

聚乙二醇对二氧化钛薄膜结构及其自清洁性能的影响

孙喜莲¹, 陈鹏辉¹, 周浪^{1*}, Mohammad Mujahid²

¹南昌大学光伏研究院, 江西 南昌 330031;

²国立科技大学化学与材料工程学院, 伊斯兰堡 H-12, 巴基斯坦

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了聚乙二醇(PEG2000)改性 TiO₂ 薄膜, 研究了 PEG2000 添加量对 TiO₂ 薄膜的微结构、表面形貌、透射率和自清洁性能的影响。以紫外光为光源, 分析了 PEG2000 含量对 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响。结果表明, 所制备的薄膜均为锐钛矿结构; 通过调节 PEG2000 的添加量, 可以调控薄膜的微观结构, 从而调控 TiO₂ 薄膜的光学性能和自清洁性能。

关键词 材料; 二氧化钛薄膜; 自清洁性; 聚乙二醇改性; 微结构

中图分类号 O484.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0116001

Effect of Polyethylene Glycol on Microstructure and Self-Cleaning Properties of Titanium Dioxide Films

Sun Xilian¹, Chen Penghui¹, Zhou Lang^{1*}, Mohammad Mujahid²

¹Institute of Photovoltaics, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330031, China;

²School of Chemical and Materials Engineering, National University of Science and Technology, Islamabad H-12, Pakistan

Abstract By the sol-gel method, the polyethylene glycol (PEG2000) doped TiO₂ films are prepared. The effects of additive amount of PEG2000 on the microstructure, surface morphologies, transmissivity, and self-cleaning properties of TiO₂ films are investigated. With the ultraviolet lights as light sources, the effects of PEG2000 concentrations on the photocatalytic activity of TiO₂ films are analyzed. The results show that all the structures of the prepared films are anatase; the microstructure of TiO₂ films can be regulated and controlled by the regulation of the additive amount of PEG2000 and thus their optical and self-cleaning properties are controlled.

Key words materials; titanium dioxide films; self-cleaning properties; polyethylene glycol modification; microstructure

OCIS codes 160.4236; 310.6870; 160.6000

1 引 言

二氧化钛(TiO₂)薄膜在紫外光作用下, 产生电子空穴对, 空穴与水反应生成活性羟基, 电子与分子氧(O₂)反应生成超氧化物自由基这两种强氧化剂可以分解 TiO₂ 薄膜表面的有机物, 并生成 CO₂ 和 H₂O。另一方面, 电子将 Ti⁴⁺ 还原成 Ti³⁺, 同时产生氧空位吸附空气中的羟基, 形成表面亲水区域, 这些区域产生了宏观的亲水效果, 水滴可将薄膜表面的无机物冲刷掉^[1-2]。Watanabe 等^[3] 研究发现, 当

水与 TiO₂ 薄膜表面的接触角小于 15°时, 水具有高流动性; 小于 10°时, 薄膜具有自清洁效果; 小于 7°时, 薄膜具有防雾效果。因此, TiO₂ 薄膜可以同时具有自清洁和防雾等功能, 在汽车后视镜、防雾镜面、室外媒体广告牌、自清洁玻璃、自清洁陶瓷、太阳能面板等方面具有良好的应用前景^[1-4]。

然而, TiO₂ 的宽带隙导致其对太阳光的利用率较低, 高折射率使得其光透射率不高, 电子-空穴对的快速复合, 使其光催化活性和亲水性能不佳, 因此需要进行改性^[1,5-12]。目前采用的改性方法有掺杂、

收稿日期: 2017-08-04; 收到修改稿日期: 2017-08-30

基金项目: 江西省重点研发计划之重大项目(20161ACH80010)

作者简介: 孙喜莲(1978—), 女, 博士, 副教授, 主要从事自清洁材料方面的研究。E-mail: sunxilian@ncu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: lzhou@ncu.edu.cn

