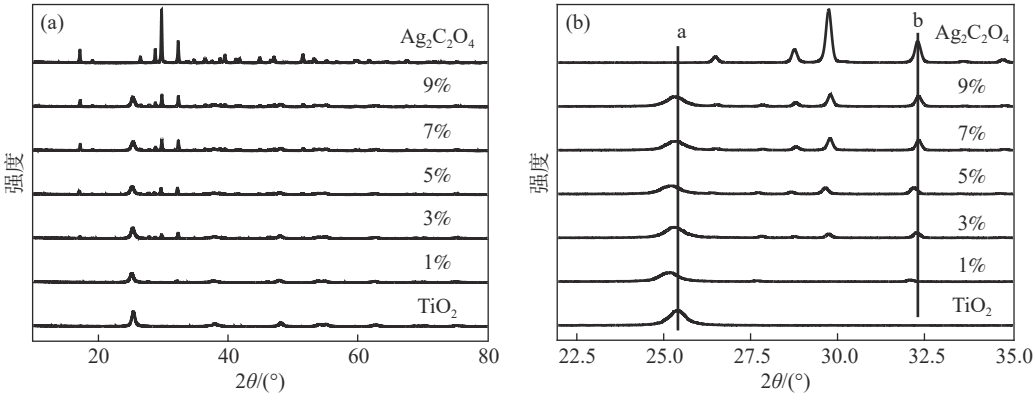


图 1　$Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结的 XRD 谱 (a) 及局部放大 (b)

Fig. 1　XRD patterns of $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ heterojunctions (a) and enlarged XRD patterns of heterojunctions from 2θ=20°~35°(b)

对 7.0 %$Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结光催化剂中的元素进行了表征, 如图 2 所示。在光催化剂的 EDS 能谱中, 同时检测到 C、O、Ti、Ag 元素的特征谱, 结合 XRD 结果, 有力说明成功制备了 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结。

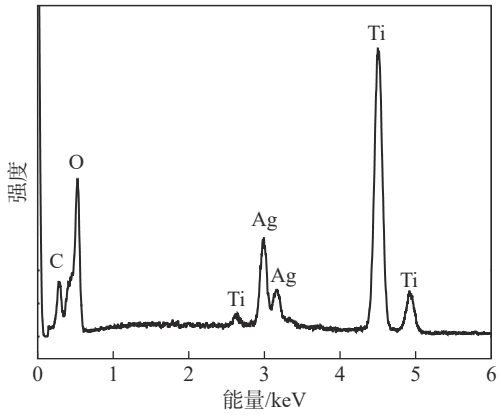


图 2　7% $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 催化剂的 EDS 谱

Fig. 2　EDS patterns of 7.0 %$Ag_2C_2O_4/TiO_2$ heterojunctions

考察了 $Ag_2C_2O_4$ 含量不同的 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结催化剂的比表面参数, 结果列于表 1。从表 1 可知, 当 TiO_2 表面成功负载了 $Ag_2C_2O_4$ 后, 形成的异质结催化剂的比表面积和孔容均有一定程度的减小。造成这种结果可能的原因是异质结光催化剂中 $Ag_2C_2O_4$ 沉积在 TiO_2 表面, 覆盖了部分 TiO_2 原有的部分表面微孔结构, 造成比表面积与孔容的减小。结合各催化剂对罗丹明 B 的光催化活性结果(图 3)可知, 异质结光催化剂比表面积不是影响光催化活性的主要因素。

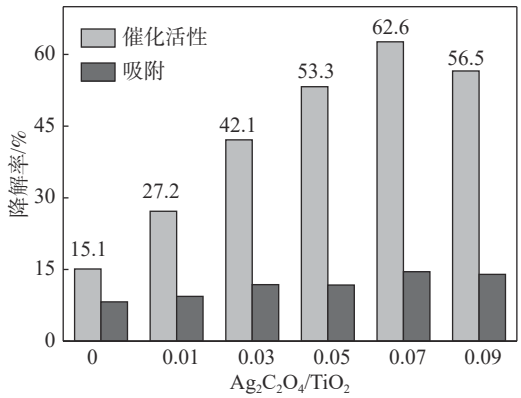
表 1　异质结光催化剂 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 的比表面参数

