

[通 讯]

## TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜表面性质的研究\*

曹亚安 谢腾峰<sup>1</sup> 张昕彤 管自生 马 颖  
吴志芸<sup>1</sup> 白玉白<sup>1</sup> 李铁津<sup>1</sup> 姚建年

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101; <sup>1</sup> 吉林大学化学系, 长春 130023)

关键词: PECVD 方法, TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜, 表面处理, SPS, 表面态  
学科代码: B030902

TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜在光催化降解大气和水中的污染物<sup>[1]</sup>、光电转换<sup>[2]</sup>、光致变色<sup>[3]</sup>等方面有广阔的应用前景,近年来受到了科学界的高度重视. 研究表明,膜的表面性质对如上应用有着重要影响. 本文采用等离子体化学气相沉积法(PECVD法)<sup>[4]</sup>制备了TiO<sub>2</sub>的纳米粒子膜,分别采用TiCl<sub>4</sub>等离子体或O<sub>2</sub>等离子体处理膜表面,获得两种不同表面性质的TiO<sub>2</sub>纳米粒子膜;并利用表面光电压谱(SPS)和电场诱导表面光电压谱(EFISPS)技术对膜的表面性质进行具体分析,探讨了其在光催化领域的可能应用.

### 1 实验部分

膜的制备过程 采用 PECVD 方法,以 O<sub>2</sub>、TiCl<sub>4</sub> 气体为反应前体;在反应室真空度为 1.066 Pa、高频输出为 320 W、反应温度为 110 °C 条件下,先后通入 O<sub>2</sub> 和 TiCl<sub>4</sub> 气体,使它们能够在反应室内充分电离,在导电玻璃(ITO)表面沉积 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜;成膜后关闭反应气体,同法制得粉末. 相同实验条件下,通入 TiCl<sub>4</sub> 气体或 O<sub>2</sub> 气体对该膜进行表面处理,制得两种不同表面性质的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜. 450 °C 烧结 30 min,所得到的三种膜放入干燥器备用.

利用自组装的 SPS、EFISPS<sup>[5]</sup> 测定了 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜的表面能级结构,并结合原位真空吸附装置<sup>[6]</sup>,在体系真空度为  $6.7 \times 10^{-3}$  Pa,测定了经 O<sub>2</sub> 表面处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜表面吸附 H<sub>2</sub>O 分子的 SPS 谱.

采用 XRD(日本理学 D/max-rA, 铜靶, 石墨单色仪)和 Raman 光谱(SPEX1403)测得 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子粉末为锐钛矿型结构,其晶格参数为  $a = 0.37625$  nm,  $c = 0.9459$  nm,微晶平均粒径为 48 nm. 采用 AFM(Park Scientific Instrument)测得 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜的微观表面为起伏

1999-04-19 收到初稿,1999-06-03 收到修改稿. 联系人:白玉白.

\*国家自然科学基金项目(59620167)和中科院重大

基础研究项目

不平的颗粒膜,颗粒度约为 50 nm. 这种颗粒结构意味着膜的表面粗糙度较大.

## 2 结果讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜的 SPS 和 EFISPS

图 1 为未经表面处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜的 SPS 和 EFISPS 谱. 不加外电场时 (图 1a), 300 ~ 550 nm 处存在着 SPS 宽带响应. 当外加 +2.0 V 电场时 (图 1b), 分别在 345 nm、388 nm 和 430 nm 处出现分立的 SPS 响应峰. 345 nm 强峰为 TiO<sub>2</sub> 价带到导带的电子跃迁, 相应的禁带宽度为 3.20 eV (锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的  $E_g$  为 3.2 eV). 388 nm、430 nm 的响应峰相应能量分别为 3.21 eV、2.87 eV, 其值都小于禁带宽度, 根据 SPS 原理分析, 可认为这两个响应峰对应着带隙内与表面态相关的电子跃迁.

