

超疏水二氧化钛薄膜的制备及其经紫外光照射引发的超亲水性研究

石彦龙^{*1} 冯晓娟¹ 杨 武² 王永生¹

(¹ 河西学院化学系, 张掖 734000)

(² 西北师范大学化学化工学院, 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 通过水热反应, 在玻璃基底上沉积生成 TiO₂ 薄膜, TiO₂ 薄膜呈花朵状, 具有微纳米级的复合结构, 在其表面有大量的乳状突起, 经辛基三甲氧基硅烷表面修饰后表现出良好的超疏水性, 静态接触角为 164°, 滚动角为 4°。经紫外光照射 4~6 h 后, 其表面变为超亲水性, 接触角接近 0°。用红外光谱, X 射线光电子能谱(XPS)对其表面物质及元素进行表征, 最后用 Cassie 理论对膜的润湿性进行了分析。

关键词: 二氧化钛薄膜; 超疏水; 超亲水; 接触角; 润湿性

中图分类号: O647.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)12-2209-06

Fabrication of Superhydrophobic Titanium Oxide and Study of Its Superhydrophilicity Induced by Irradiation of Ultraviolet Light

SHI Yan-Long^{*1} FENG Xiao-Juan¹ YANG Wu² WANG Yong-Sheng¹

(¹Department of Chemistry, Hexi University, Zhangye, Gansu 734000)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Eco-Environmental Related Polymer Materials of MOE, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract: A flower-like TiO₂ thin film with micro and nano composite structure was deposited on the glass substrate by the hydrothermal reaction, many papillae were found on its surface. The film showed perfect superhydrophobicity after being modified by octyltrimethoxysilane with a static contact angle of 164° and the glide angle of 4°. The film was changed to superhydrophilicity with a static contact angle of 0° after being irradiated under ultraviolet light for 4~6 hours. Elements on the surface of the film were investigated by the infrared spectra and X-ray photoelectron spectroscopy, finally the wettability of the film was also discussed on the basis of Cassie's theory.

Key words: titanium dioxide film; superhydrophobicity; superhydrophilicity; contact angle; wettability

自然界在长期孕育发展的过程中,造就了许多神奇而有趣的现象。例如,有“池塘中的溜冰者”之称的水黽,可以在水面上跳跃、滑行而不会划破水面被水吞噬^[1]。落在荷叶上的水滴会形成水珠在表面自由滚落并带走灰尘^[2-3]。上述现象说明,在水黽的腿部、荷叶的表面具有良好的疏水性。固体表面

的润湿性取决于它的化学组成(或表面自由能)和微细结构(或表面粗糙度),通常用水滴在固体水平面上的静态接触角 CA(contact angle)来衡量固体表面的润湿性,当 CA<90°, CA<5°时,分别称之为亲水、超亲水材料,当 CA>90°, CA>150°时,分别称之为疏水、超疏水材料。近年来,超疏水材料因其在防雪^[4]、

收稿日期:2010-06-11。收修改稿日期:2010-07-23。

国家自然科学基金资助项目(No.20475077)。

*通讯联系人。E-mail:yanlongshi726@126.com; Tel:15193467186

第一作者:石彦龙,男,30岁,讲师;研究方向:疏水材料。

抗氧化^[5]、自净^[6]、微流体注射^[7]、防止电流传导^[8]、防污染^[9]、防腐^[10]等方面有广泛的应用前景而备受关注。研究发现,水黾能在水面上自由滑行、荷叶表面有自清洁效应,都与其表面的微结构有紧密关系,由于受水黾腿部、荷叶表面超疏水效应的启发,人们尝试用各种方法研制超疏水界面,一般来说,超疏水性界面可以通过以下两种方法构筑,一种是在疏水界面上构建粗糙结构,所用方法有溶胶-凝胶法^[11-14]、水热法^[15-16]、等离子体刻蚀^[17-18]、阳极氧化法^[19-20]、相分离法^[21-22]、模板法^[23]、电化学沉积法^[24-25]、结晶控制^[9,26]法等。另一种是在粗糙表面上修饰低表面能物质,常用的低表面能物质有氟化烷基硅烷^[27-28]、氟聚合物^[29]、蜡^[30]等。

