

酸碱腐蚀对多孔TiO₂薄膜透光率的影响*

王云霞^{1,2}, 阎逢元¹

(1.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州, 730000; 2.中国科学院研究生院, 北京 100864)

摘 要: 配制了含不同分子量聚乙二醇的TiO₂溶胶, 采用浸渍提拉法在普通载玻片上制备了单、双层多孔TiO₂薄膜。用CA-A型接触角测量仪、SEM和UV/vis等研究了薄膜亲水性的变化、表面形貌以及酸碱腐蚀前后的光学特性。结果表明, 所制备的薄膜表面呈微孔结构, 可较长时间保持亲水性, 具有较好的透光性, 层数对透光率基本没有影响。经pH=3和pH=13的溶液浸泡60h, 薄膜的透光率未发生变化, 薄膜具有良好的耐酸碱腐蚀性。

关键词: 多孔TiO₂薄膜; 透光率; 耐腐蚀性

中图分类号: TB37, TB383

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)03-0034-03

Effect of Acid and Alkaline Corrosion on Transmittivity of Porous TiO₂ Thin Films

WANG Yun-xia^{1,2}, YAN Feng-yuan¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000 China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864)

Abstract: The porous TiO₂ thin films deposited on the surface of common glass surface were prepared from alkoxide solutions containing polyethylene glycol (PEG) by dip-coating technique. The hydrophilicity, microstructure, optic properties of the film were investigated by means of CA-A type contact angle tester, SEM and UV/vis. The results showed that the films are porous with better hydrophilicity and higher transmittivity. The number of layers of film almost has no effect on its transmittivity. The films have good corrosion resistance properties to acid and alkaline. Keeping the film in pH=3 and pH=13 solution respectively till 60 hours, the films have retained original optic properties.

Key words: porous TiO₂ thin films; transmittivity; corrosion resistance

0 引 言

光照下产生的超亲水性^[1,2]使TiO₂薄膜在实际应用方面展现出诱人的前景。薄膜的超亲水性和光催化性能可使表面具有防污、防雾、易洗、易干等特性, 利用这些特性可制造不用擦拭的汽车后视镜、防水汽和防污的幕墙玻璃和其它特殊场合下的窗口材料及抗菌的超亲水性陶瓷等。在实际中一种材料的应用不仅要具有好的功能特性, 稳定的化学、力学性能也必不可少, 材料的耐腐蚀、冲刷性以及与基底的结合情况等将直接影响其功能特性是否能够持久稳定地发挥。据报道, 多孔TiO₂薄膜具有较好的亲水性和光催化活性^[3], 但有关其耐酸碱腐蚀性能的研究尚未见报道。

试验采用溶胶-凝胶技术, 使用含不同分子量聚乙二醇的TiO₂溶胶在普通载玻片表面制备了单、双层多孔TiO₂薄膜, 考察了薄膜亲水性变化趋势, 研究了薄膜的粗糙度和在模拟酸雨和碱环境中的耐腐蚀性, 目的是为多孔TiO₂功能薄膜的实际应用提供试验参考, 扩大其应用范围。

1 试验部分

1.1 多孔TiO₂薄膜的制备

按 $V_{\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4}:V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3} = 3:12:1:1$ 的体积比例, 准确称取一定量的钛酸四正丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ·CP 溶于无水乙醇(A R)中, 搅拌 15 min, 加入三乙醇胺(A R)作抑制剂, 5 min后, 在强搅拌条件下滴加蒸馏水, 搅拌 1 h, 得到稳定、均匀、清澈透明的淡黄色溶胶, 将一定质量的分子量分别为 400、600 和 1000 聚乙二醇分别加入配制好的TiO₂溶胶中, $n_{\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4}:n_{\text{PEG}} = 200:1$, 继续搅拌 1 h,

收稿日期: 2005-03-07; 修回日期: 2005-03-16

基金项目: *国家自然科学基金重点项目(No. 50323007, No. 50432020)资助

作者简介: 王云霞(1980-), 女(汉), 山东聊城人, 硕士研究生。

静置、陈化。采用经 $V_{H_2SO_4}:V_{H_2O_2} = 7:3$ 的混合液羟基化处理,氮气吹干的洁净载玻片作基体从溶胶前驱体中采用浸渍提拉法(提拉速度为4 mm/s)制得湿膜,空气中自然干燥后,在80℃干燥5 min,重复以上操作,制得不同层数的凝胶薄膜。最后在空气气氛中经480℃恒温45 min烧结,自然冷却至室温,即得多孔TiO₂薄膜。

