

悬浮液等离子喷涂高效制备 TiO_2 涂层 及其光催化性能

崔赛楠^{1,2}, 范秀娟^{2*}, 尹辉俊^{1*}, 李双建², 张小峰²,
何春艳^{2,3}, 宋琛², 邓春明², 毛杰²

(1. 广西科技大学 机械与汽车工程学院, 广西 柳州 200240; 2. 广东省科学院新材料研究所
a. 现代材料表面工程技术国家工程实验室 b. 广东省现代表面工程技术重点实验室,
广州 510650; 3. 广东工业大学, 广州 510006)

摘要: **目的** 解决 TiO_2 粉末催化剂在污水净化过程中易沉降和难回收问题, 同时提高 TiO_2 在可见光条件下降解有机污染物的速率。**方法** 采用悬浮液等离子喷涂 (SPS) 技术, 以 H_2 为辅助气体制备 TiO_2 涂层, 借助 H_2 将高温等离子体焰流中熔融态 TiO_2 中的 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+} 。通过场发射扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱光谱仪、紫外-可见光谱仪等对 TiO_2 粉末以及所制备涂层的结构形貌、物相组成、元素价态、光学特性进行分析。以亚甲基蓝为目标污染物, 使用光化学反应仪测试粉末和涂层的光催化性能。**结果** TiO_2 涂层表面呈现由熔融和半熔融颗粒组成的“喀斯特”微观形貌, 表面粗糙度为 $2.94\ \mu\text{m}$, 孔隙率为 10.2%。 TiO_2 粉末物相为锐钛矿, 涂层物相由锐钛矿、金红石相及 TiO_{2-x} 相组成。 TiO_2 涂层中 Ti^{3+} 的存在使其带隙减小 0.6 eV。在紫外光条件下, TiO_2 粉末的催化速率为 0.003 48, 而涂层的催化速率为 0.003 45。在可见光条件下, 粉末的催化速率与亚甲基蓝的光解速率相近, 涂层的催化速率是 0.003 07。**结论** 通过 SPS 技术成功制备了 TiO_2 光催化涂层, 其在可见光条件下的催化性能较粉末有显著提升。

关键词: 悬浮液等离子喷涂; TiO_2 涂层; 微观结构; 物相组成; 带隙; 光催化性能

中图分类号: TG174.442 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)01-0209-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.01.020

High Efficiency Preparation TiO_2 Coatings by Suspension Plasma Spraying and Photocatalytic Performance

CUI Sainan^{1,2}, FAN Xiujuan^{2*}, YIN Huijun^{1*}, LI Shuanjian², ZHANG Xiaofeng²,
HE Chunyan^{2,3}, SONG Chen², DENG Chunming², MAO Jie²

(1. Guangxi University of Science and Technology, Institute of Mechanical and Automotive Engineering, Guangxi Liuzhou 200240, China; 2. a. Guangdong Academy of Sciences, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, b. The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China; 3. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT: The purpose of the research was to ensure the original photocatalytic efficiency of TiO_2 powder, solved the

收稿日期: 2022-11-10; 修订日期: 2023-04-14

Received: 2022-11-10; Revised: 2023-04-14

引文格式: 崔赛楠, 范秀娟, 尹辉俊, 等. 悬浮液等离子喷涂高效制备 TiO_2 涂层及其光催化性能[J]. 表面技术, 2024, 53(1): 209-219.
CUI Sainan, FAN Xiujuan, YIN Huijun, et al. High Efficiency Preparation TiO_2 Coatings by Suspension Plasma Spraying and Photocatalytic Performance[J]. Surface Technology, 2024, 53(1): 209-219.

*通信作者 (Corresponding author)

problems of easy sedimentation, difficult recovery and inconvenient use in flowing water area of powdered catalyst in the process of water treatment catalysis, then improved the absorption capacity of TiO_2 to visible light through the preparation of coating. However, the dense TiO_2 coating had small catalytic surface area, and then the photocatalytic effect would become worse. In addition, the TiO_2 had a large band width (3.2 eV), which made it unable to use visible light for catalytic degradation of pollutants. In order to solve the above problems, TiO_2 needed to be modified to reduce its band gap width and build a coating structure with large catalytic surface area and porosity.

In this paper, the TiO_2 powder was prepared into coatings by suspension plasma spraying (SPS) equipment, which was a combination of self-made suspension system and plasma spraying system (GTV CL, WI-091). A certain amount of TiO_2 powder with an average particle size of 15nm was added into the deionized water to prepare TiO suspension with a solid content of about 12%. At the same time, the PAA dispersant was added to make the TiO_2 powder better dispersed in deionized water. During the spraying process, the TiO_2 suspension stably injected into the plasma through the self-made suspension system which integrated the functions of constant temperature, magnetic stirring and ultrasonic vibration. This self-made suspension feeding equipment system was a new type of multi-functional then ensured the uniformity and stability of TiO_2 suspension. The injected TiO_2 suspension interacted with the plasma flame flow (Ar-H_2), the TiO_2 coating was finally deposited on the surface of the aluminum matrix. The microstructure, phase composition and optical properties of TiO_2 powder and TiO_2 coating were analyzed by field emission scanning electron microscope, X-ray diffractometer, X-ray photoelectron spectroscopy, ultraviolet visible spectroscopy and other characterization equipment. With methylene blue as the target pollutant, the catalytic degradation performance of powder and coating under ultraviolet light and visible light was tested by photochemical reaction instrument, and the degradation results were fitted by the first-order kinetic equation.

The results show that the TiO_2 coating shows a "Karst Landform" morphology composed of molten and semi-molten particles, with the surface roughness of 2.94 μm and porosity of 10.2%. The morphology of the TiO_2 coating will offer the large catalytic surface area. The TiO_2 powder phase is pure anatase, the coating phase is composed of anatase, rutile phase and TiO_{2-x} phase. The presence of Ti^{3+} in the TiO_2 coating reduces the band gap by 0.6 eV, which enables TiO_2 to better absorb visible light. As a result, under UV conditions, the catalytic rate of TiO_2 powder is 0.003 48, while that of coating is 0.003 45. Under visible light, the catalytic rate of powder is similar to the photolysis rate of methylene blue, and the catalytic rate of coating is 0.00307. The TiO_2 photocatalytic coating is successfully and efficiently prepared by SPS technology and the catalytic performance of TiO_2 is significantly improved compared with powder under visible light.

KEY WORDS: suspension plasma spraying; TiO_2 coating, microstructure; phase composition; band gap, photocatalytic performance

根据相关调查,我国 75%以上的饮用水都存在着严重污染,其中大约有 1.6 亿人口的饮用水中含有有机污染物^[1],许多技术(活性炭吸附法^[2]、生物降解法^[3]、(光)催化反应法^[4]等)被用来处理有污染的水质。其中,以太阳光为能源分解和去除有机污染物的光催化法,因具有清洁、安全、高效等优点,而受到广泛关注^[5]。光催化法所涉及的催化剂材料中, TiO_2 因其成本低、环境友好成为研究热点^[6]。 TiO_2 粉体具有较高的催化比表面积,但粉末催化剂在实际应用时会存在沉降与难回收等问题^[7]。此外,未经改性的 TiO_2 因带隙(3.2 eV)较大,不能有效利用太阳光的可见光部分进行催化降解,这极大限制了其应用^[8]。为此,将 TiO_2 粉体制备成涂层,同时对其改性,是一种解决上述问题的可行方案。

目前,存在许多制备 TiO_2 涂层的方法,如溶胶-凝胶法^[9]、电泳沉积技术^[10]、物理或化学气相沉积^[11-12]、热喷涂技术^[13]。不同的制备方法会影响 TiO_2

