

胶溶法制备具有自清洁与抗菌性能的 TiO₂ 薄膜

樊新民, 洪洋, 汪洋

(南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

摘要: 采用胶溶法合成了纳米晶锐钛矿溶胶, 在玻璃基底上用提拉法制备出 TiO₂ 纳米薄膜。使用 XRD、TEM、SEM 和 AFM 和接触角等方法对 TiO₂ 溶胶和薄膜的结构进行了表征。结果表明, 胶溶法合成的 TiO₂ 溶胶为锐钛矿型且结晶度较高, TiO₂ 晶粒为针状, 平均粒径约为 8 nm; TiO₂ 薄膜表面光滑, 颗粒平均粒径约为 86 nm。3 层薄膜的厚度约为 150 nm, 涂膜层数对膜表面结构形貌影响有限。常温制备出的薄膜经紫外光照 80 min, 对亚甲基蓝的降解率达到 93.6%, 其活性随着热处理温度升高而提高。薄膜具备超亲水性、自清洁和抗菌性能。

关键词: TiO₂ 薄膜; 胶溶法; 亲水性; 自清洁; 抗菌

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2013)02-0310-06

Preparation of TiO₂ Thin Films with Self-cleaning and Antibacterial Properties by Colloidal Chemical Method

FAN Xin-min, HONG Yang, WANG Yang

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 31 August 2012)

Abstract: The anatase sol was synthesized by colloidal chemical method and the nanocrystalline TiO₂ films were then prepared on glass substrates by the dip-coating method from the anatase sol. XRD, TEM, SEM, AFM and water contact angle were used to characterize the microstructure of TiO₂ sol and films. The results showed that the TiO₂ sol was anatase with high crystallinity. The TiO₂ crystals were needle like and average crystallite size was about 8 nm. The surface of TiO₂ films were smooth and diameter of particles was 86 nm in average. The thickness of three-layer film is approximately 150 nm. Moreover, coating layers had little influence on morphology. The degradation of methylene blue reached 93.6% when the films prepared at ambient temperature were irradiated by UV light for 80 min, and the photocatalytic activity increased as heat treatment temperature raised. The TiO₂ films possessed self-cleaning and antibacterial properties, as well as super hydrophilicity.

Key words: TiO₂ thin films; colloidal chemical method; hydrophilicity; self-cleaning; antibacterial

1 引言

TiO₂ 薄膜是一种有效的光催化剂,可实现在不同基材上的负载,克服了粉体催化剂光利用低、易团聚、难回收的问题。近年来,随着建筑物的高层化和广泛使用玻璃幕墙及环境污染的增加,具有强光催化功能和超亲水性的 TiO₂ 纳米薄膜自清洁玻璃的研究与开发引起了人们广泛的关注^[1-2]。目前制备 TiO₂ 薄膜的方

收稿日期: 2012-08-31

作者简介: 樊新民(1958-) 男,河南省人,教授。E-mail: fan2100@njust.edu.cn

法较多,其中溶胶-凝胶法以其成本低、易控制、纯度高等优点而被广泛采用^[3,4]。但传统的溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 薄膜主要以有机钛醇盐为前驱体,成本较高,而且后处理需要高温烧结,不能用于不耐高温基底上薄膜的制备和面积基片镀膜,处理温度过高还会导致膜层破裂,影响光催化效率。因此,开发在常温下制备光催化活性良好的 TiO₂ 薄膜具有很高的实用价值。

过氧钛酸溶胶法是一种改进的溶胶-凝胶法, Ichinose^[5] 首次报道了过氧钛酸溶胶的制备方法。由于过氧钛酸溶胶的分散性好、稳定性高,近年来有研究者利用该溶胶制备 TiO₂ 薄膜^[6,7]。戈磊等^[8] 直接用过氧钛酸溶胶制备的薄膜经 300 °C 热处理后具有优异的光催化活性。本研究以价格更低廉的 TiCl₄ 代替传统的钛醇盐作为前驱体,采用胶溶法合成出针状纳米晶锐钛矿溶胶,通过浸渍提拉技术在玻璃基材上涂膜,无需热处理就可获得性能良好的 TiO₂ 薄膜,对薄膜的光催化、亲水性、自清洁和抗菌等性能进行了测试与分析。

