

文章编号:1005-0523(2011)04-0075-05

三氧化钨薄膜的制备及其亲水/疏水性能转变研究

熊乐艳,唐鉴芬,郑龙珍,刘 强,邹志君

(华东交通大学化学化工系,江西南昌 30013)

摘要:在预先用聚多巴胺薄膜处理的玻璃基底上,采用溶胶-凝胶法制备出三氧化钨(WO_3)薄膜,用X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征手段来分析其物相组成和形貌特征。对 WO_3 薄膜在UV光照射下和黑暗的环境中发生亲水/疏水转换的现象进行研究,最后得出 WO_3 薄膜表面润湿性转化的机理。

关键词: WO_3 薄膜;聚多巴胺薄膜;接触角;润湿性的可逆性变化

中图分类号:O614.61+3

文献标识码:A

润湿性是材料表面的重要特征之一,随着半导体薄膜材料在基础研究和工业运用上的不断发展,人们迫切需要深入了解控制液体在薄膜表面亲水/疏水变化的机理,因此人工制备和控制薄膜表面润湿性已成为研究的热点。自1997年东京大学Fujishima研究组^[1]发现紫外光诱导下 TiO_2 薄膜超亲水性的现象以来,人们相继发现 TiO_2 , WO_3 , ZnO , SnO_2 等半导体薄膜在一些诱导因素下也能实现亲水/疏水转换,这些诱导因素有紫外光、PH、电场、X射线、温度等。 WO_3 是一种 n 型宽禁带半导体材料,可以作为电致变色材料、光学传感器、电化学污水处理、气敏元件等。目前 WO_3 薄膜的制备方法有蒸发法^[2]、溶胶-凝胶法^[3]、化学气相沉积法^[4]、电沉积法^[5]等,其中溶胶-凝胶法具有工艺简单、成本较低、低温合成、材料形状多样性等特点,但 WO_3 薄膜附着力差,这无疑限制了此方法的推广。为了克服这一缺点,该文以聚多巴胺薄膜为模板,采用溶胶-凝胶法在玻璃基底上合成一层均匀的具有粘附性的 WO_3 -聚多巴胺薄膜,然后经过高温煅烧将聚多巴胺薄膜除去,形成一层结构框架牢固的 WO_3 薄膜。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器:接触角测定仪(北京中仪远大科技有限公司);SK1200H超声波清洗器(频率59 kHz,功率45 W,上海科导超声仪器有限公司);78-2双向磁力加热搅拌器(金坛市新航仪器厂);紫外灯(波长254 nm,佛山电器照明股份有限公司);氮气(含量 $\geq 99\%$,江西省华东特种气体有限公司);石英管(东海县宝盛石英制品有限公司);马弗炉(沈阳市节能电炉厂);氧气(含量 $\geq 99\%$,江西省华东特种气体有限公司);D8 X-射线衍射仪(德国Brucker公司);VEGA扫描电镜(捷克TESCAN公司)。

主要试剂:钨酸钠(国药化学试剂有限公司);盐酸多巴胺(上海晶纯试剂有限公司);无水乙醇(西陇化工有限公司);30%过氧化氢(西陇化工有限公司);盐酸(湖北盛世环保科技有限公司);磷酸氢二钠(AR,天津市福晨化学试剂厂);玻璃片(帆船牌载玻片,2 mm厚);自制蒸馏水。

1.2 WO_3 薄膜的制备

1) 将40 mm×8 mm×2 mm载玻片置于乙醇中超声处理10 min,用自制蒸馏水清洗3次。

收稿日期:2011-04-11

基金项目:国家自然科学基金项目(20965003);江西省科技支撑计划项目(2010BGA01800);教育部科学技术研究重点项目(210112);教育部留学回国人员科研启动基金项目(教外司留[2010]第1174号)

