

文章编号: 1000-324X(2004)01-0147-06

HPC 对二氧化钛薄膜微观结构影响的机理研究

田清华, 赵高凌, 韩高荣

(浙江大学材料系硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 用羧基纤维素 (HPC) 作为添加剂, 用溶胶 - 凝胶法制备了二氧化钛薄膜, 并研究了 HPC 对二氧化钛薄膜微观结构的影响机理. 对二氧化钛凝胶的红外分析说明 HPC 通过锚固作用, 吸附在二氧化钛胶体的表面, 高分子之间的作用决定二氧化钛在溶胶中的分布, 从而影响二氧化钛的微观结构. 扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 的研究表明, 在本实验研究范围内, HPC 的加入量为 $4.5 \times 10^{-3} \text{g/g}$ 时, HPC 达到饱和吸附量, 二氧化钛的颗粒尺寸最小, 分散性也最好.

关 键 词: TiO_2 薄膜; HPC; 锚固作用; 分散

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

二氧化钛具有良好的化学和光电化学稳定性, 在光电池电极、水分解、有机物载体以及气敏材料等方面都有很大的应用前景. 影响这些器件的薄膜质量的关键因素之一是二氧化钛薄膜的微观结构. 改善薄膜微观结构的途径主要有两点: 一是防止粒子团聚, 二是制备多孔疏松结构的薄膜. 溶胶 - 凝胶法可以通过多种途径, 如改变溶液配比, 改变沉积条件, 或向初始溶液中添加高聚物等来改善薄膜的微观结构. 制备疏松结构的二氧化钛薄膜的常用方法是在初始溶液中添加聚乙二醇 (PEG)^[1~3]. 我们曾经用 PEG 对二氧化钛进行改性, 发现 PEG 有助于多孔结构的形成, 但不能有效的防止二氧化钛粒子水解时的团聚以及热处理时发生的烧结. 有研究表明, 通过添加分散剂 HPC 可以同时达到防止团聚和形成疏松结构的目的^[4,5], 从而有效的改善薄膜的质量. 但未发现有 HPC 对二氧化钛薄膜微观结构的作用机理做深入研究的报道. 本文通过对不同 HPC 含量的二氧化钛凝胶进行红外测试, 研究了 HPC 对二氧化钛溶胶的作用机理, 并研究了不同 HPC 含量制得的二氧化钛薄膜的微观结构.

2 实验

2.1 样品制备

用钛酸四丁酯、乙醇、水和硝酸按 1.0:168.0:1.0:0.2 的比例配制溶液. HPC 的加入量分别为 0、1、3、4 和 $5m$ ($m = 1.5 \times 10^{-3} \text{g HPC/g 溶液}$) 时, 溶液分别命名为 A、B、C、

收稿日期: 2002-12-10, 收到修改稿日期: 2003-03-06

基金项目: 国家自然科学基金 (50372060); 浙江省自然科学基金 (599070); 863 计划项目 (2001AA320202)

作者简介: 田清华 (1979-), 女, 硕士. E-mail: gauchotian@hotmail.com

D 和 E. 溶液的配制过程如下: 取 1/4 量的 C_2H_5OH , 先配制一定浓度的 HPC 溶液, 将配好的溶液与 1/4 量的 C_2H_5OH 和一定量的 $Ti(OC_4H_9)_4$ 混合, 搅拌 1.5h. 再向搅拌好的溶液中加入 H_2O 、 C_2H_5OH 和 HNO_3 的混合液, 继续搅拌 1.5h, 配成溶液待用.

用浸渍-提拉法在玻璃基板上涂膜. 将制得的薄膜在 $550^\circ C$ 下热处理 10min. 为了得到较厚的薄膜, 上述过程重复 5 次. 最后在 $550^\circ C$ 下热处理 30min 得到样品.

2.2 性能测试

将少许溶液滴在硅片上形成薄膜, 烘干后用 Avatar 360 红外光谱仪测量初始液凝胶的红外光谱. 热处理后薄膜的表面形貌用 SEM-S-570 扫描电子显微镜分析, 微观结构用 JEM-100CXII 型透射电镜 TEM 分析.

