

纳米功能膜的介质阻挡放电等离子体聚合沉积

胡兆东, 徐绍魁, 张菁

(东华大学理学院, 上海, 200051)

摘要: 采用 PCVD 法制备纳米 TiO₂ 颗粒, 研究了操作参数对生成产物的影响。采用紫外吸光度与拉曼光谱对所得产物进行了表征。结果表明: 当通入反应室的氧气、氩气流量比例为 1: 3.5, 电源参数: U=2.60kV, I=53mA 时, 产物的紫外吸光性最好, 浓度最高。

关键词: PCVD, 二氧化钛, 紫外吸光度, 拉曼光谱

Abstract: Nanosized titania particles were synthesized by means of Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition. Ultraviolet-visible spectrophotometry, Raman spectra and SEM were measured to find the best experiment condition. It was found that when the proportion of O₂ and Ar is 1:3.5 and the voltage is around 2.60 kV, the nanosized TiO₂ will have the best absorbance of Ultraviolet and the highest consistency.

引言

纳米TiO₂颗粒具有反应活性高、可见光透过性好、吸收紫外光性能强等特点, 在许多领域, 如电子陶瓷、催化剂、高级涂料、化妆品等方面有着广泛应用。纳米TiO₂颗粒主要制备方法有化学沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法等。化学沉淀法成本较低, 但沉淀在洗涤、过滤与干燥时易产生团聚; 溶胶-凝胶法制备的氧化物活性高, 但成本高, 后处理复杂。本文叙述了利用TiCl₄与氧气为原料, 通过常压介质阻挡放电, 等离子体化学气相沉积(PCVD)的方法制备TiO₂纳米颗粒膜, 着重于考察放电功率、气体流量及配比, 放电时间对产物的影响。采用SEM、紫外吸光度与拉曼光谱对所得产物进行了表征。

1. 研究目的和内容

本实验所采用的单体是四氯化钛, 通过戒指阻挡放电产生等离子体与单体在反应室内发生反应, 反应气体通过导管通入容积后形成纳米颗粒。本实验就是要对产生等离子体的参数进行较为系统的测量, 找到适当的等离子体放电条件,

获得较为理想界均匀的等离子体，并得到理想的纳米颗粒。

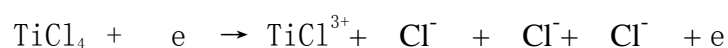
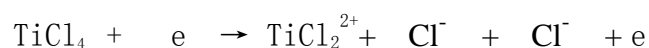
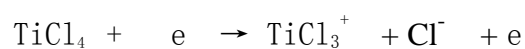
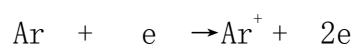
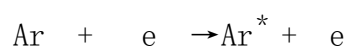
实验中影响纳米颗粒的物理化学性质的因素有很多。诸如气压、放电频率、放电功率、气体流速等。最佳放电条件则与单体的结构，反应器形状，电极间隙挤放电能量的供给方式有关。所以在实验中通过改变不同的实验条件，比如不同的放电功率，不同的反应溶液等，观察所产生颗粒的物理化学性质，重点是观察颗粒的大小，结构，紫外吸光性等。

2. 纳米颗粒制备过程

2.1 实验内容

本实验采用条状多电极式，将电极套在耐热玻璃管内，避免其暴露在反应气氛当中，两相邻的电极间距离为 2mm。

在实验中，利用氧气将TiCl₄带入反应器内，同时通入氩气为辅助气体，利用常压放电等离子体化学气相沉积的方法制备TiO₂纳米颗粒. 反应气体通过反应器下端的导管通入去离子水溶液中。在反应器内可能有以下的反应：



