

反應式共濺鍍銀與氮摻雜於二氧化鈦可見光觸媒薄膜於抗菌活性

Antibacterial activity of visible light photocatalysts based on Ag and N co-doped TiO₂ films by reactive co-sputtering

C.W Chen(陳俊瑋), M.S Wong(翁明壽)*

Department of Materials Science and Engineering, National Dong Hwa University, Taiwan

摘要

本研究希望藉由反應性磁控濺鍍摻入銀與氮於 TiO₂ 並在氮氣的氣氛下退火，將銀鍍於中間形成三明治結構，同時使其形成可見光觸媒也增強其抗菌效果，並且 TiO₂ 能夠當作銀的保護層達到重複利用性的效果。目前實驗結果得知，經由退火後中間層的銀顆粒會析出於 TiO₂ 薄膜表面並以嵌入的模式在薄膜表面上，能有效增加薄膜的表面積，而銀含量(1.1 at%)越多隨之抗菌性變好，殺菌能力能達到 80% 以上。另一方面，隨著氮含量提升(4.16 at%)能有效提升在可見光下的光觸媒活性：亞甲基藍降解速率 $K=0.055\text{h}^{-1}$ 、水接觸角能達到 22°。但摻雜過多的氮則會使得氧無法與 Ti 形成 anatase 相，反而使光觸媒活性下降。而將以上結果做比對，在未摻雜銀以及摻雜銀的薄膜試片中，銀能夠扮演著捕捉電子的角色，來降低電子電洞對的再結合，進而提升光觸媒的活性。

關鍵字：二氧化鈦、銀、抗菌、氮摻雜、可見光光觸媒、反應式磁控濺鍍

Abstract

Up to date, the silver in middle layer after annealing, the silver particles will precipitated on the surface of TiO₂ thin film and embed the TiO₂ thin film surface, the film can effectively increase the surface area. When silver content higher than 1.1 at% possessed good antibacterial activity, and the antibacterial rate is higher than 80%. On the other hand, the nitrogen content to 4.16 at% can effectively enhance the photocatalytic activity under visible light, but too much nitrogen content will make the titanium oxide can't form anatase phase, instead the photocatalytic activity decreased. And the undoped and doped silver in nitrogen-TiO₂ thin film, we can see that silver can play the role of electron capture to reduce the electron-hole pair recombination, and enhance the photocatalytic activity.

Keywords: Titanium oxide, silver containing titania films, antibacterial, nitrogen-doped titanium oxide, visible-light photocatalyst, reactive magnetron sputtering

1. 導論

二氧化鈦是近幾年來最熱門的光觸媒材料，由於化學穩定性好、良好的紫外光吸收能力、超親水性及光催化活性等，其應用範圍非常廣，常被利用當作化妝品、食品添加、光觸媒、汗水及空氣淨化等。光觸媒的研究追溯於 1972 年，由日本學者 A. Fujishima 和 K. Honda 博士在 "Nature" 期刊發現二氧化鈦具有光催化效能後 [1]，各國紛紛投入此研究領域，相關議題被人們開始大量的研究，掀起光觸媒開發之風潮。做為光觸媒的材料眾多，包括 TiO₂、ZnO、WO₃、ZnS、CdS 等無機化合物，但有許多材料在反應過程中，材料性質不穩定，例如氧化鋅 (ZnO) 在酸、鹼環境中易溶解；或具有毒性，如硫化鎘 (CdS)，因此實用上很有限。而二氧化鈦因氧化能力強、物理與化學性質穩定、耐酸鹼、價格便宜、容易製備、無毒等優點，為現今最備受歡迎的光觸媒材料 [2-6]。

在醫療環境中致病源密度遠高於一般生活環境，使用過多的抗生素容易使細菌產生抗藥性，造成更多的院內感染。目前光觸媒二氧化鈦，常應用於空氣淨化、抗菌、防汙與水淨化等方面 [7-10]，此抗菌能力能減少在醫療環境中抗生素的使用量，但一般二氧化鈦需要在紫外光下產生光觸媒效果，而在我們生活環境下，紫外光容易讓人體細胞產生病變，大大降低二氧化鈦光觸媒之應用 [11]，若能利用摻雜等改質方法，使二氧化鈦吸收波長位移至可見光區，必能有效發揮光觸媒的特性，提高光觸媒在一般環境下的應用。

此研究希望藉由同時摻入銀與氮於 TiO₂，將銀鍍於中間形成三明治結構，同時使其形成可見光觸媒也增強其抗菌效果，並且 TiO₂ 能夠當作銀的保護層達到重複利用性的效果。