涂层的催化表面积、孔隙率、物相组成等,从而会对光催化分解污染物的效率造成一定影响^[13-15]。其中,等离子喷涂技术可以快速、高效、大面积地制备多孔且力学性能良好的 TiO_2 涂层,保证涂层催化的表面积、孔隙率以及使用寿命^[16-18]。然而,在传统的等离子喷涂沉积涂层过程中,由于等离子焰流温度较高, TiO_2 粉末颗粒在与焰流相互作用过程中,会造成 TiO_2 中绝大多数的锐钛矿相转化为金红石相,最终形成以金红石相为主($\geq 85\%$)的 TiO_2 涂层,这将减弱涂层的光催化性能^[19]。诸多的研究表明,锐钛矿/金红石混合晶型涂层比单一晶体结构的涂层有更好的光催化活性^[20-22]。冯威等^[23]采用凝胶法制备了锐钛矿/金红石混合晶型 TiO_2 涂层,当锐钛矿的质量分数为 40%时,光催化性能达到最优。查凤娟等^[24]用一步水热法在较低温度(180 $^{\circ}\text{C}$)下制备了一维纳米 TiO_2 材料,发现当锐钛矿相 TiO_2 质量分数为 33%时,该光催化剂的降解性能最好。因此,为保证涂层中具有一定的

锐钛矿含量, 以 TiO₂ 粉末的悬浮液为原材料, 采用悬浮液等离子喷涂 (SPS) 的方法来制备 TiO₂ 涂层^[25]。在液料喷涂过程中, 悬浮液中溶剂的蒸发可有效减缓粉末 TiO₂ 在高温下由锐钛矿到金红石的相变^[26-27]。同时, SPS 在以纳米颗粒为原料时, 可制备含有细小纳米颗粒和亚微米颗粒的多孔、功能性涂层^[28-29]。

通过金属掺杂改性 TiO₂, 提高其光催化性能, 目前受到广泛的研究与关注^[30]。其中, Ti³⁺ 自掺杂的 TiO₂ 是提高可见光光响应的有效方法^[31]。目前, 大多数制备 Ti³⁺ 自掺杂 TiO₂ 的方法都基于“还原法”, 其通过在真空或强还原气氛 (如 H₂、CO) 中加热 TiO₂。Li 等^[32]用 NaBH₄ 退火制备了自掺杂 TiO₂ 光阳极, 使 TiO₂ 光阳极的光吸收范围扩大。Li 等^[33]将 Ti⁴⁺ 还原为 Ti³⁺, 证明了 Ti³⁺ 和氧空位的存在, 使 TiO₂ 的可见光吸收能力得到明显改善, 从而光催化活性得到提高。Hu 等^[34]通过一步气相供液气溶胶火焰合成工艺 (VAFS) 制备了 Ti³⁺ 自掺杂二氧化钛, 所得 TiO₂ 在可见光照射下的光电流密度和对 MB 的分解速率明显增强。不过上述方法在实际应用中会存在一些局限性, 如反应步骤多、条件苛刻、反应时间长等。

基于上述对 TiO₂ 光催化方面的研究, 本研究拟采用 SPS 技术制备多孔、催化表面积大的 TiO₂ 涂层, 以期通过悬浮液的液体蒸发有效减轻 TiO₂ 粉末在高温下的相变, 并通过含有氢气的高温焰流对 TiO₂ 进行改性来提高 TiO₂ 的催化性能。

1 试验

1.1 涂层制备

采用尺寸为 25 mm×25 mm×2 mm 的铝片作为基体。在喷涂前, 用 46# 刚玉砂对基体进行喷砂处理, 用酒精进行超声波清洗, 并用压缩空气吹干后备用。所用 TiO₂ 粉末 (南京埃普瑞纳米材料有限公司) 的平均粒径为 $d_{50}=15$ nm, 其中锐钛矿的质量分数为 99.5%。喷涂用悬浮液是将该粉末置于去离子水中, 同时加入 1% PAA 分散剂 (分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 形成固含量为 20% 的悬浮液。

采用内径为 6 mm 的 F4 等离子喷枪 (GTV CL, WI-091) 进行悬浮液等离子喷涂, 使用自制的恒温磁力搅拌超声震动一体机对悬浮液进行实时分散搅拌, 保障了悬浮液在 SPS 喷涂过程中良好的流动性和稳定性 (如图 1 所示)。采用蠕动泵将 TiO₂ 悬浮液从直径为 0.3 mm 的注射口泵出, 以 30 mL/min 的速率进入等离子体流中。喷涂过程中主气为 Ar₂, 辅气为 H₂, 喷枪的移动速度为 1 000 mm/s, 具体喷涂参数如表 1 所示。喷涂时, 用空气对基体进行冷却, 可以有利于锐钛矿的保留^[35]。

1.2 粉末及涂层表征

1) 通过探针式三维轮廓仪 (Dektak XT, Bruker,

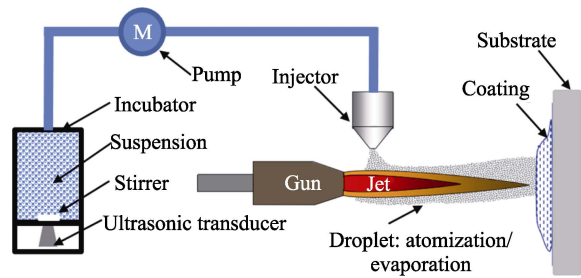


图 1 悬浮液等离子喷涂
Fig.1 Schematic diagram of suspension plasma spraying

表 1 悬浮液等离子喷涂参数
Tab.1 Suspension plasma spraying parameters

Simple	Ar ₂ flow/ (L·min ⁻¹)	H ₂ flow/ (L·min ⁻¹)	Power/ kW	Current/ A	Spraying distance/ mm
TiO ₂ coating	45	9	29	370	50

Germany) 表征试样涂层的表面粗糙度, 同时通过绘制试样表面的 3D 形貌图来直观地反映试样的涂层形貌结构。测试条件: 探针压力为 3 mg, 探针的曲率半径为 2 μm, 探针扫描区域面积为 2 mm×2 mm, 单次扫描时间为 15 s。

2) 采用扫描电子显微镜 (SEM, Nova-Nano-430) 对粉末及喷涂后涂层的微观形貌结构和元素组成进行研究。涂层的孔隙率通过 Image-J 软件对抛光截面的高对比度背散射电子 (BSE) 图像进行分析计算得到。

3) 采用 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical) 分析 TiO₂ 的物相相组成, 测定条件: 单色滤波器, Cu Kα 辐射, 40 kV/30 mA, 扫描范围为 10°~90°, 扫描步长为 0.01°。涂层的相成分通过 JADE6 软件进行分析与标定, 锐钛矿体积分数 C_A 的计算公式^[26]:

$$C_A = \frac{I_A}{I_A + 1.265I_R} \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_A 和 I_R 分别为锐钛矿 (101) 和金红石 (110) 峰的 X 射线强度。

4) 采用 X 射线光电子能谱仪 (Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi) 进行 XPS 分析, 分析元素在 TiO₂ 中的存在形式和化学价态。测定条件: Al Kα 射线, 14.6 kV/16 mA, 用 C 1s 峰 (284.6 eV) 作为基准, 对结合能进行校正。对涂层以及粉末先进行步长为 0.1 eV 的全谱扫描, 再进行各元素的步长为 0.05 eV 的精细谱扫描, 根据结合能的不同可分析元素在材料中的存在形式和化学价态。

5) 采用紫外-可见漫反射仪 (日本-日立-UH4150) 进行 UV-Vis 分析, 对制备的样品进行 200~800 nm 波长范围光吸收能力的检测。利用紫外-可见光漫反射数据, 通过作 Tauc plot 曲线得到 TiO₂ 的带隙数值。吸收系数 α 与带隙 E_g 有关, 其关系符合公式:

$$(\alpha E)^{1/n} = z \times (E - E_g) \quad (2)$$

式中：直接带隙半导体时， $n=0.5$ ，间接带隙半导体时， $n=2$ ； E 是入射光能， $E=h\nu=1240/\lambda$ (λ 为入射波长)； z 为常数^[36]。

以 $h\nu$ 为横坐标， $(\alpha E)^2$ 为纵坐标作图。此外，紫外可见光漫反射光谱所测得的谱图的 Absorbance 一般认为与 α 成正比，不会对 E_g 大小产生影响，故可用测得的 Absorbance 代替 α 来表示纵坐标。以得到图形中的直线部分外推至横坐标轴，交点即为 TiO_2 带隙数值。