2 实 验

2.1 TiO₂ 溶胶及薄膜的制备

量取一定量 TiCl₄ 滴入 5 °C 以下的去离子水配成 0.1 mol/L 的溶液,搅拌 30 min; 滴加氨水调节 pH 值至 7, 使 TiCl₄ 溶液产生沉淀,将得到的白色沉淀用去离子水洗涤抽滤,以除去大部分的 NH₄⁺ 和 Cl⁻; 将洗涤后的沉淀用去离子水稀释,不断搅拌成为白色悬浊液; 滴加一定的 H₂O₂ (30%) 至上述浑浊液并不停搅拌,直至全部转变成清亮的桔黄色溶液; 将上述溶液在水浴锅中加热至 100 °C 并保温 5 h, 得到淡黄色透明 TiO₂ 水溶胶。

以制备的 TiO₂ 溶胶为镀膜原料,洁净的玻璃片作为基片,在洁净干燥的环境中(相对湿度小于 60%, 室温: 15 ~ 30 °C) 采用浸渍提拉法镀膜。提拉速率为 3 mm/s, 自然晾干或在 60 °C 以下烘干,重复此过程可得到不同层数的薄膜。

2.2 试验仪器及结构表征

对溶胶干燥处理制备的粉体以及薄膜进行相结构和结晶度分析,设备为北京普析通用仪器有限责任公司生产的 XD-3 型 X 射线衍射仪(扫描范围为 20 ~ 80°, 扫描速度 8 °/min, 管电压 35 kV, 管流 20 mA); 用日本理学 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM) 观察分析溶胶中 TiO₂ 纳米粒子的大小、形貌及晶粒的结晶情况; 用 Quanta FEG250 型 FEI 扫描电镜(SEM) 观察薄膜的表面形貌,并使用 CSPM4000 扫描探针显微镜(AFM) 对薄膜的表面三维形态、粒径及粗糙度进行表征; 采用日本岛津公司 UV-2450 紫外-可见分光光度计测试薄膜的透射光谱,扫描波长范围为 200 ~ 800 nm; 采用 SC620 by Shanghai Sanco, Inc 椭圆仪和 KLA-Tencor p-16 + 台阶仪测量薄膜厚度。

2.3 光催化实验

为考察薄膜的光催化性能以及热处理温度对其性能的影响,在玻璃基底上制备 3 组薄膜,其中一组 60 °C 干燥后不做任何后续热处理,另两组分别在 300 °C 和 450 °C 保温 1 h。

将涂覆了 TiO₂ 薄膜的玻璃片(25 mm × 25 mm) 放入 50 mL 浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,光催化反应在自制的光催化反应器中进行。选用 125 W 的高压汞灯作为光源,主要波长为 365 nm,并用 UV-A 型紫外辐照计将到达液面的紫外光强度调整为 1.5 mW/cm²,光照总时间为 80 min,每 20 min 用 UV-2450 紫外-可见分光光度计检测亚甲基蓝溶液最大吸收波长处的吸光度,用以下公式可计算出溶胶或者薄膜样品对亚甲基蓝的降解率。

$$\eta = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \times 100\%$$

式中 η —亚甲基蓝的降解率, A_0 —溶液的初始吸光度, A_x —溶液经过 x min 光照后的吸光度。

2.4 薄膜亲水性及自清洁性能测试

使用上海中晨数字设备有限公司的 Powereach 型接触角测量仪测量薄膜表面与水的接触角,通过 TiO₂ 薄膜在紫外光照下接触角随时间的变化来表征薄膜的亲水性能^[9]; 参照相关光催化国家标准^[10] 检测薄膜的自清洁性能: 将油酸正庚烷溶液作为模拟污染物,并用提拉法涂覆在薄膜表面,60 °C 下干燥 20 min 后放在 9 W 的紫外灯(主波长 365 nm) 下照射,玻璃表面的紫外光照强度为 1.0 mW/cm²,光照总时长为 8 h,每 2 h 测定一次接触角,在表面随机选取 5 个点进行测定,取其算术平均值。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

对 TiO_2 粉体和薄膜进行 XRD 分析,如图 1 所示。XRD 图谱在 25.3° 、 37.9° 、 48.0° 等角度出现了明显的锐钛矿相特征衍射峰,表明胶溶法制备出的溶胶中有结晶良好的锐钛矿相晶粒存在。薄膜的衍射峰与粉末的衍射峰大致相同,说明镀膜后薄膜成分仍为锐钛矿相 TiO_2 。薄膜(004)晶面的衍射峰明显减弱,这与薄膜生长存在择优取向有关。衍射峰出现的宽化现象是由于溶胶胶粒极为细小所致。根据(101)面衍射峰的半宽高,由 Scherrer 公式计算出 TiO_2 晶粒的粒径约为 8 nm。

