

# 电场热处理条件下 $\text{TiO}_2$ 薄膜的晶化行为研究

周 锋 梁开明 王国梁

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

(2004 年 8 月 26 日收到 2004 年 11 月 2 日收到修改稿)

利用溶胶-凝胶法和电场热处理工艺在玻璃表面制备出一层  $\text{TiO}_2$  薄膜,采用 DTA, Raman 光谱, XRD 和 AFM 等测试手段分析了  $\text{TiO}_2$  薄膜在电场热处理过程中的晶化行为. 然后在理论上分析了外电场对  $\text{TiO}_2$  薄膜热处理过程的影响, 提出了通过引入外电场促进  $\text{TiO}_2$  薄膜从无定形到锐钛矿的相转变的方法. 通过甲基橙水溶液的光催化降解实验表明: 在  $520^\circ\text{C}$  电场热处理条件下的  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化效率高于未引入电场热处理的  $\text{TiO}_2$  薄膜.

关键词: 薄膜, 晶化, 电场,  $\text{TiO}_2$

PACC: 6855, 8270G, 6150C

## 1. 引 言

纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜在许多领域有着广泛的用途, 从利用  $\text{TiO}_2$  实现太阳能转换(光能 $\rightarrow$ 化学能、电能), 到环境保护领域, 包括光催化降解大气和水中的污染物、杀菌、自清洁等多个方面<sup>[1-3]</sup>. 近年来, 纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜在光催化领域内的应用也越来越受到人们的关注. 纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备方法有很多种, 常见的有溶胶-凝胶法、化学气相沉积、物理气相沉积以及水热法等方法<sup>[4-7]</sup>, 其中最常用的就是溶胶-凝胶法.

$\text{TiO}_2$  有锐钛矿、金红石和板钛矿三种晶型结构, 其中锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的光催化活性要优于金红石和板钛矿.  $\text{TiO}_2$  作为薄膜的基础组分, 随着热处理温度的提高, 会发生从无定形到锐钛矿相的逐渐转变, 从而使薄膜更加致密, 性能得到改善. 但是,  $\text{TiO}_2$  膜的无定形到锐钛矿相转变的温度较高, 过高的热处理温度将使一些涂膜基底发生软化, 为了解决这个矛盾, 制备出具有较高光催化活性的薄膜, 必须降低  $\text{TiO}_2$  薄膜的晶型转化温度.

电场热处理工艺是一种新的材料制备技术, 上个世纪 80 年代后期, 这项技术开始应用于无机非金属材料的制备, 并且得到了很大的发展<sup>[8-10]</sup>. 本文通过电场热处理工艺, 降低了  $\text{TiO}_2$  的无定形向锐钛矿相的晶型转变温度, 并获得了具有较高光催化活性的  $\text{TiO}_2$  薄膜.

## 2. 实验过程

### 2.1. $\text{TiO}_2$ 溶胶的制备

$\text{TiO}_2$  溶胶通过钛酸四丁酯( $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ ) 在酸性条件下水解后制备而成. 准确量取一定量的钛酸四丁酯溶于适量的乙醇中, 并加入适量的乙酰丙酮( $\text{AcAc}$ ) 以降低钛酸四丁酯水解速度. 磁力搅拌 30 min 后, 缓慢加入一定量的水, 充分搅拌, 水解后形成均匀分散的溶液. 在此过程中, 不断加入稀盐酸和稀醋酸的混合液, 控制 pH 值为 1.5 左右, 不断搅拌 2 h 后得到稳定的  $\text{TiO}_2$  溶胶.

### 2.2. $\text{TiO}_2$ 薄膜的制备

采用圆形的石英玻璃为基片, 基片的厚度和直径分别为 1 mm 和 1.7 cm. 基片首先用乙醚超声震荡, 用去离子水清洗干净, 然后在  $60^\circ\text{C}$  的干燥箱中放置 1 h, 待基片冷却后备用. 用浸渍提拉法涂膜, 提拉速度控制为 0.5 mm/s, 涂膜后在温度为  $80^\circ\text{C}$  干燥箱内放置 4 h. 干燥后涂膜的玻璃片置于如图 1 所示的电炉中在不同电压下进行热处理, 热处理过程在  $\text{N}_2$  保护中进行. 热处理温度为  $520^\circ\text{C}$ , 保温时间为 1 h. 施加外电压分别为 0 V, 200 V 和 500 V (经计算后电场强度分别为: 0, 2000 V/cm, 5000 V/cm), 制得的样品分别标记为试样 A、试样 B、试样 C.

