[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201205112

www.whxb.pku.edu.cn

聚乙二醇对TiO₂薄膜光致亲水性的促进作用

郑华荣 王晓韡 林霞晖 耿强 陈旬 戴文新* 王绪绪

(福州大学光催化研究所, 福建省光催化重点实验室——国家重点实验室培育基地, 福州 350002)

摘要: 为了提高TiO₂薄膜的光致亲水性及其持久性, 将聚乙二醇(PEG)2000引入TiO₂溶胶中, 利用提拉法在载玻片上制备出含PEG的TiO₂薄膜样品, 通过测试样品紫外光照下水滴接触角的变化, 考察不同浓度PEG对TiO₂薄膜光致亲水性能的影响; 并通过测试光照后的亲水薄膜样品暗处放置不同时间后接触角的变化, 比较含PEG的TiO₂薄膜和纯TiO₂薄膜样品的亲水持久性. 结果表明: PEG作为一种非离子型长链分子, 其适量的添加可促进TiO₂薄膜的光致亲水性及其持久性. 基于薄膜样品的傅里叶变换红外(FTIR)光谱和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)结果, 认为PEG作为空穴捕获剂有助于TiO₂薄膜中Ti³⁺的生成和稳定存在, 进而有助于亲水中心(表面羟基)的形成. 此研究对于TiO₂光自洁涂料的应用很有意义, 也为研究TiO₂的光激发瞬态行为提供了一个可能的简易方法.

关键词: 光致亲水性; 亲水持久性; 空穴捕获剂; TiO₂薄膜; Ti³⁺物种; 聚乙二醇

中图分类号: O643

Promoted Effect of Polyethylene Glycol on the Photo-Induced Hydrophilicity of TiO₂ Films

ZHENG Hua-Rong WANG Xiao-Wei LIN Xia-Hui GENG Qiang

CHEN Xun DAI Wen-Xin* WANG Xu-Xu

(Fujian Provincial Key Laboratory of Photocatalysis—State Key Laboratory Breeding Base, Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract: To investigate the photo-induced hydrophilicity of TiO₂ films and its durability, a series of TiO₂ films containing polyethylene glycol (PEG) 2000 with different contents are prepared. The photo-induced hydrophilicity of the films is investigated by recording the water-droplet contact angle on the films' surface under UV irradiation, and the hydrophilicity durability is monitored under dark storage conditions. The photo-induced hydrophilicity of TiO₂ films and its hydrophilicity durability are enhanced by introducing 2.0% (w) of PEG into the TiO₂ sol. From Fourier transform infrared (FTIR) spectra and ultraviolet-visible diffuse reflection spectra (UV-Vis DRS), we infer that PEG acts as an electron donor to scavenge the photo-generated holes in TiO₂ and promotes the formation of Ti³⁺ sites, which are induced by the Ti⁴⁺ sites accepting the photo-generated electrons of TiO₂. This promotes the formation of hydrophilic sites (the surface hydroxyl species). Compared with the pure TiO₂ film, the Ti³⁺ sites in the TiO₂/PEG films are more stable, which prolongs the hydrophilicity of TiO₂ films under dark conditions. This study is significant for the application of TiO₂ as a self-cleaning material, and is also a facile approach to investigate the transient behaviors of TiO₂ under UV irradiation.

Received: March 21, 2012; Revised: May 10, 2012; Published on Web: May 11, 2012.

*Corresponding author. Email: daiwenxin@fzu.edu.cn; Tel: +86-591-83779083.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21073037) and National Key Basic Research Program of China (973) (2010CB234604).

国家自然科学基金(21073037)和国家重点基础研究发展规划项目(973) (2010CB234604)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key Words: Photo-induced hydrophilicity; Durability of hydrophilicity; Hole scavenger; TiO₂ film; Ti³⁺ species; Polyethylene glycol

