

利用浆料直写无模成型技术制备自支撑 TiO_2 光降解器件

孙竞博¹, 李 勃², 蔡坤鹏¹, 周 济¹, 李龙土¹

(1. 清华大学 材料科学与工程系 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084; 2. 清华大学 深圳研究生院 新材料研究所, 深圳 518055)

摘 要: 介绍了一种基于光敏特性陶瓷浆料的浆料直写无模三维成型技术制备的线条直径为 $270\mu\text{m}$ 的 TiO_2 木堆结构光降解器件。对光敏浆料的配制方法、浆料直写无模成型的工艺原理进行了研究; 利用 TEM 和 XRD 表征光敏浆料中 TiO_2 粉体的形貌和物相; 对器件的光降解性能进行了分析与测试; 利用光学显微镜和 SEM 对成型后的样品结构、尺寸及表面微观形貌进行了分析, 并基于此分析给出了这种器件高催化效率的原因。实验结果显示, 该器件具有完整的三维木堆结构, 表面粗糙多孔, 极大地增加了光催化的作用面积, 从而使其具有较高的光降解效率。在紫外光照射 10min 后, 初始浓度为 4mg/L 的亚甲基蓝溶液降解率达到 76%, 紫外光照射 20min 后, 亚甲基蓝溶液降解率可达 91%。

关 键 词: 直写成型; TiO_2 ; 光降解

中图分类号: TQ123

文献标识码: A

TiO_2 Photolysis Device Fabricated by Direct Ink Write Assembly

SUN Jing-Bo¹, LI Bo², CAI Kun-Peng¹, ZHOU Ji¹, LI Long-Tu¹

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Research Institute for Advanced Materials, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: A kind of photosensitive ceramic inks was developed for Direct-Write Assembly (DWA). A TiO_2 based photolysis device of woodpile structure with filament diameter of around $270\mu\text{m}$ was fabricated through this method. The preparation of the photosensitive ink and the principle of the DWA were investigated in order to obtain ink with proper rheology. XRD and TEM were used to characterize the phase and morphology of the TiO_2 powder in the ink. Optics microscope was applied to analyze the internal architecture and typical size of the woodpile structure. The sample immersed in methylene-blue solution was radiated under UV-light for 20 min and the transmittance of the solution measured by UV-Vis spectrophotometer. Under the UV-light irradiation for 10 min, the degradation rate of methylene blue solution with initial concentration of 4mg/L was 76%, and increased to 91% after UV radiation for 20 min. SEM was used to study the filament surface morphology of the woodpile and investigate the enhancement mechanism of the high photolysis performance based on these results. The effective photolysis performance can be attributed to the 3D woodpile structure with rough porous surface, which greatly increases the area of the photocatalysis reaction.

Key words: direct-write; TiO_2 ; photolysis

纳米二氧化钛(TiO_2)是一种重要的无机纳米功能材料, 广泛应用于水和大气中有机污染物降

解^[1-6]、光解水制氢^[7]及光催化合成^[8]等领域。纳米 TiO_2 光催化活性源于在光照下能产生的空穴-电子

收稿日期: 2010-05-19; 收到修改稿日期: 2010-07-14

基金项目: 国家自然科学基金(90922025, 50621201, 50632030, 10774087)

National Nature Science Foundation of China (90922025, 50621201, 50632030, 10774087)

作者简介: 孙竞博(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: iamsjb@gmail.com

通讯联系人: 周 济, 教授. E-mail: zhouji@mail.tsinghua.edu.cn

对,空穴遇水产生具有强氧化性的氢氧自由基,可把废水中的有机物氧化降解;而电子具有强还原性,可还原重金属离子,从而降低了水中的污染物含量,达到除污净水的目的^[9]。目前,用于光催化降解的 TiO₂ 以纳米粉体^[10-11]和纳米薄膜的形式较为普遍。制备 TiO₂ 纳米管可以获得大的比表面积、表面能和更强的吸附能力^[12-13]。使用纳米粉体在水溶液中易团聚、不易沉降、难以分离回收,造成不必要的浪费;纳米薄膜和纳米管的制备工艺严格,且都要附着在一块基板上生长,这种单层二维结构表面积有限,严重限制了光降解效能。

