

脉冲激光喷涂一步合成黑色二氧化钛复合涂层

张立宪¹, 梁砚琴¹, 王绍丹¹, 卢红¹, 刘爱峰², 魏强^{1,3}

(1. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津市材料复合与功能化重点实验室, 天津 300350; 2. 天津中医药大学第一附属医院, 天津 300193; 3. 河北工业大学 机械工程学院, 天津 300130)

摘要: 为实现黑色纳米 TiO₂ 有效负载, 提高实际应用能力, 本研究提出了脉冲激光溅射喷涂的方法。在石英玻璃基底上一步制备了非晶分子筛和金红石型 TiO₂ 纳米晶的黑色复合涂层, 表征了复合涂层表面形貌, 测定了复合涂层粉末的光谱吸收性能、物相结构、化学价态以及光催化性能。研究表明: 涂层为 2~5 μm 球体堆积成的多孔结构, 在整个可见光区具有较强的吸收能力。脉冲激光溅射喷涂过程中, 分子筛高温熔融急冷转变为非晶态结构, TiO₂ 则由锐钛矿型转变为金红石型; 其中 Ti⁴⁺ 离子部分被还原为 Ti³⁺ 离子, 缩小了禁带宽度。脉冲激光溅射喷涂技术实现了黑色纳米 TiO₂ 快速负载, 且在全光谱和可见光条件下仍表现出良好的光催化能力。

关键词: 纳秒脉冲激光; 溅射喷涂; 黑色 TiO₂; 纳米材料负载

中图分类号: TQ134 文献标识码: A

One-step Synthesis of Black TiO₂ Composite Coating on Glass by Pulsed Laser Spraying

ZHANG Li-Xian¹, LIANG Yan-Qin¹, WANG Shao-Dan¹, LU Hong¹, LIU Ai-Feng², WEI Qiang^{1,3}

(1. Tianjin Key Laboratory of Composite and Functional Materials, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. First Teaching Hospital of Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China; 3. School of Mechanical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: To achieve effective load of black TiO₂ nanoparticles and improve the practical application ability, the pulsed laser spraying was proposed. The composite coating was prepared on quartz glass substrate, which consisted of amorphous molecular sieve and rutile TiO₂ nanocrystals. The surface morphology of the composite coating was characterized, and a series of test about composite coating powder was conducted including absorption properties, phase structure, chemical valence, and photocatalytic properties. The results show that the coating is porous structure packed with 2-5 μm ball and has strong absorptive capacity in the visible region. In the process of pulsed laser sputtering, the molecular sieve changed to amorphous structure, and TiO₂ changed from anatase to rutile type. Ti⁴⁺ ion was reduced to Ti³⁺ ion, which resulted in reduced band-gap. The pulsed laser spraying technology achieves the fast load of the black nano TiO₂, which still has good photocatalytic ability under the full spectrum and visible light conditions.

Key words: nanosecond pulsed laser; sputtering spraying; black TiO₂; nanomaterial load.

纳米二氧化钛作为一种新型无机功能材料, 因其具有稳定性好、无毒害的优点, 且利用紫外光作

收稿日期: 2018-04-16; 收到修改稿日期: 2018-06-13

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究计划重点项目(15JCZDJC38200); 国家自然科学基金(81673994, 51573137)

Tianjin Research Program of Application Foundation and Advanced Technology (15JCZDJC38200); National Natural Science Foundation of China (81673994, 51573137)

作者简介: 张立宪(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: naturematerials@163.com

通讯作者: 魏强, 副教授. E-mail: weiqiang.tju@163.com

激发光源,在其表面产生氧化能力极强的光生空穴,能够将大部分有机物彻底氧化分解为二氧化碳和水,在诸如废水处理、空气净化等方面得到了广泛应用,因此纳米二氧化钛的光催化技术日益成为国内外研究的热点^[1-3]。然而,自然光中的紫外波段光能量占比小,严重限制了二氧化钛的光催化效率^[4]。近年来,一些学者通过掺杂、氢化、高能脉冲激光辐照等方法制备了黑色纳米二氧化钛,成功地达到了缩小带宽、提高光能利用率和催化效率的目的^[5-7]。

