

文章编号: 1004-0609(1999)04-0815-06

溶胶—凝胶工艺制备的 TiO_2 纳米薄膜 及其表面结构^①

余家国 赵修建

(武汉工业大学 材料复合新技术国家实验室, 武汉 430070)

摘 要: 采用溶胶—凝胶工艺在玻璃表面制备了均匀透明的锐钛矿型 TiO_2 纳米薄膜, 其颗粒大小在 40~80 nm。薄膜的 X 射线衍射分析表明, 当薄膜的厚度小于 0.45 μm 时, 薄膜中未出现明显的锐钛矿的衍射峰。X 射线光电子能谱(XPS)和电子自旋共振谱(ESR)的实验结果表明: 薄膜中除含有 Ti、O 元素外, 还有一定的来自有机前驱物中未完全燃烧的碳和少量从玻璃表面扩散到薄膜中的 Na 和 Ca 元素; Ti 元素除了以 +4 价形式存在外, 还有一定的 Ti 以 +3 和 +2 价形式存在。 TiO_2 薄膜在 530 nm 附近的宽吸收带也证实了 TiO_2 薄膜中低价钛元素的存在。

关键词: TiO_2 纳米薄膜; 溶胶—凝胶工艺; 表面结构

中图分类号: O48

文献标识码: A

TiO_2 纳米薄膜是一种重要的功能材料, 在太阳能的储存与利用、光化学转换及有机污染物的环境处理等方面有着诱人的应用前景^[1,2], 因而关于这方面的研究工作越来越多。以溶胶—凝胶法为基础的薄膜制备方法是目前研究较多的二氧化钛薄膜制备方法。相对于化学气相沉积和溅射制膜, 溶胶—凝胶法更容易应用和大面积制膜, 而且温度较低, 可以控制 TiO_2 薄膜的化学计量比和晶型。其缺点在于每次镀膜所获得的膜较薄, 一般为 0.1 μm 左右, 要想增加膜厚, 只有采取多次涂覆, 循环热处理的方法。除此之外, 薄膜中常含有前驱物中的碳。目前采用溶胶—凝胶法在普通玻璃表面制备 TiO_2 纳米薄膜已有文献报道^[3,4], 但有关在普通玻璃表面制备的 TiO_2 纳米薄膜的表面组成和结构等方面的研究工作的文献报道不多^[5]。为了进一步改善 TiO_2 纳米薄膜的光电性能和光催化性能, 加深对溶胶—凝胶法制

备 TiO_2 薄膜的理解和认识, 我们采用 X 射线光电子能谱(XPS)、电子自旋共振谱(ESR)和紫外可见光吸收光谱确定了 TiO_2 纳米薄膜的化学组成和价态, 用扫描电镜(SEM)研究了薄膜的表面形貌和厚度, 用 X 射线衍射(XRD)测量了薄膜的晶型。

1 实验

1.1 TiO_2 薄膜的制备

依据文献[6]的报道, 得知 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ -EtOH- H_2O 体系的全相区。从图 1 中可以看出, 浸渍区位于阴影部分的 B 区, 在设计组分时, 应确定在此区域, 才能得到稳定、均匀、清澈透明的 TiO_2 溶胶。本实验中以钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 化学纯)为原料, 准确量取一定量的钛酸丁酯溶于无水乙醇中, 缓慢加入少量

① 湖北省自然科学基金资助项目 98J029

收稿日期: 1999-04-20; 修回日期: 1999-06-28

余家国(1963-), 男, 博士, 副教授

水, 用二乙醇胺作抑制剂, 以延缓钛酸丁酯的强烈水解, 经不断搅拌得到稳定的 TiO_2 溶胶。 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: EtOH : H_2O : $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2 = 1$: 26.5: 1: 1 (摩尔比), TiO_2 薄膜是用洁净的普通玻璃载玻片作基体从溶胶前驱体中采用浸渍提拉法制备的, 提拉速度为 2 mm/s; 湿膜在 100 °C 干燥 5 min 后, 放入马弗炉内, 在 500 °C 保温 1 h, 取出自然冷却至室温, 即得到 TiO_2 纳米薄膜。重复上述操作, 可得到不同厚度的薄膜。

