

# 电解液组成对纯钛微弧氧化膜结构及光催化活性的影响

何 剑, 蔡启舟, 骆海贺, 魏伯康, 李定骏

(华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:** 分别在钨酸钠和磷酸二氢钾电解液中制备了纯钛的微弧氧化(MAO)膜, 利用 SEM、EDX、XRD 分析了膜层的形貌、元素分布及相组成, 并测试了 2 种膜层的光催化活性。结果表明, 纯钛在 2 种电解液中均形成粗糙多孔的微弧氧化膜层, 但钨酸钠溶液中形成的膜层表面的孔洞尺寸较小、分布较均匀。膜层的元素组成和相组成与电解液成分有关, 钨酸钠溶液中的膜层由 W、Ti、O 元素组成, W 在膜层中近似均匀分布, 锐钛矿与金红石的含量比(质量比)为 27:73, 而磷酸二氢钾电解液中的膜层由 P、Ti、O 元素组成, P 从表面向内层逐渐增加, 锐钛矿与金红石的含量之比则为 84:16。吸光度测试结果表明, 钨酸钠溶液中制备的膜层光催化活性高于磷酸二氢钾溶液中制备的膜层的光催化活性。

**关键词:** 纯钛; 膜层; 电解液; 微弧氧化; 光催化

**中图分类号:** TG 146.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185(2009)05-0794-05

近十几年来, 光催化消除环境污染物、净化水体和空气等方面的研究得到了广泛的关注<sup>[1-3]</sup>。在众多的光催化材料中, 效率高、稳定性好、价廉无毒的 TiO<sub>2</sub> 无疑是最具发展前景的。TiO<sub>2</sub> 可分为粉体和薄膜 2 种形式, 由于粉体 TiO<sub>2</sub> 存在易凝聚、难回收等不足, 因此, 高催化活性的薄膜型 TiO<sub>2</sub> 获得了更多的青睐。已有研究表明<sup>[4,5]</sup>, TiO<sub>2</sub> 膜层的比表面积及其晶相组成是影响其光催化活性的重要因素。同时, 光催化剂的循环使用还要求膜层拥有良好的附着力。这表明, 选择恰当的制备方法尤其重要。利用微弧氧化(MAO)工艺制备的 TiO<sub>2</sub> 膜层, 具有表面孔洞分布均匀、比表面积大、与基体结合良好、可方便的调整膜层中锐钛矿与金红石比例等优点, 可望在光催化降解有机废物领域发挥重要作用<sup>[4-7]</sup>。本研究在钨酸钠和磷酸二氢钾溶液中, 分别制备了纯钛的 MAO 膜层。借助 SEM、EDX、XRD 等分析手段, 考察电解液成分对膜层的形貌、相组成及光催化活性的影响, 为选择恰当的电解液以制备高活性的 MAO 光催化膜层提供依据。

## 1 实 验

处理的基体材料的尺寸为 30 mm×20 mm×2 mm 纯钛薄片, 用 600# 和 1200# 水砂纸打磨, 经去离子水→无水乙醇→去离子水清洗, 热风干燥后待用。电解液成分及其浓度如表 1 所示。采用自制的 MAO 装

置对试样进行处理。整个处理过程中, 溶液的温度控制在 25~40 °C。采用恒压控制方式, 试验电压 480 V, 占空比和频率分别固定在 0.2 和 600 Hz。结果发现, 磷酸二氢钾溶液中膜层的生长速率较慢, 微弧氧化处理 5 min 所得到的膜层很薄, 故在磷酸二氢钾溶液中要对钛片处理 10 min, 而在钨酸钠溶液中只要处理 5 min。将所制备的膜层热水清洗, 干燥保存, 用于形貌、组织结构分析及光催化活性的测试。

表 1 电解液成分及浓度

Table 1 Composition and Concentration of Electrolyte

Sample number	Concentration/g·L <sup>-1</sup>			
	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	NaOH	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	KF
1#	13.3	5	-	-
2#	-	-	10	2

