

凝胶纳米氧化钛的 Raman 光谱研究

王凯旋 王小勇 汪传宝 赵璧英 谢有畅 唐有祺

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

关键词: Raman 光谱, TiO_2 , 纳米微粒, 低频非弹性散射

纳米材料近来成为材料科学的研究热点^[1]. 催化剂实际上大多是纳米材料. TiO_2 有多方面的用途, 比如它是重要的新型催化剂载体, 其纳米微粒, 由于比表面高, 将有利于改善其催化性能^[2]. Raman 光谱是研究纳米微粒的新手段, 现已发现随着粒径减小到纳米量级, 原有 Raman 峰将产生低频位移和宽化, 还可能出现新峰. 另外, 低频 Raman 谱段还可能出现散射峰, 这些现象均可提供宝贵的纳米结构信息^[7,8]. 文献中对锐钛矿型 TiO_2 纳米粒子的研究较少^[4], 而未见对其进行低频 Raman 测量的报道.

本文对用 sol-gel 方法经不同制备条件合成的一系列锐钛矿型纳米 TiO_2 凝胶进行了 Raman 光谱的低频和常规测量, 建立了纳米 TiO_2 的制备条件、粒径和表面性质等与谱峰表现特征之间的联系, 得到了一些新结果, 加深了对纳米 TiO_2 结构的认识, 对新型 TiO_2 纳米材料的制备有一定的参考价值.

1 实验

本文主要考察两个系列的 TiO_2 纳米凝胶样品, 即 TiO_2 干凝胶 (xerogel) 和 TiO_2 气凝胶 (aerogel). 制备方法如下: TiO_2 干凝胶用异丙醇钛为原料, 以水为溶剂, HNO_3 为催化剂, 采用水解胶溶法 (DCS) 制备, 溶胶经超声粉碎, 自然干燥得到 X_1, X_2, X_3 三个干凝胶样品, 制备条件见表 1. 经 TEM 观测其粒径均小于 10nm. TiO_2 气凝胶的制备以正钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 为原料, 以乙醇为溶剂, HNO_3 为催化剂, 采用分期水解法经超临界干燥制得 A_1, A_2, A_3 三个气凝胶样品. 其分期导入的酸量和氮吸附测得的比表面数据列于表 1. 透射电镜 (TEM) 观测其粒径均约在 10-20nm 左右. XRD 结果表明上述两种凝胶样品谱型与锐钛矿型相似, 但随粒径减小衍射峰极度宽化.

所有 Raman 实验均在本室 Jobin-Yvon U-1000 Raman 谱仪上完成, 采用 Spectra-Physics Stabilite 2016 型氦离子激光器为光源, 激发线为 514.5nm, 功率为 100mW, 单色仪狭缝的光谱宽度约为 1cm^{-1} , 入射光与散射光成 90° 配置. 低频和常规 Raman 谱的摄谱范围分别为 $9-40\text{cm}^{-1}$ 和 $50-1000\text{cm}^{-1}$.

2 结果与讨论

1994-09-27 收到初稿, 1994-11-01 收到修改稿. 联系人: 王凯旋. * 国家科委基础性研究重大项目课题

由 Scherer 公式从 XRD 测量所得的 (101) 晶面衍射峰展宽进行计算, 得到 X_1 、 X_2 、 X_3 的平均晶粒度 D_{101} (列于表 1), 其值分别为 3.3nm, 5.0nm 和 8.8nm, 与 TEM 观测结果一致.

表 1 系列样品物理化学性质数据
Table 1 Data on physical and chemical properties of xerogel and aerogel samples

Sample	Condition	Particle size from XRD D_{101} (nm)	Raman spectra			
			Peak width W_{149} (cm^{-1})	Surf. relax. width(cm^{-1})	Low-frequency Peak ν_{\max} (cm^{-1})	
X_1	20°C sol $\text{H}^+/\text{Ti}=0.5$	3.3	33.3	20.3	25.0(P1)	
X_2	85°C sol $\text{H}^+/\text{Ti}=0.6$	5.0	25.4	12.4	21.0(P1)	
X_3	X_2 calcine at 350°C	8.8	20.6	7.6	22.7(P2)	
Sample	Acid-1 (ml)	Acid-2 (ml)	Specific surface area (m^2/g)	Raman half width W_{149} (cm^{-1})	Low-frequency peak ν_{\max}	
					P1(cm^{-1})	P2(cm^{-1})
A_1	0.10	0.96	160	13.0	11.1	23.3
A_2	0.06	1.00	148	13.2	12.0	21.0
A_3	0.00	1.06	142	13.0	11.0	17.0

