

文章编号: 1000-324X(2007)04-0749-05

溶胶 - 凝胶法制备纳米平整度的四钛酸钾薄膜

钱清华, 柏 扬, 周雪锋, 刘 畅, 冯 新, 陆小华

(南京工业大学 化学化工学院, 南京 210009)

摘 要: 以 $\text{Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 CH_3COOK 为前驱体, 采用溶胶 - 凝胶法在载玻片上制得纳米平整度的四钛酸钾致密薄膜, 并用原子力显微镜 (AFM) 分析了薄膜的表面结构. 运用 TG 和 XRD 研究了四钛酸钾的生成过程. 在四钛酸钾薄膜上进行十八烷基三氯硅烷 (OTS) 的自组装, 通过测量自组装单分子膜 (SAMs) 因光催化分解而导致接触角变化研究薄膜的光催化性能. 结果表明: 薄膜由纳米颗粒组成, 扫描范围为 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ 的 AFM 图的均方根粗糙度 (RMS) 仅为 4.1nm; 四钛酸钾薄膜上形成的致密 OTS 单层膜的质量与在 TiO_2 薄膜上相似, 该薄膜具有较强的光催化能力.

关 键 词: 溶胶 - 凝胶; 四钛酸钾薄膜; 原子力显微镜; 光催化

中图分类号: 0643 **文献标识码:** A

Preparation of Nanosmooth Potassium Tetratitanate Films by Sol-Gel Method

QIAN Qing-Hua, BAI Yang, ZHOU Xue-Feng, LIU Chang, FENG Xin, LU Xiao-Hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A new nanosmooth potassium tetratitanate film was prepared on glass substrates by a sol-gel method using $\text{Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ and CH_3COOK as precursors. The surface structure of the film was analyzed by atomic force microscope (AFM). The crystal growth of potassium tetratitanate was characterized by TG and XRD. The photocatalytic decomposition of octadecyltrichlorosilane (OTS) based self- assembled monolayers(SAMs) formed on $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ films was studied by using contact angle analysis. The results show that the films consist of flat particles with the ratio of diameter to height about 11. The root mean square roughness (RMS) of the films measured on an area of $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ in AFM images is 4.1nm. Densely packed OTS-SAMs similar in quality to those on TiO_2 are formed on $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ efficiently decomposes OTS-SAMs under UV irradiation in air.

Key words sol-gel process; potassium tetratitanate film; atomic force microscope ; photocatalysis

1 引言

钛酸盐是重要的功能材料, 具有良好的离子交换能力、光催化活性、光学和机械性能及热稳定性, 可用于复合材料的增强剂^[1]、离子交换剂^[2]、无机化合物嵌入的主体材料^[3]或者多孔材料的制造^[4]、光催化剂^[5]和燃料电池^[6]中. 有关钛酸盐的研究受到人们普遍关注^[7-11]. 四钛酸钾是以 TiO_6 八面体通过共棱和共角连接而成的开放式连锁层状结构, 具有一定的化学活性和优异的离子交

换能力^[12]. 目前, 对钛酸钾的研究都集中在粉末和晶须上, 关于钛酸钾薄膜的研究还没有文献报道, 薄膜通常具有不同于体相材料的独特性能, 溶胶 - 凝胶法由于其优异的组成控制、可控的形貌、易工业化等优点^[13]而成为常用的薄膜制备方法, 虽然可以通过涂抹粉末制备薄膜, 但是这种薄膜表面粗糙度高, 与基体结合的牢固性差. 本工作采用溶胶 - 凝胶法制备四钛酸钾薄膜, 用 AFM 分析薄膜表面结构, 运用 TG 和 XRD 研究四钛酸钾晶体生成过程, 薄膜用 OTS 进行表面改性, 采用测定接触

收稿日期: 2006-07-20, 收到修改稿日期: 2006-09-26

基金项目: 国家自然科学基金 (20246002); 国家杰出青年基金 (20428606); 973 项目 (2003CB615700)

作者简介: 钱清华 (1965-), 女, 博士研究生, 副教授. 通讯联系人: 陆小华, 教授, E-mail: xhlu@njut.edu.cn

角变化研究薄膜上 OTS 的光催化降解, 并与相同厚度的 TiO_2 薄膜的光催化活性比较.

