

膜层材料与技术

浸渍式提拉法制备 TiO_2 薄膜的微观结构和润湿性王军^{1,2}, 刘莹¹, 胡静茹¹

(1.南昌大学 机电工程学院, 南昌 330031;

2.江西科技师范大学 江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330031)

摘要: 目的 研究工艺参数与 TiO_2 薄膜的微观结构、光学性质及润湿性的关系。方法 以钛酸四丁酯为原料, 乙醇为溶剂, 采用溶胶-凝胶浸渍式提拉法, 改变工艺参数(提拉次数、提拉速度), 在玻璃衬底上制备了 TiO_2 薄膜, 并通过光学表面形貌仪、紫外可见分光光度计及接触角测试仪分析了不同参数下制备的 TiO_2 薄膜的微观结构、光学性质和润湿性。结果 提拉次数和提拉速度都会影响薄膜的微观结构, 提拉 2 次, 提拉速度在 3~7 cm/min 之间制备的 TiO_2 薄膜表面平整、致密。在提拉方向上, 存在厚度梯度, 厚度梯度为 1 nm/ μm 。透射光谱显示 TiO_2 薄膜在可见光区透明, 吸收边与提拉工艺有关, 提拉速度为 7 cm/min, 提拉 2 次制备的 TiO_2 薄膜, 禁带宽度为 3.57 eV, 此时, 接触角为 14.8°。结论 提拉速度、提拉次数影响 TiO_2 薄膜的微观结构、光学性质和润湿性。通过提拉工艺参数的调整, 可以制备均匀致密、具有亲水性的半导体 TiO_2 薄膜。

关键词: 溶胶-凝胶; TiO_2 薄膜; 工艺参数; 微观结构; 光学性质; 润湿性

中图分类号: TG174.444 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)02-0058-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.02.009

Microstructure and Wettability of TiO_2 Thin Films Prepared by Dip Coating MethodWANG Jun^{1,2}, LIU Ying¹, HU Jing-ru¹

(1.School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2.Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330031, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the relationship between process parameters and microstructure, optical properties, or wettability of TiO_2 thin films. With tetrabutyl titanate as raw materials and ethanol as solvent, the TiO_2 thin films were prepared on glass substrates with different process parameters (withdrawal times and withdrawal speed) by virtue of sol-gel dip coating method. The microstructure, optical properties and wettability of TiO_2 thin films prepared with different process parameters were analyzed by optical surface microscopy, ultraviolet and visible spectrophotometer and contact angle tester. Microstructure of TiO_2 thin films was influenced by withdrawal times and withdrawal speed. Uniform and dense films were produced provided with withdrawal times of 2 times and withdrawal speed of 3 to 7 cm/min. Thickness gradient (1 nm/ μm) was present in the withdrawal direction. Transmitted spectrum showed that the TiO_2 thin films were transparent in visible region. The absorp-

收稿日期: 2016-08-18; 修订日期: 2016-11-19

Received: 2016-08-18; Revised: 2016-11-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51165031)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51165031)

作者简介: 王军(1982—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: WANG Jun (1982—), Male, Ph. D. candidate, Research focus: surface modification of materials.

通讯作者: 刘莹(1957—), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为表面、界面工程与摩擦学。

Corresponding author: LIU Ying (1957—), Female, Professor, Ph. D. supervisor, Research focus: surface, interfacial engineer and tribology.

tion edge related to the withdrawal process. The forbidden band width of TiO₂ film prepared at withdrawal speed of 7 cm/min and withdrawal times of 2 times was 3.57 eV while contact angle was 14.8°. The microstructure, optical properties and wettability of TiO₂ thin films are influenced by withdrawal speed and withdrawal times. Uniform, dense and hydrophilic semiconductor TiO₂ thin can be fabricated by adjusting the withdrawal process parameters.

