

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

铁、氮共掺杂二氧化钛薄膜的亲水性能

黄东升 曾人杰* 陈朝凤 李玉花

(1 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了铁掺杂 TiO₂ (Fe-TiO₂) 薄膜, 将 Fe-TiO₂ 薄膜放置氨气气氛中高温处理, 形成铁、氮共掺杂 TiO₂ (Fe/N-TiO₂) 薄膜. 通过 XRD、XPS、SEM、UV-Vis 法进行吸收光谱分析及薄膜表面亲水接触角分析, 研究了铁、氮掺杂浓度, 热处理温度, 膜厚等因素对薄膜亲水性能的影响. 结果表明, Fe/N-TiO₂ (0.5%Fe, 摩尔百分数) 显示出最佳的亲水性能, 在可见光下优势尤为明显. 铁掺杂主要作用是降低电子和空穴的复合几率, 氮掺杂可以增强 TiO₂ 薄膜在可见光区的吸收, 两种效应相结合, 共同提高了薄膜在可见光下的亲水性能.

关键词: 溶胶-凝胶法; 铁、氮共掺杂; 二氧化钛; 亲水性

中图分类号: O643; O484

Hydrophilicity of TiO₂ Thin Films Codoped with Iron and Nitrogen

HUANG Dong-Sheng ZENG Ren-Jie* CHEN Chao-Feng LI Yu-Hua

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: TiO₂ doped with iron (Fe-TiO₂) thin films were synthesized using sol-gel method. TiO₂ codoped with iron and nitrogen (Fe/N-TiO₂) thin films were prepared by calcining Fe-TiO₂ thin films in ammonia atmosphere. The influence of iron and nitrogen doping concentration, heat-treatment temperature and film thickness on the hydrophilicity of the films were studied by XRD, XPS, SEM, UV-Vis spectra and measured water contact angle. The results indicated that Fe/N-TiO₂ (0.5%Fe, molar percent) films were optimum in hydrophilicity, especially under visible-light irradiation. Doping iron mostly reduced the recombination of electrons and holes, and doping nitrogen in TiO₂ enhances photoresponse in visible-light region. The hydrophilicity benefited from both effects.

Key Words: Sol-gel method; Iron and nitrogen codoping; Titania; Hydrophilicity

TiO₂ 半导体材料的研究近年来是个热点, 主要集中在两个方面, 光催化性能和光致亲水性能. TiO₂ 薄膜的亲水特性使其在众多领域有着广泛的应用前景, 如抗雾性能材料和自清洁玻璃^[1-3]等. 但由于 TiO₂ 带隙较宽, 亲水性在紫外光照射下才能被激发, 且 TiO₂ 表面电子和空穴复合特征时间为纳秒级, 易复合, 撤去光源后亲水性能会在短时间内减弱, 这些缺点都制约了其实际应用. 许多科研工作者做了很多

有关 TiO₂ 的亲水机理和改性研究. Asahi 等人^[4]研究表明, N 掺杂 TiO₂ 薄膜进入其晶格取代 O 可以提高在可见光区内吸收, 使其在可见光激发下就可以出现亲水性. 在此之后, 阴离子掺杂 TiO₂ 改进其在可见光区内亲水性能的研究日益引起重视^[5,6]. 近几年又不断有报道适量的过渡金属掺杂 TiO₂ 可以在其表面引入缺陷位置, 成为电子或缺陷的陷阱, 减少电子和空穴的复合, 表面的亲水性能也得到了改善^[7]. 因

Received: January 24, 2007; Revised: March 22, 2007; Published on Web: May 21, 2007.

* Corresponding author. Email: rjzeng@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2184419).

国家自然科学基金(50472057)资助项目

此, 阴阳离子共掺杂效应可以协同作用, 共同改进 TiO_2 在自然光下的亲水性能^[9].

本文先通过溶胶-凝胶法在普通玻璃表面制备了掺铁 TiO_2 薄膜, 然后将薄膜在氨气气氛下高温处理, 在薄膜表面形成铁、氮共掺杂 TiO_2 , 研究了热处理温度、掺铁含量等因素对薄膜亲水性能的影响.

