

# 微弧氧化法在多孔钛基体表面制备 TiO<sub>2</sub> 涂层及光催化性能研究

孙胜敏

哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150076

**摘要** 多孔 TiO<sub>2</sub> 是迄今最有效的光催化剂, 具有安全、稳定、无二次污染等特点。但多孔 TiO<sub>2</sub> 使用的最大问题是悬浮体系难以回收。将多孔 TiO<sub>2</sub> 固定于载体上, 制成负载型光催化反应器是目前主要的研究方向。本文以 100μm 钛珠为原材料, 在真空条件下烧结制备多孔钛, 采用微弧氧化 (MAO) 的方法, 以磷酸钠溶液为电解液, 在多孔钛基体上制备了 TiO<sub>2</sub> 涂层; 并用 XRD、SEM 和 Raman 手段对 TiO<sub>2</sub> 涂层进行表征。结果表明, TiO<sub>2</sub> 涂层的晶型为锐钛矿, 形貌呈现典型的微弧氧化多孔结构, 孔径尺寸为 1—2μm。紫外光照射条件下测量了 TiO<sub>2</sub> 涂层对罗丹明 B 溶液的降解能力, 发现在紫外线照射 90min 后, 罗丹明 B 的降解率达到 80%。

**关键词** 微弧氧化; 二氧化钛涂层; 光催化剂

**中图分类号** TQ034

**文献标识码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.13.004

## Compounding Porous Titanium Dioxide Film in Porous Titanium by Using Micro-Arc Oxidation and Photocatalyst

SUN Shengmin

School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

**Abstract** With the development of technology, a variety of new organic compounds are emerging. It is difficult to handle many of the organic compounds by the traditional physical and chemical methods, and it is easy to cause the secondary pollution, which requires us to find an effective way to deal with these refractory organics. Load type porous titanium dioxide is a kind of good photocatalytic which is stable and high optical efficient and is easy to be recycled and does not produce secondary pollution, etc. Therefore, it is widely known. 100μm titanium beads is used as raw materials, in vacuum sintering porous titanium preparation conditions, adopting Micro-Arc Oxidation (MAO) method, sodium solution is used as the electrolyte, titanium dioxide coating is prepared on porous titanium matrix. By means of XRD, SEM, and Raman test, titanium dioxide coating is characterized. The results show that the titanium dioxide coating of crystal is sharp titanium ore, its morphology has a characteristic micro-arc oxidation porous structure, and the size of aperture is 1μm—2μm. Under the condition of UV light, the degradation ability of titanium dioxide coating to Rhodamine B solution is measured, it is found that the after 90 minutes of ultraviolet ray radiation, the Rhodamine B degradation rate reaches at 80%.

**Keywords** micro-arc oxidation; titanium dioxide film; photocatalyst

### 0 引言

纳米或纳米晶 TiO<sub>2</sub> 具有安全、无毒、成本低、无二次污染等优点, 且具有抗菌、消毒功能, 它是迄今最有效的一种新型光催化剂和无机抗菌剂。纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体悬浮体系催化效果好, 但悬浮体系最大的问题是 TiO<sub>2</sub> 难以回收, 因而将催化剂

固定于载体上, 制成负载型光催化反应器成为主要的研究方向。将 TiO<sub>2</sub> 负载后可将其作为固定相, 待处理废水或气体作为流动相, 一般不存在后处理问题, 因此 TiO<sub>2</sub> 涂层光催化剂成为新的研究热点。TiO<sub>2</sub> 涂层光催化剂作为一种高级氧化技术, 具有广阔的前景, 它与生物法和其他化学氧化法相比, 具

收稿日期: 2011-12-29; 修回日期: 2012-04-25

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (B200902)

