

文章编号: 1000-324X(2004)01-0140-07

## Pb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备及光催化活性研究

赵秀峰<sup>1,2</sup>, 孟宪锋<sup>2</sup>, 张志红<sup>2</sup>, 刘浪<sup>1</sup>, 贾殿赠<sup>1</sup>

(1. 新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046; 2. 昌吉学院化学系, 昌吉 831100)

**摘 要:** 以硝酸铅和钛酸丁酯 [Ti(Obt)<sub>4</sub>] 为前驱体, 用溶胶-凝胶法在活性炭表面制成了 Pb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 并用 X 射线衍射 (XRD)、紫外可见光谱 (UV-VIS)、透射电镜 (TEM) 对制得的 Pb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜进行了表征. 分别用甲基橙水溶液的光催化脱色反应、有机磷农药一氧化乐果 (omethoate) 水溶液的光催化降解反应评价了不同 Pb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性. 结果表明, 薄膜为金红石和锐钛矿的混合晶相. 相对于未掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 由于金红石含量的增加, 不同 Pb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的吸收带发生了微小的红移. Pb 掺杂使薄膜的光催化活性明显提高, 当 Pb/TiO<sub>2</sub> 质量分数为 1.7% 时, 薄膜显示出最高的光催化活性. TiO<sub>2</sub> 薄膜中的 Pb 可能以 Pb(IV) 和 Pb(II) 两种形态存在, 在紫外光的辐射下, Pb(IV) 和 Pb(II) 可能通过浅势俘获 TiO<sub>2</sub> 的光生电子和空穴而发生相互转化, 减少了光生电子和空穴的简单复合, 从而提高了薄膜的光催化活性.

**关键词:** Pb 掺杂; TiO<sub>2</sub> 薄膜; 溶胶-凝胶法; 制备; 光催化活性

**中图分类号:** O 643 **文献标识码:** A

## 1 引言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 以 TiO<sub>2</sub> 电极成功地进行了水的光电解以来, 有关二氧化钛等半导体光催化剂的研究在环境科学领域受到了人们的广泛关注<sup>[1~9]</sup>. 利用 TiO<sub>2</sub> 粉末对各种有机污染物以及工业废水中的有毒物质进行处理的研究发现, TiO<sub>2</sub> 不仅能降解、完全矿化绝大部分有机物, 还能杀死微生物, 甚至能还原溶液中的有毒金属离子. 但 TiO<sub>2</sub> 粉末的回收问题难以解决, 固定化 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研制成为近年来研究的热点<sup>[4~10]</sup>. 从实际应用和商业化的观点看, TiO<sub>2</sub> 光催化剂的光催化活性必须进一步提高. 为减少光生电子和空穴的复合, 延长 TiO<sub>2</sub> 对光吸收的波长范围进入可见光区域, 对 TiO<sub>2</sub> 进行了各种过渡金属离子掺杂, 发现大多数过渡金属离子掺杂能够增强 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性<sup>[11]</sup>. 最近又有人报道掺 F<sup>-</sup> 阴离子也可明显提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性<sup>[12]</sup>. 本文以活性炭为载体制备了一种 Pb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 考查了薄膜对甲基橙和氧化乐果 (omethoate) 的光催化降解反应. 与未掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜相比, Pb 的掺杂导致 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性有明显的提高.

