

分类号_____密级_____
UDC_____编号 B978004417

中国科学院
博士学位研究生学位论文

光助溶胶-凝胶法制备二氧化钛光功能薄膜的
研究

管自生

指导教师 姚建年 研究员
中国科学院感光化学研究所
北京大屯路甲3号, 100101

申请学位级别 博 士 学科专业名称 物理化学
论文提交日期 2000.06.15 论文答辩日期 2000.06.27
学位授予单位名称 中国科学院感光化学研究所

答辩委员会主席_____

评阅人_____

2000 年 6月 15日

分类号_____密级_____
UDC_____编号B978004417

DF46/01

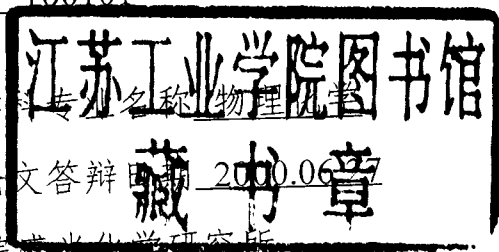
中国科学院
博士学位研究生学位论文

光助溶胶-凝胶法制备二氧化钛光功能薄膜的
研究

管自生

指导教师 姚建年 研究员
中国科学院感光化学研究所
北京大屯路甲3号, 100101

申请学位级别 博 士 学科专业名称 物理化学
论文提交日期 2000.06.15 论文答辩日期 2000.06.27
学位授予单位名称 中国科学院感光化学研究所



答辩委员会主席_____

评阅人_____

2000 年 6 月 15 日

A Study of Photo-functional Films Prepared by Photo-assisted Sol-gel Processes

Guan Zi-Sheng (Physical Chemistry)

Directed by

Professor Jian-Nian Yao

This dissertation is submitted to apply for a Ph. D. degree, which was carried out in the Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences. All the work was completed in 5 years from Sept. 1995 and May. 2000.

June 2000

摘 要

TiO₂ 纳米粒子具有优异的光电性质, 在光电子器件、环境净化与保护等方面被广泛应用和研究。因此, TiO₂ 纳米粒子的制备及其性质一直是人们研究的课题。

本文首次采用光助调控溶胶-凝胶法(P-TSG), 制备了具有显著结构特点和功能优点的 TiO₂ 纳米粒子粉末及薄膜。应用紫外可见吸收光谱(UV-Vis)、电子顺磁自旋共振谱(ESR)、动态光散射(DLS)研究了光辐射对钛溶胶-凝胶微结构的影响机理。X-射线衍射(XRD)、高分辨电镜(HRTEM)、拉曼光谱(Raman)、红外(IR)光谱等手段研究了光助法制备的 TiO₂ 粉末和薄膜的结构。测定了光助法制备的钛溶胶-凝胶转化为 TiO₂ 纳米粒子的光催化活性、薄膜的光致亲水性及其它特性。具体研究内容和结果如下:

1. 以钛酸四丁酯为起始原料, 在 500w 高压汞灯光辐射下用盐酸催化水解制备钛溶胶-凝胶。在光照反应过程中, TSG 在 400-800 nm 的吸收下降, 吸收带边蓝移。动态光散射(DLS)测定结果表明光助 TSG 比传统方法所制备的 TSG 粒径要小且分布更均匀。在光辐射的过程中观察到了 TSG 光致变蓝紫色的现象, ESR 测定结果表明变色 TSG 中存在大量三价态钛。综合 UV-Vis、DLS、ESR 测定的结果表明钛酸四丁酯在紫外光照下水解、缩聚的过程中, 可能发生下列竞争反应: 其一, Ti-O-Ti 键的生成反应; 其二, 光激发促使 $\equiv\text{Ti-OR}$ 中有机基团脱落发生胶体粒子之间或内部致密化反应而提高了 TSG 胶体粒子的晶化程度, 通过上述反应, 粒径收缩减小, 使得胶体粒子变得更加致密, 因此其吸收光谱下降, 吸收带边蓝移; 其三, Ti-O-Ti 键在高能光子激发而断裂形成三价态钛, 通过键裂和氧气参与氧化反应使胶体粒子发生结构重排而生成具有新结构特点的 TSG。将该胶体体系担载在碳膜上, TEM 的形貌观察结果表明光辐射的钛溶胶-凝胶制备的 TiO₂ 为分布均匀的球形纳米粒子。HRTEM 高分辨像结果表明这些 TiO₂ 纳米粒子已高度晶化, 且以单晶为主。用电吹风鼓入空气的法将光助钛溶胶-凝胶溶液转化为粉末, XRD 衍射结果表明该粉末为锐钛矿型 TiO₂。综合上述结果, 光助溶胶-凝胶可以实现低温制备高度晶化的 TiO₂ 纳米粒子。将 TiO₂ 粉末在 723 K 烧结后其微结构与烧结前有明显的差异,