作者简介: 孙胜敏, 讲师, 研究方向为功能材料的制备与应用, 电子信箱: xdoubao@163.com

有以下显著优势:(1) 以太阳光为最终要求的辐射能源,把太阳能转化为化学能加以利用,因此大大降低了处理成本,是一种节能技术;(2) 光激发空穴产生的 $\cdot\text{OH}$ 是强氧化自由基,可以在较短的时间内成功地分解水中的包括难降解有机物在内的大多数有机物,还具有将水中微量有机物分解的作用,因此光激发空穴是一种具有普遍实用性的高效处理技术;(3)  $\text{TiO}_2$  涂层光催化剂具有高稳定性、耐光腐蚀、无毒等特点,在处理过程中不产生二次污染,并能回收再利用,从物质循环的角度看,有机污染物能被彻底降解无机化,因此 $\text{TiO}_2$  涂层光催化剂的应用是一种洁净的处理技术;(4) 对环境要求低,对 pH 值、温度等因素没有特别要求;(5) 处理负荷没有限制,既可以处理高浓度废水,也可以处理微污染水源水。因而, $\text{TiO}_2$  涂层光催化剂在空气净化、废水中的有机(无机)污染物的处理、杀菌、水面油污处理、建筑装璜等领域有着广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。本研究中主要利用了微弧氧化(Micro-Arc Oxidation, MAO)法<sup>[2-6]</sup>在多孔钛基体上制备  $\text{TiO}_2$  涂层,并对其进行表征及光催化实验。

## 1 实验部分

### 1.1 多孔钛制备

选用直径  $100\mu\text{m}$  钛珠,以高强石墨为模具材料,模具内壁涂抹 BN 陶瓷层,防止高温烧结时模具与钛珠发生反应。放满与模具内径尺寸相同的钛珠,真空状态( $<10^{-3}\text{MPa}$ ),升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,烧结温度为  $1450^\circ\text{C}$ ,保温 2h 后自然冷却,制得多孔钛基材。

### 1.2 利用微弧氧化法在多孔钛表面制备 $\text{TiO}_2$ 涂层

线切割将真空烧结的多孔钛尺切割为  $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$  块状结构。以切割后的多孔钛为阳极,不锈钢为阴极,电解液质量浓度为  $0.01\text{g}/\text{cm}^3$  的磷酸钠溶液,MAO 的氧化电压为  $400\text{V}$ 、频率为  $600\text{Hz}$ 、占空比 8%,氧化时间 5min,电解液温度控制在  $40^\circ\text{C}$  以内,制备多孔钛 MAO 涂层。

### 1.3 $\text{TiO}_2$ 涂层的表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200, FEI Co., 美国)观察样品的形貌特征;用 MSALXD2 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶型结构;采用 HR800 光谱仪(Jobin Yvon 公司,法国)进行激光拉曼光谱测量。

### 1.4 催化活性实验

以  $100\text{mL}$ 、 $30\text{mg}/\text{L}$  罗丹明 B 溶液为反应底物,以平板钛 MAO 涂层和多孔钛 MAO 涂层为光催化剂,将溶液在  $510\text{nm}$  的紫外灯照射下超声分散,使染料在涂层上吸附与脱附达到平衡。间隔  $15\text{min}$  取一个样,每次取样  $10\text{mL}$ ,以  $5000\text{r}/\text{min}$  离心分离  $10\text{min}$ ,取上清液,用紫外可见分光仪测定溶液吸光度,用吸光度来检测(Ti 基体的衍射峰)罗丹明 B 浓度变化。遵循朗伯-比尔定律,在一定范围内罗丹明 B 溶液浓度和吸光度成正比,所以可以通过计算溶液中罗丹明的浓度来表征其降解效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 涂层 XRD 和 Raman 分析

图 1 为 MAO 涂层的 XRD 图,从图中可以看到涂层的衍射峰主要为 Ti 和锐钛矿衍射峰, Ti 的衍射峰主要来自于 Ti 基体,锐钛矿应该是涂层中的主要物相。从图 2 中可以看到,  $398$ 、 $512$ 、 $642\text{cm}^{-1}$  对应的为锐钛矿中 Ti-O 标准峰,这也可以得出结论:MAO 涂层中的物相应为锐钛矿相,无其他晶体结构的  $\text{TiO}_2$ 。一般来说,锐钛矿要比其他晶体结构的  $\text{TiO}_2$  具有更好的光催化性能。

