

[文章编号] 1004-0609(2002)S1-0151-05

# 涂层层数和保温时间对纳米 $\text{TiO}_2$ 薄膜显微结构的影响<sup>①</sup>

尹衍升<sup>1</sup>, 张金升<sup>1,2,3</sup>, 李 嘉<sup>1,3</sup>, 关凯书<sup>1</sup>, 刘英才<sup>1</sup>, 谭训彦<sup>1</sup>, 孟繁琴<sup>4</sup>, 刘 蕾<sup>5</sup>

(1. 山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 工程陶瓷山东省重点实验室, 济南 250061;

2. 济南市建筑材料设计研究院, 济南 250002; 3. 济南大学, 济南 250022; 4. 佳木斯大学, 佳木斯 150047;

5. 济南市第二建筑工程总公司(直属四公司), 济南 250021)

**[摘 要]** 用溶胶-凝胶法和高温煅烧在玻璃基体上制备纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜, 测试在各种工艺条件下制备的薄膜的亲水性、紫外线激发活性等性能, 利用 X 射线衍射法和扫描电镜法表征其显微结构, 并重点进行了涂层层数和保温时间对显微结构性能影响的研究。结果表明, 涂层层数增加和保温时间延长不影响涂层中锐钛矿晶型的稳定性, 对纳米  $\text{TiO}_2$  的颗粒长大也无明显影响。

**[关键词]** 纳米;  $\text{TiO}_2$ ; 薄膜; 涂层层数; 保温时间

**[中图分类号]** TB 383

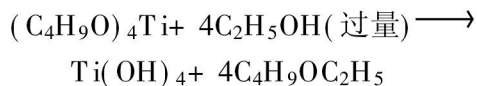
**[文献标识码]** A

纳米材料制备的难点是分散和烧结, 在以溶胶-凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  薄膜解决了颗粒分散问题后, 烧结就成为该涂层制备的关键。一方面要求薄膜与基材有良好的结合, 便于实际应用; 另一方面更重要的是要获得所需的材料微观结构, 以使纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜材料发挥良好的抗菌、自清洁、防雾、紫外线激活等优异性能<sup>[1~4]</sup>。在烧结过程中如何抑制  $\text{TiO}_2$  晶体锐钛矿向金红石转变以及如何控制纳米  $\text{TiO}_2$  晶粒的长大是人们所关注的问题, 也是  $\text{TiO}_2$  薄膜能否获得良好使用性能的关键<sup>[5~8]</sup>。本文作者用溶胶-凝胶法和高温煅烧在玻璃基体上制备纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜, 重点研究了涂层厚度和保温时间对薄膜显微结构的影响。

## 1 实验

### 1.1 溶胶-凝胶法制备纳米 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 凝胶薄膜

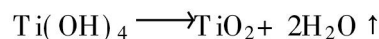
以钛酸四丁酯为前驱体, 以乙醇为水解介质, 以浓盐酸为催化剂, 经反应、搅拌等过程, 制得钛溶胶。化学反应式为



用提拉法、浇涂法、流延法等多种方法在玻璃基材上镀膜, 镀膜层数从 1 层到 7 层, 在 300 °C 于烘箱中干燥 1 h, 制得  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  凝胶薄膜。

### 1.2 高温煅烧制备纳米 $\text{TiO}_2$ 薄膜

将制备好的  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  凝胶薄膜样品分别于不同温度下(450~750 °C)煅烧, 并对煅烧样品进行结合强度、亲水性、紫外激发性能等实验, 最后确定最佳煅烧温度为 650 °C, 并在此温度下制得不同层数的  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜。



### 1.3 亲水性实验和紫外线活性激发实验

用滴水法进行  $\text{TiO}_2$  薄膜亲水实验, 观察润湿情况、铺展速度、铺展面积等。分别用日光直接照射法和紫外线仪强化照射法对样品反复进行活性激发实验。

