

文章编号: 0253-9721(2011)10-0031-06

溅射功率对沉积纳米 TiO₂ 织物光催化性能的影响

徐 阳, 魏取福, 邓炳耀

(生态纺织(江南大学)教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要 室温条件下采用直流磁控反应溅射技术在涤纶纺黏非织造织物表面生长二氧化钛(TiO₂)薄膜。采用 X 射线光电子能谱仪、X 射线衍射仪和原子力显微镜对不同溅射功率条件下所制备 TiO₂ 薄膜的结构和表面形貌进行表征, 研究溅射功率对薄膜沉积速率以及沉积纳米 TiO₂ 织物光催化性能的影响。实验表明: 在一定范围内, 溅射功率对沉积薄膜的化学结构影响不大; 溅射功率增加, 薄膜的沉积速率和溅射效率提高, 薄膜均匀性、致密性增加, 沉积纳米 TiO₂ 织物的光催化性能提高, 但过高的溅射功率使靶材出现过温, 不仅使薄膜沉积速率降低, 均匀性下降, 而且易损伤靶材。

关键词 直流反应磁控溅射; 功率; 纳米 TiO₂; 涤纶; 纺黏非织造织物; 光催化

中图分类号: TS 174 文献标志码: A

Effects of sputtering power on photocatalytic properties of TiO₂ deposited fabrics

XU Yang, WEI Qufu, DENG Bingyao

(Key Laboratory of Eco-Textiles(Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract Nanoscale titanium dioxide (TiO₂) functional films were prepared on the surface of spun-bonded nonwoven polyester fabric at room temperature by DC reactive magnetron sputtering process. The surface morphology and the structural properties of TiO₂ films deposited under different sputtering powers were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and atomic force microscopy. The deposition rate and photocatalytic properties of the fabrics with TiO₂ films prepared under different sputtering powers were analyzed. The test results showed that as the sputtering power increased within a certain range, the deposition rate and sputtering efficiency increased, the uniformity and compactness of the TiO₂ films improved, and the photocatalytic activity of the polyester nonwoven fabric with TiO₂ films enhanced, with little influence on chemical structure of the TiO₂ films. However, if the sputtering power was too high, it could lead to not only overheating and damage of the target, but decrease of the deposition rate and uniformity of TiO₂ films.

Key words DC reactive magnetron sputtering; power; nano titanium dioxide; polyester; spun-bonded nonwoven fabric; photocatalysis

纳米二氧化钛(TiO₂)光催化和紫外屏蔽性能优越^[1],且化学性能稳定,将其与纺织材料进行复合能增强纺织材料在抗菌、自清洁和紫外防护等方面的功能性,在医疗、建筑、军事、航空等领域具有广阔的应用前景。目前纳米 TiO₂ 与纺织材料进行复合最常用的方法是溶胶-凝胶法^[2-4]。溶胶-凝胶法

具有制备工艺简单,反应条件易于控制,易进行掺杂改性等优点,但膜厚均匀度难于控制,且与纺织材料的附着力差,难以适应长期循环使用^[5]。磁控溅射法是物理气相沉积法中具有代表性的一种薄膜制备方法,已在玻璃和聚合物薄膜等基材表面成功制备了透明性好、光催化性能强的纳米薄膜^[6]。采用

收稿日期: 2010-11-10

修回日期: 2011-06-17

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2008106); 生态纺织(江南大学)教育部重点实验室开放课题项目(KLET1013)

作者简介: 徐阳(1964-),男,副教授,博士。主要研究方向为功能纺织材料。E-mail: zh3212@vip.sina.com。

直流磁控溅射法制备的薄膜均匀致密,与基材结合力强,无化学污染,是一种适宜于纺织材料低温沉积、清洁有效的表面加工方法^[7]。

在直流反应磁控溅射法制备纳米 TiO₂ 薄膜的工艺过程中,薄膜厚度、功率、压力、氧分压等主要工艺参数对溅射效率、薄膜物化结构,乃至最终材料功能性有较大影响^[8],因此,探讨磁控溅射主要制备参数的调控范围及其对功能纺织材料功能性的影响,对表面沉积纳米 TiO₂ 功能纺织材料的深入研究以及产业化应用具有重要的意义。

