

# TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜微观结构及光学性能研究\*

张德恺 胡晓云 李 婷 黄亚娜 马一平 李莉莎

(西北大学物理系, 西安 710069)

**摘要** 用 sol-gel 法制备了纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 用原子力显微镜 (AFM) 观察了薄膜的表面形貌, 测量了薄膜的表面粗糙度 (RMS) 为 2.832 nm; 用红外光谱 (IR) 研究了 TiO<sub>2</sub> 薄膜前驱体溶胶的组成; 探讨了 TiO<sub>2</sub> 薄膜的焙烧温度、层数等制备条件对 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的影响, 结果发现在 490℃, 8 层膜的 TiO<sub>2</sub> 活性最高.

**关键词** 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜; 微观结构; 光催化活性; 红外光谱; 原子力显微镜

**中图分类号** O484.4<sup>+</sup>1 **文献标识码** A

## 0 引言

纳米材料从根本上改变了材料的结构, 为材料的研究和应用开拓了新的途径<sup>[1]</sup>. 纳米粉体、薄膜、块体、复合材料等的制备和研究使人们对纳米材料的认识更加深刻. 纳米 TiO<sub>2</sub> 是一种应用前景广阔的半导体材料, 当前对其光催化、光致变色显示器<sup>[2]</sup>、太阳能电池<sup>[3,4]</sup>、介电、气敏等特性的研究逐渐成为热点. 固定化的 TiO<sub>2</sub> 薄膜克服了传统的悬浮体系中 TiO<sub>2</sub> 微粒难于分离回收的困难, 因而被广泛应用于环境光催化净化、光电池、气敏元件等各种领域<sup>[5]</sup>. 溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜倍受人们的关注<sup>[6,7]</sup>. 本文采用溶胶-凝胶工艺和浸渍提拉法在普通载玻片表面制备了光学性能良好的 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜, 采用 AFM, IR 光谱法进行了微观结构表征, 研究了不同焙烧温度, 不同的膜厚度对光催化活性的影响, 确定了最佳制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜条件.

## 1 实验部分

### 1.1 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

1.1.1 试剂 钛酸丁酯, 化学纯, 纯度为 98%; 二乙醇胺, 化学纯, 纯度为 99.5%; 无水乙醇, 化学纯, 纯度为 99.7%; 乙醚, 分析纯; 去离子蒸馏水; 食用油.

#### 1.1.2 实验仪器

原子力显微镜 (Nanoscope III a); 红外光谱仪 (EQUINOX55); BP211D 型电子天平 (sartorius), 精度 0.01 mg; 85-2-4 型恒温磁力加热搅拌器; 自制匀速提拉镀膜机; TDGC-3 型变压器; GYZ-125 型 (125 W) 高压汞灯; 马福炉; 稳压电源.

#### 1.1.3 溶胶的制备

按  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2 = 1:26.5:1:1$  (摩尔比) 配制溶胶, 充分搅拌, 得到稳定、均一、透明的 TiO<sub>2</sub> 溶胶前驱体<sup>[8]</sup>.

#### 1.1.4 膜的制备

用预处理 (乙醚和乙醇清洗) 过的洁净普通载玻片作基底, 从溶胶前驱体中采取浸渍提拉法制备, 匀速提拉速度为 2 mm/s. 将膜片置入马福炉内在 200℃、270℃、350℃、490℃、520℃、540℃ 下温度烘焙, 分别制得 4, 6, 8, 10 层在不同焙烧温度下的 TiO<sub>2</sub> 膜片, 备用.

### 1.2 表征与测试

用红外光谱仪 EQUINOX55, 对样品在波长 3999.64 ~ 399.193 cm<sup>-1</sup> 的范围之内进行红外扫描获得样品的红外光吸收图谱. 用 AFM 观察 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌, 粒径大小, 计算表面的粗糙度. 用高压汞灯对二氧化钛薄膜上浸润的食用油进行光催化降解, 用电子天平称量膜片质量的变化, 并以未镀膜的涂油玻璃为参比, 算出对食用油的降解量  $\Delta m$ .

