

文章编号: 1004-0609(2003)02-0437-05

SiO₂ 添加量对 TiO₂ 薄膜表面特征及亲水性的影响^①

尹衍升¹, 关凯书², 赵 虹³

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

2. 华东理工大学 化工机械研究所, 上海 200237; 3. 黑龙江农垦科学院工程所, 佳木斯 154007)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法在载玻片表面制备了均匀透明的 TiO₂/SiO₂ 超亲水性薄膜。利用 XRD、红外光谱(IR)和分光光度计, 研究了 SiO₂ 添加量对薄膜微结构、透光率、亲水性的影响。结果表明: 添加 SiO₂ 后, 薄膜中 TiO₂ 晶粒尺寸变小; 在薄膜中, TiO₂ 和 SiO₂ 分别单独形成颗粒, 但有部分 Ti—O—Si 键形成, 存在部分复合氧化物; 由于取代反应, 复合氧化物中表面形成 Lewis 酸, 薄膜表面吸附的羟基含量增多且稳定, 可提高 TiO₂ 薄膜的超亲水特性, 其超亲水性状态在暗处可保持很长时间; SiO₂ 添加量为 40% 时的薄膜亲水性最好。

关键词: 溶胶-凝胶法; TiO₂/SiO₂ 薄膜; 超亲水性

中图分类号: O 484

文献标识码: A

最近研究发现, 在紫外线的照射下, TiO₂ 表面具有高度的亲水性, 这种高亲水性 TiO₂ 表面具有防雾和自动清洁的特性^[1~7]。当水在 TiO₂ 薄膜表面的接触角小于 15° 时具有高的水流动性, 小于 10° 时有自清洁效果, 小于 7° 时有防雾效果。TiO₂ 薄膜表面的超亲水性可以与其光催化活性形成互补, 使薄膜表面长期保持自洁净和易清洗。这是因为超亲水性 TiO₂ 薄膜表面始终维持一层薄薄的水膜, 当油污等有机污物沉积在表面, 水膜可以隔断油污与 TiO₂ 薄膜表面的直接接触, 使得有机污物不能与薄膜表面形成牢固的结合。所以, 从某种程度上说, 对于防雾自清洁玻璃表面, 超亲水性与光催化活性一样重要。利用这些特性, TiO₂ 薄膜可用于汽车侧视镜、窗膜、室外瓦片、高速公路的护墙等方面, 还能制成各种亲水涂料, 如珊瑚吸水膜等, 具有广阔的应用前景。由于自然界或照明光源中的紫外线能够维持它的亲水性能, 因此在窗户、镜子等玻璃表面镀上 TiO₂ 薄膜就可起到透明防雾的效果。

紫外光照射下 TiO₂ 薄膜具有良好的超亲水性, 但停止光照射一段时间后, 其表面又恢复到疏水状态, 不利于实际应用。TiO₂ 与 SiO₂ 复合薄膜可有效提高薄膜的超亲水效果^[8~10], 这主要是由于 SiO₂ 材料容易在表面形成较厚的物理吸附水层, 使薄膜表面显示亲水特性, 且能阻止空气中的氧在薄膜表面的吸附, 使化学吸附水到氧的置换变慢, 从而延长

了其超亲水性的持续时间, 使薄膜在停止光照后可保持较长时间的亲水性。但对加入 SiO₂ 的复合薄膜的亲水机理, 特别是表面光诱导引起的表面物理化学性能的变化研究较少。本文作者用溶胶-凝胶方法制备了 TiO₂ 与 SiO₂ 复合薄膜, 并对其表面物理化学性质及亲水性能进行了分析。

1 实验

以化学纯的钛酸四丁酯[Ti(OC₄H₉)₄]、正硅酸乙酯(TEOS)、水、盐酸和酒精为原料, 将正硅酸乙酯(TEOS)、水、盐酸和酒精以一定的比例混合预水解 1h, 随后加入钛酸四丁酯、酒精的混合物, 搅拌 30 min, 再加入适量的水、酒精和盐酸, 继续搅拌 1h, 稳定一段时间后即可获得均匀透明的 TiO₂-SiO₂ 溶胶。改变钛酸四丁酯[Ti(OC₄H₉)₄]、正硅酸乙酯(TEOS)的比例可得到不同比例的 SiO₂ 薄膜, SiO₂ 含量(摩尔分数)分别为 0、10%、20%、30%、40% 和 50%。