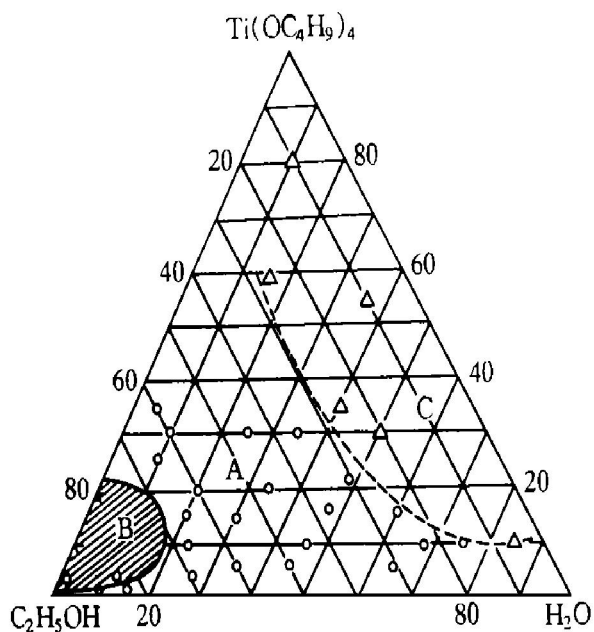


图 1 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ - EtOH - H_2O 体系的全相区

Fig. 1 Phase diagram of $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ - EtOH - H_2O system

(Region A is the gel-forming region, region B (shaded area) is the dip-coating region, region C is the immiscible region)

1.2 物性分析测试

采用英国 VG. SCIENTIFIC. LTD 公司生产的 ESCALAB-MKII 型多功能电子能谱仪对单层 TiO_2 纳米薄膜进行了 XPS 研究, X 射线源为 MgK_α 射线, 实验过程中分析室的真空度为 10^{-7} Pa, 高分辨扫描谱和全谱的通过能分别为 20 eV 和 50 eV, 扫描步长分别为 0.05 eV 和 0.4 eV, 以样品表面来自 XPS 仪器本身的油污碳 ($\text{C}1s$, $E_b = 284.80$ eV) 作为荷电校正标准。采用 JEOL 公司的 JES-FEIXG 型电子自

旋共振波谱仪 (ESR), 在室温下对 TiO_2 薄膜中 Ti 的化学价态进行分析研究。用 X 频带的频率进行 ESR 测定, 测定时将样品置于高纯的石英试管中, 试样的 g (光谱分裂因子, 称为 g 因子) 值和耦合常数采用 Mn^{2+} 标准峰通过计算后求得。用 751-GD 型紫外可见光光度计测量了 TiO_2 薄膜在 200~800 nm 波长范围内的透过率。用日本产 SX-40 型扫描电镜 (SEM) 观察了 TiO_2 纳米薄膜的表面状况和薄膜厚度, 样品的 XRD 测试是在前东德产 HZG4/B-PC 型 X 射线衍射仪上进行的。

2 实验结果与讨论

2.1 薄膜的表面形貌和膜厚的表征

图 2 为 TiO_2 纳米薄膜表面的扫描电镜形貌, 可见表面均匀分布着颗粒直径在 40~80 nm 大小的 TiO_2 球形颗粒。利用扫描电镜确定了 TiO_2 薄膜的厚度, 图 3 为重复涂 5 次的 TiO_2 薄膜断面的扫描电镜照片, 可以看出薄膜的厚度约为 0.45 μm 。图 4 为重复涂不同次数的 TiO_2 薄膜的厚度与次数的关系, 从图中可以看出, 薄膜厚度与镀膜次数有很好的线性关系。随提拉速度增加, 薄膜厚度增加, 直线斜率增大。但直线并不经过原点, 这是由于第一次镀膜是直接镀在玻璃表面上, 而第二次以

