

纳米二氧化钛的量子尺寸效应 及掺杂氧化锡对其光吸收的影响

周华军, 王大志*, 刘金华

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了量子尺寸的纳米氧化钛和锡掺杂的纳米氧化钛, 经过不同温度的热处理得到不同尺寸的粉末样品. 通过 X 射线衍射 (XRD) 和电子衍射 (ED) 表征了不同样品的物相组成和粒径 (312 nm), 通过反射谱 (RS) 深入研究了纳米氧化钛的量子尺寸效应及掺杂氧化锡对于纳米氧化钛光吸收性质的影响. 实验结果表明纳米氧化钛有明显的光吸收量子尺寸效应, 掺杂氧化锡促进了二氧化钛的锐钛矿向金红石相的转变, 降低了相变起始温度. 由于相变和尺寸变化两方面相反的作用, 掺杂氧化锡对于二氧化钛光吸收边的位移影响不大.

关键词: 二氧化钛; 二氧化锡; 光吸收; 量子尺寸效应

中图分类号: O643

文献标识码: A

1 引言

经过近 20 年的研究, 纳米二氧化钛被证明在环境保护、水分解制氢及太阳能利用方面是一种很有前途的光催化剂^[1-3]. 但是由于氧化钛是宽带半导体材料 (锐钛矿禁带宽度为 3.2 eV), 只能吸收 $\lambda < 380$ nm 的光, 其太阳光的利用率不足 10%^[4]. 研究表明掺杂某些金属离子可以扩展二氧化钛的光吸收范围至可见区, 并有效阻止电荷在转移过程的复合, 从而提高对太阳能的利用和改善氧化钛的光催化效能. Choi 等系统研究了 21 种金属离子掺杂量子尺寸 TiO_2 (Q- TiO_2) 对 CHCl_3 、 CCl_4 的光化学活性, 发现在 TiO_2 晶格中掺杂 0.5% 的 Fe(III)、Mn(V)、Ru(III)、Os(III)、Re(V)、V(VI) 和 Rh(III) 增加了光催化活性^[5]. 目前对于掺杂氧化锡的纳米氧化钛的光吸收性质的研究还比较少. 本文研究了纳米二氧化钛的量子尺寸效应以及掺杂氧化锡对其相变和光吸收性质的影响.

2 实验部分

实验以无水 TiCl_4 (A. R.) 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 为前驱物, 以无水乙醇作溶剂, 采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 及不同掺 Sn^{4+} 量的 TiO_2 样品. 室温下将 TiCl_4 加入无水乙醇制成 0.2 kg/L 的 TiO_2 溶液, 将

SnCl_4 加入无水乙醇制成 13.5 g/L SnO_2 的 SnCl_4 的乙醇溶液. 在匀速搅拌下向 250 mL 蒸馏水中加入不同配比的 SnCl_4 和 TiCl_4 乙醇溶液, 并且加热到 60°C 剧烈搅拌形成不同掺 Sn 量的 TiO_2 透明溶胶, 然后继续加热至沸形成凝胶, 放入 60°C 烘箱烘干即得初始样品. 初始样品分别经过不同温度 (4481073 K) 恒温焙烧 2 h, 得到不同相组成和不同粒径的 TiO_2 样品.

X 射线衍射采用日本理光 D/MAX- γ A 型转靶 X 射线衍射仪 (管流为 100 mA, 管压为 40 kV, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154178$ nm); 电子衍射分析采用 Hitachi-800 透射电子显微镜. 采用岛津 Uv240 型分光光度计测反射谱 RS (Reflect Spectrum), 研究样品的光吸收特性.

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 分析结构相变

图 1 为各样品的 XRD 曲线. 测试结果表明 60°C 烘干的初始样品即为结晶较好的锐钛矿, 这也可以从图 2 的电子衍射图得知, 样品的电子衍射是明显的衍射环, 同时分别对应锐钛矿的衍射. 当烧结温度高于 723 K 时, 有部分锐钛矿结构的二氧化钛转变成金红石相. 随着温度的升高, 晶粒尺寸长大. 当烧结温度达到 923 K 时, 二氧化钛样品完全转变为金红石结构.

