

表面修饰的二氧化钛纳米材料的结构相变 和光吸收性质*

崔永锋 袁志好†

(天津理工大学纳米材料与技术研究中心, 天津 300191)

(2005 年 11 月 24 日收到 2006 年 1 月 17 日收到修改稿)

采用胶体化学法制备表面修饰的二氧化钛纳米材料, 并使用 XRD, TEM, UV-vis 光谱等手段研究表面修饰的二氧化钛纳米微粒的结构相变和光吸收性质. 结果表明, 表面修饰可以改变二氧化钛的晶化行为、加快锐钛矿→金红石的相变进程、引起二氧化钛纳米粒子的光吸收带边大幅度红移. 光吸收系数与光子能量之间关系的计算分析显示, 在吸收带边附近, 二氧化钛纳米微粒溶胶及二氧化钛纳米薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (间接) 和 $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (直接) 均呈线性关系, 其间接和直接光学带隙能可以分别通过外推这种线性关系来测量.

关键词: 二氧化钛纳米材料, 结构相变, 表面改性, 光吸收

PACC: 2852F, 6470K, 8160, 7870D

1. 引 言

TiO₂ 是一种重要的多用途无机功能材料, 它具有优异的气敏^[1]、湿敏^[2]、光催化^[3]、光电转化^[4]、介电效应等特性^[5,6], 在传感、太阳能利用、水处理、空气净化、抗菌、除臭、涂料和化妆品等领域有着广泛的应用前景. 二氧化钛通常有两种晶体结构: 锐钛矿和金红石结构, 其中金红石是热力学稳定相, 锐钛矿属于亚稳相. 锐钛矿相 (Anatase) 经过一定温度的热处理可发生结构相变, 转变为金红石相 (Rutile), 即 A→R 相变. 二氧化钛的这两种晶相在许多性质上存在差异^[7,8], 如在光催化和光电转化性能方面, 锐钛矿相大大优于金红石相^[7,8]; 一些研究发现, 在光催化降解污水中的有机毒物时, 由 70% 锐钛矿和 30% 金红石组成的二氧化钛纳米粉光催化效果最佳^[10]. 而在另外一些性能方面, 如催化 H₂S 气体, 金红石又比锐钛矿相优越得多^[8]. 鉴于二氧化钛的锐钛矿相和金红石相在性能和用途上存在显著差异, 为获得最佳的性能和应用, 使二氧化钛的 A→R 的结构相变具有可控性是非常必要的.

制备 TiO₂ 纳米材料的方法很多, 如溶胶-凝胶法^[11]、化学沉淀法^[12]、水解法^[13]、微乳液法^[14]、气凝

胶法^[15]、醇钛盐热解法^[16]和化学气相沉积法^[17]等, 然而这些方法制备的 TiO₂ 纳米颗粒通常易团聚、长大, 且难于分散在溶剂 (特别是有机溶剂) 中, 因此, 对所制备的 TiO₂ 纳米粒子进行表面改性是非常必要的. 在最近的工作中, 我们采用表面活性剂包覆改性的方法制备了二氧化钛纳米微粒的溶胶, 并对二氧化钛纳米微粒溶胶的光吸收性质以及表面包覆有表面活性剂的二氧化钛纳米粉体在热处理过程中的晶粒生长行为和 A→R 相变进行了较为系统的研究, 发现了一些有意义的结果.

2. 实 验

采用了胶体化学方法制备表面包覆修饰的二氧化钛纳米微粒及微粒溶胶, 其过程如下: 先量取约 34ml 的钛酸丁酯 (约 0.1mol) 置于大烧杯中, 然后在搅拌下滴加经硝酸酸化的去离子水, 开始加水时溶液出现絮凝, 继续滴加水并控制溶液的 PH < 3 可得透明的溶胶, 水的加入量一般在 50—200ml 之间, 通过控制水的加入量可得到不同浓度的二氧化钛水溶胶. 然后再向二氧化钛溶胶中加入适量的表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (简称 DBS) 溶液, 并用甲苯做有机溶剂进行萃取, 萃取产物经回流除水可得表面

* 国家自然科学基金 (批准号 20171027) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhyuan@tjut.edu.cn 或 zhyuan@tsinghua.edu.cn

