

# 聚乙二醇含量对纳米 $\text{TiO}_2$ 多孔 薄膜性质的影响\*

步绍静 靳正国<sup>†</sup> 刘晓新 杨立荣 程志捷

(先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津大学材料学院, 天津 300072)

**摘要:** 以钛酸丁酯为无机原料、二乙醇胺作稳定剂, 加入聚乙二醇(PEG)作模板制备前驱体溶胶, 通过溶胶-凝胶工艺和浸渍提拉技术在玻璃基片上制备了孔径在 10~1000nm 范围内可调的纳米  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜. 通过 ESEM, AFM, UV-VIS,  $\text{N}_2$  吸附, XPS 和 XRD 等测试手段研究了 PEG(1000) 的加入量对薄膜结构及性能的影响. 结果表明, 当 100mL 溶胶中 PEG 的加入量在 4.0g 左右时, 可以得到三维扩展的多孔结构, 孔的形状规则且分布均匀, 孔径为 200~500nm, 薄膜比表面积可达  $76.1\text{m}^2/\text{g}$ , 而过多的 PEG 加入量反而导致薄膜性能下降.

**关键词:** 纳米  $\text{TiO}_2$ ; 多孔薄膜; 聚乙二醇; 溶胶-凝胶法

EEACC: 0520J

中图分类号: TQ174 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2005)02-0329-06

## 1 引言

氧化钛薄膜由于具有优异的光、电及化学性能而被广泛应用于光催化<sup>[1]</sup>、电致变色<sup>[2]</sup>、氧敏器件<sup>[3]</sup>、锂嵌入电池<sup>[4]</sup>和太阳能电池<sup>[5,6]</sup>等领域. 近年来, 具有高比表面积的多孔纳米晶氧化钛薄膜以其崭新的光电化学行为受到人们的广泛关注. 在薄膜的制备方面, 溶胶-凝胶工艺具有设备简单, 操作方便且可实现大面积制膜等优点, 因而得到普遍应用<sup>[7,8]</sup>.

在硅基多孔材料的研究中, 人们发现在溶胶中加入有机聚合物是获得氧化物多孔结构的一种有效方法, 同时通过调节醇盐、溶剂和聚合物之间的比例可以控制孔的尺寸及分布<sup>[9]</sup>. 然而由于钛盐具有强烈的水解趋势, 并且热处理过程中  $\text{TiO}_2$  的晶化容易引起孔结构的塌陷, 因此许多情况下得到的  $\text{TiO}_2$  多孔材料不够稳定. 本文以钛酸丁酯为原料, 加入聚乙二醇(PEG)作模板剂, 制备了纳米  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜, 并探讨了 PEG 加入量对薄膜结构及性能的影响.

## 2 实验

### 2.1 试剂

钛酸丁酯( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ), 分子量 340.35, 化学纯; 二乙醇胺( $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ), 分子量 105.14, 分析纯; 聚乙二醇( $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ), 分子量为 1000, 化学纯, 简记作 PEG(polyethylene glycol); 无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), 分子量 46.07, 分析纯.

### 2.2 实验过程

将衬底玻璃基片分别在 10mol/L 稀硝酸、丙酮、去离子水和无水乙醇中超声清洗 30min, 干燥后备用.

钛溶胶的制备在室温下进行: 将 8.68mL 钛酸丁酯加入到一定量的无水乙醇中, 强力搅拌. 为抑制钛酸丁酯的强烈水解, 加入 4.9mL 二乙醇胺作为稳定剂. 然后将水和乙醇的混合溶液缓慢滴加到上述溶液中, 搅拌 1h. 之后再分别加入不同量 PEG

\*天津市重点基础研究资助项目(批准号:F103004)

步绍静 女, 1978 年出生, 博士研究生, 研究方向为能源材料.

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: zhgjin@tju.edu.cn

2004-02-06 收到, 2004-04-05 定稿

(1000),继续搅拌 2h,得到黄色透明稳定的溶胶.