前期研究采用直流磁控反应溅射技术在涤纶纺黏非织造织物(PET)表面生长纳米 TiO₂ 薄膜,分析了纳米 TiO₂ 在分子 PET 基材表面凝核、生长、成膜的动力学过程,研究了溅射时间、氧分压对 TiO₂ 薄膜表面形貌结构以及功能性的影响^[9-10]。本文主要采用 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)对不同溅射功率条件下所制备的薄膜进行表征,研究溅射功率对薄膜沉积速率、薄膜表面化学结构和晶态结构的影响,以及溅射功率对沉积纳米 TiO₂ 织物光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料

PET 非织造织物面密度约为 100 g/m²。先将 PET 材料置于丙酮溶液中净洗 30 min,清水漂洗后放入 40~45 °C 的烘箱中烘干,裁成 6 cm × 6 cm 的试样待用。

直流反应磁控溅射采用中科院沈阳金属研究所的直径为 50 mm 金属 Ti 靶,纯度为 99.99%。

光催化实验试剂为上海化学试剂公司生产的亚甲基蓝(C₁₆H₁₈N₃·SCl·3H₂O)。

1.2 仪器

JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射仪(沈阳聚智科技有限公司),FTM-V 膜厚监控仪(上海泰尧真空科技有限公司),ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo 公司),XD/max-2500 X 射线衍射仪(Rigaku Corporation 日本理学株式会社),CSPM3300 原子力显微镜(广州本原公司),721 型紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)。

1.3 制备方法

在经预清洗的 PET 纺黏非织造织物表面采用

直流反应磁控溅射技术制备纳米 TiO₂ 薄膜。溅射仪采用基材在上、靶材在下的由下向上溅射方式,同时基材架以约 100 r/min 的恒定转速旋转,以保证沉积薄膜的纯度和均匀性。实验中先将溅射室抽真空至 1.5 × 10⁻³ Pa,然后通入高纯溅射气体氩气(99.99%),预溅射 5 min,以去除金属 Ti 靶表面氧化物,然后再通入反应气体氧气(99.99%)进行反应溅射。氩气和氧气的流量分别为 80 cm³/min 和 10 cm³/min,另设定薄膜厚度为 100 nm,工作压强为 0.5 Pa,靶与基材间距 60 mm 等基本参数不变,控制溅射功率在 10、30、50、70 和 90 W 条件下在 PET 表面沉积纳米 TiO₂ 薄膜。TiO₂ 薄膜厚度由膜厚监控仪进行检测。

1.4 表征

采用 XPS 对反应溅射所制备的 TiO₂ 薄膜表面化学结构进行分析。激发源为 Al Kα,能量为 1486.6 eV。分析室真空优于 1 × 10⁻⁶ Pa。以 C1s 284.6 eV 作能量参考进行标定,消除物理因素如表面荷电效应等引起的物理位移。

用 XRD 对所沉积纳米 TiO₂ 薄膜晶态结构进行分析。测试条件为:射线源 CuKα,30 kV,200 mA。

用 AFM 对薄膜表面形貌进行分析。并利用 Imager 4.40 软件对 PET 基材表面纳米 TiO₂ 薄膜的形貌以及表面粗糙度进行分析。

1.5 光催化性能测试

光催化是纳米 TiO₂ 最重要的性能之一。实验室测试 TiO₂ 光催化性能较为常用的方法是光催化降解亚甲基蓝水溶液的脱色实验。这是由于亚甲基蓝溶液浓度与溶液的吸光度存在一定的线性关系,因此可利用分光光度计测量溶液吸光度来间接表示溶液浓度,研究溅射功率对表面沉积纳米 TiO₂ 涤纶纺黏非织造织物光催化性能的影响。