二氧化钛(TiO_2)是一种重要的无机半导体功能材料,是当前纳米材料科学研究的重点和热点,具有湿敏、气敏、介电效应、光电转化及优越的光催化性能等特性,在传感器、介电材料、自清洁材料、太阳能电池、光催化降解污染物等高科技领域有着重要的应用前景^[31-34]。本文采用水热合成方法,以 TiCl_3 为原料制备出二氧化钛薄膜,经辛基三甲氧基硅烷表面修饰后表现出良好的超疏水性能,经紫外光照射后表面由超疏水性变为超亲水性。与其他方法相比而言,该方法具有过程简单、造价低、疏水效果好等特点。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三氯化钛溶液(TiCl_3 , 北京化工厂, 分析纯), 氯化钠(NaCl , 天津市科密欧化学试剂开发中心), 辛基三甲氧基硅烷($\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{SiO}_3$, 荆州市汉江精细化工有限公司)。

采用 JSM-5601F 冷场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM, 日本电子光学公司)分析观察薄膜表面的微观结构和形貌, SEM 的分辨率约为 1.0 nm(15 kV); 采用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析薄膜表面典型元素的化学状态, 用 $\text{Al K}\alpha$ 线, 电子通能为 29.35 eV, 以污染碳的 C1s 结合能 284.6 eV 作为内标; 采用 Digilab FTS-3000 型 FTIR 红外光谱仪进行红外光谱分析; 用 X 射线衍射仪(D/MAX-2400, RIGAKU, 日本)分析试样物相, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15406$ nm; 水滴与样品表面接触角由德国 KRÜSS 的 DSA100 接触角仪测量, 水滴量为 5 μL , 对于每个样品至少选取 5 个不同点进行测量。

1.2 玻璃片的预处理

将玻璃片置入体积比为 7:3 的浓硫酸/过氧化氢的 Piranha 溶液中, 80 $^{\circ}\text{C}$ 保留 30 min, 用二次蒸馏水超声洗涤, 以确保基底上的残留物质得以清除, 再用高纯氮气吹干, 置于干燥箱中备用。

1.3 二氧化钛薄膜的制备

参考文献^[35]的方法, 用饱和的氯化钠水溶液配制 0.15 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TiCl_3 溶液, 把经过预处理的玻璃片直立于 TiCl_3 溶液中, 在聚四氟乙烯内衬的密闭反应釜中, 160 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h 后, 取出玻璃片置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的蒸馏水中浸洗, 可以观察到在玻璃基底上会沉积一层致密的二氧化钛薄膜, 室温晾干备用。

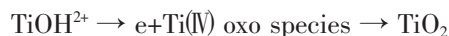
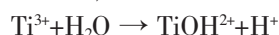
1.4 膜的表面修饰

将制备好的 TiO_2 薄膜投入经预先水解的辛基三甲氧基硅烷的乙醇溶液(5%, V/V)中 36~48 h, 取出后用无水乙醇浸洗, 室温自然晾干。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 薄膜的形成机理

根据文献^[36-37]的方法, 在 TiCl_3 水溶液中, Ti^{3+} 首先水解生成 TiOH^{2+} , TiOH^{2+} 失去电子生成 Ti^{4+} 的氧基化合物(是氢氧化钛(IV)失水生成的介于 TiO^{2+} 和 TiO_2 的中间产物), 最后反应生成 TiO_2 , 反应过程如下:



2.2 薄膜表面微观形貌分析

图 1(a, b, c) 是反应釜中 160 $^{\circ}\text{C}$ 密闭反应 2 h 后在玻璃基底上生成的 TiO_2 的 FE-SEM 图, 经水热反应后, 在玻璃基底上沉积生成微、纳米级复合结构的薄膜, 从图 1(a) 上可以观察到, 在玻璃基底上生成的大量的 TiO_2 薄膜呈圆形花朵状, 直径为 0.5~1 μm , 经放大倍数观察发现, 花朵呈乳状突起, 如图 1(b) 所示, 花朵由大量的球状颗粒累积而成, 颗粒直径约为 20 nm, 如图(c) 所示, 与西兰花的形貌有些类似。

