等离子喷涂纳米TiO_2涂层及其光催化性能

于庆河 周春根

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100083)

摘 要：原始喷涂粉末经过喷雾干燥法造粒，采用等离子喷涂工艺在普通载玻片上制备了纳米 TiO_2 涂层，并对涂层在 300 ℃，400 ℃，500 ℃进行热处理. 采用 X 射线衍射(XRD)方法对 TiO_2 涂层进行了相结构分析；用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)观察涂层的微观形貌；用压汞方法测量涂层的孔隙率. 结果表明，喷涂后锐钛矿型 TiO_2 含量大约在 30%～50%，粒径 10～30 nm，孔隙率小于 6%，热处理后涂层更致密，孔隙率降低. 喷涂电流为 400 A 且未经过热处理的 TiO_2 涂层具有最佳光催化效果.

关 键 词：等离子喷涂；纳米 TiO_2；光催化；热处理

中图分类号：TG 174.442；TB 383

文献标识码：A **文 章 编 号**：1001-5965(2007)05-0608-05

Plasma spraying of the nano-structured TiO_2 coatings and its photocatalytic properties

Yu Qinghe Zhou Chungen

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The starting nano-TiO_2 feedstock was agglomerated by spray-drying process. Nano-TiO_2 coatings on transparent glasses were prepared by plasma spraying. The coating proceeded heat treatment at 300℃, 400℃ and 500℃ respectively. The phase structure and the morphology of the TiO_2 coatings were characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM) and transmission electron microscope(TEM). The porosity of the TiO_2 coatings was tested by mercury porosimetry method. The result shows that the content of anatase TiO_2 in the sprayed coatings is approximate to 30%～50%, and its grain size is about 10～30 nm. The porosity of the TiO_2 coatings is less than 6%, but has a great influence to the photocatalytic properties. After heat treatment at 300℃, 400℃ and 500℃, the coating becomes denser and has a lower porosity, which leads to a decrease in photocatalytic properties. Sprayed nano-TiO_2 coating obtained without heat treatment at the spraying current of 400 A has the best photocatalytic property.

Key words: plasma spraying; nano-TiO_2; photocatalytic; heat treatment

纳米 TiO_2 是一种 N 型半导体，与其它光催化材料相比具有价廉无毒、催化活性高、氧化能力强、稳定性好等特点，是一种优良的光催化材料，可有效降解多种有机物，在处理室内有机污染气体等方面有广泛的应用. 纳米 TiO_2 有 3 种晶相结构：锐钛矿型，金红石型和板钛矿型. 板钛矿具有斜方晶系结构，在它的晶体结构中有许多缺陷，很少被用作光催化材料；锐钛矿具有四方晶系结构，从热力学角度看处于亚稳状态，在 900 K 锐钛矿向金红石转变；金红石也是四方晶系，但是处于稳定的热力学状态，没有光催化性能[1]. 目前最常见的制备 TiO_2 涂层技术主要有湿法和干法 2 种. 湿法有溶胶凝胶法(sol-gel)[2]，干法主要包括化学气相沉积法(CVD)[3-4]、物理气相沉积法

收稿日期：2006-06-12

基金项目：国家自然科学基金重点资助项目(50436040)

作者简介：于庆河(1981－)，男，山东沂水人，硕士生，yuqinghekevin@mse.buaa.edu.cn.

(PVD)[5]和等离子喷涂法(APS)[6-9]. 与其它方法相比，等离子喷涂方法有许多潜在的优点[10-11]，而且具有较高的光催化性能. 叶复兴等[11]利用等离子喷涂技术制得的涂层中锐钛矿含量不高于 15%，而本实验中锐钛矿含量大约在 30%～50%. 除了从锐钛矿含量和比表面积分析对光催化性能的影响以外，本文还从涂层中孔隙率的角度分析了孔隙率对光催化性能的影响，这方面国内外未见报道.

1　实　验

1.1　原料及涂层制备

原始喷涂粉末为南京海泰纳米材料有限公司生产的型号为 HTTi-01 的纳米 TiO_2 粉末，其中锐钛矿纯度为 99.9%，平均粒径大约 5 nm，比表面积为 120 m^2/g . 为避免喷涂过程中纳米 TiO_2 粉末的挥发和流失，采用喷雾干燥法将纳米 TiO_2 粉团聚成粒径为 50～100 μm 的粉末，喷雾干燥过程不影响材料的纳米特性.

