

TiO₂ 薄膜空气-水界面自组装的研究

刘孝恒^{*1} John White² 汪 信¹

(¹ 南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)

(² 澳大利亚国立大学化学学院, 堪培拉 0200, 澳大利亚)

摘要: 本文采用十二烷基磺酸钠(SDS)作模板并以明胶作稳定剂,在空气-水的界面上组装 TiO₂ 薄膜。结果表明,采用明胶稳定的薄膜具有良好的机械强度。采用 X 射线角度扫描技术(AD)原位检测薄膜的结构,并用 X 射线宽角衍射(WAXS)和小角衍射(SAXS)技术对经后续处理的 TiO₂ 薄膜结构进行了表征。研究发现,明胶的加入可显著降低薄膜中 TiO₂ 颗粒细度;经洗涤后,此复合薄膜材料可转换成纯层状的 TiO₂ 薄膜。分析了明胶稳定 TiO₂ 颗粒的机理,预测了相关自组装的动力学模型。

关键词: TiO₂ 薄膜; 空气-水界面; 十二烷基磺酸钠; 明胶; 自组装

中图分类号: O614.41¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1490-05

TiO₂ Film Stabilized by Gelatin at the Air-water Interface

LIU Xiao-Heng^{*1} John White² WANG Xin¹

(¹Material Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

(²Research School of Chemistry, Australian National University, Canberra 0200, Australia)

Abstract: Gelatin can be effectively used to stabilize the self-assembly of titania-based film at the air-water interface by using sodium dodecyl sulfate (SDS) as template. Angle-dispersive reflectivity (AD) X-ray reflection and other X-ray reflection methods have been employed to characterize the preparation process and structure of the titania films. In addition, the mechanism of layered titania dispersion in gelatin was discussed. The growth kinetics of the film was formulated and it has been suggested that a simple result is suitable for the self-assembly of titania-based film in the presence of gelatin.

Key words: titania-based film; air-water interface; sodium dodecyl sulfate (SDS); gelatin; self-assembly

空气-水界面薄膜的研究涉及生命科学(如细胞膜)、医药卫生、食品、油漆涂料、日用化工(如洗涤剂、化妆品)、石油开采与加工、新型材料等多个领域,因而具有重大而广泛的研究意义。空气-水界面薄膜研究的近期发展已从有机薄膜到无机薄膜,从被动生成(如将少量油脂等有机物放入水中形成离散性空气-水界面薄膜,俗称油花)发展到原位自组装(如 Henderson 等^[1,2]采用十二烷基磺酸钠(SDS)等表面活性剂作模板在空气-水界面组装出 TiO₂ 薄膜)。

近 10 多年来,高分子物质用于稳定纳米粒子的问题一直是纳米材料研究的热点,工作主要可划分为以原始、简单高分子作稳定剂和采用改性高分子作稳定剂两大类。如我们曾采用聚乙二醇(PEG)^[3]、原始和改性明胶^[4]制备纳米 TiO₂ 粉体,这些高分子链通过与 TiO₂ 前驱体的氢键作用分散、稳定纳米粒子; Wuelfing 等^[5]和 Deki 等^[6]分别采用端基改性的 PEG-SH 和 PEO-NH₂ 成功制备出纳米 Au 和纳米 NiO; Qi 等^[7]采用共聚改性的 PEG-PEI 成功制备出纳米 CdS。

收稿日期:2005-03-13。收修改稿日期:2005-05-09。

国家自然科学基金(No.50372028)和南京理工大学科技发展基金(No.AB96013)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xhliu5999@tom.com

第一作者:刘孝恒,男,46岁,副教授;研究方向:纳米材料化学。

TiO₂ 因其具有光催化降解有机物^[8,9]、光电转换^[10]、光催化降解水制氢气^[11]、光刻^[12]等功能目前在纳米科技界倍受重视。本文将高分子物质稳定纳米粒子的研究扩展至表面活性剂组装空气-水界面 TiO₂ 薄膜中,探索大分子稳定纳米粒子的新途径、新机理。

