

# CeO<sub>2</sub> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 催化剂薄膜的制备与表征

## Preparation and Characterization of CeO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> Catalytic Thin Films

郑树凯, 潘 锋, 王金良, 郝维昌, 张俊英, 王天民  
(北京航空航天大学材料物理与化学研究中心, 北京 100083)

ZHENG Shu-kai, PAN Feng, WANG Jin-liang,  
HAO Wei-chang, ZHANG Jun-ying, WANG Tian-min  
(Center of Materials Physics and Chemistry, School of Science,  
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

**摘要:** 以 Ar 为工作气体, O<sub>2</sub> 为反应气体, 利用射频磁控溅射技术成功地在载玻片上沉积了透明 TiO<sub>2</sub> 催化剂薄膜。同时利用共溅射技术制备了掺杂 CeO<sub>2</sub> 的 TiO<sub>2</sub> 催化剂薄膜。采用 X 射线衍射 (XRD)、Raman 光谱、UV-VIS-NIR 分光光度计、原子力显微镜 (AFM) 对薄膜进行了结构和形貌表征。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 薄膜; CeO<sub>2</sub> 掺杂; 共溅射

中图分类号: TG 146.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 11-0022-03

**Abstract:** Transparent TiO<sub>2</sub> thin films have been successfully deposited onto microscope glass slides by radio frequency magnetron sputtering using Ar and O<sub>2</sub> as the working and reactive gases, respectively. Then CeO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> catalytic thin films were prepared by the co-sputtering method. The films were characterized using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, UV-VIS-NIR spectrophotometer and atom force microscope technologies.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> thin film; CeO<sub>2</sub> doping; co-sputtering

TiO<sub>2</sub> 以其独特的化学物理性质, 广泛地应用于涂料、油漆、陶瓷、化妆品等领域。同时 TiO<sub>2</sub> 还具有抗菌除臭、降解有机污染物、亲水亲油等催化功能, 成为目前研究的热点。将 TiO<sub>2</sub> 应用于空气净化和水净化的报道屡见不鲜, 但大多数研究应用 TiO<sub>2</sub> 粉末的悬浮液, 使用后催化剂难以回收再利用, 造成催化剂流失。制备固定化薄膜可以解决这个难题, 并引起了越来越多科研工作者的关注, 已经成功地将 TiO<sub>2</sub> 附着在玻璃、陶瓷、石英管、丝网等载体上<sup>[1]</sup>。

为了提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能, 将稀土金属离子掺杂到 TiO<sub>2</sub> 的晶格中, 从而构成光生电子或空穴的捕获中心, 有效地延长光生电子和空穴的寿命, 使它们有充分长的存在时间与吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面的污染物进行反应, 从而达到消除污染的目的。掺杂 Ce 离子是一种有效的方法, 因为 Ce 为过渡族金属, 它可以以 Ce<sup>4+</sup>, Ce<sup>3+</sup> 与 Ce<sup>2+</sup> 价态存在<sup>[2]</sup>, 提供有利的氧化还原电势陷阱, 成为 TiO<sub>2</sub> 光致电子、空穴的陷阱。将 CeO<sub>2</sub> 掺杂入 TiO<sub>2</sub> 的晶格中, 可以有效地提高其光催化性能。

本研究利用射频磁控溅射技术成功地在载玻片衬底上沉积了掺杂及未掺杂 CeO<sub>2</sub> 的 TiO<sub>2</sub> 催化剂薄

膜。并利用 XRD、Raman 光谱、透射光谱以及 AFM 对其进行了结构与形貌表征。

## 1 实验方法

利用沈阳真空仪器厂生产的 JGP-350C 型超高真空多靶磁控溅射仪沉积薄膜。靶材是金属 Ti 靶, 纯度为 99.99%, 直径为 60mm。本底真空达到  $8 \times 10^{-4}$  Pa 后, 充入 Ar (99.999%) 气溅射清洗靶的表面, 当辉光从红色变为蓝紫色时表明靶表面的氧化层已经除去。然后充入氧气开始沉积薄膜。Ar (99.999%) 和 O<sub>2</sub> (99.999%) 的流量比用气体质量流量计控制恒定, 分别为 50cm<sup>3</sup>/min 和 5cm<sup>3</sup>/min。射频功率为 250W, 沉积时间为 3h。

