

文章编号: 1000-324X(2000)05-0929-06

量子尺寸氧化钛纳米晶的制备及其光谱研究

张青红, 高 濂, 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 以 TiCl_4 为原料, 制备了金红石相透明的氧化钛胶体 ($d=3\text{nm}$) 和粉体 ($d=6.8\text{nm}$). 用紫外-可见光谱、反射光谱和导数吸收谱研究了金红石相氧化钛纳米晶的量子尺寸效应. 实验观测到的量子尺寸效应比锐钛矿相氧化钛显著, 也大于有效质量近似和紧束缚近似的预测值.

关 键 词: 金红石; 胶体; 量子尺寸效应

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 光催化作为一种新的环保技术日益受到重视. 光催化的原理是利用二氧化钛、氧化锌等化合物半导体在紫外和可见光的辐照下产生光生电子和光生空穴来参与氧化-还原反应, 从而达到净化空气和降解污水中多种有机物的目的. 由于氧化钛催化活性高、无毒、化学稳定性好以及抗光腐蚀等特点, 是一种有着很好的应用前景的光催化材料.

按照理论预测, 二氧化钛纳米晶的尺寸 $<10\text{nm}$ 时, 显示出量子尺寸效应: 即晶粒越小, 光能隙越大, 表现为紫外-可见吸收谱中吸收带边界的起始点向紫外区移动. 具有量子尺寸效应的氧化钛纳米晶有更高的氧化-还原电位, 因而有更强的氧化-还原能力. 有人曾用钛的醇盐或四氯化钛为原料制备了粒径 $<3\text{nm}$ 的锐钛矿相氧化钛胶体粒子, 并用紫外-可见光谱研究了光吸收带边界的蓝移^[1]. 我们知道, 锐钛矿和金红石相氧化钛结构不同, 两者的介电常数分别为 31 和 114, 至今, 对金红石相氧化钛的量子尺寸效应缺乏研究.

本文首次报道了金红石相二氧化钛纳米晶胶体的制备, 并制备了具有量子尺寸效应的金红石相氧化钛粉体. 测定的尺寸效应远比量子力学以及原子-分子轨道理论预测的要大. 另外, 还尝试用一阶导数吸收谱来研究氧化钛悬浮液中吸收带的突变现象.

2 实验部分

2.1 二氧化钛胶体与粉体的制备

用 TiCl_4 为原料, 在冰水浴的条件下, 将 TiCl_4 溶于用盐酸酸化的蒸馏水中, 快速搅拌, 得到稍显黄色的清亮溶液. 快速升温至 60°C , 并保温 30 min. 将水解液用冰水稀释至 5mM , 胶体在 20°C 以下, 能稳定保存 3 个月以上. 制备具有量子尺寸效应的粉体时, 同样

收稿日期: 1999-10-06, 收到修改稿日期: 1999-11-01

基金项目: 上海市科委新材料研究中心资助 (98JC14021); 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室资助

作者简介: 张青红 (1966-), 男, 博士研究生.

以 TiCl_4 为原料, 可以通过改变原料浓度、酸度以及水解时间来得到二氧化钛沉淀物. 沉淀洗涤至不含氯离子后, 分离, 真空干燥.

2.2 胶体与粉体的表征及量子尺寸效应的测定

用透射电镜观察胶体及粉体中氧化钛纳米晶(或原子簇)的尺寸及形貌, 晶相由电子衍射来测定, 胶体及粉体所制成的悬浮液中团聚体粒度分布有 Brookhaven 公司的 ZETA Plus 仪器测定. BET 比表面积由美国 Micromeritics 公司的 ASAP-2010 在液氮中等温吸附来完成.

具有量子尺寸效应的二氧化钛、氧化锌、硫化镉等化合物半导体的超细纳米晶, 其吸收带边界明显蓝移. 因此, 可以通过吸收光谱的测定来研究它们的量子尺寸效应. 吸收光谱由 752 型紫外光栅分光光度计(上海分析仪器总厂生产)来测定.

