

2

Q-TiO₂及Q-TiO₂/M³⁺ (M=Fe, Cr)的Sol-Gel合成及其 谱学特性

李新勇 吴鸣 李文钊

中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

【摘要】本文研究了粒子尺寸和化学修饰对纳米粒子DRS谱学特性的影响,发现Q-TiO₂纳米粒子的吸收带边随粒径减小而向短波方向发生蓝移,呈现出显著的量子尺寸效应,过渡金属离子对半导体粒子进行化学修饰,可有效地改变它们的光物理和光化学性质。

【关键词】二氧化钛, 化学修饰, 量子尺寸效应, 谱学特性

The Spectral Feature of Q-TiO₂ and Q-TiO₂/M³⁺ (M=Fe, Cr) Prepared by Sol-Gel Method

Li Xinyong Wu Ming Li Wenzhao

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023

【Abstract】The influence of crystallite size and chemical modification on DRS spectra properties of nanoparticles have been examined. It is revealed that crystallite size as well as chemical modification both have an influence on photochemical and photophysical properties of Q-particles.

【Key words】TiO₂, Chemical modification, Quantum size effect, Spectral features

一. 前言

由于纳米粒子有着非常重要的性质,因此复合氧化物纳米粒子的合成以及谱学特性的研究是化学家和凝聚态物理学家共同关注的前沿课题^[1]。本文采用Sol-Gel方法制备了Q-TiO₂及Q-TiO₂/M³⁺ (M=Fe,Cr)纳米粒子,并研究了尺寸效应及化学修饰对其谱学特性的影响。

二. 实验部分

1. Q-TiO₂及Q-TiO₂/M³⁺ (M=Fe, Cr)纳米粒子的合成请参见文献^[2]。
2. 纳米粒子的 DRS谱学研究在日产岛津UV-240上进行, 波长扫描范围190~700nm, 以BaSO₄作参比。

三. 结果与讨论

图1表示不同粒径大小的二氧化钛纳米粒子的紫外可见漫反射吸收谱(DRS)。从图中可以

看出, 随着样品粒径由大变小(30nm-6.5nm), 样品的DRS谱呈现规律性的变化, 即起始吸收边表现出明显的“蓝移”, 此原因可归结为量子尺寸效应(quantum size effect)^[3]. 在纳米尺寸半导体粒子中, 光照产生的电子和空穴不再是自由的, 存在库仑作用, 此电子-空穴对类似大晶体中的激子(wannier激子). 由于空间的强烈束缚导致激子(激子是由库仑联系的电子空穴对)吸收峰发生蓝移. 在有效质量近似下, 此蓝移量与粒子半径的关系可用Brus关系表示如下^[4]:

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

式中R为粒子半径, $\mu = \left(\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1}$ 为折合质量, 其中 m_c 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量, E_{Ry} 为有效里德堡能量, 第一项为激子束缚能 $\Delta E \propto \frac{1}{R^2}$ (蓝移), 第二项为电子空穴对的库仑作用能 $\Delta E_c \propto \frac{1}{R^2}$ (红移), 第三项则反映空间修正效应. 由于导致能量升高的束缚能远大于使能量降低的库仑项, 故粒子尺寸越小, 激发态能移越大, 于是出现了吸收峰的蓝移. 此外, 我们注意到随着样品粒径的减小, 吸收带的相对强度亦随之增加.