作者简介:熊乐艳(1971—),女,副教授,硕士,研究方向为环境分析化学、化学发光、光催化降解等。

2) 将清洗干净的载玻片,垂直插入 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 盐酸多巴胺溶液(用 0.1 M 磷酸氢二钠缓冲溶液调节使 $\text{pH}=8.5$)中,磁力搅拌反应 6 h 后取出,用氮气吹干。

3) 称取 3 g 钨酸钠 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 浓 HCl 中,磁力搅拌 1 h ,得浅黄色沉淀,用自制蒸馏水离心清洗浅黄色沉淀 4 次,加 $3 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ 和 0.3 mL 无水乙醇磁力搅拌 2 h ,再加入 8 mL 自制蒸馏水搅拌 1 h , $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 2 h 得到浅黄色溶胶。

4) 将镀有一层褐色的聚多巴胺薄膜的载玻片垂直插入浅黄色溶胶中浸泡 8 h ,取出后放入马弗炉中 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 。

1.3 实验分析

在常温条件下,用接触角测量仪器来测量 WO_3 在薄膜表面的接触角,对于同一个样品至少在 3 个不同的地方测量其接触角,最后取平均值。 WO_3 的晶体结构由X射线衍射仪来确定,表面形貌用扫描电子显微镜来分析。

2 结果和讨论

2.1 WO_3 薄膜的成膜机理

多巴胺是一种侧基为儿茶酚(邻苯二酚),由于儿茶酚官能团具有化学多功能性和亲和多样性,使得多巴胺有着独特的化学性质,因此,多巴胺通过其高亲和力和化学多功能性实现对不同材料表面的吸附和黏附^[6-7],儿茶酚的两个酚羟基能够形成很强的氢键,能与水相互竞争取得氢键点,氢键作用有利于对亲水的、极性表面吸附。儿茶酚的两个酚羟基具有还原性和弱酸性,还能够与金属离子形成非常稳定的配合物^[8-10]。本实验利用多巴胺这些独特的化学性质,通过简单的自氧化聚合^[11],机理如图1,在载玻片的表面沉积上一层聚多巴胺薄膜,聚多巴胺侧基上的儿茶酚的两个酚羟基与钨离子形成稳定的配合物,经过高温煅烧把聚多巴胺去除,形成一层结构框架牢固的 WO_3 薄膜,如图2。若在玻璃基底上直接涂布 WO_3 溶胶, WO_3 和玻璃之间只是简单的物理吸附,制备的 WO_3 薄膜与玻璃基底之间的结合力较小,容易脱落。

聚多巴胺薄膜可以均匀吸附在玻璃基底上,聚多巴胺侧基上的儿茶酚的两个酚羟基能与钨离子形成稳定的配合物,使制备出的 WO_3 薄膜比较均匀、牢固,同时 WO_3 厚度可以由聚多巴胺薄膜的厚度来控制,而聚多巴胺薄膜的厚度可以由多巴胺自氧化聚合的时间来控制。

2.2 WO_3 薄膜的X-射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征

WO_3 薄膜的XRD图谱如图3所示。将样品的XRD图谱与PDF标准卡进行对照分析表明,所制备的 WO_3 薄膜经 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后结晶,属于正交晶系。其明显的衍射峰为 $23.48^\circ(002)$, $24.02^\circ(020)$ 和 $24.68^\circ(200)$ 晶面。 WO_3 薄膜的SEM照片如图4所示。从图4可以看出制备出的 WO_3 薄膜表面粗糙,牢固地吸附在玻璃基底上。我们使用一些物体在玻璃表面用力地擦刮,没有发现 WO_3 薄膜发生脱落现象。同样使用未经过聚多巴胺膜处理玻璃基底制备的 WO_3 薄膜作比较,发现未经过聚多巴胺膜处理玻璃基底制备的 WO_3 薄膜,用手指轻轻一摸, WO_3 薄膜就从玻璃基底上脱落。