反应装置示意图如下：

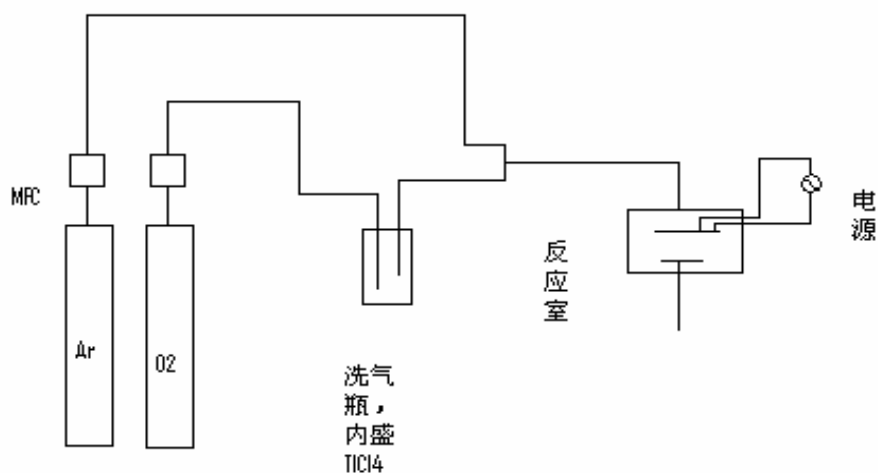


图 1

所用仪器：等离子体高压脉冲电源

合肥盈动科技有限公司

D08-1A/ZM 型流量显示仪

北京建中机器厂

2.2 实验样品

样品编号	氩气流速 ml/min	氧气流速 ml/min	电压 kV	电流 mA	放电时间 min
0404291	250	100	2.05	49	5
0404292	300	100	2.38	60	5
0405101	250	50	2.60	65	5
0405102	250	50	4.40	81	3
