

## 用双络合剂制备超亲水多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜\*

雷 鸣, 黄 洪, 黄伟欣

(华南理工大学绿色化学品技术广东省重点实验室, 广州 510640)

**摘要** 用一种新的方法制备了含有多孔结构的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。在前驱液中加入络合剂乙酰丙酮(ACAC)和二乙醇胺(DEA)时薄膜中出现孔状结构, 而只加入络合剂 ACAC 时则没有孔出现。推测了孔状结构产生的可能机理, 由 2 种络合剂混合得到的圆孔被认为是由溶液体系中迅速形成的低聚物相与溶剂相二相分离所引发。XRD 表征分析得出在 500℃ 烧结得到的 TiO<sub>2</sub> 薄膜呈锐钛矿晶型, 并且该薄膜的透光率高达 83%。润湿性测试表明多孔结构的出现提高了薄膜的亲水性, 水在薄膜上的接触角由 15.6° 减小到 6.5°, 接近超亲水范围。

**关键词** 多孔薄膜 乙酰丙酮 二乙醇胺 溶胶-凝胶法 络合剂

## Superhydrophilic Porous Structures of TiO<sub>2</sub> Films Prepared with Complexing Agents

LEI Ming, HUANG Hong, HUANG Weixin

(Guangdong Provincial Key Lab for Green Chemical Product Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

**Abstract** A novel method is developed to produce a TiO<sub>2</sub> film with circular pores on its surface. The pores arising from the precursor solution using both acetylacetone and diethanolamine as complexing agents without adding surfactants as pore generators, while non-circular pores are detected when only using one complexing agent ACAC as chelating agent. Comparing the films obtained from the two routes, the appearance of circular pores for the film synthesized with the mixture of two complexing agents is generated by phase separation. The crystal structure of the TiO<sub>2</sub> films sintered at 500℃ is in anatase form by X-ray diffraction pattern analysis, and the transmittance spectrum give a high transmittance of 83% in the visible region. The hydrophilic of the film is enhanced because of the circular pores. The contact angle decreases from 15.6° to 6.5° which is close to the range of superhydrophilic.

**Key words** porous film, acetylacetone, diethanolamine, sol-gel method, complexing agent

### 0 引言

TiO<sub>2</sub> 是一种得到广泛使用的光催化和亲水性材料, 因其优异的光学、化学和亲水性质已经在诸多工业领域有了广泛的应用。制备多孔和纳米结构的 TiO<sub>2</sub> 薄膜之所以成为热点是因为这种结构所特有的表面形貌和比表面积能够赋予薄膜光催化性、光诱导亲水性和其它的潜在性质<sup>[1-4]</sup>。目前, 制备微纳米-多孔结构 TiO<sub>2</sub> 薄膜的方法有溶胶-凝胶法<sup>[5,6]</sup>、溅射法<sup>[7]</sup>、化学气相沉积法(CVD)<sup>[8]</sup>、超声喷雾热解法<sup>[9]</sup>、水热法<sup>[10]</sup>、微波液相沉淀法<sup>[11]</sup>等, 其中溶胶-凝胶法由于其显著的优点如可通过添加剂来控制多孔结构等, 已被广泛用于制备多孔结构的氧化物薄膜。此外, 通过表面改性也可获得多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 目前用于表面改性的模板剂主要有 SiO<sub>2</sub>、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和表面活性剂等<sup>[12-16]</sup>。只有极少数报道表明不用模板剂也可控制多孔结构。

在溶胶-凝胶法中, 络合剂或稳定剂是一种能够控制金属醇盐水解速率、粘附力以及薄膜的相应性质的添加剂。络合

剂的作用体现在其与醇盐螯合的能力。已有研究表明, 通过加入稳定剂(如 ACAC<sup>[17]</sup>、DEA<sup>[18]</sup>)可得到稳定和耐水性的前驱液。这些稳定剂在溶液中与醇盐络合进而转化成螯合作用。另外, ACAC 和 DEA 还起着抑制剂的作用, 控制着金属醇盐的水解和沉淀速率。所以, 在采用溶胶-凝胶法制备多孔结构 TiO<sub>2</sub> 薄膜的过程中经常使用络合剂, 不使用络合剂的研究鲜有报道<sup>[19-21]</sup>。但是, 大部分的制备方法都是使用一种单一的络合剂配合 1 种或多种模板剂来达到所需的效果。

