

文章编号: 1000-324X(2006)04-0783-06

一种可见光响应纳米 TiO_2 粉体的光响应特性表征

周时凤¹, 洪樟连^{1,2}, 赵芙蓉¹, 樊先平^{1,2}, 王民权^{1,2}

(1. 浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027; 2. 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 利用有机溶剂水热法制备了一种新型的可见光响应纳米 TiO_2 粉体光催化剂. 对其进行光响应特性表征, 研究发现: 固相粉末漫反射吸收谱反映了该 TiO_2 粉体具有类似改性 TiO_2 的可见光响应的特征; 而在纳米颗粒稀悬浮液的特定条件下, 紫外-可见吸收谱给出了该纳米 TiO_2 粉体的类似本征 TiO_2 的光响应特征, 观测不到其可见光响应特征; 分析表明, 该现象可能与在稀悬浮液条件下, 声子参与的光致电子跃迁过程的退化有关.

关键词: 二氧化钛; 可见光响应; 漫反射光谱; 紫外-可见吸收光谱

中图分类号: O472 **文献标识码:** A

1 引言

纳米 TiO_2 在太阳能转化、环境净化方面的应用有很好的前景, 并已经取得了很大的进展^[1~5]. 在研究和应用开发过程中, 光吸收边和可见光光响应特性等物理化学参量是光催化材料的基本参考数据, 常用表面光电势谱^[6]、漫反射谱^[7]及紫外-可见吸收谱来表征^[8]. 表面光电势谱测定光激发引起的材料表面电势变化和激发光子能量的关系, 获得光吸收信息^[9]. 该方法获得的是转化后的电信号, 不能直接反映材料光响应信息. 漫反射谱^[10]通过被测样品与标准样之间的漫反射率差别来反映材料光吸收信息, 是一种较成熟的粉体材料光学特性测试技术. 紫外-可见分光光度计是一种通过监测光激发下产生电子跃迁的能量和几率进行分析测试的常用方法, 测试原理与结果和漫反射谱类似, 也常用于研究半导体材料的光吸收特征^[11].

对于具体的光响应特征表征方法, 在其适用范围方面已经有了较多的研究. 如表面光电势谱在环境温度较高时很难准确给出窄带隙半导体的吸收边信息^[12]. 漫反射光谱用于表征强吸收材料的光学吸收特性时误差较大^[13,14]. 紫外-可见分光光度计测定纳米半导体粒子悬浮体系的光吸收特征时, 只有在散射远小于吸收的情况下, 吸收曲线中的消光度才可表示成吸光度^[15]. 而对于因为材料所处测试条件不同而引起光响应特征不同, 如关于固相粉末(由漫反射谱表征, 以下简称固相粉末吸收谱)和纳米颗粒稀悬浮液(由紫外-可见吸收光谱表征, 以下简称悬浮液吸收谱)在光响应特征的区别和联系方面的报道较少.

本文通过有机溶剂水热法获得了在可见光波段具有响应的纳米 TiO_2 粉体^[16~19]. 利用固相粉末吸收谱和悬浮液吸收谱分别测定了实验样品在固相粉末和悬浮液两种不同测试条

收稿日期: 2005-07-16, 收到修改稿日期: 2005-09-22

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金(SRF for ROCS, SEM, No. 2003-14); 浙江省教育厅项目(20030265); 国家自然科学基金(50472062)

作者简介: 周时凤(1981-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 洪樟连. E-mail: hong_zhanglian@zju.edu.cn

件下的光吸收特征, 并对图谱结果进行了对比分析, 探讨了材料分散状态不同对其光响应特征的影响及其起因.

2 实验部分

利用有机溶剂水热法合成纳米 TiO_2 光催化剂 (以下简称为实验样品, 图谱数据用 Hydrothermal 表示). 将钛酸丁酯溶于乙醇、丙酮和吡啶的混合溶剂, 并置于反应釜的石英内衬中, 外衬加少量水. 反应釜升温至 210°C 后恒温 6h 进行反应, 反应产物用乙醇洗涤, 经 50°C 真空干燥 24h, 获得的纳米 TiO_2 粉体进行 X 射线衍射、透射电镜和综合热分析等测试分析^[17,18].