* 通讯联系人, Tel: 0551-3601701; Email: dzwang@ustc.edu.cn

二氧化钛在掺杂氧化锡以后,其相变温度下降到了 573 K,明显加速了锐钛矿到金红石的相变过程,而且在相变过程中减缓了二氧化钛粒子的长大。

这主要是由于掺杂的氧化锡进入二氧化钛晶格改变了纳米二氧化钛粒子的表面能态^[6]。

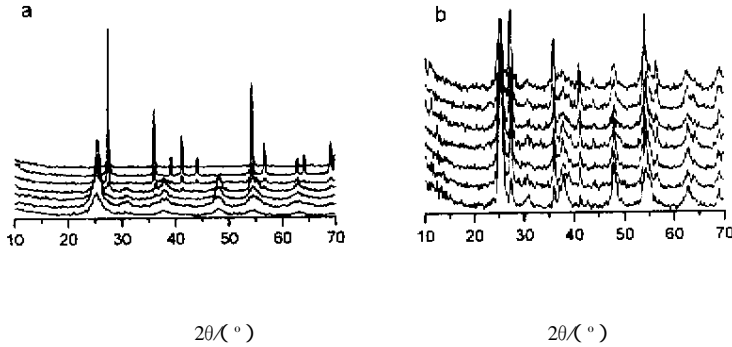


图1 各样品的 XRD 曲线

- a. 纯 TiO_2 样品,由下至上分别是 60、175、300、450、600、700 和 800°C 热处理 2 h;
b. 掺 6% SnO_2 的 TiO_2 样品,由下至上分别是 175、300、450、600、700 和 800°C 热处理 2 h.

Fig.1 XRD curves of different samples

- a. TiO_2 heated for 2 h, from bottom to top : at 60, 175, 300, 450, 600, 700 and 800°C ; ;
b. TiO_2 doped with 6% SnO_2 heated for 2 h, from bottom to top : at 175, 300, 450, 600, 700 and 800°C.

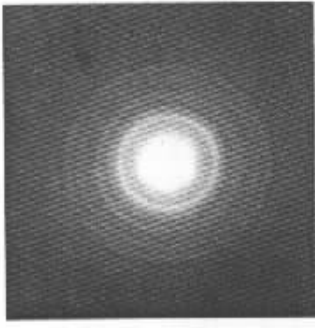


图2 烘干的二氧化钛的电子衍射图

Fig.2 Electron diffraction picture of TiO_2 dried at 60°C

3.2 DRS 谱分析

实验选取 60、175 和 800°C 烧结的纯二氧化钛做反射光谱来研究纳米锐钛矿的量子尺寸效应和光吸收的关系,谱图见图 3;并且选取 450°C 烧结的掺杂氧化锡量分别为 0%、2% 和 6% 的二氧化钛做反射光谱分析来研究掺杂氧化锡对纳米氧化钛光吸收性质的影响,见图 4。

图 3 左上角是三条曲线的微分曲线,选取斜率最大处对应的光子能量为二氧化钛的能隙^[7]。处理结果见表 1。随着烧结温度升高,氧化钛的粒径也随之增长,吸收边也一直红移。在 723 K 以下,二氧化钛粉末是单一相组成,均是锐钛矿,此时吸收边随尺寸减小而蓝移是量子尺寸效应的结果。

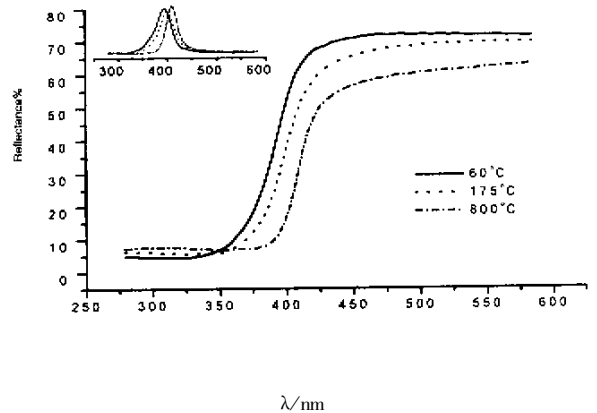


图3 不同温度下烧结的二氧化钛 RS 谱图

Fig.3 RS of TiO_2 sintered at different temperatures

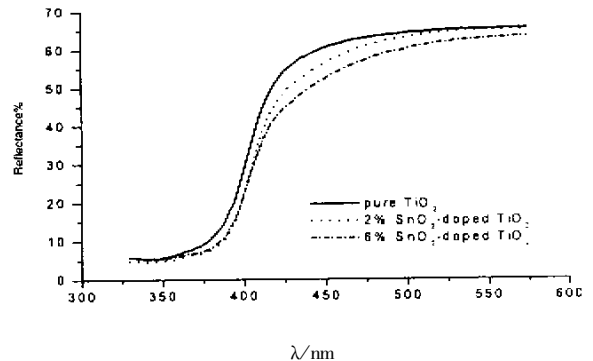


图4 450°C 下烧结 2 h 的不同掺杂量的二氧化钛的 RS

Fig.4 RS of TiO_2 heated for 2 h at 450°C doped with different amounts of SnO_2

表 1 RS 处理结果*

Table 1 Processing results of RS*

Samples	T/K	Crystalline phase	Grain size/nm	Absorption edge/nm	Band gap/eV
Pure TiO ₂	333	Anatase	3.1	394.1	3.149
	448	Anatase	4.9	398.5	3.114
	723	Anatase ,19% Rutile	12.3	403.7	3.074
	1023	Rutile	62.9	410.4	3.023
2% SnO ₂ - doped TiO ₂	723	Anatase ,36% Rutile	12.1	405.6	3.059
6% SnO ₂ - doped TiO ₂	723	Anatase ,36% Rutile	11.9	406.3	3.054
		Anatase ,53% Rutile			

* Rutile phase concentration is figured with formula : $x = 1/[1 + 0.8(I_A/I_R)]$, x : Rutile phase concentration.