将清洗好的玻璃基片缓慢浸入溶胶中,静置一段时间,以一定速度垂直向上提拉基片.湿膜在 100 °C 下干燥 5min,再进行下一次拉膜.将干燥后的薄膜样品放入电阻炉中,缓慢升温至 550 °C,保温 1h,自然冷却至室温,制得纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜样品.

### 2.3 性能表征

采用 XL-30 ESEM 型环境扫描电子显微镜进行薄膜表面形貌的观察.采用美国 DI 公司 Nanoscope 3A 型原子力显微镜 (AFM) 对薄膜表面进行三维尺度的观察.采用 DU-8B UV-VIS 紫外-可见分光光度计测量薄膜的光透过率.利用乌氏粘度计 (1.0) 测量 30 °C 下溶胶的粘度.采用美国 VEECO 公司 DEKTA K6M 型表面形貌扫描仪进行

薄膜厚度的测量.采用美国 Quantachrome 公司 Nova 2000 全自动比表面积分析仪测定薄膜比表面积.采用 PHILIPS 公司 1600 型 ESCA MULTIPLE X 光电子能谱仪分析薄膜中元素的化学态.通过日本理学 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪分析 TiO<sub>2</sub> 的晶型.

## 3 结果与讨论

### 3.1 薄膜的表面形貌

溶胶中 PEG 的加入量对薄膜的孔结构有很大影响.图 1 为添加不同量 PEG 所得 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌.从图中可以看出,不加入 PEG 的溶胶制备的薄膜表面非常平整,无气孔.当把 1.0g PEG 加入

