

Al-TiO₂ 粉体材料的微结构与可见光催化性能的关联

刘少友^{1,2}, 唐文华¹, 冯庆革^{2*}, 骆晨燕¹

(1. 凯里学院 应用化学研究所, 贵州 凯里 556000;

2. 广西大学 环境学院, 广西 南宁 530004)

摘 要: 用固相反应法制得的铝掺杂二氧化钛 (Al-TiO₂) 材料研究了该材料在可见光下对吡啶的可见光降解性能, 着重探讨了材料的微结构与可见光催化活性的关联. 结果表明, 处于热力学亚稳体系的锐钛矿型的 Al-TiO₂ 粉体材料, 对吡啶的可见光降解活性远高于纯 TiO₂; 其可见光催化活性与微晶尺寸呈正相关性, 而与晶格畸变应力呈负相关性. Al³⁺ 掺杂产生的缺陷主要以自由体积缺陷为主, 微孔洞缺陷为辅, 但微孔洞缺陷浓度对光催化活性起决定性作用. 光催化活性与正电子的平均寿命呈正相关性, 与正电子在浅、深俘获区寿命强度的比值 (I_1/I_2) 呈负相关性.

关键词: 铝掺杂二氧化钛; 吡啶; 缺陷浓度; 催化活性

中图分类号: O647; O643.3

文献标识码: A

二氧化钛 (TiO₂) 是一种重要的半导体光催化材料, 它具有光催化降解有机物活性高、化学性质稳定、耐化学和光化学腐蚀以及无毒等特性, 在污水处理及空气净化等方面有巨大的潜在应用前景, 现已成为光催化材料的研究热点之一. 然而, TiO₂ 是宽禁带材料, 仅能吸收太阳光谱的中 4% ~ 5% 的紫外光部分, 通常需要用紫外光源来激发, 太阳能利用效率低, 这限制了其实际应用. 为提高 TiO₂ 光催化效率和对太阳能的利用率, 人们采用金属离子掺杂方式对 TiO₂ 材料进行改性, 在 TiO₂ 半导体表面引入晶格缺陷并改变结晶度, 使之成为电子或空穴的陷阱, 延长电子或空穴的寿命, 或使之成为电子和空穴的复合中心降低量子效率. Choi 等^[1-6] 的研究表明, 金属 Fe³⁺、Cr³⁺ 离子等掺杂能提高 TiO₂ 光催化效率, 而 Al³⁺ 离子的掺杂则使反应活性降低, 同时发现掺杂金属离子浓度对反应活性的影响很大, 掺杂金属离子存在一个最佳浓度值. 通常情况下, 低浓度掺杂是有效的, 高浓度则不利于反应的进行, 但是掺杂离子浓度太低, 半导体中由于缺乏足够的陷阱, 不能最大限度的提高催化活性. Liu 等^[7,8] 采用固相合成法制备的 Al³⁺ 掺杂 TiO₂ 材料却能较大地提高 TiO₂ 的可见光催化活性.

Frenkel、Schottky 和 Wagner 曾指出, 在热力学

上平衡的晶体中引入异价元素则一定含有缺陷, 晶体的物化性能均与晶体中的缺陷有关, 由掺杂而产生的缺陷浓度随外来元素浓度增加而增加^[9]. 当点缺陷浓度相当大时, 缺陷之间会发生明显的相互作用, 或通过集结成簇形成超结构, 使缺陷性质发生改变, 在许多催化反应中显示出许多超常的活性^[10]. 现阶段, 金属氧化物表面缺陷位的化学性质及其作用机制还远没有得到开发研究^[11]. 尽管有研究表明, 材料的颗粒尺寸增大, 表面积减小, 电子扩散系数增大; 电子寿命减小, 意味缺陷之间的跃迁频率降低; 电子传输时间减小, 表明缺陷浓度减小^[12]. 体材料中的多种本征缺陷对处于禁带中央的费米能级有极大的影响, 不仅影响载流子的输运特性, 同时对浅能级杂质补偿也具有重要的作用^[13]. 但本体缺陷浓度对材料光催化性能的影响没有详细报道, 材料中的缺陷与材料的物理和化学性质的相关性仍然是一个“黑箱”. 因此探讨材料表面与体相中缺陷浓度与光催化性能的关联规律是十分必要的.