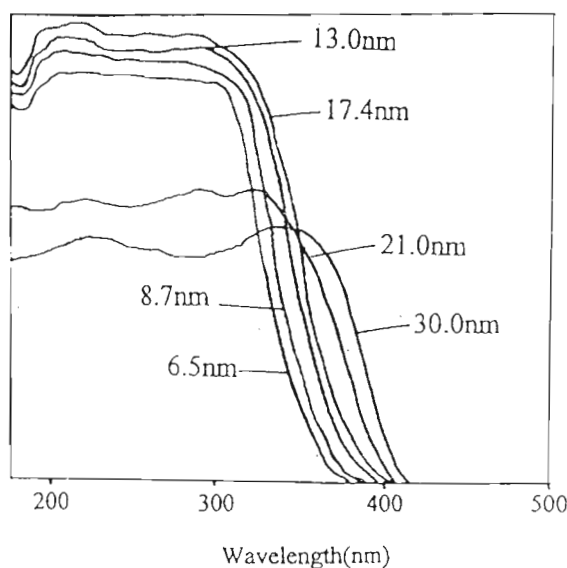


图1. Q-TiO₂ 纳米微粒的DRS谱

关于纳米粒子的吸收光谱强度问题, 众所周知, 体相固体中的Wannier-mott激子的结合能

和类氢离子相比有一个 $(\frac{m^*}{m_0 \epsilon^2})$ 因子。由于有效质量 m^* 很小，介电常数较大，所以相应激子束缚能只有几十mev，在室温下是完全可以电离的。

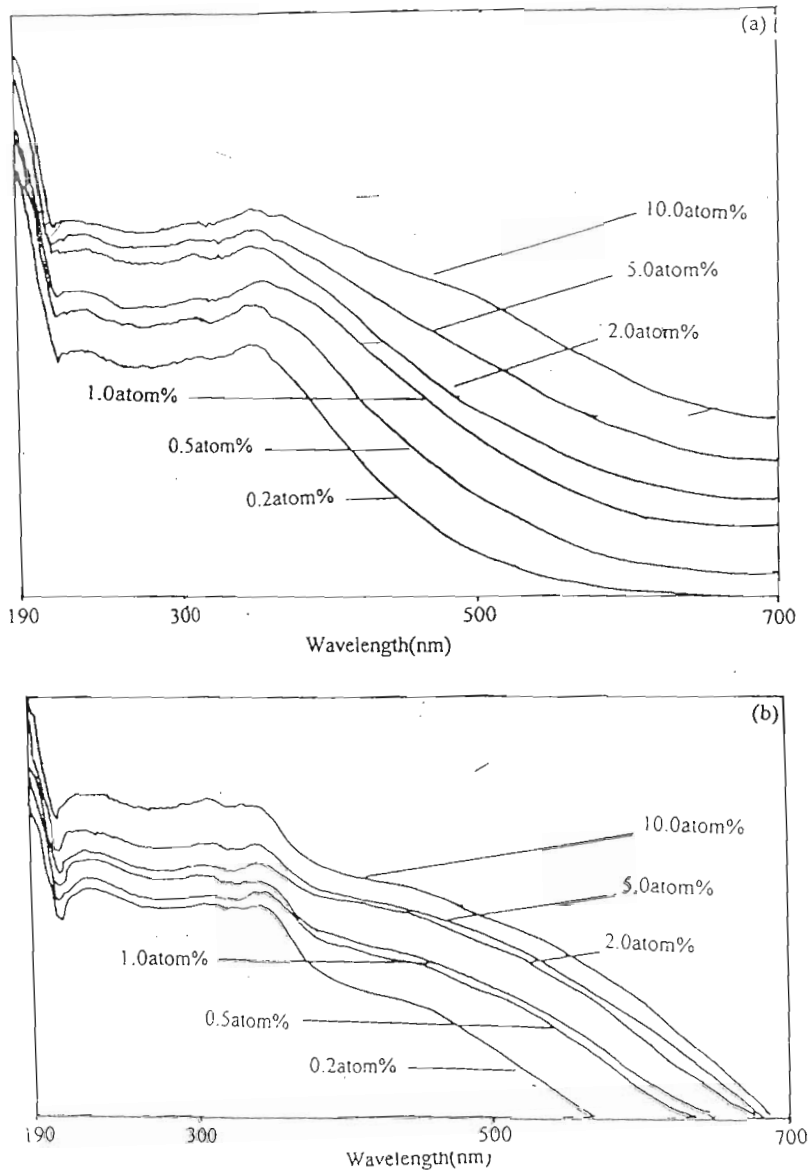


图2. 不同修饰量Q-TiO₂/Fe³⁺ (a) 和 Q-TiO₂/Cr³⁺ (b)纳米微粒的DRS谱.

