

纳米TiO₂包覆微米Cr₂O₃粒子的制备及表征研究

刘海梅

(中国华阴兵器试验中心, 陕西 华阴 714200)

摘要: 目的 研究室温条件下纳米TiO₂包覆微米Cr₂O₃粒子的物相、显微组织及其光催化活性。方法 采用钛酸丁酯为原料,通过酸催化的胶溶-沉淀法制备纳米TiO₂包覆微米Cr₂O₃复合粒子,利用SEM, XPS, XRD, Raman及紫外-可见漫反射光谱等手段对复合粒子进行表征。结果 XPS分析表明,微米Cr₂O₃粒子的表面存在C, O, Ti, Sn, Cr等元素。场发射扫描电镜观察表明,粒径大小为10~15 nm左右的TiO₂颗粒包覆在Cr₂O₃微粒表面,从而形成纳米/微米复合结构。Raman光谱结果显示,空载实验获得的TiO₂颗粒样品呈现锐钛矿型。UV-Vis光谱分析表明,负载Cr₂O₃微粒后使半导体的吸收峰值明显红移,在370, 460, 600 nm处出现了3个吸收峰,最大吸收波长达到750 nm左右。结论 锐钛矿相TiO₂成功包覆在微米Cr₂O₃粒子表面,扩展了复合半导体的光响应范围,有望实现可见光催化活性。

关键词: TiO₂; Cr₂O₃; 复合粒子; 光催化活性

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.09.002

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)09-0006-04

Preparation and Characterization of Micron Cr₂O₃ Particles Coated by TiO₂ Nanoparticles

LIU Hai-mei

(China Huayin Weapon Test Center, Huayin 714200, China)

ABSTRACT: Objective To study phase constituent, microstructure and photocatalysis activity of micron Cr₂O₃ particles coated by nano TiO₂ at room temperature. **Methods** Nano-TiO₂/micro-size Cr₂O₃ composite particles were first prepared by gel-precipitation method and acid catalysis with Ti (OBu)₄ as raw material. The composite particles were characterized by SEM, XPS, XRD, Raman, UV-Vis spectrum, etc. **Results** XPS analysis showed that the element C, O, Ti and Sn existed on the surfaces of composite particles. Observation by field emission scanning electronic microscope showed that TiO₂ particles of 10-15 nm covered Cr₂O₃ powder surface and formed nanometer/micron composite particles. UV-Vis spectra analysis showed that samples of TiO₂ particles obtained in the no-load test showed an anatase type. UV-Vis spectral analysis showed apparent red shift of the absorption peaks in the semiconductors after loading nano-TiO₂. There were three peaks at 370 nm, 460 nm and 600nm, and the maximum absorption wavelength was about 750 nm. **Conclusion** TiO₂ of anatase type can be synthesized on the surface of Cr₂O₃ particles. The optical response range of composite semiconductors is extended, and the visible light photocatalytic activity is expected to be realized.

KEY WORDS: TiO₂ nanoparticles; Cr₂O₃; composite particles; photocatalysis activity

1972年,日本研究者Fujishima和Honda发现TiO₂单晶电极水解现象后^[1],众多研究者对纳米二氧化钛的应用进行了深入研究。纳米TiO₂具有物理化

学性质稳定、光催化活性强、无毒、价廉等优点^[2-4]而受到研究者的青睐。由于TiO₂带隙为3.2 eV,只有在紫外光区有一定的光催化活性,而紫外光只占太

收稿日期: 2017-05-17; 修订日期: 2017-06-18

作者简介: 刘海梅(1976—),女,工程师,主要研究方向为弹药包装和弹药表面涂层处理。

阳光谱的 5% 左右, 因此太阳能的收益率相对较低^[5], 这一特点使得 TiO_2 作为光催化剂在实际应用中难以大规模推广。有研究表明, 将光催化剂均匀、牢固地负载在其他载体上, 在保持较高的光催化活性的同时又能满足特定的理化性能要求是当前光催化领域的研究热点^[6-8]。文中以钛酸丁酯为原料, 利用胶溶-沉淀法在室温环境下, 在微米级 Cr_2O_3 粉末表面制备了纳米 TiO_2 , 成功制备出纳米 TiO_2 包覆微米 Cr_2O_3 复合颗粒, 并利用 SEM, XPS, XRD, Raman 和 Uv-vis 表征复合颗粒。