1 实验部分

1.1 TiO₂ 薄膜的制备

在室温下 (约 21 °C), 将 0.42 g 98% 钛酸丁酯 (Ti(Obu)₄) 与 0.32 g 36% 盐酸混合, 搅拌 10 min 后放入直径为 80 mm、深度为 10 mm 的培养皿中。迅速配制表面活性剂水溶液, 分别将 0.075 g 十二烷基磺酸钠(SDS), x g 明胶($x=0, 0.075$)与 9.2 g 水混合并将此溶液立刻徐徐加入至上述培养皿中, 盖好培养皿上盖以防止制备体系水分快速蒸发, 此时制备体系中除含有 TiO₂ 前驱体外, 还含有约 0.74% 明胶, 0.74% SDS 和 0.32 mol·L⁻¹ HCl, pH=0.5。

约 1 d 后, 在培养皿中的溶液表面可明显观察到透明漂浮物生成, 即为空气-水界面薄膜。之后可用 3.8 cm × 2.5 cm 的玻璃片基贴住该空气-水界面薄膜, 玻璃片基依靠其表面张力将薄膜较为牢固地吸附在片基上。作为对比, 还可将 0.3 mL 不含 TiO₂ 前驱体但含有 0.74% 明胶, 0.74% SDS 和 0.32 mol·L⁻¹ HCl 的溶液涂在 3.8 cm × 2.5 cm 的玻璃片基上, 晾干放入玻璃干燥器 2 d 后做后续检测。吸附有 TiO₂ 薄膜的玻璃片基经晾干、洗涤(浸泡在 120 mL 水中 4 d)、再晾干放入玻璃干燥器 2d 后做后续检测。

1.2 TiO₂ 薄膜生成的原位表征^[1]

图 1 为 X 射线角度扫描谱(AD)原位检测空气-水界面薄膜生成的示意图, 仪器系多家公司设备拼装。可将本文 1.1 中的实验移至图 1 所示的特殊样品池中进行, 该样品池为密封状, 仅让入射线和反射线分别从样品池两侧窄窗口通过, 内池尺寸为 150 mm × 40 mm × 2 mm。该装置的入射 X 射线为铜靶 K α 线, 采用石墨作单色器; 反射线采用锗半导体检测器分析, 该检测器附有液氮冷却系统^[2]。

AD 检测法的基本原理是在小角范围内 (2θ 一般为 0°~3.4°) 进行循环往复的快速扫描, 当某一角度满足衍射条件时, 将产生衍射效应。本实验对 TiO₂ 薄膜的生长进行了长达 1 d 的原位跟踪检测。

按照惯例, X 射线小角度衍射的角度值标定采

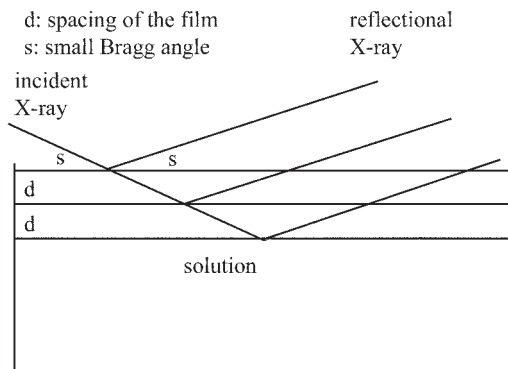


图 1 空气-水界面 TiO₂ 薄膜的 X 射线角度扫描(AD)原位检测原理示意图

Fig.1 Schematic view of the *in situ* measurement using angle-dispersive X-ray reflection (AD)

用 Q 值(单位通常是 $\text{\AA}^{-1}$, 本文采用 nm^{-1}), Q 值与对应角度 θ 值的换算公式为:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

式中, λ 为 X 射线的波长。该公式同样适用于以下的 SAXS 检测。

1.3 TiO₂ 薄膜的 SAXS 及 XRD 检测

将本文 1.1 中得到的一些 TiO₂ 薄膜进行宽角 X 射线衍射(WAXS, 设备为 Siemens D5000)检测: Cu 靶, 40 kV, 30 mA。检测直接使用玻璃片基样品, 扫描范围 $2\theta: 1.5^\circ \sim 30^\circ$ 。

