

TeO₂ 薄膜非水解溶胶-凝胶法制备及聚合机制

魏恒勇^{1,2}, 林 健¹, 李东卫¹, 冯昭彬¹

(1 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200092; 2 河北联合大学 材料科学与工程学院, 河北 唐山 063009)

摘要: 分别以 1,2-丙二醇碲和四氯化碲为原料,采用非水解溶胶-凝胶法制备 TeO₂ 薄膜.研究了非水解溶胶-凝胶聚合过程的聚合机制以及 TeO₂ 薄膜热处理过程中的微观结构变化.研究表明,1,2-丙二醇碲为链状齐聚团簇结构,齐聚团簇间通过非水解脱醚聚合反应形成凝胶网络;四氯化碲则先与乙醇发生部分取代反应生成中间产物氯代乙醇碲,中间产物间发生非水解脱氯代烷聚合反应形成凝胶.分析表明,2种凝胶中残余有机基团的数量和所处地位存在差异,其造成薄膜中的 Te⁴⁺ 以不同方式还原为 Te⁰.脱氯代烷聚合凝胶网络中残余的氯离子会造成薄膜中非桥氧数目增加,并导致 Te₂O₅ 晶体析出.随着煅烧温度提高,金属 Te 和 Te₂O₅ 分别氧化分解为 TeO₂,同时依次析出了 β-TeO₂ 和 α-TeO₂.

关键词: 非水解溶胶-凝胶法; TeO₂ 薄膜; 聚合机制

中图分类号: TQ 171.1

文献标识码: A

Preparation of TeO₂ Thin Film by Nonhydrolytic Sol-gel Method and Its Polymerization Mechanism

WEI Hengyong^{1,2}, LIN Jian¹, LI Dongwei¹, FENG Zhaobin¹

(College of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Material Science and Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009, China)

Abstract: TeO₂ thin films were prepared by nonhydrolytic sol-gel method with tellurium 1,2-propylene diglycollate and tellurium tetrachloride as raw materials, respectively. The nonhydrolytic sol-gel polymerization mechanism and the microstructure transformation process of the gel films during calcining were studied. The results show that tellurium 1,2-propylene diglycollate can form chainlike polymeric molecules, and the nonhydrolytic condensation reaction proceeds between the associated molecular clusters through ether elimination. When tellurium tetrachloride was used as raw materials, the intermediate products tellurium chloride ethoxide were firstly generated by the partly substitution

reaction of TeCl₄ and C₂H₅ OH. And then the nonhydrolytic condensation reaction took place between these intermediate products via alkyl chloride elimination. The results show that metallic Te formed by different way in the gel films during the films are annealed, which is relative to the amount and position of residual organic component in the gel thin films. When the gel thin films prepared through alkyl chloride elimination nonhydrolytic sol-gel process, there are more non-bridging oxygen and the crystal of Te₂O₅ in the films, which is attributing to the residual chloride ion in the network structure of gel thin films. With the increasing of annealing temperature, metallic Te and Te₂O₅ were re-oxidised and decomposed into TeO₂, respectively, and the crystal of β-TeO₂ and α-TeO₂ sequentially formed in the thin films.

Key words: Nonhydrolytic sol-gel process; TeO₂ thin film; polymerization mechanism

碲酸盐玻璃具有低声子能、高折射率、宽红外透过窗口、化学稳定性较好等优点,在光通讯、光存储、非线性光学等领域应用前景广阔^[1].其中,碲酸盐薄膜在光电器件和信息存储方面极具应用潜力^[2].目前,碲酸盐薄膜常见的制备方法有气相沉积法^[3]、射频磁控反应溅射法^[4]和水解溶胶-凝胶法^[2,5]等.其中,气相沉积法和射频磁控反应溅射法所需设备昂贵,且薄膜组成调控范围窄;而采用溶胶-凝胶法所需设备简单,薄膜组成可调范围宽,且适用于多种基体材料镀膜.但是,溶胶-凝胶法常用原料乙醇碲和异丙醇碲等碲醇盐极易发生水解反应,造成溶胶制备过程难以控制,因此,大幅限制了该工艺在碲酸盐薄膜制备上的应用.最近, Hodgson S. N. B 等^[2]以乙二醇和 1,3-丙二醇等二元醇为稳定剂,通过配位体置换反应得到乙二醇碲和 1,3-丙二醇碲等水解反

收稿日期: 2010-04-29

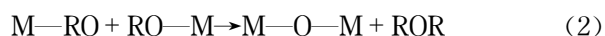
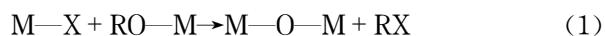
基金项目: 上海市科学技术委员会纳米专项基金(0852nm06500);国家自然科学基金(50572069)

第一作者: 魏恒勇(1981—),男,博士生,主要研究方向为溶胶-凝胶技术. E-mail: why_why2000@163.com

通讯作者: 林 健(1964—),男,教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为光电子材料. E-mail: lin_jian@tongji.edu.cn

应活性较低的前驱体,并严格控制加水量和操作过程才利用溶胶-凝胶法制备出 TeO_2 薄膜.