实验过程中,准确配制吸光度为 0.75、pH 值为 6.5 的亚甲基蓝溶液为原液。将 50 mL 原液和织物试样分别放入 250 mL 反应皿中,同时置于光照强度约为 8 000 lx 的太阳光下照射,并定时取样,用分光光度计测量各反应皿中溶液的吸光度。通过对比同一时刻存放空白织物试样和存放负载纳米 TiO₂ 织物试样反应皿中亚甲基蓝溶液吸光度的差异来反映功能织物的光催化性能。具体衡量指标以 *t* 时刻的脱色率表示,脱色率

$$A_t = \frac{C_{0t} - C_t}{C_{0t}} \times 100\%$$

式中: *C*_{0t} 为 *t* 时刻存放空白织物试样反应皿中亚甲

基蓝溶液吸光度; C_t 为 t 时刻存放负载纳米 TiO₂ 织物试样反应皿中亚甲基蓝溶液吸光度。

2 结果与讨论

2.1 溅射功率对薄膜沉积速率的影响

按拟定制备工艺在 PET 非织造织物表面沉积 100 nm TiO₂ 薄膜, 所需时间以及经换算显示的沉积速率见表 1。由表可知, 随溅射功率从 20 W 增加至 70 W, 薄膜生长时间明显减少, 沉积速率逐渐提高, 阴极 Ti 靶表面辉光逐渐增强。这是由于随溅射功率增加, 辉光放电产生的等离子体中的荷能粒子 Ar⁺ 能量增大。Ar⁺ 在撞击 Ti 靶前获得的能量越大, 离子运动速度越快, 溅射产额即平均每入射 1 个 Ar⁺ 从靶表面溅射出来的 Ti 原子数增加, 与氧发生碰撞反应几率增大, 从而使织物表面薄膜沉积速率增大。

表 1 不同溅射功率条件下的薄膜沉积速率

Tab. 1 Deposition rate at different sputtering powers

功率/W	时间/min	沉积速率/(nm·min ⁻¹)
10	85.33	1.172
30	57.75	1.732
50	42.00	2.381
70	27.50	3.636
90	32.05	3.120

但当溅射功率继续增至 90 W 时, 虽然靶面辉光进一步增强, 但薄膜沉积速率反而下降。这是因为反应磁控溅射是由辉光放电产生 Ar⁺, Ar⁺ 经电场加速轰击金属 Ti 靶, 并通过动量交换, 将 Ti 原子从靶材剥离。溅射功率过大, Ar⁺ 能量大, 与靶材撞击后直接注入靶材内部, 而非靶材表面撞击, 因此溅射产额低, 与氧碰撞反应的 Ti 原子减少, 薄膜沉积速率下降。同时, 由于大量注入离子将大部分能量损失在与靶材内部原子发生的碰撞上, 使 Ti 靶温升高, 出现了过温烧蚀现象, 因此, 综合考虑溅射效率, 后续实验选择溅射功率在 30、50、70 W 条件下探讨溅射功率对表面沉积 TiO₂ 织物表面物化结构以及光催化性能的影响。

2.2 XPS 分析

采用 XPS 对原样和溅射功率分别为 30、50、70 W 工艺条件下所制备试样进行表面化学分析, 结果如图 1 所示。由图可知, 原样主要成分为 C 元素和 O 元素, 而构成 PET 高分子材料的另一重要元素 H 元素由于其原子灵敏度因子非常小, 在普通 XPS

中检测不到。在不同溅射功率条件下所制备薄膜的 XPS 谱图出现了 Ti 元素, 且 XPS 谱图十分相似, 说明在拟定的溅射工艺条件下, 溅射功率对沉积薄膜的化学结构影响不大。以溅射功率 30 W 样品为例, 对沉积薄膜表面 Ti 和 O 元素作进一步 XPS 分析, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 可知, 溅射功率为 30 W 时, 表面 O1s 的结合能谱峰位于 533.17、529.55 eV 处, 前者对应于 PET 大分子中酯基 (O—C=O) 中的氧^[11], 后者则是和 Ti 结合的 O 特征峰^[7]。图 2(b) 为 Ti2p 的高分辨 XPS 扫描图, 由图可知, Ti2p 能级分裂为 2 个能级, Ti2p_{3/2} 峰位于 458.11 eV 处, Ti2p_{1/2} 峰位于 463.90 eV 处, 能级相差约 5.8 eV, 与标准的 TiO₂ 图谱接近, 表明沉积在 PET 基材表面的 Ti 为四价钛, 所形成的薄膜为 TiO₂ 薄膜。