图 1(d) 为 TiO_2 薄膜的 XRD 图, 其相对强度、面间距与金红石型二氧化钛标准谱图的峰吻合(JCPD, No.21-1276), 说明所制样品为金红石型二氧化钛, 由于金红石晶型属于四方晶系, 可以确定该样品也属于四方晶系, 主要衍射峰 2θ 依次为 27.42 $^{\circ}$ 、36.08 $^{\circ}$ 和 54.30 $^{\circ}$, 可指标化为 (110)、(101) 和 (211) 晶面, 其晶面间距依次为 0.032 5、0.024 9 和 0.016 9 nm。根据 Scherrer 公式, 可以计算 (110)、(101) 和 (211) 晶面对应的晶粒的尺寸分别为 $D_{110}=19.7$ nm, $D_{101}=20.2$ nm, $D_{211}=21.5$ nm, 这与 FE-SEM 观察

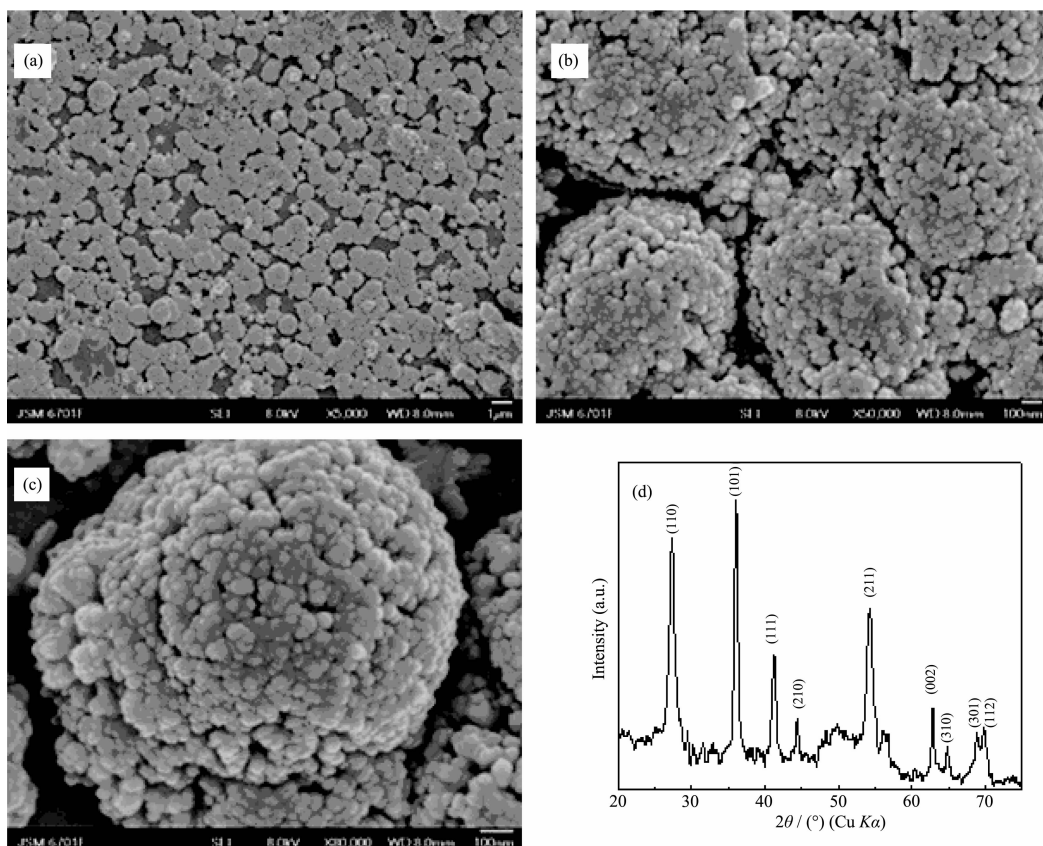


图 1 水热反应 2 h 后在玻璃基底上沉积生成的 TiO_2 薄膜的 FE-SEM 图和 XRD 图

Fig.1 FE-SEM images (a), (b), (c) and the X-ray diffraction pattern (d) of TiO_2 deposited on the glass substrate by the reaction of hydrothermal for 2 hours