针对水解溶胶-凝胶工艺中金属醇盐水解不易控制的难题,20 世纪 90 年代初,Robert J. P. Corriu^[6]提出了一种非水解溶胶-凝胶技术(nonhydrolytic sol-gel process, NHSG),该方法是在不生成 $\text{M}-\text{OH}$ 的情况下,利用金属卤化物(metal halogen, MX)与金属醇盐(metal alkoxide, MOR)之间的亲核取代反应或通过金属醇盐之间的亲核取代反应直接缩聚产生金属桥氧键合(oxide linkage, $\text{M}-\text{O}-\text{M}$)并生成相应副产物卤代烷(alkyl halide, RX)或醚(ether, ROR),从而形成金属氧化物溶胶粒子,进一步交联生长转变为凝胶,其反应过程如式(1)和(2)所示:



非水解溶胶-凝胶法无需经过金属醇盐水解过程,在根本上解决了醇盐水解难以控制的问题,大大简化了溶胶-凝胶工艺,因此,该工艺已被应用于多种氧化物材料的制备^[7-8]. 为此,本文分别采用脱醚和脱氯代烷的非水解溶胶-凝胶聚合路线制备了 TeO_2 薄膜,对比研究了上述 2 种非水解溶胶-凝胶聚合过程及其对 TeO_2 薄膜热处理过程中结构变化的影响.

1 实验部分

1.1 前驱体溶液合成及二氧化碲薄膜制备

以二氧化碲(TeO_2 , 分析纯)和 1,2-丙二醇($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, 分析纯)为反应物,以对甲苯磺酸(p-Toluenesulfonic acid, 分析纯)为催化剂合成 1,2-丙二醇碲. 其中,二氧化碲、1,2-丙二醇和催化剂的物质的量之比为 1 : 8 : 0.06,将三者称量混合后置于 100 ml 蒸馏瓶中,并于 120 $^{\circ}\text{C}$ 加热蒸馏 3 h,然后升温至 160 $^{\circ}\text{C}$ 继续加热直至二氧化碲完全反应,停止加热,趁热过滤掉少量的黑色副产物金属碲,得到无色澄清溶液. 该溶液于室温静置 2 d 后有大量白色晶体析出,过滤分离并经 30 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥,得到 1,2-丙二醇碲. 称取一定量的 1,2-丙二醇碲溶解于 1,2-丙二醇中配成浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的镀膜前驱体溶液 A.

以四氯化碲(TeCl_4 , 分析纯)和无水乙醇(EtOH , 分析纯)为原料,在通有干燥空气的手套箱中,量取一定量无水乙醇装入 50 ml 蒸馏瓶中,然后,按四氯

化碲与无水乙醇物质的量之比 1 : 10 称取四氯化碲固体粉末,将其加入到无水乙醇中混合,将混合溶液于 75 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加热反应 5 h,得到镀膜前驱体溶液 B.

分别采用上述 A 和 B 2 种镀膜溶液,在清洗干净玻璃载玻片上旋转镀膜,其中,转速为 3 500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,旋涂时间为 20 s. 所得溶胶薄膜分别放入 130 $^{\circ}\text{C}$ 和 75 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥,然后经 200~450 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧,升温速率为 1 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,保温时间为 20 min,得到二氧化碲薄膜.

1.2 测试与表征

利用 Bruker EQUINOX 55 型 FT-IR 中红外光谱仪在 400~4 000 cm^{-1} 的中红外波段对前驱体溶胶和凝胶样品进行分析. 采用 Bruker DMX 500 型核磁共振仪测定前驱体溶胶和凝胶样品的 ^1H NMR 谱,以 CDCl_3 为溶剂,四甲基硅烷为基准,标定化学位移. 采用 CRY-2P 高温差热分析仪测定干凝胶在加热过程中的热效应,参比试样 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉,升温速度 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. 利用 D/max 2 550 ν 型 X-射线衍射仪 XRD($\alpha-\text{Cu}$ 靶材)对各温度煅烧后的薄膜进行晶相分析,测试条件为每分钟 10 $^{\circ}$,测试范围 10~70 $^{\circ}$. 采用 PHI 5 000C 型 X 射线光电子能谱(XPS)对薄膜样品表面进行元素分析. 首先对薄膜表面进行氩刻处理 10 min,然后在镁靶($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$, h 为普朗克常数, ν 为光子频率),高压 14.0 kV,功率 250 W 的条件下,在 0~1 200 eV 范围内进行全扫描与窄扫描,选取 CLs 的电子结合能为 284.6 eV 作为基准进行结合能校正.

2 结果与讨论

2.1 非水解凝胶转变过程的聚合机制分析

2.1.1 脱醚凝胶聚合机制分析

为探究非水解脱醚凝胶聚合过程,跟踪测试了 1,2-丙二醇、1,2-丙二醇碲溶液及凝胶的 FT-IR 图谱,其结果见图 1.

可见,在 1,2-丙二醇的 FT-IR 图谱中,600~700 cm^{-1} 区域存在由 O-H 面外弯曲变形引起的吸收峰,在 3 500~3 200 cm^{-1} 区域存在由 1,2-丙二醇分子间 O-H 伸缩振动引起的特征吸收峰,在 840 和 1 045 cm^{-1} 等处存在由 1,2-丙二醇中 C-O-H 的 C-O 振动引起的吸收峰^[9-10]. 在 1,2-丙二醇碲的 FT-IR 图谱中,1,2-丙二醇中 O-H 键的特征吸收峰强度降低,在 610 cm^{-1} 出现了由 $\text{Te}-\text{O}-\text{C}$ 中

Te—O 振动吸收峰^[11],同时 840 和 1 045 cm⁻¹ 等处 C—O—H 中 C—O 振动引起的吸收峰强度与峰形也发生了改变. 这表明在对甲苯磺酸的催化作用下, 二氧化碲与 1,2-丙二醇通过醇化反应生成了 1,2-丙二醇碲. 将 1,2-丙二醇碲的 1,2-丙二醇溶液在 130 ℃ 加热 36 h 后得到凝胶, 其红外图谱见图 1, 其中 800~1 200 cm⁻¹ 处甲基、亚甲基和次甲基等有机基团的吸收峰减弱, 在 812, 1 014 和 1 209 cm⁻¹ 处则出现了较强的吸收峰, 这些吸收峰为醚中 C—O—C 中 C—O 的振动吸收峰^[9-10]; 与此同时, 610 cm⁻¹ 处 Te—O—C 中 Te—O 振动吸收峰消失, 取而代之的是在 650 cm⁻¹ 附近出现了一个较宽的吸收峰, 其与无定型态 TeO₂ 中 [TeO₄] 基团的 Te—O—Te 振动有关^[12]. 将 1,2-丙二醇与对甲苯磺酸的混合溶液 130 ℃ 加热 36 h 后, 在其红外图谱中未出现上述特征吸收峰. 这些表明, 凝胶化过程与 1,2-丙二醇碲的结构变化密切相关.

