

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520101151613

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

超亲水薄膜的制备及超亲水机理的研究

Preparation of Superhydrophilic Films and Study on the
Superhydrophilic Mechanism

王 乐

指导教师姓名: 韩国彬 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2013 年 6 月

论文答辩时间: 2013 年 6 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

摘要

超亲水表面因其自清洁、防雾等特点,受到研究者的广泛关注,在工农商业等方面具有重大的应用价值。其中含 Si 和 Ti 等物质的超亲水表面更是研究与开发的热点问题。

本论文从超亲水机理的研究出发,采用溶胶-凝胶法制备出具有超亲水性能的 SiO₂ 薄膜、TiO₂ 薄膜、Si-Ti 复合薄膜和掺杂型 TiO₂ 薄膜。用动态光散射仪(DLS)对溶胶的粒径大小进行测定,通过紫外-可见分光光度计(UV-vis)、接触角测定仪(CAM)和原子力显微镜(AFM)分别对薄膜的透光率、亲水性、粗糙度进行表征,并通过对甲基橙紫外光降解实验对薄膜的光催化性质进行表征。论文的研究内容可分为三个部分:

第一部分,即为本论文最主要的研究内容,针对目前超亲水的两大机理——粗糙度致超亲水和光致超亲水所存在的不足,通过对机理的研究,采用 SiO₂ 溶胶和 TiO₂ 溶胶复配的方法制备出具有粗糙度与光协同效应致超亲水的 Si-Ti 复合薄膜,此薄膜能克服粗糙度致超亲水和光致超亲水所存在的不足,实现全天候的超亲水性。

第二部分,将溶胶法制备的 SiO₂ 溶胶与锐钛型 TiO₂ 溶胶于低温下分别采用单层法和双层法制备出具有光致超亲水性能的 Si-Ti 复合薄膜,单层法制备的薄膜于光照前即接近超亲水状态,而双层法却具有另一显著优点——比空白玻璃基片透光率高约 3%,两种薄膜经紫外光照后均能达到超亲水状态,其中水滴于双层法薄膜上能够快速铺展直至对水接触角(WCA)为 0°。此法制备的薄膜不需要经过高温处理,能够有效的应用于工业化生产中。

第三部分,通过对 TiO₂ 薄膜进行改性,采用溶胶-凝胶法制备出一系列金属氧化物或金属离子掺杂的 TiO₂ 薄膜,结果发现,掺杂物的加入能够显著改变 TiO₂ 薄膜的性能(如透光率、亲水性和光催化性能等),其中 Cu²⁺的掺入可以使得 TiO₂ 薄膜的光催化性提高一倍有余。

关键词: 超亲水、溶胶-凝胶法、SiO₂、TiO₂、复合薄膜、掺杂

Abstract

Superhydrophilic surface gains extensive attention owing to its excellent properties such as self-cleaning and anti-fogging. At present, research and application of superhydrophilic surface composed by Si and Ti etc is a hot topic in the research areas of superhydrophilic surface.

According to the mechanism of superhydrophilicity, SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite oxide and doped TiO_2 films with superhydrophilic property were prepared with sol-gel method. The diameters of the SiO_2 and TiO_2 nanoparticles were determined by dynamic light scattering analyzer (DLS). The light transmittances, the superhydrophilic property and surface roughness of these films were characterized by ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-vis), contact angle measurement (CAM), and atomic force microscope (AFM) respectively. The photocatalysis of films were tested by methyl orange extinction method.

The contents of the thesis can be summarized into the following three points:

(1) Aiming at the deficiencies in the methods of light-induced superhydrophilicity and roughness-driven superhydrophilicity at present, a method of light-induced superhydrophilicity and roughness-driven superhydrophilicity synergistic effect was applied to prepare superhydrophilic films. The films prepared in this paper present excellent superhydrophilic property in all weather.

(2) The Si-Ti composite film was made from SiO_2 sol and anatase titanium dioxide sol at low temperature by monolayer and double-layer methods respectively. The monolayer film present approximate superhydrophilic before UV irradiation. Moreover, the light transmittances of the double-layer film is about 3% higher than that of the blank glass substrate, both of them can reach to superhydrophilicity after UV irradiation. Meanwhile, water on the surface of the latter film can spread out to zero-degree-contact angle more quickly. Therefore, this two methods are convenience to industrial production because of no high temperature procedure.

