

苯甲酸在纳米 TiO₂ 表面结合态的研究

陈松¹ 吴念祖² 王平¹

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京大学化学学院, 北京 100871)

摘要: 文中通过浸渍法制备载有苯甲酸的纳米 TiO₂ 分散体系样品, 并尝试采用光电子能谱法 (XPS) 对苯甲酸在纳米 TiO₂ 表面键合方式进行研究, 辅以红外光谱进行证明。结果表明 XPS 法可以很好的表征苯甲酸在 TiO₂ 表面的键合方式, 苯甲酸通过羧基与 TiO₂ 表面形成螯合键。

关键词: XPS; 苯甲酸; 纳米二氧化钛; 羧基; 表面键合

中图分类号: TQ619.9

1991 年 grätzel^[1] 等人提出一种新型的以染料(羟酸联吡啶钌配合物)敏化 TiO₂ 纳米薄膜为光阳极的光伏电池, 称之为 grätzel 电池。染料与纳米 TiO₂ 表面结合状态对染料敏化太阳能电池的转化效率起着重要的作用。目前大多数染料分子都是通过羧基与 TiO₂ 表面发生键合的。因此弄清羧基与 TiO₂ 表面的结合方式的本质有助于进一步优化太阳能电池。苯甲酸作为一种有机化合物具备了绝大多数染料分子共轭苯环与端羧基的特点, 且结构简单是研究染料分子在 TiO₂ 表面键合方式的理想模型化合物。羧基在 TiO₂ 纳米晶表面结合状态已有许多研究报道^[2-3], 采用的方法主要是红外及拉曼光谱。采用光电子能谱法 (XPS) 对其研究的鲜有报道, 本文主要采用 XPS 法研究羧基在纳米 TiO₂ 表面的结合状态并辅助红外光谱进行印证。

1 实验部分

1.1 试剂

苯甲酸, 分析纯, 北京市旭东化工厂; 苯甲酸钠, 分析纯, 武汉盛事精细化学品有限公司; 钛酸四丁酯(四正丁氧基钛), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 乙酸(冰醋酸), 分析纯, 北京世纪红星化工有限责任公司; 70% 硝酸, 优级纯, 北京北化精细化学品有限责任公司; 无水乙醇, 分析纯, 北京化工厂。

1.2 纳米 TiO₂ 的制备

在 48 mL 的钛酸四丁酯中加入 8 mL 的冰醋酸, 混合均匀, 至混合液体不再放热后, 在剧烈搅拌下慢慢倒入 250 mL 的水中, 继续搅拌 3 h, 水解完全后, 加入 2 mL 70% 的硝酸, 加热到 80 后继续搅拌 2 h, 形成半透明的 TiO₂ 胶体溶液。将 TiO₂ 胶体溶液置于聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜内, 在 230 下保温 12 h。冷至室温, 得到 TiO₂ 白色沉淀, 将白色沉淀过滤, 在 100 下烘干研碎再在马弗炉里加热(450) 2 h 得到纯白色的 TiO₂ 粉末。

1.3 苯甲酸在纳米 TiO₂ 表面分散样品的制备

将 0.1 g 的苯甲酸溶于 30 mL 乙醇中, 然后将 0.5 g 的 TiO₂ 加入其中(苯甲酸与二氧化钛质量比为 0.2:1), 浸渍几个小时, 期间不停搅拌, 并在 60 蒸干溶液, 所得的固体粉末在 90 烘箱内烘 12 h, 取出后仔细研磨分散体系。实验证明当每克二氧化钛中苯甲酸小于 0.2 g 时, 苯甲酸在 TiO₂ 表面以单分子层形式存在。

1.4 X 射线光电子能谱 (XPS)

采用 X 射线光电子能谱法 (XPS) 测定表面组成。使用 Kratos 公司的 Axis Ultra, 其测试条件为 Mono Al K_α, 分析器能量分谱图和全谱图分别为 20 和 160 eV, 分谱图和全谱图扫描步长分别为 0.1 和 1.0 eV。并用游离 C1s 结合能 284.8 eV 定标。

1.5 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)

采用 Nicolet750 行傅立叶变换红外光谱仪, DTGS Cs 检测器和 CS 分束器, 扫描时累加 32 遍, 光谱分辨率为 4 cm⁻¹。采用漫反射方法测试, 将样品用 KBr 粉末稀释, 然后装载漫反射的常量样品杯中收谱, 并以 KBr 粉末为参照物。

收稿日期: 2003-11-26

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G2000077503)

