

纳米 TiO₂ 粉晶的光学特性研究

尹荔松^{1,3}, 沈 辉², 张进修³

(1. 中南大学, 湖南长沙 410075; 2. 中科院广州能源所, 广东广州 510070; 3. 中山大学物理系, 广东广州 510275)

摘 要: 用溶胶-凝胶方法(Sol-gel)制备了平均粒度为 22nm 的纳米 TiO₂ 粉晶. 用 X 射线衍射(XRD)分析了粉晶的结构变化,并用红外光谱法(IR)及紫外-可见光谱法(UV-VIS)对粒子的光学特性进行了分析. 结果表明:经不同温度热处理的纳米 TiO₂ 的光学性能随其晶型转变及粒子尺寸的变化而有着显著变化,与粗晶 TiO₂ 相比,纳米 TiO₂ 粒子在纳米尺度内,IR 吸收边有明显红移和蓝移并存现象,而 UV-VIS 吸收边随粒子尺寸减小发生蓝移,表现出量子尺寸效应.

关键词: 纳米晶粉; TiO₂; 光学特性

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 0372-2112 (2002) 06-0808-03

Preparation and Optics Characteristics of Nanocrystalline TiO₂ Powders

YIN Li-song^{1,3}, SHEN Hui², ZHANG Jin-xiu³

(1. Center South University, Changsha, Hunan 410075, China; 2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou, Guangdong 510070, China; 3. Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong 510275, China)

Abstract: Nanocrystalline TiO₂ powders (average grain size of 22nm) were prepared by the sol-gel process. The structure of the powders at different annealing temperatures was studied by XRD. Using IR and UV-VIS spectroscopy, the optics-characteristics of the powders have been researched. The result showed with the transformation of crystal style, the optics-characteristics of the powders annealing at different temperatures have remarkable variation. Compared with raw crystal TiO₂, the IR absorbing sides of the nanocrystalline TiO₂ powders shift to both lower frequencies and higher frequencies, and with the grain size becomes small, the UV-VIS absorbing sides shift to lower frequencies, showing the quantum size effect.

Key words: nanocrystalline powder; TiO₂; optics characteristics

1 引言

80 年代中期以来,纳米材料因其优异的物理、机械、化学、磁学及光学性能而引起众多学科领域的科学家的重视,超细颗粒与纳米材料逐渐成为世界材料研究的热点. 纳米 TiO₂ 因其独特的光敏、气敏、光催化作用,特别是它对紫外光的强烈吸收而在敏感器件、光催化剂,以及化妆品、防晒剂等方面有着巨大的应用前景. 制备纳米 TiO₂ 的方法有沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、光化学反应法、热蒸发沉积法、冷冻干燥法^[1~5]. 不同方法制备的 TiO₂ 都有其不同的优缺点,所得粉体的粒度、形貌、热稳定性、粒子分散性等均有所不同. 溶胶-凝胶法因其工艺简单,反应温度低,反应过程易于控制,成品纯度高等优点而被许多研究工作者所采用.

本工作采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 粉晶,并采用多种手段对其结构和光学特性进行研究.

2 实验与测试

以钛酸丁酯为前驱物,无水乙醇为溶剂,氨水为催化剂,

采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 粉晶. 所用化学试剂均为化学纯,其制备工艺详见文献^[6]. 样品热处理在可控温马福炉中进行,热处理过程中保持炉内空气流通,热处理均从室温开始,对系列样品进行不同退火温度,不同退火时间处理.

XRD 是在日本理学 D/max-III A 型 X 射线衍射仪上进行的, Cu 靶,工作电压/电流为 35kV/25mA. 粉晶的红外吸收光谱采用 NIOLET-5DX-FTIR 红外光谱仪,UV-VIS 是在日本岛津 UV-2501 PC 紫外光谱仪上进行的.

3 结果分析与讨论

3.1 结构转变及粒子生长

图 1 是样品的 XRD 谱线. 由谱线可知,500℃ 以下热处理的 TiO₂ 样品均为锐钛矿相,而且随着保温时间的延长,特征衍射峰越尖锐,说明足够的保温时间使得粉末完全晶化. 600℃ 热处理的样品开始有金红石相出现,而且保温时间越长,金红石相越多. 700℃ 热处理样品金红石相占主要成分. 800℃ 热处理锐钛矿相逐渐消失,保温 32 小时全部转化为金

红石相. 900 °C 热处理的样品保温 2 小时的粉晶尚有少量锐钛矿相, 保温 4 小时以上则全都转化为金红石相.

