

# Pb<sup>2+</sup> 改性 TiO<sub>2</sub> 薄膜性能的研究

肖 鹏<sup>1</sup> 张云怀<sup>2</sup>

(1 重庆大学数理学院, 重庆 400044; 2 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

**摘要** 以玻璃为载体, 采用溶凝胶法制备 Pb<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub> 薄膜。采用 AFM、XRD 等技术, 考察 Pb<sup>2+</sup> 掺杂后对 TiO<sub>2</sub> 晶型结构和光催化活性的影响, 结果表明, 在相同制备条件下掺杂后使 TiO<sub>2</sub> 晶型由锐钛型向金红石型转变温度降低, 经 AFM 分析, 掺杂后使 TiO<sub>2</sub> 粒径增大, 苯酚水溶液的光催化氧化分解反应结果表明, 掺杂后 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性有所提高。

**关键词** 纳米二氧化钛 原子力显微镜 光催化 苯酚

## Studies on the TiO<sub>2</sub> Nanometer Thin Films Modified by Pb<sup>2+</sup>

XIAO Peng<sup>1</sup> ZHANG Yunhuai<sup>2</sup>

(1 College of Mathematics and Science, Chongqing University, Chongqing 400044;

2 College of Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

**Abstract** Pb<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub> nanometer thin films were prepared on glass substrates by Sol-gel method. From thin film X-ray diffraction measurement and automatic force microscope, the effect of different heating temperatures on the crystal structures and photocatalytic activity to phenol was investigated. It is revealed that after doping the anatase type of TiO<sub>2</sub> changes to type of rutile with lower temperature, and the crystal size of Pb<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub> is bigger than that of TiO<sub>2</sub>. Moreover, the photocatalytic activity of Pb<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub> is stronger than that of TiO<sub>2</sub>.

**Key words** nanometer titanium dioxide, atomic force microscope, photocatalyt, phenol

## 0 前言

当前, 对 TiO<sub>2</sub> 的研究主要集中在它的改性方面。改性的方法有贵金属修饰、半导体复合、燃料敏化、金属离子掺杂等。金属离子掺杂可以在 TiO<sub>2</sub> 晶格中引入缺陷位置或改变结晶度, 从而影响电子与空穴的复合, 拓展光吸收波长的范围, 从而提高其光催化活性。Kakuta 等报导了复合氧化物掺杂如 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 等对 TiO<sub>2</sub> 催化活性的影响<sup>[1]</sup>。Masanari Takahashi 等研究了 Pt 掺杂的影响<sup>[2]</sup>。本文采用溶胶-凝胶法在玻璃载体上制备掺 Pb<sup>2+</sup> 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 通过 XRD、AFM 等技术对其结构进行了表征, 并以苯酚为降解对象, 考察了不同焙烧温度与掺杂量对降解率的影响。

## 1 实验部分

将计量的钛酸丁酯、乙醇、水、二乙醇胺、硝酸铅等搅拌均匀后加入聚乙二醇, 搅拌反应形成稳定的凝胶。将洗净后的玻璃浸入凝胶中, 以 2mm/s 速度缓慢提升, 在 100℃ 温度下干燥 5min, 然后在不同温度下焙烧 1h, 取出自然冷却至室温。

采用日本理学公司的 D/Max-1200 全自动 X 射线衍射仪 (XRD) 表征 TiO<sub>2</sub> 的晶相; 采用中国科学院化学所本原显微镜仪器开发中心的 CSPM-2000 本原扫描探针显微镜 (AFM, 原子力显微镜) 观察 TiO<sub>2</sub> 晶粒的形貌及粒径。锐钛矿型含量采用 Quantitative 公式计算:  $X_A = 1 / (1 + 1.265 I_R / I_A)$ , 式中 I<sub>A</sub> 为锐钛型最

强衍射峰强度, I<sub>R</sub> 为金红石型最强衍射峰强度。

以苯酚溶液为研究对象, 高压汞灯为光源, 采用分光光度法测定苯酚的吸光度, 考察以玻璃为载体的纳米 Pb<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub> 对苯酚的降解效率。将涂有 Pb<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub> 薄膜的玻璃 (20mm × 40mm) 插入装有 100ml 浓度为 40mg/L 的苯酚溶液的烧杯中, 室温下光照分解一定时间后测定苯酚的除去率。