采用 D/Max-III B (Cu 靶) X 射线衍射仪分析膜层的相组成; 用 FEI 公司的 Quanta 200 环境扫描电镜观察膜层的表面及断面形貌, 并利用其附带的 EDX 分析膜层表面及断面的元素分布状况。

采用光催化降解甲基橙水溶液来评价所制备膜层的光催化活性。以一只 30 W 的紫外杀菌灯为光源, 主波长为 253.7 nm。在光催化试验中, 先将制备的 MAO 膜层加工成 25 mm×20 mm×2 mm 试样, 然后放

收稿日期: 2008-05-19

作者简介: 何 剑, 男, 1983 年生, 博士生, 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074, 电话: 027-87543876, E-mail: hejianlovexf@126.com

入 20 mL 浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液, 试验前, 于黑暗环境中浸泡 0.5 h, 以使膜层的表面吸附达到平衡, 再开始紫外光照。膜层与灯管之间的垂直距离为 12 cm。采用 Shimadzu 公司的 UV-2500 型紫外可见分光光度计检测经膜层降解后的甲基橙溶液的吸光度变化, 以此来表征薄膜的光催化活性。

## 2 结果及讨论

### 2.1 微弧氧化过程的现象分析

在恒压模式下对钛片进行微弧氧化处理。发现, 电解液成分影响电极的起弧电压。钨酸钠电解液中, 起弧电压在 320 V 左右; 而磷酸二氢钾电解液中的起弧电压略高, 约为 400 V。两者的最终电压都设定在 480 V。纯钛电极上刚开始出现的火花都是白色细小的, 分布均匀, 移动速率非常快, 在放电位置的停留时间很短。随着时间的延长, 火花形态逐渐增大, 在放电位置的停留时间相应延长。磷酸二氢钾溶液中的反应较温和, 白色大火花首先出现在边角等尖锐位置, 随后膜层表面也出现白色大火花, 数量逐渐增加, 且分布均匀; 钨酸钠电

解液中的反应较磷酸二氢钾电解液中的反应剧烈得多, 在火花放电过程中, 发出尖锐的蜂鸣声, 并释放出大量的气泡, 白色大火花也是首先在边角等尖锐处出现, 但其趋于不均匀分布。在处理的时间内, 2 种电解液中纯钛电极表面的火花颜色均未发生改变。

### 2.2 膜层表面形貌分析

纯钛在 2 种电解液中形成膜层的表面形貌如图 1 所示。从图 1 可以看出, 经微弧氧化处理后的试样表面粗糙不平, 存在着微米级大小的放电通道残留孔洞。从高倍照片可以看出, 部分孔洞是连通的, 孔洞的形貌类似于火山口。不同的电解液中生成的膜层表面形貌有所差别, 钨酸钠溶液中生成的膜层表面更为粗糙, 孔洞分布较均匀, 粒径大约在 2~3  $\mu\text{m}$ , 而且孔洞旁边的沉积物上有针状小孔存在; 在磷酸二氢钾溶液中生成的膜层较钨酸钠溶液中的光滑, 表面分布有数十个直径达十几微米的大孔, 它们是微弧放电后期大火花停留的位置。显然, 钨酸钠溶液中生成的膜层具有更大的表面粗糙度。因此, 在光催化降解时, 能够吸附更多的反应物, 有利于光催化反应的进行。