浆料直写无模成型技术是近年来新兴的制备三维微结构的方法,以气压为动力将原料挤出,通过计算机程序控制成型设备逐层成型得到所设计的结构,是一种集计算机辅助设计、精密机械和材料学为一体的方法,可用于对高聚物、功能陶瓷及一些软质材料的加工^[14-16]。尤其在功能陶瓷器件的制备方面,具有成型速度快、制造周期短等特点。

本工作以光敏胶为溶剂,纳米 TiO₂ 超细粉体为基质制备浆料,利用光敏浆料直写三维无模成型技术,通过紫外光固化的办法辅助成型,制备线条尺寸在微米量级的多层三维木堆结构的光降解器件。

1 实验

1.1 浆料的配置

光敏胶:以甲基丙烯酸甲酯(C₅H₈O₂,分析纯,北京益利精细化学品有限公司)为单体,季戊四醇三丙稀酸脂(C₁₄H₁₈O₇,纯度≥99.96%,Alfa Aesar)为交联剂,2,2-二乙氧基苯乙酮(C₁₂H₁₆O₃,纯度98%,Alfa Aesar)为光引发剂配制混合溶液。向混合溶液中加入少量的苯偶酰(C₁₄H₁₀O₂,98%,Alfa Aesar),持续搅拌至澄清。低温避光存放待用。

向上述光敏胶中逐次加入适量的 TiO₂ 粉(德国赛,颗粒直径在21 nm左右),最终固相含量为13%,搅拌均匀然后注入直写成型设备的针筒中。

1.2 设备与工艺

实验设备是由成型系统和气泵系统两部分组成。直写成型设备:点胶机 EFD UltraTM 325 TT Automation Series(A Nordson Company)制备木堆结构,如图1所示。

气泵系统是 EFD UltraTM 2400,输出气压范围:0~689.5 kPa,工作时的气压控制在480~580 kPa之间。本实验中采用容量为10 mL、直径18.5 mm的针筒和内径为0.33 mm的针头。

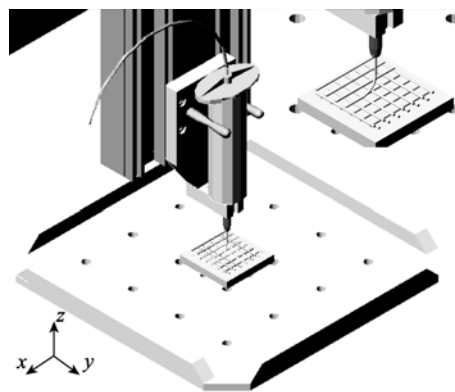


图1 EFD UltraTM 325 TT Automation Series 点胶机工作原理的示意图

Fig. 1 Schematic illustration of operation mode of the EFD UltraTM 325 TT Automation Series

The fabrication of 3D structures by layers and the extrusion formation of filament by gas pressure. The inset shows the detailed formation of the filament in each layer

利用一部手持微型计算机 Palm TungsysenTM 控制点胶机按照上述工作原理在一块氧化铝基板上进行成型,针头移动速度为6 mm/s。实验中所制备的结构是一个16 mm×16 mm的木堆结构,线条间距是0.8 mm。在成型过程中,使用紫外光源(CURE SPOTTM 50紫外光源,输出波长范围:280~450 nm,输出功率50 W)对样品进行辐照,加速固化,防止跨度较大的线条发生变形。成型后的样品在200℃下加热1 h,排除浆料中的光敏胶,并使结构进一步固化。然后取出样品进行表征^[16]。

1.3 TiO₂ 分体及木堆结构的表征

使用 Shimadzu XRD-7000 型 X 射线衍射仪对 TiO₂ 粉体的物相进行了分析,Hitachi H-800 透射电镜观察了 TiO₂ 粉体的形貌。为考察成型后样品的结构和尺寸,使用 Carl Zeiss Imager. Z1m 型光学显微镜对木堆结构单元的表面和断面进行了观察。光固化后的样品表面的微观形貌由 Gemini LEO 1530 型扫描电子显微镜得到。利用 Unicam UV-500 型紫外可见分光光度计对样品的光催化性能进行测试。