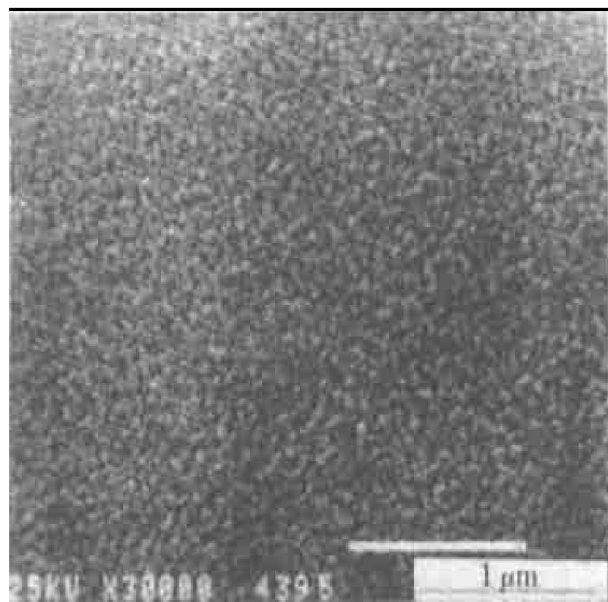


图 2 TiO_2 薄膜表面的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM image of TiO_2 thin film surface

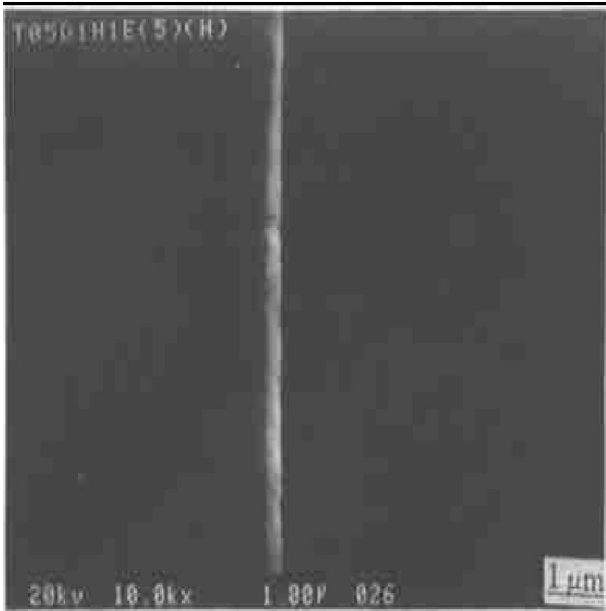


图 3 TiO₂ 薄膜断面的 SEM 扫描电镜照片

Fig. 3 SEM image of TiO₂ thin film cross-section

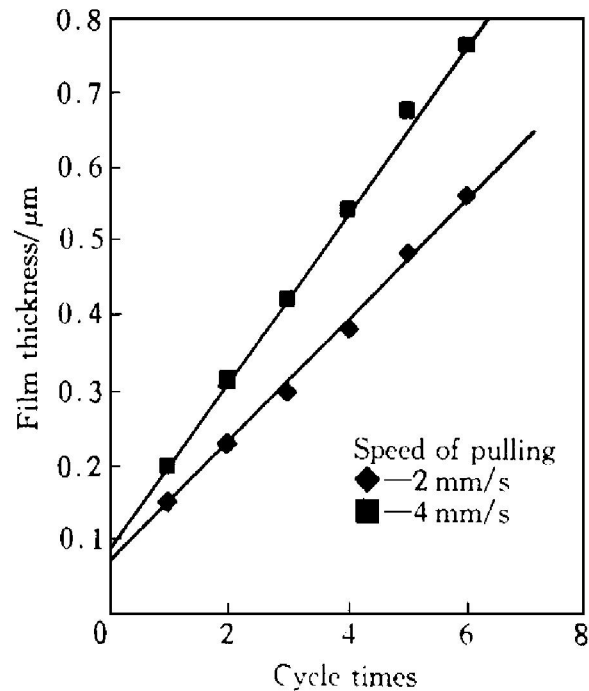


图 4 薄膜厚度与镀膜次数的关系

Fig. 4 Relationship between film thickness and coating cycles

后是镀在相同的刚形成的 TiO₂ 表面上。本实验中发现当提拉速度为 2 mm/s 时，第一次镀膜的厚度为 0.15 μm，而第二次以后每次镀膜增加的厚度约为 0.08 μm。

2.2 XRD 分析

图 5 为在玻璃表面制备的不同厚度的 TiO₂ 纳米薄膜经 500 °C 下 1h 热处理后的 XRD

谱。可见，其晶形为锐钛矿相，其衍射峰的强弱与薄膜的厚度有关，当薄膜的厚度小于 0.45 μm 时，在 XRD 谱图上未发现明显的锐钛矿相衍射峰，这可能是由于 TiO₂ 的量太少的缘故。从图 5 还可以看出，在玻璃表面制备的锐钛矿型 TiO₂ 纳米薄膜在(101)面具有一定的择优取向。