取 3g 粉末压制成片状, 在有 PELA-1020 积分球附件的 Lambda-900 漫反射光谱仪 (美国) 上测定固相粉末吸收谱. 在 Lambda 20 紫外 - 可见分光光度计上测定悬浮液吸收谱. 对于悬浮液吸收谱的测试, 获得透光性能良好的悬浮液是前提条件^[15]. 这也是散射因素影响小的薄膜材料^[20,21] 和胶体材料^[22,23] 较容易测试的原因. 参考 Cabrera^[24] 的实验技术并对测试过程作了部分改进, 具体操作过程如下: 取少量样品分散到去离子水中, 超声静置, 获得悬浮液. 测试时先在两个比色皿中分别注入蒸馏水进行扫描, 扣除水吸收和比色皿表面反射对结果造成的影响. 然后取上层澄清悬浮液注入其中一个比色皿, 扫描获得悬浮液吸收谱. 固相粉末吸收谱和悬浮液吸收谱的测试都取 P25 粉体作为参照.

3 结果和讨论

3.1 XRD、TEM和综合热分析

图 1 为 XRD 分析结果, 从该图谱可知实验样品为单相锐钛矿且结晶性能好. 由 (101) 的半高宽根据谢乐公式可以估算晶粒尺寸约为 10nm. 图 2 为实验样品的 TEM 照片, 可看出实验样品的分散性较好. 从 TEM 照片估计晶粒大小约为 10nm 左右, 与 XRD 图谱估计的平均粒径结果一致. DTA-TG 综合热分析结果表明实验样品含有约 (4~5)% 的表面吸附有机物, 这些高温脱附的表面有机物和 TiO_2 形成无机 - 有机杂化是这种新型 TiO_2 具有可见光响应的可能起因^[16,18,19]. 实验表明制备的 TiO_2 光催化剂性能稳定, 即使悬浮液超声处理也不会发生有机物质的明显脱附.

3.2 光学特性分析

对实验样品和 P25 进行固相粉末的光响应特性表征. 漫反射谱是表征光吸收能力的一种较成熟且有效的实验手段, 许多研究利用该方法来表征新型光催化剂的光响应特征^[25~27]. 图 3 为实验样品 (Hydrothermal) 和 P25 的固相粉末漫反射谱. 根据 Kubelka-Munk 理论及相关表达式:

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}$$

R_∞ 指在无限厚层上的反射率, K 指吸收系数, S 指散射系数^[28]. 将图 3 的反射谱转换成吸收谱, 结果如图 4 所示: P25 的光响应特征与 Lettmann^[29] 的研究结果相同, 在可见光波段没有光吸收; 对于实验样品, 在可见光波段具有较强的吸收, 与改性 TiO_2 类似^[30]. 图 4 结果也与可见光激发光催化降解甲基橙的结果一致: 可见光激发下实验样品具有较高的降解效率, P25 的降解效率接近为零^[16,18]. 利用 DTA、漫反射光谱 (DRS) 和光电压谱等手段研究发现^[18,19]: 实验样品的可见光响应以及可见光光催化活性与其表面有机吸附物状态之间有着显著关联; 可能与其表面吸附物结构、基团与其极性等有一定关系. 概括地说, 从样品组成分析, 实验样品不存在 (过渡) 金属离子掺杂、半导体复合、或者非金属离子中

的 S、N、P 掺杂的可能性; 其次从样品制备、热处理条件分析, 自制样品的光催化活性与表面 C 层敏化 /C 掺杂也没有关系. 分析认为, 实验样品并不属于掺杂改性的二氧化钛, 而可能是因在有机溶剂环境中进行水热合成时, 二氧化钛样品表面存在的有机-无机杂化结构形成带间表面态^[16,18]. 在 Niederberger 的研究工作中^[30], 也获得了类似特征的具有可见光响应的二氧化钛.

