

学校编码: 10384
学 号: 200236022

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

纳米二氧化钛薄膜的制备及金属离子掺
杂对其结构和性能的影响

**Preparation of Nano-Titanium Dioxide Films and the
Effects of Morphology and Properties by Doping
Metal Ions**

王 书 亮

指导教师姓名: 曾 人 杰 教授
专 业 名 称: 材 料 学
论文提交日期: 2005 年 8 月
论文答辩时间: 2005 年 9 月
学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2005 年 8 月

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III

第一章 绪 论

1.1 纳米科技简介	1
1.1.1 纳米科技发展的历史	1
1.1.2 纳米科技的研究领域	2
1.1.3 纳米材料的特性	2
1.2 二氧化钛的晶体结构和能带结构	4
1.2.1 二氧化钛的晶体结构	5
1.2.2 二氧化钛的能带结构	6
1.3 纳米半导体光催化原理	8
1.4 纳米二氧化钛的应用	11
1.4.1 太阳能的利用	12
1.4.2 空气中有机物的光降解	12
1.4.3 废气净化	12
1.4.4 污水中有机物的分解	13
1.4.5 抗菌除臭功能	13
1.5 超亲水性及表面自清洁效应	13
1.5.1 亲水性现象和机理	13
1.5.2 超亲水性的应用	15
1.6 纳米二氧化钛的改性技术	16
1.7 纳米二氧化钛薄膜的制备	16

1.8 本课题选择的的目的及意义.....	19
参考文献.....	20

第二章 实验原料与表征测试方法

2.1 实验原料	29
2.2 实验表征测试方法	29
参考文献	30

第三章 纳米二氧化钛薄膜的制备研究

3.1 引言.....	31
3.2 Sol-gel 薄膜制备	31
3.2.1 Sol-gel 薄膜制备技术	31
3.2.2 浸渍制膜的实验原理	32
3.2.3 实验参数的确定.....	33
3.3 实验.....	37
3.4 实验结果及讨论.....	39
3.4.1 干凝胶 TG-DTA 分析	39
3.4.2 薄膜厚度和镀膜次数的关系.....	40
3.4.3 X 射线衍射分析	41
3.4.4 薄膜的显微结构分析.....	42
3.4.5 凝胶的红外光谱分析.....	44
3.4.6 亲水性能的测试及结果.....	45
3.4.7 二氧化钛薄膜光催化性能的研究.....	47
3.5 本章小结.....	49
参考文献.....	50

第四章 镁离子掺杂纳米二氧化钛薄膜的制备研究

4.1 引言	52
4.2 实验	52
4.2.1 样品制备	52
4.3 实验结果及讨论	53
4.3.1 X射线衍射分析	53
4.3.2 薄膜的显微结构观察	58
4.3.3 XPS 能谱分析	58
4.3.4 不同掺杂含量的紫外-可见吸收光谱	61
4.3.5 粉末的红外光谱分析	62
4.3.6 亲水性能的研究	63
4.3.7 光催化性能的研究	64
4.4 本章小结	65
参考文献	66

第五章 锂离子掺杂纳米二氧化钛薄膜的制备研究

5.1 引言	68
5.2 实验	68
5.2.1 样品制备	68
5.3 实验结果及讨论	69
5.3.1 X射线衍射分析	69
5.3.2 薄膜的显微结构观察	73
5.3.3 不同掺杂含量的紫外-可见吸收光谱	74
5.3.4 粉末的红外光谱分析	75
5.3.5 亲水性能的研究	76
5.3.6 光催化性能的研究	78

5.4 本章小结·····	79
参考文献·····	80

第六章 结 论

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	
1.1 Introduction of Nanotechnology	1
1.1.1 Progress of Nanotechnology	1
1.1.2 Research Fields of Nanotechnology	2
1.1.3 Properties of Nanomaterials	2
1.2 Crystal Structure and Energy Structure of TiO₂	4
1.2.1 Crystal Structure of TiO ₂	5
1.2.2 Energy Structure of TiO ₂	6
1.3 Photocatalytic Theory of Nano-semiconductor	8
1.4 Application of Nano TiO₂	11
1.4.1 Application of Solar Energy	12
1.4.2 Photodegradation of Organic Compound in Air	12
1.4.3 Purification of Waste Gas	12
1.4.5 Decomposition of Organic Compound in Waste Water	13
1.4.6 Properties of Antibacterial and deodorization	13
1.5 Super-hydrophilic Properties and Exterior Self-cleaning Effect	13
1.5.1 Hydrophilic Phenomenon and Mechanism	13
1.5.2 Application of Super-hydrophilic Property	15
1.6 Modification Technique of Nano TiO₂	16
1.7 Preparation of Nano TiO₂ Films	16
1.8 Objective and Meaning of This Dissertation	19
References	20

