

SiO₂ 预涂层对 TiO₂ 多层膜结构与亲水性能的影响*

聂燕中, 聂朝胤, 赵洋, 刘晓东, 龚小玲

(西南大学 材料与能源学部, 重庆 400715)

摘要: 采取溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 与 SiO₂ 的前驱溶液。并利用 SiO₂ 薄膜固有的多孔特性, 在普通载玻片上以 SiO₂ 为模板成功制得了具有较大粗糙度以及多孔特性的多层 TiO₂ 薄膜, 其表面粗糙度亦达到 14.7 nm; 利用热重-差热分析仪(TGA-DSC)对 TiO₂ 溶胶进行分析; 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描探针显微镜(CSPM)和扫描电镜(SEM)对薄膜的结构与形貌进行了表征。并考察了不同层数 TiO₂ 薄膜性能的差异, 实验结果表明, 未预涂 SiO₂ 的 TiO₂ 膜表面光滑平整, 而预涂了 SiO₂ 的 TiO₂ 表面呈现出均匀的微孔结构。前者在避光 6 h 后完全失去超亲水性; 而预涂 1 层 SiO₂ 的 TiO₂ 薄膜在经过 30 h 避光处理后, 接触角依然小于 10°, 其中两层 TiO₂ 薄膜接触角仅为 6.7°, 润湿性得到了很好的保持。

关键词: TiO₂ 薄膜; 多孔特性; 粗糙度; 超亲水性

中图分类号: O643.36; TQ426.6 **文献标识码:** A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2015.07.018

1 引言

自 1972 年 Fujishima 与 Honda 发现 TiO₂ 电极在紫外光的照射下能够分解水以来^[1], TiO₂ 得到了学界的广泛关注与研究。晶态的 TiO₂ 在太阳光的照射下表现出良好的亲水性, 使其在功能材料的制备领域拥有广泛的应用前景^[2], 将 TiO₂ 薄膜负载于普通玻璃或者镜片上可制成具有自清洁功能与防雾性能的材料^[3-8]。但与此同时, 当撤掉光照后, TiO₂ 所具有的超亲水性将迅速减弱。正因为 TiO₂ 薄膜在光照活化后的超亲水性所具有的特殊用途, 如何通过对 TiO₂ 结构与组成的改性, 来达到提高其超亲水性以及延长其避光超亲水性的持续时间成为了学术界研究的热点之一。

在 TiO₂ 薄膜的改性研究中, 掺杂金属离子可以在 TiO₂ 中引入晶格缺陷, 从而影响光生电子与空穴的复合效率^[9]。而在利用二元系统的氧化物改性中, 由掺杂 SiO₂ 改性的 TiO₂ 薄膜具有最高的表面酸性以及最大稳定性的表面羟基团^[10]。

国内外对于 SiO₂ 与 TiO₂ 复合体系薄膜也做过很多研究, 但大多趋向于制备 SiO₂ 与 TiO₂ 的混合溶胶,

然后形成两者的混合薄膜。任成军等^[11]在制得 SiO₂-TiO₂ 复合薄膜后, 考察了 SiO₂ 中 Si 元素扩散对 TiO₂ 薄膜光催化性能的影响。本文利用 SiO₂ 薄膜固有的多孔特性, 在普通载玻片上以 SiO₂ 为模板制备了具有较大粗糙度以及多孔特性的多层 TiO₂ 薄膜, 研究了 SiO₂ 预涂层对 TiO₂ 多层膜微观结构及避光亲水性的影响, 并对其作用机理作了简要的分析与探讨。

2 实验

2.1 溶胶及薄膜的制备

以钛酸四丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)作为钛源, 无水乙醇(C₂H₅OH)作为溶剂, 冰醋酸(CH₃COOH)与硝酸(HNO₃)作为催化剂。按 $n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{HNO}_3) : n(\text{CH}_3\text{COOH}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 : 7.6 : 0.7 : 1.5 : 170$ 配制 150 mL 混合溶液, 将其置于恒温磁力搅拌机上 50 °C 恒温匀速搅拌 2 h 得到均匀混合的溶胶, 再在室温下陈化 12 h, 得到稳定的 TiO₂ 镀膜溶胶。SiO₂ 溶胶的制备按文献^[12]制得。

