

文章编号: 1000-324X(2006)01-0046-07

Al₂O₃ 异质复合对 TiO₂ 纳米晶晶型转变和晶粒生长的影响

王志义^{1,2}, 崔作林²

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266003; 2. 青岛科技大学材料与环境科学学院, 青岛 266042)

摘要: 以 Al₂O₃ 为异质相, 采用液相共沉淀法, 考察了异质相的复合及复合量对 TiO₂ 纳米晶晶型转化、晶粒生长及紫外-可见光吸收性能的影响, 同时对其复合结构进行了初步解析。结果表明: TiO₂ 晶经 Al₂O₃ 复合后, 其相变过程和晶粒生长均得到显著的抑制, 900℃ 仍完全是锐钛矿结构, 950~1050℃ 之间为良好的混晶结构; 950℃ 晶粒呈球形, 粒径平均在 20~30nm 左右, 分散均匀, 其紫外-可见光吸收特性较 700℃ 纯 TiO₂ 晶有较大的提高。

关键词: TiO₂; Al₂O₃; 异质相; 纳米复合晶

中图分类号: T5383 **文献标识码:** A

1 引言

TiO₂ 凭借特殊的光电特性、化学稳定性、无毒和低成本的优势, 成为近年来用途最广的一种环境友好的半导体光催化材料^[1]。研究表明, TiO₂ 纳米晶的晶型、粒径等严重影响其光催化性能, 施利毅等人^[2,3]认为, 锐钛矿与金红石的混合物比单一晶型的光催化能力要大, 锐钛矿含量高时, 光催化效果最佳。张青红等^[4]实验表明, 随着粒径减小, 纳米 TiO₂ 的催化活性逐渐提高, 粒径 <15nm 时, 催化活性迅速提高, 表现出强烈的量子尺寸效应。

TiO₂ 纳米晶的混晶结构和粒径受热处理温度的制约。当热处理温度超过 700~800℃, 混晶结构便迅速的转变为金红石结构, 粒径增大, 活性降低, 光催化性能下降^[5~8], 即 TiO₂ 纳米晶的耐温性能较差。这较大地限制了其在许多领域的应用, 例如, 日用陶瓷领域。

日用陶瓷制品与人们日常生活和健康密切相关, 如果其具有抗菌、自清洁性能将是人类生活质量的革命。目前广泛使用的银系抗菌剂因安全性问题, 难以应用于日用餐、茶具, 纳米钛系抗菌剂在抗菌能力、耐久性、安全性等方面表现突出^[9], 应当是日用陶瓷抗菌的理想选择, 但是, 日用陶瓷制品需经 1000℃ 以上的高温烧成。当前钛系抗菌陶瓷的研究动态: 利用溶胶-凝胶法将纳米 TiO₂ 以薄膜的形式附着于陶瓷的釉表面, 然后经低温 (<700℃) 烧烤, 制成有抗菌作用的陶瓷制品^[10~14]。很明显, 此类纳米抗菌陶瓷存在严重的使用和工艺问题: 低温薄膜和陶瓷釉面的结合不牢固, 易于受到刀叉的划伤和洗刷的磨损; 薄膜的生产工艺复杂, 易产生釉面杂色、花色等缺陷, 烧成过程中, 薄膜中大量有机物的挥发, 加重了环境负荷。

因此, 研制高效、耐高温的纳米钛系抗菌剂, 直接与陶瓷釉料混合, 与陶瓷制品一起烧成, 是解决目前日用陶瓷抗菌问题的关键。

收稿日期: 2004-12-27, 收到修改稿日期: 2005-04-19

作者简介: 王志义 (1969-), 男, 博士研究生, 高级工程师。Email: wzy_gust@163.com. 通讯联系人: 崔作林。

为此, 我们采用纳米复合技术, 利用液相共沉淀制备方法, 探讨了异质相 Al_2O_3 的复合对纳米 TiO_2 晶型转变和晶粒生长的影响, 以期拓宽 TiO_2 混晶结构的生存温度区间, 提高纳米 TiO_2 耐高温煅烧的能力.