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 前驱体溶胶的红外光谱分析

二氧化钛溶胶的红外光谱如图 1, 3378.22 cm<sup>-1</sup> 是 OH<sup>-</sup> 基团伸缩振动的吸收峰; 2920.50 cm<sup>-1</sup> 和 2858.20 cm<sup>-1</sup> 是 -CH<sub>2</sub>- 形成的非对称伸缩和对称伸缩吸收双峰; 1458 cm<sup>-1</sup>、1371.88 cm<sup>-1</sup> 是 CH<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub> 基团 C-H 链弯曲振动的吸收峰; 1641.28 cm<sup>-1</sup> 是 H-O-H 链之间的弯曲振动的吸收峰; 1074.64 cm<sup>-1</sup> 是 Ti-O-C 基团特征振动的吸收峰; 900 ~ 850 cm<sup>-1</sup> 是 C-N-C 的对称伸缩吸收峰. 700 ~ 400 cm<sup>-1</sup> 区域为 Ti-O 键的红外吸收区域<sup>[9]</sup>. 由于该溶液是乙醇溶液, R-NH-R 的 N-H 键应有较强的吸收峰, 但是在制作成 KBr 涂片时, 乙醇已全部挥发掉, 所以 R-NH-R 的 N-H 的 3250 cm<sup>-1</sup> 附近的伸缩吸收峰减弱消失. 对于二氧化钛溶胶的实验分析表明, 钛酸丁酯是一个很不稳

\*陕西省教育厅专项科研基金资助项目 (01JK116)

Tel: 029-88302201 Email: zhang-de-kai@163.com

收稿日期: 2003-11-06

定的结构,极易水解,生成二氧化钛. 而二乙醇胺能生成大量的氢离子和氢氧根离子,从而抑制了钛酸丁脂的水解,形成了稳定的溶胶体,用于制备二氧化钛薄膜.

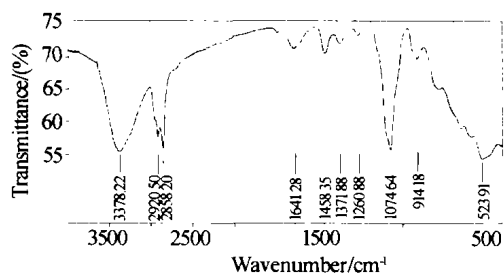


图1 TiO<sub>2</sub> 溶胶的红外光谱

Fig. 1 IR Spectra of TiO<sub>2</sub> sol

### 2.2 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌

图2是490℃,8层膜的AFM测试结果,从TiO<sub>2</sub>薄膜的AFM平面图可得薄膜表面没有裂纹存在,组成薄膜的颗粒粒径在纳米尺度,并且颗粒粒径比较均匀;TiO<sub>2</sub>薄膜的AFM三维图初看起来好似凹凸不平,但从数据的计算结果得出薄膜的表面粗糙度(RMS)仅为2.832nm,因而薄膜具有良好的平整组织.

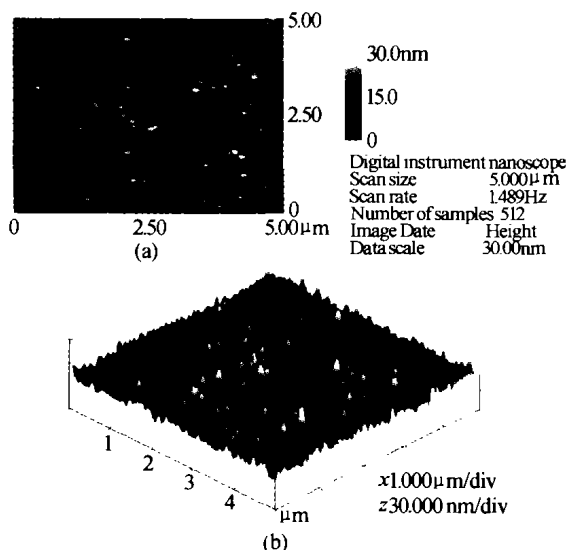


图2 (a)TiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 平面图;(b)TiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 三维图

Fig. 2 (a) Ichonography of TiO<sub>2</sub> by AFM;(b)Three-dimensional picture of TiO<sub>2</sub> by AFM

### 2.3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性实验

#### 2.3.1 焙烧温度对 TiO<sub>2</sub> 薄膜催化活性的影响

用不同温度、相同厚度(8层)的TiO<sub>2</sub>薄膜光催化降解食用油. 结果如图3(a)及图3(b).

