



# 水热合成 $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$ 微米片复合材料 及其光催化降解有机物的应用

张恩榕, 扶 勇, 李园春, 尹思敏

(浙江理工大学机械工程学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 为探究钙钛矿氧化物基复合材料的光催化性能, 以具有规则暴露面的钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片为衬底, 通过水热法制备了一系列不同负载浓度的钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料, 通过 XRD、SEM、BET、XPS 和 UV-Vis 对所制备样品进行了系统的微结构表征及光学特性分析, 并测定  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料在不同光源辐照下对 30 mg/L 罗丹明 B(Rh B) 水溶液的催化降解性质。结果表明:  $\text{TiO}_2$  单晶颗粒在钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片表面呈现团聚生长, 颗粒尺寸为 30~50 nm; 随着反应物中钛酸丁酯(TBOT)的增加, 钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片表面生长的  $\text{TiO}_2$  量增多;  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料对 Rh B 水溶液均表现出光催化降解特性, 其中以加入 0.6 mL TBOT 制备的复合材料(S2)催化性能最优, 在模拟太阳光辐照下于 90 min 内对 Rh B 降解效率可达 95.80%, 在可见光照射下于 180 min 内对 Rh B 降解效率为 81.86%;  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料的禁带宽度减小, 有利于光生载流子的形成, 从而有效提高了其光催化性能, 也为半导体复合光催化剂的材料设计和性能优化提供了支持。

**关键词:** 钙钛矿  $\text{PbTiO}_3$ ;  $\text{TiO}_2$ ; 复合材料; 光催化; Rh B 降解

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2024) 05-0300-10

**引文格式:** 张恩榕, 扶勇, 李园春, 等. 水热合成  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料及其光催化降解有机物的应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(3): 300-309.

**Reference Format:** ZHANG Enrong, FU Yong, LI Yuanchun, et al. Hydrothermal synthesis of  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  microplate composites and their application in photocatalytic degradation of organic matters[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(3): 300-309.

## Hydrothermal synthesis of $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$ microplate composites and their application in photocatalytic degradation of organic matters

ZHANG Enrong, FU Yong, LI Yuanchun, YIN Simin

(School of Mechanical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To investigate the photocatalytic performance of perovskite oxide matrix composites, a series of perovskite  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  microplate composites with various loading concentrations were successfully synthesized via the hydrothermal method by employing perovskite  $\text{PbTiO}_3$  microplates with a regular exposure surface as the substrate. XRD, SEM, BET, XPS and UV-Vis were employed to investigate the microstructure and optical properties of the prepared samples. On the basis, the photocatalytic degradation of the  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  microplate composites to Rh B aqueous solution (30 mg/L) was evaluated under the irradiation of different light sources. The results indicated that single-crystal  $\text{TiO}_2$  nano-particles with a size of 30—50 nm were growing on the surface of perovskite  $\text{PbTiO}_3$  microplates in an aggregated manner. In the meanwhile,  $\text{TiO}_2$  growing on the surface of perovskite  $\text{PbTiO}_3$  microplates increased with the increase of tetrabutyl orthotitanate (TBOT) employed in the hydrothermal reaction.

收稿日期: 2023-10-19 网络出版日期: 2024-02-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602286); 浙江省自然科学基金项目(LY19E020015)

作者简介: 张恩榕(2000—), 男, 江苏宿迁人, 硕士研究生, 主要从事钙钛矿材料方面研究。

通信作者: 尹思敏, E-mail: yinsm@zstu.edu.cn

Furthermore, the as-prepared  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  microplate composites showed remarkable photocatalytic degradation properties towards Rh B aqueous solution. Specifically, the composite sample (S2) prepared with 0.6 mL TBOT exhibited the optimized photocatalytic performances, reaching 95.80% for 90 min under simulated sunlight irradiation, and 81.86% for 180 min under visible light irradiation. In addition, the narrowed band gap of the  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  microplate composites was favorable for the formation of photogenic charge carriers, effectively improving the photocatalytic performance and providing support for material design and performance optimization of semiconductor composite photocatalysts.

**Key words:** perovskite  $\text{PbTiO}_3$ ;  $\text{TiO}_2$ ; composites; photocatalysis; degradation of Rh B

## 0 引 言

随着能源危机和环境污染问题的日益严重,人类健康和社会可持续发展受到了威胁,因此寻求高能量密度的可持续清洁能源以及环境污染的净化技术已经成为科学界和工业界的热门研究<sup>[1]</sup>。太阳能是一种取之不尽用之不竭的绿色能源,利用光响应材料对太阳能进行有效转换和利用是环境净化领域最具潜在应用价值的技术之一;而基于太阳能利用的半导体催化技术,如光催化分解水<sup>[2]</sup>、光催化降解有机染料<sup>[3]</sup>和高级氧化工艺<sup>[4]</sup>等,受到越来越多科学家的关注。

1972 年,Fujishima 等<sup>[1]</sup>首次发现  $\text{TiO}_2$  可以在紫外光照射下将水分解为氢气与氧气,自此之后, $\text{TiO}_2$  作为一种经典的半导体催化材料,因其在解决环境污染、缓解能源危机方面的巨大潜力,被广泛研究<sup>[5]</sup>。 $\text{TiO}_2$  是一种宽禁带半导体氧化物,其禁带宽度约为 3.2 eV<sup>[6]</sup>,对紫外光波段有良好的吸收和响应,然而紫外光仅占太阳光波段的约 4%。为了拓展  $\text{TiO}_2$  的光吸收和响应范围,提升其光催化效率,科研人员通过氢化<sup>[7]</sup>、染料敏化<sup>[8]</sup>、离子掺杂<sup>[9]</sup>、晶面工程<sup>[10]</sup>和复合材料<sup>[11]</sup>等手段对  $\text{TiO}_2$  进行改性,优化其光催化性能。其中,通过对  $\text{TiO}_2$  表面元素成分的设计、能带结构的调节以及与其他半导体氧化物复合等是十分有效的优化其光利用和光催化性能的途径。Miyamoto 等<sup>[12]</sup>制备了  $\text{Lu-TiO}_2$ ,通过掺杂 Lu 离子,锐钛矿与金红石  $\text{TiO}_2$  体系实现了较高的光催化性能;Liao 等<sup>[9]</sup>研究了  $\text{BiFeO}_3/\text{TiO}_2$  复合材料,成功制备了  $\text{BiFeO}_3/\text{TiO}_2$  p-n 异质结复合材料,该材料在可见光照射下 180 min 内对亚甲基蓝(MB)的降解率达到 90.4%;李铭<sup>[11]</sup>利用钙钛矿铁电氧化物  $\text{PbTiO}_3$  纳米片实现了  $\text{TiO}_2$  纳米晶的形貌调控,实现了锐钛矿  $\text{TiO}_2$  晶体在铁电表面的选择性外延生长,所制备的复合材料在可见光辐照下在 40 min 内对亚甲基蓝(MB)溶液的降解效率约为 23%,有效地