我们采用正电子 (e⁺) 湮没技术测定晶体缺陷浓度, 以有毒有机小分子物质吡啶为探针分子, 探讨固相反应法所制 Al-TiO₂ 粉体材料的微结构与其可见光降解性能的联系, 以探讨 Al-TiO₂ 材料的缺

收稿日期: 2011-08-20; 修回日期: 2011-09-25.

基金项目: 国家自然科学基金 (21061006); 贵州省科学技术基金 (No. 黔科合 J 字 [2010] 2006)

以及贵州省特色重点学科建设基金 (No. 黔高教 2011 [208]) 资助项目.

作者简介: 刘少友, 男, 生于 1970 年, 教授, 博士.

陷浓度与可见光降解性能之间的内在联系.

1 试验部分

1.1 实验材料

钛酸四丁酯(TBOT, 98 %, CP 级)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 氯化铝(AlCl₃·6H₂O)、吡啶、硝酸银(AgNO₃)、纯 TiO₂(99.9%) 等均为分析纯, 分别购于天津市大茂化学试剂厂与上海化学试剂厂;蒸馏水自制.

1.2 材料制备

研究表明, 液相法制备金属掺杂 TiO₂ 粉体材料, 其掺杂量通常不超过 10% (原子百分比), 否则因掺杂金属的量过多而成为光生电子和空穴的复合中心, 降低量子效率;而较少的掺杂量, 掺杂金属通常屯驻在材料的表面, 易于流失, 影响材料表面性能的稳定. 为探讨金属掺杂 TiO₂ 粉体中金属掺杂量能否超过 10% 及其超过 10% 时材料的微结构与其性能所体现的规律, 我们以 $n_{\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{TBOT}} = n_{\text{Al}} : n_{\text{Ti}} = x : y$, 分别称取 TBOT 与 AlCl₃·6H₂O, 模板剂 CTAB 的用量按 TBOT 与 AlCl₃·6H₂O 总质量的 15 % 称取. 先将 AlCl₃·6H₂O 与 CTAB 置

入研钵中混合研磨约 20 min, 使分子固体 AlCl₃·6H₂O 因机械活化而获得自由水, 形成 CTAB/ H₂O 反应体系. 再加入 TBOT, 混合研磨约 15 min 使 TBOT 和 AlCl₃·6H₂O 的 Al³⁺ 水解. 然后将研钵中研磨所得粘稠状白色混合物移入烧杯中, 静置 6 h 后置入烘箱加热到 140 ℃, 维持 2 h 使反应完全, 然后自然冷却到室温. 将所得固体样品研细, 然后用蒸馏水反复抽滤、洗涤, 用 0.1 g/L AgNO₃ 溶液定性检测洗涤液, 直到洗涤液无白色或浑浊出现为止. 此后将所得滤饼移入烘箱干燥(100 ~ 105 ℃) 约 2 h, 再将烘干的样品移入马弗炉, 550 ℃ 下焙烧 6 h, 以脱除模板剂. 自然冷却到室温后, 得到不同配比的 Al 掺杂 TiO₂ 样品, 分别记作 Al-TiO₂ ($n_{\text{Al}} : n_{\text{Ti}} = x : y$) (见图 1).

1.3 材料结构表征

采用日本理学 D/max-2500V 型 X 射线衍射仪 (Cu Kα, λ = 0.15406 nm) 分析材料的物相结构, 扫描范围为 10° ~ 70°, 扫描速度为 0.02 °/s, 加速电压为 20kV. 根据布拉格公式 (式(1) ~ (2)) 和谢乐等式 (式(3)).

$$2d \cdot \sin\theta = \lambda$$

(1)

$$1/d^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2$$

(2)

$$D = 0.89\lambda / (\beta\cos\theta)$$

(3)

分别计算出四方晶系 TiO₂ 的晶胞参数 a(= b) 和 c, 及微晶尺寸 d.