2 实验部分

2.1 TiO_2 纳米复合晶的制备

将 TiCl_4 (化学纯, 以下同) 溶于 2mol/L 的 H_2SO_4 溶液, 制成浓度为 2mol/L 的 TiCl_4 溶液; 将铝片溶于 2mol/L 的 H_2SO_4 溶液, 制成浓度为 1mol/L 的硫酸铝溶液.

强力搅拌下, 将 TiCl_4 溶液和硫酸铝溶液按设定的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例 (摩尔比) 混合, 然后以 1mL/min 的速度滴入 2mol/L 的氨水溶液, 控制反应结束 $\text{pH}=9.0$, 得到白色沉淀. 将该沉淀用蒸馏水反复洗涤、抽滤、正丁醇溶剂置换、 80°C 干燥后, 在马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度煅烧至设定温度, 保温 20min 取出, 于空气中自然冷却, 得到不同温度下的 TiO_2 纳米复合晶.

2.2 TiO_2 纳米复合晶的表征

用日本理学株式会社的 Rigaku D-max-r A X 射线衍射仪分析晶相组成. 用 JEOL 公司的 JEM-200EX 透射电子显微镜观察粉体形貌. 用德国 NETISCH 公司的 STA449DSC 综合热分析仪分析高温煅烧过程中的相变化. 用美国 VARIAN 公司的 Cary 500 UV-Vis-NIR 紫外-可见分光光度计分析吸收光谱的变化.

3 结果和讨论

3.1 Al_2O_3 异质复合对 TiO_2 纳米晶晶型转化和晶粒生长的影响

我们以相同原料和制备工艺分别制备了纯 TiO_2 晶和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 摩尔比分别为 0.2、0.7 的 TiO_2 复合晶, 其相变过程和不同煅烧温度下的晶型结构见图 1~4 和表 1 所示.

表 1 异质相 Al_2O_3 对 TiO_2 纳米晶晶型转化和粒径的影响

Table 1 Effects of composite agent Al_2O_3 on phase transition and particle size of TiO_2 nanocrystals

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{mol}$	Calcined temperature/ $^\circ\text{C}$	Crystalline phases and relative content*/mass fraction	Particle size*/nm
0.00	600	A	12.6
	700	A: 76%, R: 24%	20.2
	800	A: 22%, R: 78%	38.3
	850	R	49.6
	600	Amorphous	
0.20	700	A	5.4
	800	A	8.8
	900	A	15.5
	950	A: 77%, R: 18%, Al 5%	20.2
	1000	A: 37%, R: 56%, Al 7%	40.6
	1050	A: 18%, R: 73%, Al 9%	51.3

* Calculated by XRD, A denotes anatase, R denotes rutile, and Al denotes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