I_A, I_R : Integrated intensity of XRD peaks of anatase (101), rutile (110).

Grain size is an average of anatase size and rutile size figured through half height width of XRD peaks of anatase (101) and rutile (110).

纳米半导体吸收带边位移量可用 Brus 公式定量描述^[6]:

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

式中, R 为粒子半径; $\left| \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right|$ 为激子的折合质量, 其中 m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量; ϵ 为半导体介电常数; E_{Ry}^* 为有效里德堡能量. 第一项为激子束缚能, 正比于 $1/R^2$, 第二项为电子空穴对的库仑作用能, 第三项反映空间修正效应. 由于导致能量升高的束缚能远大于使能量降低的库仑项, 所以粒子尺寸越小, 激发态能移越大, 于是发生吸收带边蓝移程度也越大. 当温度超过 723 K 时, 此时红移的主要原因是由于粉末中金红石相的出现. 众所周知, 金红石的带宽为 3.0 eV, 小于锐钛矿的 3.2 eV.

图 3 和表 1 中的数据表明掺杂少量的氧化锡能使二氧化钛光吸收的吸收边红移, 但是幅度不大. 这其中有两个主要的原因: 其一, 掺杂少量的氧化锡能够促进锐钛矿向金红石相的转变, 450℃ 下烧结, 纯的二氧化钛中约有 19% 的金红石相, 而掺杂 2% 和 6% 氧化锡的二氧化钛粉末中分别有 36% 和 53% 的金红石相, 因此发生红移. 其二, 由于二氧化锡的能隙为 3.88 eV, 比锐钛矿二氧化钛的能隙 3.2 eV 要大. 掺杂进入二氧化钛的锡 5s 态电子能量正好在二氧化钛的导带中^[7], 因此有部分电子跃迁到二氧化钛的导带中, 使得光吸收电子跃迁所需能量加大, 从而发生蓝移. 因此掺杂氧化锡的二氧化钛中金

红石相比纯二氧化钛中的多, 但是红移幅度不大.

4 结 论

本文讨论了纳米尺寸的二氧化钛的量子尺寸效应并且研究了掺杂氧化锡对于二氧化钛的光吸收性质的影响. 实验表明纳米二氧化钛随着尺寸的减小光吸收呈现明显的蓝移, 掺杂少量二氧化锡可以使纳米二氧化钛的光吸收红移并且在掺杂量较小的条件下, 掺杂量对于红移的效果影响不是很大. 验证了掺杂过渡元素离子对于二氧化钛光吸收的影响与其光催化效果影响没有线性的关系^[8].

致谢: 本工作得到中国科学院合肥地区联合分析测试中心的资助.

参 考 文 献

- [1] Wilke K, Breuer H D. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, **121**: 49
- [2] Tada H, Hattori A, et al. *J. Phys. Chem.*, 2000, **104**: 4585
- [3] Hagfeldt A, Gratzel M. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 49
- [4] Yue Linhai (岳林海), Xue Zhude (徐铸德). *Huaxue Tongbao* (化学通报), 1998, **9**: 28
- [5] Wonyong Choi, Andreas Termin, Michael R Hoffmann. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 13669
- [6] Sun Fengyu (孙奉玉), Wu Ming (吴鸣), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 1998, **19**: 229
- [7] Radecka M, Pasierb P, Zakrzewska K, Rekas M. *Solid State Ionics*, 1999, **119**: 43

[8] Karakitsou K E , Verykios X E. *J. Phys. Chem.* , 1993 , 97 : 1184

The Photo-absorbency Effect of Size and Doping SnO₂ in Nano TiO₂

Zhou Huajun , Wang Dazhi* , Liu Jinhua

(*Department of Materials Science and Engineering , University of Science and Technology of China , Hefei 230026*)

Abstract Quantum-sized Titania and SnO₂-doped Titania were prepared by Sol-Gel method. After heat treatment at different temperatures , powder samples with different sizes (312 nm) were obtained. These samples were characterized with X - ray diffraction , electron diffraction and reflect spectrum. Experiment shows that doped SnO₂ promotes the anatase → rutile phase transformation process , and reduced the temperature of phase transition. The doped SnO₂ restrain the growth of nano crystals of TiO₂. Quantum-size effect of nano-Titania was observed. But shift of optical absorption edge was not so apparent when concentration of SnO₂ changed. Probable reasons were discussed.

Key word Titania , Tin oxide , Absorption , Quantum size effect

* To whom correspondence should be addressed , Email addressed : dzwang@ustc.edu.cn