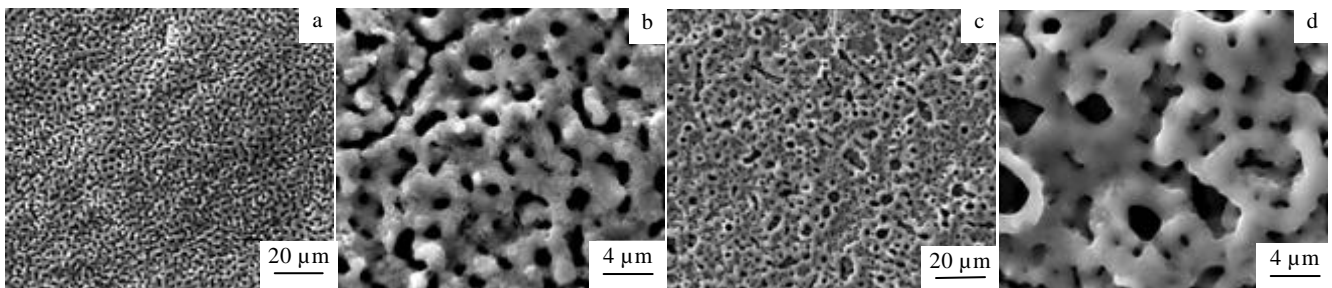


图 1 不同电解液中制备的 MAO 膜层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of MAO coatings formed in different electrolytes: (a, b) 13.3 g/L  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ +5 g/L NaOH and (c, d) 10 g/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ +2 g/L KF

选定的区域表面 SEM 照片及 EDX 分析结果如图 2 所示。图 2a、2c 是所选区域的 SEM 照片, 图 2b、2d 则是对应区域的成分分布。由图 2b、2d 可知, 钨酸钠溶液中制备的膜层的主要成分是 Ti、W、O; 磷酸二氢钾溶液中制备的膜层的主要成分则为 Ti、P、O。其中, 元素 W、P 来源于电解质, 它们是由于钨酸根离子和磷酸二氢根离子被火花放电过程产生的高温分解后沉积在膜层表面获得的, 其含量分别达到了 22.47%、9.31%。

### 2.3 膜层的截面形貌分析

2 种电解液中形成的膜层的截面形貌如图 3 所示。2 种溶液中制备的膜层的厚度不同, 钨酸钠溶液

中制备的膜层比磷酸二氢钾中制备的膜层厚, 大约在 5  $\mu\text{m}$  左右。而且, 钨酸钠电解液制备的膜层中的孔洞数量远多于磷酸二氢钾电解液中制备的膜层。但是, 在所制备的 2 种膜层中, 氧化膜/钛基体界面上均不存在孔洞, 界面呈现犬牙交错般的冶金结合, 具有较高的结合强度。它能够保证膜层在光催化试验中重复使用时不致脱落。此外, 钨酸钠溶液中制备的膜层厚度较为均匀, 部分孔洞从表面一直连通到膜层的致密层; 而磷酸二氢钾溶液中制备的膜层厚度不均, 表面的孔洞并不连通到致密层。通过观察膜层的表面与界面形貌可知, 钨酸钠电解液中制备膜层的比表面积大于磷酸二氢钾电解液中制备膜