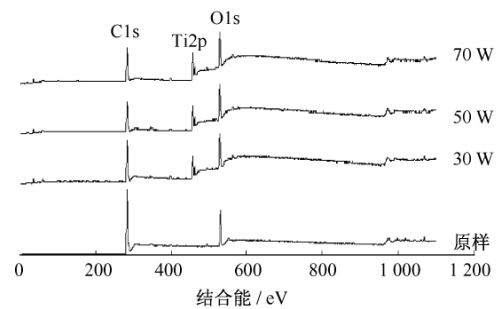
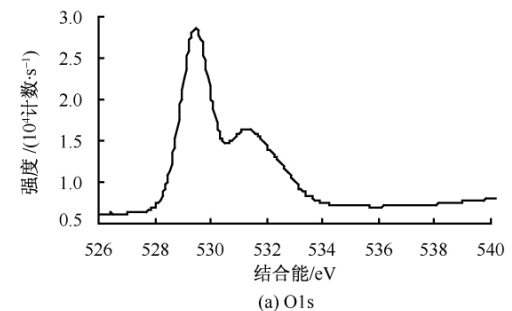
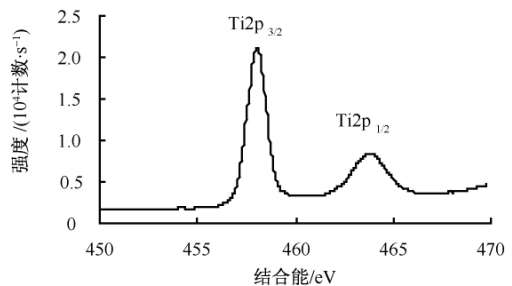


图 1 样品 XPS 全谱扫描图

Fig. 1 XPS survey spectra of samples



(a) O1s



(b) Ti2p

图 2 Ti2p 和 O1s XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of Ti2p and O1s

2.3 XRD 分析

图 3 示出溅射功率为 30、50、70 W 条件下制备的 PET 基 TiO₂ 薄膜 XRD 谱图,扫描范围为 30° ~ 55°。由图可知,溅射功率为 30 W 时,PET 非织造织物表面所生长纳米 TiO₂ 薄膜为非晶态结构。随溅射功率的增加 2θ 在 37.9° (004) 和 48.1° (200) 处的 2 个衍射峰逐渐加强,薄膜结构开始由非晶态向锐钛矿型结构转变^[12]。分析其主要原因在于,当溅射功率较低时,溅射出的 Ti 原子能量低,与氧反应沉积后迁移扩散能力有限,不利于 TiO₂ 成核、结晶长大。当溅射功率提高,沉积粒子能量增加,沉积粒子具有足够的表面迁移能力使其到达对应的晶态格点位置,因此 TiO₂ 薄膜结构出现了由非晶态向锐钛矿型结构转变的趋势。

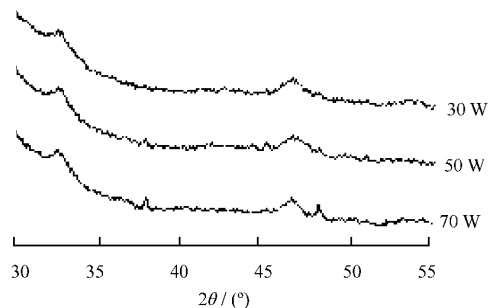
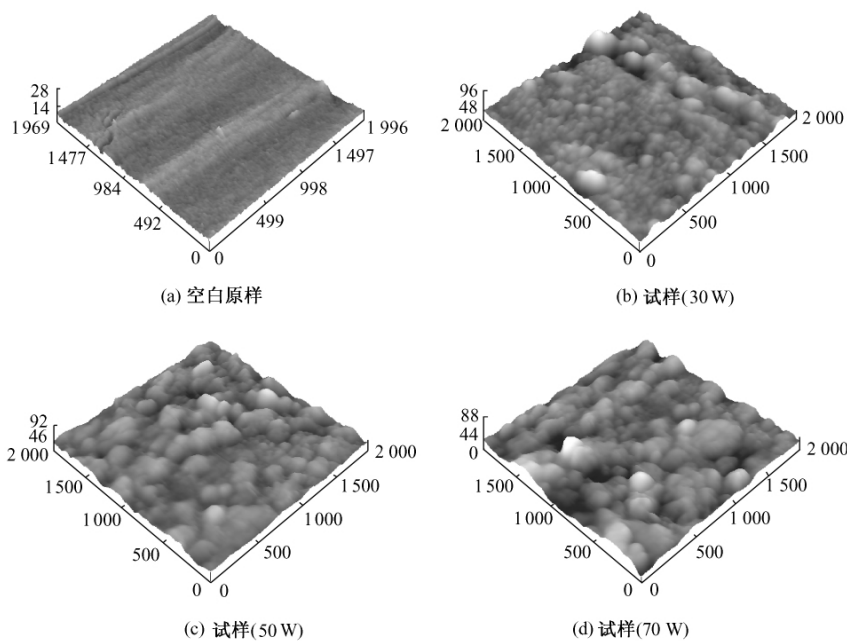


