

SiO₂-TiO₂ 纳米复合薄膜的制备及分析

毕凤琴¹ 周 帮¹ 李明宇^{2*}

(1.东北石油大学机械科学与工程学院,大庆 163318;2.山东国晶新材料有限公司,禹城 251200)

摘 要 通过溶胶-凝胶法,以正硅酸乙酯和钛酸丁酯为前驱体,并改变正硅酸乙酯和钛酸丁酯的用量制备出均匀性良好的 SiO₂-TiO₂ 纳米复合薄膜。对这种 SiO₂-TiO₂ 纳米薄膜进行 X 射线衍射、红外光谱、热重、差热及 X 射线光电子能谱等性能分析。结果表明:SiO₂-TiO₂ 复合薄膜组成元素为 C、O、N、Ti 和 Si 等,红外光谱和热分析确定了薄膜样品中含有的有机基团,主要为—CH₂—、—CH₂—、—CH₃ 和—CH 等,其中已经不含明显的 Si—O 键,主要是 Ti—O—S 键。

关键词 溶胶-凝胶法, SiO₂-TiO₂ 复合薄膜, TiO₂

Preparation and analysis of SiO₂-TiO₂ nano-composite thin film

Bi Fengqin¹ Zhou Bang¹ Li Mingyu²

(1.School of Mechanical Science and Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318; 2.Shandong Guojing New Material Co., Ltd., Yucheng 251200)

Abstract A novel sol-gel method was developed to prepare superhydrophilic SiO₂-TiO₂ composite film with good characteristic of homogeneity using Ti(OC₄H₉)₄ and Si(OC₂H₅)₄ as precursors, changing the dosage of Si(OC₂H₅)₄ and Ti(OC₄H₉)₄. The property of film was characterized by XRD, FT-IR, TG/DTA and XPS, and the formation mechanism of superhydrophilicity was discussed. The results showed that the construct element of film was C, O, N, Ti and Si. FT-IR and TG-DTA analysis indicated that the resultant sample contained various organic groups, such as —CH₂—, —CH₂—, —CH₃ and —CH, the film already not contained apparent Si—O bond, Ti—O—Si bond was to play a major role.

Key words sol-gel method, SiO₂-TiO₂ composite film, titania

在过去的几十年,薄膜材料的研究取得了巨大的进步,在无机薄膜的开发和应用方面更是取得了日新月异的成就,而 SiO₂ 纳米薄膜^[1]也以其独特的性能成为了无机薄膜研究的热点。SiO₂ 薄膜可以应用于集成电路和探测器等装置中,因为其介电常数低、折射率可变、热稳定性高。TiO₂ 光催化剂具有氧化活性高、深度氧化能力强、活性稳定、抗湿性好和强力杀菌等优异性能,可用于降解有机物、杀菌消毒、污水处理、空气净化等方面,已成为环保纳米材料的研究热点^[2-5]。结合 SiO₂ 薄膜和 TiO₂ 的优势得到一种复合材料, SiO₂-TiO₂ 复合薄膜应运而生。SiO₂、TiO₂ 两种薄膜都具有非常好的光学性质,可见光区的透过率和化学稳定性优于其他材料,根据不同的使用需求,可将 SiO₂ 和 TiO₂ 复合在一起,制备出折射率介于二者之间的复合薄膜。

本研究通过溶胶-凝胶法制备纳米 SiO₂-TiO₂ 复合薄膜,并控制正硅酸乙酯和钛酸丁酯的添加比例,获得均匀性良好的薄膜制品。对获得的 SiO₂-TiO₂ 复合薄膜进行表征分析后,确定薄膜中所含的有机物质和基团。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

正硅酸乙酯;三乙醇胺;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB);乙醇胺;氨水;明胶;钛酸丁酯;无水乙醇;去离子水;所有试剂均为分析纯。

载玻片;烧杯;量筒;超声波清洗器(KQ-50型),昆山舒美超声仪器有限公司;电热真空干燥箱;电子天平;培养皿;集热式恒温加热磁力搅拌器(PF-101S型),巩义市英峪予华仪器厂公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,SGW-1型),上海精密科学仪

作者简介:毕凤琴(1967-),女,博士,教授,主要从事材料腐蚀与防护方面的教学和研究工作。

联系人:李明宇。

器有限公司;X射线衍射仪(XRD,D8型),德国Bruker公司;热重分析仪(TG/DTA,Netzsch-STA 449 F3型),德国耐驰公司;X射线光电子能谱(XPS,AXIS-165型),日本岛津公司。