分析实验数据得出,在490℃时,焙烧的TiO<sub>2</sub>薄膜活性最高. 并且TiO<sub>2</sub>薄膜活性随着温度的升高而逐渐降低. 在本实验中,当温度在200~390℃时,焙烧的TiO<sub>2</sub>薄膜为黑色或茶色,而随着焙烧温度的升高,膜的颜色越来越浅. 伴随着这一变化过程,TiO<sub>2</sub>薄膜的光催化活性最初很弱(几乎没有),

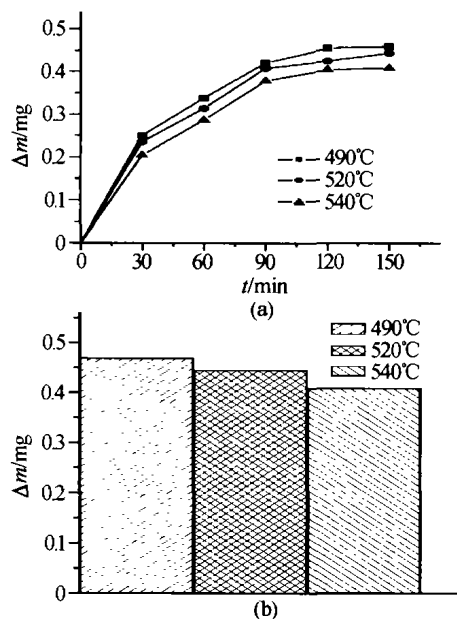


图3 (a)不同温度,相同层数膜的光催化活性;

(b)不同温度,8层膜150min的光催化活性

Fig. 3 (a) Photocatalytic degradation at various temperature and same coats;(b) Photocatalytic degradation at various temperature, 8 coats and 150minutes

随着TiO<sub>2</sub>薄膜颜色的变浅,其光催化活性也逐渐增强. 造成这种现象的原因有以下两点:

1) 当焙烧温度过低时,TiO<sub>2</sub>薄膜中一部分有机物未完全分解而碳化,覆盖了一部分活性中心,使TiO<sub>2</sub>薄膜的光催化活性低<sup>[10,11]</sup>. 而随着焙烧温度的升高、碳化程度的降低,TiO<sub>2</sub>薄膜颜色也就越来越浅了,其光催化活性也逐渐增强.

2) 因为TiO<sub>2</sub>溶胶颗粒的最低结晶化温度为400℃,晶体尺寸随热处理温度升高而增大<sup>[12]</sup>. 粒子的粒径越小,粒子的量子尺寸效应越明显,而量子尺寸效应的结果是离子禁带变宽,产生更大的氧化还原电位,从而使TiO<sub>2</sub>薄膜的光催化活性随粒子半径的减小而增加.

由于以上两方面原因的共同影响,使得存在最佳焙烧温度,在该温度下焙烧制得的TiO<sub>2</sub>薄膜的光催化活性最高.

#### 2.3.2 膜的厚度(层数)对光催化活性的影响

用相同温度、不同厚度(层数)的TiO<sub>2</sub>薄膜光催化降解食用油. 结果如图4(a)及图4(b).

分析实验数据得出,在紫外光的照射下,TiO<sub>2</sub>薄膜的光催化活性起初随镀膜厚度(层数)的增加而增强,但增强的幅度越来越小. 8层膜的光催化活性曲线和10层膜的光催化活性曲线几乎是重合的. 因而TiO<sub>2</sub>薄膜存在着最佳厚度,在最佳厚度时,TiO<sub>2</sub>薄膜光催化活性最高. 这与文献[13]的结论是一致的. 一般而言,当薄膜厚度小于其特征厚度(特征厚度与耗尽层的厚度相当),其催化活性较低,薄膜的厚度增加能提高其催化活性;当薄膜的厚

