

# Tribological Properties of the V Ion Doped TiO<sub>2</sub> Film Obtained by Sol-Gel Method

Mingxing Zhang, Yanyan Wang, Lei Cao, Yong Wan\*

College of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao Shandong  
Email: [wanyong@qtech.edu.cn](mailto:wanyong@qtech.edu.cn)

Received: Jul. 1<sup>st</sup>, 2015; accepted: Jul. 21<sup>st</sup>, 2015; published: Jul. 24<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The TiO<sub>2</sub> thin film doped by different mass fraction of metal V ion was prepared on simple glass surface via a sol-gel method. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction spectroscopy and contact angle measuring instrument were used to analyze the morphological features, crystalline and surface energy of the film, respectively. Moreover, the tribological behavior of the film was evaluated by using friction and wear tester. It was found that the TiO<sub>2</sub> film with metal V ion has a better friction-reducing and wear-resisting properties; especially 5% V-TiO<sub>2</sub> film has a biggest contact angle and the best tribological properties.

## Keywords

TiO<sub>2</sub>, V Ion Doped, Tribological Properties, Sol-Gel Method

---

# 溶胶 - 凝胶法制备钒掺杂TiO<sub>2</sub>薄膜的 摩擦学特性

张明星, 王艳艳, 曹 磊, 万 勇\*

青岛理工大学机械学院, 山东 青岛  
Email: [wanyong@qtech.edu.cn](mailto:wanyong@qtech.edu.cn)

收稿日期: 2015年7月1日; 录用日期: 2015年7月21日; 发布日期: 2015年7月24日

\*通讯作者。

## 摘要

使用溶胶凝胶法在普通玻璃基体上制备了不同质量分数的钒掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜,利用扫描电子显微镜,X射线衍射仪和接触角测量仪对薄膜的表面形貌,晶体结构及表面能进行了表征,并用摩擦磨损实验机评价了薄膜的摩擦学性能。结果表明,V掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜具有较好的减摩及耐磨性能,特别是5% V-TiO<sub>2</sub>薄膜的接触角最大且摩擦学性能最好。

## 关键词

TiO<sub>2</sub>, 钒掺杂, 摩擦学性能, 溶胶凝胶法

## 1. 引言

TiO<sub>2</sub> 薄膜由于呈现出许多特殊的物理化学性质,尤其是光催化特性及光致亲水性的发现,引起人们的广泛关注,近年来,摩擦学研究者也开始关注 TiO<sub>2</sub> 薄膜。Jämting 等人研究发现 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有较高的机械强度[1][2];刘维民等[3]-[5]系统考察了在玻璃、钛合金等表面上构筑的 TiO<sub>2</sub> 薄膜在摩擦和磨损方面上的一些性能,发现了 TiO<sub>2</sub> 薄膜在低载荷下具有较好的减摩及耐磨性能。我们以前的研究工作也发现在 45#钢和玻璃表面构筑的 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有良好的减摩性能[6]。Yan 等人[7]考察了紫外光照射对 TiO<sub>2</sub> 薄膜在摩擦性能上的影响,发现 UV 辐照去除了表面的有机污染物不仅是薄膜表面的接触角减小,更为重要的是破坏了薄膜的摩擦学性能。Krishan 等人[8]研究了通过热氧化技术在不锈钢表面构筑的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的摩擦性能,实验中发现不锈钢表面沉积的金属钛膜经过热氧化后在表面上生成了锐钛矿的 TiO<sub>2</sub> 薄膜,可显著减小材料的摩擦系数。另外,金属阳离子的掺杂可以改变 TiO<sub>2</sub> 材料的电子结构,形成较多有效的电子空穴对,促进光生电子-洞穴对的分离。对于金属掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的摩擦学性能的研究也有开展。刘维民等人曾考察了金属金掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的摩擦学性能,发现金的掺杂可显著改善 TiO<sub>2</sub> 薄膜的摩擦学性能。贾庆远等人的研究发现金属银掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜也具有较好的摩擦学性能[9]。在以前的研究中,我们也观察到铜及镍掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有比未掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜更好的摩擦学性能[10]。钒(V)掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜不仅在光催化方面有较好的性能,而且还在亲水性等有较好的性能[11],但钒掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的机械性能和摩擦性能的研究还很少,文中通过溶胶-凝胶制备的钒掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜,并对薄膜的结构及摩擦学特性进行了研究。