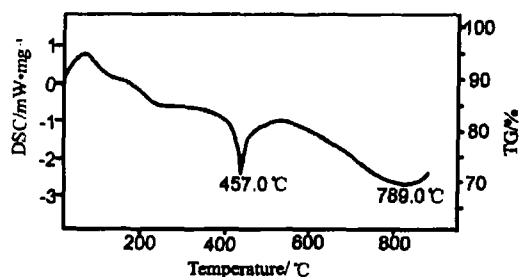
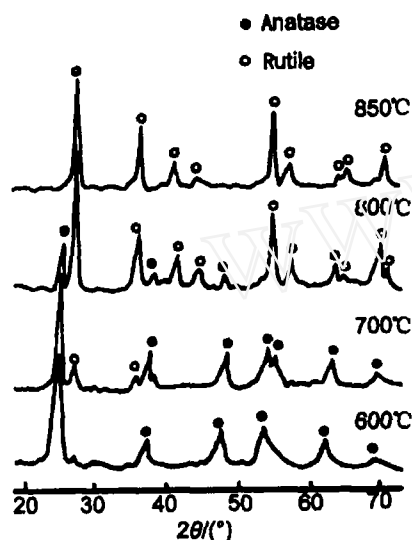
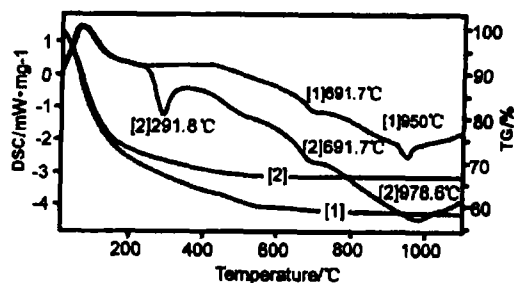
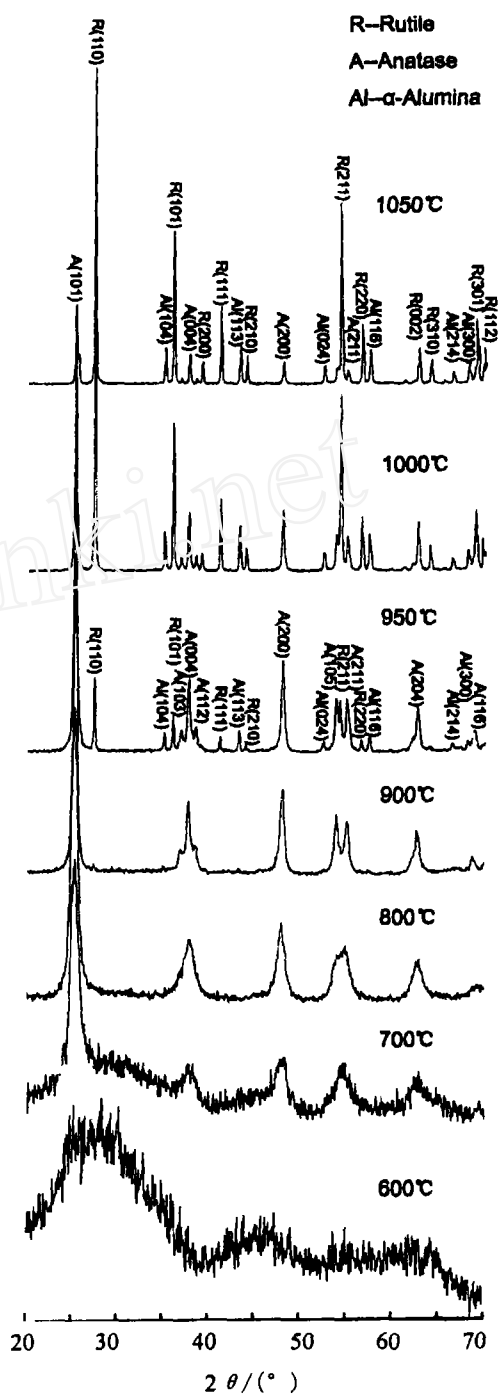
图 1 TiO_2 纳米晶的 DSC-TG 曲线Fig. 1 DSC-TG curves of TiO_2 nanocrystal图 2 TiO_2 纳米晶的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 nanocrystal calcined at different temperatures图 3 TiO_2 纳米复合晶的 DSC-TG 曲线Fig. 3 DSC-TG curves of TiO_2 composite oxide nanocrystals图 4 TiO_2 纳米复合晶 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=0.2$) 的 XRD 图谱Fig. 4 XRD patterns of TiO_2 composite oxide nanocrystals calcined at different temperatures

图 1 为纯 TiO_2 晶的 DSC-TG 曲线, 在 457.0°C 出现了一个较尖锐的放热峰, 对应于无

定形态到锐钛矿的晶型转变; 在 789.0°C 左右出现了一个范围较宽的放热峰, 对应于锐钛矿到金红石的晶型转变. XRD 图谱 (图 2) 表明: 锐钛矿到金红石的转变从 700°C 已经开始 (金红石相对含量 24%, 计算值, 表 1, 以下同), 800°C 转变接近结束 (金红石相对含量 78%), 850°C 全部为金红石晶型.