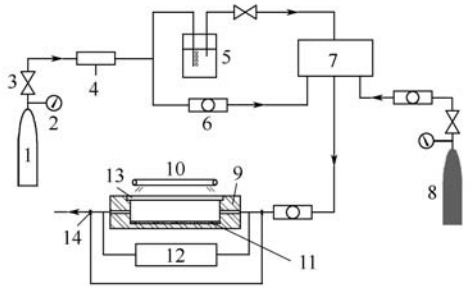
本文采用型号为 GP-80 等离子喷涂设备，操作系统由电源柜、热交换器、控制柜、送粉器及喷枪组成. 本实验所用基体为普通载玻片，规格 1 mm×76 mm×26 mm. 纳米 TiO_2 涂层经过 300 ℃，400 ℃，500 ℃热处理，在不同温度下分别保温 2 h，炉冷. 具体工艺参数见表 1.

表 1　纳米 TiO_2 涂层的喷涂工艺参数

弧电流/A			氩气流量/(L·min^{-1})	氢气流量/(L·min^{-1})	喷涂距离/mm	送粉速率/(g·min^{-1})
300	400	500	60	20	80	15

1.2　光催化性能测量

图 1 是玻璃平板光反应器示意图[12]，整个实验过程如下[13]：①通入压缩混合气体；②在光催化反应器的进出口湿度达到平衡稳定后，通入甲醛气体；③当光催化反应器中甲醛的进出口浓度相等时，打开紫外灯照射，激发光催化反应，光催化降解作用下甲醛出口浓度下降，低于进口浓度；④当进出口甲醛浓度达到稳定状态时，关闭紫外灯和甲醛气瓶，再过 15 min 关闭压缩空气瓶.



1—压缩混合空气；2—压力表；3—阀门；4—过滤器；5—加湿器；6—质量流量控制器；7—混合箱；8—甲醛气瓶；9—不锈钢材料；10—紫外灯；11—负载有 TiO_2 的载玻片；12—气体监测器；13—石英玻璃窗；14—热电偶

图 1　玻璃平板光反应器示意图

光催化降解效率用式(1)计算. 实验中甲醛进口浓度、紫外光强对光催化率有重要的影响[14].

$$\eta = (C_{in} - C_{out})/C_{in} \quad (1)$$

1.3　纳米 TiO_2 涂层显微结构分析

采用日本理学公司的 Rigaku D/max 2200pc X 射线衍射仪(其中 X 射线衍射靶材为铜，电压为 40 kV，电流为 40 mA)，分析纳米 TiO_2 涂层的相组成，通过衍射结果，锐钛矿型 TiO_2 质量分数通过式(2)计算：

$$A = 1/(1 + 1.265 I_R/I_A) \quad (2)$$

其中，I_A 是锐钛矿 TiO_2 的最强衍射峰；I_R 是金红石 TiO_2 的最强衍射峰；A 是涂层中锐钛矿相 TiO_2 的质量分数[10].

TiO_2 涂层的表面微观形貌结构通过扫描电子显微镜(SEM)观察，型号KYKY-2800，中国生产. TiO_2 涂层的颗粒大小通过透射电子显微镜(TEM)观察，型号 JEM-2100F. TiO_2 涂层孔隙率用压汞仪测定，型号 AUTOPORE Ⅱ 9220V3.04，美国 Micromeritics 公司生产制造.

2　结果与分析

2.1　制备态涂层性质

2.1.1　制备态涂层相组成及微观形貌

图 2 是喷涂原始粉末及涂层的 X 射线衍射分析图，其中“原料”是原始粉末的衍射峰图. 图中可见，粉末几乎全部由 99%的锐钛矿组成，喷雾干燥法造粒没有改变相的组成，团聚后粉末仍然以锐钛矿相的形式存在. 图 2 中 I = 300 A，I = 400 A，I = 500 A 是等离子喷涂电流分别为 300 A，400 A，500 A 的条件下，TiO_2 涂层制备态的 X 射线衍射分析. 由图可见，TiO_2 相是由锐钛矿和金红石 2 相组成的，随着电流的增大，锐钛矿质量分数逐渐减少，金红石质量分数逐渐增多. 这是因为在热喷涂过程中，喷枪火焰中心温度很高可以达到15 000 K，极大地超过了锐钛矿向金红石转变的温度(900 K)，造成部分锐钛矿相转变成金红石相. 通过式(2)计算出在等离子喷涂电流为 300 A，400 A，500 A 的条件下，制备的 TiO_2 锐钛矿相质量分数分别为 55%～50%，50%～45%，40%～35%.