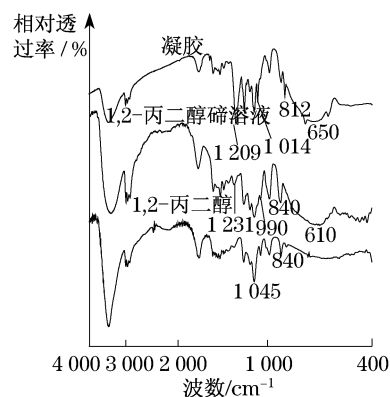


图1 非水解脱醚聚合路线溶胶-凝胶过程 FT-IR 谱
Fig.1 FT-IR spectra of the samples during the ether elimination nonhydrolytic sol-gel process

由图 2 可见, 1,2-丙二醇碲的 ¹H NMR 图谱中, 在 δ 为 1.28×10^{-6} , 3.35×10^{-6} , 3.69×10^{-6} , 4.07×10^{-6} , 4.24×10^{-6} 和 4.42×10^{-6} 等处出现了明显展宽的 ¹H 信号峰, 根据各信号峰的化学位移及积分强度之比, 确定它们为 1,2-丙二醇碲分子中甲基、亚甲基和次甲基的 ¹H 信号峰, 信号峰展宽表明 1,2-丙二醇碲的甲基、亚甲基和次甲基处于多种化学环境之中. 这是因为 1,2-丙二醇碲并非以单体的形式存在, 其分子之间会通过弱的 Te—O---Te 配位键形成 ---O—TeO₃---O—TeO₃---O---TeO₃--- 链状齐聚团簇结构^[13]. 凝胶的 ¹H NMR 图谱中, 在 δ 为 1.27×10^{-6} , 3.36×10^{-6} , 3.67×10^{-6} , 4.08×10^{-6} , 4.26×10^{-6} 和 4.41×10^{-6} 处依然存在甲基、亚甲基

和次甲基的 ¹H 信号峰, 与 1,2-丙二醇碲的 ¹H NMR 图谱数据相比, 各信号峰化学位移没有发生明显变化, 只是信号峰的峰形更加宽化弥散. 这表明 1,2-丙二醇碲分子间的齐聚程度进一步增加, 结构无序度加剧, 甲基、亚甲基和次甲基仍大量存在于凝胶网络之中, 但其所处化学环境的差异增大. 结合凝胶的 FT-IR 谱图中 Te—O—C 键振动吸收峰强度减弱, 同时出现了 C—O—C 和 Te—O—Te 键振动吸收峰, 可以推测, 在 130 ℃ 替加热凝胶化过程中 1,2-丙二醇碲齐聚分子团簇之间发生了非水解脱醚聚合反应, 1,2-丙二醇分子结构中部分 C—O 和 Te—O 键断裂并重新与邻近 C 和 O 原子连接形成 C—O—C 和 Te—O—Te 键, 1,2-丙二醇碲链状齐聚团簇逐渐相互交联形成凝胶网络. 类似的脱醚聚合过程在非水解溶胶-凝胶法合成 ZrO₂ 和 Hf₂O₃ 纳米粉体中亦有报道^[14]. 从凝胶的 FT-IR 和 ¹H NMR 图谱中可以看出, 在脱醚聚合凝胶中残余着大量的有机基团, 它们以多种形式参与了凝胶网络的构建.

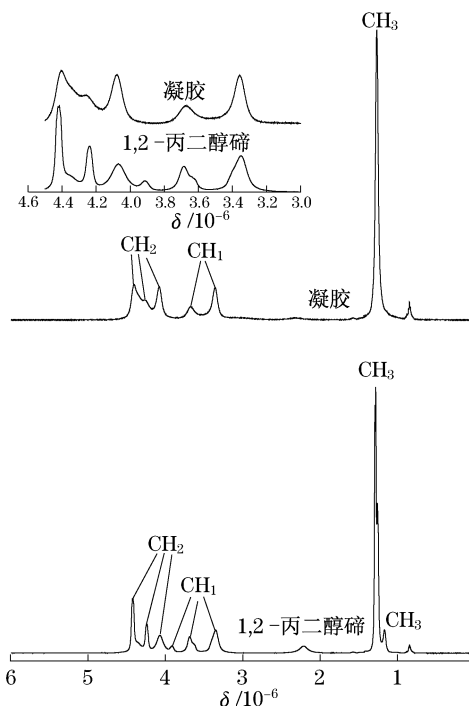


图2 脱醚非水解溶胶-凝胶转变过程的 ¹H NMR 谱
Fig.2 ¹H NMR spectra of the samples during the ether elimination nonhydrolytic sol-gel process

2.1.2 脱卤代烷凝胶聚合机制分析

为了研究非水解脱卤代烷凝胶转变过程中的键合变化情况, 分别对乙醇、四氯化碲的乙醇溶液及干凝胶进行了 FT-IR 测定, 其结果见图 3.