Table 1　Specific surface parameters of $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ heterojunctions

$Ag_2C_2O_4/TiO_2$	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($mL \cdot g^{-1}$)	孔半径/nm
0	45.2	0.024	1.06
0.01	42.5	0.023	1.06
0.03	41.1	0.021	1.02
0.05	37.8	0.020	1.06
0.07	33.9	0.018	1.05
0.09	35.0	0.018	1.03

对 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 复合光催化剂进行了表面光电压测试, 以表征催化剂的光生电荷分离特性, 如图 4 所示, 纯 TiO_2 在小于 350 nm 的紫外光作用下产生响应, 且表面光电压较小(曲线 a), 说明 TiO_2 中光生电子-空穴对容易复合, 对太阳光的利用率较低。当 $Ag_2C_2O_4$ 与 TiO_2 复合后, 表面光电压的波长

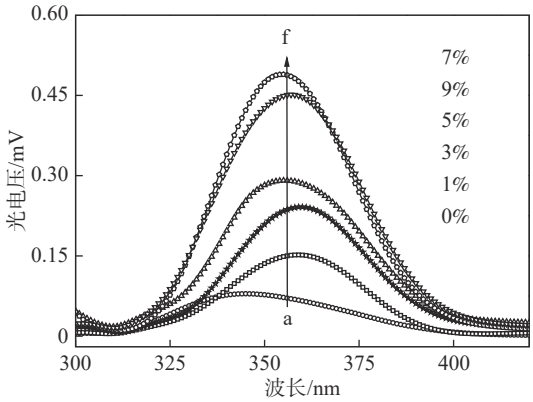
响应峰值出现红移，异质结催化剂的表面光电压信号显著增强（曲线 b ~ f）；表明复合催化剂中的 $Ag_2C_2O_4$ 的存在有效加速了光生电子-空穴的分离；$Ag_2C_2O_4$ 与 TiO_2 复合形成异质结后，由于 $Ag_2C_2O_4$ 与 TiO_2 半导体费米能级和功函的差异，在界面的两侧会形成电场，有效提高光生电荷的分离，延长光生电荷寿命，获得增强的 SPS 信号；但是过高的 $Ag_2C_2O_4$ 却导致弱的 SPS 响应信号，这是因为过量的 $Ag_2C_2O_4$ 覆盖在 TiO_2 的表面，阻碍了光穿透 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 界面，影响 TiO_2 的激发。强的 SPS 响应信号来源于快的光生电荷分离速率，众所周知，在影响光催化活性的因素中，光生电荷分离速率起着至关重要的作用。$Ag_2C_2O_4$ 含量 7.0% 的复合催化剂光生电荷的分离速率最高，这有利于形成更多的活性自由基，增强光催化活性。该表征结果与光催化活性结果一致。



罗丹明 B 的浓度为 10 mg/L，pH=7.49，氙灯光照 60 min

图 3　$Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结催化剂对罗丹明 B 溶液的降解率

Fig. 3　Decolorization efficiency of RhB solution by $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ heterojunctions



（$Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 的摩尔比: a: 0%; b:1.0%; c:3.0%; d:5.0%; e:9.0%; f:7.0%）

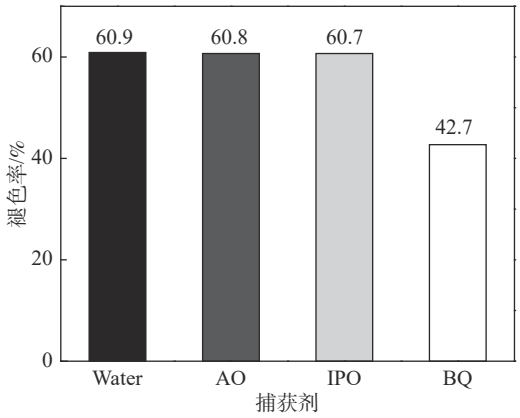
图 4　$Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结催化剂 SPS 图谱

