

Sol-gel 旋涂法制备纳米 TiO₂ 薄膜及其双亲性能研究*

戴剑锋^{1,2}, 李 扬¹, 王 青^{1,2}, 李维学^{1,2}, 吴中立¹

(1 兰州理工大学理学院应用物理系, 兰州 730050; 2 兰州理工大学有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要 采用溶胶-凝胶法, 利用旋涂技术在玻璃表面制备了膜厚小于 100nm 的纳米 TiO₂ 薄膜, 以去离子水和苯作为水和油模型, 利用 XRD、AFM 系统研究了煅烧温度、粒径及膜厚对薄膜双亲性的影响。结果表明: 煅烧温度强烈影响 TiO₂ 薄膜的双亲性, 煅烧温度为 550℃ 时双亲性最佳; 减小粒径和增加膜厚都有利于 TiO₂ 薄膜双亲性的提高, 当膜厚大于 85nm 后双亲性趋于稳定。

关键词 TiO₂ 薄膜 溶胶-凝胶法 旋涂技术 双亲性 苯

中图分类号: TQ134 **文献标识码:** A

Research on Preparation of TiO₂ Film by Sol-gel Process with Spin-coating Technology and Its Hydrophilic-Lipophilic Property

DAI Jianfeng^{1,2}, LI Yang¹, WANG Qing^{1,2}, LI Weixue^{1,2}, WU Zhongli¹

(1 School of Sciences, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050; 2 State Key Lab of Advanced New Nonferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Nanometer scale TiO₂ films are prepared on glass substrates with film thickness less than 100nm by sol-gel process combining with spin-coating technology. The photoinduced hydrophilic-lipophilic property of TiO₂ film obtained is investigated by XRD and AFM with H₂O and C₆H₆ as models. The parameters such as annealing temperature, crystal size, film thickness affecting the hydrophilic-lipophilic property are systematically studied. The results show that the annealing temperature is the important factor strongly affecting the hydrophilic-lipophilic property. The best hydrophilic-lipophilic property is obtained when the annealing temperature is 550℃. In addition, it is found that the hydrophilic-lipophilic property is improved with the decrease of the crystal size and the increase of the film thickness, and it finally goes invariable when the film thickness is over 85nm.

Key words TiO₂ film, sol-gel process, spin-coating technology, hydrophilic-lipophilic property, benzene

0 引言

近年来, 纳米 TiO₂ 以其优异的光催化性能及优良的光学和磁学等性能, 在废水处理、空气净化、抗菌材料和电子材料等领域得到了广泛的应用, 其制备、微观性质、宏观性质及应用等方面一直是国内外研究的热点^[1,2]。在紫外光照射下, 水在纳米 TiO₂ 薄膜表面的接触角会逐渐降低, 甚至趋于 0°, 这种现象被称为 TiO₂ 的光诱导超亲水性, TiO₂ 薄膜不仅能够降解烷烃, 乙二醇、三油酸甘油酯等各种油性液体, 在紫外光照射下还会使其完全浸润在薄膜表面, 即纳米 TiO₂ 薄膜对水和油具有双亲性; 用此特性处理玻璃、瓷砖、农用薄膜等, 可使这些材料具有防雾、自清洁、消除污染的功能^[3,4]; 据报道, 如将 TiO₂ 的双亲特性用于印刷染料或油墨转移等方面, 有可能开发出新型可擦除印刷材料^[5,6]。本实验采用溶胶-凝胶法与旋涂技术在玻璃表面制备了纳米 TiO₂ 薄膜^[7,8], 以去离子水和苯作为水和油模型对 TiO₂ 薄膜双亲性进行研究, 为 TiO₂ 功能材料的实际应用提供了一定实验依据。

1 实验

1.1 TiO₂ 薄膜的制备

在室温下, 先将钛酸四丁酯 (Ti(OC₄H₉)₄) 和乙醇 (C₂H₅OH) 混合搅拌 1h, 再将去离子水与三乙醇胺 (N(CH₂CH₂OH)₃) 的混合溶液缓慢滴加入前者中, 继续搅拌 0.5 h, 静置 30min 后得到均匀、淡黄色的溶胶, 以上试剂均为化学纯, 其体积比为: V[Ti(OC₄H₉)₄]: V[C₂H₅OH]: V[H₂O]: V[N(CH₂CH₂OH)₃]=3:12:1:1。以稀 HCl 和去离子水清洗过的载玻片为薄膜载体, 使用自制的转速为 2500r/min 的旋涂制膜机将溶胶旋涂在基板上, 将基板放入 80℃ 的干燥箱中干燥 15min, 重复此过程得到不同层数的薄膜, 最后将样品放入马弗炉中进行煅烧, 升温速度 2.5℃/min, 煅烧温度 250~700℃, 继续保温 1~4h 后取出, 得到实验所用的 TiO₂ 薄膜。

1.2 TiO₂ 薄膜表征

使用上海爱建 AJ-III 型原子力显微镜 (AFM) 对薄膜的表面形貌、粒径及微观结构进行表征, 使用西门子 D8 型 X 射线衍射

* 甘肃省自然科学基金项目 (3ZS062-B25-020)

戴剑锋: 男, 1963 年生, 博士, 教授, 主要从事纳米材料的研究 E-mail: daijf@lut.cn

仪(XRD)对样品晶相进行表征,使用 SGC-Z 型自动椭圆偏振测量仪对薄膜厚度进行测量。

1.3 TiO₂ 薄膜双亲性测定

将 TiO₂ 薄膜放在 20W 紫外灯下照射 2 h 后,使用日本协和科学株式会社 CA-A 型接触角测定仪测定薄膜与去离子水(H₂O)的接触角。薄膜亲油性测定采用苯(C₆H₆)作为油模型,在其表面随机选取 3 个点,用滴管滴 1 μL 苯在薄膜上,测量出样品上苯珠的直径。因为苯珠在玻璃表面呈球冠状,根据球冠的体积公式,可导出接触角和直径的关系式^[9]:

$$V = \pi h(3r^3 + h^2)/6 \approx hr^2$$

$$h = 2V/(\pi r^2)$$

$$\text{tg}(\theta/2) = h/r \approx \theta/2$$

$$\theta = 2h/r = 4V/(\pi r^2)$$

用该式可计算出苯的接触角,亦可计算出去离子水的接触角。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 薄膜的物相及形貌分析

由于实验制备的 TiO₂ 薄膜膜厚很小,若对薄膜进行 X 射线衍射分析(XRD),其衍射谱峰强度受玻璃基板的影响不明显,故采用相同热处理条件的 TiO₂ 粉体作为表征样品,结果如图 1 所示。从 XRD 分析图谱可以看出,当煅烧温度为 450℃ 时, TiO₂ 主要为锐钛矿相,当温度升高到 550℃ 时有金红石相出现,随着温度的升高金红石相的峰值逐渐增强,由 Quantitative 公式^[10]:

$$x_R = \frac{1}{1 + 0.8 I_A / I_R}$$

计算出煅烧温度为 550℃、650℃、700℃ 时,金红石相的质量分数分别为 17%、23%、35%,其中 I_A、I_R 为锐钛矿相和金红石相特征衍射峰的强度。结果表明, TiO₂ 粉体在煅烧温度 550℃ 时开始由锐钛矿相向金红石相转变,煅烧温度继续升高将导致锐钛矿相全部转化为金红石相。

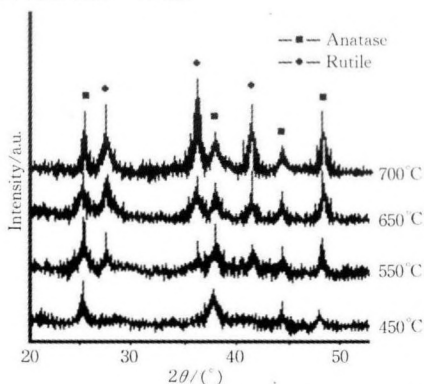


图 1 不同煅烧温度下 TiO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of TiO₂ powder at various annealing temperature

利用 Scherrer 方程计算出煅烧温度为 550℃ 时不同保温时间下 TiO₂ 粉体的平均粒径,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,对煅烧后的 TiO₂ 粉体进行保温,可以使其完全结晶,并对粒径有一定影响, TiO₂ 粉体的粒径随保温时间的延长呈增长趋势。从理论上讲^[11],这是由于煅烧过程会引发 TiO₂ 晶界内产生晶界松弛导致原子重排,而在 TiO₂ 晶界内缺陷的密度、原子

的排列等要比晶区混乱,所以当保温时间延长时,晶界处原子排列会通过增加其有序度来实现体系自由能的降低,从而导致晶粒粒径增大。

表 1 不同保温时间下 TiO₂ 粉体的粒径

Table 1 Crystal size of TiO₂ powder on various annealing time

保温时间/h	1	2	3	4
粒径/nm	15.2	19.0	25.3	30.8

图 2 为膜层为 3 层,煅烧温度为 550℃,保温时间为 2h 的 TiO₂ 薄膜的 AFM 照片。由图 2 可以看出,薄膜表面致密、颗粒尺寸分布均匀,分析结果显示,薄膜中粒径主要分布在 10~30nm 之间,平均粒径为 20.700nm,与 Scherrer 方程计算出的相同热处理条件下 TiO₂ 粉体的粒径大小基本一致。

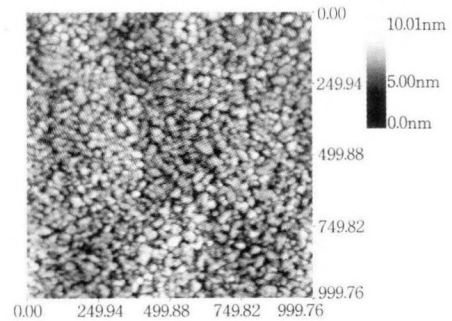


图 2 TiO₂ 薄膜的 AFM 图

Fig. 2 Planar AFM photograph of TiO₂ film

2.2 煅烧温度对 TiO₂ 薄膜双亲性的影响

图 3 为对 TiO₂ 薄膜进行双亲性测定后,煅烧温度与水 and 苯的接触角的关系图。由图 3 可以看出,水和苯的接触角都在煅烧温度为 350℃ 时发生剧烈变化,这是因为煅烧温度低于 350℃ 时, TiO₂ 主要以无定型形式存在,薄膜双亲性不明显。当煅烧温度高于 350℃ 时,有部分 TiO₂ 结晶为锐钛矿相,薄膜表面在紫外光照射下结构会发生变化,即 TiO₂ 在紫外光照射下,其价带电子被激发到导带,电子和空穴向 TiO₂ 表面迁移,形成电子-空穴对,电子与 Ti³⁺ 反应,生成 Ti³⁺;空穴与薄膜表面桥氧离子反应,生成氧空位,水通过氧空位反应生成的化学吸附水(表面羟基)的吸附作用,在 TiO₂ 薄膜表面形成了分布均匀、纳米尺寸分离的亲水微区。由于水滴的尺寸远大于亲水区的面积,故在薄膜表面宏观上表现出亲水特性^[12]。薄膜的亲油性机理与亲水性机理在氧空位吸附方面是相似的,而对于苯,还伴随着 TiO₂ 薄膜与苯的光降解反应,在一定程度上加强了表面羟基的吸附作用,所以导致了苯的接触角普遍小于水的接触角,且其变化趋势与水相似。

由图 3 还可以看出,煅烧温度为 550℃ 时, TiO₂ 薄膜的双亲性达到最佳,这可能是受混晶效应^[13] 影响所致。此时薄膜以锐钛矿相为主,存在质量分数为 17% 的金红石相,这样有利于形成电子从金红石相到较低能级的锐钛矿晶格缺陷位的快速传递结构,导致较稳定的电荷分离,使薄膜表面电子-空穴对的复合率降低,出现更多的 Ti³⁺ 和氧空位,从而提高了薄膜的双亲性。当煅烧温度继续升高时,薄膜的双亲性又相对下降,对照混晶效应原理,认为是薄膜中金红石相含量的继续增加减弱了这种混晶增效作用。

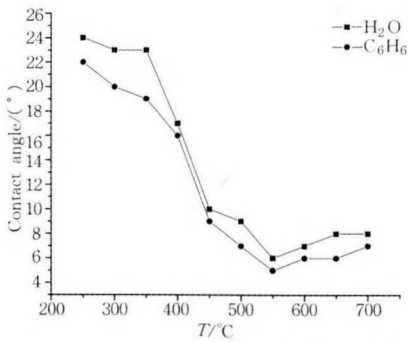


图3 煅烧温度对水和苯的接触角的影响

Fig. 3 Effect of annealing temperature on H₂O-contact angles and C₆H₆-contact angles

2.3 TiO₂ 薄膜粒径对双亲性的影响

图4为煅烧温度为550℃、不同保温时间的TiO₂薄膜的水和苯的接触角与保温时间的关系曲线。由图4可以看到,随着保温时间的延长,水和苯的接触角逐渐增大,结合表1的分析结果可知薄膜粒径随保温时间的延长而增大,表明减小粒径有利于薄膜双亲性的提高。这是由于减小粒径使光生电子和空穴从体相内扩散到薄膜表面的时间缩短,从而缩小了电子和空穴的复合几率,增大了电子-空穴对的产率;同时减小粒径使薄膜比表面积增大和表面能增加,有利于薄膜表面吸附更多的水或苯与Ti³⁺和氧空位反应,增加了表面羟基的产生,使TiO₂薄膜双亲性提高。

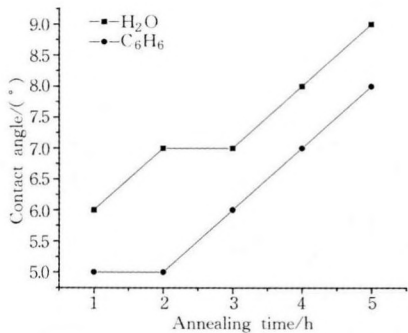


图4 保温时间对水和苯的接触角的影响

Fig. 4 Effect of annealing time on H₂O-contact angles and C₆H₆-contact angles

表2 不同膜层TiO₂薄膜的膜厚及水和苯的接触角

Table 2 The film thickness and H₂O-contact angles and C₆H₆-contact angles of TiO₂ films at various layers

膜层/层	1	2	3	4	5
膜厚/nm	45.26	50.25	85.32	92.53	98.65
H ₂ O接触角/(°)	8	7	6	6	6
C ₆ H ₆ 接触角/(°)	8	7	5	5	5

2.4 TiO₂ 薄膜膜厚对双亲性的影响

表2为煅烧温度为550℃、不同膜层的TiO₂薄膜的膜厚,及经紫外光照射2h后,水和苯的接触角的分析结果。从表2可以看出,薄膜膜厚随膜层的增加而增大,当膜厚超过85nm后,

水和苯的接触角保持不变,其原因是在膜层较薄的情况下,紫外光比较容易穿透薄膜,光能的利用率低,当膜厚增加时,其对光能的利用率也增加,因此膜厚增大,水和苯的接触角会减小,直到膜厚增大到一定程度,使内层TiO₂无法与水接触,而对双亲性影响不大时,TiO₂薄膜的双亲性才最终趋于稳定。

3 结论

(1)采用溶胶-凝胶法,利用旋涂技术在玻璃表面制备了纳米TiO₂薄膜,其膜厚小于100nm,平均粒径在10~30nm之间。

(2)研究发现,煅烧温度强烈影响TiO₂薄膜的双亲性,TiO₂薄膜经紫外光照2h后,苯的接触角普遍小于水的接触角,且两者变化趋势相似:当煅烧温度低于550℃时,都随煅烧温度的升高逐渐减小,煅烧温度为550℃时均达到最佳,分别为6°和5°,温度继续升高时,两者逐渐增大。该趋势形成的原因主要是受晶型转变和混晶效应影响。

(3)粒径对TiO₂薄膜双亲性有一定影响,粒径越小越有利于薄膜双亲性的提高。

(4)TiO₂薄膜双亲性随膜厚增大而提高,当膜厚超过85nm后双亲性趋于稳定。

参考文献

- Rong Wang, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima, et al. Light-induced amphiphilic surface[J]. Nature, 1997, 388: 431
- 李大成,周大利,任成军,等. 纳米TiO₂的修饰改性[J]. 材料导报,2003,17(12):52
- 李建芬. 纳米TiO₂的特性及其在环保方面的应用[J]. 环保技术,2005,6:22
- 王云霞,阎逢元. 多层纳米TiO₂薄膜化学及机械稳定性研究[J]. 材料科学与工程学报,2005, 23(5): 590
- 孙文涛,周树云,江雷,等. TiO₂光致双亲性与水性油墨转印的研究[J]. 高等学校化学学报,2003,24:1642
- 刘欣,唐振方,叶勤,等. 钒离子注入改进 Pilkington 自洁玻璃材料的亲水性研究[J]. 材料导报,2006,20(2):137
- 张青红,高濂,孙静. 煅烧温度对二氧化钛纳米晶性能的影响[J]. 无机材料学报,2001,16:833
- 余家国,赵修建,赵青南. TiO₂纳米薄膜的溶胶-凝胶工艺制备和表征[J]. 物理化学快报,2000,16:792
- 张朝平,黄毅,申德君,等. 凝胶-微乳液化学剪裁制备TiO₂纳米颗粒[J]. 稀有金属,2002,26(4):257
- Spurr R A, Myers H. Anal. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray diffractometer [J]. Chem, 1957,29:760
- 孙猛,田中敏,李新建. 旋涂法制备二氧化钛纳米薄膜的光催化性能研究[J]. 科学技术与工程,2005,5:931
- 常学森,巴德纯,闻立时,等. 二氧化钛功能薄膜理论分析与研究进展[J]. 真空,2006,43(2):9
- 王向阳,梁文,程继建. 提高二氧化钛光催化性能的途径[J]. 硅酸盐通报,2000,1:53

(责任编辑 何欣)