多层膜及形貌调控。前两者会在薄膜的制备和使用过程中引入应力,导致薄膜龟裂和脱落^[1],故研究者希望通过调控 TiO₂ 薄膜的形貌来改善其自清洁性能^[9-13]。Mu 等^[9]在玻璃基底上制备了 TiO₂ 纳米柱,获得了良好的自清洁性能,但是制备过程相对复杂,不易规模化。研究表明,采用溶胶-凝胶法制备的多孔结构 TiO₂ 薄膜不仅具有良好的光催化活性和亲水性,而且制备工艺简单,成本低,适合工业制备^[10-13]。聚乙二醇(PEG)是一种长的曲折链状结构,当其溶解在水或乙醇中时会变为环状网络结构的聚合物,是常采用的制备多孔结构薄膜的添加剂^[13]。Huang 等^[13]采用模板剂法,制备了粗糙多孔的 TiO₂ 薄膜,该薄膜具有优异的超亲水性能。

本文以 PEG2000 为添加剂,通过溶胶-凝胶法制备了具有不同微观结构的 TiO₂ 薄膜,研究了 PEG2000 含量对 TiO₂ 薄膜表面形貌、透射光谱和自清洁性能的影响以及它们之间的关系。

2 实 验

2.1 薄膜制备

将 10 mL 钛酸丁酯(分析纯)、1.62 mL 冰乙酸(分析纯)依次加入 28 mL 无水乙醇(分析纯)中,于室温下密封磁力搅拌 1 h,得到混合溶液 A。将 0.26 mL 浓硝酸(分析纯)和 1.00 mL 去离子水依次加入 14.00 mL 无水乙醇(分析纯)中,磁力搅拌 30 min,得到混合溶液 B。将溶液 B 缓慢逐滴加入溶液 A 中,再分别加入不同质量(0, 1, 3, 5 g)的 PEG2000(分析纯),持续磁力搅拌 2 h,得到稳定透明的无色溶胶,密封陈化 48 h。

采用浸渍提拉法制备 TiO₂ 薄膜。载玻片作为基底,先用去离子水冲洗,然后分别在去离子水、丙酮(分析纯)、无水乙醇(分析纯)中各超声清洗 15 min,在干燥箱中烘干。将洁净的基片浸入制备好的溶胶中,以 60 mm/min 的速度提拉,并将制得的湿膜于室温下自然晾干,然后在干燥箱中 90 °C 恒温保温 30 min,最后放入马弗炉中,炉温以 1 °C/min 的速率缓慢升温到 500 °C,保温 2 h 后于炉内自然冷却。将未添加和添加不同质量(0, 1, 3, 5 g)PEG2000 的 TiO₂ 薄膜样品分表标记为 PEG0、PEG1、PEG3、PEG5。

2.2 结构与性能测试

采用德国 Bruker AXS 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)测定薄膜的结晶状态,采用日本电子公司生产的 JSM-6701F 型扫描

电子显微镜(SEM)和美国安捷伦科技有限公司生产的 Agilent 5500 原子力显微镜(AFM)观察薄膜的表面形貌,利用北京普析通用仪器有限责任公司生产的 TU-1901 型紫外-可见光分光光度计测量薄膜的透射光谱,通过德国 KRÜSS 公司生产的 DSA100 型光学接触角测量仪测试薄膜表面与水间的接触角,测试所用液滴为 5 μL 去离子水,每个样品经三次测量取平均值。薄膜的光催化活性通过甲基蓝(MB)的降解率来表征。采用 30 W 紫外灯作为光源,将涂有 TiO₂ 薄膜的载玻片浸没于 20 mL 质量浓度为 10 mg/L 的甲基蓝溶液中,每隔 20 min 取一次样,测量并记录甲基蓝的吸光度,根据甲基蓝溶液最大吸收波长处的吸光度,计算出薄膜样品对甲基蓝的降解率。降解率的表达式为

$$\eta = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 A_0 为甲基蓝溶液的初始吸光度, A_x 为溶液经过 x min 光照后的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 薄膜的结构与形貌

由于薄膜上 TiO₂ 含量较小,其衍射峰强度非常微弱无法检测,为此制备了相同条件下的 TiO₂ 粉末,其 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知,在 25.3°处出现了尖锐的衍射峰,对应锐钛矿型 TiO₂ (101)晶面,37.8°、47.0°、53.8°、55.0°、63.1°处的峰分别对应锐钛矿相(004)、(200)、(211)、(204)晶面,说明 TiO₂ 粉末为锐钛矿结构。锐钛矿型 TiO₂ 相对于金红石型,具有更高的光催化活性,有利于提高薄膜的光致超亲水性能。根据 Scherrer 公式计算出 PEG0、PEG1、PEG5 样品中 TiO₂ 晶粒的平均颗粒直径分别为 19.6、16.2、14.2 nm。

