

金包覆 TiO₂ 纳米薄膜的光催化杀菌性能研究

唐晓山¹ 李 达²

(¹ 湛江师范学院实验教学管理部, 广东 湛江 524048
² 湛江师范学院物理科学与技术学院, 广东 湛江 524048)

摘要 采用射频反应溅射法在玻璃衬底上制得均匀透明的 TiO₂ 纳米薄膜, 然后采用金 (Au) 离子溅射镀膜法制得金包覆 TiO₂ 复合薄膜。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 等研究了金包覆 TiO₂ 薄膜的结晶特性和表面形貌。研究显示, 射频功率为 200 W 时, 射频薄膜表面光滑平整, 由锐钛矿型 TiO₂ 纳米微粒构成, 其微粒直径在 20~100 nm。Au 离子溅射镀膜和真空退火后薄膜的表面形貌没有明显的变化。采用细菌涂布培养法对金掺杂 TiO₂ 纳米薄膜的光催化杀菌性能进行研究, 结果表明金包覆 TiO₂ 纳米复合薄膜较单一 TiO₂ 纳米薄膜在光催化杀菌范围、速度及效率上具有明显的增强, 对枯草芽孢杆菌在 10 min 内的杀菌率均达到 90% 以上。根据实验结果, 讨论了金包覆 TiO₂ 纳米薄膜光催化杀菌机理。

关键词 薄膜; TiO₂ 薄膜; 射频溅射; 离子溅射; 光催化杀菌

中图分类号 O643

OCIS 310.3915 310.5448

文献标识码 A

Study on Photocatalytic Sterilizing Capability of Au-Coated TiO₂ Nano Thin Films

Tang Xiaoshan¹ Li Da²

(¹ Department of Experiment Teaching Management, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang, Guangdong 524048, China
² School of Physical Science and Technology, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang, Guangdong 524048, China)

Abstract Au-coated TiO₂ Nano-thin films are prepared by radio frequency (RF) sputtering and then Au ion is sputtered on glass substrates. The structural and the surface morphology of Au-coated TiO₂ thin films are investigated by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), etc. The results show that the TiO₂ films with smooth surface consist of anatase TiO₂ nano-particles with 200 W sputtering power. The diameter of nano-particle is in the range of 20~100 nm. The surface morphology has not been changed by Au ion sputtering and vacuum annealing. The photocatalytic sterilizing capability of the films is measured by Newcombe experiment. The results show that photocatalytic sterilization of the Au-coated nano-composite TiO₂ thin film is enhanced compared with the single TiO₂ film in the photocatalytic disinfection range, speed, and efficiency. Its killing rate to *Bacillus subtilis* in 10 min can achieve 90%. Based on the test results, the photocatalytic bactericidal mechanism of Au-coated TiO₂ thin film is discussed.

Key words thin films; TiO₂ thin films; radio frequency sputtering; ion sputtering; photocatalytic sterilizing

1 引 言

目前, 医院常用的消毒与杀菌方法有以过氧乙酸 (PAA)、过氧化氢为消毒剂的喷雾消毒, 紫外线消毒和臭氧消毒等, 这些广泛采用的方法多为终末消毒, 一旦去除消毒因素, 环境中细菌数则很快回升^[1,2]。人们

