

文章编号: 1000-324X(2006)01-0058-07

掺杂氧化铝对金红石相纳米 TiO_2 微结构和光催化活性的影响

姚 超^{1,2}, 高国生², 林西平², 杨绪杰¹, 陆路德¹, 汪 信¹

(1. 南京理工大学化工学院, 南京 210094; 2. 江苏工业学院, 常州 213016)

摘 要: 为降低金红石相纳米 TiO_2 的光催化活性, 利用氧化铝对其进行高温掺杂处理. 利用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、透射电镜和比表面仪对纳米 TiO_2 进行了表征. 结果表明, 最佳的煅烧温度是 800°C , 最佳的氧化铝用量是 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:5$. 氧化铝的掺杂抑制了纳米 TiO_2 的粒径和晶粒长大. 随着 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$ 的增大, 纳米 TiO_2 的粒径和晶粒尺寸逐渐减少, 比表面积和孔容逐渐增大. 从电子结合能和晶胞参数的变化可以检测高温煅烧可使 Al^{3+} 掺杂到纳米 TiO_2 的晶格中. 氧化铝的饱和掺杂量约为 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:20$, 当 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)\geq 1:10$ 时, 出现了晶态氧化铝的结构.

关 键 词: 纳米 TiO_2 ; 金红石; 氧化铝; 掺杂; 光催化活性

中图分类号: TB 383, O 614 **文献标识码:** A

1 引言

纳米 TiO_2 是一种无机紫外线屏蔽剂, 广泛应用于防晒化妆品、涂料、塑料、化纤、橡胶等领域. 由于纳米 TiO_2 具有较强的光催化能力, 在波长 $<400\text{nm}$ 的紫外线照射下, 极易引起周围有机介质的降解和变色. 因此, 纳米 TiO_2 用作紫外线屏蔽剂时, 需要其具有较低的光催化活性. 纳米 TiO_2 的无机表面处理是降低其光催化活性的重要途径, 通常采用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 等多种金属氧化物及其水合物对纳米 TiO_2 进行单组分包覆或多组分复合包覆^[1~3]. 目前, 通过掺杂金属氧化物来提高纳米 TiO_2 的光催化活性的研究很多^[4~7], 但通过掺杂金属氧化物来降低纳米 TiO_2 的光催化活性的研究却较少. 本文研究了氧化铝对金红石相纳米 TiO_2 掺杂处理, 探索了氧化铝对纳米 TiO_2 微结构和光催化活性的影响.

2 实验

2.1 试剂

金红石相纳米 TiO_2 (自制), 氢氧化钠 (A.R.), 浓硫酸 (A.R.), 硫酸铝 (A.R.).

2.2 仪器与分析表征

采用英国 VG 公司的 ESCALAB MK II X 射线光电子能谱仪 ($\text{MgK}\alpha$ 为激发源) 探测包覆前后纳米 TiO_2 表面的元素组成和电子结合能变化. 纳米 TiO_2 的晶型用 X 射线衍射仪 (型

收稿日期: 2004-11-15, 收到修改稿日期: 2005-03-16

基金项目: 国家自然科学基金 (50372028, 50373019); 江苏高新技术 (BG2002011)

作者简介: 姚 超 (1969-), 男, 副教授, 博士研究生. E-mail: yc518@263.net

号: D/Max 2500 PC, 日本 Rigaku 公司) 测定, 晶粒尺寸由 Scherrer 公式计算. 颗粒的粒径和形貌由 H-800 透射电子显微镜 (日本 Hitachi 公司) 观察. 比表面积在 ASAP2010MC 氮吸附仪上 (美国 Micromeritics 公司) 测试. SC80A 色差仪 (北京康光仪器有限公司), 高压汞灯 (250W, 飞利浦亚明照明有限公司).