纳米二氧化钛粒径极小,在实际应用中存在回收困难、易聚集等缺点,因此必须将其负载在其他材料上使用^[8]。然而,目前鲜见将黑色纳米二氧化钛的制备与负载一步合成的研究。

脉冲激光溅射沉积技术是将高功率脉冲激光聚焦作用于靶材表面,使靶材表面产生高温及烧蚀,并进一步产生高温高压等离子体,这种等离子体定向局域膨胀,在基片上沉积形成薄膜^[9]。近年来,该技术在薄膜制备中得到了广泛关注与认可。然而,该技术也存在薄膜制备平均沉积速率较慢,且由于激光引起爆炸喷溅形成熔融小颗粒等关键问题,限制了其在薄膜制备领域的进一步推广和应用^[10]。但是,利用脉冲激光溅射沉积制膜中的这些不足,将其作为一种等离子喷涂方法尚未发现有相关文献报道。

本研究采用真空环境下脉冲激光溅射靶材,充分利用所形成爆炸喷溅熔滴,在高温高压等离子体的进一步驱动下,在石英玻璃基底上喷涂一步合成具有良好结合力的分子筛/黑色 TiO₂ 复合纳米涂层。

1 实验方法

1.1 脉冲激光溅射喷涂

将 TiO₂(锐钛矿型)与 13X 分子筛混合粉末(原子比 1:4)分别在 110 MPa 压力下压制成片,放入马弗炉中,经 700℃ 和 1 h 热处理后取出待用。

将所制备压片靶材置于真空室中,抽真空至 1.3×10^{-3} Pa。然后通过微流量计通入高纯氧气,使真空室压力约维持在 6×10^{-2} Pa。

采用 Nd:YAG 脉冲激光辐照压片靶材(Beamtech Nimma900),激光参数如下: $\lambda=1064$ nm、脉宽=8 ns、频率=10 Hz、能量=800 mJ,实验装置如图 1 所示。经 80 s 激光溅射喷涂后,在石英玻璃片基底上得到涂层。

1.2 材料表征与分析

利用场发射扫描电子显微镜(SEM, 4800S, Hitachi, Japan)研究涂层表面形貌。

用刀片将溅射在石英玻璃片上的涂层刮下,得

到固体粉末。采用 UV-Vis-NIR spectrometer(U-4100)分光光度计检测涂层粉末光学吸收性能,测试的波长范围为 250~650 nm。采用 X-ray diffraction(XRD, D8 Advanced, Bruker, Germany)表征样品的物相组成。场发射透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, JEOL, Japan)用于样品高分辨形貌分析(TEM)。采用 X-ray photoelectron spectra(XPS, S4 Pioneer, AXS)测试了涂层的元素价态及价带的变化。采用 FA-200 电子顺磁共振波谱仪在室温下进行 ESR 测试。

刮取一定量粉末放入 10 mg/L 罗丹明 B 溶液中,避光暗搅拌 1 h,使催化剂分散均匀且吸附-脱附达到平衡,以 500 W 氙灯为光源并调节滤波片,测试全光谱和可见光条件下罗丹明 B 浓度变化来表征其光催化性能。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 2 是原始压片靶材和经激光溅射沉积于石英玻璃基底上涂层的宏观照片。由图可以看出,经激光辐照后,由原始的白色压片(图 2(a))变成为黑色沉积涂层(图 2(b))。