1.3 光催化性能评价

在本研究中，采用光化学反应仪（广州星创电子有限公司，XC-BU921-2）作为光催化反应装置，紫外光的光强度为 2 mW/cm^2 ，可见光光强度为 30 mW/cm^2 ，且使用 420 nm 的截止滤光片屏蔽掉其紫外光部分。以亚甲基蓝（MB，天津市北联精细化学品有限公司）溶液模拟被污染的水，采用分光光度计（上海光谱752PC型）测试 MB 溶液的吸光度，以此来评价涂层的光催化活性^[37]。对于涂层，将经过干燥处理的涂层样品放入可以通入循环水的夹套烧杯中，加入 MB 溶液（ 30 mL ， 5 mg/L ），使样品完全浸没在溶液中，将冷却水打开，以消除光照过程中溶液蒸发对实验结果造成的影响。首先，把整体装置在黑暗中静置 1 h ，然后取出适量的 MB 溶液，通过 UV-vis 分光光度计检测溶液在 664 nm 处的吸收值来记录 MB 溶液的浓度，此浓度被确定为暗反应后的浓度 C_0 。将样品放入反应仪，开启紫外光灯/可见光灯，每隔单位取样时间（ 20 min ），取出适量的 MB 溶液记录其浓度为 C_t ，测试完毕将液体倒回烧杯。对于粉末，将一定质量的粉末经机械筛分散在 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 的铝基体上，将其放入反应仪^[27]。采用式（3）计算 MB 溶液的剩余率 P 。

$$P = \frac{C_t}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中： C_0 为溶液暗反应后的浓度； C_t 为 t 时刻的 MB 溶液的浓度。

为了更直观地比较涂层和粉末对 MB 的降解效果，对其降解结果进行了动力学拟合。因为在一定浓度下，有机染料的浓度随时间变化符合 Langmuir-Hinshelwood 一级动力学方程^[38]，即：

$$\frac{-dC_t}{dt} = kC_t \quad (4)$$

对公式（4）两端积分得：

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (5)$$

式中： k 是以光照时间（ t ）、 $\ln(C_0/C_t)$ 为横、纵坐标所拟合出直线的斜率，表示表观速率常数。

1.4 光催化性能稳定性实验评价

为了进一步评价涂层的光催化稳定性，对光催化

性能最佳的材料进行循环稳定性测试。将第一次进行降解 MB 溶液实验的光催化材料，用去离子水和乙醇分别洗涤，去除残留的 MB 溶液。经过烘箱干燥后，放置于紫外灯下进行光照，直到催化剂将染料分子完全降解。然后将上述处理后的光催化材料作为催化剂，继续进行第 2 次降解 MB 溶液实验，如此进行 5 次降解 MB 溶液循环实验。

2 结果和讨论

2.1 涂层的粗糙度和微观结构

涂层微观结构是影响光催化活性的重要参数之一，通过三维轮廓仪绘制的涂层表面 3D 形貌如图 2 所示。该涂层的粗糙度 R_a 为 $(2.09 \pm 0.2) \mu\text{m}$ ，表面呈现凹凸不平的形貌，可提供大的催化表面积。

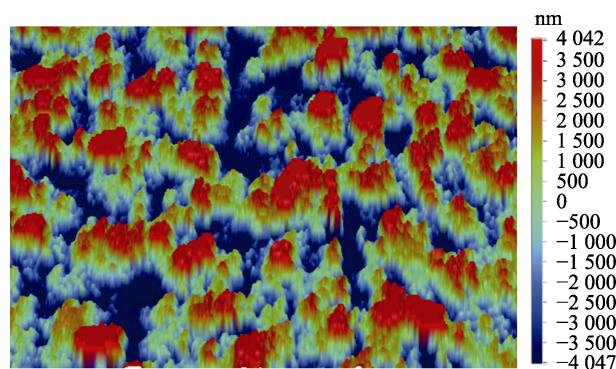


图2 涂层表面 3D 形貌

Fig.2 3D images of the top surfaces of the coating

涂层的表面微观形貌如图 3a 所示，可以看出，涂层表面有不规则的凸起和凹陷部分，这可以通过悬浮液液滴注入等离子体焰流后经历的破碎、蒸发和熔化过程来解释。在这一过程中，一方面悬浮液中的细颗粒由于热泳力^[39]作用，被阻止进入等离子体焰流，它们以低动量、未/半熔融状态沉积到基体，因此呈现聚集起伏状态如图 3a 中 A 部分。另一方面，悬浮液中的大颗粒跟随液滴进入等离子体射流中，形成大的熔融碎片，熔融碎片以高惯性冲击基体，形成熔融区，如图 3a 中 B 部分。聚集区和熔融区交错组合，形成了凹凸不平的“喀斯特”形貌，提供了一个大催化剂反应面积^[40]，将有助于涂层的光催化性能。

从图 3b 中可以清楚看见，涂层表面有大量的黑色小孔洞。这是由于在涂层沉积时，悬浮液中的分散剂分解产生的气体与颗粒发生相互作用^[41]，气体逸出时，在涂层表面产生气孔。涂层的截面形貌如图 3c 所示，可以看出，涂层由熔融和未熔融颗粒的双峰微观结构组成。熔融区呈现为浅灰色区域，多孔区由聚集的未熔化的细颗粒和孔隙组成，可以观察到为深灰色区，通过 Image-J 软件计算，该涂层的孔隙率达 10.2% 左右。大量表面小孔洞以及涂层内部孔隙的存

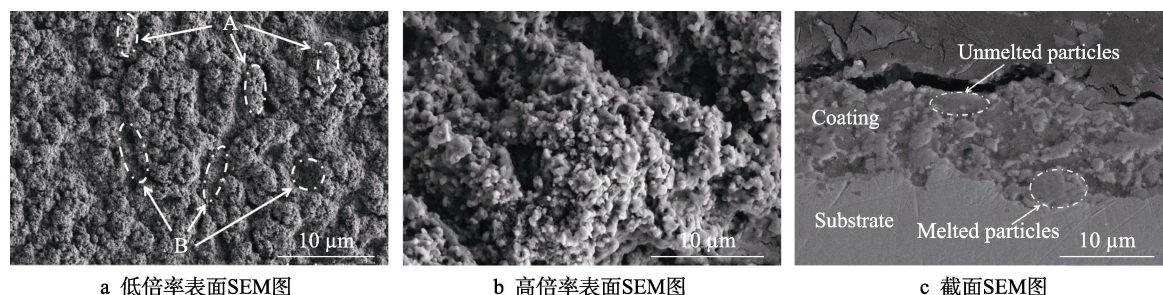


图 3 涂层的 SEM 形貌

Fig.3 SEM image of the coating: a) SEM image of low magnification surface; b) SEM image of high magnification surface; c) cross section SEM figure

在, 提供了更多有效的光催化反应位点。此外, 白色 TiO_2 粉末在喷涂后形成的涂层是灰色的, TiO_2 的颜色变化是其被还原的一个标志, 这将通过 XRD 结果来进行分析。

2.2 XRD 结果分析

从 X 射线衍射图 (图 4) 分析可看出, 粉末仅有锐钛矿相, 而涂层具有更为复杂的晶体结构。涂层包含锐钛矿、金红石、 TiO_{2-x} 体系的不同亚氧化物的峰及基体峰, 基体峰的出现是由于涂层较薄 ($10\ \mu\text{m}$ 左右) 又多孔导致。通过式 (1) 计算得到涂层中锐钛矿的质量分数为 47%, Maryamossadat 等^[42]利用大气等离子喷涂 TiO_2 涂层, 得到锐钛矿的质量分数估计为 1.7%~5%。因此, SPS 技术可以实现锐钛矿/金红石混晶催化剂的制备, 这将有助于 TiO_2 进行有机物的光催化降解。在制备的涂层中还发现了 TiO_{2-x} 体系的不同亚氧化物 (Ti_3O_5 、 Ti_6O_{11} 等), 所以粉末与涂层除物相组成存在差别外, 在化学组成上也存在差异, 但这一部分是由大量的堆叠衍射峰表征的, 所以通过 XRD 分析来定量鉴定亚氧化物是非常困难的。

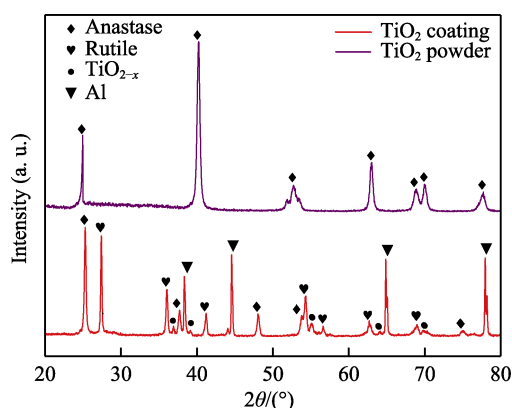


图 4 粉末和涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD spectra of powder and coating