KEY WORDS: TiO₂ thin film; process parameter; microstructure; optical properties; wettability

自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]发表 TiO₂ 电极光照分解水^[1]及 1997 年 Wang 等人^[2]发现 TiO₂ 光诱导亲水性以来，围绕 TiO₂ 的制备和性能研究一直是材料学科领域的研究热点。TiO₂ 因具有无毒、化学性质稳定、优异的光学性质及良好的生物相容性等优点，而广泛用于自清洁、抗菌、光学玻璃涂层、染料敏化太阳能电池及生物医用材料改性涂层等领域^[3-9]。

TiO₂ 薄膜材料的制备方法很多，可以分为物理气相法 PVD（蒸发法、溅射法、离子镀膜等）、化学气相法 CVD 和湿化学法（水热法、水浴法、溶胶-凝胶法等）。相比其他制备方法，溶胶-凝胶法具有设备简单、组分均匀、易于精确掺杂及在复杂基底上制备薄膜等优点^[10-11]。近年来，采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 薄膜的报道很多，但对于工艺参数对薄膜结构和性能的研究较少。

浸渍式提拉法制备 TiO₂ 薄膜，提拉工艺和退火为影响薄膜结构和性能的主要参数，退火影响薄膜的晶化程度和晶相^[12]，提拉工艺影响每层湿膜的厚度及薄膜的总厚度。本文采用溶胶-凝胶法在玻璃基底上制备 TiO₂ 薄膜，研究浸渍提拉工艺（提拉次数、提拉速度）对薄膜的表面结构、光学性质和润湿性的影响，为后续 TiO₂ 薄膜的应用及改性研究提供参考。

1 试验

1.1 薄膜制备

以钛酸四丁酯为原料，乙醇为溶剂，并按摩尔比 $n[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4]:n[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:n[\text{HNO}_3]:n[\text{H}_2\text{O}]=1:20:1.5:1$ 加入适量的浓硝酸和去离子水。实验中，先将钛酸四丁酯溶于部分乙醇，搅拌 1 h，然后将剩余的乙醇、浓硝酸和去离子水的混合溶液缓慢加入前述溶液中，继续搅拌 1 h，得到透明的浅黄色溶液，陈化 24 h 待用。薄膜制备前，在超声波清洗器中，依次采用丙酮、无水乙醇和蒸馏水清洗载玻片，然后置于真空干燥箱中烘干。

利用浸渍式提拉镀膜机制备不同提拉次数和提拉速度的 TiO₂ 薄膜，薄膜编号及制备工艺如表 1 所示。在薄膜的制备过程中，每次提拉得到的湿膜在 200 °C 热处理 15 min，最终样品在马弗炉中 500 °C 退火 1 h。

表 1 样品编号及其制备工艺
Tab.1 Sample number and preparation process

Sample number	Dipping number	Dipping speed/(cm·min ⁻¹)
0	0	0
1	1	7
2	2	7
3	3	7
4	4	7
5	2	3
6	2	5
7	2	9

1.2 表面形貌检测及性能分析

采用光学表面形貌仪（基恩士，VK-X100）测试不同工艺制备的 TiO₂ 薄膜表面形貌。通过紫外可见分光光度计（上海美谱达，UV-6100）表征了薄膜的投射光谱和吸收光谱。采用静态接触角测试仪（北京哈科，SPCAX2）测试了 TiO₂ 薄膜的接触角，测试液体为蒸馏水，体积为 3 μL。

2 结果及分析

2.1 表面结构

图 1a—g 为 TiO₂ 薄膜的表面形貌图，图 1a—d 为提拉速度为 7 cm/min、提拉次数分别为 1 次、2 次、3 次和 4 次的表面形貌图。可以看出，提拉 3 次（图 1c）时，局部出现了团簇，提拉 4 次（图 1d）时，团簇面积增大，薄膜中出现了大量裂纹。实验过程中，每提拉一次都进行热处理，提拉次数越多，热处理的次数也越多。由于膜基的热膨胀系数不同，湿膜与热处理后的薄膜的物理参数也存在差异，多次提拉及反复热处理导致团簇和大量裂纹产生。

图 1a 为提拉 1 次的 TiO₂ 薄膜，薄膜中存在大量的微观孔洞，这是由于溶胶-凝胶法制备的湿膜有大量的溶剂，在后续热处理过程中，溶剂的挥发产生微观孔洞，多次镀膜可以对孔洞进行填充。图 1b 为提拉 2 次的 TiO₂ 薄膜，薄膜表面均匀、致密，无孔洞、团簇及裂纹出现。