为了制备掺杂 CeO<sub>2</sub> 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 使用电钻在钛靶的辉光腐蚀圈内附近, 以靶的中心为圆心, 等间距钻了四个直径为 3mm 的洞。溅射 TiO<sub>2</sub> 薄膜时, 每次用 CeO<sub>2</sub> 粉末填充一个洞从而获得不同掺杂 CeO<sub>2</sub> 含量的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 分别用 1CeO<sub>2</sub>, 2CeO<sub>2</sub>, 3CeO<sub>2</sub> 与 4CeO<sub>2</sub> 表示填充洞的个数。掺杂的沉积参数与溅射沉积 TiO<sub>2</sub> 的参数相同。

利用 D/max 2200 型 X 射线衍射仪对薄膜的结构进行了测试; 利用 JY-T64000 型拉曼光谱仪对样品进行 Raman 散射实验; 利用 HL 型原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行了观测; 薄膜的透射光谱利用 Lambda-9 分光光度计测量。

2 结果与讨论

本研究的目的是沉积锐钛相的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。通过大量工艺摸索, 选择了实验中所介绍的工艺参数。图 1 是未掺杂及不同掺杂 CeO<sub>2</sub> 含量的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱。从图中可以看出, 纯 TiO<sub>2</sub> 的薄膜在 25.260° 出现了锐钛相的特征峰 (101), 同时在别的位置还出现了锐钛相的其它峰。可以认为, 在以上的沉积条件下, 获得了锐钛相的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。现在普遍认为在 TiO<sub>2</sub> 的三种晶相中, 板钛矿相的 TiO<sub>2</sub> 基本上没有光催化活性, 而锐钛相的光催化活性比金红石相较强<sup>[3]</sup>。这是因为光催化性能与光生载流子的寿命成正比, 锐钛相的禁带宽度比金红石相的要宽大约 0.1eV, 光生载流子的寿命正比于禁带宽度, 所以禁带宽度大的锐钛相具有较强的光催化活性。

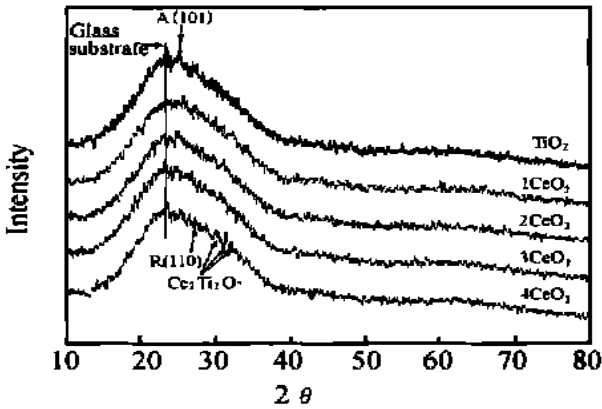


图 1 掺杂 CeO<sub>2</sub> 及未掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the CeO<sub>2</sub>-doped and un-doped TiO<sub>2</sub> thin films

随着逐渐掺入 CeO<sub>2</sub>, 出现在 XRD 上的锐钛相 (101) 峰逐渐消失。当共溅射 CeO<sub>2</sub> 为 4 个洞时, 对应的峰为金红石的 (110) 面 (PDF21-1276), 这是金红石相的最强峰。同时还发现出现了 Ce<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的三个峰 (PDF47-0667), 这三个峰的位置已经在图中标出。出现这种现象的原因, 我们认为可以归因于以下两点: 1) 制备的薄膜厚度很薄, 所以常规 XRD 测试不会出现很强的衍射峰, 甚至不会出现衍射峰; 2) 当掺杂少量 CeO<sub>2</sub> 时, 掺入的 CeO<sub>2</sub> 阻止了 TiO<sub>2</sub> 颗粒的生长, 所以 XRD 的峰出现宽化, 应有的峰被背底掩盖。随着掺杂量的增加, 颗粒逐渐又变大, 形成新的固溶体并析出 TiO<sub>2</sub>, 同时有 TiO<sub>2</sub> 出现从锐钛相向金红石相的相