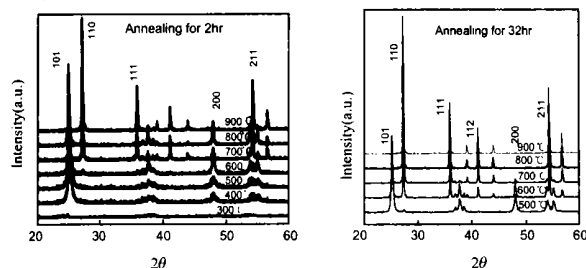


图 1 样品的 XRD 图

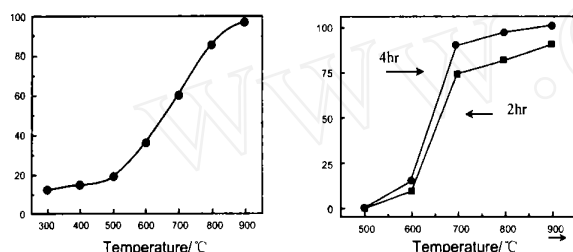


图 2 粉末的平均粒径与温度的关系曲线

图 3 金红石相组成与温度的关系曲线

依据 XRD 微结构数据, 根据 SCHERRER 公式, 晶粒大小 $D = K / \cos \theta$ (其中 K 为常数, λ 是 X 射线波长, θ 为半高宽, 为衍射角), 扣除仪器宽化, 可算出粉末粒径随温度的变化. 图 2 是不同温度热处理 2 小时的粉末的平均粒径与温度关系曲线, 由图可以看出, 当热处理温度低于 500 °C 时, 粉末的粒度增长较为缓慢, 而当温度为 500 °C 时, 粉晶迅速长大取平均粒径^[7] $D = (D_1 \cdot D_2 \cdot D_3)^{1/3}$, 得到粉晶平均粒径为 22nm. 图 3 为纳米 TiO₂ 相变过程中金红石相组成与温度的关系曲线. 由图可知, TiO₂ 实现由锐钛矿相到金红石相转变在一个较宽的温度范围内完成; 当热处理温度大于 700 °C 时, 大部分为金红石相, 当热处理 900 °C / 4hr. 后, 全部转化为金红石相.

3.2 纳米 TiO₂ 的红外吸收光谱分析

近年对纳米结构材料的红外吸收的研究较为活跃. 红外吸收光谱 (IR) 常用于提供纳米氧化物的随热处理变化时的集团结构变化信息, 亦可提供材料的物相变化的信息. 人们已发现纳米材料普遍存在红外吸收峰的蓝移现象^[8]. 纳米 TiO₂ 的红外吸收光谱测试结果见图 4, 各吸收峰的位置见表 1.

表 1 样品的红外吸收振动峰值

样品	干胶	300	450	550	650	750	850
振动峰值 / cm ⁻¹	596	561	526	610	519 632	512 660	407 519 660
	1398	1398	1539	1419	1419	1419	/
	1546	1539	1630	1567	1560	1567	/
	1630	1560		1651	1561		/
	1651	1637					/
	3205	3423	/	/	/	/	/
	3395						/

由表 1 的结果可以看出, 上述的红外吸收振动峰可以分为三个区间: 第一个区间在 400 - 660cm⁻¹ 之间, 第二个区间在 1390 - 1660cm⁻¹ 之间, 第三个区间在 3200 - 3430cm⁻¹ 之间, 其中第一个区间对应于 Ti - O 键的振动峰; 第二个区间对应于样品中含有少量 H₂O 的 H - O 键及有机物的 CH₃ 振动峰; 第三个区间对应于有机物的 CH₃ 振动峰. 结果表明, 样品经 450 °C 热处理后有机物已基本挥发完毕. 样品的 Ti - O 特征振动峰出现在 596cm⁻¹ 处, 随热处理温度的升高, Ti - O 振动发生移动, 温度在 450 °C 以下时 Ti - O 特征振动峰向低波数移动, 温度在 450 °C 以上时 Ti - O 特征振动峰向高波数移动, 在 550 °C 时特征振动峰为 610cm⁻¹, 振动吸收带明显收缩. 在 550 °C 以上时特征振动峰分列为两个明显的吸收峰, 其短波段吸收峰相应展宽, 其中低波数吸收峰向低波数移动, 高波数吸收峰向高波数移动, 显示出 Ti - O 键的蓝移和红移现象. 对比传统法制备的 TiO₂ 粉末红外光谱图 (图 4 (b)) 可知, 纳米 TiO₂ 微粉在 400 - 950cm⁻¹ 有一平而宽的吸收带, 当热处理温度变