2.3 XPS 结果分析

为了进一步探究涂层与粉末中元素价态和存在形式上的差别, 通过 XPS 对 TiO_2 粉末和涂层的表面元素及其价态进行了表征。粉末和涂层的 XPS 图谱

如图 5 所示, 其中图 5a 为全谱图, 图 5b 比较了粉末与涂层的 Ti 2p 的 XPS 谱图。与粉末相比, 涂层的 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 峰位向较低的结合能方向移动, 表明喷涂后的样品中存在 Ti^{3+} 。为了定量地研究 Ti^{3+} 的含量, 利用 XPS 分峰软件 Avantage 将涂层的 Ti 2p 的 2 个峰 (458.53、464.27 eV) 分为 4 个峰, 分别对应 $\text{Ti}^{4+} 2p_{1/2}$ (464.5 eV)、 $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ (458.5 eV)、 $\text{Ti}^{3+} 2p_{1/2}$ (463.7 eV) 以及 $\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$ (457.9 eV), 如图 5c 所示。对分峰结果进行积分计算, 得到 Ti^{3+} 的相对原子分数为 35%。上述结果表明, 等离子喷涂的确可以让 TiO_2 生成一定含量的 Ti^{3+} 。喷涂前后样品的 O 1s 的 XPS 谱如图 5d 所示, 两者均在 529.45 eV 附近出现比较强的峰值, 对应 Ti—O—Ti 的特征值。经等离子喷涂后, 另一个峰位 (531.9 eV) 强度明显增加, 这归因于 TiO_2 涂层表面羟基基团 (—OH) 的形成。图 5e 给出了涂层的 O 1s 分峰结果, 可以看出, 该 XPS 谱被分为 2 个峰, 对应于 Ti—O—Ti (529.70 eV) 和 Ti—OH (531.75 eV)^[43]。由分峰拟合图谱可知, 经等离子喷涂后的悬浮液, 在形成涂层的同时, 表面的羟基基团逐渐增加。

2.4 光学特性分析

由于光催化活性很大程度上取决于催化剂的光学响应, 因此用紫外-可见光谱仪研究了样品的光学特性, 所得涂层和粉末的紫外-可见吸收光谱如图 6 所示。虽然在紫外光范围内, 粉末吸收强度略高于涂层, 但可见光范围内涂层的吸收强度远高于原始粉末, 即涂层的吸收边向可见光方向大幅移动。在半导体中, 任何吸收边的移动都归因于带隙的变化, 由 XPS 的结果推断, 这可能是 Ti^{3+} 和氧空位出现所致。为了研究涂层带隙的变化, 还获得了 Tauc plot 图, 如图 6b 所示。根据文献[26]可知, TiO_2 锐钛矿为直接带隙半导体, 由于粉末为纯锐钛矿, 所以公式 (2) 中的 n 取 0.5。以 $h\nu$ 为横坐标, $(ah\nu)^2$ 为纵坐标作图。涂层带隙比粉末的小 0.6 eV, 表明 SPS 制备方法可以有效地降低 TiO_2 的带隙。涂层具有高的光吸收效率、小的间接能隙, 理论预测表明, TiO_2 在导带下形成新的亚能级态^[44], 使得带隙有效降低, 这将有助于光催化性能的提升。

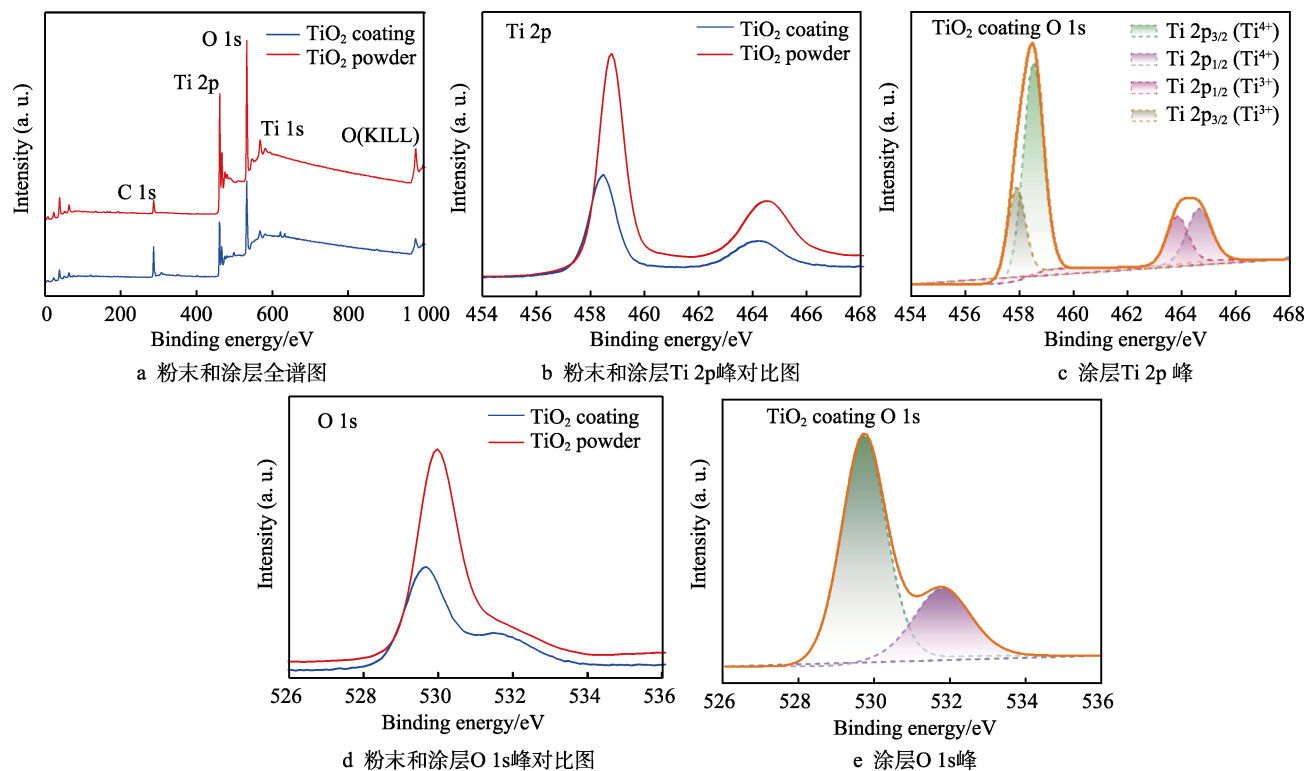


图5 粉末和涂层的XPS图谱

Fig.5 XPS spectra of powder and coating: a) full spectrum of powder and coating; b) comparison of Ti 2p peaks between powder and coating; c) coated Ti 2p peak; d) comparison of O 1s peaks between powder and coating; e) coating O 1s peak

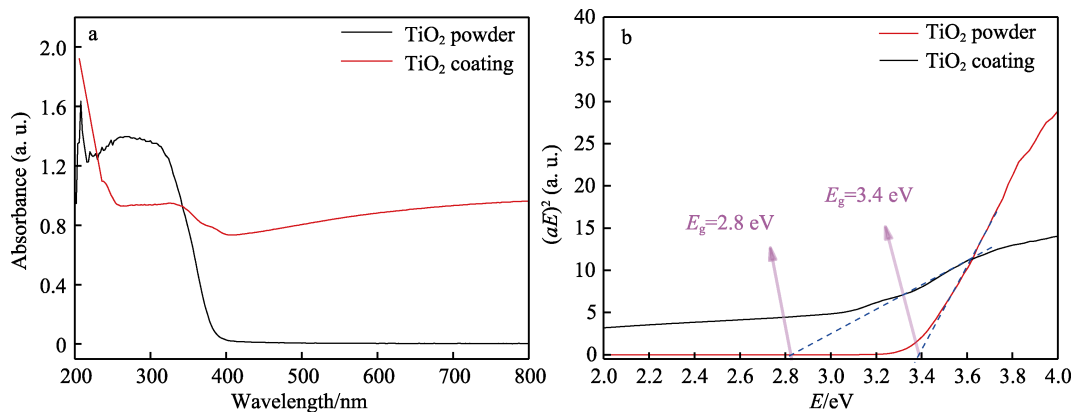


图6 粉末和涂层的紫外-可见光吸收图谱(a)以及粉末和涂层Tauc plot曲线(b)