TiO_2 晶经 Al_2O_3 复合后其晶型转变过程发生了质的变化 (图 3). Al_2O_3 复合量 20%(mol) (曲线^[1]), 无定形态到锐钛矿的相变温度为 691.7°C , 锐钛矿到金红石的相变温度在 978.6°C 左右, 且相变温度范围较宽. Al_2O_3 复合量 70%(mol) (曲线^[2]), 无定形态到锐钛矿的相变温度仍为 691.7°C , 但锐钛矿到金红石的相变温度略有提前, 为 950°C 左右, 且相变温度范围明显窄化. XRD 图谱 [图 4, 表 1, Al_2O_3 复合量 20%(mol)] 进一步表明: 600°C 为无定形态; 700°C 出现锐钛矿衍射峰, 但结晶度差; $800\sim 900^\circ\text{C}$ 为纯正的锐钛矿结构, 950°C 同时出现了金红石和 α -氧化铝的衍射峰, 相对含量分别为 18% 和 5%; 1000°C 金红石占主导, 其相对含量 56%, 锐钛矿和 α -氧化铝相对含量分别为 37% 和 7%; 1050°C 晶型转化近于结束, 金红石、锐钛矿、 α -氧化铝的相对含量分别为 73%、18%、9%. 也就是说, TiO_2 晶经 Al_2O_3 复合后, 无论是从无定形态到锐钛矿的转变, 还是锐钛矿到金红石的转变, 相变温度均得到大幅度的提高 (提高幅度在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 左右). 尤其是锐钛矿到金红石的转变温度范围得到大幅度的拓展, 在 $950\sim 1050^\circ\text{C}$ 的温度区间内, 可获得不同相对含量的 TiO_2 混晶结构.

异质相 Al_2O_3 的复合对 TiO_2 纳米晶粒子形貌的影响见表 1 和图 5.

纯 TiO_2 晶随煅烧温度的升高, 粒径 (计算值, 下同) 增大较快, 850°C 达 49.6nm ; 经 Al_2O_3 复合后, 粒径的增长明显得到抑制, 1000°C 仅 40.6nm ; 1050°C 为 51.3nm .

图 5 是经 950°C 煅烧后的粒子形貌照片. 纯 TiO_2 晶 (图 5A) 基本呈球形, 粒径约 $100\sim 150\text{nm}$, 出现了较严重的团聚现象. TiO_2 复合晶则截然不同. Al_2O_3 复合量 20%(mol) (图 5B) 时, 粒子为球形, 粒径在 $20\sim 30\text{nm}$ 之间, 分散均匀, 无团聚现象; Al_2O_3 复合量 70%(mol) 时 (图 5C), 粒子为球形, 粒径约在 10nm 左右, 均匀分散在似胶体状的介质 (无定形态的 Al_2O_3) 中, 无团聚现象.