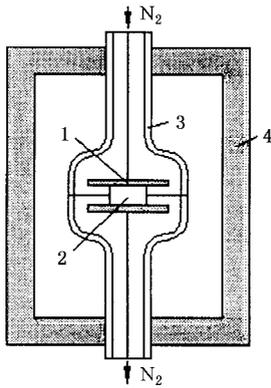


图 1 电场热处理装置

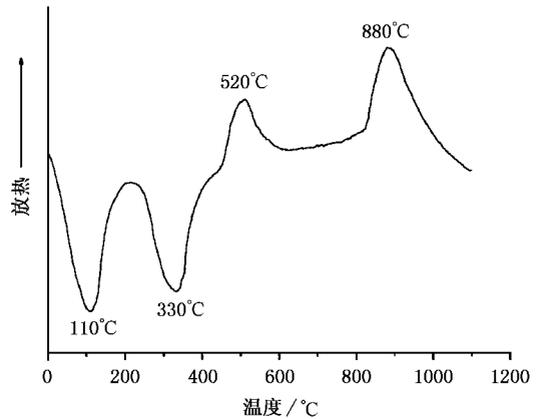
### 2.3. 样品分析

本文中差热分析(DTA)采用 Dupon2100 型差热分析仪,加热速度为 10 K/min;采用英国 Renishaw 公司生产的 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪对薄膜进行拉曼光谱分析;用 D/max-rB 型 x 射线衍射仪对薄膜进行 XRD 分析;用 MAC Picoscan 型原子力显微镜观察薄膜的表面形貌.光催化实验是通过采用 125 W 的主波长为 365 nm 的高压汞灯照射  $\text{TiO}_2$  薄膜来分解水溶液中的甲基橙完成的<sup>[8]</sup>.具体过程为:将制得的  $\text{TiO}_2$  薄膜的玻璃片插入装有 10 ml 浓度为 20 mg/L 的甲基橙水溶液的试管中,试管放在距紫外光源 10 cm 处,用气泵向溶液中通入空气,其流量为 200 ml/min,光催化反应一定时间后,采用 HP8452A 型紫外可见分光光度计测定甲基橙溶液的光降解率.

## 3. 实验结果

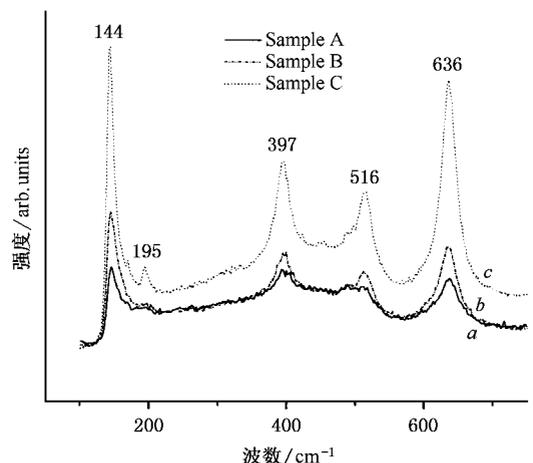
将制备好的溶胶置于 100℃ 的干燥箱中放置 48 h,待溶胶基本全部凝胶化后取出对其进行差热分析. $\text{TiO}_2$  干凝胶 DTA 曲线如图 2 所示.由图中可以看出,在 110℃ 左右有一个较大的吸热峰,这是由于吸附在表面的乙醇和水溶剂挥发引起的.随温度继续升高,在 330℃ 左右又有一个吸热峰.这个吸热峰对应凝胶分子中键的断裂,以及凝胶分子内部的结合水和醇的脱出.DTA 曲线中的另外两个放热峰则分别标志着两个相应的晶型转变的发生.图中在 520℃ 左右的放热峰对应着  $\text{TiO}_2$  从无定形态向锐钛矿相的转变,而在 880℃ 附近的放热峰对应着  $\text{TiO}_2$

### 从锐钛矿相向金红石相的转变.

图 2  $\text{TiO}_2$  干凝胶的差热曲线表 1  $\text{TiO}_2$  两种常见晶型的拉曼光谱标准特征峰<sup>[11,12]</sup>

锐钛矿的标准特征峰/ $\text{cm}^{-1}$	147	198	398	515	640
金红石的标准特征峰/ $\text{cm}^{-1}$	144	235	448	612	