1 实验

1.1 主要实验药品

实验用的主要药品有: 钛酸丁酯(化学纯, 天津市化学试剂一厂); 乙酰丙酮(分析纯, 天津市化学试剂一厂); 无水乙醇, (天津市永大化学试剂开发中心); 三氧化二铬(纯度 99%, 杭州萧叶颜料化工有限公司); 氯化锡(分析纯, 天津市纵横兴工贸有限公司化工试剂分公司)。

1.2 纳米 $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合粒子的制备

采用酸催化的胶溶-沉淀法制备复合颗粒。取 3 mL $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, 20 mL 无水乙醇配置成溶液, 向其中滴加 6 mL 蒸馏水至完全沉淀, 向混浊溶液中滴加适量盐酸(37%浓盐酸)配成溶胶 A 液, 并充分搅拌。向三口瓶中加入 5 g Cr_2O_3 粉末, 0.3 g SnCl_4 和 50 mL 无水乙醇, 搅拌 15 min 后加热直至开始回流, 逐滴加入 A 溶液, 回流 50 min 后自然沉降分解。通过乙醇、蒸馏水冲洗、干燥后, 得到 $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合粒子。在上述制备过程中不加入 Cr_2O_3 , 直接回流溶胶样品, 可以获得相应的粉体样品, 称之为空载样品。

1.3 测试仪器

利用 XL30S-FEG 场发射扫描电子显微镜观察样品的表面微观形貌。样品的 XPS 测试在 ESCA System 的 PHI1600X 射线光电子能谱仪测试, 用 $\text{AlK}\alpha$ 线($h\nu=1486.6$ eV)作 X 射线源。粉体的拉曼光谱采用 Bruker 公司 RFS1000 FT-Raman 光谱仪测定, 激发波长为 1064 nm, 扫描 200 次, 激发能为 20~50 mW。粉体的紫外可见漫反射光谱(UV-VIS DRS)采用 Perkin Elmer-Lambda 35 UV-Vis Spectrometer 测试。

2 结果及讨论

2.1 微观形貌特征分析

图 1a 是 Cr_2O_3 原样的表面形貌, 可以看出, Cr_2O_3 表面比较光滑且表面成不规则状, 其颗粒直径均在 1

μm 以下, 粒径大小不一。图 1b 是 TiO_2 沉积后复合粒子的扫描电镜照片, 由图 1b 可见, 在 Cr_2O_3 粉体表面覆盖了一层较均匀的纳米包覆层, TiO_2 颗粒尺寸大约为 10~15 nm。