3 结果和讨论

图 1 是二氧化钛胶体陈化两个月后的透射电镜照片, 从 TEM 照片可以看出, 氧化钛晶粒尺寸为 3nm 左右, 分布均匀, 但部分晶粒以颈部融合的方式形成团聚体. 为了确定胶体中氧化钛粒子的结构, 对胶体进行了电子衍射分析. 图 1 插入的是胶体的电子衍射图(加速电压 160kV), 作为对比, 还给出了金红石相氧化钛纳米晶的电子衍射图(加速电压 200kV). 经计算两者的晶面距值(d)完全吻合, 表明胶体中氧化钛粒子为金红石相.

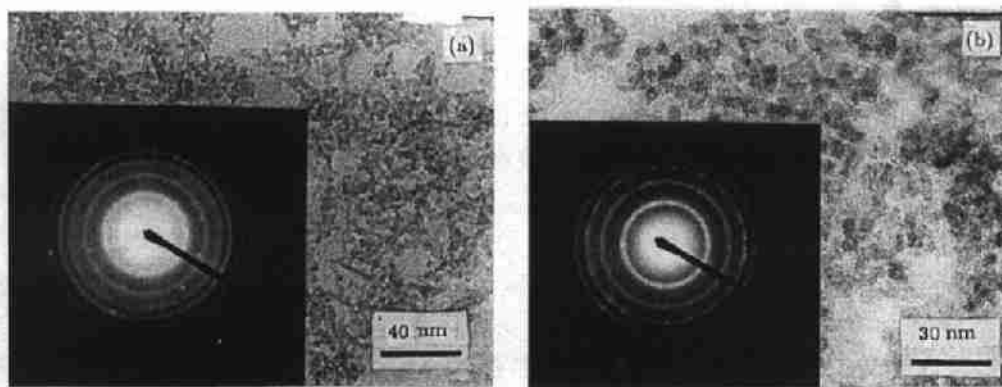


图 1 陈化的胶体 (a) 和粉体 (b) 的透射电镜照片

Fig. 1 TEM micrographs of TiO_2 (a) colloid and (b) powder in the rutile phase(insert: ED patterns)

对制备的粉体进行 X 射线衍射漫扫描, 以硅标作为标准来扣去仪器本身的宽化, 根据 Scherrer 方程计算出所制备的金红石相氧化钛的粒径为 6.8nm, 图 1 中 (b) 为实验中使用的金红石相氧化钛纳米晶的透射电镜照片. 由 TEM 照片可以看出, 晶粒大小均匀, 粒径与根据 X 射线衍射的宽化计算的结果相符合. 液氮介质等温吸附测定的 BET 比表面积为 $166\text{m}^2/\text{g}$, 假定纳米晶为球形, 可算出纳米晶的平均大小为 8.5nm, 略大于 X 射线衍射的宽化度计算的结果, 说明粉体基本无团聚. 所制备的粉体在水中分散后, 制成含氧化钛 5mM 的悬浮液, 图 2 是胶体陈化后的团聚体粒子以及粉体制成的悬浮液中团聚体的尺寸分布图. 两者的平均粒径分别为 58.6nm 和 121.1nm.