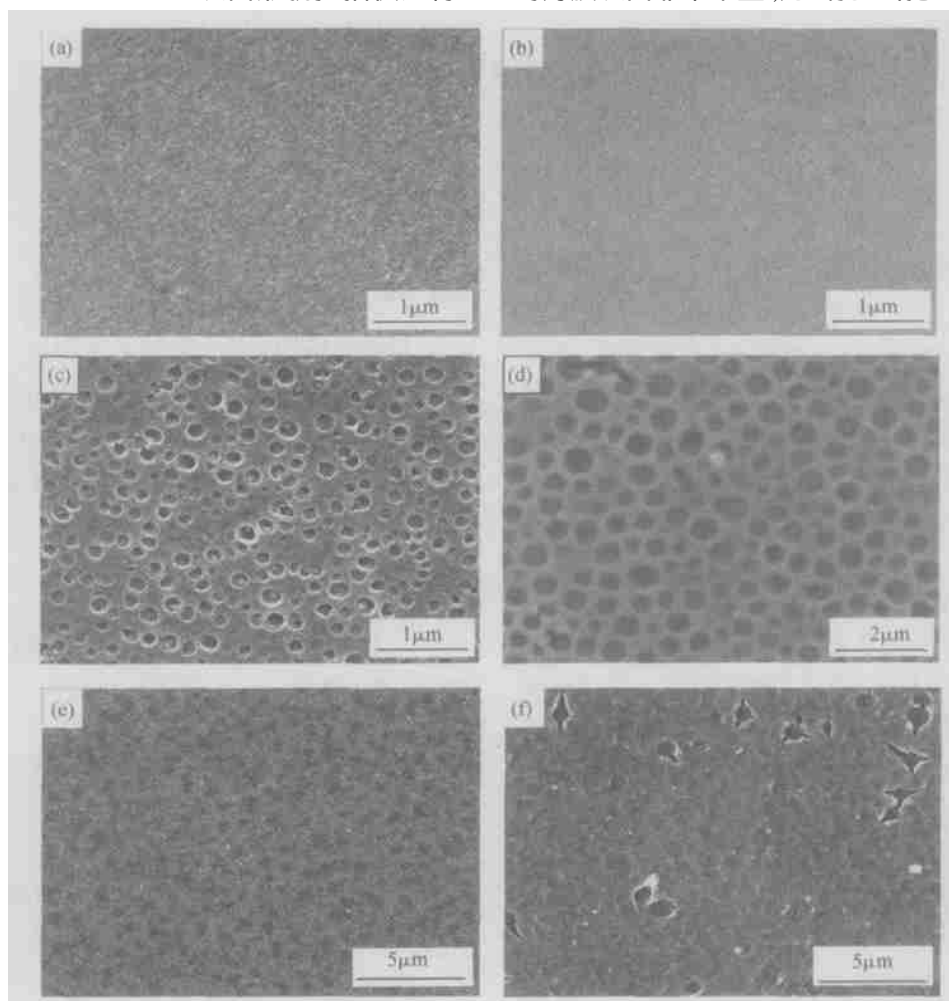


图 1 不同 PEG(1000)含量的溶胶所得 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌

Fig. 1 SEM images of the surface morphology of TiO<sub>2</sub> films prepared from the precursor solution containing PEG(1000) (a) 0; (b) 1.0g/100mL;(c) 2.0g/100mL;(d) 4.0g/100mL;(e) 6.0g/100mL;(f) 8.0g/100mL

100mL 溶胶时,薄膜表面出现了均匀分布的介孔,孔径约为 10nm. 当 PEG 的加入量增大到 2.0g 时,薄膜表面产生 50~100nm 的孔,但孔的形状不是很规则且分布不均匀,密度较小. 随着 PEG 含量的继续提高,薄膜中产生 200~500nm 的球形规则孔穴,孔分布均匀且孔密度有所提高. 这可能是由于 PEG 浓度在 4.0g/100mL 左右时,溶胶体系的分相效应较为显著所致<sup>[9]</sup>. 可见适当提高 PEG 的加入量,有利于 TiO<sub>2</sub> 薄膜中多孔结构的形成,且孔尺寸及密度也随 PEG 含量的增大而增大. 但是当 PEG 加入量增大到 6.0g 时,孔形状变得不规则,同时孔深度明显减小. 进一步提高 PEG 含量,孔数目显著减少,只能看到一些不明显的起伏,同时薄膜出现开裂现象. 原子力显微镜观察孔的平均深度结果示于表 1. 从表中可以看出,孔深随 PEG 浓度的增加呈现先增后减的趋势,在 PEG 含量为 4.0g 时达到最大值 70nm. 这表明只有将 PEG 的加入量控制在适当的范围内,才能得到在三维方向扩展的多孔结构,而这种结构将有利于薄膜比表面积的提高.

表 1 PEG 浓度对孔深度、薄膜孔隙率及比表面积的影响

Table 1 Dependence of PEG concentration on pore depth, porosity, and surface area of TiO<sub>2</sub> films

PEG concentration/(g·100mL <sup>-1</sup> )	0	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
Average pore depth/nm	—	21	55	70	30	10
Porosity/%	9.8	14.9	19.3	24.5	11.6	10.1
Surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	51.2	66.3	72.2	76.1	61.5	55.6

### 3.2 薄膜的透光性能

薄膜在紫外-可见区的透光性能如图 2 所示. 从图中可以看出, TiO<sub>2</sub> 薄膜的吸收限在 320nm 附近,而宏观 TiO<sub>2</sub> 吸收限为 378nm. 这是因为薄膜中的 TiO<sub>2</sub> 晶粒较小,其量子尺寸效应导致 TiO<sub>2</sub> 禁带宽度增大,使吸收限发生蓝移. 此外,随 PEG 含量的增大,薄膜的光透射率逐渐下降,这是因为 PEG 的模板使 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面产生大量气孔,导致光在通过薄膜时发生散射,影响了薄膜的光性能. 薄膜的散射系数  $S$  正比于气孔的体积含量  $V$ ,如(1)式所示

$$S = K \frac{3V}{4R} \quad (1)$$

其中  $K$  为材料的散射因子,与材料的折射率有关; $R$  为散射质点的平均半径.