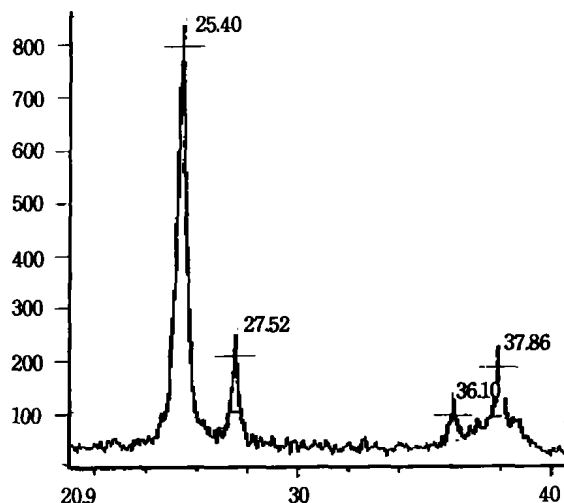


图 1 550℃ 焙烧温度下 Pb<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图  
Fig. 1 XRD pattern of Pb<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub> thin films in 550°C heating temperature

## 2 结果与讨论

在不同焙烧温度下对  $\text{Pb}^{2+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图进行分析。图 1 为  $550^\circ\text{C}$  焙烧温度下的 XRD 图。

### 2.1 不同焙烧温度对晶型结构的影响

锐钛型  $\text{TiO}_2$  的含量按公式(1)计算。

$$A = 1 / (1 + I_R / k \cdot I_A) \% \quad (1)$$

式中:  $I_R$  为金红石型的最强衍射线强度, 出现在  $2\theta = 27.5^\circ$  左右,  $I_A$  为锐钛型最强衍射线强度, 出现在  $2\theta = 25.3^\circ$  左右,  $k = 0.79$ 。

由此得到的焙烧温度对晶型结构的影响见图 2。系列 1 为未掺杂样品, 系列 2 为掺杂样品。

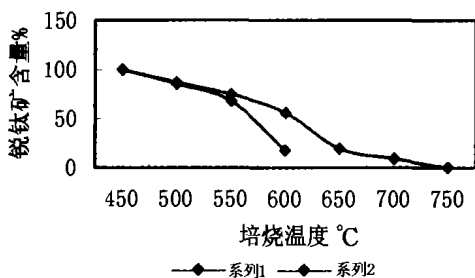


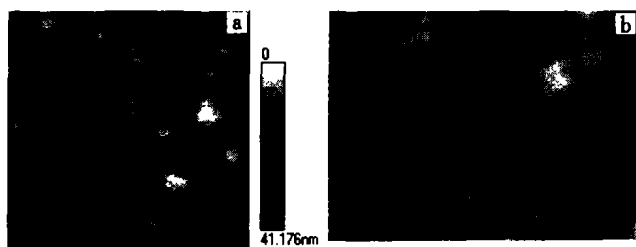
图 2 焙烧温度对晶型结构的影响

Fig. 2 The relation between the temperature and the anatase content

由图 2 可知, 随着焙烧温度的增加, 锐钛型逐渐向金红石型转变, 转变温度为  $450 \sim 500^\circ\text{C}$  之间。掺杂以后, 在相同焙烧温度下, 锐钛矿含量增大, 说明掺  $\text{Pb}^{2+}$  后抑制了  $\text{TiO}_2$  的晶型转变。