烧结前粉末由锐钛矿型 TiO_2 组成, 烧结后由锐钛矿型为主并含有微量的板钛矿和金红石。而且烧结后, TiO_2 粉末的 Raman 峰位和 XRD 不同晶面的衍射强度发生了明显的变化。

2. 我们选用 Rhodamine B (RB) 溶液为目标物考查了 P-TSG 担载在玻璃基板和的确良布上转化为 TiO_2 纳米粒子的催化活性。对 RB 的降解的结果表明 P-TSG 担载在玻璃基板上不需要烧结而具有良好的光催化活性, 而且比其 723 K 烧结后的催化活性高。同样担载在的确良布上也具有良好的光催化活性且与 P-25 TiO_2 粉末催化活性差不多。Raman 光谱测定表明 P-TSG 担载在玻璃和的确良布基底上不用热处理已经转化为锐钛矿型的 TiO_2 。

3. 以钛酸四丁酯为起始原料用盐酸催化水解制备传统的 TSG, 然后应用旋涂法在玻璃基板上制备 SG- TiO_2 薄膜, 该薄膜在高湿度环境下用 500 W 高压汞灯辐射其在可见光区透光率迅速下降, 同时薄膜的硬度提高。IR 研究表明初始的薄膜含有大量的羟基和残留未水解的有机基团, 在高湿度环境下光辐射促使薄膜的羟基、有机基团脱落和 Ti-O-Ti 生成, 从而使表面硬度显著提高。未经烧结的 SG- TiO_2 薄膜在 500 W 高压汞灯辐射下, 薄膜的亲水性能提高, 水分子与表面的接触角可达到 10° 左右。经过在高湿度下光辐射预处理的 TSG 薄膜, 经 723 K 烧结后光致高度亲水速度与未经预处理薄膜的速度相比得到显著提高。

4. 在制备 TSG 的过程中通过加入平均粒径为 6.8 nm 的 TiO_2 粉末并在 500 W 高压汞灯辐射下得到的 TSG 能够制备具有多种功能性质(性能稳定、快速达到高度亲水性以及彩色化)的 TiO_2 薄膜。超细 TiO_2 纳米粒子的加入量, 盐酸和水的用量以及光照时间对 TSG 的性质都有显著的影响。具体表征了彩色化 TiO_2 薄膜的功能特性和结构特性, 即测定了在黑色背底下显黄色和蓝色两种样品的吸收特性, 考查两种样品的光致亲水性和光催化活性。结果表明黄色样品具有增透蓝光和蓝色样品具有增透黄光的特性, 蓝色样品具有在光照下快速达到高度亲水性和高催化活性的特征。XPS 测定结果表明蓝色样品表面桥氧和表面羟基氧含量高。XRD 和 Raman 测定其微观结构表明二者都以锐钛矿晶型为主, 蓝色样品还含有微量的金红石和板钛矿晶型。

Abstract

TiO₂ are extensively applied to photoelectric devices, purification or protection of environment because of their excellent photoelectric characteristics. Many workers have been studying in this filed.

This dissertation firstly reported a novel method of preparation of titanic sol-gel by photo-assisted titanic sol-gel (P-TSG) process. We prepared TiO₂ powders and films by the photo-assisted titanic sol-gel, which present some configurational characteristics and functional merits. The mechanism of irradiation effect on titanic sol-gel was studied by UV-Vis absorption spectra (UV-Vis), Electronic Spin Resonance Spectra (ESR) and Dynamic Light Scattering (DLS). The structure of TiO₂ powders and film was detected by X-ray diffraction (XRD), High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM), Raman spectra (Raman) and Infra-red spectra (IR). It's been valued the photocatalytic activities, photo-induced hydrophilicity and other characteristics of photo-assisted TiO₂. The details are as follows.

The P-TSG was prepared by modified sol-gel technologies. Tetrabutoxide titanate (Ti(OC₄H₉)₄) used as starting materials was catalytic hydrolyzed by hydrochloric acid and irradiated with a 500-W high pressure mercury lamp. The absorption of titanic sol-gel decreased at 400-800 nm and absorption band edge was blue-shifted with irradiation. The results of dynamic light scattering showed that the size of P-TSG particles tends to uniformly disperse.