(3) A series of surface modified TiO_2 thin films, which are doped with metal

oxide and metal ion, had been prepared via sol-gel process. The results indicated that the dopants have influences on the properties (such as light transmittances, hydrophilic performances and photocatalysis function) of TiO₂ films. Especially, the TiO₂ film doped with Cu²⁺ had increase more than twice to the pure TiO₂ film on photocatalysis.

Key words: superhydrophilicity; sol-gel; SiO₂; TiO₂; composite film; dope

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
第一章 绪 论	1
1.1 引言.....	1
1.2 润湿性原理	2
1.2.1 理想光滑固体表面的接触角	2
1.2.2 非理想固体表面的接触角	2
1.2.3 动态润湿行为及接触角滞后现象	6
1.3 粗糙度的表征	8
1.3.1 粗糙度表征概述	8
1.3.2 三维粗糙度参数的算法	10
1.4 溶胶-凝胶法	12
1.4.1 硅基前驱体的溶胶-凝胶过程.....	13
1.4.2 钛基前驱体的溶胶-凝胶过程.....	15
1.5 超亲水表面的研究进展	17
1.5.1 超亲水表面的自清洁性能.....	18
1.5.2 超亲水表面的防雾性能	26
1.5.3 超亲水表面的制备方法	30
1.6 研究目的和意义	33
第二章 实验方法	34
2.1 主要试剂材料	34
2.2 主要仪器设备	35
2.3 实验表征方法	35
2.3.1 Zeta电位分析仪(DLS).....	35
2.3.2 紫外-可见光谱仪(UV-vis).....	36
2.3.3 接触角测定仪(CAM)	37
2.3.4 原子力显微镜(AFM).....	37

2.3.5 光催化性能表征	37
第三章 高温制备超亲水Si-Ti复合薄膜.....	38
3.1 溶胶的制备	38
3.1.1 SiO ₂ 溶胶的制备.....	38
3.1.2 TiO ₂ 溶胶的制备.....	39
3.2 玻璃基片的清洗	39
3.3 超亲水薄膜的制备	39
3.3.1 粗糙度致超亲水薄膜的制备	39
3.3.2 光致超亲水薄膜的制备	39
3.3.3 粗糙度与光协同致超亲水薄膜的制备	39
3.4 SiO₂ 溶胶的粒径	40
3.5 薄膜的透光率	40
3.6 薄膜的粗糙度和亲水性	42
3.6.1 粗糙度致超亲水薄膜.....	42
3.6.2 光致超亲水薄膜.....	44
3.6.3 粗糙度与光协同致超亲水薄膜.....	45
3.7 薄膜的光催化	46
3.8 小结.....	47
第四章 低温制备超亲水Si-Ti复合薄膜.....	48
4.1 Si-Ti复合薄膜的制备	48
4.1.1 溶胶的制备	48
4.1.2 薄膜的制备	49
4.2 增透型Si-Ti复合薄膜的制备	49
4.2.1 溶胶的制备	49
4.2.2 薄膜的制备	49
4.3 薄膜的透光率	49
4.4 薄膜的亲水性	50
4.5 薄膜的光催化	50
4.6 小结.....	52
第五章 掺杂型TiO₂ 薄膜的初步探索	53

5.1 掺杂型TiO ₂ 薄膜的制备.....	53
5.1.1 TiO ₂ 溶胶的制备.....	53
5.1.2 复配溶胶的制备.....	54
5.1.3 薄膜的制备.....	54
5.2 薄膜的透光率.....	54
5.3 薄膜的亲水性.....	55
5.4 薄膜的光催化.....	56
5.5 小结.....	57
第六章 总 结.....	58
参考文献.....	59
攻读硕士期间发表论文.....	70
致 谢.....	71

Table of Contents

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	ii
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Foreword	1
1.2 Theory of wettability	2
1.2.1 Contact angle of the ideal solid surface	2
1.2.2 Contact angle of the nonideal solid surface	2
1.2.3 Dynamic wetting behavior and contact angle hysteresis	6
1.3 Characterization of roughness	8
1.3.1 Summary of roughness.....	8
1.3.2 Arithmetic of three-dimensional roughness parameter	10
1.4 Sol-gel process	12
1.4.1 Sol-gel process of silica	13
1.4.2 Sol-gel process of titanium	15
1.5 Progress in superhydrophilic surfaces	17
1.5.1 Self-cleaning of superhydrophilic surfaces.....	18
1.5.2 Anti-fogging of superhydrophilic surfaces	26
1.5.3 Preparation methods of superhydrophilic surfaces	30
1.6 Research purpose and significance	33
Chapter 2 Experimental methods	34
2.1 Main reagents and material	34
2.2 Main instruments and equipments	35
2.3 Experimental characterization methods	35
2.3.1 Zeta potential analyzer (DLS).....	35
2.3.2 Ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-vis)	36
2.3.3 Contact angle measurement (CAM)	37
2.3.4 Atomic force microscope (AFM).....	37