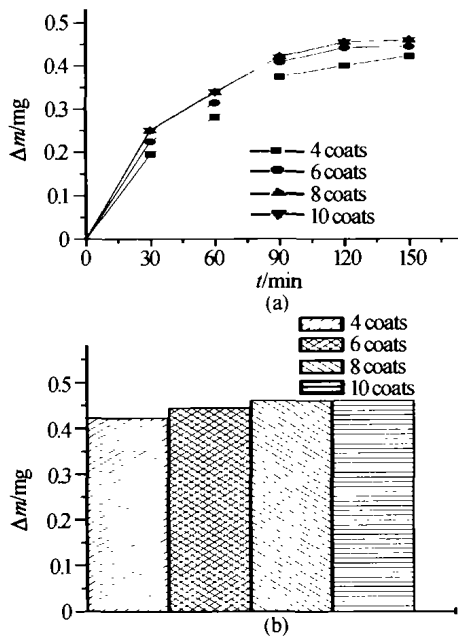


图4 (a) 相同温度, 不同层数膜的光催化活性;  
(b) 不同层数膜, 490°C, 150min 的光催化活性

Fig. 4 (a) Photocatalytic degradation at same temperature and various coats; (b) Photocatalytic degradation at 490°C, various coats and 150 minutes

度与其特征厚度相当时, 其催化活性较高; 当薄膜的厚度大于其特征厚度时, 必须考虑薄膜的厚度增加对光吸收能力变化及薄膜可能存在的晶格结构梯度的影响. 当薄膜的厚度大于其特征厚度时, 薄膜对紫外光的吸收会下降<sup>[14]</sup>, 进而导致 TiO<sub>2</sub> 光催化活性下降. 另外, 对紫外光而言, 由于其能量在 TiO<sub>2</sub> 禁带以上, 且辐射强度相对较小, 对活性起决定作用的是 TiO<sub>2</sub> 薄膜对紫外光的利用率, 故增加膜的厚度并不能有效提高其催化活性<sup>[15]</sup>.

以上表明薄膜厚度的增加对薄膜光催化性能的提高只在一定范围内有效, 无限制的增加膜的厚度并不能有效提高其催化活性.

### 3 结论

1) TiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 结果显示, 用溶胶-凝胶方法制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜颗粒大小在纳米尺度, 并且薄膜表面平整, 粗糙度小.

2) 用红外光谱对其前驱体做吸收光谱, 得出钛酸丁酯是一个很不稳定的结构, 极易水解, 生成二氧化钛. 而乙二醇胺能生成大量的氢离子和氢氧根离子, 从而抑制了钛酸丁酯的水解, 形成了稳定了溶胶体, 用于制备二氧化钛薄膜.

3) 薄膜的制备存在最佳焙烧温度, 该温度焙烧制得的 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性最高. 当焙烧温度小于该温度时, 随着温度的升高, TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性也逐渐升高; 但当焙烧温度大于该温度时, 随着焙烧温度的升高, TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性反而降低.

4) 在紫外光照射下, 存在光催化活性最高的 TiO<sub>2</sub> 薄膜最佳厚度. 当 TiO<sub>2</sub> 薄膜厚度未超过最佳厚度时, TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性随着厚度的增强而增强; 但超过最佳厚度后, TiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度继续增加, 光催化活性却无显著提高甚至可能降低.