2. 實驗參數

利用直流式電源供應產生電漿，靶材表面發生離子轟擊效應達到濺鍍效果，固定銀靶瓦數改變氧流量使得氮摻雜於 TiO₂ 薄膜中之含量不同，為此系列實驗中主要改變的參數其餘參數接固定。製程總共開啟三支靶槍，先開啟兩支鈦靶製程上、下層，瓦數固定為 250W，工作壓力控制在 0.47Pa (3.5m Torr)，在 Chamber 中通入三種氣體，一為濺鍍性氣體 Ar=20 sccm，反應性氣體 O₂=5、4、3、2 sccm 及 N₂=8 sccm，工作距離固定為 10cm，基板溫度設定為 100°C，基板轉速固定為 5 rpm，薄膜分別沉積一小時。中間層開啟銀靶，瓦數固定為 20W，工作壓力控制在 0.47Pa (3.5m Torr)，而在 Chamber 中通入一種氣體，為濺鍍性氣體 Ar=20 sccm，工作距離固定為 10cm，基板溫度設定為 100°C，基板轉速固定為 5 rpm，依據前系列實驗結果薄膜沉積時間為 120 秒。最後對不同氧流量樣品進行命名，編號為 N(X)TAs；X 為 2、3、4、5，代表氧流量的不同。

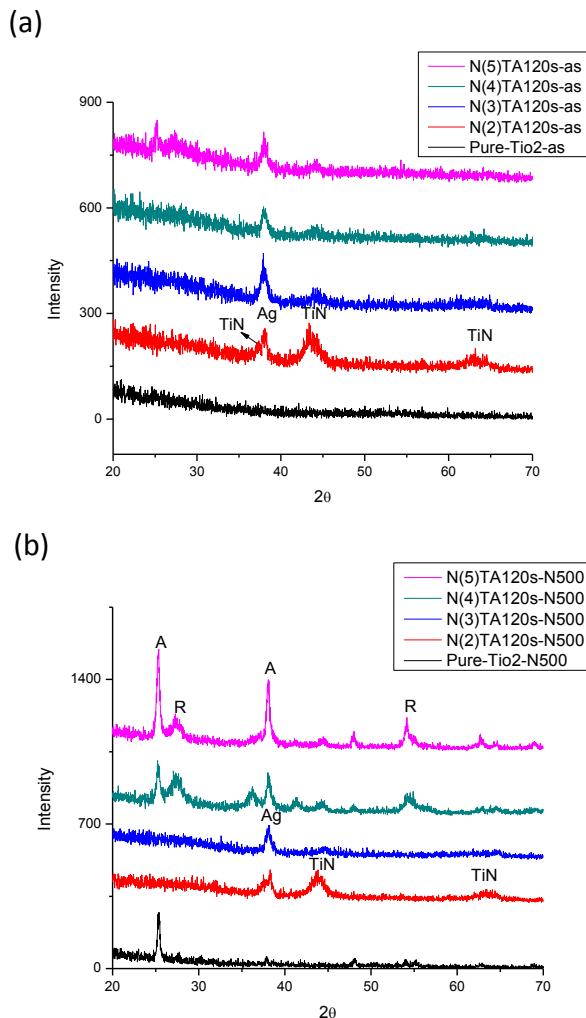
試片使用一般傳統退火爐在氮氣氣氛下退火 500°C、1 小時，等其爐冷後觀察退火前與退火後其表面形貌 (FE-SEM) 與結構的特性 (XRD、UV-visible、XPS) 以及退火後之光觸媒實驗 (降解實驗、水接觸角) 與抗菌實驗。

3. 結果與討論

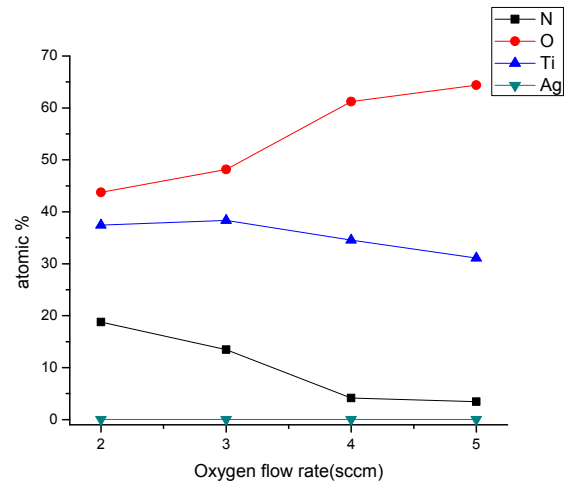
3.1 微結構分析

圖一為不同氮含量摻雜於TiO₂薄膜退火前與退火後之XRD圖譜比較。在未退火XRD圖譜中，能夠觀察到有微弱的銀特徵峰的訊號產生，而當氧流量為2 sccm時，此時能從未退火XRD圖譜中觀察到有其他的特徵峰產生，經JCPDS辨認後peak位置為TiN的結構。經由氮氣氣氛下退火500°C一小時後，氧流量在5、4 sccm時，薄膜形成anatase與rutile兩者的混相結構，當氧流量降低時混相結構的強度也隨之降低。氧流量在3、2 sccm時，經退火後無法形成anatase與rutile兩者的混相結構，因為氧氣的改變使TiO₂從富氧狀態漸漸變成缺氧狀態，最後chamber中氧氣的量已少到不足以氧化鈦原子，故大量氮原子與鈦原子產生鍵結呈現TiN的結構。而銀特徵峰在低氧流量下(O₂=3、2 sccm)經退火後，可明顯觀察到。但當在高氧流量下(O₂=5、4 sccm)，由於anatase相的結晶波峰剛好與銀的結晶波峰在同一個角度上，因退火後anatase相的結晶強度變強反將銀之訊號覆蓋。

由圖二得知，由XPS的量測得知氮含量的多寡。當氧流量降低時，但摻雜含量隨之提升由3.47 at%至18.77 at%，當氧流量在4 sccm時，鈦與氧的原子比例為1:2此時氧化物為TiO₂，而氧流量低於4 sccm時，此時鈦與氧的原子比例接近1:1，代表著在製成過程中chamber缺氧，鈦原子無法與氧原子形成TiO₂薄膜。試片經退火後表面有微量的銀顆粒析出。



圖一 不同氮含量摻雜於TiO₂薄膜 XRD圖(a)退火前 (b)退火後

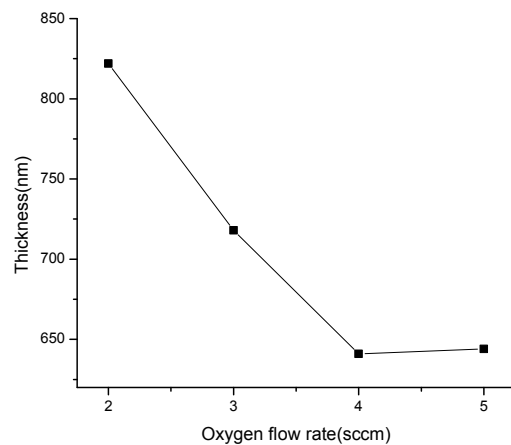


圖二 不同氮含量摻雜於TiO₂薄膜表面各元素含量

3.2 表面分析

圖三為膜厚變化，隨著氧流量降低沉積的速率隨之提升，當氧流量為2 sccm時有最大膜厚822 nm。

圖四為退火後之表面形貌，當摻雜銀時，薄膜表面的TiO₂會有明顯的團簇現象，隨著氧流量的不同團簇的形貌表現也不相同。經退火後，可觀察到摻雜於中間層的銀顆粒會析出表面，但隨著氧流量的改變影響著膜厚的改變，析出的銀含量也隨著厚度隨著變少。在低氧流量時(O₂=3、2 sccm)經退火後，表面並無明顯的銀顆粒析出；高氧流量時(O₂=5、4 sccm)經退火後，表面開始有均勻的細小銀顆粒以嵌入的膜式於TiO₂表面上，增加其TiO₂薄膜的表面積。

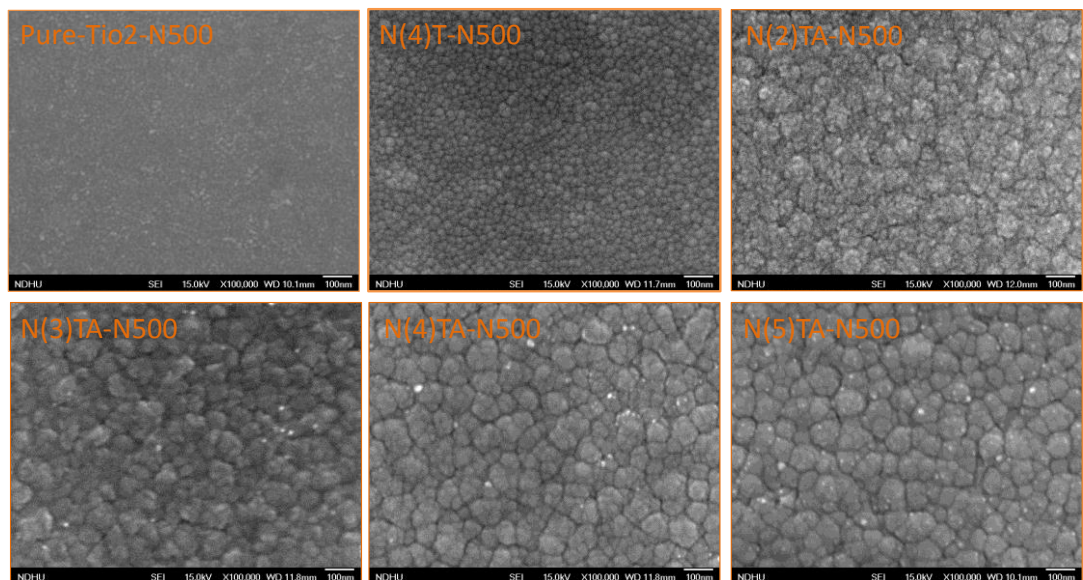


圖三 不同氮含量摻雜於TiO₂薄膜之膜厚變化

3.3 光學分析

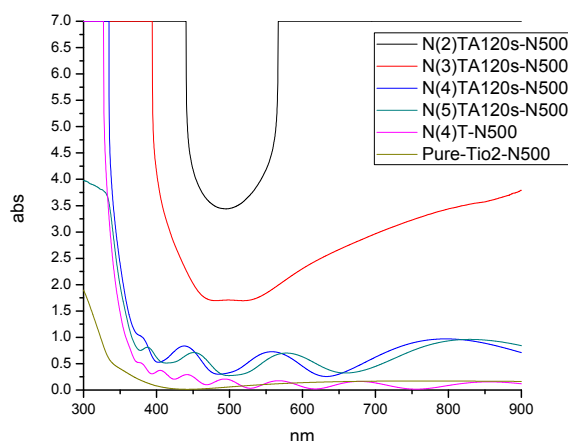
圖五為紫外光-可見光吸收光譜，隨著氧氣的流量降低，吸收曲線有漸漸往可見光區域偏移的趨勢，由於製程中氧氣的流量不斷減少，薄膜中鈦與氧的bonding不斷減少，此時氮氣與氧氣的競爭佔優勢，因此鈦與氮的bonding不斷增加，可預期的薄膜對光之穿透度越來越差，吸收光的能力也越來越好。

表一、圖六為在各氧流量下摻雜氮含量影響能階的圖譜，吸收係數為利用Tauc formula[12]，利用穿透度與膜厚的計算而求得，最後再將取線做切線求得各氧流量下的能階。發現當氮摻雜含量變多，確實能夠有效降低能階並增加可見光的吸收範圍與吸收光譜的結果呈現一致無誤。退火後的吸收光譜發現其吸收曲線的趨勢並無改變，表示在氮氣的保護氣氛下退火能夠保護表面的氮原子不被氧原子所取代，薄膜內部的氮含量仍與未退火前相似。進一步觀察在紫外光、可見光及紅外光區域，隨著氮含量增加發現在可見光與紅外光區域吸收值越來越高，有無經過退火處理皆呈現相似結果，此趨勢變化主要來自於TiN鍵結的

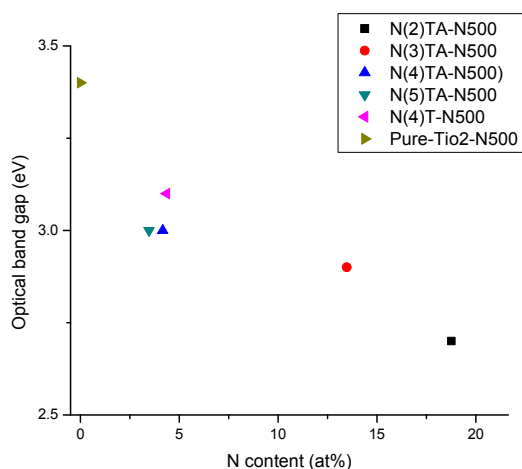


圖四 不同氮含量摻雜於 TiO_2 薄膜退火後之 FE-SEM 圖

貢獻， TiN 本身為不透光材料且能隙很低，當薄膜中 TiN 鍵結的比例增加時對可見光與紅外光的吸收能力也會增加。當氮含量為 4.16(at%) 時，薄膜還可維持其二氧化鈦結構，並能夠有效的吸收可見光波段。



圖五 不同氮含量摻雜於 TiO_2 薄膜退火後 UV-visible 吸收圖譜



圖六 不同氮含量摻雜於 TiO_2 薄膜能階分佈圖

表一 不同氮含量摻雜於 TiO_2 薄膜能階表

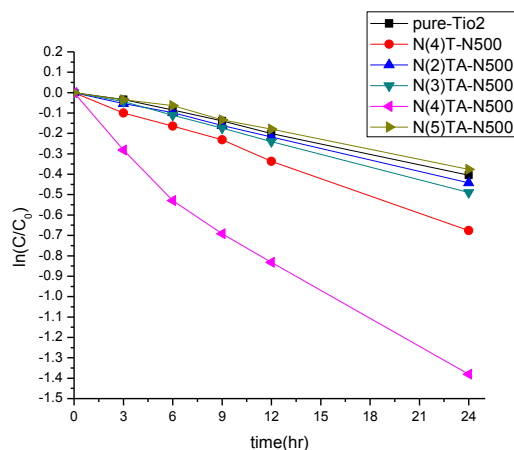
Sample ID	N(at%)	Band gap(eV)
Pure-TiO2-N500	0	3.4
N(4)T-N500	4.36	3.1
N(2)TA-N500	18.77	2.7
N(3)TA-N500	13.47	2.9
N(4)TA-N500	4.16	3.0
N(5)TA-N500	3.47	3.0

3.4 光觸媒特性

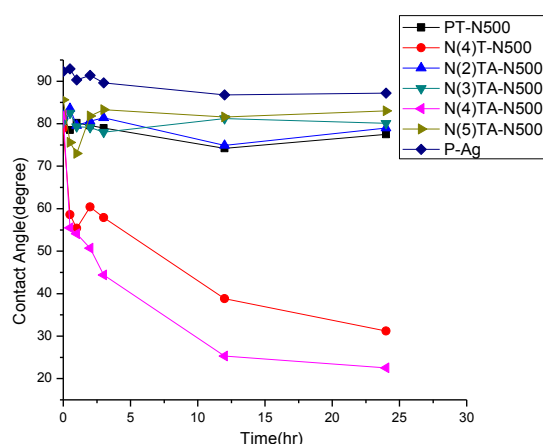
圖七為試片經退火後在可見光下的之亞甲基藍降解情況，隨著氧氣流量增加可將分解速率常數分成三個區塊：當氧氣流量為 2~3sccm 時薄膜中氮含量非常高，此時結構以 TiN 為主體不具備光觸媒活性；當氧氣流量為 4sccm 時因薄膜中氧含量為 4.16 at%，此時結構轉變為以 TiO_2 為主體，分解速率能在可見光下有效分解亞甲基藍，此時降解速率為最大值 $K=0.055 \text{ hr}^{-1}$ ；當氧氣流量為 5sccm 時薄膜中氮含量低，在富氧情況下結構雖然以 anatase 相為主，並無法在可見光下有良好的降解表現，由於 anatase 相只能在紫外光下才能受到激發產生電子電洞對行氧化還原反應，由此得知氮原子必須摻雜適當的含量下才能有效使 TiO_2 薄膜形成可見光下的光觸媒。

氧流量為 4 sccm 下，當摻雜銀以及未摻雜銀時，此時降解效率也明顯不同。未摻雜銀時，在可見光下的降解速率 $K=0.028 \text{ hr}^{-1}$ ；摻雜銀時，可見光下的降解速率 $K=0.055 \text{ hr}^{-1}$ ，由此結果得知，銀顆粒在薄膜中能夠有效將可見光下所激發出的電子捕捉來降低與電洞的重合機率，進而提升光降解的效率。

圖八不同氮含量摻雜於 TiO_2 薄膜經退火後在可見光下水接觸角的測試，實驗結果與前面的光降解實驗有同樣的趨勢，氧流量為 4 sccm 時，經光照後，水接觸角從 82°C 減至 22.5°C 經由光照後試片由疏水性轉變為親水性，能夠有效提升薄膜表面積的接觸，代表氮原子摻雜量於 4.16 at% 時能夠行 TiN 之結構，並使得 TiO_2 薄膜保有 anatase 相結構，而能將吸收光由紫外光紅位移至可見光下。



圖七 不同氮含量摻雜於 TiO_2 薄膜經退火後在可見光下之亞甲基藍降解

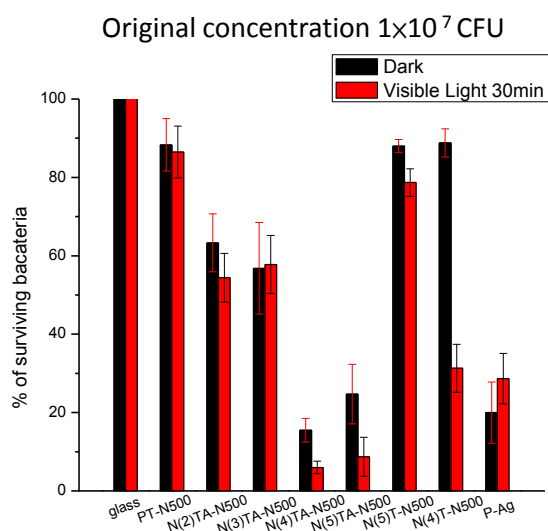


圖八 不同氮含量摻雜於 TiO_2 薄膜經退火後在可見光下之水接觸角量測

3.4 抗菌活性

圖九為不同氮含量摻雜於 TiO_2 薄膜經退火後抗菌實驗結果，Glass 為對照組。當氧流量為 2-3 sccm 時，此時的抗菌活性都比在黑暗下及可見光下的純銀薄膜低，由於並未有 anatase 相的形成以及在低氧流量下薄膜的成膜速率提升厚度增加，經由退火後，表面只有析出極少量的銀顆粒；當氧流量為 4 sccm 時，有最佳的抗菌活性，抗菌能力在黑暗及可見光下達到 15% 及 6%，都比純銀薄膜抗菌性好，由於氮原子有效的摻雜於 TiO_2 薄膜中形成能在可見光下反應，而銀經退火後在薄膜析出於薄膜表面，能夠有效的提供抗菌能力以及捕捉 TiO_2 薄膜產生的電子增強其氧化還原反應，使得抗菌能力大幅提升。

在氧流量為 4 sccm 下，摻雜銀以及未摻雜做比較，摻雜銀後在黑暗及可見光照下都具有抗菌活性，代表銀不僅能提升光觸媒的活性，並且能夠在黑暗下也有抗菌的效果。



圖九 為不同氮含量摻雜於 TiO_2 薄膜經退火後在可見光下之大腸桿菌存活率

4. 結論

經由退火後中間層的銀顆粒會析出於 TiO_2 薄膜表面並以嵌入的模式在薄膜表面上，能有效增加薄膜的表面積，殺菌能力能達到 80% 以上。另一方面，隨著氮含量提升 (4.16 at%) 能有效提升在可見光下的光觸媒活性：亞甲基藍降解速率 $K=0.055\text{h}^{-1}$ 、水接觸角經可見光照後能達到 22° 。但摻雜過多的氮則會使得氧無法與 Ti 形成 anatase 相，反而使光觸媒活性下降。將以上結果做比對，在未摻雜銀以及摻雜銀的薄膜試片中，銀能夠扮演著捕捉電子的角色，來降低電子電洞對的再結合，進而提升光觸媒的活性。

參考文獻

- [1] A. Fujishima and K. Honda, Nature 238(1972) 37.
- [2] M. Fujihira, Y. Satoh and T. Osa, Nature 293(1981) 206.
- [3] L. Cao, F. Spiess, A. Huang and S. Suib, J. Phys. Chem. 103(1999) 2912.
- [4] B. Ohtani, J. Kaeaguchi, M. Kozawa, S. Nishimoto, T. Inui and K. Izawa, J. Chem. Soc. 91(1995) 1103.
- [5] S. Yanagida, Y. Ishimaru, Y. Miyake, T. Shiragami and C. Pac, J. Phys. Chem. 93(1989) 2516.
- [6] T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 160(2003) 3.
- [7] M. Shiavello, Ed., "Heterogeneous Photocatalysis. John Wiley & Sons: Chichester," 1997.
- [8] M. Bekbölet, Water Science and Technology, 35(1997) 95.
- [9] 'K. Sunada, y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY 32(1998) 726.
- [10] K. Ikeda, H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, and A. Fujishima, J. Phys. Chem. 101(1997) 2617.
- [11] M. S. Wong, D. S. Sun, H. H. Chang, PLoS ONE 5(2010) 10394.
- [12] F. H. Lu, H. H. Chan, Thin Solid Film 518(2009) 1269.