本实验采用溶胶-凝胶法制备多孔结构的 TiO<sub>2</sub> 薄膜时使用了 2 种络合剂, 没有使用模板剂, 同样制得了含多孔结构的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 并将该薄膜与用单一络合剂制备的薄膜进行了比较。推测了溶液体系产生圆孔的机理, 用 SEM、AFM、XRD 等手段对多孔薄膜的性质进行了表征与分析。

### 1 实验

#### 1.1 试剂

钛酸四丁酯(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>), 广州市化学试剂厂, 纯度

\* 粤港关键领域重点突破资助项目(322-D8042820)

雷鸣: 男, 1986 年生, 硕士生, 研究方向为精细化学工程 E-mail: leiming7148@126.com 黄洪: 通讯作者, 男, 1965 年生, 博士, 副教授, 主要从事精细化工产品方面的研究 Tel: 020-87114919 E-mail: cehuang@scut.edu.cn

99.9%)；乙酰丙酮( $M=100.2$ ,  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_2(\text{CO})\text{CH}_3$ , ACAC)；二乙醇胺( $M=105.14$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ , DEA)；无水乙醇, AR 级, 广州市化学试剂厂；浓硝酸, AR 级, 广州市化学试剂厂。

### 1.2 制备前驱溶胶(1)

将 10mL 钛酸四丁酯加入无水乙醇中, 充分混合后向溶液中加入 2mL ACAC 形成前驱液, 常温下搅拌 30min, 然后向溶液中滴加由 10mL 无水乙醇、10mL 去离子水和 1mL  $\text{HNO}_3$  组成的滴加液, 室温下搅拌 3h 即可得到钛溶胶备用。

### 1.3 制备前驱溶胶(2)

与制备溶胶(1)的方法类似, 不同的是需要向前驱液再加入 2mL DEA, 然后按制备溶胶(1)的方法处理。

### 1.4 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

利用旋涂法成膜, 先用 800r/min 的速度旋涂 20s, 紧接着用 3000r/min 的速度旋涂 30s。重复 3~4 次以得到厚度合适的薄膜。然后将其放在马弗炉中, 以 1°C/s 的升温速率升温至 100°C, 保温 0.5h, 再以 3°C/s 的升温速率升温至 500°C, 保温 1h。自然冷却至室温后得到多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜。

### 1.5 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表征

采用 XRD(D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪)分析薄膜的晶型结构。采用 LEO1530VP 型场发射扫描电子显微镜(SEM)和本原纳米仪器公司 CSPM-3000 型原子力显微镜(AFM)(扫描范围  $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ )观测薄膜的结构和形貌。采用 UV-3010 型紫外可见分光光度计获得透射光谱。采用 Dataphysics OCA40Micro 型接触角测试仪测试涂膜的接触角。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 薄膜的形貌

图 1 是在玻璃片上采用不同络合剂所得 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 图。

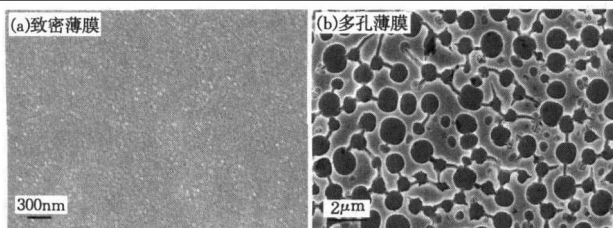


图 1 500°C 煅烧 1h 得到的 2 种薄膜的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of the two films calcined at 500°C for 1h

从图 1(a)中可以看出, 薄膜表面致密均匀且无龟裂现象。图 1(b)是在溶胶(1)基础上再加入 DEA 时对应的形貌图, 可以清楚地看到, 由于 DEA 的加入, 薄膜中出现均匀分布的圆孔, 还出现了少量的龟裂现象, 并且与图 1(a)相比其比表面积和粗糙度都明显增加。

图 2 是 2 种不同方案制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 图。图 2(a)是只加 ACAC 的 TiO<sub>2</sub> 涂膜, 其表面比较致密且没有裂纹, 与 SEM 的结果一致。对薄膜表面进行分析得到其颗粒

粒径为 22.33nm, 表面粗糙度为 18.6nm。图 2(b)是方案(2)制备的多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 其孔径约 1μm, 分布均匀, 表面粗糙度较方案(1)的薄膜有了较大提高, 达到 105nm, 同时薄膜的比表面积也增大了。