Fig. 4　SPS patterns of $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ heterojunctions

2.2　光催化性能

为考察复合催化剂光催化降解有机污染物的性能，将不同摩尔比的 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结光催化剂加入罗丹明 B 溶液 (10 mg/L) 中，在模拟太阳光照射或暗态吸附 60 min，不同催化剂体系对罗丹明 B 的脱色情况如图 3 所示。

为研究 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结催化体系中降解有机物的主要活性自由基，在 $Ag_2C_2O_4$ 含量为 7.0% 的光催化降解体系中分别加入苯醌 (BQ)、异丙醇 (IPO) 和草酸铵 (AO) 捕获剂，经模拟太阳光下照射后，罗丹明 B 溶液的脱色结果如图 5 所示。相较于另三个体系，罗丹明 B 在苯醌存在的体系中脱色率下降最显著，下降到 42.7%，表明 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结光催化反应体系中$\bullet O_2^-$活性自由基是参与有机物污染物降解反应的主要活性自由基，$\bullet O_2^-$自由基与苯醌由于猝灭效应导致罗丹明 B 的脱色率降低。



罗丹明 B 浓度为 10 mg/L，pH=7.49，氙灯光照 60 min

图 5　不同捕获剂对罗丹明 B 脱色率的影响

Fig. 5　Effect of different scavengers on decolorization efficiency of RhB

为检测催化剂生成$\bullet O_2^-$的能力，加入四氮唑蓝 (NBT, 0.624 mmol/L) 对光催化降解污染物过程中的超氧自由基 ($\bullet O_2^-$) 进行了考察。由于 NBT 与超氧自由基的专属反应，光照后 NBT 浓度下降越多，则表明超氧自由基浓度越高，试验结果如图 6 所示。

各反应体系中，NBT 溶液均在波长 259 nm 处较参考体系吸收均有所下降，说明光催化降解污染物过程中均产生了$\bullet O_2^-$，7% $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 异质结催化剂体系中 NBT 吸光度下降最多，表明其$\bullet O_2^-$生成量最多。作为活性自由基，高的$\bullet O_2^-$会加速对有机污染物的降解，表现出高的光催化活性，与光催化活性一致。

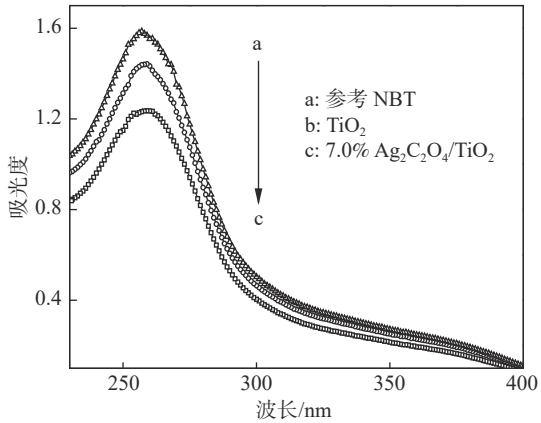


图 6　NBT 在不同体系中光照 1 h 后的紫外-可见吸收光谱

Fig. 6　UV-Vis spectra of NBT solution on different catalysts after 1 h visible light irradiation

3　结论

$Ag_2C_2O_4$ 是一种窄带隙的半导体光催化剂, 通过化学沉积法将 $Ag_2C_2O_4$ 原位沉积在 TiO_2 表面, 制备得到 $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 复合催化剂, 通过研究得到以下结论:

1) $Ag_2C_2O_4$ 与 TiO_2 的复合显著促进 TiO_2 光生电子-空穴对的有效分离, 加速$\bullet O_2^-$的产生。

2) $Ag_2C_2O_4/TiO_2$ 复合催化剂对罗丹明 B 具有良好的光催化降解活性, Ag/Ti 摩尔比为 7.0% 时, 催化剂对罗丹明 B 表现出最好的脱色性能。$\bullet O_2^-$自由基是光催化降解反应中的主要活性自由基。

参考文献

[1] Fujshima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37−38.