## 2. 实验部分

### 2.1. 钒掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

在普通载玻片表面制备钒(V)掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜, TiO<sub>2</sub> 溶胶的制备是在无水乙醇 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的溶液里进行的,用钛酸丁酯(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, AR 级)作为前驱材料,三乙醇胺 N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>3</sub> 选作为稳定剂。混合溶液的体积比是 Ti(OBu)<sub>4</sub>:EtOH:H<sub>2</sub>O:N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>3</sub> = 3:12:1:1。首先, Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 加入的溶液里,在室温下搅拌此混合液 15 min,为了防止 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 的水解速度过快,向溶液里加入 N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>3</sub>, 5 min 后,在强烈搅拌混合溶液同时向其中缓慢滴加蒸馏水。另取实验要求的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 放入少量 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 中,将其加入到上述混合溶液中,并持续搅拌 1 h,然后在室温下陈化 12 h,最后获得了实验所需要的溶胶,此溶胶在数月之后也不会变质。

为了使基面的杂质清除,首先对基底普通载玻片(25 × 76 × 1 mm)进行预处理,使基片在 90℃氧化性

极强的食人鱼溶液清洗 30 min, 之后使用适量的去离子水洗涤, 最后使氮气吹干, 放进干净的器具里以备用。

本实验分为五组, 前四组实验分别在普通载玻片表面利用溶胶-凝胶法制备不同摩尔浓度的 V-TiO<sub>2</sub> 薄膜, V 掺杂摩尔浓度为 1%, 2%, 5% 和 10%, 分别记为 1% V-TiO<sub>2</sub>, 2% V-TiO<sub>2</sub>, 5% V-TiO<sub>2</sub> 和 10% V-TiO<sub>2</sub>; 第五组试验是在普通载玻片上利用溶胶-凝胶法制得纯 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 记为 TiO<sub>2</sub>。V-TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 薄膜是通过旋涂法来制备的, 根据实验需要, 我们设定的涂膜的速度是 2000 r/min, 旋转时间设定为 30 s, 涂膜后立刻把样品放进干燥箱里, 干燥箱温度设定为 80℃, 干燥的时间设定为 10 min, 然后放进马弗炉里对其热处理, 马弗炉的温度设定为 480℃, 在此温度下要保持 1 h, 然后自然冷却, 温度一般低于 50℃就可以将其取出。

## 2.2. 薄膜表征的实验方法

制备的 V-TiO<sub>2</sub> 薄膜和 TiO<sub>2</sub> 薄膜太薄, 用 XRD 测不出来晶体的存在, 我们要制成 V-TiO<sub>2</sub> 粉末和 TiO<sub>2</sub> 粉末来代替薄膜, 再用 XRD 来检测。在红外灯下, 将 V-TiO<sub>2</sub> 溶胶与 TiO<sub>2</sub> 溶胶加热, 把溶剂蒸发掉, 干凝胶就会形成了, 然后放进马弗炉里对其热处理, 马弗炉的温度设定为 480℃, 在此温度下要保持 1 h, 然后自然冷却, 温度一般低于 50℃就可以将其取出, 就得到了 V-TiO<sub>2</sub> 粉末和 TiO<sub>2</sub> 粉末。

获取样品的接触角 CA, 在每个样品不同位置上获取多个 CA, 再对多个 CA 取均值, 每次向样品上用注射器滴下适量的去离子水, 我们选用的 CA 测量仪是 CAM101, KSV Instruments Ltd.。获取 CA 时, 我们把温度控制在 23℃, 湿度控制为 53%。