将  $\text{TiO}_2$  的光响应范围拓展到可见光区间。

近年来,钙钛矿铁电材料在可见光范围内表现出了较高的光吸收率和能量转换效率,在光伏、光催化等可再生能源领域展现出广泛的应用前景<sup>[13-15]</sup>。钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  是一种典型的铁电材料,铁电相变温度为 490 °C,稳定性强,具有较高的自发极化强度和较大的介电常数,常用于制备压电传感器、电容器和热释电传感器等微电子器件<sup>[16-18]</sup>。尤其是微纳米尺度的  $\text{PbTiO}_3$  铁电晶体具有本征自发极化现象和表面电子屏蔽效应,可以使得  $\text{PbTiO}_3$  氧化物表面产生独特的表面化学环境。研究表明,钙钛矿  $\text{PbTiO}_3$  铁电氧化物表面退极化场的产生,能够引起铁电氧化物的表面原子发生重构,以屏蔽自发极化在铁电体表面产生的电场<sup>[19-20]</sup>,由此形成的特殊铁电表面/界面,可以对带电粒子的表面吸附、金属单质在其表面的沉积和生长、单晶半导体氧化物的表面复合等产生显著的调节作用<sup>[16]</sup>。在液相环境中,利用铁电材料表面对带电粒子的吸附可以调控异相材料的生长,从而形成铁电异质结,对半导体材料的微结构和性能调控具有重要意义<sup>[21-22]</sup>。

本文以取向聚集生长的具有规则暴露面的钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片为衬底,以钛酸四丁酯(TBOT)作为钛源,通过简单水热法合成钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料。对所制备的复合材料进行系统的微结构测试和分析,并通过模拟太阳光和可见光照射下复合材料对 Rh B 水溶液的降解速率来评估其光催化性能,进一步分析复合材料光催化性能的机制,为钙钛矿氧化物基光催化复合材料的设计和性能优化研究提供了理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

硝酸铅( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 上海展云化工有限公司);氢氧化钾(KOH, 杭州高晶精细化工有限公司);二氧化钛( $\text{TiO}_2$ , P25, 上海阿拉丁生物科技有限公

司);钛酸四丁酯( $C_{16}H_{36}O_4Ti$  (TBOT),天津科密欧化学试剂有限公司);氨水( $NH_3 \cdot H_2O$ ,杭州高晶精细化工有限公司);无水乙醇( $C_2H_6O$ ,安徽安特食品股份有限公司)和去离子水( $H_2O$ ,实验室自制)。以上试剂均为分析纯。

## 1.2 材料合成

### 1.2.1 钙钛矿相 $PbTiO_3$ 微米片的制备

钙钛矿相  $PbTiO_3$  微米片的制备参照水热合成方法<sup>[23]</sup>,具体实验步骤为:将 8.4 g 氢氧化钾溶于 10 mL 去离子水,边搅拌边加入 0.40 g P25,搅拌 30 min,使其分散于氢氧化钾水溶液;加入 25 mL 无水乙醇后,加入 2.07 g  $Pb(NO_3)_2$ ;充分搅拌后将混合溶液移入 50 mL 反应釜,在 160 °C 下密闭加热 12 h。反应结束后,样品随炉冷却至室温,将产物用去离子水和无水乙醇洗涤至中性,在 60 °C 下烘干,得到钙钛矿相  $PbTiO_3$  微米片。

### 1.2.2 钙钛矿相 $PbTiO_3$ - $TiO_2$ 微米片复合材料的制备

以钙钛矿相  $PbTiO_3$  微米片为反应衬底, TBOT 为钛源制备复合材料<sup>[21]</sup>。分别将 0.5、0.6、0.7 mL 和 0.8 mL 的 TBOT 滴加入 25 mL 无水乙醇,搅拌 30 min 使其完全溶解;将 1.0 g  $PbTiO_3$  微米片加入到上述 TBOT 乙醇溶液中,搅拌 1 h 将  $PbTiO_3$  微米片完全分散;然后在上述混合溶液搅拌过程中,逐滴加入 5 mL 氨水并搅拌 20 min;最后,加入 5 mL 去离子水,搅拌 20 min 后移入 50 mL 反应釜,其中加入量为 0.5、0.6、0.7 mL 和 0.8 mL 的 TBOT 样品分别记为 S1、S2、S3、S4,在 200 °C 密闭加热 12 h。反应结束后,样品随炉冷却至室温,将产物用去离子水和无水乙醇洗涤至中性,在 60 °C 下烘干,得到钙钛矿相  $PbTiO_3$  负载的  $TiO_2$  微米片复合材料。

### 1.2.3 $TiO_2$ 的制备

将 1 mL 的 TBOT 溶于 25 mL 无水乙醇,搅拌 30 min 充分溶解;滴加 5 mL 氨水与 5 mL 去离子水,搅拌 20 min 使 TBOT 充分水解;然后,移入 50 mL 反应釜,在 200 °C 下密闭加热 12 h。反应结束后,样品随炉冷却至室温,将产物用去离子水和无水乙醇洗涤至中性,在 60 °C 下烘干,得到  $TiO_2$ <sup>[21]</sup>。

### 1.2.4 Rh B 溶液配制

称取 30 mg 罗丹明 B(Rh B)固体粉末加入有适量去离子水的烧杯中,搅拌 30 min,使其完全溶解,然后将溶液转移至容量为 1 L 的烧杯中,加入去离子水直至溶液体积为 1 L,由于的固体粉末体积

过小,对溶液浓度的影响忽略不计,制备出质量浓度为 30 mg/L 的 Rh B 溶液。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 物相分析

采用日本岛津公司 XRD-6000 型 X 射线衍射仪表征和分析样品的物相组成及晶体结构,以  $Cu K_\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm) 为放射源,扫描速度为  $3(^{\circ})/min$ ,扫描范围为  $10.0^{\circ} \sim 80.0^{\circ}$ 。

### 1.3.2 形貌表征

采用德国 Zeiss 公司 ULTRA-55 型扫描电子显微镜表征样品的表面形貌尺寸和分布,加速电压 3 kV。

### 1.3.3 比表面积分析(BET)

采用美国 Quantachrome 公司生产的 Autosorb-TQ2-MP 全自动比表面和微孔孔径分析仪测量样品的比表面积,测量时脱气温度为 50 °C。

### 1.3.4 X 射线光电子能谱分析(XPS)

采用英国 Thermo 公司生产的 Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪对样品表面的成分和元素价态进行分析,能谱仪为  $Al K_\alpha$  靶,出射的 X 射线能量为 1486.6 eV。

