

稀土元素掺杂 TiO₂ 薄膜的制备及其光学性能研究

Preparation of TiO₂ Films Doped with Rare-earth Elements
and Its Optical Property

崔旭梅, 黄载春, 陈孝娥

(攀枝花学院 钒钛材料省级工程技术研究中心, 四川 攀枝花 617000)

CUI Xu-mei, HUANG Zai-chun, CHEN Xiao-e

(Engineering Technology Research Center of Vanadium-Titanium

Materials of Sichuan Province, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备得到 Y³⁺ 和 Ho³⁺ 掺杂的 TiO₂ 薄膜, XRD 分析表明薄膜结晶性能良好, 具有锐钛矿晶型。薄膜表面 AFM 分析表明, 薄膜的晶粒具有纳米尺寸。采用紫外-可见分光光度计对掺杂和未掺杂的 TiO₂ 薄膜进行紫外-可见吸收光谱分析, 表明 Y³⁺ 和 Ho³⁺ 掺杂的 TiO₂ 薄膜在紫外光区吸光度有所提高, 同时在可见光区光吸收范围出现了红移, 相同掺杂浓度的 Y³⁺ 和 Ho³⁺ 掺杂的 TiO₂ 薄膜, 前者在 400~450nm 的可见光区具有更高的吸光度。

关键词: 稀土掺杂; TiO₂ 薄膜; 溶胶-凝胶法; 光学性能

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)12-0055-03

Abstract: TiO₂ films doped with Y³⁺ and Ho³⁺ ions were prepared with sol-gel method. X-ray diffraction analysis showed that the films crystallized well with anatase crystalline. AFM analysis showed the films had nanocrystallines. UV-Vis absorption analysis of the films indicated that the films doped with Y³⁺ and Ho³⁺ ions had higher absorbance in UV district, and the films had a red-shift of absorption edge in visible district, the films doped with Y³⁺ ion had higher absorbance than the films doped with Ho³⁺ ion with the same ion concentration.

Key words: rare-earth element doping; TiO₂ film; sol-gel method; optical property

近年来, TiO₂ 以其优良的光催化活性、良好的化学稳定性和热稳定性、无二次污染、无刺激性、安全无毒等特点, 在光催化领域引起了广泛的研究兴趣^[1,2]。同 TiO₂ 粉体相比, TiO₂ 薄膜是负载在玻璃、陶瓷和金属等不同的基材上, 因此催化剂更易于回收^[3-5]。

然而, TiO₂ 光催化剂因其带隙较宽, 大部分太阳光不能得到利用, 催化活性不够高。而稀土元素 (RE) 存在多化合价, 在 TiO₂ 中掺入少量稀土元素有利于光生电子和空穴的分离, 提高其离子效率^[6]。此外, 掺杂稀土元素后, TiO₂ 吸光范围有望向可见光区拓宽, 从而提高 TiO₂ 的光催化活性, 因此稀土掺杂 TiO₂ 薄膜材料具有研究价值。本工作采用溶胶-凝胶法和提拉的方式制备了稀土 Y³⁺ 和 Ho³⁺ 掺杂和无掺杂的 TiO₂ 薄膜, 并研究了稀土元素的掺杂对薄膜光学性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料

分析纯的钛酸四丁酯 (Ti (OC₄H₉)₄)、无水乙醇、

二乙醇胺、硝酸和稀土氧化物 (Y₂O₃, Ho₂O₃, 纯度为 99.99%)。

1.2 薄膜制备

准确量取钛酸四丁酯, 在强烈搅拌下将其缓慢倒入无水乙醇中, 用二乙醇胺做抑制剂。搅拌 30min 后, 向其中加入用硝酸溶解的稀土氧化物溶液, 继续搅拌, 最后得到稀土掺杂的 TiO₂ 溶胶。稀土掺杂量为 0.05%~0.1% (摩尔分数, 下同)。实验采用光学载玻片作为基片, 用提拉的方法进行前驱膜的涂覆。为了得到一定厚度的 TiO₂ 薄膜, 采用多次涂覆的办法。湿膜在 100℃ 下干燥 10min 后, 再进行下一次前驱膜涂覆。最后一层前驱膜涂覆好之后马上放入马弗炉内进行热处理, 热处理温度控制在 400~550℃ 之间, 保温时间为 1h, 然后随炉冷却, 得到一系列的 TiO₂ 薄膜。