2 实验部分

所用试剂为分析纯, 未经过净化处理. TiO_2 薄膜的制备方法见文献 [14].

2.1 四钛酸钾薄膜的制备

将一定量的醋酸钾 (92%, 上海) 溶解在冰醋酸中, 按配比滴加钛酸丁酯 (上海), 加入乙二醇甲醚调节溶胶的浓度, 形成均一、稳定、透明的淡黄色溶胶, 滴加少量乙酰丙酮 (AcAc) 以保持溶胶的稳定性. 原料配比: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{AcAc}=2.0:1.0:5.0:0.5$ (摩尔比). 用浸渍提拉法将预处理过的洁净载玻片 (分别用硝酸、NaOH 和去离子水各超声清洗 10min) 浸入溶胶中, 以 3.5cm/min 速度匀速提拉后将膜片在 350°C 烘 3min, 重复以上操作, 获得一定厚度的薄膜; 然后置入马福炉内以 5°C/min 的速度匀速升温到 600°C 并保温 2h.

2.2 OTS-SAMs 的制备及光催化降解

在 $(23 \pm 1.5)^\circ\text{C}$ 时, 于手套箱中将 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si-Cl}_3$ (Aldrich, 97%) 溶解在甲苯溶液中配制成 2mmol/L OTS 溶液, 将制备的薄膜浸没在此溶液中约 1min 形成 OTS-SAMs 后, 放入 CCl_4 中洗去过量的反应物, 用 N_2 吹干, 将表面有 SAMs 的样品在距离 15W、主波长为 254nm、光强为 $8\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外灯 2cm 处进行光照. 所用溶剂在使用前均用 0.4nm 分子筛干燥. 整个实验中相对湿度保持在 40%.

2.3 样品的表征

在 N_2 气氛中对凝胶进行热分析 (Model SDT 2960, TA Instruments, New Castle, DE), 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (德国 Bruker, 电压 40kV, 电流 30mA, 扫描速率 $0.05^\circ/\text{s}$, Cu $\text{K}\alpha$ 辐射源) 测晶相组成. 用原子力显微镜 (Autoprobe CP-R, Park Instrument (now Veeco)) 表征薄膜形貌. 用静滴接触角 / 表面张力仪 (Powereach JC2000A, Shanghai, China) 测定膜接触角, 所测小液滴直径约 2mm, 每个样品在不同位置测 6 次取平均值, 误差约为 $\pm 1^\circ$.

3 结果和讨论

3.1 TG-DSC 分析

图 1(a) 和 1(b) 分别是 $\text{CH}_3\text{COOK-Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶胶 - 凝胶和 CH_3COOK 的 TG-DSC 曲线.

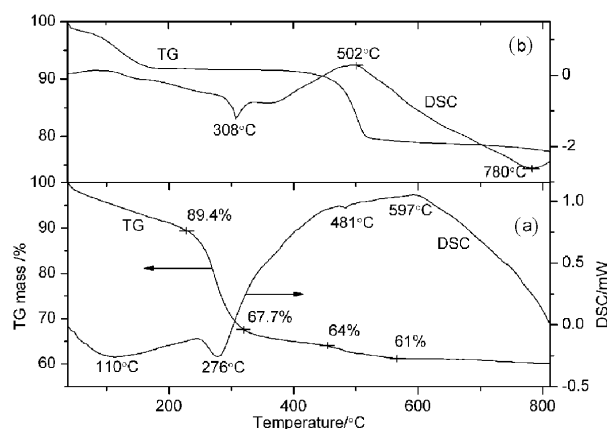


图 1 (a) $\text{CH}_3\text{COOK-Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ 凝胶和