1.4 光催化实验

光催化反应在如图2所示的容积为10 mm×10 mm×44 mm的石英比色皿中进行的。将一块面积为14.9 mm×9.6 mm的样品放入浓度为4 mg/L,约3 mL的亚甲基蓝溶液中。用50 W的汞灯在距离样品4 cm处水平照射(y方向),然后用分光光度计在x方向上测试溶液在400~800 nm波段的吸收率。每照射1 min进行一次吸收率的测试,总照射时间为20 min。由实验测得的吸收率计算出亚甲基蓝的降解效率。

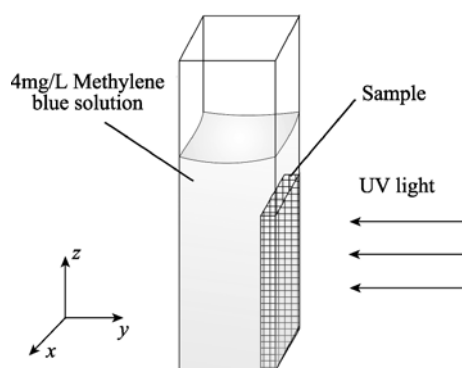


图 2 光降解实验的测试示意图

Fig. 2 Scheme of the photolysis experiment.

The sample is placed at one side of the colorimetric utensil filled with Methylene blue solution. UV-light is incident on the sample along the y axis, and the probe light from the spectrophotometer transmits through the solution along x axis and detects its absorbance

2 结果与讨论

2.1 原料的表征

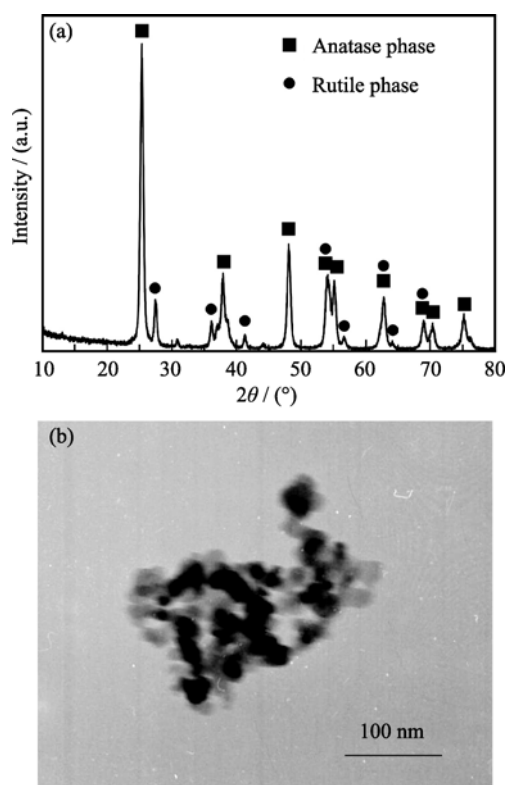
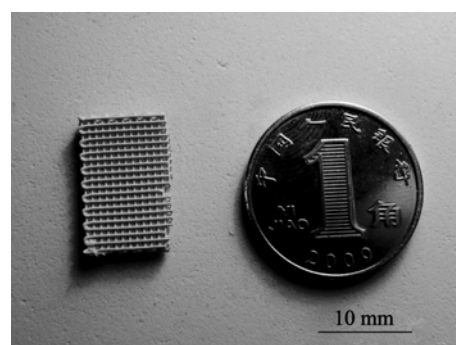
配制浆料使用的是德固赛 degussa AEROXIDE 纳米 TiO_2 P25 粉, 是采用气相法工艺生产的一种高度分散的 TiO_2 , 属锐钛矿和金红石的混合晶型. 如图 3(a)所示, 通过 XRD 对该样品的分析可知, 锐钛矿型与金红石型之比约为 4:1. 这种混合相增大了 TiO_2 晶格内的缺陷密度, 增加了载流子的浓度, 使电子、空穴数量增加, 因而具有更强的降解能力^[17-19].