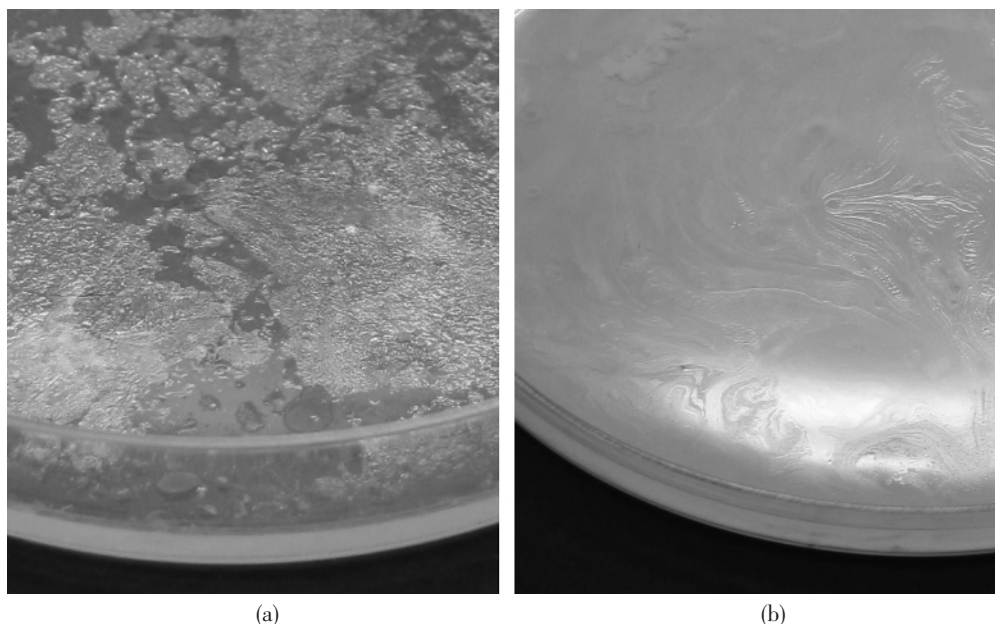
将本文 1.1 中得到的一些 TiO₂ 薄膜进行小角 X 射线衍射(SAXS, 仪器系多家公司设备拼装)检测, 样品检测在直径为 1 mm 的玻璃毛细管中进行, 每一样品的测试约持续 6 h, 数据通过相机采集。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的品质及结构

图 2(a)为仅用十二烷基磺酸钠(SDS)组装的 TiO₂ 薄膜。从图中可见透明的、不连续的薄膜漂浮在溶液表面(与水面浮冰相象), 该薄膜不稳定, 易碎。而在明胶存在时产生的 TiO₂ 薄膜(图 2(b)), 表面较为光滑, 为空气-水界面连续膜, 机械强度良好, 易于从空气-水界转移用于后续研究。

图 3 为在明胶存在时 TiO₂ 薄膜生成的 X 射线角度扫描谱(AD)原位检测谱图, 在长达 1 d 的空气-水界面薄膜原位检测中, 图 3 所显示的衍射图形可始终稳定存在, 而仅用 SDS 组装的 TiO₂ 薄膜因其离散性, 可使薄膜时常漂离 X 射线聚焦中心区域导致



(a)

(b)

图 2 空气-水界面 TiO_2 薄膜的实物图像Fig.2 Photos showing the appearances of interfacial TiO_2 films obtained using SDS as template

(a) in the absence of gelatin, (b) in the presence of gelatin.

衍射图形不稳定。计算表明,在 $Q=1.9 \text{ nm}^{-1}$ 处的最强衍射峰对应的层间距值为 3.31 nm 。

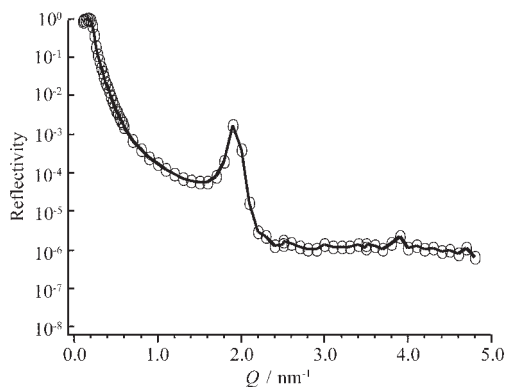
图 3 空气-水界面 TiO_2 薄膜的 X 射线角度扫描(AD)原位检测结果Fig.3 TiO_2 film at the air-water interface measured *in situ* by angle-dispersive X-ray reflection (AD)