(b) CH_3COOK 的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of (a) $\text{CH}_3\text{COOK-Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ gel; (b) CH_3COOK

图 1(a) 中 TG 曲线上 38~565°C 有连续的重量损失, 说明在此温度间凝胶中的水和有机溶剂挥发、分解以及 CH_3COOK 和 $\text{Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ 之间的反应连续进行. TG 曲线在 $T < 230^\circ\text{C}$ 的失重 ($\sim 10.6\%$) 是由于吸附水和溶剂的挥发; 随后的 230~320°C 快速失重 ($\sim 21.7\%$) 是有机物质的分解和 CH_3COOK 与 $\text{Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ 之间的反应所造成的, 相应于 DSC 曲线上 276°C 处的吸热峰; 从 XRD 结果也可以看出, 样品在 300°C 热处理后, 反应物的衍射峰完全消失. 320~565°C 失重比较缓慢和稳定, $\sim 6.7\%$, 是四钛酸钾的生成过程. TG 曲线在 $T > 565^\circ\text{C}$ 时是水平的, 没有重量损失, 但是在 DSC 曲线上 597°C 出现一微弱的放热峰, 说明在该温度时无定型的四钛酸钾通过结晶反应转变为四钛酸钾晶体. DSC 曲线上 481 和 597°C 的峰都较弱, 表明反应和晶相转变的强度都比较温和.

3.2 溶胶 - 凝胶的 XRD 表征

图 2 是 $\text{CH}_3\text{COOK-Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ 的凝胶在不同温度下焙烧 2h 的 XRD 图谱. 样品经 100°C 加热 2h, 在 $2\theta = 6.1^\circ$ 处有较强的聚醋酸钾衍射峰, 说明在 100°C 时没有反应发生; 但是样品经 300°C 热处理后, 聚醋酸钾衍射峰完全消失, 说明原料在低于 300°C 时已经发生反应, DSC 曲线上 276°C 附近的快速失重也表明起始反应温度低于 300°C; 因为以 $\text{Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ 为前驱体的 TiO_2 溶胶 - 凝胶中有机物是在约 240°C 分解, 是放热反应, 而 CH_3COOK 在约 308°C 熔化、502°C 分解, 如图 1(b) 所示. 500°C 热处理的样品是无定型的, 600°C 时四钛酸钾衍射峰全部出现. 在固态反应中, $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 K_2CO_3 反应生成钛酸钾的最低反应温度是 300°C [15], 较低的反应温度是由于 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 K_2CO_3 之间纳米

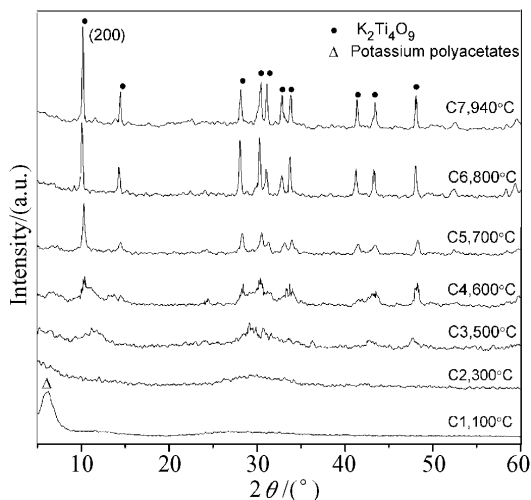


图2 在不同温度热处理的 $\text{CH}_3\text{COOK-Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ 凝胶的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{CH}_3\text{COOK-Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ gel heat-treated at different temperatures

尺度的混合^[16]. 与固态反应相比, 溶胶-凝胶法降低了起始反应温度.

