

退火工艺对二氧化钛薄膜光催化性能的影响

张哲朋, 禹 彪, 周晨露, 范海波, 郑新亮, 姚合宝

(西北大学, 陕西 西安 710069)

摘 要: 利用磁控溅射法制备得到二氧化钛薄膜, 将薄膜在高温管式炉中分别进行退火, 利用 XRD、AFM 和紫外-可见光谱仪研究了不同温度下退火前后薄膜的晶相结构、光学性能和光催化性能。结果表明, 随着退火温度的升高二氧化钛的晶相由锐钛矿向金红石转变, 600 °C 时为两相共存, 表面颗粒大小也会有相应变化, 锐钛矿相表现出了更好的光催化性能。

关键词: TiO₂ 薄膜; 光催化; 退火; 锐钛矿; 金红石

中图分类号: O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X(2015)11-2913-05

二氧化钛因其催化效率高、化学稳定性好等优点一度成为最具潜力的绿色环保催化剂之一^[1,2]。在紫外光照下二氧化钛可以将有机物部分降解为 CO₂、H₂ 以及无害的无机阴离子, 达到处理有机污染物的目的^[3,4]。二氧化钛常见 3 种物相为: 锐钛矿、板钛矿和金红石, 不同物相具有不同的光催化效果且在温度较高时锐钛矿和板钛矿会向金红石相转变, 因此探究不同温度退火对二氧化钛物相及其光催化效果的影响具有重要的意义^[5,6]。本实验采用磁控溅射法在石英衬底上制备得到了锐钛矿纳米薄膜, 经高温管式炉退火后利用 XRD 对物相变化进行了分析, 并在紫外光照下催化降解甲基橙来研究退火对光催化性能的影响。

1 实 验

样品制备过程如下: (1) 靶材的制备; (2) 磁控溅射制备薄膜; (3) 高温管式炉退火。第一步, 称量纯度大于 99.99% 的锐钛矿相二氧化钛粉末 40 g, 用鼓风干燥箱在 200 °C 下干燥 12 h 后, 置于行星式球磨机中研磨 40 min, 再经压片机将粉末压成直径为 60 mm、厚度为 4 mm 的靶坯, 最后在 HTL1100-80 型真空管式炉中以 500 °C 高温烧结 2 h 定型。第二步, 利用 DPG160 型磁控溅射仪在超声清洗后的石英衬底上溅射薄膜样品, 条件采用衬底温度 350 °C、溅射功率 175 W、Ar 气流量 30 mL/min、溅射室压强 1.5 Pa、以及背景真空度 1.9×10^{-4} Pa, 溅射时间为 3 h。第三步, 将薄膜样品放置于 HTL1100-80 型高温管式炉中分别在 500、600、700、800、900 °C 退火 1 h, 退火气氛

为空气、升温速率为 8 °C/min、降温速率约为 1 °C/min。葛

利用 X 射线衍射仪 (D/Max2550VB+/PC 型, 由日本 Rigaku 公司生产, Gu K α 源, 波长 0.154 06 nm, 管电压 40 kV) 分析样品的晶体质量和晶相组成。用北京普析通用仪器有限责任公司制造的 TV-1900 双光束紫外可见分光光度计 (Ultraviolet-Visible spectrophotometer, UV-Vis) 测试薄膜的 UV-Vis 透过谱和光催化甲基橙溶液的吸收谱。用 Bruker 公司的研发的 Dimension Icon SPM Training 型原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行检测, 并计算表面粗糙度和表面积。

2 结果与分析

2.1 XRD 检测结果与分析

大量研究表明, 退火温度对薄膜的晶相有很大的影响, 过高的温度会使二氧化钛薄膜的晶相向金红石相转化^[5-7]。实验检测得到了所有样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示, 经过与标准的 TiO₂ 锐钛矿和金红石相 X 射线衍射图谱对照, 在图中标明了各个特征峰的位置。