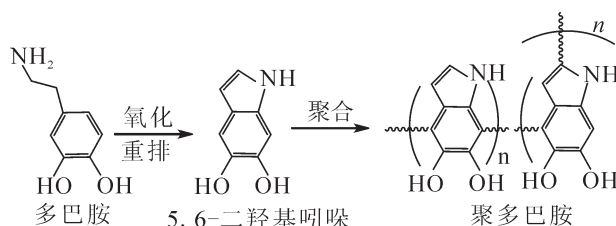


图1 多巴胺自氧化聚合生成聚多巴胺机理
Fig.1 "Self-oxidation polymerization" mechanism for the formation of PDA

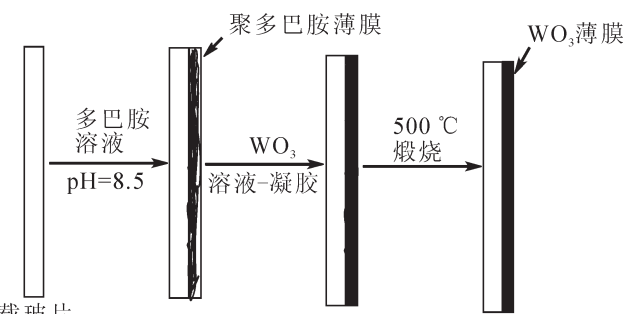
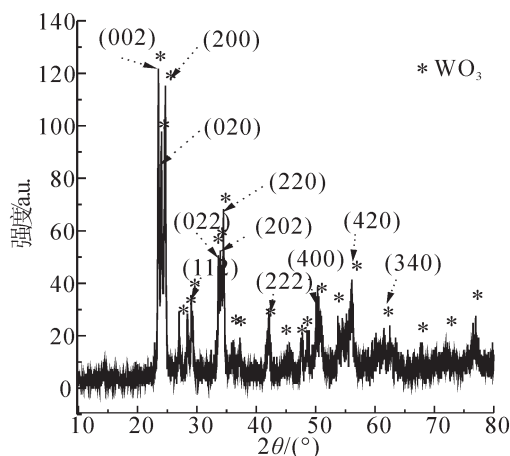


图2 WO_3 薄膜形成的示意图
Fig.2 Schematic diagram of constructing WO_3 film

图3 WO₃薄膜的XRD衍射图谱Fig.3 XRD patterns of synthesized WO₃ film

2.3 WO₃薄膜亲水/疏水可逆性转变研究

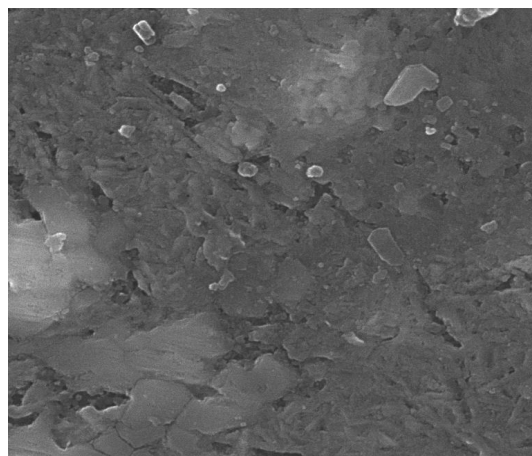
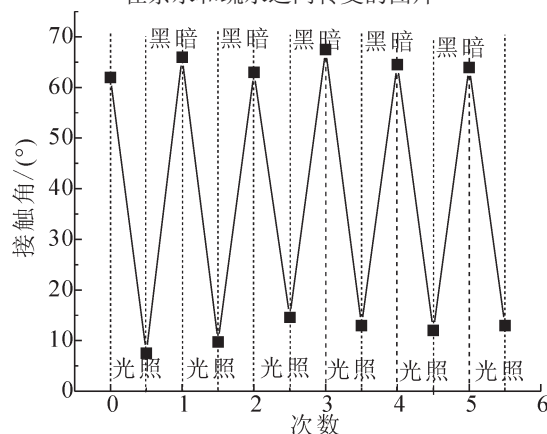
薄膜表面的润湿性是由薄膜的化学组成和表面结构决定的,实验通过测试水滴在薄膜表面的接触角来研究润湿性机理。制备的薄膜在黑暗环境中放置7天之后,薄膜表面的接触角达到最大值 $(64\pm 3)^\circ$,在30 W的紫外灯光照8 h后接触角达到最小值 $(10\pm 4)^\circ$ (如图5a),实验数次发现薄膜的亲水/疏水性变化呈现良好的可逆性(如图5b)。