2.3 实验过程

金红石相纳米 TiO₂ 按文献 [8] 中的方法合成. 将纳米 TiO₂ 配成 5.0% 的悬浮液, 用 1.5mol·L⁻¹ 的氢氧化钠水溶液调节 pH=9.5, 把悬浮液直接放入超声波清洗器中, 超声分散 30min, 然后升温至 70°C. 在搅拌和超声的同时, 向纳米 TiO₂ 悬浮液中并流滴加 1mol·L⁻¹ 的硫酸铝水溶液和 1.5mol·L⁻¹ 的氢氧化钠水溶液, 维持 pH=9.0~10.0, 滴加速度 1.0~1.2mL/min, 硫酸铝水溶液滴完后, 熟化 30min, 再用 1mol·L⁻¹ 的稀硫酸调节 pH=7.0, 继续搅拌、超声 30min. 过滤, 用去离子水洗涤除去可溶性盐, 将滤饼置于鼓风烘箱中, 在 100°C 下鼓风干燥 10h, 粉碎, 得到经氢氧化铝处理的纳米 TiO₂ 粉体. 把制得的粉体放在马弗炉中, 在不同温度下热处理, 制得经氧化铝掺杂的纳米 TiO₂ 粉体.

2.4 纳米 TiO₂ 光催化活性的测定

纳米 TiO₂ 光催化活性的测定按照文献 [9,10] 所述的原理和方法. 将待测样品与 1, 3- 丁二醇按质量比为 1: 1 的比例混合均匀, 按一定的厚度涂于载玻片上, 盖上盖玻片, 用 SC80A 色差仪测定 L 、 a 、 b 值, 上述操作尽量避开太阳光. 将上述样品板放在高压汞灯 (250W) 下照射 1h 后取出, 再用色差仪测定光照后的 L^* 、 a^* 、 b^* 值, 并用下式计算光照前后样品的色差值 ΔE .

$$\Delta E = [(L - L^*)^2 + (a - a^*)^2 + (b - b^*)^2]^{1/2}$$

其中 L 是亮度坐标, a 和 b 是色度坐标. $+a$ 为红色方向, $-a$ 为绿色方向; $+b$ 是黄色方向, $-b$ 是蓝色方向. ΔE 越大, 说明纳米 TiO₂ 的光催化活性越高.

3 实验结果和讨论

3.1 煅烧温度和氧化铝含量对纳米 TiO₂ 光催化活性的影响

掺杂的氧化铝量以 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$ 表示, 当 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:10$ 时, 色差 (ΔE) 与煅烧温度的关系如图 1 所示. 由图 1 可见, 当煅烧温度 $<600^\circ\text{C}$ 时, 随着煅烧温度的升高, 色差缓慢减小; 当煅烧温度 $>600^\circ\text{C}$ 时, 色差急剧减小; 当煅烧温度 $>800^\circ\text{C}$ 以后, 色差基本不变. 这是由于固相掺杂需要在一定温度下进行, 煅烧温度越高, 掺杂反应加快, 效率提高; 但如果煅烧温度过高, 纳米 TiO₂ 的粒径快速长大, 且颗粒间的团聚加剧. 因此, 在 800°C 下进行掺杂较为合适. 实验中还发现, 在 800°C 下, 当煅烧时间 $<2\text{h}$, 随着煅烧时间的延长, 色差逐渐降低, 当煅烧时间 $>2\text{h}$ 时, 增加煅烧时间, 色差趋于稳定, 说明在 800°C 下热处理 2h, 掺杂反应已基本完成. 在 800°C 下热处理 2h 所得纳米 TiO₂ 的色差与 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$ 的关系如图 2 所示, 掺杂少量的氧化铝可使 TiO₂ 的光催化活性大幅度下降, 当 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)>1:10$ 时, 色差基本不随 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$ 的增大而变化.