Chapter II Raw Materials and Charavterization method

2.1 Raw Materials of Experiment	29
2.2 Charavterization Method of Experiment	29
Reference	30

Chapter III Preparation and Research of Nano TiO₂ Film

3.1 Introduction	31
3.2 Preparation of Thin Films by Sol-Gel Method	31
3.2.1 Praparation Technique of Thin Films by Sol-Gel Method	31
3.2.2 Experimental Theory of Dip-coating	32
3.2.3 Confirmability of Experimental Parameters	33
3.3 Experiment	37
3.4 Experimental Results and Disscusion	39
3.4.1 Analysis of TG—DTA on Gel	39
3.4.2 Relation of between Thickness of Film and Dipping Times	40
3.4.3 Analysis of XRD	41
3.4.4 Microcosmic Structure Analysis of Thin film	42
3.4.5 Analysis of IR on Gel.....	44
3.4.6 Characterization and Results of Hydrophilic property	45
3.4.7 Research of Photocatalytic property on TiO ₂ film.....	47
3.5 Summary	49
Reference	50

Chapter IV Preparation and Research of Nano TiO₂ Film Doped with Mg²⁺

4.1 Introduction	52
4.2 Experiment	52

4. 2. 1	Preparation of Sample	52
4. 3	Experimental Results and Discussion	53
4. 3. 1	Analysis of XRD	53
4. 3. 2	Microcosmic Structure Analysis of Thin film	58
4. 3. 3	Analysis of XPS	58
4. 3. 4	UV-Vis Spectra of TiO ₂ film Doped with Different Mg ²⁺ Content	61
4. 3. 5	Analysis of IR on Powders	62
4. 3. 6	Research of Hydrophilic property	63
4. 3. 7	Research of Photocatalytic property	64
4. 4	Summary	65
Reference		66

Chapter V Preparation and Research of Nano TiO₂ Film Doped with Li⁺

5. 1	Introduction	68
5. 2	Experiment	68
5. 2. 1	Preparation of Sample	68
5. 3	Experimental Results and Discussion	69
5. 3. 1	Analysis of XRD	69
5. 3. 2	Microcosmic Structure Analysis of Thin film	73
5. 3. 3	UV-Vis Spectra of TiO ₂ film Doped with Different Li ⁺ Content	74
5. 3. 4	Analysis of IR on Powders	75
5. 3. 5	Research of Hydrophilic Property	76
5. 3. 6	Research of Photocatalytic Property	78
5. 4	Summary	79
Reference		80

Chapter VI Conclusions

厦门大学博硕士学位论文摘要库

纳米二氧化钛薄膜的制备及金属离子掺杂对其结构和性能的影响

中文摘要

近年来,随着全球工业化进程的迅速发展,环境问题日趋严峻。各国都将环境污染治理作为头等大事,纷纷投入巨资用于环境净化材料和环境污染治理技术等方面的研究,其中光催化消除和降解污染物成为最活跃的一个研究方向。利用二氧化钛的光催化氧化和亲水性,可以开发出新型的自清洁材料,并有着广泛的应用前景。

本实验采用溶胶-凝胶法制备了掺杂 Mg^{2+} 和 Li^+ 的 TiO_2 薄膜。采用 SEM、UV-Vis、XRD、XPS、IR 等手段系统的对薄膜和粉末样品进行表征,并对掺杂前后 TiO_2 薄膜亲水性能和光催化降解甲基橙溶液进行研究。主要研究进展及成果如下:

1. 在紫外光的照射下, TiO_2 薄膜表现了明显的亲水性,且对低浓度甲基橙显示了明显的除去效果,同时表明薄膜的厚度对催化活性的提高只在一定范围内有效。
2. 对 Mg^{2+} 掺杂的 TiO_2 体系进行表征,发现 Mg^{2+} 掺杂阻碍了 TiO_2 的晶型转变(锐钛矿 \rightarrow 金红石),且随着 Mg^{2+} 掺杂量的增加,晶型转变越不容易发生; Mg^{2+} 在 TiO_2 高温相(金红石)的固溶度低于在 TiO_2 低温相(锐钛矿)的固溶度。掺入 Mg^{2+} 后, TiO_2 薄膜的紫外-可见吸收光谱发生蓝移,且有良好的透光率。在紫外光的照射下,掺杂 Mg^{2+} 增强了 TiO_2 薄膜亲水性,但是却降低了对甲基橙溶液的光催化效果。
3. 对 Li^+ 掺杂的 TiO_2 体系进行表征,发现 Li^+ 掺杂促进 TiO_2 的晶型转变(锐钛矿 \rightarrow 金红石),且随着 Li^+ 掺杂量的增加,这种促进作用开始增强,当掺杂量继续增加时,这种促进作用又开始减弱; Li^+ 在 TiO_2 高温相(金红石)

的固溶度低于在 TiO_2 低温相（锐钛矿）的固溶度。在同为金红石相时，低温热处理的样品中固溶度较高一些。掺杂 Li^+ 后， TiO_2 薄膜的紫外-可见吸收光谱发生蓝移，且有良好的透光率。在紫外光的照射下，掺杂 Li^+ 增强了 TiO_2 薄膜的亲水性，但是却降低了对甲基橙溶液的光催化效果。

关键词：溶胶-凝胶； TiO_2 ；掺杂

厦门大学博硕士论文摘要库

Preparation of Nano-Titanium Dioxide Films and the Effects of Morphology and Properties by Doping Metal Ions

Abstract

In recent years, with the expanding of global industrialization, the problem of environment pollution is more and more serious. A lot of researches on this problem

have been performed by chemists, physicists, and chemical engineers. Among them, semiconductor photocatalysis is a promising technology that has a variety of application in environmental system such as air purification, water disinfections, hazardous waste remediation and water purification. A new self-cleaning material

can be inspired by the potential application of the hydrophilicity and titanium dioxide-based photocatalysts for the total destruction of organic compounds in polluted air and waste water.

In this work, titanium dioxide thin films undoped and doped with magnesium ion or lithium ion have been prepared by sol-gel technique. SEM, UV-Vis, XRD, XPS, IR etc., have been used to characterize the thin films and powders. The hydrophilicity and photodegradation properties of methylene orange solutions exposed to UV light illumination are investigated. The main results and progresses of this thesis work are outlined as following:

1. Under UV light illumination, pure titanium dioxide thin film shows the super-hydrophilicity. It is also found that the photodegradation of methylene orange is in relation of the thickness of film and photocatalytic performances would be not improved after the certain thickness.
2. In the system of titanium dioxide doped with magnesium ion, it is found that magnesium ion doping can retard the polymorphic transition of titanium dioxide from anatase to rutile and the retardance is becoming stronger with the increment of

doping content, what's more, magnesium ion is easier dissolved in anatase than rutile. Magnesium ion doping made the UV-Vis absorption spectrum of titanium dioxide film produce "blue shift"; Under UV light illumination, magnesium ion doping improves hydrophilicity and worsens photocatalytic activities of titanium dioxide film in photodegradation of methylene orange solution.

3. In the system of titanium dioxide doped with lithium ion, it is found that lithium ion doping can promote the polymorphic transition of titanium dioxide from anatase to rutile and the promotion is becoming stronger firstly and then weaker with the increment of doping content, what's more, lithium ion is easier dissolved in anatase than rutile. Lithium ion doping made the UV-Vis absorption spectrum of titanium dioxide film produce "blue shift", improves its hydrophilicity and worsens its photocatalytic activities in photodegradation of methylene orange solution under UV illumination.

Key Words: Sol-gel method; Titanium dioxide; Doping

第一章 绪论

1.1 纳米科技简介

纳米科技是 20 世纪 80 年代末期诞生并正在快速崛起的新学科领域，它的基本涵义是研究尺寸在 0.1~100 nm 之间的物质组成体系的运动规律和相互作用以及可能的实际应用中的技术和科学问题^[1]。当前纳米科技发展的特征是：以制备纳米材料和器件为基础，以发展纳米尺度的检测和表征手段为依托，以挖掘纳米材料或器件的奇异性能，并探索其可能的应用为目标，其中纳米材料和器件的制备与应用水平是衡量我们是否进入真正的纳米时代^[1]。

1.1.1 纳米科技发展的历史^[2]