2.3.5	Photocatalytic performance characterization	37
Chapter 3 Preparation of superhydrophilic Si-Ti composite films		
under high temperature		38
3.1	Preparation of sols	38
3.1.1	Preparation of SiO ₂ sol.....	38
3.1.2	Preparation of TiO ₂ sol.....	39
3.2	Cleaning of glass substrate	39
3.3	Preparation of superhydrophilic films	39
3.3.1	Preparation of roughness-driven superhydrophilic films.....	39
3.3.2	Preparation of light-induced superhydrophilic films	39
3.3.3	Preparation of synergistic effect of light-induced superhydrophilicity and roughness-driven films.....	39
3.4	Diameters of SiO₂	40
3.5	Transmittance of films	40
3.6	Roughness and hydrophilicity of films.....	42
3.6.1	Roughness-driven superhydrophilic films	42
3.6.2	Light-induced superhydrophilic films.....	44
3.6.3	Synergistic effect of light-induced superhydrophilicity and roughness-driven films	45
3.7	Photocatalysis of films	46
3.8	Conclusions.....	47
Chapter 4 Preparation of superhydrophilic Si-Ti composite films		
under low temperature		48
4.1	Preparation of Si-Ti composite films.....	48
4.1.1	Preparation of sols.....	48
4.1.2	Preparation of films.....	49
4.2	Preparation of anti-reflection Si-Ti composite films.....	49
4.2.1	Preparation of sols.....	49
4.2.2	Preparation of films.....	49
4.3	Transmittance of films	49

4.4	Hydrophilicity of films.....	50
4.5	Photocatalysis of films	50
4.6	Conclusions.....	52
Chapter 5 Tentative exploration on doped TiO₂ films		53
5.1	Preparation of doped TiO ₂ films.....	53
5.1.1	Preparation of TiO ₂ sol.....	53
5.1.2	Preparation of composite sols	54
5.1.3	Preparation of films.....	54
5.2	Transmittance of films	54
5.3	Hydrophilicity of films.....	55
5.4	Photocatalysis of films	56
5.5	Conclusions.....	57
Chapter 6 Conclusions.....		58
References		59
Published papers during the master		70
Acknowledgements		71

第一章 绪论

1.1 引言

固体表面上的气体被液体取代的过程称为润湿,而润湿性是固体表面的一个重要特征,通常认为是由表面化学组成和微观几何结构共同决定^[1]。水在不同的固体表面表现出不同的润湿情况(如图 1.1 所示为水滴在玻璃、树脂及憎水性树脂表面的润湿状态),通常以接触角(WCA) θ 来表征水对固体的润湿程度。按接触角大小,可将不同润湿性的表面分为四大类: $\theta > 90^\circ$ 的表面称为疏水表面, $\theta < 90^\circ$ 的表面称为亲水表面; $\theta > 150^\circ$ 的表面称为超疏水表面,而 $\theta < 5^\circ$ 的表面则称为超亲水表面。其中超疏水表面和超亲水表面因其防雾、自清洁等特点受到人们极大的关注。自然界就不乏通过形成特殊表面而达到自清洁功能的现象,最典型的当数以荷叶为代表的多种植物叶子的表面(荷叶效应, Lotus-effect)、水鸟的羽毛以及蝴蝶等鳞翅目昆虫的翅膀等。

1997 年德国植物学家 Barthlott 和 Neinhuis 通过研究观察,首次揭示了以荷叶为代表的植物叶表面的超疏水现象是由粗糙表面上微米结构的乳突和疏水性蜡状物质共同作用引起的,并阐明了自清洁功能与超疏水性之间的关系^[2]。同年, Wang 等^[3]在 *Nature* 上首次报道了经紫外光照射后的 TiO_2 薄膜具有超亲水性,即水在薄膜表面的接触角接近 0° ,从此许多研究者开始致力于超疏水和超亲水表面的制备。近年来,固体表面的润湿性在人们的日常生活(汽车挡风玻璃及后视镜、家用浴室防雾玻璃等)、工农商业生产中(防水、防雾、矿物泡沫浮选、喷洒农药灭虫、机用润滑油、太阳能电池板及电子产品的显示器等)发挥着越来越大的作用。