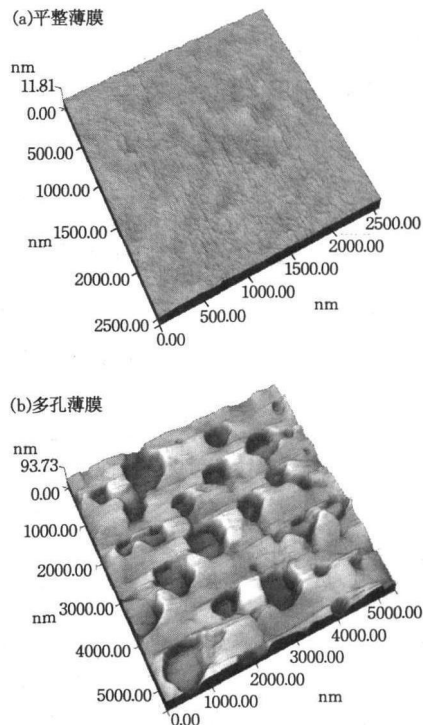


图 2 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 图

Fig. 2 AFM images of TiO<sub>2</sub> films

孔状结构产生的可能机理是: 当 ACAC 和 DEA 加入到酞酸丁酯的醇溶液中时, 它们会与酞酸丁酯发生络合生成二配位基团的聚合物  $\text{Ti}(\text{OBU})_{4-x}(\text{ACAC})_x$  或  $\text{Ti}(\text{OBU})_{4-x}(\text{DEA})_x$ , 当有水加入到体系中时, 这些聚合物会发生水解生成  $\text{Ti}(\text{OBU})_{4-x-y}(\text{ACAC})_x(\text{OH})_y$  和  $\text{Ti}(\text{OBU})_{4-x-y}(\text{DEA})_x(\text{OH})_y$ 。进而这 2 种物质会各自发生两分子间的缩聚。随着缩聚反应的进行, 体系中逐渐形成以 2 种缩聚产物为主体的低聚物相。由于缩聚反应使水解产物的羟基大量消耗, 从而使缩聚产物的极性大为降低。同时以溶剂为主体的相由于存在大量的羟基使得以缩聚产物为主体的低聚物相和以溶剂为主体的相在极性上有较大的差别, 从而相容性降低可能导致相分离的发生<sup>[22,23]</sup>。

### 2.2 XRD 分析

图 3 是在 500°C 焙烧得到的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图。由于只旋涂了 4 层 TiO<sub>2</sub> 使薄膜的厚度比较小, 图中一些微弱的峰不是十分明显。从图 3 中可以看出, 通过 2 条途径得到的薄膜晶型相同, 都是四方结构的锐钛矿型。此外, 2 种薄膜在  $2\theta = 25.28^\circ$  时表现出相同的晶型取向, 与其它的研究结果相符<sup>[4,14]</sup>。通过 Scherrer 方程计算出晶粒粒径分别约为 21.5 nm 和 13.4nm, 与 SEM 和 AFM 的结果相符。

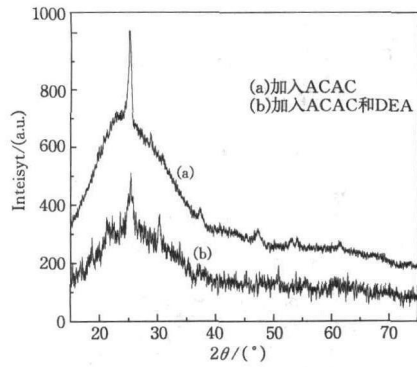


图3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> films

### 2.3 光学性质

图4为加入不同络合剂得到的TiO<sub>2</sub>薄膜在紫外-可见光区域的透射光谱图。从图4中可以看出,在完全可见光区域,无论是只加ACAC还是加入ACAC和DEA,薄膜都表现出良好的透光性能,其透光率分别达到了83.7%和82.6%。对于多孔薄膜,其粗糙的表面和多孔结构导致散射作用增强,从而使薄膜的透光率降低。