提拉次数和提拉速度都会改变薄膜的厚度, 提拉速度越快, 薄膜越厚。图 1e、图 1f、图 1g 分别为提拉 2 次, 提拉速度分别为 3、5、9 cm/min 制备的 TiO_2 薄膜。结果表明, 当提拉速度为 9 cm/min 时, 薄膜表面出现了大量的脱落, 薄膜质量较差。随着提拉速度的增加, 每次粘附的溶胶增加, 每层的厚度增大, 当厚度增加到一定程度时, 在退火过程中, 由于晶格失配、热膨胀吸收的差异等原因, 在薄膜内聚集了大量应力, 导致结合力不足, 薄膜脱落。结合图 1b,

实验过程中, 提拉速度在 3~7 cm/min 之间, 薄膜的质量较好。

采用提拉法制备薄膜, 在提拉方向上, 由于溶胶的重力作用, 会存在厚度梯度, 图 1h 为图 1b 的 3 维图。图中的颜色代表了高度, 由图 1h 可以看出, 在提拉方向上, 厚度梯度明显。通过表面形貌仪分析软件得到, 在提拉方向上, 薄膜的厚度梯度均匀, 为 $1 \text{ nm}/\mu\text{m}$ 。

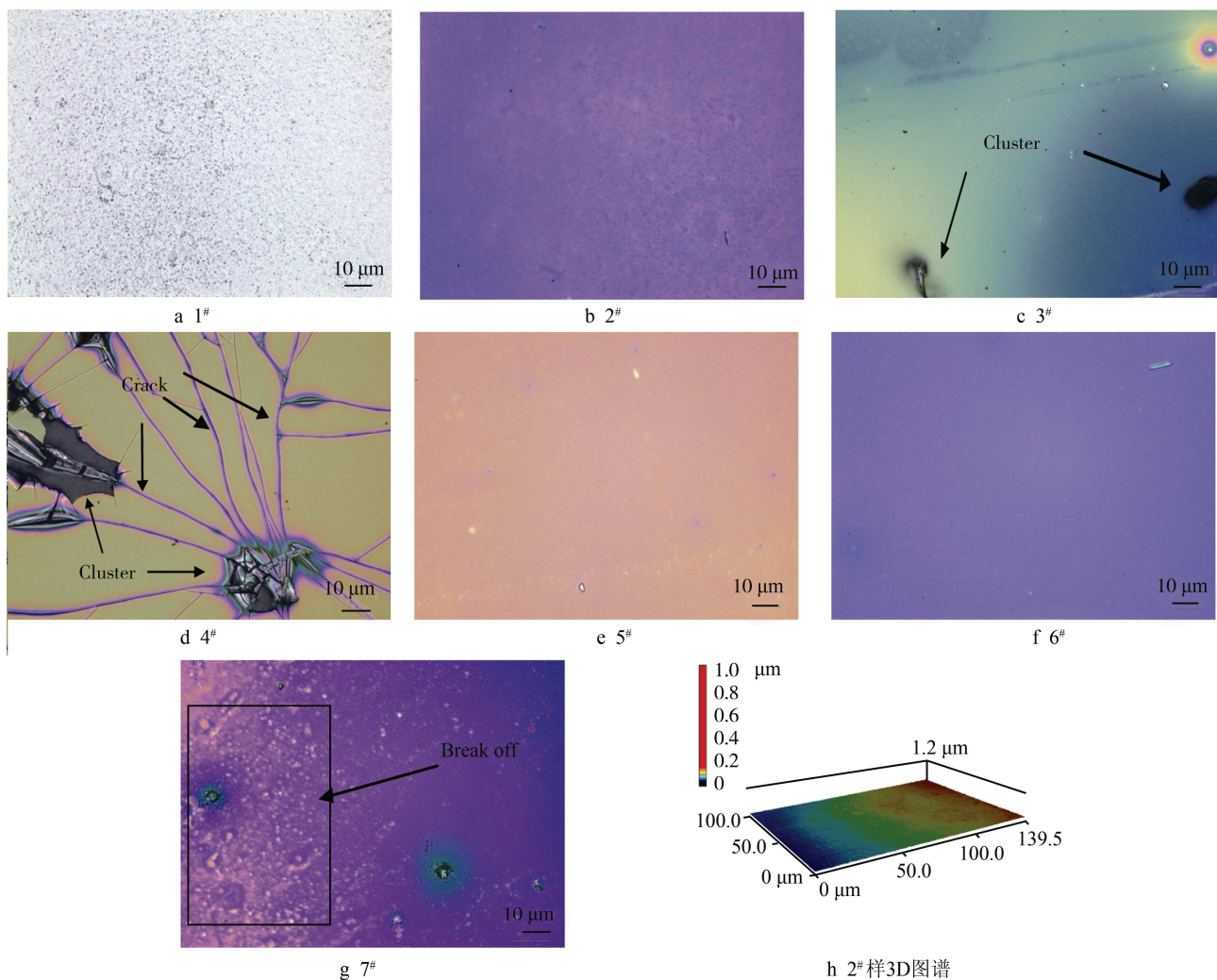


图 1 不同工艺制备的 TiO_2 薄膜的表面形貌

Fig.1 Surface microscopy of TiO_2 thin films prepared by different process parameter: (a—g) 1[#]—7[#], (h) 3D image of 2[#]

2.2 光学性质