## 2 实验部分

### 2.1 Pb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

收稿日期: 2003-01-02, 收到修改稿日期: 2003-04-09

基金项目: 新疆大学应用化学研究所及昌吉学院科研基金

作者简介: 赵秀峰 (1967-), 男, 副教授. E-mail: zhaoxiufeng19670@yahoo.com.cn

以钛酸丁酯 [Ti(OBt)<sub>4</sub>] 和硝酸铅为主要原料, 合成镀膜用 TiO<sub>2</sub> 溶胶. 称取 10 g 钛酸丁酯, 加入到 30mL 无水乙醇中, 搅拌均匀, 制得钛酸丁酯/乙醇混合溶液; 量取 30mL 1.6mol·dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub> 溶液, 与计算量体积的浓度为 4.831×10<sup>-2</sup> mol·dm<sup>-3</sup> 硝酸铅水溶液混合均匀. 在高速搅拌条件下迅速将该溶液加到钛酸丁酯/乙醇溶液中, 继续搅拌 30min, 静置陈化 12h, 从而制得 Pb/TiO<sub>2</sub> 的质量分数分别为 0.0%、1.3%、1.5%、1.7%、2.0% 的稳定、均匀、透明的淡黄色溶胶. 所用活性炭为中国林科院林产化工研究所生产. 活性炭过筛, 取 16~20 目筛分, 以水淋洗除去表面粉尘, 用 0.1mol·dm<sup>-3</sup> 的 HCl 溶液浸泡 4h, 水洗至中性, 放入 100°C 干燥箱中烘干备用. 称取 10g 预处理过的活性炭, 浸入 60mL 上述配制好的溶胶中, 轻微振荡至无气泡出现为止. 将活性炭滤出, 置于 80°C 干燥箱中干燥 1h, 然后放入 500°C 马福炉中热处理 2h, 制得含 Pb 质量分数不同的 TiO<sub>2</sub> 薄膜.

## 2.2 物性分析测试

用日本 H-600 型透射电子显微镜观察 TiO<sub>2</sub> 薄膜的晶粒尺寸. 样品经过筛除去未成膜的 TiO<sub>2</sub> 粉末后, 在水相中进行超声分散, 滤去活性炭载体, 滤液中含有少量经超声分散剥离下来的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 用铜网从滤液中取出 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 用作透射电镜观测. 用日本 Hitachi 公司生产的 UV-3010 紫外可见光谱仪测量了 TiO<sub>2</sub> 薄膜在 200~800nm 波长范围内的吸光度; 用日本理学 M18X<sup>CE</sup> 型 X 射线衍射仪对 TiO<sub>2</sub> 薄膜进行了 XRD 谱研究, 辐射源为 CuKα, 激发电压和电流分别为 40kV 和 50mA.

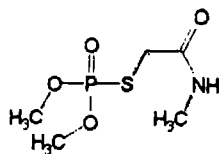
## 2.3 Pb 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性评价

### 2.3.1 甲基橙的光催化降解反应

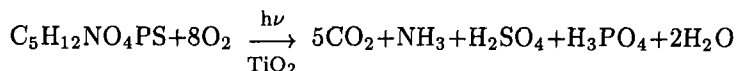
为考查薄膜光催化剂对染料化合物的光催化降解能力, 选用甲基橙作为目标反应物进行光催化脱色反应. 甲基橙在酸性和碱性条件下的偶氮和醌式结构是染料化合物的主体结构, 因此, 以它作为染料模型化合物具有一定的代表性<sup>[13]</sup>. 甲基橙水溶液的初始浓度为 10mg·dm<sup>-3</sup>, 体积为 200mL, 催化剂用量为 0.4g. 光源为 450W 高压汞灯 (北京华特电子器材厂), 光源距液面约 12cm. 为防止在搅拌过程中薄膜光催化剂破碎导致比表面积的变化, 采用自制的玻璃悬浆叶片进行搅拌. 因为甲基橙水溶液在 462nm 处具有最大的吸光度, 所以测定反应液在 462nm 处吸光度的变化, 即可测定 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性.

### 2.3.2 氧化乐果的光催化降解反应

为进一步考查薄膜光催化剂的光催化活性, 用薄膜光催化剂对有机磷化合物的光催化降解能力进行了研究, 以林木用高毒有机磷农药 — 氧化乐果 (omethoate) 作为目标反应物进行光催化降解反应. 氧化乐果的分子结构为



其完全降解的反应式可能为:



氧化乐果初始浓度为 80mg·dm<sup>-3</sup>, 体积为 200mL, 催化剂用量为 0.4g. 光源及搅拌方式与

前面的甲基橙水溶液的光催化降解反应完全相同. 氧化乐果的降解产物  $\text{PO}_4^{3-}$  用钼蓝比色法测定.