3.2 XPS 分析

为了了解氧化铝掺杂状态, 在 800°C 下对 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:10$ 的纳米 TiO₂ 热处理 2h, 将煅烧前后的样品进行 XPS 分析. 以污染碳 (电子结合能 284.6eV) 为内标, 得到图 3 和图 4. 图 3 中的虚线为通过高斯函数对煅烧前后的 O1s 谱线进行拟合的结果, 由图 3 可见,

煅烧前后 TiO_2 主要存在两种状态的氧, $\text{O}1s$ 在 529.2 eV 处的峰来自于 TiO_2 中的 Ti-O 键, 煅烧前后峰位置基本不变; 一种来自于 Al_2O_3 中的 Al-O 键, 煅烧前 Al-O 键 $\text{O}1s$ 结合能为

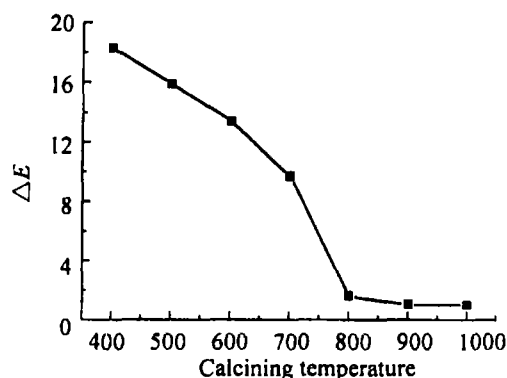


图 1 ΔE 与煅烧温度的关系

Fig. 1 Relationship between ΔE and calcining temperatures

$m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:10$

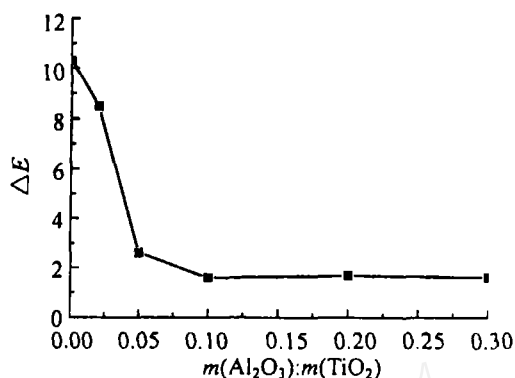


图 2 ΔE 与 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$ 的关系

Fig. 2 Relationship between ΔE and $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$

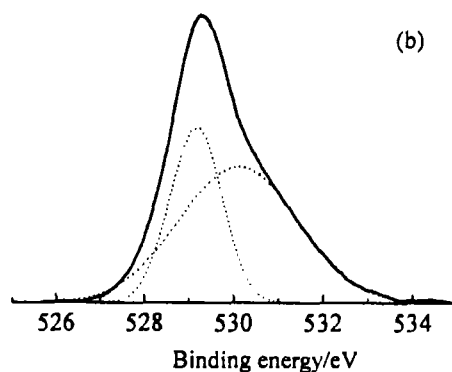
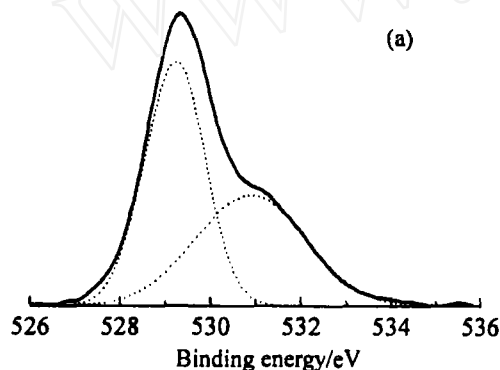


图 3 $\text{O}1s$ 的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of $\text{O}1s$

(a) Before calcination; (b) After calcination

530.9 eV, 煅烧后 Al-O 键 $\text{O}1s$ 结合能为 530.1 eV, 减少 0.8 eV. 这是由于 Al 掺杂形成的固溶体中存在大量氧空位, 导致 O 周围的电子密度增大, 屏蔽效应增加, 电子结合能减小. 图 3 还显示, 煅烧后, Al_2O_3 中的 $\text{O}1s$ 峰面积增大, 说明煅烧后 TiO_2 颗粒表面有 Al_2O_3 的富集现象. 另外, 表面元素分析也证明了 TiO_2 颗粒表面 Al_2O_3 含量的增多, 利用 XPS 对煅烧前后的样品进行了表面元素分析, 煅烧前, 纳米 TiO_2 颗粒表面 Al 和 Ti 的原子比为 0.353, 煅烧后, Al 和 Ti 的原子比为 0.48. 由图 4 可见, 煅烧后 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 的结合能由 457.8 eV 变至 457.9 eV, 增加 0.1 eV; 这是由于当 TiO_2 晶格中掺入 Al^{3+} 后, Al 的电负性比 Ti 稍大, 造成 Ti 的周围的电子密度减少, 屏蔽效应减少, 电子结合能增加. 虽然 XPS 分析表明, 800 °C 煅烧使部分 Al^{3+} 掺入了 TiO_2 晶格, TiO_2 颗粒表面还有 Al_2O_3 的富集现象, 但 Al_2O_3 在 TiO_2 颗粒表面除了固溶体外, 是否还有包覆层的存在, 还需通过透射电镜进一步分析.