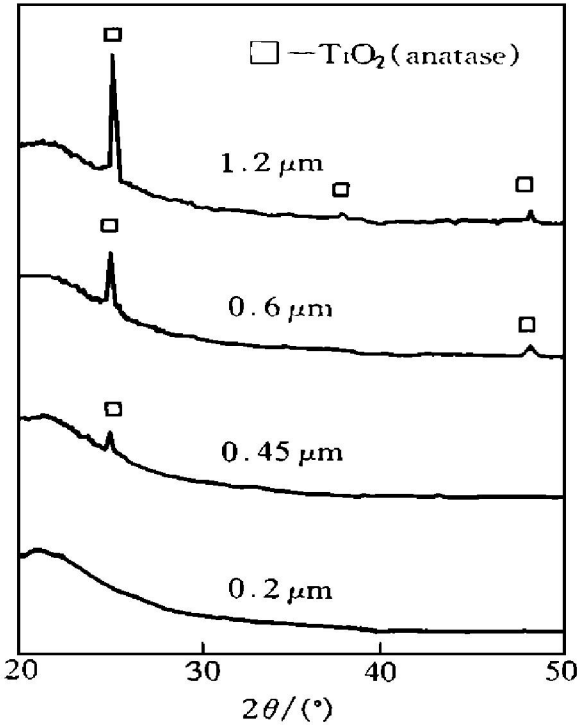


图 5 载玻片上 TiO₂ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of TiO₂ thin films

2.3 TiO₂ 薄膜表面的化学组成和价态

图 6 为普通玻璃表面单层 TiO₂ 薄膜表面的 XPS 全谱分析结果，薄膜表面被刻蚀 300 和 600s 后内层的 XPS 全谱类似。结合能 E_b 在 458 eV 处是 Ti 元素的 2p 光电子峰，O1s 和 C1s 的结合能分别为 531 eV 和 284 eV，C 元素来自 X 光电子能谱仪本身的油污染和溶胶凝胶工艺中使用的有机前驱物在热处理过程中未完全燃烧的残余碳。除了这 3 种元素外，还有少量的 Na 和 Ca 元素，它们是由于在热处理过程中从玻璃基体扩散到 TiO₂ 薄膜中所引起的，Na11(钠的俄歇线)和 Ca2p 的结合能分别为 263 eV 和 347 eV。表 1 为 TiO₂ 薄膜从表层到内层的化学组成。从表 1 可以看出，在 TiO₂ 薄膜表面碳含量相当高，说明在热处理过程中碳

元素从内层向表面迁移,在表面形成富集碳。内层的 Na 和 Ca 元素含量相对较低,这是由于这两种元素属于轻元素,在刻蚀过程中容易挥发所致。从表面到内层, O 和 Ti 元素的含量明显增加,而 C, Na 和 Ca 的含量则相对下降。

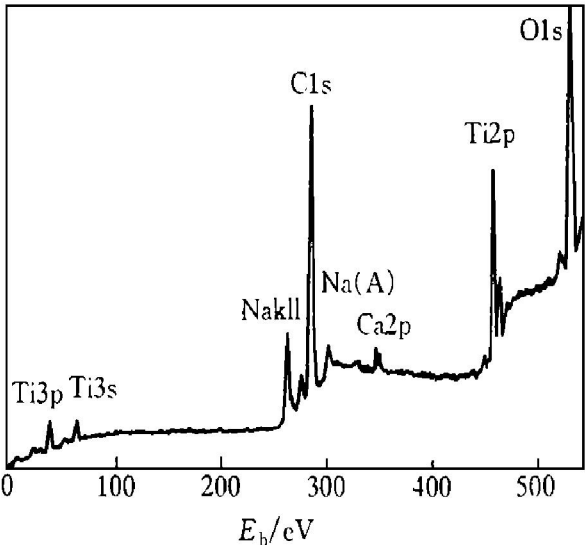


图 6 TiO₂薄膜表面的 XPS 全谱分析结果

Fig. 6 XPS survey spectrum for surface of TiO₂ thin film

表 1 TiO₂薄膜表面和内层原子的化学组成

Table 1 Composition of TiO₂ thin film according to XPS analysis (%)