The photochromism of titanic sol-gel, which could turn blue-purple, was observed during the processes of irradiation. The results of Electron Spin Resonance spectra indicated that many Ti³⁺ existed in the blue-purple titanic sol-gel. In a conclusion from the results of UV-Vis, DLS an ESR, the following competitive reactions probably had happened during the hydrolysis and condensation with irradiation: (1) The bonds of Ti-O-Ti are formed. (2) Further condensation reaction was happened by the light-induced organic group breaking off in the titanic sol-gel. According to above reactions, the crystallization of titanic sol-gel particles was improved and particle size decreased, which brought about the decreasing of its absorption and blue-shift of its absorption band edge. (3) The bonds of Ti-O-Ti were

cleaved to form Ti^{3+} and caused the rearrangement reactions of titanic sol-gel to form a novel titanic sol-gel with the oxidization of Ti^{3+} by O_2 .

The morphology results of TEM showed that the titania particles are spheric and homogeneous, and the image of HRTEM showed that the photo-assisted titania was highly crystallized and presented single crystal form.

The results of XRD showed that TiO_2 powders prepared by drying the photo-assisted titanic sol-gel with an electric blower were highly crystallized anatase TiO_2 . The photo-assisted titanic sol-gel method is able to prepare the highly crystallized TiO_2 at low temperature. After 723 K heat treatment, TiO_2 powders showed some structural change. TiO_2 powders consist of only anatase before annealing and except minority of rutile and brookite formed after annealing. The Raman shifts and the intensity of diffraction of TiO_2 powder were changed by 723 K annealing treatment.

Photocatalytic activity of TiO_2 placed on dacron and glass substrates was evaluated by photodegradation of Rhodamine B in aqueous solution. The results indicated that the TiO_2 -glass sample without annealing not only had good photocatalytic activity but also showed higher photocatalytic activity than that of the TiO_2 -glass sample which was annealed at 723 K treatment. The TiO_2 -dacron sample also existed good photocatalytic activity and it's almost the same photoactivity as P-25 TiO_2 powder. The results of Raman spectra showed that photo-assisted titanic sol-gel, which was coated on glass or dacron, had transformed into anatase particles.

The transmission of the spin-coated SG- TiO_2 film, which was prepared by the conventional method of hydrochloric acid catalyzed hydrolysis of $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, decreased with in the visible region and the hardness of SG- TiO_2 film increased with irradiation using a 500-W high pressure mercury lamp in the high humid environment. The results of infra-red spectra not only indicated that the as-prepared SG- TiO_2 film contained large quantity of hydroxy and residual organic groups, but also showed that the irradiation induced the OH and the organic groups to break off and thus enhanced the forming of Ti-O-Ti bonds in the high humid environment. Therefore, the hardness of SG- TiO_2 film was improved. The water contact angel of the SG- TiO_2 film approximately decrease to 10° after the irradiation with a 500-W high pressure mercury lamp in the high humid environment. The rate of photo-induced highly hydrophilicity of SG- TiO_2 film, which was pre-treated with the irradiation of a 500-W high pressure mercury lamp in the high humid environment

and then annealed at 723 K, was obviously improved.

The titanatic sol-gel prepared by adding 6.8-nm TiO_2 powders and followed by irradiation with a 500-W high pressure mercury lamp was able to coat particular TiO_2 films, which contain good performance, such as highly stability, quickly obtaining highly hydrophilicity after irradiation and showing different color. We studied the effects of the quantity of added TiO_2 , hydrochloric acid, water and the irradiation time. The properties of TiO_2 films were controlled by the quantity of TiO_2 , hydrochloric acid, water and the irradiation time.

We discussed in detail the textural and functional characteristics of the colorful TiO_2 films, such as the absorption characteristics, photo-induced hydrophilicity and photocatalytic activity of the yellow and blue sample, of which the color was observed on the black background, were measured. The results showed that the yellow sample enhanced the transmission of blue light while the blue sample enhanced the transmission of yellow light. The blue sample was able to quickly become highly hydrophilicity with ultraviolet irradiation and showed highly photocatalytic activity. The results of X-ray photoelectron spectra showed that the content of the bridge oxygen and hydroxy oxygen was high in the blue sample. The results of XRD and Raman spectra indicated that anatase TiO_2 predominated in the blue sample and minor rutile and brookite TiO_2 also existed.

