

溶胶-凝胶法制备二氧化钛薄膜的表征

姜义军¹, 杨昕宇¹, 梁晓娟², 向卫东^{1,2}

(1. 大连轻工业学院, 辽宁大连 100634; 2. 温州大学应用技术学院, 浙江温州 325035)

摘要: 采用 sol-gel 方法, 通过反复浸涂在载波片上制备出了一定厚度的二氧化钛薄膜. 利用椭圆偏振测厚仪、X 射线衍射仪、分光光度计、原子力显微镜等分析手段和方法, 分别对二氧化钛薄膜的厚度、结构、可见紫外光透过率、表面形貌等进行了表征, 并且初步分析了出现这些特征的原因.

关键词: 溶胶-凝胶; TiO₂ 薄膜; 浸涂; 表征

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-309(2004)03-0043-12

TiO₂ 是一种半导体材料, 具有良好的光催化性能. 1972 年 Fujishima 和 Honda 报道了 TiO₂ 作为催化剂分解制备氢气, 引起了学术界的广泛注意. 1977 年 Bard 用二氧化钛作为光催化剂将水中的 CN⁻ 氧化为 OCN⁻, 从而引起科研工作者对二氧化钛光催化性能的探索, 特别是在环境材料科学领域内二氧化钛备受研究者的青睐^[1-3].

TiO₂ 的制备方法有很多. 按照 TiO₂ 的不同形态可以分为以下几种方法: 工业法 (硫酸法、氯化法)、TiCl₄ 水解法、sol-gel 法、水热法、气相法、微乳液法, 而对 TiO₂ 薄膜的制备方法分为液相沉积法、sol-gel 法、化学沉积法、热分解法、磁控溅射法等^[4]. 以上 TiO₂ 粉体和薄膜的制备方法各有特点, 往往根据不同的要求选择不同的制备方法. 溶胶-凝胶法制备二氧化钛薄膜具有容易掺杂、设备简单、容易操作、易大批量处理等优点, 越来越受到人们重视. 本文采用了溶胶凝胶方法制备了 TiO₂ 薄膜, 并且对 TiO₂ 的一些性能进行了表征和分析, 获得了一些有意义的结果.

一、实验部分

1. 薄膜的制备

采用钛酸丁酯为前驱体, 无水乙醇为溶剂, 浓盐酸为缓凝剂, 浸镀法制备二氧化钛薄膜. 引入各种化学试剂的体积比为 Ti(OC₄H₉)₄: EtOH : HCl=1:10:0.25. 采用的酸液为硫酸 (4 mol/L) 与盐酸 (4 mol/L) 的混合液, 薄膜的制备工艺如图 1 所示.

2. XRD 测试

采用 Rigaku RU-200RAD-B 型 X 射线衍射仪 (Cu K_a 靶) 对二氧化钛薄膜进行了 XRD 测试.

3. 薄膜厚度的测定

TiO₂ 薄膜厚度采用北京仪表厂 TP-77 型椭圆偏振仪测定, 测试角 75 度.

4. 薄膜光学性能测定

用岛津 UV-365 型紫外-可见分光光度计在室温条件下检测样品的吸光度.

收稿日期: 2004-2-25

作者简介: 姜义军(1979-), 男, 山东蓬莱人, 硕士, 研究方向: 光电子材料

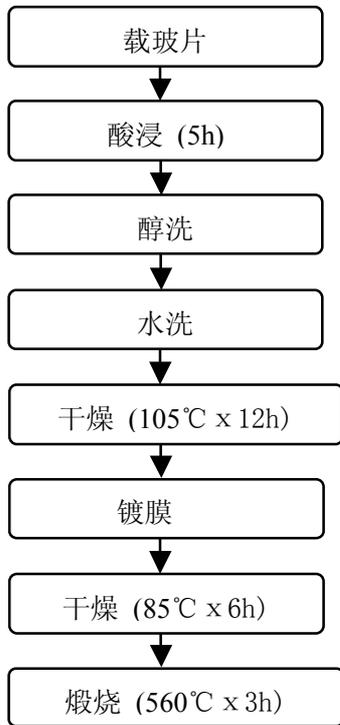


图1 管载二氧化钛薄膜制备工艺流程

5. 表面形貌分析

膜的表面形貌由 Digital Instruments, Inc. 的 Nanoscope 111a 型原子力显微镜(AFM)测定.