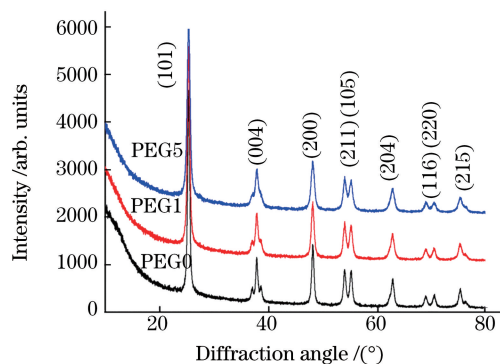


图 1 不同 PEG2000 含量的 TiO₂ 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ films with different PEG2000 concentrations

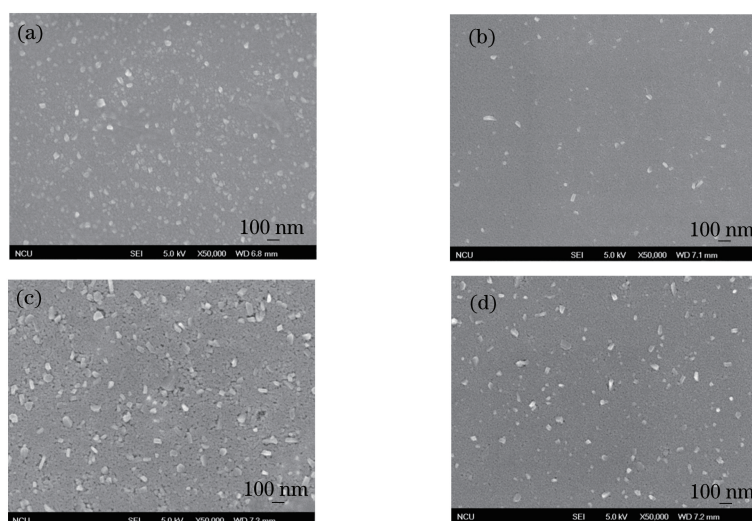


图2 不同 PEG2000 含量的 TiO₂ 薄膜的 SEM 图。(a) PEG0;(b) PEG1;(c) PEG3;(d) PEG5

Fig. 2 SEM images of TiO₂ films with different PEG2000 concentrations. (a) PEG0; (b) PEG1; (c) PEG3; (d) PEG5

图2所示为不同 PEG2000 含量的 TiO₂ 薄膜的表面形貌 SEM 图。由图2可知,未添加 PEG2000 时,TiO₂ 薄膜的表面比较致密,没有孔隙生成,颗粒尺寸较大。溶胶中添加 1.0 g PEG2000 后,PEG2000 起分散剂作用,薄膜颗粒尺寸减小,其表面比未添加 PEG2000 的 TiO₂ 薄膜表面更光滑,出现了细微的孔隙。当添加的 PEG2000 质量增加到 3.0 g 时,薄膜表面开始变得粗糙,颗粒尺寸分布不均匀,出现了数量较多且尺寸较大的孔隙,比表面积也相应地增加。进一步提高 PEG2000 的含量,孔隙尺寸显著减小,孔隙数量也减少。PEG2000 的分子式为 $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$,由于其自身极强的亲水性,共价键与钛溶胶粒子作用对胶粒表面具有包裹作用。受高温加热时,PEG2000 挥发,在表面形成孔隙结构。当溶胶中 PEG2000 含量较小时,溶胶粒子和 PEG2000 链状分子充分结合,阻碍了热处理过程中的粒子团聚,薄膜中颗粒尺寸明显减小,且 PEG2000 挥发留下细微的孔隙。随着溶胶中 PEG2000 含量的增多,形成了较大的聚集体,经热