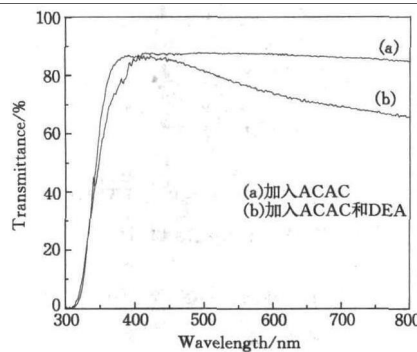


图4 TiO<sub>2</sub> 薄膜的透射光谱图

Fig. 4 Optical transmittance of TiO<sub>2</sub> thin films

### 2.4 亲水性质

通过对2种不同方案制备的TiO<sub>2</sub>薄膜进行润湿性测试后发现,只加入ACAC的TiO<sub>2</sub>平坦薄膜,其接触角为(15.6±2)°,而加入ACAC和DEA的TiO<sub>2</sub>薄膜,其接触角为(6.5±2)°,如图5所示。此时,水接触角可用Cassie-Baxter方程计算<sup>[24]</sup>:

$$\cos\theta^* = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (1)$$

式中:θ\*为复合表面的表观接触角,θ<sub>1</sub>、θ<sub>2</sub>分别为2种介质上的本征接触角,f<sub>1</sub>、f<sub>2</sub>分别为这2种介质在表面的面积分数。Cassie模型描述的是液滴在复合材料表面的润湿性,对于固液复合表面,水接触角随着固体表面面积分数的减小而增大。根据式(1)计算的水接触角与相应的测量值相差不大,说明Cassie模型可以较好地描述这种涂膜表面结构的润湿行为,可见纳米多孔TiO<sub>2</sub>薄膜的浸润性要比无孔纳米TiO<sub>2</sub>薄膜的浸润性好,水滴在薄膜表面的铺展速度快。

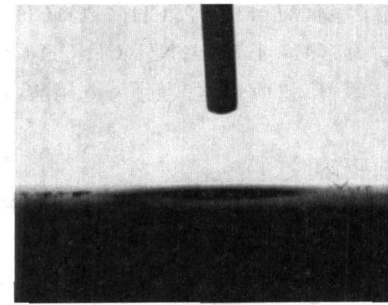


图5 加入ACAC和DEA的TiO<sub>2</sub>薄膜的接触角测试图

Fig. 5 Contact angle of TiO<sub>2</sub> thin film contains ACAC and DEA

### 3 结论

以乙酰丙酮(ACAC)和二乙醇胺(DEA)为络合剂,钛酸丁酯为原料,乙醇为溶剂,采用溶胶-凝胶法在玻璃基片上制备了2种不同的TiO<sub>2</sub>薄膜。结果表明,只加入ACAC作为络合剂时得到的薄膜比较致密,而加入2种络合剂时薄膜产生了多孔结构。XRD表征表明2种薄膜中TiO<sub>2</sub>的晶型同为锐钛矿型。接触角测试表明加入2种络合剂的薄膜亲水性能有所提高,接触角从15.6°降低到6.5°,已接近超亲水的范围。

### 参考文献

- 1 Sakai N, Fujishima A, Watanabe T, et al. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO<sub>2</sub> thin film surfaces by the reciprocal of contact angle [J]. J Phys Chem B, 2003, 107(4): 1028
- 2 Suda Y, et al. Preparation of high quality nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method [J]. Thin Solid Films, 2004, 453-454: 162
- 3 Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method [J]. Thin Solid Films, 2000, 379(1-2): 7
- 4 Negishi N, Iyoda T, Hashimoto K, et al. Preparation of transparent TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst and its photocatalytic activity [J]. Chem Lett, 1995(9): 841
- 5 Zheng J Y, Yu H, Li X J, et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nano-structured thin film with a silver hierarchical configuration [J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(6): 1630
- 6 潘国峰, 何平, 张广喜, 等. 纳米TiO<sub>2</sub>光触媒薄膜的制备及改性研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 20(专辑VII): 58
- 7 Takeda S, Suzuki S, Odaka H, et al. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2001, 392(2): 338
- 8 Kang B C, Lee J H, Jung D Y, et al. Selective deposition of hafnium oxide nano-thin films on OTS patterned Si(100) substrates by metalorganic chemical vapor deposition [C] // 2nd Asian-European International Conference on Plasma