新制备的胶体中尽管有氧化钛原子簇存在, 但由于尺寸太小, 用透射电镜无法观测到晶粒的形貌及大小, ZetaPlus 粒度分析仪也检测不出团聚粒子 (检出极限为 1nm). 陈化一段时间后, 由于氧化钛晶核的生长, 可以检测出胶体中存在的二氧化钛纳米晶. 图 3 中的三条曲线分别是新制的、陈化的胶体及粉体制成的悬浮液的吸收 (消光) 光谱. 新制的胶体在波长 360nm 以上无任何吸收和反射, C.Kormann^[1] 的结果表明新制的锐钛矿相氧化钛胶体的吸收带边界的起始点 λ_{onset} (以下简写为 λ_{os}) 为 340nm, 粒径为 2.4 nm 的锐钛矿相氧化钛胶体的吸收带边界起始点为 366 nm. 新制的胶体中氧化钛的 λ_{os} 为波长 359 nm, 明显高于 λ_{os} 为 340 nm 的锐钛矿相氧化钛胶体. 用直线外推法得到与长波方向的交点, 可以确定 λ_{os} 的值. 用直线外推法算出新制以及陈化后两种胶体的 λ_{os} 分别为 359 nm 和 372nm, 这两者的吸收带边界相对于金红石相氧化钛块体材料 $\lambda_{\text{os}} = 410 \text{ nm}$ 分别蓝移了 51 nm 和 38 nm, 即能隙分别蓝移 421meV 和 314meV. 而粒径为 2.4nm 的锐钛矿相能隙蓝移 150meV^[1], 初步的结果表明粒径相当时, 金红石相纳米晶有更显著的量子尺寸效应. 半导体所需的最小激发能 $E = h\nu$, λ_{os} 越小, 半导体的能隙越大, 对应的光生电子和光生空穴的氧化 - 还原电极电势越高, 因而, 测定 λ_{os} 值可观察到量子尺寸效应.

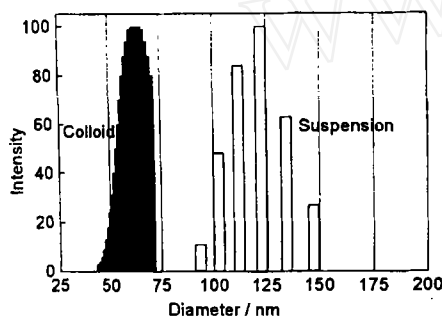


图 2 胶体 (a) 和悬浮液中 (b) 氧化钛粒径分布图

Fig. 2 Aggregated TiO_2 particle size distribution in (a) colloid and (b) suspension

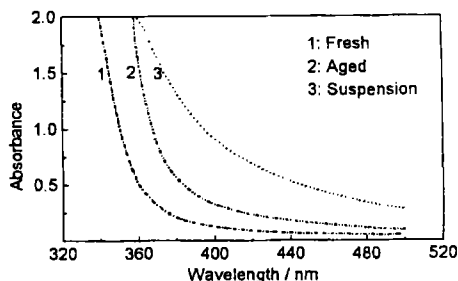


图 3 胶体和粉体悬浮液的吸收 (消光) 谱

Fig. 3 Absorption spectra of colloid and suspension

Brus^[2,3] 对化合物半导体纳米晶或原子簇的量子尺寸效应进行了广泛的研究, 利用量子力学理论 (有效质量近似) 并根据类氢原子模型提出了能隙的改变量与尺寸相互关系的公式:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (1)$$

h 为 Plank 常数, μ 是电子和空穴的折合质量 ($1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$), m_e^* 和 m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量, ϵ 为纳米晶的介电常数, R 为纳米晶的半径. 对于象氧化钛这样介电常数较高的化合物半导体式 (1) 的第二项数值很小, 可以忽略. Kormann, et al 曾用 $\epsilon = 184$ 和 $\mu = 1.63m_e$ (m_e 为电子的静止质量) 来计算具有量子尺寸效应的氧化钛的光能隙改变量. 我们用上述数值来计算陈化后胶体的能隙改变量为 102meV, 只有实验测定值的三分之一. 具有量子尺寸效应的纳米晶或原子簇, 电子和空穴的有效质量一直是有争议的物理量, 它们的折合质量 μ 从 $1.2m_e$ 到 $9.3m_e$ 不等. 根据陈化后胶体及粉体制成的悬浮液中氧化钛能