到的粒径结果为 20 nm 基本一致,根据粒径大小可以计算出(110)、(101)和(211)晶面对应的晶胞的堆垛层数分别为 $N_{110}=60$, $N_{101}=80$, $N_{211}=130$ 。

2.3 超疏水性薄膜的接触角测量及其在紫外光照射下的超亲水性

把制得的 TiO_2 薄膜在室温下放置 2~3 d 后,表现出疏水性,水滴在其表面的接触角为 140° 如图 2 (b)所示,水滴不会轻易滚落,如果把此薄膜浸入预先水解的 5%(V/V)的辛基三甲氧基硅烷的乙醇溶液 36~48 h,取出后依次用乙醇、蒸馏水冲洗,室温晾干,测得水滴在其表面的接触角为 164° , (见图 2(c))玻璃基底稍微倾斜,水滴就会滚落,如果水滴在空中落下冲击表面,则发生来回弹跳现象,测其滚动角约为 4° ,表现出良好的超疏水性能。如果先制得 TiO_2 溶胶,用自制拉膜机以 $14 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 在载玻片上拉膜,同样浸入预先水解的 5%(V/V)的辛基三甲氧基硅烷的乙醇溶液 36~48 h 后测其接触角为 110° (如图 2(a)所示)。

这种超疏水现象可以用 Cassie 理论来说明。

当水滴接触经低表面能材料辛基三甲氧基硅烷表面修饰后的 TiO_2 薄膜表面时,由于在粗糙的膜表面捕获了大量的空气,水滴不能渗入其中,因而水滴实际上是和一个由空气和硅烷修饰的 TiO_2 微米花朵所组成的复合表面相接触,根据 Cassie 方程^[38],

$$\cos \theta^* = f_s(1 + \cos \theta_e) - 1$$

式中 θ^* 表示粗糙表面的表观接触角, f_s 表示水滴下面水滴与基底的接触界面占复合界面的面积分数(相应地, $1-f_s$ 则表示水滴与空气的接触界面所占的面积分数), θ_e 表示具有和粗糙表面相同化学组成的光滑表面的接触角(用 TiO_2 溶胶拉膜制得的薄膜模拟),把 $\theta^*=164^\circ$ 和 $\theta_e=110^\circ$ 代入上述方程,可以得到 $f_s=6\%$,这意味着当水滴放置在这种表面上时,在接触界面上,只有约 6%的面积是水滴和固体接触,而有约 94%的面积是水滴和空气接触,因此产生了超疏水现象。将超疏性薄膜置于 $\lambda=365 \text{ nm}$ 的紫外光下照射 4~6 h,其表面变为超亲水性,接触角接近 0° (如图 2(d)所示),这是由于在紫外光的照射下, TiO_2 表面修饰的长链烷基被分解,表面能升高^[39],此外,