### 3 实验结果和讨论

#### 3.1 薄膜的表征

图 1 是掺 Pb  $\text{TiO}_2$  薄膜的 TEM 照片, 可以看出薄膜表面由 10~20nm 的晶粒组成. 图 2 是  $\text{TiO}_2$  薄膜的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 所有的薄膜都由金红石和锐钛矿两相组成, 主要为金红石相, 并在金红石相的 (110) 面具有一定的择优取向; 掺杂 Pb 后有利于金红石相的形成, 这可能是因为掺杂元素弥散在  $\text{TiO}_2$  晶格之间, 可以使  $\text{TiO}_2$  晶格产生缺陷, 并可能成为金红石相优先成核的中心, 从而促使锐钛矿向金红石相的转变<sup>[17]</sup>. 锐钛矿向金红石转变的相变温度通常为 700°C 左右, 但这与制备方法和条件有关. 有文献报道, 用溶胶-凝胶法制得的  $\text{TiO}_2$  可在 250°C 下成为金红石相<sup>[14]</sup>; 当有载体存在时, 载体的性质也可能会改变锐钛矿与金红石的相转变温度<sup>[15]</sup>. 一般认为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  要比金红石型  $\text{TiO}_2$  的光催化活性高, 但近年来也有一些文献报道混合晶相的  $\text{TiO}_2$  活性更高<sup>[16,17]</sup>. 在 Pb 掺杂及活性炭作为载体的条件下, 我们对  $\text{TiO}_2$  薄膜的晶相结构和光催化活性进行了研究.

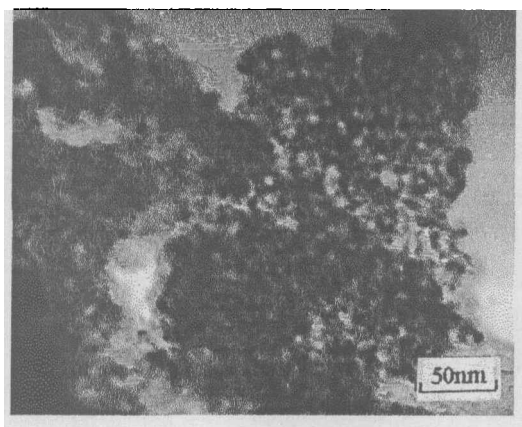


图 1 掺 Pb  $\text{TiO}_2$  薄膜的 TEM 照片  
Fig. 1 TEM micrograph of Pb-doped  $\text{TiO}_2$  thin film (wt%Pb: 2.3)

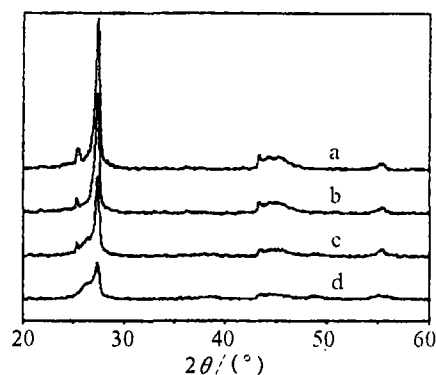


图 2 掺 Pb  $\text{TiO}_2$  薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD spectra of various Pb-doped  $\text{TiO}_2$  thin films  
wt%Pb: a=0.0; b=1.3; c=1.7; d=2.0

对不同 Pb 含量的  $\text{TiO}_2$  薄膜的 UV-VIS 漫反射吸收光谱数据进行导数谱分析, 确定了其吸收带边位置<sup>[18]</sup>, 结果见表 1.