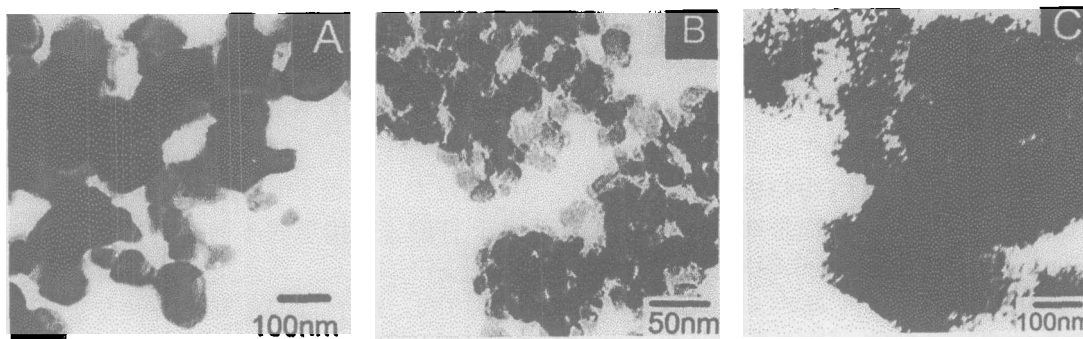


图 5 TiO_2 复合纳米晶的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of TiO_2 composite oxide nanocrystals calcined at 950°C

The composite amount (mol%) of Al_2O_3 : A: 0; B: 20; C: 70

总之, 纳米 TiO_2 经异质相 Al_2O_3 复合后, 其相变过程和晶粒生长均被显著抑制. 随着复合量的增加, 晶粒的生长被抑制程度更加明显.

Gang Xiong 等^[15] 曾对 Al_2O_3 - TiO_2 复合纳米晶的相变过程进行了较详细的研究. 他们采用溶胶-凝胶法制备了不同 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比率 ($1/4$ 、 $2/3$ 、 $3/2$ 、 $4/1$) 的复合晶, XRD 表明, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 为 $1/4$ 和 $2/3$ 时, 400°C 开始变为锐钛矿结构, 800°C 出现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,

900°C 出现新相 Al_2TiO_5 ; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 为 3/2 和 4/1 时, 700°C 开始变为锐钛矿结构, 800°C 出现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 1000°C 出现新相 Al_2TiO_5 , 抑制了金红石相的出现, 但是 Al_2O_3 和 TiO_2 发生了反应生成了新相 Al_2TiO_5 , 改变了纳米 TiO_2 的结构.

3.2 Al_2O_3 异质复合对 TiO_2 纳米晶紫外 - 可见光吸收性能的影响

异质相的引入对 TiO_2 晶的紫外 - 可见光吸收行为产生了较大的影响 (图 6). 950°C 煅烧的复合晶与 700°C 纯 TiO_2 相比, 表现了较高的吸收峰强度和较好的吸收带边界红移. 1000°C 煅烧的复合晶吸收峰强度与 700°C 纯 TiO_2 基本相同, 但吸收带边界红移显著.