0405103	250	70	2.70	53	5

表 2

2.3 需要注意的问题

在电极两端需用硅胶包住，以防在两端发生击穿。

在放电结束时要先将溶液取出以免溶液倒流，然后再关闭电源、氩气、氧气。

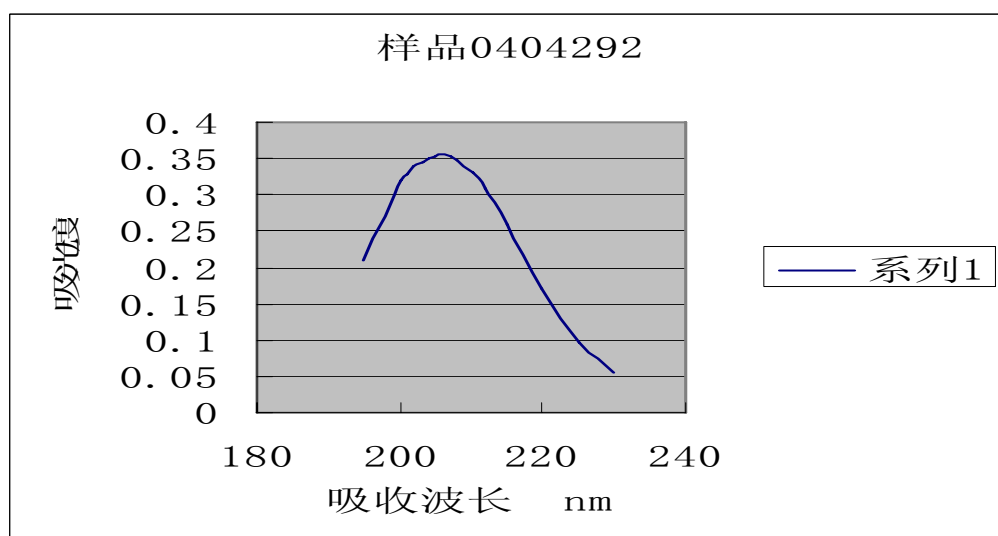
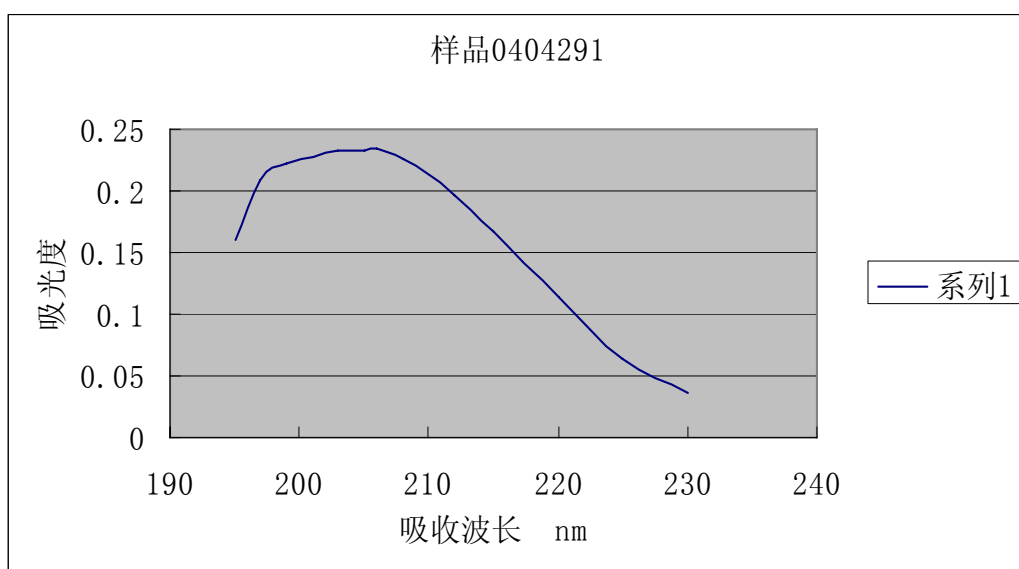
实验中会产生很大的热量，所以放电时间不宜过高。且随着放电时间的增加，电压电流值会降低。利用热电偶测量反应器内温度，可明显观察到温度上升很快，大约 1min 内可上升约 20℃，这点势必会对实验产生一定的影响。