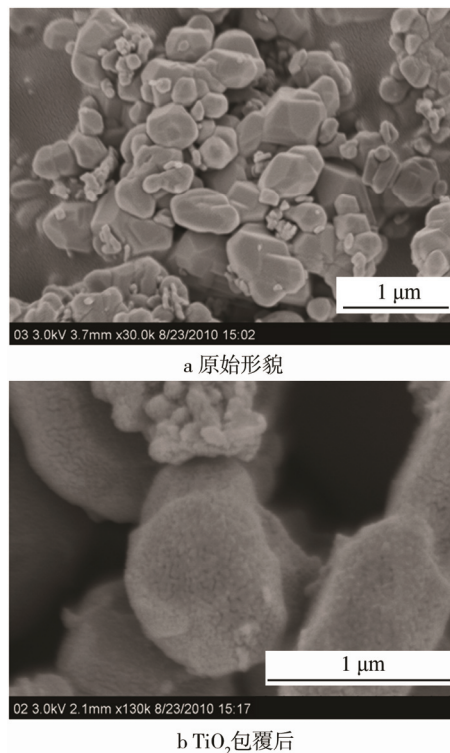


图 1 Cr_2O_3 粉及 TiO_2 包覆 Cr_2O_3 复合粒子的形貌图

3.2 XPS 分析

图 2 为所制备复合粒子的 XPS 谱图, 可以看出, 复合粒子涂层表面出现 C_{1s} , O_{1s} , Ti_{2p} , Sn_{3d} 和 Cr_{2p} 特征峰。表明复合粒子的表面有 C, O, Ti, Sn, Cr 等元素, 其中 C 元素是有机前驱体残留或碳污染所致。 Ti_{2p} , Sn_{3d} 和 Cr_{2p} 的结合能分别为 459, 486, 580 eV, O_{1s} 和 C_{1s} 的结合能分别为 530, 285 eV。

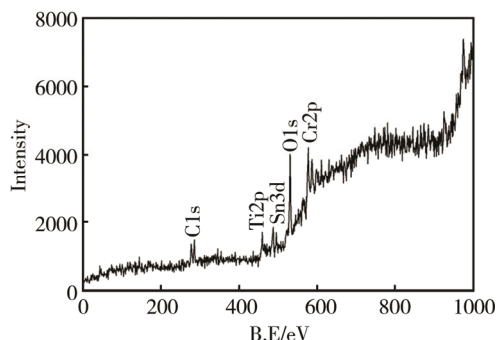


图 2 复合粒子的 XPS 全谱图

图 3a 为样品中 Ti 元素 2p 峰谱线图。因电子的自旋-轨道耦合使得 Ti_{2p} 能级分解, 两个能级分别为 $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ (记作 Ti_{2p_1})和 $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ (记作 Ti_{2p_3})。在 Ti 元素的 2p 峰谱线图中, Ti_{2p_1} 对应的电子结合能为 464.5 eV, Ti_{2p_3} 对应的电子结合能为 458.7 eV。两个峰的区域比例约

为 0.5, 其带间的能量差约为 5.8 eV。这一能量差与文献[9]中的结果比较接近, 因此可以推断制备的 TiO_2 纯度较高。在单质钛中, Ti_{2p3} 的电子结合能为 453.8 eV, Ti_{2p1} 的电子结合能为 459.9 eV, 带间能量差为 6.1 eV。与单质钛元素相比, 氧化态的 Ti 中 Ti_{2p3} 有 4.9 eV 的化学位移, 是因为 Ti 所处的化学环境不同而造成的。由结果可以推断, 样品中的 Ti 主要是以 +4 价态形式存在, 且样品纯度较高。图 3b 为 Cr 元素的 2p 峰谱线图, 由图 3b 可知, Cr 的 $2p_{3/2}$ 结合能为 576.7 eV 和 586.4 eV, 对应 Cr_2O_3 的 Cr 的 $2p_{3/2}$ 结合能, 表明在室温环境下, 载体化学性质没有改变。