利用浸渍提拉镀膜机(SYDC-100)在 3 片洁净的载波片上分别提拉 1~3 层 TiO₂ 薄膜, 并依次编号为样品 a、b、c, 另取 3 片载玻片, 各预涂 1 层 SiO₂ 薄膜后干燥 20 min, 再分别提拉 1~3 层 TiO₂ 薄膜, 并依次编号为样品 d、e、f(文中图片采取相同的样品编号方式)。在提拉多层膜时, 每提拉 1 层薄膜后, 便将样品置于恒温干燥箱中干燥 15 min 再进行下一次提拉, 最后将制备好的 6 份样品共同置于 450 °C 的马弗炉中保温 1.5 h, 得到结晶化的 TiO₂ 薄膜样品。

2.2 薄膜性能表征

使用岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪(CuKα 辐射, λ=0.189 nm)确定薄膜样品的晶体结构, 并利用谢乐公式计算样品的晶粒尺寸, 用 NETSCH-409Pc 型同步热分析仪对凝胶进行分析; 采用 JSM-7800F 型 FE-SEM、CSPM 对薄膜表面形貌进行表征。

薄膜润湿角的避光保持性采用接触角/界面张力测量仪(JC-2000C1)测定, 具体的实验操作如下: 将 6 份 TiO₂ 薄膜样品在波长为 254, 365 nm 的混合紫外光下照射 40 min 后, 利用接触角/界面张力测量仪分别测量薄膜的初始润湿角, 然后将其置于暗室中避光

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271153)

收到初稿日期: 2014-10-17

收到修改稿日期: 2014-11-21

通讯作者: 聂朝胤, E-mail: niecy@swu.edu.cn

作者简介: 聂燕中 (1990-), 男(土家族), 重庆石柱人, 在读硕士, 师承聂朝胤教授, 主要从事纳米 TiO₂ 亲水与催化性研究。

3 结果与分析

3.1 XRD 物相分析

在实验过程中,为了消除玻璃基底对样品衍射图谱的干扰^[13],采取粉末法来测量 TiO₂ 的晶体结构,具体实验方法为将稳定的镀膜溶胶置于恒温干燥箱中 70℃ 干燥,使溶液挥发。然后采取与薄膜样品相同的热处理工艺,得到 TiO₂ 粉末样品。

图 1 为 TiO₂ 粉末样品的 XRD 衍射图谱。从图 1 可以看出,经过 1.5 h 的热处理之后,TiO₂ 由无定型态向锐钛矿转变,在 25.38° 出现了(101)晶面的特征峰。经谢乐公式计算其平均晶粒粒径为 11.9 nm。

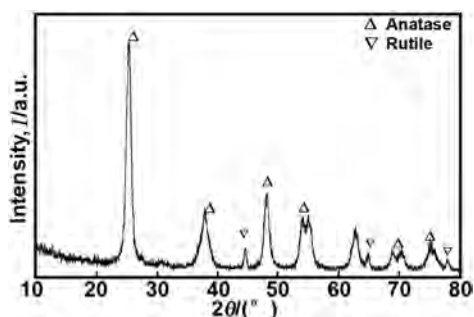


图 1 薄膜 XRD 图谱

Fig 1 XRD pattern of the films

在图 1 的衍射谱中亦出现了金红石相的特征峰,分析其形成的主要原因在于样品中含有能够增加氧空位的杂质,如 Li、K、Fe、Mn 等元素的氧化物促进了锐钛矿向金红石的转变,其次在于因其较小的晶粒度,促