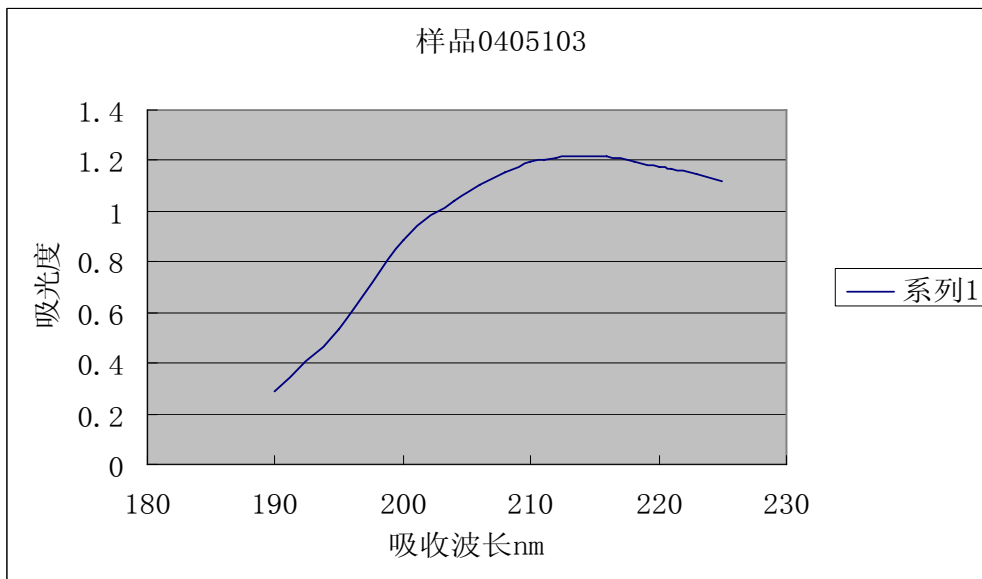
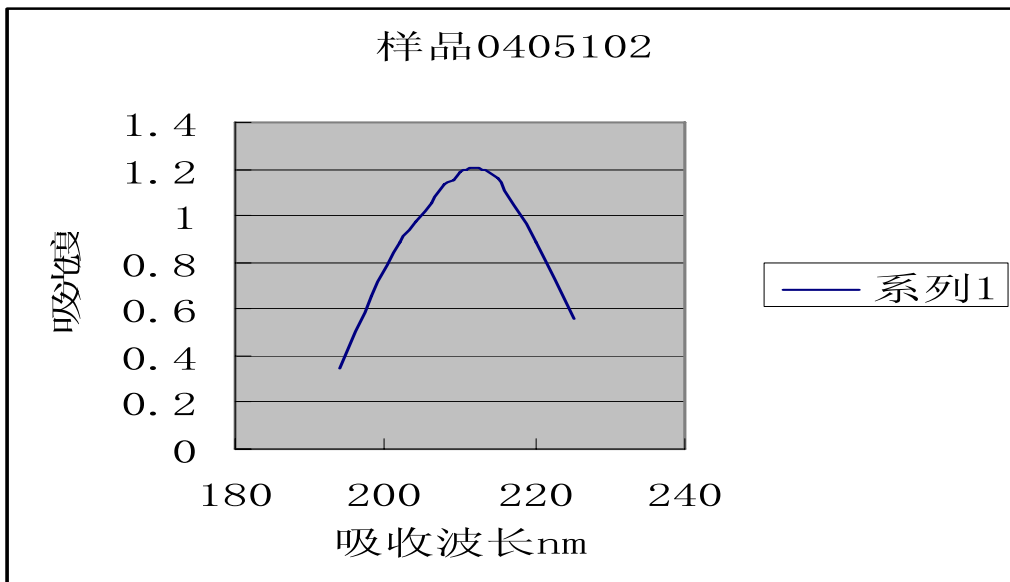
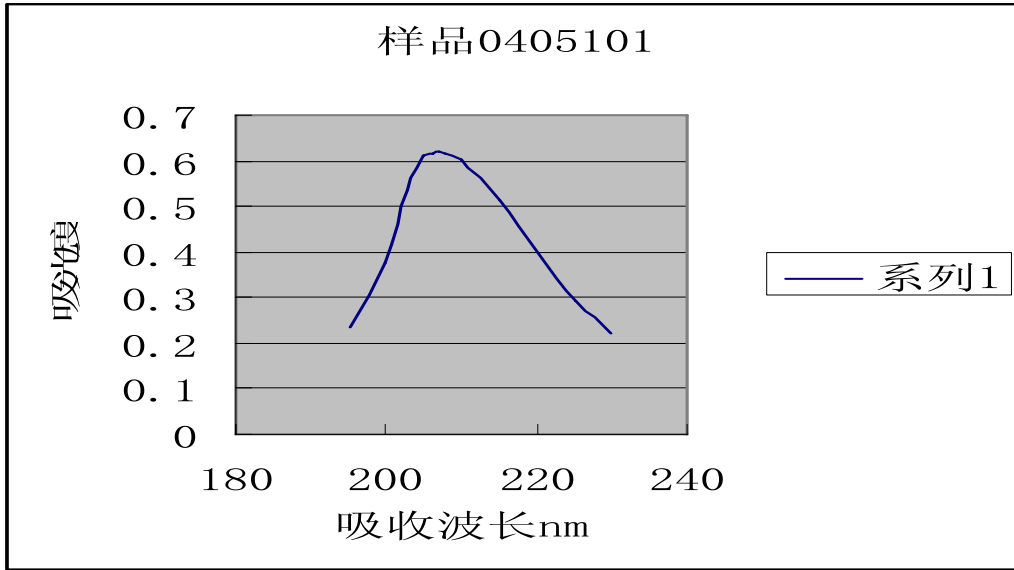
3. 紫外吸光性实验