图 3 TiO₂ 薄膜 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of TiO₂ thin films

2.4 AFM 分析

PET 原样表面和在不同溅射功率工艺条件下制备的 PET 基 TiO₂ 膜表面 AFM 形貌如图 4 所示。



注: 单位为 mm。

图 4 TiO₂ 薄膜表面 AFM 图像 (2 μm × 2 μm)

Fig. 4 AFM images of TiO₂ thin films (2 μm × 2 μm) .

(a) Original sample; (b) Sample (30 W); (c) Sample (50 W); (d) Sample (70 W)

由图 4 (a) 可看出,未经溅射处理的纤维原样表面有类似波纹状的条状凹凸纹,这可能与原纤在生产加工过程中的轴向牵伸有关,但总体原纤表面较为光洁,平均粗糙度为 1.24 nm。溅射功率为 30 W 条件下所制备 TiO₂ 薄膜表面形貌见图 4 (b)。由图可知,TiO₂ 粒子已在基材表面生长并形成一定颗粒集聚,粒子平均直径为 52.4 nm,集聚颗粒分布松散,表面粗糙度达到了 7.21 nm。随着溅射功率增至 50 W (薄膜表面形貌如图 4 (c) 所示),薄膜表

面聚集颗粒平均粒径达到 62.5 nm,薄膜表面粗糙度却下降到了 4.88 nm。随溅射功率进一步增大至 70 W,薄膜表面形貌如图 4 (d) 所示,颗粒直径变化不大,为 63.2 nm,但颗粒密度加大,薄膜致密性增加。产生上述现象的主要原因与溅射产额以及沉积粒子的能量有关,在溅射功率较低时,溅射产额小,且由于沉积能量低而使沉积粒子在基材表面迁移量小,沉积粒子竞争外延生长,因此薄膜表面颗粒尺寸较小。同时低能量沉积粒子对原缺陷位沉积集聚的

大颗粒的生长缺乏抑制作用^[9],使得薄膜表面颗粒的均匀度差。溅射功率增加,单位时间内溅射出更多的粒子,数目增多,能量加大,沉积粒子间直接碰撞成核和团簇化概率加大^[13],薄膜表面平均颗粒尺寸增加,且薄膜致密性增加。同时粒子沉积能量随溅射功率的增加而增大,抑制了原大颗粒生长,薄膜均匀性提高。

2.5 光催化性能分析

对空白织物试样和在溅射功率为 30、50、70 W 条件下制备的沉积纳米 TiO₂ 织物试样同时在太阳光照射下进行 240 min 亚甲基蓝脱色实验。用分光光度计测得甲基蓝溶液吸光度与时间的关系,结果如图 5 所示。由于非织造织物对亚甲基蓝分子的吸附、着色,以及太阳紫外光对亚甲基蓝的光解作用,因此由图结果可看出,存放空白织物试样反应皿中亚甲基蓝溶液的吸光度在不同的测试时间都出现了明显的下降。