包覆有 DBS 的二氧化钛微粒有机溶胶。

将上述制得的表面包覆的二氧化钛微粒有机溶胶分成两部分,一部分通过提拉涂膜方法转移至光学石英玻璃上,并经过适当的温度的热处理得到二氧化钛纳米薄膜;另一部分有机溶胶经减压蒸馏除去甲苯后,得到表面包覆的二氧化钛纳米微粒,再经 400℃ 热处理除去表面包覆剂,得到表面裸露的二氧化钛纳米颗粒,最后通过不同温度的退火获得二氧化钛纳米粉体。

采用 Philips PW 700X 型 X 射线衍射仪对样品进行物相和结构相变分析,分别使用 JEM-200CX 型透射电镜和 Carry-5E 型紫外-可见分光光度计对样品进行形貌观察和光吸收测量。

3. 结果与讨论

图 1 为经不同温度热处理的样品的 TEM 形貌像及相应的电子衍射照片,由图可见,经 400 和 500℃ 热处理的样品,颗粒细小,尺寸分布均匀,颗粒形状为类球形,粒径约在 5—10nm 之间,相应的电子衍射图上出现了较清晰的衍射环及衍射斑点,经

分析衍射环对应二氧化钛的锐钛矿相,衍射斑点对应金红石相,这表明样品在 400℃ 除去表面包覆剂时就已晶化,锐钛矿和金红石两相并存。随着热处理温度的提高,颗粒迅速长大,颗粒尺寸分布也变得不均匀,当热处理温度达到 650℃ 时,样品由球状颗粒逐渐变为棒状,700℃ 热处理的样品全部变为棒状,相应的电子衍射图上只出现金红石相衍射花样,表明已全部转化为金红石相。

图 2 为表面包覆二氧化钛纳米微粒经不同温度热处理后的 XRD 图谱。由图可见,经 400℃ 热处理的样品已开始晶化,并出现了二氧化钛的锐钛矿相和金红石相的衍射峰,这与 TEM 结果一致,不过其衍射峰弱而宽,表明颗粒的尺寸较小,颗粒发育尚不完整,晶格缺陷较多,可能含有非晶成分;经 500℃ 热处理的样品,其锐钛矿和金红石相的衍射峰明显变窄、变锐,表明它们的晶型趋于完整,晶粒开始长大;随着热处理温度的进一步提高,锐钛矿衍射峰逐渐减弱,金红石相衍射峰显著增强,这是由于 A→R 相变的缘故;当热处理温度升至 700℃ 时,锐钛矿相衍射峰消失,表明 A→R 相变过程已完成。