3.1 紫外-可见分光光度法概述

紫外-可见分光光度法是研究物质在紫外-可见区分子吸收光谱的分析方法。于原子吸收光谱形成一样，分子吸收光谱的形成也是由于电子在能及之间的跃迁所引起的。然而分子光谱要比原子光谱复杂，而这种分子光谱的复杂性正是分子内部运动复杂性的反映。

3.2 实验数据





3.3 实验结果分析

由于纳米 TiO_2 是一种很好的抗菌剂，有很强的紫外吸光性。纳米 TiO_2 在阳光由其是在紫外线照射下能自行分解出自由移动的带负电的电子 (e^-) 和带正电的空穴 (h^+), 形成空穴—电子对, 吸附溶解在 TiO_2 表面的氧俘获电子形成 O_2^- , 而空穴则将吸附在 TiO_2 表面的 OH 和 HO^+ 。生成的原子氧和氢氧自由基有很强的化学活性, 特别是原子氧能与多数有机物反应 (氧化), 同时能与细菌内的有机物反应, 生成 CO_2 和 H_2O , 从而在短时间内就能杀死细菌。所以通过提高反应气体中氧气的流速便可以提高纳米 TiO_2 的浓度, 也就是说增强了其抗菌性。

从实验结果看五个样品的最大吸收波长都属于远紫外区, 说明它们都具有紫外光吸收性。样品 0405102 的吸光度比样品 0405101 要有明显提高, 它们在反应过程中氧气与氙气流速都是 50ml/min, 250ml/min, 但样品 0405102 的放电电压高达 4.40kV。由此可见提高反应电压可提高样品的紫外光吸光性。但过高的放电电压会产生很大的热量, 使反应室内的温度迅速上升, 影响实验的可操作性。样品 0405101、样品 0405103、样品 0404292、样品 0404291, 放电电压相差不多, 它们的氧气、氙气比, 以及对应的的最大吸收波长紫外光吸光度见下表:

	样品 0405101	样品 0405103	样品 0404292	样品 0404291
氧气、氙气比	1/5	1/3.5	1/3	1/2.5
最大吸收波长	0.619	1.218	0.356	0.234
紫外光吸光度				

表 5

可见样品 0405103 的最大吸收波长紫外光吸光度是最强的, 也就是氧气氙气流量分别为: 70ml/min、250ml/min 是最佳条件, 且放电电压不是太高, 实验时产生的热量相对较少。

4. 喇曼光谱实验

4.1 概述

当波数为 ν_0 的单色辐射入射到透明气体和液体时, 大部分辐射将毫无改变地偷射过去。但此外还会有一部分受到散射。如果对散射辐射所包含的频率进行分析, 就会观察到不仅出现与入射辐射相联系的波数 ν_0 , 而且一般地还会出现

$\nu' = \nu_0 + \nu_m$ 类型的新波数对，在分子系统中，波数 ν_m 基本上落在与分子的转动能级、振动能级和电子能级之间的跃迁想联系的范围内，散射辐射的偏振性质通常与入射辐射的不同，而且散射辐射的强度和偏振都依赖于观察方向。

在散射辐射的光谱中，新波数的谱线称作喇曼线或喇曼带，合起来就说它们构成一个喇曼光谱。波数小于入射波数(即 $\nu_0 - \nu_m$)的喇曼带称作斯托克斯带，而波数大于入射波数的称为斯托克斯带。

4.2 利用喇曼光谱作定性、定量分析

激光出现以前，喇曼光谱大部分应用于化学分析方面，激光出现以后，喇曼光谱不仅扩大了它在化学领域的应用，而且在物理方面也开辟了广阔的应用前景。现在激光喇曼光谱已被广泛地用于分子的鉴定，分子的结构研究，有机无机分析等等方面。