图 2 为不同工艺制备的 TiO_2 薄膜的透射谱。与基底相比, 制备薄膜后, 透过率有所降低, 但在可见光及近红外光区, 透过率都在 65% 以上, 表明在此波段, TiO_2 薄膜为透明薄膜。图 2a 中, 提拉 3 次和 4 次的薄膜透过率较低, 这可能是与薄膜厚度及微观结构的变化有关, 提拉次数超过 3 次时, 薄膜中的团簇

增多, 裂纹开始生长, 这些都会对光造成散射, 导致透过率降低。图 2b 中, 不同提拉速度制备的 TiO_2 薄膜, 在可见光和近红外波段的透过率相差不大, 透射谱中, 波峰 (或波谷) 的出现是光的干涉所致, 波峰 (或波谷) 的位置和数量与薄膜厚度和折射率有关。当入射光的波长小于 380 nm 时, 透过率急剧下降, 这是由于 TiO_2 薄膜中的电子吸收光子, 从导带向价带跃迁引起的^[13]。

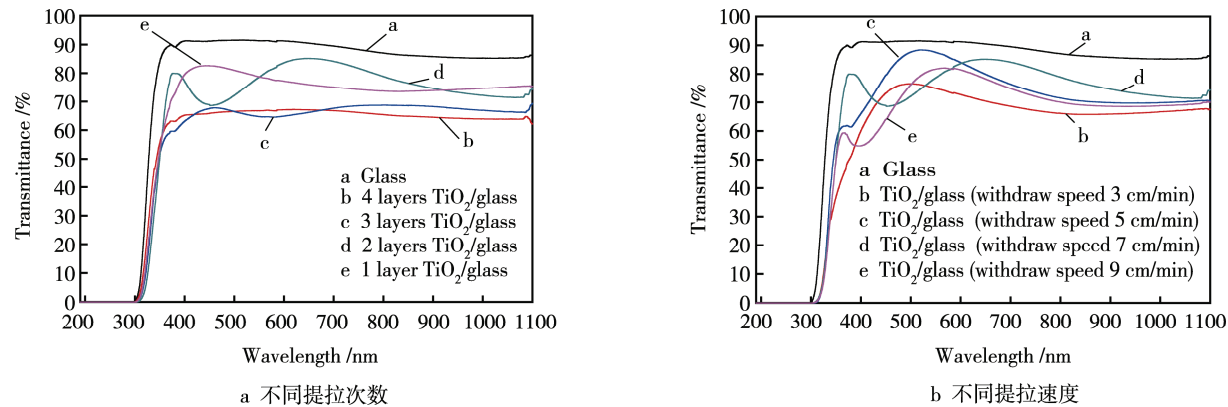


图 2 不同工艺制备的 TiO₂ 薄膜的透射谱
Fig.2 Transapant spectra of TiO₂ thin films prepared by different process parameter: a) different dipping number, b) different dipping speed

如图 3 所示，在紫外光波段，TiO₂ 薄膜的吸光度和吸收边与制备工艺有关，通过做各薄膜吸收曲线的切线与横轴（波长）的交点，可以得到样品的吸收边，即吸收的阈值 $\lambda_{\text{cut-off}}$ ，根据带隙的计算公式 $E_g=1240/\lambda_{\text{cut-off}}$ ，算出各样品的带隙，如表 2 所示。

