

文章编号: 1000-324X(2007)05-0937-06

室温制备 TiO₂ 多孔薄膜及其影响因素

申乾宏¹, 蔡振钱¹, 高基伟^{1,2}, 杨 辉^{1,2}

(浙江大学 1. 材料与化学工程学院; 2. 绿色建材与应用技术工程研究中心, 杭州 310027)

摘 要: 将具有锐钛矿晶粒的 TiO₂ 溶胶与苯丙乳液混合制得涂膜液, 采用浸渍提拉法制备薄膜, 利用选择性溶解的方法将薄膜中的苯丙乳液粒子溶解去除, 在室温下获得锐钛矿型 TiO₂ 多孔薄膜. 采用 TEM、SEM 等分析方法考察了 TiO₂ 溶胶添加量、苯丙乳液添加量、涂膜液陈化时间以及乳液粒子溶解去除条件等因素对 TiO₂ 薄膜表面形貌的影响. 结果表明涂膜液中 TiO₂ 溶胶与苯丙乳液添加量的比例影响了孔的形态; 涂膜液的陈化时间是影响薄膜表面孔致密程度的关键因素, 陈化时间的增长有利于薄膜表面形成较为密集的孔洞; 采用超声波能大大提高薄膜中苯丙乳液粒子的去除效率. 最后得出了制备 TiO₂ 多孔薄膜的较为合适的涂膜液配比及工艺条件: 15g TiO₂ 溶胶、0.2g 苯丙乳液、10g H₂O; 涂膜液陈化 15d, 薄膜浸入甲苯后, 超声波振荡 10 min.

关 键 词: 二氧化钛薄膜; 多孔性; 苯丙乳液; 室温制备

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Influence of Factors on Porous TiO₂ Films Prepared at Room Temperature

SHEN Qian-Hong¹, CAI Zhen-Qian¹, GAO Ji-Wei^{1,2}, YANG Hui^{1,2}

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Green Construction Materials and Applied Technology Engineering Research Center, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A solution consisting of styrene-acrylate spheres and anatase TiO₂ colloidal particles was synthesized. The films were prepared from resultant solution by a dip-coating technique, and then styrene-acrylate spheres were preferentially dissolved in toluene, and the porous anatase TiO₂ films were obtained at room temperature. Transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM) were adopted to analyze the influence of the styrene-acrylate emulsion consumption, the dosage of TiO₂ sol, the aging time of the solutions and the conditions of eliminating styrene-acrylate spheres on the morphology of the films. The results show that the mass ratio of TiO₂ sol and styrene-acrylate emulsion affects the morphology of the pores; the aging time is a dominant factor for the formation of the dense pores on the surface; styrene-acrylate spheres can be eliminated effectively by the ultrasonic oscillation. The results also indicate that the appropriate proportion is: 15g TiO₂ sol+0.2g styrene-acrylate emulsion+10g H₂O; the solutions are aged for 15d, and the films are soaked into toluene and vibrated by ultrasonic for 10min.

Key words: titania film; porosity; styrene-acrylate emulsion; room-temperature preparation

1 引言

TiO₂ 多孔薄膜具有较高的比表面积, 能够有效
地吸附被分解物, 增大 TiO₂ 与被分解物的接触,

提高光催化分解的效率^[1,2]. 同时, 与 TiO₂ 粉体催
化剂相比, TiO₂ 薄膜催化剂更易于回收, 而且便
于负载到玻璃、陶瓷、金属等不同的基材上^[3,4]. 因
此 TiO₂ 多孔薄膜的研究受到了人们的广泛关注.

