



掺杂钒和硅对 TiO_2 薄膜超亲水性的影响

蒋 新* 吴艳香 陈喜明
(浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027)

关键词: TiO_2 ; 复合薄膜; 接触角; 超亲水

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-(4861)09-1723-05

Effect of Vanadium and Silicon Dopant on Super-hydrophilicity of TiO_2 Thin Films

JIANG Xin* WU Yan-Xiang CHEN Xi-Ming
(College of Material and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: V_2O_5 - TiO_2 , SiO_2 - TiO_2 , SiO_2 - V_2O_5 - TiO_2 composite nanometer thin film and TiO_2 single thin film on glass substrates were prepared by sol-gel method and dip-coating technique, respectively. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM). The hydrophilicity of the films was determined by water contact angles on the films. The results show that the addition of V_2O_5 to TiO_2 thin films could keep good hydrophilicity under sunlight on the TiO_2 thin films and make surface morphology of thin films dense and crystalline size decrease. The addition of SiO_2 could suppress crystal growth of TiO_2 crystal and improve super-hydrophilicity of TiO_2 thin films. The contact angle in SiO_2 - V_2O_5 - TiO_2 thin composite films declined with the increase in V_2O_5 content, declined firstly and then increased with SiO_2 content. The dopant of V_2O_5 on TiO_2 thin films could produce a visible-light response to the films, but the addition of SiO_2 could not do much help in improving the hydrophilicity.

Key words: TiO_2 ; thin composite films; contact angle; super-hydrophilicity

0 引 言

TiO_2 薄膜是众多氧化物半导体薄膜中研究最为广泛的一种材料,其表面的超亲水性和表面自清洁效应开辟了光催化薄膜功能材料的新的研究领域,已成为众多研究者研究的对象。但是如果薄膜仅由 TiO_2 组成,当光照停止,水在 TiO_2 薄膜表面的润湿角逐渐升高,并恢复原始状态。 TiO_2 的禁带较宽,普通光线如太阳光等都不能将其激发,限制了其实际应用^[1,2]。因此如何使 TiO_2 材料的光谱响应范围由紫外光区扩展到可见光区,且如何更长时间地保持薄

膜良好的亲水性是目前研究的重点^[3-5]。

在前期的工作中,蒋新等^[6]研究了 SiO_2 - TiO_2 二元薄膜的形成历程与其超亲水性的关系,考察了 SiO_2 含量对 TiO_2 晶型的影响,研究了反应时间、后处理条件等与薄膜超亲水性的关系。同时还发现掺杂 V_2O_5 对 TiO_2 薄膜光诱导超亲水性起了敏化的作用,在太阳光下也展现出良好的亲水性。本文进一步探讨了添加 V_2O_5 和 SiO_2 对 TiO_2 薄膜的晶粒、晶型以及其光诱导超亲水性的影响规律,探索同时提高薄膜光敏化特性和超亲水性的方法。

收稿日期:2006-04-25。收修改稿日期:2006-06-10。

国家自然科学基金项目(No.20476088)和浙江科技计划项目(No.2005C31027)资助。

*通讯联系人。E-mail:jiangx@zju.edu.cn

第一作者:吴艳香,女,24岁,硕士研究生;研究方向:无机纳米材料合成与应用研究。

1 实验部分

1.1 溶胶的配制

本工作主要以偏钒酸铵、钛酸丁酯、正硅酸乙酯 (TEOS) 等为主要原料, 采用溶胶-凝胶法制备不同 V、Si 物质的量的含量的复合溶胶^[7], 并在制备过程中添加了抑制钛酸丁酯水解的乙酰丙酮, 防止在两种溶液混合之后就立即出现凝胶。

实验中, 首先用 10 mL 去离子水将 10 mL 质量百分含量为 63.5% 的浓 HNO_3 稀释, 在强烈搅拌下溶解不同质量的偏钒酸铵, 偏钒酸铵的量为 0.1~0.8 g, 得到一系列黄色透明的溶液(A)。另外, 按照 $n_{\text{钛酸丁酯}}:n_{\text{乙酰丙酮}}:n_{\text{无水乙醇}}=1:1:10$ 的比例, 将钛酸丁酯溶于无水乙醇中, 然后加入乙酰丙酮, 得到浅黄色的溶液(B)。将(B)溶液置于 40 °C 的恒温水浴中, 在搅拌的条件下缓慢滴加(A)溶液, 反应 30 min 后将溶液取出置于阴暗干燥处老化 24 h 后, 即得 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 溶胶可用于镀膜。

