

文章编号: 1000-324X(2007)04-0733-04

TiO₂/SnO₂ 复合薄膜的低温制备及其光催化性能

蔡振钱, 申乾宏, 高基伟, 杨 辉

(浙江大学 纳米科学与技术中心, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 采用溶胶 - 凝胶法合成了 TiO₂ 溶胶和 SnO₂ 溶胶, 使用浸渍提拉法在低温下制备出底层为金红石型 SnO₂, 表层为锐钛矿型 TiO₂ 的复合膜. 考察了不同 SnO₂ 薄膜层数对 TiO₂/SnO₂ 复合膜光催化活性的影响, 并对其光催化活性提高的机理进行了探讨. 结果表明, SnO₂ 层的加入能有效提高 TiO₂ 薄膜的光催化活性, 随着 SnO₂ 薄膜层数的增加, 光催化活性先增大后减小, 但始终高于单一的 TiO₂ 薄膜. 这是由于 SnO₂ 的导带电位低于 TiO₂ 的导带电位, SnO₂ 的价带电位高于 TiO₂ 的价带电位, 紫外光照下, TiO₂ 中产生的光生电子注入到 SnO₂ 层, SnO₂ 中空穴注入到 TiO₂ 层, 有效抑制了薄膜内电子 - 空穴对的复合, 增加了复合薄膜表面空穴的浓度, 因而光催化活性得到了显著的提高.

关 键 词: 二氧化钛; 二氧化锡; 复合膜; 光催化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Low-temperature Preparation of TiO₂/SnO₂ Composite Film and Its Photocatalytic Activity

CAI Zhen-Qian, SHEN Qian-Hong, GAO Ji-Wei, YANG Hui

(Center for Nano-science and Technology, State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: TiO₂/SnO₂ composite films were prepared on a slide glass with a sol-gel method at low temperature. The influence of different dip-coating times of SnO₂ layers on the photocatalytic activity of TiO₂/SnO₂ composite films was investigated. In addition, the mechanism of the photocatalytic activity enhancement of TiO₂/SnO₂ composite film was also analyzed. The results show that the photocatalytic efficiency of TiO₂ film is enhanced by using SnO₂ layer as a substrate. Since the conduction band (CB) of SnO₂ is lower than that of TiO₂, and the valence band (VB) of SnO₂ is higher than that of TiO₂, electrons transfer from TiO₂ to SnO₂, while holes oppositely diffuse into the SnO₂ layer. Thus, the charge recombination is suppressed more efficiently, and more holes can reach the TiO₂ surface to cause oxidation reaction. This is believed to be the main reason for the photocatalytic activity enhancement of the TiO₂ film photocatalyst.

Key words titania; tin dioxide; composite film; photocatalysis

1 引言

TiO₂ 因化学性质稳定、无毒、成本低等特点, 在光催化处理污水和气体中已开始使用^[1,2]. 目前研究广泛的 TiO₂ 粉末型光催化剂容易沉淀, 对光的利用率也较低, 而且不易回收, 限制了 TiO₂ 的应用, 因此对 TiO₂ 的负载研究, 特别是 TiO₂ 薄膜的

研究尤显重要^[3]. 此外, 纯 TiO₂ 由于光生电子、空穴易复合, 导致其光催化活性较低. 采用复合式薄膜催化剂可以解决以上问题. 近年来, 复合薄膜催化材料尤其是 TiO₂/SnO₂ 复合膜的研究引起了广泛关注^[4-8]. 由于这两种半导体材料能级匹配, 光生电子和空穴可以有效分离, 复合几率减少, 从而大大提高光催化活性^[4,5]. 但是, 目前溶胶 - 凝胶

收稿日期: 2006-08-01, 收到修改稿日期: 2006-09-24

基金项目: 浙江省科技计划 (2005C24005)

作者简介: 蔡振钱 (1982-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 杨 辉. 教授. E-mail: yanghui@zju.edu.cn

法制备 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 叠式复合光催化膜仍需要多次的晶化热处理^[4-10], 从而限制了复合膜催化剂在木材、塑料等耐热性较差的基材上的应用. 在前期的工作中, 我们已经在低温下制备了具有较好光催化活性的 TiO_2 薄膜^[11] 和金红石型 SnO_2 薄膜. 在此基础上, 本工作进一步制备出底层为 SnO_2 , 表层为 TiO_2 的 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合膜, 考察了不同 SnO_2 薄膜层数对复合膜光催化活性的影响, 并对其光催化活性提高的机理进行了探讨.