1.2 实验过程

称取1.0g无水乙醇、0.6g正硅酸乙酯和3.5g三乙醇胺混合于A烧杯中,设定磁力搅拌器的温度为30℃,将A烧杯放在磁力搅拌器上,搅拌15min左右,得到乳白色的溶胶,然后边搅拌边向烧杯中滴加0.4g钛酸丁酯,滴加之后继续搅拌5min左右,可以看到白色溶胶变成黄色溶胶;与此同时,称取0.15g CTAB于B烧杯中,加入25mL去离子水,并设定磁力搅拌器的温度为30℃,将A烧杯放在磁力搅拌器上,搅拌15min左右,使烧杯中的固体完全溶解,得到澄清的溶液。搅拌完成后,将A烧杯中的溶胶倒入培养皿中,再将B烧杯中的CTAB溶液倒入培养皿中,立即盖好培养皿,防止水分快速蒸发。将培养皿静置于20℃的恒温环境中,大约12~24h之间,开始出现大片薄膜,记作样品-1。

调节正硅酸乙酯和钛酸丁酯的用量比例配制其他比例试样。第二组,正硅酸乙酯1.0g,钛酸丁酯0.6g,记作样品-2;第三组,正硅酸乙酯0.3g,钛酸丁酯0.8g,记作样品-3。其他实验条件相同,进行不同量条件下薄膜的制备,以方便选择较为理想的试样。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌分析

样品-1、样品-2和样品-3的表观图见图1。由图可知,样品-3成膜较厚,膜层的均匀性也较好,样品-1成膜较薄,且均匀性不如样品-2和样品-3。因此,

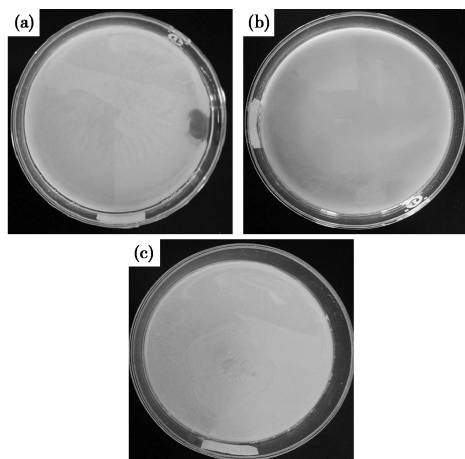


图1 样品-1(a)、样品-2(b)样品-3(c)的表观对比图

本实验采用样品-3进行表征分析。

2.2 XRD 分析

样品-3的XRD谱图见图2。由图可知,较强衍射峰的位置在 $2\theta=21.62^\circ$,说明此处的结晶度要好于其他位置。表面活性剂CTAB是一种结晶性能非常好的物质,单纯CTAB的衍射峰较强,远远高于图2中的衍射峰,通过查阅文献发现,单纯CTAB出现衍射峰的位置一般在 $2\theta=4^\circ$ 左右,明显与图2中衍射峰的位置不重合,这就说明,在使用CTAB作为模板制备出的纳米SiO₂-TiO₂薄膜样品中,没有单纯CTAB的晶态存在。根据布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可以得出,材料的平均孔径为0.411nm。由图还可知,TiO₂与SiO₂这两种物质是通过Ti—O—Si键相结合的。

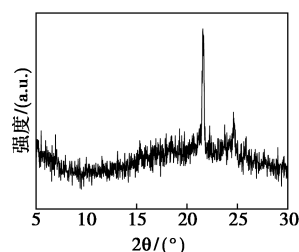


图2 样品-3的XRD谱图

2.3 FT-IR 分析

样品-3的FT-IR谱图见图3。由图可知,3330cm⁻¹附近产生了较大的吸收峰,该吸收峰产生的主要原因是因为样品中含有一定量的水,这部分水以游离的形式被吸附于样品的表面,再由水分子中羟基(—OH)的伸缩振动而产生吸收峰;2880~2930cm⁻¹之间产生的吸收峰是由于亚甲基—CH₂—的弯曲振动而产生;1650cm⁻¹处形成的吸收峰是因为在样品中除了表面的附着水外,本身还存在结构水,结构水中的H—O—H基团发生弯曲振动而产生吸收峰;1370~1450cm⁻¹区间的吸收峰是由于—CH₂和—CH₃基团中—CH的对称变形产生;1035cm⁻¹处的吸收峰是由于SiO₂基团中Si—O—Si的对称伸缩振动产生,而910cm⁻¹处的吸收峰则是由于TiO₂基团中Ti—O—Si的不对称伸缩振动产生^[6]。通过以上这些分析可以知道,样品中的SiO₂和TiO₂可以形成颗粒并分别单独形成一相,通过各自基团中的振动而产生不同的吸收峰;同时,—CH的存在也说明了复合薄膜中的CTAB不再是单独的一相,而是被聚合到了无机胶凝网络中。