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合溶胶采用二步水解的方法, 先让 TEOS 水解一段时间后再与钛酸丁酯反应液混合, 制备不同 Si 物质的量的溶胶。两种溶液混合之后在 40 °C 的恒温水浴中反应 40 min, 得到的溶胶置于阴暗干燥处老化 48 h 后用于镀膜。

$\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 复合溶胶制备则是先将硅元素不同物质的量的正硅酸乙酯(乙醇为溶剂, 乙酸为催化剂, $n_{\text{乙醇}}:n_{\text{乙酸}}=2:1$)在 70 °C 下水解 5 h, 然后与溶液(B)混合, 最后再往混合液里面加入 0.3、0.5 和 0.7 g 偏钒酸铵溶液, 在 40 °C 的恒温水浴反应 30 min 后得到 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 复合溶胶。 TiO_2 溶胶是按照 $n_{\text{钛酸丁酯}}:n_{\text{乙酰丙酮}}:n_{\text{无水乙醇}}:n_{\text{水}}=1:1:10:2$ 的比例, 在 40 °C 的恒温水浴中反应 30 min 得到的。

1.2 薄膜的制备

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 复合薄膜是用洁净的普通玻璃载玻片作基体从上述溶胶前驱体中采用浸渍-提拉法制备的, 提拉设备自制, 提拉速度为 $2\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。湿膜在 100 °C 下干燥 20 min 后, 立即转移到马弗炉里面恒温 500 °C 处理 1 h, 冷却至室温, 即得到 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 复合薄膜。单一 TiO_2 薄膜、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 和 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 复合薄膜的镀膜方法和后期处理与上相同。

1.3 分析仪器

薄膜的接触角分析使用接触角测量仪 (型号为 JY-82) 进行测量, 高分辨扫描电镜 (HRSEM) 分析 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 复合粒子晶粒大小, 仪器型号为 FEI Siri-

on 200。X 射线衍射图谱(XRD)分析仪, 仪器型号为 XD-98, X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha(40\text{ kV}/30\text{ mA}, \lambda=0.154\text{ 06 nm})$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 薄膜分析

为了消除热处理对薄膜接触角的影响, 先将热处理后的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 薄膜在去离子水里浸泡 2 h, 然后将薄膜分别在紫外光 (30 W, 主波长 365 nm 和 254 nm) 和太阳光下照射 40 min, 用接触角测量仪测量薄膜表面水滴的接触角, 同时测量光照前薄膜的接触角, 得到如图 1 数据。

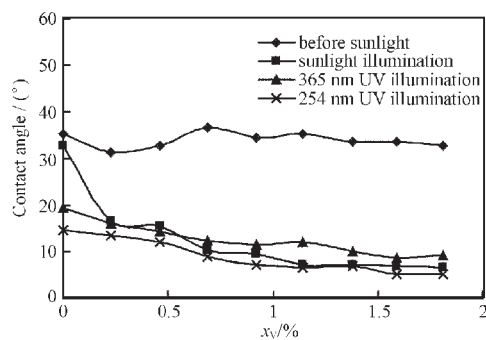


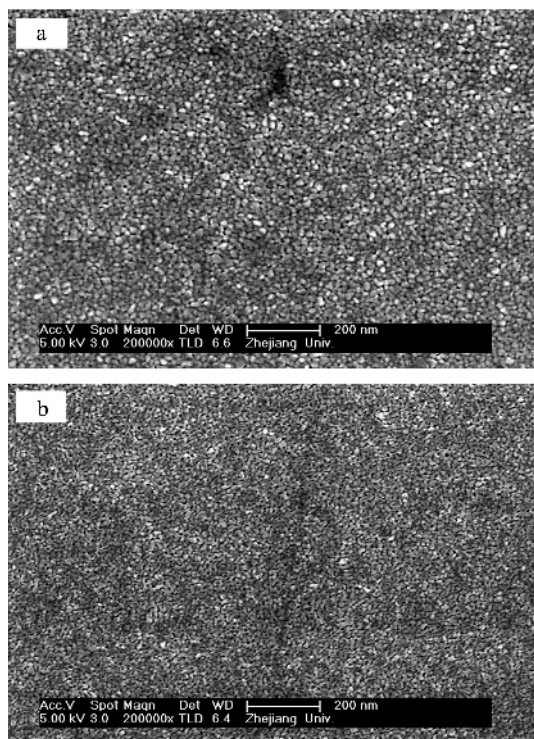
图 1 不同光照条件下不同钒添加量薄膜的接触角

Fig.1 Contact angle of thin film with different vanadium contents under different illumination conditions