收稿日期: 2009-08-02; 收到修改稿日期: 2009-10-21

基金项目: 湛江市科技局基金(2008C03010)和湛江师范学院博士专项(2008L001)资助课题。

作者简介: 唐晓山(1977—), 男, 实验师, 主要从事材料性能检测技术及其在生物医学中的应用研究。

E-mail: txs2823@tom.com

为探索新型实用的杀菌技术进行了大量的研究工作,半导体光催化剂为这一问题的解决提供了契机。 TiO_2 作为目前众多光催化剂(如 TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS 和 Fe_2O_3 等)中最具潜力的光催化剂,在空气净化以及杀菌、除异味、自洁表面等领域有广泛应用,非常适合于医疗环境的卫生工作^[3,4]。但 TiO_2 的电子和空穴容易发生复合,光催化效率较低,带隙较宽(约 3.2 eV),只能在紫外光区显示光化学活性,太阳能的利用率小。因此人们采用了多种方法和手段以改善 TiO_2 的这一性质缺陷,常用的有表面光敏化、纳米化、半导体复合和金属离子掺杂等^[5~7]。纳米化使得单位质量的粒子数增多,有利于光催化反应在表面上进行,提高光催化反应的速率和效率;同时当粒子的大小在几十纳米时,就会出现量子化效应,成为量子化粒子,导致明显的禁带变宽,从而使空穴-电子对具有更强的氧化-还原能力,催化活性将随尺寸量子化程度的提高而增大;尺寸的量子化也使半导体获得更大的电荷迁移速率,空穴与电子复合的几率大大减小,也有利于提高光催化效率。金属离子掺杂就是利用杂质金属(如 Pt, Au, Ru)在 TiO_2 的能带中引入杂质能级,以降低电子-空穴对的复合几率,提高 TiO_2 的光催化活性;同时能使能量较小的光子激发掺杂能级上捕获的电子和空穴,使 TiO_2 的吸收带边红移,拓展了光谱响应范围,可以更有效地利用太阳能^[8~10]。制备纳米薄膜的工艺有很多种,其中射频反应溅射法对衬底的要求低,可以在各种廉价衬底上制备负载牢固的薄膜,并且可以通过调节工艺参数来控制薄膜颗粒的大小。

结合这两种提高杀菌效率的方法,本文采用射频反应溅射法在普通玻璃上制备负载牢固的锐钛矿结构的纳米 TiO_2 抗菌薄膜,利用离子溅射法在 TiO_2 纳米薄膜表面制备一层金膜,并进行真空退火处理。采用细菌涂布培养法对金包覆 TiO_2 纳米薄膜的光催化杀菌性能进行研究,并讨论 TiO_2 薄膜杀菌的机理。

2 实验方法

采用超高真空多靶磁控溅射系统制备 TiO_2 薄膜。靶材是直径为 60 mm 纯度为 99.999% 的高纯金属钛,衬底与靶之间的距离为 60 mm。衬底为玻璃片,利用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗,热空气吹干。衬底温度设定为 200 °C,射频源频率为 13.56 MHz,输出功率为 200 W。工作气体为氧气(99.999%)和氩气(99.999%)。反应室本底真空为 10^{-4} Pa,反应溅射前,先旋转挡板遮住基片,利用氩等离子体清洗靶材上的污染物,氩气的流量为 20 sccm(标准状态下 $20 \text{ cm}^3/\text{min}$),气压为 1.2 Pa。30 min 后,通入氧气 20 sccm,反应室真空度控制为 2 Pa,进行反应溅射,反应溅射时间为 30 min。以纯度为 99.999% 金作为靶材料,利用日立 E-1010 离子溅射仪对制备的 TiO_2 纳米薄膜进行离子溅射。真空度为 5 Pa,溅射电流控制在 14~16 mA,反应溅射时间为 30 s。为了增强金与 TiO_2 的相互结合,对已制备的样品在真空中 500 °C 退火 2 h。利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/Max-III C)和扫描电子显微镜(SEM, Philips XL-30)测量表征金掺杂 TiO_2 薄膜的结构特征和表面形貌。

配置每毫升样品含有的细菌群落总数为 $(5.0 \sim 10.0) \times 10^7$ 的枯草芽孢杆菌黑色变种(ATCC 9372)菌悬液 10 mL。将制备好的未掺金 TiO_2 薄膜样品(实验组 1)置于无菌平皿内,滴入 0.04 mL 菌液,用涂棒涂匀;在室温下,置于 40 W 的近紫外光灯下照射(光波波长为 404.7 nm)10 min 后,将样品放入装有 5 mL 无菌 PBS 试管中,振荡 2 min,洗下样品上的残存细菌;取稀释液涂布培养皿,放入 37 °C 恒温箱中 24 h,细菌繁殖后观察结果,对菌群数进行计数,统计出杀菌率。同样条件制备的金包覆 TiO_2 薄膜样品(实验组 2)实验方法同上。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为溅射金前后样品的 XRD 图谱。从图谱中可以看到,未溅射金的样品在 2θ 分别为 27.44° , 39.28° 和 54.32° 处出现较强的衍射峰,它们分别对应于锐钛矿 TiO_2 的 (110), (200) 和 (211) 特征峰。说明在这样的制备条件下,由于采用的射频功率较大,等离子体中含有充分的活性氧,可以生成锐钛矿型 TiO_2 多晶薄膜^[11]。溅射金后,在 XRD 图谱中出现金属金的衍射峰,并且衍射峰较强,说明在样品的表面有金属金成分。而锐钛矿 TiO_2 的衍射峰依然很强,说明金属金没有全部包覆 TiO_2 颗粒,这是由于样品表面是由 TiO_2 颗粒