2 实验

2.1 溶胶的制备

按文献[12], 用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 溶胶.

采用结晶四氯化锡、氨水等制备 SnO_2 溶胶. 先配好 0.6mol/L 的四氯化锡溶液 50mL, 然后加入过量氨水制备氢氧化锡粉体, 抽滤过滤、洗涤粉体, 最后将所得粉体加入水中胶溶, 得到 SnO_2 溶胶.

2.2 复合膜的制备

以普通载波片直接在 TiO_2 溶胶中浸渍提拉一次, 于 60°C 烘干后得到 TiO_2 薄膜, 记为: 1#. 以普通载玻片为基底, 先在 SnO_2 溶胶中浸渍提拉制备 SnO_2 薄膜, 重复提拉次数分别为 2、3、4(每次提拉后都在 60°C 烘干), 再将所得的不同层数 SnO_2 薄膜在 TiO_2 溶胶中浸渍提拉 1 次, 并在 60°C 烘干制备得到 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合膜, 分别记为: 2#、3#、4#. 以上提拉速度均为 50cm/min.

2.3 测试表征

采用场发射扫描电镜(荷兰 FEI 公司, SIRION 型)观测薄膜样品的形貌; 采用 D/max-rA 型 X 射线衍射仪(日本理学电机, X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$, 扫描速度 2°/min, 步宽 0.02°)分析 SnO_2 溶胶在 60°C 烘干后所得粉体的结晶状况; 采用日本 HITACHI 公司的 F4500 型荧光光谱仪测定薄膜的 PL 谱, 激发波长为 355nm, 激发/发射狭缝宽度分别是 2.5/1(nm), 光电倍增管电压 700V, 扫描速率 60nm/min.

以浓度为 2.4mg/L 的罗丹明 B 水溶液的光催化降解评价薄膜的光催化活性. 取 25g 上述溶液装入培养皿中, 然后将 3 片镀膜玻璃片(膜面向上)浸入溶液中, 最后放在 500W 的汞灯下照射. 采用日本 HITACHI 公司 U-4100 紫外-可见分光光度计测试光照前后罗丹明 B 溶液的吸光度, 按最高吸收峰强度的变化可计算出罗丹明 B 的分解率, 作为薄膜光催化活性的评价指标. 罗丹明 B 的分解率与其吸光度存在如下关系^[11]:

$$P = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中 P 为溶液中罗丹明 B 的分解率, A_0 、 A_t 分别为光照前后溶液的吸光度.

3 结果和讨论

3.1 氧化锡溶胶的 XRD 分析

图 1 是低温制备的 SnO_2 溶胶在 60°C 烘干后所得粉体的 XRD 图谱. 图中各峰均为 SnO_2 的特征峰, 说明溶胶中只有金红石型 SnO_2 . 图中各峰均出现宽化现象, 说明 SnO_2 晶粒较小, 同时结晶不完善, 存在缺陷.

3.2 薄膜 UV-Vis 吸收光谱分析

图 2 是不同薄膜的紫外可见吸收光谱图. 由图可见, 由于 SnO_2 的禁带宽度高于 TiO_2 , 因此单一的 SnO_2 薄膜的吸收边比 TiO_2 薄膜更靠近紫外波段. 3# 复合膜相对 TiO_2 薄膜发生了红移, 主要归因于 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合膜在界面处形成了异质结结构, SnO_2 导带进入了 TiO_2 禁带, 成为中间能级, 从而降低禁带宽度, 使光吸收边稍微红移^[6,7].