### 1.3.5 光催化性能测试

选择 Rh B 作为标准降解物模型,通过制备的催化剂材料对质量浓度为 30 mg/L 的 Rh B 溶液在不同光照下的降解效果来评估样品的光催化性能<sup>[24]</sup>。具体操作步骤如下:将 50 mg  $PbTiO_3$ - $TiO_2$  微米片粉末样品分散在 100 mL 的 Rh B 水溶液中,并在黑暗条件下搅拌 30 min 达到吸附平衡;随后,打开光源,进行光催化反应;每隔 15 min 取一次混合液,离心,利用紫外-可见分光光度计测试上清液的吸光度来评估该时刻的光催化降解效果。整个实验过程外接循环水冷却,使反应体系维持恒温,排除光照发热对催化反应的影响。

光催化测试光源采用北京畅拓科技 500 W 氙灯光源,其波长范围为 300~1100 nm。可见光的波长范围是大于 420 nm 波段(应用了泊菲莱 UV-CUT 420 nm 滤光片)。采用上海仪电 760CRT 型双光束紫外可见分光光度计测试 Rh B 水溶液的吸光度。

## 2 结果与分析

### 2.1 钙钛矿相 $PbTiO_3$ - $TiO_2$ 微米片复合材料形貌分析

图 1 为钙钛矿相  $PbTiO_3$  微米片,  $TiO_2$  及 S1、S2、S3 和 S4 的 SEM 照片。从图 1(a)可见,所制备



钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片为边长  $4\sim 5\text{ }\mu\text{m}$  的正方形二维片状晶体,形貌规整,表面光滑,该微米片由暴露晶面为(001)的  $\text{PbTiO}_3$  纳米片通过取向聚集形成。图 1(b)为不添加  $\text{PbTiO}_3$  微米片的独立生长的  $\text{TiO}_2$  纳米晶,其晶体颗粒尺寸约为  $40\sim 50\text{ nm}$ ,为球形颗粒。因其颗粒尺寸较小,表面能较高,独立生长的  $\text{TiO}_2$  纳米晶表现出明显的团聚特征。图 1(c)~(f)分别为  $\text{PbTiO}_3$  微米片与  $\text{TiO}_2$  复合材料 S1、S2、S3 和 S4 的 SEM 照片。可见,水热体系中钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片的加入,使得  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒

生长在  $\text{PbTiO}_3$  微米片的表面,尺寸均匀,分布均匀;S1 样品表面的颗粒尺寸较小,负载密度较低;随着 TBOT 添加量增加到  $0.6\text{ mL}$ , $\text{PbTiO}_3$  微米片的表面出现明显团聚状颗粒分布;随着 TBOT 添加量进一步增加到  $0.7\text{ mL}$ ,样品 S3 中  $\text{PbTiO}_3$  微米片表面的负载颗粒尺寸明显降低,颗粒尺寸约为  $41\text{ nm}$ ;负载密度显著增大;而随着 TBOT 添加量增加到最大,样品 S4 中  $\text{PbTiO}_3$  微米片表面的  $\text{TiO}_2$  颗粒的负载密度进一步增加,颗粒尺寸有所降低,其尺寸约为  $33\text{ nm}$ 。

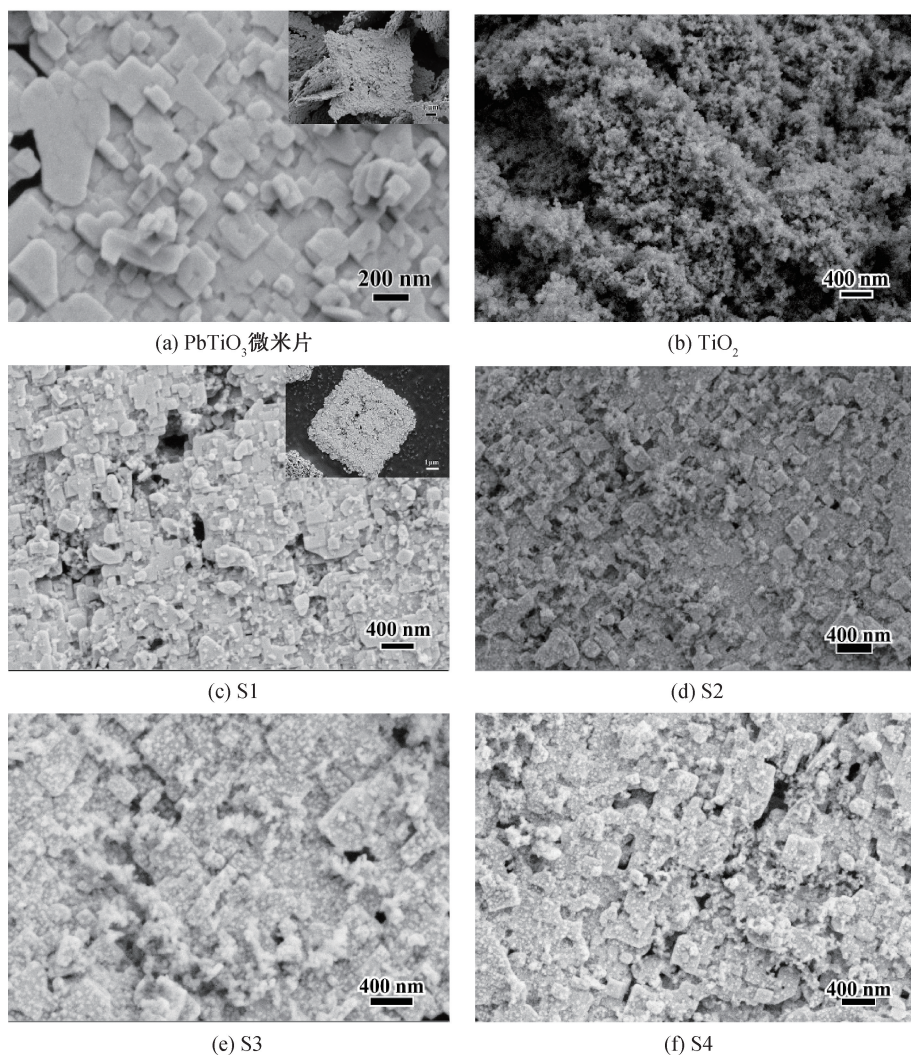


图 1  $\text{PbTiO}_3$  微米片、 $\text{TiO}_2$  及 S1、S2、S3 和 S4 样品的 SEM 照片

## 2.2 钙钛矿相 $\text{PbTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$ 微米片复合材料的物相、表面状态和光学特性分析

图 2 为 S1、S2、S3 和 S4 的 XRD 图谱。从图 2(a)可见,样品尖锐、明显的衍射峰对应  $\text{PbTiO}_3$  微米片(JCPDS:06-0452); $\text{TiO}_2$  的衍射峰不明显,这可能是形成复合材料后  $\text{TiO}_2$  含量低(质量占比约