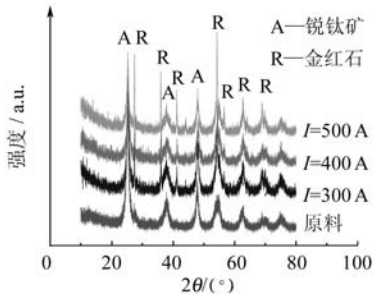
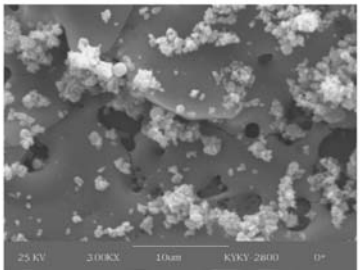
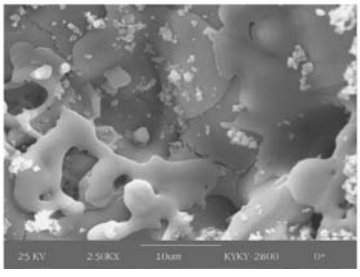


图2 纳米 TiO_2 粉原料及在300 A,400 A,500 A电流下涂层的XRD

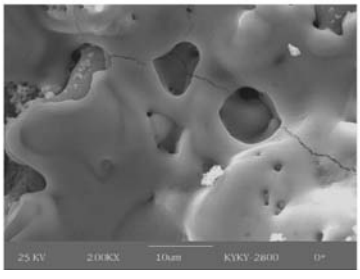
图3是等离子喷涂电流分别为300 A,400 A,500 A的条件下,制备涂层的微观组织形貌.图中可见,涂层不是很致密,有许多孔隙,而且还有不同程度的裂纹,图中深灰色的为熔化的金红石相[1,11],它上面粘附着未熔化的锐钛矿相,颗粒大小大约在10～20 nm;随着电流强度的增加,从图上可以明显看出锐钛矿含量减少.未熔化的锐钛矿相的存在对于提高比表面积增强光催化性能具有积极的作用,但是未充分熔化会降低涂层与基体的结合力.随着电流的增加,锐钛矿含量逐渐减少.



a I=300 A



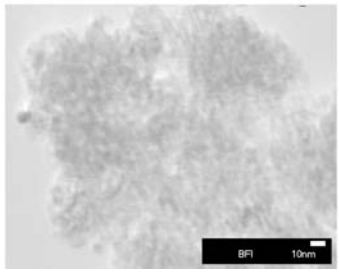
b I=400 A



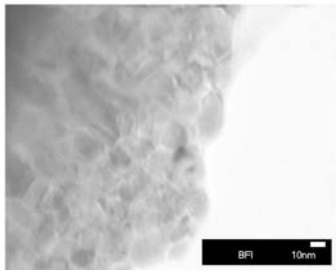
c I=500 A

图3 电流为300 A,400 A,500 A时制备态纳米 TiO_2 涂层的表面形貌

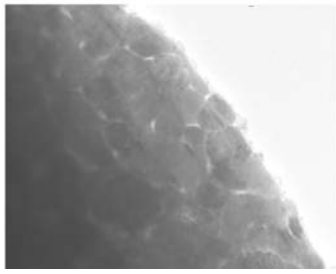
图4是 TiO_2 原始粉末和喷涂后 TiO_2 涂层的透射电镜图(TEM).图4a可见,原始粉末的颗粒大小大约在5～10 nm之间,具有较大的比表面积,而且团聚后的球形大颗粒是由一个个纳米小颗粒组成的,没有发生成分的变化.图4b和图4c显示喷涂后 TiO_2 涂层仍然保持纳米特性.电流为400 A时,涂层中颗粒大小大约为10～20 nm;当电流为500 A时,涂层中颗粒大小约为20～30 nm.可以明显看出随着喷涂工艺电流的增大,颗粒也有所长大;电流是决定涂层中相含量的最主要的工艺参数.



a 原始粉末



b I=400 A, TiO_2 涂层



c I=500 A, TiO_2 涂层

图4 TiO_2 原始粉末及电流为400 A,500 A时 TiO_2 涂层的透射图像

2.1.2 制备态涂层的光催化效果分析

光催化降解甲醛的效率与电流之间的关系见表2,本实验主要测定了在电流为300 A,400 A,500 A工艺下涂层的光催化效率,其光催化效果通过公式(1)计算可得.表2可见,电流为400 A时光催化效率最高,为19.98%,500 A次之,300 A最差.虽然电流为300 A时 TiO_2 涂层中锐钛矿的含量明显高于电流为400 A时锐钛矿的含量,但是由于400 A的涂层具有较高的孔隙率,可以

达到 5.43%,是电流为 300 A 时孔隙率 2.11%的 2 倍多(见 2.2.3 节),吸附能力较强从而具有更好的光催化效果.当电流为 500 A 时由于锐钛矿含量明显降低,金红石含量明显增多,而金红石不具有光催化效果,因此电流为 500 A 时光催化效果会有所降低.