3.2 TEM 分析

图 2 为 TiO_2 溶胶不同倍数的透射电镜照片。从图 2(a)、(b)可以看出,溶胶所含的 TiO_2 胶粒大部分为针状,这是由于晶粒沿某一晶面方向优先生长所致;晶粒的长为 10~20 nm,宽为 5~10 nm。图 2(b) 右上角的衍射照片显示,衍射花样是由一系列清晰的不同半径的同心圆环组成,这表明 TiO_2 晶粒的结晶度较高;对衍射花样进行标定,相应的衍射环分别对应于锐钛矿相 TiO_2 的(101)、(200)、(204)、(004)、(105)等晶面,表明溶胶所含 TiO_2 为锐钛矿型,与 XRD 的分析结果一致。

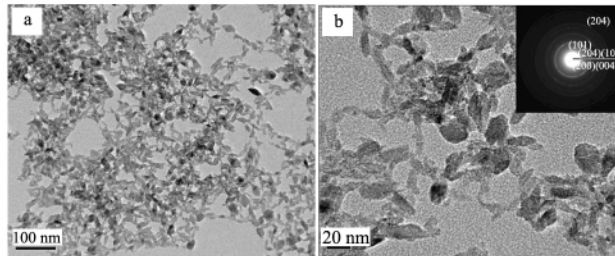


图 2 TiO_2 溶胶的 TEM 显微图像

Fig. 2 TEM micrographs of TiO_2 sol

3.3 热处理对 TiO_2 薄膜光催化性能的影响

常温干燥和分别经 300°C 、 450°C 保温 1 h 热处理的 TiO_2 薄膜对亚甲基蓝的降解率见表 1。可以看出,胶溶法在常温下制备出的 TiO_2 薄膜即具备较高的光催化活性,经 80 min 紫外光照后,对亚甲基蓝的降解率达到了 93.6%;薄膜的光催化活性在一定的温度范围内会随着热处理温度的升高而提高,尤其是经 450°C 热处理后的薄膜,其光催化效率显著提高。结合溶胶的 XRD 和 TEM 分析,导致薄膜的光催化活性在不同热处理温度下出现差异的原因可能是由于胶溶法在常温下制备出的 TiO_2 纳米晶粒的结晶度还不是很完善,随着热处理温度的提高,薄膜中一部分未结晶 TiO_2 颗粒逐渐向锐钛矿型转变,且晶粒的结晶度进一步完善,从而使薄膜的光催化活性得到了提高。

表 1 热处理温度对 TiO_2 薄膜催化活性的影响

Table 1 The effect of heat treatment temperature on photocatalytic activity of TiO_2 thin films

Sample	$\eta/\%$ (20 min)	$\eta/\%$ (40 min)	$\eta/\%$ (60 min)	$\eta/\%$ (80 min)
TiO_2	44.5	73.9	89.0	93.6
$\text{TiO}_2/300$	46.7	73.4	91.4	95.0
$\text{TiO}_2/450$	86.0	95.0	96.7	97.2

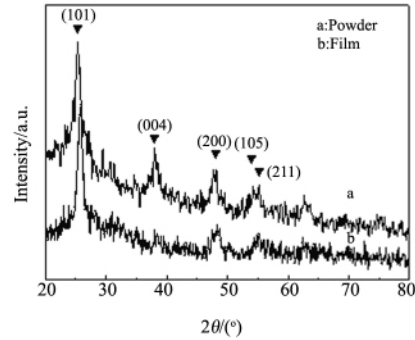


图 1 TiO_2 粉末与薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO_2 powder and thin film

3.4 涂膜层数对薄膜表面结构及亲水性能的影响

为了观察涂膜层数对薄膜表面形貌、颗粒粒径等的影响,对不同层数的薄膜进行了 SEM 分析。结果表明,层数对膜表面结构并无明显影响;膜表面平滑致密,表面由一个个圆形小颗粒组成,颗粒粒径分布均匀,平均尺寸约为 80 nm,如图 3 所示。