采用 Winfit 软件分离 Kα 和仪器宽化, 并以 Pearson VII 函数对催化剂的 XRD 图进行拟合得到

半峰高宽 2 w 和积分宽 β, 根据 Keijser 等^[14] 提出的如下近似公式分离 Pearson VII 函数的高斯 (Gaussian) 分量 β_G 和柯西 (Cauchy) 分量 β_C.

$$2w / \beta = 0.93675 - 0.168037 / m - 0.130534 / m^2$$

(4)

$$\beta_C / \beta = 0.750445 / m + 0.247681 / m^2$$

(5)

$$\beta_C / \beta = 1.092228 - 1.163332 / m + 1.316944 / m^2 - 1.31115 / m^3$$

(6)

其中, m 为中间变量参数. 结合衍射角 2θ 值, 由下两式分别计算二氧化钛 (101) 晶面的法向晶粒

尺寸 d 和畸变应力 e.

$$d = \lambda / [\beta_C \cdot \cos\theta]$$

(7)

$$e = \beta_C / [4 \cdot \tan\theta]$$

(8)

采用正电子湮没技术测定材料中缺陷浓度, 其中, 电子寿命谱采用 ORTEC 公司的快-快符合谱仪测定. 实验条件下, 谱仪分辨函数的半峰高宽度为 240 ps. 以 Kapton 膜为衬底的²²Na 源辐射强度为 3.7 × 10⁵ Bq. ²²Na 源夹在两块相同的样品间, 置入起始道探头和终止道探头之间, 两探头成反平行排列. 实验在室温 (24 ℃) 下进行, 每次测量的总计数约为 10⁶. 正电子寿命谱采用 Positronfit Extended 程

序进行寿命拟合解谱^[15], 扣除源成分 (τ_s = 375 ps, I_s = 8.7 %) 和背底后得到正电子寿命 τ₁、τ₂、τ₃ 及相应的强度 I₁'、I₂'、I₃'. τ₃ 为正电子在样品和正电子源表面的湮没寿命, 约为 1200 ps. 相应的 I₃' 较小 (< 1%). 不考虑表面因素, 对 I₁' 和 I₂' 重新归一化, 并分别记作 I₁ 和 I₂, 则正电子平均寿命 τ 用下式计算^[16].

$$\tau = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2$$

(9)

正电子在材料中的平均湮没率用下式计算.

$$\lambda_m = I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2$$

(10)

利用 Brandt 和 Reinheimer 提出的经验公式, 计算材料中的平均电子密度 $n_m^{[17]}$.

$$n_m = (\lambda_m - 2) / 134$$

(11)

1.4 可见光降解吡啶

采用南京胥江机电厂生产的 XPA-VII 型光化学反应器与日本 Shimadzu 公司 2550 型紫外-可见光光谱分析仪来表征材料对吡啶的可见光降解性能. 可见光辐射条件: 反应温度 25 ℃、300 W 金卤灯, Toshiba B-47 滤光片 ($\lambda > 410\text{nm}$, 透射率 $> 90\%$), 转速均为 $n = 750 \text{ r/min}$. 按需准确称取纯 TiO_2 与 Al-TiO_2 催化剂样品置于 50mL 的石英管中, 按需移取一定初始浓度的吡啶溶液各 20 mL 移入石英管中, 在暗室中磁力搅拌 120 min, 让催化剂与吡啶达到吸附平衡. 然后开启光源. 每隔一定时间取样检测, 每次取样 5 mL. 将取得的吡啶溶液进行离心分离, 取上层清液测定其特征吸收波长 ($\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm}$) 处的吸光值. 检测之后, 将检测液倒回原石英管继续反应. 用相对于起始吸光度的各自变化值来反应吡啶的降解率.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图1给出了以CTAB为模板、不同投料比下所

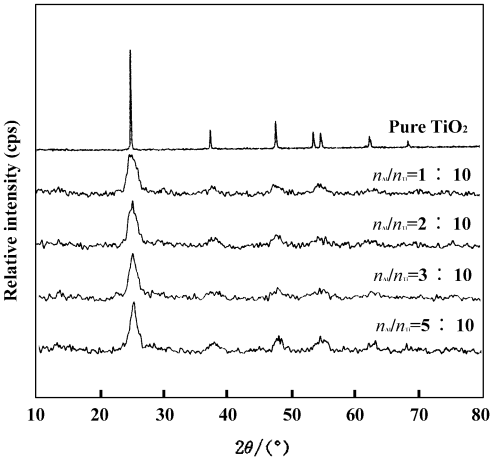


图 1 Al-TiO₂ 粉体的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Al-TiO₂ powder materials