转变。

图 2 是样品的 Raman 光谱图。从图中可以确认的 TiO<sub>2</sub> 的峰分别在 146.76cm<sup>-1</sup>, 398.09cm<sup>-1</sup>, 521.77cm<sup>-1</sup>, 638.75cm<sup>-1</sup>, 这四个非常明显的峰显示了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 特征。与 XRD 的结果是一致的。但是与单晶锐钛相的 TiO<sub>2</sub> 相比, 峰位有所移动。随着 CeO<sub>2</sub> 掺杂入后, 薄膜的 398.09cm<sup>-1</sup>, 521.77cm<sup>-1</sup>, 638.75cm<sup>-1</sup> 三个峰消失, 而显示锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 特征的 146.76cm<sup>-1</sup> 最强峰的强度逐渐降低直至消失。这说明, 随着掺杂 CeO<sub>2</sub> 的量的增大, TiO<sub>2</sub> 薄膜中分子的对称性逐渐遭到破坏, 从而失去 Raman 活性。同时发现当共溅射 CeO<sub>2</sub> 为 4 个洞时, 在 579cm<sup>-1</sup> 附近出现了一个宽化的鼓包, 造成这种现象原因还有待进一步研究。

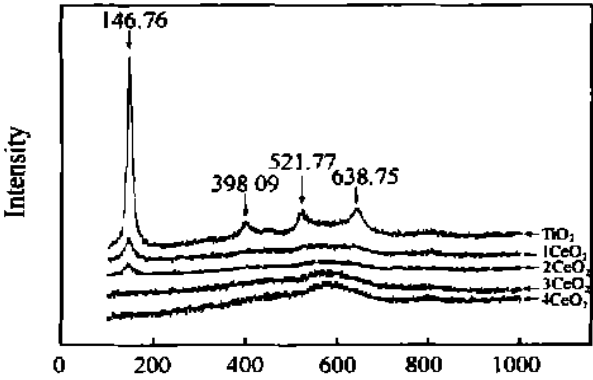


图 2 掺杂 CeO<sub>2</sub> 及未掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectra of the CeO<sub>2</sub>-doped and un-doped TiO<sub>2</sub> thin films

图 3 是 TiO<sub>2</sub> 薄膜及掺杂 CeO<sub>2</sub> 以后薄膜的透射光谱图。掺杂 CeO<sub>2</sub> 以后, 薄膜的吸收边有一定程度的

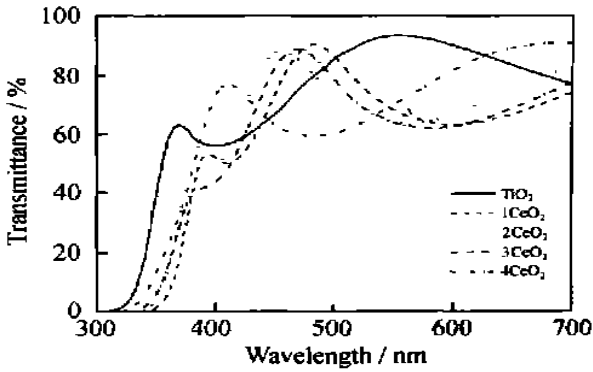


图 3 掺杂 CeO<sub>2</sub> 及未掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的透射光谱

Fig. 3 Transmittance spectra of the CeO<sub>2</sub>-doped and un-doped TiO<sub>2</sub> thin films

红移。在可见光范围内,薄膜的透光度很高,平均透过率约为 80%。出现的波纹是由于在玻璃和薄膜界面光的共振造成的。一般说来,当入射光照射到薄膜表面时,会有一部分光从薄膜表面反射回来,同时有一部分光穿透薄膜,到达薄膜和玻璃的界面。在玻璃和薄膜的界面上,有一部分光从玻璃表面反射到薄膜中,同时有一部分光又穿透玻璃而进入分光光度计的探测器。当满足一定条件时,反射光和透过光会发生共振,从而出现光强的增大和减小,表现出类似正弦波的波纹。当光的波长减小到 400nm 以下时,薄膜对光表现出强的吸收。这是由于薄膜中电子的跃迁造

成的。当大于或等于  $\text{TiO}_2$  禁带宽度的光子照射薄膜时,电子将从价带跃迁到导带,全部吸收了光子的能量,从而对光表现出很强的吸收。同时由于薄膜中表面缺陷以及体缺陷的存在,小于禁带宽度的光子也可以引起电子的跃迁,这表现在薄膜的吸收光谱上有一个带边。

图 4a—d 分别为不同掺杂  $\text{CeO}_2$  含量的原子力显微形貌。扫描范围为  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 。从图中可以看出,随着掺杂含量的增加,薄膜的表面逐渐变得粗糙,并且颗粒逐渐变大。这说明少量掺杂可以抑制薄膜颗粒的长大。

