微弧氧化 TiO_2 膜层相结构及其对光催化性能的影响

钱超时，李鹏飞，郭锋，尹建代，贾岳
（内蒙古工业大学 材料科学与工程学院，呼和浩特 010051）

[摘 要] 采用微弧氧化技术在 TC4 钛合金表面制备 TiO_2 膜，通过改变正向电压，获得了不同相结构的膜层。通过 XRD 表征 TiO_2 膜层的相结构，SEM 观察分析表面形貌，分光光度计测试膜层对亚甲基蓝的降解能力，分析了相结构对光催化性能的影响。结果表明：TiO_2 膜层中锐钛矿相含量与正向电压的大小有关，当 TiO_2 膜层中锐钛矿相的质量分数为 83.98% 时，光催化 1 h 对亚甲基蓝的降解率可达 31.26%。

[关键词] 钛合金；微弧氧化；TiO_2；相结构；光催化
[中图分类号]TG174.451 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)06-0007-03

Phase Structure of TiO_2 Film by Micro-arc Oxidation and Its Effect on Photocatalysis

QIAN Chao-shi, *LI Peng-fei*, *GUO Feng*, *YIN Jian-dai*, *JIA Yue*
(College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China)

[**Abstract**] Titanium oxide films were prepared by micro-arc oxidation (MAO) on TC4 titanium alloy. The films with different phase structure were obtained by changing the forward voltage. The phase structure, surface topography and photocatalytic ability of titanium oxide films were characterized by X-ray diffraction, SEM and photocatalytic decoloration of methylene blue solution evaluated by visible-infrared spectrometer. The impact of phase structure on photocatalytic performance of titanium oxide films was analyzed. It is found that the relationship between mass fraction content of anatase and anodic voltage. When the mass fraction of anatase is 83.98%, and the photocatalytic degradation of methylene blue solution arrives 31.26% in an hour.

[**Key words**] titanium alloy; MAO; TiO_2; phase structure; photocatalysis

随着可持续发展战略方针的推行实施，环境污染与治理已成为 21 世纪所面临的重大挑战[1]。光催化降解污染物技术具有分解污染物彻底、反应条件温和等特点，因此受到广泛关注[2]。光催化材料 TiO_2 以其氧化性良好、无毒和化学性质稳定等特点，一直处于光催化降解污染物研究的中心领域[3]。由于粉末状 TiO_2 在应用过程中存在分离和回收困难等问题，因此完善催化剂的固定技术并提高其反应能力，成为光催化领域的研究热点[4]。

微弧氧化技术可在钛基金属表面生成多孔 TiO_2 膜，其工艺流程简单，TiO_2 膜的组成结构可通过改变工艺参数进行调节，生成的膜层与基体结合紧密。多孔形貌的 TiO_2 膜易吸附有机分子至膜层表面进行反应，具有较好的光催化效率。

1 实验

1.1 TiO_2 薄膜的制备

试样为尺寸 18 mm×30 mm×1 mm 的 TC4 钛合金薄片，经 240#—1200#水砂纸逐级打磨，清洗去油后，烘干。

用 WHD-30 微弧氧化设备进行微弧氧化，设定负向电压为 100 V，频率 800 Hz，正向电压变化区间为 160～320 V，微弧氧化时间 10 min。电解液为 30 g/L 的 Na_2HPO_4 溶液。

1.2 TiO_2 薄膜表征及光催化性能测试

用理学 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪分析膜层的相结构，管电压 40 kV，管电流 100 mA；用 S3400 型扫描电子显微镜观察膜层的表面形貌。

[收稿日期]2012-07-07；[修回日期]2012-08-30
[基金项目]内蒙古自治区自然科学基金项目(2011MS0808)
[作者简介]钱超时(1985—)，女，内蒙古赤峰人，硕士生，主攻材料表面技术。
[通信作者]李鹏飞(1954—)，男，内蒙古武川人，教授，硕士生导师，主要研究方向为表面处理技术。

在光催化反应容器中装入 5 mg/L 的亚甲基蓝水溶液作为模拟废水,将试样浸入该水溶液中,用主波长为 254 nm 的紫外灯照射,进行光催化反应。用 722 型分光光度计测量反应前及反应 1 h 后,亚甲基蓝水溶液的吸光度变化,以降解率 η 表征 TiO_2 薄膜的光催化性能。降解率 η 按下式计算:

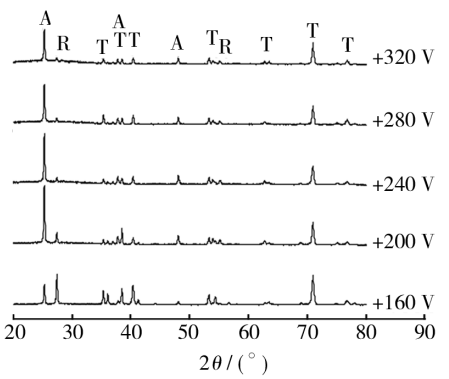
$$\eta=(A_0-A_1)/A_0\times100\%$$

式中:A_0 和 A_1 分别为反应前、后,亚甲基蓝水溶液的吸光度。

2　结果及讨论

2.1　TiO_2 薄膜的相结构

在不同正向电压下所得 TiO_2 薄膜样品的 XRD 谱如图 1 所示,由锐钛矿相的最强衍射峰强度(I_A)和金红石相的最强衍射峰强度(I_R)可计算这两相的相对含量[5]。由图 1 可知,随着正向电压的增大,金红石相衍射峰强度先降低,后略有增加,由此可知,TiO_2 膜层中金红石相的含量先减少,后增加。



A—锐钛矿相; R—金红石相; T—Ti

图 1　不同正向电压下所得 TiO_2 膜层的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO_2 film in different anodic voltage

究其原因,可能在于膜层生长过程中,初始氧化膜的厚度不同。微弧氧化的初始阶段,样品表面先形成一层 TiO_x 介电膜,在外加电压的作用下,TiO_x 转变为晶态的 TiO_2,形成最初的氧化膜。正向电压越高,形成的氧化膜越厚。氧化膜形成后,微弧氧化电源输出的绝大部分电压都加在这层氧化膜上,使生成的 TiO_2 氧化膜被击穿,并产生等离子体放电,基体表面物质熔覆,形成具有陶瓷结构的氧化膜[6]。

表 1 所示为不同正向电压下所得 TiO_2 膜层的厚度,可见随着正向电压的增加,膜厚不断增加。在正向电压较低时,形成的初始氧化膜较薄,较薄的 TiO_2 氧化膜在电击穿能量作用下更容易转化为金红石相 TiO_2,因而形成的膜层中金红石相含量较高;随着正向电压的增加,生成的初始氧化膜增厚,金红石相转变的发生开始变得困难,造成膜层中金红石相含量下降;当电压继续增加,电击穿能量增大使反应温度增高,膜层中锐钛矿相更容易转变为金红石相,从而使金红石相含量升高。

表 1　不同正向电压下所得 TiO_2 膜层的厚度

Tab. 1 The hardness of TiO_2 film in different anodic voltage

正向电压/V	160	200	240	280	320
膜厚/μm	7	16	17	19	21

图 2 为 160 V 和 320 V 电压下制备的 TiO_2 膜层的 XRD 图谱对比。其中,160 V 制备的 TiO_2 膜层中,金红石相的质量分数为 64.58%,320 V 制备的 TiO_2 膜层中则为 20.77%。160 V 制备的样品中,基底 Ti 的相对衍射强度很高,表明 TiO_2 膜层很薄。在成膜的初始阶段,因正向电压较低,形成的氧化膜较薄,发生电击穿时,电击穿能量将氧化膜中的 TiO_x 以及锐钛矿相 TiO_2 转化为金红石相 TiO_2。320 V 制备的样品中,由于电压较高,在初始阶段就生成了较厚的 TiO_x 膜,电击穿能量不足以使 TiO_x 晶化,也不足以使锐钛矿相 TiO_2 向金红石相 TiO_2 转变,因此膜层中的金红石相含量较低。320 V 样品的 XRD 图谱中,在 TiO_2 特征谱线处可见漫散射峰,推断膜层中含有一部分未发生晶化的 TiO_2。可见通过调节微弧氧化电参数,能获得具有不同相结构的 TiO_2 膜层。

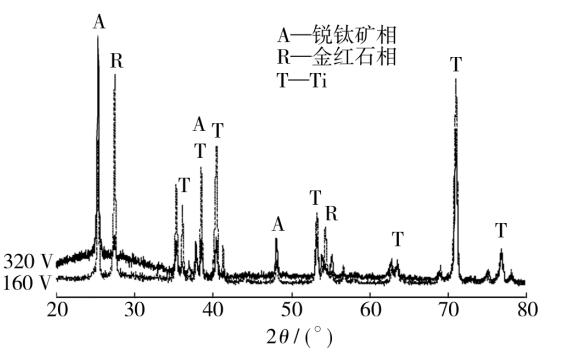


图 2　160 V 和 320 V 所得 TiO_2 膜层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 film in 160 V and 320 V