图 1a 为沉积态 TiO₂ 薄膜的 X 射线衍射谱, 在 350 °C 的石英衬底上直接溅射得到, 未经过退火处理 (后文图标中用 UA 表示该样品)。从谱图中可以观察到锐钛矿相的特征峰: (101)、(004)、(002) 峰, 说明沉积态的 TiO₂ 薄膜本身为锐钛矿相结构, 从衍射峰较宽的半高宽值可以看出 TiO₂ 薄膜的晶体质量较差。

图 1b 为 500 °C 下退火之后的样品 X 射线衍射谱,

收稿日期: 2015-04-18

基金项目: 国家基础人才培养基金(J0103); 国家自然科学基金(11204238); 陕西省自然科学基金(2011JQ6015); 陕西省教育厅研究专项基金(09JK740); 国家级大学生创新创业训练计划(201210697024)

作者简介: 张哲朋, 男, 1993 年生, 硕士, 西北大学物理学院, 陕西 西安 710069, E-mail: zhangzhp@yeah.net

从中可观察到在 500 °C 退火后得到的依然是锐钛矿相的 TiO₂ 薄膜, 且(101)峰和(004)峰变得更加尖锐, 说明 500 °C 退火后锐钛矿相 TiO₂ 薄膜的晶体质量得到进一步提高。图 1c 为 550 °C 退火之后的样品, 在此退火条件下, 锐钛矿相的(101)峰变弱, (200)峰已经消失, 在金红石相的(110)峰处出现了微弱的衍射增强, 表明了不明显的晶相变化。如图 1d 所示, 600 °C 退火后, 锐钛矿相已经明显开始向金红石相转变且形成了锐钛矿与金红石共存的混合相。既有锐钛矿又有金红石的 TiO₂ 薄膜的锐钛矿相相对于金红石相的质量分数可以利用下式算出^[8]:

$$W_A / W_R = \left(1 + \frac{1.265 I_R}{I_A} \right)^{-1} \quad (1)$$

其中: I_A 是锐钛矿相最强衍射峰强度, I_R 是金红石相最强衍射峰强度。计算结果表明: 500 °C 退火后的 TiO₂ 薄膜中锐钛矿的质量分数为 100%; 600 °C 退火后的 TiO₂ 薄膜中锐钛矿的质量分数为 30.98%; 同理可以对 700 °C 退火温度下薄膜中 TiO₂ 锐钛矿相的质量分数进行计算为 29.97%; 当退火温度在 800 °C 以上时, 锐钛矿相的质量分数为 0, 锐钛矿全部转变为金红石相。

利用谢乐公式^[9]通过 XRD 衍射峰的半高宽计算得到了所有样品在各自特征峰对应晶面上的晶粒尺寸, 结果见表 1。比较沉积态的薄膜和 500 °C 退火的

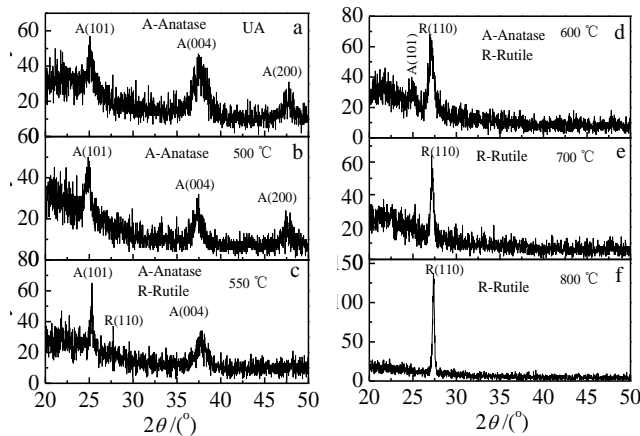


图 1 各样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of TiO₂ thin films unannealed (UA) (a) and annealed at 500 °C (b), 550 °C (c), 600 °C (d), 700 °C (e), 800 °C (f), and 900 °C (g)

表 1 不同样品的晶粒尺寸

Table 1 Crystallite size of TiO₂ thin films deposited at 350 °C (UA) and annealed at 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, and 900 °C