1 实验部分

1.1 铁、氮共掺杂 TiO_2 薄膜的制备

溶胶的制备. 将 10 mL 钛酸四丁酯(CP)在磁力搅拌下缓慢滴加进 35 mL 无水乙醇(AR)和 1 mL 乙酰丙酮(AR)的混合溶液, 制成 A 液. 室温下搅拌 2h 后, 缓慢加入由 1 mL 去离子水和 10 mL 无水乙醇混合制成 B 液, 所需要掺入的铁由在 B 液中溶解一定量硝酸铁完成, 继续搅拌 1h 形成掺铁溶胶备用. 改变加入硝酸铁的量分别制成含 Fe(摩尔百分数, 下同)分别为 0%、0.5%、1.5%和 2%的溶胶. 在不同的溶胶中提拉制膜可得到相应 Fe 掺杂含量的薄膜.

薄膜的制备. 所用玻璃基片先用丙酮和乙醇分别超声清洗, 再用铬酸溶液浸泡 24 h, 用去离子水冲洗干净后烘干. 采用浸渍提拉法在玻璃片表面镀膜, 提拉速度为 $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 湿膜 80 烘干, 改变提拉次数可得到厚度不同的薄膜. 将所得薄膜在氨气气氛下 500 处理 2h 得到表面为铁、氮共掺杂的 TiO_2 薄膜.

1.2 薄膜表征

用 Panalytical X-pert 粉末衍射仪(XRD)进行薄膜晶相分析, 用石墨单色器滤波, 激发源使用 Cu 靶 K_{α} ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 工作电压 40 kV, 电流 30 mA. 用英国 VG 公司 ESCA LAB MK II 型光电子能谱仪(XPS)对薄膜表面进行研究, Mg K_{α} ($h\nu=1253.6 \text{ eV}$)为激发源, 加速电压为 11.0 kV, 发射电流为 20 mA, 样品分析室真空度优于 $5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$, 以样品表面污染碳的 C 1s 结合能(284.7 eV)作能量内标. Dektak3 Series 膜厚测量仪测量薄膜厚度. 德国 LEO-1530 场发射高倍电子扫描电镜(SEM)用来观察膜的表面形貌. Varian Cary 5000 型远红外-紫外-可见分光光度计测量薄膜光吸收性能.

1.3 薄膜的亲水性能表征

涂有三层的薄膜样品在暗室储存 10 d, 分别置于紫外灯(20 W, 主波长为 253.7 nm)和自然光(厦门秋天, 晴) 下激发一定时间. 薄膜的亲水特性通过接触角测量仪(JC-2000A, 上海中晨公司)测定水滴在

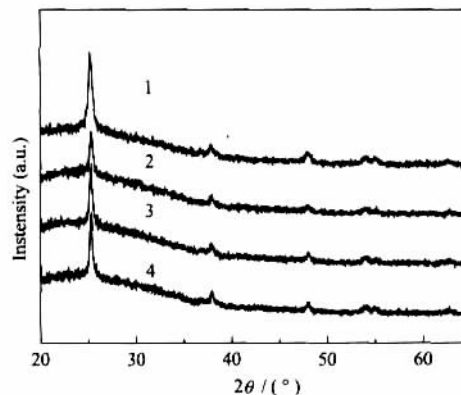


图 1 薄膜样品 500 °C 焙烧的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of thin films calcined at 500 °C (1) TiO_2 ; (2) Fe-TiO_2 (0.5%Fe); (3) N-TiO_2 ; (4) Fe/N-TiO_2 (0.5%Fe)

薄膜表面接触角随光照时间变化来衡量. 每次测量时水滴取 $4 \mu\text{L}$, 分别在薄膜表面取 4 个不同位置测定取平均值.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同掺杂 TiO_2 薄膜(三层)在 500 热处理 2 h 后的 XRD 谱图. 与 TiO_2 的标准 XRD 图谱(见标准卡 JCPDS No.21-1272 和 No.21-1276) 比较可知, 只有锐钛矿晶型生成 ($2\theta=25.3^\circ, 37.8^\circ$ 和 47.8°). 铁、氮掺杂没有使 TiO_2 晶型发生变化, 没有观察到金红石相出现. 其中, (101)峰($2\theta=25.3^\circ$)比较明显, 其它峰较弱. 没有检测到铁化合物的峰, 可能是铁掺杂量较少, 此外 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子半径分别为 0.074 nm 和 0.064 nm, 与 Ti^{4+} 离子半径(0.075 nm)较接近, 高温下铁离子可能已进入 TiO_2 晶格. 以(101)峰通过 Scherrer 公式可以估算出晶体粒度, 1-4 号