收稿日期: 2006-10-17, 收到修改稿日期: 2006-11-19

基金项目: 浙江省科技计划 (2005C24005)

作者简介: 申乾宏 (1982-), 男, 博士研究生. E-mail: s_qianhong@163.com. 通讯联系人: 杨 辉, 教授. E-mail: yanghui@zju.edu.cn

制备 TiO_2 多孔薄膜采用的方法很多, 较为常见的是模板组装的方法, 以离子或非离子型的表面活性剂^[1-3,5-7] 或者胶体粒子 (如聚苯乙烯球^[8]) 等作为模板, 通过高温焙烧将有机模板去除, 同时促使无定型 TiO_2 发生晶化, 从而获得具有一定晶型的 TiO_2 多孔薄膜. 对于胶体粒子, 由于其粒径均一, 在通过有序组装制备三维有序多孔薄膜上得到了较好的应用^[9]. 也有研究以 SiO_2 球为模板, NaOH 为模板去除剂, 制备了大面积有序介孔 TiO_2 薄膜光子晶体, 该方法实现了薄膜孔洞结构的低温制备, 但仍无法避免 TiO_2 的高温晶化热处理^[10]. 此外, 通过控制成膜 TiO_2 粒子的粒径, 采用传统溶胶-凝胶法也可获得大比表面的多孔薄膜^[11]; 若采用反胶束的方法, 除控制粒径外, 还可对 TiO_2 粒子的尺寸分布及形貌进行控制, 获得性能优异的多孔薄膜^[12]. 而电化学沉积的方法也为 TiO_2 多孔薄膜的制备提供了又一途径^[13]. 然而, 以上方法都需要对薄膜进行高温热处理, 限制了 TiO_2 多孔薄膜对负载基材的选择, 一些耐热性较差的基材, 或是不易热处理的基材很难得以使用, 薄膜的应用范围因此受到了限制. 可见, TiO_2 多孔薄膜的低温制备成为了拓展其应用范围的关键. 此外, 对于有序多孔结构的组装, 国内外学者都取得了很多有益的成果^[9,10,14,15], 延伸了 TiO_2 多孔薄膜在其他领域的应用. 但在其光催化应用方面, 所关心的可能不再是多孔结构是否有序, 更多考虑的是多孔薄膜的大面积制备, 制备方法的便捷性, 以及催化剂的可见光激发等问题. 在低温制备方面, 有研究通过无机盐过饱和溶液中的液相沉积作用, 在低温下制得了锐钛矿型 TiO_2 薄膜, 薄膜由几十纳米的 TiO_2 粒子组成, 应具有较大的比表面积, 但未见其多孔性方面的报道^[16]. 此外, 有人采用德国 Degussa 公司的 P25 粉与 TiO_2 前驱体混合涂膜, 通过紫外光照^[17], 或是固液界面的热液晶化^[18], 在低温下获得了 TiO_2 多孔薄膜. 但该方法似乎更有利于制备厚度较大的 TiO_2 薄膜, 以利于在太阳能电池上得以应用.

在前期工作中, 我们采用溶胶-凝胶法制备了具有锐钛矿晶粒的 TiO_2 溶胶^[19], 用该溶胶涂膜后, 薄膜不经高温热处理即具有光催化活性^[20]. 在此基础上, 本工作采用美国 National starch & chemical 公司的 Vinacryl 7199 型苯丙乳液与所制备的 TiO_2 溶胶混合形成涂膜液, 涂膜后, 使用甲苯将薄膜中的苯丙乳液粒子溶解去除, 在室温下获得多孔结构的锐钛矿型 TiO_2 薄膜. 着重考察了 TiO_2 溶

胶添加量、苯丙乳液添加量、涂膜液陈化时间以及乳液粒子溶解去除条件等因素对 TiO_2 薄膜表面形貌的影响.

2 实验

采用文献^[19]的方法制备 TiO_2 溶胶. 将所制备的 TiO_2 溶胶与 Vinacryl 7199 型苯丙乳液按一定比例混合, 磁力搅拌 1h 后, 陈化待用. 以清洗干净的载玻片为镀膜基片, 采用浸渍提拉法, 用该混合液拉膜, 提拉速率 20cm/min, 提拉次数为 1 次, 湿膜在室温凉干. 将凉干后的薄膜浸入甲苯中, 超声振荡一定时间, 取出后浸入无水乙醇中, 超声振荡 1min, 最后用去离子水冲洗, 干燥后获得 TiO_2 多孔薄膜.