采用 UMT-3 测试不同浓度的 V-TiO<sub>2</sub> 薄膜的摩擦性能, 数据的采集和记录都是在 UMT 上进行的, 我们实验中主要用的摩擦系数(cof)是由 UMT 自动记录的, 在 UMT 上会随时显示出在不同的时间上的 cof。摩擦副选用点面接触, 配合端面为 GCr15 钢球, 直径 4 mm。试验时, 我们设定的频率为 2 HZ, 本实验中载荷选用 0.5 N, 行程设定为 6 mm。在整个测试过程中, 室内的温度我们控制在 25℃, 使相对湿度控制在 50%, 在整个过程中, cof 一般都存在这样的趋势: 先稳定得保持一定的时间, 之后突然增加。cof 稳定保持的一段时间记为薄膜的磨损寿命, 文中的实验数据是每个样品经过反复试验取平均值获得的, 可靠度高。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 薄膜的 SEM 表征

图 1(a)~(c)分别给出 TiO<sub>2</sub> 薄膜、5% V-TiO<sub>2</sub> 薄膜与 10% V-TiO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 图, 从图片中不难看出, 未掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面较为平整, 具有致密的微观结构, 当掺杂 5% 的 V 时, 从薄膜的 SEM 图像来看, 薄膜表面均匀致密, 未发现明显地变化, 随 V 含量的增加, 薄膜表面开始出现大量的团聚颗粒(图 1(c)), 这可能是溶胶凝胶过程中, 引入的 V 离子不能进入 TiO<sub>2</sub> 晶格而形成稳定的固溶体, 他们只能分散在 TiO<sub>2</sub> 粒子之间, 当 V 掺杂过量时, 在热处理过程中极易从薄膜内逸出而导致薄膜表面形貌恶化。

### 3.2. XRD 表征

图 2 给出了纯 TiO<sub>2</sub> 和 V-TiO<sub>2</sub> 粉末经 480℃ 焙烧之后的 XRD 图, 图中纯 TiO<sub>2</sub> 粉末和 5% V-TiO<sub>2</sub> 粉末中的衍射峰根据标准衍射卡片指标化为 TiO<sub>2</sub> 的衍射, 分别在 25.3°, 38.1°, 48.0°, 55.0° 处, 对应的晶面分别为 (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (1 1 8) 与 (211), 这表明所制备的 TiO<sub>2</sub> 属于锐钛矿结构, 并没有形成金红石相。

从图中同样可以看出, 纯 TiO<sub>2</sub> 粉末和 V-TiO<sub>2</sub> 粉末的 XRD 图相似, 没有检测到 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的存在。对于

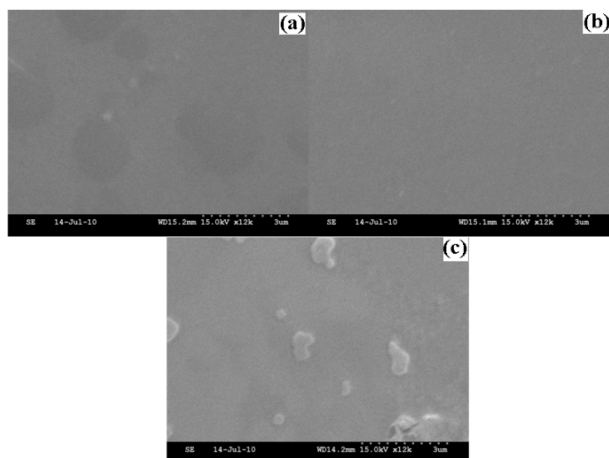


Figure 1. SEM images of (a) TiO<sub>2</sub>, (b) 5% V and (c) 10% V doped TiO<sub>2</sub> film

图 1. (a) TiO<sub>2</sub>, (b) 5% V-TiO<sub>2</sub> 和(c) 10% V-TiO<sub>2</sub> 薄膜的扫描电镜图