Annealing temperature/°C	2θ/(°)	FWHM/(°)	Crystallite size/nm
UA	25.11	0.63	13.77
500	24.82	0.47	18.32
600	27.11	0.67	13.13
700	27.22	0.38	23
800	27.39	0.14	64.18
900	27.4	0.14	64.19

薄膜发现, 退火后薄膜锐钛矿 (101) 峰位有所减小, 这可以看作是溅射薄膜时残余的应力在高温退火过程中得到释放, 晶面间距有所增大造成的, 同时 500 °C 退火的样品晶粒尺寸较大, 说明退火后锐钛矿相的晶粒尺寸变大、结晶质量变好, 这与图 1b 的 (101) 峰的变化一致。在 600 °C 退火后样品中锐钛矿相处于向金红石转变的过程, 且新生长了金红石相的晶粒, 所以晶粒尺寸有所减小。当温度高于 600 °C 后继续增加, 金红石相结晶度越来越高反应在了晶粒尺寸的大幅度增加。

2.2 原子力显微镜 (AFM) 检测结果与分析

图 2 是沉积态的未退火 TiO₂ 薄膜和不同温度下退火 TiO₂ 薄膜的原子力显微镜照片。由图 2 可见: 沉积态的 TiO₂ 薄膜表面颗粒小而均匀, 排列密集, 表面起伏较小。这与 XRD 中晶粒尺寸较小相吻合; 500 °C 退火的样品表面相对于未退火的样品颗粒增大且表面起伏变化明显。当退火温度达到 600 °C 时, 薄膜表面在密集的颗粒上生长出了更大的颗粒, 且随着温度的升高大颗粒逐渐增大, 表面起伏变得更加明显, 在 900 °C 时出现了棱角分明的固体结晶形状。

通过更大范围(5 μm×5 μm)观察 900 °C 退火样品 (图 2g), 可以清晰的看到薄膜表面横纵生长的长条状的晶粒, 这与 XRD 中衍射峰高而尖锐完全吻合。原子力显微镜照片说明了随着退火温度的升高可以使薄膜的结晶性能明显得到提高。

2.3 薄膜的透过谱结果与分析

图 3 为沉积态薄膜和退火之后的薄膜的透过谱。薄膜在 400~800 nm 之间的平均透过率列在表 3 中, 结果说明随着退火温度的升高薄膜透过率逐渐减小, 退火温度为 900 °C 时甚至减小到了 45.57%, 光干涉波动也逐渐减弱。利用肉眼观察薄膜也发现当退火温度在 800 和 900 °C 时, 薄膜呈现出白色。这种现象可以利用折射率的变化和薄膜的表面纳米颗粒的量子尺寸效应解释: 随着退火温度升高, 薄膜变得更加致密、颗粒增大

使光反射增强，从而使得透过率减小；根据 Rayleigh 光散射定律^[10]：

$$I = \frac{24\pi^3 c v^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right) I_0 \quad (2)$$

其中， I 为散射光强； c 为单位体积中的质点数； v 为单个粒子的体积； λ 为入射波长； n_1 为分散介质的折射率； n_2 为分散相的折射率； I_0 为入射光强。金红石相折射率(2.72)比锐钛矿相折射率(2.50)大^[11]。因此当温度在 600 °C 以上时，薄膜中锐钛矿相转化为金红石相，光散射强大变大，从而减小了透过率。

TiO₂ 是间接半导体，薄膜的光学带隙宽度可由如下关系式确定^[12]：

$$ahv = A(hv - E_g)^2 \quad (3)$$

式中 $\alpha = -(\ln T)/d$ 为薄膜的吸收系数， A 为常数， T 为薄膜透过率。可以看出 $(ahv)^{1/2}$ 与 hv 呈线性关系，截距就是 E_g 。图 4 是不同薄膜的 $(ahv)^{1/2} \sim hv$ 图，由图求得的禁带宽度列于表 3。结果表明：沉积态的 TiO₂ 薄膜光学带隙宽度为 3.22 eV，相对于块体 TiO₂ 来说有所增大，这源自薄膜表面的纳米颗粒的量子尺寸效应使得结晶范围较小，从而增加了带隙。500 °C 退火晶粒尺寸有所增大，使得带隙宽度(3.21 eV)更接近块体 TiO₂ 的带隙(3.20 eV)。600 °C 退火的样品中已经存在较多的金红石结晶，所以带隙宽度也和金红石(3.0 eV)的相近。700 °C 以上退火样品的 $(ahv)^{1/2} \sim hv$ 图线性区较小故无法利用上式外推。