目 录

中文摘要	i
英文摘要	iii
第一章 文献综述及课题设想	1
§ 1.1 TiO_2 半导体的研究现状概.....	1
§ 1.2 TiO_2 的晶格结构.....	8
§ 1.3 溶胶-凝胶法制备 TiO_2 纳米粒子的特点及现状.....	11
§ 1.4 课题的引入和研究设想.....	14
第二章 光助钛溶胶-凝胶法制备 TiO_2 纳米粒子的结构 和光催化特性.....	24
§ 2.1 光助钛溶胶-凝胶法制备 TiO_2 纳米粒子的结构特性.....	24
§ 2.2 光助钛溶胶-凝胶法制备 TiO_2 纳米粒子膜的光催化特性.....	33
§ 2.3 钛溶胶-凝胶(TSG)制备条件对 TiO_2 纳米粒子结构 和催化活性的影响.....	45
§ 2.4 小结.....	51
第三章 光辐射对钛溶胶-凝胶生长影响的机理研究	55
§ 3.1 强酸条件下紫外光照对钛溶胶-凝胶(TSG)生长的影响.....	55
§ 3.2 紫外光照对钛凝胶的影响.....	63
§ 3.3 光辐射诱导钛溶胶-凝胶生长机理.....	68

§ 3.4 小结.....	71
第四章 高湿度下光辐射对 TSG 薄膜的影响.....	73
§ 4.1 光致亲水薄膜研究现状简介.....	73
§ 4.2 实验部分.....	74
§ 4.3 TSG 薄膜的透光率、硬度和亲水性能.....	75
§ 4.4 高湿度下光辐射 TSG 薄膜的微结构变化.....	78
§ 4.5 高温烧结后 TiO_2 薄膜的光致亲水性能.....	80
§ 4.6 高湿度下光辐射作用机理及 TiO_2 薄膜的光致亲水原理.....	81
§ 4.7 亲水性薄膜的吸附性及其光催化特性.....	83
§ 4.8 小结.....	86
第五章 加入二氧化钛纳晶光助法制备 TiO_2 薄膜的特性.....	89
§ 5.1 简介.....	89
§ 5.2 几种具有独特性质的 TSG 薄膜的制备.....	89
§ 5.3 自然光源光诱导玻璃陶瓷基 TiO_2 薄膜的亲水状况.....	104
§ 5.4 加入 TiO_2 纳米粒子并光照对制备 TSG 的影响机制.....	105
§ 5.5 加入 TiO_2 纳晶并在光辐射条件下制备 TSG 的意义.....	107
§ 5.6 小结.....	109
附 录	
附 1. 博士期间发表的论文及申请的专利.....	111
附 2. 致 谢.....	113

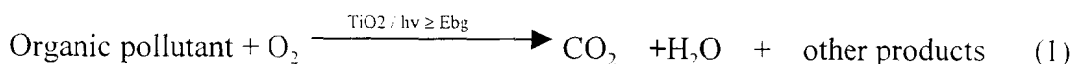
第一章 文献综述及课题设想

§ 1.1 TiO₂ 半导体的研究现状概述

TiO₂ 半导体纳米粒子具有优异的光电性质, 无论是理论还是应用方面都是国内外广大工作者的研究对象。在光电转换、光催化净化水和空气以及自洁多功能表面方面具有优异的性能, 为解决能源危机、环境危机和开辟多功能表面材料等方面展露出广阔的应用前景。

1.1.1 TiO₂ 半导体光催化氧化有机物的研究概述

1983 年 Ollis 等人^[1, 2]第一次报道在 TiO₂ 敏化的体系中发现了卤化有机物如三氯乙烯、二氯甲烷等的光致矿化现象以来, 应用 TiO₂ 纳米粒子光催化降解有机物来治理环境污染成为半导体光催化研究中最活跃领域^[3-17]。n 型 TiO₂ 纳米粒子在波长小于 385 nm 光波照射下, 形成空穴-电子对, 光生空穴具有强的氧化能力, 能氧化所有的有机污染物, 如下面公式(1)所示:



Hoffmann 等人由激光闪光光解测量结果^[18, 19]提出了 TiO₂ 多相光催化的一般机理:

1. 初级过程及其特征时间

(1) 光生载流子的生成



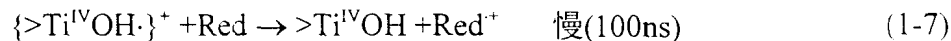
(2) 载流子捕获



(3) 载流子复合



(4)界面电荷转移



以上各式中, $>TiOH$ 为 TiO_2 表面羟基, e_{cb}^- 为导带电子, e_{tr}^- 为被深阱捕获的导带电子; h_{vb}^+ 是价带空穴, Red 是电子给体(还原剂); Ox 是电子受体(氧化剂); $\{>Ti^{IV}OH\}^+$ 是表面捕获的价带空穴(即表面羟基自由基); 而 $\{>Ti^{III}OH\}$ 是表面捕获的导带电子。式(1-3)的动态平衡表示在导带以下的浅阱对导带电子的可逆捕获, 被捕获的电子在室温下能跃迁回到导带。其中 $E_{cb}(TiO_2) = -0.5 \text{ V}$, $E_{vb}(TiO_2) = 2.7 \text{ V}^{[20]}$, TiO_2 的带隙 $E_g(TiO_2) = 3.2 \text{ eV}$ 。在光催化反应中, 氧化反应通过表面羟基自由基间接氧化和空穴直接氧化来完成。

大量的实验事实证明, 半导体光催化不仅能够清除水中和空气中的各种有机污染物(烷烃、烯烃、脂肪醇、脂肪酸、酚类、各种简单芳香化合物及相应卤代物、染料、表面活性剂、除草剂、杀虫剂等)^[6-17]并将无机污染物转化为无毒形式(既可从水溶液中沉积 Pt^{+} 、 Au^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Cr^{+} 等贵金属, 还可以将氰化物、亚硝酸盐等转化为无毒形式)^[21-28], 还可以用于除菌^[29-32], 杀死癌细胞^[33]等。

目前, 用于处理废水和净化空气的半导体光催化研究主要包含以下几个方面:

(1) 寻找和开发高活性催化剂: 通过表面修饰和改性^[34-36]、金属离子掺杂^[37-40]以及制备各种复合氧化物半导体催化剂^[41-43]等方法, 寻求高活性的光催化剂。

半导体催化剂的表面修饰可以有如下三种作用: a. 捕获光生电子促进电荷分离从而提高光催化效率; b. 扩展波长吸收范围(如: 宽带半导体在可见光下可以被激发, 提高可见光的利用率); c. 改变催化剂的选择性和特殊产物的产率。常用的修饰方法有表面螯合、表面衍生化、表面金属沉积以及选择性晶格掺杂等。

催化剂表面负载金属粒子可以提高光催化的效率的现象最早是在 Pt/TiO_2 光催化分解 H_2O 的实验中被观察到的^[44-46]。当光照射到催化剂表面后, 光生电子

转移到金属粒子上,从而阻止了光生电子-空穴的复合,使得光生空穴自由地扩散到催化剂表面,发生光氧化有机物的反应。催化剂表面的金属粒子的含量与催化效率有关,优化催化剂表面金属粒子含量可获得较高催化活性^[99]。

金属离子掺杂对 TiO_2 光催化性能的影响是半导体改性中引人注目的研究领域。在光催化还原 N_2 和甲基紫的反应中已经发现 Fe^{3+} 掺杂可以提高反应的量子效率^[47-50],但是在降解苯酚的反应中 Fe^{3+} 却未带来催化活性的改变^[49,50]。同时在掺杂 Fe^{3+} 和 V^{4+} 的 TiO_2 中检测到了 Ti^{3+} 的 ESR 信号的增强^[51],证明了 Fe^{3+} 和 V^{4+} 能够抑制电子-空穴对的复合,从而提高 TiO_2 粒子界面电荷转移的效率并因此改善了催化剂的性能。而 Pichat 等人^[52]认为掺杂三价和五价正离子实际上不利于 TiO_2 的光催化活性提高。而量子尺寸 TiO_2 颗粒则在 Fe(III) , Mo(V) , Ru(III) , Os(III) , Re(V) , V(IV) 和 Rh(III) 掺杂(原子比 0.5%)后,都表现出了显著增强的光催化特性^[53,54]。最近的研究表明,这种掺杂与 TiO_2 颗粒的粒径直接相关^[55],粒径不同,最佳掺杂量也不同,当颗粒的粒径超过 20 nm 时,掺杂将降低催化剂的活性。

另外,一定量金属离子掺杂还可以使 TiO_2 具有可见光催化活性^[56,57],在 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 掺杂体系都发现了可见光催化活性。 TiO_2 作为一种宽带半导体,光催化活性高,具有良好的化学稳定性及耐光腐蚀性,是比较理想的光催化剂,几乎可以氧化所有的有机基团,而且至今尚未发现 TiO_2 对人类有危害作用。因此,它是光催化降解水中有机、无机污染物质最受重视的光催化剂之一。