进了金红石相在锐钛矿表面的形核过程,并且使其转变温度范围宽化^[14],从而促使了金红石相的形成。其中锐钛矿的含量为 96.8%,金红石相含量各为 3.2%。

3.2 凝胶的热重-差热分析

图 2 为经过 70℃ 干燥处理的 TiO₂ 干凝胶粉末的热重-差热曲线。从图 2 的 DSC 曲线可以看出,在室温~150℃ 有一系列的吸热峰,且在 105.9℃ 有一个较大的吸热峰,并伴随着 18% 的失重,这主要是因为凝胶中有机溶剂以及吸附水的挥发^[15];在 292.9℃ 处有一个较大的放热峰,凝胶的失重达到了 29.4%,其主要原因在于凝胶中有机物与有机高聚物的分解引起,而在 293~356.9℃ 之间,相较于上一个阶段凝胶的失重仅有 1.5%,为有机物分解的进一步进行。而后的过程中,凝胶的质量基本保持不变,在 376.9℃ 时出现较大的放热峰,因此可以判断这一过程为无定型 TiO₂ 向锐钛矿型转变之过程。

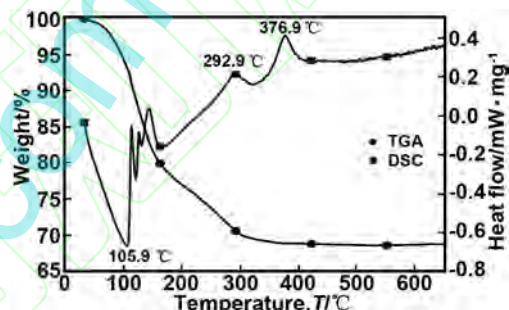


图 2 TiO₂ 干凝胶的热重-差热曲线

Fig 2 TGA-DSC curves of the TiO₂ gel

3.3 TiO₂ 薄膜表面形貌分析

图 3 为 6 个薄膜实验样品的表面扫描电镜图。

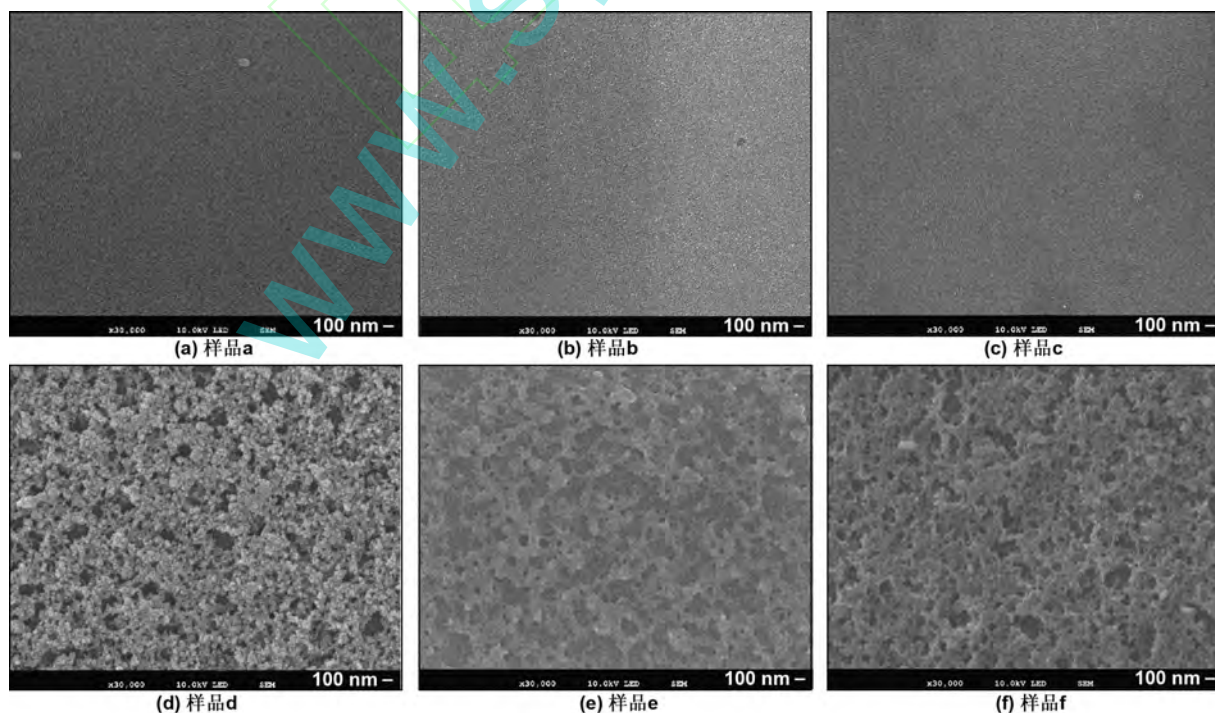


图 3 不同处理工艺 TiO₂ 薄膜 SEM 表面形貌图

Fig 3 SEM surface images of TiO₂ films treated in different progress

从样品 a、b、c(分别为 1 层 TiO_2 、2 层 TiO_2 、3 层 TiO_2)可以看出,在未预涂 SiO_2 薄膜的样品中,其表面均平整光滑,在多层 TiO_2 镀膜样品 c 中也并未出现薄膜开裂的现象,其未开裂的主要原因在于钛酸四丁酯与溶剂乙醇较大的摩尔比值,不仅对钛源的水解与缩聚过程有一定的抑制因素,亦降低了产物的浓度,使其在后期的晶体形成过程中形成了较小的晶粒粒径,这与图 1 XRD 衍射图谱的晶体粒径有着很好的稳合。