600°C 时 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 最强衍射峰宽化, 表明 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米晶的形成, 此温度也低于固态反应温度^[17]. 600~940°C, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 最强衍射峰的宽度变窄, 相同衍射峰的强度增加, 说明随着温度升高, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的结晶度提高, 晶体生长. 刘畅等报道^[17], 在固态反应中, 当 $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 摩尔比为 3 的混合物被加热到 640°C 时得到 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 和 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 混合物; 当 $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 摩尔比为 4 的混合物被加热到 640°C 时得到 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. 但是对于 $\text{CH}_3\text{COOK-Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶胶-凝胶, 当 $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 摩尔比为 4 在 600°C 热处理时, 得到 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, 说明溶胶-凝胶法和固态反应的反应机理不同. 用 Scherrer 公式展宽法对 600°C 热处理的 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9(200)$ 衍射峰估算晶粒大小约为 20nm. 纳米晶不仅增强了薄膜的光催化活性, 也降低了表面粗糙度, 有利于自组装膜的形成.

考虑玻璃的耐热温度并结合 XRD 结果, 选择 600°C 作为制备四钛酸钾薄膜的合适温度. 图 3 为 600°C 热处理 2h 的四钛酸钾薄膜的 XRD 图谱. 图中 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 衍射峰全部出现, 但是由于反应温度较低, 峰强度较弱, 并且有一定程度的宽化. 由 TG-DSC 和 XRD 分析可知, 反应过程为:

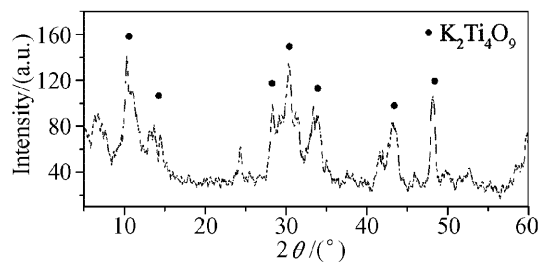
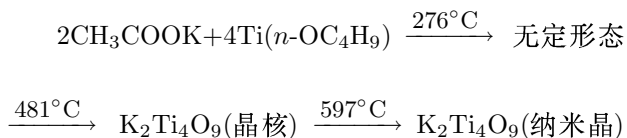


图3 600°C 热处理 2h 的四钛酸钾薄膜的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of the potassium tetratitanate film heat-treated at 600°C for 2h

3.3 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 薄膜的表面结构

图 4 是厚度约 300nm 经过 600°C 热处理 2h 的四钛酸钾薄膜的二维和三维 AFM 形貌图以及相应位置的截面图. 可以看出, 薄膜由 20~70nm 的平整颗粒组成, 表面均匀、平整、致密. 与 XRD 结果相比, 表面晶粒相互间有一定的堆积. 图 4(d) 所示的是图 4(a) 中沿 BB' 线一个典型晶粒的截面图. 晶粒的直径为 39nm, 高度为 4nm, 表面较平整. 从不同的 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 薄膜 AFM 形貌图中取 150 个晶粒进行直径与高度比的统计分布见图 4(e). 从图 4(e) 中可以看出, 晶粒的直径与高度比约为 11. 在扫描范围为 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 的薄膜上测得的 RMS 为 4.1nm.

3.4 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 薄膜的光催化性能

在薄膜的表面自清洁、杀菌和防雾等功能中, 表面润湿性和光催化性能起至关重要的作用. 表面接触角是体现润湿性的直接手段, 较低的水接触角与表面丰富的羟基密切相关. SAMs 是用于材料表面改性、研究表面润湿性的分子模板. OTS 是被用作在空气中衡量薄膜气相光催化性能的典型有机物. 把薄膜浸入 OTS 溶液中, 在薄膜表面可以形成稳定的 SAMs 并显著改变其表面润湿性. 如果薄膜具有光催化性能, 在紫外光照射下, OTS-SAMs 将发生分解, 导致表面润湿性改变. 表面接触角是宏观统计值, 但是对表面有机物极其敏感, 接触角的变化意味着薄膜表面上 SAMs 的改变, 也间接衡量 SAMs 基体的光催化能力^[18].