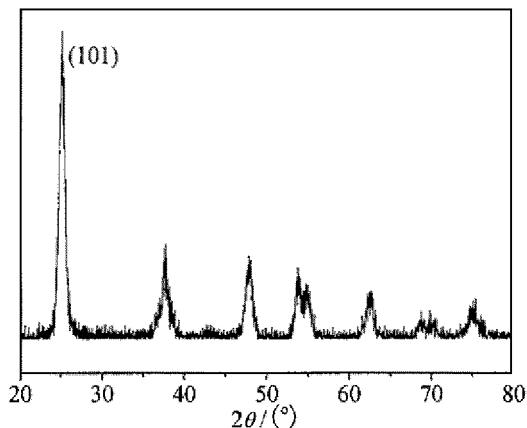


图 1 实验样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of an experimental sample

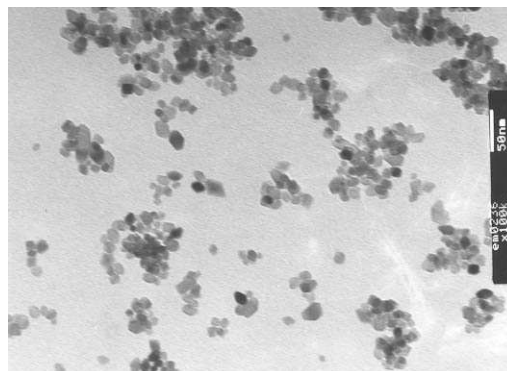


图 2 实验样品的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photo of an experimental sample

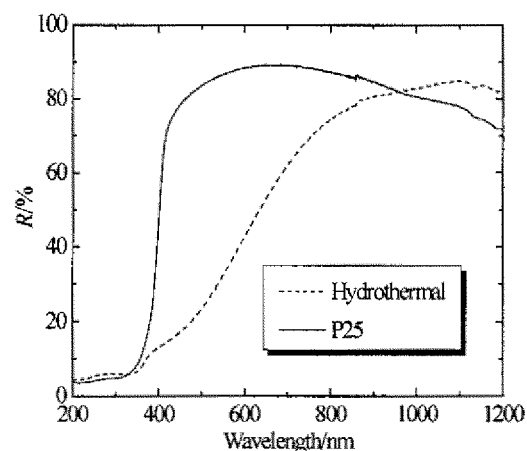


图 3 P25 和实验样品的漫反射光谱

Fig. 3 Diffuse reflectance spectra of P25 and an experimental sample

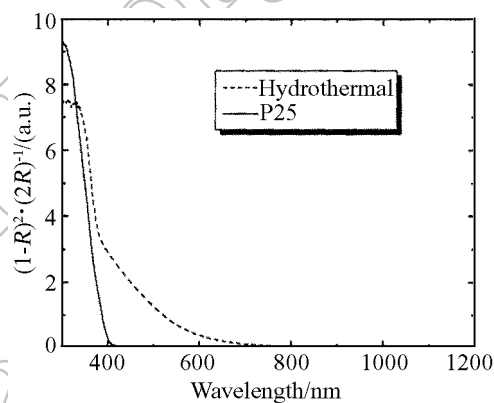


图 4 根据 Kubelka-Munk 表达式由 P25 和实验样品的漫反射图谱转化的漫反射吸收图谱

Fig. 4 Diffuse reflectance absorption spectra of P25 and an experimental sample transformed from diffuse reflectance spectra according to the Kubelka-Munk expression

由图 4 可估算 P25 和实验样品的吸收带边界起始点对应波长 λ_{onset} (以下简称为 λ_{os}) 分别为 390.6nm (3.17eV) 和 401.3nm (3.09eV). 实验样品吸收边较 P25 发生了“红移”. 对于类似表面改性引起的半导体吸收边“红移”的现象有相关解释. Zou^[31] 认为是表面的偶极层引起的半导体禁带宽度的减小. 已有实验结果表明, 实验样品的“红移”是由于有机-无机杂化引起的表面结构的改变^[16,18], 而这种改变很容易形成带间表面态^[32]. 这种效应在实验样品中较强, 如图 4 吸收边的尾态吸收一直延伸到 700nm. 该特性和 Niederberger^[30] 制备的无机-有机杂化 TiO₂ 的光响应特征相似. 不同波段滤光降解有机物结果表明: 降解率随着滤

光波段变化的规律和可见波段的吸收特征一致. 也说明固相粉末吸收谱反映了实验样品的光响应特征, 且实验样品在可见光激发可有效产生自由电子和空穴.