	Ti	O	C	Na	Ca
Film surface	15.38	32.86	43.39	5.83	2.54
Sputtered 300 s	36.00	52.30	8.84	2.32	0.54
Sputtered 600 s	35.07	53.39	8.71	2.25	0.58

图 7 为 TiO₂薄膜表面 Ti 元素的 2p 高分辨扫描谱。Ti2p 峰被分解成的小峰分别对应于 Ti 元素的不同氧化态,每个小峰由 Ti2p_{3/2}和 Ti2p_{1/2}两肩峰组成, Ti2p_{1/2}和 Ti2p_{3/2}两峰的面积比为 0.5,两峰的结合能差值: $\Delta E_b = E_b(\text{Ti}2p_{1/2}) - E_b(\text{Ti}2p_{3/2})$ 接近 5.7 eV,与文献[5]相同。在 Ti2p 的高分辨扫描谱中,主峰由两个结合能位于 $E_b(\text{Ti}2p_{3/2}) = 458.30 \text{ eV}$ 和 $E_b(\text{Ti}2p_{1/2}) = 464.05 \text{ eV}$ 的两个肩峰组成,这个主峰是由 Ti^{IV}引起的,这与文献[5]相一致。从图 7 还可看出,两个次峰是 Ti^{III}和 Ti^{II}形成的,它们分别为: (1) Ti^{III}来自 Ti₂O₃,它的两个对应肩峰分别位于 $E_b(\text{Ti}2p_{3/2}) = 457.55 \text{ eV}$

和 $E_b(\text{Ti}2p_{1/2}) = 463.30 \text{ eV}$; (2) Ti^{II}来自 TiO,它的两个对应的肩峰有下列结合能值: $E_b(\text{Ti}2p_{3/2}) = 456.35 \text{ eV}$ 和 $E_b(\text{Ti}2p_{1/2}) = 462.05 \text{ eV}$ 。这 3 种价态的 Ti 所占的比例分别为: Ti^{IV}占 61.75%, Ti^{III}占 32.38% 和 Ti^{II}占 5.87%。

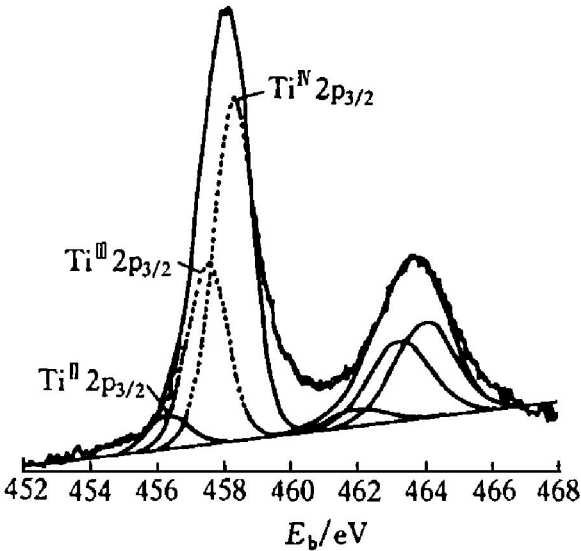


图 7 TiO₂薄膜表面 Ti2p 的高分辨扫描谱

Fig. 7 XPS spectra of Ti2p region for surface of TiO₂ thin film

有两种原因可能引起 Ti 元素还原,首先是来自前驱物中的有机基团,在热处理过程中有机碳在燃烧过程中从周围气氛和 TiO₂薄膜网络中夺取氧引起 Ti 元素从 +4 价被还原为 +3 价,甚至有少量的 Ti 元素被还原为 +2 价;第二个原因可能是由于在热处理过程中从玻璃基体中扩散到 TiO₂薄膜网络中的 Na 和 Ca 离子引起的, Na 和 Ca 离子与 TiO₂网络中的氧阴离子作用形成 Na₂O 和 CaO,造成 TiO₂网络中的氧阴离子的位移和化学键断裂,这个过程刺激了 +4 价 Ti 向低价 Ti 还原^[5]。