二、结果和讨论

1. X 射线衍射分析

将相同配比的镀液和薄膜在相同的干燥和烧结温度下进行热处理, 然后对所获得的粉体和薄膜分别进行 X 射线衍射分析, 在薄膜上检测不到二氧化钛晶体的衍射峰, 可能是由于薄膜具有较少的二氧化钛晶体含量而检测不到其衍射峰的缘故, 而该粉体由 X 射线衍射分析得谱图 2, 由标准谱图我们可以知道它的峰为锐钛矿型 TiO_2 峰^[5]. 因此, 可以推断薄膜也应该是含有少量锐钛矿晶型.

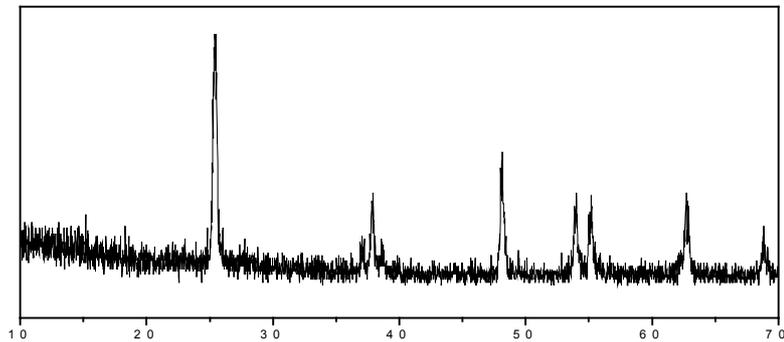


图2 样品的 XRD 曲线

2. 薄膜厚度的分析

在实验中, 采用浸渍提拉法制备 TiO_2 涂层, 湿膜在 105°C 干燥 10min 后可重复多次提拉, 通过改变提拉次数来调节 TiO_2 凝胶薄膜的厚度. 将制备的凝胶薄膜在 430°C 热处理 3h. 用椭圆测厚仪检测薄膜厚度, 测定结果如图 3 所示, 一次镀膜膜厚为 205nm, 以后每次镀膜厚比前一次膜厚增加 150nm 左右, 这是因为第一次镀膜是直接镀在玻璃表面上的, 玻璃表面和刚形成的 TiO_2 表面两者的表面张力不同, 而引起第一次成膜与在一次镀膜基础上成膜的厚度是不同的.