XRD 结果显示胶体化学方法制备的表面包覆

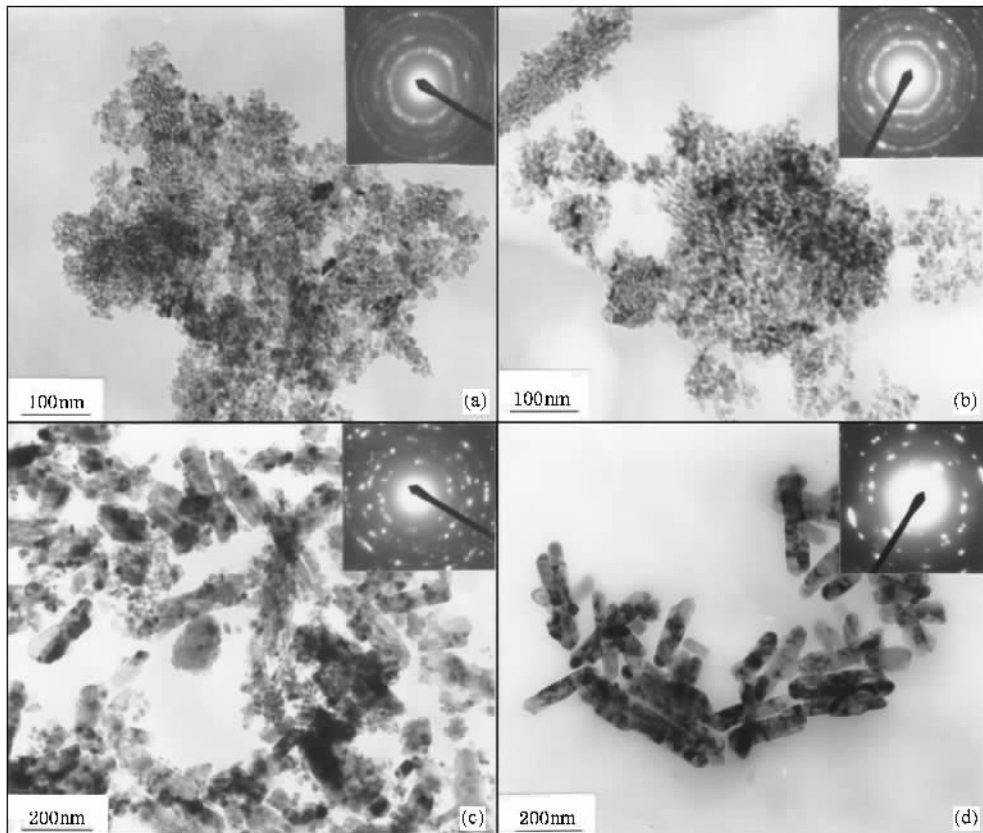


图 1 经不同温度下热处理 2h 后样品的 TEM 形貌像及相应的电子衍射照片 (a) 400℃ ;(b) 500℃ ;(c) 650℃ ;(d) 700℃

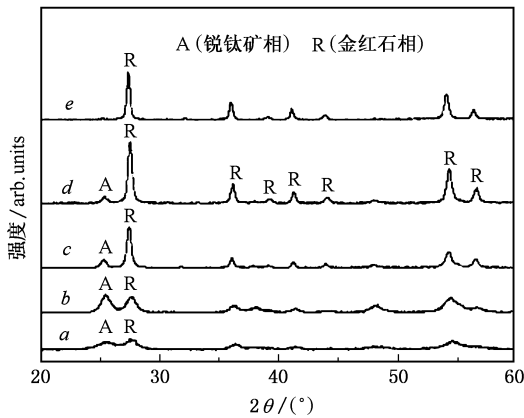


图2 表面包覆的二氧化钛纳米微粒经不同温度热处理后的XRD图谱. 曲线 *a* 400℃, 曲线 *b* 500℃, 曲线 *c* 600℃, 曲线 *d* 650℃, 曲线 *e* 700℃

的二氧化钛初始粉体是无定形的. 大量实验结果表明: 无定形二氧化钛在热处理时, 通常首先晶化为锐钛矿相, 然后锐钛矿相再在更高的温度下转变为金红石相. 然而本工作所制备的表面包覆的二氧化钛纳米粉体在 400℃ 时就出现了锐钛矿和金红石两相, 这里的金红石相究竟是由锐钛矿相转变而来的, 还是无定形的二氧化钛直接晶化而成的? 为了揭示这一问题, 我们对不同热处理温度下获得的二氧化钛样品的锐钛矿和金红石相的相对含量进行了分析.

Spuur 等^[18]人曾报道, 二氧化钛的 A→R 相变程度可由下式计算:

$$x = 1/[1 + 0.8(I_A/I_R)], \quad (1)$$

式中 x 为样品中金红石相所占的质量分数, I_A 和 I_R 分别为锐钛矿相(101)晶面和金红石相(110)晶面衍射峰的积分强度, 通过测量不同热处理温度下 I_A 和 I_R , 并根据(1)式就可计算样品中金红石相所占的质量分数, 计算结果示于表1. 从表1可以看出, 当样品在 550℃ 以下热处理时, 样品中金红石相的相对含量随着温度的升高几乎保持不变, 表明在较低温度下所产生的金红石相非锐钛矿相转变所致, 而是由无定型二氧化钛直接晶化而成的, 因为若样品在 400℃ 以下就开始发生 A→R 相变, 则金红石相的相对含量应该随着温度的升高而增大. 当热处理温度高于 550℃ 时, 样品中金红石含量随着温度的升高显著增加, 这显然是逐渐发生了 A→R 相变的缘故. 至 700℃ 时金红石相的相对含量已达到 100%, 说明 A→R 相变已经完成. 从表1还可以看出, 经表

面包覆处理的二氧化钛纳米微粒的 A→R 相变大约发生在 550—700℃ 之间, 与溶胶-凝胶法^[12]制备的二氧化钛粒子的相变温度(550—800℃)相比, 表面包覆改性虽不能降低 A→R 相变的起始温度, 但却可以使相变结束的温度提前约 100℃.

表1 热处理 2h 后不同温度下金红石相的相对含量

热处理温度/℃	400	450	500	550	600	650	700
金红石相含量/wt%	51.7	52.9	52.8	60.3	68.4	91.9	100

图3 分别给出了表面包覆 TiO₂ 纳米微粒的甲苯溶胶及由该有机溶胶涂膜并在 400℃ 热处理的 TiO₂ 薄膜的光吸收谱. 由图可见, 分散在甲苯有机溶剂中表面包覆的 TiO₂ 纳米微粒的光吸收带边约在 500nm 附近, 与体相 TiO₂ 材料及 TiO₂ 纳米薄膜相比, 光吸收边出现了较大幅度的红移现象. 出现这种红移现象可能是由于吸附在粒子表面的表面活性剂所产生了界面偶极效应以及介电限域效应的缘故^[19,20].