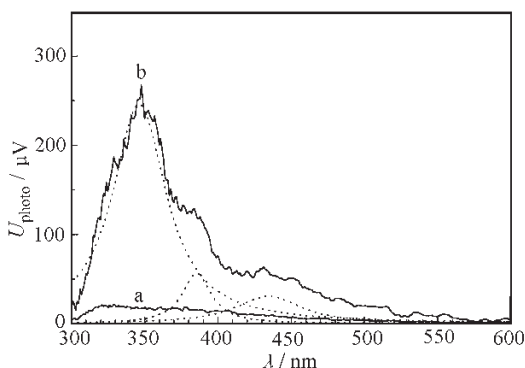


图 1 未经表面处理的 TiO<sub>2</sub> 膜的 SPS 谱

Fig. 1 SPS of TiO<sub>2</sub> film

(a) 0.0 V, (b) +2.0 V

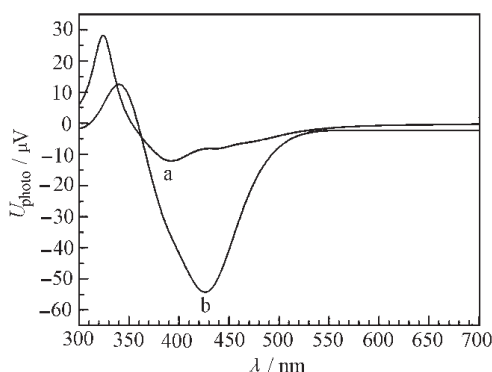


图 2 TiCl<sub>4</sub> 等离子体 (a) 和 O<sub>2</sub> 等离子体 (b) 处理 TiO<sub>2</sub> 膜表面的 SPS 谱

Fig. 2 SPS of TiO<sub>2</sub> films pretreated by TiCl<sub>4</sub> (a) or O<sub>2</sub> (b) plasma

### 2.2 表面态归属

图 2 为 TiCl<sub>4</sub> 等离子体图 (2a) 和 O<sub>2</sub> 等离子体图 (2b) 处理 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜表面的 SPS 谱. 图 2a 中, 325 nm 响应峰为带-带跃迁, 而 388 nm 的宽带响应内包含着 388 nm 和 430 nm 两个负响应峰, 388 nm 为强峰. 另外, 在 980 nm 出现了一个新的响应峰 (图 3). 图 2b 中, 在 345 nm 和 430 nm 处存在两个响应峰, 345 nm 响应峰为带-带跃迁, 禁带宽度为 3.20 eV. 没有出现 980 nm 响应峰.

根据以上实验的制膜条件, 比较图 1、图 2a 和图 2b, 并结合 PECVD 方法的成膜机制分析表明, 388 nm 和 980 nm 的响应峰与膜表面生成钛离子表面态有关, 而 430 nm 的响应峰与膜表面生成氧离子的表面态有关.

TiCl<sub>4</sub> 等离子体处理表面的 TiO<sub>2</sub> 膜 (388 nm 为强峰), 有利于在膜表面形成氧空位和 Ti 离子位错. 膜表面氧空位使 Ti 离子产生不饱和配位, 主要形成表面 Ti<sup>3+</sup> 离子<sup>[7]</sup>, 从而产生价带到 Ti<sup>3+</sup> 表面态的电子跃迁, 在 SPS 中表现为 388 nm 负响应峰. TiO<sub>2</sub> 表面钛离子位错是钛离子占据了晶格氧的位置, 出现 Ti-Ti 金属键的不饱和配位, 其能级靠近价带<sup>[8]</sup>, 从而产生钛离子位错能级到导带的电子跃迁, 在 SPS 中表现为 980 nm 响应峰.

O<sub>2</sub> 等离子体处理表面的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜 (430 nm 为强峰), 能够使膜表面形成多种氧离子表面态 (O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sub>2</sub><sup>2-</sup>、O<sup>-</sup> 等). 通常情况下, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 在 TiO<sub>2</sub> 表面最为稳定<sup>[9]</sup>, 在 SPS 响应中, 430 nm 响

应峰应对应着 TiO<sub>2</sub> 价带到 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 表面态的电子跃迁.