为  $4.4\%$ )且结晶性差而  $\text{PbTiO}_3$  微米片结晶程度高导致的。图 2(b)是图 2(a)在角度为  $20^\circ\sim 30^\circ$  的局部放大图,其中,在衍射角度为  $25.3^\circ$  处出现了属于锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ (JPCDS:21-1272)的(101)面所对应的衍射峰。当 TBOT 加入量为  $0.5\text{ mL}$  时, $\text{TiO}_2$  所对应的衍射峰并不明显,但是,随着 TBOT 加入量



的增加,  $\text{TiO}_2$  (101)面的衍射峰逐渐清晰;衍射角度为  $21.5^\circ$ 处属于  $\text{PbTiO}_3$  的(001)面所对应的衍射峰也越来越明显。可能是因为随着 TBOT 加入量的增加,生长在表面的  $\text{TiO}_2$  颗粒越来越多,形成的异质结也越来越多,也说明  $\text{TiO}_2$  成功生长在  $\text{PbTiO}_3$

微米片表面。图 2 所示的 XRD 图谱内没有其他杂峰,可以判断钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$  微米片复合材料均为  $\text{PbTiO}_3$  (JCPDS: 06-0452)与  $\text{TiO}_2$  (JPCDS: 21-1272),无其他杂质。

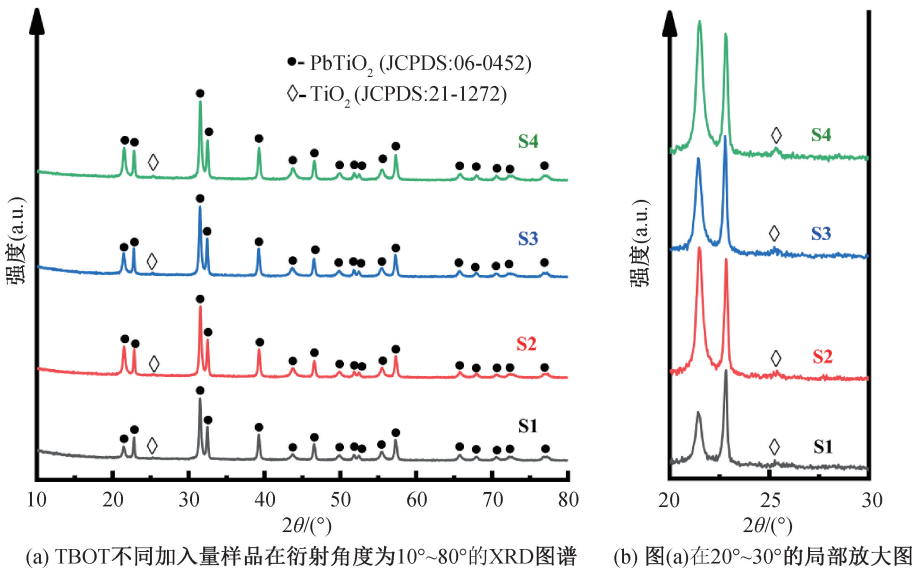


图 2 钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  负载  $\text{TiO}_2$  微米片复合材料的 XRD 图谱

图 3 为钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片、独立生长的  $\text{TiO}_2$  以及  $\text{PbTiO}_3$  微米片复合材料的紫外可见漫反射吸收光谱。从图 3(a)可见,钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片对波长  $450\sim 500\text{ nm}$  的可见光有响应,在  $375\sim 500\text{ nm}$  范围内显示出明显的光吸收<sup>[25]</sup>,且光吸收强度是所有对比材料中最强的; $\text{TiO}_2$  在  $375\sim 400\text{ nm}$  表现出明显的光吸收;复合材料的光吸收范围介于  $\text{PbTiO}_3$  微米片与  $\text{TiO}_2$  之间,可能是  $\text{PbTiO}_3$  微米片与  $\text{TiO}_2$  形成的异质结对光吸收率产生了影响<sup>[26]</sup>;对上述样品的紫外可见漫反射吸收光谱曲线进行 Tacu 曲线拟合(见图 3(b)),由曲线的切线可得各样品的禁带宽度,其中, $\text{PbTiO}_3$  微米片的禁带宽度为  $2.9100\text{ eV}$ ,  $\text{TiO}_2$  禁带宽度为  $3.1800\text{ eV}$ , S1 禁带宽度为  $2.9833\text{ eV}$ , S2 禁带宽度为  $2.9820\text{ eV}$ , S3 禁带宽度为  $2.9842\text{ eV}$ , S4 禁带宽度为  $2.9852\text{ eV}$ ,复合材料 S1、S2、S3 和 S4 禁带宽度相接近且小于独立生长的  $\text{TiO}_2$ ,其中复合材料 S2 的禁带宽度最小,这表明在同样的模拟太阳光或者可见光辐照条件下,复合材料 S2 更容易产生有效光响应,形成光生电子和空穴对,从而可能具有更优良的光催化性能。

图 4 为 S2 样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线、孔径分布曲线。从图 4 可见:S2 样品的  $\text{N}_2$  吸附脱附曲线属于 IV 型曲线,其比表面积为  $6.0213\text{ m}^2/\text{g}$ ,具有

代表介孔存在的 H3 型滞后环,表明 S2 样品中具有中孔结构(孔径范围为  $2\sim 50\text{ nm}$ )。图 4 中插图为 S2 样品的孔径分布曲线,由孔径分布图可以看出复合 S2 表面具有孔结构,且为中孔( $2\sim 7\text{ nm}$ ),与滞后环特性显示的结果相吻合;光催化反应本质上是一种表面反应,其光催化效率是多种因素相互影响和协同作用的结果,其中光催化材料的比表面积,表面活性位点,表面孔结构情况等,都是重要的参数。由 BET 曲线得到复合材料 S2 的比表面积为  $6.0213\text{ m}^2/\text{g}$ ,而  $\text{PbTiO}_3$  微米片的比表面积  $1.4486\text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[11]</sup>,复合材料 S2 的比表面积是钙钛矿  $\text{PbTiO}_3$  微米片的 4.15 倍,这表明复合材料 S2 可以在光催化过程中,不仅具有更大面积的表面吸光和光响应面积,而且可以提供更多的光催化反应活性位点,相对于单相钙钛矿  $\text{PbTiO}_3$  微米片和  $\text{TiO}_2$  而言,有望实现光催化效率的提升;钙钛矿相钙钛矿  $\text{PbTiO}_3$  微米片具有铁电效应,其与  $\text{TiO}_2$  纳米晶复合后产生的复合材料界面结构也可以促进光生载流子的运输和分离,进一步优化复合材料体系的光催化性能。

为了表征复合材料的表面化学状态,进一步对复合材料 S2 进行 X 射线光电电子能谱分析分析(XPS)。图 5 所示为样品 S2 的 Ti 2p 和 O 1s 的高分辨 XPS 图谱及其拟合曲线。从图 5(a)可见,