采用日本 JEOL 公司的 JEM200CX 型透射电镜对涂膜液粒子的大小、形态进行观测. 使用荷兰 FEI 公司的 SIRION 型场发射扫描电镜观察 TiO_2 薄膜的表面形貌.

3 结果和讨论

3.1 苯丙乳液添加量对薄膜表面形貌的影响

图 1 为所用苯丙乳液的 TEM 图片, 从图中可以看到乳液粒子为球形, 尺寸较为均匀. 将这种球形的乳液粒子从薄膜中溶解去除, 即可在薄膜表面形成圆形的孔状结构.

从图 2 可以看到不同苯丙乳液添加量对 TiO_2 多孔薄膜表面形貌的影响. 当苯丙乳液添加量较小时, 涂膜液中乳液粒子的浓度较低, 相应在薄膜表面形成的孔较少 (图 2(a)); 随着苯丙乳液添加量的增大, 沉积在薄膜表面的乳液粒子的量增多, 使得薄膜表面的孔的数量增加; 但如果苯丙乳液添加的

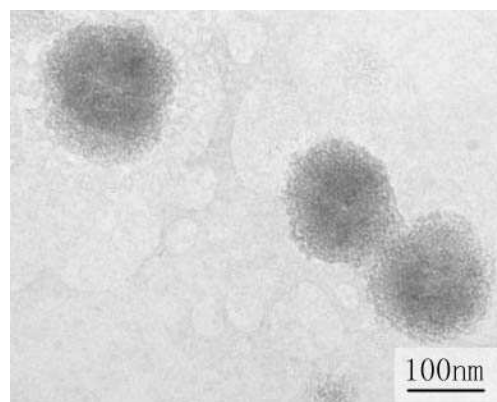


图 1 苯丙乳液粒子的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of particles in the styrene-acrylate emulsion

量过多, 涂膜液成膜后, 其表面乳液粒子间 TiO₂ 的量会减少, 甚至会出现乳液粒子聚集的现象, 因此在其去除后, 会留下尺寸较大的网状结构, 而且网络的壁较薄.

3.2 TiO₂ 溶胶添加量对薄膜表面形貌的影响

如图 3(a) 所示, TiO₂ 溶胶添加量较少时, 薄膜

表面呈现出网状的结构; 随着 TiO₂ 溶胶添加量的增大, 薄膜表面孔增多, 孔壁增厚; 当进一步增大 TiO₂ 溶胶添加量, 涂膜液中乳液粒子浓度降低, 其成膜后, 薄膜表面的乳液粒子相应减少, 因此, 薄膜表面的孔变得比较分散.