而在预涂了 1 层 SiO_2 薄膜的单层及多层 TiO_2 薄膜样品 d、e、f 中,薄膜内部及表面均匀地分布着众多微孔,样品 d 表面亦展现出明显的颗粒状结构,但与同样是提拉 1 层 TiO_2 薄膜且表面平整光滑的样品 a 却有很大差异,其主要原因在于基底 SiO_2 膜表面为颗粒状结构,并且由于只提拉了 1 层 TiO_2 膜,故呈现出 SiO_2 膜的颗粒状结构。而在样品 e、f 中,颗粒状的结构已逐渐被掩盖,取而代之的是层片状的薄膜结构,但也依然保持了基底 SiO_2 的孔洞结构,同时由于层片状

的表面结构增加了 TiO_2 薄膜的连续性,使其在性能上也得到了一定的提高。

图 4 为预涂 SiO_2 的 TiO_2 薄膜 AFM 表面形貌图。从图 4 可以看出,随着提拉镀膜层数的增加,薄膜表面颗粒形貌逐渐趋于致密。同时,图 4 所呈现的样品表面形貌亦有一定的区别,样品 d 表面为 SiO_2 的颗粒状结构,而在样品 e、f 中,基底形成的孔洞间隙逐渐由一些细小的颗粒填充,其成分主要为 TiO_2 的纳米粒子,这与图 3 的 SEM 表面形貌一致。由于 SiO_2 基底的作用,样品 d、e、f 的表面粗糙度得到了很大的提高,分别为 14.7, 11.6 和 9.67 nm,相对于单一结构平整光滑的 TiO_2 薄膜来说,预涂 SiO_2 后的单层或多层 TiO_2 薄膜其表面粗糙度得到了数十倍的提高。实验中,随着 TiO_2 镀膜层数的增加,薄膜表面微孔数量、大小及粗糙度将逐渐减小,可以预见,当层数增加到一定数量时,薄膜表面将趋于单一结构 TiO_2 薄膜类似的表面特征,即表面将趋于平整光滑。

