

$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米粉体的制备及其光吸收特性研究*

周爱秋^a, 许效红^{a***}, 姚伟峰^b, 曾凡亮^a, 宋邦强^a

(山东大学 a. 化学与化工学院, b. 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 以钛酸四丁酯和硝酸铋为原料, 利用化学溶液分解法制备了 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米多晶粉体. 采用 XRD 和 TEM 对其结构和形貌进行了表征. 结合热重-差热(TG-DTA)分析, 探讨了 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 晶相的形成机理. 通过 UV-Vis 漫反射谱的测定, 研究了 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米晶粉体的光吸收特性. 结果显示, 从组成为化学计量比的前驱液中可以很容易制得纯 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米晶粉体, 该 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米晶粉体呈现了在很宽的波长范围内(560 ~ 385 nm)对光的吸收的特性.

关键词: $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$; 纳米粉体; 钛酸铋; 光吸收特性

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation of Nano $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Powders and Their Optical Absorption Characteristic*

Zhou Aiqiu^a, Xu Xiaohong^{a***}, Yao Weifeng^b, Zeng Fanliang^a, Song Bangqiang^a

(a. School of Chemistry and Chemical Engineering; b. State Key Laboratory
of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract Nano-crystal $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ powders have been prepared by the chemical solution decomposition (CSD) method using bismuth nitrate and titanium butoxide as the starting precursors. The powders were characterized by the thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffractometry (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The formation mechanism of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ nanocrystal has been analyzed. The UV-Vis diffuse reflectance spectra of the prepared $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ powders were measured to determine their optical absorption characteristic. The results showed that pure nano-crystal $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ powders could be easily prepared from stoichiometric precursor solutions at the annealing temperature $\geq 550^\circ\text{C}$. A broad optical absorption band between 560 ~ 385 nm (about 2.2 ~ 3.22 eV) was observed for the prepared nano-crystal $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ powders.

Keywords $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, Bismuth titanate, Nano powder, Optical absorption characteristic

1 引言

$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 为典型的 Sillenite 晶体化合物^[1], 属于宽带半导体, 它同时具有光电、电光、荧光、磁光、声光、旋光及压电等性质. 特别是它的优良光电和电光性质, 使得其在光电子、光学、光信息处理材料等领

域都有着极广阔的应用前景^[2]. 目前对 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的研究集中于对单晶及单晶生长的研究, 对 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 多晶粉末的合成及性能的研究很少.

近年来, 半导体光催化技术在环境治理以及光照分解水制氢等方面的应用得到了极为广泛的研究^[3]. 常用的光催化剂为 TiO_2 , 但它的两个固有缺

* Project supported by the Shandong Distinguished Middle-aged and Young Scientist Encourage and Reward.

*** Corresponding author, E-mail: xhxu@sdu.edu.cn Received 18 February 2004; in final form 20 April 2004.

陷限制了光催化技术的实际应用:① TiO_2 的带隙较宽,只能被波长小于 386.5 nm 的紫外光激发,而占到达地面太阳光总能量 90% 的可见光不能被利用;② TiO_2 中光激发产生的电子与空穴非常容易复合,导致其光量子效率极低,极大地影响 TiO_2 的光催化活性. 开发新型半导体光催化剂,要求其能被可见光激活,且具有高的光催化活性,成为目前光催化研究领域的一个热点.

对 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 单晶的研究表明它在可见光区有明显的吸收,并具有高的 n 型光电导性和高载流子流动性^[4,5],因此,它具备光催化剂所要求的基本特性. 为此,本工作采用化学溶液分解法(CSD)制备了 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 超细粉体,分析其晶相形成机理,并研究其光吸收特性,以期待开发它在光催化领域的应用.

2 实验

将钛酸四丁酯和硝酸铋按 1:12 的化学计量比在充分搅拌下溶于冰醋酸中形成前驱体溶液,并加入一定量的乙酰丙酮稳定溶液,所用试剂均为分析纯. 将前驱体溶液通过 0.2 μm 的微孔滤膜去除其中的杂质. 将前驱体溶液在 150℃ 下加热去除溶剂和部分有机基团,得到干燥的固态粉末. 将该粉末在玛瑙研钵中充分研磨后,在空气气氛中进行退火处理便得到 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 多晶粉体.

将 150℃ 下烘干得到的粉体,在 PE(DTA-1700 和 TGS-2)中进行热失重及差热(TG-DTA)分析,载气为 O_2 ,升温速度为 10℃/min.