TiO₂ 溶胶和苯丙乳液是涂膜液的两种成膜组

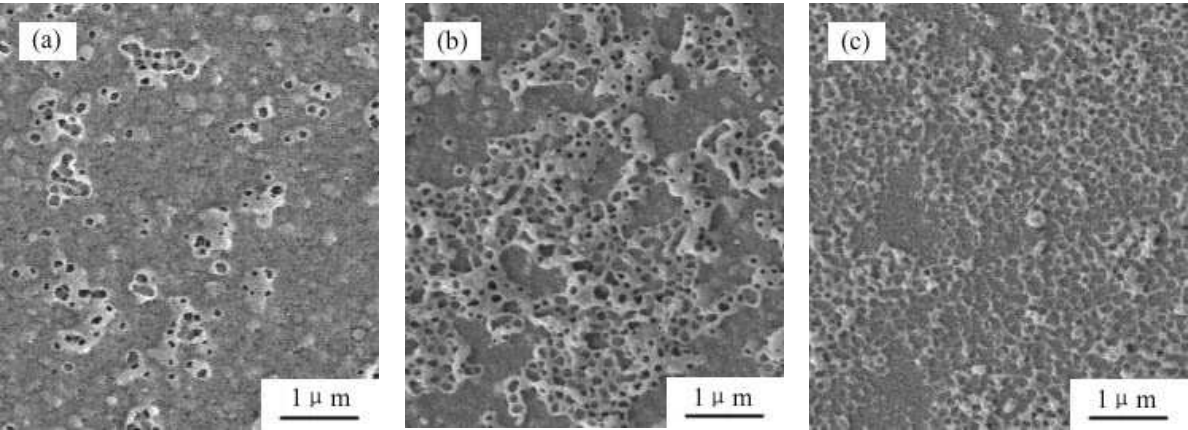


图 2 不同苯丙乳液添加量下 TiO₂ 多孔薄膜的 SEM 图片

Fig. 2 SEM images of porous TiO₂ films with different dosage of styrene-acrylate emulsion

(a) 0.1g; (b) 0.2g; (c) 0.4g, 18g TiO₂ sol, 10g H₂O; Aged for 5h; Soaked into toluene and vibrated by ultrasonic for 15min

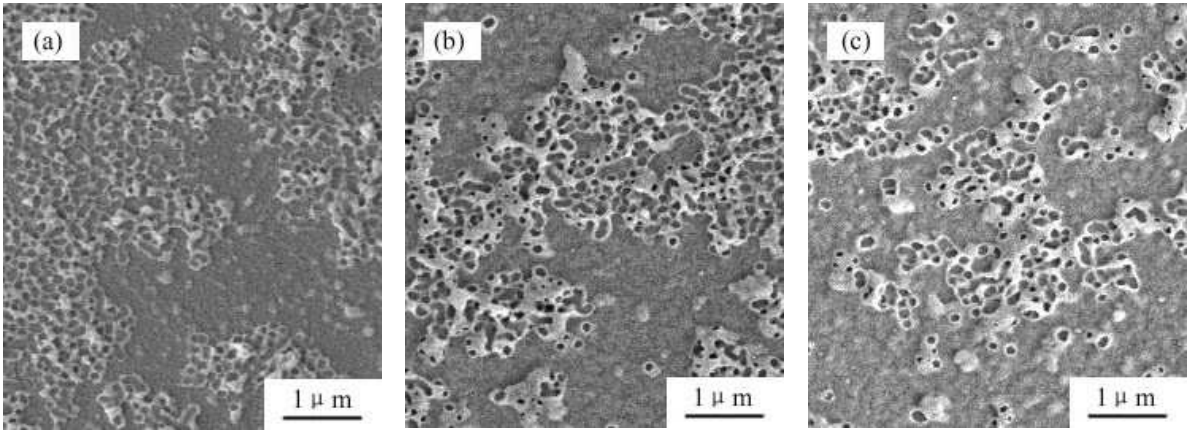


图 3 不同 TiO₂ 溶胶添加量下 TiO₂ 多孔薄膜的 SEM 图片

Fig. 3 SEM images of porous TiO₂ films with different dosage of TiO₂ sol

(a) 10g; (b) 15g; (c) 25g. 0.2g styrene-acrylate emulsion, 10g H₂O; Aged for 5h;

Soaked into toluene and vibrated by ultrasonic for 15min

表 1 TiO₂ 溶胶和苯丙乳液质量比对 TiO₂ 多孔薄膜表面形貌的影响

Table 1 Influence of mass ratios (TiO₂ sol/Styrene-acrylate emulsion) on the morphology of porous TiO₂ films

Samples	1	2	3	4	5	6
Mass ratios						
(TiO ₂ sol/Styrene-acrylate emulsion)	180	125	90	75	50	45
SEM images	Fig.2(a)	Fig.3(c)	Fig.2(b)	Fig.3(b)	Fig.3(a)	Fig.2(c)
Morphology of the films	Few pores	←	More pores	→	Reticular structure	

分, 通过将球形的苯丙乳液粒子溶解去除, 形成了以 TiO_2 为孔壁的多孔薄膜. 因此, 单一组分用量的变化, 导致涂膜液或薄膜中两者比例的改变, 将最终影响到薄膜表面孔的形态. 从表 1 可以看到, 随着 TiO_2 溶胶和苯丙乳液质量比的减小, 薄膜表面由少孔变为多孔, 再转变成网状结构; 两者较为合适的用量比例在 90 左右.