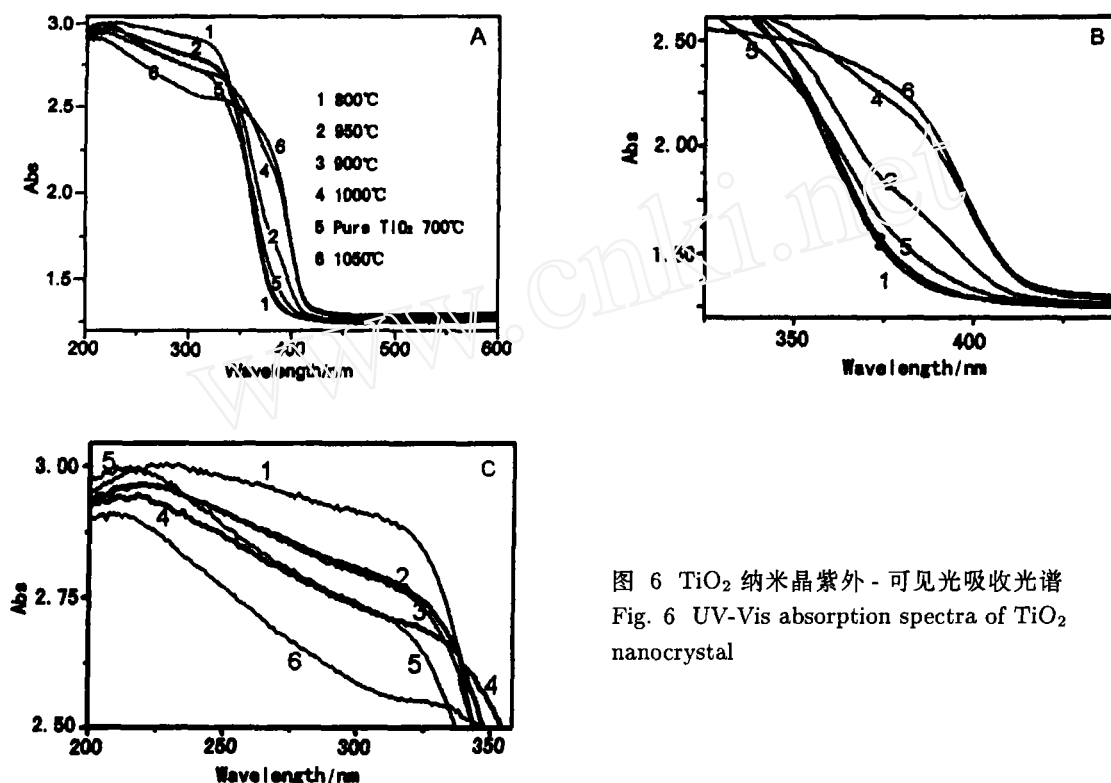


图 6 TiO_2 纳米晶紫外 - 可见光吸收光谱
Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of TiO_2 nanocrystal

3.3 TiO_2 纳米复合晶结构初析

TiO_2 晶体结构单元都是钛氧八面体 $[\text{TiO}_6]$, 由于 $[\text{TiO}_6]$ 连接形式不同而构成了金红石 (Rutile)、锐钛矿 (Anatase) 等同质变体.

金红石晶格常数为 $a_0=4.58\text{\AA}$, $c_0=2.95\text{\AA}$; 在 $[001]$ 方向, 每个 $[\text{TiO}_6]$ 有两条棱与上下相邻的两个 $[\text{TiO}_6]$ 共用, 从而形成了沿 c 轴延伸的比较稳定的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体链, 链间则以 $[\text{TiO}_6]$ 共用角顶相联接. 锐钛矿晶格常数为 $a_0=3.79\text{\AA}$, $c_0=9.51\text{\AA}$; 每个 $[\text{TiO}_6]$ 与其邻接的 4 个 $[\text{TiO}_6]$ 以共棱相联接. 另外, 在锐钛矿和金红石结构中, 每个 $[\text{TiO}_6]$ 内部 Ti-O 键的键角亦有所不同^[16]. 因此, 从锐钛矿到金红石的相变过程中, 同时存在 $[\text{TiO}_6]$ 间连接方式和 $[\text{TiO}_6]$ 内部结构的调整.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体基本结构单元为略有变形的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体, $[\text{AlO}_6]$ 间以共棱相联接. 显然, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和锐钛矿两者晶体结构具有相似性.

本实验共沉淀过程中, 各沉淀物 K_{sp} 不同, 导致了沉淀的先后顺序. 在 Ti^{4+} 的所有碱式沉淀中, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的 K_{sp} 最小, 其 $K_{sp}=7.94 \times 10^{-54}$, 开始沉淀 $\text{pH}=0.76$, 沉淀完全 $\text{pH}=1.98$.

Al^{3+} 的沉淀物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}} = 5.01 \times 10^{-37}$, 开始沉淀 $\text{pH}=2.02$, 沉淀完全 $\text{pH}=3.57$. 因此, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 首先沉淀完全, 尔后, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 颗粒的表面产生非均相沉淀, 形成均匀包覆结构.

煅烧过程中, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 分别分解为无定形的 Al_2O_3 和 TiO_2 , 但均匀包覆结构没有改变. 由于锐钛矿和 α - Al_2O_3 晶体结构的相似性, 无定形 TiO_2 颗粒表面的 $[\text{TiO}_6]$ 会和包覆 Al_2O_3 的 $[\text{AlO}_6]$ 产生一定程度的键和, 即 $[\text{TiO}_6]$ 和 $[\text{AlO}_6]$ 会通过共棱方式进行连接.