2.4 光催化性能

不同样品的光催化效率可通过对甲基橙溶液的光催化脱色反应来确定，反应后溶液吸收率越低对应样品的光催化效率越高。实验中将薄膜样品与甲基橙溶液一同装在培养皿中，再将培养皿放置在 15 W 的紫外灯管下照射 10 h，检测反应前后溶液的吸光度变化。光催化结果如图 5 所示，退火样品的光催化效果比未退火的沉积态 TiO₂ 薄膜光催化效率整体要高；退火温度升高

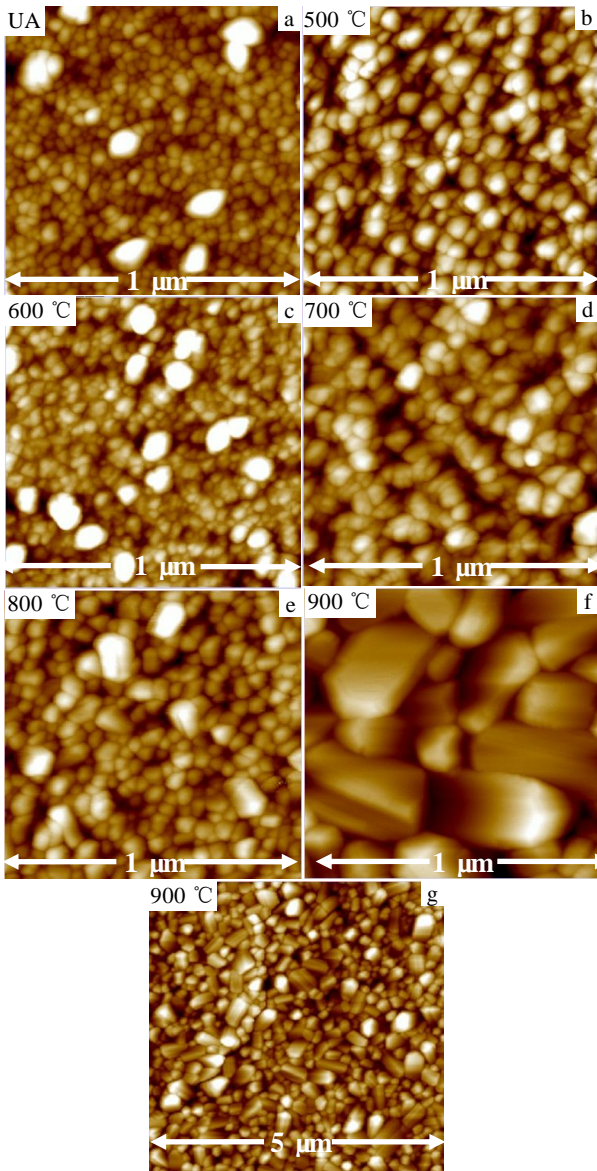


图 2 不同退火温度下 TiO₂ 薄膜试样的原子力显微照片

Fig.2 AFM images of TiO₂ thin films unannealed (UA) (a) and annealed at 500 °C (b), 600 °C (c), 700 °C (d), 800 °C (e), 900 °C (f), and zoom out image of Fig.2f (g)

表 2 不同退火温度下样品的粗糙度和比表面积

Table 2 Roughness and specific surface area of TiO₂ thin films

Annealing temperature/°C	Roughness/nm	SSA/nm ²
UA	3.96	1068347
500	4.11	1069917
600	3.68	1058586
700	6.2	1102664
800	3.89	1060717
900	7.37	1047338