表 1 掺 Pb  $\text{TiO}_2$  薄膜的吸收带边  
Table 1 Band edges of various Pb-doped  $\text{TiO}_2$  thin films

Pb amount in film/wt%	0.0	1.3	1.5	1.7	2.0
Band edges/nm	389	391	396	390	395

一般锐钛矿和金红石的吸收带边分别在 387.5 和 413 nm 左右, 但本文制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜由金红石和锐钛矿两相组成, 并以金红石为主, 所以  $\text{TiO}_2$  薄膜的吸收带边在锐钛矿和金红石的吸收带边之间. 由 XRD 结果, 根据公式  $x = \frac{1}{1+0.8I_t/I_g}$  可以计算出  $\text{TiO}_2$  薄膜中锐钛矿

和金红石的质量百分含量, 公式中  $I_A$  和  $I_B$  分别表示锐钛矿和金红石的峰面积或峰强<sup>[10]</sup>. 当 Pb 的质量分数分别为 0.0%、1.3%、1.7%、2.0% 时, TiO<sub>2</sub> 薄膜中金红石的相对质量百分含量分别为: 90%、92%、90%、97%, 可以看出, 金红石含量相近的 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有相近的吸收带边, 并且金红石含量增高, TiO<sub>2</sub> 薄膜的吸收带边红移. 这是由于金红石的吸收带边比锐钛矿更靠近可见光区引起的.

### 3.2 薄膜的光催化活性

#### 3.2.1 薄膜的暗态吸附

为考查 Pb 掺杂对薄膜吸附性能的影响, 并扣除薄膜对反应物吸附导致的浓度变化, 用 Pb 质量分数不同的 TiO<sub>2</sub> 薄膜 (镀膜 4 次) 对甲基橙溶液进行暗态吸附实验, 结果见图 3, 表明薄膜中 Pb 的质量分数对暗态吸附量没有大的影响, 吸附量均在  $3.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  左右, 说明掺杂元素 Pb 没有明显改变薄膜的吸附性能.

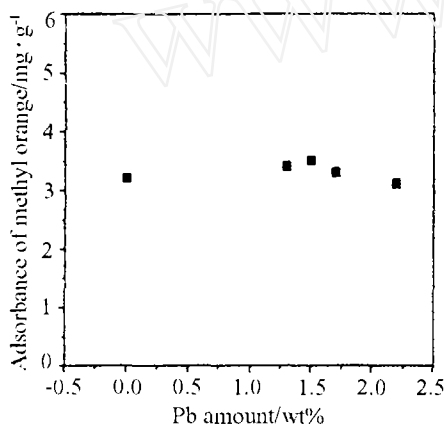


图 3 甲基橙在不同 Pb 含量薄膜表面的暗态吸附

Fig. 3 Adsorption of methyl orange on the surface of various Pb-doped TiO<sub>2</sub> thin films  
In dark condition for 2h; Amount of the films:  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

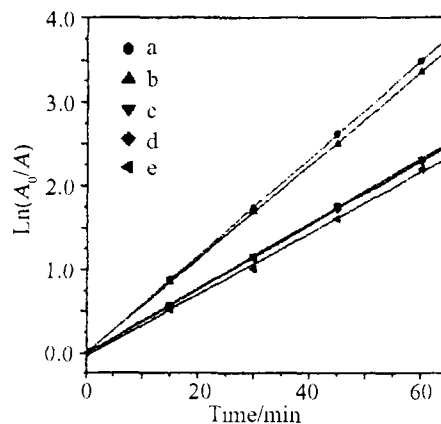


图 4 甲基橙的光催化脱色反应

Fig. 4 Photocatalytic decoloration of methyl orange  
wt%Pb: a=1.7%; b=2.0%; c=1.5%; d=1.3%; e=0.0%

#### 3.2.2 光催化反应

以不同 Pb 质量分数的薄膜 (镀膜 4 次) 对甲基橙溶液暗态吸附 2h 的吸光度为反应液的初始浓度, 光照 1h, 反应液的吸光度数据  $\ln(A_0/A)$  与时间  $t$  有很好的线性关系, 表明在该薄膜催化剂条件下, 甲基橙的光催化脱色反应呈现出一级反应动力学的规律, 见图 4. 可以看出, Pb 的掺杂使薄膜的光催化活性有明显提高, Pb 质量分数为 1.7% 的薄膜表现出最高的光催化活性, 与未掺杂的薄膜相比, 甲基橙的光催化脱色反应的表观一级反应速率常数提高约 61%.