得 Al-TiO₂ 粉体的 XRD 检测结果. 从图 1 可知, Al-TiO₂ 粉体均为锐钛矿相, 并随 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ti}}$ 值的增大, 晶胞 $a(b)$ -轴值逐渐减小, 并趋于定值 (见表 1), 这意味着 Al 的掺杂量逐渐增多且存在极限. 由于 Al^{3+} 的离子半径比 Ti^{4+} 小, 因此 Al^{3+} 进入 TiO_2 晶格的方式以 a -轴 (平面) 方向为主. 根据式 (1) ~

表 1 Al-TiO₂ 材料的微晶尺寸、晶胞参数、畸变应力与可见光降解速率

Table 1 Data of crystallite size, unit cell parameter, distorting stress and photodegradation rate from Al-TiO₂ materials and pure TiO₂

Sample	$n_{\text{Al}}/n_{\text{Ti}}$ (mol/mol)	Unit cell parameter			Crystal size, $D_{(101)}$ (nm)	Distorting stress, ϵ ($\times 10^{-4}$)	Reaction rate constant, k (min^{-1})
		a (nm)	c (nm)	V (nm^3)			
Al-TiO ₂	1: 10	0.3830	0.9865	0.14469	4.7	1.358	0.00868
	2: 10	0.3803	0.9111	0.13174	5.02	1.248	0.00912
	3: 10	0.3791	0.9435	0.13557	5.4	1.153	0.01002
	5: 10	0.3782	0.9328	0.13342	6.7	0.895	0.01071
* TiO ₂	/	0.3794	0.9187	0.13224	23.4	0.268	0.00062

(8)可分别获得晶胞参数、微晶尺寸以及晶格畸变应力数值. 从表 1 中数据可知, 微晶尺寸随 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ti}}$ 值的增加而逐渐增大, 但增加的幅度较小; 微晶大小与晶格畸变应力呈明显的负相关性. 与未掺杂 TiO_2 相比, Al^{3+} 的掺杂严重阻碍 TiO_2 微晶的生长, 引起 TiO_2 结晶度降低; 并随 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ti}}$ 值的增加, Al-

TiO_2 粉体的 XRD 峰变得更加尖锐, 结晶度相对增加. 因此, 可初步断定, Al 原子通过取代 TiO_6^{8-} 八面体中 $a(b)$ -轴方向上的 Ti 原子而进入 TiO_2 晶格, 并随 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ti}}$ 的增加, Al 原子进入 TiO_2 晶格的量逐渐“饱和”; 再继续增加 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ti}}$ 值 (> 0.5), Al 掺杂量几乎不变. Al 原子进入 TiO_2 晶格的示意图见

图 2.

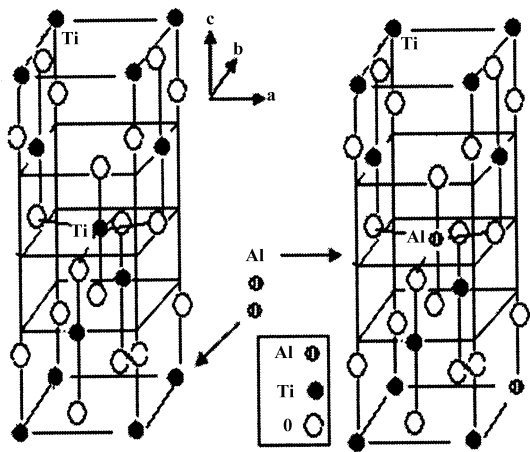


图 2 Al 原子进入 TiO₂ 晶格的示意图
Fig. 2 Scheme of Al atom entering into TiO₂ lattice

研究表明, 半导体 Al-TiO₂ 在外加电流时可引起材料本身附加电流^[18], 这说明该材料内部有空穴与电子的反向运动, 这说明具有多晶结构的锐钛矿相 Al-TiO₂ 粉体的无定形晶界与 TiO₂ 微晶之间存在明显的结界面^[19]而形成了较低的 Schottky 势垒, 并具有丰富的表面态^[20]. 这种表面态不但会引起微晶表面原子输运和构型的变化, 同时也会引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化, 使材料的化学性质和化学平衡体系出现很大差别. 为此我们探讨了微晶尺寸与催化性能的关联等问题.