图 1.1 水滴在不同固体表面上的润湿状态^[4]

Fig. 1.1 Shape of waterdrops on the surfaces of glass, resin and hydrophobic resin

1.2 润湿性原理

1.2.1 理想光滑固体表面的接触角

在引言中，我们提到的接触角 θ 是指在气、液、固三相交点处，气-液界面的切线与固-液交界线之间的夹角，如图 1.2 所示。

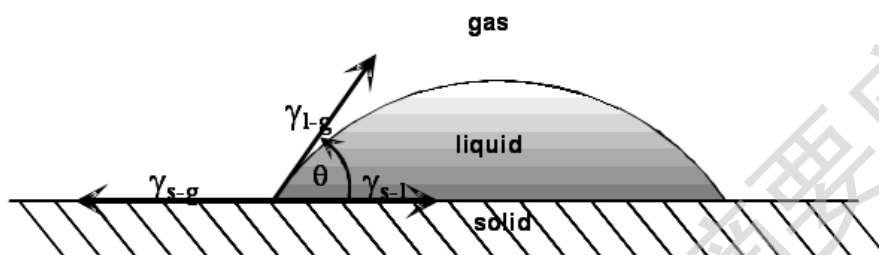


图 1.2 平衡状态下，液滴接触角 θ 与各表面张力之间的关系^[5]

Fig. 1.2 Relations between the contact angle and surface tension in the balance state

1805 年 Thomas Young^[6]开始研究固体表面的液滴接触角与界面张力之间的关系，他认为对于理想平滑的固体表面，应满足如下 Young's 方程：

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}} \quad (1.1)$$

式中， θ 为理想表面的杨氏接触角，也称为本征接触角； γ_{s-g} 、 γ_{s-l} 、 γ_{l-g} 分别为固-气、固-液、液-气界面的表面张力。由上式可知，接触角越小，润湿性越好。如引言所述，人们习惯性将接触角 $\theta = 90^\circ$ 作为润湿与否的标准，即亲水和疏水的界限。当 $\theta = 0^\circ$ 时为完全润湿，液滴在固体表面完全铺展； $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 时，液滴在固体表面润湿，液滴在表面呈现为小半圆球，该表面被定义为亲水表面；而当 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 时，液滴在表面呈现为大半圆球，定义为疏水表面； $\theta = 180^\circ$ 时则为完全不润湿，液滴在固体表面凝聚成小球。近几年，根据实际应用情况，也有一些研究者提出将 $\theta = 65^\circ$ 定义为亲水和疏水的界限^[7-8]。

1.2.2 非理想固体表面的接触角

杨氏方程只适合用于理想光滑的固体表面，即化学组成均匀、各向同性和完全平滑的表面。对于常见的固体表面，总是具有一定的粗糙度的，故其表面润湿性不再只由表面化学组成决定，而与粗糙度共同决定。1996 年 Shibuichi 等^[9]通过实验发现表观接触角随着粗糙度的改变而不断变化，如图 1.3 所示，图中表示为粗糙表面上表观接触角(θ^*)与杨氏接触角(θ)之间的关系。在图中，粗糙表面上

的粗糙度对材料表面的表观接触角具有重大的影响。在亲水区域($\cos\theta > 0$)，表观接触角比杨氏接触角要小；相反，在疏水区域($\cos\theta < 0$)，表观接触角比杨氏接触角要大。该实验还可以得出一个结论：当固体材料表面的粗糙度达一定程度时，表观接触角与杨氏接触角相差更大。若用一句话来概括材料表面上的粗糙度的作用，那就是：它的存在使得“亲者更亲，疏者更疏”。