- Surface Engineering(AEPSE '99). Beijing, 1999:88
- 9 Okuya M, Nakade K, Kaneko S. Porous TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2002, 70(4):425
  - 10 Xu K J, Zhu G Q. Preparation and characterization of nano-La(S, C)-TiO<sub>2</sub> oriented films by template hydrothermal synthesis[J]. Appl Surf Sci, 2009, 255(13-14):6691
  - 11 冯海涛, 王芬, 同小刚. 微波液相沉淀法制备二氧化钛薄膜[J]. 材料导报, 2006, 20(专辑Ⅶ):85
  - 12 Bosc F, Lacroix-Desmazes P, Ayrat A. TiO<sub>2</sub> anatase-based membranes with hierarchical porosity and photocatalytic properties[J]. J Colloid Interf Sci, 2006, 304(2):545
  - 13 Zhao L L, Yu Y, Song L X, et al. Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, 263(2):171
  - 14 Ho W, Yu J C, Lee S. Synthesis of hierarchical nanoporous F-doped TiO<sub>2</sub> spheres with visible light photocatalytic activity[J]. Chem Commun, 2006, 10:1115
  - 15 Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N, et al. Preparation and characterization of super-hydrophilic porous TiO<sub>2</sub> coating films[J]. Mater Chem Phys, 2001, 68(1-3):253
  - 16 Huang W X, Hong H, Li H, et al. Superhydrophilic nano TiO<sub>2</sub> thin film with porous surface[J]. Mater Res Innovations, 2009, 13(4):459
  - 17 Duminica F D, Maury F, Abisset S. Pyrosol deposition of anatase TiO<sub>2</sub> thin films starting from Ti(OiPr)<sub>4</sub>/acetylacetone solutions[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(20-21):7732
  - 18 Sato M, Hara H. A water-resistant precursor in a wet process for TiO<sub>2</sub> thin-film formation[J]. J Mater Chem, 1996, 6(11):1767
  - 19 You B, et al. A facile method for fabrication of ordered porous polymer films[J]. Macromolecules, 2008, 41(18):6624
  - 20 Park M S, Joo W, Kim J K. Porous structures of polymer films prepared by spin coating with mixed solvents under humid condition[J]. Langmuir, 2006, 22(10):4594
  - 21 Hayakawa T, Horiuchi S. From angstroms to micrometer: Self-organized hierarchical structure within a polymer film[J]. Angew Chem-Int Ed, 2003, 42(20):2285
  - 22 Junko Konishi, Koji Fujita. Monolithic TiO<sub>2</sub> with controlled multiscale porosity via a template-free sol-gel process accompanied by phase separation[J]. Chem Mater, 2006, 18:6069
  - 23 Junko Konishi, Koji Fujita, Kazuki Nakanishi, et al. Phase-separation-induced titania monoliths with well defined macropores and mesostructured framework from colloid-derived sol-gel systems[J]. Chem Mater, 2006, 18:864
  - 24 Djaoued Y, Taj R, Bruning R, et al. Study of the phase transition and the thermal nitridation of nanocrystalline sol-gel titania films[J]. J Non-Cryst Solids, 2002, 297(1):55

(上接第 49 页)

## 参考文献

## 2 结论

采用溶胶-凝胶法制备了低折射率的 SiO<sub>2</sub> 薄膜材料, 并从溶胶制备、溶胶保存、薄膜镀制 3 个重要环节分析研究了低折射率 SiO<sub>2</sub> 薄膜制备的过程控制。研究表明, 溶胶粒径的控制直接决定了膜层质量的好坏, 溶胶的最佳原料配比与最佳制备方案、薄膜的镀膜工艺和后处理时间及温度决定着薄膜的厚度和折射率等功能特性。只有根据溶胶-凝胶镀膜过程中的物理化学变化特点, 辅以适当的检测方法对薄膜制备过程进行详尽的过程控制, 才能得到性能稳定、膜层质量良好的低折射率 SiO<sub>2</sub> 薄膜材料, 从而很好地满足多层反射膜系中低折射率材料应用的需要。

- 1 沈军, 王珏, 等. 化学法制备光学薄膜及其应用[J]. 原子能科学技术, 2002, 36(4/5):305
- 2 李宁, 卢迪芬, 等. 溶胶-凝胶法制备薄膜的研究进展[J]. 玻璃与搪瓷, 2004, 32(6):50
- 3 姚兰芳, 解德滨, 等. 疏水型纳米 SiO<sub>2</sub> 增透薄膜的制备与性能研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(4):502
- 4 肖轶群, 沈军, 等. 椭圆偏光法研究溶胶-凝胶 SiO<sub>2</sub> 薄膜的光学性能[J]. 原子能科学技术, 2005, 39(6):503
- 5 王珊. 化学法镀膜过程中溶胶颗粒特性的研究[J]. 材料导报, 2007, 21(专辑Ⅶ):61