我们对上述样品进行了常规 Raman 观测, 见图 1. 可以确认的各峰位分别在 149cm^{-1} , 199cm^{-1} , 244cm^{-1} , 399cm^{-1} , 514cm^{-1} , 640cm^{-1} , 显示锐钛矿型 TiO_2 特征, 但与单晶样品 (144cm^{-1} (E_g), 199cm^{-1} (E_g), 400cm^{-1} (B_{1g}), 515cm^{-1} (B_{1g}), 519cm^{-1} (A_{1g}), 640cm^{-1} (E_g))^[3] 相比谱带明显宽化, 且峰位频率有所移动.

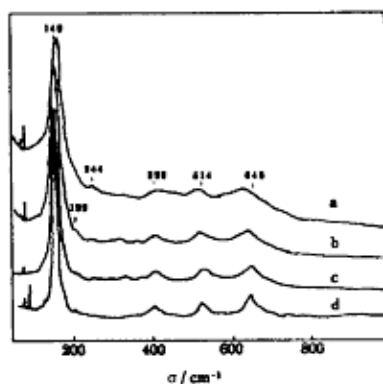


图 1 干凝胶 X_1 (a), X_2 (b), X_3 (c) 和气凝胶 A_1 (d) 的常规 Raman 光谱

Fig.1 Raman spectra of xerogel X_1 (a), X_2 (b), X_3 (c) and aerogel A_1 (d)

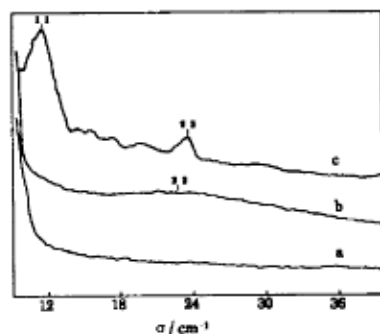


图 2 激光本底 (a), 干凝胶 X_2 (b) 和气凝胶 A_2 (c) 的低频 Raman 散射谱

Fig.2 Low frequency Raman scattering of laser base(a), xerogel X_2 (b) and aerogel A_2 (c)

图 1 所示, 随着 X_3 , X_2 , X_1 样品晶粒的变小, 149cm^{-1} 和 640cm^{-1} 谱带明显向低频不对称延展, 并出现几个较弱的新峰, 可能是由于这些很小的粒子表面原子占的比例高, 有很强的弛豫或重构, 产生与体相不同的声子模. 与之相比, 气凝胶样品 XRD 峰半高宽比相应的干凝胶小, 表明晶粒较粗, 与此相对应其 Raman 峰十分接近单晶锐钛矿的峰型, 无明显展宽, 而且没有出现新峰.

文献中已有对其它氧化物 (CeO_2 , SnO_2) 的类似报道^[5,6], 认为是表面弛豫效应所致. 表面弛豫所引起的展宽和频移与纳米晶粒粒径的倒数有良好的线性关系. 我们考虑仪器本身及激光致热等展宽因素, 从 149cm^{-1} 峰的半高宽扣除单晶样品相同摄谱条件下对应该峰的宽度 13cm^{-1} , 得到干凝胶晶粒表面弛豫所引起的展宽 (见表 1), 它与 XRD 得到的平均粒径 D_{101} 的倒数确实有近似的线性关系. 利用上述方法确定未知 TiO_2 样品的平均粒径与 TEM 和 XRD 相比有一定的特色.