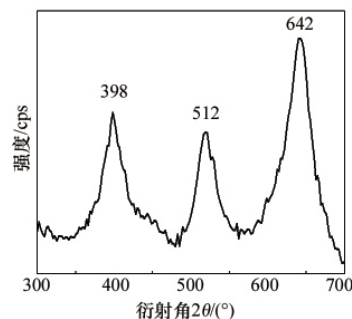


图 1 微弧氧化涂层的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the MAO coating

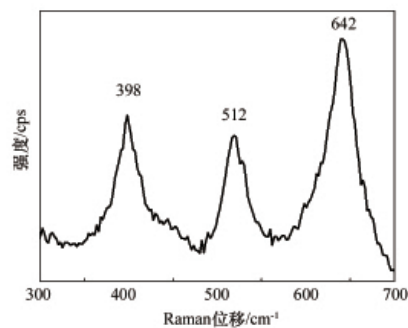


图 2 微弧氧化涂层的 Raman 图谱

Fig. 2 Raman spectrum of the MAO coating

### 2.2 $\text{TiO}_2$ 涂层 SEM 分析

图 3 为 MAO 涂层的 SEM 图,图 3(a)为低倍图谱,可以看到涂层表面形成了典型的 MAO 涂层的微孔结构,从高倍图 3(b)可看到,MAO 涂层的微孔直径在  $1\text{--}2\mu\text{m}$ 。这种微孔

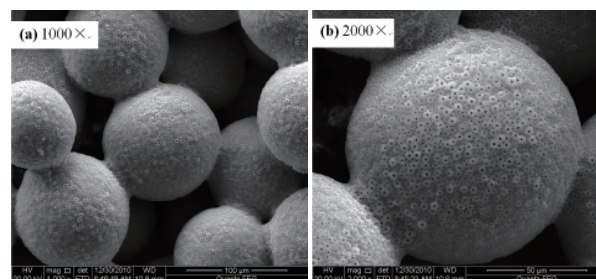


图 3  $100\mu\text{m}$  多孔钛 MAO 涂层 SEM 图谱

Fig. 3 SEM MAO map of  $100\mu\text{m}$  porous titanium coating

结构极大的增加了 TiO<sub>2</sub> 涂层的比表面积,这有利于 MAO 涂层光催化时更充分的与污染物相接触。

### 2.3 TiO<sub>2</sub> 涂层光催化活性

图 4 为相同表面积的多孔钛 MAO 涂层和平板钛 MAO 涂层在紫外光下催化降解罗丹明 B 的曲线。由图可知,二者都具有较强的催化活性。这主要是因为涂层的主要成分为锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>,它是一种宽禁带 N 型半导体氧化物,其能带结构由低能价带、高能导带和两者之间的禁带组成,当能量大于或等于能隙的光 ( $h\nu \geq E_g$ ) 照射到半导体时,半导体吸收光,产生电子-空穴对,电子-空穴对一般有皮秒级的寿命,足以使光生电子和光生空穴对经由禁带来向溶液或气相的吸附在半导体表面的物种转移电荷,空穴可以夺取半导体表面被吸附物质或溶剂中的电子,使原本不吸收光的物质被活化并被氧化,电子受体通过接受表面的电子而被还原。

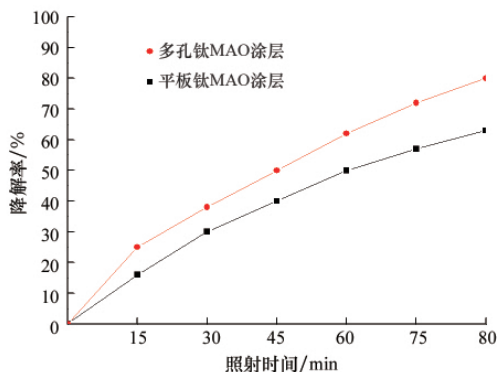
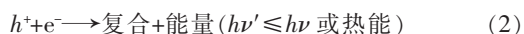
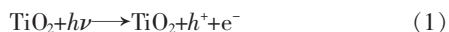