3.3 涂膜液陈化时间对薄膜表面形貌的影响

图 4 为经不同陈化时间后, 涂膜液的 TEM 图片. 在图 4(a) 中, 可以看到呈白色的球形苯丙乳液粒子, 在其周围颜色较暗的部分为 TiO_2 溶胶粒子形成的薄膜. 与图 1 相比, 苯丙乳液粒子在 TEM 图片中的颜色发生了变化, 这是由 TEM 成像的衬度差异决定的. 在涂膜液样品中, TiO_2 溶胶粒子成膜后, 透射电镜电子束较难透过, 因此颜色较暗, 同时, 苯丙乳液粒子可能对电子束的影响较 TiO_2 膜小, 所以相对于颜色较深的 TiO_2 膜, 其颜色较浅; 而在图 1 中, 只存在苯丙乳液粒子, 因此相对于没有样品的区域, 苯丙乳液粒子在图中的颜色较暗. 随着陈化时间的延长, 在 TEM 图像中, 苯丙乳液粒子的颜色逐渐加深. 这表明, 在乳液粒子表面有 TiO_2 溶胶粒子附着, 并且其附着量随陈化时间的增长而增多.

从图 5 可以看到, 随陈化时间的增长, 薄膜表面的孔变得相当密集. 图 4 已经表明, 陈化时间增加后, TiO_2 溶胶粒子逐渐附着在苯丙乳液粒子表面, 这使涂膜液的成膜性发生了改变. 苯丙乳液本身具有较好的成膜性, 从图 2(c) 可以看到, 当苯丙乳液添加量较大时, 形成了较为连续的网络结

构; 降低苯丙乳液添加量, 增加 TiO_2 含量, 使涂膜液的成膜性变差, 出现了成片的多孔区域和空白区域 (图 5(a)); 在此基础上, 随着陈化时间的增长, TiO_2 溶胶粒子在苯丙乳液粒子表面的附着使涂膜液的成膜性进一步降低, 不再出现成片的多孔区域, 而是呈现出由面积狭小的空白区域分隔开的、岛状的多孔区域. 图 6(a) 较为清晰地展示了这种空白区域和岛状区域相间隔的形貌. 此外, 在涂膜液成膜后, 乳液粒子上附着的 TiO_2 粒子在乳液粒子去除后, 能较为有效地形成孔壁, 产生密集的孔结构.

3.4 乳液粒子的去除对薄膜表面形貌的影响

由图 6 可知, 仅将薄膜在甲苯中浸泡, 很难将乳液粒子完全溶解去除, 若采用超声波振荡, 则能快速地将乳液粒子溶解, 形成多孔结构. 同时, 可以看到超声波振荡 10 和 30min 后, 孔的形貌变化不大. 然而, 过长时间的超声波振荡会对薄膜造成损害, 导致岛状多孔区域脱落, 空白区域的面积增加. 因此, 在使用甲苯溶解去除苯丙乳液粒子的过程中, 以超声波振荡进行辅助是有益的, 较为合适的振荡时间为 10min 左右.