组成,短时间的离子溅射不会全部包覆 TiO_2 颗粒,这是选用离子溅射的优点。

为了提高薄膜质量,改善杀菌能力,对样品进行真空退火处理。图 2 为退火前后样品的 XRD 图谱。可见,经过退火以后,金属金的衍射峰强度明显降低,说明金属金与 TiO_2 颗粒发生结合,向样品的内部扩散。

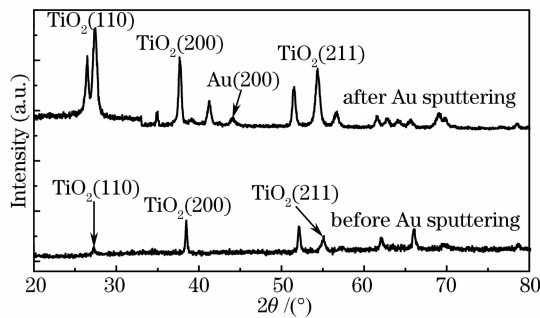


图 1 溅射金前后薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of as-grown rf sputtering film and after Au ions sputtering

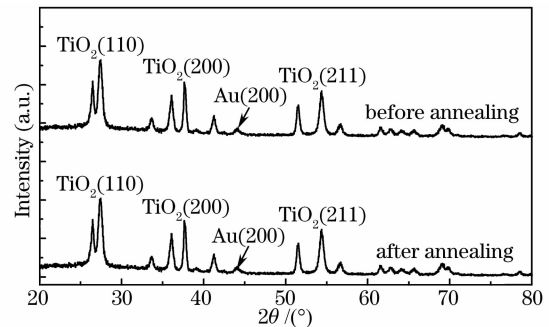


图 2 退火前后薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of the samples before and after annealing

3.2 薄膜表面形貌 SEM 表征

图 3 给出了射频反应溅射的金包覆 TiO_2 纳米薄膜和其退火后的 SEM 图像。从图中可以看出,薄膜表面由直径为 20~100 nm 的颗粒构成。颗粒间距较大,薄膜的致密性比较差。如果把这样的薄膜作为光电材料来使用,质量很差。但是作为光催化杀菌材料,表面稀疏可以增大和细菌的接触面积。颗粒大小不一,由于量子尺寸效应,可以扩大光学带隙范围,提高光谱响应能力。退火后,薄膜表面的变化不是很明显,在表面的下层,致密度有所提高,这样可以提高薄膜与衬底的粘附性。

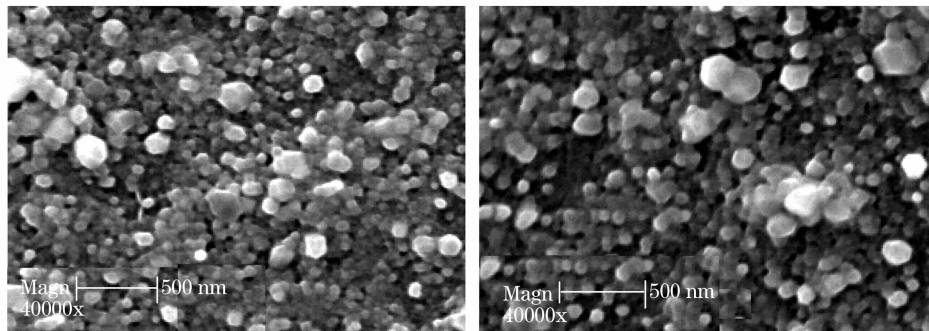


图 3 金包覆 TiO_2 纳米薄膜退火前(a)和退火后(b)SEM 图像

Fig. 3 SEM image of Au-coated TiO_2 thin films before annealing (a) and after annealing (b)