层的比表面积。因此，钨酸钠溶液中制备的膜层在光催化有机废物时，接受光照和接触反应液的面

积较磷酸二氢钾溶液中制备的膜层的大为增加，从而能够提高光催化反应的速率。

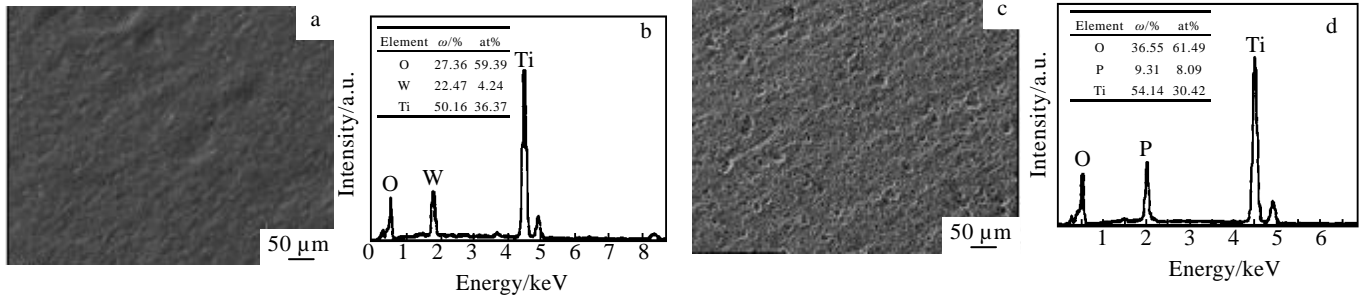


图 2 不同电解液中制备的 MAO 膜层表面的 SEM 照片及 EDX 分析

Fig.2 SEM images and EDX analysis of MAO coatings formed in different electrolytes: (a, b) 13.3 g/L Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+5 g/L NaOH and (c, d) 10 g/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>+2 g/L KF

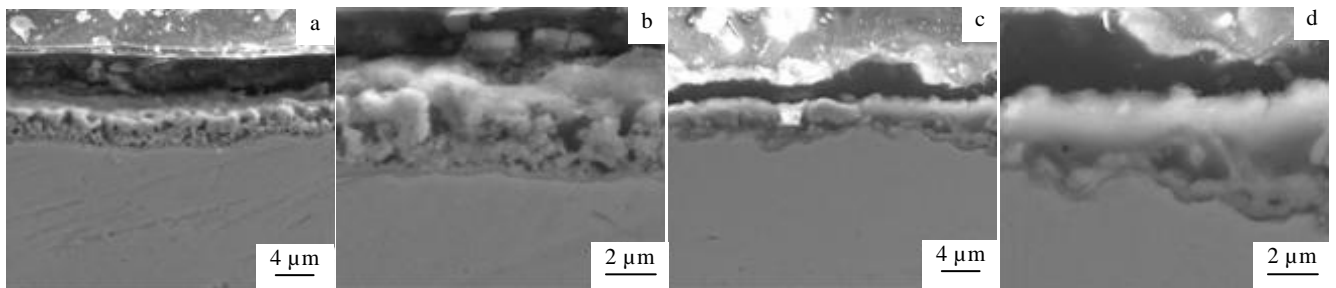


图 3 不同电解液中制备的 MAO 膜层的截面形貌

Fig.3 Cross-section morphologies of MAO coatings formed in different electrolytes: (a, b) 13.3 g/L Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 5 g/L NaOH and (c, d) 10 g/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 2 g/L KF

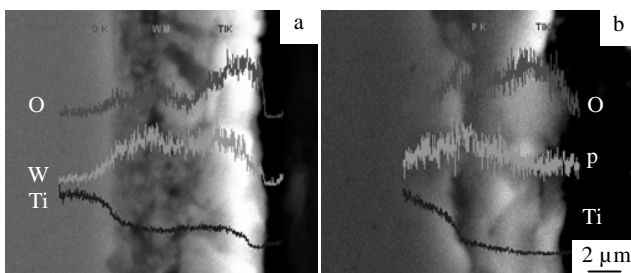


图 4 膜层截面线扫描

Fig.4 Cross-sectional line scanning of MAO coating: (a) 13.3 g/L Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+5 g/L NaOH and (b) 10 g/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>+2 g/L KF

图 4 为膜层截面的线扫描。可以看出，2 种膜层中的元素分布状况是不相同的，其中元素 W、P 是在反应过程中，电解液成分通过电泳效应进入放电通道，在高温下分解产生的。钨酸钠电解液制备的 MAO 膜层中，Ti 含量从基体到膜层表面逐渐递减，O 含量的分布跟 Ti 的相反，而 W 从表面到界面处分布大致相同，结合元素含量在膜层的表面分布，可以推出元素

W 能够有效且均匀地掺入 TiO<sub>2</sub> 膜层。磷酸二氢钾电解液制备的 MAO 膜层中，Ti 含量从基体到膜层表面逐渐递减，O 的含量分布变化不大，元素 P 的含量从则表面到致密层与疏松层的交界处逐渐增加，直至达到最大值。已有研究<sup>[6]</sup>表明，可以通过 MAO 处理向 TiO<sub>2</sub> 中掺入 F<sup>-</sup>，使得 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性提高。而所制备的膜层的线扫描也证实了电解液成分已经进入并以一定方式分布在膜层中。故能够通过 MAO 处理对 TiO<sub>2</sub> 膜层进行元素掺杂，提高膜层的光催化活性。