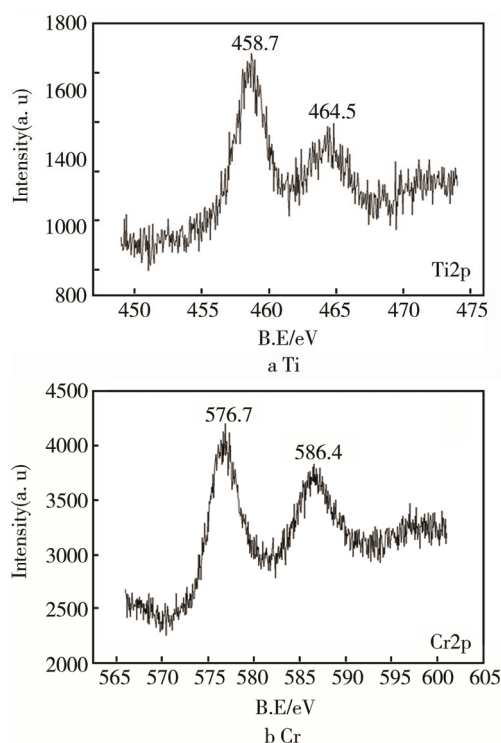


图3 样品中 Ti 元素和 Cr 元素的 2p 峰谱线图

3.3 XRD 分析

图 4 是 $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的 X 射线衍射图谱, 可以看出, 图谱中的 2θ 为 24.6° , 33.7° , 36.3° , 41.6° , 44.2° , 54.4° , 与 Cr_2O_3 的衍射峰位置一致, 表明 Cr_2O_3 以绿铬矿结构存在。从图 4 中还可以看出, 复合颗粒样品的 X 射线衍射图谱中并未出现钛氧化物晶体的特征衍射峰, 这可能由于表面 TiO_2 的含量较少, 而被 Cr_2O_3 基底的特征峰所掩盖, 或是已超出 XRD 的检测极限^[10]。

3.4 空载样品的 Raman 光谱分析

从 XRD 结果可以看出, 微米粉体表面包覆的纳米 TiO_2 量很小, 如果直接利用复合粒子对它进行 XRD 分析, 显然无法检测出包覆的 TiO_2 晶型。为确定包覆层 TiO_2 的晶体结构, 制备了空载样品, 并利用 Raman 光谱对它进行分析研究。图 5 是制得的空载样品的

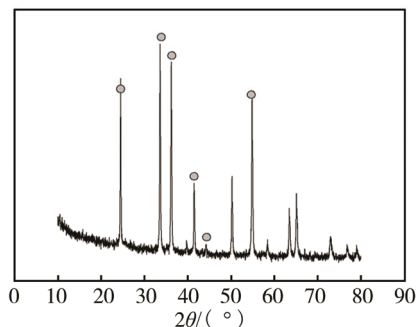


图4 为 $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合粒子的 XRD 结果

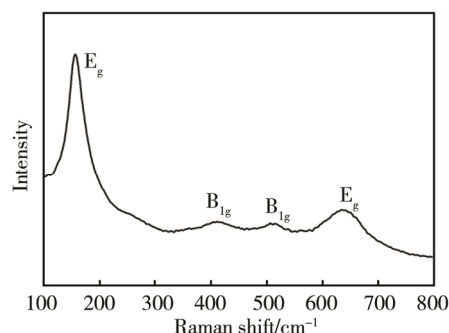


图5 空载样品的拉曼光谱图谱

Raman 谱, 可以看出, 图谱中在约 142, 391, 510, 632 cm^{-1} 位置出现的特征峰, 分别代表多晶锐钛矿的拉曼振动模式 E_g ($142, 632 \text{ cm}^{-1}$)、 B_{1g} (391 cm^{-1}) 和 B_{2g} (510 cm^{-1})。根据锐钛矿的特征峰位置, 可以确定负载于微米 Cr_2O_3 粉体表面的纳米 TiO_2 的晶型为锐钛矿相^[11]。从拉曼光谱分析的结果可以看出, 与体相材料相比, 所制备的纳米 TiO_2 的拉曼信号强度不大, 且峰宽较大。研究表明, 低维极性纳米半导体的拉曼光谱具有非晶谱的特征, 这主要是由于长程库仑作用对声子谱的影响所致。这一点也进一步印证了包覆在微米 Cr_2O_3 粉体表面的纳米粒子的粒径较小, 与 SEM 电镜的研究一致。

3.5 复合粒子的紫外-可见漫反射光谱分析

复合粒子样品的紫外-可见吸收光谱如图 6 所示, 可以发现, 纳米 TiO_2 包覆微米 Cr_2O_3 复合粒子在 370, 460, 600 nm 处出现了 3 个吸收峰。该材料在 750 nm