Ti 2p 的特征峰分谱包含两个典型的峰,位于 463.5 eV 和 457.83 eV。其中,463.5 eV 对应钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  中 Ti 2p 1/2 电子的结合能,表明  $\text{Ti}^{4+}$  的存在;而 457.83 eV 对应的特征峰则对应 Ti 2p 3/2 轨道的电子结合能。对 Ti 2p 3/2 峰拟合得到两个亚峰分别位于 457.45 eV 和 458.08 eV,与钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  中 Ti—O 对应的轨道电子结合能吻

合,表明  $\text{Ti}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  的存在<sup>[27]</sup>。相对于复合前的  $\text{PbTiO}_3$  微米片中 Ti 2p 位置的单一  $\text{Ti}^{4+}$  峰<sup>[11]</sup>,复合上  $\text{TiO}_2$  纳米晶后,由于钙钛矿氧化物铁电极化效应,根据极化理论<sup>[20]</sup>,产生  $\text{Ti}^{3+}$ ,导致结合能降低。图 5 (b)显示:O 1s 有两个特征峰,其结合能为 529.15 eV 和 531.10 eV,分别对应  $\text{PbTiO}_3$  微米片中的(Ti—O)键和表面羟基团(O—H)中 O 的结合能<sup>[28]</sup>。

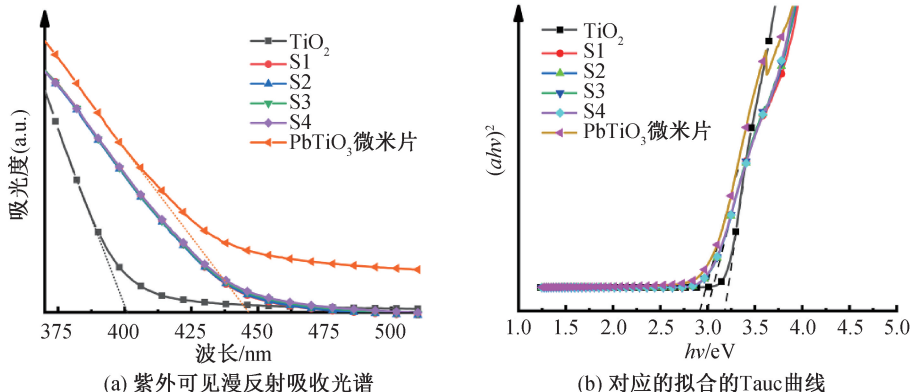


图 3  $\text{PbTiO}_3$  微米片、 $\text{TiO}_2$  以及不同 TBOT 添加量的微米片复合材料的紫外-可见吸收光谱图及带隙拟合图

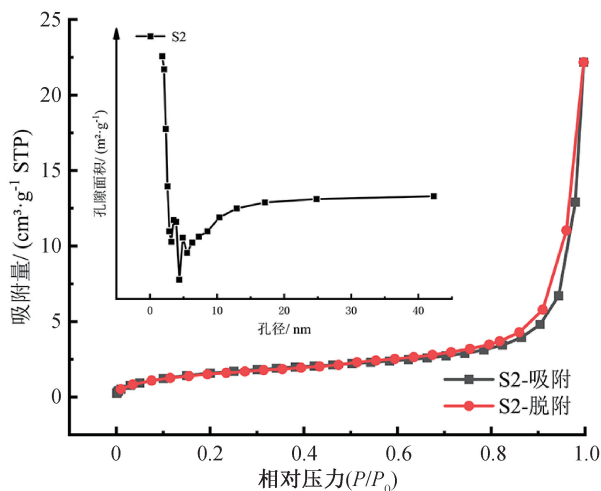


图 4 样品 S2 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

注:插图为样品 S2 相应的孔径分布曲线。

### 2.3 钙钛矿相 $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$ 微米片复合材料光催化性能分析

以氙灯光源模拟太阳光光源,不同 TBOT 加入量制备的钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料在 90 min 内对 Rh B 水溶液的催化降解效率如图 6 (a)所示。图 6(a)表明:模拟太阳光照射下,Rh B 自降解性能较弱,在 90 min 时其降解效率为 2.50%,作为对比样品,钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片对 Rh B 水溶液的降解效率在 90 min 达到 67.50%。图 3 中所制备样品的紫外吸收光谱结果表明,所制备的钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片在 450~500 nm 有显著的光

吸收特性,在模拟太阳光辐照下可以作为吸光中心,对紫外和可见光波段产生响应并形成光生载流子。对图 6(a)进一步分析可见,钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片降解速率在反应初段比较慢,随着光照时间的增加,其对 Rh B 的降解速率逐渐提高,这种现象可能跟  $\text{PbTiO}_3$  自发铁电极化现象影响表面分子吸附状态有关<sup>[14]</sup>;与此同时,采用不同  $\text{TiO}_2$  负载浓度的  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料作为光催化剂对 Rh B 进行光催化降解实验,结果表明所制备的  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料都表现出良好的 Rh B 光催化降解性能,且优于 Rh B 自降解和  $\text{PbTiO}_3$  微米片对 Rh B 的降解性能。具体为,在 90 min 光催化反应下复合材料 S1、S2、S3、S4 的降解效率分别为 87.10%、95.80%、93.80%、91.90%,其中 S2 样品的降解性能最佳。为进一步判定在模拟太阳光辐照下样品对 Rh B 的催化降解特性的机制和实际进程,将  $\text{PbTiO}_3$  微米片与  $\text{TiO}_2$  粉末按照质量比 1:1 进行机械获得  $\text{PbTiO}_3$  微米片+ $\text{TiO}_2$  混合粉末,并对其光催化降解 Rh B 的效果进行评价。测试结果表明,其在 90 min 内对 Rh B 的光催化降解效率为 82.70%;因此, $\text{PbTiO}_3$  微米片与  $\text{TiO}_2$  的混合粉末在太阳光辐照下对 Rh B 的催化降解效率低于复合材料 S1-S4 的降解效率。而其效率显著高于纯  $\text{PbTiO}_3$  微米片,可能的主要原因是在紫外光照射下  $\text{TiO}_2$  具有出色的催化降解能力<sup>[23]</sup>, $\text{TiO}_2$  在 375~400 nm 表现出明显的光吸收,产生光生载流

子,提供了从激发的染料分子到吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的氧原子的电子转移途径,加强了降解效果;钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料则表现出高于  $\text{PbTiO}_3$  微米片与  $\text{TiO}_2$  混合样品的光催化性能,可能是复合后优化了光催化剂的结构,且复合材料的禁带宽度降低,有利于产生光生载流子,提高光催化反应效率,并且随着  $\text{PbTiO}_3$  微米片表面  $\text{TiO}_2$  纳米

颗粒的增加, $\text{PbTiO}_3$  微米片作为吸光中心, $\text{TiO}_2$  在光的辐照下迅速产生大量的电子-空穴,提供了电子转移途径,复合材料中  $\text{PbTiO}_3$  微米片与  $\text{TiO}_2$  形成了复合界面,促进了光生电子-空穴的转移,参与光催化的有效电子增加,从而提高了光催化效率;因此  $\text{PbTiO}_3$  微米片与  $\text{TiO}_2$  的成功复合优化了降解效果。