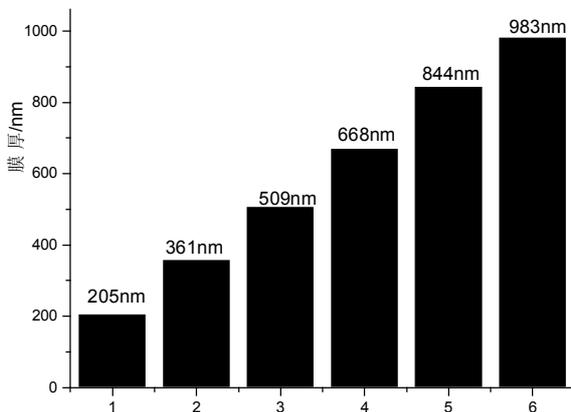


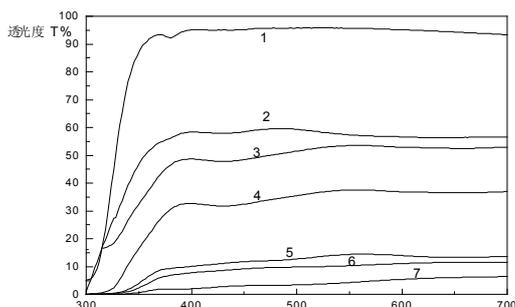
图3 不同镀膜次数 TiO_2 的膜厚

3. 薄膜透过率的分析

薄膜透过率测定结果如图 4 所示. 由图 4 曲线 1 我们可以看到空白样可见光透过率达到 90%以上, 二氧化钛光催化所需最大波长为 387nm, 空白样在 387nm 处的透过率也有 93%, 但对于波长小于 300nm 的紫外光透过率都为 0. 当在膜厚达到 205nm(图 4 曲线 2)时可见光透过率只有 50%左右, 387nm 处的透过率为 57%, 361nm 的二次镀膜(图 4 曲线 3)透过率下降为 48%左右, 387nm 以下的紫外区域都低于 47%, 三次镀膜(图 4 曲线 4)可见光透过率进一步下降到 30%左右, 而波长少于 387nm 的紫外透过率从 31%降低到 300nm 时的 0. 从图 4 我们可以看到曲

线 2, 3 紫外透过率变化较小, 而 3, 4 的紫外透过率变化较大, 这与催化实验的结果相吻合, 说明薄膜的紫外透过率对薄膜的光催化效率有很大的影响. 当镀膜超过四次, 膜厚超过 668nm 样品紫外透过率不超过 10%, 此时只有少量紫外线透过, 当镀膜达到六次膜厚达到 983nm 时紫外可见光的透过滤不超过 2% 几乎没有光线透过, 此时紫外光都被薄膜和玻璃基体吸收.

总的来说, 随着镀膜次数的增加, 薄膜的紫外-可见光透过率下降, 特别在二次镀膜跟三次镀膜之间, 透过率变化较为迅速.



1. 空白玻璃基 2. 一次镀膜样品 3. 二次镀膜样品 4. 三次镀膜样品 5. 四次镀膜样品 6. 五次镀膜样品 7. 六次镀膜样品图

图4 不同镀膜次数 TiO₂ 薄膜的透光率曲线

可能是由于一次溶胶凝胶镀膜由于厚度较薄 (几十个纳米), 在热过程中有机物挥发留下 TiO₂ 粒子, 由于有机物的挥发 TiO₂ 晶体周围有较大的空间有利于晶体的生长, 因此表面晶体呈孤岛状生长, 在晶粒之间留下坑状或沟状缺陷. 随着镀膜次数的增加, 表面层晶相颗粒由一次镀膜的 148nm 减少为 86nm, 并且由 AFM 的二维和三维图可以看到表面平整度增加, 表面晶体间已不存在一次镀膜较长的沟状缺陷, 只有较小的坑状缺陷, 同时由于膜厚的增加, 玻璃基体在图上已经看不到了. 初步认为这是由于随镀膜次数的增加, 表面二氧化钛层与层之间进行紧密堆积, 这样覆盖了原来可能裸露在外的基体, 同时晶粒的形成和生长受周围的结构环境的影响, 同一区域由于表面 TiO₂ 晶粒数量增加, 晶粒在有限的空间竞争生长, 而不是象一次镀膜的 TiO₂, 有较大的晶体生长空间, 因此 TiO₂ 晶粒在原子力显微镜下观察, 较薄的薄膜在最初形成微晶颗粒后, 很快成长形成较大的晶粒, 而在较厚的薄膜下得到较细小和均匀的二氧化钛晶体.

在相同退火温度下, 随薄膜厚度的增加, 表面二氧化钛晶粒尺寸减小, 这有利于提高二氧化钛的比表面积, 从而提高载体的吸附性能, 提高二氧化钛的催化性能.

薄膜表面的另一个性质就是表面粗糙度, 利用原子力显微镜分析薄膜的粗糙度的一种方法是以

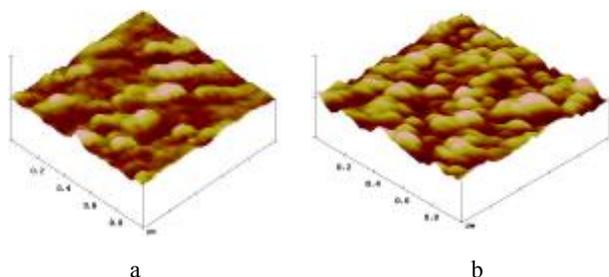


图 5.1 薄膜的三维 AFM 高度模式图像
(a 为一次镀膜, b 为三次镀膜)