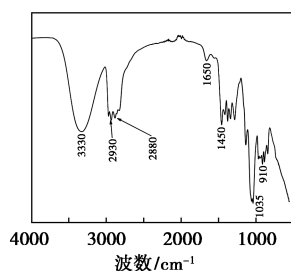


图 3 样品-3 的 FT-IR 谱图

2.4 TG-DTA 分析

样品-3 的 TG 和 DTA 曲线见图 4。由 TG 曲线可知,在 10~120℃ 之间,样品从 8744 μg 减少至 8216 μg ,失重率为 6%,质量损失是由于样品表面吸附的水分蒸发而产生的;在 120~300℃ 之间,样品的质量减少了 5656 μg ,失重率为 64.7%,根据 FT-IR 结果可知, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合薄膜中存在有机物以及有机高聚物,因此,这部分物质炭化分解,从而使样品的质量减少;在 300~450℃ 之间,失重率为 10.4%,这是由于样品中还残留的一部分碳发生氧化反应以及结合水脱离样品而产生的质量损失;在 450℃ 后,可以看出样品的质量改变较小,此时可判断样品停止发生反应。

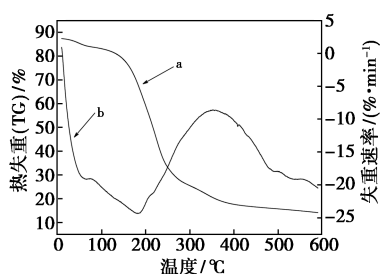


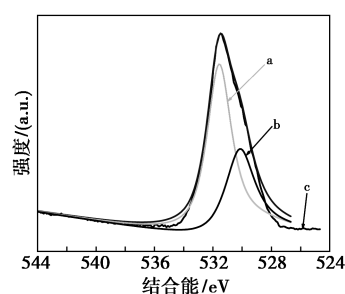
图 4 样品-3 的 TG(a) 和 DTA(b) 曲线图

由 DTA 曲线可知,在 62℃ 时出现了一个较小的吸热峰,接着在 180℃ 时又出现了一个较大的吸热峰,前一个较小的吸热峰对应于样品表面吸附水的蒸发,后一个吸热峰的形成则是为样品中有机物和有机高聚物的炭化分解储备能量;在 350℃ 时,DTA 曲线出现了一个较宽的放热峰,这就是由于脱水过程的继续进行和有机物的炭化分解而形成的;在 506 和 553℃ 时各形成了两个较小的放热峰,这说明薄膜样品中的 TiO_2 发生了晶型转变,506℃ 时由无定型转变为锐钛矿型,553℃ 时由锐钛矿型转变为金红石型。

2.5 XPS 分析

图 5 为样品-3 的 XPS 谱图。由图可知,样品中

主要含有 C、O、N、Ti 和 Si 等元素,其中, C 和 O 的含量最多。C 元素的出现是因为薄膜样品中存在一定量的有机物,这一点由之前的 FT-IR 分析可知。将薄膜样品 O_{1s} 区域进行拟合,得到了两个峰,其中,在 530.08eV 处出现的峰[即图中曲线(b)]是由于样品中存在 Ti—O 键,从而产生了一个峰,而在 531.58eV 处产生的峰[即图中曲线(a)]则是由于—OH 的存在而产生的。又由于薄膜样品中没有发现较为明显的 Si—O 键,说明薄膜样品中的 Si 元素已经基本进入了 TiO_2 的晶体中,因此,样品中也就没有单独的 SiO_2 化合物存在^[7]。

图 5 样品-3 的 O_{1s} XPS 谱图
(a、b 为拟合曲线;c 为实际曲线)

3 结论

(1) 实验中添加的正硅酸乙酯和钛酸丁酯的比例会影响到 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合薄膜的厚度及均匀性。

(2) 通过一系列表征分析,可以基本确定 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合薄膜的元素组成,即 C、O、N、Ti 和 Si 等,且 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合薄膜是一种纳米材料。

(3) 根据 FT-IR 和热分析确定了薄膜样品中含有的有机基团,主要为— CH_2 —、— CH_2 —、— CH_3 和—CH 等,同时也可得出 CTAB 在该薄膜的制备过程中同样起到了模板剂的作用;虽然制备的样品被称之为 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合薄膜,但是其中已经不含明显的 Si—O 键,主要是 Ti—O—Si 起作用,Si 元素进入到了 TiO_2 的晶体中^[8]。

参考文献

- [1] 曾其勇,郑晓峰. SiO_2 薄膜制备的现行方法综述[J]. 真空, 2009, 46(4): 36-40.
- [2] Kim S B, Hong S C. Kinetic study of photocatalytic degradation of volatile organic compound in air using thin film TiO_2 photocatalyst[J]. Appl Catal B: Environ, 2002, 35(4): 305-315.

(下转第 143 页)