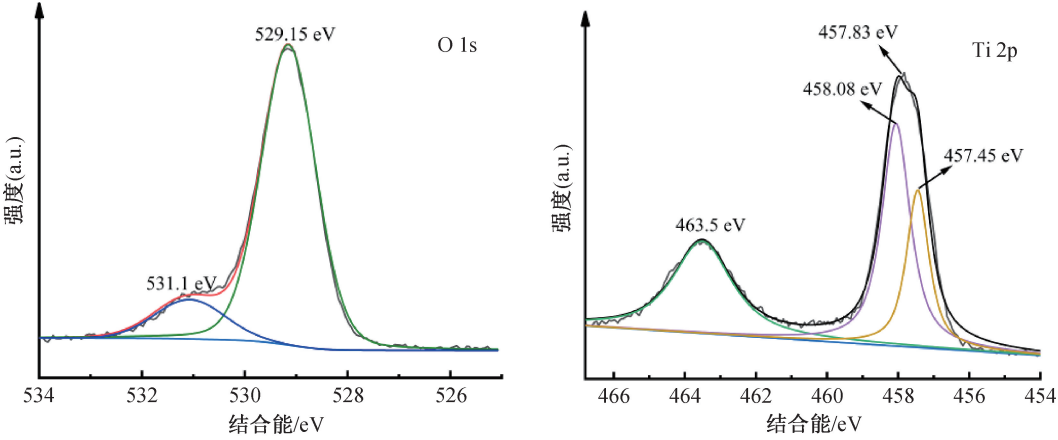


图 5 样品 S2 中 Ti 2p 和 O 1s 的 XPS 图谱及拟合曲线

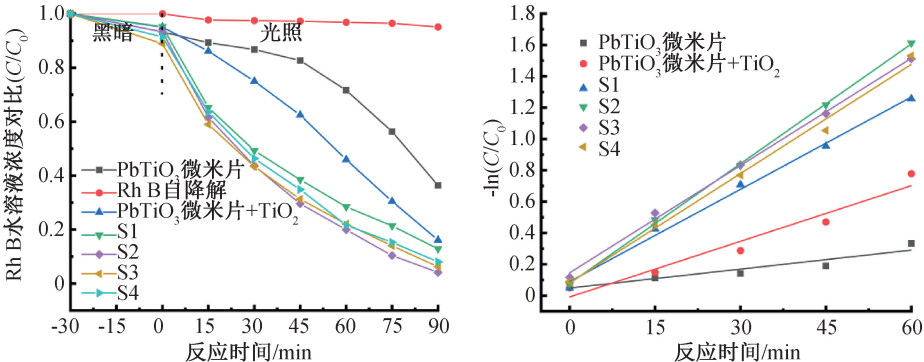


图 6 在模拟太阳光下对 Rh B 水溶液的催化降解曲线和各样品的降解速率的拟合曲线

进一步,对图 6(a)的降解曲线进行动力学拟合,得到如图 6(b)所示的光催化反应 60 min 内各样品的伪一级模型拟合曲线,光催化降解的伪一级模型<sup>[9]</sup>为:

$$\ln(C/C_0) = kt,$$

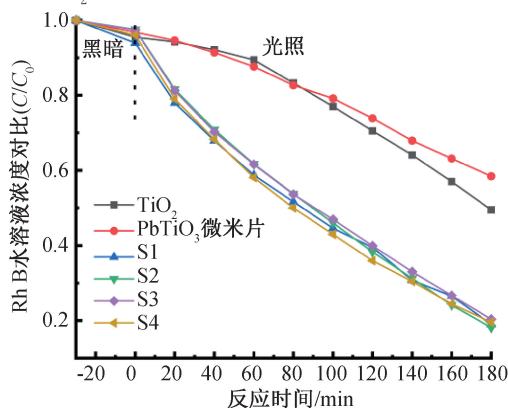
其中: $C_0$  为光催化反应起始前 Rh B 水溶液的浓度; $t$  为光照时间; $C$  为光照时间为  $t$  min 时,Rh B 水溶液的浓度;拟合曲线的斜率  $k$  是 Rh B 水溶液在光源辐照及催化剂存在条件下发生光催化得到对应的一级反应动力学常数,为该催化体系的降解速率指标.各样品的一级反应动力学常数  $K$  分别为: $K_{\text{PbTiO}_3} = 0.00403$ , $K_{\text{PbTiO}_3 + \text{TiO}_2} = 0.1184$ , $K_{\text{S1}} = 0.01963$ , $K_{\text{S2}} = 0.02547$ , $K_{\text{S3}} = 0.02282$ , $K_{\text{S4}} = 0.02323$ .其中,S2 样品在模拟太阳光下的降解速

率为  $0.2547 \text{ min}^{-1}$ ,分别是  $\text{PbTiO}_3$  微米片与  $\text{PbTiO}_3$  微米片与  $\text{TiO}_2$  混合样品的 6.30 倍和 2.15 倍。

为探究可见光下钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料的光催化性能,以氙灯光源( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ )作为可见光光源,以不同 TBOT 加入量制备的钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料作为光催化反应的催化剂,在 180 min 内光催化降解 Rh B 水溶液的效率如图 7(a)所示.图 7(a)表明:在 180 min 内的可见光照射下,S1、S2、S3、S4 的降解效率分别为 80.98%、81.86%、70.63%、80.44%, $\text{PbTiO}_3$  微米片的降解效率为 42.96%, $\text{TiO}_2$  的降解效率为 51.26%,与  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  微米片复合材料的可见光催化降解效率差别不大,但明

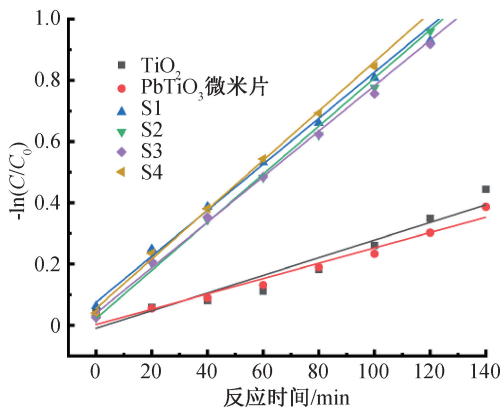


显高于 PbTiO<sub>3</sub> 微米片和 TiO<sub>2</sub>。图 7(b)为可见光催化反应 140 min 内各样品的伪一阶模型拟合曲线,各样品的一级反应动力学常数  $K$  分别为  $K_{\text{PbTiO}_3} = 0.00285$ ,  $K_{\text{TiO}_2} = 0.00365$ ,  $K_{\text{S1}} = 0.00825$ ,  $K_{\text{S2}} =$