粉体颗粒直径约为 20 nm, 其微观形貌如图 3(b)所示. 由于浆料直写技术是通过挤压成型, 所采用的原料是粘度较大的流体, 因此就要求浆料的黏度合适, 一方面可以在成型后保持形状不变; 另一方面又要在合适的气压作用下顺利地由针头中挤出. 因此, 一方面需要通过仔细调节浆料的成分比例以满足黏度要求, 另一方面则要防止纳米粉体团聚, 阻塞针头.

2.2 成型样品的形貌

实验中设计的是一个总体尺寸为 $16\text{mm} \times 16\text{mm}$ 、线条间距为 0.8mm、共 8 层的木堆结构, 素坯成型后在 200°C 加热烘干 1 h, 去除固化后的光敏胶, 并使结构得到进一步的定型. 烘干后样品稍有收缩, 尺寸为 $14.9\text{mm} \times 14.9\text{mm}$, 具有一定的硬度和强度, 浸入水中后无表面脱落现象. 为使样品可以放入 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 44\text{mm}$ 的比色皿中, 将其一边切去, 成为如图 4 中所示尺寸的样品.

图 5 给出了 TiO_2 木堆结构的具体构造和尺寸. 如图 5(a)、(b)所示, 样品共由 8 层线条交错搭建而成, 上下层的线条相互错开, 从样品的截面可见,

图 3 浆料中使用的 TiO_2 粉体的 XRD 图谱(a)和 TEM 照片(b)Fig. 3 XRD pattern (a) and TEM image (b) of the TiO_2 powder for the photosensitive inks图 4 200°C 下烘干后的样品照片Fig. 4 The photo of the sample dried at 200°C

The sample is cut into $14.9\text{mm} \times 9.6\text{mm}$ in order to fit the colorimetric utensil

下层线条并未因上层线条的重力作用而发生弯曲形变. 图 5(c)、(d)给出了木堆结构的单元尺寸, 线条直径为 $280\text{ }\mu\text{m}$, 线条间距为 $700\text{ }\mu\text{m}$, 因此上下两层线条间错开的距离足够大, 使得木堆结构是通透的, 因此, 当结构完全浸入到亚甲基蓝溶液中, 每一层的线条表面都会接触到溶液.