Fig.6 (a) UV-vis absorption spectra of the coating (b) Tauc plot of powder and coating

2.5 光催化性能

样品的光催化剩余率曲线如图7所示。为保证实验数据的可靠性,以无催化剂组的结果作为评估光照下亚甲基蓝光解速率的基准。在紫外光下的测试结果显示空白组、粉末和涂层的对MB的降解率分别为9.7%、30.7%、33.4%。在可见光激发条件下,空白组、粉末和涂层的降解率分别为4.1%、4.7%、30.4%。在紫外光下涂层的降解率比粉末的低2.7%,可以认为这2组催化效果是相同的。但是在可见光照射下,粉末组和无催化剂组的降解率相近,证明原始粉末不能在可见光下催化降解目标污染物,而涂层的降解率

为30.4%。因此,粉未经SPS制备成涂层后,可以在可见光下进行光催化。

样品的光催化动力学拟合曲线如图8所示。在紫外和可见光条件下,降解MB的结果经Langmuir-Hinshelwood一级动力学方程拟合后,图7的剩余率曲线可转变为图8中的降解动力学拟合直线。所拟合出直线的斜率 k (表观速率常数)值越大,表示对MB的降解效果越好,光催化活性越强。由表2可以看出,在紫外光条件下,2种催化剂的催化效果差别不大,而在可见光条件下,把MB光解的速率考虑在内,粉末几乎不表现催化性能,而涂层的速率达到了0.003 07。Hediyeh等^[45]所做涂层氙灯光的催化速率

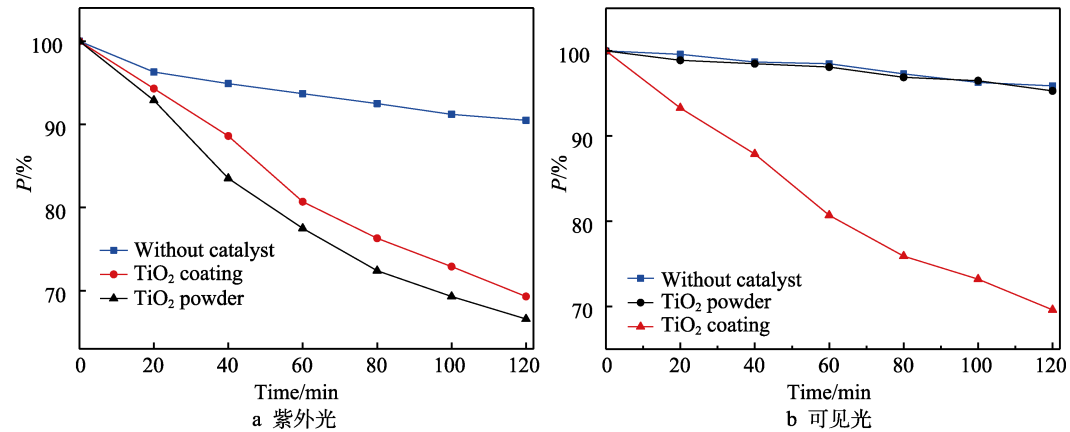


图 7 样品在不同条件下的 MB 剩余率曲线
Fig.7 MB residual ratio curve of samples under different condition: a) UV light; b) visible light

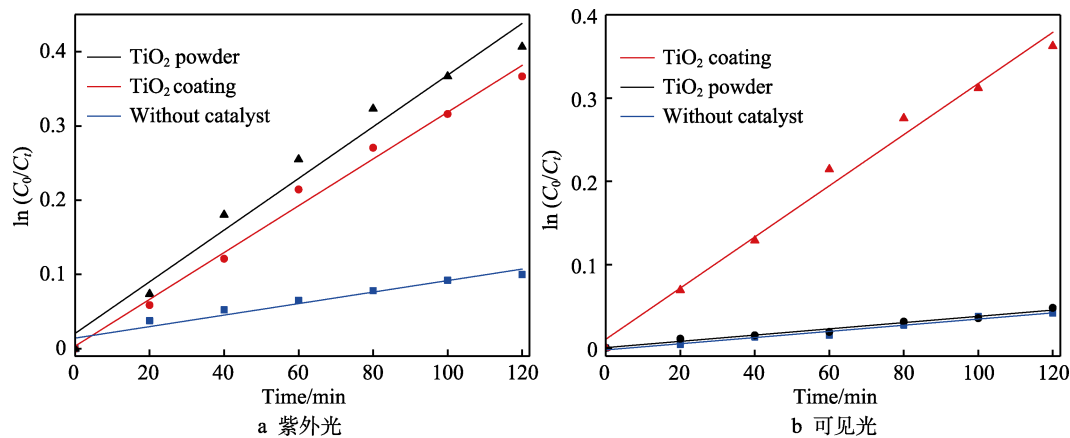


图 8 紫外光和可见光照射下光催化降解 MB 动力学拟合直线
Fig.8 Kinetic fitting line for photocatalytic degradation of MB under UV
(a) and visible light (b) irradiation

表 2 光催化动力学拟合曲线的速率常数及相关系数
Tab.2 Rate constants and correlation coefficients of fitted
curves of photocatalytic kinetics

Simples	Light	Rate constant k/min^{-1}	Catalytic rate constant R^2
Without catalyst	UV	0.000 77	0.933
	Vis	0.000 37	0.970
TiO ₂ powder	UV	0.003 48	0.971
	Vis	0.000 37	0.971
TiO ₂ coating	UV	0.003 45	0.988
	Vis	0.003 07	0.970

为 0.003 8, Zhai 等^[38]所做涂层氙灯光催化速率为 0.004 59, 本文所测得的可见光催化速率 (0.003 07) 在数值微低于上述文献中的结果, 可能是因为在本次测试中使用滤光片将 420 nm 以下的波段屏蔽所致。

在紫外光条件下, 涂层与粉末的催化效果几乎相同, 这说明通过悬浮液等离子喷涂将 TiO₂ 粉末制备成涂层, 在保证催化效果的同时, 解决原有粉末催化剂在水处理催化过程中易沉降、难回收的难题。这一现象出现的原因主要有: 1) TiO₂ 涂层凹凸多孔的表

面形貌、较高的孔隙率了提供充足催化表面积。2) TiO₂ 涂层中保留了 47%左右的锐钛矿, 锐钛矿/金红石混合晶型能够促进光生电子与空穴在两相界面的迁移, 提高其分离率, 相比于单一的晶体结构拥有更好的光催化活性。

在可见光条件下, TiO₂ 涂层的光催化降解率比粉末提升 29.8%, 催化速率是粉末的 7.4 倍。当有大于 TiO₂ 带隙的能量光子进入催化剂后, 光产生的电子-空穴会发生电荷分离, 从而发生光催化反应。其中, 导带的电荷可以扩散到催化剂表面, 价带中的空穴 (H^+) 可以氧化吸附的水或羟基分子, 产生高活性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。在等离子喷涂过程中, 高的喷涂温度伴随着还原性氢气作为二次等离子气体, H_2 与 TiO₂ 相互作用时, 产生氧空位和电子^[46], 其中电子被困在 Ti^{4+} 晶格位中生成 Ti^{3+} 离子, 这与 XPS 的 Ti 2p 分峰拟合结果一致。Ti³⁺ 在 TiO₂ 的导带底部以 $[\text{O}_v\cdot\text{Ti}^{3+}]^+$ 的形式引入了一种新的亚能级态, 这有利于电荷载流子分离^[47], 从而增强了 TiO₂ 可见光下的光催化响应。同时, TiO₂ 中的氧空位通过 H^+ 转移邻近水分子的氧, 使水分子游离并形成羟基, 这与 XPS