3.3 氧化铝含量对纳米 TiO₂ 微结构的影响

3.3.1 TEM 分析

将不同氧化铝含量的纳米 TiO₂ 在 800°C 下热处理 2h, 所得样品的 TEM 照片如图 5 所示. 由图 5 可见, 不含氧化铝的 TiO₂ 的粒径为 60~100nm, 部分粒子呈棒状, 而含有氧化铝的纳米 TiO₂ 几乎不含有棒状粒子. 随着 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$ 的增大, 纳米 TiO₂ 的粒径逐渐减小, 当 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:5$ 时, 纳米 TiO₂ 的粒径已降至 30~50nm. 说明氧化铝可以抑制热处理过程中纳米 TiO₂ 粒径的长大, 而且可以调整纳米 TiO₂ 粒子的形貌, 使纳米 TiO₂ 粒子的长径比变小. 当 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:10$ 和 1:5 时, 在透射电镜下发现有两种大小相差悬殊的颗粒存在, 且大粒子占大多数. 经电子能谱分析, 粒径大的粒子为 TiO₂ 颗粒, 粒径小的

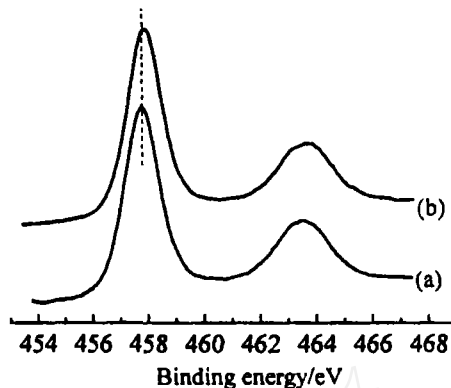


图 4 Ti 2p 的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of Ti 2p

(a) Before calcination; (b) After calcination

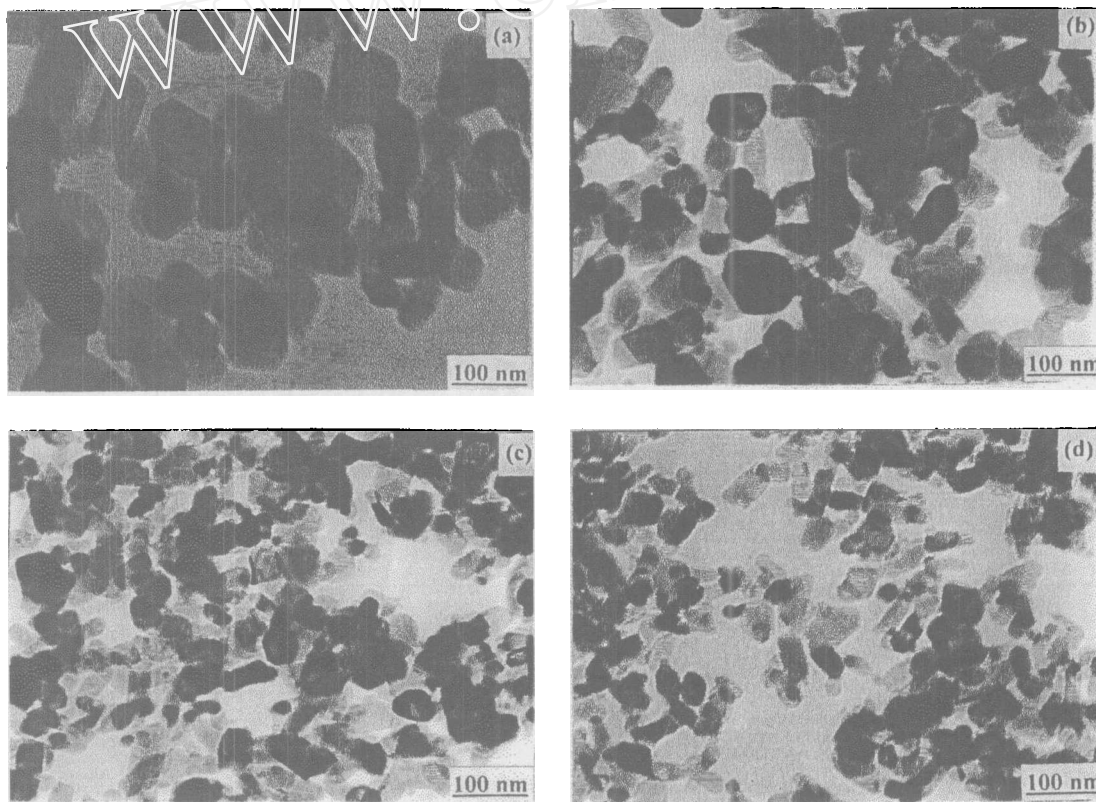


图 5 纳米 TiO₂ 的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of the nanosized TiO₂ powders

(a) $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=0$; (b) $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:20$; (c) $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:10$;
(d) $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:5$

为 Al_2O_3 颗粒, 这是由于掺杂的 Al_2O_3 达到过饱和, 在 TiO_2 颗粒表面偏析, 部分 Al_2O_3 脱离 TiO_2 颗粒表面, 形成极少量游离的 Al_2O_3 小粒子. 另外, 通过 TEM 照片并未发现在 TiO_2 颗粒表面有包覆层的存在, 因此, Al_2O_3 在 TiO_2 颗粒表面主要以固溶体形式存在, 当掺杂量过多时, 会形成游离的 Al_2O_3 粒子. 综合考虑纳米 TiO_2 粒径大小、分布和光催化活性, 最佳的氧化铝用量是 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:5$.