2.2 微晶尺寸与催化性能

研究表明, 材料的微晶尺寸对催化性能会产生一定程度的影响, 有时会显示出一定的规律. 图 3

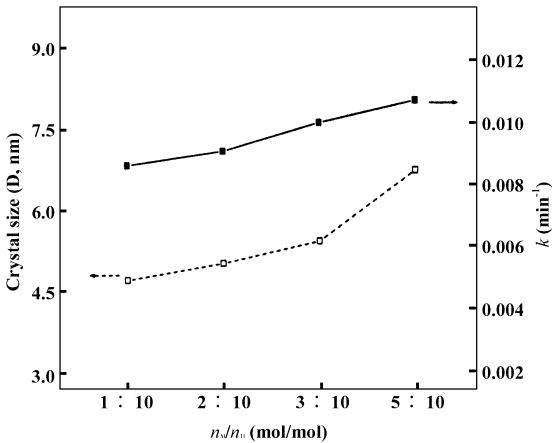


图 3 Al-TiO₂ 微晶尺寸与可见光催化活性的关系
Fig. 3 Relationship of crystallite size and visible light catalytic activity of the Al-TiO₂ materials

是以 CTAB 为模板剂、不同投料比下所得 Al-TiO₂ 粉体材料微晶尺寸与光催化活性之间的关系. 在 D 值 ≤10nm 的热力学亚稳体系, Al-TiO₂ 材料的催化性能均随 D 值的增大而增大, 但增大的幅度很有限.

2.3 晶格畸变应力与催化活性

晶格畸变应力所表征的晶格畸变缺陷可成为电荷捕获中心而降低材料的表面活性. 电荷通过隧道效应复合的速率 k_{recomb} 与电荷被分开的距离 R 有如下关系^[21].

$$k_{\text{recomb}} \propto \exp(-2R/a_0) \tag{12}$$

式中, R 为电子-空穴俘获中心之间的距离, a_0 为被俘获载流子的类氢波函数. 晶格畸变的大小与畸变点被分开的距离有关. 当掺杂浓度超过最佳浓度时, 作为电子和空穴俘获中心的金属离子之间的距离减少, TiO₂ 光生载流子的复合几率增大, 使 TiO₂ 光催化活性降低. 对 Al-TiO₂ 来说, 随 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ti}}$ 的增大, 晶格畸变应力逐渐减少, 其可见光催化活性则逐渐增大. 即晶格畸变应力与其可见光催化活性呈明显的负相关性(见图 4).

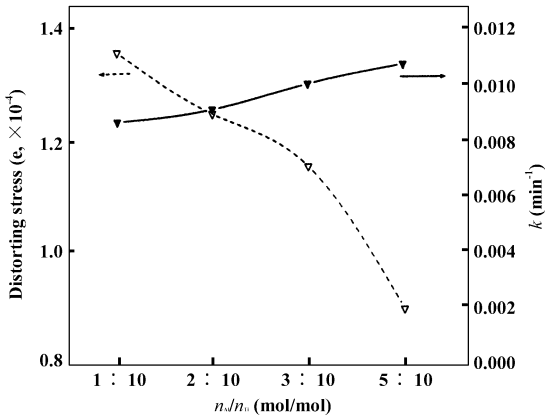


图 4 Al-TiO₂ 材料晶格畸变应力与光催化活性的关系
Fig. 4 Relation between crystal lattice distorting stress and visible light catalytic activity of Al-TiO₂ materials

2.4 缺陷浓度与催化性能的关联

根据正电子湮没原理, 正电子湮没分为自由态湮没和俘获态湮没, 其中自由态湮没寿命为(160 ~ 180) ps; 而俘获态湮没则发生在介质中的缺陷处. 缺陷处的电子密度较低, 且一般呈负电性. 在库仑引力的作用下, 正电子容易被缺陷俘获而发生湮没. 在俘获态湮没中, 正电子的寿命与湮没处附近的电子密度成反比. 俘获态湮没可分为浅俘获区湮没和深俘获区湮没. 浅俘获区为氧空位、李晶界、位错和金属空位等缺陷, 正电子湮没寿命大约在 200