图 4 为 3 种固定在玻璃片基上薄膜的 XRD 图,图 4(a)为采用 0.3 mL 含 0.74% 明胶, 0.74% SDS 和 $0.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 的溶液制备的薄膜(不含 TiO_2)检测结果,薄膜在 $1.5^\circ \sim 8^\circ$ 所显示出的强及较强 3 衍射峰来自于 SDS 晶体结构^[2]。图 4(b)为在明胶存在时 TiO_2 薄膜的衍射图形,其峰位与图 4(a)大致吻合,这是因为 SDS 分子在 TiO_2 薄膜中起着模板的作用以及 TiO_2 薄膜中存有游离的 SDS 分子(分别为单峰和多峰,且两者最强峰可重合,详见图 5),本文的后续部

分还将讨论这些问题。而仅用 SDS 组装的 TiO_2 薄膜(图 4(c))衍射峰强度介于图 4(a)和(b)之间,其强度低于图 4(a)的原因可能是 SDS 分子已进入 TiO_2 层间的缘故,其强度高于图 4(b)是因为明胶这种天然高分子物质可有效地分散 TiO_2 颗粒,使其直径变小。从图 4(b)和(c)中均可看出,在高角度范围无任何衍射峰出现,这是由于在常温下通过水解(sol-gel 法)得到的 TiO_2 一般很难获得具有锐钛矿和金红石结构的晶体。

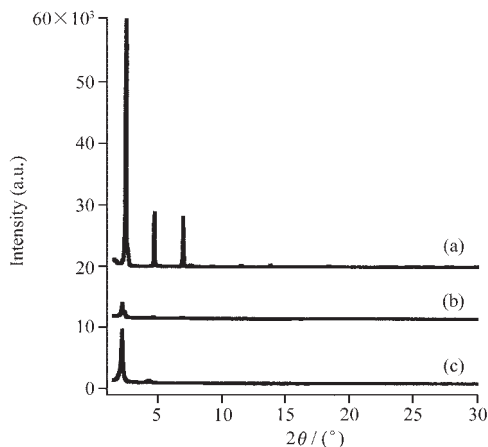


图 4 3 种薄膜的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns: (a) SDS/gelatin composite film, (b) self-assembly film (TiO_2 /SDS) in the presence of gelatin, (c) self-assembly film (TiO_2 /SDS) in the absence of gelatin

图 5 为 2 种固定在玻璃片基上 TiO₂ 薄膜的 XRD 图,经浸泡洗涤后的谱图呈单一峰形,表明薄膜中存有游离的 SDS 分子(多峰结构)已被除去。同时,明胶亦被洗掉,使 TiO₂/明胶复合薄膜转变成仅由层状的 TiO₂ 颗粒构成的薄膜。SAXS 检测的结果(图 6)表明,原先含有明胶的 TiO₂ 薄膜在洗涤后峰的半高宽明显增加,即 TiO₂ 颗粒的尺寸已明显低于仅用 SDS 组装的 TiO₂ 并已洗涤的薄膜,且薄膜的层间距从 4.19 nm($Q=1.5 \text{ nm}^{-1}$)变为 3.93 nm($Q=1.6 \text{ nm}^{-1}$)。另外,相关薄膜的层间距大于原位检测的结果 3.31 nm($Q=1.9 \text{ nm}^{-1}$,图 3),这可用图 7 中的模型进行解释。

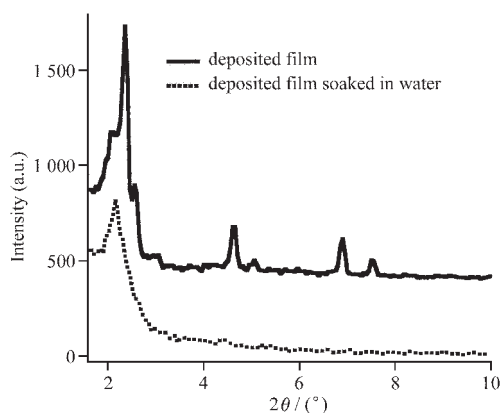


图 5 明胶作稳定剂的自组装 TiO₂/SDS 膜洗涤前后的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns: self-assembly film (TiO₂/SDS) in the presence of gelatin and then soaked in water