2.4 WO₃薄膜的润湿性机理研究

为研究WO₃由疏水状态向亲水状态转换的机理,探讨水分子所起的作用,分别做以下实验(如图6):在空气中用紫外光照射8 h,薄膜的接触角从 $(64\pm 3)^\circ$ 减小为 $(10\pm 4)^\circ$ (如图7),而在干燥的氧气或氮气条件下薄膜的接触角没有发生变化,由此说明水分子在薄膜由疏水状态向亲水状态转变的过程中起着重要作用。为深入了解氧气分子所起的作用,我们比较了在有水蒸汽条件下氧气气氛和氮气气氛时薄膜的接触角变化,发现在有一定湿度氧气存在的条件下紫外光照射8 h,薄膜的接触角从 $(64\pm 3)^\circ$ 减小为 $(10\pm 4)^\circ$,实验结果和在空气中是一致的;但在有一定湿度氮气存在的条件下紫外光照射8 h,薄膜的接触角没有发生变化。这说明氧气分子在薄膜由疏水状态向亲水状态转变的过程中也起着重要作用。

在紫外光照射下,薄膜表面化学吸附了许多处于亚稳状态的羟基而具有亲水性,把被紫外光照射后的薄膜放入黑暗的环境中,空气中的氧气就会慢慢取代这些羟基^[12-13],从而使薄膜回到原疏水状态,为证实氧气的作用做实验(如图7):将紫外光照射8 h后的薄膜放入氮气中,避光放置7天接触角只有少量变化,可能是氮气中含有少量的氧气的缘故。将紫外光照射8 h后的薄膜放入空气或氧气中,避光放置7天接触角恢复到原疏水状态。上述实验结果说明氧气在薄膜从亲水状态恢复到疏水状态过程中起着重要作用。

我们系统研究了氧气和水蒸汽两种条件对UV光照射下WO₃薄膜亲水/疏水性能的影响,确定了氧气和水蒸汽是WO₃薄膜亲水/疏水转变的决定性因素,进而推测出WO₃薄膜亲水/疏水性能转变的机理。WO₃薄膜在未受紫外光照射时表现出疏水状态,紫外光照射下表面转变为亲水状态,原因在于WO₃是感光材料^[14-16],

图4 WO₃薄膜的SEM照片Fig.4 SEM Photo of the WO₃ film(a) 紫外光照射前(左)后(右)WO₃薄膜的水珠在亲水和疏水之间转变的图片

(b) 薄膜在紫外光照射和在黑暗中交替放置,水珠接触角的可逆性变化

图5 WO₃薄膜的疏水/亲水可逆性转变Fig.5 Reversible hydrophobicity/hydrophilicity switching of the WO₃ film

在紫外光的照射下, WO_3 的价带电子被激发到了导带, 电子和空穴向表面迁移, 形成电子-空穴对, 电子还原部分的 W^{6+} 为 W^{5+} 或 W^{4+} , 甚至是 W^{3+} [17-18]。空穴则与表面的氧离子反应形成氧空位, 此时水分子就能占据这些氧空位生成吸附的羟基, 成为化学吸附水, 薄膜表面形成均匀分布的纳米尺度的亲水微区, 化学吸附水可以进一步吸附空气中的水分, 在活性氧自由基表面形成亲水性表面。但是, WO_3 薄膜表面产生的羟基基团与桥位氧相比并不稳定, 当停止紫外光照后, 化学吸附的羟基被空气中的氧慢慢取代 [19], 又回到疏水状态(如图8)。