3.3 薄膜光催化杀菌性能表征

图 4(a)为枯草芽孢杆菌原液经培养后细菌的分布情况,图 4(b)为实验组 1 经紫外光照射 10 min 后培养皿中细菌繁殖的分布情况,图 4(c)为实验组 2 经紫外光照射 10 min 后培养皿中细菌繁殖分布情况。为提



图 4 枯草芽孢杆菌培养繁殖图象。(a)原液样品,(b)实验组 1 样品,(c)实验组 2 样品

Fig. 4 Photocatalytic sterilizing capability to staphylococcus aureus of the films. (a) original sample, (b) sample of group 1, (c) sample of group 2

高实验的准确性,每组涂 3 个培养皿,3 个培养皿上的细菌均保持较好的重复性。实验所使用的近紫外光波长为 404.7 nm,未在紫外光杀菌有效波长 200~275 nm 内,同时普通近紫外光对芽孢体杀菌能力很弱,所以本实验使用的近紫外光对实验结果无影响。图 4(a)显示原液菌落布满整个培养皿,呈圆形向四周扩展,菌落间隙小,部分已相互融合。图 4(b)可以看到,实验组 1 经 10 min 紫外光照射后菌落散布在培养皿上,菌落间隙较大,由于相互间无营养竞争,菌落体积较大,说明经紫外光照射 10 min 后,实验组 1 的菌群数量较照射前已大幅减少,通过对菌落的计数,其数量已不到照射前的 10%,实验组 1 的杀菌率达到 90% 以上。图 4(c)反映出同图 4(b)相似的结果,即经过 10 min 紫外光照射后实验组 2 菌落也呈散在分布,菌落间隙更大,菌落体积更大,通过对菌落的计数,其数量已不到照射前的 5%,实验组 2 的杀菌率达到 95% 以上。

4 讨 论

TiO₂ 的纳米化及重金属掺杂都能有效地提高其光催化活性已被广泛证实,从 Au 离子的能级、电子构型、半径以及价态来分析,都适合作为一种有效的参杂物。离子溅射镀 Au 法的优势在于 Au 离子能均匀分布于 TiO₂ 纳米薄膜上,颗粒大小均匀、不会产生团聚,从而被充分利用;其次,通过对离子溅射功率、时间的控制,使 Au 离子散布于 TiO₂ 纳米薄膜表面,而不完全包覆 TiO₂ 颗粒,并对样品进行真空退火处理,使得金属与 TiO₂ 颗粒发生充分、均匀的结合,并向样品的内部扩散。这种结合使得金属 Au 能够充分发挥其捕获导带上电子的能力,从而明显降低电子-空穴对的复合几率,提高光催化性能。但是,掺杂改性后 TiO₂ 的光量子效率仍然偏低,仍不能有效地利用太阳光作为光源,由于影响光催化性能的因素比较复杂,机理尚不完全清楚,仍需做进一步的研究。

细菌芽孢体具有不同于繁殖体的组织结构与化学构成,具有超强生存能力。能否杀灭芽孢成为衡量医院消毒与灭菌质量的一个重要指标。本实验方法制备的金包覆 TiO₂ 纳米薄膜具有很好的杀芽孢能力,5 min 杀灭率达到 95%,显示其杀菌速度快、作用力强;其次,TiO₂ 微粒光催化杀菌是细菌和 TiO₂ 间广泛的相互作用,光生电子、光生空穴及其形成于水中 OH⁻, O₂⁻, HO₂ 和 H₂O₂ 与细胞壁、细胞膜、细胞内容物及内毒素充分反应而杀死细菌,分解后产物对人体无害,不造成二次污染;再次,TiO₂ 微粒作为光催化剂,本身不消耗,只要有光源,反应可持续进行,具有可持续性灭菌的特点。

5 结 论

采用射频反应溅射法及离子溅射法制得的金包覆 TiO₂ 纳米复合薄膜由锐钛矿型 TiO₂ 纳米微粒构成,微粒直径在 10~100 nm,分布均匀,膜表面光滑平整、透明。杀菌实验证明,金掺杂 TiO₂ 纳米复合薄膜在光催化杀菌范围、速度及效率上都高于未掺金 TiO₂ 纳米薄膜;同时由于其不仅能杀灭细菌繁殖体,更能杀灭细菌芽孢,并具有杀菌速度快、作用强,可持续性、对人体无害等优点,为提高医院的消毒与杀菌能力提供了新的途径。