以尺寸为 25 mm × 75 mm × 2 mm 的载玻片为涂层载体, 涂膜前对玻璃表面进行清洗。TiO₂ 薄膜的制备采用浸涂法, 常温下干燥成凝胶膜, 然后在 250 °C 烘干, 650 °C 热处理保温 1 h, 自然冷却到室温, 就可在玻璃表面得到相应的薄膜。按以上步骤重复操作可得到不同层数及厚度的薄膜。通过测量

① 基金项目: 山东省重点自然科学基金资助项目(Z99F02)

收稿日期: 2002-05-09 修订日期: 2002-07-09

作者简介: 尹衍升(1956-), 男, 教授, 博士。

通讯联系人: 关凯书, 男, 副教授, 博士; Tel: + 86-21-64253055; E-mail: guankaishu@21cn.com

薄膜表面水滴的直径来计算薄膜的润湿角, 使用 X 射线衍射测试表面结构, 使用 Fourier 变换红外光谱仪测定薄膜表面基团性质。为观察表面吸附水的能力, 测试前将样品在空气中放置 72 h, 以便让样品吸附空气中的水分。最后使用 SP-2000 UV 型紫外可见分光光度计测定薄膜在 200~800 nm 波长范围内的光透过率。

2 结果分析

2.1 XRD 分析

图 1 所示为薄膜的 X 射线衍射图谱。从图 1(a) TiO_2 薄膜可以看出, 在 25.3° 出现又高又尖的峰, 该峰为锐钛矿 (101) 面, 另有 2 个较高的峰出现在 37.8° 和 47.0° 处, 分别为锐钛矿 (004) 面和 (200) 面, 说明 TiO_2 薄膜为锐钛矿相。图 1(b) 和 (c) 所示分别为含 SiO_2 20% 和 40% 的复合薄膜 XRD 图谱, 均表明 TiO_2 薄膜为锐钛矿结构。

XRD 特征衍射峰的半高宽反比于参加衍射的晶胞数 N 。晶体尺寸越小, N 越小, 衍射峰就宽化。含 SiO_2 20% 和 40% SiO_2 的复合薄膜的衍射峰较纯 TiO_2 薄膜的宽, 说明 TiO_2 晶粒尺寸变小。这可能是加入 SiO_2 后, TiO_2 粒子间的长大接触被 SiO_2 阻碍, 而且随 SiO_2 含量增大, TiO_2 晶粒生长的抑制力增大, 晶粒变得越来越小。

2.2 红外光谱(IR) 结构分析

图 2 所示为不同 SiO_2 含量的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜红外透射光谱。在 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰来自于表面 O—H 的伸缩振动的贡献^[11]; 在 1600 cm^{-1} 处

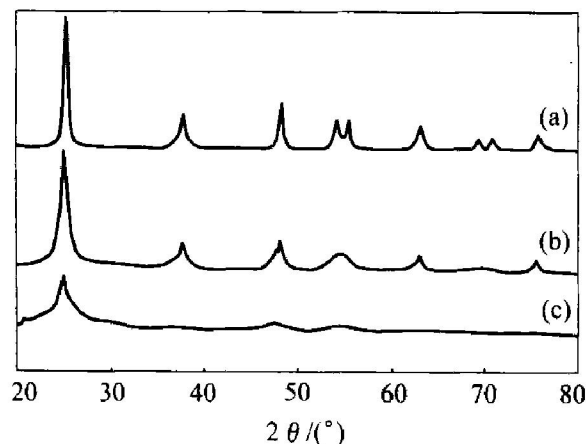


图 1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite films

(a) $-x(\text{SiO}_2) = 0$; (b) $-x(\text{SiO}_2) = 20\%$;