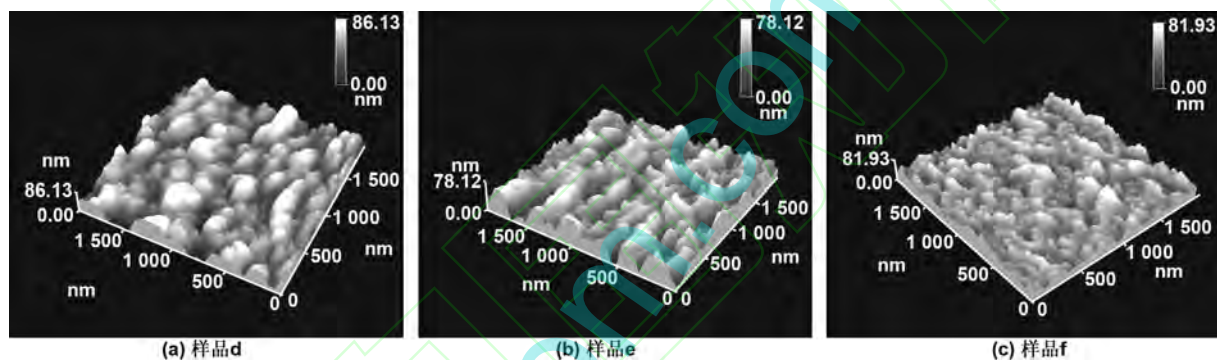


图 4 不同层数 TiO_2 薄膜的 AFM 表面形貌图

Fig 4 AFM images of TiO_2 films with different layers

3.4 薄膜避光亲水性分析

由表 1 可知,无 SiO_2 底膜的 TiO_2 薄膜(样品 a、b、c)在经过 40 min 光照之后,润湿角均小于 5° ,达到了超亲水性。而预涂了 SiO_2 薄膜的样品其初始润湿角稍大,但也均在 5° 左右,结合扫描电镜图以及 AFM 分析其主要原因在于因为 TiO_2 薄膜厚度较小,而基底硅膜则具有较大的粗糙度,且因为其大颗粒的多孔结构,使 TiO_2 膜在局部区域出现不连续的现象,影响了局部的致密性,从而使样品的初始润湿角略微增大。

表 1 TiO_2 薄膜样品的润湿角数据

Table 1 Wetting angle of TiO_2 films

Sample	$\theta/(\circ)$					
	0	6	12	18	24	30
a	3.1	12	14	17.5	19	25
b	3.4	10	13.2	15	17	21
c	3.3	10.4	13	16	20	24
d	4.8	6.2	6.5	6.7	7.1	7.3
e	4.4	5.3	5.4	5.9	6.2	6.7
f	4.7	6.9	7.1	7.2	7.4	8.7

但在经过 6 h 的避光处理后,单一结构 TiO_2 薄膜

的润湿角急剧增加,均已超过了 10° ,在经过 30 h 的避光处理后,薄膜表面已完全失去了超亲水性。而样品 d、e、f 在经过 30 h 的避光处理后,其表面的接触角均小于 10° ,其主要原因在于表面形貌对于润湿性的影响时,界面之间的张力是影响接触角大小的主要因素。由 Young's 方程与 Wenzel 模型可知,当薄膜为亲水性薄膜时,表面粗糙度越大,界面之间的张力越大,其表面越亲水,反之则越疏水;其次,当薄膜在紫外光的照射下,价带的电子被激发至导带,从而产生空穴电子对,向表层跃迁的电子与 Ti^{4+} 反应形成 Ti^{3+} ,空穴与表层氧离子反应形成氧空位,并与液体形成亲水性的羟基,提高了薄膜表面的亲水性,由于制得的 TiO_2 纳米薄膜包含两种晶型,即金红石与锐钛矿相并存,相较于单独锐钛矿相的 TiO_2 ,由于混晶效应延长了电子与空穴的复合时间^[16],进而增加了表面的羟基浓度,使样品薄膜在避光 30 h 后依然保持了较好的亲水性。

在样品 d、e、f 中,提拉两层 TiO_2 薄膜(样品 e)避光亲水性保持最好,其主要原因在于较大的粗糙度以及两次提拉镀膜,使 TiO_2 薄膜表面的致密性以及连续性得到了很好的改善。因此,薄膜较大的粗糙度与薄膜良好的连续性对避光亲水性的保持有很重要的意义。

4 结 论

(1) 采用溶胶-凝胶法制得 TiO₂ 溶胶,并在载玻片基底上预涂 1 层 SiO₂ 薄膜之后,利用浸渍提拉法成功地制得了具有多孔特性的多层 TiO₂ 薄膜,由于薄膜表面粗糙度的增加,对薄膜避光亲水性的保持有很好的作用。

(2) 对于预涂了 SiO₂ 薄膜后提拉两层 TiO₂ 薄膜的多层结构薄膜,避光 30 h 后接触角仅为 6.7°,表现出最好的避光润湿性,其主要原因在于薄膜表面较均匀分布的孔洞结构,确保了较大的粗糙度,增加了薄膜表面张力,同时相对于提拉 1 层时,保证了薄膜表面的连续性。

(3) 由于限制了溶胶的水解程度,较小的晶粒粒径以及较长的加热时间使 TiO₂ 晶体结构中存在少量的金红石结构,延长了光生电子与空穴的复合,增加了薄膜在避光条件下的亲水性。

参考文献:

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.