采用 Rigaku D/MAX- γ A 型 X 射线衍射仪表征样品的晶相结构. 采用 HitachiH-800 型透射电镜观察样品的尺寸与形貌. 采用附带积分球的 Shimadzu UV-3000 分光光度计测定样品的 UV-Vis 漫反射谱,纯 BaSO_4 粉末作为参考样品. 上述实验过程皆在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 150℃ 烘干粉体的热分析

CSD 法制备 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的前驱溶液中, Bi^{3+} 和 Ti^{4+} 与醋酸、乙酰丙酮会发生配位,以络合物的形式存在于溶液中. 将前驱液在 150℃ 烘干时,绝大部分的有机溶剂已气化或分解挥发. 但烘干的粉末中仍残留有硝酸根、水分子或 -OH 基、烷氧基以及 -NH 基等,在对粉末进行热处理退火的过程中,这些基团逐渐分解挥发或氧化燃烧掉.

对 150℃ 烘干得到的粉体样品进行热分析,图 1 为其 TG-DTA 曲线. 可以看到样品的 TG 曲线上出现了两个热失重台阶. 第一阶段温度低于 180℃,为粉体中吸附的水分子和低分子量有机物的分解和挥发,对应着 DTA 曲线上缓慢的放热. 大约 180 ~ 400℃ 为第二阶段,样品的失重量急剧增加,与此对应,DTA 曲线上在 295℃ 左右出现一个强放热峰,这意味着粉体中残留的硝酸根和有机物分子的迅速分解挥发以及氧化燃烧. 在 DTA 曲线上于约 860℃ 处出现一较强的吸热峰,但在 TG 曲线上无相应的失重台阶. 根据文献^[6],可以判定这是 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 多晶粉末的熔融温度.

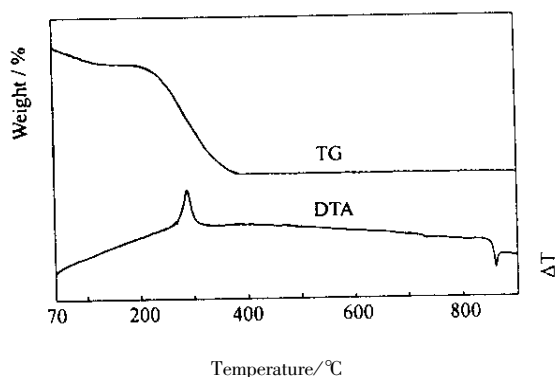


图 1 150℃ 烘干粉体的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of the powders from drying of precursor solutions at 150℃

3.2 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粉体的晶相结构表征及形貌分析

对 150℃ 烘干的粉体在不同的温度下退火,退火后的样品进行粉末 X 射线衍射分析(XRD),其谱图见图 2. 由图中发现,在 450℃ 退火 30 min 和 550℃ 退火 10 min 的样品均已形成了良好的 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 结晶,其衍射峰(■)基本与 PDS 卡片 34-97 相吻合,在谱图中还存在较弱的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的衍射峰(*)(JCPDS 卡片 41-1449). 随退火温度的提高或退火时间的延长, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 衍射峰逐渐减弱直至消失. 600℃ 退火 10 min 或 550℃ 退火 30 min 的样品的 XRD 谱图中,仅出现了 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的衍射峰,表明得到了结晶性极好的纯 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粉体.

根据 Sherr 公式,由 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的(310)衍射峰的半峰宽(FAW)计算出晶粒的平均粒径约为 10.8 nm,说明为纳米晶粉体.

在透射电镜上观察分析发现,制备的 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粉体颗粒呈球形,颗粒间的团聚现象比较严重. 颗粒尺寸为 70 ~ 200 nm,随退火时间的延长和退火温度

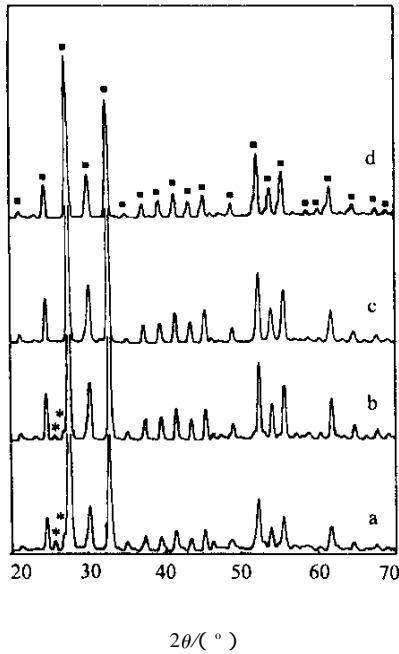


图2 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粉体的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ powders annealed

- a. 450°C, 30 min; b. 550°C, 10 min;
c. 550°C, 30 min; d. 600°C, 10 min.

的提高, 颗粒尺寸变大. 图3为550°C退火30 min的 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粉体的颗粒的透射电镜照片.