1.3 结构和性能分析

采用 ADVANCED-8 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对所制备的 TiO₂ 薄膜进行 X 射线衍射 θ ~2 θ 扫描而作结构和成分分析; 用 VEGA II XMH 扫描电镜 (SEM) 进行薄膜微观结构与表面形貌的观察; 用原子力显微镜

(AFM)对薄膜进行表面分析;利用 722 型紫外-可见分光光度计对 TiO₂薄膜进行紫外-可见吸收光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 掺杂 TiO₂薄膜的结构分析

为了分析掺杂 TiO₂薄膜的成分和结晶形态,对在不同温度下制备得到的掺杂 TiO₂薄膜进行了 XRD 分析。其中不同温度下制备得到的 Y³⁺ 掺杂浓度为 1% 的 TiO₂薄膜的 XRD 的 $\theta \sim 2\theta$ 扫描图谱如图 1 所示。从中可以看出 400℃下得到的 TiO₂薄膜为无定形态,此时图 1 中 a 曲线只出现了玻璃的非晶峰,表明此时薄膜还没有结晶。当热处理温度在 500℃的时候,如图 1 中 b 曲线,出现了锐钛矿型 TiO₂的(101)和(200)衍射峰。把热处理温度继续上升到 550℃的时候出现的结晶峰更为明显。

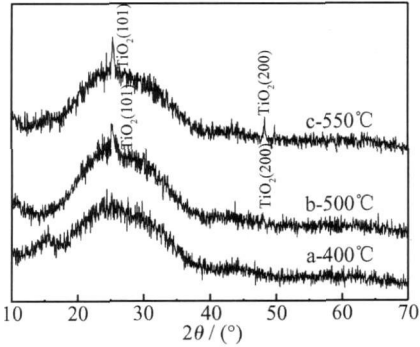


图 1 不同温度下制备得到的 Y³⁺ 掺杂 TiO₂薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ films doped with Y³⁺ with different annealing temperatures

图 2 是在温度为 400, 500℃和 550℃情况下制备得到的 Ho³⁺ 掺杂 TiO₂薄膜的 X 射线衍射 $\theta \sim 2\theta$ 扫

描图谱。由图 2 可以看出,在 500℃及以下温度制备得到的 Ho³⁺ 掺杂 TiO₂薄膜仍为无定型结构,薄膜没有结晶。此后,随着温度的升高,在 550℃时就开始出现了锐钛矿型 TiO₂的(101)和(200)结晶峰,表明此时的 TiO₂主要是以锐钛矿型 TiO₂的形式存在。

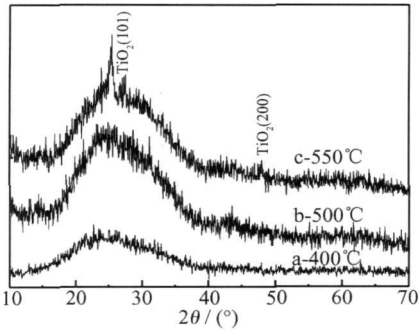


图 2 不同温度下制备得到的 Ho³⁺ 掺杂 TiO₂薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of TiO₂ films doped with Ho³⁺ with different annealing temperatures