处理后,在薄膜表面留下较大的孔隙。当添加的 PEG2000 质量增加到一定程度时,由于 PEG2000 与钛溶胶粒子的结合不是完全均匀的,PEG2000 自身的结合力大于其与钛溶胶粒子间的作用力,部分过量的 PEG2000 自组装后经相分离析出^[14],出现了 PEG2000 的聚沉,仅有少量 PEG2000 与钛溶胶粒子作用,薄膜表面的孔隙减小。

利用 AFM 获取不同 PEG2000 添加量的 TiO₂ 薄膜的表面形貌如图3所示。经分析得到各薄膜样品的表面粗糙度分别为 6.26, 9.63, 7.07 nm。可以看出,随着 PEG2000 添加量从 0 增加到 5 g, TiO₂ 薄膜的表面粗糙度从 6.26 nm 先增大到 9.63 nm,而后减小到 7.07 nm,其中 PEG3 薄膜样品的表面粗糙度最大。这与图2的结果一致。在热处理过程中,PEG2000 的挥发使得样品 PEG3 和 PEG5 表面分布着许多气孔, TiO₂ 晶粒沿着纵向生长,增加的凸起使得薄膜的表面粗糙度增大,表面能提高,比表面积增加,表面的活性位点增加,进而提高了薄膜表面的亲水性能及光催化性能。

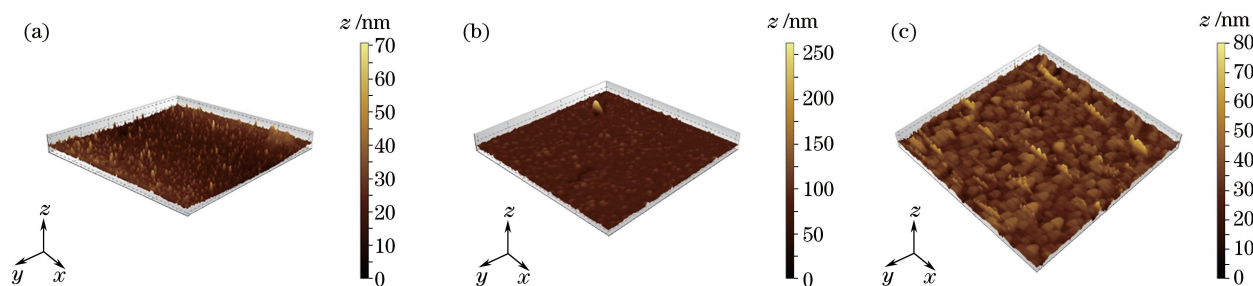


图3 不同 PEG2000 含量的 TiO₂ 薄膜的 AFM 图。(a) PEG0;(b) PEG3;(c) PEG5

Fig. 3 AFM images of TiO₂ films with different PEG2000 concentrations. (a) PEG0; (b) PEG3; (c) PEG5

3.2 薄膜的光学性能

在波长 300~800 nm 范围内,对不同 PEG2000 含量的 TiO_2 薄膜样品进行了紫外-可见(UV-Vis)透射光谱分析,如图 4 所示。可以看出, TiO_2 薄膜的吸收限在 320 nm 附近,而 TiO_2 体材料的吸收限在 387 nm 附近,因 TiO_2 的晶粒尺寸较小,量子尺寸效应导致其禁带宽度增大,吸收限蓝移。当波长大于 350 nm 时,随着 PEG2000 添加量的增加, TiO_2 薄膜的透射率先增大后减小,未添加 PEG2000 时, TiO_2 薄膜的透射率小于 70%;添加 PEG2000 后, TiO_2 薄膜的透射率显著提高,其中 PEG3 的透射率最高,约为 87%。这说明 PEG2000 添加量对薄膜的可见光透射率有显著影响。由上文的形貌表征分析结果可知,PEG2000 添加量的变化会直接影响 TiO_2 薄膜的表面形貌,进而引起薄膜透射率的改变。一定量的 PEG2000 起分散剂和模板剂的作用, TiO_2 晶粒尺寸小,引起的光散射小,形成的孔隙使得薄膜的透射率增大。