各种有机化合物分子均具有特定的喇曼频移，如苯具有 $\Delta\nu=607\text{cm}^{-1}$, 902cm^{-1} , 1178cm^{-1} , 1586cm^{-1} 等的喇曼频移的谱线，其它各种各样的分子，如甲苯、四氯化钛等亦各具有自己的特征频率。当拍摄有机化合物的喇曼光谱图时，会发现每一物质的一条或几条谱线。从这些特征频率谱线定性地知道了混合物中存在这些单体，这样就可以对有机化合物作定性分析。同样，各种分子的振动反映为各种键和键角发生变形，假若把某一基团，比如说OH的振动看作孤立的振动，与临近的基团的振动无关，也就是没有发生偶合，这种振动是基于孤立分子的基团上，这样振动频率和强度就表征了这一基团的存在。

除了定性分析，喇曼光谱还可应用于定量分析上。简单得说原则上只要测量未知物某一谱线的强度，便可计算该物质的百分含量。公式为： $C = I_1/I * 100\%$ 。 I_1 为未知谱线相对强度值， I 为纯物质强度。直观上可理解为峰越强，所含浓度越大。

4.3 实验仪器及参数

LRS-II 型激光/荧光光谱仪

相对孔径比： $D/f = 1/5.5$ 光栅： $1200\text{L}/\text{mm}$ 狭缝宽度： 0.2mm

4.4 实验结果及分析

实验结果见附件中的喇曼光谱图

4.4.1 对 TiO₂ 颗粒的分析

根据资料^{[08] [07]}所提供的数据,锐钛矿型TiO₂喇曼频移为:147cm⁻¹、196cm⁻¹、326cm⁻¹、392cm⁻¹、510cm⁻¹、633cm⁻¹、798cm⁻¹,对照附件中的光谱图,可以看到在样品 0405102、样品 0405103、样品 0404292 中分别记录有:147.2cm⁻¹、326.4cm⁻¹、147.2cm⁻¹处有峰,与资料所提供数据吻合。这就证明了在这些样品中含有TiO₂颗粒,且为锐钛矿型。样品 0404291 中在约 510cm⁻¹处也有一个峰值,峰值差约为 30.但由于在寻峰过程中,设定的峰值差为 50,所以没有标出,但也可证明该样品中含有锐钛矿型TiO₂颗粒。

从各样品的所显示的 TiO₂ 喇曼特征频移来看,样品 0405102、样品 0405103 的峰十分明显,而样品 0404291、样品 0404292 的峰较小,也就是说样品 0405102、样品 0405103 的 TiO₂ 的含量相对较多,再比较一下它们的反应条件,可以看出样品 0405102 的放电电压较高,氧气、氩气比为 1/5,而样品 0405103 的放电电压较低,氧气、氩气比为 1/3.5。但较高的放电电压会产生大量热量所以选择样品 0405103 的反应条件更合适,这与紫外吸光度实验结果相同。

4.4.2 其它谱线的分析

在实验所得喇曼光谱图中在 3000cm⁻¹-3600cm⁻¹位置都有明显且较宽的特征峰,根据资料^[10]可知这是O-H基团的振动频率。

另外在各图中 400cm⁻¹-700cm⁻¹范围内出现了其它一些特征峰,根据资料^[11],这些频率范围内的谱线属于羟基络合物中Ti-OH和Ti-H₂O的键价振动。因此可以推断:如样品 0405103 中的 428.1cm⁻¹、482.0cm⁻¹、667.9cm⁻¹谱线,样品 0404292 中的 380.8cm⁻¹、434.9cm⁻¹谱线与羟基络合物中Ti-OH和Ti-H₂O的键价振动有关。

5. 小结

通过对实验样品的紫外吸光度测试及喇曼光谱测试,可以得出最佳气体流量比为:氧气/氩气=1/3.5,放电电压为 2.60kV 左右。在该条件下所制得的样品紫外吸光性较好,TiO₂的浓度相对较高,且放电电压相对较低,不会产生过高的热量。