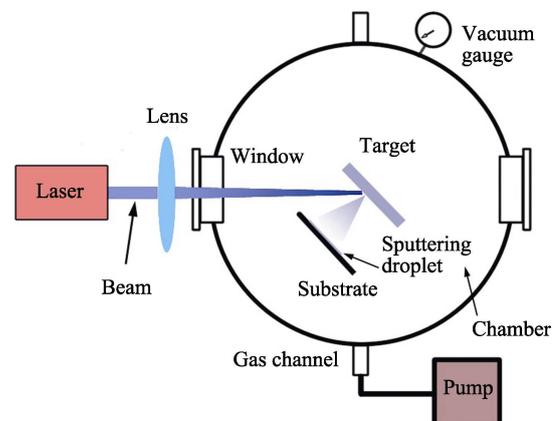


图 1 激光溅射喷涂实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device for laser spraying deposition

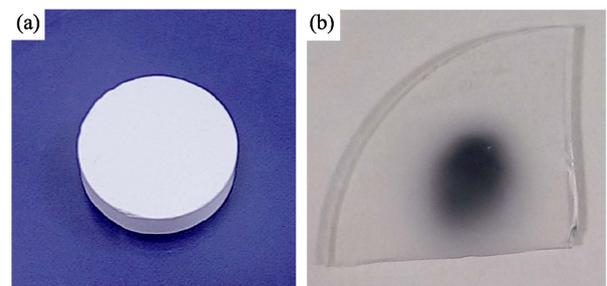


图 2 压片靶材与激光溅射沉积涂层的宏观照片

Fig. 2 Macroscopical photographs of tableting target and deposition coating after laser sputtering

脉冲激光溅射喷涂制备的涂层表面和截面的扫描电镜观察形貌, 如图 3 所示。从图中可以看到, 涂层是由直径约为 2~5 μm 的球体均匀堆积而成, 球体之间是相互熔焊在一起的, 如图 3(a)所示。球体堆积产生了大量的空隙, 同时高倍扫描电镜照片(图 3(b))也显示球体的表面也具有粗糙多孔的纳米级亚结构。涂层所具有的多孔隙的特点, 有利于增大比表面积和吸附容量, 从而增大与反应物的接触面积, 有利于提高光催化效率。

在较低真空度环境下, 压片靶材在激光烧蚀中, 等离子迅速湮灭, 溅射物主要以熔融态为主, 向石英玻璃基底喷溅而出。熔融的物质在运动过程中, 由于表面张力的作用尽可能地使熔滴的表面积减小形成球体形状。当熔融的小球遇到石英玻璃基底之后迅速冷却, 形成了图 3(a)中所示的形貌。涂层截面如图 3(c)所示, 涂层与基底结合致密。随着脉冲激光溅射过程的持续进行, 小球层层熔焊堆积在一起。涂层截面 Ti 元素能谱面扫描结果如图 3(d)所示。Ti 元素分布均匀, 没有明显的团聚现象。

此外, 由涂层截面图 3(c)可见, 该涂层厚度约为 100 μm , 而溅射喷涂时间仅为 80 s。这表明脉冲激光溅射喷涂具有制备涂层效率高的优点。

2.2 涂层光谱吸收性能

图 4 是原始白色纳米锐钛矿型 TiO_2 、 TiO_2 和 13X 分子筛混合物、溅射喷涂复合涂层的 UV-Vis 吸收光谱图。吸收谱显示了原始白色纳米锐钛矿型 TiO_2 在紫外区域的吸收很强, 在 400 nm 处具有明显的吸收边界, 对于超过 400 nm 的波段基本无吸收。这是由于原始二氧化钛的禁带宽度为 3.0 eV(锐钛

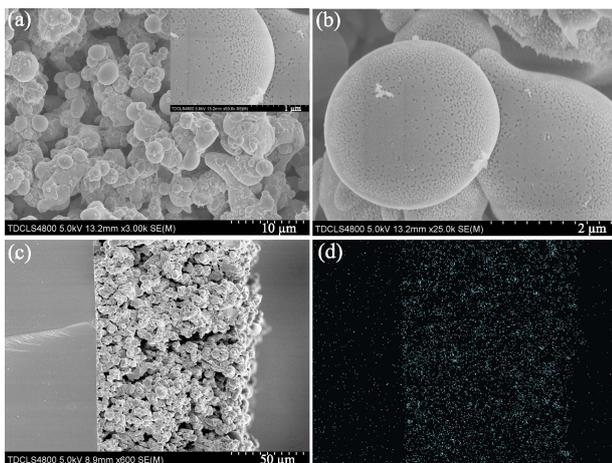


图 3 涂层 SEM 形貌与能谱扫描能谱图

Fig. 3 SEM images and EDS scanning mapping

(a) Surface morphology of coating; (b) Ball structure on coating surface; (c) Cross section of coating; (d) Map of Ti element distribution