为进一步观察 TiO₂ 薄膜的三维图像、表面粗糙度以及颗粒粒径的分布情况,对薄膜进行了 AFM 分析。图 4(a) 是 3 层膜的 AFM 图像。从图像观察到,薄膜表面呈山峰状形貌,且沿着某一方向拉长,这可能是由于氧化钛晶粒在沿着基片提拉的方向上发生了重叠所致。结合 SEM 图像可知,薄膜表面较大的山峰形粒子,实际上是由纳米粒子以不同方式堆积成的二次粒子,正是这些不同堆积的二次粒子使得膜表面的结构形态各异,粗糙度不同^[13]。

用 Origin7.5 程序对薄膜的二次粒子粒径分布进行了统计分析。结果表明,三种膜的粒径分布均较好的符合高斯分布函数,1 层、3 层、5 层的薄膜相应的高斯曲线半高宽依次为 61.6 nm、60.8 nm、56.9 nm,这说明三种膜上的二次粒子分布比较均匀,且分布情况非常一致,对应的粒子平均粒径分别为:90.1 nm、86.4 nm、81.7 nm,与 SEM 的观察分析结果一致。图 4(b) 是 3 层膜的表面粒子粒径分布。

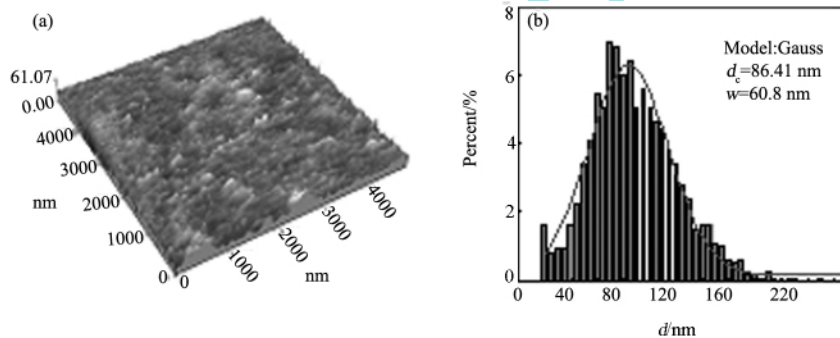


图 4 TiO₂ 薄膜(3 层)的 AFM 图像(a)及膜表面粒子粒径分布图(b)

Fig. 4 AFM image of TiO₂ thin film with 3 layers(a) and the diameter distribution of the particles on the film(b)

通过测定接触角,得出了不同层数 TiO₂ 薄膜的接触角随光照时间的变化曲线,如图 5 所示。从图可看出,所有薄膜在紫外光照前,表面与水的接触角均在 35°以上,即处在疏水状态。随着紫外光照的进行,涂覆有氧化钛薄膜的玻璃,其表面的水接触角发生了明显的变化,逐渐降低到 10°以下,而未涂覆薄膜的普通玻璃,其表面水接触角几乎未发生任何变化,仍维持在疏水状态,这表明所制备出的纳米氧化钛薄膜具有光诱导超亲水性。比较不同层数二氧化钛薄膜的水接触角变化曲线可发现,涂覆了 3 层膜的玻璃表面亲水性最强,光照 80 min 后,水接触角由最初的 40°减小到 5°以下,5 层的次之,1 层的接触角最大,约为 10°。

Wang 等^[12]的研究认为,TiO₂ 吸收其带隙(3~3.2 eV)以上的光(紫外光)时,分别在导带和价带生成电子和空穴。生成的电子和空穴分别向 TiO₂ 表面扩散,在表面形成电子空穴对,电子开始与 Ti⁴⁺ 反应,空穴则同薄膜表面的桥氧离子反应,分别生成 Ti³⁺ 和氧空位。这时,水分子能够占据这些氧空位,并生成吸附的 OH 基团,成为化学吸附水,薄膜表面形成均匀分布的纳米尺度的亲水微区,化学吸附水可以进一步吸附空气中的水分,在活性氧自由基表面形成亲水性表面。但是,它们产生的羟基基团与桥氧相比并不稳定,当光照停止后,化学吸附的羟基被空气中的氧取代,又重新回到疏水状态。