(a) Rh B 水溶液的降解曲线

$0.00889$ ,  $K_{\text{S3}} = 0.00821$ ,  $K_{\text{S4}} = 0.00853$ , 复合材料 S1、S2、S3 和 S4 的可见光催化降解速率几乎一致, S2 样品略高, 分别为 PbTiO<sub>3</sub> 微米片的 3.1 倍、TiO<sub>2</sub> 的 2.4 倍。



(b) 不同时间各样品的降解速率的拟合曲线

图 7 可见光下 Rh B 水溶液的降解曲线和各样品降解速率拟合曲线

## 2.4 光催化机理分析

由样品的紫外可见漫反射吸收光谱曲线进行 Tacu 曲线拟合得到的 PbTiO<sub>3</sub> 微米片和 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度,并利用经验公式<sup>[29-30]</sup>,对 PbTiO<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的能带进行计算:

$$E_{\text{CB}} = X - E - 0.5E_{\text{g}},$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}},$$

其中:  $E_{\text{CB}}$  和  $E_{\text{VB}}$  分别为样品的导带和价带位置;  $X$  为样品中各原子电负性的几何平均值,  $X_{(\text{PbTiO}_3)} = 5.65$ ,  $X_{(\text{TiO}_2)} = 5.81$ ;  $E$  为相对标准 H 电极的常数,  $E = 4.5 \text{ eV}$ <sup>[31]</sup>。计算可得:  $E_{\text{CB}(\text{PbTiO}_3)} = -0.28 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{VB}(\text{PbTiO}_3)} = 2.55 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{CB}(\text{TiO}_2)} = -0.23 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{VB}(\text{TiO}_2)} = 2.58 \text{ eV}$ 。

根据能带理论<sup>[32]</sup>可以得到钙钛矿相 PbTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 微米片复合材料光催化机理,如图 8 所示。钙钛矿氧化物如 PbTiO<sub>3</sub> 和 BaTiO<sub>3</sub> 等因其本征自发极化现象,具有特殊压电、铁电特性,所形成的铁电表面具有独特的化学特性和静电屏蔽效应,从而能够调节其复合材料的异质结生长和光催化特性<sup>[31-34]</sup>。由于钙钛矿相 PbTiO<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 形成复合结构,其界面处的能带将发生弯曲,从而具有降低的禁带宽度,而光生载流子在界面处将表现出更高的分离效率<sup>[35-37]</sup>。由图 3 紫外可见漫反射吸收光谱分析可知,钙钛矿相 PbTiO<sub>3</sub> 与锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 具有有效的紫外光和可见光响应特性,可以在合适的波长范围内产生光生载流子。当所制备的钙钛矿相 PbTiO<sub>3</sub> 微米片复合材料受到模拟太阳光辐照时,

PbTiO<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 材料受到光激发,均能产生光生电子和空穴;由于钙钛矿 PbTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合界面处极化场作用,PbTiO<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 产生的电子与空穴将向相反的方向移动,从而抑制了光生电子-空穴对的复合<sup>[36,38]</sup>。受钙钛矿铁电衬底自发极化和两种材料导带与价带位置的差异的影响,PbTiO<sub>3</sub> 产生的光生电子倾向于朝 TiO<sub>2</sub> 移动,TiO<sub>2</sub> 产生的空穴则会转移到 PbTiO<sub>3</sub> 表面,从而产生了高效的光生电子和空穴的分离<sup>[39-40]</sup>;抑制了光生电子-空穴在光催化剂内部的复合概率。在 PbTiO<sub>3</sub> 微米片表面,空穴会将溶液中电离的 OH<sup>-</sup> 氧化为·OH,·溶液中的 Rh B 分子与·OH 结合而分解;在 TiO<sub>2</sub> 表面,光生电子将溶液中的 O<sub>2</sub> 还原为·O<sub>2</sub><sup>-</sup>,·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 则可能会与溶液中电离的 H<sup>+</sup> 结合生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 则会继续与·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 生成·OH 将 Rh B 分子分解。

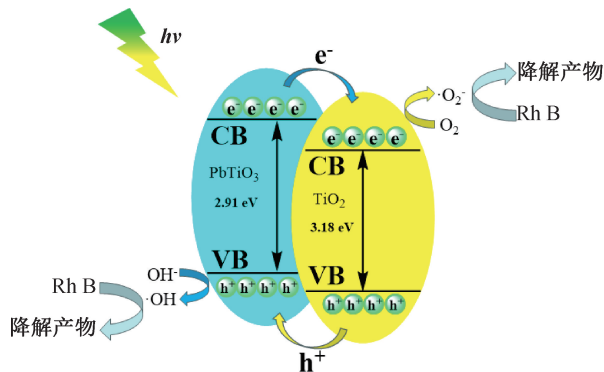


图 8 PbTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 微米片复合材料的光催化机理图

## 3 结 论

本文通过水热法成功制备了钙钛矿相 PbTiO<sub>3</sub>-

TiO<sub>2</sub> 微米片复合材料,对其微结构进行了系统分析,并通过不同光照下复合材料对 Rh B 的催化降解测试,评估了复合材料的光催化性能,主要结论如下:

a)制备的钙钛矿相 PbTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 微米片复合材料形貌规则,结晶性良好;钙钛矿相 PbTiO<sub>3</sub> 微米片对 TiO<sub>2</sub> 的晶体生长具有显著影响,其形貌、表面元素化学状态、表面吸附特性及光吸收性都有明显变化;PbTiO<sub>3</sub> 微米片表面生长 TiO<sub>2</sub> 颗粒的数量随 TBOT 加入量的增加而增加。

b)制备的钙钛矿相 PbTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 微米片复合材料禁带宽度减小,可以实现光的更有效吸收和响应;其在模拟太阳光照射下,90 min 内将 30 mg/L 的 Rh B 水溶液降解了 95.80%;在可见光照射下,180 min 内将 30 mg/L 的 Rh B 水溶液降解了 81.86%。

## 参考文献:

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.

[2] 符淑,王丽娜,王东伟,等. 析氧助催化剂增强光阳极光电催化分解水性能研究进展[J/OL]. *化工进展*, 2023, 42(5): 2353-2370.

[3] 黄应平,刘德富,张水英,等. 可见光/Fenton 光催化降解有机染料[J]. *高等学校化学学报*, 2005(12): 2273-2278.

[4] 杨鹤云,郑兴. 高级氧化法降解有机污染物的应用及研究进展[J]. *水处理技术*, 2021, 47(12): 13-18.

[5] 孙若阳,赵显一. 二氧化钛光催化剂的制备及应用进展[J]. *当代化工*, 2023, 52(1): 202-208.

[6] Gao Y M, Lee W, Trehan R, et al. Improvement of photocatalytic activity of titanium (IV) oxide by dispersion of Au on TiO<sub>2</sub> [J]. *Materials Research Bulletin*, 1991, 26(12): 1247-1254.