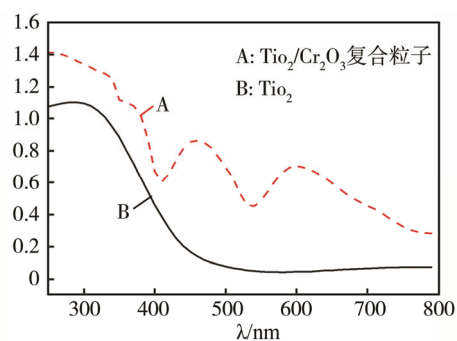


图6 复合粒子样品的紫外-可见吸收光谱

形成了吸收峰, 它促使 TiO₂ 纳米粒子的吸光区域由紫外光区拓展至可见光区, 最大吸收波长达到 750 nm 左右。可见光吸收部分的吸收归因于 Cr₂O₃ 微粒的引入, 因此 Cr₂O₃ 微粒的负载扩展了半导体的光响应范围^[12], 同时提高了光催化剂的光响应性。

4 结语

文中以钛酸丁酯为主要原料, 在室温条件下, 在微米 Cr₂O₃ 粉体表面成功制备了一层纳米 TiO₂ 粒子。XPS 分析表明, 复合粒子表面存在 C, O, Ti, Sn, Cr 等元素。SEM 观察表明, 粒径大小为 10~15 nm 左右的 TiO₂ 颗粒包覆在 Cr₂O₃ 微粒表面, 从而形成了纳米/微米复合粒子。空载样品的 Raman 分析结果显示, 包覆层的纳米 TiO₂ 颗粒的晶型为锐钛矿型。UV-Vis 吸收光谱分析表明, 将纳米 TiO₂ 颗粒负载于 Cr₂O₃ 微粒后, 半导体的吸收峰明显红移, 分别在 370, 460, 600 nm 处出现了 3 个特征吸收峰, 且最大吸收波长达到 750 nm 左右, 表明该复合粒子在可见光区域也有一定的光响应。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photocatalysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(53): 37-38.
- [2] CHEN G L, CHANG F C, SHEN K C, et al. Thermal Stability Study of Ni/Tan-GaN Schottky Contacts[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(4): 595-597.
- [3] 张莹, 龚昌杰, 燕宁宁, 等. 贵金属改性 TiO₂ 光催化剂的机理及研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(8): 46-49.
- [4] 叶凤英, 沈勇, 王黎明, 等. 锐钛矿型纳米 TiO₂ 低温制备及光催化性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(2): 277-284.
- [5] 邵琳琳. 掺杂纳米二氧化钛的制备及其光催化性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2007.
- [6] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 69-96.
- [7] FU X Z, ZELTNER W A, ANDERSON M A. Applications in Photocatalytic Purification of Air[J]. *Elsevier Science*, 1996, 103: 445-461.
- [8] 张涛, 程荣, 申亮杰, 等. 纳米 TiO₂ 改性及其光催化降解室内 VOCs 研究进展[J]. *科技导报*, 2016, 34(22): 26-31.
- [9] BURDEAUX D, TOWNSEND P, CARR J. Benzocyclobutene (BCB) Dielectrics for the Fabrication of High Density, Thin Multichip Modules[J]. *J Electron Mater*, 1990, 19(12): 1357-1366.
- [10] 马占营, 余世雄, 敏世雄, 等. Cr³⁺ 掺杂的 TiO₂ 纳米复合微粒的合成及表征[J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2005, 41(2): 64-67.
- [11] PORTO S P S, FLEURY P A, DAMEN T C. Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂[J]. *Phys Rev*, 1967, 154: 522.
- [12] 胡蓉蓉, 钟顺和. Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 上光催化 CO₂ 和丙烷合成异丁烯醛的研究[J]. *燃烧化学学报*, 2005, 33(6): 736-741.