### 2.2 晶粒尺寸分析

图 3 为纳米  $\text{TiO}_2$  的 AFM 图。从图中分析得到, 未掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜(图 3 中 a)中晶粒在  $30 \sim 100\text{nm}$  之间, 薄膜表面  $\text{TiO}_2$  晶粒清晰可见, 薄膜中存在  $10 \sim 40\text{nm}$  的微孔。而经  $\text{Pb}^{2+}$  掺杂(0.5%) (图 3 中 b)后  $\text{TiO}_2$  晶粒明显变大, 约  $100 \sim 150\text{nm}$ , 且晶体发生集聚, 这可能是因为  $\text{Pb}^{2+}$  的存在, 在焙烧过程中使  $\text{TiO}_2$  晶粒发生烧结。表面微孔是由于聚乙二醇在高温焙烧时形成的气孔, 微孔的存在使  $\text{TiO}_2$  膜的比表面积增大, 更容易与水溶液接触, 产生更多的表面羟基和羟基自由基, 提高纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化活性。



(a) 未掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜 (b) 掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  的  $\text{TiO}_2$  薄膜

图 3  $\text{TiO}_2$  薄膜的 AFM 图

Fig. 3 The AFM images of  $\text{TiO}_2$  thin films

### 2.3 不同焙烧温度及掺杂量对降解率的影响

我们利用不同焙烧温度下得到的  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{TiO}_2$  薄膜进行降解苯酚的实验, 反应体系中苯酚的初始浓度为  $40\text{mg/L}$ , 玻璃载体

上  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{TiO}_2$  薄膜的质量为  $1.2\text{g}$ , 得到了焙烧温度与降解率的关系(见图 4); 在  $650^\circ\text{C}$  焙烧温度下, 以高压汞灯为光源, 反应处理苯酚  $1\text{h}$ , 考察不同掺杂量与降解率的关系, 见表 1。

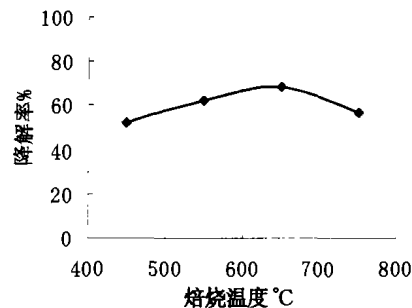


图 4 焙烧温度与降解率的关系

Fig. 4 The relation between the heating temperature and degradation rate

表 1 不同  $\text{Pb}^{2+}$  掺杂下  $\text{TiO}_2$  薄膜对苯酚的降解率

Table 1 The degradatic activity of  $\text{TiO}_2$  thin films and  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{TiO}_2$  thin films to phenol

降解率	掺杂量 nPb:nTi				未掺杂
	0.5%	0.75%	1.0%	1.5%	
	63.4%	68.7%	68.0%	62.6	54.5%

从上述实验结果可以看出,  $\text{TiO}_2$  掺  $\text{Pb}^{2+}$  后, 当活化温度在  $650^\circ\text{C}$  时, 其光催化效率最好。因此在后面实验中主要采用的焙烧温度为  $650^\circ\text{C}$ 。与未掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜比较, 使用  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  掺杂后, 催化效率有所提高。在掺杂比例较小时, 随着掺杂量的增加, 降解效率也随之增加, 但当掺杂比例达到一定时(1.0%以上), 降解效率开始下降。

## 3 结论

$\text{TiO}_2$  的催化活性在很大程度上取决于光生电子-空穴对的分离程度, 光催化过程的关键步骤是抑制电子与空穴的复合, 掺杂  $\text{Pb}^{2+}$  等是具有全充满或半充满的过渡金属离子, 使捕获的电子容易释放出来, 形成浅势捕获, 从而延长光生电子-空穴对的寿命, 提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性。

### 参考文献

- 1 Kakuta N, Park K H, et al. Photoassisted hydrogen production using visible light and coprecipitated ZnS-CdS without noble metal [J]. J Phys Chem, 1985, 89: 732
- 2 Masanari Takahashi, et al. Pt- $\text{TiO}_2$  thin films on glass substrates as efficient photocatalysts. J Mater Sci, 1989, 24: 243
- 3 Kato K, Torii Y.  $\text{TiO}_2$  coating photocatalysts with nanostructure and preferred orientation showing excellent activity for decomposition of aqueous acetic acid. J Mater Sci Lett, 1996, 15: 913
- 4 Linsebigler A L, et al. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surface: principle, mechanisms, and selected results. Chem Rev, 1995, 95(3): 735