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

E-mail: soonsong@163.com

2 结果与讨论

2.1 XPS 测定结果

本文根据 XPS 中 O1s 峰的结合能与峰形来判断苯甲酸中羧基与 TiO₂ 表面键合方式。表 1 给出

表 1 苯甲酸类样品中结合能

Table 1 Binding energy of sample of benzoic acid series

样品	结合能/eV	
	-C=O	-C-O
苯甲酸*	532.1	533.4
苯甲酸钠	531.4	531.4
苯甲酸/二氧化钛分散体系	531.4	531.4

*: 苯甲酸结合能值引自文献[4]。

了苯甲酸、苯甲酸钠和苯甲酸/二氧化钛分散体系 O1s 结合能的数值。在苯甲酸纯样品^[4]中羧基双键氧(-C=O)和单键氧(-C-O)的结合能数值不同分别为 532.1, 533.4 eV, 其峰形为对等双峰。苯甲酸钠纯样品中(如图 1)由于羧基与钠形成键合(图 3 中的 b)所以羧基中双键氧(-C=O)和单键氧(-C-O)结合能数值都是 531.4 eV, 其峰形为单峰, 图 1 中左边的小峰是由于苯甲酸钠中的钠元素引起的俄歇峰。图 2 为苯甲酸/二氧化钛分散体系

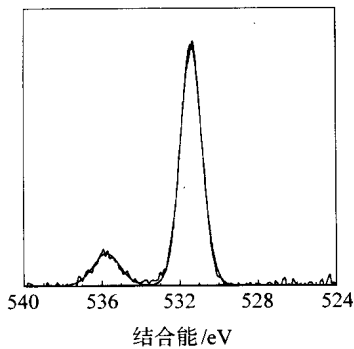
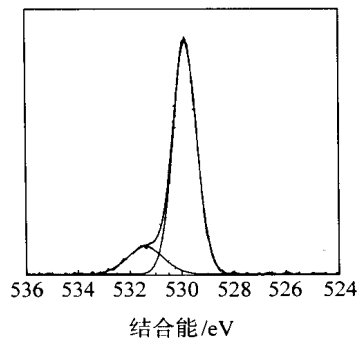


图 1 苯甲酸钠纯样品 O1s 峰 XPS 图

Fig. 1 XPS O1s spectra of sodium benzoate sample



$m(\text{苯甲酸}) / m(\text{TiO}_2) = 0.2 / 1$

图 2 苯甲酸二氧化钛样品中 O1s 峰 XPS 图

Fig. 2 XPS O1s spectra of sample of benzoic acid/ TiO₂

的 O1s 峰 XPS 谱图, 通过谱图解析可以得到两个峰, 一处位于 530.0 eV, 可归结为 TiO₂ 中 O1s 峰; 另一处位于 531.4 eV, 是苯甲酸的羧基双峰归一而形成的单峰。这表明当苯甲酸分散到 TiO₂ 表面后通过羧基与 TiO₂ 表面发生键合作用。

2.2 苯甲酸中羧基在 TiO₂ 表面键合方式的分析

关于羧基在金属氧化物表面的结合方式, Meyer^[5]等通过研究总结出羧基与金属盐化合物表面大约有五种连接方式 a, b, c 分别为单齿、螯合、桥联而形成的化学键合方式; d, e 为通过氢键而形成的物理吸附方式。上述 XPS 测定结果表明苯甲酸分散在 TiO₂ 表面上后, 其氧峰由苯甲酸纯样品的对等双峰变为单峰, 可以确定羧基中的双键氧(-C=O)和单键氧(-C-O)具有相同的化学环境。分散样品的 O1s 结合能 531.4 eV 与苯甲酸钠中 O1s 的结合能一致可以说明羧基在 TiO₂ 表面生成了与苯甲酸钠相类似的螯合或桥联结构(即 b 或 c)。

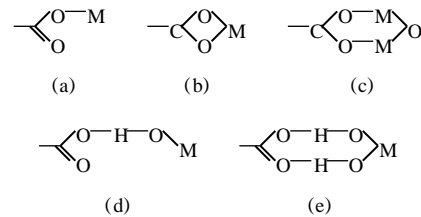
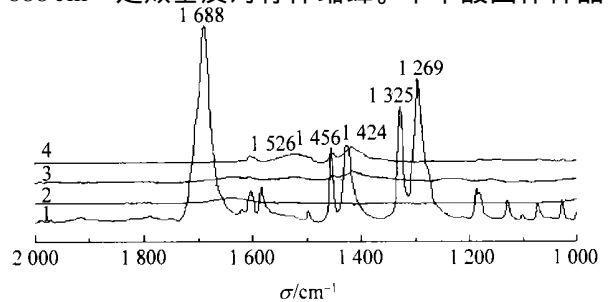


图 3 羧基在金属氧化物表面结合方式

Fig. 3 Surface structure of carboxylic on metal oxide

2.3 红外光谱验证

为了验证上述结果的正确性。测定了纯苯甲酸、TiO₂ 纯粉以及高低两种不同质量比的苯甲酸/二氧化钛分散体系的红外谱图。图 4 为苯甲酸体系在 TiO₂ 表面分散体系的红外光谱, 苯甲酸纯样品中 1688 cm⁻¹ 是羰基反对称伸缩峰。苯甲酸固体样品



- 1. 苯甲酸纯样品; 2. TiO₂ 纯粉
- 3. 苯甲酸与 TiO₂ 质量比 0.01; 4. 苯甲酸与 TiO₂ 质量比为 0.2

图 4 苯甲酸在 TiO₂ 表面分散体系的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of dispersion of benzoic acid on TiO₂