制备复合半导体光催化剂是提高光催化效率的有效方法。因为它不仅促进了电荷分离,而且扩展了激发光的能量范围^[46,58]。如在 TiO_2/CdS 复合催化剂的光激发过程^[43,59]中,根据它的能带模型,太阳光的能量足以激发 CdS 价带电子跃迁到导带,产生的光生空穴保留在它的价带而光生电子转移到 TiO_2 的导带。光生电子的这一转移促进了电荷的有效分离。分离的光生电子和空穴能在表面自由扩散而被反应底物捕获,从而提高了光催化的量子产率。这一结果表明能级匹配的复合半导体催化剂通过电荷分离能更有效地发挥光催化作用。

(2) 详细探讨各种外在反应条件对催化剂光催化活性的影响^[60-62],如:光强度、污染物浓度、温度、pH 值、催化剂用量以及添加剂(H_2O_2 、 O_2)等的影响,以优化光催化的反应条件。

(3) 利用各种现代分析技术深入研究光催化反应机理和相关动力学^[63-71],

如：催化剂表面性质与表面吸附质的关系、催化剂的光生电子过程及界面光生电荷转移、污染物降解机理等。

(4) 将光化学和电化学相结合，利用光电催化技术降解有机物^[78-81]。

(5) 制备高活性固定化催化剂^[82-89]。

目前对 TiO_2 的研究多为粉末材料，因为粉末悬浮体系更接近均相反应，但是从实际应用的角度考虑，其缺点是分离困难、易凝聚、不适应于流动循环体系。为了易于分离，Zhao 等人^[90]将 TiO_2 纳米粒子固定在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 氧化物上，利用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的磁性在外加磁场下使粉末与液体分离获得了良好的效果。同样对空气的净化处理必需对 TiO_2 纳米粒子固定化，因此需要将催化剂担载到一定的载体上以解决这一问题。

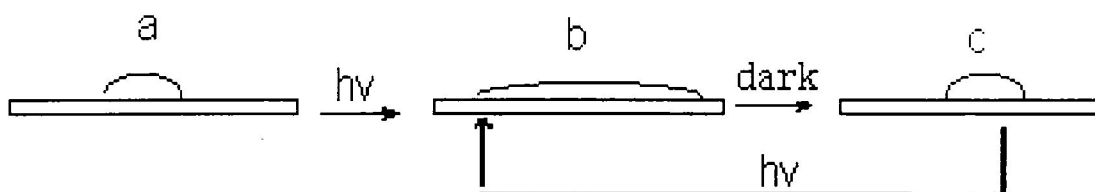
现在常用的固定方法可以分为两类：一是将已经制备好的粉末型催化剂固定在粘结剂载体上^[82,83,91]，但这种方法得到的催化剂常常附着性差，易脱落；另一方面部分纳米粒子陷入载体里降低了表面积从而降低了 TiO_2 纳米粒子的光催化活性；二是直接进行担载催化剂的制备和合成^[83,92-94]，如等离子溅射^[95]等；尤其应用液相反应制备 TiO_2 粒子前驱体然后涂布在基材上烧结成膜催化剂是目前固定催化剂研究最广泛的方法之一^[96-100]。但是蒸镀法和等离子溅射方法需要昂贵的设备和难于制备大量的样品而受到许多限制。液相合成(前驱体-担载-烧结)固定法需要耐温的基材如玻璃、陶瓷等，使其担载在不耐温的材料上如纺织品、塑料薄膜等受到限制，而且在单位体积内容纳的 TiO_2 纳米粒子有限。

另外，沸石担载 TiO_2 光催化剂是近几年新兴的研究领域^[101-107]，目前已经取得了一些较好的研究成果。

1.1.2 TiO_2 薄膜光致亲水性研究现状

通常认为当水分子与表面的接触角大于 90° 时该表面为疏水性表面；当水分子与表面的接触角小于 90° 时该表面为亲水性表面；当水分子与表面的接触角趋于 0° 时该表面为高度水性表面或称为超亲水表面。洁净的 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 表面为超亲水性表面，但吸附了空气中的水分子和其它杂质后亲水性能下降。PCT 专利^[108]首次报道了 TiO_2 表面在紫外光激发后，表面亲水性能增加，水与