从以上各个因素的考察, 可以得到较优的实验配比及条件: 15g TiO_2 溶胶; 0.2g 苯丙乳液; 10g H_2O ; 涂膜液陈化 15d; 薄膜浸入甲苯后, 超声波振荡 10min. 在这一条件下, 可以获得孔洞较为密集的 TiO_2 多孔薄膜, 如图 7(a) 所示. 在此基础上, 在单层的 TiO_2 多孔薄膜上再次涂膜, 获得了孔洞更为密集的 TiO_2 多孔薄膜, 从图 7(b) 可以看到, 此时, 在单层薄膜表面出现的空白区域已经消

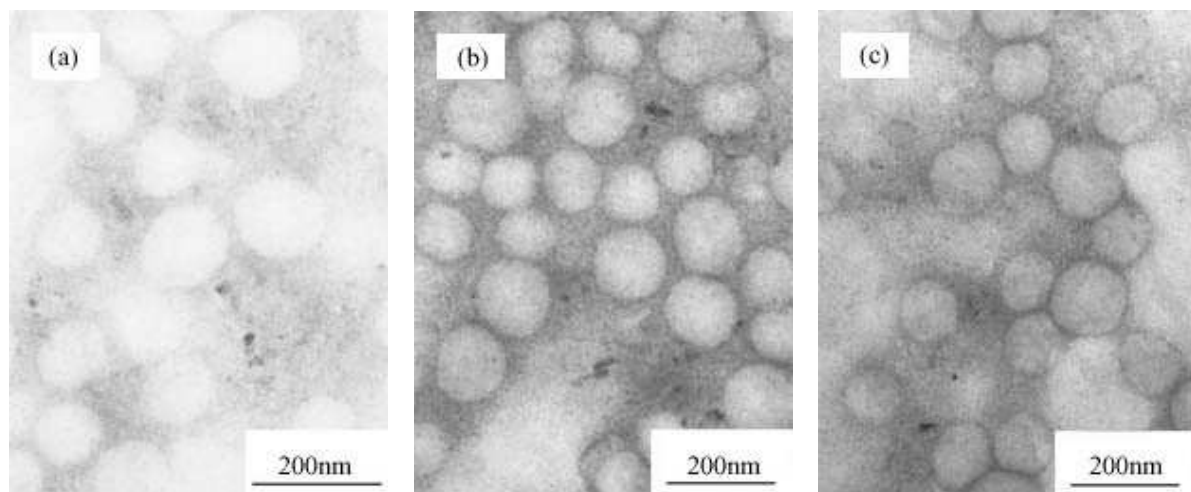


图 4 不同陈化时间下涂膜液粒子的 TEM 图片

Fig. 4 TEM images of the particles in the solutions with different aging time

(a) 5h; (b) 5d; (c) 15d. 15g TiO_2 , 0.2g styrene-acrylate emulsion, 10g H_2O

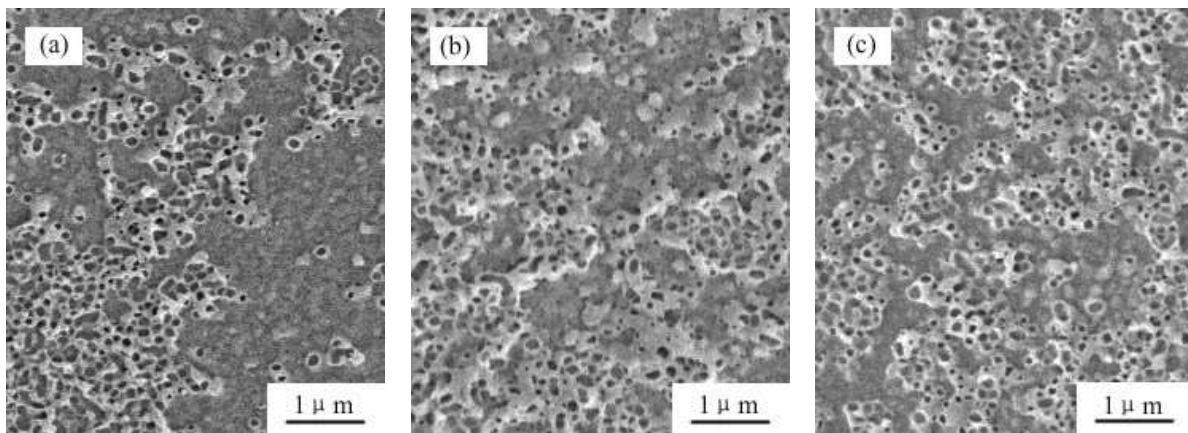
图 5 不同陈化时间下 TiO_2 多孔薄膜的 SEM 图片

Fig. 5 SEM images of porous TiO_2 films with different aging time
(a) 5h; (b) 5d; (c) 15d. 15g TiO_2 , 0.2g styrene-acrylate emulsion, 10g H_2O ;
Soaked into toluene and vibrated by ultrasonic for 15min