由图 1 可以看出, 随着钒含量的增加复合薄膜在紫外光和太阳光的照射后, 接触角下降幅度都比较大。当复合薄膜中不添加钒时, 在太阳光的照射下, 水的接触角几乎不下降, 而在紫外光的照射下接触角却有一定的下降, 其原因是溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 薄膜由于不具有量子尺寸效应, 禁带宽度变宽, 需要紫外以上的光源才能激发其电子的跃迁, 而阳光具有的能量比较低, 不足以使 TiO_2 价带电子激发到导带, 因此不能诱导单纯的 TiO_2 薄膜产生亲水性能。在钒添加量大于 1.4 % 时, 太阳光和紫外光光照都能够使薄膜下降到 10° 以下, 这也能够说明一定量钒的加入使复合薄膜对可见光的敏感度有所增强。

TiO_2 掺杂 V_2O_5 对薄膜光诱导超亲水性起了敏化的作用, 在太阳光的照射下, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 复合薄膜也能展现出良好的亲水性能。添加 V_2O_5 之后复合薄膜的亲水性与 TiO_2 晶粒大小和形貌有较大的关系, 晶粒粒径越小越有利于薄膜的亲水性^[7]。为此本工作选取单一 TiO_2 薄膜和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ (其中含 V1.59%)

复合薄膜中的进行比较分析,在 20 万倍的放大倍数下进行扫描,得到图 2。



a: TiO₂ thin film; b: V₂O₅-TiO₂ thin composite film

图 2 TiO₂ 和 V₂O₅-TiO₂ 薄膜的 HRSEM 图像

Fig.2 HRSEM photographs of TiO₂ and V₂O₅-TiO₂ thin film

可以看出,添加 V₂O₅ 之后薄膜表面的形貌变化比较大,薄膜相对变得更加致密,粒子大大减小,由原来的约 15 nm 下降到 8 nm,增加复合薄膜的亲水性。

2.2 SiO₂-TiO₂ 薄膜分析

不同 SiO₂ 含量的复合薄膜在波长为 254 nm 的紫外光在 20 min 的照射下的接触角,如图 3 所示。单一的 TiO₂ 薄膜接触角在 10°左右,而 SiO₂ 的引入能改善薄膜的超亲水性,使薄膜的接触角下降到 2.5°,当添加 SiO₂ 量为 10%~20%(物质的量分数,以

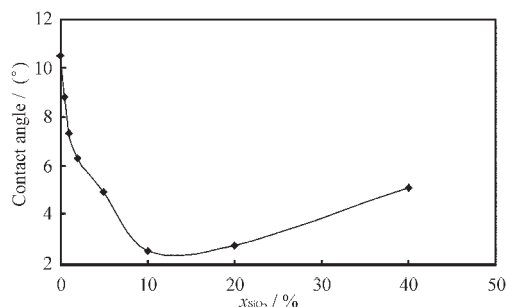
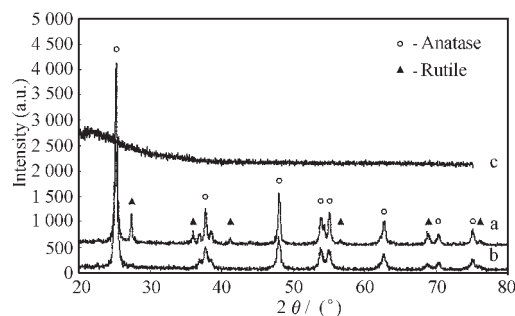


图 3 接触角与 SiO₂ 含量的关系图

Fig.3 Relationship between contact angle and SiO₂ content

下同)时,薄膜的亲水性最好。而当 SiO₂ 添加量达到 40%的时候,复合薄膜的接触角又有所回升,这是由于 SiO₂ 的含量过高时,表面不易受光激发产生亲水性微区,使其亲水性能下降。