图 3 是对比了经 520℃ 电场热处理后  $\text{TiO}_2$  薄膜的拉曼光谱图.表 1 为锐钛矿相和金红石相的标准拉曼特征谱.从表 1 中可以看出,图 3 中的 144  $\text{cm}^{-1}$ , 195  $\text{cm}^{-1}$ , 397  $\text{cm}^{-1}$ , 516  $\text{cm}^{-1}$ , 636  $\text{cm}^{-1}$  附近的拉曼峰均对应着锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  拉曼光谱的特征峰<sup>[13]</sup>.这样就可以证实了经 520℃ 热处理后的  $\text{TiO}_2$  薄膜中锐钛矿相的存在.锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  属于  $D_{4h}^{19}$  ( $I_{41}/amd$ ) 空间群,每个晶胞中含有两个  $\text{TiO}_2$  分子,拉曼振动模为  $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ <sup>[13]</sup>.图中谱带强度最大的 144  $\text{cm}^{-1}$  附近的拉曼峰对应着  $E_g$  对称类型的 O-Ti-O 变角振动峰,516  $\text{cm}^{-1}$  附近的拉曼峰对应着

图 3 电场热处理后  $\text{TiO}_2$  薄膜的拉曼光谱

两个拉曼活性振动 ( $A_{1g} + B_{1g}$ ) 这个拉曼峰只有在较低的温度下才会分裂成  $507 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) 和  $519 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) 两个特征峰. 如图所示, 曲线 *a* 中虽然已经出现了锐钛矿相的特征峰, 但在  $195 \text{ cm}^{-1}$  附近的  $E_g$  弱峰还没有出现. 这说明  $\text{TiO}_2$  薄膜中虽然已经发生了无定形向锐钛矿相的转变, 但是相转变并不完全, 薄膜的晶化程度并不高. 随着外加电场的引入, 曲线 *b* 中的各 Raman 光谱的特征峰的强度都有所增强, 并且在  $195 \text{ cm}^{-1}$  附近出现了  $E_g$  弱峰. 此现象说明了经过  $520^\circ\text{C}$  电场热处理的  $\text{TiO}_2$  薄膜中锐钛矿相的含量比未引入电场的  $\text{TiO}_2$  薄膜的锐钛矿含量有所增多, 外电场的引入促进了  $\text{TiO}_2$  薄膜中无定形向锐钛矿相的转变. 随着外加电场的进一步增大, 曲线 *c* 中的各锐钛矿的特征峰的强度比曲线 *b* 中又进一步增强, 而且  $195 \text{ cm}^{-1}$  附近的  $E_g$  弱峰也变得十分明显. 由此可见,  $\text{TiO}_2$  薄膜的无定形向锐钛矿相的转变已经基本完成, 此时薄膜已基本为锐钛矿相, 并且锐钛矿相呈现出完整的晶形. 因此我们也可以判断出电场强度的增大促进了  $\text{TiO}_2$  薄膜的无定形向锐钛矿相的转变. 此结论在图 4 所示的石英玻璃基体上制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜 XRD 图中也可以得到验证.

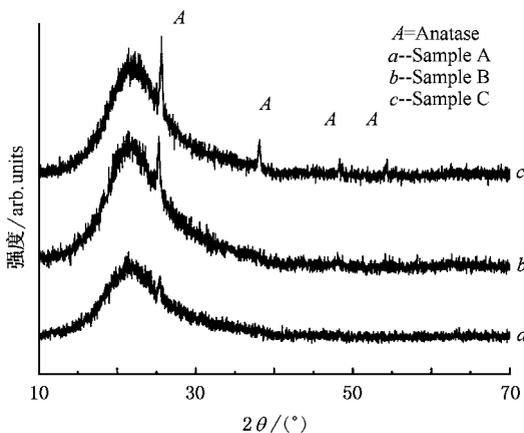


图 4 电场热处理后  $\text{TiO}_2$  薄膜的 x 射线衍射分析谱

这种外电场的引入促进了  $\text{TiO}_2$  薄膜中无定形向锐钛矿相转变现象的发生可以用如下理论来解释:  $\text{TiO}_2$  薄膜从非晶态到锐钛矿的转变是一个变温形核、瞬时长大以及畸变能引发的恒温自催化形核、瞬时长大的转变<sup>[14,15]</sup>. 而变温形核的机制与原子在薄膜中的扩散密切相关, 外电场的引入, 加速了原子在薄膜中的扩散, 而电场强度越大, 原子在薄膜中的扩散也就越容易, 因此外加电场就促进了  $\text{TiO}_2$  薄膜

的形核过程, 也就促进了  $\text{TiO}_2$  薄膜从非晶态到锐钛矿相的转变.