(c) $-x(\text{SiO}_2) = 40\%$

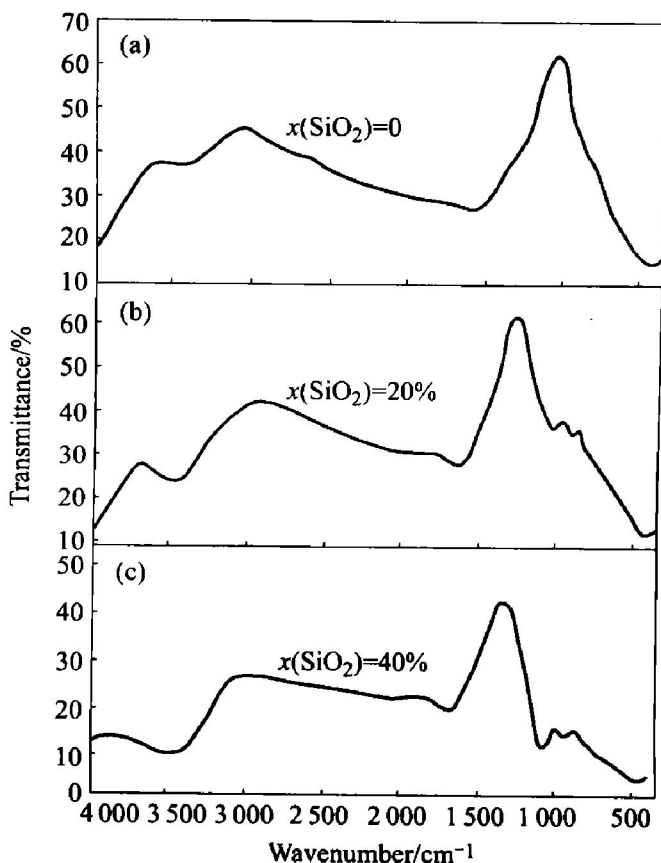


图 2 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜 FTIR 分析结果

Fig. 2 FTIR spectra of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films

的吸收峰为 TiO_2 薄膜结构水及 H—O—H 键之间的弯曲振动, 与凝胶中存在的少量吸附水有关; 在 440 cm^{-1} 附近的吸收峰是 TiO_2 晶体和表面的 Ti—O 键伸缩振动所致。在图 2(b) 和 (c) 所示的曲线中, 1050 cm^{-1} 和 950 cm^{-1} 处存在 2 个新的吸收峰, 分别为 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰和 Ti—O—Si 不对称伸缩振动峰, 且随着 SiO_2 含量的增加, 这 2 个峰的吸收加强, 同时在 3400 cm^{-1} 附近的吸收水峰也明显加强, 说明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 具有强的解离吸附水的能力。综合以上对各吸收峰分析可以得出如下结论: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜内 TiO_2 和 SiO_2 既独立成相, 也存在复合氧化物, 表面吸附羟基(或水)比不含 SiO_2 的增加, 说明吸水性增强。

2.3 紫外可见光透过光谱分析

图 3 所示为载玻片基体及 SiO_2 含量不同的薄膜试样在 800 nm 波长内的光透过曲线。由图可知, 载玻片基体吸收限约为 280 nm, 镀 TiO_2 膜的载玻片吸收边缘波长发生了明显的红移, 其吸收边缘波长在 330 nm 附近, 但这与禁带宽度为 3.2 eV、其吸收边缘波长为 387.5 nm 的 TiO_2 相比, 吸收边缘波长仍显示了显著的“蓝移”。这是由于在溶胶-凝胶工艺制备的 TiO_2 膜中, 其晶粒尺寸较小, 量子尺

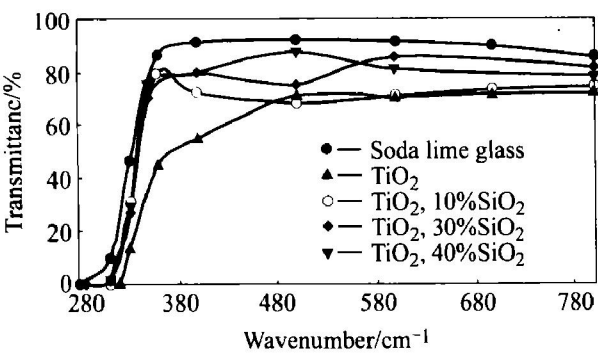


图 3 载玻片基体和几种薄膜的紫外可见光透光率曲线

Fig. 3 UV-Vis transmittance spectra of soda lime glass, coated TiO₂ films containing SiO₂ of 0, 10%, 30% and 40% by repeating two coating cycles, respectively