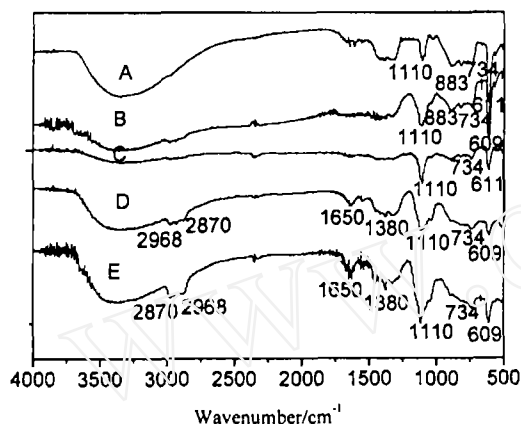


图 1 加入不同量 HPC 时初始溶液的红外光谱
Fig. 1 IR spectra of the initial solution with various amount of HPC additive

红外图谱中 734 和 883cm^{-1} 附近的吸收峰是 Ti-O-C 基团的特征振动所引起的^[6]. 对应于 609cm^{-1} 附近的吸收峰是 Ti-O-Ti 的对称伸缩振动, 而 1110cm^{-1} 附近的吸收峰是由于 Ti-O 的非对称伸缩振动所产生的. 对不加 HPC 的 TiO_2 凝胶的红外光谱的研究^[7]表明, TiO_2 凝胶中有大量的 Ti-O 长程有序存在. 加入 HPC 后, 波数 609cm^{-1} 的振动减弱, 而波数 1110cm^{-1} 附近的振动增强. 这说明非对称的 Ti-O 很多. 由于 HPC 的位阻作用, 使得含有 HPC 的 TiO_2 凝胶的长程有序被破坏, 凝胶主要呈短程有序.

$3100\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 范围内的宽吸收带是由于羟基的对称伸缩振动引起的. 钛酸丁酯在水解过程中产生大量的丁醇, 所以在红外光谱中出现明显的羟基吸收带 (3300cm^{-1} 左右). 在本研究样品中该峰的宽化是由于氢键的缔合作用引起的^[8]. 与不加 HPC 的 A 样品相比, 含少量 HPC 的 B 和 C 样品吸收峰变弱, 这是由于羟基的缔合效应受到空间阻碍而导致对称伸缩振动减弱. 随着 HPC 含量的增加, HPC 本身的羟基振动增强, 在 $3100\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 范围内又出现了宽吸收带.

1650cm^{-1} 附近的吸收带是碳氧环的特征波数, HPC 加入量不多时没有出现, 说明碳氧环参与了与二氧化钛的键合, 碳氧环上的 O 被打开, 与 Ti-O 相键合. 图 1 结果表明当 HPC 的量不大于 $3m$ 时, 碳氧环全部参与了与二氧化钛的键合. 当 HPC 的量大于 $3m$ 时, 碳氧环部分参与了与二氧化钛的键合, 出现了本身的特征波数. 另外, 2870 和 3300cm^{-1}

3 实验结果及讨论

3.1 HPC 修饰二氧化钛多孔膜的形成机理

图 1 是加入不同量 HPC 的初始溶液凝胶的红外光谱. 从图中可以看出, 每个样品都在 734 和 883cm^{-1} 附近出现吸收带, 且吸收带的强度不随 HPC 加入量的变化而变化. 随着 HPC 加入量的增加, 波数 609cm^{-1} 附近的振动减弱, 而波数 1110cm^{-1} 附近的振动则增强. HPC 的浓度大于或小于 $3m$ 时在 $3100\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 附近出现宽吸收带, 但当 HPC 的浓度为 $3m$ 时却没有出现. HPC 的浓度大于 $3m$ 时, 在 1650、2870 和 1968cm^{-1} 附近出现了吸收带.