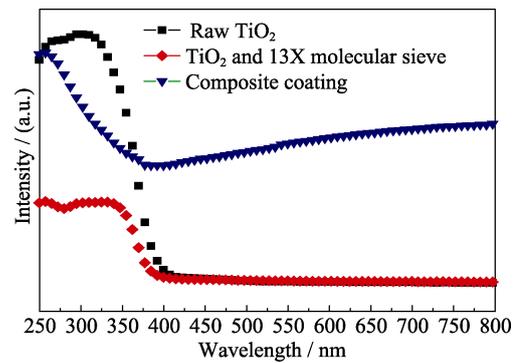


图 4 原始 TiO_2 、 TiO_2 和 13X 分子筛混合物涂层的 UV-Vis 吸收光谱图

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of raw TiO_2 , TiO_2 and 13X molecular sieves, composite coatings

矿型), 只有光子能量极高的紫外光才能激发价带电子跃迁至导带。 TiO_2 和分子筛混合物的吸收谱与锐钛矿型 TiO_2 吸收谱类似, 但是在紫外区域的吸收较弱, 这有可能是因为分子筛的掺入影响了对紫外光的吸收。溅射喷涂复合涂层的吸收光谱没有明显的吸收边界, 覆盖了整个可见光区域, 宏观上表现为黑色。这说明脉冲激光溅射喷涂所制备的复合涂层可有效地提高可见光响应能力。

2.3 结构分析

原始 TiO_2 与 13X 分子筛混合粉末经压片、700 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 h 热处理后的 X 射线衍射分析图谱见图 5(a)所示。由图可知, 原始粉末压片虽经 700 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 h 热处理, 但多数 TiO_2 与 13X 分子筛粉末在激光溅射作用之前仍然保持原始晶型。图 5(b)为激光溅射复合涂层粉末的 XRD 曲线, 2θ 在 20 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ 整个测试范围内呈现宽化, 整体相对平坦缓和。在 $2\theta=27.5^{\circ}$ 、 36° 和 54.5° 等位置处存在相对尖锐的衍射峰。对比 PDF 标准卡片得知, 三处衍射峰可对应金红石型 TiO_2 的三强峰。这说明复合涂层整体结晶程度较低, 表现为非晶结构主体上分布着金红石型 TiO_2 纳米晶粒。

涂层粉末的 TEM 分析进一步印证了这一结果, 如图 6 所示。大部分区域为无序排列的非晶结构, 但在非晶结构主体上存在随机分布的约为 2~5 nm 的 TiO_2 纳米晶粒。

对涂层结构的研究表明, 激光溅射喷涂过程中 13X 分子筛转化成高温熔融态物质, 由于遇到石英玻璃基底后急速冷却而形成了非晶态结构。但是, 压片靶材中的纳米 TiO_2 颗粒并未完全熔融, 而是在高温条件下发生相转变, 由锐钛矿型转变为金红石型, 并随着熔融态分子筛共沉积在石英玻璃基底表面。