低频非弹性 Raman 散射近来受到人们关注^[7,8]. 根据光散射和分形理论, 利用从瑞利线衰减的 Raman 谱强度与频率的关系可确定散射物质的分形维度, 对多孔纳米材料分形维度与其表面和界面性质密切相关^[9]. 另外, 某些纳米材料 (如 SiO_2 气凝胶) 在小于 50cm^{-1} 的低频段出现 Raman 峰, 解释为涉及纳米粒子形状畸变的振动模, 其低频峰位 ν_{\max} 与其晶粒直径 D 和晶粒内声的传播速度 v 有关, 可简单表示为

$$\nu_{\max} = Kv/cD \quad (1)$$

其中 c 为光速, K 为一常数. 对孤立球形粒子计算其一级振动模得到 $K=0.8$. 由于气凝胶样品是由球形粒子弱连接构成, 其 K 值应接近 0.8.

我们对气凝胶和干凝胶系列样品进行了低频 Raman 测量, 典型谱图见图 2. 发现: (1) 对应的低频 Raman 谱强度与空白激光强度 (图 2a) 相比, 衰减缓慢得多, 这可能与样品具有较高的比表面 ($100\text{--}160\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 分形维度较小有关. (2) 对不同样品低频 Raman 散射有较明显的差异, 初步确认的一级和二级散射峰列于表 1. 其中干凝胶样品只在 22cm^{-1} 附近有较宽的峰包 (见图 2b), 而气凝胶系列则有较明显的低频峰 (见图 2c). 说明气凝胶比干凝胶具有更均匀的粒径分布. 对 X_1, X_2 样品可通过 (1) 式计算该粒径范围样品中的声速 v , 约为 $4125\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. 也可根据低频 Raman 峰位利用公式 (1) 确定样品 A_2 的粒径为 10nm . (3) 从初步结果看, 低频 Raman 谱峰的宽度与样品粒子的粒度分布有一定的关联, 气凝胶比干凝胶粒径分布更均匀, 因而有更窄的低频散射峰 (见图 2). 对低频 Raman 散射, 我们只做了初步探索, 工作有待进一步完善.

致谢: 用于研究的样品是宝室研究生胡德红、黎维彬提供的, 在此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- 1 (a) Horvath J, Birringer R, Gleiter H. *Solid State Communication*, 1987, 62 :319
(b) Robert W. *Nature*, 1988, 332:112
- 2 Matsuda S, Kato A. *Applied Catalysis*, 1983, 8:149
- 3 Beattie I R, Gilson T R. *Proc. Roy. Soc.*, 1968, 307:407
- 4 Bobovich Ya S, Vovk S M, Petrov V I, et al. *Opt. Spectrosc.(USSR)*, 1985, 59:834
- 5 Graham G W, Wfber W H, Peters C R, et al. *J. Catalysis*, 1991, 130:310-313
- 6 左 健, 许存义, 刘先明等. *科学通报*, 1993, 38:2014
- 7 Chougrani A, Sauvajol J L, Foret M, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 145:146-148
- 8 Pelous J, Foret M, Vacher R. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 145:63-70
- 9 Boukenter A, Champagnon B, Dumas J, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, 95&96:1189-1196

Raman Studies on Nanocrystal TiO₂ Gels

Wang Kaixuan Wang Xiaoyong Wang Chuanbao Zhao Biying Xie Youchang Tang Youqi
(*Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871, P. R. China*)

Abstract Conventional and low-frequency Raman spectra of series of anatase TiO₂ gels, which were prepared by sol-gel method in different conditions, were measured. Xerogel and aerogel TiO₂ were prepared by natural dry and supercritical dry respectively. Conventional Raman Spectra show that the width of peaks of TiO₂ was almost broaden linearly with its particle size decreased down to several nm and a few new peaks were observed. The phenomena can be explained as the effect of particle size and occurrence of new surface structure. It can be used as a method of determination of small particle size. Low-frequency Raman scattering shows that from the intensity of spectra, the fractal dimension of nanocrystal xerogels and aerogels can be obtained by comparing with the base intensity. Low frequency Raman peaks give the information of particle size, acoustic velocity and polydispersibility about gel samples. More detailed works were undergoing in our laboratory.

Keywords: Raman spectroscopy, TiO₂, Nanocrystal, Low frequency Raman scattering