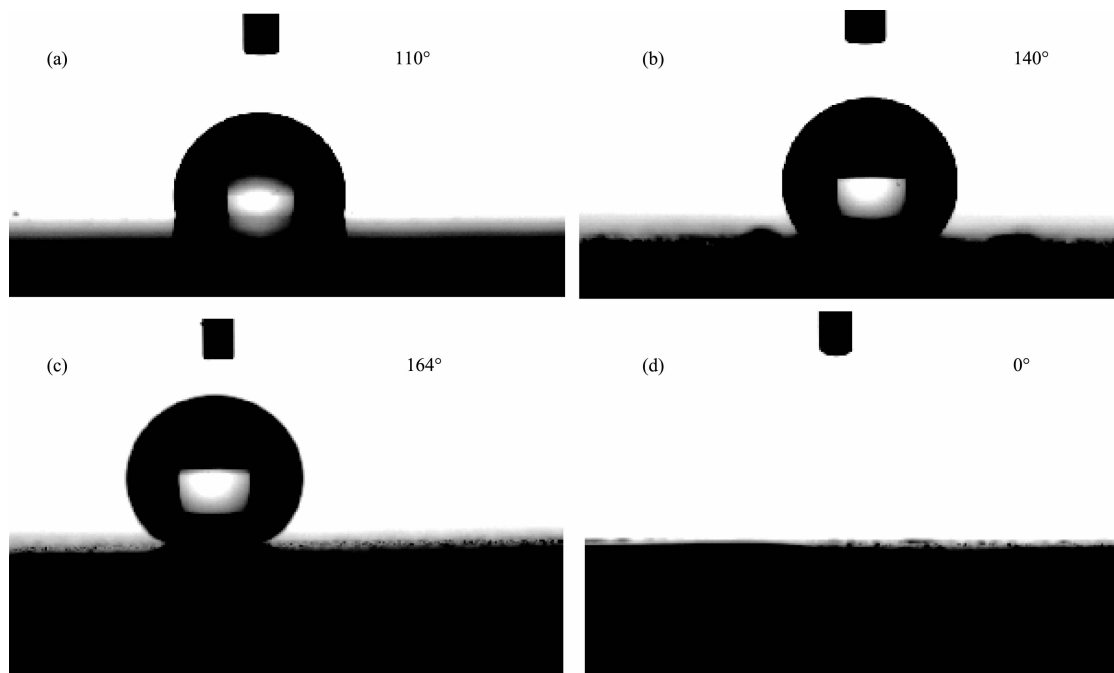


图 2 水滴在(a) 经辛基三甲氧基硅烷修饰的 TiO_2 平表面, (b) 未修饰的粗糙 TiO_2 表面, (c) 经辛基三甲氧基硅烷修饰的粗糙 TiO_2 表面, (d) 辛基三甲氧基硅烷修饰的粗糙 TiO_2 表面经紫外光照射后的接触角光学显微镜

Fig.2 Micro-photograph of water contact angle on, (a) smooth TiO_2 film modified with octyltrimethoxysilane, (b) rough TiO_2 film without modification, (c) rough TiO_2 modified with octyltrimethoxysilane, (d) rough TiO_2 film modified with octyltrimethoxysilane after being irradiated by UV light

由于 TiO_2 是光敏材料^[40], 在紫外光的照射下会生成光生空穴, 光生空穴与晶格氧作用在 TiO_2 表面生成氧空位, 氧空位可以与水分子发生配位反应, 因此, TiO_2 薄膜由超疏水性转变为超亲水性。将超亲水性的 TiO_2 薄膜于黑暗处放置 20 d, 其接触角又会变为 140° , 这是因为 TiO_2 表面生成的氧空位与水分子发生配位反应后, 其表面为亚稳定态, 不稳定, 在 TiO_2 表面的羟基会逐步被空气氧取代, 其表面也会逐渐由亲水性变为疏水性^[15]。

2.4 TiO_2 薄膜的红外光谱和 X 射线光电子能谱分析

当 TiO_2 薄膜经预先水解的辛基三甲氧基硅烷

表面修饰后, 在其表面会形成一层长链烷基自组装膜, 其可能的反应过程如图 3 所示^[41]。

为了验证辛基三甲氧基硅烷是否自组装到了 TiO_2 薄膜的表面, 对从玻璃基底刮落的 TiO_2 粉体做红外光谱分析, 从红外光谱图可以看出 (图 4a), 在 $2918, 2850 \text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰为甲基和亚甲基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动。这说明在 TiO_2 薄膜表面, 有长链烷基的存在, 此外经 XPS 测试表明, 除了位于 $535.6, 463.6 \text{ eV}$ 处分别对应的 $\text{O}1s, \text{Ti}2p$ 的 XPS 谱峰外, 在 $157.6, 105.7 \text{ eV}$ 处还出现了 $\text{Si}2s, \text{Si}2p$ 的 XPS 峰谱(图 4b), 这表明辛基三甲氧基硅烷已经成功组装到 TiO_2 薄膜表面。