图 8 为 TiO₂薄膜在室温下的 ESR 谱。目前能观察到的钛离子 ESR 谱的是 Ti³⁺离子, Ti³⁺离子在 $g = 2.0032$ 处呈现相当尖锐的特征峰,其 g 值与文献[7]报道的金红石的 g 值(2.031)接近,这是由于 +3 价钛在 3d 轨道上存在 1 个未配对电子所引起的。ESR 谱还发现,当 TiO₂薄膜连续热处理 2 h 以上或通 O₂

热处理 1 h 后, 在 ESR 谱中均没有出现 Ti³⁺ 离子的特征峰, 说明一旦碳燃烧完后, Ti³⁺ 离子将被氧再氧化为 Ti⁴⁺ 离子。

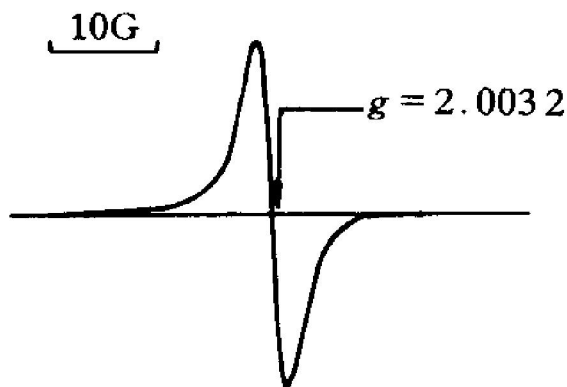


图 8 TiO₂ 薄膜的 ESR 谱图

Fig. 8 ESR spectrum of Ti³⁺ in TiO₂ thin film at room temperature (TiO₂ thin film heated at 500 °C for 1 h)

为了了解 TiO₂ 纳米薄膜的光谱吸收, 选择了石英玻璃作为衬底材料。图 9 为 TiO₂ 镀膜石英玻璃在波长 200~800 nm 范围内于 500 °C 经不同热处理时间后的透光率曲线。从图 9 可以看出, 石英玻璃在波长 200~800 nm 范围内几乎没有吸收; TiO₂ 镀膜石英玻璃在 500 °C 经 1 h 热处理后, 透光率曲线在 530 nm 附近具有明显的宽吸收带; 而在 500 °C 经 2 h 热处理后, 透光率曲线在 530 nm 附近的宽吸收带几乎消失; 无论热处理条件如何变化, TiO₂ 镀膜石英玻璃的透光率曲线在波长小于 350 nm 附近均具有明显的强吸收, 这是由电子从价带向空带的电荷转移所引起的^[8]。由于 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, 因此让电子从价带向空带跃迁的最大吸收波长为 387.5 nm。然而本实验中 TiO₂ 的最大吸收波长约为 350 nm, 小于 387.5 nm, 这是由于用溶胶-凝胶工艺制备的 TiO₂ 薄膜是由 TiO₂ 纳米颗粒组成的, 由于量子尺寸效应引起了带隙能的增大, 因而使吸收光的最大波长向短波方向移动。透光率曲线在波长 530 nm 附近具有宽吸收带, 这是由于 TiO₂ 薄膜中存在 +3 价 Ti 所引起的。+3 价 Ti 的电子组态为 3d¹, 当它吸收光子时将发生 d-d 跃迁, 该跃迁发生的最大吸收光波长就在 530 nm

附近, 属于宽带吸收。当然, TiO₂ 薄膜中含有的少量 +2 价 Ti, 对于 530 nm 附近的宽吸收也有一定的贡献, 因为它的 2 个 3d 电子也可以发生 d-d 跃迁。TiO₂ 薄膜的透光率曲线从另一个角度也确定了 TiO₂ 薄膜中低价 Ti 的存在。