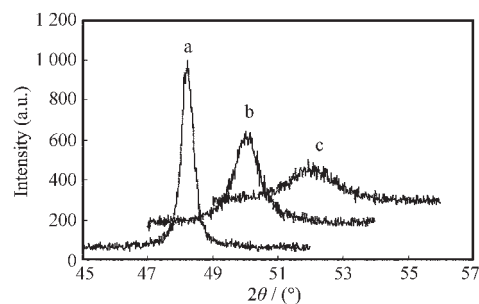
然后对加入 10% SiO₂ 和不加 SiO₂ 以及纯的 SiO₂ 作 XRD 分析,由图 4 可以看出 SiO₂ 的引入抑制锐钛矿晶型向金红石晶型的转化,添加 10% SiO₂ 之后的复合粉体几乎不出现金红石晶型。对此进行 XRD 的精细分析如图 5 所示,该范围的峰是 TiO₂ 锐钛矿晶型 200 晶面的特征峰, SiO₂ 的引入会使 TiO₂ 晶粒粒径发生变化,具体表现在 XRD 图中各个特征峰变宽变矮,可以根据 Scherrer 公式计算晶粒的粒径。对平均粒径和 SiO₂ 含量作图得到图 6,可以看出, SiO₂ 的引入大大的抑制了 TiO₂ 晶粒的生长,添加 0.5% 的 SiO₂ 能使 TiO₂ 粒径减小了一半;继续增加 SiO₂,晶粒粒径的下降趋势变缓,当 SiO₂ 添加量大于 5% 时,曲线几乎趋于水平。



x_{SiO_2} : a: 0, b: 10%, c: 100%

图 4 不同 SiO₂ 含量的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns at different SiO₂ content



x_{SiO_2} : a: 0, b: 10%, c: 100%

图 5 不同 SiO₂ 含量的锐钛矿晶型局部峰形图

Fig.5 Partly XRD pattern of rutile at different SiO₂ content

比较图 3 和图 6 可以发现,经紫外光照射后在 SiO₂ 添加量不大于 10% 的时候,复合薄膜的接触角曲线和晶粒大小曲线的下降趋势相似,表明薄膜的亲水性与 TiO₂ 晶粒尺度相关。为此,以接触角对晶

粒尺寸作图如图 7 所示。

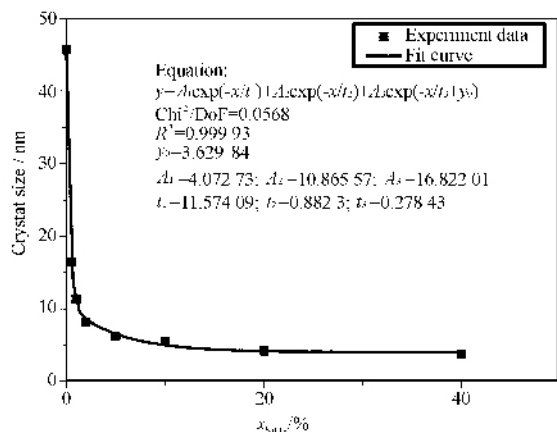


图 6 TiO_2 晶粒粒径与 SiO_2 含量的关系图

Fig.6 Relationship between crystal size and SiO_2 content

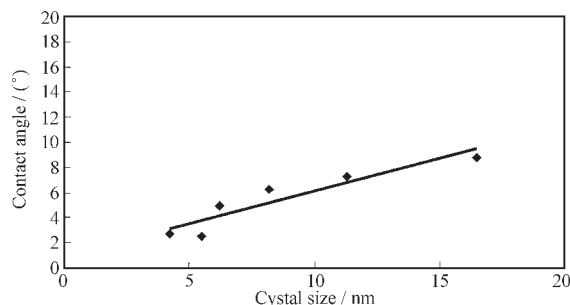


图 7 接触角与晶粒粒径的关系图

Fig.7 Relationship between contact angle and crystal size

发现在 TiO_2 具有一定绝对含量的条件下晶粒粒径越小越有利于薄膜的亲水性。实际上,根据超亲水性原理, TiO_2 薄膜的超亲水性与其表面的粗糙度、吸附的羟基以及氧空位等因素有关,表面的粗糙度越大,吸附的羟基越多,氧空位浓度越高,都能使超亲水性能越强。随着晶粒尺寸的下降,晶粒缺陷增多,对上述 3 个因素都可能有正面影响,从而增加了薄膜的亲水性。