2.2　相结构对光催化性能的影响

混晶结构的 TiO_2 具有比单一锐钛矿相 TiO_2 更高的光催化活性,当锐钛矿相/金红石相比例恰当时,混晶 TiO_2 具有较高的光催化活性[7]。

图 3 为 TiO_2 膜层锐钛矿相含量与其对亚甲基蓝降解率的关系图。由图 3 可知,降解率随微弧氧化正向电压的升高而增大,当正向电压为 240 V 时,降解率达到最大;继续增加正向电压,降解率反而开始降低。

随着微弧氧化正向电压的升高,TiO_2 膜层中锐钛矿相的含量逐渐增大,当电压升高至 240 V 时,锐钛矿

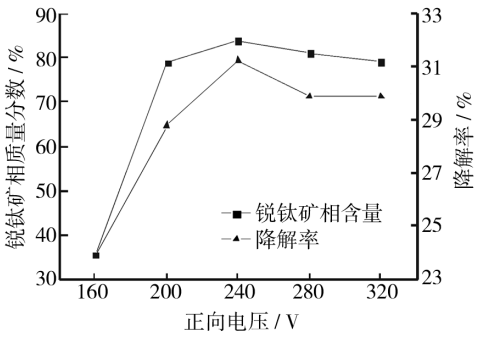


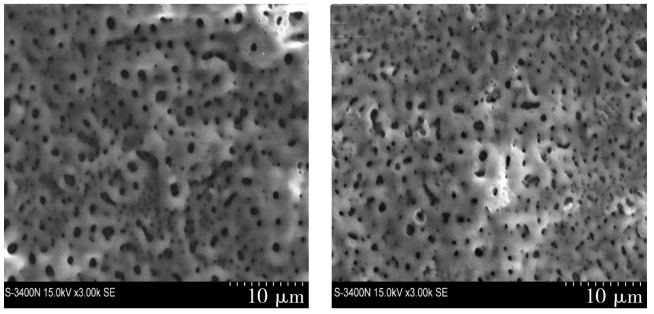
图 3　锐钛矿相含量与降解率的关系

Fig. 3 Relation between content of anatase and degradation ratio

相与金红石相紧密结合,形成混晶结构,光照产生的电子和空穴在势能梯度的推动下发生分离,空穴富集于金红石相,而电子则富集于锐钛矿相,从而使电子与空穴复合几率降低,光催化效率得到提高[8]。但随着电压的进一步升高,金红石相含量继续增加,锐钛矿相表面的活性位减少,有机物在 TiO_2 表面的吸附能力降低,使得光催化能力降低。所以微弧氧化处理正向电压为 240 V,TiO_2 膜层锐钛矿相质量分数达到 83.98% 时,降解率最高,为 31.26%。

2.3　TiO_2 膜层表面形貌对比

图 4 为正向电压 240 V 和 200 V 条件下所得 TiO_2 膜层的表面形貌,根据前述分析,前者的光催化性能比后者好。对比可见,具有较好光催化性能的 TiO_2 膜层的表面较为平坦,孔隙分布均匀,孔洞直径略大,孔洞周围呈火山口状突起,这样的表面形貌更有利于吸附有机物至膜层表面进行反应。



a　240 V　　b　200 V

图 4　TiO_2 膜层表面形貌

Fig. 4 Surface topography of TiO_2 film

3　结论

1)改变微弧氧化正向电压,可得到锐钛矿相含量不同的 TiO_2 薄膜。

2)TiO_2 薄膜表面形貌较为平坦,且孔隙分布均匀时,光催化性能较好。

3)TiO_2 薄膜的光催化效率随锐钛矿相含量的变化而变化,锐钛矿相质量分数为 83.98% 时,光催化 1 h 对亚甲基蓝水溶液的降解率可达 31.26%。

[参 考 文 献]

[1]　徐作涛,杨莉,李薛君. 光催化法处理灌渠废水和荧光废水[J]. 装备环境工程,2008,5(3):81—85.

[2]　MUGGLI D S, DING L F. Photocatalytic Performance of Sulfated TiO_2 and Degussa P-25 TiO_2 during Oxidation of Organics[J]. Applied Catalysis, 2001, 32(3): 181—194.

[3]　高濂,郑珊,张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002:12—15.

[4]　刘建平,旷亚非. 微弧氧化技术及其发展[J]. 材料导报,1998,12(5):27—29.

[5]　SPURR R A, MYERS H. Quantitative Analysis of Anatase-rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(5): 760—762.

[6]　陈宁,赵晴,章志友. 交流脉冲参数对 TC4 钛合金微弧氧化陶瓷膜的影响[J]. 表面技术,2007,36(3):43—45.

[7]　张慧,王洪涛,金凤,等. 混晶纳米 TiO_2 光催化性能及混晶相间的机理研究[J]. 阜阳师范学院学报,2011,28(1):53—56.

[8]　FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37—38.