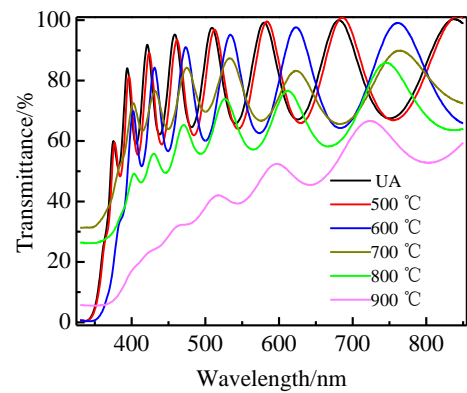


图 3 不同退火温度下 TiO₂ 薄膜的透过率

Fig.3 Transmittance of TiO₂ films annealed at different temperatures

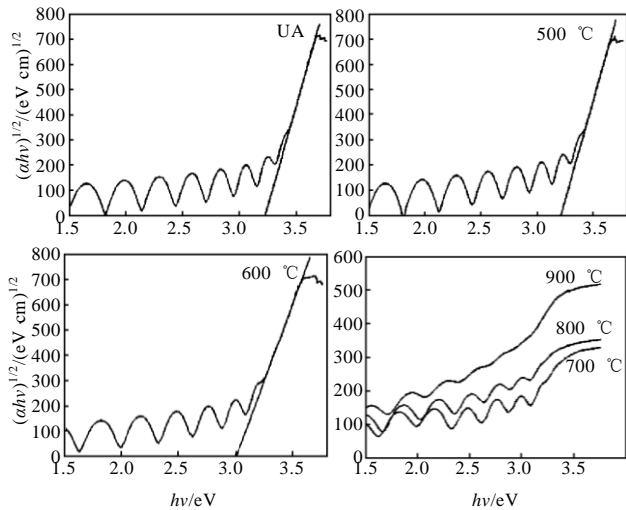


图 4 不同样品的 E_g 求解图

Fig.4 Calculation of E_g of different TiO_2 thin films

表 3 不同样品的禁带宽度和平均透过率

Table 3 Energy gap and average transmittance of different samples

Annealing temperature/°C	E_g /eV	Average transmittance/%
UA	3.22	79.14
500	3.21	77.94
600	3.01	77.8
700	-	75.91
800	-	65.59
900	-	45.57

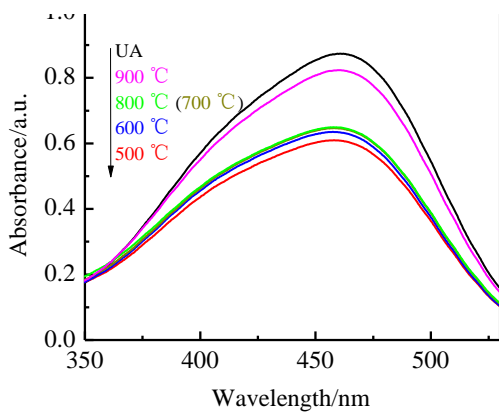


图 5 10 h 后不同样品的溶液吸收谱

Fig.5 Absorbance spectra of liquor photodegraded by different samples after 10 h

时，薄膜的光催化效率逐渐下降；其中 500 °C 退火的薄膜光催化效率最高，600~800 °C 退火的薄膜光催化效果略差于 500 °C 退火的样品，表 4 列出了不同样品的光催

表 4 不同样品的 W_A/W_R 和光催化效果

Table 4 W_A/W_R and absorbance of different TiO_2 thin films

Temperature/°C	$(W_A/W_R)/\%$	Absorbance/a.u.
UA	100	0.88
500	100	0.82
600	30.98	0.65
700	29.97	0.63
800	0	0.63
900	0	0.61