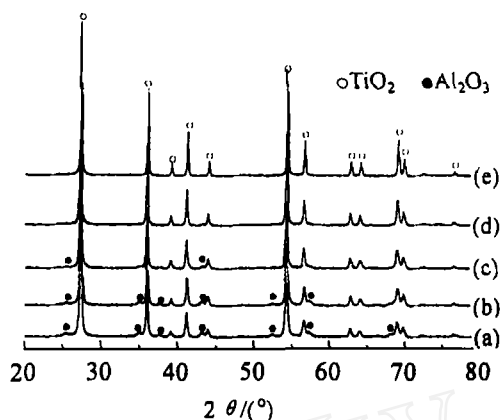


图 6 不同 Al_2O_3 含量纳米 TiO_2 的 X 射线衍射图谱

Fig. 6 XRD patterns of the nanosized TiO_2 powder doped with different content of Al_2O_3

- (a) $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=3:10$;
- (b) $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:5$;
- (c) $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:10$;
- (d) $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:20$;
- (e) $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=0$

3.3.2 XRD 分析

将不同氧化铝含量的纳米 TiO_2 在 800°C 下热处理 2h, 所得样品的 XRD 图谱如图 6 所示. 由图 6 可见, 当 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)\leq 1:20$ 时, 只有金红石相 TiO_2 的衍射峰 (PDF 为 10-1276), 当 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)\geq 1:10$ 时, 出现了氧化铝晶体的衍射峰 (PDF 为 10-173). 由于图 5(b) 中并未发现游离的 Al_2O_3 粒子, 说明当 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)\leq 1:20$ 时, Al^{3+} 已完全进入 TiO_2 的晶格, 因此, Al_2O_3 的饱和掺杂量为 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:20$ 左右. 利用 Scherrer 公式展宽法计算出纳米 TiO_2 (110) 面的晶粒尺寸 (D), 对粉体的 XRD 衍射峰进行最小二乘法修正得到晶胞参数, 其结果如表 1 所示. 由表 1 可见, 随着 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$ 的增大, 纳米 TiO_2 的晶粒逐渐变小, 与 TEM 结果一致, 说明 Al_2O_3 对煅烧过程中纳米 TiO_2 的晶粒生长有一定的阻滞作用. 这可能是由于纳米 TiO_2 晶格