隙的改变量, 利用式 (1) 计算出的 μ 分别为 $0.52m_e$ 和 $0.36m_e$. 要评价式 (1) 的准确性, 必须能制备不同粒径且分布均匀的具有量子尺寸效应的多种氧化钛胶体和粉体, 这是相当困难的, 正在进行更进一步的工作. Y. Wang 认为 Brus 公式并不能定量地预测量子尺寸效应, 由于 Brus 采用的有效质量近似模型, 假定纳米晶的最低激发态与粒径呈抛物线关系; 而原子簇的最低激发能定域于非抛物线型的能量区. 他们的结果表明: $1\sim 6\text{nm}$ 的 CdS 原子簇的量子尺寸效应比式 (1) 预测的要小. 为了定量解释量子尺寸效应, 提出了原子-分子轨道线性组合 LCAO-MO (紧束缚近似, tight binding approximation) 理论来解释原子簇和超细的纳米晶的量子尺寸效应^[4]. 但需要运用纳米晶所对应的块体材料的数据, 而这些数据目前并不完备, 难以用来定量计算. 应该指出: 不同的物质能观察到量子尺寸效应的临界粒径是不同的. 如 PbS 为 19nm , CdS 为 $5\sim 6\text{nm}$ ^[5] 以及 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 为 10nm ^[6].

所谓的量子尺寸效应是指当半导体纳米晶的粒径接近其激子的玻尔半径时电子性质开始改变. 这种效应表现为光能隙 (激发能) 蓝移. 而激子的玻尔半径为:

$$\alpha_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2)$$

$\hbar = h/2\pi$ (h 为 Plank 常数), e 为电子所带电荷, 其他符号的意义同式 (1). 介电常数 ϵ 越大, 能观察到量子尺寸效应的临界粒径也越大. 锐钛矿相和金红石相块体材料的介电常数分别为 31 和 114, 而纳米晶有着更高的介电常数. 因而, 金红石相氧化钛能观测到量子尺寸效应的临界半径比锐钛矿相要大. 本实验中发现粒径为 5nm 的锐钛矿的反射光谱蓝移并不明显.

金红石相二氧化钛粉体制成的悬浮液中氧化钛团聚体的平均粒径为 121.1nm . 把它称为悬浮液是考虑到习惯上胶体是指粒子粒径在 $1\sim 100\text{nm}$ 的范围内, 实际上, 这种悬浮液的均匀性和稳定性与胶体没有什么区别. 这些团聚体对紫外及可见光的漫反射是不可忽视的. 从氧化钛悬浮液的紫外-可见光谱上可以看出, 即使在 410nm 以上, 仍有较强的散射作用. 对粉体的悬浮液来说得到的只能是消光谱, 紫外区消光度的增加是由于氧化钛的吸收和漫反射加和的结果.

胶体及悬浮液中, 光子流的平衡可以用式 (3) 来表示, 单位是 $\text{einstein}\cdot\text{s}^{-1}$:

$$\phi_i = \phi_a + \phi_r + \phi_o \quad (3)$$

ϕ_i 是单位时间内照入胶体或悬浮液中光子的摩尔数, ϕ_a 、 ϕ_r 和 ϕ_o 分别为单位时间内氧化钛粒子的吸收、反射和胶体及悬浮液透过的光的摩尔数. 由于本文所研究的体系中, 团聚体的最大平均粒径为 121.1nm , 反射主要是 Rayleigh 和 Mie 散射. 752 型紫外光栅分光光度计检测的是光的透过率, 来换算成吸光度或消光度. 对于溶液或胶体中团聚体足够小以致于 Rayleigh 和 Mie 散射可以忽略的场合, 可以直接测出吸光度, 否则测得的只是消光度. 对于新制及陈化后的胶体, 图 3 的纵坐标可以认为是吸光度, 而氧化钛的悬浮液测出的只是消光度. Rayleigh 认为团聚粒子的粒径越接近辐照用光的波长, 散射作用越强烈. 波长 $< 410\text{nm}$ 时, 金红石相氧化钛吸收光的同时, 由于入射光的波长更加接近团聚体的平均粒径而有更强的散射作用, 消光度也逐渐增大, 这种场合不能用直线外推法来估计吸收带边界起始点的位置, 因而也不能得出 λ_{os} 的值. 当波长变化较小时, 散射系数变化的幅度

也较小, 而接近吸收带边界时, 吸收系数急剧增大, 吸光度对波长微分 $dA/d\lambda$ 有极大值存在. 把图 3 中吸光度或消光度曲线进行导数处理, 得到 $dA/d\lambda \sim \lambda$ 曲线. 图 4 是氧化钛悬浮液的消光度的导数谱. 图 4 中峰值 $\lambda=366.8\text{nm}$ 对应的是氧化钛吸收带突跃的位置, 对导数谱同样进行直线外推法, 吸收带边界的起始点 $\lambda_{os}=398\text{nm}$.