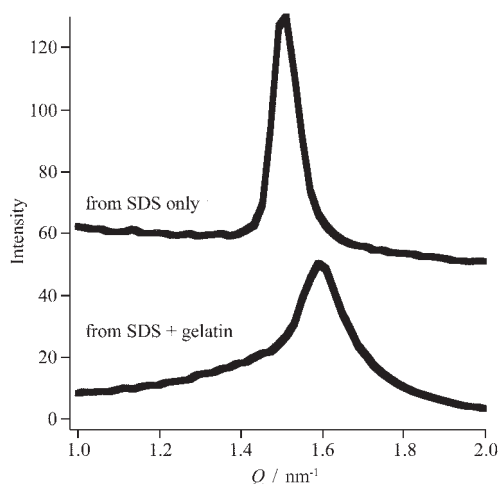


图 6 两种自组装 TiO₂/SDS 膜洗涤后的 SAXS 谱图

Fig.6 SAXS patterns: two self-assembly films (TiO₂/SDS) soaked in water

2.2 明胶稳定 TiO₂ 的机理及薄膜的组装动力学

图 7 为明胶稳定薄膜中层状 TiO₂ 颗粒的机理

模型,首先从图 7(a)中可以看出,层状结构的 TiO₂ 粒子与明胶肽链相互结合并为肽链包围、分割。从图 7(b)中可进一步看出,每 2 个 SDS 分子通过各自的羟基以范德华力相互结合(图中斜线),这 2 个 SDS 分子的阴离子-OSO₃⁻(图中 a 符号)分别与 TiO₂ 层面通过较强的静电作用结合,这一观点在相关研究的前期工作中得以验证^[1],它反映出薄膜的层间距与图 7(b)中双 SDS 分子长度、双 SDS 分子与 TiO₂ 层面倾斜角的相互关联性^[1],故可推断此双 SDS 分子为组装层状 TiO₂ 薄膜的模板。例如,对于图 3 和图 6 中所出现的薄膜层间距差异,可归因于具有相同长度的模板在不同的环境中倾斜角不同。在此基础上,本文提出了图 7 所示的模型:由于明胶是聚电解质类物质,SDS 分子与明胶肽链之间可通过静电作用产生牢固的结合^[13],因此,一些双 SDS 分子可在明胶肽链与 TiO₂ 颗粒间担当桥梁作用,即双 SDS 分子用其一端阴离子与 TiO₂ 层面结合,其另一端阴离子与明胶肽链结合。

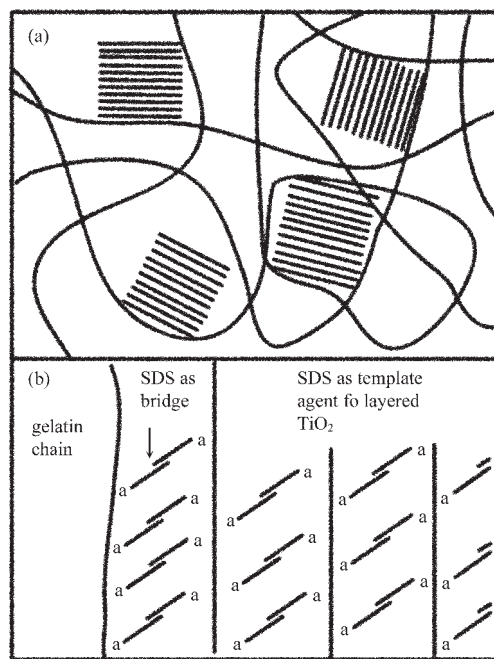


图 7 明胶稳定自组装 TiO₂/SDS 膜的机理

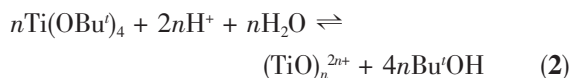
Fig.7 Schematic diagrams of the structure of the composite film at the air-water

Interface: (a) layered TiO₂ particles dispersed better in gelatin, (b) the bridges of double SDS molecules between templated TiO₂ particles and gelatin peptide chain.