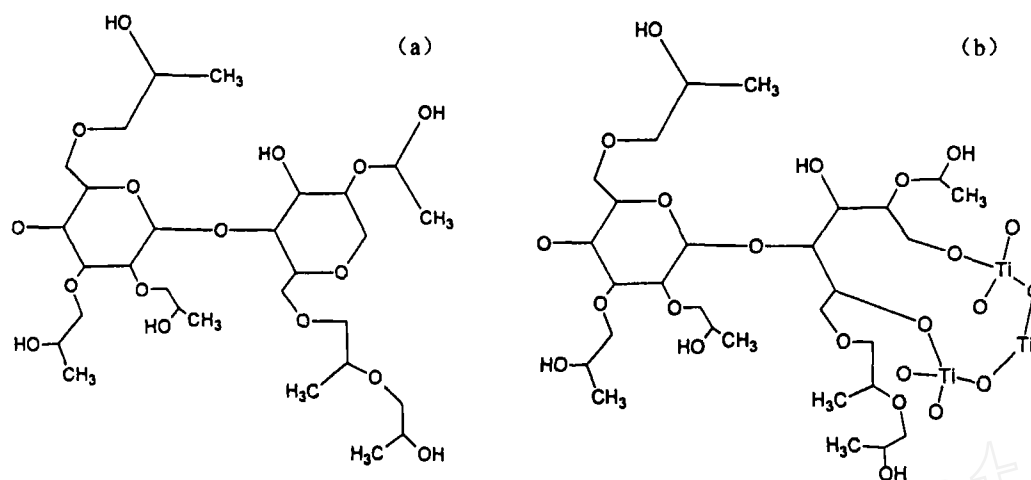
图 2 HPC 的分子式及 HPC 与 TiO_2 键合后的状态

Fig. 2 Molecular formula of HPC and banding state between HPC and titania

(a) Molecular formula of HPC; (b) Banding state between HPC and titania

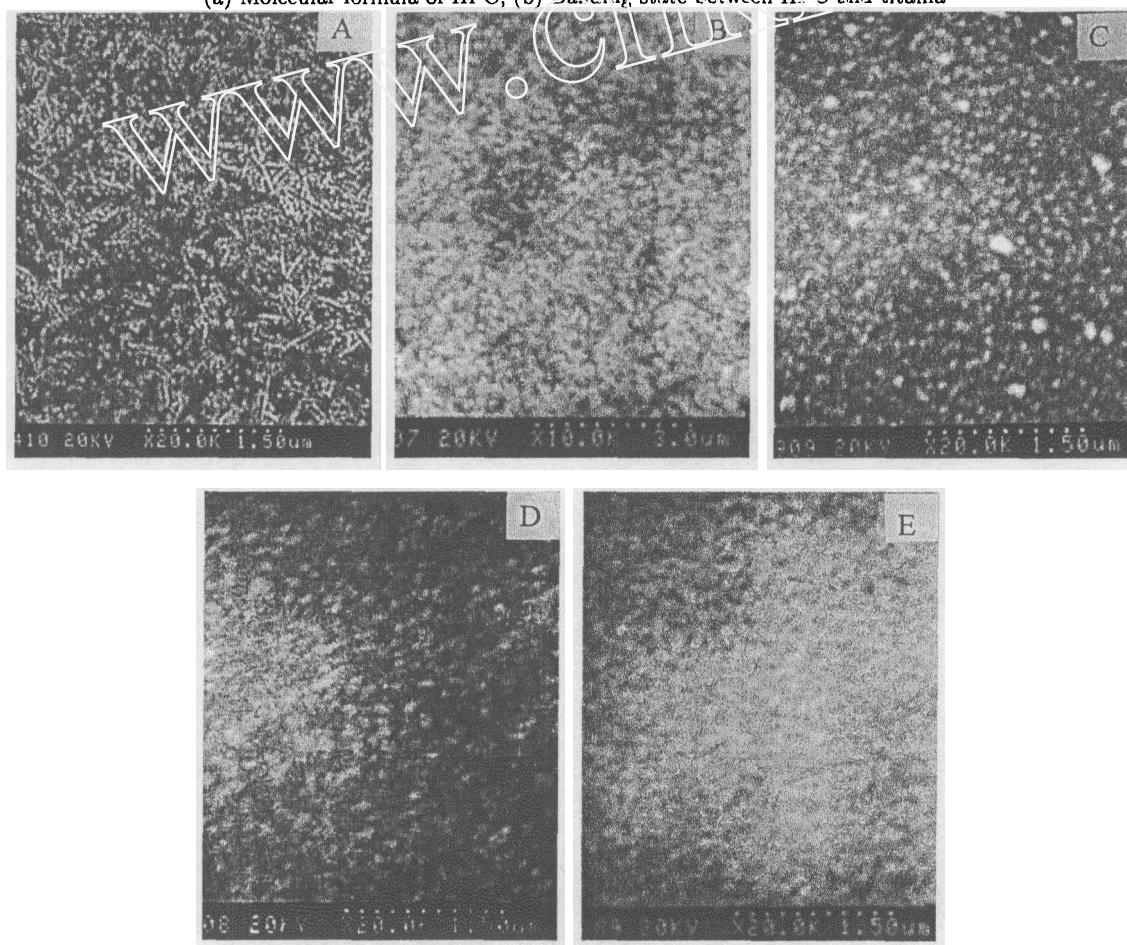


图 3 样品 A、B、C、D 和 E 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of the surfaces of samples A, B, C, D and E