1 引言

TiO₂在光照下所表现出的超亲水性能使其在功能材料制备领域显示出广泛的应用前景,¹⁻⁶其涂覆在瓷砖、彩钢板、铝塑板、幕墙玻璃、石材和涂料等外墙建筑材料表面而赋予自清洁功能。⁷⁻⁹然而,表面完全亲水的TiO₂薄膜失去光照后,TiO₂表面光照形成的亲水中心(Ti-OH)会被空气中的氧分子置换导致亲水性能下降,¹⁰致使涂覆有TiO₂薄膜的材料表面在长期无阳光的环境中光自洁性能逐渐降低。因此,维持涂覆有TiO₂薄膜材料自清洁功能的长期稳定性,不仅需要提高TiO₂薄膜的光致亲水性,更需要提高其表面在无光照时的亲水持久性。对于TiO₂薄膜的光致亲水性,通常存在两种解释:一是认为TiO₂薄膜通过光催化氧化吸附在表面的有机污染物使其恢复亲水性;¹¹二是认为TiO₂薄膜在光激发下形成新的亲水中心,即Ti⁴⁺捕获光生电子变成Ti³⁺,同时一个表面结构羟基(由点阵氧吸附水分子形成,与两个Ti相配位)与此Ti³⁺相分离,而该结构羟基捕获光生空穴结合生成羟基自由基,最后Ti³⁺上的氧空位和羟基自由基空气中的水分子共同作用在TiO₂表面产生两个羟基——光致亲水中心。¹²其中,Ti⁴⁺接受光生电子形成Ti³⁺是光致亲水中心生成的关键。按照这种光致亲水中心的形成机制,若要提高TiO₂薄膜的亲水性能及其在无紫外光照下的亲水持久性,一方面需保证有更多的Ti⁴⁺接受光生电子形成稳定的Ti³⁺活性位;另一方面要尽量减少TiO₂薄膜表面在紫外光照下形成的亲水中心(表面羟基)被O₂置换而失去。鉴此,我们曾将TiO₂薄膜涂覆在铝合金基底表面,通过铝合金基底向TiO₂薄膜转移电子以复合光生空穴,进而促进Ti⁴⁺接受光生电子形成Ti³⁺来提高光致亲水性。¹³也曾将卤素离子引入至TiO₂薄膜中,通过I⁻、Br⁻和Cl⁻的给电子作用(捕获光生空穴)提高TiO₂薄膜的光致亲水性,¹⁴并利用卤素离子与亲水基团(羟基)的氢键作用使得TiO₂薄膜表面的羟基不易被O₂置换,从而延长无紫外光照下表面亲水的时间。尽管I⁻、Br⁻和Cl⁻作为电子给予体可以提高TiO₂薄膜的光致亲水性,但它们与表面羟基的氢键作用较弱难以显著提高蓄水性能;F⁻离子虽有较强的蓄水性能(氢键作用强),但其强烈的吸电子作用使其易接受光生电子而降低TiO₂薄膜的光

致亲水性。更为重要的是,由于卤素离子是一种电解质,其过多的添加会破坏TiO₂溶胶的双电层结构进而导致溶胶的不稳定,使得卤素离子的促进作用被大大限制。因此,若能在TiO₂溶胶中引入一种非离子型的电子给予体就有可能通过增加添加量(依然确保溶胶稳定)以提供更多电子捕获光生空穴,进而促进TiO₂在光激发下产生更多的Ti³⁺中心(甚至使Ti³⁺稳定存在)。另外,考虑到TiO₂薄膜表面羟基的失去无法避免,若此电子给予体能够提供额外的亲水中心(羟基或其他极性基团),就有可能进一步提高TiO₂薄膜在撤去紫外光照后的蓄水性能。聚乙二醇(PEG)作为一种稳定性良好的水溶性非离子型表面活性剂(添加量较多也能维持TiO₂溶胶的稳定),一方面极性较强可作为电子给予体,另一方面可提供大量稳定的羟基,我们分析其掺入TiO₂薄膜中很有可能同时提高TiO₂薄膜的光致亲水性及在无光激发下的亲水持久性。

为此,本文将PEG引入到TiO₂溶胶中,利用提拉法在载玻片上制出含PEG的TiO₂薄膜,通过测试样片在紫外光照下水接触角的变化,考察不同浓度PEG对TiO₂薄膜光致亲水性及其持久性的影响,并初步探讨了其作用机制。