薄膜的光催化活性主要与膜的结构(表面活性位点的多少)有关, 通常 OTS 分子与表面活性位点相连接, 在光照下发生分解. 图 5 所示的是不同基体上 OTS-SAMs 水接触角与 UV 光照时间的关系. 在 UV 光照下, 空白玻璃上 OTS-SAMs 的水接触角无变化, 是由于空白玻璃表面没有活性位点; 而 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 膜上的 OTS-SAMs 与 TiO_2 膜上的 OTS-SAMs 相比, 水接触角降低速度快. Lee 等报道^[18]OTS 在 TiO_2 上光分解机理是以烷基的气相氧化为基础的光分解机理. 相似的机理可以运用

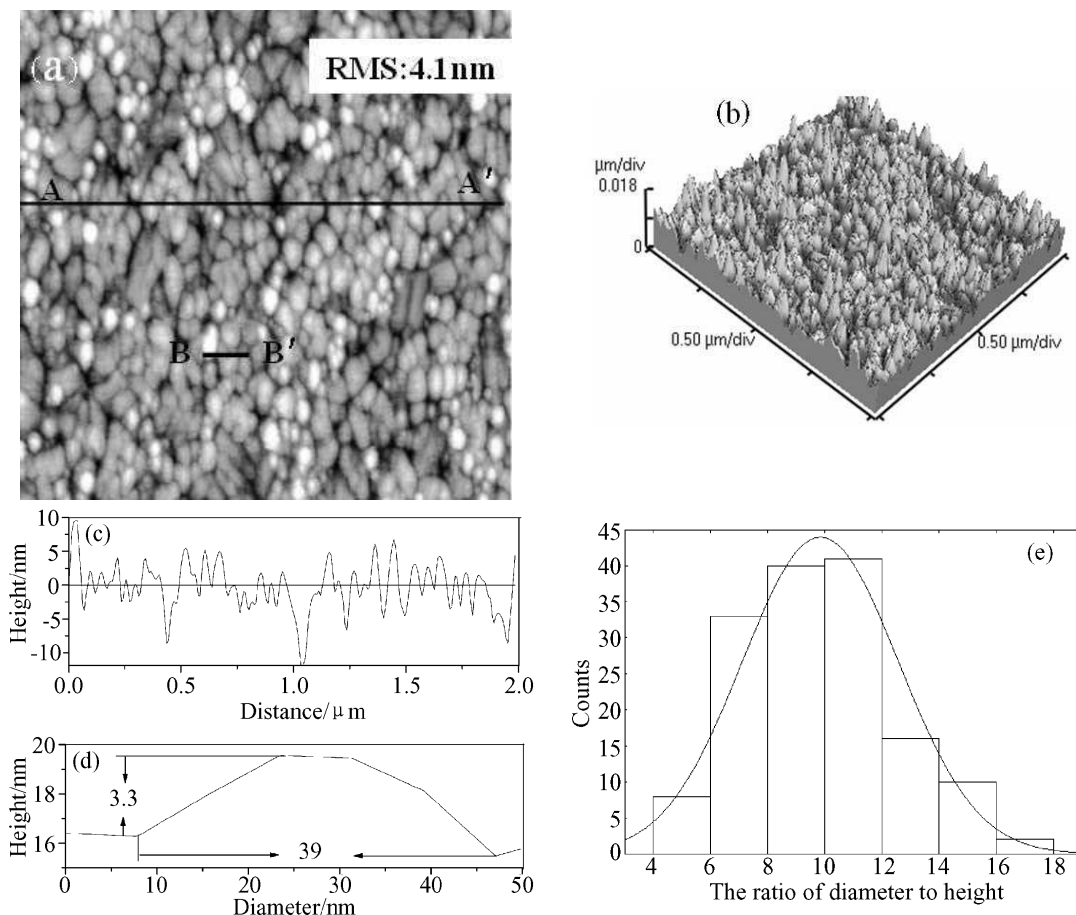


图 4 600°C 热处理的 $K_2Ti_4O_9$ 薄膜的 $2\mu m \times 2\mu m$ 的 2D(a) 和 3D(b) AFM 形貌图; (c) 图 (a) 中 AA' 的截面图; (d) 图 (a) 中 BB' 的截面图; (e) 形貌图中晶体颗粒的直径与高度比的统计分布.