的 O 1s 分峰拟合结果吻合。

2.6 涂层光催化稳定性

为了进一步表征涂层的光催化稳定性,按照 1.4 所述方法对 TiO_2 涂层重复进行 5 次循环再利用光催化降解 MB 溶液实验,并对 5 次光催化降解 MB 溶液后催化剂的微观形貌、物相组成、光吸收特性及 Ti 元素的价态进行分析,催化前、紫外光及可见光催化后的涂层被分别命名为 Coating、UV-coating 及 Vis-Coating。

1) 光催化稳定性实验。经过 5 次重复降解 MB 溶液实验,发现样品表现出一定的光催化活性损失,如图 9 所示。紫外光射 120 min 后的降解率减小 4.4%,可见光照射 120 min 后的降解率减小 3.5%。5 次循环实验后,光催化活性损失仅为 4% 左右,表明制备材

料在紫外、可见光条件下均具有较高的光催化稳定性和可重复利用性。

2) 微观形貌。涂层的微观形貌如图 10 所示,涂层催化后的表面形貌如图 10a 所示,与图 3a 相对应。其中, A 为涂层聚集起伏部分、B 为涂层熔融部分。图 10b、c 分别与图 3b、c 相对应,涂层催化后的截面形貌由熔融区以及未熔融区组成。对比图 3 和图 10 可以发现,催化剂催化前后的微观形貌没有明显区别。

3) 物相组成及光吸收特性。涂层的 XRD 结果如图 11a 所示,在 XRD 结果中,锐钛矿的(101)晶型与金红石的(110)晶型峰值有所减弱,这可能是由于涂层在催化后表面存留亚甲基蓝及催化副产物导致。经计算,锐钛矿质量分数在 47% 左右。涂层的光吸收特性结果如图 11b 所示,光吸收强度基本保持一致。

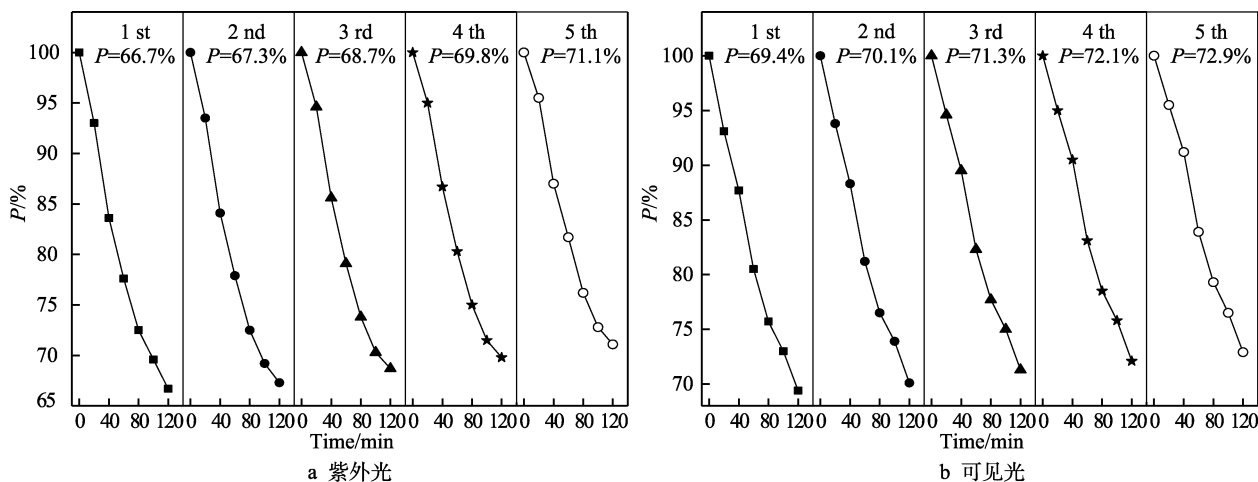
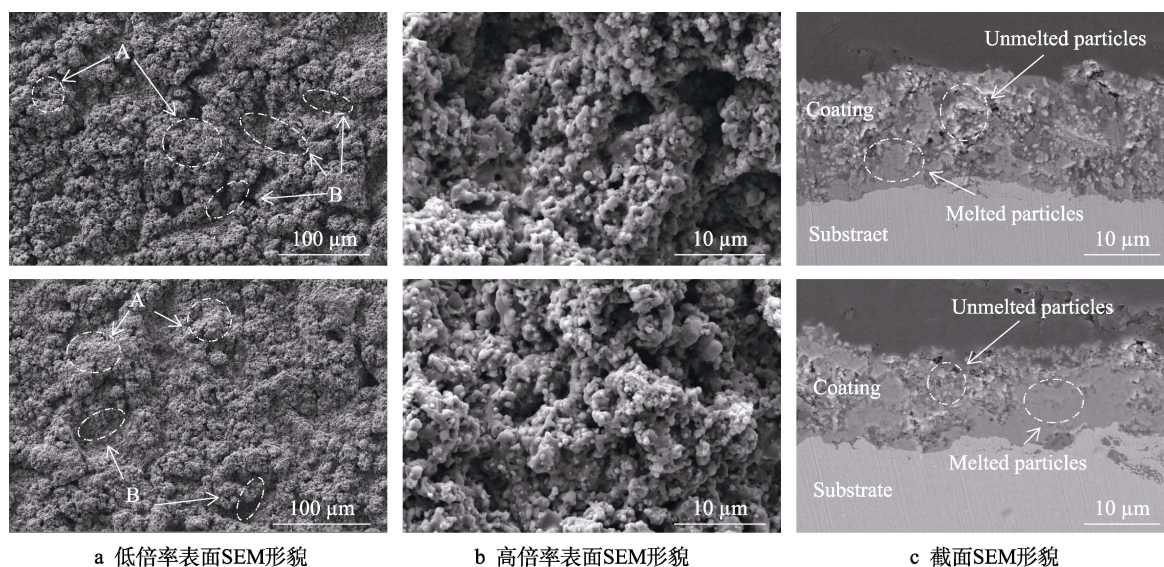


图 9 紫外光和可见光照射下光催化降解 MB 循环实验

Fig.9 Photocatalytic degradation of MB under ultraviolet light (a) and visible light (b) irradiation cycling experiment



a 低倍率表面SEM形貌

b 高倍率表面SEM形貌

c 截面SEM形貌

图 10 经紫外光、可见光光催化后涂层表面、截面 SEM 形貌

Fig.10 surface and cross-sectional SEM images of the coating after UV light and visible light photocatalysis: a) low magnification surface SEM images; b) high magnification surface SEM images; c) cross-sectional SEM images

4) Ti 元素的价态。涂层的 XPS 结果如图 12 所示。其中, 图 12a、d 为涂层催化前后, Ti 2p 与 O 1s 轨道峰的精细谱对比, 各峰值强度有所减弱。进一步对 Ti 2p 轨道峰进行分峰拟合, 如图 12b、c 所示。对分峰结果进行积分计算, 得到紫外可见光催化后涂层

Ti^{3+} 的相对原子分数分别为 33%、36%, 与催化前涂层 Ti^{3+} 的相对含量接近。催化后涂层的 O 1s 分峰结果如图 12e、f 所示, O 1s 轨道峰同样被分为 2 个峰, 对应于 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ (529.7 eV) 和 $\text{Ti}-\text{OH}$ (531.75 eV), 与涂层在催化前的分析结果相同。

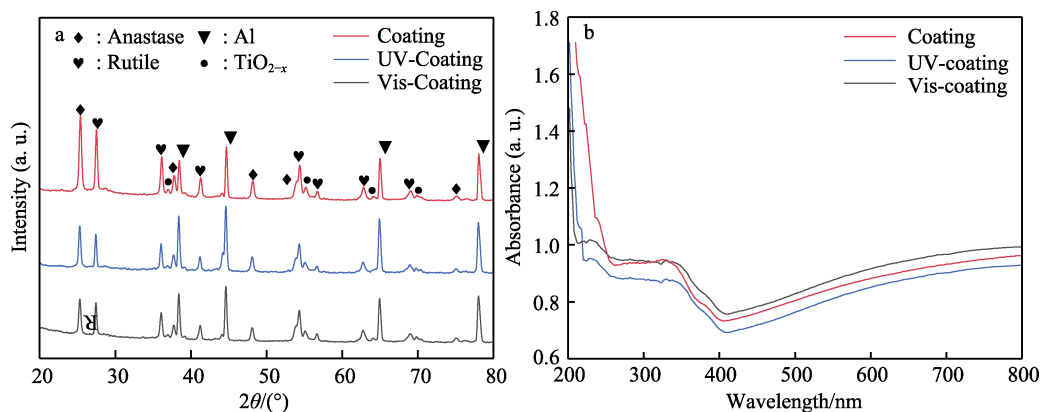


图 11 (a) 涂层的 XRD 图谱和 (b) 涂层的紫外-可见光吸收图谱

Fig.11 (a) XRD spectra of the coating and (b) UV-vis absorption spectra of the coating