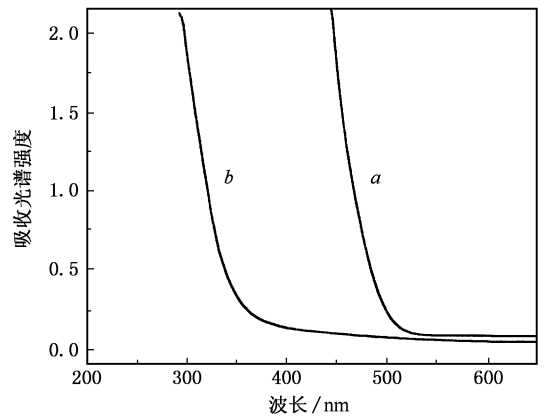


图3 样品的吸收光谱. 曲线 *a* TiO₂ 纳米微粒溶胶; 曲线 *b* TiO₂ 纳米薄膜

根据 Takagahara^[21]等提出的理论模型, 分散在不同介质中的半导体纳米微粒的光吸收带隙可近似表示为

$$E_g = E_0 + \frac{\pi^2 \alpha_B^2}{R^2} - \frac{A_1 \alpha_B}{R} - A_0 + \Delta E, \quad (2)$$

式中 E_0 为体相材料的光学带隙, α_B 为体相材料的激子玻尔半径, A_1 和 A_0 都为半导体材料的介电常数 ϵ_1 与介质的介电常数 ϵ_2 的比值 ϵ_1/ϵ_2 的函数, (2)式右边第二项为电子-空穴限域能, 它可引起吸收边蓝移, 第三和第四项分别为电子-空穴作用能和考虑到介电限域效应后的表面极化能, 它们可

使吸收边红移,式中 ΔE 为考虑其他因素的能量修正项.从(2)式可以看出,半导体纳米粒子的吸收边实际是上述的红移和蓝移共同作用、相互竞争的结果.当二氧化钛纳米粒子的表面被表面活性剂包覆修饰后,微粒表面的 Ti^{4+} 与表面活性剂带负电的亲水基团作用,并在粒子表面形成反向胶束的界面偶极层,由于半导体微粒和介质的介电常数 ϵ_1 和 ϵ_2 相差较大,因而产生明显的介电限域效应^[22],使表面极化能增大,从而使上式右端的第三和第四项成为影响二氧化钛能隙大小的主要因素,很显然, ϵ_1 和 ϵ_2 相差越大,吸收边红移的幅度也就越大;另一方面,表面活性剂分子本身的带隙在 4.0 eV 以上,可视为势垒材料,它可施加较大的界面马德隆势,使体系的电子-声子耦合作用增强,导致能级收缩,表现为吸收边的红移.由于表面包覆导致纳米微粒吸收边出现红移现象在其他一些半导体体系中也观察到^[20-23,24].

对于许多无定型或非晶半导体材料而言,其吸收带边和吸收系数之间有以下关系^[25]:

$$(\alpha h\nu)^r = B(h\nu - E_g)^r, \quad (3)$$

式中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, B 为材料的特征常数, E_g 为半导体材料的光学吸收带隙,指数 r 是与半导体材料内能带电子跃迁有关的常数,常见的值为 1/2, 2, 1/3 和 1 等.将(3)式应用于表面包覆的二氧化钛纳米微粒有机溶胶及二氧化钛纳米薄膜的光吸收时发现,在吸收带边附近的高能量区域,这两种二氧化钛样品的 $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (间接带隙)和 $(\alpha h\nu)$ vs $h\nu$ (直接带隙)均有较好的线性关系(参看图 4 和 5),将这两种线性关系分别外推至 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 和 $(\alpha h\nu) = 0$ 可以测量各自的间接和直接带隙能值.对于二氧化钛微粒溶胶,测量的直接和间接带隙能值分别为 2.6 和 2.4 eV;对于二氧化钛纳米薄膜,直接和间接带隙能分别为 3.43 和 3.25 eV.由此可见,表面包覆使二氧化钛纳米材料的直接和间接带隙能几乎同等量地减小.