Fig. 4 $2\mu m \times 2\mu m$ AFM images of $K_2Ti_4O_9$ films heat-treated at 600°C

(a) 2-D top-view image; (b) 3-D image; (c) Cross-sectional profile along the line AA' in image (a); (d) Cross-sectional profile along the line BB' in image (a); (e) The distribution of the ratio of the diameter to height of grain in AFM images

到 $K_2Ti_4O_9$ 薄膜的研究中. $K_2Ti_4O_9$ 表面吸附空气中的物质如水或氧气, 在 UV 光照射下 $K_2Ti_4O_9$ 表面产生光生电子和空穴, 光生电子和空穴与被吸附的物质反应生成活性基团. 在 $K_2Ti_4O_9$ 表面的 OTS-SAMs 比在 TiO_2 上降解速度快, 因为 $K_2Ti_4O_9$ 表面亲水性比 TiO_2 强, 表面能更有效地产生活性基团 ($\cdot OH$, $O_2^{\cdot -}$, $\cdot OOH$), 活性基团从薄膜表面扩散到 OTS 单分子层的烷基链上, 使 OTS 的烷基链 ($-CH_2-$) 不断氧化, 导致烷基链的分解、失去碳原子形成更短的烷基链. 而端基 $-CH_3$ 部分被氧化, 形成亲水性的基团 ($-OH$, $-COOH$ 等). 因此接触角能够很好地反映 OTS 被氧化降解的过程^[19]. 经多次光降解实验后, $K_2Ti_4O_9$ 薄膜的光催化活性并不降低.

图 6 所示的是 $K_2Ti_4O_9$ 薄膜经过 OTS 改性后光照前 (a) 和光照后 (b) 的水接触角. 经过光照后 $K_2Ti_4O_9$ 膜上的水接触角非常小, 变成完全亲水, 与改性前的接触角相同, 说明 $K_2Ti_4O_9$ 膜上的 OTS

经过光照后完全分解, 平整的 $K_2Ti_4O_9$ 纳米晶表面具有较高的气相光催化活性.

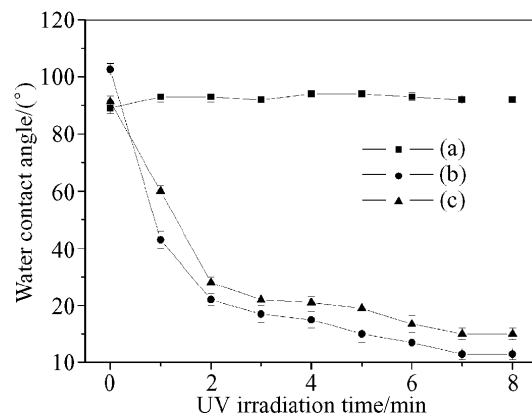


图 5 不同基体上 OTS-SAMs 水接触角与 UV 光照时间的关系

Fig. 5 Water contact angles as a function of UV irradiation time for the OTS-based SAMs on different substrates