图 6 给出了 TiO_2 木堆结构中单根线条的表面形貌, 从图 6 插图可见, 线条表面十分粗糙, 有大量纳米级的微孔. 这种粗糙多孔的表面可以极大地增

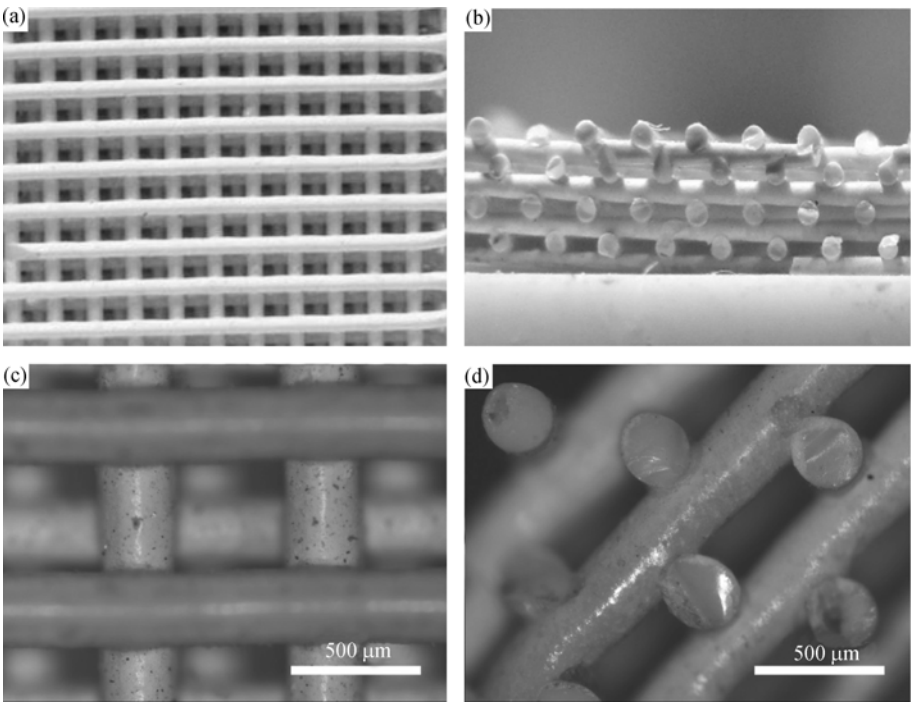


图 5 TiO₂ 木堆结构的构造
Fig. 5 Detailed construction of TiO₂ woodpile structure
(a) top view, (b) cross-sectional view; and typical size of the filament: (c) surface, (d) section

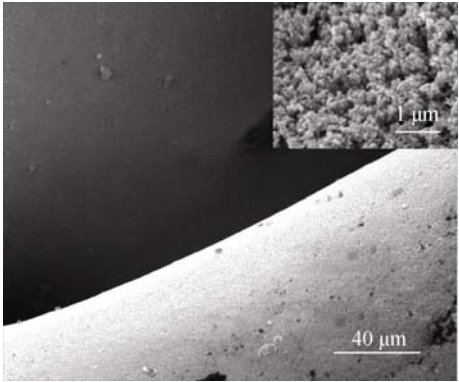


图 6 单根线条表面形貌的 SEM 照片
Fig. 6 SEM image of a single filament's surface
The inset shows the high-magnification morphology of the surface

加 TiO₂ 线条的比表面积, 从而提高光催化的效率. 因此, 这种三维立体交错结构以及粗糙多孔的纳米表面能在最大程度上增大 TiO₂ 催化反应的作用面积, 使器件具有优良的光降解性能.

2.3 光降解性能测试

用紫外光从侧面照射浸泡有 TiO₂ 木堆结构的亚甲基蓝溶液, 并用分光光度计检测溶液吸光度的变化. 图 7 给出了分光光度计在紫外光照 20min 内对溶液吸收率的检测结果. 在光照前 10min 内, 亚甲

基蓝溶液的光吸收率由初始时的 40%迅速下降到不足 10%, 继续辐照, 溶液吸收率下降逐渐缓慢, 但仍在变小. 辐照 20min 后, 溶液光吸收率下降至 3.7%.

根据紫外光照射下 TiO₂ 木堆结构使亚甲基蓝溶液降解导致的浓度变化计算得到这种光降解器件的降解效率, 如图 8 所示. 在紫外光照 10 min 后, 溶液浓度降为初始浓度的 24%, 辐照 20 min 后, 溶液浓度降到 9%, 如果继续延长光照时间, 可使溶液中的亚甲基蓝完全分解.

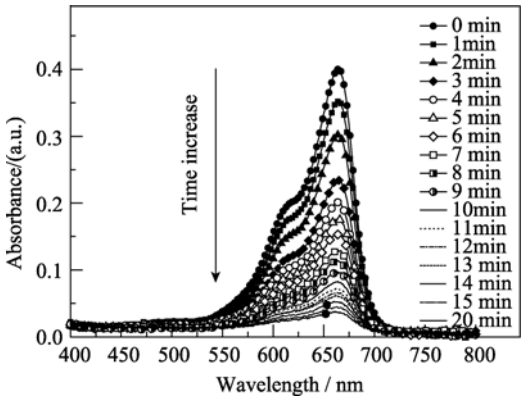
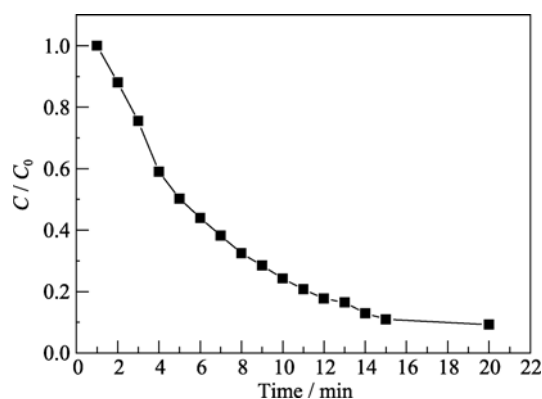