图 5 为通过原子力显微镜观察到的不同电场热处理条件下试样表面微观组织形貌. 图 5(a) 是  $520^\circ\text{C}$  无电场热处理 1 h 后  $\text{TiO}_2$  薄膜表面的显微形貌图, 是由一部分直径在  $100\text{--}120 \text{ nm}$  之间的晶粒组成, 但从图中可以看出晶粒尚未发育完全. 图 5(b) 是  $2000 \text{ V/cm}$  电场  $520^\circ\text{C}$  热处理 1 h 后  $\text{TiO}_2$  薄膜的显微形貌图, 可以看出  $\text{TiO}_2$  薄膜中有更多的晶体析出, 直径为  $120\text{--}140 \text{ nm}$  左右, 晶粒与图 5(a) 中相比已经发育的比较完全, 且致密度也有所改善. 图 5(c) 是  $5000 \text{ V/cm}$  电场  $520^\circ\text{C}$  热处理 1 h 后  $\text{TiO}_2$  薄膜的显微形貌图, 析出物比图 5(b) 的排列更加紧密, 且大小分布比较均匀, 直径为  $120\text{--}150 \text{ nm}$ . 图 5(d) 为试样 C 的原子力立体图, 薄膜表面全部是大小比较均匀的典型的四方晶形, 经计算得到反应薄膜表面粗糙度的 rms 值为  $6.75 \text{ nm}$ .

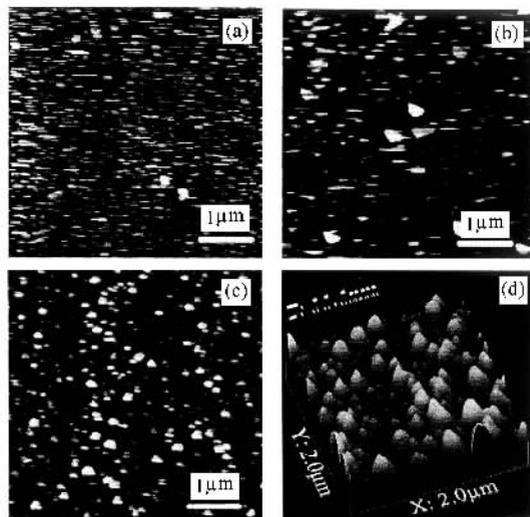


图 5 不同电场热处理条件下的  $\text{TiO}_2$  薄膜表面形貌 (a) 试样 A ( $0 \text{ V/cm}$ ), (b) 试样 B ( $2000 \text{ V/cm}$ ), (c) 试样 C ( $5000 \text{ V/cm}$ ) (d) 试样 C 三维立体图

对  $520^\circ\text{C}$  经电场热处理后的  $\text{TiO}_2$  薄膜进行光催化实验, 测定各甲基橙溶液在  $490 \text{ nm}$  处的吸光度如图 6 所示. 由图中可以看出, 经紫外光照射后的甲基橙溶液的光吸收曲线与原始溶液相差不大, 而经过  $520^\circ\text{C}$  热处理后  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化反应后甲基橙溶液在  $490 \text{ nm}$  处的吸光度有了很大的变化. 经线性回归分析发现, 加入未加电场的  $\text{TiO}_2$  薄膜的光降解率为  $44.3\%$ ,  $2000 \text{ V/cm}$  电场的  $\text{TiO}_2$  薄膜的光降解率为

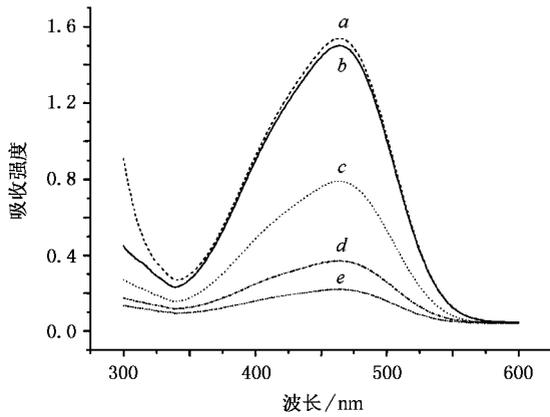


图6 不同条件下甲基橙溶液的光吸收曲线 *a* 原始溶液, *b* 经紫外光照射后溶液, *c* 经试样 A 光催化后, *d* 试样 B 光催化后, *e* 试样 C 光催化后