2 实验部分

2.1 样品制备

2.1.1 制备TiO₂溶胶

将1.1 mL浓硝酸(68% (w),上海化学试剂有限公司,简称上海试剂)加至150 mL去离子水中,强烈搅拌下滴加12.5 mL钛酸四丁酯(分析纯,上海试剂),继续搅拌使之变成均匀透明的溶胶,溶胶经半透膜渗析后调节至pH值为3.0左右,即得到稳定的纯TiO₂溶胶。在上述溶胶中分别加入PEG2000 1.0%、2.0%、4.0%、6.0%、8.0%、10.0% (w)溶解后超声均匀,制得含不同浓度PEG的TiO₂溶胶。

2.1.2 制备TiO₂薄膜

将帆船牌载玻片分别在10 mol·L⁻¹稀硝酸、丙酮、无水乙醇(分析纯,上海试剂)和去离子水中超声清洗30 min,干燥后制得干净的基底样片。而后将样片分别浸入上述纯TiO₂及含不同含量PEG(分析纯,上海试剂)的TiO₂溶胶中,以稳定的速度(1 cm·

min^{-1})从溶液中提拉出液面、晾干,如此重复提拉三次,而后在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 1 h 制得表面涂有 TiO_2 薄膜的样品. 记为 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-Px}$ ($x=1, 2, 4, 6, 8, 10$, 分别代表 TiO_2 溶胶中的 PEG2000 浓度, 分别为 1.0%、2.0%、4.0%、6.0%、8.0%、10.0% (w)).

2.2 结构特性

溶胶的 ζ 电势和胶粒大小用英国 MALVERN 公司的 3000 HSA Zetasizer 测定, 测定温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. 薄膜样品的 X 射线衍射 (XRD) 晶型结构用德国 Bruker 公司的 Philip X'Pert-MPD 型 X 射线衍射仪测定, 采用 Cu 靶 (K_{α} , $\lambda=0.1504\text{ nm}$), 石墨单色器, 工作电压 35 kV , 工作电流 15 mA . 红外漫反射光谱在美国 Thermo Nicolet 公司的 NEXUS670 红外光谱仪上测定, 以 Au 膜为参比, 扫描范围 $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. 紫外漫反射光谱在澳大利亚 Vairian 公司产 Cary 500 型 UV-Vis 漫反射光谱仪进行.

2.3 光致亲水性

薄膜样品的亲水性采用水滴接触角来评价, 在德国 Dataphysics 的 OCA-20 接触角测试仪上进行. 由于新鲜制备 TiO_2 膜的初始接触角一般为 $5^{\circ}\text{--}15^{\circ}$, 无法反映样片的光致本征特性, 为此将膜片先在干净的空气中暗处放置 10 天左右, 待其接触角增大至 30° 以上再进行光照以比较光致亲水性, 光源 365 nm 紫外灯, 强度为 $(0.5\pm 0.1)\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 实验环境为室温和室内湿度.

3 结果与讨论

3.1 TiO_2 溶胶特性

TiO_2 溶胶添加 PEG 后, 应尽量保证溶胶的稳定性(主要是电化学性质). 而 ζ 电势(溶剂化的胶粒与处于扩散层中电荷之间的电位)和溶胶粒子大小是描述溶胶电化学性质的两个主要特征.

表 1 为不同含量 PEG 的 TiO_2 溶胶样品($\text{TiO}_2\text{-Px}$) 的粒子尺寸与 ζ 电势. 表 1 显示, TiO_2 溶胶中加入适量 PEG 并没有引起其溶胶粒子尺寸的显著变化, 但当 PEG 含量高于 2.0%(w) 时降低了 TiO_2 溶胶的 ζ 电势. M'pandou 和 Siffert¹⁵ 认为, PEG 是一种长链非离子表面活性剂, 其加入所引起的 TiO_2 溶胶 ζ 电位的降低不是因双电层中的电荷变化所致, 而是 PEG 分子进入胶粒双电层结构中的扩散层甚至紧密层, 进而引起双电层中的滑移面向扩散层移动导致 ζ 电位降低(见图 1). 也就是说, PEG 的加入有助于溶胶粒子的均匀分散而稳定 TiO_2 溶胶, 即便 PEG 添加量高达

表 1 不同含量 PEG 的 TiO_2 溶胶样品($\text{TiO}_2\text{-Px}$) 的粒子尺寸与 ζ 电势

Table 1 Particle sizes and ζ potentials of TiO_2 sols samples ($\text{TiO}_2\text{-Px}$) containing different contents of PEG

x	Particle size in sols/nm	ζ potential/mV
0	19.6	47.4
1	19.9	48.0
2	19.6	43.2
4	19.4	39.7
6	19.3	42.3
8	19.7	40.6
10	20.3	43.4

x in $\text{TiO}_2\text{-Px}$ is 1, 2, 4, 6, 8, 10 corresponding to contents of PEG in TiO_2 sols of 1.0%, 2.0%, 4.0%, 8.0%, and 10.0% (w), respectively.