2.3 SiO_2 - V_2O_5 - TiO_2 薄膜分析

V_2O_5 是一种窄带半导体, TiO_2 和 V_2O_5 复合能很大程度上改善 TiO_2 薄膜的光吸收、光催化等性能,从前面可以看出掺杂 V_2O_5 后在 400~600 nm 范围内光响应有所增强以至于在太阳光的照射下也有超亲水性,而添加适量的 SiO_2 可以使晶粒粒径减小而改善 TiO_2 的亲水性,且使复合薄膜的亲水性在光照激活后可以比纯 TiO_2 薄膜维持更长时间,综合此两种效果,制备出 SiO_2 - V_2O_5 - TiO_2 复合薄膜,考评其亲水性能和光敏化性能。

将制备的三元复合薄膜在 365 nm 的紫外光下

照射 40 min,得到一系列不同硅、钛含量的薄膜的接触角曲线。由图 8 可以看出,随着钒含量的增加,复合薄膜的亲水性能有所改善,接触角最小值从 a 曲线的 12.5° 下降到 c 曲线的 9.5° ,随着 SiO_2 含量的增加,薄膜接触角则是先变小后又变大,而且都是在 SiO_2 含量为 10% mol 的时候取得最小值,这与 TiO_2 - SiO_2 二元复合薄膜的趋势一样,但是这 3 条曲线中最小的接触角只是 9.5° ,而只添加 SiO_2 接触角可以下降到 2.5° 。

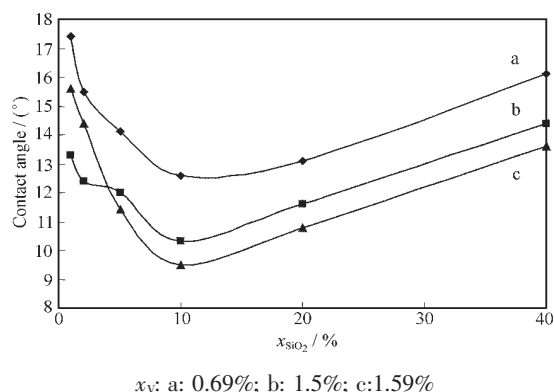


图 8 复合薄膜在 365 nm 紫外光照射下的接触角

Fig.8 Contact angle of thin composite film under 365 nm UV illumination

同时,为了考察薄膜的光敏性,还测量了这一系列 SiO_2 - V_2O_5 - TiO_2 复合薄膜中亲水性能最好的 V (1.59%)-Si(10%)-Ti(88.4%)薄膜(c 曲线中 SiO_2 含量 10% 的薄膜)在不同光源与光照时间照射下的接触角,如图 9,其中光照前曲线 a 的时间表示薄膜在阴凉处放置的时间。

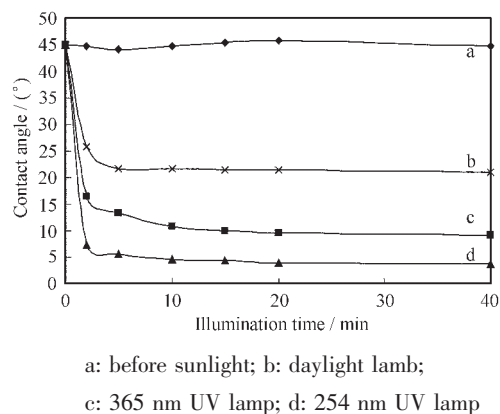


图 9 V(1.59%)-Si(10%)-Ti(88.4%)薄膜在不同光照时间与光源照射下的接触角

可以看出,经过光照后的 V(1.59%)-Si(10%)-Ti

(88.4%) 薄膜的接触角在几分钟内都有不同程度的减小:其中以 254 nm 紫外光照射后的薄膜的接触角下降最为剧烈,从 45° 下降到 5° 左右,达到超亲水性;以 365 nm 紫外光照射的效果差一些,接触角下降到 10° 左右;而日光灯效果最差,接触角只下降到 20° 左右。说明钒的加入对 TiO_2 薄膜起到一定的敏化,但效果不如 V_2O_5 - TiO_2 二元复合薄膜明显。

用 HRSEM 观察复合薄膜 V(1.59%)-Si(5%)-Ti(93.4%)和 V(1.59%)-Si(10%)-Ti(88.4%)的表面形貌及其颗粒大小,结果如图 10。通过测量可以知道, V(1.59%)-Si(5%)-Ti(93.4%)薄膜表面的粒子粒径约为 20 nm,而 V(1.59%)-Si(10%)-Ti(88.4%)薄膜表面的粒子粒径约为 14 nm,这说明 SiO_2 含量的增加能使薄膜表面粒子变小,粒子之间的孔隙变小变多。这说明粒子尺寸的下降,对薄膜的亲水性有正面影响。但是从上面测量的接触角来看,亲水性不如 SiO_2 - TiO_2 二元复合薄膜好。