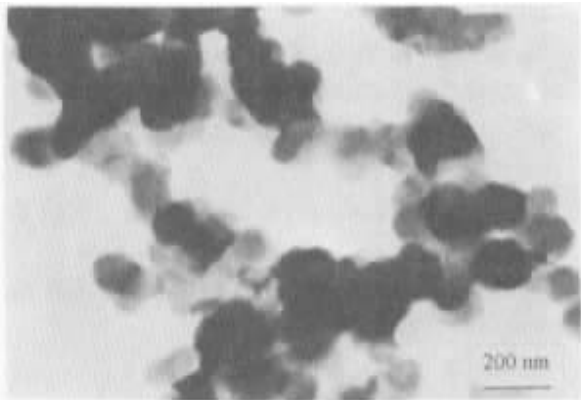


图3 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粉体的 TEM 照片

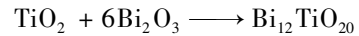
Fig. 3 TEM photograph of prepared $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ powder

3.3 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米粉体的形成机理分析

在 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 单晶生长的研究中发现, 由于 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的异组成熔融, 从符合其化学计量比(摩尔比 $\text{Bi}:\text{Ti}=12:1$)的 Bi_2O_3 和 TiO_2 组成的前驱液中不能直接生长出单晶. 必须采用 Bi_2O_3 过量的条件, 一般 Bi_2O_3 与 TiO_2 的比例为 8~10, 才能生长出 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 或掺杂 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 单晶^[7,8]. 但是采用 CSD 法

利用硝酸铋和钛酸四丁酯制备 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粉体时, 前驱液中的 Bi 与 Ti 摩尔比等于其化学计量比, 便能形成结晶性良好的 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米晶.

前驱体溶液烘干过程中, 发生水和小分子有机物的挥发、硝酸根和有机物的分解及燃烧等反应, 同时形成非晶 Bi_2O_3 、 TiO_2 及 Bi-Ti-O 结构. 根据热分析结果可知, 退火温度达到 400°C 以上, 残余的硝酸根及有机物可完全分解和氧化燃烧掉. XRD 谱图分析表明, 450°C 以上退火形成的粉体中, 以 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 结晶为主, 杂有少量的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. 而退火温度 550°C 以上, 只要有足够的退火时间, 如 550°C 退火 30 min 或 600°C 退火 10 min, 均可得到纯的 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米晶粉体. 这说明, 退火过程中, 非晶的 Bi-Ti-O 结构聚集成核并生长为 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 晶粒, 而 Bi_2O_3 与 TiO_2 经过固相反应



也形成 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 晶粒. $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 相的成核、 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 晶粒的形成并生长需要反应区 Bi_2O_3 与 TiO_2 的比例为 8~10. 由图2可知, 低温下退火(如 450°C 退火 30 min)得到的粉体中, 探测到了 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶相, TiO_2 的含量较少没能探测到. 这说明低温退火时 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 非常容易形成, 即粉体中存在大量的富 Bi 的区域. 这些富 Bi 的区域满足了 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 成核及晶粒生长的要求. 有研究表明, 固相反应 $\text{TiO}_2 + 6\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 为扩散控制的过程, 温度和时间对反应的进程均有影响^[9]. 退火温度较低或退火时间较短时, 由于传质速度较低或传质时间较短, 便存在一定数量与 TiO_2 没有接触的 Bi_2O_3 , 它们很容易聚集起来成核, 并生长为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶粒. 因此, 在 450°C 退火 30 min 或 550°C 退火 10 min 时, 形成的 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 多晶粉末中杂有 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. 随温度升高, 传质速度加快, Bi_2O_3 来不及聚集成核形成 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 便与 TiO_2 被快速地传递到一起发生反应, 形成 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. 因此, 550°C 退火 30 min 或 600°C 退火 10 min 均得到纯的 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米晶粉体.

3.4 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的光吸收特性

为研究 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米粉体的光吸收特性, 在 200~800 nm 测定了纯 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米晶粉体样品的 UV-Vis 漫反射谱. 图4为所制备样品的 UV-Vis 漫反射谱. 由图4可以看出, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粉体对光的吸收没有清晰的边缘, 在 560~385 nm (大约为 2.2~3.2 eV) 呈现了很宽的吸收区域. 表明其在可见光区较宽的范围存在显著的吸收, 这与对 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 单

晶的研究相一致^[4,10],也与 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粉末所呈现的淡黄色相符合。