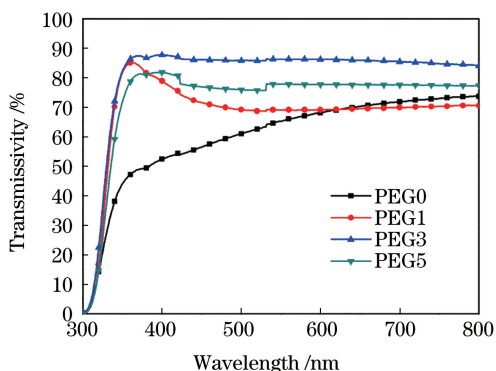


图 4 不同 PEG2000 含量的 TiO_2 薄膜的透射光谱
Fig. 4 Transmission spectra of TiO_2 films with different PEG2000 concentrations

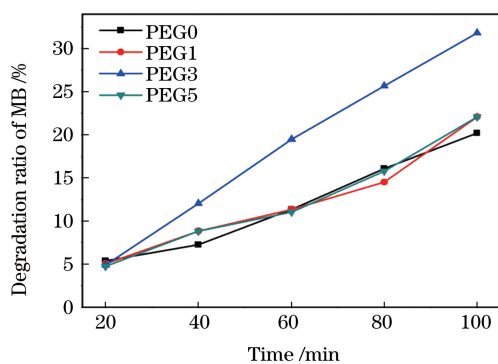


图 5 紫外光照下不同 PEG2000 含量的 TiO_2 薄膜对甲基蓝的降解率的影响
Fig. 5 Degradation rate of MB for TiO_2 films with different PEG2000 concentrations

3.3 薄膜的光催化性能

图 5 所示为不同 PEG2000 添加量的 TiO_2 薄膜样品在紫外光照下对甲基蓝的降解率。可以看出, TiO_2 薄膜对甲基蓝的降解率与光催化反应时间有关,时间越长,降解率越大;在相同催化时间条件下,不同薄膜对甲基蓝的降解率与 PEG2000 的含量有关。PEG2000 的加入量对薄膜的催化性能影响很大,加入量过高或过低均会降低薄膜的光催化性能。未添加 PEG2000 的薄膜在光照 100 min 内对甲基蓝的降解率为 20.1%。相同条件下添加 PEG2000 的薄膜的光催化活性均有所提高,其中当 PEG2000 添加量为 3 g 时,薄膜的光催化活性最好,为 32.4%。由前面的 SEM 和 AFM 分析可知,加入 PEG2000 的 TiO_2 薄膜会有更大的比表面积,且孔结构使甲基蓝分子与薄膜中 TiO_2 颗粒更充分接触,增加了光照的接触面积,从而会进一步提高了催化剂活性。但当 PEG2000 添加量较小时,孔隙较小,成孔数量也少,薄膜的比表面积减小,薄膜的光催化活性变弱。结合前面的透射率光谱可以看出, TiO_2 薄膜的光催化性能与其透射率之间存在正相关关系。

为更直观地观察 PEG2000 改性对 TiO_2 薄膜紫外降解性能的影响,在未添加和添加 PEG2000 后的 TiO_2 薄膜表面滴加一滴质量浓度为 50 mg/L 的甲基蓝水溶液,紫外灯照射 10 min,光照前后薄膜表面甲基蓝液滴的褪色情况如图 6 所示。

由图 6 可知,紫外光照 10 min 后,相比未经改性的 PEG0,改性 PEG3 样品上的甲基蓝褪色明显,且铺展效果较好,即亲水性较佳。由此可以得出,添加 PEG2000 可以显著改善 TiO_2 薄膜的降解性能和光致亲水性。结合 XRD 表征结果,根据文献[2]可知, TiO_2 薄膜的光致超亲水性是由于 TiO_2 晶相中的 Ti^{4+} 在紫外光照射下被还原成 Ti^{3+} ,同时产生氧空位吸附空气中的羟基,形成了一个表面亲水区域,这些区域产生了宏观的亲水效果。因此,良好的结晶有利于提高 TiO_2 薄膜的亲水性能。

3.4 薄膜的亲水性能

添加 PEG2000 前后 TiO_2 薄膜与水的接触角如图 7 所示。由图 7 可知,相对于未添加 PEG2000 的 TiO_2 薄膜,添加 PEG2000 后的多孔 TiO_2 薄膜与水的接触角均减小,其中 PEG3 具有最小的接触角(6.9°),达到超亲水状态,即具有优异的超亲水性能。这主要是因为 TiO_2 薄膜的亲水性与其表面微观结构有关。对照 SEM 和 AFM 的表征结果可以