图 7 加入 TiO₂ 木堆结构的亚甲基蓝溶液在紫外光照 20min 内光吸收率的变化
Fig. 7 Change of the absorbance of the Methylene blue solution with TiO₂ woodpile structure under the UV light within 20 min

图 8 TiO₂ 木堆结构的光降解性能Fig. 8 Photolysis performance of the TiO₂ woodpile structure

3 结论

利用浆料直写精细无模三维成型技术, 采用光敏浆料在成型过程中通过紫外光固化得到了线条直径为 270 μm 的 TiO₂ 陶瓷基三维木堆结构. 一方面, 使用粒径尺寸为 20nm、锐钛矿和金红石混合相的 TiO₂ 超细粉体为原料, 所以提高了其降解能力; 另一方面, 所制备的模型具有三维立体交错结构; 木堆结构的线条表面粗糙且含有大量纳米微孔, 增大了比表面积, 使得该器件具有很大的光催化作用面, 因而使其具有高光降解效率. 该工艺的浆料配制方法简单, 对浆料流变性的要求低, 所制成的木堆结构是通透的, 因而可以用于流动液体的降解和净化.

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37–38.
- [2] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1993, **93**(1): 341–357.
- [3] Legrini O, Oliveros E, Braum A M. Photochemical process for water treatment. *Chem. Rev.*, 1993, **93**(2): 671–698.
- [4] Hoffmann M R, Martin S T, Choi Wonyong, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1): 69–96.
- [5] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**(9): 1523–1529.
- [6] Mills A, Davies R H, Worsley D, *et al.* Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 1993, **22**(6): 417–425.
- [7] Somorjai G A, Hendwerk M, Turner J E. The catalyzed photodissociation of water. *Catal. Rev. Sci. and Eng.*, 1984, **26**(34): 683–708.
- [8] Fujihira M, Satoh Y, Osa T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂. *Nature*, 1981, **293**(5829): 206–208.
- [9] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(3): 735–738.
- [10] Tsuchiya H, Berger S, Macak J M, *et al.* A new route for the formation of self-organized anodic porous alumina in neutral electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(4): 545–550.
- [11] 廖传红, 郭 桐, 井立强, 等(LIAO Chuan-Hong, *et al.*). 多孔 SiO₂ 与 TiO₂ 复合纳米材料的制备及光催化性能. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(2): 229–233.
- [12] Sun C, Li Q, Gao S, *et al.* Enhanced photocatalytic disinfection of escherichia coli bacteria by silver and nickel co-modification of nitrogen-doped titanium oxide nanoparticle photocatalyst under visible-light illumination. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(1): 531–535.
- [13] Macak J M, Sirotna K, Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄ /NaF electrolytes. *Electrochimica Acta*, 2005, **50**(18): 3679–3684.
- [14] Li Q, Shang J K. Self-organized nitrogen and fluorine co-doped titanium oxide nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic performance. *Environ. Sci. & Technol.*, 2009, **43**(23): 8923–8929.
- [15] Lewis J A, Smay J E. Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(12): 3599–3609.
- [16] Santamaría F G, Xu M J, Lousse V, *et al.* A germanium inverse woodpile structure with a large photonic band gap. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(12): 1567–1570.
- [17] 孙竞博, 李 勃, 黄学光, 等(SUN Jing-Bo, *et al.*). 基于光敏浆料的直写精细无膜三维成型. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(6): 1147–1150.
- [18] Yu J C, Yu J G, Ho W K, *et al.* Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation. *Chem. Commun.*, 2001, **1**(19): 1942–1943.
- [19] Bacsá R R, Kiwi J. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *Appl. Catal. B*, 1998, **16**(1): 19–29.