4. 薄膜表面的表征

采用溶胶凝胶法制备的 TiO₂ 薄膜, 宏观上观察是较为均匀平整的. 利用原子力显微镜对薄膜的表面进行分析, 图 5.1a 为一次镀膜的表面形貌. 从图中可以看出一次镀膜形成的 TiO₂ 薄膜中 TiO₂ 颗粒不规则且颗粒之间呈孤岛状, 大小约为 150nm, 彼此很少发生接触. 由二维和三维图像 (图 5.1a 和图 5.2a) 知薄膜表面不均匀, 表面晶粒之间出现坑和沟等缺陷, 通过图 5.1a 可以看到有玻璃基体裸露于外表面. 从制备和工艺上考虑, 出现上述现象的原因可能

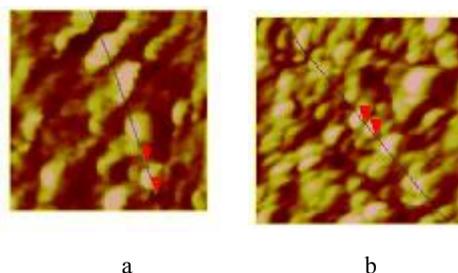


图 5.2 薄膜的二维 AFM 高度模式图像



图 5.3 TiO₂ 薄膜表面上由 AFM 观察到的粗糙度截面轮廓曲线（表面处特征方向如图）

某一直线为参考的截面轮廓，如图(图 5.2, 图 5.3)，上述两个图的比较可以看出，一次镀膜尽管颗粒度较大，但是表面颗粒轮廓线较为均一，纵向深度不大，随膜厚度的增加，轮廓线纵向深度增大，并且高低参差不齐，晶体颗粒之间出现交叠，这是由于厚度增加 TiO₂ 颗粒竞争生长的结果。

三、结论

由溶胶凝胶法制备得到了一定厚度的二氧化钛薄膜，通过表征我们认为薄膜表面的二氧化钛的晶型为锐钛矿型，并且一次镀膜的膜厚为 205nm，以后每次浸镀，薄膜厚度增加 150nm 左右，随薄膜厚度的增加，热处理过后表面二氧化钛晶体粒度变小，表面粗糙度变大，比表面积增加，可见紫外吸收率增加，这些特征对二氧化钛的催化性能将有很大的影响。

参考文献

- [1] Zhang Zhibo, Wang Chenchi, Zakria R. Role of particle size in Nan crystalline TiO₂-based photo catalysis [J]. Phys Chem, 1998, 102: 10871-10878
- [2] Hoffmann MR, Martin T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photo catalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69-96
- [3] 陈晓青, 杨娟玉, 蒋新宇等. 掺铁 TiO₂ 纳米微粒的制备及光催化性能[J]. 应用化学, 2003, 20(1): 73-76
- [4] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 化学工业出版社, 2002
- [5] 张朝平, 黄毅, 申德君等. 凝胶-微乳液化学剪裁制备 TiO₂ 纳米颗粒[J]. 稀有金属, 2002, 26(4): 257-261

The Characterize of TiO₂ Thin Film Was Prepared by Sol-gel Method

JIANG Yijun¹, YANG Xinyu², LIANG Xiaojuan², XIANG Weidong^{1,2}

(1. Dalian Institute of Light Industry, Dalian, China 100634;

2. College of Applied Technology, Wenzhou University, Wenzhou, China 325035)

Abstract: TiO₂ thin film was prepared by sol-gel method on microscopic slide and a certain thickness was obtained by multiple dip coating. Instruments and methods such as elliptical polarization measurements, X-ray diffract meter, spectrophotometer, atomic force microscopy (AFM) were employed to characterize the thickness, structure, UV transmission and surface topography of the film. At the same time, the reasons of the results were also analyzed.

Key words: Sol-gel; TiO₂ thin film; Dip coating; Characterization