表 2　光催化效率随电流的变化

I/A	光催化效率/%
300	6.91
400	19.98
500	9.49

2.2　热处理后涂层性质

2.2.1　热处理后涂层相组成及微观形貌

图 5 是 TiO_2 涂层经过 400 ℃热处理后的 X 射线衍射分析图,当热处理温度为 300 ℃和 500 ℃时,对应于相同电流的喷涂工艺,它们的峰形差不多,热处理基本上没有改变晶相中锐钛矿与金红石的比例.当电流为 400 A 时,没有经过热处理的涂层的孔隙率为 5.43%;经过热处理后,涂层的孔隙率只有 2.54%(见 2.2.3 节).热处理使涂层致密,孔隙率有不同程度的降低.

图 6 是电流分别为 300 A,400 A,500 A 经过 400 ℃热处理后,TiO_2 涂层的表面形貌图.图中可见,随着电流的增加,熔化的金红石相越来越多,锐钛矿相的相对含量越来越少,与没有经过热处理的涂层中锐钛矿相含量接近.这是因为在 400 ℃温度下,热处理并没有引起相成分的变化.与未做热处理的涂层(图 3)相比,涂层变得致密,孔隙率有所降低.

图 7 是 TiO_2 涂层经过热处理后的透射电镜图.比较图 4b 和图 7,发现热处理后晶粒明显长大.晶粒越大,比表面积越小;光催化效果会降低.相对于相中锐钛矿相的含量对光催化性能的影响,颗粒对光催化性能的影响比较小.

2.2.2　热处理后涂层的光催化效果分析

表 3 是在不同的电流、热处理温度工艺下光催化效率的实验值.由表可见,在热处理温度为 400 ℃,电流为 400 A 时具有最佳光催化效果,为 19.41%.经过热处理以后,涂层变得致密,孔隙率为 2.54%(见 2.2.3 节).与未做热处理相比,孔隙率有所降低,光催化效果相对于未做热处理的涂层有所下降.由于喷涂过程中锐钛矿相向金红石相的转变,使得涂层致密并且产生不同程度孔隙率的分布,这对光催化效率有不同的影响.光催化效率的好坏主要是由涂层中锐钛矿相的含量、孔隙率的大小及其分布决定的,涂层中颗粒粒径大小以及热处理温度也在一定程度上影响了光催化效率.

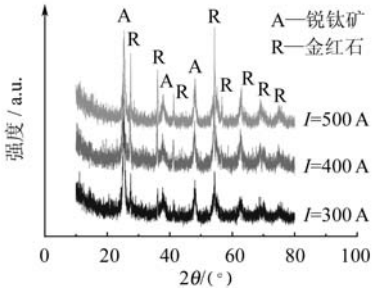
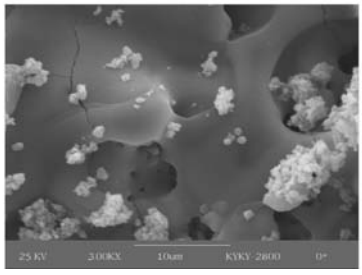
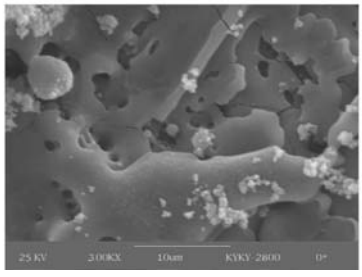


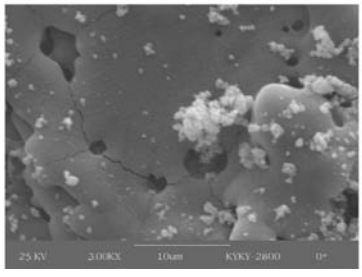
图 5　400 ℃热处理后电流为 300 A,400 A,500 A TiO_2 涂层的 XRD



a　I=300 A



b　I=400 A



c　I=500 A

图 6　400 ℃热处理后纳米 TiO_2 涂层的表面形貌

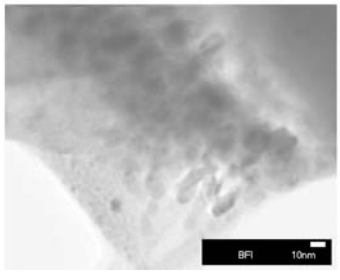


图 7　电流为 400 A 经过 400 ℃热处理后 TiO_2 涂层的透射图像

表3 光催化效率与热处理温度、电流之间的关系 %

I/A	温度/℃		
	300	400	500
300	11.31	13.14	6.64
400	13.72	19.41	12.67
500	12.21	17.98	11.51