2.4 复合涂层元素化合态

对原始 TiO_2 (锐钛矿型)和黑色复合涂层分别进行了 XPS 表征, 如图 7 所示。相对于纯 TiO_2 而言, 由

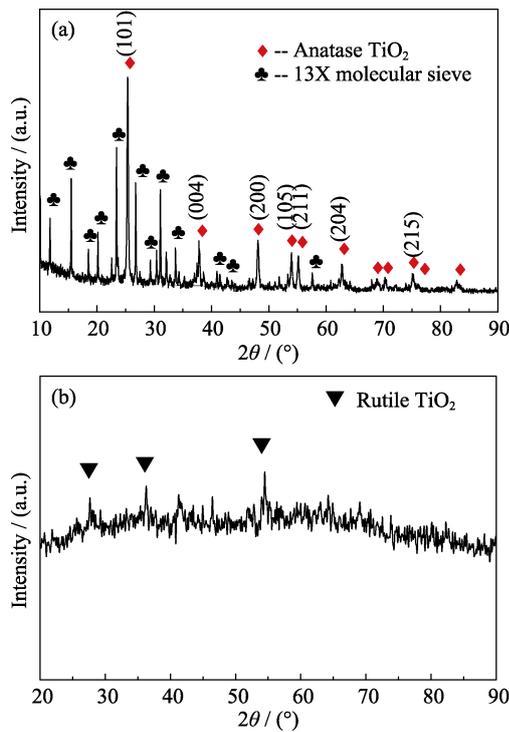


图 5 激光溅射前后粉末的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD analysis of coated powder before and after pulsed laser ablation (a) XRD analysis of pressed powder after 700°C and 1 h heat treatment; (b) XRD analysis of composite coating powder prepared by laser sputtering

于 13X 分子筛的加入激光溅射喷涂所制备的复合涂层 XPS 全谱图中出现了钠和硅元素。针对钛元素 XPS 精

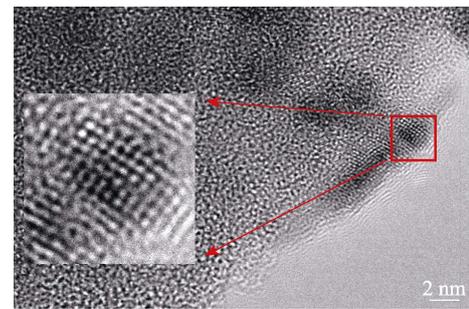


图 6 涂层粉末的 TEM 照片

Fig. 6 TEM analysis of coated powder

细谱图, 采用 XPSPEAK 软件进行分峰计算, 如图 7(c) 和(d)所示。两幅图的两个主峰分别位于 458.7 和 464.5 eV, 分别归属于 $Ti^{4+}p_{3/2}$ 和 $Ti^{4+}p_{1/2}$ 。然而, 对于复合涂层在 456.8 和 463.2 eV 出现了两个新峰, 对应于 $Ti^{3+}p_{3/2}$ 和 $Ti^{3+}p_{1/2}$, 且 Ti^{3+} 峰面积占总峰面积的 12%。这说明在 高能脉冲激光溅射喷涂过程中一部分 Ti^{4+} 离子转变为 Ti^{3+} 离子。图 8 进一步给出了黑色复合涂层的顺磁共振分析结果。图中在 $g=2.00$ 左右产生信号峰, 这一信号峰的出现表明样品中存在表面 Ti^{3+} , 这和 XPS 分析结果相一致^[11-12]。

Ti^{3+} 的存在会在导带边缘以下 0.8~1.0 eV 处形成一个局部态, 缩短了二氧化钛的禁带宽度, 增加了对可见波段光的吸收, 外观颜色表现为黑色。这将有助于提高光催化能力^[13-14]。