从以上分析可见,三元复合薄膜中 SiO_2 和 V_2O_5

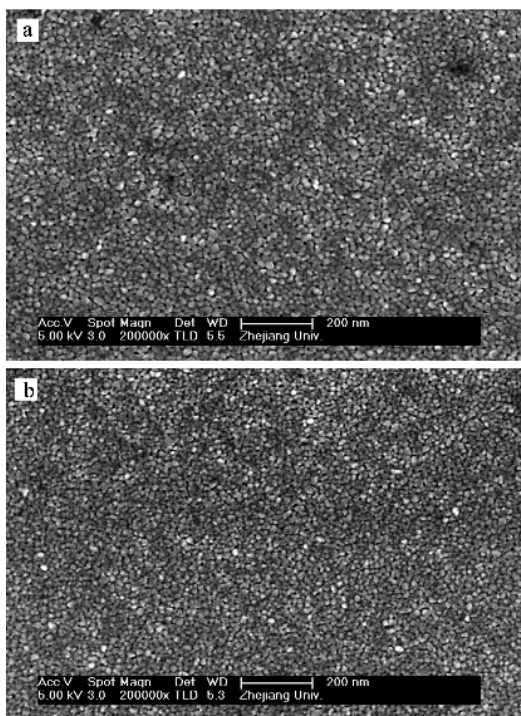
的引入在一定程度上能够提高薄膜的光敏性和改善薄膜的亲水性,但效果都不如二元薄膜,进一步的工作仍需进行。

3 结 论

掺杂 V_2O_5 对 TiO_2 薄膜光诱导超亲水性起了敏化的作用。在太阳光的照射下, V_2O_5 - TiO_2 复合薄膜也能展现出良好的亲水性能;加入 SiO_2 能抑制 TiO_2 晶粒的生长,添加少量(0.5%)的 SiO_2 后,晶粒尺寸减小了一半;随着 SiO_2 添加量的增加,晶粒尺寸下降趋势变缓。复合薄膜的亲水性跟晶粒粒径有关,在 TiO_2 具有一定绝对含量的条件下,晶粒越小越有利于薄膜的亲水性;对 SiO_2 - V_2O_5 - TiO_2 三元复合薄膜分析发现,薄膜的接触角随 V_2O_5 含量的增加而下降, V_2O_5 的掺杂一定程度上能提高 TiO_2 薄膜的光敏性;随着 SiO_2 含量的增加接触角先下降后增大,薄膜粒子减小,但未能达到预期的既提高 TiO_2 薄膜的光敏性又改善亲水性的目标,其影响机理需要进一步地研究。

参考文献:

- [1] Saila M, Karvinen. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **2003**,**42**:1035~1043
- [2] ZHANG Feng(张 峰), LI Qing-Lin(李庆霖), YANG Jian-Jun(杨建军), et al. *Cuihua Xuebao (Chinese J. of Catalysis)*, **1999**,**20**(3):229~332
- [3] XIA Chang-Sheng(夏长生), WU Guang-Ming(吴广明), SHEN Jun(沈 军), et al. *Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao(Chinese J. of Mater. Sci. & Eng.)*, **2004**,**22**(88):184~188
- [4] GUAN Kai-Shu(关凯书), YIN Yan-Sheng(尹衍升), JIANG Qiu-Peng(姜秋鹏). *Guisuanyan Xuebao(Chinese J. of Ceram. Soc.)*, **2003**,**31**(3):219~228
- [5] LUO Zhong-Kuan(罗仲宽), SONG Li-Xin(宋力昕), LI Ming(李 明). *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2004**,**19**(6):1397~1401
- [6] CHEN Xi-Ming(陈喜明), JIANG Xin(蒋 新). *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi(Chinese J. Chemical Reaction Eng. & Techn.)*, **2004**,**20**(4):352~355
- [7] Rodella C B, Nascente P A P, Franco R W A, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2001**,**187**(1):161~169



a: V(1.59%)-Si(5%)-Ti(93.4%);

b: V(1.59%)-Si(10%)-Ti(88.4%)

图 10 不同 Si 含量 SiO_2 - V_2O_5 - TiO_2 复合薄膜的 HRSEM 图像

Fig.10 HRSEM photograph of SiO_2 - V_2O_5 - TiO_2 thin composite films