为进一步考查掺杂元素 Pb 对 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性的影响, 我们又以氧化乐果为目标降解物, 进一步考查了不同 Pb 质量分数的薄膜 (镀膜 4 次) 的光催化活性. 通过检测 1h 后  $\text{PO}_4^{3-}$  离子的浓度, 计算氧化乐果的降解率, 其结果见图 5. 从图中可以看出, Pb 的掺杂使薄膜的光催化活性明显提高, Pb 的质量分数为 1.7% 时薄膜的光催化活性最高, 这一结果

与甲基橙的光催化降解反应一致. Pb 掺杂可使氧化乐果 1h 的降解率提高约 26%.

### 3.2.3 镀膜次数与薄膜的光催化活性

以 Pb 质量分数为 1.7%(以  $\text{TiO}_2$  质量计)的  $\text{TiO}_2$  溶胶对活性炭进行不同次数的浸渍镀膜, 分别以甲基橙和氧化乐果光照 1h 的光催化脱色率和光催化降解率来考查镀膜次数与薄膜活性的关系. 结果见图 6. 结果表明, 随着镀膜次数的增多, 薄膜的活性提高; 但镀膜到 4 次以后, 薄膜的活性变化已不明显. 前者可能是由于参加光催化反应  $\text{TiO}_2$  的量增加的原因<sup>[19]</sup>; 后者可能是由于下面两个方面的原因引起的, 一方面,  $\text{TiO}_2$  薄膜中的羟基主要存在于薄膜表面, 光催化反应主要发生在  $\text{TiO}_2$  薄膜表面, 而且, 当薄膜达到一定厚度后, 反应液扩散到薄膜内部参加反应以及生成物从薄膜内部扩散到溶液中, 其扩散速度较小, 因而薄膜内部的  $\text{TiO}_2$  对增大光催化效率的贡献没有薄膜表面的  $\text{TiO}_2$  那样明显<sup>[19]</sup>; 另一方面, 随着镀膜次数和热处理时间的增加, 在薄膜内部的  $\text{TiO}_2$  晶粒会发生团聚和长大, 引起比表面积和催化反应活性中心的减少, 这也可以使  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化活性下降<sup>[19]</sup>.

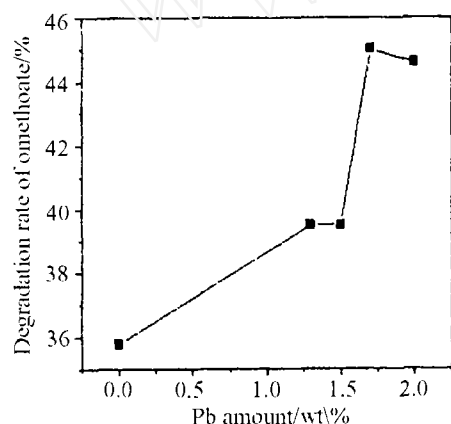


图 5 Pb 含量对氧化乐果的光催化降解率的影响

Fig. 5 Effect of Pb amount on the photocatalytic degradation rate of omethoate in water  
Illumination: 1h

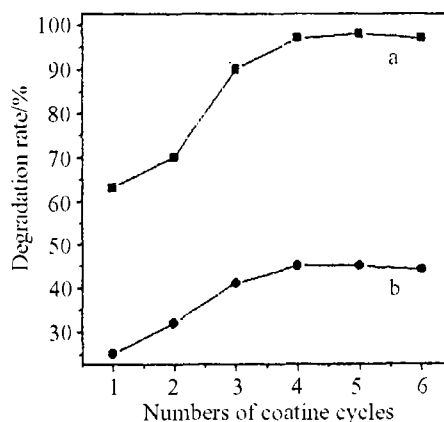


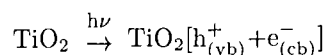
图 6 镀膜次数与薄膜的光催化活性的关系  
Fig. 6 Relationship between the numbers of coating cycles and photocatalytic activity of the thin films