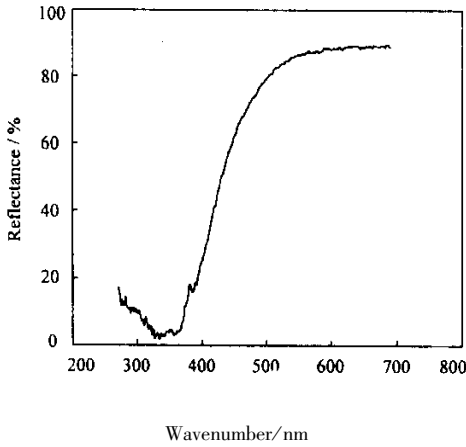
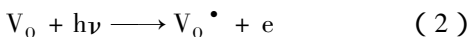
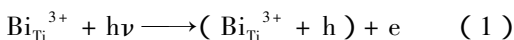


图 4 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粉末的 UV-Vis 漫反射谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectrum of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ powders

文献报道的 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 单晶的本征禁带宽度大约为 3.2 eV ^[4,10],这意味着它的价带和导带可能分别由 $\text{O}2\text{p}$ 和 $\text{Ti}3\text{d}$ 轨道构成。UV-Vis 反射谱所显示的 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 在可见光区的较强吸收,表明在其禁带中存在缺陷或杂质能级,在可见光的激发下会发生缺陷(杂质)能级与导带(价带)间的电子(空穴)传递,从而在导带(价带)产生光生电子(空穴)。

$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 属于典型的 Sillenite 结构铋氧化物,其晶体结构为立方晶系 123 点群,晶胞由 TiO_4 四面体和 BiO_5 多面体两个结构单元组成。对单晶的研究表明,非掺杂 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的晶体结构一般呈现为非化学计量比,Ti 原子的空位率在 10% 以上,存在由于 Ti 原子空缺造成的固有本征点缺陷^[4,10,11]。其中部分 TiO_4 四面体中空缺的 Ti^{4+} 被 Bi^{3+} 所取代,同时生成一个离域于四面体中相邻的氧原子上的正的空穴 h。为了表示空穴的共价性,一般写作“ $\text{Bi}^{3+} + \text{h}$ ”称为反位缺陷 Bi_{Tl} 。而另一部分 Ti 空位则每个分别由两个氧空位所补偿。这两种缺陷能级均邻近价带顶部^[4],因此起到浅施主能级的作用。当 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 受到可见光照射时, Bi_{Tl} 和氧空位分别作为电子供体,激发出电子进入导带



过程(1)生成的空穴与原离域于四面体中相邻的氧原子上的空穴可被 Bi^{3+} 同时捕获而形成 Bi^{5+} 。 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 粉末的 UV-Vis 反射谱在可见光区存在的较强吸收,便是对应于上述两种本征缺陷能级与导带间的电子传递。

4 结 论

采用 CSD 法成功地制备了 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米晶粉体。TEM 观察表明纳米晶团聚为 70 ~ 200 nm 的球形颗粒。对 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米晶形成机理的分析表明, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米晶可能由两种途径形成:① 前驱液热处理过程中直接形成的非晶的 Bi-Ti-O 结构的聚集成核及生长;② 中间产物 Bi_2O_3 与 TiO_2 经过固相反应形成。研究还表明,退火温度高于 550°C ,便可以从组成为化学计量比的前驱液中制得纯 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 多晶粉体。制备的 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 纳米粉体呈现出在较宽波长范围(560 ~ 385 nm)内对光的吸收特性。

谨以此文贺朱起鹤院士八十华诞。

参 考 文 献

- [1] Vogt H, Buse K, Hesse H, Krätzig E, Garcia R R. *J. Appl. Phys.*, 2001, **7**: 3167
- [2] Chehab S, Conflant P, Drache M, et al. *Mater. Res. Bull.*, 2003, **38**: 875
- [3] Han Shitong (韩世同), Xi Hailing (习海玲), Shi Ruixue (史瑞雪), Fu Xianzhi (付贤智), Wang Xuxu (王绪绪). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 339
- [4] Skorikov V M, Zakharov I S, Volkov V V, Spirin E A, Umrikhin V V. *Inorg. Mater.*, 2001, **37**: 1348
- [5] Pintilie L, Pintilie I, Alexe M. *J. European Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 1473
- [6] Burton T M. *J. Solid State Chem.*, 1974, **9**: 173
- [7] Žmija J, Borowiec M T, Majchrowski A. *Cryst. Engineering*, 2002, **5**: 273
- [8] Majchrowski A, Borowiec M T, Zmua J. *Cryst. Res. Technol.*, 2002, **37**: 797
- [9] Fu S, Ozoe H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**: 2501
- [10] Reyher H J, Hellwig U, Thiemann O. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**: 5638
- [11] Marinova V. *Opt. Mater.*, 2000, **15**: 149