用紫外-可见分光光度计对实验样品和 P25 的纳米颗粒稀悬浮液进行表征. 获得的悬浮液吸收谱如图 5 所示: P25 的光响应特征和固相粉末吸收谱中的一致, 由陡降吸收边线性关系较好的部分 (图 5 内的小图) 可大致估算 P25 样品的 λ_{os} 值为 392.7nm(3.16eV). 但实验样品的光响应特征和图 4 的固相粉末吸收谱完全不同. 从可见光部分的吸光度变化与 P25 相似可判断, 其在可见光部分也已经不表现吸收. 两者在可见光部分吸光度不为零是由于悬浮液条件下测定的为消光光谱而不是吸收光谱^[24]. 由于我们主要研究的是吸收边的位置, 在实验中, 通过超声静置的方法获得澄清溶液, 尽可能地减小了散射的影响. 而且, 根据 Cabrera^[24] 的实验结果, 消光吸收随波长的变化相对于吸收系数的变化要平缓的多. 因此, 此处小部分不能完全消除的散射因素并不影响对吸收边位置的准确判断. 这也表明, 研究悬浮液的吸收光谱, 获得透光性能好的悬浮液是先决条件. 关于吸收边的相对位置, 实验样品和 P25 在图 5 中的结果与图 4 的固相粉末吸收谱结果正好相反, 实验样品较 P25

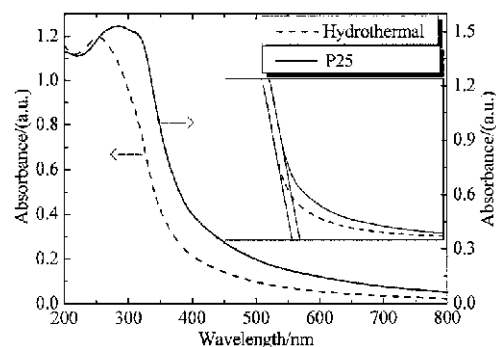


图 5 P25 和实验样品的悬浮液 UV-Vis 吸收光谱 (小图: 将线性部分延长获得基本吸收边的截止波长)

Fig. 5 UV-Vis absorbance spectra of P25 and an experimental sample (Inset: the linearity part is extracted for estimating the onset wavelength of fundamental absorption edge)

体相锐钛矿型和金红石型 TiO_2 的带隙分别为 3.2 和 3.0eV^[34]. 固相粉末吸收谱和悬浮液吸收谱给出的 P25 光学带隙相一致, 为 $3.17 \pm 0.01\text{eV}$, 该值大于金红石型 TiO_2 的带隙, 略小于锐钛矿型 TiO_2 的带隙. 这种带隙特征可能是由混晶效应引起^[35,36]. 对于 10nm 的本征锐钛矿 TiO_2 , 理论预测带隙约为 3.3eV. 另外, 本征半导体材料在光子能量大于禁带宽度处也不表现吸收. 因此从量子尺寸效应的角度分析, 图 5 中实验样品的悬浮液吸收谱表现为类似本征 TiO_2 的光响应特征.

对于表征材料紫外至可见波段的光响应特征来说, 漫反射谱和紫外-可见吸收光谱的原理相似, 都是基于光生电子跃迁, 因此不大可能因为表征方法不同而引起光响应特征不同. 而上述的实验中也发现: 实验样品的悬浮液吸收谱和固相粉末吸收谱反映了不同的光响应特征. 初步分析认为, 这可能是因为纳米颗粒悬浮液和固相粉末两种不同的分散状态所表现出不同的光响应特征所致. Kormann^[22] 发现悬浮液吸收谱表现出的特殊光学现象. Serpone^[37] 等曾发现在稀悬浮液条件下声子参与的光致电子跃迁发生退化的现象. 我们认为, 对于实验样品在可见光激发下的电子跃迁可能也伴随着声子的吸收和发射过程, 而在

样品表现出较明显的蓝移特征. 由线性较好的小图估算实验样品的 λ_{os} 值为 376.4nm(3.29eV). 从上述分析可得, 稀悬浮液吸收谱已经不表现出改性 TiO_2 的光响应特性, 却反映了类似本征 TiO_2 的光响应特征.

根据量子尺寸效应, 本征纳米半导体材料与体相材料相比其吸收边随着颗粒尺寸的变小会出现一定程度的蓝移. 吸收边位置的改变量 ΔE 可以利用 Brus 公式估算^[33]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{RY}$$

R 为颗粒半径, m_e^* 和 m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量, ϵ 为介电常数, E_{RY} 为有效 Rydberg 能量, 其值为 $e^4 / (2\epsilon^2 \hbar^2 (1/m_e^* + 1/m_h^*))$. 根据上述的关系, 晶粒大小为 (5~10)nm 的锐钛矿型 TiO_2 其 ΔE 值约为 0.1eV.