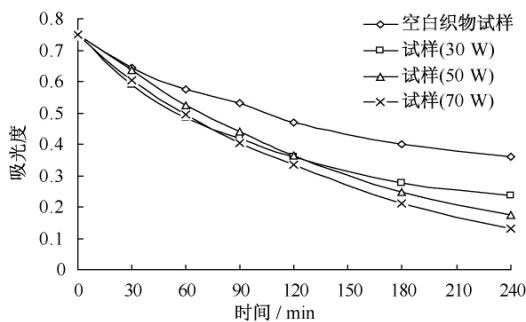
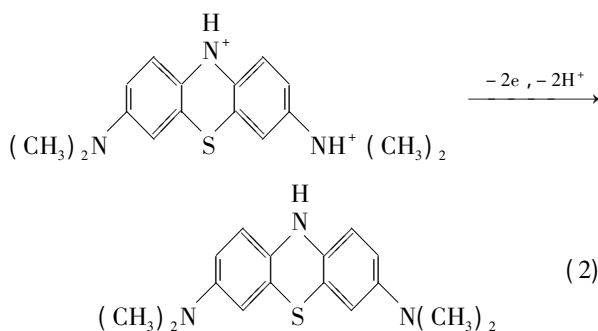


图 5 亚甲基蓝溶液吸光度变化曲线

Fig. 5 Absorbancy curve of methylene blue solution

对比存放原样和沉积纳米 TiO₂ 织物试样的亚甲基蓝溶液吸光度随时间变化曲线,后者较前者有明显下降,说明纳米 TiO₂ 对亚甲基蓝产生了光催化降解作用。其机制在于亚甲基蓝在紫外线和 TiO₂ 的共同作用下,会首先发生脱甲基的分解反应,产生中间产物硫堇(Thionine: C₁₂H₁₀ClN₃S),其结构变化^[14]反应式为



伴随这一过程 665 nm 处的吸收峰逐渐消失,溶

液随之脱色。由图 5 还可看出,溅射功率为 30 W 时所制备试样在脱色实验的初期溶液吸光度下降较快,但从 240 min 脱色实验结果看,试样吸光度随溅射功率的增加而下降,30、50、70 W 时试样脱色率分别达到了 34.72%、51.39% 和 63.61%。根据 AFM 和 XPS 分析,溅射功率不同, TiO₂ 薄膜生长情况存在差异,薄膜表面缺陷和粗糙度以及薄膜结构也有所不同。随溅射功率增加,薄膜表面团簇颗粒均匀性、致密性增加,增加了 TiO₂ 与亚甲基蓝溶液的接触面积,提升了试样的光催化性能。随溅射功率增加,薄膜结构呈现出由非晶态逐步向锐钛矿型结构转变,而锐钛矿型纳米 TiO₂ 的光催化性能优于非晶态结构^[15],因此沉积纳米 TiO₂ 织物的光催化性能随溅射功率的增加而增加。

3 结 论

溅射功率是直流反应磁控溅射法制备表面沉积纳米 TiO₂ 功能纺织材料的主要工艺参数。实验表明,在一定的工艺范围内,溅射功率对 PET 材料基 TiO₂ 薄膜的化学结构影响不大,但其对 TiO₂ 薄膜的表面形貌和溅射效率有较大影响。随溅射功率增加, TiO₂ 薄膜的沉积速率和溅射效率提高,且 TiO₂ 薄膜均匀性、致密性增加,薄膜晶态结构有由非晶态结构向锐钛矿型 TiO₂ 结构转变的趋势。同时, TiO₂ 薄膜晶态结构、表面形貌等差异又影响了 TiO₂ 薄膜的功能性。沉积纳米 TiO₂ 涤纶非织造织物对亚甲基蓝溶液的降解率随溅射功率的增加而增加,光催化性能提高。但过高的溅射功率使得轰击靶材的氩气等离子体中的 Ar⁺ 能量过大,靶材出现过温现象, TiO₂ 薄膜的沉积速率反而降低,同时,过高的溅射功率易损伤靶材,缩短靶材使用寿命。 FZXB

参考文献:

- [1] FUJISHIMA Akira, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology: C: Photochemistry Reviews, 2000, 29 (1): 1-21.
- [2] YURANOVA T, LAUB D, KIWI J. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation [J]. Catalysis Today, 2007, 122(1/2): 109-117.
- [3] BOZZI A, YURANOVA T, GUASQUILLO I, et al. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperature under daylight irradiation [J]. Journal of