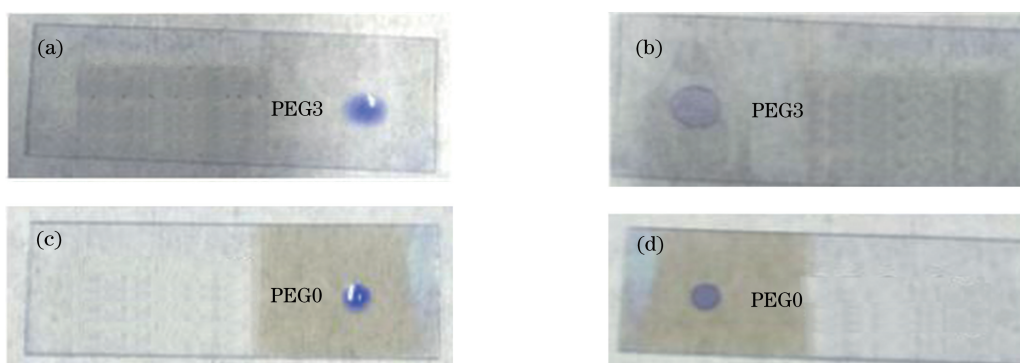


图 6 UV 辐照(a) (c) 0 min 和(b) (d)10 min 后样品表面的甲基蓝液滴

Fig. 6 MB droplets on sample surfaces under UV irradiation for (a) (c) 0 min and (b) (d) 10 min

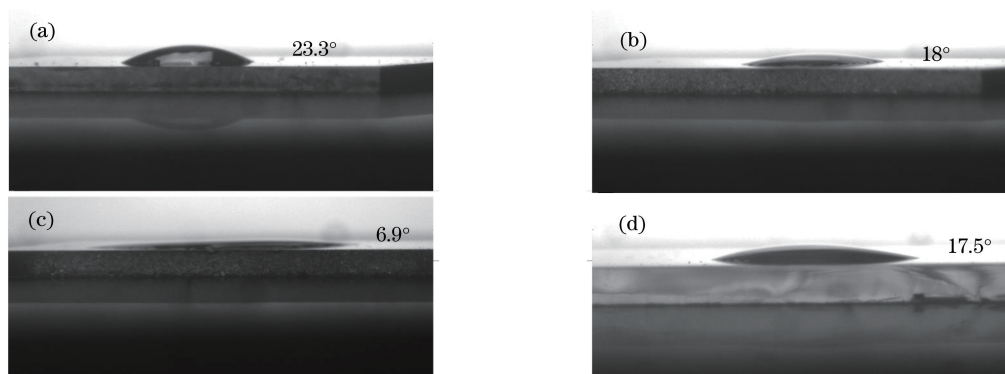


图 7 不同样品的水接触角。(a) PEG0;(b) PEG1;(c) PEG3;(d) PEG5

Fig. 7 Water contact angles for different samples. (a) PEG0; (b) PEG1; (c) PEG3; (d) PEG5

看出,不同的表面微观结构对薄膜的亲水性能有直接影响,由于 TiO_2 分子中 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的长度不一,其极性很强, TiO_2 表面吸附的水因极化而发生解离,容易形成羟基。 TiO_2 的比表面积越大,表面羟基数量就越多^[1]。根据 Wenzel 模型^[15-16]可知,表面粗糙度越大,表观接触角就越小。PEG3 具有较高的表面粗糙度和孔密度,有效增大了薄膜比表面积,因而亲水性能最好。

4 结 论

以 PEG2000 为添加剂,以钛酸四丁酯为前驱体,通过溶胶-凝胶法得到了未改性和 PEG2000 改性的 TiO_2 溶胶,采用浸渍-提拉工艺在普通载玻片上制备了多孔结构纳米 TiO_2 自清洁薄膜。研究表明,所制备的 TiO_2 薄膜均为锐钛矿结构。与未经 PEG2000 改性的 TiO_2 薄膜相比,PEG2000 改性 TiO_2 薄膜表面出现多孔结构,表面粗糙度增大,且随着 PEG2000 添加量的增加,孔径和孔隙率都增大,薄膜的透射率增大,光催化活性和亲水性能均得以提高。但是,过量的 PEG2000 会减小 TiO_2 薄膜的孔隙,使其透射率减小,光催化活性和亲水性能降