由于实验所得薄膜中 TiO<sub>2</sub> 晶粒粒径基本相同,所以薄膜中气孔的体积含量越大,散射损失也越大. 从薄膜的气孔率测试结果(表 1)可以看出,随着

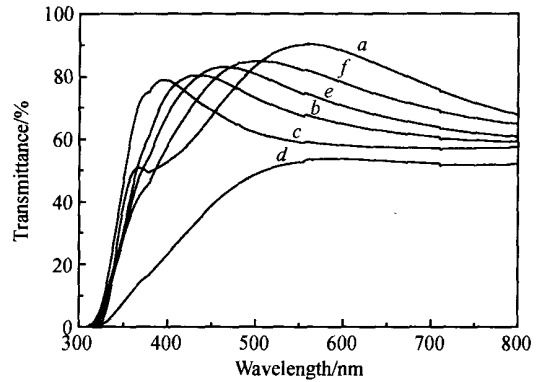


图 2 PEG 浓度对 TiO<sub>2</sub> 薄膜 UV-VIS 透射率的影响

Fig. 2 Effect of PEG concentration on the UV-VIS transmittance of TiO<sub>2</sub> films a: without PEG; b: 1.0g/100mL; c: 2.0g/100mL; d: 4.0g/100mL; e: 6.0g/100mL; f: 8.0g/100mL

PEG 加入量的提高,薄膜中气孔的孔密度和孔径都增大,气孔率也增大,即气孔的体积含量增加,引起光散射增强,透射率逐渐降低. 然而当 PEG 浓度增加至 6.0g/100mL 时,薄膜的透射率反而有所提高. 继续增大 PEG 的加入量至 8.0g/100mL,薄膜的光透射率进一步提高. 这是因为 PEG 含量过高,薄膜的孔密度降低,同时孔深逐渐减小,孔隙率降低,引起光散射作用减弱,使薄膜的透射率提高.

### 3.3 溶胶粘度和薄膜厚度

图 3 为溶胶粘度及 10 次镀膜所得薄膜厚度随 PEG 浓度的变化曲线. 从图中可以看出,随 PEG 浓度的增大,溶胶粘度基本上呈线性增长趋势. 在其他参数一定的条件下,膜厚与溶胶粘度成正比关系<sup>[10]</sup>. 因此,随着溶胶粘度的增加,薄膜厚度逐渐增大,由最初的 400nm 增加至 1500nm 左右.

### 3.4 薄膜的比表面积

薄膜的 BET 比表面积测定结果示于表 1. 由表中可以看出,当 PEG 加入量从 0 增加至 4.0g/100mL 时,薄膜比表面积由最初的 51m<sup>2</sup>/g 增加到 76.1m<sup>2</sup>/g,再提高 PEG 的加入量,薄膜的比表面积反而显著下降. 结合 SEM 观察结果可以推测,PEG 的加入导致薄膜中多孔结构的形成,随着其浓度的增加,薄膜的孔密度、孔径及孔深度都呈增大趋势,使薄膜的比表面积逐渐增大. 然而 PEG 加入量过多使孔形状变得不规则,孔尺寸增大引起孔的连通;同