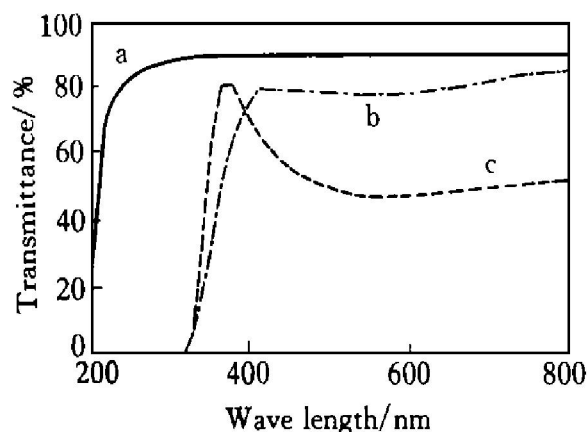


图 9 TiO₂ 镀膜石英玻璃的紫外可见光透光曲线

Fig. 9 Transmittance of quartz plate and quartz plate coated with TiO₂ thin film
a—Quartz plate; b, c—Quartz plate coated with TiO₂ thin film repeating 5 cycles at 500 °C heat-treating 1 h and 2 h, respectively

3 结论

(1) 通过溶胶-凝胶工艺在玻璃表面制备了均匀透明的锐钛矿型 TiO₂ 纳米薄膜。TiO₂ 薄膜由 TiO₂ 球形颗粒组成, 其颗粒大小在 40~80 nm 范围内。

(2) 通过扫描电镜测定了薄膜的厚度, 每镀一次薄膜的厚度增加约 0.08 μm, 镀 5 次薄膜的厚度约为 0.45 μm。薄膜的 X 射线衍射分析表明, 当薄膜小于一定厚度时, 薄膜中未出现锐钛矿的衍射峰; 当薄膜的厚度大于 0.45 μm 时, 薄膜中出现锐钛矿的衍射峰, 其衍射峰在 (101) 面具有一定的择优取向。

(3) 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和电子自旋共振波谱 (ESR) 确定了 TiO₂ 薄膜表面的化学组成和价态。实验结果表明: 薄膜中除含有 Ti 和 O 元素外, 还有一定量的来自有机前驱物中未完全燃烧的残余碳和少量从玻璃表面扩散到薄膜中的 Na 和 Ca 元素; Ti 元素除了

以+ 4 价形式存在外, 还有一定量的 Ti 以+ 3 和+ 2 价形式存在。

(4) TiO_2 纳米薄膜在 530 nm 附近的宽吸收带, 也证实了 TiO_2 薄膜中低价 Ti 的存在; TiO_2 薄膜在小于 350 nm 附近的强吸收带, 是由于电子从价带向空带转移的结果。

REFERENCES

- 1 Hagfeld A and Gratzel M. Chem Rev, 1995, 95: 49.
- 2 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W *et al.* Chem Rev, 1995, 95: 69.
- 3 Kato K, Tsuzuki A, Yorii Y *et al.* J Mater Sci, 1995, 30: 837.
- 4 Yoko T, Kamiya K and Sakka S. Yogyo Kyokai Shi, 1987, 95: 150.
- 5 Trapalis Ch, Kozhukharov V, Samuneva B *et al.* J Mater Sci, 1993, 28: 1276.
- 6 Samuneva B, Kozhukharov V, Trapalis Ch *et al.* J Mater Sci, 1993, 28: 2353.
- 7 Kutty T R N and Avudathai M. Chem Phys Letters, 1989, 163(1): 93.
- 8 Takahashi M, Mita K, Toyuki H *et al.* J Mater Sci, 1989, 24: 243.

TiO_2 nanometer thin film prepared by sol-gel processing and its surface structure

Yu Jiaguo, Zhao Xiujian

*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China*

Abstract: The uniform transparent anatase nanometer TiO_2 thin films were deposited on glass substrates by sol-gel processing. The diameters of TiO_2 particles in the thin films are in the range of 40~ 80 nm. When the thickness of the films is lower than 0.45 μm , XRD patterns of films show no peak of anatase. The chemical composition and the valency state of the film were analyzed with X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and electron spin resonance(ESR). Experiment results show that besides Ti and O elements, there is a certain amount of residual carbon from the starting organometallic components and a small amount of sodium and calcium ions diffused from the glass substrates. Although the valency state of Ti element mainly exist in oxides of Ti(IV), there is a certain amount of oxides of Ti(III) and Ti(II). The ultraviolet-visible spectra of the TiO_2 thin films appear the wide adsorption band in the wavelength about 530 nm, which further confirms that there are a certain amount of oxides of Ti(III) and Ti(II) in the TiO_2 thin films.

Key words: TiO_2 nanometer thin films; sol-gel processing; surface structure

(编辑 袁赛前)