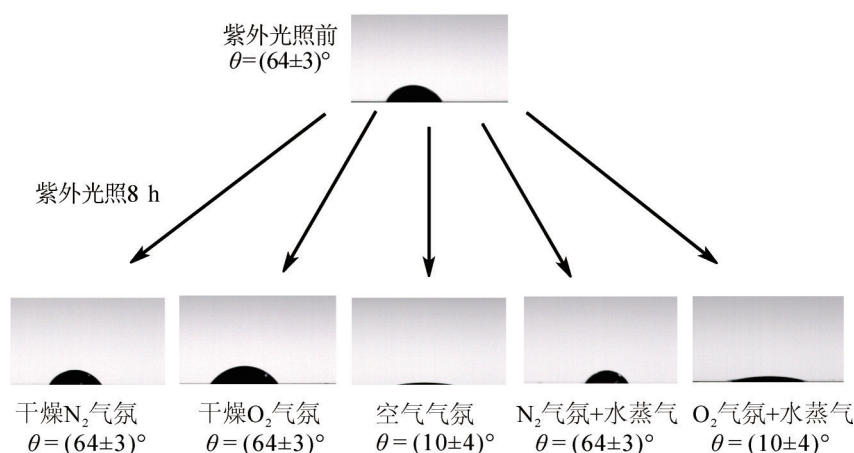


图6 在不同条件下紫外光照射 WO_3 薄膜, 水滴在 WO_3 薄膜上的接触角图片

Fig.6 Water-drop profiles on the WO_3 film under UV illumination at different conditions

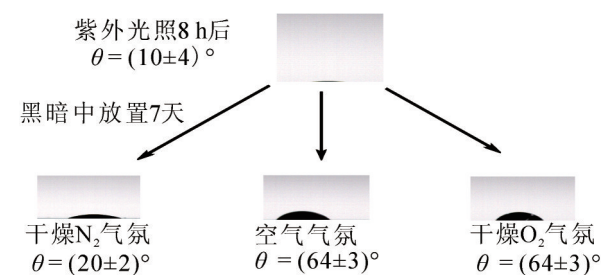


图7 不同条件下亲水性 WO_3 薄膜在黑暗中放置7天后, 水滴在 WO_3 薄膜上的接触角图片

Fig.7 Water-drop profiles on the WO_3 film after the hydrophilic WO_3 film was stored in the dark for 7 days in different conditions

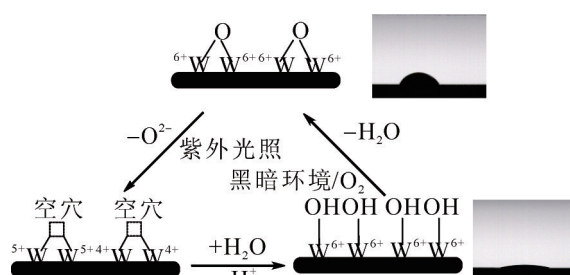


图8 WO_3 薄膜亲水/疏水相互转换机理示意图

Fig.8 Mechanism of hydrophilic/hydrophobic conversion on WO_3 film

3 总结

实验首次以聚多巴胺薄膜为模板, 利用聚多巴胺侧基上儿茶酚的两个酚羟基与钨离子形成非常稳定的配合物, 经过高温煅烧把聚多巴胺去除形成一层结构框架牢固的 WO_3 薄膜, 此方法简单且得到的 WO_3 薄膜很牢固。研究 UV 光照射下和黑暗的环境中 WO_3 薄膜发生亲水/疏水转换的现象, 得出控制液在 WO_3 薄膜表面亲水/疏水变化的机理。

参考文献:

- [1] WANG R, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. Nature, 1997, 388(1): 431-432.
- [2] OZKAN ESRA, LEE SEHEE, TRACY C, et al. Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films[J]. Solar Energy Material & Solar Cells, 2003, 79(4): 439-448.
- [3] 杨秋红, 顾莹, 郭存济. Sol-gel 法制备 WO_3 电致变色薄膜[J]. 上海大学学报: 自然科学版, 1997, 3(3): 313-317.