稀悬浮液中该类光致电子跃迁发生退化, 从而有利于表现类似于未改性纳米 TiO₂ 的光响应特征, 如对于 P25 来说, 因为其本身就是一种未改性半导体, 因此悬浮液吸收谱和固相粉末吸收谱中光响应特征一致. 另外, 实验样品悬浮液体系在可见光条件下具有降解有机物的能力, 但图 5 的悬浮液吸收谱并没有表现出明显的可见光吸收特征, 这是因为用于可见光降解有机物的悬浮液浓度与测试紫外-可见吸收光谱的悬浮液浓度相比要高得多. 也就是说, 声子参与电子跃迁退化与浓度有关. 这正和 Serpone^[37] 在高浓度条件下未发现这种光致电子跃迁退化的结果吻合. Serpone 的结果中使用的为结晶性能不是很好的溶胶材料 (大约有 70%~80% 的无定型相), 而实验样品的结晶性能很好 (图 1 的 XRD 图谱), 因此, 这里同时也证明了该特征在结晶性能好的材料中存在. 值得一提的是, 本征锐钛矿晶型 TiO₂ 最低能量跃迁为间接跃迁, 也需声子参与, 在浓度极低时发生退化^[37]. 但实验样品和 P25 的本征光学特征未发生明显改变, 可能由于在该处所用的悬浮液浓度较高. 而相对来说, 实验样品可见光响应和吸收边“红移”部分的电子跃迁对这种退化可能更敏感些. 我们利用特殊的制备方法也获得了很低浓度的实验样品悬浮液, 并测试了悬浮液吸收谱, 结果和该预料的一样. 该部分结果会在另一篇文章中细致讨论.

以上分析表明, 由于声子参与电子跃迁在稀悬浮液中会发生退化, 纳米颗粒稀悬浮液和固相粉末表现出不同的光响应特征, 分别反映了该类材料类似于本征 TiO₂ 和改性 TiO₂ 的光吸收特征. 研究结果对同类材料的表征具有参考价值.

4 结论

1. 利用有机溶剂水热法制备了具有可见光响应特性的纳米 TiO₂ 粉体光催化剂.
2. 固相粉末漫反射谱反映了该 TiO₂ 具有可见光波段的光吸收特性与吸收边的红移特性; 而在纳米颗粒稀悬浮液条件下, 紫外-可见吸收光谱则反映了类似于本征 TiO₂ 的光响应特征.
3. 上述结果可能与在纳米颗粒稀悬浮液这种材料分散状态中, 声子参与光致电子跃迁特征发生了退化有关; 因此悬浮液吸收谱只给出了类似本征纳米 TiO₂ 的光响应特征. 研究表明, 在结晶度好的 TiO₂ 样品中也存在声子参与电子跃迁过程的退化现象.

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238(5358)**: 37-38.
- [2] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98(51)**: 13669-13679.
- [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, 2001, **293(5528)**: 269-271.
- [4] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B. *Science*, 2002, **297(5590)**: 2243-2245.
- [5] Perera V P S, Pitigala P K D D P, Jayaweera P V V, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107(50)**: 13758-13761.
- [6] Gal D, Mastai Y, Hodes G. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86(10)**: 5573-5577.
- [7] Kubelka P, Munk F. *Z. Tech. Phys. (Leipzig)*, 1931, **12**: 593-601.
- [8] Zhang Q H, Gao L. *Langmuir*, 2004, **20(22)**: 9821-9827.
- [9] Lagowski J. *Surf. Sci.*, 1994, **299/300**: 92-101.
- [10] Kortum G. *Reflectance Spectroscopy*. Berlin: Springer, 1969.
- [11] 杨一军, 等 (Yang Yijun, et al). *无机材料学报 (J. Inorganic. Materials.)*, 2003, **18(2)**: 393-399.
- [12] Gatos H C, Lagowski J. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1973, **10**: 130-135.
- [13] Kortum G. *Reflectance Spectroscopy*. Berlin: Springer, 1969.
- [14] Wendlandt W W, Hecht H G. *Reflectance Spectroscopy (Interscience, New York, 1966)*.
- [15] Lepore G P, Langford C H, Vichová J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 1993, **75(1)**: 67-75.
- [16] Tang P S, Hong Z L, Zhou S F, et al. *Chin. J. Catal.*, 2004, **25(12)**: 925-927.