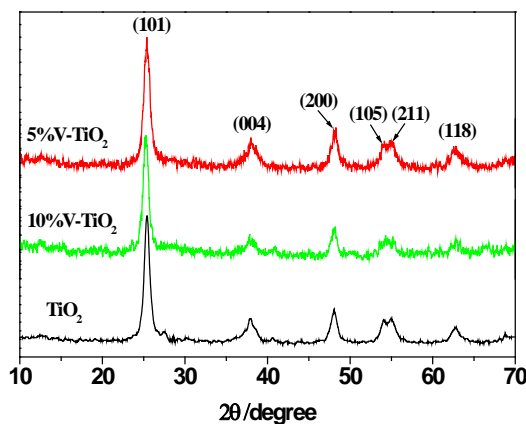


Figure 2. XRD spectra of TiO<sub>2</sub> and V-TiO<sub>2</sub> thin films

图 2. TiO<sub>2</sub> 和 V-TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱

10% V-TiO<sub>2</sub> 粉末，衍射峰的宽度加宽，高度降低，降低了 TiO<sub>2</sub> 晶粒的平均晶粒大小。根据谢乐公式：

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

其中  $L$ ：晶粒大小， $K$ ：常数，取 0.89， $\lambda$ ：X 射线波长，为 0.1546056， $\beta$ ：半高宽， $\theta$ ：衍射角。计算得到，TiO<sub>2</sub>，5%和 10% V 掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉末的微晶尺寸分别为 11.8，11.8 和 9.5 nm。

### 3.3. 接触角表征

图 3 给出纯 TiO<sub>2</sub> 和 V-TiO<sub>2</sub> 薄膜的接触角(CA)，通过图中可以看出经过焙烧之后的纯 TiO<sub>2</sub> 和 V-TiO<sub>2</sub> 薄膜的亲水性特别强。除了纯 TiO<sub>2</sub> 和 10% V-TiO<sub>2</sub> 薄膜外，随着样品在实验室存放的时间的延长，薄膜的 CA 逐渐增大，72 小时后 5% V-TiO<sub>2</sub> 薄膜的 CA 可达到了 60°。表面的疏水性能与表面形貌有着直接的关系，这种表面疏水性能的变化很可能是由于在放置过程中，薄膜内 V 的析出导致表面形貌发生了变化而引起的，其中由于 10% V-TiO<sub>2</sub> 薄膜由于表面已经析出了大量的 V，导致表面形貌严重破坏，所以放置过程中接触角没有变化，一直在 0°，而 TiO<sub>2</sub> 薄膜中不含 V，所以在放置过程中表面形貌没有发生变化。

### 3.4. 薄膜的摩擦磨损性能

利用 UMT-3 对纯 TiO<sub>2</sub> 和 V-TiO<sub>2</sub> 薄膜进行摩擦实验, 结果示于图 4 中, 实验中选用的实验力为 0.5 N, 室内温度保持 25°C, 湿度相对控制在 50%。

从图 4 中可以看出, 纯玻璃基底先经过十几秒的磨合期后, 摩擦系数(cof)迅速上升, 最后保持在 0.8, 纯 TiO<sub>2</sub> 薄膜在一定的时间里能起到保护作用, 能相应得阻止一定程度的磨损。在薄膜被破坏前, 最初的 cof 为 0.24, 稳定保持了 150 s 后, 急剧上升。从图中可以看出, V 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有一定的减摩耐磨性能, 但钒的含量的不同, 摩擦性能不同。1% V-TiO<sub>2</sub> 和 2% V-TiO<sub>2</sub> 薄膜的摩擦性能于 TiO<sub>2</sub> 薄膜相类似, 随 V 含量的增加, 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的摩擦性能有所提高, 5% V-TiO<sub>2</sub> 薄膜的减摩性能相对来说最好。经过一定的磨合期之后, 薄膜的 cof 维持在 0.38。但随着 V 的含量增加大到 10%, 摩擦磨损性能有所降低, 稳定的 cof 保持在 0.6, 但仍低于未掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。

从 SEM 和 XRD 中看出, 当 V 含量增加到 10% 的时候, 均匀的表面被破坏, 出现了聚合粒子, 它不可避免地影响了摩擦学性能。另一方面, 薄膜是否亲水, 和薄膜的表面能和粘附性都有很大关系。接触角越大, 物体的表面能越低, 能减小薄膜的黏附性。因此, 接触角最高的 5% V-TiO<sub>2</sub> 薄膜的摩擦性能最好。