Zhou 等人^[23]曾报道表面包覆有硬脂酸的二氧化钛微粒溶胶的间接带隙值约为 2.25 eV,这个间接带隙值低于我们的测量结果(2.4 eV),出现这种差别的原因可能与两者所使用的是不同表面活性剂有关,从介电常数来看,硬脂酸与二氧化钛纳米微粒之间的介电常数相差更大,因此由介电限域效应所引起的吸收带边红移也就更加显著.此外,表面活性剂的用量、二氧化钛微粒溶胶的浓度对光吸收带边的

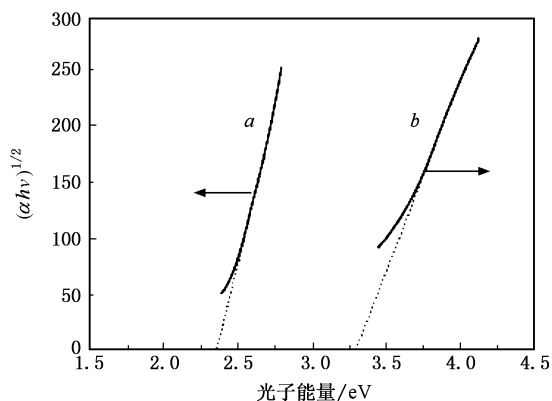


图 4 样品的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ 关系 曲线 a TiO_2 纳米微粒溶胶; 曲线 b TiO_2 纳米薄膜

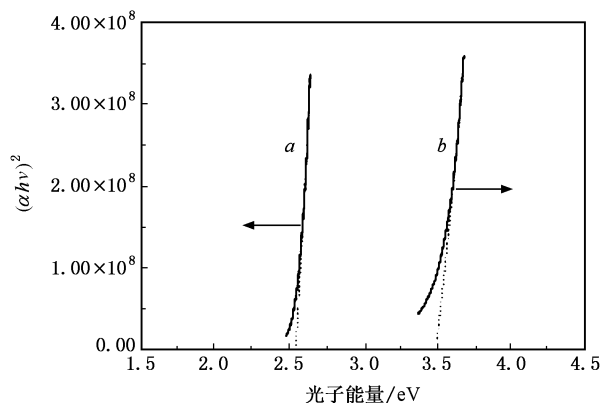


图 5 样品的 $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ 关系 曲线 a TiO_2 纳米微粒溶胶; 曲线 b TiO_2 纳米薄膜

位置也有一定的影响.

事实上,对于一个半导体材料而言,其直接和间接跃迁常常是同时存在的,只是当材料的最小带隙为直接跃迁时,其间接跃迁往往因为光吸收系数较小而无法观察到,除非竖直跃迁涉及一个较小波矢的声子的吸收,当然这种情况一般很少出现.出现上述结果的原因是二氧化钛为间接带隙半导体,其价带的最高点和导带的最低点不在同一个 K 空间内,最小带隙(从价带顶到导带底)为间接跃迁带隙,它在 K 空间可能存在间接和直接跃迁模式.类似这种在 K 空间存在两种光学跃迁模式的情况在其他一些间接带隙半导体材料中也被观察到^[25].

4. 结 论

通过对表面包覆二氧化钛纳米材料的晶化行

为、A→R 结构相变和光吸收性能的研究,发现以下有意义的结果.

(1) 经过表面包覆的二氧化钛纳米粒子的晶化行为和 A→R 相变明显不同于没有表面包覆改性的样品.在低热处理温度下,无定形的二氧化钛可直接晶化成锐钛矿和金红石两相,其中的锐钛矿相可以在较高的温度下通过 A→R 相变转化成金红石相.表面包覆虽然不能降低 A→R 相变的起始温度,但由于它能有效抑制晶粒长大,因而可以使相变结束的温度提前.

(2) 表面包覆改性可以使二氧化钛纳米粒子的光吸收边出现较大幅度的红移,出现这种红移现象可能与表面活性剂所产生的界面偶极效应以及介电限域效应有关.

(3) 对吸收带边附近的光吸收系数与光子能量之间的关系研究表明,二氧化钛纳米微粒溶胶及二氧化钛纳米薄膜均能较好地符合 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ (间接带隙)和 $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (直接带隙)这两种线性关系.通过线性外推法可测量出它们的间接和直接光学带隙能值.