3.5 薄膜的自清洁性能测试

为表征薄膜的自清洁性能,在膜表面涂覆油酸,并测定出紫外光照下膜表面接触角的变化,如图 6 所示。

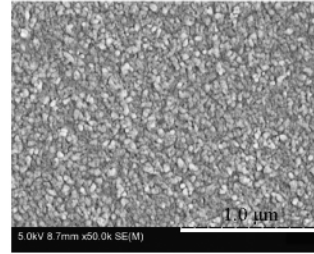


图 3 TiO₂ 薄膜(3 层)的 SEM 显微图像

Fig. 3 SEM image of TiO₂ thin film with 3 layers

从图可看出,未涂覆 TiO_2 薄膜的普通玻璃,其接触角在光照前后只有微弱的降低,说明其表面的油性污染物(油酸)几乎没什么变化,而涂有 TiO_2 薄膜的玻璃经紫外光照 8 h 后,接触角由最初的 85° 降低到了 20° ,说明其表面的油酸大部分被降解,所以水滴才能逐渐铺展开。这表明胶溶法制备出的 TiO_2 薄膜具备良好的自清洁性能。

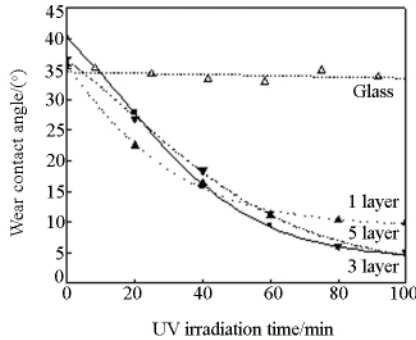


图 5 强度为 $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光照下不同层数薄膜的接触角随时间的变化

Fig. 5 Time dependence of the water contact angle on films with different layers upon UV illumination.

Intensity of UV: $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$

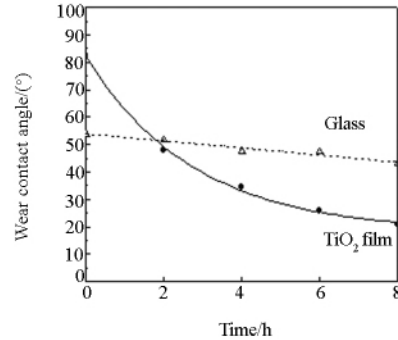


图 6 强度为 $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光照下薄膜表面涂覆油酸后接触角随时间的变化曲线

Fig. 6 Time dependence of the water contact angle on the film coated with oleic acid upon UV illumination.

Intensity of UV: $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$

3.6 薄膜的抗菌性能测试

由于抗菌检测对菌种要求和环境安全的要求较高,委托了中国科学院理化技术研究所抗菌材料检测中心对制备的材料进行抗菌检测并出具检测报告。检测条件和步骤完全参照光催化国家标准^[13],光照条件:光源波长 365 nm,到达样片表面的光强: $0.05 \text{ mW}/\text{cm}^2$,时间为 24 h;检测用菌:革兰氏阴性菌的代表-大肠杆菌(*Escherichia coli*)。结果显示,微弱紫外光照射 24 h 后,薄膜对大肠杆菌的总抗菌率达到了 96%,其中光催化抗菌贡献值为 98%,说明胶溶法所制备的 TiO_2 薄膜具有良好的抗菌性能。

3.7 薄膜的厚度测量

按以上镀膜参数在洁净玻璃基体上采用浸渍提拉法镀 3 层薄膜,经椭偏仪测量,薄膜的平均厚度为 150 nm 左右。同时运用台阶仪进行膜厚测量,测得薄膜厚度为 100 ~ 200 nm 之间,与椭偏仪的测量结果吻合。

4 结 论

(1) 以 TiCl_4 为前驱体,采用胶溶法合成出针状纳米晶锐钛矿溶胶, TiO_2 晶粒平均粒径约为 8 nm,结晶度较高。以该 TiO_2 溶胶为原料,利用浸渍提拉技术可在玻璃基底上制备出纳米级 TiO_2 薄膜;

(2) 薄膜表面光滑致密,膜表面颗粒的平均粒径约为 86 nm,3 层薄膜的厚度约为 150 nm,涂膜层数对膜表面结构无明显影响;经强度为 $1.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光照射 60 min 后,薄膜对亚甲基蓝的降解率达到 90% 以上,且光催化活性随着热处理温度的提高而显著提升;薄膜经紫外光照后具备亲水性能,其中 3 层的薄膜经强度为 $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光照射 80 min 后,接触角可降低到 5° 以下;

(3) 将 TiO_2 薄膜涂覆在玻璃表面,可使玻璃具备自清洁和抗菌功能:经紫外光($1 \text{ mW}/\text{cm}^2$)照射 8 h 后,玻璃表面与水的接触角由最初的 85° 减小至 20° ;微弱紫外光($0.05 \text{ mW}/\text{cm}^2$)照射 24 h,薄膜对大肠杆菌的抗菌率达到 96%。

参 考 文 献

- [1] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light Induced Amphiphilic Surface[J]. *Nature*, 1997, **338**: 431-432.
- [2] Watanabe T, Nakajima A, Wang R, et al. Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **351**: 260-263.

- [3] Watanabe T, Fukayama S, Miyauchi M, et al. Photocatalytic Activity and Photo-induced Wettability Conversion of TiO₂ Thin Film Prepared by Sol-gel Process on a Soda-lime Glass [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2000 **19**(1-3): 71-76.
- [4] Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N. Effect of Surface Structure on Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-gel Method [J]. *Thin Solid Films* 2000, **379**: 7-14.
- [5] Ichinose H, Terasaki M, Katsuki H. Properties of Peroxotitanium Acid Solution and Peroxo-Modified Anatase Sol Derived From Peroxotitanium Hydrate [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2001, **22**: 33-40.
- [6] Ge L, Xu M X, Fang H B. Synthesis of Titanium Oxide Layers on Glass Substrates with Aqueous Refluxed Sols (RS) and Photocatalytic Activities [J]. *J Mater. Sci.*, 2007, **42**: 4926-4934.
- [7] Yuan Z F, Li B, Zhang J L, et al. Synthesis of TiO₂ Thin Film by a Modified Sol-gel Method and Properties of the Prepared Films for Photocatalyst [J]. *J Sol-Gel Sci Techn*, 2006, **39**: 249-253.
- [8] 戈磊, 徐明霞, 方海波, 等. 过氧化钛酸溶胶前驱体制备 TiO₂ 薄膜及其光催化性能 [J]. *硅酸盐学报* 2005, **33**(3): 330-334.
Ge L, Xu M X, Fang H B, et al. Preparation and Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Films Derived From PEROXO Titanic Acid Precursor Sol [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society* 2005, **33**(3): 330-334 (in Chinese).
- [9] Sakai N, Fujishima A, Watanabe T, et al. Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO₂ Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 1028-1035.
- [10] GB/T23764-2009, 光催化自清洁材料性能测试方法 [S].
- [11] 孙振范, 李玉光. TiO₂ 纳米膜表面结构形态特征 [J]. *物理化学学报* 2002, **18**(10): 896-900.
Sun Z F, Li Y G. Surface Structural Morphology of TiO₂ Nano-Films [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin* 2002, **18**(10): 896-900 (in Chinese).
- [12] Wang R, Sakai N, Fujishima A, et al. Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**: 2188-2194.
- [13] GB/T23763-2009, 光催化抗菌材料及制品抗菌性能的评价 [S].

(上接第 309 页)

- [15] Yu G. The Photocatalytic Activity and Stability of a Nanosized TiO₂ Film Prepared by Carbon Black Modified Method [J]. *Catal Today* 2004 **90** (3-4): 305.
- [16] 陈桂华, 葛昌华, 潘富友, 等. 化学沉淀法制备纳米 Fe/TiO₂ 及其光催化活性的研究 [J]. *人工晶体学报* 2010 **2**(39): 433-439.
Chen G H, Ge C H, Pan F Y, et al. Preparation and Photocatalytic Activity of Nanoparticle Fe/TiO₂ by Chemical Precipitation Method [J]. *J. Syn. Cry.* 2010 **2**(39): 433-439.
- [17] 向芸, 杨水源, 梁晓峰, 等. 光催化剂纳米 TiO₂ 改性技术的研究进展 [J]. *材料导报* 2006 **20**(1): 57-60.
Xiang Y, Yang S Y, Liang X F, et al. Progress in Modification Technology of Nano-sized Titania Photocatalyst [J]. *J. of Mat.* 2006 **20**(1): 57-60.
- [18] Asahi R. Visible-light Photocatalysis in Nitrogen Doped Titanium Oxides [J]. *Science* 2001 **293**: 269.
- [19] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Nitrogen-concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO₂/N Powders [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 5483.
- [20] Diwald O, Thompson T L, Goralski E G, et al. Photochemical Activity of Nitrogen-doped Ruffle TiO₂(110) in Visible Light [J]. *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**: 6004.
- [21] Lin Z S. New Insights into the Origin of Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-doped and Oxygen-deficient Anatase TiO₂ [J]. *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**: 20948.