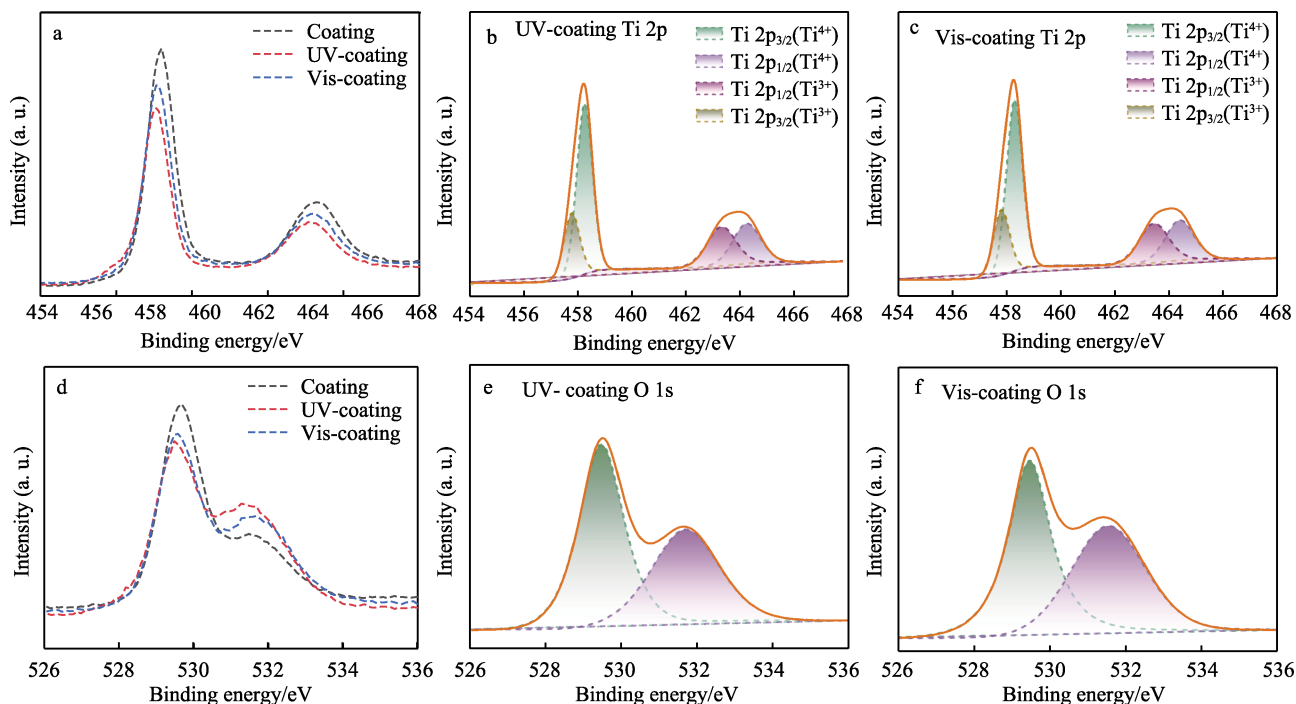


图 12 涂层的 XPS 结果

Fig.12 XPS results of coatings

5 次循环实验后, 光催化活性损失仅为 4% 左右。微观形貌、物相组成、光吸收特性及 Ti 元素的价态, 其结果与催化前的结果基本保持一致, 该方法制备的催化剂稳定可靠。

3 结论

1) 采用悬浮液等离子喷涂技术 (SPS) 制备的 TiO_2 涂层呈现“喀斯特”形貌特征, 具有高的孔隙率

及粗糙度, 同时具有金红石/锐钛矿 (47%) 混晶相的晶体结构, 较 APS 所制备的涂层锐钛矿有较好的保留, 并且可以在紫外光下较好地进行光催化。

2) TiO_2 涂层的可见光催化性能优异, 在喷涂形成过程中, 高的喷涂温度伴随着还原性 H_2 将 TiO_2 还原, 从而实现 Ti^{3+} 自掺杂改性, 从而使带间隙大幅减小, 提高催化剂在可见光下的催化能力。

3) 悬浮液等离子喷涂技术 (SPS) 在高催化性能 TiO_2 涂层的制备上, 具有显著的优势, 可以兼顾到涂

层的制备及性能提升这 2 个方面,具有较高的实际应用价值。

参考文献:

- [1] 周琳, 李勇. 我国的水污染现状与水环境管理策略研究[J]. 环境与发展, 2018, 30(4): 51-52.
- [2] ZHOU L, LI Y. A Study on China's Water Pollution Status and Water Environment Management Strategy[J]. Environment and Development, 2018, 30(4): 51-52.
- [3] CHIKRI R, ELHADIRI N, BENCHANAA M, et al. Efficiency of Sawdust as Low-Cost Adsorbent for Dyes Removal[J]. Journal of Chemistry, 2020, 2020: 8813420.
- [4] PALA Z, SHAW E, MURRAY J W, et al. Suspension High Velocity Oxy-Fuel Spraying of TiO₂: A Quantitative Approach to Phase Composition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(2): 801-810.
- [5] ZHAO H T, CAO P F, LU L, et al. Co-Regulation of Dispersion, Exposure and Defect Sites on CeO₂ (111) Surface for Catalytic Oxidation of Hg⁰[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 126566.
- [6] DU X D, YI X H, WANG P, et al. Robust Photocatalytic Reduction of Cr(VI) on UiO-66-NH₂(Zr/Hf) Metal-Organic Framework Membrane under Sunlight Irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 393-399.
- [7] ZHU C Z, WANG Y T, JIANG Z F, et al. Ultrafine Bi₃TaO₇ Nanodot-Decorated V, N Codoped TiO₂ Nanoblocks for Visible-Light Photocatalytic Activity: Interfacial Effect and Mechanism Insight[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(13): 13011-13021.
- [8] NAKATA K, FUJISHIMA A. TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, 13(3): 169-189.
- [9] KRAKOWIAK R, FRANKOWSKI R, MYLKIE K, et al. Titanium(IV) Oxide Nanoparticles Functionalized with Various *meso*-Porphyrins for Efficient Photocatalytic Degradation of Ibuprofen in UV and Visible Light[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): 108432.
- [10] 'ALIAA RAZALI N, AMIRA OTHMAN S. Sol-Gel Technique in Study of Titanium Dioxide (TiO₂) Photocatalytic Activity—A Short Review[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 66: 4077-4083.
- [11] HAYATI Z, HOOMEHR B, KHALESFI F, et al. Synthesis and Electrophoretic Deposition of TiO₂-SiO₂ Composite Nanoparticles on Stainless Steel Substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 931: 167619.
- [12] JOKANOVIĆ V, BUNDALESKI N, PETROVIĆ B, et al. Detailed Physico-Chemical Characterization of the Multilayered Thin Films Based on Titanium Oxynitride and Copper Doped Titanium Nitride Obtained by Different PVD Techniques[J]. Vacuum, 2022, 195: 110708.
- [13] BIJOU D, WAGNER E, MAUDEZ W, et al. Study of Titanium Amino-Alkoxide Derivatives as TiO₂ Chemical Beam Vapour Deposition Precursor[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 277: 125561.
- [14] CLAUDIU ROATA I, CROITORU C, PASCU A, et al. Photocatalytic Coatings via Thermal Spraying: A Mini-Review[J]. AIMS Materials Science, 2019, 6(3): 335-353.
- [15] 付耀耀, 李华. 利用热喷涂技术制备二氧化钛光催化涂层研究现状与展望[J]. 热喷涂技术, 2019, 11(1): 1-8.
- [16] FU Y Y, LI H. Research Status and Prospect of Thermal Spray Fabrication of Nano-Titania Photocatalytic Coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2019, 11(1): 1-8.
- [17] LIU X Z, WEN K, DENG C M, et al. Nanostructured Photocatalytic TiO₂ Coating Deposited by Suspension Plasma Spraying with Different Injection Positions[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2018, 27(3): 245-254.
- [18] MORAKUL S, OTSUKA Y, OHNUMA K, et al. Enhancement Effect on Antibacterial Property of Gray Titania Coating by Plasma-Sprayed Hydroxyapatite-Amino Acid Complexes during Irradiation with Visible Light[J]. Heliyon, 2019, 5(8): e02207.
- [19] DOSTA S, ROBOTTI M, GARCIA-SEGURA S, et al. Influence of Atmospheric Plasma Spraying on the Solar Photoelectro-Catalytic Properties of TiO₂ Coatings[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 189: 151-159.
- [20] TAKAHASHI Y, SHIBATA Y, MAEDA M, et al. Plasma-Spraying Synthesis of High-Performance Photocatalytic TiO₂ Coatings[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2014, 61: 012039.
- [21] WEN K, LIU M, LIU X Z, et al. Deposition of Photocatalytic TiO₂ Coating by Modifying the Solidification Pathway in Plasma Spraying[J]. Coatings, 2017, 7(10): 169.
- [22] CHETIA L, KALITA D, AHMED G A. Enhanced Photocatalytic Degradation by Diatom Templated Mixed Phase Titania Nanostructure[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 338: 134-145.
- [23] LIU J Q, DAI M J, WU J, et al. Electrochemical Hydrogenation of Mixed-Phase TiO₂ Nanotube Arrays Enables Remarkably Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting Performance[J]. Science Bulletin, 2018, 63(3): 194-202.
- [24] KHATIBNEZHAD H, AMBRIZ-VARGAS F, BEN ETTOUIL F, et al. Role of Phase Content on the Photocatalytic Performance of TiO₂ Coatings Deposited by Suspension Plasma Spray[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(6): 2905-2920.
- [25] 冯威, 李问, 涂佩佩, 等. 热处理对锐钛矿/金红石混晶 TiO₂ 质量分数及光催化性能的影响[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2018, 37(4): 99-103.
- [26] FENG W, LI W, TU P P, et al. Effect of Heat Treatment on Anatase/Rutile Weight Ratio and Photocatalytic Activity of Mixed-Phase TiO₂[J]. Journal of Xihua University (Natural Science Edition), 2018, 37(4): 99-103.
- [27] 查凤娟, 刘庆, 王建友, 等. 一维 TiO₂ 锐钛矿/金红石异相结构的制备及光催化降解甲醛性能[J]. 无机化学学报, 2022, 38(3): 510-518.
- [28] ZHA F J, LIU Q, WANG J Y, et al. One-Dimensional