### 2.3 表面态性质

图 4 为 O<sub>2</sub> 等离子体处理表面的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜吸附 H<sub>2</sub>O 分子的 SPS 谱. 分别在 355 nm、390 nm、430 nm 存在三个响应峰(a). 当在光电电压池内通入压差为 12 cm 油柱的水气时, 三个响应峰的强度等比例增加 (b); 当通入 16 cm 油柱的水气时 (c), 三个响应峰强度增加的比例为 2.3(355 nm): 4.5(390 nm): 6.6(430 nm).

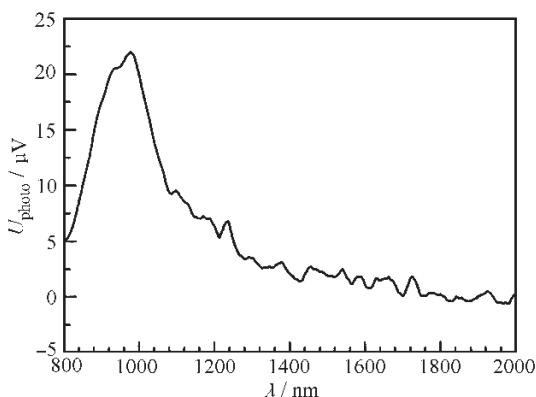


图 3 TiCl<sub>4</sub> 等离子体处理 TiO<sub>2</sub> 膜表面的 SPS 谱

Fig. 3 SPS of TiO<sub>2</sub> film pretreated by TiCl<sub>4</sub> plasma

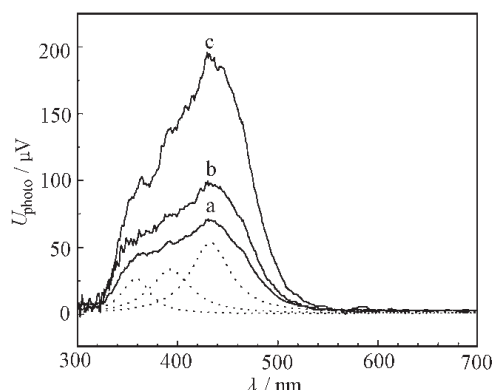


图 4 O<sub>2</sub> 等离子体处理 TiO<sub>2</sub> 膜表面吸附 H<sub>2</sub>O 的 SPS 谱

Fig. 4 SPS of TiO<sub>2</sub> films pretreated by O<sub>2</sub> plasma adsorbed by H<sub>2</sub>O  
a) Vacuum (1.33 × 10<sup>-2</sup> Pa), b) H<sub>2</sub>O (93.3 Pa), c) H<sub>2</sub>O (120 Pa)

TiO<sub>2</sub> 表面吸附少量的水分子 (93.3 Pa), 主要是由于 H<sub>2</sub>O 的极化作用, 使 TiO<sub>2</sub> 的表面带弯增大, 提高了光生载流子的分离效率, 使各种跃迁 (355 nm、390 nm、430 nm) 的 SPS 响应等比例增加. TiO<sub>2</sub> 表面吸附的水分子数目增加 (120 Pa), 除了 H<sub>2</sub>O 分子极化作用外, TiO<sub>2</sub> 膜表面能够通过表面态 (Ti<sup>3+</sup> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 和 H<sub>2</sub>O 分子发生光生电荷转移, 转移过程使表面态能级出现电子空位, 从而增加价带到表面态能级的跃迁几率, SPS 响应增强. 但是 Ti<sup>3+</sup> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 表面态与 H<sub>2</sub>O 分子间电荷转移的方式不同, Ti<sup>3+</sup> 表面态能级较高 (价带上 3.21 eV), 和 H<sub>2</sub>O 分子间有可能直接发生电荷转移. 而 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 表面态 (价带上 2.87 eV) 作为活性物种, 能够和膜表面的 H<sub>2</sub>O 分子发生如下反应<sup>[10]</sup>:



O<sub>2</sub> 分子被吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的活性位, 接受光生电子, 形成新的 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 活性物种. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 也可以进一步得电子生成 OH<sup>·</sup> 活性物种. 因此, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 表面态能级的存在, 更有利于 TiO<sub>2</sub> 表面光生载流子的分离, 所以 430 nm 的 SPS 响应增加比 390 nm 大. 而如上含氧小分子物种 (O<sub>2</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、OH<sup>·</sup>) 正是参与有机污染物光催化降解过程的基本单元.