Illumination: 1h; a: Methyl orange; b: Omethoate

### 3.3 掺 Pb 提高 $\text{TiO}_2$ 薄膜光催化活性机理探讨

根据  $\text{TiO}_2$  薄膜的吸收光谱带边数据可以看出, 相对于未掺杂的薄膜, Pb 的掺杂使薄膜的吸收带边发生不同程度的红移, 薄膜的光响应范围向可见光区移动, 但带边红移的幅度与薄膜的光催化活性没有明显的规律, 因而, 吸收带边的变化可能不是导致薄膜光催化活性提高的主要因素.

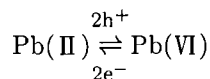
根据光电化学理论, 半导体 / 溶液界面受光辐射时, 产生光生电子 - 空穴对, 在空间电荷层电场的作用下发生分离,



价带上的空穴可以与吸附在表面的有机物发生氧化反应, 导带上的电子可以与溶液中的氧化组分 (如  $\text{O}_2$ ) 进行还原反应, 从而发生光化学反应; 同时, 光生电子和光生空穴也可

能发生简单的复合, 从而降低半导体的光催化活性.

文献 [5] 报道了掺杂于 TiO<sub>2</sub> 中的 Pb 有 Pb(IV) 和 Pb(II) 两种价态, 认为 Pb 在 TiO<sub>2</sub> 中以固溶体 Pb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 和 PbO 两种形态存在. 我们认为, 在光催化反应中, 薄膜中 Pb(IV) 和 Pb(II) 的共存对延长光生载流子的寿命可能起了重要的作用. 薄膜中的 Pb(IV) 和 Pb(II) 可以分别充当光生电子和光生空穴的浅势俘获阱, 从而发生 Pb(IV) 和 Pb(II) 的相互转化:



这一过程的发生, 抑制了光生电子和空穴的简单复合, 使反应的光量子效率增高, 导致薄膜光催化活性提高. 当掺 Pb 的量过高, Pb(IV) 和 Pb(II) 的浓度增加, Pb(IV) 和 Pb(II) 之间的距离靠近, Pb(IV) 和 Pb(II) 又可能变成了光生电子和光生空穴的复合中心, 所以光催化活性开始下降.

## 4 结论

1. 在以活性炭为载体的 TiO<sub>2</sub> 薄膜中掺杂 Pb, 能明显提高薄膜的光催化活性. 所制得的薄膜对染料化合物的光脱色和有机磷化合物的光降解均有明显的催化活性.

2. TiO<sub>2</sub> 薄膜中 Pb 的质量分数为 1.7% 时, 薄膜的光催化活性最高.

3. 薄膜中的 Pb(IV) 和 Pb(II) 在紫外光的辐射下, 对 TiO<sub>2</sub> 的光生电子和空穴产生浅势俘获, 抑制了光生电子和空穴的简单复合, 这可能是 Pb 掺杂导致 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性提高的主要原因.