化后溶液吸收峰的峰值和退火温度之间的量化关系。

纳米 TiO_2 的光催化效率与其表面结构、内部的晶相组成和薄膜的光学性质有着密切的关系^[13,14]。退火之后的样品因为其光学带隙有所减小，薄膜表面粗糙度和表面积增大，晶粒结晶度更高而产生了更高的光催化效果。通常锐钛矿相的 TiO_2 薄膜比金红石相的更好，锐钛矿相中混有少量金红石相时也能表现出较好的光催化效果^[15]。因此，通过对 TiO_2 薄膜进行不同温度的退火处理可以改变其光催化效率，500 °C 退火后的薄膜因为同时拥有合适的禁带宽度和高结晶度的锐钛矿相而表现出了更好的光催化效果。

3 结 论

1) 500 °C 退火的 TiO_2 薄膜为锐钛矿相，且结晶度比 350 °C 沉积态薄膜要好。600 °C 退火的薄膜中出现金红石相，随着温度升高金红相比例增加，900 °C 退火样品全部为金红石相。

2) 退火温度升高时，薄膜表面颗粒尺寸呈增大趋势，900 °C 退火后薄膜表面出现大颗粒的金红石结晶，且薄膜的透过率下降，900 °C 退火薄膜的透过率减小到 45.57%。

3) 退火处理的 TiO_2 薄膜的光催化效率整体高于沉积态的样品，500 °C 退火后的薄膜因为同时拥有合适的禁带宽度和高结晶度的锐钛矿相而表现出了更好的光催化效果。

参考文献 References

[1] Neville E M, Mattle M J, Loughrey D *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(31): 16511
 [2] Bard A J. *J Photochem*[J], 1979, 10(1): 59
 [3] Jean-Marie Herrmann. *Catalysis Today*[J], 1999, 53(1): 115
 [4] Patsoura A, Kondarides D I, Verykios X E *et al.* *Catalysis Today*[J], 2007, 124(3): 94
 [5] Meng Li-jian, Andritschky M, Dos Santos M P. *Applied Surface Science*[J], 1993, 65-66: 235
 [6] Radecka M, Zakrzewska K, Czternastek H. *Applied Surface Science*[J] 1993, 65-66: 227

- [7] Meng Fanming(孟凡明), Zhou Mingfei(周明飞), Song Xueping(宋学萍) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2008, 36(2): 198
- [8] Mardarea Diana, Tascab M, Delibasa M *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2000, 156(1-4): 200
- [9] D'Agostino Alfred T. *Analytica Chimica Acta*[J], 1992, 262(2): 269
- [10] Cha Quanxing(查全性). *Introduction to Kinetics of Electrode Process* (电极过程动力学导论)[M]. Beijing: Science Press, 2002
- [11] Zhou Mingfei(周明飞), Meng Fanming(孟凡明), Sun Zhaoqi(孙兆奇) *et al.* *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2008, 37(2): 411
- [12] Kumar Madhu P, Badrinarayanan S, Sastry Murali. *Thin Solid Films*[J], 2000, 358(1): 122
- [13] Dostanić J, Grbić B, Radić N *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 274: 321
- [14] Hu A, Liang R, Zhang X *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*[J], 2013, 256: 7
- [15] Zhao Lei, Han Mandi, Lian Jianshe. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(10): 3394

Influence of Annealing on the Photocatalytic Performance of TiO₂ Films

Zhang Zhepeng, Yu Biao, Zhou Chenlu, Fan Haibo, Zheng Xinliang, Yao Hebao
(Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: TiO₂ thin films were prepared by a magnetron sputtering technique and then annealed at different temperatures. The crystal quality, surface morphology, optical absorption and photocatalytic performance of the as deposited and annealed films were characterized and compared by XRD, AFM and ultraviolet-visible spectrometer. The results show that with the increase of annealing temperature, the TiO₂ phase turns from anatase to rutile, while at 600 °C, two kinds of phase coexist. During the annealing process, the grain sizes of the TiO₂ films change simultaneously. Compared with rutile, anatase phase presents better photocatalytic performance.

Key words: TiO₂ film; photocatalytic performance; annealing; anatase; rutile

Corresponding author: Fan Haibo, Ph. D., Associate Professor, School of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, P. R. China, E-mail: hbfan@nwu.edu.cn