许多研究者都试图去解释粗糙表面上的润湿性原理，归纳起来，主要有两种理论模型：Wenzel 模型和 Cassie 模型。

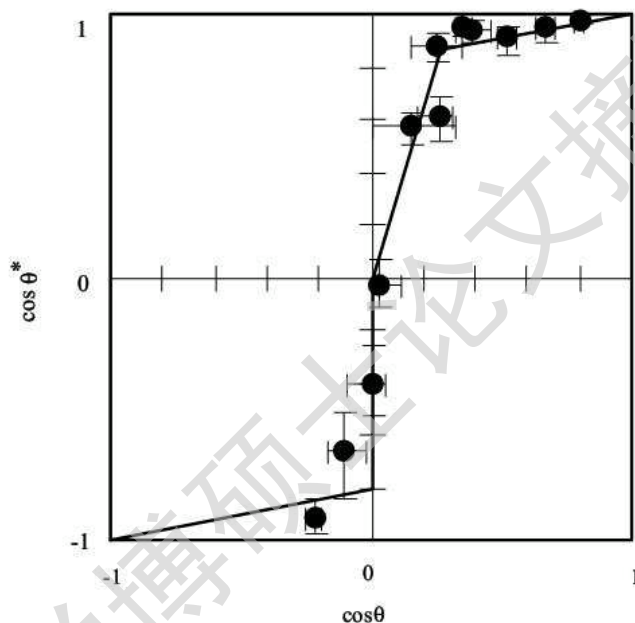


图 1.3 Shibuichi 实验中表观接触角与杨氏接触角的余弦关系^[9]

Fig. 1.3 Cosine relationship of apparent contact angle and Young's angle in Shibuichi's experiment

1.2.2.1 Wenzel 模型

Wenzel^[10]假定液滴会渗透到表面凹凸不平的“槽”中(如图 1.4 a 所示)，实验仪器所测得其实只是其表观接触角(用 θ_w 表示)，而液滴在固体表面的真实接触角(即本征接触角 θ)难以测量，用方程表示为：

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (1.2)$$

式中， r 为表面粗糙度，定义为粗糙表面实际的固-液接触面积与表观接触面积(几何接触面积)的比值，通常 $r \geq 1$ 。由式(1.2)很易得出：材料表面存在的粗糙度 r 使得实际的固-液接触面积大于表观几何接触面积，故使得固体表面的亲水(或疏水)能力增强。即：当 $\theta < 90^\circ$ 时， θ_w 随着粗糙度的增加而减小，固体表面变

得更亲水；而当 $\theta > 90^\circ$ 时， θ_w 随着粗糙度的增加而增大，固体表面变得更疏水。

Wenzel 方程能够成立，必须要求两个基本条件：1) 固体表面上的粗糙度相对分子尺寸足够大，而相对于液滴可以忽略不计；2) 固体表面的几何形状对表面积的大小不存在任何影响。

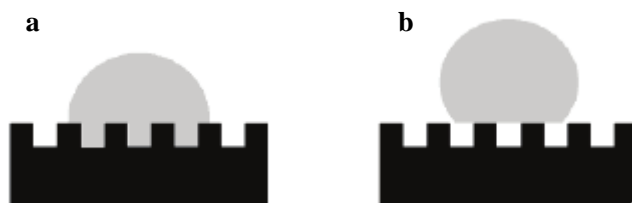


图 1.4 Wenzel 与 Cassie 模型^[11]

Fig. 1.4 Wenzel and Cassie model

1.2.2.2 Cassie 模型

Wenzel 模型及方程阐明了均相粗糙表面的表观接触角与本征接触角之间的关系，适用于热力学稳定平衡的状态。当固体表面由不同的化学物质构成时，该方程不再适用。对于 $\theta > 90^\circ$ 的粗糙表面，粗糙度的存在使得液滴与凹槽之间夹杂一些气体，形成“气垫”，故而出现了复合式的接触。1944 年 Cassie 和 Baxter 将粗糙不均匀的固体表面设想为一个复合表面。他们认为表观上液滴与固体表面的接触面积实际上由固体和气体共同组成^[12] (如图 1.4 b 所示)。其理论模型用方程表示为：

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1.3)$$

式中， θ_c 为复合表面的表观接触角， θ_1 和 θ_2 分别为液滴在两种介质表面的本征接触角； f_1 和 f_2 分别为两种介质在表面的面积分数， $f_1 + f_2 = 1$ 。因液滴与空气的接触角 θ_g 为 180° ，则式(1.3)可简化为：

$$\cos \theta_c = f_s \cos \theta_s + f_g - 1 = f_s (\cos \theta_s + 1) - 1 \quad (1.4)$$

根据上式，对于液滴与固体表面的接触角 $\theta_s > 90^\circ$ 的疏水表面，因 f_s 为固体表面分数，其值小于 1，故 $\theta_c > \theta_s$ ，且 f_s 值越小， θ_c 越大。对于具有多孔性质的物质和粗糙至能使空气存在于凹槽中的表面也可以用此方程进行解释。

对于 Cassie 理论模型的方程，同样也得满足两个基本假设：1) 固体表面上的粗糙度相对分子尺寸足够大，而相对于液滴可以忽略不计，该条件是杨氏方程的首要保证；2) 假定模型中线性张力的影响可以忽略。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库