10.0%(w) 时溶胶依然稳定(见表 1).

3.2 TiO_2 薄膜晶相结构

图 2 为各种 TiO_2 薄膜样片的 XRD 谱图. 与纯 TiO_2 薄膜样片相似, 薄膜中添加 PEG 后并没有明显改变 TiO_2 薄膜的晶相, 都呈现出锐钛矿的特征峰 (25.28° 、 48.05°), 但强度稍有减弱, 特别是 $\text{TiO}_2\text{-P10}$ 样品. 值得注意的是, 上述系列 TiO_2 薄膜样品都未进行高温处理, 由此可见 TiO_2 溶胶只要低温干燥就拥有具有光催化活性的锐钛矿晶相. 这一点对于 TiO_2 溶胶很有意义, 简便了其使用方法, 从而拓宽了其应用范围, 如可直接作为常规涂料涂覆在外墙表面使用.

3.3 光致亲水性

图 3 为不同含量 PEG 的薄膜样品水滴接触角随光照时间的变化. 图中显示, 各种薄膜样品表面的水滴接触角都随光照时间延长而下降, 但下降程度不同. 与纯 TiO_2 薄膜样品相比, $\text{TiO}_2\text{-P2}$ 样品的水滴接触角下降速度更快, 也具有更低的最终接触角,

图 1 PEG 加入前后 TiO_2 溶胶双电层结构示意图¹⁵

Fig.1 Sketch of double electric layers of TiO_2 sols added with or without PEG¹⁵

(a) without PEG, (b) with PEG

图2 不同 TiO₂ 薄膜样品的 X 射线衍射(XRD)谱图

Fig.2 X-ray diffraction (XRD) patterns of different film samples

(a) TiO₂, (b) TiO₂-P1, (c) TiO₂-P2, (d) TiO₂-P4, (e) TiO₂-P6, (f) TiO₂-P8, (g) TiO₂-P10

明显表现出更优的光致亲水性; 其他含 PEG 的薄膜样品虽然初始阶段接触角随光照时间下降较快, 但要使接触角低于 30° 则较纯 TiO₂ 样品需要更长的辐照时间. 继续光照 40 min 后, TiO₂-P1、TiO₂-P4 和 TiO₂-P6 样品表面的水滴接触角都比纯 TiO₂ 样品的低, 但 TiO₂-P8 和 TiO₂-P10 样品表面的水滴接触角较纯 TiO₂ 样品高得多. 进一步将此不同样品的最低光致接触角与相应所有 TiO₂ 溶胶中所含 PEG 量进行对比作图(见图 4), 可以看出随着 TiO₂ 溶胶中 PEG 含量的增加, 所对应薄膜样品的表面接触角逐渐下降, 当 PEG 含量增加到 2.0%(w), 样品的接触角最低; 随着 PEG 含量的继续增加, 样品的接触角逐渐增大, 当 PEG 含量大于 6.0%(w) 时, 样品表面水滴接触角已高于纯 TiO₂ 薄膜样品. 由此可见, 适量的 PEG 存在可以提高 TiO₂ 薄膜光致亲水性. 然而, 过

图4 TiO₂ 溶胶中 PEG 含量与相应薄膜样品光照 40 min 后水滴接触角的关系Fig.4 Influence of the PEG content in TiO₂ sols on the water-dropped contact angle over TiO₂ film samples under UV irradiation for 40 min

w_{PEG}/%: (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0, (d) 4.0, (e) 6.0, (f) 8.0, (g) 10.0

多的 PEG 并不利于薄膜光致亲水性能的提高, 这可能是 TiO₂ 溶胶中 PEG 含量过高时, 将会减少薄膜单位表面上的 TiO₂ 粒子数, 导致薄膜的亲水性能下降.