- [17] 唐培松, 等 (Tang Peisong, *et al.*). 稀有金属材料与工程 (Rare Metal Materials and Engineering), 2004, **33(suppl 3)**: 277–280.
- [18] 洪樟连, 等 (Hong Zhanglian, *et al.*). 稀有金属材料与工程 (Rare Metal Materials and Engineering), 2004, **33(suppl 3)**: 65–68.
- [19] 唐培松, 等 (Tang Peisong, *et al.*). 环境科学学报 (Acta Scientiae Circumstantiae), 2005, **25(8)**: 1021–1028.
- [20] Poznyak S K, Talapin D V, Kulak A I. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105(21)**: 4816–4823.
- [21] 何超等 (He Chao, *et al.*). 无机材料学报 (J. Inorganic Materials), 2002, **17(5)**: 1025–1033.
- [22] Kormann C, Bahnmann D W, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92(18)**: 5196–5201.
- [23] 张青红, 等 (Zhang Qinghong, *et al.*). 无机材料学报 (J. Inorganic Materials), 2000, **15(5)**: 929–934.
- [24] Cabrera M I, Alfano O M, Cassano A E. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100(51)**: 20043–20050.
- [25] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, *et al.* *Nature*, 2001, **414(6864)**: 625–627.
- [26] Cho Y M, Choi W Y, Lee C H, *et al.* *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35(5)**: 966–970.
- [27] 张青红, 等 (Zhang Qinghong, *et al.*). 无机材料学报 (J. Inorganic Materials), 2001, **16(5)**: 833–838.
- [28] Klaas J, Schulz-Ekloff G, Jaeger N. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101(8)**: 1305–1311.
- [29] Lettmann C, Hildenbrand K, Kisch H, *et al.* *Appl. Catal. B-Environ.*, 2001, **32(4)**: 215–227.
- [30] Niederberger M, Garnweitner G, Krumeich F, *et al.* *Chem. Mater.*, 2004, **16(7)**: 1202–1208.
- [31] Zou B S, Xiao L Z, Li T J, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59(15)**: 1826–1828.
- [32] Ramakrishna G, Ghosh H N. *Langmuir*, 2003, **19(3)**: 505–508.
- [33] Wang Y, Herron N. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95(2)**: 525–532.
- [34] Anpo M, Shima T, Kodama S, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1987, **91(16)**: 4305–4310.
- [35] Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, *et al.* *J. Catal.*, 2001, **203(1)**: 82–86.
- [36] Toyoda T, Tsuboya I. *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74(1)**: 782–784.
- [37] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99(45)**: 16646–16654.

Characterization of Optical Response Properties for a Nanosized TiO₂ with Visible-light Response

ZHOU Shi-Feng¹, HONG Zhang-Lian^{1,2}, ZHAO Fu-Rong¹, FAN Xian-Ping^{1,2},
WANG Min-Quan^{1,2}

(1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Nanosize-TiO₂ powders with visible-light response and photocatalytic capability were synthesized by hydrothermal process with organics as solvents. Results of diffuse reflectance spectra (DRS) for solid TiO₂ powders show that the visible light response properties of present nanosize-TiO₂ are similar to that of modified TiO₂, which have strong visible-light response in visible-light region. On the other hand, UV-Vis absorption spectra of TiO₂ suspensions show that the optical properties of present nanosize-TiO₂ are similar to that of intrinsic TiO₂, and no obvious visible light absorption detected. Such difference in optical properties *via* DRS and UV-Vis spectra for present nanosize-TiO₂ is attributed to the difference status of nanosize-TiO₂ existing as solid powder or dilute suspensions. Under the conditions of extreme dilute suspensions, photon induced electron transition accompanied by phonon excitation may be degenerated while it is not the case for solid powders. For present photocatalyst with high activity under visible light irradiation, it is necessary to combine two methods to evaluate the accurate information of the absorption edge and optical response properties.

Key words titanium dioxide; visible light photoresponse; diffuse reflectance spectroscopy; UV-Vis absorption spectroscopy