最早提出纳米尺度上的科学和技术问题是著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼。1959 年他在美国加州理工学院做题为“在底部还有大量空间”的演讲中，设想要在原子和分子水平上操纵和控制物质，并提出了一些研究方向，提醒人们：如果有一天能按照自己的主观意愿排列原子，世界将会发生什么样的奇迹？可惜在其后的一二十年内，费曼的设想并没有引起人们的重视^[3]。直到 20 世纪 70 年代，科学家们才开始从不同角度，提出一些有关纳米科技的设想，但都没有形成系统研究。1974 年，Taniguchi 最早使用纳米技术一词描述精细机械加工，用这个新词来强调当时的微米技术已不足以满足工业界的要求。1977 年，埃里克·德雷克斯勒首先提出分子纳米科技的概念，提倡纳米科技研究。20 世纪 70 年代末，德雷克斯勒访问斯坦福大学，并成立了由他领导的纳米科技研究小组。他在《纳米科技新纪元》一书中评价道：纳米科技将会像产业革命、抗菌素，以及核武器一样给人们的生产生活带来深远的影响。

纳米科技的迅速发展是在 20 世纪 80 年代初发明了费曼所期望的纳米科技研究的重要仪器—扫描隧道显微镜和原子力显微镜等微观表征和操纵

技术，对纳米科技的发展起到积极的促进作用。与此同时，纳米尺度上的多学科交叉展现了巨大的生命力，迅速形成为一个多学科内容广泛和潜在诱人应用前景的研究领域。1990年7月，第一届国际纳米科学技术会议在美国巴尔的摩与第五届国际扫描隧道显微学会议同时举办，《纳米技术》和《纳米生物学》这两种国际专业期刊也相继问世。一门崭新的科学技术——纳米科技从此得到科技界的广泛关注。纳米科技诞生短短的几十年，在许多领域已取得了显著进展^[4-5]。

正像我国著名科学家钱学森预言的那样：纳米和纳米结构是下一阶段科技发展的一个重点，会是一次技术革命，从而将是21世纪的又一次产业革命。

1.1.2 纳米科技的研究领域^[9]

纳米科技的核心思想是制备纳米尺度的材料或结构，发掘纳米材料的特性，并应用于各个领域。纳米科技具有多学科交叉性质，研究对象涉及诸多领域，它的基础研究问题又往往与应用密不可分。根据纳米科技与传统学科领域结合而细分为纳米体系的物理学、纳米材料学、纳米电子学、纳米生物学、纳米化学、纳米医学、纳米机械学与纳米加工等，各类之间不是孤立的，而是相互交叉和重叠的。

1.1.3 纳米材料的特性

材料科学的研究进入到纳米尺度后，使得纳米材料的研究成为材料领域乃至整个科学研究领域的热门研究课题，并因此得到迅猛的发展。通常纳米材料是指三维空间尺度至少有一维处于纳米量级(1~100 nm)的材料，它是由尺寸介于原子、分子和宏观体系之间的纳米粒子所组成的新一代材料^[1]。纳米材料最重要的特性为表面效应^[1]、小尺寸效应^[1]、量子尺寸效应^[1]及介电限域效应^[13-14]等。

1. 表面效应

表面效应是指纳米材料表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急

剧增大后所引起的性质上的变化。纳米粒子的粒径大小与表面原子数的关系如表 1.1 所示。

表 1.1 纳米粒子的粒径与表面原子的关系

Table 1.1 The relation between particle size and surface atoms of nano particle

粒径/ (nm)	原子数/ (个)	表面原子所占比例/(%)
20	2.5×10^5	10
10	3.0×10^4	20
5	4.0×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

从表 1.1 可看出,处于表面的原子数随着纳米粒子粒径的减小而迅速增加。由于表面原子数的增多、原子配位不足及高的表面能,使这些表面原子具有高的化学活性,极不稳定,很容易与其它原子结合。

2. 小尺寸效应

小尺寸效应是指当纳米粒子的尺寸与光波波长、传导电子的德布罗意波长及超导态的相干波长或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏;非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近的原子的密度减少,纳米粒子表现出新的磁、光、声、电、力学等体积效应,其他性质都是此效应的延伸。例如:光吸收显著增加,并产生等离子体共振频移;磁有序态向磁无序态转变;超导相向正常相转变;声子谱发生改变等。

3. 量子尺寸效应

当粒子的尺寸小到纳米尺度时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象,纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据分子轨道能级,能隙变宽以及由此导致的不同于宏观物

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库