[2] Dai Wenxin, Wang Xuxu, Fu Xianzhi, et al. Effect of Halides on photo-induced hydrophilicity over TiO₂ films[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, 21(1): 1274-1279.

[3] Negishi N, Iyoda T, Hashimoto K, et al. Preparation of transparent TiO₂ thin film photocatalyst and its photocatalytic activity[J]. *Chemistry Letters*, 1995, (9): 841-842.

[4] Ohko Y, Fujishima A, Hashimoto K. Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of gas-phase 2-propanol under mass transport-limited conditions with a TiO₂ film photocatalyst[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(10): 1724-1729.

[5] Ohko Y, Tryk D A, Hashimoto K. Auto oxidation of acetaldehyde initiated by TiO₂ photocatalysis under weak UV illumination[J]. *Journal of Physical Chemistry B*,

1998, 102(15): 2699-2704.

[6] Martin S T, Hoffmann M R, Lee A T. Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/UV process-increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(10): 2567-2573.

[7] Blount M C, Kim D H, Falconer J L. Transparent thin-film TiO₂ photocatalysts with high activity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(14): 2988-2994.

[8] Wang R, Sakai N, Fujishima A. Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(12): 2188-2194.

[9] Yu Xiangyang, Cheng Jijian. Photocatalytic activities of iron and chromium ion doped TiO₂ films[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, 16(4): 742-746.

[10] Xu Yiming, Zheng Wei, Liu Weiping. Enhanced photocatalytic activity of supported TiO₂; dispersing effect of SiO₂[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 1999, 122(1): 57-60.

[11] Ren Chengjun, Zhong Benhe. Correlation of structure and photocatalytic activity of titanium dioxide thin films pre-coated SiO₂ [J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(6): 927-929.

[12] Fang Xin. Research of porous silica film made by sol-gel [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2009.

[13] Niu Wei, Bi Xiaoguo, Wang Gang, et al. Effect of Sm doping on structure and electrochromic properties of TiO₂ thin film [J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(4): 108-111.

[14] Liu Shouxin, Liu Hong. The fundamentals and applications of photocatalytic and photoelectron catalysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.49-50.

[15] Liu Qingju, Wu Xinghui, Liu Qiang. Effect of heat treated temperature on photocatalytic and hydrophilic properties of TiO₂ thin film[J]. *Journal of Functional Materials*, 2003, 34(2): 189-191.

[16] Liu Shouxin, Liu Hong. The fundamentals and applications of photocatalytic and photoelectron catalysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

A study of hydrophilic and microstructure of titanium dioxide thin films precoated with SiO₂

NIE Yan-zhong, NIE Chao-yin, ZHAO Yang, LIU Xiao-dong, GONG Xiao-ling

(Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The precursor solution of titanium dioxide and silicon dioxide was made by sol-gel. The multilayer TiO₂ thin films with large roughness and porous properties were completed on the normal slide by pre-coating multihole SiO₂, and the surface roughness of TiO₂ was 14.7 nm. The solution of TiO₂ was investigated by TGA-DSC, the structure and surface morphology of TiO₂ films were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope, scanning probe microscope. The experimental results revealed that the surface of TiO₂ films non-precoated SiO₂ were smooth, and the others were poly-porous. In the super-hydrophilicity test keeping in the dark, the former was out of super-hydrophilic after 6 h, while the contact angle of TiO₂ films precoated SiO₂ kept under 10° after 30 h. Among the films precoated SiO₂, two layers of TiO₂ films showed the excellent property, the contact angle was only 6.7°.

Key words: titanium dioxide thin film; porous property; roughness; super-hydrophilicity