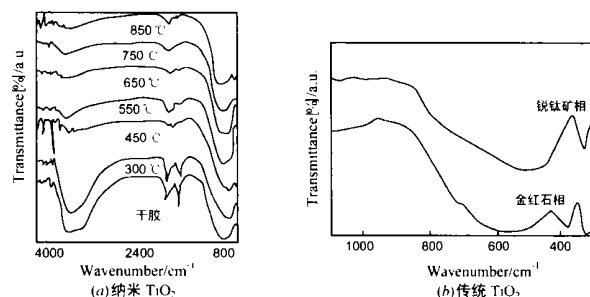


图 4 TiO₂ 的红外吸收光谱图

化时这个红外吸收带变化不大; 而从图 4 (b) 可看出, 传统方法制备的 TiO₂ 粉末在 400 - 950cm⁻¹ 波数范围内, 红外吸收不是一个“平台”, 而出现了许多精细结构 (红外吸收带). 这与文献^[8]报道的纳米 Al₂O₃ 粉末的红外吸收谱有类似结果. 与纳米 TiO₂ 的 XRD 结果联系起来可知, 纳米 TiO₂ 存在晶格膨胀^[9], 这种晶格畸变随晶粒减小而增大. TiO₂ 在 400 °C 附近发生非晶相锐钛矿相转变, 550 °C 完全晶化, 650 °C 时粉末中有金红石相出现, 从 300 - 850 °C 颗粒尺寸从 12 nm 增至 85nm. 粉末在 400 °C 和 650 °C 时结构的变化, 对其红外振动谱的特征峰值有影响. 晶化开始时 (450 °C) 出现红外吸收带变窄, 晶形转变时 (锐钛矿 - 金红石相, 650 °C), 红外吸收带又明显宽化. 材料科学家们将纳米结构材料红外吸收谱的红移、蓝移及宽化现象归于小尺寸效应和量子尺寸效应、晶场效应、尺寸分布效应、界面效应. 普遍认为^[10], 纳米 TiO₂ 微结构尺寸效应导致红移. XRD 分析表明, 随粒度下降, 纳米 TiO₂ 发生晶格膨胀, 使平均键长增大, 键的振动频率下降, 从而引起红外吸收峰的红移. 晶场效应使得纳米 TiO₂ 微晶样品的红外吸收带发生红移. 随微晶样品粒度的变小, 纳米 TiO₂ 的结构的有序度会下降, 晶场减弱, 导致红外吸收峰在弱晶场下出现红移现象. 界面特性导致伸缩振动吸收峰的红移和弯曲振动吸收峰的蓝移. 纳米材料中界面占有相当大的比例, 纳米材料的界面中存在空洞等缺陷, 原子严重失配, 失配键急剧增多, 易发生物理或化学吸附 (一般吸附轻原子), 从氢键的形成会导致伸缩振

动吸收峰的红移和弯曲振动吸收峰的蓝移^[11].

3.3 紫外-可见光谱分析

图 5 是纳米 TiO_2 粉晶不同条件下的紫外-可见光反射光谱. 由图可知, 在 200 至 380nm 的紫外光区波长范围内, 其反射光的百分率接近于零, 样品对紫外光线吸收强烈. 而在 400 至 800nm 的可见光波段, 样品对光的反射值很大, 其吸收光的程度很小. TiO_2 对光的吸收强弱与样品本身的晶态, 界面缺陷, 晶面取向及价带结构关系密切. TiO_2 是 n 型半导体, 其禁带宽度为 3.2eV, 属宽带隙半导体, 其吸收波长阈值在紫外光区. 当一能量大于或等于禁带宽度的光子入射到 TiO_2 粒子上时, 粒子吸收光子, 价带上的电子跃迁到导带, 而使 TiO_2 具有强烈吸收紫外线能力并具有光催化作用等. 由图 5(a) 可知, 相同热处理时间不同退火温度的 TiO_2 粒子, 其紫外吸收边发生移动; 即随着 TiO_2 粒子尺寸的减小, 吸收边向短波方向移动, 发生了蓝移. 图 5(b) 为相同退火温度不同热处理时间的 TiO_2 粒子的 UV-VIS 图线; 由图可知, 热处理时间越短, 粒子尺寸越小, 其吸收边向短波方向移动, 也发生了蓝移.