(a) Bare glass; (b) $K_2Ti_4O_9$ film; (c) TiO_2 film

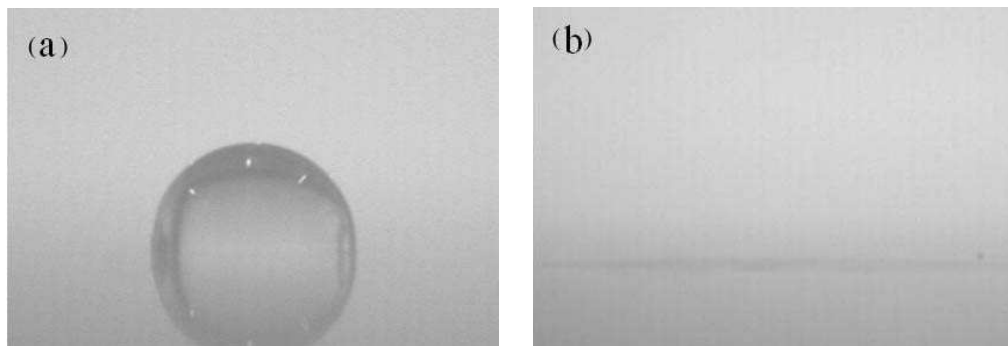


图 6 $K_2Ti_4O_9$ 薄膜上 OTS-SAMs 紫外光照前 (a) 和光照后 (b) 的水接触角

Fig. 6 Water contact angles on $K_2Ti_4O_9$ film modified by OTS-SAMs before (a) and after (b) UV irradiation

4 结论

1. 以 $Ti(n-OC_4H_9)_4$ 和 CH_3COOK 为前驱体, 采用溶胶 - 凝胶法在玻璃基片上制得由纳米颗粒组成的表面平整的 $K_2Ti_4O_9$ 致密薄膜.

2. $K_2Ti_4O_9$ 薄膜用 OTS 表面改性, 生成 OTS 自组装膜, 空气中在紫外光照射下, $K_2Ti_4O_9$ 薄膜有效降解 OTS, 其光催化活性大于氧化钛薄膜.

3. $K_2Ti_4O_9$ 薄膜在紫外光照射下产生光生载流子, 此薄膜在碱性电解液中作为光电极使用有一定的可行性.

参考文献

- [1] Yu D, Wu J, Zhou L, *et al.* *Compos. Sci. Technol.*, 2000, **60**: 499-508.
- [2] Choy J, Lee H C, Jung H, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**: 2232-2237.
- [3] Kudo A, Kaneko E. *Chem. Commun.*, 1997, 349-350.
- [4] He M, Lu X H, Feng X, *et al.* *Chem. Commun.*, 2004, 2202-2203.
- [5] Yahya R B, Hayashi H, Nagase T, *et al.* *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 842-847.
- [6] Corcoran D J D, Tunstall D P, Irvine J T S. *Solid State Ionics*, 2000, **136-137**: 297-301.
- [7] Renzhi Ma, Katsutoshi F, Takayoshi S, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 6210-6214.
- [8] Zhu H Y, Gao X P, Lan Y, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**: 8380-8381.
- [9] 黄 琮, 张开坚, 党 志, 等 (Huang Cong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (3): 547-552.
- [10] 付 敏, 江志东, 马紫峰, 等 (Fu Min, *et al.*) 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 808-814.
- [11] Zhu H Y, Lan Y, Gao X P, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**: 6730-6736.
- [12] He M, Feng X, Lu X H, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**: 1-6.
- [13] Hench L L, West J K. *Chem. Rev.*, 1990, **90** (1): 33-72.
- [14] 周雪锋, 钱清华, 胡煜艳, 等. 南京工业大学学报, 2006, **8** (1): 22-26.
- [15] Bao N Z, Feng X, Lu X, *et al.* *AIChE J*, 2004, **50**: 1568-1577.
- [16] Yu L, He M, Liu C, *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **93**: 342-347.
- [17] Liu C, Lu X, Yu G, *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **94**: 401-407.
- [18] Lee J P, Kim H K, Park C R, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 8997-9002.
- [19] Takahara Y K, Ikeda S, Ishino S, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127** (17): 6271-6275.