- [1] Ketron L 1989 *Am. Ceram. Soc Bull.* **68** 860
- [2] Yeh Y C, Tseng T T, Chang D A 1989 *J. Am. Ceram. Soc.* **72** 1472
- [3] Cheng P, Zheng M, Jin Y *et al* 2003 *Materials Letters* **57** 2989
- [4] Tong S P, Leng W H, Zhang Z *et al* 2002 *Chin. J. Chem. Phys.* **15** 65 [童少平、冷文华、张 昭等 2002 化学物理学报 **15** 65]
- [5] Fukushima K, Yamada I 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 619
- [6] Qian L, Teng F, Xu Z, Quan S Y, Liu D A, Wang Y M, Wang Y S, Xu X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 92 [钱 磊、滕 枫、徐 征、权善玉、刘德昂、王元敏、王永生、徐 叙 2006 物理学报 **55** 929]
- [7] Gersicher H, Heller A 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 5261
- [8] Back D D, Siegel R W 1992 *J. Mater. Res.* **7** 2840
- [9] Minoura H *et al* 1995 *Bunsenges Ber Phys. Chem.* **89** 1064
- [10] Yuan Z H, Sun Y C, Wang Y H, Bie L J, Duan Y Q, Zhang L D 2004 *Chem. J. Chinese Universities* **25** 1875 [袁志好、孙永昌、王玉红、别利剑、段月琴、张立德 2004 高等学校化学学报 **25** 1875]
- [11] Ding X Z, Luo J 1993 *J. Inor. Mater.* **8** 114 [丁星兆、罗 菊 1993 无机材料学报 **8** 114]
- [12] Chen J Y, Gao L, Huang J H, 1996 *J. Mater. Sci.* **31** 3497
- [13] Look J L, Zukoski C F 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 21
- [14] Qi L M, Ma J M, Chen H M *et al* 1996 *Colloids Surf.* **108** 117
- [15] Masson O, Rieux V, Guinebretire R *et al* 1996 *Nanostru. Mater.* **7** 725
- [16] Park H K, Kim D K, Kim C H 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 743
- [17] Rubio J, Oteo J L, Villegas M *et al* 1997 *J. Mater. Sci.* **32** 643
- [18] Spurr R A, Myers H 1957 *Anal. Chem.* **29** 760
- [19] Zou B S, Lin J G, Wang L, Xu J R, Zhao J L 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1239 [邹炳琐、林金谷、汪 力、徐积仁、赵家龙 1996 物理学报 **45** 1239]
- [20] Yu B L, Wu X C, Chen W J 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 660 [于保龙、吴晓春、陈文驹 1995 物理学报 **44** 660]
- [21] Takagahara T, Takeda K 1992 *Phys. Rev. B* **46** 15578
- [22] Takagahara T 1993 *Phys. Rev. B* **47** 4569
- [23] Zou B S, Xiao L Z, Li T J, Zhao J L, Lai Z Y, Gu S W 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 1826
- [24] Yuan Z H, You W, Jia J H, Zhang L D 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 535
- [25] Al-Ani S K J, Higazy A A 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 3670

Structural phase transformation and optical absorption of capped TiO₂ nanoparticles^{*}

Cui Yong-Feng Yuan Zhi-Hao[†]

(*Nanomaterials & Nanotechnology Research Center , Tianjin University of Technology , Tianjin 300191 , China*)

(Received 24 November 2005 ; revised manuscript received 17 January 2006)

Abstract

TiO₂ nanoparticles capped with a layer surfactant were prepared by colloid-chemical method , and their structural phase transformation and optical absorption properties were investigated. XRD and TEM results showed that the surfactant capping effectively inhibits the grain growth during heat-treatment , and results in a different crystallization behavior in which titania nanoparticles with amorphous structure can simultaneously transform into anatase and rutile when heat-treated below 400°C . It was found from optical absorption measurement that the capped TiO₂ colloidal particles in toluene sol have a large red shift of absorption band edge in contrast with that without capping , which is mainly attributed to the effects of the interface dipole and dielectric confinement . In the investigation of the relation between the absorption coefficient and photon energy , it was found that there exist two linear correspondences of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ (indirect transition) and $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (direct transition) for the titania films and colloidal-particle organic sol . The respective band gap values were obtained by extrapolation of the above linear relation .

Keywords : titania nanoparticles , surface modification , structural phase transformation , optical absorption

PACC : 2852F 6470K 8160 7870D

^{*} Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20171027).

[†] Corresponding author. E-mail : zhyuan @ tjut . edu . cn or zhyuan@tsinghua . edu . cn