综上所述, PECVD 方法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜的表面主要存在 Ti<sup>3+</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 Ti 离子位错表面态. 采用 TiCl<sub>4</sub> 等离子体进行表面处理可增强表面 Ti<sup>3+</sup> 和 Ti 离子位错表面态含量, 而采用 O<sub>2</sub> 等离子体进行表面处理可增强 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 表面态含量. 吸附水实验表明, TiO<sub>2</sub> 膜经 O<sub>2</sub> 等离子体表

面处理后, 更有利于光生载流子的分离. 以上结果为 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子膜光催化剂的优化提供了理论依据.

#### 参 考 文 献

- 1 Sopyan I, Watanabe M, Murasawa S, Fujishima A, *et al.* *Chem. Lett.*, **1996**: 69
- 2 Cinnsealach, Boschloo R, Rao G, *et al.* *Solar Energy Materials & Solar Cell*, **1998**, **55**: 215
- 3 Bach U, Lupo D, Comte P, *et al.* *Letters to Nature*, **1998**, **395**: 583
- 4 Mazurowski J, Lee S, Ramseyer G, Dowben P A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, 242p
- 5 Wang Dejun(王德军), Liu Wang(刘 旺), Xiao Liangzhi(肖良质), Li Tiejun(李铁津). *Huaxue Tongbao(化学通报)*, **1989**, **10**: 32
- 6 Liang Yuexia(梁月霞), Liu Wang(刘 旺), Wang Dejun(王德军), *et al.* *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(高等化学学报)*, **1992**, **12**: 231
- 7 Anderson J, Frankel D, Jaehnig M, *et al.* *Surf. Sci.*, **1984**, **139**: 333
- 8 Xu Yulong (徐毓龙). *Principles of Oxide and Compound Semiconductors (氧化物与化合物半导体基础)*. Xian (西安): Xian University of Electronic Science and Technology Press (西安电子科技大学出版社), 1991
- 9 Bielanski A, Haber J. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1979**, **19**: 1
- 10 Sawyer D T, Valentine J S. *Acc. Chem. Res.*, **1981**, **14**: 393

### Investigation on Surface States of TiO<sub>2</sub> Nanoparticulate Film \*

Cao Yaan Xie Tengfeng<sup>1</sup> Zhang Xintong Guan Zisheng Ma Ying Wu Zhiyun<sup>1</sup>  
Bai Yubai<sup>1</sup> Li Tiejun<sup>1</sup> Yao Jiannian

(*Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101; <sup>1</sup>Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023*)

**Abstract** TiO<sub>2</sub> nanoparticulate films were prepared by means of Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). By further surface treatment by TiCl<sub>4</sub> or O<sub>2</sub> plasma, films with different surface properties were obtained. It was found that treatment by TiCl<sub>4</sub> plasma enhanced the amount of Ti<sup>3+</sup> surface state and Ti dislocation of the film, detected by the surface photovoltage spectroscopy, while O<sub>2</sub> plasma surface treating enhanced its amount of O<sub>2</sub><sup>-</sup> surface state. It was also indicated by the H<sub>2</sub>O adsorption experiment that film treated by O<sub>2</sub> plasma had larger separation efficiency for photogenerated carriers than the one treated by TiCl<sub>4</sub> plasma.

**Keywords:** PECVD, TiO<sub>2</sub> nanoparticulate film, SPS, Surface treatment, Surface state