- TiO₂ Anatase/Rutile Heterophase Junctions: Preparation and Photocatalytic Properties for Degrading Formaldehyde[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2022, 38(3): 510-518.
- [25] TOMA F L, BERGER L M, SHAKHVERDOVA I, et al. Parameters Influencing the Photocatalytic Activity of Suspension-Sprayed TiO₂ Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014, 23(7): 1037-1053.
- [26] VU P, OTTO N, VOGEL A, et al. Efficiently Quantifying the Anatase Content and Investigating Its Effect on the Photocatalytic Activity of Titania Coatings by Suspension Plasma Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 371: 117-123.
- [27] TOMA F L, BERGER L M, JACQUET D, et al. Comparative Study on the Photocatalytic Behaviour of Titanium Oxide Thermal Sprayed Coatings from Powders and Suspensions[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(15): 2150-2156.
- [28] ROBINSON B W, TIGHE C J, GRUAR R I, et al. Suspension Plasma Sprayed Coatings Using Dilute Hydrothermally Produced Titania Feedstocks for Photocatalytic Applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(24): 12680-12689.
- [29] XIE S, SONG C, YU Z, et al. Effect of environmental Pressure on the Microstructure of YSZ Thermal Barrier Coating via Suspension Plasma Spraying[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(1): 535-43.
- [30] 李大玉, 张文韬, 张超. 不同种类金属掺杂改性 TiO₂ 材料光催化性能的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(23): 3900-3907.
- LI D Y, ZHANG W T, ZHANG C. Research Progress in Improving the Photocatalytic Properties of TiO₂ Materials by Doping with Different Metals[J]. Materials Reports, 2019, 33(23): 3900-3907.
- [31] WANG X T, LI Y M, LIU X, et al. Preparation of Ti³⁺ Self-Doped TiO₂ Nanoparticles and Their Visible Light Photocatalytic Activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(3): 389-399.
- [32] LI J W, LIN Y Y, CHEN R, et al. Solar Energy Storage by a Microfluidic All-Vanadium Photoelectrochemical Flow Cell with Self-Doped TiO₂ Photoanode[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 43: 103228.
- [33] LI L, CHEN X H, WANG L, et al. Synthesis of Ti³⁺ Self-Doped Mesoporous TiO₂ Cube with Enhanced Visible-Light Photoactivity by a Simple Reduction Method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845: 156138.
- [34] WEN M C, ZHANG S S, DAI W R, et al. *In Situ* Synthesis of Ti³⁺ Self-Doped Mesoporous TiO₂ as a Durable Photocatalyst for Environmental Remediation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(12): 2095-2102.
- [35] VABEN R, YI Z, KAßNER H, et al. Suspension Plasma Spraying of TiO₂ for the Manufacture of Photovoltaic Cells[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(15): 2146-2149.
- [36] SARAVANAN R, KARTHIKEYAN S, GUPTA V K, et al. Enhanced Photocatalytic Activity of ZnO/CuO Nanocomposite for the Degradation of Textile Dye on Visible Light Illumination[J]. Materials Science and Engineering: C, 2013, 33(1): 91-98.
- [37] SADIA M, NAZ R, KHAN J, et al. Metal Doped Titania Nanoparticles as Efficient Photocatalyst for Dyes Degradation[J]. Journal of King Saud University-Science, 2021, 33(2): 101312.
- [38] ZHAI M J, LIU Y, HUANG J, et al. Efficient Suspension Plasma Spray Fabrication of Black Titanium Dioxide Coatings with Visible Light Absorption Performances[J]. Ceramics International, 2019, 45(1): 930-935.
- [39] PFENDER E, LEE Y C. Particle Dynamics and Particle Heat and Mass Transfer in Thermal Plasmas. Part I. the Motion of a Single Particle without Thermal Effects[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1985, 5(3): 211-237.
- [40] KOZERSKI S, PAWLOWSKI L, JAWORSKI R, et al. *Two Zones Microstructure* of Suspension Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(9/10): 1380-1387.
- [41] PRAVDIC G, GANI M S J. The Formation of Hollow Spherical Ceramic Oxide Particles in a D.C. Plasma[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(13): 3487-3495.
- [42] BOZORGTABAR M, RAHIMIPOUR M, SALEHI M, et al. Structure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(S2): 229-231.
- [43] PAN X Y, XU Y J. Defect-Mediated Growth of Noble-Metal (Ag, Pt, and Pd) Nanoparticles on TiO₂ with Oxygen Vacancies for Photocatalytic Redox Reactions under Visible Light[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(35): 17996-18005.
- [44] FANG W Z, XING M Y, ZHANG J L. A New Approach to Prepare Ti³⁺ Self-Doped TiO₂ via NaBH₄ Reduction and Hydrochloric Acid Treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 160/161: 240-246.
- [45] KHATIBNEZHAD H, AMBRIZ-VARGAS F, BEN ETTOUIL F, et al. An Investigation on the Photocatalytic Activity of Sub-Stoichiometric TiO_{2-x} Coatings Produced by Suspension Plasma Spray[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(1): 544-556.
- [46] AMANO F, NAKATA M, YAMAMOTO A, et al. Rutile Titanium Dioxide Prepared by Hydrogen Reduction of Degussa P25 for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(14): 5693-5699.
- [47] WANG S C, CAI J S, MAO J J, et al. Defective Black Ti³⁺ Self-Doped TiO₂ and Reduced Graphene Oxide Composite Nanoparticles for Boosting Visible-Light Driven Photocatalytic and Photoelectrochemical Activity [J]. Applied Surface Science, 2019, 467/468: 45-55.