寸效应导致 TiO₂ 的禁带变宽。由于 TiO₂/SiO₂ 复合膜中 TiO₂ 的晶粒尺寸比 TiO₂ 薄膜中 TiO₂ 的晶粒尺寸更小, 因而 TiO₂/SiO₂ 复合膜的吸收边缘波长相对于 TiO₂ 膜的吸收边缘波长发生了“蓝移”, 约为 320 nm。

玻璃基体的光透过率最高, 为 90% 左右; 而 TiO₂ 膜的光透过率较低, 70% 左右; 加入 SiO₂ 后的 TiO₂ 薄膜光透过率均高于未加 SiO₂ 的薄膜试样, 且随着 SiO₂ 添加量的增加, 光透过率逐渐增大, SiO₂ 含量为 40% 的薄膜光透过率已接近玻璃基体的透过率。这主要是由于随着添加 SiO₂, TiO₂ 晶粒尺寸变小, 并引起光散射变小, 光透过率增大。

2.4 润湿角

亲水性实验采用由水滴直径测量计算接触角的方法进行。利用微量进样器在薄膜表面上滴 1 μL 的水滴, 在读数显微镜下测量水滴的直径。假使水滴在表面呈球冠形, 通过球冠体积公式可以算出水滴与薄膜表面的接触角。

表 1 所列为 TiO₂/SiO₂ 薄膜在紫外光照射 1 h 后的润湿角。纯 TiO₂ 的润湿角大约为 10°, 含 40% SiO₂ 的试样的润湿角最小, 接近零。因此, 加入 SiO₂ 后, 薄膜的亲水性大大改善, 且以含 40% SiO₂ 的薄膜润湿性最好。将具有亲水特性的各组分薄膜置于暗中 24 h, 再次测定薄膜的润湿角, 纯 TiO₂ 薄膜很快失去亲水特性, 与水的接触角接近于未光照前的状态。含 10% 和 50% SiO₂ 的 TiO₂ 薄膜与水的接触角也有较大提高, 但 SiO₂ 含量为 30% 和 40% 的薄膜仍维持良好的亲水性。

表 1 TiO₂/SiO₂ 薄膜表面亲水角

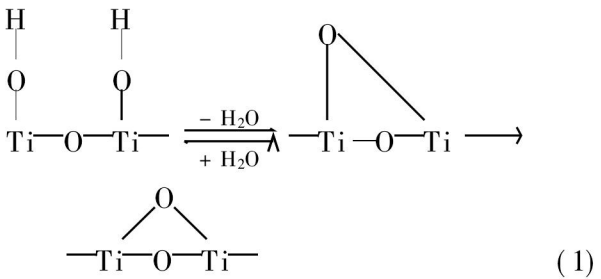
Table 1 Contact angle of surface of TiO₂/SiO₂ films

$x(\text{SiO}_2)/\%$	Contact angle/(°)	Contact angle/(°)
	(1 h UV irradiation)	(In dark place for 24 h)
0	10	30
10	10	16
20	7	15
30	5	7
40	3	6
50	9	13

3 讨论

光照条件下, TiO₂ 表面的超亲水特性起因于其表面结构的变化。即在紫外光照射条件下, TiO₂ 价带电子被激发到导带, 在表面生成电子空穴对, 电子与 Ti⁴⁺ 反应, 空穴则与表面桥氧离子反应, 分别形成正三价的钛离子和氧空位(Ti⁴⁺ + e⁻ → Ti³⁺, O²⁻ + 2h⁺ → 1/2O₂)。此时, 空气中的水解离吸附在氧空位中, 成为化学吸附水(表面羟基), 化学吸附水可进一步吸附空气中的水分, 形成物理水吸附层, 即在 Ti³⁺ 缺陷周围形成了高度亲水的微区, 而表面剩余区域仍保持疏水性, 这样就在 TiO₂ 表面构成了均匀分布的纳米尺寸分离的亲水和亲油微区, 类似于二维的毛细管现象。由于水滴尺寸远远大于亲水面积, 故宏观上 TiO₂ 表面表现出亲水特性。滴下的水被亲水微区所吸附, 从而浸润表面。停止紫外光照射后, 化学吸附的羟基被空气中的氧取代, TiO₂ 表面又恢复到疏水性状态^[1]。