表面的接触角下降。在空气中放置其亲水性能又下降，接触角增大，但是在紫外光激发下接触角又下降，如示意图 1 所示。当水分子与表面的接触角在 20° 以下时，表面吸附的尘埃等污染物很容易擦洗掉；当水与表面的接触角为 15° 以下时， $1.5\ \mu\text{L}$ 小水滴便能迅速地在表面流淌，利用这一特性，雨水可自动清洗户外物体的表面，达到表面自洁的目的。图 2 为高度亲水 TiO_2 表面的自洁实验。让担载有 TiO_2 薄膜的玻璃样品吸附一层空气中的尘土，然后悬挂在室外让太阳光照射，使表面与水的接触角为 0° ，用微量注射器挤出 $2.0\ \mu\text{L}$ 水滴接触到表面，水滴在表面铺展开的同时迅速流下(如图 2 所示)，流下时洗掉表面的尘土面积约为 $1.5 \times 5\ \text{cm}^2$ ，而同样的玻璃表面 $2.0\ \mu\text{L}$ 水滴只能以一个小水珠吸附在表面上。



a. TiO_2 薄膜的初始接触角, b. 紫外光照后的接触角 c. 在暗处放置后的接触角

图 1. 光诱导 TiO_2 表面的亲水性能变化示意图

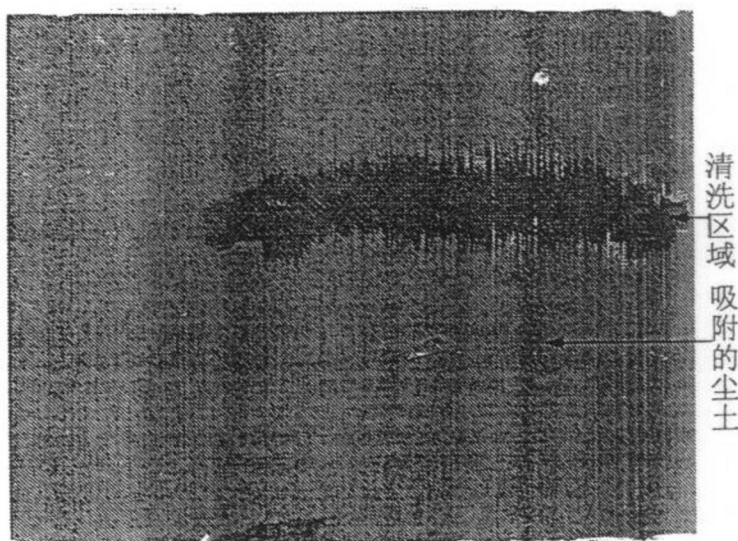


图 2 $2.0\ \mu\text{L}$ 水滴洗掉高度亲水 TiO_2 表面尘土的面积

当表面与水的接触角为 10° 以下时, 能防止水分子在表面的局部聚集成小雾滴, 具有显著的防雾功能。图 3 为水与表面的接触角达到 0° 的 TiO_2 表面的防雾性能实验结果。图 3a 为样品在 800 nm 处的透光率, 约为 78% 。用 100 mL 的烧杯盛装 85°C 的热水, 然后将超亲水化的 TiO_2 表面置于热水蒸汽上停留 5 s , 迅速在紫外可见光谱测定其透光率的变化, 其中测透过率的波长固定在 800 nm , 结果见图 3b, 薄膜的透光率没有下降(增高的透过率为水分子在表面形成水膜后增透作用的结果)。同样条件下, 将玻璃样品置于 85°C 的热水上, 停留 5 s 后, 迅速测其透光率(结果见图 3c), 薄膜的透过率严重下降(由 78% 下降到 43% 左右)。从图中可以看出, 超亲水化的涂层具有优异的防雾功能, 而非超亲水化的表面在浓水蒸汽下, 由于表面形成了一层小雾滴使透光率严重下降。