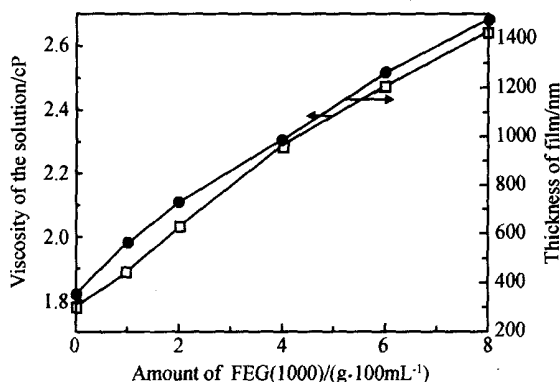


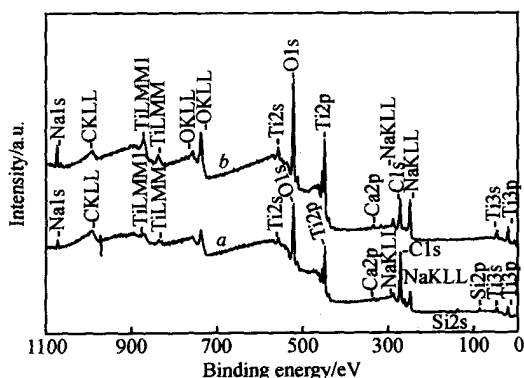
图3 PEG的浓度对溶液粘度及薄膜厚度的影响

Fig. 3 Dependence of PEG content on the viscosity of the solution and the thickness of the TiO<sub>2</sub> films

时孔深逐渐减小,导致薄膜比表面积下降.

### 3.5 薄膜表面的 XPS 分析

图4为PEG含量为0及2.0g/100mL时所得薄膜的扫描XPS谱图.从图中可以看到,在薄膜表面探测出Ti,O,C,Ca,Na,Si等元素.其中,Ti来自原料钛酸丁酯,C和O来源于溶胶中的有机物及薄膜对空气中O<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的吸附,同时C元素还来自XPS测试仪器本身所引进的碳氢化合物.Ca,Na,Si等元素的出现表明热处理过程中,在薄膜与玻璃的界面上发生了化学反应,使得这些元素从玻璃基底中扩散到薄膜表面<sup>[11]</sup>.

图4 TiO<sub>2</sub>薄膜的XPS图谱Fig. 4 XPS spectra of TiO<sub>2</sub> thin film a: 0g PEG in sol; b: 2.0g PEG(1000) in 100mL sol

薄膜中各元素的原子百分含量示于表2.从XPS谱图中可以看出,Ti2p峰为2P<sub>1/2</sub>(464.2eV),2P<sub>2/3</sub>(458.6eV)双峰结构,对应Ti<sup>4+</sup>的双峰能量;同时表2显示PEG含量为0及2.0g/100mL时,薄膜

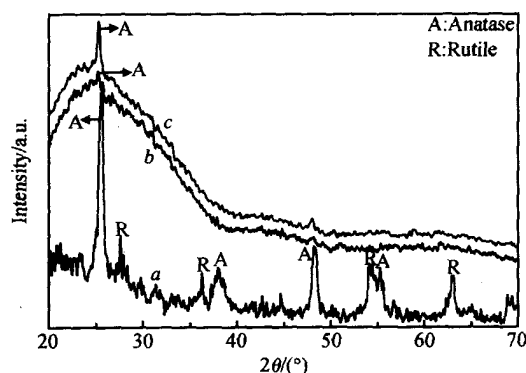
中Ti和O的比例分别为1.3.66和1.3.04,小于纯净TiO<sub>2</sub>中Ti和O的比例.由此可知,薄膜的主要成分为TiO<sub>2</sub>,多余的O则来自C—O键,—OH和表面吸附水<sup>[12]</sup>.从表2还可以看出,加入PEG后薄膜中Na,Ca,Si等元素含量提高,这是因为PEG的加入导致薄膜中多孔结构的产生,而这种多孔结构有利于玻璃基底中的元素向薄膜表面扩散,使得这些元素在薄膜表面的含量增加.同时,到达薄膜表面的Na离子容易吸附空气中的CO<sub>2</sub>形成碳酸盐,从而引起C元素含量提高.