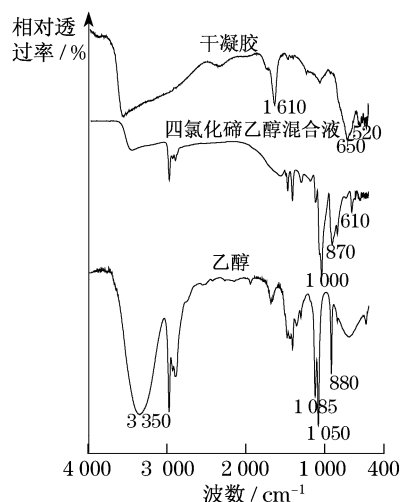


图 3 脱氯代烷非水解溶胶-凝胶转变过程的 FT-IR 谱
Fig. 3 FT-IR spectra of the samples during the alkyl chloride elimination nonhydrolytic sol-gel process

由图 3 可见,在 $3\,500\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 区域存在由乙醇分子间 O—H 伸缩振动引起的强而宽的特征吸收峰,而 O—H 面外弯曲变形吸收峰出现在 $700\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 区域;乙醇中 C—O—H 键的 C—O 伸缩振动吸收峰出现在 $880, 1\,085$ 和 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 处;在 $3\,000\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 区域中的吸收峰为 CH_3, CH_2 的 C—H 的伸缩振动所致,而 $1\,500\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰归于 CH_3 的变形振动^[9-10]. 将四氯化碲与乙醇混合所得混合溶液进行 FT-IR 谱分析可以看出, $3\,500\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 区域乙醇分子间缔合 O—H 键振动吸收峰强度降低; 880 cm^{-1} 和 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处与乙醇中 C—O—H 键的 C—O 伸缩振动有关吸收峰移向低波数; $600\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 处由乙醇中 O—H 键面外弯曲变形引起的吸收峰消失,取而代之的是在 610 cm^{-1} 处出现了一个尖锐吸收峰,而乙醇碲分子中 Te—O 特征吸收峰在 635 cm^{-1} 附近^[15],据此推断四氯化碲与乙醇混合后只是形成了弱的 C—O—Te 键,并未完全反应生成乙醇碲. 四氯化碲乙醇混合溶液经 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 36 h 得到干凝胶,其 FT-IR 图谱见图 3,结果发现,在 $610, 868$ 和 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—O—Te 键中 Te—O 和 C—O 的特征吸收峰减弱甚至消失,而在 650 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰,其与无定型态 TeO_2 中 $[\text{TeO}_4]$ 基团的 Te—O 伸缩振动有关^[12]. 这表明凝胶聚合过程中碲醇盐中 C—O—Te 键断裂,同时形成了大量的 Te—O—Te 键.

借助 ^1H NMR 进一步跟踪分析了非水解脱氯代烷的凝胶聚合历程,其结果见图 4.

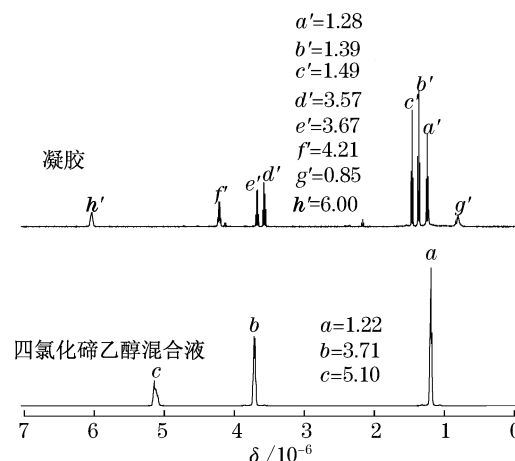


图 4 脱氯代烷非水解溶胶-凝胶过程的 ^1H NMR 谱
Fig. 4 ^1H NMR spectra of the samples during the alkyl chloride elimination nonhydrolytic sol-gel process

图 4 中四氯化碲溶于乙醇后所得混和溶液的 ^1H NMR 图谱,与乙醇的标准谱图相比,乙醇的甲基三重峰、亚甲基四重峰的化学位移并未发生明显改变,只是羟基三重峰的化学位移向高场移动, δ 值变小. 结合混合溶液的 FT-IR 分析结果及相关文献^[16],得出如下推论:四氯化碲溶解于乙醇中,乙醇的 O—H 键与 TeCl_4 的中心 Te 离子产生弱的配位作用生成 $[(\text{EtOH})_2\text{TeCl}_3]^+ \text{Cl}^-$ 络合产物. 四氯化碲的乙醇溶液经 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 40 h 后所得凝胶的 ^1H NMR 图谱见图 4,可以看出,与四氯化碲的乙醇溶液样品相比, ^1H 信号峰主要发生如下 3 个变化:①乙醇中甲基三重峰、亚甲基四重峰和羟基三重峰的信号峰消失,在化学位移 $\delta = 1.39 \times 10^{-6}$ 和 4.21×10^{-6} 处出现了 2 个新的信号峰,而乙醇碲的甲基和亚甲基中 ^1H 的化学位移 $\delta = 1.26 \times 10^{-6}$ 和 4.03×10^{-6} ^[17]. 根据文献^[18-19],碲醇盐分子结构中存在 Te—Cl 键,即为氯代碲醇盐,其甲基和亚甲基中 ^1H 的化学位移会向低场移动, δ 值变大. 因此,可以推断在凝胶形成过程中乙醇中 O—H 键与 TeCl_4 的中心碲原子的配位作用进一步增强, TeCl_4 中 Te 逐渐取代部分乙醇 O—H 中 H,形成中间产物氯代乙醇碲. ②在化学位移 $\delta = 0.85 \times 10^{-6}, 1.28 \times 10^{-6}, 3.67 \times 10^{-6}$ 和 6.00×10^{-6} 处出现了甲基和亚甲基中分裂、宽化的 ^1H 信号峰,这表明中间产物氯代乙醇碲分子之间发生了聚合反应,并形成凝胶网络结构,从而造成甲基和亚甲基处于多种化学环境之中^[20]. ③凝胶的 ^1H NMR 图谱中,化学位移 $\delta = 1.49 \times 10^{-6}$ 和 3.57×10^{-6} 处有 2 个明显的信号峰,它们与一氯乙烷中 CH_3 和 CH_2 基团中 ^1H 的化学位移一致,因此,