相变源于晶体的表面, 无定形 TiO_2 表面包覆的 $[\text{AlO}_6]$ 的键和约束作用, 制约了与其连接的 $[\text{TiO}_6]$ 自身键角的调整和 $[\text{TiO}_6]$ 间连接方式的调整, 延迟了由无定形态向锐钛矿的相变, 相变温度由纯 TiO_2 的 457°C 提高到 691.7°C . 温度继续升高, 锐钛矿表面的 $[\text{TiO}_6]$ 和无定形 Al_2O_3 的 $[\text{AlO}_6]$ 的键和作用进一步得到强化, 阻碍了锐钛矿向金红石的转变; 同时, 无定形 Al_2O_3 也存在自发晶化的趋势, 也在进行着结构调整. 一旦某区域的无定形 Al_2O_3 处于高能状态, 调整为晶体, 其 $[\text{AlO}_6]$ 与锐钛矿 $[\text{TiO}_6]$ 的键和状态便宣告破裂, 该区域的锐钛矿便迅速转变为金红石, 这就是 XRD 图谱中金红石衍射峰和 α - Al_2O_3 衍射峰同时出现的原因, 也是 DSC-TG 曲线中没有单独出现 α - Al_2O_3 晶型转变放热峰的原因. 另外, 由于锐钛矿表面 $[\text{TiO}_6]$ 对于无定形 Al_2O_3 的 $[\text{AlO}_6]$ 的反制约作用, 无定形 Al_2O_3 向 α - Al_2O_3 的相变是缓慢和逐渐的, 导致锐钛矿到金红石的转变存在一个较宽的温度范围.

至于 Al_2O_3 复合量的影响, 根据上述结构约束机制会很容易得到解释. Al_2O_3 复合量增加意味着无定形 Al_2O_3 包覆层厚度的增大. 在低温下, 无定形 Al_2O_3 自身晶化趋势很小, 对 TiO_2 相变的影响仅限于键和约束机制在起作用, 对 TiO_2 从无定形向锐钛矿转变的影响基本是恒定的. 但随着温度升高, Al_2O_3 自身结构调整、晶化潜力增大, Al_2O_3 厚度增加, 意味着锐钛矿对其反约束机制减弱, Al_2O_3 会提前发生自我晶化, 相应地, 锐钛矿向金红石的相变提前进行. 因此从理论上讲, 应该存在一个 Al_2O_3 最佳复合量或者最佳表面分布厚度, 在此厚度下, Al_2O_3 自身晶化趋势最小, 表面约束机制作用最大, TiO_2 纳米晶相变温度最高. 这一点, 还需要我们以后的实验证实.

本实验结果与 Gang Xiong 等的实验不同. 我们认为: Gang Xiong 等采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体系均匀混合形态, 与本实验形成的均匀包覆结构完全不同; 而且由于 Al_2O_3 与锐钛矿结构的类似性, 反而诱导了无定形态到锐钛矿的相变, Al_2O_3 的晶化亦不受约束的进行, 导致锐钛矿结构和 Al_2O_3 均在较低的温度下出现. 由于溶胶-凝胶法能够产生近于分子水平的混合, 导致 Al_2O_3 和 TiO_2 的接触面发生反应, 产生了新相 Al_2TiO_5 , 新相 Al_2TiO_5 占据了 TiO_2 表面, 阻止了锐钛矿向金红石的转化.