表 1 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$ 与纳米 TiO_2 晶粒尺寸 (D) 和晶胞参数的关系

Table 1 Relationship between crystalline size, unit cell parameters of the nanosized TiO_2 and $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$

$m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$	Crystalline size D/nm	Unit cell parameters		
		$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0	40.0	4.5990	2.9603	62.6127
1:50	38.9	4.5978	2.9610	62.5948
1:20	33.4	4.5986	2.9597	62.5891
1:10	27.7	4.5982	2.9598	62.5804
1:5	26.7	4.5986	2.9594	62.5828
3:10	24.4	4.5989	2.9593	62.5888

中掺入的 Al^{3+} , 部分阻隔了 TiO_2 颗粒的界面, 提高了纳米 TiO_2 颗粒间扩散距离和势垒, 有效抑制了高温条件下纳米 TiO_2 晶粒的长大. 从表 1 还可以发现: 随着掺杂量的增加, 晶

胞参数 a 、 c 和晶胞体积 V 总体上是下降的. 这是因为 Ti⁴⁺ 的半径是 0.68Å, Al³⁺ 的半径 0.50Å, 高温煅烧使 Al³⁺ 进入 TiO₂ 晶格, 大量 Al³⁺ 存在会引起晶格畸变和收缩^[11].

3.3.3 比表面积和孔分布的分析

在 800°C 下热处理 2h, 不同氧化铝含量纳米 TiO₂ 的比表面积、吸附-脱附等温线和孔分布与 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$ 的关系分别如表 2、图 7 和 8 所示. 由表 2 可见, 随着氧化铝含量的增加, 纳米 TiO₂ 的比表面积升高, 表明其粒径在变小, 这与 TEM 和 XRD 分析一致. 从图 7 可以看出, 吸附等温线按 BDDT 分类属于 IV 等温线, 是具有完好发达中孔物质的特性吸附曲线, 其脱附曲线按照 IUPAC 分类属于 H1 型, 表明样品具有两端开放的管状毛细孔. 吸附量随着氧化铝用量的增加而增大, 说明氧化铝可以提高纳米 TiO₂ 的热稳定性, 减少高温造成的孔坍塌, 使纳米 TiO₂ 保持较发达的孔结构, 这一点在孔分布曲线上可更直观地体现出来. 由图 8 可见, 纯 TiO₂ 的几乎全部坍塌, 随着氧化铝含量的升高, 纳米 TiO₂ 的孔数目增多.

表 2 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$ 与纳米 TiO₂ 的比表面积的关系

Table 2 Relationship between BET surface areas of the nanosized TiO₂ and $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$

$m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$	0	1:20	1:10	1:5	3:10
BET surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	7.73	21.01	25.17	28.54	30.38

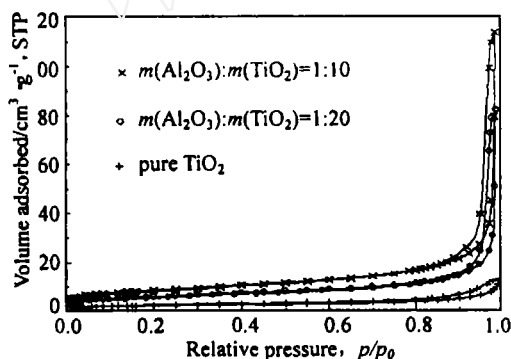


图 7 纳米 TiO₂ 的吸附-脱附等温线
Fig. 7 Adsorption-desorption isotherm of nanosized TiO₂ powders