无论锐钛型, 还是金红石型, Ti—O 键的距离均很小且不等长: 锐钛型为 0.193 7 nm 和 0.196 4 nm; 金红石型为 0.194 4 nm 和 0.198 8 nm。Ti—O 键的不平衡强烈吸引, 使 TiO₂ 分子的极性很强, TiO₂ 表面吸附的水因极化而发生解离, 容易形成羟基。TiO₂ 的比表面积越大, 表面羟基数量越多, 然而随处理温度的升高, TiO₂ 的比表面积和表面羟基迅速下降。这个转换过程可用式(1)表示:



TiO₂ 的表面羟基因加热首先由左向右进行脱水

反应, 形成较不稳定的氧化物, 但反应可逆, 氧化物可由右向左进行反应, 发生水合; 温度在 350 °C 以上时, 氧化物则继续向右进行反应, 形成晶格氧而不易再水合。这种表面羟基的特征结构, 可使纳米 TiO₂ 作为广义酸或广义碱与其它改性剂结合, 从而可对 TiO₂ 光化活性进行组合。

当半导体 TiO₂ 和绝缘体 SiO₂ 复合时常常会产生一些特殊的性质, 其中酸性的变化是值得注意的, 因为羟基化半导体表面与酸性有较大的关系。事实上, 复合氧化物比单个组成氧化物均表现出更高的酸性。因为当二组分氧化物形成一个相, 由于各种金属离子的配位及电负性等的不同, 会形成了新的酸位。文献[7]认为当由于取代引起过剩负电荷时, 半导体吸引质子而形成 Bronst 酸位, 而当过剩正电荷时, 则形成 Lewis 酸位。

根据文献[12], 电荷差是将一个键上由阳离子和阴离子算出的静电结合差再乘以阳离子的配位数的乘积。TiO₂-SiO₂ 的模型结构中, TiO₂ 为八面配位体, 即 1 个钛原子与 6 个氧原子相连, 而 SiO₂ 为四面体配位, 即 1 个硅与 4 个氧原子相连。由于钛离子与硅离子均为四价态, 因此, 对于四配位的硅离子, 每一个键的电荷为 1, 而对于六配位的钛离子, 每一个键的电荷数为 4/6, 当硅原子进入 TiO₂ 晶格时, 保持其原有的配位数。此时, 与四配位 Si⁴⁺ 所成的键中, 来自氧离子的负电荷每个键只有 4/6, 但从 Si⁴⁺ 本身来看, 每个键的正电荷为 1。即在四配位 Si⁴⁺ 的局部结构中, 硅提供给氧的单键正电荷为 1, 而每个键氧提供给硅的负电荷为 2/3。因此电荷差为 $(+4/4 - 2/3) \times 4 = +4/3$, 即在此区域有高的电子亲合能, 成为 Lewis 酸或强的受体表面态^[12]。由于酸性的变化使复合薄膜表面更容易吸附羟基, 进而提高其超亲水性。

当 TiO₂ 与 SiO₂ 相复合时, 光照条件下, TiO₂/SiO₂ 薄膜表面物理吸附水扩散至 SiO₂ 处及复合氧化物处, 成为稳定的物理吸附水层。停止光照射, 这些吸附水可稳定 TiO₂ 表面的 Ti³⁺-OH 结构, 使 TiO₂ 表面在暗中也能维持长时间的亲水特性。但 SiO₂ 的含量过高时, 表面被较多的 SiO₂ 所占据, TiO₂ 有效表面减少, 不易受光激发产生亲水性的纳米微区, 故其超亲水性能下降。