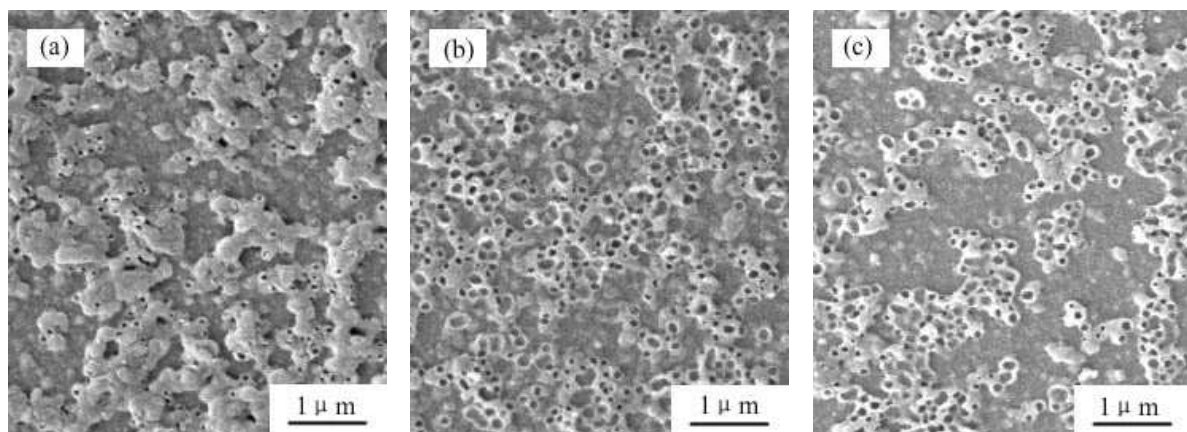
图 6 不同苯丙乳液粒子去除条件下 TiO_2 多孔薄膜的 SEM 图片

Fig. 6 SEM images of porous TiO_2 films in different conditions of eliminating styrene-acrylate spheres
(a) Soaked into toluene for 2d; Soaked into toluene and vibrated by ultrasonic for (b) 10min; (c) 30min. 15g TiO_2 , 0.2g styrene-acrylate emulsion, 10g H_2O ; Aged for 10d

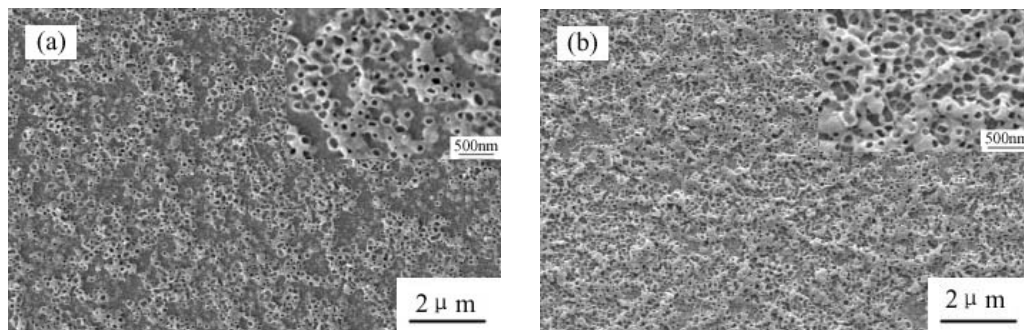
图 7 TiO_2 多孔薄膜的 SEM 图片

Fig. 7 SEM image of porous TiO_2 film

(a) Dip-coating once; (b) Dip-coating twice. 15g TiO_2 sol, 0.2g styrene-acrylate emulsion, 10g H_2O ; Aged for 15d; Soaked into toluene and vibrated by ultrasonic for 10min. Insert is the enlarged image

失, 膜面呈现出密集的 TiO_2 多孔结构.