中因为形成羧酸二聚或多聚体,使得 $\nu_{\text{C=O}}$ 偏离单体数值而降低。同时因为羧基与苯环的共轭作用,羧基伸缩振动的频率也会降低^[6]。1 424 cm^{-1} 和1 325 cm^{-1} 是 $\nu_{\text{C=O}}$ 和 ν_{OH} 的偶合振动,这是羧酸的振动特点。1 288 cm^{-1} 归属于碳氧单键的伸缩振动^[7-8]。苯甲酸在 TiO_2 表面分散后,有关羧基的这些振动模式都大大消弱或消失(1 688, 1 424, 1 325, 1 288 cm^{-1}),说明苯甲酸在分散过程中通过羧基和载体发生了反应,改变了羧基成键方式。

在分散后的样品谱图中最主要的两个峰是以 1 424 cm^{-1} 和 1 528 cm^{-1} 处为中心的宽峰,分别与 COO^- 的对称振动峰(1 416 cm^{-1})和不对称振动峰(1 560 cm^{-1})相对应。例如苯甲酸钠中这两个峰分别位于 1 416 cm^{-1} 和 1 552 cm^{-1} 。说明苯甲酸在分散过程中通过羧基与载体表面金属原子形成了类似苯甲酸钠的苯甲酸盐结构。在螯合 B 和桥联 C 结构中, $\nu_{\text{C=O}}$ 的振动($\nu_{\text{C=O}}$) (1 528 cm^{-1})与 COO^- 的不对称振动(1 560 cm^{-1})相比,位于更低波数; $\nu_{\text{C-O}}$ 的振动($\nu_{\text{C-O}}$) (1 416 cm^{-1})峰位置比 COO^- 的对称振动峰(1 416 cm^{-1})更高。这与 XPS 的实验结果吻合。而在单齿 A 结构中情况正好和上面相反。再根据桥联的 ($\nu_{\text{C=O}} - \nu_{\text{C-O}}$) 值较大,一般在 120 ~ 160 cm^{-1} ^[9] 的范围,的实验 $\nu_{\text{C=O}} - \nu_{\text{C-O}} = 104 \text{ cm}^{-1}$,所以认为苯甲酸在 TiO_2 表面的键合方式 XPS 判断有螯合或桥联结构存在,而红外光谱排除了桥联的结构,故确定为螯合结构。

3 结 论

本文采用 XPS 法研究羧基在纳米晶 TiO_2 上的键合方式是一种新的尝试,结果表明 XPS 可以有效地表征苯甲酸在 TiO_2 表面的键合方式。苯甲酸分

散到 TiO_2 表面后通过羧基与 TiO_2 表面发生键合,其键合方式为螯合形式。

参 考 文 献

- [1] O Regan B, Gratzel M. A Low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353:737 - 739
- [2] Paul A Cennor, Kevin D Dobson, James McQuillan A. New sol-gel attenuated total reflection infrared spectroscopic method for analysis of adsorption at metal oxide surfaces in aqueous solutions chelation of TiO_2 , ZrO_2 , and Al_2O_3 surfaces by catechol, 8-quinolinol, and acetylacetone[J]. Am Chem Soc, 1995(11):4193 - 4197
- [3] Kei Murakoshi, Gentaro Kano, Yuji Wada. Importance of binding states between photosensitizing molecules and the TiO_2 surface for efficiency in a dye-sensitized solar cell [J]. J Electroanal Chem, 1995, 396:27 - 34
- [4] Bernt Lindberg, Anders Berndtsson, Roy Nilsson, et al. An ESCA investigation of ambident ions and tautomerism N-cyanobenzamides and benzohydroxamic acids [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1978, 32:353 - 359
- [5] Meyer T J, Meyer G J, Pfennig B W, et al. Molecular level electron-transfer and excited-state assemblies on surfaces of metal-oxides and glass[J]. Inorg Chem, 1994, 33(18):3952 - 3964
- [6] 吴谨光主编. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M]. 北京:科学技术文献出版社,1994,613 - 616
- [7] 张叔良,易大年,吴天明. 红外光谱分析与新技术[M]. 北京:中国医药科技出版社,1993,117 - 119
- [8] 董庆年. 红外谱法[M]. 北京:石油化学工业出版社,1977,143 - 150
- [9] 邹玲,乌学东,陈海刚,王大璞. 表面修饰二氧化钛纳米粒子的结构表征及形成机理[J]. 物理化学学报, 2001, 17(4): 305 - 309

Surface structure of benzoic acid on nano- TiO_2 studied by XPS

Chen Song¹ Wu Nian-zu² Wang Ping¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Dispersion of benzoic acid on the surface of nano- TiO_2 was prepared by a method of impregnation. The surface structure of the samples were characterized by XPS and verified by IR. The results show that XPS can be used to characterize the surface structure of benzoic acid on nano- TiO_2 very well. Benzoic acid is chemisorbed on nano- TiO_2 through chelate bond in the carboxylic group.

Key words: XPS; benzoic acid; nanometer-size TiO_2 ; carboxylic group; surface bond

(责任编辑 朱晓群)