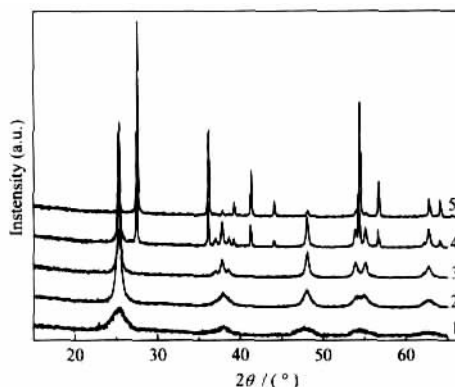


图 2 不同温度焙烧 Fe/N-TiO_2 (0.5%Fe)的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of Fe/N-TiO_2 (0.5%Fe) calcined at different temperature (1) 300 °C, (2) 400 °C, (3) 500 °C, (4) 600 °C, (5) 700 °C

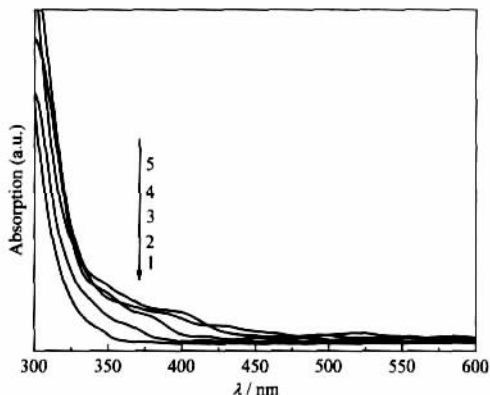


图3 样品的紫外-可见吸收光谱

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of the samples

(1) TiO_2 ; (2) Fe-TiO_2 ; (3) N-TiO_2 ;
(4) Fe/N-TiO_2 (0.5%Fe); (5) Fe/N-TiO_2 (2% Fe)

样品晶粒粒径分别为 25.5、22.2、20.5 和 16.8 nm. 可以发现铁或氮掺杂都可以明显抑制晶粒长大, 这可能是因为高温下 Fe 或 N 进入 TiO_2 晶格时会产生晶格畸变, 从而影响晶粒颗粒生长. 在 Fe、N 掺杂共同抑制下, 4 号样品粒径仅 16.8 nm. 图 2 为 Fe-TiO_2 (0.5%Fe) 干凝胶在氨气气氛下不同温度焙烧 2 h 后的 XRD 图谱, 300 °C 下焙烧 2 h 后已有锐钛矿相生成, 焙烧温度升高, 400 和 500 °C 下焙烧时, 锐钛矿晶型不断发育生长, 600 °C 焙烧 2 h 后, 开始出现金红石相, 700 °C 焙烧 2 h 后, 有更多金红石相生成.

2.2 UV-Vis 吸收光谱

图 3 为薄膜样品的 UV-Vis 吸收光谱谱图. 由图可见, 与纯 TiO_2 薄膜相比, 铁掺杂或氮掺杂均提高了薄膜在可见光区的吸收, 使吸收带边红移. 从掺杂效果来看, 氮掺杂对 TiO_2 薄膜的可见光化作用更加明显; 随着铁掺杂含量的增加, Fe/N-TiO_2 薄膜的吸收波长也会向长波方向偏移. Asahi 等^[4]认为, 氮掺杂进入 TiO_2 晶格取代氧原子, 由于氮的电负性比氧小, N 的 2p 轨道与 O 的 2p 轨道杂化, 使 TiO_2 带隙变窄, 光响应迁移到可见光区; Ihara 等^[9]认为, TiO_2

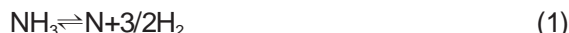
在含氮的还原气氛中热处理还会产生氧空位, 氧空位状态带隙在导带下为 0.30-1.17 eV, 也可以作为可见光活性中心, 而氮掺杂则可以保证 TiO_2 的稳定性, 本实验中氮掺杂引发的“红移”现象可能是上述两种因素共同作用的结果. 铁取代 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} 也可以产生一定的氧空位, 而且 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的能级介于 TiO_2 导带 (E_{cb}) 和价带 (E_{vb}) 之间, 掺铁能级的介入会改变电子跃迁能级, 也会使吸收带边产生少量红移.

2.3 薄膜的表面形貌观察

图 4 为薄膜样品的 SEM 图片. 可以观察到薄膜表面晶粒大小较均匀, 在 15-25 nm 之间, 与 XRD 计算结果基本相符.