3.4 亲水持久性

为了比较添加 PEG 前后 TiO₂ 薄膜样品表面的亲水持久性, 选择上述光照后纯 TiO₂ 和 TiO₂-P2 样品放在室内环境中, 分别比较两者在无紫外光照下存放不同时间后表面接触角的变化. 图 5 结果显示, 两薄膜样品的接触角都随着存放时间延长而增大, 但 TiO₂-P2 样品表面接触角恢复较慢, 放置 120 h 后接触角稳定在 20° 以下, 而纯 TiO₂ 样品表面接触角在前 8 h 内就迅速增大, 120 h 后接触角稳定增大到 40° 以上. 可见, TiO₂ 薄膜中添加 PEG, 不仅可以提高薄膜的光致亲水性能, 而且可提高其在无紫外光照

图3 不同 TiO₂ 薄膜样品紫外光照时间下的水滴接触角变化

Fig.3 Water-dropped contact angle as function of irradiation time over different film samples under UV light

(a) TiO₂, (b) TiO₂-P1, (c) TiO₂-P2, (d) TiO₂-P4, (e) TiO₂-P6, (f) TiO₂-P8, (g) TiO₂-P10

图5 撤去紫外光照后 TiO₂ 和 TiO₂-P2 样品表面水滴接触角随放置时间的变化Fig.5 Water-dropped contact angles of TiO₂ and TiO₂-P2 samples as function of storage time under no UV irradiation

下的亲水持久性.

3.5 PEG在TiO₂薄膜光致亲水性形成过程中的作用探讨

依据Ti⁴⁺接受光生电子形成Ti³⁺的过程是TiO₂形成亲水中心的关键步骤这一共识,¹²我们认为PEG的加入也可能是通过促进此步骤进行而提高TiO₂薄膜的亲水性能. 鉴此,若能看出PEG加入前后TiO₂薄膜在紫外光照后表面Ti³⁺物种的不同,就有可能证明这一点. 那如何判断光激发下PEG所引起的Ti³⁺物种差异?

研究认为,紫外光照下TiO₂中的Ti³⁺物种(相当于氧空位)可作为价带与导带之间的中间过渡能带捕获光生电子,而后被捕获的光生电子可连续不断地跃迁到导带,由此会导致TiO₂在2200–1300 cm⁻¹之间的非结构特征IR瞬态吸收增强.^{11,16–18}为此,我们比较了TiO₂-P2和TiO₂样品在紫外光照前后的FTIR谱图. 图6结果显示,纯TiO₂样品紫外光照前后在2200–1300 cm⁻¹之间谱图几乎没有发生变化,而TiO₂-P2样品在紫外光照30 min后,在2200–1300 cm⁻¹之间的吸收明显增强. 这表明,纯TiO₂薄膜中产生的Ti³⁺物种只能在紫外光照下瞬态存在,而PEG的引入使得TiO₂薄膜生成的Ti³⁺物种即便在撤去紫外光后也能保持稳定.

另外,由于大量Ti³⁺物种的存在会因其吸收近紫外光而使TiO₂薄膜呈现紫色,^{19–21}为此进一步比较了上述两样品的UV-Vis漫反射光谱. 图7结果显示,纯TiO₂薄膜样品光照前后的谱图非常相似,都只在365 nm波长以下显示出TiO₂薄膜的明显吸收,光照后并未带来光吸收的明显变化. 对于加有PEG

的TiO₂-P2薄膜样品,紫外光照30 min后在385 nm附近的近紫外区吸收显著增强. 而且撤去紫外光照9 h后,此光吸收依然存在,但放置24 h后已基本消失. 这表明纯TiO₂薄膜表面在紫外光激发下产生的Ti³⁺寿命很短、难以稳定存在,但PEG的加入有利于Ti³⁺的形成与稳定存在.

进一步对比图7中两样品的光吸收结果可看出,TiO₂样品在可见光区的反射率随波长增长可呈现下降趋势,显示出明显的可见光吸收;而TiO₂-P2样品在可见光区的反射率显然要稳定得多. 这是因为纯TiO₂薄膜在干燥过程中由于TiO₂粒子的聚集导致膜表面不够均匀,从而发生膜的散射现象(膜外观表现出明显的彩色). 而TiO₂-P2样品在干燥过程中,PEG能够分散TiO₂粒子使得薄膜均匀分布,显示出良好的外观一致性(外观并未出现彩色). 这表明PEG的引入能够避免或减少TiO₂在涂覆使用时对材料表面外观的影响,这对于TiO₂光自洁涂料在装饰性建筑材料表面的应用非常重要.