[2] Lianos P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen[J]. Appl. Catal. B Environ., 2017, 210: 235−254.

[3] Zhu X, Li B. Convergence of efficiency of environmental pollution control investment in the coastal areas of China[J]. J. Coastal Res., 2020, 105: 36−41.

[4] Ghosh S, Das A P. Modified titanium oxide (TiO_2) nanocomposites and its array of applications: A review[J]. Toxicol. Environ. Chem., 2015, 97: 491−514.

[5] Yang S Y, Choi W, Park H. TiO_2 nanotube array photoelectrocatalyst and Ni-Sb-SnO_2 electrocatalyst bifacial electrodes: A new type of bifunctional hybrid platform for water treatment[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7: 1907−1914.

[6] Al-Mamun M R, Kader S, Islam M S, *et al*. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO_2 photocatalysis in textile wastewater treatment: A review[J]. J. Environ. Chem. Eng., 2019, 7(5): 103248.

[7] Yu Y, Li F, Han X, *et al*. High-performance metal oxide-modified V/TiO_2 catalysts for selective oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-naphthaldehyde: an experimental and theoretical study[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2021, 60(8): 3435−3451.

[8] Dong B, Liu T, Li V, *et al*. Species, engineering and characterizations of defects in TiO_2-based photocatalyst[J]. Chinese Chem. Lett., 2018, 29(5): 671−680.

[9] Si Yujun, Li Minjiao, Xiong Zhongping, *et al*. TiO_2 quantum dots modified g-C_3N_4 and its photocatalytic decoloration performance[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(3): 46−50.
(司玉军, 李敏娇, 熊中平, 等. TiO_2量子点修饰g-C_3N_4及其光催化脱色性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(3): 46−50.)

[10] Zhang Qinghong, Gao Lian. Preparation and the enhanced photocatalytic activity of highly dispersed Pt loaded on TiO_2 nanocrystals[J]. Acta Chim. Sinica, 2005, 63(1): 65−70.
(张青红, 高濂. 高度分散的Pt/TiO_2的制备及光催化活性[J]. 化学学报, 2005, 63(1): 65−70.)

[11] Gao Jingyu, Li Lina, Zhao Yubao. Highly efficient degradation of organohalides pollutants by Pd/TiO_2 photocatalyst[J]. Environ. Prot. Sci., 2021, 47(5): 133−139.
(高靖雨, 李莉娜, 赵玉宝. Pd-TiO_2光催化高效降解有机卤代污染物[J]. 环境保护科学, 2021, 47(5): 133−139.)

[12] Karimi-Maleh H, Kumar B G, Rajendran S, *et al*. Tuning of metal oxides photocatalytic performance using Ag nanoparticles integration[J]. J. Mol. Liq., 2020, 314: 113588.

[13] Wang Y, Zhang R, Li J, *et al*. First-principles study on transition metal-doped anatase TiO_2[J]. Nanoscale Res. Lett., 2014, 9(1): 1−8.

[14] Ren Qingyun, Wang Songtao, Li Wenjing, *et al*. Synthesis and photocatalytic properties of Zr doped TiO_2 nanoparticles[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(11): 11164−11168.