众多试验结果表明钨氧化物的掺入能够显著提高 TiO<sub>2</sub> 膜层的光催化活性。刘奎仁等<sup>[8]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合薄膜型光催化剂，其活性较纯 TiO<sub>2</sub> 光催化剂提高 1.5 倍。认为活性提高的原因在于：(1) 当 TiO<sub>2</sub> 中掺杂 WO<sub>3</sub> 时，TiO<sub>2</sub> 导带上光生电子可有效地转移到 WO<sub>3</sub> 导带上，还原氧，并可形成 W(V) 形态；(2) 由于 W<sup>6+</sup>离子半径(0.62 nm)与 Ti<sup>4+</sup>离子半径(0.60 nm)相近，更容易吸收临近 TiO<sub>2</sub> 产生的光电子，促进了光生电子-空穴对的分离。李芳柏等<sup>[9]</sup>也采用溶胶-凝胶法制备了多晶 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜，在光催化试验

中展示出可见光的催化活性。还发现，当  $n_W:n_{Ti}=1:50$  时，所得到的膜层光催化活性最高。

因此，借助于微弧氧化工艺，通过调节电解质成分配比，向膜层中掺入适量的钨氧化物，以调节膜层组成，从而获得具有高光催化活性甚至可见光催化活性的膜层，它将在光催化降解有机物领域发挥重要作用<sup>[10,11]</sup>。

### 2.4 膜层的相组成分析及电解质成分对相组成的影响

图 5 给出了 2 种膜层的 XRD 分析结果。可知，钨酸钠溶液中制备的膜层的相组成复杂，膜层中间出现含 W 的化合物相，这表明通过微弧氧化工艺能够往 TiO<sub>2</sub> 膜层中掺入钨氧化物。磷酸二氢钾溶液中制备的膜层相组成简单，以锐钛矿为主，没有出现含 P、F 的物相。这可能是由于熔融的含 P 物相在周围电解液的激冷作用下，以非晶形式进入膜层；而膜层中的 F 元素含量太少(膜层表面的 EDX 分析检测不出元素 F 的具体含量，见图 2d)，使得含 F 物相的量低于设备的检测极限。根据 Scherrer 公式估算膜层中金红石与锐钛矿的晶粒尺寸。钨酸钠溶液制备的膜层中，锐钛矿和金红石的晶粒大小约为 52 和 48 nm；而磷酸二氢钾溶液制备的膜层中，锐钛矿和金红石的晶粒大小分别为 58 和 44 nm。

此外，膜层中的锐钛矿和金红石的质量分数通过公式<sup>[12]</sup>估算：

$$W_A = 1 / (1 + 1.265 I_R / I_A)$$

式中， $I_A$ ， $I_R$  分别为锐钛矿和金红石的最强衍射峰强度。在钨酸钠溶液里制备的膜层中，锐钛矿约占 27%，金红石约占 73% (质量分数，下同)；而在磷酸二氢钾溶液里制备的膜层中，锐钛矿约占 84%，金红石约占 16%。

上述结果清晰地表明，在 2 种电解质中形成的膜层的晶粒大小均在 40~60 nm 之间，但是锐钛矿与金红石的含量却截然不同。这是由于掺入膜层中的元素 W 能够促进锐钛矿向金红石的转变<sup>[13]</sup>，而元素 F 则能促进锐钛矿的形成<sup>[6]</sup>。这表明电解质成分能够调节膜层中的组成相的含量。何建波等<sup>[14]</sup>研究发现，膜层的相组成对其光催化活性影响较大，当锐钛矿相与金红石相之比为 7:3 时，该催化剂具有很好的光催化活性。故可以通过调整电解质中的钨酸盐与氟盐的量来调节膜层中的锐钛矿与金红石的质量分数，以达到最佳的混晶比例，从而获得高的光催化活性。