综合上述两薄膜样品的FTIR和UV-Vis DRS结果,结合前面提到的TiO₂光致亲水性形成机制,我们提出紫外光照下PEG在TiO₂薄膜形成亲水中心过程中的作用机制: PEG结构中的一OH基团作为电子给予体复合TiO₂的光生空穴,使得Ti⁴⁺易接受光生电子形成Ti³⁺,最后产生亲水中心. 由于PEG结构中具有大量的一OH基团,可捕获大量的光生空穴,导致更多的光生电子被Ti⁴⁺捕获形成Ti³⁺,表现出外观明显的紫色. 由于TiO₂表面形成的Ti³⁺较多,部分Ti³⁺有可能被PEG的一OH基团包围,难以全部吸附H₂O而生成Ti⁴⁺和表面羟基(亲水中心),因而不

图6 TiO₂和TiO₂-P2样品光照30 min前(a)后(b)的FTIR光谱

Fig.6 FTIR spectra of TiO₂ and TiO₂-P2 samples before (a) and after (b) UV irradiation for 30 min

图7 TiO₂和TiO₂-P2样品光照前后的紫外可见漫反射光谱Fig.7 UV-Vis diffuse reflectance spectra of TiO₂ and TiO₂-P2 samples

(a) before UV irradiation, (b) UV irradiation for 30 min, (c-k) removing UV light for 5 min, 10 min, 20 min, 35 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 9 h, respectively, (m) removing UV light for 24 h

会立即失去颜色. 随着无紫外光照下放置的时间延长, 亲水的表面羟基部分被 O₂ 取代, O₂ 作为电子接受体可接受来自 Ti³⁺ 表面的电子使得 Ti³⁺ 失去电子变成 Ti⁴⁺, 同时部分 Ti³⁺ 吸附空气中的 H₂O 形成表面羟基(亲水中心)同时失去电子变为 Ti⁴⁺, 两者的共同作用导致 Ti³⁺ 逐渐消失而失去紫色外观. 上述作用过程可描述如下:

(1) TiO₂ 表面在紫外光照下产生光生电子(e_{cb}⁻)与光生空穴(h_{vb}⁺):

(2) PEG 作为电子给予体捕获光生空穴:

(3) Ti⁴⁺ 接受光生电子生成 Ti³⁺ 物种:

(4) Ti³⁺ 和相邻的 Ti⁴⁺ 共吸附 H₂O 形成表面羟基(亲水中心), 同时释放电子:

(5) 释放出的电子与 PEG 捕获的部分空穴复合:

上述过程中, 由于 PEG 捕获空穴能力极强, 在光照情况下第 4 步中释放的电子数远小于第 2 步中 PEG 的捕获空穴数, 也就是第 4 步中的 Ti³⁺ 消耗数远小于第 3 步中的 Ti³⁺ 生成数, 最终表现出 Ti³⁺ 的稳定存在.

在暗处放置后:

(1) 吸附在 Ti⁴⁺ 上的羟基被 O₂ 置换失去:

(2) 依然稳定存在的 Ti³⁺ 吸附 H₂O 补充形成羟

基(亲水中心)并逐渐消失:

(3) 此释放电子与 PEG 捕获的空穴复合:

上述过程一直进行, 直至二氧化钛光激发产生的 Ti³⁺ 全部耗完(本实验中停止光照 24 h 后已耗尽). 不过, 由于 PEG 表面存在大量羟基, 其或与 Ti⁴⁺ 表面的羟基通过氢键作用减缓羟基被 O₂ 置换的过程.

值得注意的是, 将图 4 中 TiO₂-P2 样品在暗处放置后的亲水性能与图 7 中的 UV-Vis DRS 结果比较发现, 尽管撤去紫外光照, 但只要 TiO₂-P2 表面还存在近紫外区的吸收, 其依然有良好的亲水性能. 但当样品表面的近紫外区吸收失去时(24 h 后), 其亲水性能也明显下降.