2.4 XPS 分析

Fe/N-TiO_2 薄膜的 XPS 图谱显示, 在薄膜表面存在 C、N、O、Ti 和 Fe 5 种元素 (图略). 图 5 为 Fe/N-TiO_2 (0.5%Fe) 薄膜的 N 1s 高分辨 XPS 图谱. 图中显示 N 1s 在 396.6 eV 处有结合能峰, 这是 Ti-N 键的峰, 一般也称作 β -N, 是 N 取代了 TiO_2 中的晶格氧所致^[5], 图中 400 和 402 eV 结合能峰可归于氮在薄膜表面化学吸附^[5,10], 通常被称为 γ -N. 有文献^[11]报道 TiN 可能存在不同相, N 掺杂 TiO_2 取代晶格氧形成 Ti-N 也会在 400 eV 出现峰, 本实验中在高温下可能发生了以下反应:



Ti_{Ti} 表示 Ti^{4+} 转变为 Ti^{3+} 后的 Ti 空位. 上式表明有少量氮进入 TiO_2 晶格. 此结果与 Irie^[12] 和 Miyauchi^[13] 报道一致, 他们分别在氨气气氛下焙烧 TiO_2 粉末和涂有 TiO_2 溶胶的薄膜, 也均得到了掺杂氮的 TiO_2 .

图 6 为 Fe/N-TiO_2 (0.5%Fe) 薄膜的 Fe 2p 的 XPS 图谱. Fe 2p_{3/2} 峰较宽, 中心位置处于 710.1 eV, 与

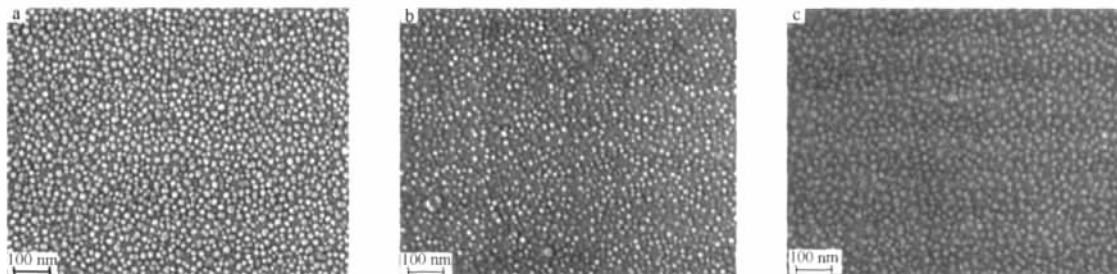


图4 薄膜样品的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of thin films

(a) TiO_2 ; (b) Fe-TiO_2 (0.5%Fe); (c) Fe/N-TiO_2 (0.5%Fe)

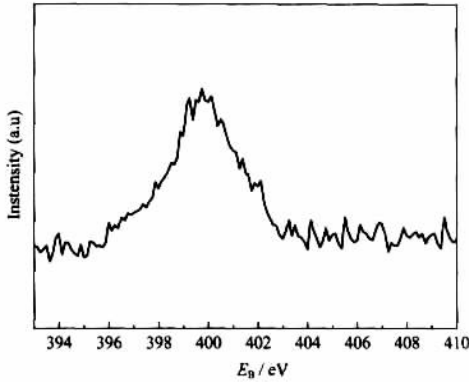


图5 Fe/N-TiO₂ 薄膜表面 N 1s XPS 图谱
Fig.5 N 1s XPS spectrum for the surface of Fe/N-TiO₂ thin film

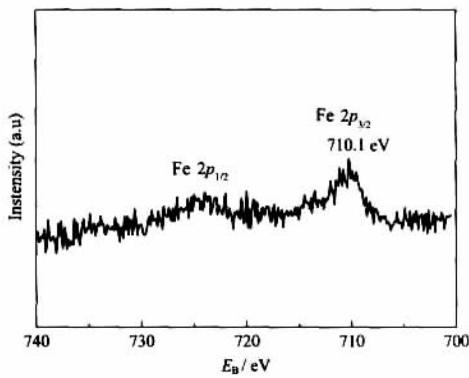


图6 Fe/N-TiO₂ 薄膜表面 Fe 2p XPS 图谱
Fig.6 Fe 2p XPS spectrum for the surface of Fe/N-TiO₂ thin film

Fe²⁺ 2p 峰(709.4 eV)和 Fe³⁺ 2p 峰(710.9 eV)比较, 说明薄膜表面铁以+2 和+3 两种化合价存在^[14]. 在热处理过程中由于存在具有还原性的薄膜表面的 C 以及反应气氛中 NH₃, 导致部分 Fe³⁺ 被还原成 Fe²⁺.