4 结论

采用苯丙乳液和含有锐钛矿晶粒的 TiO_2 溶胶

混合后涂膜, 利用甲苯选择性地将薄膜中的苯丙乳液粒子溶解去除, 在室温下获得了锐钛矿型 TiO_2 多孔薄膜. 研究发现 TiO_2 溶胶与苯丙乳液的用量比例是影响孔形态的关键因素, 适中的用量比例

有利于获得具有一定壁厚的多孔结构;涂膜液的陈化时间决定了孔的密集程度,增加陈化时间有利于得到孔洞密集的 TiO_2 薄膜;采用超声波振荡辅助溶解,能快速有效地去除苯丙乳液粒子.此外,实验采用的制备方法简单易行,在室温条件下即可获得结晶态的 TiO_2 多孔薄膜,因此具有一定的实用价值和应用前景.

参考文献

- [1] Wark M, Tschirch J, Bartels O, *et al.* *Microporous Mesoporous Mat.*, 2005, **84** (1-3): 247-253.
- [2] Guo B, Liu Z L, Hong L, *et al.* *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **198** (1-3): 24-29.
- [3] 何 俟, 朱永法, 喻 方 (He Yu, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (2): 385-390.
- [4] Trapalis C C, Keivanidis P, Kordas G, *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, **433** (1-2): 186-190.
- [5] Yusuf M M, Imai H, Hirashima H. *J. Non-Cryst Solids*, 2001, **285** (1-3): 90-95.
- [6] 余家国, 赵修建 (YU Jia-Guo, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (2): 347-355.
- [7] Liu K S, Fu H G, Shi K Y, *et al.* *J. Phys. Chem. B.*, 2005, **109** (40): 18719-18722.
- [8] Hsu C S, Lin C K, Chan C C, *et al.* *Thin Solid Films*, 2006, **494** (1-2, 3): 228-233.
- [9] Tatsuma T, Lkezawa A, Ohko Y, *et al.* *Adv. Mater.*, 2000, **12** (9): 643-646.
- [10] 胡行方, 快素兰, 于 云, 等 (HU Xing-Fang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (6): 1463-1466.
- [11] Doherty S, Fitzmaurice D. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100** (25): 10732-10738.
- [12] Stathatos E, Lianos P, Falaras P, *et al.* *Langmuir*, 2000, **16** (5): 2398-2400.
- [13] Karuppuchamy S, Nonomura K, Yoshida T, *et al.* *Solid State Ionics*, 2002, **151** (1-4): 19-27.
- [14] Subramanian G, Manoharan V N, Thorne J D, *et al.* *Adv. Mater.*, 1999, **11** (15): 1261-1265.
- [15] Kuai S L, Badilescu S, Bader G, *et al.* *Adv. Mater.*, 2003, **15** (1): 73-75.
- [16] Shimizu K, Imai H, Hirashima H, *et al.* *Thin Solid Film*, 1999, **351** (1-2): 220.
- [17] Gutiérrez-Tauste D, Zumeta I, Vigil E, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 2005, **175** (2-3): 165-171.
- [18] Zhang D S, Yoshida T, Minoura H. *Adv. Mater.*, 2003, **15** (10): 814-817.
- [19] 方 明, 高基伟, 申乾宏, 等 (FANG Ming, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2006, **34** (4): 438-441.
- [20] 杨 辉, 申乾宏, 高基伟. 催化学报, 2005, **26** (10): 839-841.