对制备得到的 TiO₂薄膜进行表面形貌和晶粒尺寸分析,首先采用 SEM 对薄膜进行了表面形貌观察。由图 3a 可见,除了观察到表面的局部划痕之外,发现薄膜的表面很平整,由于 TiO₂晶粒尺寸太小,所以看不清晶粒。所以继而对 TiO₂薄膜表面进行了 AFM 表面形貌分析,图 3b 为 500℃下制备得到的 Y³⁺ 掺杂 TiO₂薄膜的 AFM 表面形貌图像。由图 3 可见在本实验条件下制备得到的 TiO₂薄膜晶粒为球形,而且晶粒尺寸在 100nm 以内。而纳米量级的 TiO₂薄膜存在纳米效应,能表现出很好的光催化活性,具有很好的应用前景。薄膜表面突出的地方和低洼的地方高度差接近 10nm,这一高度差能扩大 TiO₂薄膜的表面积,对于提高薄膜的光催化活性也是很有帮助的。

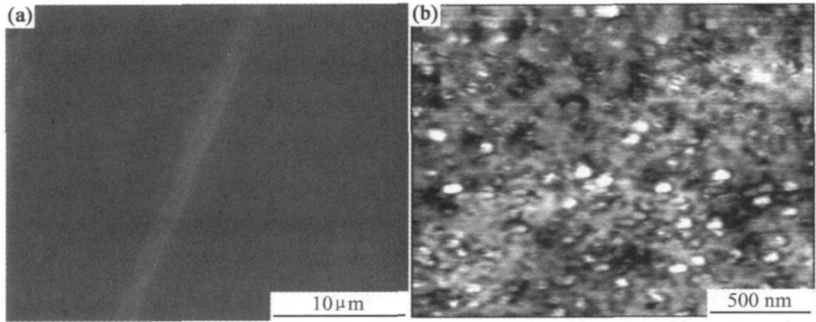


图 3 在 500℃下制备得到的 Y³⁺ 掺杂 TiO₂薄膜的表面形貌 (a)SEM 图像; (b)AFM 图像

Fig. 3 Surface morphology of typical TiO₂ films doped with Y³⁺ at 500℃ (a) SEM ; (b) AFM

2.2 掺杂 TiO₂薄膜的紫外-可见吸收光谱分析

为了分析稀土元素掺杂对 TiO₂薄膜的紫外-可见

光的吸收性能,用紫外-可见分光光度计对制备得到的 Y³⁺ 掺杂的 TiO₂薄膜进行紫外-可见吸收光谱分析,从

图 4a 中可以看出 Y³⁺ 掺杂过后的 TiO₂ 薄膜, 吸收光明显的出现了红移, 而在紫外光区, Y³⁺ 掺杂 TiO₂ 薄膜吸光度也明显高于未掺杂的 TiO₂ 薄膜。由图 4a 可知, 在可见光区, 掺杂后的 TiO₂ 薄膜的吸光度也高于未掺杂的 TiO₂ 薄膜。说明掺杂过后的 TiO₂ 薄膜比未掺杂 Y³⁺ 的 TiO₂ 薄膜对太阳能的利用率得到显著的提高。从不同的浓度来比较, 在波长为 400~450nm 的可见光区, Y³⁺ 掺杂浓度为 1% 的 TiO₂ 薄膜吸光能力

力要高于掺杂浓度为 0.5% 的 TiO₂ 薄膜。

图 4b 为不同稀土掺杂得到的 TiO₂ 薄膜的紫外-可见吸收光谱分析, 从中可以看出 Ho³⁺ 掺杂的 TiO₂ 薄膜在紫外光区的吸光能力和没有掺杂的 TiO₂ 薄膜相比也有所提高, 同时在可见光区光吸收范围出现了红移, 光的吸收向长波方向有所扩展。另外在波长为 400~450nm 的可见光区, Ho³⁺ 掺杂的 TiO₂ 薄膜的吸光能力没有 Y³⁺ 掺杂的 TiO₂ 薄膜强。