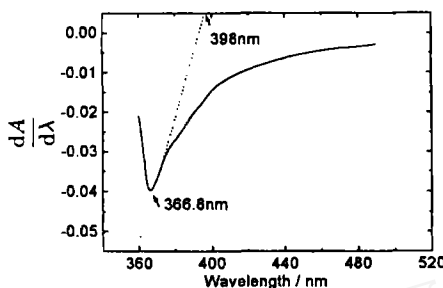


图 4 金红石相氧化钛悬浮液的导数吸收谱
Fig. 4 Differentiate absorption spectra of TiO_2 suspension in the rutile phase

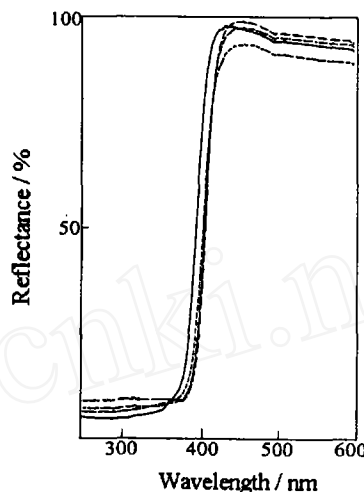


图 5 金红石相氧化钛的反射光谱
Fig. 5 Reflection spectra of nanometer-sized titania powders

为了判断导数谱的可靠性, 还对粉体进行反射光谱研究. 图 5 是不同粒径的金红石相氧化钛的反射光谱. 三种粒径分别为 7、14.7、32 nm, 粒径 7nm 时, 反射光谱明显蓝移, 粒径为 14.7、32 nm 的粉体反射光谱基本重合, 没有明显的尺寸效应. 相对与金红石相氧化钛块体的 $\lambda_{os}=410\text{nm}$, 可以算出粒径为 7nm 的金红石相氧化钛的 $\lambda_{os}=399\text{nm}$, 蓝移值为 11nm. 与上述导数谱的直线外推法求得的 $\lambda_{os}=398\text{nm}$ 一致.

4 结论

用 TiCl_4 水解法制备的金红石相氧化钛胶体及粉体的紫外-可见吸收光谱表明, 金红石相氧化钛的量子尺寸效应比锐钛矿更为显著也比有关的理论预测更大. 对于团聚粒径分布较均匀的粉体的悬浮液中, 用一阶导数吸收谱, 可以用来测定吸收带边界的起始点, 与反射光谱的结果一致.

参考文献:

- [1] Kormann C, Bahnemann D W, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 5196-5201.
- [2] Brus L E. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**: 4403-4409.
- [3] Brus L E. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79** (11): 5565-5571.
- [4] Wang Y, Herron N. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 525-532.
- [5] Wang Y, Herron N. *Physical Review B*. 1990, **42** (11): 7253-7255.
- [6] Shinojima H, Yomoto J, Uesugi N, et al. *Applied Phys. Lett.*, 1989, **55** (15): 1519-1521.

Preparation and Spectral Characterization of Quantum-Size Titanium Dioxide in the Rutile Phase

ZHANG Qing-Hong, GAO Lian, GUO Jing-Kun

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200050 China)

Abstract: The syntheses of transparent colloidal solutions of extremely small titanium dioxide particles ($d=3\text{nm}$) and powders ($d=6.8\text{nm}$) in the rutile phase were presented. Quantum-sized effects were observed by using UV-Vis absorption spectra, reflectance spectra and differentiate absorption spectra. The amount of blue-shift of λ_{onset} is greater than that of colloid titania in the anatase phase and also greater than that of theoretical prediction developed by Brus based on effective mass approximation and tight binding approximation.

Key words rutile; colloid; quantum-size effect