4 结论

1. 以 TiCl_4 为原料, Al_2O_3 为异质相, 采用液相共沉淀法制备了 TiO_2 基纳米复合晶. 该复合晶经 900°C 煅烧仍完全是锐钛矿结构, $950\sim 1050^\circ\text{C}$ 之间为良好的混晶结构, 锐钛矿和金红石之间的比例波动在 $80:20\sim 20:80$ (质量百分数) 之间. 950°C 煅烧后晶粒呈球形, 分散均匀, 无团聚现象, 粒径平均在 $20\sim 30\text{nm}$.

2. UV-Vis 分析表明, 950°C 煅烧的复合晶同 700°C 煅烧的纯 TiO_2 晶相比, 表现了较高的吸收峰强度和较好的吸收带边界红移.

3. 无定形 Al_2O_3 的表面均匀包覆、键和约束和自我晶化机制三者相互作用, 是抑制纳米 TiO_2 晶型转化和晶粒长大的结构原因. 异质相 Al_2O_3 的复合量对纳米 TiO_2 由无定形到

锐钛矿相转化的影响基本是恒定的,但对锐钛矿到金红石的转变影响较大,复合量越大,相变越易提前进行。

参考文献

- [1] 桥本和仁, 藤岛昭. *Nature*, 1997, **88**(8): 431-432.
- [2] 施利毅, 李春忠, 等 (SHI Li-Yi, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14**(5): 717-724.
- [3] 何建波, 张 鑫. 应用化学, 1999, **16**(5): 57-60.
- [4] 张青红, 高 谦, 等 (ZHANG Qing-Hong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(3): 556-560.
- [5] 朱 屯, 王福明, 王习东, 等. 国外纳米材料技术进展与应用, 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2002.134-135.
- [6] 刘伯元, 黄 锐, 赵安赤. 中国粉体技术, 2001, **7**(3): 26-30.
- [7] 余锡宾, 等. 上海师范学院学报 (自然科学版), 2000, **3**: 77-81.
- [8] 于向阳, 梁 文, 程继建. 硅酸盐通报, 2000, (1): 53-57.
- [9] 刘维良. 中国陶瓷, 2001, **37**(1): 1-4.
- [10] Chikara, Hayashi. *Science and Technology*, 1987, **A5**(4): 1375-1383.
- [11] 黄惠莉, 黄妙良, 蔡阿娜, 等. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2002, **9**(1): 48-52.
- [12] 钱 泓, 范益群, 徐南平, 等. 南京化工学院学报, 2001, **23**(3): 6-9.
- [13] 刘 平, 王心晨, 付智贤 (LIU Ping, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(1): 88-92.
- [14] 赵青南. 中国陶瓷, 1999, **35**(1): 16-18.
- [15] Gang Xiong, Xin Wang, Lude Lu, *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, **141**(1): 70-77.
- [16] 李汶军, 郑燕青, 施尔畏, 等. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(6): 968-976.

Effects of Heterogeneous Composite Agent Al_2O_3 on Phase Transition Process and Particle Growth of TiO_2 Nanocrystal

WANG Zhi-Yi^{1,2}, CUI Zuo-Lin²

(1. Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: TiO_2 composite oxide nanocrystals were prepared by a chemical co-precipitation method with Al_2O_3 as heterogeneous composite agent and TiCl_4 as starting materials. The influences of the heterogeneous composite agent on TiO_2 phase transition process, particles growth and optical absorbance in UV and visible region were studied in detail, and the composite structure was elementarily concluded. The results show that after compounded by Al_2O_3 , the phase transition process and particles growth of TiO_2 oxide nanocrystal are restrained notably. TiO_2 composite oxide nanocrystals are with anatase structure entirely after calcined at 900°C , and well mixed crystalline structure in the range of $950\sim 1050^\circ\text{C}$, and the particles after calcined at 950°C are spherical, average diameter $20\sim 30\text{nm}$, dispersed equably, and have no reuniting phenomenon, and have the super optical absorbance in UV-Vis region than TiO_2 nanocrystal after calcined at 700°C .

Key words TiO_2 ; Al_2O_3 ; heterogeneous agent; composite nanocrystal