2.5 薄膜的亲水性能及讨论

一般来说, TiO₂ 薄膜具有一定亲水性, 这是因为 TiO₂ 为非化学计量化合物, 结构中存在带正电的氧空位和带负电的位置缺陷 Ti_{IV}. 处于薄膜表面的

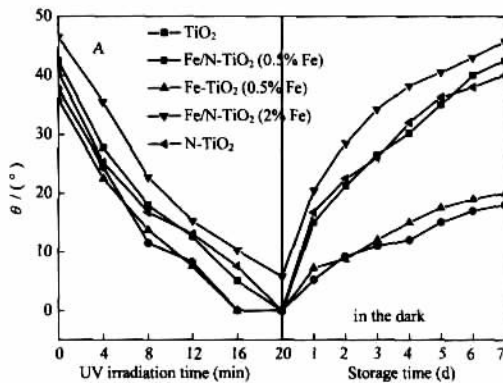


表 1 热处理温度(T)对水接触角(θ)的影响
Table 1 Effect of treatment temperature (T) on the water contact angle (θ) of Fe/N-TiO₂ (0.5%Fe)

T/	200	300	400	500	600
θ /($^{\circ}$)	35.5	12.5	0	0	10.5

表 2 Fe/N-TiO₂ (0.5%Fe) 薄膜层数对水接触角的影响
Table 2 Effect of film layer on the water contact angle of Fe/N-TiO₂ (0.5%Fe) film

No. of layer	1	2	3	4	5
θ /($^{\circ}$)	12.5	7	0	0	0

氧空位可以通过化学吸附与羟基相连, 进一步与水形成氢键, 从而造成表面亲水性.

2.5.1 热处理温度和薄膜层数对亲水性能的影响

表 1 为新制 Fe/N-TiO₂ 薄膜表面与水的接触角随热处理温度变化的情况. 由表 1 可知, 从 200- 400 接触角随温度升高而减小, 400- 500 时薄膜表面出现超亲水现象, 600 时接触角又升高. 薄膜表面亲水性能可能受以下两个因素影响: (1) 高温下在 500 焙烧 2h 后, TiO₂(110)晶面会产生带负电的 Ti_{IV} 和氧空位^[15], 导致薄膜表面出现超亲水现象. (2) 薄膜的亲水性能也受晶型的影响, 200- 500 时, 随温度升高 TiO₂ 由无定型转变为锐钛矿, 到 500 时完全以锐钛矿型存在, 所以此时接触角最小. 当温度达到 600 时, 锐钛矿逐渐转化为金红石相. 薄膜的亲水性与表面羟基密切相连, 金红石型薄膜表面羟基较少^[3], 接触角又呈上升趋势.

光照激发时, 厚度对薄膜的亲水性能也有影响. 表 2 数据表明, 3 层以上薄膜具有最佳的亲水性, 经测量其膜厚约为 250 nm. 薄膜太薄时, 由于其良好的透光性, 激发光易穿过薄膜, 光能利用率低, 产生的氧空位少, 亲水性也受到了影响.

2.5.2 光照下薄膜的亲水性

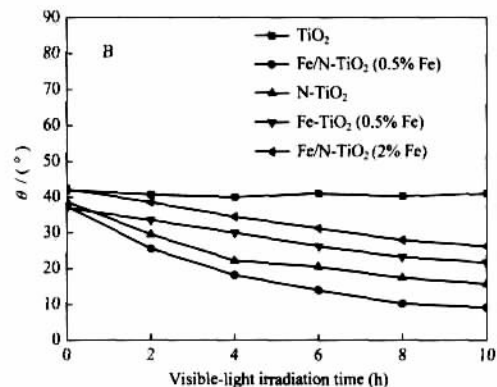


图 7 薄膜表面与水的接触角随光照时间的变化
Fig.7 Changes in the water conduct angle of thin films under illumination

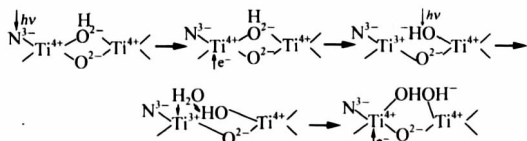


图8 氮掺杂 TiO₂ 薄膜光致亲水中心形成示意图

Fig.8 Proposed mechanism for the photoinduced hydrophilic conversion of TiO₂ doped with nitrogen