72.6% 5000 V/cm 电场的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光降解率为

83.3%。由此可以看出,在 520℃ 热处理的条件下,经电场热处理后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性明显高于未加电场的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性,且电场强度越大 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性越高。

## 4. 结 论

1. 采用电场热处理工艺,在玻璃表面成功制备出一层 TiO<sub>2</sub> 薄膜, TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面晶粒大小为 120 nm 左右。

2. 外加电场促进了 TiO<sub>2</sub> 薄膜无定形向锐钛矿相的转变。

3. 在 5000 V/cm 电场下经 520℃ 热处理后的 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有较高的光催化活性,其光催化活性高于普通热处理下获得的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。

[ 1 ] Yu J, Zhao X and Zhao Q 2001 *Mater. Chem. Phys.* **69** 25  
 [ 2 ] Karthikeyan A and Almeida R M 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **274** 169  
 [ 3 ] Chrysicopoulou P, Davazoglou D, Trapalis C and Kordas G 1998 *Thin Solid Films* **323** 188  
 [ 4 ] Zhao K, Zhu F, Wang L F, Meng T J, Zhang B C and Zhao K 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1390 (in Chinese) [ 赵 坤、朱 凤、王莉芳、孟铁军、张保澄、赵 夔 2001 物理学报 **50** 1390 ]  
 [ 5 ] Hu L H, Dai S Y and Wang K J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2135 (in Chinese) [ 胡林华、戴松元、王孔嘉 2003 物理学报 **52** 2135 ]  
 [ 6 ] Huang H, Luo H J and Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1881 (in Chinese) [ 黄 晖、罗宏杰、姚 熹 2002 物理学报 **51** 1881 ]  
 [ 7 ] Song G B, Liu F S, Peng T J, Liang J K and Rao G H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2793 (in Chinese) [ 宋功保、刘福生、彭同江、梁敬魁、饶光辉 2002 物理学报 **51** 2793 ]

[ 8 ] Liu W, Gu X M and Liang K M 1999 *Metall. Mater. Trans. B.* **30** 685  
 [ 9 ] Liu W, Liang K M and Gu X M 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 3455  
 [ 10 ] Liu W, Gu X M and Liang K M 1999 *J. Mater. Res.* **14** 2096  
 [ 11 ] Balachandran U and Eror N G 1982 *J. Solid State Chem.* **42** 276  
 [ 12 ] Wang J Q, Xin B F, Yu H T, Xie Y T, Zhao B and Fu H G 2003 *Chem. J. Chi. Univ.* **24** 1237 (in Chinese) [ 王建强、辛柏福、于海涛、谢玉涛、赵 冰、付宏刚 2003 高等学校化学学报 **24** 1237 ]  
 [ 13 ] Paker J C and Siegel R W 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 943  
 [ 14 ] Shao Y Q, Tang D and Chen S R 2001 *Heat Treat. Metal.* **4** 47 (in Chinese) [ 邵艳群、唐 电、陈士仁 2001 金属热处理 **4** 47 ]  
 [ 15 ] Wang P L and Ding T H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2109 (in Chinese) [ 王培林、丁天骅 2002 物理学报 **51** 2109 ]

# Study on the phase transformation behavior of $\text{TiO}_2$ thin films in an electric field

Zhou Feng Liang Kai-Ming Wang Guo-Liang

( *Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China* )

( Received 26 August 2004 ; revised manuscript received 2 November 2004 )

## Abstract

$\text{TiO}_2$  thin films , which were heat-treated with an applied electric field , were prepared by sol-gel method. The phase transformation behavior of  $\text{TiO}_2$  thin films was studied by differential thermal analysis , atomic force microscopy and Raman spectroscopy respectively. It was indicated that the phase transformation of non-crystalline to anatase could be accelerated with an applied electric field. Studies on photo-catalytic degradation showed that the photo-catalytic activity of  $\text{TiO}_2$  thin films in an applied electric field became higher.

**Keywords** : thin film , crystallization , electric field , titania

**PACC** : 6855 , 8270G , 6150C