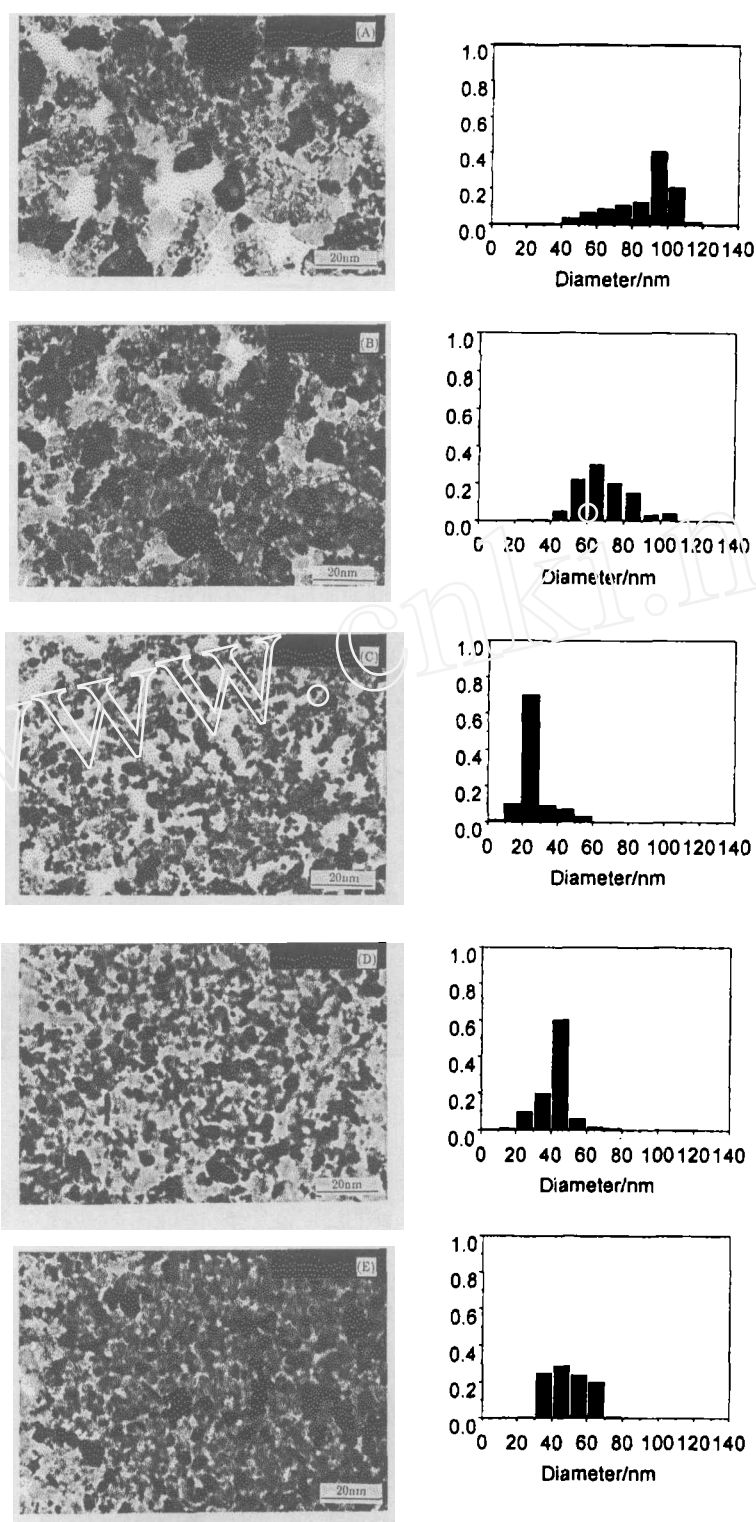


图 4 样品 A、B、C、D 和 E 的 TEM 照片及粒径分布图

Fig. 4 TEM photographs of the surfaces of samples A, B, C, D and E and the distribution of the particle size

是由 HPC 中的不对称 $-C-CH_2-C-$ 的伸缩振动引起的, HPC 刚加入时, 此振动不明显, 当 HPC 加入量增多时, 振动增强才出现此特征波数。

图 2(a) 是 HPC 的分子式, 图 2(b) 是根据以上对红外光谱的分析推测出初始溶液中 HPC 与二氧化钛的键合状态。碳氧环上的氧被打开, 与 Ti 键合。开环反应在 HPC 分子中的两个碳氧环上都有可能发生, 也有可能发生同时开环的现象, 本文是拿图 2(b) 作为例子来描述 HPC 和二氧化钛的键合情况。

3.2 HPC 对二氧化钛多孔膜的微观结构的影响

图 3 是样品 A、B、C、D 和 E 的 SEM 照片。没有 HPC 加入时, 二氧化钛颗粒呈树枝状分布。随着 HPC 加入量的增加, 二氧化钛颗粒的团聚程度降低。当加入量达到 $3m$ 时, 二氧化钛的团聚度最低, 颗粒均匀分布。HPC 的加入量再增加, 团聚度又升高。

图 4 左侧为样品 A、B、C、D 和 E 的 TEM 照片。在多张 TEM 照片的基础上, 做了右侧所示的粒径分布图。为更清楚的表征粒径与 HPC 含量的关系, 作图 5。可以看出, 没有加入 HPC 的二氧化钛晶粒尺寸较大, 平均在 $100nm$ 左右。随着 HPC 含量的增大, 晶粒尺寸减小。当 HPC 的加入量为 $3m$ 时, 溶液中粒径最小, 分布也比较窄。HPC 的含量再增大, 粒径又随之增大。这一变化趋势与 SEM 的结果一致。