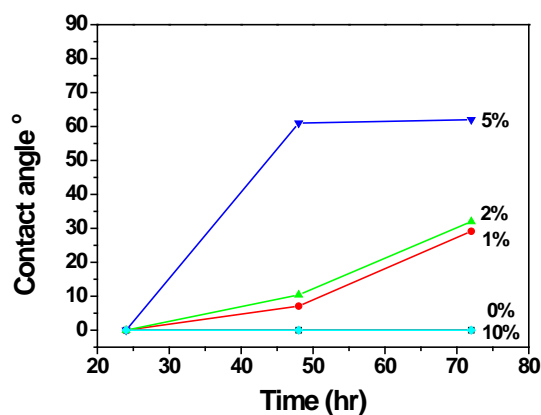


Figure 3. Change of water contact angle for pure and V-doped TiO<sub>2</sub> films after storage

图 3. 纯 TiO<sub>2</sub> 和 V-TiO<sub>2</sub> 薄膜储存后接触角的变化

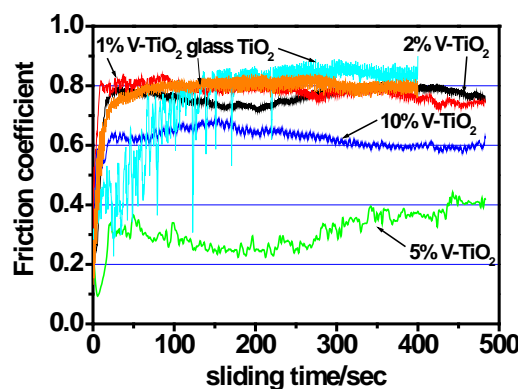


Figure 4. Friction coefficients of pure and V doped TiO<sub>2</sub> as a function of sliding time

图 4. 纯 TiO<sub>2</sub> 和 V-TiO<sub>2</sub> 薄膜随滑动时间的摩擦系数

## 4. 结论

利用溶胶-凝胶法在玻璃表面制备了 V 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 实验中发现, V 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有较好的减摩及耐磨性能, 特别是 5% V-TiO<sub>2</sub> 薄膜的接触角最大, 表面能最低, 并且其摩擦学性能最好。

## 基金项目

本研究工作得到国家自然科学基金(基金号 51375249)的资助。

## 参考文献 (References)

- [1] Jämting, Å.K., Bell, J.M., Swain, M.V., et al. (1998) Measurement of the micro mechanical properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> films. *Thin Solid Films*, **332**, 189. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01102-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01102-X)
- [2] Olofinjana, A.O., Bell, J.M. and Jämting, Å.K. (2000) Evaluation of the mechanical properties of sol-gel-deposited titania films using ultra-micro-indentation method. *Wear*, **241**, 174. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00372-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00372-0)
- [3] Zhang, W., Liu, W. and Wang, C. (2002) Tribological behavior of sol-gel TiO<sub>2</sub> films on glass. *Wear*, **253**, 377. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00139-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00139-4)
- [4] Zhang, W., Liu, W., Li, B., et al. (2002) Characterization and tribological investigation of sol-gel titania and doped titania thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 1770. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00351.x>
- [5] 陈云霞, 刘维民, 张平余, 等 (2002) 纳米 Au-TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的溶胶-凝胶法制备, 表征和性能. *高等学校化学学报*, **8**, 1574.
- [6] 董志伟 (2013) 45#钢表面超疏水薄膜的制备及其摩擦学性能的研究. 青岛理工大学硕士学位论文. 青岛.
- [7] Wang, Y., Wang, H. and Yan, F. (2009) Effects of UV irradiation on tribological properties of nano TiO<sub>2</sub> thin films. *Surface and Interface Analysis*, **41**, 399. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.3039>
- [8] Siva Rama Krishna, D. and Sun, Y. (2005) Effect of thermal oxidation conditions on tribological behaviour of titanium films on 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, **198**, 447. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.102>
- [9] 贾庆远, 张玉娟, 吴志申, 等 (2006) Ag 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜结构及摩擦学性能的影响. *润滑与密封*, **32**, 139.
- [10] Wan, Y., Xu, Z., Chao, W.L., et al. (2013) Sol-gel derived nickel-doped TiO<sub>2</sub> films as wear protection coatings. *Journal of Experimental Nanoscience*, **8**, 618. <http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2011.607192>
- [11] Ramírez-Meneses, E., García-Murillo, A., Carrillo-Romo, F.J., et al. (2009) Preparation and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films with Ni nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **52**, 267. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-009-2015-1>