### 2.5 膜层的光催化性能

图 6 为光照 50 h 后甲基橙溶液的紫外吸收光谱。最初未降解的溶液标记为原始溶液，1#试样所降解的溶液标记为 1#液，2#试样降解的溶液则标记为 2#液。由于低浓度的甲基橙水溶液的吸光度(A)与其浓度(c)成正比：

$$A = \epsilon lc \tag{1}$$

式中， $\epsilon$  为摩尔吸光系数， $l$  为溶液液层厚度。所以可以通过测定甲基橙溶液的吸光度变化来表征膜层的光催化活性。计算结果表明，1#试样对甲基橙的降解率达到 67%；2#试样对甲基橙的降解率为 47%。由此可见，1#试样的光催化活性比 2#试样的光催化活性高得多。由于 1#试样中的金红石含量高达 73%(见图 5)，而在通常条件下，金红石的光催化活性比锐钛矿的差<sup>[15]</sup>，故 1#试样的高光催化活性可能与其大的比表面积有关。因此，通过调整钨酸盐溶液的成分，如加入一定量的 F 来提高膜层中的锐钛矿含量，必将使膜层的光催化活性得以提高。

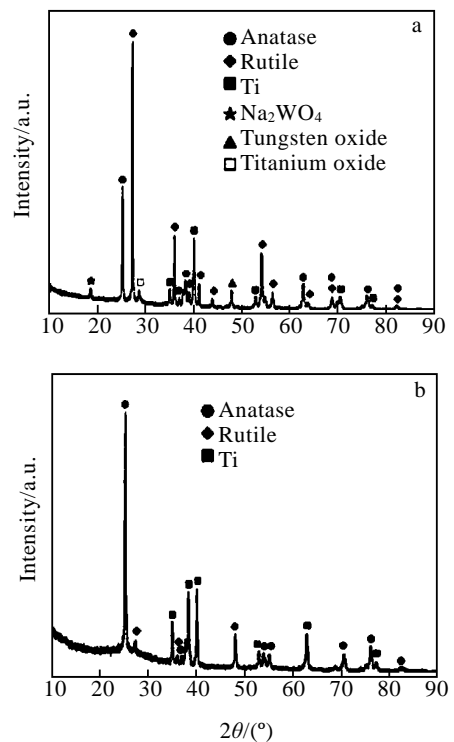


图 5 膜层 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of MAO coatings

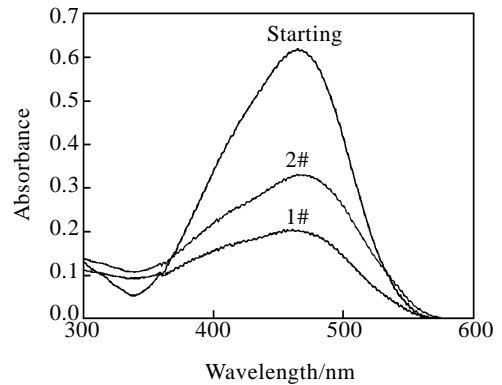


图 6 甲基橙水溶液的紫外吸收光谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of methyl orange solution

### 3 结 论

1) 纯钛在钨酸钠和磷酸二氢钾溶液中形成的微弧氧化膜表面均为粗糙多孔, 但是钨酸钠溶液制备的膜层表面的孔洞尺寸及分布更均匀; 膜层与基体之间的界面结合状况良好。

2) 电解液成分参与了微弧氧化过程中的成膜反应, 但不同溶液成分在膜层中的分布状态不同。钨酸钠溶液中形成膜层的 W 元素在膜层中近似均匀分布, 而磷酸二氢钾的膜层中的 P 元素则为均匀分布。