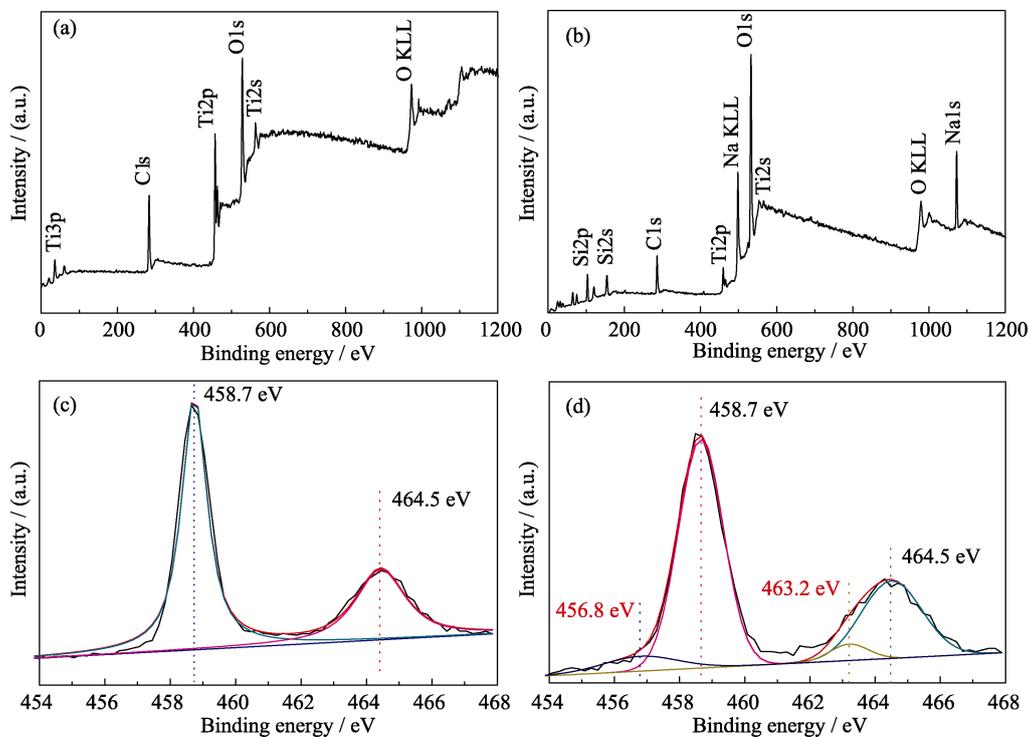


图 7 XPS 测试谱图

Fig. 7 XPS analysis spectra

(a) Survey scan of raw TiO_2 ; (b) Survey scan of composite coating; (c) Ti high-resolution XPS spectra of the raw TiO_2 ; (d) Ti high-resolution XPS spectra of composite coating

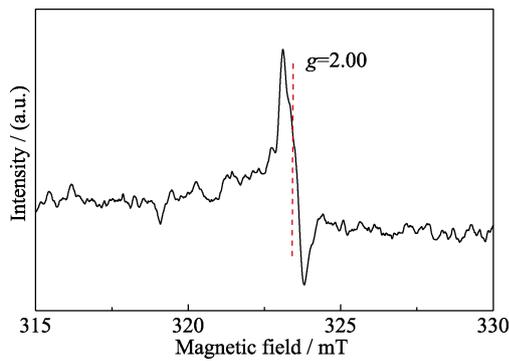


图 8 黑色复合涂层的顺磁共振分析结果

Fig. 8 ESR analysis of black composite coatings

2.5 复合涂层光催化性能

模拟太阳光全谱和可见光照射下复合涂层的光催化罗丹明 B 降解效率, 如图 9 所示。由图可见, 在全光谱光照下激光溅射喷涂所制备的黑色复合涂层催化效率较高, 当光催化反应进行 30 min 时, 罗丹明 B 的剩余率低于 5%; 在可见光光照条件下, 当光催化反应进行 60 min 时, 罗丹明降解率也达 70% 以上。这表明复合涂层具有良好的全光谱和可见光条件下的光催化能力。