~300 ps. 深俘获区是空隙、裂缝和晶粒间界等, 正电子湮没寿命一般在400 ps 以上^[22]. 表2给出了表2 Al-TiO₂ 材料的正电子寿命谱参数

Table 2 Positron life-time spectra parameters of the Al-TiO₂ materials

Sample	Positron life-time		Intensity		Mean positron life-time (τ /ps)	Positron annihi-lation rate (λ _m /ns ⁻¹)	Mean electron density (n _m /a. u.)
	τ ₁ /ps	τ ₂ /ps	I ₁ /%	I ₂ %			
Al-TiO ₂ (n _{Al} /n _{Ti} = 1 : 10)	330	1015	96.3	3.7	355.34	2.95	0.00712
Al-TiO ₂ (n _{Al} /n _{Ti} = 2 : 10)	328	992	95.5	4.5	357.88	2.96	0.00714
Al-TiO ₂ (n _{Al} /n _{Ti} = 3 : 10)	325	975	94.4	5.6	361.40	2.96	0.00718
Al-TiO ₂ (n _{Al} /n _{Ti} = 5 : 10)	322	941	93.2	6.8	364.09	2.97	0.00721
* TiO ₂	318	706	95.9	4.1	333.91	3.07	0.00798

* Reference [16]

Al-TiO₂ 粉体材料的正电子湮没寿命谱. 与未掺杂 TiO₂ 相比, Al³⁺ 离子掺杂能明显延长正电子在 TiO₂ 中的寿命. 但由于 Al³⁺ 所带电荷数与 TiO₂ 晶体中的 Ti³⁺ 相当, 对正电子寿命 τ₁ 的影响并不大, 但对正电子寿命 τ₂ 的影响则很明显.

Al-TiO₂ 材料中的正电子寿命 τ₁ 在 322 ~ 330 ps 之间, 毗邻浅俘获区正电子湮没寿命范围, 相应地比未掺杂 TiO₂ 的 318ps 要大些. 这说明 Al-TiO₂ 半导体中的缺陷主要以氧空位、孪晶界、位错和金属空位等为主, 在这些缺陷处的电子密度相对较低. 正电子寿命 τ₂ 随 n_{Al}/n_{Ti} 的变化而处在 941 ~ 1015 ps 范围, 这属深俘获区的正电子寿命范围. 深俘获区的正电子寿命越长, 对自由电子的弛豫时间就越长, 这对空穴的扩散和催化活性的提高是有利的. 由于 Al³⁺ 离子半径(53 pm)与 Ti⁴⁺ (69.0 pm) 基本相当, 以替位掺杂方式从晶胞 a-轴(平面)方向进入 TiO₂ 晶格, 而且 Al³⁺ 是电子的有效受体, 可以捕获 TiO₂ 导带中的电子, 造成晶体中电子密度下降, 正电子进入缺陷后使寿命增长. 这些分析与表 2 所示结果是一致的.

图 5 为不同 n_{Al}/n_{Ti} 投料比下所得 Al -TiO₂ 光催化材料的正电子平均寿命与可见光催化活性的关系. 从图 5 中可看出, 光催化活性与正电子的平均寿命有较好的正相关性, 即随掺杂 Al³⁺ 离子浓度的增大, 正电子的平均寿命越长, 光催化降解吡啶的活性越大. 这是因为掺杂后材料表面的 TiO₂ 受光照产生光生电子和空穴, 光生电子在导带中自由运动, 可与正电子发生碰撞产生湮没, 使正电子平均寿命减少. 与此同时, 空穴则快速扩散到颗粒表面, 将材料表面吸附氧氧化为高活性物种(·HO), 导致材料表面所吸附的吡啶发生氧化还原反应. 另一方面, Al³⁺ 很容易捕获导带中的电子, 使正电子

寿命延长. Al³⁺ 对电子的捕获在一定程度上使光生

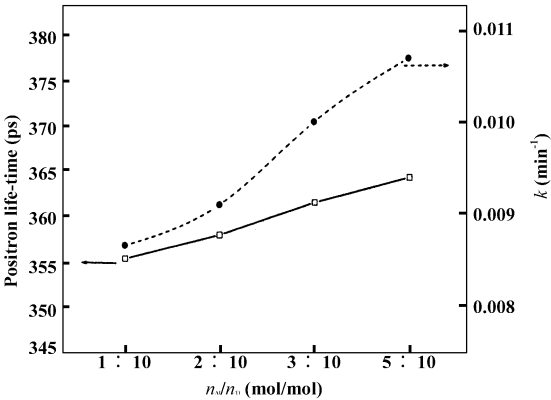


图 5 正电子的平均寿命与可见光催化活性的关系
Fig. 5 Mean positron life-time as a function of visible light catalytic activity

电子和空穴得到有效分离, 光催化活性得到提高. 由于 n_{Al}/n_{Ti} 不同, 所得材料相互间正电子平均寿命存在差异, 因而导致光催化活性的不同.