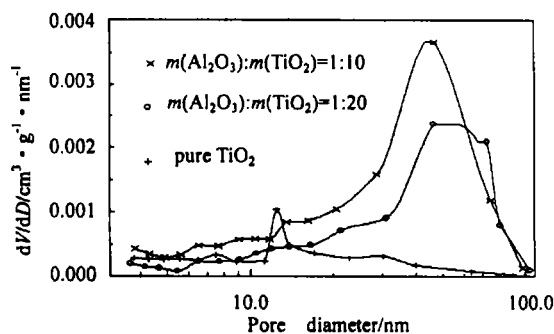


图 8 纳米 TiO₂ 的孔径分布
Fig. 8 Pore size distribution of nanosized TiO₂ powders

4 结论

1. 高温煅烧可使 Al³⁺ 掺杂到纳米 TiO₂ 晶格中, 并在 TiO₂ 颗粒表面形成固溶体, 降低了纳米 TiO₂ 的光催化活性. 氧化铝对纳米 TiO₂ 的合适掺杂条件是: 掺杂温度为 800°C, $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:5$.

2. Al₂O₃ 的饱和掺杂量为 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:20$ 左右, 当 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2) \geq 1:10$ 时, Al₂O₃ 会在 TiO₂ 颗粒表面偏析, 部分 Al₂O₃ 脱离 TiO₂ 颗粒表面, 形成极少量具有晶体结构的游离 Al₂O₃ 小粒子.

3. 随着 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$ 的增大, 纳米 TiO₂ 的粒径和晶粒尺寸逐渐减小, 比表面积

逐渐升高. 氧化铝的掺杂提高了纳米 TiO_2 的热稳定性, 抑制了热处理过程中纳米 TiO_2 颗粒的生长, 而且可以调整纳米 TiO_2 粒子的形貌, 使纳米 TiO_2 的长径比变小.

参考文献

- [1] 赵旭, 杨少凤, 赵敬哲, 等. 高等学校化学学报, 2000, **21** (11): 1617-1620.
- [2] 邹建, 高家诚, 王勇, 等. 材料科学与工程学报, 2004, **22** (1): 71-73.
- [3] Powell Q H, Fotou G P, Anderson B M. *Chem. Mater.*, 1997, **9** (3): 685-693.
- [4] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 13669-13679.
- [5] Giuseppe M, Vincenzo A, Maria J. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **105**: 1033-1040.
- [6] Masanori H, Toyoko J, Michio I. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**: 35-41.
- [7] 于向阳, 程继健 (YU Xiang-Yang, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (4): 742-746.
- [8] 姚超, 吴凤芹, 林西平, 等. 无机化学学报, 2003, **19** (12): 1311-1316.
- [9] 姚超, 吴凤芹, 林西平, 等. 非金属矿, 2003, **26** (6): 1-4.
- [10] Sadamu Y, Seiichiro M. *Bull Chem Soc*, 1988, **61**: 3429-3434.
- [11] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学, 北京: 科学出版社, 1999. 78-80.

Effect of Doping with Alumina on the Microstructure and Photo-catalytic Activity of Nanosized TiO_2 in Rutile Phase

YAO Chao^{1,2}, GAO Guo-Sheng², LIN Xi-Ping², YANG Xu-Jie¹, LU Lu-De¹, WANG Xin¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;
2. Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The nanosized TiO_2 in the rutile phase was doped with alumina to suppress its photo-catalytic activity. The obtained samples were characterized by XRD, XPS, TEM and BET techniques. The results show that the optimal calcination temperature is 800°C , and the optimal Al_2O_3 concentration is $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:5$. The growth of crystalline size and particle size is suppressed from adulteration. With the increase of $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)$, the crystalline size and particle size of nanosized TiO_2 decrease progressively, at the same time, the BET surface area and pore volume of nanosized TiO_2 increase. According to the difference of electron binding energy and the variety of unit cell parameters, it can be inferred that the lattice of nanosized TiO_2 is doped with Al^{3+} . The saturated concentration of dopant is $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=1:20$. When $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)\geq 1:10$, the crystal structure of alumina appears.

Key words nanosized TiO_2 ; rutile; alumina; doping; photo-catalytic activity