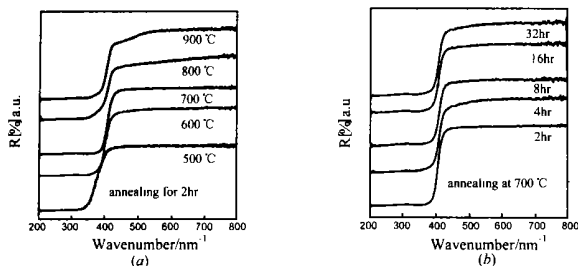


图 5 TiO_2 粒子的紫外吸收光谱

4 结论

用溶胶-凝胶方法制备了纳米级 TiO_2 粉晶. 在室温到 900 的热处理范围内发生了从无定形到锐钛矿再到金红石相的结构转变, 粒子尺寸亦随着热处理温度的升高而增大. 随着 TiO_2 粒子尺寸的减小, 其红外吸收带同时发生蓝移和红移, 其紫外吸收边则发生蓝移.

参考文献:

- [1] Zhou Q F, Tang X G, Yin L S, et al. Nanocrystalline powder and thin film of calcium and lanthanum modified lead titanate by the sol-gel process [J]. Jour of Korean Phys Soc, 1998, 32: 1380 - 1383.
- [2] 李燕, 陈祖耀. 纳米级 TiO_2 超细粉的水热合成及结构相变的研究 [J]. 安徽建筑工业学院学报, 1997, 5(1): 39 - 42.
- [3] Ding Xingzhao, Luo Ju, Qi Zhengzhong, et al. Effect of hydrolysis catalysts on structural evaluation of sol-gel derived titania nanocrystalline powders [J]. Chin Phys Letter, 1995, 12(2): 123 - 124.
- [4] 马登军, 侯文祥, 陈增秀, 等. 冷冻干燥制备 TiO_2 超细粉体研究 [J]. 天津大学学报, 1998, 31(6): 805 - 809.
- [5] 李革胜, 李华基, 彭晓东. 光化学反应制备纳米 TiO_2 微粒粒及形态 [J]. 重庆大学学报, 1999, 22(1): 95 - 98.
- [6] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂. 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 的胶凝过程机理研究 [J]. 功能材料, 1999, 30(4): 407 - 409.
- [7] William, Sullivan, Sanford S Cole. Thermal chemistry of colloidal titanium dioxide [J]. Jour of Am Ceram Soc, 1959, 42(3): 127 - 130.
- [8] 张立德, 牟季美. 纳米材料科学 [M]. 沈阳: 辽宁科学出版社, 1994. 309 - 312.
- [9] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂. 纳米 TiO_2 的 XRD 研究 [J]. 功能材料, 1999, 30(5): 498 - 500.
- [10] 中本一雄. 无机复合物的喇曼及红外光谱 [M]. 黄德如, 汪仁庆译. 北京: 化学工业出版社出版, 1986. 499 - 503.
- [11] 杨淑珍. 结构分析实验 [M]. 武汉: 武汉大学出版社出版, 1994. 100 - 105.

作者简介:



尹荔松 男, 1971 年 10 月出生于湖南邵阳, 先后获取西安交通大学电子系电子材料与元器件专业工学学士和中山大学物理系复合纳米电子材料理学硕士学位, 现为中南大学讲师, 中山大学在读博士生, 主要从事纳米材料的制备、特性及应用研究工作, 在国内外学术刊物上发表论文 40 余篇, 多篇被 SCI、EI、CA、ISTP 等收录.



沈辉 男, 1956 年 10 月生于江苏省连云港市, 获德国德累斯顿大学材料科学专业博士学位, 现为中科院广州能源研究所研究员, 太阳能学报等杂志的编委, 主要从事太阳能材料与纳米材料研究, 1998 年获中科院“百人计划”项目支持, 在国内外学术刊物上发表论文多篇.