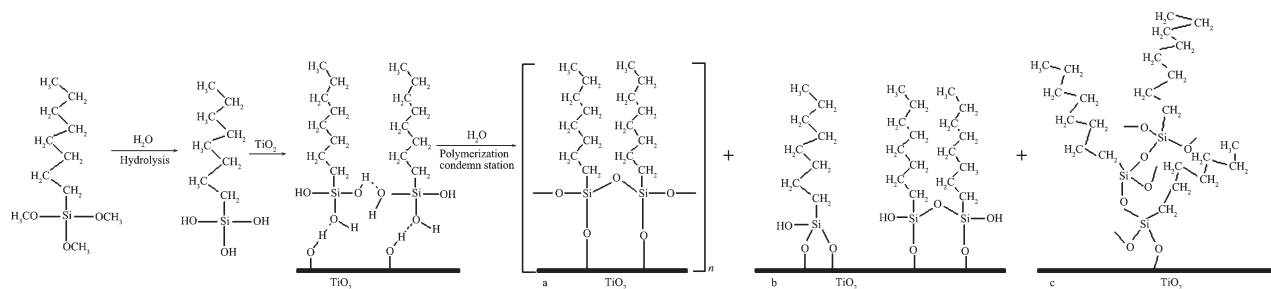


图 3 二氧化钛与水解后的辛基三甲氧基硅烷的反应

Fig.3 Possible reaction between the titanium dioxide and hydrolyzed octyltrimethoxysilane

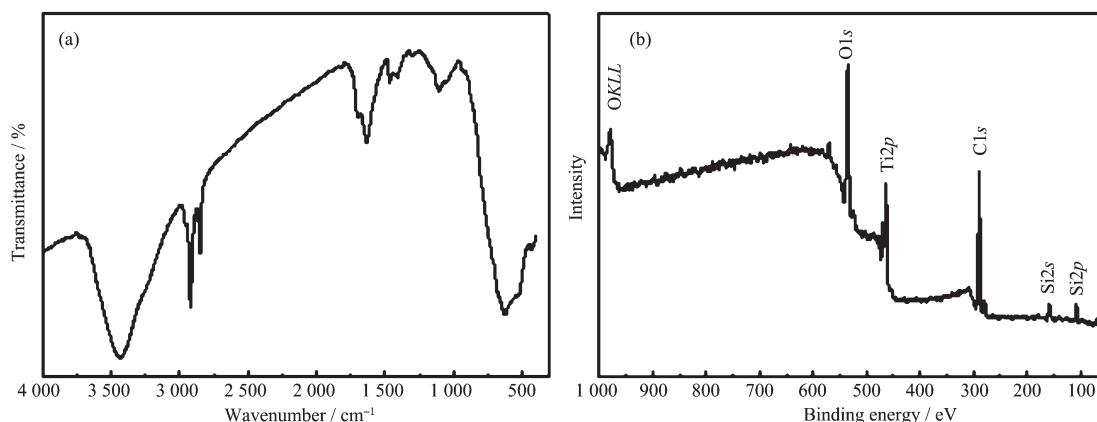


图 4 水解后的辛基三甲氧基硅烷表面修饰的 TiO₂ 的(a) 傅里叶变换红外光谱图和(b) X 射线光电子能谱

Fig.4 (a) FTIR spectra of TiO₂ modified with hydrolyzed octyltrimethoxysilane and (b) X-ray photoelectron spectroscopy

3 结 论

以 TiCl₃ 为原料,经水热反应,在玻璃基底上沉积生成了花朵状微纳米 TiO₂ 薄膜,经预先水解的辛基三甲氧基硅烷表面修饰后表现出良好的超疏水性,水滴在其表面的平衡静态接触角为 164°,滚动角为 4°。用扫描电子显微镜观察薄膜微观表面,发现其表面分布了大量微纳米级的乳状凸体,合适的表面粗糙度再经硅烷修饰后,其表面能大大降低,这两个条件的有机结合使得制备出的 TiO₂ 薄膜具有良好的超疏水性。经紫外光照射后,在 TiO₂ 表面有光生空穴生成,此外其表面修饰的长链烷基也被破坏,表面能升高,引发薄膜由超疏水性转变为超亲水性。

参考文献:

[1] Gao X F, Jiang L. *Nature.*, **2004**,**432**:36-36
 [2] Barthlott W, Neinhuis C. *Planta*, **1997**,**202**(1):1-8
 [3] Feng L, Li S H, Li Y S, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(24):1857-1860
 [4] Onda T, Shibuichi S, Tsujii K, et al. *Langmuir*, **1996**,**12**(9): 2125-2127
 [5] Li S H, Li H J, Jiang L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106** (36):9274-9276
 [6] Lau K K S, Bico J, Teo K B K, et al. *Nano Letters*, **2003**,**3** (12):1701-1705
 [7] Coulson S R, Woodward I, Brewer S A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(37):8836-8840
 [8] Sun T L, Wang G J, Jiang L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(49):14996-14997
 [9] Shibuichi S, Yamamoto T, Onda T, et al. *J. Phys. Chem.*,

1996,**100**(50):19512-19517

[10] Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, et al. *Science*, **2003**,**299** (28):1377-1380
 [11] Cannavale A, Fiorito F, et al. *Build. Environ.*, **2010**,**45**(5): 1233-1243
 [12] QU Ai-Lan(曲爱兰), WEN Xiu-Fang(文秀芳), PI Pi-Hui(皮丕辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(10):1711-1716
 [13] Tadanaga K, Morinaga J, Minami T. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**,**26**(1/2/3): 705-708
 [14] GUO Zhi-Guang(郭志光), ZHOU Feng(周峰), LIU Wei-Min(刘维民). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64**(8): 761-766
 [15] Feng X J, Zhai J, Jiang L. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2005**,**44** (32):5115-5118
 [16] ZHOU Si-Si(周思斯), GUAN Zi-Sheng(管自生), LI Qiang (李强), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(8):1593-1598.
 [17] Fresnais J, Chapel J P, Poncin-Epaillard F. *Surf. Coat. Technol.*, **2006**,**200**(18/19):5296-5305
 [18] Li G X, Wang B, Liu Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**,**255**(5): 3112-3116
 [19] Tsujii K, Yamamoto T, Onoue Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**,**36**(9):1011-1012
 [20] ZHOU Quan-Hui(周荃卉), YU Xin-Quan(余新泉), ZHANG You-Fa(张友法), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2010**,**31**(3):456-462
 [21] Han J T, Lee D H, Ryu C Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(15):4796-4797
 [22] WEI Zeng-Jiang(魏增江), XIAO Cheng-Long(肖成龙), TIAN Dong(田冬), et al. *New Chem. Mater.(Huagong Xinxing Cailiao)*, **2010**,**38**(3):74-76
 [23] Guo C W, Feng L, Zhai J, et al. *ChemPhysChem*, **2004**,**5**(5):

- 750-753
- [24]Wang S T, Feng L, Liu H, et al. *ChemPhysChem*, **2005**,**6**(8): 1475-1478
- [25]Yan H, Kurogi K, Mayama H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**(22):3453-3456
- [26]Lu X Y, Zhang C C, Han Y C. *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**,**25**(18):1606-1610
- [27]Tadanaga K, Katata N, Minami T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, **80**(4):1040-1042
- [28]Tadanaga K, Katata N, Minami T. *J. Am. Ceram Soc.*, **1997**, **80**(12):3213-3216
- [29]Morra M, Occhiello E, Garbassi F. *Langmuir*, **1989**,**5**(3):872-876
- [30]Bartell F E, Shepard J W. *J. Phys. Chem.*, **1953**,**57**(2):211-215
- [31]Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293**(13):269-271
- [32]Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B Jr. *Science*, **2002**, **297**(27):2243-2245
- [33]Fujishima A, Zhang X T. *Cr Chim.*, **2006**,**9**(5/6):750-760
- [34]Kumara G R A, Okuya M, Murakami K, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**,**164**(1/2/3):183-185
- [35]Hosono E, Fujihara S, Kakiuchi K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(25):7790-7791
- [36]Kavan L, O'Regan B, Kay A, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1993**,**346**(1/2):291-307
- [37]Matsumoto Y, Ishikawa Y, Nishida M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(17):4204-4209
- [38]Cassie A B D, Baxter S. *Trans. Faraday Soc.*, **1944**,**40**:546-551
- [39]Tadanaga K, Morinaga J, Minami T. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**,**19**(1/2/3):211-214
- [40]Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. *Adv. Mater.*, **1998**,**10**(2):135-138
- [41]Xu W G, Liu H Q, Xi J M, et al. *Langmuir*, **2008**,**24**(19): 10895-10900