1.2 表征手段

使用CA-A型接触角测量仪(日本协和株式会社)检测水在薄膜表面接触角随时间的变化;Spect 50型UV/vis光谱仪(德国Analitic Jena AG公司)测量薄膜的透光率变化。在JSM-5600型低真空扫描电子显微镜(日本电子光学公司)上观测薄膜表面形貌。

1.3 酸碱腐蚀前后透光率的评价

以空白载玻片为参比,检测多孔TiO₂薄膜经pH=3和pH=13的硫酸硝酸混合液、NaOH碱溶液浸泡60 h前后透光率的变化。

2 结果和讨论

2.1 多孔TiO₂薄膜的表面形貌、亲水性

使用聚乙二醇(1000)所制备薄膜的表面SEM图像如图1所示,由图可知在热处理过程中聚乙二醇分解产生微孔状结构,并在薄膜表面均匀分布。研究还发现,随聚乙二醇分子量的增加薄膜表面的粗糙度增大,原因是聚乙二醇的分子量越大在热处理时分解产生的孔越大,从而导致粗糙度呈增大趋势。

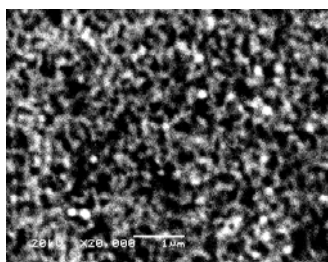


图1 多孔TiO₂薄膜的表面形貌

Fig. 1 SEM morphology of porous TiO₂ thin film

图2为普通TiO₂薄膜和使用聚乙二醇(600)制备的多孔薄膜表面与水的接触角变化曲线。对比发现,但在相同条件下,随放置时间的延长,多孔TiO₂薄膜表面与水接触角的增大速率明显比非多孔TiO₂薄膜缓慢,放置30天后,非多孔TiO₂薄膜表面与水的接触角增大到60°,而多孔薄膜表面的接触

角仅增大到18°,这说明薄膜表面微孔的存在有利于亲水性较长时间的保持^[3]。

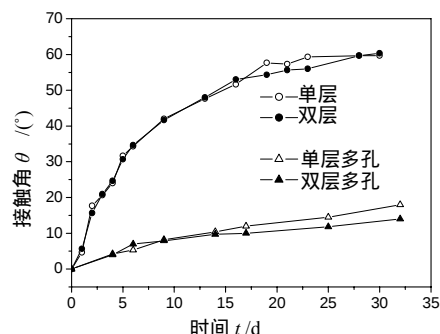


图2 多孔、非多孔TiO₂薄膜表面接触角变化曲线

Fig.2 Variation of contact angle of water on TiO₂ thin films

2.2 酸碱腐蚀前后多孔TiO₂薄膜的透光性

目前,TiO₂薄膜及其多孔、复合薄膜主要应用于建筑外墙、自清洁玻璃、陶瓷洁具及仪器窗口材料等,这些场合不仅要求薄膜具有优良的功能特性,还应在轻微酸碱腐蚀条件下保持性能稳定。因此试验根据其实际使用环境选用硫酸和少量硝酸的混合液(模拟酸雨条件)和强碱NaOH溶液对多孔薄膜进行了化学稳定性测试。

酸碱溶液浸泡前后多孔TiO₂薄膜的透光率如图3所示。使用不同分子量聚乙二醇制备的单、双层多孔薄膜在酸碱溶液浸泡腐蚀前,以空白载玻片为参比,在可见光(400~800 nm)范围内的透光率平均在80%以上,可不影响视觉效果应用于多种场合。对比各种薄膜的透光率曲线发现,多孔薄膜层数和不同分子量的聚乙二醇未对其透光率产生影响。

比较经pH=3和pH=13的混合酸液、碱液浸泡60 h前后多孔TiO₂薄膜透光率的变化曲线(图3),发现薄膜具有很好的抗酸碱腐蚀性。以空白载玻片为参比,薄膜经pH=3的硫酸、硝酸混合酸液中浸泡前后透光曲线基本重合,透光率未发生变化,说明该薄膜可不受弱酸性气氛、酸雨(pH<5.65)等环境的影响应用于仪器窗口及建筑玻璃等。与酸液浸泡腐蚀前后薄膜透光率变化相比较,经pH=13的NaOH强碱液腐蚀后透光率曲线变化略大,最高透光率位置出现了少许红移,但平均透光率没有明显变化,原因有待做进一步的分析。由试验结果也可推断出在一些弱碱性气氛中薄膜仍可保持透光性不变,不影响其正常发挥作用。