低。因此,添加适量的 PEG2000 有利于获得可见光透射率和自清洁性能俱佳的 TiO_2 薄膜。

参 考 文 献

- [1] Banerjee S, Dionysiou D D, Pillai S C. Self-cleaning applications of TiO_2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176-177: 396-428.
- [2] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, *et al.* Photogeneration of highly amphiphilic TiO_2 surfaces[J]. Advanced Materials, 2010, 10 (2): 135-138.
- [3] Watanabe T, Nakajima A, Wang R, *et al.* Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass[J]. Thin Solid Films, 1999, 351(1/2): 260-263.
- [4] Fu X H, Fan J C, Zhang J, *et al.* Development of outdoor lighting lampshade self-cleaning composite film [J]. Acta Photonica Sinica, 2016, 45 (12): 1231001.
付秀华, 范家晨, 张静, 等. 基于户外照明灯罩的自清洁复合膜研制 [J]. 光子学报, 2016, 45 (12): 1231001.
- [5] Prabhu S, Cindrella L, Kwon O J, *et al.*

- Superhydrophilic and self-cleaning rGO-TiO₂ composite coatings for indoor and outdoor photovoltaic applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 169: 304-312.
- [6] Chen Y F, Zhang C J, Huang W X, *et al.* Synthesis of porous ZnO/TiO₂ thin films with superhydrophilicity and photocatalytic activity via a template-free sol-gel method[J]. *Surface and Coating Technology*, 2014, 258: 531-538.
- [7] Miao L, Su L F, Tanemura S, *et al.* Cost-effective nanoporous SiO₂-TiO₂ coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties [J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 1198-1205.
- [8] Wang J J, Wang D S, Wang J, *et al.* High transmittance and superhydrophilicity of porous TiO₂/SiO₂ bi-layer films without UV irradiation[J]. *Surface and Coating Technology*, 2011, 205(12): 3596-3599.
- [9] Mu Q, Li Y, Wang H, *et al.* Self-organized TiO₂ nanorod arrays on glass substrate for self-cleaning antireflection coatings [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 365(1): 308-313.
- [10] Salvaggio M G, Passalacqua R, Abate S, *et al.* Functional nano-textured titania-coatings with self-cleaning and antireflective properties for photovoltaic surfaces[J]. *Solar Energy*, 2016, 125: 227-242.
- [11] Murakami A, Yamaguchi T, Hirano S, *et al.* Synthesis of porous titania thin films using carbonatation reaction and its hydrophilic property[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(12): 3888-3892.
- [12] Chen X, Lu G L, Zhou Y, *et al.* Effect of PEG on the microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ films [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(1): 302-305.
陈霞, 陆改玲, 周澧, 等. PEG对二氧化钛薄膜微观结构和光催化性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(1): 302-305.
- [13] Huang W X, Lei M, Huang H, *et al.* Effect of polyethylene glycol on hydrophilic TiO₂ films: Porosity-driven superhydrophilicity[J]. *Surface and Coating Technology*, 2010, 204(24): 3954-3961.
- [14] Huang W X, Deng W, Lei M, *et al.* Superhydrophilicity porous TiO₂ film prepared by phase separation through two stabilizers[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(11): 4774-4780.
- [15] Chen J J, Zhang L, Zeng Z X, *et al.* Facile fabrication of antifogging, antireflective and self-cleaning transparent silica thin coatings[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 509: 149-157.
- [16] Long J Y, Fan P X, Gong D W, *et al.* Ultrafast laser fabricated bio-inspired surfaces with special wettability[J]. *Chinese Journal of Lasers*. 2016, 43(8): 0800001.
龙江游, 范培迅, 龚鼎为, 等. 超快激光制备具有特殊浸润性的仿生表面[J]. *中国激光*, 2016, 43(8): 0800001.