2.2.3 电流和热处理温度对孔隙率的影响

孔隙率与电流、热处理之间的关系见表4，当电流取300 A，400 A，500 A时，孔隙率在400 A时最高，为5.43%，500 A次之，为2.56%，300 A最低，为2.11%. 这解释了为什么当电流为400 A时，虽然锐钛矿含量比电流为300 A时低却有较好的光催化效果. 在电流为400 A时，对涂层进行热处理，可以看出经400 ℃热处理后与未作热处理(25 ℃)的涂层相比，涂层孔隙率明显下降，涂层致密，光催化效果降低.

表4 孔隙率与电流、热处理温度间的关系

I/A	温度/℃	孔隙率/%
300	25	2.11
400	25	5.43
	400	2.54
500	25	2.56

3 结 论

1) 原始纳米粉末粒径大约为5～10 nm，喷涂后粒径在10～30 nm之间，涂层由熔化的金红石和未熔化的锐钛矿组成；

2) 当电流为400 A时，锐钛矿含量较高，具有最佳光催化效果；

3) 热处理过程使涂层变得致密，与基体结合力增强，但是热处理也使得涂层孔隙率降低，光催化效果有所降低；

4) 电流工艺和孔隙率是影响光催化效果的主要因素.

参考文献 (References)

[1] Lee Changhoon, Choi Hanshin, Lee Changhee, et al. Photocatalytic properties of nano-structured TiO_2 plasma sprayed coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2003,173(2/3): 192－200

[2] Yu Jiaguo, Zhao Xiujian, Zhao Qingnan. Photocatalytic activity of nanometer TiO_2 thin films prepared by the sol-gel method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001,69(1/2/3): 25－29

[3] Boyd I W, Fang Q, Zhang J Y, et al. Investigation of TiO_2-doped HfO_2 thin films deposited by photo-CVD[J]. Thin Solid Films, 2003,428(1/2): 263－268

[4] 王豫，水恒勇. 化学气相沉积制膜技术的应用与发展[J]. 热处理，2001，16(4)：1－4
Wang Yu, Shui Hengyong. The application and development of techniques of film making with chemical vapor deposition [J]. Heat Treatment, 2001,16(4):1－4(in Chinese)

[5] Zeman P, Takabayashi S. Nano-scaled photocatalytic TiO_2 thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2003,433(1/2):57－62

[6] Berger-keller N, Bertrand G, Filiatre C, et al. Microstructure of plasma-sprayed titania coatings deposited from spray-dried powder[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168(2/3): 281－290

[7] Karthikeyan J, Berndt C C, Tikkanen J, et al. Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits[J]. Mater Sci Eng A Struct Mater Prop Microstruct Process, 1997, A238(2): 275－286

[8] Shaw L L, Goberman D, Ren R, et al. Dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions[J]. Surface and Coatings Technology, 2000,130(1):1－8

[9] Beauvais S, Guipont V, Borit F, et al. Process-microstructure-property relationships in controlled atmosphere plasma spraying of ceramics[J]. Surface and Coatings Technology, 2004,183(2/3): 204－211

[10] 冯拉俊，刘兵. 等离子喷涂制备 TiO_2 纳米颗粒[J]. 中国表面工程，2004，65(2)：11－14
Feng Lajun, Liu Bing. Plasma spray synthesis of TiO_2 nanopartical[J]. Surface Engineering of China, 2004, 65(2): 11－14(in Chinese)

[11] Ye Fuxing, Ohomio A. A new application field of plasma spraying technique to environment depollution[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, l14(2): 55－61

[12] Yang R, Zhang Y P, Zhao R Y. An improved model for analyzing the performance of photocatalytic oxidation reactor in removing volatile organic compounds and its application[J]. The Air and Waste Management, 2004, 54(12): 1516－1524

[13] 杨瑞，张寅平. 光催化反应器性能参数及其简便测试方法[J]. 工程热物理学报，2003，24 (2)：310－312
Yang Rui, Zhang Yinping. Performance parameters for photocatalytic reactor and a convenient method for measuring them [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24 (2): 310－312(in Chinese)

[14] 杨瑞，莫金汉，张寅平. TiO_2/丝光沸石光催化降解甲醛特性研究[J]. 工程热物理学报，2005，26 (3)：474－476
Yang Rui, Mo Jinhan, Zhang Yinping. Photodestruction of dilute formaldehyde by titania/mordenite hybrid photo catylyst[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2005, 26(3): 474－476(in Chinese)

(责任编辑：文丽芳)