3) 钨酸钠溶液制备的膜层中金红石含量远高于锐钛矿, 而添加少量氟盐的磷酸二氢钾溶液制备的膜层中锐钛矿相是主要的, 从而可以通过控制电解液的成分配比来调节 TiO<sub>2</sub> 中的锐钛矿相与金红石相的比例。

4) 钨酸钠溶液中制备的膜层对甲基橙溶液的降解率更高, 这与其具有更大的比表面积有关。

#### 参考文献 References

- [1] Sobana N, Muruganandam M, Swaminathan M. *Catal Commun*[J], 2008, 9(2): 262
- [2] Zhao Y P, Hu J Y. *Appl Catal B Environ*[J], 2008, 78(3~4): 250
- [3] Sun L Y, Lu H, Zhou J T. *Dyes & Pigments*[J], 2008, 76(3): 604
- [4] Wan L, Li J F, Feng J Y *et al. Mater Sci Eng B*[J], 2007, 139(2~3): 216
- [5] Shin Y K, Chae W S, Song Y W *et al. Electrochem Commun* [J], 2006, 8(3): 465
- [6] Li J F, Wan L, Feng J Y. *Sol Energy Mater Sol Cells*[J], 2006, 90(15): 2449
- [7] Wu X H, Qin W, Ding X B *et al. J Phys Chem Solids*[J], 2007, 68(12): 2387
- [8] Liu Kuiren(刘奎仁) *et al. J Northeastern University(东北大学学报)*[J], 2003, 24(11): 1064
- [9] Li Fangbo(李芳柏) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*[J], 2000, 16(11): 997
- [10] Tatsuma T, Takeda S, Saitoh S *et al. Electrochem Commun*[J], 2003, 5(9): 793
- [11] Yang H M, Shi R G, Zhang K *et al. J Alloys Compd*[J], 2005, 398(1~2): 200
- [12] Spurr R A, Myers H. *Anal Chem*[J], 1957, 29: 760
- [13] Cheng Y Z, Zhang Y M, Tang Y. *Chin J Catal(催化学报)*[J], 2001, 22(2): 203
- [14] He Jianbo(何建波) *et al. Chin J Appl Chem(应用化学)*[J], 1999, 16(5): 57
- [15] Tanaka K, Capule M F V, Hisanaga T. *Chem Phys Lett*[J], 1991, 187(1~2): 73

## Effect of Electrolyte Composition on Structure and Photocatalytic Activity of Micro-Arc Oxidation Coating on Pure Titanium

He Jian, Cai Qizhou, Luo Haihe, Wei Bokang, Li Dingjun

(State Key Laboratory of Material Processing and Die and Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Micro-arc oxidation (MAO) films on pure titanium were prepared in sodium tungsten electrolyte and in potassium dihydrogen phosphate electrolyte, respectively. The surface and cross-section morphologies, the element distribution and the phase composition of coatings were analyzed by means of SEM, EDX, XRD. The photocatalytic activity of the two coatings was tested by UV-Vis spectra. The results show that MAO coatings prepared in the two electrolytes are rough and micro-porous, but the pores on the surface of the coating prepared in the sodium tungsten electrolyte are smaller and more homogeneous. The composition and the phase constitution of the coatings depend on the electrolyte composition. The coating prepared in the sodium tungstate solution mainly consists of elements W, Ti, O, element W is distributed homogeneously in the coating, and the ratio of anatase to rutile is 27:73, while the elements of the coating prepared in the potassium dihydrogen phosphate electrolyte are P, Ti, O, the content of P gradually increased from the surface to the dense layer, and the ratio of anatase to rutile is 84:16. The result of absorbance test shows that the photocatalytic activity of the coating formed in sodium tungsten electrolyte is higher than that of the coating formed in the potassium dihydrogen phosphate electrolyte, because of its larger specific surface area.

**Key words:** pure titanium; coating; electrolyte; micro-arc oxidation; photocatalysis

Biography: He Jian, Candidate for Ph. D., State Key Lab of Material Processing and Dies & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, Tel: 0086-27-87543876, E-mail: hejianlovexf@126.com