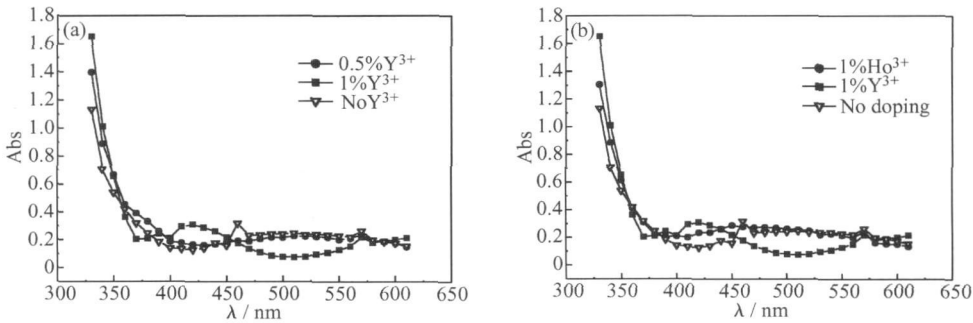


图 4 TiO₂ 薄膜的紫外-可见光吸收曲线 (a) 不同浓度 Y³⁺ 掺杂; (b) 不同的稀土掺杂

Fig. 4 UV-Vis spectra of the TiO₂ films (a) different concentration of Y³⁺; (b) different rare-earth elements

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶的方法制备得到了 Y³⁺ 和 Ho³⁺ 掺杂的锐钛矿型 TiO₂ 薄膜, 薄膜结晶性能良好, 薄膜的晶粒尺寸在 100nm 以内。

(2) Y³⁺ 和 Ho³⁺ 掺杂的 TiO₂ 薄膜在紫外光区的吸光度有所提高, 同时在可见光区光吸收范围出现了红移, 相同掺杂浓度的 Y³⁺ 和 Ho³⁺ 掺杂的 TiO₂ 薄膜, 前者在 400~450nm 的可见光区具有更高吸光度。

参考文献

[1] ZHAO Xu, LIU Man-hong, ZHU Yong-fa. Fabrication of porous TiO₂ film via hydrothermal method and its photocatalytic performances[J]. Thin solid films, 2007, 515(18): 7127- 7134.

[2] YAO HSIAOCHIANG, TSIA TUCHENG, HUANG CHUEHJUNG, et al. Effect of annealing on the Sn-doped TiO₂ films prepared by DC/RF cosputtering[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(12): 284- 290.

[3] CHEN Yong-jun, DIONYSIOU DIONYSIOS D. Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity

of thick TiO₂ films coated on stainless steel[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 69(1- 2): 24- 33.

[4] 邹博, 吴凤清, 阮圣平, 等. 纳米 TiO₂ 薄膜的制备及其紫外光吸收性能的研究[J]. 功能材料, 2004, 35(5): 618- 620.

[5] ZHOU Li-jun, YAN Shan-shan, TIAN Bao-zhu, et al. Preparation of TiO₂-SiO₂ film with high photocatalytic activity on PET substrate[J]. Materials Letters, 2006, 60(3): 396- 399.

[6] ZHANG Zong-wei, FAN Jun, ZHANG Qin, et al. Characterization and photocatalytic activity of lanthanon-doped nano-TiO₂ [A]. YANG L, WEN S, CHEN Y, et al. Proceedings of SPIE-the International Society for Optical Engineering[C]. USA: SPIE-Int Soc Optical Engineering, 2006.

基金项目: 四川省青年科技基金资助项目 (08ZQ026-067); 攀枝花市重点科技基金资助项目 (2007CY-G-7-3); 攀枝花学院预研基金资助项目 (Y2006-08)

收稿日期: 2008-04-18; 修订日期: 2008-08-22

作者简介: 崔旭梅 (1975-), 女, 博士, 副教授, 主要从事钛功能材料的研究, 联系地址: 攀枝花学院材料工程学院 (617000)。E-mail: cuixumei@163.com