- [4] MARUYAMA T, ARAI S. Electrochromic properties of tungsten trioxide thin films prepared by chemical vapor deposition[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(4): 1021-1024.
- [5] HSU WENCHIA, CHAN CHIHCHIEH, PENG CHIAHSIANG, et al. Kenneth R shall hydrogen sensing characteristics of an electrodeposited WO_3 thin film gasochromic sensor activated by Pt catalyst triblock hydrogels[J]. Thin Solid Films, 2007, 516(2/4): 407-411.
- [6] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318: 426-430.
- [7] WAITE J H. Surface chemistry mussel power[J]. Nature Materials, 2008, 7(1): 8-9.
- [8] GUVENDIREN M, MESSERSMITH P B, SHULL K R. Self-assembly and adhesion of DOPA-modified methacrylic triblock hydrogels[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(1): 122-128.
- [9] SEVER M J, WEISSER J T, MONAHAN J, et al. Metal-mediated cross-linking in the generation of a marine-mussel adhesive[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(4): 448-450.
- [10] OU J F, WANG J Q, ZHANG D, et al. Fabrication and biocompatibility investigation of TiO_2 films on the polymer substrates obtained via a novel and versatile route[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 76(1): 123-127.
- [11] YU BO, WANG DAOAI, QIAN YEET, et al. Robust polydopamine nano/microcapsules and their loading and release behavior[J]. Chemical Communications, 2009, 44: 6789-6791.
- [12] SUN R D, NAKAJIMA A, FUJISHIMA A, et al. Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO_2 thin films[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(10): 1984-1990.
- [13] CAPUTO G, NOBILE C, KIPP T, et al. Reversible wettability changes in colloidal TiO_2 nanorod thin-film coatings under selective UV laser irradiation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(3): 701-714.
- [14] BECHINGER C, OEFINGER G, HERMINGHAUS S, et al. On the fundamental role of oxygen for the photochromic effect of WO_3 [J]. Journal of Applied Physics, 1993, 74(7): 4527-4533.
- [15] ZHANG J, BENSON D, TRACY C, et al. Chromic mechanism in amorphous WO_3 films[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(6): 2022-2026.
- [16] TAO H, YAO J N. Photochromism in transition-metal oxides[J]. Research on Chemical Intermediates, 2004, 30(4/5): 459-488.
- [17] YAO J N, CHEN P, FUJISHIMA A. Electrochromic behavior of electrodeposited tungsten oxide thin films[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 406(1/2): 223-226.
- [18] WANG S T, FENG X J, YAO J N, et al. Controlling wettability and photochromism in a dual-responsive tungsten oxide film[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(8): 1264-1267.
- [19] MIYAUCHI M, NAKAJIMA A, WATANABE T, et al. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(6): 2812-2816.

Preparation of Tungsten Oxide Thin Film and its Hydrophilic/Hydrophobic Conversion Mechanism

Xiong Leyan, Tang Jianfen, Zheng Longzhen, Liu Qiang, Zou Zhijun

(School of Basic Sciences, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, P.R. China)

Abstract: Tungsten oxide (WO_3) thin film is successfully formed on the glass substrate, whose surface is pre-modified with polydopamine (PDA) film. The as-prepared film is characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The WO_3 thin film exhibited hydrophilic/hydrophobic conversion under UV light irradiation and dark environment. The mechanism of wettability conversion on WO_3 film is studied.

Key words: WO_3 film; polydopamine film; contact angle; reversible wettability