图 6 为正电子在 Al-TiO₂ 样品中浅、深俘获区寿命强度比值(I₁/I₂)与光催化活性的关系图. 从图 6 中可知, I₁/I₂ 与可见光催化活性呈负相关性. 其中, I₁ 代表的是自由体积缺陷, 即指单空位尺寸大小的缺陷, 对应短寿命 τ₁ 成分; I₂ 代表的是微孔洞缺陷, 即指几个晶粒围成的十几个空位大小的缺陷, 对应于中等寿命 τ₂ 成分; 自由体积缺陷与微孔洞缺陷主要存在于 Al-TiO₂ 无定形晶界与 TiO₂ 微晶所相互接触的界面中^[23], 因而 I₁/I₂ 则可间接显示自由体积缺陷和微孔洞缺陷哪个更有利于光催化活性的提高. 显然, Al-TiO₂ 材料中自由体积缺陷不利于光催化, 而微孔洞缺陷更有利于光催化活性的提高. 此外, Al³⁺ 掺杂 TiO₂ 正电子寿命强度 I₁ 均比未掺杂 TiO₂ 的要大, 且 I₁/I₂ > 1, 这说明 Al³⁺ 掺杂的

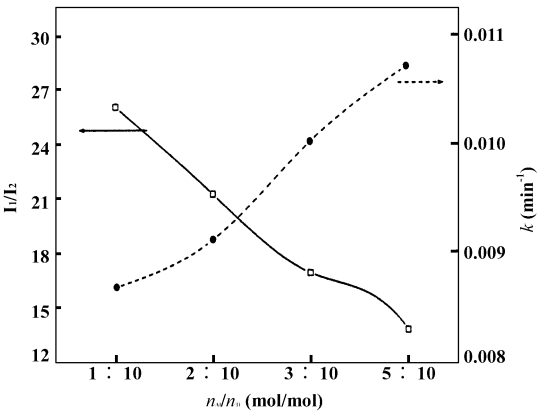


图6 正电子湮没强度比(I_1/I_2)与可见光催化活性的关系

Fig.6 Positron annihilation intensity ratio (I_1/I_2) as a function of visible light catalytic activity

固相反应在界面中所产生的缺陷主要以自由体积缺陷为主,微孔洞缺陷为辅。但微孔洞缺陷浓度对光催化活性起决定性作用。材料的缺陷越多,并不意味着催化活性越高。过多的缺陷会成为光生电子-空穴的捕获中心而使活性降低。这一点已在表2中平均电子密度项中得到了体现。

3 结 论

3.1 处于热力学亚稳体系的 Al-TiO₂ 材料,其可见光催化活性与微晶尺寸呈正相关性,与晶格畸变应力呈负相关性。

3.2 掺杂 Al³⁺ 离子很容易捕获导带中的电子,能明显延长正电子在 TiO₂ 中的寿命。光催化活性与正电子的平均寿命有较好的正相关性。n_{Al}/n_{Ti} 不同,所得材料相互间正电子平均寿命存在差异,因而导致光催化活性的不同。

3.3 正电子在 Al-TiO₂ 样品中浅、深俘获区寿命强度比值(I_1/I_2)与可见光催化活性负相关性。与缺陷的平均电子密度呈正相关性。Al-TiO₂ 材料中自由体积缺陷不利于光催化,而微孔洞缺陷更有利于光催化活性的提高。材料的缺陷越多,并不意味着催化活性越高。

3.4 Al³⁺ 掺杂产生的缺陷主要以自由体积缺陷为主,微孔洞缺陷为辅。但微孔洞缺陷浓度对光催化活性起决定性作用。

参考文献:

[1] Choi W, Termin A, Hoffmann M. *J. Phys. Chem.* [J], 1994, **98**(51): 13 669 – 13 679
[2] Qu Yi-chun(屈宜春), Jing Li-qiang(井立强), Lin