非水解凝胶聚合过程中脱去的副产物为一氯乙烷。

综合上述分析,采用四氯化碲乙醇溶液为前驱体时,在 75 °C 加热凝胶过程中,首先,四氯化碲与乙醇之间通过亲核取代脱去 HCl,生成中间产物氯代乙醇碲;然后,氯代乙醇碲之间会发生非水解亲核取代反应,其乙氧基中的氧离子与相邻氯代乙醇碲中的碲离子形成配位键,与此同时,与 Te—Cl 键相连的 Cl⁻ 会作为亲核试剂攻击乙氧基中与氧相连的 α 位碳原子,从而使得碳氧键 C—O 和碲氯键 Te—Cl 分别断裂,并形成 Te—O—Te 键合,生成副产物一氯乙烷,进而生成 Te—O—Te 凝胶网络。

对比脱氯代烷聚合和脱醚聚合 2 种凝胶的 ¹H NMR 图谱可以发现,脱氯代烷聚合凝胶中甲基和亚甲基的 ¹H 信号峰尖锐且各自分立,完全有别于脱醚聚合凝胶中宽化、弥散的信号峰,这说明脱氯代烷聚合凝胶中残余有机基团并未像脱醚聚合凝胶那样参与凝胶网络构建,主要是存在于凝胶网络之外,因此,其相对容易脱除。脱氯代烷聚合干凝胶的红外图谱中有机基团的振动吸收峰已基本消失,而脱醚聚合凝胶红外图谱中仍残存较多有机基团的振动吸收峰,从而也印证了上述观点。值得注意的是,脱氯代烷聚合干凝胶的红外图谱中在 520 和 1 610 cm⁻¹ 处存在 Te—Cl 振动吸收峰,表明尽管氯代烷聚合凝胶中残余有机基团容易排除,但其网络结构中残留的氯离子却相对较难脱除。

2.2 不同聚合凝胶薄膜热处理过程中的结构变化

图 5 分别给出了脱醚和脱氯代烷非水解聚合反应所得干凝胶的差热分析(DTA)曲线。

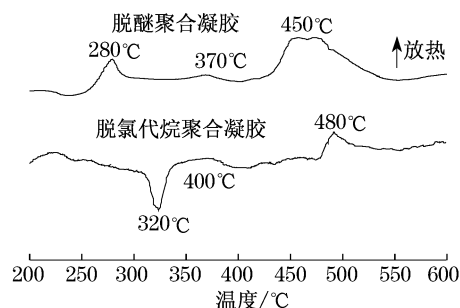


图 5 干凝胶试样的 DTA 曲线

Fig.5 DTA curves of dry gel samples

在脱醚聚合所得干凝胶的 DTA 曲线上 280, 370 及 450 °C 附近分别存在 3 个明显的放热峰;在脱氯代烷聚合所得干凝胶的 DTA 曲线上,有 2 个位于 320 °C 和 400 °C 的吸热峰和 1 个在 480 °C 处放热峰。为确定这些吸放热峰对应的物相变化,将采用上述 2

种聚合路线制备的凝胶薄膜分别在 200, 300, 350 和 450 °C 保温 20 min 并进行 XRD 分析,结果见图 6。

经 200 °C 热处理后 2 种薄膜均处于无定型态,经 300 °C 煅烧后薄膜中出现了金属碲的衍射峰,脱氯代烷聚合薄膜中还出现了 Te₂O₅ 晶体的衍射峰。所以,DTA 曲线上 280 °C 和 320 °C 附近的吸放热峰与残余有机基团的分解、金属 Te 及 Te₂O₅ 析晶有关。薄膜经 350 °C 煅烧后,脱醚聚合薄膜中金属 Te 开始氧化为 β -TeO₂;脱氯代烷聚合薄膜中,金属碲也开始被氧化为 β -TeO₂ 和 α -TeO₂,同时 Te₂O₅ 晶体的衍射峰消失,表明其分解转变为 β -TeO₂ 或 α -TeO₂ 晶体。因此,凝胶 DTA 曲线上 370 °C 及 400 °C 附近的吸放热峰与 TeO₂ 晶体析出及晶型转变有关。当煅烧温度升至 450 °C 时,2 种薄膜 XRD 图谱中仅存在大量 α -TeO₂ 晶体衍射峰,故 DTA 曲线上 450 °C 和 480 °C 附近的放热峰与无定型 TeO₂ 及 β -TeO₂ 向 α -TeO₂ 晶型转变有关。

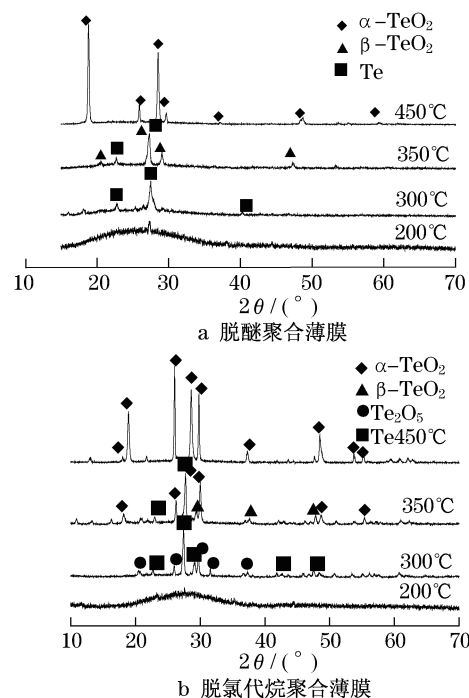
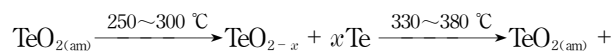
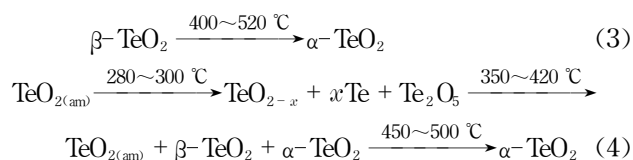