在动力学分析方面,方程(1)是 SDS 组装 TiO₂ 薄膜的基本反应式



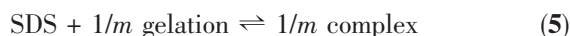
$(\text{TiO})_n^{2n+}$ 离子是反应物在强酸介质中按方程(2)进行控制性水解得到的产物, $(\text{TiO})_n^{2n+}$ 是后续 TiO_2 薄膜制备的中间产物。



TiO_2 薄膜制备的动力学方程是:

$$R = k_1 C_{\text{SDS}}^a C_{(\text{TiO})_n^{2n+}}^b \quad (3)$$

在制备体系中存在以下平衡:



方程(5)的平衡常数表达式为:

$$K = \frac{C_{\text{complex}}^{1/m}}{C_{\text{SDS}} C_{\text{gelatin}}^{1/m}} \quad (6)$$

经过变换可得:

$$C_{\text{SDS}} = \frac{C_{\text{complex}}^{1/m}}{K C_{\text{gelatin}}^{1/m}} \quad (7)$$

将方程(7)代入方程(3):

$$\begin{aligned} R &= k_1 \left\{ \frac{C_{\text{complex}}^{1/m}}{K C_{\text{gelatin}}^{1/m}} \right\}^a C_{(\text{TiO})_n^{2n+}}^b \\ &= \frac{k_1}{K^a} \left\{ \frac{C_{\text{complex}}}{C_{\text{gelatin}}} \right\}^{am} C_{(\text{TiO})_n^{2n+}}^b \end{aligned} \quad (8)$$

根据 Whitesides 和 Miller^[13] 的研究结果, 可推测出在本文的实验条件下 SDS 与明胶结合 (方程 5) 的平衡常数 $K=10^6$, 每 1 条明胶肽链结合 SDS 的分子数目 $m=100$ 。同时, 其反应级数 α 一般应在 0.5~2 之间, 在此假定为 1, 故有:

$$\left\{ \frac{C_{\text{complex}}}{C_{\text{gelatin}}} \right\}^{1/100} = 1 \quad (9)$$

$$R = 10^{-6} k_1 C_{(\text{TiO})_n^{2n+}}^b = k C_{(\text{TiO})_n^{2n+}}^b \quad (10)$$

最终, 在明胶存在的情况下, SDS 组装 TiO_2 薄膜的动力学方程被近似、简化成为方程(10)所示的形式, 它为该领域中更深入的动力学研究奠定了基础, 表明由反应物水解得到的中间产物 $(\text{TiO})_n^{2n+}$ 的浓度是决定薄膜生长速度的主要变量。

3 结 论

在明胶存在的情况下采用 SDS 组装出的 TiO_2 层状薄膜是一种新型的空气-水界面薄膜, 该 TiO_2 /明胶复合型薄膜经洗涤除去明胶后可得到由超细颗粒构成的 TiO_2 层状薄膜。本文还报道了另一种高分子物质 SDS 稳定纳米颗粒的机理模型, 其新意在于部分 SDS 分子充当了连接高分子链与纳米颗粒间的桥梁。

致谢: 本文全体作者感谢澳大利亚国立大学化学院提供了 X 射线角度扫描谱(AD)原位检测设备, Henderson 博士为本文中的试样做了 AD 测试。

参考文献:

- [1] Henderson M J, King D, White J W. *Langmuir*, **2004**, **20**:2305~2308
- [2] Henderson M J, King D, White J W. *Aust. J. Chem.*, **2003**, **56**:933~939
- [3] Liu X H, Yang J, Wang L, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2000**, **289**:241~245
- [4] Liu X H, Wang H Z, Chen D Y, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, **73**:2569~2574
- [5] Wuelfing W P, Gross S M, Miles D T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**:12696~12697
- [6] Deki S, Yanagimoto H, Hiraoka S, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:4916~4922
- [7] Qi L, Coelfen H, Antonietti M. *Nano Letts.*, **2001**, **1**:61~65
- [8] YU Huo-Gen(余火根), YU Jia-Guo(余家国), CHENG Bei(程蓓), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(8):873~878
- [9] ZHANG Yun(张云), ZHAO Lang(赵浪), YIN Guang-Fu(尹光福), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(8):991~995
- [10] Hagfeldt A, Gratzel M. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**:49~68
- [11] Khan S U M, Al-Shahry M, Jr W B I. *Science*, **2002**, **297**:2243~2245
- [12] Lee J P, Sung M M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:28~29
- [13] Whitesides T H, Miller D D. *Langmuir*, **1994**, **10**:2899~2909