（任庆云, 王松涛, 李汶静, 等. Zr掺杂TiO_2纳米粒子的合成及光催化性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(11): 11164−11168.）

[15] Wang Zhumei, Zhang Tianfeng, Li Yueming, *et al*. Photocatalytic properties of S-doped TiO_2 nanopowders prepared by sol-gel method[J]. J. Synth. Cryst., 2018, 47(4): 765−769,776.
（王竹梅, 张天峰, 李月明, 等. 溶胶-凝胶法制备S掺杂TiO_2纳米粉体的光催化性能[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(4): 765−769,776.）

[16] Yang Q, Long M, Tan L, *et al*. Helical TiO_2 nanotube arrays modified by Cu-Cu_2O with ultrahigh sensitivity for non-enzymatic electro oxidation of glucose[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7(23): 12719−12730.

[17] Li Z, Yu L, Liu Y, *et al*. Efficient quantum dot-sensitized solar cell based on CdS_xSe_{1-x}/Mn-CdS/TiO_2 nanotube array electrode[J]. Electrochim. Acta, 2015, 153: 200−209.

[18] Feng C, Li G, Ren P, *et al*. Effect of photo-corrosion of Ag_2CO_3 on visible light photocatalytic activity of two kinds of Ag_2CO_3/TiO_2 prepared from different precursors[J]. Appl. Catal. B:Environ., 2014, 158/159: 224−232.

[19] Sun Nan, Chen Peng, Ren Youliang. Preparation and photocatalytic properties of AgBr/TiO_2 nanofibers[J]. J. Synth. Cryst., 2021, 50(1): 130−137.
（孙楠, 陈鹏, 任有良. AgBr/TiO_2纳米纤维的制备及其光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(1): 130−137.）

[20] Chen Qingtao, Shi Xiangdong, Zhang Wenjie, *et al*. Preparation and photocatalytic performance of 2D TiO_2/Ag_3PO_4 heterojunction composite catalyst[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science), 2021, 48(3): 48−58.
（陈庆涛, 石向东, 张文杰, 等. TiO_2/Ag_3PO_4异质结复合催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(3): 48−58.）

编辑　杨冬梅

中科院金属研究所镁-钛复合仿生材料结构优化设计研究取得新进展

（2022 年 6 月 7 日消息）近日，中科院金属研究所在前期研制高阻尼镁基仿生材料的基础上，通过模仿典型天然生物材料的微观三维互穿结构与空间构型，利用“3D 打印+熔体浸渗”工艺制备了一系列新型镁-钛仿生材料，在金属体系中成功构筑了类似鲍鱼壳的“砖-泥”结构、螳螂虾壳的螺旋编织结构和紫石房蛤壳的交叉叠片结构，并在经典层合理论基础上建立了能够定量描述仿生材料结构与力学性能之间关系的力学模型，实现了其模量与强度的定量预测。镁-钛复合仿生材料在结构优化设计研究方面取得了新进展。

研究发现：在镁-钛复合材料体系中，仿生结构能够起到显著的强韧化作用，与组成相似但不具有仿生结构的复合材料相比，仿生材料的强度与韧性同步提高，其断裂能提升 2 ~ 8 倍，特别是交叉叠片结构因具有多级结构特征而表现出最佳的强韧化效果；仿生材料中镁、钛两相在三维空间相互贯穿，有利于促进它们之间的应力传递，并抑制各自相中的变形与损伤演化，减轻应变局域化程度，从而延缓仿生材料整体发生断裂，提高其拉伸强度与塑性；微观取向不断变化的特定空间构型能够诱导裂纹沿仿生结构发生偏转，增大裂纹面的面积，并且凹凸不平的裂纹面之间能够产生摩擦并形成桥连，有助于消耗外加机械能，实现高效增韧；不同类型的仿生结构均可通过提取结构中的最小重复单元，并考察其在三维空间的紧密堆积形式进行定量描述，进而将经典层合理论发展应用于仿生结构，能够建立仿生材料的结构与力学性能之间的定量关系，从而为预测仿生材料的性能以及优化设计仿生结构提供理论依据。

摘自 http://www.imr.cas.cn/xwzx/kydt/202206/t20220607_6458360.html