图 6 薄膜不同温度热处理后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD of TeO₂ gel films at different temperatures

根据 XRD 图谱结果结合 DTA 曲线上吸放热峰的位置,推断在煅烧阶段采用脱醚和脱氯代烷聚合路线制备的凝胶薄膜分别发生了如式(3)和(4)所示的结构变化过程。

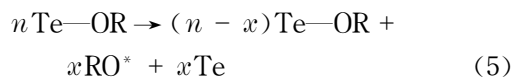




式中: $\text{TeO}_{2(\text{am})}$ 指无定型二氧化碲; x 为还原出金属碲的个数.

对比 2 种凝胶薄膜在煅烧过程中的结构变化, 发现主要存在以下 2 个差异: 一是在干凝胶 DTA 曲线上 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 附近脱醚聚合所得干凝胶为放热峰, 而脱氯代烷聚合所得干凝胶则为吸热峰; 二是 2 种凝胶薄膜 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 20 min 后脱醚聚合薄膜以无定型 TeO_2 为主, 同时存在部分金属 Te 晶相, 而脱氯代烷聚合薄膜中则以金属 Te 和 Te_2O_5 两相为主.

在热处理过程中, 凝胶薄膜中残余有机基团加速分解, 一方面会发生如式(5)所示的反应, 即 Te-OR 中的 Te-O 断裂而形成金属碲; 另一方面, 有机基团分解后会部分碳化成为单质碳, 它可将 Te^{4+} 还原为 Te^0 , 如式(6)所示, 两者均会造成薄膜中金属碲的出现^[21].



式中: n 为 Te-OR 基团的个数; x 为还原出金属碲的个数.

从脱醚聚合所得凝胶的 FTIR 和 $^1\text{H NMR}$ 图谱可知, 凝胶中有机基团残余较多且仍以 Te-OR 形式存在, 煅烧过程中有机基团大量排除, 引起脱醚聚合凝胶 DTA 曲线上 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现一个放热峰, 同时推断脱醚聚合薄膜中金属碲的产生与式(5)所示化学反应关系较为密切. 式(6)所示的化学反应是一个吸热过程^[21], 脱氯代烷聚合凝胶 DTA 曲线上 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 附近对应的也是一个吸热峰, 从脱氯代烷聚合凝胶的 FTIR 和 $^1\text{H NMR}$ 图谱可知, 凝胶中残余有机基团相对较少, 其排除过程中所放出热量相应减少, 因此, 脱氯代烷聚合凝胶 DTA 曲线上 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 附近吸热峰的出现主要是由式(6)所示化学反应过程引起的, 同时推断脱氯代烷聚合薄膜中金属碲的形成与单质碳的还原作用有关.

为测定不同凝胶聚合机制所得薄膜的元素组成及其化学键合态, 进而分析薄膜中 Te_2O_5 晶体形成的原因, 揭示不同凝胶聚合机制对薄膜结构的影响, 对脱醚和脱氯代烷聚合凝胶薄膜经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的样品进行了 XPS 全谱扫描, 由此得出的元素相对原子含量列于表 1 之中.

可以看出, 脱醚和脱氯代烷聚合 2 种薄膜中 Te 与 O 的相对原子含量基本相当, 但脱醚聚合薄膜中 C 的相对原子含量是脱氯代烷聚合薄膜样品的 3.5 倍, 这与在 FT-IR 及 $^1\text{H NMR}$ 分析时发现脱醚聚合凝胶中残余有机基团相对较多、较难排除吻合. 另外, 脱氯代烷聚合薄膜中还在 $197.8 \pm 0.1\text{ eV}$ 处出现了对应于 Te-Cl 环境中 $\text{Cl}2\text{p}_{3/2}$ 电子结合能峰, 其约占 Te 相对原子含量的 11%, 表明即使 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后薄膜仍残存着相当含量的氯离子, 这与脱氯代烷凝胶中的 FT-IR 图谱残存 Te-Cl 键的特征振动峰一致.

表 1 经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 20 min 后薄膜元素物质的量的分数 XPS 测定结果

Tab.1 The elemental mole composition of thin films samples after annealing at $300\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 min

试样	% %			
	Te	O	C	Cl
a	26.28	66.02	7.70	
b	26.36	68.54	2.20	2.87

注: a 为脱醚聚合制备的薄膜; b 为脱氯代烷聚合制备的薄膜.

图 7 为薄膜样品中 $\text{Te}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的光电子发射谱, 并采用 XPSpeak4.1 软件进行高斯拟合分峰.