图7为薄膜样品表面水的接触角随紫外光和可见光辐照时间的变化曲线,各样品表面水滴的接触角均随光照时间的延长而下降.铁、氮共掺杂样品的亲水性能在紫外光和可见光下均比纯 TiO₂ 有所改进,其中 Fe/N-TiO₂(0.5%Fe)薄膜在两种条件下都表现出较好的亲水性,在可见光下的改进优势尤为明显.从图可知,适量的铁掺杂可以改进薄膜的亲水性,但铁掺杂过量时,反而会对薄膜的亲水性能产生负面影响;而氮掺杂只对改进薄膜在可见光下的亲水性有明显的作用.图7(A)还考察了各薄膜表面水接触角随放置时间的变化.结果显示,铁掺杂量为0.5%的两种薄膜表面水接触角的增长趋势和最终稳定值都小于其他样品,由此可见,适量的 Fe 掺杂还可以使 TiO₂ 薄膜亲水性能的持久性得到提高.

薄膜样品在可见光区内的光致亲水性与其 UV-Vis 吸收光谱表现出密切的联系. Fe/N-TiO₂(0.5% Fe)薄膜在可见光区的较强光吸收性应该是其表现出更佳光致亲水性的原因之一,因为它对自然光光能的利用率更高,可以产生更多的 Ti_{Ti} 缺陷和氧空位,这也正是氮掺杂的主要作用.图8表示了可见光下氮掺杂 TiO₂ 薄膜的光致亲水表面结构的形成过程.铁掺杂改进 TiO₂ 薄膜亲水性主要是因为 Fe³⁺ 可以捕获电子和空穴,阻滞它们的复合^[16]:



由于 Fe²⁺ 和 Fe⁴⁺ 与 Fe³⁺ 相比都是不稳定结构,易随之发生以下反应:



最终电子和空穴的复合几率被降低,有更多的氧空位生成,这些都可以改进薄膜表面的亲水性能.但当铁掺杂浓度过高时,反而成为电子和空穴的复合中心,这也正是 Fe/N-TiO₂(2%Fe)薄膜亲水性能变差的原因.

3 结论

(1) 用溶胶-凝胶法制备了铁掺杂 TiO₂ 薄膜,再在氨气气氛 500 °C 热处理,形成表面为铁、氮共掺杂的 TiO₂ 薄膜,氮进入 TiO₂ 晶格取代氧,形成 Ti-O 结构.

(2) 热处理温度为 500 °C 的 3 层以上薄膜亲水性能最佳.在紫外光和可见光照射下, Fe/N-TiO₂(0.5% Fe) 薄膜均显示出最好的亲水性能.在可见光下,铁掺杂主要作用是降低电子和空穴的复合几率,氮掺杂增强 TiO₂ 薄膜的光吸收,两种效应相互结合, TiO₂ 薄膜的亲水性能得到明显提高.

References

- Ohko, Y.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 1724
- Wang, R.; Sakai, N.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 2188
- Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol. C*, 2000, 1: 1
- Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Taga, Y. *Science*, 2001, 293: 269-271
- Dai, W. X.; Wang, S. S.; Fu, X. Z.; Liu, P.; Lin, H. X. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, 2005, 21(11):1274 [戴文新, 王绪绪, 付贤智, 刘平, 林华香. *物理化学学报*, 2005, 21(11): 1274]
- Irie, H.; Washizuka, S.; Hashimoto, K. *Thin Solid Films*, 2006, 510(1-2): 21
- Yu, J. G.; Zhou, M. H.; Yu, H. G.; Zhang, Q. J.; Yu, Y. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 95(2-3): 193
- Luca, D.; Mardare, D.; Iacomi, F.; Teodorescu, C. M. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252: 6122
- Ihara, T.; Miyoshi, M.; Iriyama, Y.; Matsumoto, O.; Sugihara, S. *Appl. Catal. B*, 2003, 42: 403
- Diwald, O.; Thompson, T. L.; Goralski, E. G.; Walck, S. D.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 52
- Gole, J. L.; Stout, J. D.; Burda, C.; Lou, Y.; Chen, X. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 1230
- Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 5483
- Miyauchi, M.; Ayako, I.; Hiroki, T.; Hiroki, T.; Hiroshi, I.; Kazuhito, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6: 865
- Jiang, H. B.; Gao, L. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, 77(3): 878
- Lu, G. Q.; Linsebigler, A.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 11733
- Yu, J. C.; Ho, W.; Lin, J.; Yip, H.; Wong, P. K. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 2296