参 考 文 献

- 1 Zhong Xiulin, Liu Junzuo, Li Xiaoyin *et al.*. Research on air disinfection and purification[J]. *Chinese J. Nursing*, 1999, **34**(9): 526~528
钟秀玲,刘君卓,李小瑛等. 空气消毒净化方法研究[J]. *中华护理杂志*, 1999, **34**(9): 526~528
- 2 Shen Jianzhong, Zhao Guoliang, Li Maoquan *et al.*. Experimental observation on bactericidal efficacy and corrosiveness of compound disinfectant of peracetic acid[J]. *Chinese J. Disinfection*, 2001, **18**(1): 11~15
沈建中,赵国良,李茂全等. 过氧乙酸复方消毒剂杀菌效果及腐蚀性试验观察[J]. *中国消毒学杂志*, 2001, **18**(1): 11~15
- 3 Yu Xibin, Wang Guihua, Luo Yanqin *et al.*. Preparation of TiO₂ complex particles doped metal ions and their photocatalytic reactivity for the degradation of tetracycline[J]. *J. Shanghai Teachers University*, 2000, **20**(1): 75~82
余锡宾,王桂华,罗衍庆等. TiO₂ 微粒的掺杂改性与催化活性[J]. *上海师范大学学报*, 2000, **20**(1): 75~82
- 4 Liu Guiang, Li Yanrong, Li Shangjun. Study on disinfecting vibrio alginolyticus by photocatalytic activity with the carrier nanosized TiO₂[J]. *J. Guangdong Ocean University*, 2007, **27**(1): 48~51
刘贵昂,李燕荣,李尚均. 负载型纳米 TiO₂ 光催化杀灭溶藻弧菌的研究[J]. *广东海洋大学学报*, 2007, **27**(1): 48~51

- 5 Liu Xinshu, Li Honghua, Jiang Kai. Research progress on photocatalysis of metal ion doped nano-TiO₂ [J]. *Electronic Components & Materials*, 2004, **23**(8): 39~45
牛新书,李红花,蒋凯. 金属离子掺杂纳米 TiO₂ 光催化研究进展[J]. 电子元件与材料, 2004, **23**(8): 39~45
- 6 Peng S. Q., Li Y. X., Jiang F. Y. *et al.*. Effect of Be²⁺ doping TiO₂ on its photocatalytic activity[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **398**(1-3): 235~239
- 7 Yang P., Lu C., Hua N. P. *et al.*. Titanium dioxide nanop articles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis[J]. *J. Mater. Lett.*, 2002, **12**(57): 794~801
- 8 Jing Liqiang, Fu Honggang, Wang Dejun *et al.*. Surface photoinduced charge separation and photocatalytic activity of Sn doped TiO₂ nanoparticles[J]. *Acta Physica Chimica Sinica*, 2005, **21**(4): 378~382
井立强,付宏刚,王德军等. 掺 Sn 纳米 TiO₂ 表面光致电荷分离及光催化活性[J]. 物理化学学报, 2005, **21**(4): 378~382
- 9 Yu Jianguo, Zhao Xiujian. Ag-doped TiO₂ composite thin films prepared by sol-gel and its photocatalytic activity[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2000, **29**(6): 390~393
余家国,赵修建. 掺银 TiO₂ 复合薄膜的制备和光催化性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, **29**(6): 390~393
- 10 Gu Xuenan, Ye Mao, Hu Yan *et al.*. Electron beam irradiation assistant silver deposition on titania thin films to make high efficient photo catalyst[J]. *J. Beijing Normal University*, 2006, **42**(1): 58~60
顾雪楠,叶茂,胡燕等. 电子束辐照在二氧化钛上沉积金制备高性能光催化薄膜[J]. 北京师范大学学报, 2006, **42**(1): 58~60
- 11 Zhao Kun, Zhu Feng, Wang Lifang. Investigations of TiO₂ films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(7): 1390~1395
赵坤,朱凤,王莉芳. 反应溅射法制备 TiO₂ 薄膜[J]. 物理学报, 2001, **50**(7): 1390~1395