根据高斯拟合结果, 脱醚聚合薄膜样品的 $\text{Te}3\text{d}_{5/2}$ 谱中, 在 576.3 ± 0.1 , $573.2 \pm 0.1\text{ eV}$ 处分别得到 2 个峰, $576.3 \pm 0.1\text{ eV}$ 对应 TeO_2 中 Te^{4+} 电子结合能, 而 $573.2 \pm 0.1\text{ eV}$ 则对应金属碲中 Te^0 电子结合能, 这与 XRD 谱图中无定型二氧化碲和金属碲两相共存吻合. 脱氯代烷聚合薄膜样品的 $\text{Te}3\text{d}_{5/2}$ 谱中, 除上述 1 个电子结合能峰外, 还在 $577.1 \pm 0.1\text{ eV}$ 处得到 1 个峰, 该峰对应 Te^{6+} 的电子结合能, 其与 XRD 谱图中 Te_2O_5 晶体析出有关. 根据 X 射线衍射分析及穆斯堡尔谱测试结果^[22], Te_2O_5 晶体结构由 $[\text{TeO}_6]$ 八面体共棱连接构成的面网及与之相连的 $[\text{TeO}_4]$ 四面体长链共同构成, 可表示为 $\{[\text{Te(VI)}(\text{O}^6)_4(\text{O}^4)_2][\text{Te(IV)}(\text{O}^4)_2(\text{O}^6)_2]\}_{3\infty}$, 故脱氯代烷聚合薄膜样品的 $\text{Te}3\text{d}_{5/2}$ 谱中存在对应于 Te^{6+} 的电子结合能峰. 由薄膜样品中 $\text{O}1\text{s}$ 谱的高斯拟合可知, 脱醚聚合薄膜中 Te-O-Te 桥氧峰 (bridging oxygen, BO) 与 Te-O 非桥氧峰 (non-bridging oxygen, NBO) 的峰面积比接近 1:1, 而脱氯代烷聚合薄膜中桥氧与非桥氧峰面积之比则约为 0.7:1.0, 这表明脱氯代烷薄膜中 Te-O 非桥氧键较多, 其三维网络连接较差^[23]. 这由氯代烷薄膜中残存 Te-Cl 键引起的, 当这些氯离子进入二氧化碲

网络结构之中,它们会使部分 Te—O—Te 桥氧断裂成非桥氧链接的 Te—O 键,并与 Te 形成 Te—Cl 键合^[24].可能正是由于 Te—Cl 键的存在及其造成的薄膜网络结构缺陷增加了 Te⁴⁺ 被氧化 Te⁶⁺ 的概率和薄膜的析晶倾向,因此,薄膜的无定型程度降低并析出了 Te₂O₅ 晶体.

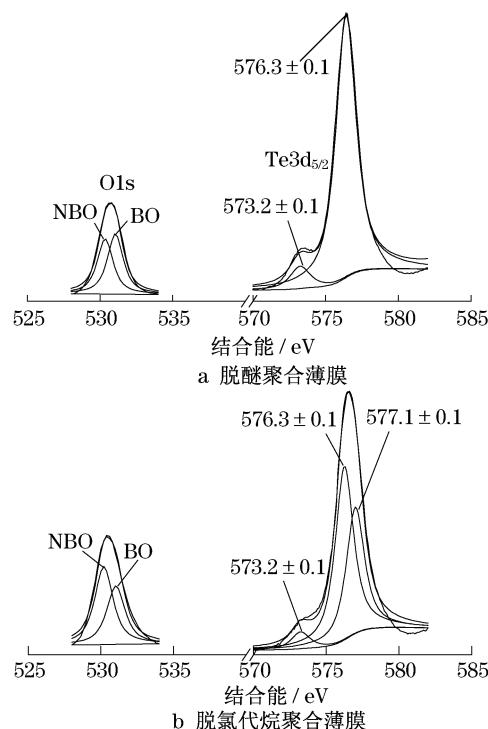


图7 薄膜样品的 Te3d_{5/2} 和 O1s 的光电子发射谱
Fig.7 Te3d_{5/2} and O1s XPS spectrum of film samples

3 结论

(1)分别以 1,2-丙二醇碲和四氯化碲为原料,采用非水解溶胶-凝胶法制备 TeO₂ 薄膜.研究发现,呈链状结构的 1,2-丙二醇碲齐聚团簇间通过非水解脱醚反应进一步聚合,形成凝胶网络结构.四氯化碲则先与乙醇发生部分取代反应生成中间产物氯代乙醇碲,然后通过氯代乙醇碲之间的非水解脱氯代烷取代反应聚合形成凝胶.

(2)脱醚聚合过程中有大量有机基团残存于凝胶网络结构中,脱氯代烷聚合凝胶中残余有机基团较少且主要处于凝胶网络外,凝胶薄膜煅烧过程中,残余有机基团以不同方式使 Te⁴⁺ 还原为 Te⁰.脱氯代烷聚合凝胶中残留的 Cl⁻ 进入网络结构,造成薄膜中非桥氧数目增加,网络三维连接变差,致使薄膜中还析出 Te₂O₅ 晶体.

(3)提高煅烧温度,凝胶薄膜中被还原出的金属 Te 重新氧化为 TeO₂,脱氯代烷聚合薄膜中析出的 Te₂O₅ 也分解转变为 TeO₂,同时薄膜中依次析出 β-TeO₂ 和 α-TeO₂ 晶体.可见,薄膜结构演变过程与凝胶聚合机制关系密切.因此,研究非水解凝胶聚合机制对调控二氧化碲薄膜结构具有指导意义.

参考文献:

- [1] El-Mallawany R A H. Tellurite glasses handbook; physical properties and data [M]. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- [2] Hodgson S N B, Weng L. Chemical and sol-gel processing of tellurite glasses for optoelectronics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2006, 17: 723.
- [3] Al-Kuhaili M F, Durrani S M A, Khawaja E E, et al. Effects of preparation conditions on the optical properties of thin films of tellurium oxide [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2002, 35: 910.
- [4] Amore F D, Giulio M D, Pietralunga S M, et al. Sputtered stoichiometric TeO₂ glass films: dispersion of linear and nonlinear optical properties [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(3): 1654.
- [5] Coste S, Lecomte A, Thomas P. Sol-gel synthesis of TeO₂-based materials using citric acid as hydrolysis modifier [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2007, 41: 79.
- [6] Robert J P Corriu, Leclercq D, Lefèvre P, et al. Preparation of monolithic gels from silicon halides by a non-hydrolytic sol-gel process [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1992, 146: 301.
- [7] Niederberger M, Garnweitner G, M Niederberge. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles [J]. Chemistry A European Journal, 2006, 12 (28): 7282.
- [8] Sakka S. Handbook of sol-gel science and technology [M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [9] Barbara H Stuart. Infrared spectroscopy fundamentals and applications [M]. New York: John Wiley, 2004.
- [10] Ernoe Pretsch, Philippe Bühlmann, Christian Affolter. Structure determination of organic compounds: tables of spectral data [M]. Berlin: Springer, 2004.
- [11] Liu Jia, James M O Reilly, Smith Thomas W, et al. Photopatterning hybrid sol-gel glass materials prepared from ethylene tellurate and alkoxysilane [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351: 2440.
- [12] Weng L, Hodgson S N B, Bao X, et al. Achieving controllable sol-gel processing of tellurite glasses through the use of Te (VI) precursors [J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 107: 89.
- [13] Oliver Lindqvist. The crystal structure of tellurium catecholate Te (C₆H₄O₂)₂ [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1967, 21: 1473.
- [14] Pinna N, Garnweitner G, Antonietti M, et al. Non-aqueous synthesis of high-purity metal oxide nanopowders using an ether elimination process [J]. Advanced Materials, 2004, 16: 2196.

- [15] Weng L, Hodgson S N B. Sol-gel processing of tellurite materials from tellurium ethoxide precursor [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2001, 87(1): 77.
- [16] Greenwood N N, Strauham B P, Wilson A E. Behaviour of tellurium (IV) chloride, bromide and iodine in organic solvents and the structures of the species present [J]. *Journal of the Chemical Society A*, 1968: 2209.
- [17] Hugo E Gottlieb, Shmaryahu Hoz, Iris Elyashiv, et al. Ligand exchange processes in tetraalkoxytelluranes [J]. *Inorganic Chemistry*, 1994, 33: 808.
- [18] Denney D B, Denney D Z, Hammond P J, et al. Preparation and NMR studies of tetraalkoxyselenuranes and tetraalkoxytelluranes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1981, 103: 2340.
- [19] Fleischer H, Dienes Y, Schollmeyer D. Alkoxides derived from β -donor alcohols [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2002(8): 2073.
- [20] 杜新民, 高航. $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 溶胶-凝胶过程的 NMR 研究 [J]. *无机材料学报*, 1991, 6(4): 495.
DU Xinmin, GAO Hang. NMR Study of sol-gel Transition of $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1991, 6(4): 495.
- [21] Hodgson S N B, Weng L. Sol-gel processing of tellurium oxide and suboxide thin films with potential for optical data storage application [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2000, 18: 145.
- [22] Josef Loub. The oxides and oxyacids of tellurium [J]. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1993, 58: 1717.
- [23] Mekki A, Khattak G D, Wenger L E. Structural and magnetic properties of $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351: 2493.
- [24] Kalampounias A G, Papatheodorou G N, Yannopoulos S N. A temperature dependent Raman study of the $x\text{LiCl}-(1-x)\text{TeO}_2$ glasses and melts [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68: 1029.

(上接第 1180 页)

参考文献:

- [1] Liang C Z, Wang D S, Yang M, et al. Removal of earthy-musty odorants in drinking water by powdered activated carbon [J]. *Journal of Environmental Science and Health—Part A*, 2005, 40(4): 767.
- [2] Ho L, Newcomb G. Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation [J]. *Water Research*, 2005, 39(15): 3668.
- [3] Krasner S W, Mcguire J, Ferguson V B. Taste and odors: the flavor profile method [J]. *Journal American Water Works Association*, 1985, 77: 3.
- [4] Jeroen H M, Bartel S, Brady B M, et al. Training panelists for the flavor profile analysis method [J]. *Journal American Water Works Association*, 1987, 79: 1.
- [5] Young J M, Trask B J. The sense of smell: genomics of vertebrate odorant receptors [J]. *Human Molecular Genetics*, 2002, 11(10): 1153.
- [6] Andrew J W, Andrea M D. Relationship between intensity, concentration, and temperature for drinking water odorants [J]. *Water Research*, 2004, 38: 1604.
- [7] Lloyd S W, Lea J M, Zimba P V, et al. Rapid analysis of geosmin and 2-me-thylisoborneol in water using solid phase microextraction procedures [J]. *Water Research*, 1998, 32: 2140.
- [8] Rebecca M, Phillip P, Russell S, et al. Determination of geosmin and 2-me-thylisoborneol in water using solidphase microextraction and gas chromatography-chemical ionization/electron impact ionization-ion-trap mass spectrometry [J]. *Analyst*, 1998, 123: 2155.
- [9] Watson S B, Brownlee B, Satchwill T, et al. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using head-space SPME [J]. *Water Research*, 2000, 34(10): 2818.
- [10] Diaz A, Ventura F, Galceran M T. Determination of odorous mixed chlorobromobenzenes in water by solidphase microextraction and gas chromatography-mass detection [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1064(1): 97.
- [11] Marczak M, Wolska L, Chrzanowski W, et al. Microanalysis of volatile organic compounds (VOCs) in water samples—methods and instruments [J]. *Microchim Acta*, 2006, 155(3-4): 331.
- [12] Shin H S, Ahn H S. Simple rapid and sensitive determination of odorous compounds in water by GC-MS [J]. *Chromatographia*, 2000, 59(1): 107.
- [13] ZHANG Lifeng, HU Ruikang, YANG Zhaoguang. Routine analysis of off-flavor compounds in water at sub-part-per-trillion level by large-volume injection GC/MS with programmable temperature vaporizing inlet [J]. *Water Research*, 2006, 40(4): 699.