Jing-sheng(林景深), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2009, **23**(4): 357 – 361
[3] Zhang Ai-ping(张爱平), Zhang Jin-zhi(张进治). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(1): 51 – 56
[4] Liu Xing(刘 兴), Li Yue-xiang(李越湘). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(1): 71 – 76
[5] Wang Xi-tao(王希涛), Zhong Shun-he(钟顺和), Qin Chun-hong(秦春红), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(4): 358 – 362
[6] Zhang Gui-qin(张桂琴), Bi Xian-jun(毕先钧). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(6): 542 – 548
[7] Liu Shaoyou, Liu Guocong, Feng Qingge. *J. Porous Mater*[J], 2010, **17**(2): 197 – 206
[8] Liu Shao-you(刘少友), Tang Wen-hua(唐文华), Cao Hui(曹 晖), *et al. J. Kaili University*(凯里学院学报)[J], 2010, **28**(3): 28 – 32
[9] Zhang Qi-tu(张其土). *Inorganic material scientific foundation*(无机材料科学基础)[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology in press (上海:华东理工大学出版社), 2007. 76 – 79
[10] Yan Z, Chinta S, Mohamed A A, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**: 1 604 – 1 605
[11] Murugan B, Ramaswamy A V. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2007, **129**: 3 062 – 3 063
[12] Liang Lin-yun(梁林云), Dai Song-yuan(戴松元), Hu Lin-hua(胡林华), *et al. Acta Phys. Sin.* (物理学报)[J], 2009, **58**(2): 1 338 – 1 343
[13] Jenny J R, Muller St G, Powell A, *et al. J. Electron. Mater.* [J], 2002, **31**(5): 366 – 369
[14] De Keijser T H, Mettemeijer E J, Rozendall H C F, *et al. J. Appl. Crystallogr.* [J], 1983, **16**: 309 – 316
[15] Kirkegaard P, Eldrup M. *Comput. Phys. Commun*[J], 1974, **7**(7): 401 – 409
[16] Chen Jian-hua(陈建华), Deng Weng(邓 文). *J. Industry Catal.* (工业催化)[J], 2008, **16**(12): 7 – 13
[17] Brandt W, Reinheimer J. *Phys. Rev. B* [J], 1970, **2**: 3 104 – 3 112
[18] Liu Shaoyou, Lu Jianping, Feng Qingge, *et al. Chinese Journal of Chemical Engineering* [J], 2011, **19**(4): 674 – 681
[19] Li Zi-heng(李子亨), Wang De-jun(王德军), Wang Ping(王 平), *et al. Acta Phys. – Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 2005, **21**(3): 310 – 314
[20] Jin Li-qiang(井立强), Wang De-jun(王德军), Xin

- Be-fu(辛柏福), *et al. Acta Chin. Sinica* (化学学报) [J], 2005, **63**(11): 1 008 – 1 012
- [21] Brus L. *J. Phys. Chem.* [J], 1986, **90**(12): 2 555 – 2 560
- [22] P. Hautojarvi(豪托贾维). Positron annihilation technology(正电子湮没技术)[M]. Beijing: Science in press (北京: 科学出版社), 1983. 255
- [23] Gao Rong-jie(高荣杰), Wang Zhi-chang(王之昌). *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报) [J], 1997, **12**(4): 599 – 603

Correlation of Microstructure and Visible Light Catalytic Property in Al-doped Titanium Dioxide Powder Materials

LIU Shao-you^{1, 2}, TANG Wen-hua¹, FENG Qing-ge^{2*}, LUO Chen-yan¹

(1. *Institute of Applied Chemistry, Kaili University, Kaili, 556011, China;*

2. *College of Environment studies, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

Abstract: Visible light degradation property of pyridine on the surface of Al-doped titanium dioxide materials prepared by a solid-state reaction was investigated. The correlations between microstructure and visible light catalytic activity of Al-doped TiO₂ materials were emphatically discussed. The results show that visible light degradation activities of pyridine on anatase Al-doped TiO₂ powder materials in a thermodynamics metastable state are higher than pure TiO₂, and it is positive to crystallite size but negative to crystal lattice distorting stress. The microdefects resulted from the doping of aluminum exist primarily as free volume defects, and as microvoid defects. However, the photocatalytic activity is determined by the concentration of microvoid defects. And it shows a positive correlation to the mean positron lifetime but a negative correlation to the ratio of positron lifetime density (I_1) in narrow capture area and positron lifetime density (I_2) in deep capture area.

Key words: Al-doped TiO₂; pyridine; concentration of microdefects; catalytic activity