### 参考文献

- 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001. 2 ~ 19  
Zhang L D, Mou J M. *Nanomaterials and nanostructures*. Beijing: Sci Press, 2001. 2 ~ 19
- Hagfeldt A, Walder L, Graczel M. Nanostructure TiO<sub>2</sub> semiconductor electrodes modified with surface attached viologens: applications for display and smart windows. *SPIE*, 1995, **2531**: 60 ~ 69
- Li Y, Hagen J, Schalfnach W, et al. Titanium dioxide film for photovoltaic cells derived from a sol-gel process. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1999, **56**: 167 ~ 174
- 宁光辉, 赵晓鹏. 一种新型的染料敏化紫外光电池. 光子学报, 2003, **32**(6): 665 ~ 668  
Ning G H, Zhao X P. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(6): 665 ~ 668
- Zhou Q F, Wu S H, Zhang J X, et al. Structure and raman spectroscopy of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder derived by sol-gel process. *Chin Phys Lett*, 1997, **14**(4): 306 ~ 309
- Arabatzi I M, Antonaraki S, Stergiopoulos T, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO<sub>2</sub> catalysts towards 3, 5-dichlorophenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, **149**: 237 ~ 245
- 包定华, 顾豪爽, 黄桂玉, 等. TiO<sub>2</sub> 薄膜的 Sol-Gel 制备及结构分析. 功能材料, 1995, **26**(6): 528 ~ 531  
Bao D H, Gu H Sh, Huang G Y, et al. *Journal of Function Materials*, 1995, **26**(6): 528 ~ 531
- 余家国, 赵修建, 赵青南. TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜的溶胶-凝胶工艺制备和表征. 物理化学学报, 2000, **16**(9): 792 ~ 797  
Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N. *Acta Phys-Chim Sin*, 2000, **16**(9): 792 ~ 797
- 彭勤纪, 王璧人. 波谱分析在精细化工中的应用. 北京: 中国石化出版社, 2001. 1 ~ 74  
Peng Q J, Wang B R. *Application of Spectrum Analysis in Accurate Chemical Industry*. Beijing: Chinese Petrochemical Industry Press, 2001. 1 ~ 74
- 余锡宾. TiO<sub>2</sub> 超微粒子量子尺寸效应与光吸收特性. 催化学报, 1999, **20**(6): 613 ~ 618  
Yu X B. *Chinese Journal of Catalysis*, 1999, **20**(6): 613 ~ 618
- 胡晓云, 周引穗, 高爱华, 等. 溶胶-凝胶方法制备的 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 光学薄膜的结构研究. 光子学报, 2000, **29**(8): 730 ~ 733  
Hu X Y, Zhou Y S, Gao A H, et al. *Acta Photonica Sinica*,

- 2000, **29**(8): 730 ~ 733
- 12 S M Attia, 吴广明, 马建华. 热处理对溶胶-凝胶 TiO<sub>2</sub> 薄膜的特性影响. 同济大学学报, 2001, **29**(11): 1327 ~ 1330  
S M Attia, Wu G M, Ma J H. *Journal of Tongji University*, 2001, **29**(11): 1327 ~ 1330
- 13 张兆敏, 李斌, 魏培海, 等. 溶胶液浓度和镀膜层数对 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性的影响. 华东师范大学学报, 2001, **1**: 66 ~ 70  
Zhang Zh M, Li B, Wei P H, et al. *Journal of East China Normal University*, 2001, **1**: 66 ~ 70
- 14 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 166 ~ 167  
Gao L, Zhneg sh, Zhang Q H. *Application of nano-TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Material*. Beijing: Chemical Industry Press, 2002, 166 ~ 167
- 15 刘光明, 吴太兴. 可见光照射下染料茜素红的光催化降解机理研究. 催化学报, 1999, **20**(3): 359 ~ 361  
Liu G M, Wu T X. *Chinese Journal of Catalysis*, 1999, **20**(3): 359 ~ 361

## Study on the Microstructure and the Optical Capability of the Nano-TiO<sub>2</sub> Film

Zhang Dekai, Hu Xiaoyun, Li Ting, Huang Yana, Ma Yiping, Li Lisha

*Department of physics, Northwest University, Xi'an 710069*

Received date: 2003-11-06

**Abstract** Nano-TiO<sub>2</sub> films were prepared by Sol-gel progress. The AFM morphology of the nano-TiO<sub>2</sub> film was given. The RMS of the film was 2.832 nm. The composition of the TiO<sub>2</sub> sol was given by IR. Effect of different calcination temperatures and different coats of the film on the photocatalytic activity was investigated. It was found that the TiO<sub>2</sub> films with 8 coats calcined in 490°C had the highest photocatalytic activity.

**Keywords** Nano-TiO<sub>2</sub> film; Microstructure; Photocatalytic activity; IR Spectra; AFM



**Zhang Dekai** was born on April 20, 1975. He graduated from the department of physics, Northwest University in 1999. Now he is an assistant at Northwest University. He is studying on optical films.