表2 TiO<sub>2</sub>薄膜表面元素及含量Table 2 Content of each element on the surface of TiO<sub>2</sub> thin film

Curve	Ti2p/ %	O1s/ %	C1s/ %	Na1s/ %	Ca2p/ %	Si2p/ %
a	15.5	55.3	22.4	2.7	0.7	3.4
b	14.6	53.5	23.4	3.5	0.9	4.1

### 3.6 薄膜的 XRD 分析

图5中曲线b,c分别为含PEG1.0g/100mL和4.0g/100mL溶胶所得TiO<sub>2</sub>薄膜的XRD图谱,曲线上的弥散波峰为玻璃无定型晶态的衍射峰.为比较起见,实验还制备了同条件下的TiO<sub>2</sub>粉体,其XRD测试结果如图5曲线a所示.从图中可以看到,TiO<sub>2</sub>粉末的XRD曲线上出现了较强的锐钛矿相衍射峰,同时有少量金红石相存在.由于薄膜上TiO<sub>2</sub>量较少,其衍射峰强度相对较弱,只能看到2θ=25.4°处锐钛矿相的衍射峰.由前面的讨论可知,提高PEG的加入量,使溶胶粘度增大,进而导致薄

图5 TiO<sub>2</sub>薄膜及粉体的XRD曲线Fig. 5 XRD curves of TiO<sub>2</sub> film and powders a: TiO<sub>2</sub> powders; b: TiO<sub>2</sub> film prepared from the solution containing PEG 1.0g/100mL; c: TiO<sub>2</sub> film prepared from the solution containing PEG 4.0g/100mL

膜厚度增加,因此薄膜的 XRD 峰强度相应提高,如图 5 所示. 由 XRD 半高宽化法(HFMW),根据 Scherrer 公式计算得 TiO<sub>2</sub> 晶粒的平均粒径约为 20nm<sup>[13]</sup>.

## 4 结论

通过溶胶-凝胶工艺,以钛酸丁酯为原料,加入 PEG(1000) 作模板剂,在玻璃基底上制备了纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜. 结果表明,PEG 的加入量对薄膜性能有较大影响,当 100mL 溶胶中 PEG 的加入量在 4.0g 左右时,可以得到孔形状规则且分布均匀的多孔薄膜,孔结构在三维方向上均有较大扩展,其孔径为 200~500nm,比表面积可达 76.1m<sup>2</sup>/g,而过多的 PEG 加入量反而导致薄膜性能下降. PEG 含量提高,溶胶粘度增大导致薄膜厚度增加. 薄膜表面主要成分为锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>,晶粒平均粒径约为 20nm.