图 4 不同样品随时间对罗丹明 B 的光催化效果

Fig. 4 Photocatalytic effects of samples on Rhodamine B with different time

空气和水溶液中氧气或水分子和光生电子及光生空穴结合产生化学性质极为活泼的自由基基团,主要的自由基和反应历程可由下式表示:



当被波长小于 385nm 的光照射后, TiO<sub>2</sub> 能够被激发产生光生电子-空穴对,激发态的导带电子和价带空穴又能重新合并,使光能以热能或其他形式散发。当 TiO<sub>2</sub> 存在合适的俘获剂或表面缺陷态时,电子和空穴的重新复合得到抑制,在它们复合之前,就会在 TiO<sub>2</sub> 表面发生氧化-还原反应。

而由图 4 可知,多孔钛 MAO 涂层光催化活性明显好于

平板钛 MAO 涂层。经光催化 90min 后,平板钛 MAO 涂层和多孔钛 MAO 涂层降解率分别可达到 63% 和 80%,这主要是因为相同的外观尺寸下,多孔钛 MAO 涂层的比表面积要大于平板钛 MAO 涂层,而且多孔钛 MAO 涂层中的 TiO<sub>2</sub> 含量也要高于平板钛 MAO 涂层,所以多孔钛 MAO 涂层可以更充分与溶液反应,这样可更多的产生化学性质活泼的自由基,增加催化能力。所以外观规格一致的多孔钛 MAO 涂层与平板钛 MAO 涂层相比较,在同样的外界条件下表现出更优良的光催化能力。

### 3 结论

(1) 以多孔钛为基体,利用微弧氧化的方法在其表面合成了 TiO<sub>2</sub> 涂层。XRD 及 Raman 表征显示 TiO<sub>2</sub> 涂层中的物相为锐钛矿相。

(2) 当微弧氧化电压为 400V、频率 600Hz、占空比 8%、时间为 5min 时得到的 TiO<sub>2</sub> 涂层呈现微孔结构。SEM 表征显示微孔尺寸为 1—2μm。

(3) 多孔 TiO<sub>2</sub> MAO 涂层对罗丹明 B 具有明显的光催化活性。经紫外线照射 90min 后,溶液中罗丹明 B 的降解率可达到 80%。

### 参考文献 (References)

- [1] 韩世同, 习海玲, 史瑞雪, 等. 半导体光催化研究进展与展望 [J]. 化学物理学报, 2003, 16(5): 339-349.  
Han Shitong, Xi Hailing, Shi Ruixue, et al. Chinese Journal of Chemical Physics, 2003, 16(5): 339-349.
- [2] Wei D Q, Zhou Y, Jia D C, et al. Effect of applied voltage on the structure of microarc oxidized TiO<sub>2</sub>-based bioceramic film [J]. Mater Chem Phys, 2007, 104(1): 177-182.
- [3] Wang Y M, Guo L X, Ouyang J H, et al. Interface adhesion properties of functional coatings on titanium alloy formed by microarc oxidation method [J]. Appl Surf Sci, 2009, 255(15): 6875-6880.
- [4] Ryu H S, Song W H, Hong S H. Biomimetic apatite induction of P-containing titania formed by micro-arc oxidation before and after hydrothermal treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(9): 1853-1858.
- [5] Wei D Q, Zhou Y, Jia D C, et al. Characteristic and in vitro bioactivity of microarc oxidized TiO<sub>2</sub>-based coating after chemical treatment [J]. Acta Biomater, 2007, 3(5): 817-827.
- [6] Han Y, Chen D H, Sun J F, et al. UV-enhanced bioactivity and cell response of micro-arc oxidized titania coatings [J]. Acta Biomater, 2008, 4(5): 1518-1529.

(责任编辑 岳臣)