[7] Soo C W, Lai C W, Pan G T, et al. Effects of various hydrogenated temperatures on photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide[J]. *Micro&Nano Letters*, 2018, 13(1): 77-82.

[8] Kohtani S, Nishioka S, Yoshioka E, et al. Dye-sensitized photo-hydrogenation of aromatic ketones on titanium dioxide under visible light irradiation [J]. *Catalysis Communications*, 2014, 43: 61-65.

[9] Liao X L, Li T T, Ren H T, et al. Enhanced photocatalytic performance through the ferroelectric synergistic effect of p-n heterojunction BiFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

under visible-light irradiation[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(8): 10786-10795.

[10] 李苗苗,江岩,王昆,等. 晶面调控促进 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂对丙烷及苯系物的催化氧化活性[J]. *石化技术与应用*, 2023, 41(3): 188-191.

[11] 李铭. PbTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 及其异质结的生长调控、微结构与性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2017: 57-91.

[12] Miyamoto N S, Miyamoto R, Giamello E, et al. Characterization and photocatalytic properties of lutetium ion-doped titanium dioxide photocatalyst[J]. *Research On Chemical Intermediates*, 2018, 44(7): 4577-4594.

[13] 崔宗杨,谢忠帅,汪尧进,等. 钙钛矿铁电半导体的光催化研究现状及展望[J]. *物理学报*, 2020, 66(16): 51-83.

[14] 张哲琨,黎昌昊,李扬帆,等. 钙钛矿铁电材料光电化学性能调控策略[J]. *功能材料*, 2022, 53(5): 5066-5073.

[15] Xian T, Yang H, Di La J, et al. Enhanced photocatalytic activity of BaTiO<sub>3</sub> @ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for the degradation of methyl orange under simulated sunlight irradiation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 622: 1098-1104.

[16] 刘梅冬,陈实,曾亦可,等. 铅基钙钛矿型结构铁电薄膜的介电及热释电性能研究[J]. *功能材料*, 2000, (1): 100-101.

[17] 肖定全,吴文娟,梁文峰,等. 钙钛矿型铌酸盐系无铅压电陶瓷材料与器件的研究进展[J]. *材料导报*, 2010, 24(15): 1-12.

[18] 史册,邵光杰,胡婕,等. 钙钛矿型复合氧化物纳米薄膜的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2008(10): 1893-1902.

[19] 尹思敏. 钙钛矿铁电氧化物单晶纳米结构的表面、界面及性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2015: 4-20.

[20] 李玮. 钙钛矿铁电氧化物异质结的溶液外延、微结构及性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2019: 14-29.

[21] Gong S Y, Yin S M, Jiang S, et al. Facile synthesis and visible photocatalytic activity of single-crystal TiO<sub>2</sub>/PbTiO<sub>3</sub> heterostructured nanofiber composites [J]. *Crystengcomm*, 2017, 121(28): 15063-15070.

[22] Liu G, Ma L, Yin L C, et al. Selective chemical epitaxial growth of TiO<sub>2</sub> islands on ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> crystals to boost photocatalytic activity [J]. *Joule*, 2018, 2(6): 1095-1107.

[23] Yin S M, Duanmu J J, Yuan Y F, et al. Three-dimensional hierarchical aggregation growth of perovskite ferroelectric microplates with a high-efficient methylene blue adsorption performance[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(5): 5735-5742.

- [24] 陈宋辉, 史淑芳.  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 化学与生物工程, 2022, 39(3): 56-59.
- [25] Wen J, Ling L, Chen Y, et al. Pyroelectricity effect on photoactivating palladium nanoparticles in  $\text{PbTiO}_3$  for Suzuki coupling reaction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(10): 1674-1681.
- [26] 蒲卓林, 李亚鹏, 刘禹, 等. 不同离子掺杂条件下  $\text{TiO}_2$  的光催化机理及应用研究进展[J]. 功能材料, 2022, 53(11): 11096-11103.
- [27] 宁成云, 李丹, 郑华德, 等. 纯钛表面二氧化钛纳米管阵列结构特征的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(S1): 350-352.
- [28] 吴洪波, 张连红, 陈丽先, 等. 等离子体条件下二氧化钛表面自掺杂及光催化性能研究[J]. 石油化工, 2021, 50(9): 893-898.
- [29] 张文海, 吉庆华, 兰华春, 等.  $\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$  复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析[J]. 环境科学, 2019, 40(2): 693-700.
- [30] 刘国聪, 金真, 张喜斌, 等. Cu 掺杂  $\text{BiVO}_4$  微米片的水热合成和光催化性能[J]. 无机材料学报, 2013, 28(3): 287-294.
- [31] 任栋. Z-scheme 型  $\text{ZnS}$  基光催化材料的制备及其性能增强机制研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021: 47-48.
- [32] 许铭冬, 李文强, 刘顺, 等.  $\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$  纳米复合材料的制备及其微结构和光催化性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(3): 340-347.
- [33] Li H D, Sang Y H, Chang S J, et al. Enhanced ferroelectric-nanocrystal-based hybrid photocatalysis by ultrasonic-wave-generated piezophototronic effect [J]. Nano Letters, 2015, 15(4): 2372-2379.
- [34] Li W, Wang F, Li M, et al. Polarization-dependent epitaxial growth and photocatalytic performance of ferroelectric oxide heterostructures[J]. Nano Energy, 2018, 45: 304-310.
- [35] Yin S M, Liu S, Yuan Y F, et al. Octahedral shaped  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  nanocomposites for high-efficiency photocatalytic hydrogen production[J]. Nanomaterials, 2021, 11(9): 2295.
- [36] Wan G D, Yang Y Q, Zhu H Z, et al. Selectively constructing sandwich-like heterostructure of  $\text{CdS}/\text{PbTiO}_3/\text{TiO}_2$  to improve visible-light photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution[J]. Science China-Materials, 2022, 65(12): 3428-3434.
- [37] Yang C W, Chen Y B, Chen T Z, et al. A long-standing polarized electric field in  $\text{TiO}_2@\text{BaTiO}_3/\text{CdS}$  nanocomposite for effective photocatalytic hydrogen evolution[J]. Fuel, 2022, 314: 122758.
- [38] Wang S F, Tang S N, Gao H J, et al. Microstructure, optical, photoluminescence properties and the intrinsic mechanism of photoluminescence and photocatalysis for the  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  smart composites[J]. Optical Materials, 2021, 118: 111273.
- [39] Li L, Zhang Y L, Schultz A M, et al. Visible light photochemical activity of heterostructured  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  core-shell particles [J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2(9): 1945-1952.
- [40] Kurniawan T A, Lin Y Y, Tong O, et al.  $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$  composite-assisted photocatalytic degradation for removal of acetaminophen from synthetic wastewater under UV-vis irradiation [J]. Materials Science In Semiconductor Processing, 2018, 73: 42-50.

(责任编辑: 张会巍)