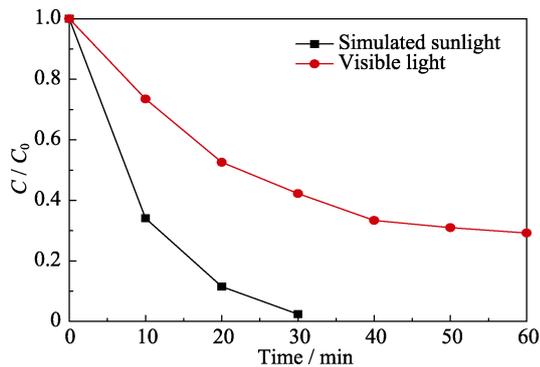


图 9 不同光照条件下复合涂层的光催化效率曲线

Fig. 9 Photocatalytic efficiency of composite coatings under different illumination conditions

3 结论

利用脉冲激光溅射喷涂方法在石英玻璃基底上一步制备了非晶分子筛和金红石型 TiO₂ 纳米晶的黑色复合涂层, 既保证了纳米 TiO₂ 的有效负载, 同时拓展了光谱吸收范围, 实现了负载与光催化的有益结合。

1) 黑色复合涂层由 2~5 μm 球体层层堆积而成, 具有多孔隙的特点, 在整个可见光区具有较强的吸收能力;

2) 激光溅射喷涂后, 分子筛和纳米 TiO₂ 共同沉积在石英玻璃基底上。分子筛高温熔融急冷转变为非晶态结构, TiO₂ 则由锐钛矿型转变为金红石型;

3) 复合涂层中金红石型 TiO₂ 存在部分 Ti³⁺ 离子, 缩短了禁带宽度, 增加了对可见波段光的吸收;

4) 全光谱光和可见光条件下, 黑色复合涂层具有良好的光催化性能。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238(5358)**: 37–38.
- [2] RENGUI LI, YUXIANG WENG, XIN ZHOU, *et al.* Achieving overall water splitting using titanium dioxide-based photocatalysts of different phases. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**: 2377–2382.
- [3] ZHAO DAN-DAN, YU YAN-LONG, GAO DONG-ZI, *et al.* Properties and photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanosheets. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(1)**: 1–6.
- [4] CHEN XIAOBO, BURDA CLEMENS. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130(15)**: 5018–5019.
- [5] DIAZ-REAL JA, DUBED-BANDOMO GC, GALINDO-DE-LA-ROSA J, *et al.* Evaluation of transferable TiO₂ nanotube membranes as electrocatalyst support for methanol photoelectrooxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **222**: 18–25.
- [6] LORENZO GRAZIANI, ENRICO QUAGLIARINI, MARCO DORAZIO. The role of roughness and porosity on the self-cleaning and anti-biofouling efficiency of TiO₂-Cu and TiO₂-Ag nanocoatings applied on fired bricks. *Construction and Building Materials*, 2016, **129**: 116–124.
- [7] CHEN XIAOBO, LIU LEI, YU PETER Y, *et al.* Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011, **311**: 746–750.
- [8] DING HONG, JI WEN-WEN, LIU YU-LI, *et al.* Review of Loading methods of nano-titania-loaded. *Chemical Industry Times*, 2010, **24(2)**: 61–66.
- [9] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术. 北京: 化学工业出版社, 2004: 68–73.
- [10] 唐普洪. 脉冲激光沉积 TiNAIN 纳米多层膜制备及其变形机理研讨. 杭州: 浙江工业大学博士学位论文, 2010.
- [11] WANG XIAO-TONG, LI YAN-MIN, CHEN YU-JING, *et al.* Preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Ludong University (Natural Science Edition)*, 2015, **31(1)**: 44–51.
- [12] UNO M, KOSUGA A, OKUI M, *et al.* Photoelectrochemical study of lanthanide titanium oxides, Ln₂Ti₂O₇ (Ln= La, Sm, and Gd). *J. Alloys Compounds*, 2005, **400(1/2)**: 270–275.
- [13] LI MING-HUI, SONG WU-LIN, ZENG LEI, *et al.* Effect of oxygen vacancies on the photocatalytic activity of titanium dioxide and the advances in related research. *Materials Review A*, 2014, **28(8)**: 22–26.
- [14] MING KONG, YUANZHI LI, XIONG CHENG, *et al.* Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**: 16414–16417.