TiO₂ 薄膜的带隙在 3.52~3.70 eV 之间，与文献报道结果一致^[13—15]，薄膜光学带隙的差别主要与制备方法、工艺、薄膜的致密性及结晶度等因素有关^[16]。提拉 2 次、提拉速度为 7 cm/min 制备的 TiO₂ 薄膜带隙为 3.57 eV，具有半导体结构。

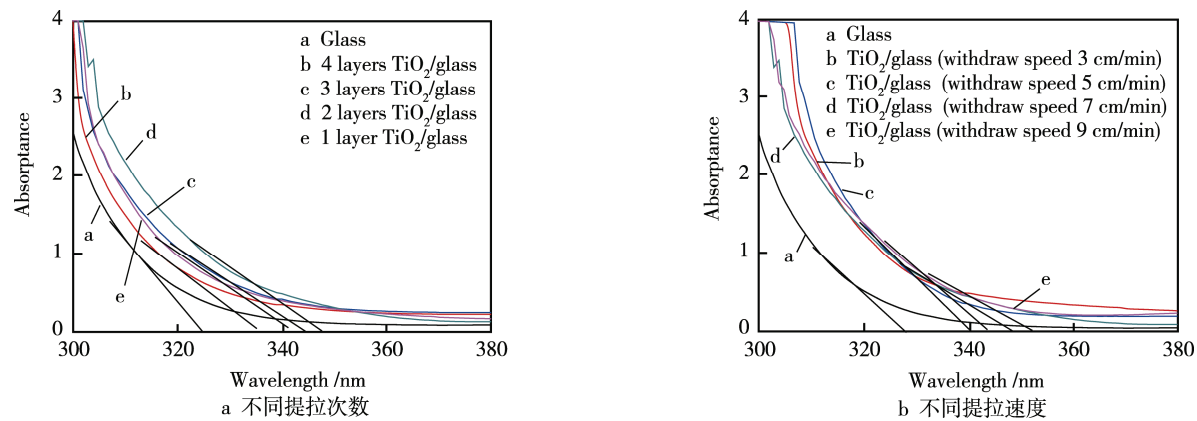


图 3 不同工艺制备的 TiO₂ 薄膜的吸收谱
Fig.3 Absorbance spectra of TiO₂ thin films prepared by different process parameter: (a) different dipping number, (b) different dipping speed

表 2 TiO₂ 薄膜的带隙
Tab.2 Band gap of TiO₂ thin films

Samples	Cut-off wavelength/nm	Band-gap energy/eV
1	341.4	3.63
2	347.4	3.57
3	343.7	3.61
4	335.0	3.70
5	339.7	3.65
6	343.7	3.61
7	352.1	3.52

2.3 润湿性

材料的润湿性与表面缺陷、羟基含量、粗糙度和成分等因素有关^[17]，接触角 θ 与样品表面能、测试液

体表面能（实验中为蒸馏水）及样品与测试液体界面能有关^[5]，接触角大于 90°为疏水性，小于 90°为亲水性。不同工艺参数制备 TiO₂ 薄膜的接触角如表 3 所示，结果表明，溶胶-凝胶制备的 TiO₂ 薄膜都表现亲水性，提拉速度为 7 cm/min、提拉 2 次制备的 TiO₂ 薄膜的接触角最小，亲水性最好。

表 3 TiO₂ 薄膜的接触角
Tab.3 Contact angle of TiO₂ thin films

Samples	0	1	2	3	4	5	6	7
Contact angle/(°)	37.8	18.8	16.8	14.8	28.3	49.9	20.7	19.2

3 结语

1) 提拉次数、提拉速度影响 TiO₂ 薄膜的表面形

貌, 提拉次数越多, 团簇和裂纹越严重, 提拉速度太大会导致薄膜脱落。提拉速度为 3~7 cm/min 时, 提拉 2 次的薄膜质量最好。

2) TiO_2 薄膜在可见和近红外光区为透明薄膜, 工艺参数影响薄膜在紫外光区的吸光度, 薄膜的光学带隙受工艺参数的影响, 提拉速度为 7 cm/min 时, 提拉 2 次的 TiO_2 薄膜的带隙为 3.57 eV。