### 1.4 X 射线衍射确定晶相类型和相对数量(定性)

$\text{TiO}_2$  晶体有 3 种晶形, 分别为锐钛矿、金红石、板钛矿。具有紫外激发效应的主要是锐钛矿(低温型)和金红石(高温型), 其中锐钛矿效果更好。煅烧后的膜材中全部为  $\text{TiO}_2$ , 薄膜热处理过程中首先生成的是锐钛矿, 随着温度的升高有可能发生锐钛矿向金红石的转变。本实验用选区 X 射线衍射法检测纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜中晶型及相对含量(定性)。

### 1.5 扫描电镜观测纳米 $\text{TiO}_2$ 的颗粒尺寸

纳米颗粒的尺寸越小, 材料的纳米效应越显

① [基金项目] 山东省重点自然科学基金资助项目(Z99F02); 黑龙江省自然科学基金资助项目(E2000-08)

[收稿日期] 2001-08-27; [修订日期] 2001-11-05

[作者简介] 尹衍升(1956-), 男, 教授, 博士生导师。

著。人们总是希望纳米颗粒尽量不长大或不明显长大。本实验用扫描电镜观测煅烧后  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒长大情况及涂层厚度和保温时间对颗粒尺寸的影响。

## 2 实验结果

### 2.1 亲水性

各种温度下煅烧的  $\text{TiO}_2$  薄膜都具亲水性, 其中  $650^\circ\text{C}$  煅烧的  $\text{TiO}_2$  薄膜具有良好的反复使用亲水性。亲水性随薄膜层数的增加而增大, 薄膜涂至 7 层未发现最大值。

### 2.2 紫外线激发活性实验

日光照射 4 h, 薄膜亲水性有明显增加, 紫外线仪照射 30 min, 薄膜亲水性显著增加, 表明  $\text{TiO}_2$  薄膜具有明显的纳米效应和紫外激发效应。紫外线对纳米  $\text{TiO}_2$  活性的激发与紫外线光强度和光照时间有关。实验同时发现, 涂膜层数增多紫外线对活性的激发作用更强, 证明薄膜中纳米颗粒的表面密度与纳米效应密切相关。保温时间长短对纳米效应的影响不明显, 温度过高时纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒长大使纳米效应减弱。制备良好分散的高表面密度纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜和降低纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒尺寸是提高其亲水性能的有效途径。

### 2.3 晶相组成

X 射线衍射表明, 薄膜中锐钛矿占绝对优势, 为主晶相, 金红石含量很少, 即便是涂层数较多和保温时间较长时金红石量也未见明显增加(见图 1)。图 1(a) ~ (g) 所示分别为涂敷 1~7 层、煅烧保温 1~7 次薄膜样品的 X 射线衍射图谱。

### 2.4 晶粒尺寸

图 2 所示为纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜扫描电镜显微照片。图中分别为涂敷 3 层、5 层、7 层的薄膜显微结构图片。薄膜中  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒分布均匀, 粒间界清晰并较厚。绝大多数颗粒在 70 nm 以下, 最小的仅 20 nm 左右, 很少量颗粒超过 100 nm, 反复涂敷-煅烧 7 次的样品, 极个别颗粒达到 200 nm(某些为团聚体)。

### 2.5 涂层厚度

根据对单层纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜扫描电镜图像的分析(图中未示出), 纳米颗粒基本上是单层排列, 颗粒尺寸一般在 50 nm 以下(单层), 据此推算单层纳

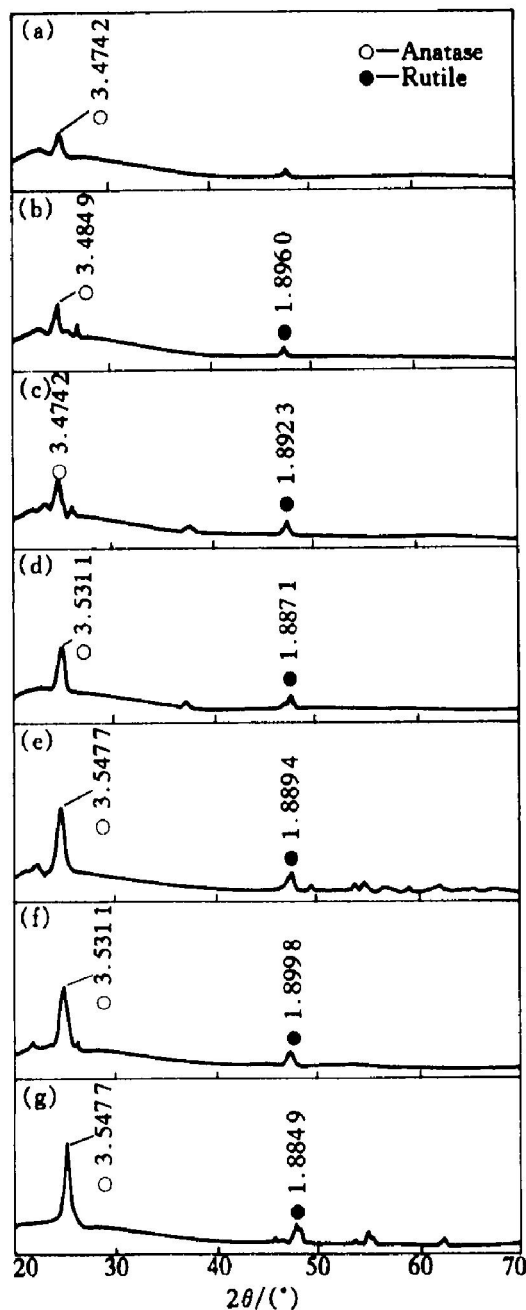


图 1  $\text{TiO}_2$  薄膜的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD spectra of nanometer  $\text{TiO}_2$  film

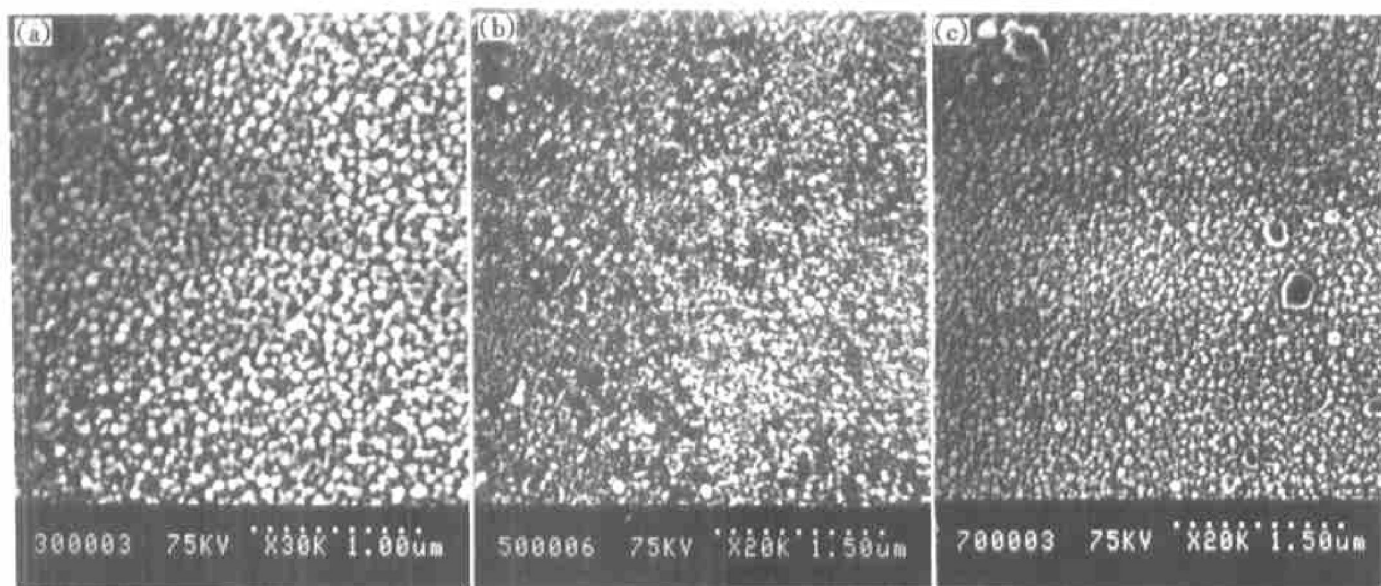
(a) —1 layer; (b) —2 layers; (c) —3 layers; (d) —4 layers;  
(e) —5 layers; (f) —6 layers; (g) —7 layers

米薄膜的厚度为 50 nm。多层纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜的厚度并不是单层薄膜厚度的机械叠加, 层间由部分插叠渗入, 叠加层厚度一般为第一层厚度的 80%, 有时颗粒稍有长大。据此推算涂敷 7 层的薄膜其厚度约为 290 nm。

## 3 分析讨论

### 3.1 烧成温度与纳米效应的关系

纳米薄膜在煅烧过程中不可避免地伴随着晶粒长大, 但人们希望对它进行控制。溶胶-凝胶法制

图 2  $\text{TiO}_2$  薄膜的 SEM 图片Fig. 2 SEM photographs of nanometer  $\text{TiO}_2$  film

(a) —3 layers; (b) —5 layers; (c) —7 layers

备的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜其初级粒子为  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  胶体粒子。一般胶体粒子分散度范围为  $1 \sim 100 \text{ nm}$ , 最高可达  $1 \mu\text{m}$ 。由溶胶-凝胶法制备的胶体体系中的胶体粒子, 是通过液相反应得到的, 一般尺寸较小, 约在  $10 \sim 15 \text{ nm}$ , 最小可控制在  $6 \text{ nm}$  以下<sup>[1, 9~11]</sup>。由于制备过程中的团聚, 颗粒尺寸要增大, 若分散良好, 一般  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  纳米胶体体系团聚体的粒子尺寸可控制在  $20 \sim 40 \text{ nm}$ 。在煅烧过程中, 团聚的纳米颗粒优先长大为一个纳米晶粒。由于分散均匀, 颗粒密度小, 团聚体间距大, 各团聚体之间存在较厚的粒间界层, 故相互结合所需克服的势垒较大, 因此, 在一定温度以下薄膜中纳米粒子的长大有一定限度。温度过高, 或玻璃基材表面产生液相, 可导致粒子活性超过粒界势垒造成晶粒的异常长大, 使膜材纳米效应降低。温度较低时, 虽然水滴在薄膜上铺展十分迅速, 但紫外线激发亲水的重复性差。产生这一现象的原因是温度太低时, 薄膜与玻璃基材结合不牢, 亲水实验后在活性丧失的同时, 薄膜结构也受到一定程度损坏, 表面部分粒子随着水的铺展而移动甚至被冲刷掉, 造成部分亲水性永久丧失。实际上这些试样表面的亲水铺展是受到表面结合不牢的自由颗粒的作用(表面粗糙度较大), 是一种假亲水性。为了保证良好的亲水性和重复使用性能, 必须寻找适合基材特性的最佳烧成温度, 形成理想的薄膜显微结构, 既要保证薄膜良好结合, 又要避免纳米粒子渗入太深或发生异常长大。

本实验中对于载玻片玻璃基体最佳烧成温度为  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 3.2 涂层厚度对显微结构特征的影响

薄膜层数的增加, 仅是纳米膜的机械叠加, 只会增加纳米粒子的表面密度。由于颗粒之间和各层之间有厚厚的粒界相隔, 温度一定时不会引起颗粒团聚加剧或导致颗粒异常长大, 由于膜层较薄(每层十几  $\text{nm}$  或几十  $\text{nm}$ ), 层数的增加不会使膜层变为体相, 即使膜层厚度增加到体相尺度, 由于不团聚和不长大, 表面层的纳米粒子密度还是增加了, 至少不会减少, 这就是纳米效应随膜层数增加而加强的原因, 因而也就不会存在文献[5, 12, 13]所述的随着膜层数的增加纳米效应会出现极大值的现象。X 射线衍射表明, 随着涂层层数增加, 锐钛矿衍射峰显著增强, 晶相含量增加; 扫描电镜观测表明, 随着涂层层数增加粒子密度增加, 但并未发现颗粒明显团聚和长大, 这些都与薄膜所表现出来的纳米效应(亲水性、紫外线激发活性等)相一致<sup>[14]</sup>。

### 3.3 保温时间对显微结构特征的影响

本实验采用喷涂-煅烧反复循环进行的方法, 使薄膜从 1 层增加至 7 层, 最终样品各次煅烧温度均为  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 、保温  $1 \text{ h}$ , 如此每增加一层时上一层薄膜即增加  $1 \text{ h}$  保温时间, 至第 7 层时, 第一层薄膜已累计保温  $7 \text{ h}$ , 理论上讲, 随保温时间延长, 应有更

多的锐钛矿向金红石转变,同时晶粒尺寸应增大。但从X射线衍射分析图谱可看出,金红石与锐钛矿的相对含量并未发生明显变化,这主要是因为晶型转变温度主要与工艺条件、基材性质及基材与薄膜在高温下的作用方式(激烈反应还是缓慢传质)有关,与保温时间长短无直接关系。扫描电镜观测表明,随保温时间的延长大多数颗粒并未长大,只是极个别颗粒由于接触紧密或颗粒团聚而发生了异常长大。如图2所示,涂敷3层的样品晶粒基本都在100 nm以下,涂敷5层的样品有个别晶粒长大,涂敷7层的样品在个别部位有个别颗粒异常长大。这主要是因为颗粒长大需要激烈传质,在晶粒异常长大所需的临界温度以下(本实验中载玻片玻璃基体为650℃),纳米TiO<sub>2</sub>薄膜中的晶粒由于分散性好,颗粒间有一层厚厚的界面,阻碍了它的传质,抑制了晶粒长大。

## 4 结论

1) 纳米TiO<sub>2</sub>的结晶形态主要与热处理温度有关,在适宜的烧成温度下,涂层厚度和保温时间不影响纳米TiO<sub>2</sub>锐钛矿晶型的稳定性。

2) 决定纳米TiO<sub>2</sub>薄膜中晶粒长大的主要因素是烧成温度和基质与薄膜在高温下的作用方式,涂层厚度和保温时间对纳米TiO<sub>2</sub>的颗粒长大有一定影响,但不显著,更不是主要因素。

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 2.  
ZHANG Lide, MU Jimei. Nanomaterials and Nanostructure [M]. Beijing: Science Press, 2001. 2.
- [ 2 ] 肖奇,邱冠周,胡岳华,等. 纳米TiO<sub>2</sub>制备及其应用新进展[J]. 材料导报, 2000, 14(8): 30- 32.  
XIAO Qi, QIU Guanzhou, HU Yuehua, et al. Progress in preparation and application of nanotitania [J]. Material Guided Journal, 2000, 14(8): 30- 32.
- [ 3 ] 王训,祖庸,李晓娥. 纳米TiO<sub>2</sub>表面改性[J]. 化工进展, 2000, 1: 19- 21.  
WANG Xun, ZU Yong, LI Xiaoe. Surface modification of nanometer TiO<sub>2</sub> [J]. Chemical Engineering Promotion, 2000, 1: 19- 21.
- [ 4 ] 韩高荣,汪建勋,杜丕一,等. 纳米复合薄膜的制备及其应用研究[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(4): 8- 11.  
HAN Gao-rong, WANG Jian-xun, DU Piyi, et al. A preparation and application of nanocomposite thin films [J]. Material Science And Engineering, 1999, 17(4): 8- 11.
- [ 5 ] 姜妍彦,钟萍,王承遇,等. 玻璃表面TiO<sub>2</sub>膜性能的影响因素及提高其光降解效率的途径[J]. 材料导报, 2000, 14(6): 38- 40.  
JIANG Yanyan, ZHONG Ping, WANG Cheng-yu, et al. Factor affecting properties of TiO<sub>2</sub> film on glass and methods of improving its photocatalytic decomposition efficiency [J]. Material Guided Journal, 2000, 14(6): 38- 40.
- [ 6 ] 张晔,周贵恩,李磊,等. 纳米TiO<sub>2</sub>-甲基丙烯酸甲酯聚合物均匀分散系的制备和结构[J]. 材料研究学报, 1998, 12(3): 32- 35.  
ZHANG Hua, ZHOU Gu'en, LI Lei, et al. Preparation and microstructure of polymer uniform dispersion of nano-TiO<sub>2</sub>/methylmethacrylate [J]. Material Research Learned Journal, 1998, 12(3): 32- 35.
- [ 7 ] 张立德. 纳米材料的研究现状和发展趋势[J]. 现代科学仪器, 1998, 1- 2: 3- 6, 19- 22.  
ZHANG Lide. Research situation and future of nanometer sized materials [J]. Modern Science Instrument, 1998, 1- 2: 3- 6, 19- 22.
- [ 8 ] 王钊. 制备聚合物纳米复合材料展望[J]. 化工新型材料, 1998, 26(1): 21- 23.  
WANG You. Review on the preparation of polymeric nanocomposites [J]. New Material of Chemical Engineering, 1998, 26(1): 21- 23.
- [ 9 ] 韦歇尔 E K. 胶钛分散系[M]. 北京: 中国工业出版社, 1965. 49- 82.  
Welchel E K. Sol State Dispersion System [M]. Beijing: Chinese Industry Press, 1965. 49- 82.
- [ 10 ] 南京化工学院. 陶瓷物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981. 7.  
Nanjing Chemical Engineering Institute. Ceramic Physical Chemistry [M]. Beijing: Chinese Building Industry Press, 1981. 7.
- [ 11 ] 叶瑞伦,方永汉,陆佩文. 无机材料物理化学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1983. 115- 135.  
YE Ruilun, FAN Yong-han, LU Pei-wen. Inorganic Material Physical Chemistry [M]. Wuhan: Wuhan University of Technique Press, 1983. 115- 135.
- [ 12 ] 刘平,王心晨,付贤智. 光催化自清洁陶瓷的制备及其性能[J]. 无机材料学报, 2000, 15(1): 37- 39.  
LIU Ping, WANG Xin-chen, FU Xian-zhi. Progressing and properties of photocatalytic self-cleaning ceramic [J]. Inorganic Material Learned Journal, 2000, 15(1): 37- 39.

- [13] 刘平, 林华香, 付贤智. 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化膜材料的制备及其灭菌机理[J]. 无机材料学报, 1999, 20(3): 50–52.
- LIU Ping, LIN Huaxiang, FU Xianzhi. Preparation and sterilization mechanism of doped TiO<sub>2</sub> photocatalytic films [J]. Inorganic Material Learned Journal, 1999, 20(3): 50–52.
- [14] Malsch I. Nanotechnology in Europe: scientific trends and organizational dynamics [J]. Nanotechnology, 1999, 10(1): 1–7.
- [15] Bruch R, Afanasyeva N, Kano P, et al. Surface spectroscopy of nano- and subnanostructures [J]. Nanotechnology, 1998, 9(4): 346–351.

## Effect of coating layer number and soaking time on microstructure of nanometer TiO<sub>2</sub> film

YIN Yan-sheng<sup>1</sup>, ZHANG Jin-sheng<sup>1,2,3</sup>, LI Jia<sup>1,3</sup>, GUAN Kai-shu<sup>1</sup>,

LIU Ying-cai<sup>1</sup>, TAN Xur-yan<sup>1</sup>, MENG Fan-qin<sup>4</sup>, LIU Lei<sup>5</sup>

(1. MOE Key Lab for Liquid Structure and Heredity of Materials, Engineering Ceramics Key Lab of Shandong Province, Jinan 250061, China;

2. Jinan Building Material Institute, Jinan 250002, China;

3. Jinan University, Jinan 250022, China;

4. Jiamusi University, Jiamusi 150047, China;

5. Jinan No. 2 Building Engineering Head Company (No. 4 Company Directly), Jinan 250021, China)

**[Abstract]** The nanometer TiO<sub>2</sub> film was prepared on the glass body by means of sol-gel method and high temperature firing process. The super-hydrophilicity and ultraviolet ray activation of the film produced in different technical conditions were tested. The characteristics of the microstructure for film were determined by means of XRD and SEM method. The focal point of study is the effect of coating layer number and soaking time on the microstructure of nanometer TiO<sub>2</sub> film. The results show that crystallography stability of anatase in nanometer TiO<sub>2</sub> film is not affected by the increasing of layers and prolonging of soaking time, and no significance grain growth can be observed under those conditions.

**[Key words]** nanometer; TiO<sub>2</sub>; film; coating layer number; soaking time

(编辑 吴家泉)