在纳米尺寸的半导体TiO₂中，激子的振子强度可以表示为：

$$f = \frac{2m}{\hbar^2} \Delta E' |\mu|^2 |U_{(0)}|^2$$

式中 E 为跃迁能量, H 为跃迁偶极矩, $|U_{00}|^2$ 为在同一地方发现电子和空穴的几率(重叠因子)。对纳米固体而言, 电子和空穴限制在纳米范围内, 它们不是可自由运动的离子, 而是以库仑吸引束缚着, 相应波函数的重叠将会增加(同体相固体相比), 使重叠因子 $|U_{00}|^2$ 增加, 导致激子强度 f 增加, 并且这种增加程度随粒子粒径的减小而得到进一步加强, 从而使得其相应吸收光谱的强度增加, 这意味着更高激发态相对跃迁几率的增大。利用DRS对修饰体系的研究结果表明: 过渡金属离子(Fe^{3+} , Cr^{3+})的化学修饰将会强烈地影响其吸收带边位置[见图2(a)、(b)]。从图2中可以清楚地看到: 同未修饰的纳米二氧化钛粒子相比, 修饰二氧化钛纳米粒子的吸收带边均相应地发生了“红移”, 并且“红移”的程度随过渡金属离子修饰量的增大而提高, 相应地对电磁波吸收能力也增强。上述带隙跃迁的位移同过渡金属离子通过扩散进入纳米二氧化钛离子晶格是对应的, 这同R. Hoffman等人对 Fe^{3+} , V^{4+} , Rh^{3+} 以及 Mn^{3+} 修饰胶态纳米二氧化钛的结果是一致的, 他们认为这种类型的“红移”应归属为过渡金属离子d电子和二氧化钛的导带或价带之间的电子转移跃迁(Charge-Transfer-Transition)^[5,6]。Bickley^[7]等人利用DRS对过渡金属离子修饰 TiO_2 研究表明: 过渡金属离子的低温修饰可以在 TiO_2 表面形成一层氧化物富集层, 从而有利于吸收光谱向可见光方向移动。由于纳米修饰二氧化钛粒子对可见光敏感, 加之修饰离子与二氧化钛之间快速的电荷转移速率, 因而修饰二氧化钛纳米粒子的光催化氧化活性将大大提高。对于纳米微粒而言, 随着粒径减小, 与体相材料相比, 前述Brus公式中的红移项和蓝移相同时起作用, 实际上是相互竞争的, 但是当对半导体的纳米微粒进行化学修饰后, 屏蔽效应减弱, 电子-空穴库仑作用增强, 从而使Brus公式中的第二项成为影响 TiO_2 能隙的重要因素, 而激子束缚能(又称电子-空穴量子限域能)导致蓝移项, 即Brus公式中的第一项成为影响能隙的次要因素。随着过渡金属离子修饰量的提高, 电子-空穴库仑作用增强的程度亦随之提高, 从而导致红移量增大, 这意味着过渡金属离子对半导体粒子进行化学修饰, 可有效地改变它们的光物理和光化学性质。

参 考 文 献

1. W. E. Moerner, Science, 1994, 265, 46。
2. D. W. Bahnemann, Isr. J. Chem. 1993, 33, 115。
3. Xinyong Li, Gongxuan Lu and Shuben Li, J. Alloys and Compounds, 1996, 235, 150。
4. L. Brus, Phys. A, 1991, 53, 465。
5. J. Moser, M. Grätzel, R. Gallay, Helv. Chim. Acta, 1987, 70, 1596。
6. E. Bortorello, I. Kivi, M. Grätzel, E. Pelizzetti, M. Visca, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 2996。
7. R. I. Bickley, Tita Gonzaloz-Carreno, R. Aqastin, Gonzalez-Elipe, Guillermo Munuera, Lenoarolo Palmisano, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1994, 90, 2257