上述含 PEG 的 TiO₂ 薄膜样品的 FTIR 和 UV-Vis DRS 结果也表明, 对于一般光催化作用中瞬间完成的光生电荷产生、迁移、捕获和复合等具体过程, 可通过在光催化过程中引入光生电子或空穴捕获能力较强的物种延长中间物种的寿命, 使得在稳态下研究 TiO₂ 光激发下的瞬态行为成为可能.

需要说明的是, 尽管在本实验中没有考察 TiO₂ 对 PEG 本身的光催化氧化降解作用, 但实验过程中 PEG 的作用并没有下降, 这可能是 PEG 作为一种长链聚合物(分子量 2000), 难以被氧化分解.

4 结 论

PEG 作为一种非离子型长链分子, 将其引入到 TiO₂ 溶胶中不会破坏溶胶的双电层结构而保持溶胶

的长期稳定, 由此制得的 TiO₂ 薄膜样品较纯 TiO₂ 薄膜样品具有较好的光致亲水性能及蓄水性能. 比较纯 TiO₂ 薄膜和含 PEG 的 TiO₂ 薄膜的 FTIR 和 UV-Vis DRS 谱图结果发现, 加入 PEG 可以大大提高 TiO₂ 薄膜中 Ti³⁺ 的生成稳定性. 正是大量稳定的 Ti³⁺ 生成促进了 TiO₂ 薄膜的光致亲水性及其持久性.

References

- (1) Negishi, N.; Iyoda, T.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Chem. Lett.* **1995**, 841.
- (2) Ohko, Y.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1724. doi: 10.1021/jp9727916
- (3) Ohko, Y.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2699. doi: 10.1021/jp9732524
- (4) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69. doi: 10.1021/cr00033a004
- (5) Bount, M. C.; Kim, D. H.; Falconer, J. L. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2988. doi: 10.1021/es001737r
- (6) Yu, J. G.; Yu, J. C.; Ho, W. K.; Jiang, Z. T. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 607. doi: 10.1039/b200964a
- (7) Liu, P.; Ling, L.; Lin, H. X.; Fu, X. Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*, 462. [刘平, 凌兰, 林华香, 付贤智. 高等学校化学学报, **2000**, *21*, 462.]
- (8) Sakai, N.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3023. doi: 10.1021/jp003212r
- (9) Hur, J. S.; Koh, Y. *Biotechnol. Lett.* **2002**, *24*, 23. doi: 10.1023/A:1013849014715
- (10) Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. *Nature* **1997**, *388*, 431.
- (11) Thompson, T. L.; Yates, J. T., Jr. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4428.
- (12) Wang, R.; Sakai, N.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2188. doi: 10.1021/jp983386x
- (13) Chen, X.; Geng, Q.; Liu, J. F.; Ding, Z. X.; Dai, W. X.; Wang, X. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 2237. [陈旬, 耿强, 刘军峰, 丁正新, 戴文新, 王绪绪. 物理化学学报, **2009**, *25*, 2237.] doi:10.3866/PKU.WHXB20091036
- (14) Dai, W. X.; Wang, X. X.; Fu, X. Z.; Liu, P.; Lin, H. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2005**, *21*, 1274. [戴文新, 王绪绪, 付贤智, 刘平, 林华香. 物理化学学报, **2005**, *21*, 1274.] doi:10.3866/PKU.WHXB20051116
- (15) M'pandou, A.; Siffert, B. J. *Colloid. Surf.* **1987**, *24*, 159. doi: 10.1016/0166-6622(87)80347-5
- (16) Berger, T.; Sterrer, M.; Diwald, O.; Knozinger, E.; Panayotov, D.; Thompson, T. L.; Yates, J. T., Jr. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6061. doi: 10.1021/jp0404293
- (17) Szczepankiewicz, S. H.; Moss, J. A.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2922. doi: 10.1021/jp004244h
- (18) Yamakata, A.; Ishibashi, T.; Onishi, H. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *199*, 85. doi: 10.1016/S1381-1169(03)00021-9
- (19) Ganduglia-Pirovano, M. V.; Hofmann, A.; Sauer, J. *Surf. Sci. Rep.* **2007**, *62*, 219. doi: 10.1016/j.surfrep.2007.03.002
- (20) Diebold, U. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53. doi: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0
- (21) Li, M.; Hebenstreit, W.; Diebold, U. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4944. doi: 10.1021/jp9943272