## 参考文献

- [1] Honda K, Fujishima A. *Nature*, 1972, **37**: 238-239.
- [2] Matthews R W. *J. Catal.*, 1986, **97** (2): 565-568.
- [3] 张青红, 高 濂, 郭景坤 (ZHANG Qing-Hong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (3): 556-560.
- [4] 余家国, 赵修建 (YU Jia-Guo, *et al.*). 高等学校化学学报 (Chemical Journal of Chinese Universities), 2000, **21** (9): 1437-1440.
- [5] Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **69**: 25-29.
- [6] Paz Y, Heller A. *J. Mater. Res.*, 1997, **12**: 2759-2766.
- [7] Sunada K, Kikuchi Y, Hashimoto K, *et al.* *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32** (5): 726-728.
- [8] Watanabe T. *Bull. Ceram. Soc. Jpn. (ceramics)*, 1996, **31** (10): 837-840.
- [9] Yu J G, Yu J C, Cheng B, Zhao X J. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2002, **24**: 39-48.
- [10] Zhang Q H, Gao L, Guo J K. *Appl. Catal. B: Environ.* 2000, **26**, 207-218.
- [11] 卢 萍, 姚明明, 张 颖, 等 (LU Ping, *et al.*). 感光科学与光化学 (Photographic Science and Photochemistry), 2002, **20** (3): 185-190.
- [12] Yu J C, Yu J G, Ho W K, *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, **14**: 3808-3816.
- [13] 王怡中, 符 雁, 汤鸿霄 (WANG Yi-Zhong, *et al.*). 环境科学 (Environment Science), 1998, **19** (1): 1-4.
- [14] 刘双怀, 周根陶, 彭定坤, 等 (LIU Shuang-Huai, *et al.*). 高等学校化学学报 (Chem J Chin Univ), 1993, **14** (7): 971-974.
- [15] 邱建斌, 曹亚安, 马 颖, 等 (QIU Jian-Bin, *et al.*). 物理化学学报 (Acta Physico-Chemica Sinica), 2000, **16** (1): 1-4.
- [16] 菅盘铭, 夏亚穆, 李德宏 (JIAN Pan-Ming, *et al.*). 催化学报 (Chin J Catal), 2001, **22** (2): 161-164.

- [17] 成英之, 张渊明, 唐 渝 (CHENG Ying-Zhi, *et al*). 催化学报 (Chin J Catal), 2001, **22** (2): 203-205.  
[18] 孙奉玉, 吴 鸣, 李文钊, 等 (SUN Feng-Yu, *et al*). 催化学报 (Chin J Catal), 1998, **19** (3): 229-233.  
[19] Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, **19**: 1015-1017.

## Preparation and Photocatalytic Activity of Pb-doped TiO<sub>2</sub> Thin Films

ZHAO Xiu-Feng<sup>1,2</sup>, MENG Xian-Feng<sup>2</sup>, ZHANG Zhi-Hong<sup>2</sup>, LIU Lang<sup>1</sup>, JIA Dian-Zeng<sup>1</sup>

(1. Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urmqi 830046, China; 2. Department of Chemistry, Changji College, Changji 831100, China)

**Abstract:** Pb-doped TiO<sub>2</sub> thin films were prepared on the surface of active carbon via a sol-gel dip-coating method by using Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Ti(OR)<sub>4</sub> as precursors. The as-prepared thin films were characterized by UV-VIS spectrophotometry, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Photocatalytic activities of the thin films were evaluated by photocatalytic decoloration of methyl orange aqueous solution and photocatalytic degradation of omethoate aqueous solution, respectively. The results show that the rutile phase is precipitated as well as anatase phase. With an increase in the Pb amount in the films, the rutile content increases. Therefore, the band edges of the various Pb-doped TiO<sub>2</sub> thin films exhibit slightly red shift compared with un-doped TiO<sub>2</sub> thin film. Photocatalytic activities of the thin films are obviously enhanced due to Pb-doping. The thin film shows the highest photocatalytic activity when the Pb/TiO<sub>2</sub> mass ratio = 1.7%. This is probably ascribed to the fact that Pb(II) and Pb(IV) in the Pb-doped TiO<sub>2</sub> thin films can transform each other via low-potential- capturing the photo-generated holes and electrons of TiO<sub>2</sub> under UV illumination. Thus, the recombination of photo-generated electrons and holes is reduced, and the photocatalytic activity of thin film is enhanced.

**Key words** Pb-doping; TiO<sub>2</sub> thin film; sol-gel method; preparation; photocatalytic activity