3) 溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 薄膜表现出亲水性, 提拉速度为 7 cm/min 时, 提拉 2 次的 TiO_2 薄膜与水的接触角为 14.8° , 亲水性最好。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(7): 37—38.
- [2] WANG R, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A, et al. Light—induced Amphiphilic Surfaces[J]. *Nature*, 1997, 388: 431—432.
- [3] XIE H, LIU B, ZHAO X. Facile Process to Greatly Improve the Photocatalytic Activity of the TiO_2 Thin Film on Window Glass for the Photodegradation of Acetone and Benzene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1156—1164.
- [4] BHARTI B, KUMAR S, KUMAR R. Superhydrophilic TiO_2 Thin Film by Nanometer Scale Surface Roughness and Dangling Bonds[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 364: 51—60.
- [5] ZALNEZHAD E, MALEKI E, BANIHASHEMIAN S M, et al. Wettability, Structural and Optical Properties Investigation of TiO_2 Nanotubular Arrays[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 78: 179—185.
- [6] 操芳芳, 金良茂, 彭程, 等. 掺银二氧化钛薄膜的制备及其性能[J]. *材料热处理学报*, 2016(3): 6—11.
CAO F F, JIN L M, PENG C, et al. Preparation and Properties of Ag-doped TiO_2 Thin Films[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2016(3): 6—11.
- [7] 马超, 孙超群, 吴瑛. 铜掺杂纳米 TiO_2 的制备及其抗菌性能研究[J]. *包装工程*, 2016, 37(11): 32—37.
MA Chao, SUN Chao-qun, WU Ying. Preparation of Copper Doped Nanometer Titanium Dioxide and Its Antibacterial Properties[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(11): 32—37.
- [8] KALIARGI G S, RAMADOSS A, SUNDARAM M, et al. Studies of Calcium-Precipitating Oral Bacterial Adhesion on TiN, TiO_2 Single Layer, and TiN/ TiO_2 Multilayer-coated 316L SS[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(20): 7172—7180.
- [9] 张盼盼, 丁龙先, 张帅拓. 工艺参数对磁控溅射制备 TiO_2 薄膜结晶性的影响[J]. *表面技术*, 2015, 44(5): 48—52.
ZHANG P P, DING L X, ZHANG S T. Effects of Process Parameters on Crystalline TiO_2 Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(5): 48—52.
- [10] PÄRNA R, JOOST U, NÖMMISTE E, et al. Effect of Cobalt Doping and Annealing on Properties of Titania Thin Films Prepared by Sol-gel Process[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(15): 6897—6907.
- [11] HAIMI E, LIPSONEN H, LARISMAA J, et al. Optical and Structural Properties of Nanocrystalline Anatase (TiO_2) Thin Films Prepared by Non-aqueous Sol-Gel Dip-coating[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(18): 5882—5886.
- [12] 王军, 刘莹, 刘小龙. 316L 不锈钢表面溶胶-凝胶法制备 TiO_2 薄膜[J]. *中国表面工程*, 2014, 27(3): 20—24.
WANG J, LIU Y, LIU X L. Preparation of TiO_2 Films on 316L Stainless Steel by Sol-Gel Method[J]. *China Surface Engineering*, 2014, 27(3): 20—24.
- [13] LIN H, YANG T, HSI C, et al. Optical and Photocatalytic Properties of Fe^{3+} -doped TiO_2 Thin Films Prepared by a Sol-Gel Spin Coating[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 10633—10640.
- [14] RANJITHA A, MUTHUKUMARASAMY N, THAM-BIDURAI M, et al. Effect of Annealing Temperature on Nanocrystalline TiO_2 Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating Method[J]. *Optik International Journal for Light and Electron Optics*, 2013, 124(23): 6201—6204.
- [15] FALLAH M, ZAMANI-MEYMIAN M, RAHIMI R, et al. Effect of Znnealing Treatment on Electrical and Optical Properties of Nb Doped TiO_2 Thin Films as a TCO Prepared by Sol-Gel Spin Coating Method[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 316: 456—462.
- [16] KORKMAZ S, PAT S, EKEM N, et al. Thermal Treatment Effect on the Optical Properties of ZrO_2 Thin Films Deposited by Thermionic Vacuum Arc[J]. *Vacuum*, 2012, 86(12): 1930—1933.
- [17] GRIGOROV K G, OLIVEIRA I C, MACIEL H S, et al. Optical and Morphological Properties of N-doped TiO_2 Thin Films[J]. *Surface Science*, 2011, 605(7/8): 775—782.