4 结论

1) 在 TiO₂ 薄膜中添加 SiO₂, TiO₂ 的晶型转变

和晶粒生长受到更大抑制, 晶粒生长变缓, 使得复合薄膜中 TiO₂ 晶粒尺寸变小, 薄膜的吸收边缘波长发生“蓝移”, 光透过率提高。

2) 在薄膜中, 一部分 SiO₂ 单独形成颗粒, 一部分与 TiO₂ 复合形成复合氧化物。

3) 加入 SiO₂ 后复合薄膜表面酸性提高形成 Lewis 酸, 羟基含量增多且稳定, 可提高 TiO₂ 薄膜的超亲水特性, 在本实验中, SiO₂ 最佳引入量约为 40% (摩尔分数)。

REFERENCES

- [1] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. *Nature*, 1997, 388(31): 431 - 432.
 - [2] Wang R, Sakira N, Fujishima A, et al. Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 2188 - 2194.
 - [3] Watanabe T, Fukayama S, Fujishima M. Photocatalytic activity and photo-induced wettability conversion of TiO₂ thin film prepared by sol-gel process on a soda-lime glass[J]. *J Sol-Gel Sci & Tech*, 2000(19): 61 - 76.
 - [4] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *J Photochemistry and Photobiology*, 2000(1): 1 - 21.
 - [5] Hata S, Kai Y, Yamanaka I, et al. Development of hydrophilic outside mirror coated with titania photocatalyst[J]. *JSAE Review*, 2000, 21(1): 97 - 102.
 - [6] Watanabe T. Super-hydrophilic photocatalyst and its application[J]. *Bull Ceram Soc Jpn*, 1996, 31(10): 837 - 840.
 - [7] 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.
 - [8] Feng A, Benjamin J, Zuhair M C, et al. Wettability of transition metal oxide surfaces[J]. *Material Science and Engineering A*, 1998, A242: 50 - 56.
 - [9] Machida M, Norimoto K, Watanabe T, et al. The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst[J]. *J Mater Sci*, 1999, 34: 2569 - 2574.
 - [10] YU Jianguo, ZHAO X J, Jimmy C, et al. The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films[J]. *J Mater Sci Lett*, 2001, 20: 1745 - 1748.
 - [11] 翟继卫, 张良莹, 姚 熹. 溶胶-凝胶制备 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜的 FT-IR 表征[J]. *功能材料*, 1997, 28(5): 490 - 500.
- ZHAI Jiwei, ZHANG Liangying, YAO Xi. Study of the FT-IR for sol-gel coating TiO₂/SiO₂ composite thin films[J].

- Functional Materials, 1997, 28(5): 490 - 500.
- [12] 清山哲郎. 金属氧化物及其催化作用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1991. 247.

Seiyama T R. Metallic Oxides and Its Catalytic Effect[M]. Hefei: China Science and Technology University Press, 1997. 247.

Effect of SiO_2 addition on surface structural and super-hydrophilic property of TiO_2 films

YIN Yair sheng¹, GUAN Kai shu², ZHAO Hong³

(1. Key Lab for Liquid Structure and Heredity of Material, Ministry of Education, Engineering Ceramics Key Lab of Shandong Province, Shandong University, Ji'nan 250061, China;

2. Research Institute of Chemical Equipment, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

3. Heilongjiang Academy of Land Reclamation Sciences, Jiamusi 154007, China)

Abstract: The relationship between the effect and the amount of SiO_2 addition on photo-generated hydrophilicity of TiO_2 thin film was investigated by X-ray diffraction, UV-VIS spectrum and FTIR. It is found that the addition of 40% SiO_2 in mole fraction to TiO_2 is the most effective for contact angle of water. The SiO_2 addition has a suppressive effect on the crystal growth of TiO_2 in calcination, and the absorption edge TiO_2 - SiO_2 film shows a pseudo-‘blue shift’ owing to quantum size effects. SiO_2 and TiO_2 form single oxide particle in the film, but a part of complex oxide may be formed also. The Ti—O—Si bond in TiO_2 / SiO_2 film increases the acidity and forms Lewis acid which results the increasing of the hydroxyl content in the composite films. The hydrophilicity and the capability of holding absorbed water of TiO_2 / SiO_2 film are increased during UV irradiation, and the super-hydrophilic state can be maintained for a long time in dark place.

Key words: sol-gel; TiO_2 / SiO_2 composite films; super-hydrophilic property

(编辑 何学锋)