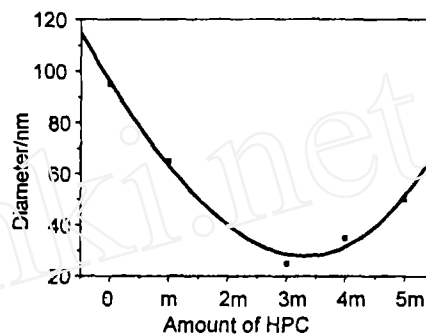


图 5 HPC 的加入量和粒径的关系图

Fig. 5 Relationship between the amount of PHC and the particle size

HPC 是一种超分散剂, 超分散剂分子结构中含有性能、功用完全不同的两个部分。一部分为锚固基团, 可通过离子对、氢键、范德华力等作用以单点锚固或多点锚固的形式紧密结合在颗粒表面上。另一部分为稳定基团, 它是一种可溶于分散介质的聚合物链, 通过空间位阻效应(熵排斥)对颗粒的分散起稳定作用^[9]。在 HPC 分子中, 异丙醇基与乙醇溶剂的结构相似, 根据相似相溶规律, 异丙醇基作为分散介质, 保证 HPC 溶于乙醇溶剂中, 所以异丙醇基是稳定基团。碳氧环中 C-O 与二氧化钛分子中的 Ti-O 结构相似, 在溶液中与二氧化钛分子键合在一起, 是锚固基团。这与前面红外结果分析得到的结论一致。在初始溶液中加入 HPC 时, HPC 通过与 TiO_2 的键合作用包覆在二氧化钛颗粒的表面, 分子间的相互作用接近至粒子间距小于两倍的吸附层厚度时, 由于混合热效应和体积排斥效应会产生排斥作用抑制 TiO_2 颗粒彼此之间的团聚, 所得薄膜的结构随 HPC 的加入变得均匀, 二氧化钛的尺寸变小。当添加剂的加入量达到饱和时(本研究为 $4.5 \times 10^{-3} g/g$), 颗粒表面吸附的添加剂达到饱和, 此时添加剂的高分子量的长链造成的空间位阻对稳定起到了决定作用。这一原理首先由 Clayfield 和 Lumb 提出^[10], 他们认为当两个吸附了一定厚度的聚合物的颗粒相互作用, 从而达到空间稳定的效果时, 二氧化钛颗粒的尺寸最小, 分散性最好。继续加入 HPC, 颗粒表面形成双分子或多分子吸附, 高分子之间产生的桥链作用使相邻的包覆团体相互吸引而发生一定的絮凝状态, 使小粒子聚集成较大的颗粒。这时随着 HPC 的加入量增加二氧化钛的尺寸又进一步增大, 结构变得致密。

4 结论

通过在初始溶液中加入不同量的 HPC, 分析了 HPC 对薄膜微观结构的影响机理. HPC 通过锚固作用, 吸附在二氧化钛胶体的表面. 高分子之间的作用决定了二氧化钛在溶胶中的分布, 从而影响了二氧化钛薄膜的微观结构. 同时发现二氧化钛的分散性和尺寸随 HPC 含量的不同而变化. 本实验研究范围内, HPC 的加入量为 $4.5 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ 时, HPC 达到饱和吸附量, 二氧化钛的颗粒尺寸最小, 分散性也最好.

参考文献

- [1] Kajihara K, Nakanishi K, Tanaka K, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (10): 2670-2676.
- [2] Barbe C J, Arendse F, Comte P, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (12): 3157-3171.
- [3] Kato K, Tsuge A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (6): 1483-1488.
- [4] Jean J H, Ring T A. *Am. Ceram. Bull.*, 1986, **65** (12): 1574-1577.
- [5] Nagpal V J, Davis R M. *J. Mater. Res.*, 1995, **10** (12): 3068-3078.
- [6] 孙宏伟, 钟顺和. 膜科学与技术, 1997, **17** (5): 43-47.
- [7] 征茂平, 金燕苹, 吴桢干, 等. 金属学报, 1999, **35** (11): 1224-1228.
- [8] 柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册, 第二版, 北京, 化学工业出版社, 1998. 949.
- [9] 汪剑伟, 王正东, 胡黎明. 化工进展, 1994, **4**: 32-37.
- [10] Clayfield E J, Lumb E C, Mackey P H. *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, **37** (2): 382-389.

Mechanism Investigation of Influence of HPC on the Microstructure of TiO_2 Films

TIAN Qing-Hua, ZHAO Gao-Ling, HAN Gao-Rong

(State Key Lab of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Sol-gel-derived TiO_2 colloid films were prepared with various amount of hydroxypropylcellulose (HPC) as additive. The function mechanism of HPC on the microstructure of titania films was studied. FRIR analysis shows that HPC anchors on the surface of titania colloid. The action between the polymers decides the distribution of titania colloid in the solution. Scanning electrical microscope (SEM) and transmitting electrical microscope (TEM) analyses show that when the concentration of HPC is $4.5 \times 10^{-3} \text{ g/g}$, the adsorption of HPC on titania colloid reaches its fitting amount, the titania colloid disperses well in the solution and the particle size of titania is smallest.

Key words TiO_2 films; HPC; anchoring mechanism; disperse