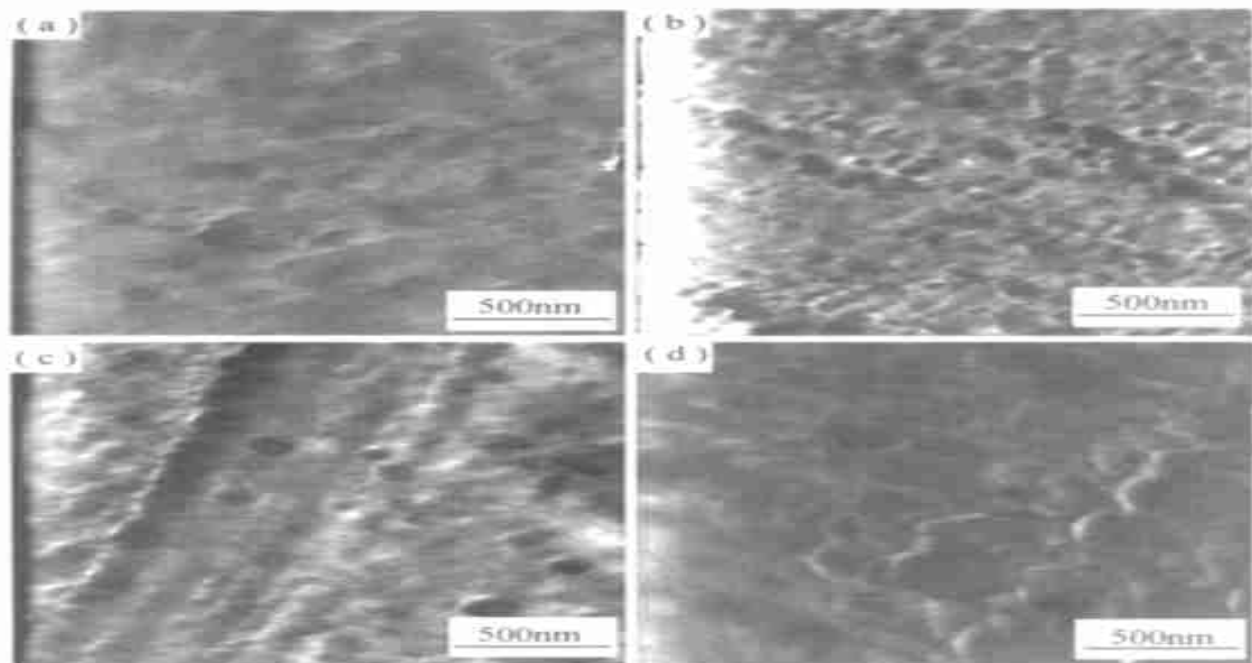


图 4  $\text{CeO}_2$  掺杂  $\text{TiO}_2$  的 AFM 图像

Fig. 4 AFM images of the  $\text{CeO}_2$ -doped  $\text{TiO}_2$  thin films

(a) 1 $\text{CeO}_2$ ; (b) 2 $\text{CeO}_2$ ; (c) 3 $\text{CeO}_2$ ; (d) 4 $\text{CeO}_2$

### 3 结论

利用磁控溅射技术成功地沉积了锐钛矿相的  $\text{TiO}_2$  光催化薄膜。利用共溅射技术对其进行了  $\text{CeO}_2$  掺杂。发现随着  $\text{CeO}_2$  掺杂量的增加,薄膜中出现  $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , 并且可能伴随有锐钛相向金红石相的相转变,薄膜中的颗粒逐渐变大。掺杂量增加后,薄膜的 Raman 光谱的特征峰的个数减少,最强峰的强度逐渐减小并且最终消失。所有样品都在可见光范围表现出了良好的透光性。

#### 参考文献

[1] 王辉耀. 净化环境新型材料—半导体光催化薄膜的研究 [D]. 兰州大学, 1998.

[2] 岳林海. 稀土元素掺杂二氧化钛催化剂光降解久效磷的研究 [J]. 上海环境科学, 1998, 17 (9): 17—19.

[3] M R Hoffmann, S T Martin, et al. Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69—96.

基金项目: 国家自然科学基金 (59982002); 北师大射线束技术与材料改性教育部重点实验室基金资助; 北京市科技新星资助计划 (B 类, No. H020821250190)

收稿日期: 2003-04-02; 修订日期: 2003-08-25

作者简介: 郑树凯 (1974—), 男, 河北安国人, 博士。主要从事  $\text{TiO}_2$  光催化薄膜的研究, 联系地址: 北京航空航天大学材料物理与化学研究中心 (100083)。