## 参考文献

- [ 1 ] Yu J C, Yu J G, Zhao J C. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO<sub>2</sub> thin films by sulfuric acid treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36:31
- [ 2 ] Yoshimura K, Miki T, Tanemura S. TiO<sub>2</sub> electrochromic thin films by reactive direct current magnetron sputtering. *J Vac Sci Technol A*, 1997, 15(5):2673
- [ 3 ] Yao Hongjun, Wang Rongchang, Rong Ruifen, et al. Characteristics of oxygen sensitivity of TiO<sub>2</sub> thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18(10):761 (in Chinese) [姚红军,汪荣昌,戎瑞芬,等. TiO<sub>2</sub> 薄膜氧敏特性研究. *半导体学报*, 1997, 18(10):761]
- [ 4 ] Fu Z W, Luo Q, Zhang W, et al. Electrochemical property of ordered mesoporous TiO<sub>2</sub> films. *Acta Chimica Sinica*, 2000, 58:1226 (in Chinese) [傅正文,罗霄,张伟,等. 有序中孔纳米多晶 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 Li<sup>+</sup> 嵌脱行为. *化学学报*, 2000, 58:1226]
- [ 5 ] Mishra P R, Shukla P K, Singh A K, et al. Investigation and optimization of nanostructured TiO<sub>2</sub> photoelectrode in regard to hydrogen production through photoelectrochemical process. *Inter J Hydrogen Energy*, 2003, 28:1089
- [ 6 ] Grant C D, Schwartzberg A M, Smestad G P, et al. Characterization of nanocrystalline and thin film TiO<sub>2</sub> solar cells with poly(3-undecyl-2,2'-bithiophene) as a sensitizer and hole conductor. *J Electroanalytical Chem*, 2002, 522:40
- [ 7 ] Zheng Liaoying, Xu Mingxia, Xu Tingxian. Preparation and property of Pt-doped TiO<sub>2-x</sub> film as oxygen sensor. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(11):1022 (in Chinese) [郑嘹赢,徐明霞,徐廷献,等. 掺铂 TiO<sub>2-x</sub> 氧敏薄膜的制备和性能. *半导体学报*, 1999, 20(11):1022]
- [ 8 ] Yun H S, Miyazawa K C, Honma I, et al. Synthesis of semicrystallized mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films using triblock copolymer templates. *Mater Sci Eng C*, 2003, 23:487
- [ 9 ] Nakanishi K. Pore structure control of silica gels based on phase separation. *J Porous Mater*, 1997, 4:67
- [ 10 ] Gao Lian, Zheng Shan. Nanosized titania photocatalytic materials and their application. Beijing: Materials Science and Technology Publishing Center of Chemical Industry Press, 2002:161 (in Chinese) [高濂,郑珊. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京:化学工业出版社材料科学与工程出版中心, 2002:161]
- [ 11 ] Fernandez A, Lassaletta G, Jimenez W M, et al. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel): Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Appl Catal B: Environ*, 1995, 7:49
- [ 12 ] Zaroni R, Righini G, Montenero A, et al. XPS analysis of sol-gel processed doped and undoped TiO<sub>2</sub> films for sensors. *Surf Interface Anal*, 1994, 22(1):376
- [ 13 ] Bu Shaojing, Jin Zhengguo, Yang Lirong, et al. Preparation and structure characteristics of nanocrystalline titania porous films by sol-gel method. *J Chin Ceram Soc*, 2003, 31(9):848 (in Chinese) [步绍静,靳正国,杨立荣,等. 纳米氧化钛多孔薄膜的溶胶-凝胶法制备及结构特征. *硅酸盐学报*, 2003, 31(9):848]

## Effects of Polyethylene Glycol Concentration on Properties of Nanocrystalline Titania Porous Films<sup>\*</sup>

Bu Shaojing, Jin Zhengguo, Liu Xiaoxin, Yang Lirong, and Cheng Zhijie

(*Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, School of Materials, Tianjin University, Tianjin 300072, Chinese*)

**Abstract:** Nanocrystalline titania porous films are prepared on glass substrates via a soft-gel dip-coating method from a tetrabutylorthotitanate solution that contains diethanolamine as the stabilizer of titanium alkoxide and polyethylene glycol (PEG) as a template. The pore size is tunable in range of 10 ~ 1000nm. The influence of PEG(1000) concentration upon the properties of the TiO<sub>2</sub> films is studied by means of ESEM, AFM, UV-VIS, viscosity measurement, N<sub>2</sub>-adsorption, XPS, and XRD. Experimental results show that at the PEG amount of 4.0g in 100mL solution, a three-dimensionally extended porous structure can be obtained, in which fine-shaped pores sized from 200 to 500nm are distributed homogeneously. The surface area of the film is 76.1m<sup>2</sup>/g. Nevertheless, excessive addition of PEG leads to deterioration of the film properties.

**Key words:** nanocrystalline titania; porous film; polyethylene glycol; soft-gel method

**EEACC:** 0520J

**Article ID:** 0253-4177(2005)02-0329-06

---

<sup>\*</sup> Project supported by Key Program for Basic Research of Tianjin (No. F103004)

Bu Shaojing female, was born in 1978, PhD candidate. She is engaged in research on the energy materials.

Received 6 February 2004, revised manuscript received 5 April 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics