

## 钇离子掺杂对二氧化钛纳米薄膜光诱导超亲水性能的影响及其机理

曾人杰<sup>\*1</sup> 庞起<sup>1,2</sup> 林仲华<sup>1</sup> 龙翔云<sup>2</sup> 方智敏<sup>1</sup><sup>(1)</sup> 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, 厦门 361005)<sup>(2)</sup> 广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

用溶胶-凝胶法和浸渍-提拉法工艺, 在玻璃表面上制备了均匀、透明的钇离子( $Y^{3+}$ )掺杂二氧化钛纳米薄膜。用XRD分析了样品的晶相及其与热处理温度的关系, 用X射线光电子能谱(XPS)分析了薄膜表面氧的状态, 用可见光吸收光谱分析了涂膜层数对透光率的影响, 用接触角仪测定了其亲水性。研究了 $Y^{3+}$ 掺杂本身和具体的掺杂量、光照强度和时间对薄膜亲水性的影响。研究表明, 掺杂 $Y^{3+}$ 的二氧化钛纳米薄膜, 在物质的量分数 $x(Y^{3+}/Ti^{4+}) = 1.5\%$ 时, 经紫外光照30min或自然光照1h后, 与水的接触角小于 $5^\circ$ , 表现出超亲水性; 与纯二氧化钛纳米薄膜相比, 其超亲水性对光诱导更为敏感; 在有实用意义的超亲水性的稳定方面也有明显的改善; 这应部分地与固体化学所描述的 $Y^{3+}$ 掺杂所造成固定、额外并且是高浓度的氧空位有关。

关键词:  $Y^{3+}$ 掺杂 二氧化钛 光诱导超亲水性 固体化学

分类号: O614.32+1

## 0 引言

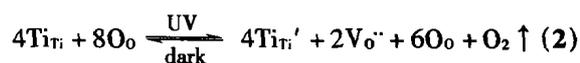
1997年和1998年, Fujishima等报道了紫外光诱导二氧化钛薄膜产生两亲表面特性<sup>[1, 2]</sup>。1999年底后, 本文作者根据Fujishima发表的紫外光照后二氧化钛单晶(110)表面的原子力显微镜图(FFM)<sup>[2]</sup>, 建议了一种与润湿性能有关的普适表面物理模型, 并认为在一定的条件下, 会导致亲水、亲油、两亲和两憎(amphiphobic)表面特性的出现<sup>[3-6]</sup>。最近一段时间以来, 对二氧化钛薄膜的超亲水表面和两憎表面或光催化特性的研究取得了不少的进展<sup>[6-9]</sup>。

紫外光诱导二氧化钛薄膜产生超亲水特性的原因, 很多可从固体化学(和无机材料化学)的理论得到解释。二氧化钛是阴离子空位型的非化学计量(或非整比)化合物, 其结构中本来就有带正电的氧空位( $V_o^{\cdot}$ )缺陷; 此外, 还有带负电的 $Ti_{Ti}^{\cdot}$ 缺陷,  $Ti_{Ti}^{\cdot}$ 表示 $Ti^{3+}$ 占据正常格点处 $Ti^{4+}$ 的位置<sup>[3, 6, 10]</sup>。紫外光照能促使 $Ti^{4+}$ 转变成为 $Ti^{3+}$ , 形成附加的 $Ti_{Ti}^{\cdot}$ 缺陷<sup>[1, 2]</sup>。 $Ti_{Ti}^{\cdot}$ 可写成正常晶格结点处的 $Ti^{4+}$ (即 $Ti_{Ti}$ )加上准自由电子 $e^{\cdot}$ <sup>[3, 10]</sup>:



为保持二氧化钛薄膜晶粒的电中性, 必然还要造

成附加的 $V_o^{\cdot}$ 缺陷。 $V_o^{\cdot}$ 可能是处于表面、配位数为2、连接2个钛离子的“桥”的位置上<sup>[2]</sup>。 $V_o^{\cdot}$ 通过化学吸附 $OH^-$ , 进而通过氢键吸附水分子, 导致了亲水性<sup>[2, 11-13]</sup>。作者认为, 光诱导二氧化钛产生额外氧空位的反应式, 形式上与其作为非化学计量化合物的缺陷反应式相同<sup>[3-6]</sup>, 按Kröger-Vink符号, 可写成为<sup>[3-6]</sup>:



式中 $O_o$ 代表处于正常晶格结点处的 $O^{2-}$ 。实验结果<sup>[3-6]</sup>表明, 单一二氧化钛组分的薄膜, 依靠自然光中的紫外线照射, 仅能产生强亲水性(一般认为, 接触角小于 $15^\circ$ 时具有强亲水性<sup>[14]</sup>); 在较强紫外灯照射下, 会具有超亲水性。然而, 单纯二氧化钛的薄膜, 在光照停止后, 其与水的接触角会逐渐升高, 此即(2)式平衡向左移动、氧空位浓度变小的情况。所以, 这种超亲水薄膜的防雾和自清洁特性, 没有什么实用价值。

当前表面亲水性的一个研究方向是如何提高超亲水的效率。本研究探讨钇离子( $Y^{3+}$ )掺杂对光诱导二氧化钛薄膜超亲水性的影响。固体化学(和无机材料化学)理论指出, 低浓度杂质溶入主晶体中(掺

收稿日期: 2002-12-10。收修改稿日期: 2003-04-23。

\* 通讯联系人。E-mail: rjzeng@xmu.edu.cn

第一作者: 曾人杰, 男, 56岁, 副教授; 研究方向: 纳米薄膜的性质及其缺陷机理的研究。

杂), 可导致系统自由焓下降<sup>[3, 15]</sup>。所以, 金属离子在氧化物晶体中或多或少都有一定的固溶度<sup>[3, 15]</sup>。许多文献已报道过, 用共溶液法和热处理等多种方法, 可使低浓度金属离子(包括  $Y^{3+}$  在物质的量分数  $x$  ( $Y^{3+}/Ti^{4+}$ ) 稍大于 1.5% 的以下范围内) 掺杂到二氧化钛中, 生成固溶体<sup>[16-20]</sup>。但这类文献主要是关于光催化降解有机物和废水深度处理等方面的研究, 未发现与本文( $Y^{3+}$  掺杂, 超亲水) 直接有关的文献。此外, 在 CCoD 上也未查到用固体化学理论来系统分析光诱导二氧化钛薄膜亲水性(例如, 用缺陷化学方法来研究如何提高氧空位浓度) 的文献。

本课题选择钛酸丁酯 - 乙酰丙酮 - 无水乙醇 - 水系统, 添加低浓度  $Y^{3+}$ , 用共溶液法制备二氧化钛溶胶, 用浸渍 - 提拉法在载玻片上涂膜。已用 SPM 的 AFM(摩擦力显微镜) 的轻敲模式观察到此种薄膜的颗粒尺寸处于纳米级的范围, 类似的图像已经发表过<sup>[6]</sup>。本研究对薄膜进行进一步的表征, 并分析掺杂  $Y^{3+}$  对二氧化钛薄膜亲水性的影响及其机理。

## 1 实验部分

### 1.1 溶胶配制

把物质的量分数为  $x(Y^{3+}/Ti^{4+}) = 0.5\% \sim 3.0\%$  的适量  $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$  溶液(由  $Y_2O_3$  滴加适量硝酸而得)、40mL 无水乙醇(95% 以上, A. R., 上海振兴化工厂) 及 3.6mL 蒸馏水制成混合溶液。量取 25mL 钛酸丁酯(98%, C. P., 上海金山县兴塔化工厂), 溶于 40mL 无水乙醇中, 加入 5mL 乙酰丙酮(A. R.), 室温下用 78HW-1 型恒温磁力搅拌器搅拌 1h; 再加入上述金属盐混合溶液, 继续搅拌 0.5h, 然后静置待用。溶胶样品的  $Y^{3+}$  含量如表 1 所示。

表 1 制备  $Y^{3+}$  掺杂二氧化钛薄膜的溶胶配方

Table 1 Ingredients of the Sol for Preparation of Titania Films Doped by  $Y^{3+}$

sample ID	mole percent $x(Y^{3+}/Ti^{4+})/\%$
Y0.5	0.5
Y1.0	1.0
Y1.5	1.5
Y2.0	2.0
Y3.0	3.0

### 1.2 薄膜的制备

在自制的设备上用浸渍 - 提拉法(浸渍时间 5 min, 样品上、下速度  $10cm \cdot min^{-1}$ ) 在洁净的载玻片上涂膜, 然后在 373K 干燥 10min, 重复上述过程, 分

别制取涂 1~5 层的不同样品, 连同参比的空白载玻片和纯二氧化钛薄膜样品, 在 773K 恒温 1h, 断电后自然冷至室温。

### 1.3 XRD 物相分析

置 Y1.5 样品的溶胶于干燥箱中, 先在 323K 恒温 3d, 变成的凝胶在 373K 恒温 30min。分别在 473K、573K、673K、773K 和 873K 的不同温度下处理凝胶。所得的粉末用日本理学 D/MAX-RC 多晶转靶 X-射线衍射仪作物相分析。测试条件为: Cu 靶, 35kV, 扫描速度  $2^\circ \cdot min^{-1}$ 。

### 1.4 薄膜亲水性表征

涂膜 3 层的样品, 在避光空气中存放 8d, 分别在以下两种条件下辐照: (1) 用紫外灯(30W, 主波长 254nm, 上海海联荧光灯厂), 光照强度  $3mW \cdot cm^{-2}$ , 辐照时间为 30min 或 60min; (2) 样品置于窗口自然条件(厦门冬天, 气温 298K 左右, 多云) 下 1h, 粗估紫外光强度远小于  $1mW \cdot cm^{-2}$ 。用接触角测量仪(JC2000A, 上海中晨公司) 测样品与水的接触角光照前后的变化。

### 1.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析

用英国 VG 公司的 ESCA LAB MK II 型光电子能谱仪作表面分析。样品的成分与 Y1.5 相同, 但仅涂 1 层, 紫外光辐照条件为上述 1.4 节 (1) 的 30min。Mg  $K\alpha$  射线( $h\nu = 1253.6eV$ ) 为激发源, 加速电压 11.0kV, 发射电流 20mA, 通过能选用 50eV, 样品分析室真空度优于  $5 \times 10^{-7}Pa$ , 以样品表面污染碳的 C1s 结合能(284.7eV) 作能量内标。氧的 1s 谱峰参比纯二氧化钛的数据进行拟合, 并参考红外光谱的数据进行分析。

### 1.6 可见光吸收光谱分析

用 721 分光光度计(厦门分析仪器厂), 波长范围 380~580nm, 每隔 10nm 测 1 次, 分别获取空白载玻片和成分与 Y1.5 样品相同、涂 1~5 层的薄膜样品透光率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的晶相及其与热处理温度的关系

图 1 为不同热处理温度下的  $Y^{3+}$  掺杂二氧化钛 XRD 图。分别在 473K 和 573K 保温 1h 后, 实验观察到 Y1.5 粉末样品为褐色; 对应的 XRD 曲线上没有出现衍射峰, 表明粉末呈非晶态。在 673K 保温 1h 后, 粉末样品呈土黄色; 锐钛矿(anatase) 衍射峰(参

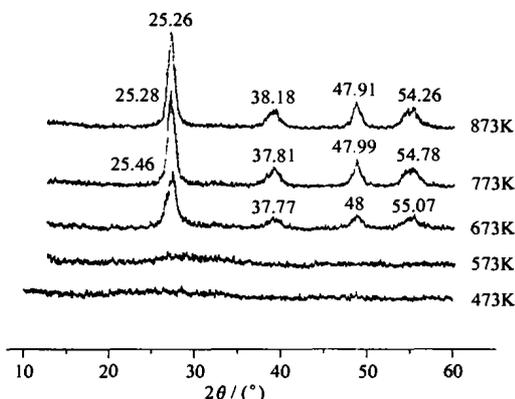


图 1 不同温度处理后的  $Y^{3+}$  掺杂二氧化钛的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of titania doped by  $Y^{3+}$  after heat treatment at different temperatures

比 No. 21-1272, JCPDS 卡, 主峰  $2\theta = 25.28^\circ$ ) 明显出现, 说明粉末已晶化, 单一的晶相—锐钛矿结晶程度增加。在 773K 处理的粉末呈微黄色, 873K 时粉末呈白色; 这两个温度下锐钛矿衍射峰较尖锐, 且所有衍射峰均与均匀单相的锐钛矿相联系。此时粉末应已全部晶化, 所得的二氧化钛主晶体是锐钛矿。实验中观察到纳米二氧化钛薄膜的 XRD 信号太弱。本实验对所获溶胶和凝胶未作特殊处理以防止晶粒过度长大和团聚, 制得的粉末颗粒尺寸应比浸渍一提拉法的粗得多<sup>[21]</sup>, 且不会存在取向的问题, 故所获得的 XRD 信号会较强。

## 2.2 $Y^{3+}$ 掺杂对二氧化钛薄膜光诱导超亲水性的影响

表 2 为不同薄膜表面与水接触角随紫外灯光照时间的变化。各种样品的新鲜表面与水的接触角均约为  $0^\circ$ , 且与光照无关。避光存放 8d 后, 所有样品与水的接触角均增至  $32^\circ$  以上。紫外光照后, 2 种以二氧化钛为主体的涂层玻璃与水的接触角均随光照时间延长而下降。表 2 表明掺杂  $Y^{3+}$  对二氧化钛薄膜亲水性的影响。由表可见, 紫外光灯照 30min 后, 纯二氧化钛薄膜与水的接触角小于  $15^\circ$ , 已表现出强

表 2 样品与水接触角随紫外灯照时间的变化

Table 2 Dependence of Water Contact Angles ( $^\circ$ ) for the Samples on UV Illumination Time

sample ID	coated layer	773K 1h	stored 8d	UV 30min	UV 60min
glass slice	0	-0	35	33	33
pure $TiO_2$	3	-0	34	15	< 5
Y1.5	3	-0	32	< 5	< 5

亲水性; 但只有掺杂  $Y^{3+}$  的样品 (Y1.5), 与水的接触角小于  $5^\circ$ , 具有超亲水性。光照 60min 后, 纯二氧化钛样品才表现出和 Y1.5 样品一样, 与水的接触角皆小于  $5^\circ$ 。上述实验结果可分别归纳和解释如下:

### 2.2.1 样品新鲜表面与水的接触角为 $0^\circ$

空白载玻片经 773K 处理 1h 后, 表面的有机污物已除去。根据无机材料化学的原理, 新鲜玻璃表面由于其质点受力不平衡, 具有较高的比表面能; 表面处的氧可通过断开 Si-O 键, 与水分子发生化学吸附, 形成带  $OH^-$  的表面吸附层, 再通过氢键, 进一步与水分子结合。所以, 新从炉中取出的空白载玻片, 具有超亲水性, 与水的接触角仅为  $0^\circ$  左右。

纯的和掺杂  $Y^{3+}$  的二氧化钛薄膜新鲜表面, 其上的有机污物也已除去, 也具有高的比表面能; 表面处的  $V_o^{\cdot}$  还来不及和气氛中的氧气中和, 可化学吸附  $OH^-$ , 再通过氢键吸附水分子, 导致超亲水性<sup>[2, 11-13]</sup>。

### 2.2.2 薄膜避光存放一段时间后, 与水的接触角变大

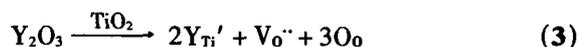
所有新鲜样品在空气中避光存放 8d 后, 其表面吸附空气中的氧气和其他气体、灰尘, 特别是有机污物等, 遮掩了表面处的氧空位, 会导致了表面亲水性下降<sup>[23]</sup>。进一步可考虑把掺杂  $Y^{3+}$  的二氧化钛薄膜制成多孔状, 表面处的微孔可蓄存一定量的水, 对亲水性有利; 又能使表面处的氧空位和空气中的氧及其他污染源隔离开, 以防止表面亲水性“钝化”。把二氧化钛薄膜制成多孔状以改善亲水性, 已有报道<sup>[24]</sup>。

### 2.2.3 各种二氧化钛薄膜经紫外光辐照后, 与水的接触角变小

不管是否掺杂  $Y^{3+}$ , 各种以二氧化钛为主体的薄膜经紫外光照后, (2) 式所描述的机理仍然在起作用, 因而在实验中能观察到, 样品与水的接触角随光照时间的延长而下降。

### 2.2.4 $Y^{3+}$ 掺杂的样品 (Y1.5) 光诱导效应优于纯二氧化钛涂膜样品

按固体化学的原理, 用  $Y^{3+}$  掺杂二氧化钛, 应可获得较高的  $V_o^{\cdot}$  浓度, 且所获的额外  $V_o^{\cdot}$  不依赖于紫外光辐照, 此固溶反应写成如下形式<sup>[3, 6, 22]</sup>:



$Y_{Ti'}$  表示  $Y^{3+}$  占据正常格点处  $Ti^{4+}$  的位置。此式说明

掺杂造成了固定、额外并且是高浓度的  $V_{O}^{\bullet}$ 。此外, 掺杂还会在二氧化钛的能带中引入杂质能级, 从而使光响应波长从紫外光向可见光的方向移动<sup>[3, 22, 25]</sup>。由此看来, 掺杂提高光诱导二氧化钛薄膜的超亲水性主要来自以下两个方面: (1) 引入杂质能级; (2) 造成了固定、额外并且是高浓度的  $V_{O}^{\bullet}$ 。前者已有不少的文献提及<sup>[14, 16]</sup>, 后者是本文要讨论的主要问题。

$Y^{3+}$  掺杂所造成的额外、固定和高浓度的氧空位, 在表面处仍可能被空气中的氧中和、被污物所隔离或被有机物所污染。此时与 (2) 式有关的光诱导机理应能重新激活表面的氧空位, 进而光催化其表面可能吸附的有机污物<sup>[23]</sup>, 使表面出现较强的亲水性。这应是掺杂  $Y^{3+}$  的样品 (如 Y1.5) 优于纯二氧化钛薄膜的原因。

### 2.3 $Y^{3+}$ 掺杂对二氧化钛薄膜亲水稳定性影响

Y1.5 样品置于窗外自然条件 (厦门冬天, 平均气温 290K 左右, 多雨) 下 2 个月, 仍观察到超亲水性质 (接触角小于  $5^{\circ}$ ), 而参比的纯二氧化钛薄膜, 早已失去了强亲水性 (接触角大于  $15^{\circ}$ )。此结果显示了 (3) 式所表达的掺杂机理对薄膜表面亲水性的贡献。

### 2.4 $Y^{3+}$ 掺杂量对二氧化钛薄膜亲水性的影响

图 2 显示自然光照 1h 后,  $Y^{3+}$  掺杂量对二氧化钛薄膜亲水性的影响。由图可见, 经  $Y^{3+}$  掺杂后, 二氧化钛薄膜光照后的接触角先变小后增大, 以  $x = 1.5\%$  时 (Y1.5 样品) 最佳, 这可能是因为二氧化钛

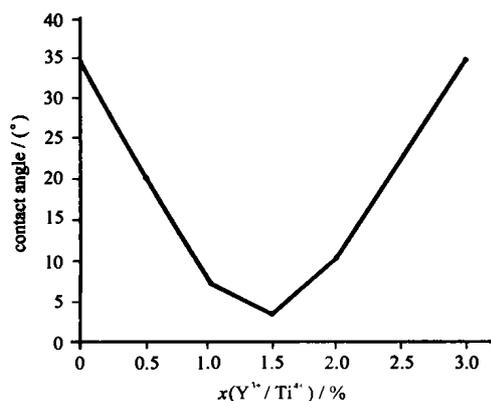


图 2 自然光照射 1h 后,  $Y^{3+}$  掺杂量对二氧化钛薄膜 (涂层数 3) 与水接触角的影响

Fig. 2 Effects of the quantity of  $Y^{3+}$  dopant on water contact angles for three-layer titania films after sunlight illumination for 1h

表面的空间电荷层厚度随金属掺杂量的增加而减少, 而只有当空间电荷层厚度与入射光进入固体的透入深度相近时, 所有吸收光子产生的电子 - 空穴对才能有效分离<sup>[16, 26, 27]</sup>。此外, 当  $x$  过大时,  $Y_2O_3$  在二氧化钛晶格中的固溶会达到饱和<sup>[19, 20]</sup>。West 指出: (a) 在缺陷和第二相之间有一种过渡状态, 可以用缺陷缔合成簇来解释; (b) 过量的杂质离子可以和缺陷相互作用, 从而降低了原有缺陷的严重程度<sup>[15]</sup>。依此原理, 过量的  $Y_2O_3$  有可能促进二氧化钛内的  $V_{O}^{\bullet}$  和 / 或  $Ti_{Ti}^{\prime}$  等缺陷, 以某种方式造成缔合、形成缺陷簇或导致缺陷愈合, 从而降低了原有的结构缺陷的严重程度, 不利于与  $V_{O}^{\bullet}$  有关的亲水性。不难想象, 过量的  $Y_2O_3$  对于氧空位浓度和光诱导性能的全部影响, 可能会比上述的分析要复杂得多; 进一步对此问题进行研究, 应很有意义。

### 2.5 光诱导时间对 $Y^{3+}$ 掺杂二氧化钛薄膜亲水性的影响

图 3 显示 Y1.5 样品与水接触角随自然光照时间的变化。由图可见, 光照 20min 后, Y1.5 样品与水的接触角迅速下降到  $15^{\circ}$  左右, 随着时间的延长, 接触角缓慢下降, 1h 后降至  $5^{\circ}$  以下, 显示出有意义的超亲水性能, 因而有防雾和自清洁的实用价值。

### 2.6 掺杂 $Y^{3+}$ 二氧化钛薄膜表面的化学组成和氧的状态

图 4 为掺杂  $Y^{3+}$  二氧化钛薄膜 (Y1.5 样品, 涂 1 层) 表面的 XPS 全谱图和  $O1s$  的中分辨 XPS 图。图 4(a) 谱图中  $Ti^{4+}$  和  $Y^{3+}$  的谱峰清晰可见。图 4(b) 的  $O1s$  谱峰可分解为结合能为 529.8eV 和 531.9eV 的

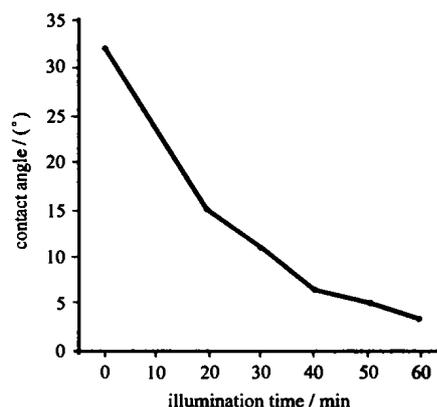


图 3  $Y^{3+}$  掺杂二氧化钛薄膜 (Y1.5 样品) 与水的接触角随自然光照时间的变化

Fig. 3 Dependence of water contact angles for titania film doped by  $Y^{3+}$  (sample Y1.5) on sunlight illumination time

两个峰, 分别相应于表层氧和羟基氧。羟基很可能是被表层氧空位所吸附<sup>[2]</sup>, 氧空位可能来源于如下三个方面: (a) 非化学计量缺陷本身; (b) 引言中(2)式所指出的光诱导机理; (c) 上述(3)式所表达的掺杂机理。

图 4(a) 谱图中  $K^+$  和  $Ca^{2+}$  等的谱峰也较明显, 表明  $Y^{3+}$  掺杂二氧化钛薄膜经高温处理后, 作为玻璃网络改变离子的碱金属和碱土金属离子  $K^+$  和  $Ca^{2+}$  等, 从玻璃基片扩散到二氧化钛薄膜中, 这与无机材料学的原理相一致<sup>[22]</sup>, 这说明二氧化钛纳米晶粒与玻璃基体之间产生了化学结合。实验中发现此结合强度相当高, 必须用碳化硅砂布打磨才能将 Y1.5 薄膜破坏。因此, 该薄膜具有很好的机械稳定性, 在使用过程中不会从基体上脱落。

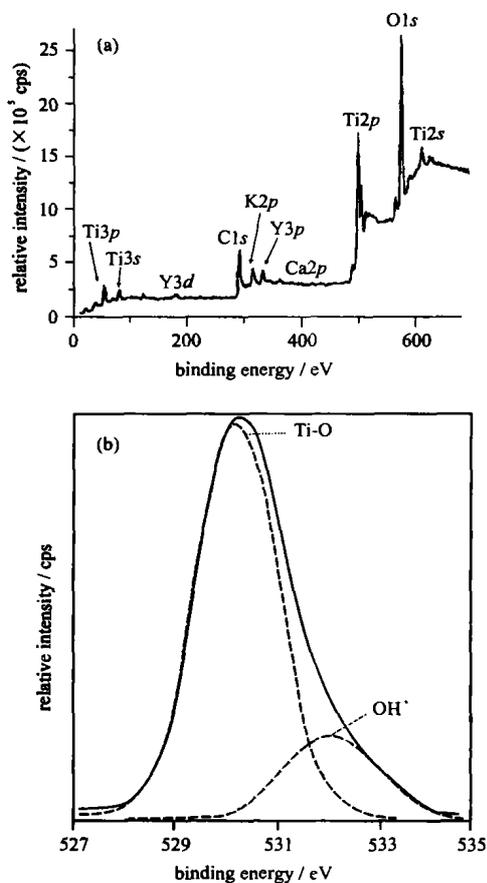


图 4  $Y^{3+}$  掺杂二氧化钛薄膜表面的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of the surface of the titania film doped by  $Y^{3+}$  [ $x(Y^{3+}/Ti^{4+}) = 1.5\%$ , one layer]  
(a) XPS survey spectrum  
(b) XPS spectrum of O1s region

## 2.7 样品涂层数对透光率的影响

图 5 表示改变  $Y^{3+}$  掺杂量  $x = 1.5$  时的样品的涂层数对可见光透光率的影响。参比片的透光率约为 90%。涂 1 层后, 透光率载玻已降到 75% 左右, 随着镀膜层数的增加, 透光率略有下降, 但下降值不大。

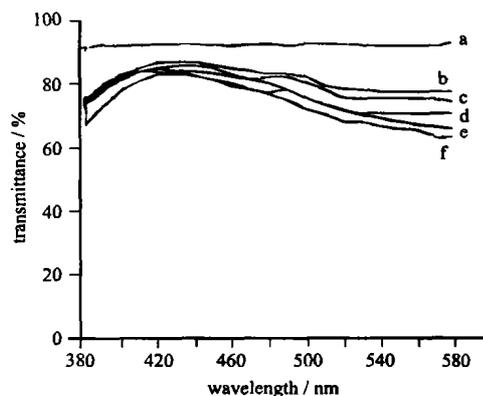


图 5  $x(Y^{3+}/Ti^{4+}) = 1.5\%$  的样品涂层数对可见光透光率影响

Fig. 5 Effects of the number of the coated layers of the sample at  $x(Y^{3+}/Ti^{4+}) = 1.5\%$  on transmittance of visible light  
a: blank glass slice; b: 1 layer; c: 2 layers;  
d: 3 layers (sample Y1.5); e: 4 layers; f: 5 layers

## 3 结 论

(1)  $Y^{3+}$  掺杂二氧化钛纳米薄膜, 在物质的量分数  $x(Y^{3+}/Ti^{4+}) = 1.5\%$  时, 表现出超亲水性。与纯二氧化钛纳米薄膜相比, 对紫外灯光照射的诱导时间, 明显地缩短; 对自然光幅照的敏感性, 有较大的提高; 有实际意义的超亲水性的稳定方面, 有明显的改善。

(2) 造成上述结果的原因, 部分地应是  $Y^{3+}$  掺杂所造成的固定、额外且高浓度的氧空位, 同时, 紫外光诱导氧空位缺陷生成机理也仍在起作用。

(3) 本研究所获的样品, 有一定的透光率与与基体较好的结合强度。

## 参 考 文 献

[1] Wang R., Hashimoto K., Fujishima A. et al *Nature*, 1997, 388, 431.

- [2] Wang R., Hashimoto K., Fujishima A. et al *Adv. Mater.*, **1998**, **10**(2), 35.
- [3] ZENG Ren-Jie(曾人杰) *The Chem. Inorg. Mater.* (无机材料化学), Xiamen: Xiamen Univ. Press, **2001**, p142, p155 ~ 160, p164 ~ 171, p174 ~ 177, p194 ~ 200, p216, p226 ~ 231.
- [4] ZENG Ren-Jie(曾人杰), ZHANG Lin-Chun(张林春), LIN Zhong-Hua(林仲华) et al *Proc. Chi. Chem. Soc. Congress 2000*, Vol. 2(中国化学会 2000 年学术会议论文集, 下), **2000**, p687.
- [5] Zeng R. J., Zhang L. C., Lin Z. H. et al *Intern. J. Mater. & Product Tech.*, **2001**, **1**, 191.
- [6] ZENG Ren-Jie(曾人杰), LIN Zhong-Hua(林仲华), FANG Zhi-Min(方智敏) *Dianhuaxue (Electrochemistry)*, **2001**, **7**(4), 413.
- [7] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al *Science*, **2001**, **293**(5528), 269.
- [8] Li H., Wang X. B., Song Y. L. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, **40**(9), 1743.
- [9] Yu J. C., Yu J., Ho W. J. et al *Chem. Mater.*, **2002**, **14**, 3808.
- [10] SU Mian-Zeng(苏勉曾) *Intr. to Solid State Chem.* (固体化学导论), Beijing: Beijing Univ. Press, **1986**, p104, p118 ~ 129, p140, p274 ~ 276.
- [11] Hugenschmidt M. B., Gamble L., Campbell C. T. *Surf. Sci.*, **1994**, **302**, 329.
- [12] Henderson M. A. *Langmuir*, **1996**, **12**, 5093.
- [13] Henderson M. A. *Surf. Sci.*, **1996**, **355**, 151.
- [14] Sugawara S., Nakamura I., Kai Y. et al *JP9227158 C*, *Jap. Paten*, **1997**, 4.
- [15] West A. R., Translated by SU Mian-Zeng(苏勉曾), XIE Gao-Yang(谢高阳), SHEN Pan-Wen(申泮文) *Solid State Chem. & its Applications* (固体化学及其应用), Shanghai: Fudan Univ. Press, **1989**, p243, p244, p257, p258, p273.
- [16] ZHANG Peng-Yi(张彭义), YU Gang(余刚), JIANG Zhan-Peng(蒋展鹏) *Huanjing Kexue Jinzhan (Adv. Environ. Sci.)*, **1997**, **5**(3), 1.
- [17] Choi W., Termin A., Hoffmann M. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**(10), 1091.
- [18] He J., Ichinose I., Fujikawa S. et al *Chem. Mater.*, **2002**, **14**, 3493.
- [19] YA Qing(雅菁), JIA Di(贾堤), LIU Yun-Zhao(刘云兆) *Guisuanyan Xuebao (J. Chi. Ceram. Soc.)*, **2001**, **29**(1), 90.
- [20] NIU Xin-Shu(牛新书), XU Ya-Jie(许亚杰), SUN Rui-Xia(孙瑞霞) et al *Yingyong Huaxue (Chi. J. Appl. Chem.)*, **2002**, **19**(9), 898.
- [21] ZHU Ya-Xian(朱亚先), ZENG Ren-Jie(曾人杰), LIU Xin-Jin(刘新锦) et al *Xiamen Daxue Xuebao (J. Xiamen Univ., Natural Sci.)*, **2001**, **40**(6), 1256.
- [22] Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R. Translated by Div. Inorg. Nonmetal Mater., Tsing Hua Univ. (清华大学无机非金属材料教研组) *Intr. to Ceram., Sec. Edn.* (陶瓷导论, 第二版), Beijing: Chi. Press Build. Mater. Ind., **1982**, p97, p141.
- [23] YIN Hao-Yong(殷好勇), JIN Zhen-Shen(金振声), ZHANG Shun-Li(张顺利) et al *Zhongguo Kexue B (Sci. in China B)*, **2002**, **32**(5), 413.
- [24] Yu J. G., Zhao X. J., Zhao Q. et al *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, **68**, 353.
- [25] XU Yu-Long(徐毓龙) *Fundam. Oxide & Compound Semiconductors* (氧化物与化合物半导体基础), Xi'an: Press of Xi'an Univ. of Electronics Sci. & Tech., **1991**, p212.
- [26] Ghosh A. K., Maruska H. P. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **124**, 1516.
- [27] Ashokkumar M., Marughamughu P. *J. Mater. Sci.*, **1989**, **24**(6), 2135.

## Effects of $Y^{3+}$ Dopant on the Photoinduced Superhydrophilicity of Thin Nanostructured Titania Films and its Mechanism

ZENG Ren-Jie<sup>\*.1</sup> PANG Qi<sup>1,2</sup> LIN Zhong-Hua<sup>1</sup> LONG Xiang-Yun<sup>2</sup> FANG Zhi-Min<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

(<sup>2</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Homogeneous and transparent thin nanostructured titania films doped by  $Y^{3+}$  were prepared on glass substrates by sol-gel processing and dip-coating technique. The films were characterized by XRD, XPS and visible absorption spectra. The hydrophilicity of the films was determined by measuring the water contact angles for the films. The effects of  $Y^{3+}$  doping, the quantities of  $Y^{3+}$  dopant, and the intensity and the time of light illumination on hydrophilicity of the films were studied. The results revealed that the film at a mole percent of  $x(Y^{3+}/Ti^{4+}) = 1.5\%$  had a water contact angle of less than  $5^\circ$  after UV illumination for 30min or sunlight for 1h, showing superhydrophilicity. The films behaved more sensitive to photoinduction and more significantly stable in superhydrophilicity, compared with the pure titania ones. This might partly be relative with the fixed, extra and highly concentrated oxygen vacancies resulted from  $Y^{3+}$  doping, the mechanics of which were as described in the solid state chemistry.

**Keywords:**  $Y^{3+}$  doping    titania    photoinduced superhydrophilicity    solid state chemistry