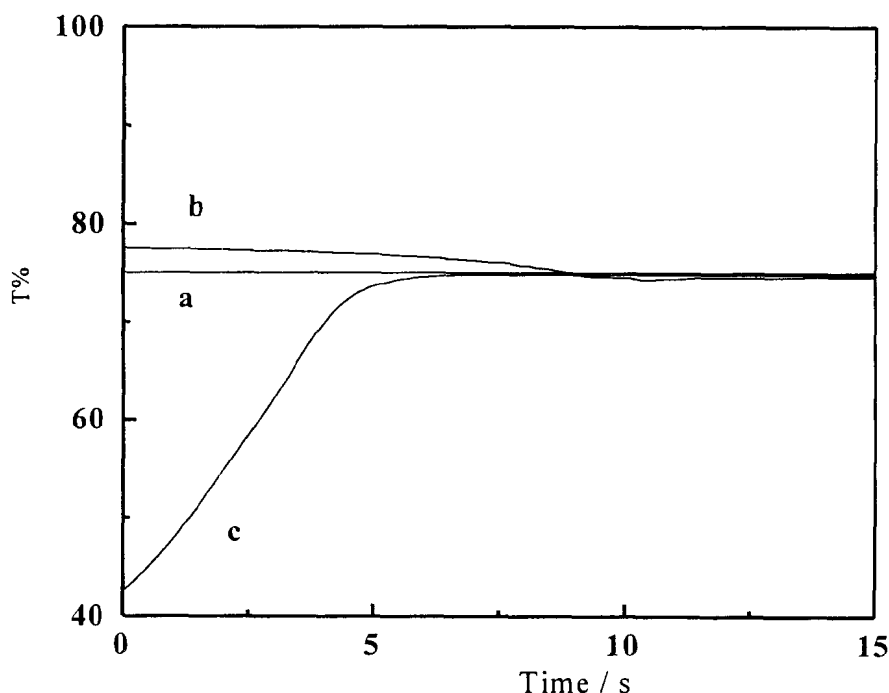


图 3. 高度亲水的 TiO_2 薄膜防雾功能实验

制备和研究亲水多功能的 TiO_2 薄膜材料立刻引起广大科研工作者的兴

趣。Wang 等人^[109]在《Nature》杂志首次报道了光诱导 TiO_2 表面亲水与亲油二元协同效应，为认识光诱导半导体纳米粒子的表面性质提出了新的研究课题。他们认为光照 TiO_2 表面形成氧缺陷，使二氧化钛薄膜表面的 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} ，在 Ti^{3+} 的周围形成了亲水区域。许多这样的区域组成亲水薄膜，宏观上表现为水在表面迅速铺展开的现象^[109, 110]。

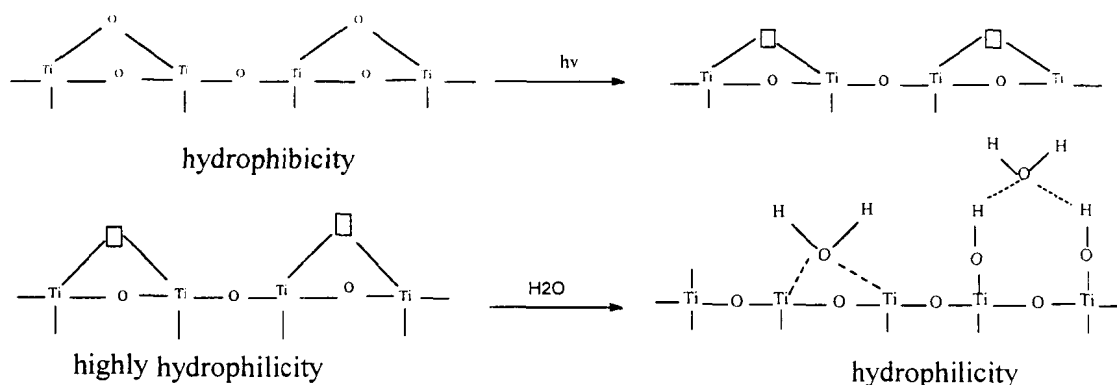


图 4. 光致 TiO_2 表面亲水原理示意图

因此，光照使二氧化钛的表面产生大量的氧缺陷，形成高度活化的表面。在高度亲水化的表面上 H_2O 能迅速与表面 Ti^{3+} 结合成 $\text{Ti}-\text{OH}$ 键，促使水分子迅速铺展开，阻止水分子在表面的局部凝结而具有防雾功能。

由于调控表面的亲水性研究是近几年发展起来的方向，许多方面有待进一步研究。目前人们在积极探索光诱导表面亲水的机理及表面功能特性的开发，除 TiO_2 外，其它化合物 ZnO 、 SrTiO_3 的光诱导亲水性能的研究也在逐渐展开^[111, 112]。

1.1.3 TiO_2 纳米粒子在其它领域的研究

1 光解水

1972 年，Fujishima 和 Honda 在 TiO_2 半导体单晶电极上发现水的光解反应^[113]，引发了多相半导体光催化的研究，并掀起了光催化分解水以解决能源危机的热潮^[114, 115]。但是由于光腐蚀电极和 TiO_2 半导体的价带和导带位置与水的