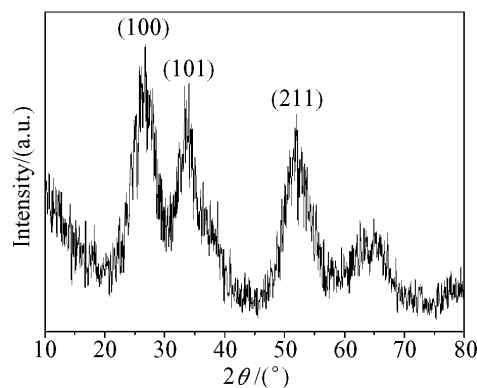


图 1 SnO_2 溶胶 60°C 烘干粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the powder obtained from SnO_2 sol dried at 60°C

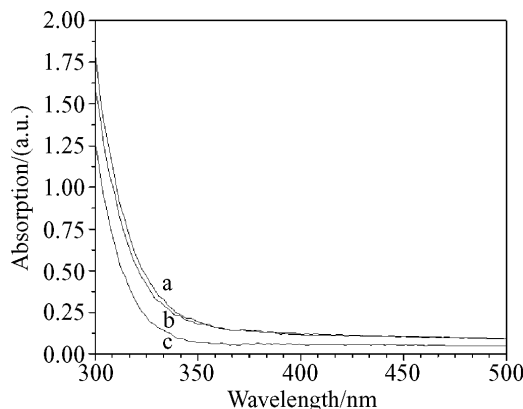


图 2 薄膜的紫外可见吸收光谱图

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of films

(a) 3# ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ film); (b) TiO_2 film; (c) SnO_2 film

3.3 薄膜的 SEM 观察

图 3 是不同薄膜的 SEM 图片. 图中 TiO_2 薄膜比较致密, 而 SnO_2 薄膜则呈现出多孔的结构, 这与 K. Vi-gopal 等人的文献报道相符^[4]. 由于受底层 SnO_2 薄膜多孔性的影响, 复合膜表层的 TiO_2 薄膜也呈现出多孔的结构.

3.4 薄膜的荧光发射光谱分析

图 4 是不同 SnO_2 薄膜层数对 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合膜的荧光发射光谱图. 锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度为 3.2eV(387nm), 由于纳米量子效应使制备的薄膜禁带将稍有提高, 当使用激发能量高于禁带宽度时, 价带电子将可以转移到导带, 图中对应的 385nm 左右的峰归属于导带电子转移到价带引起的^[13]. 同时所制备的 SnO_2 薄膜由于内部缺陷, 在 355nm 紫外线激发下具有荧光效应. 2# 复合膜 SnO_2 薄膜较薄, TiO_2 的电子只有少部分迁移到 SnO_2 导带上, 因此不能有效抑制光生电子 - 空穴的复合, 此时荧光强度为 TiO_2 、 SnO_2 各自荧光强度的叠加, 所以 2# 复合膜其荧光强度要强于 TiO_2 薄膜. 随着 SnO_2 膜层厚度的增加, 3#、4# 复合膜中光生

电子 - 空穴能较好分离, 降低了它们的复合率, 所以荧光强度变弱; 其中 4# 复合膜由于 SnO_2 层较厚, 影响了 SnO_2 层内部空穴向 TiO_2 层的迁移, 导致 SnO_2 层内光生电子 - 空穴复合增加, 故其荧光强度略大于 3# 复合膜.

3.5 不同 SnO_2 层数复合膜对光催化活性的影响

图 5 为复合膜中不同 SnO_2 层数对薄膜光催化降解罗丹明 B 的影响. 可以看出, 复合膜的光催化性均比纯 TiO_2 薄膜的光催化性好, 其中 3# 复合膜光催化性提高最为显著. 由于复合膜降低了 TiO_2 层光生电子 - 空穴对的复合, 同时 SnO_2 层的空穴注入到 TiO_2 层, 提高了其表面的空穴浓度, 所以复合膜光催化性得到提高. 由前述, 2# 复合膜内 SnO_2 未起到很好分离光生电子 - 空穴的作用, 但由于 SnO_2 本身在紫外光照射下也具有光催化性, 所以 2# 复合膜光催化性稍强于纯的 TiO_2 薄膜. 3# 复合膜 SnO_2 膜厚适当, 由图 4 可知其荧光强度最弱, 说明复合膜内的电子 - 空穴能很好分离, 复合率很低, 所以光催化降解率明显提高. 4# 复合膜的膜厚影响了 SnO_2 膜内的空穴迁移, 降低了复

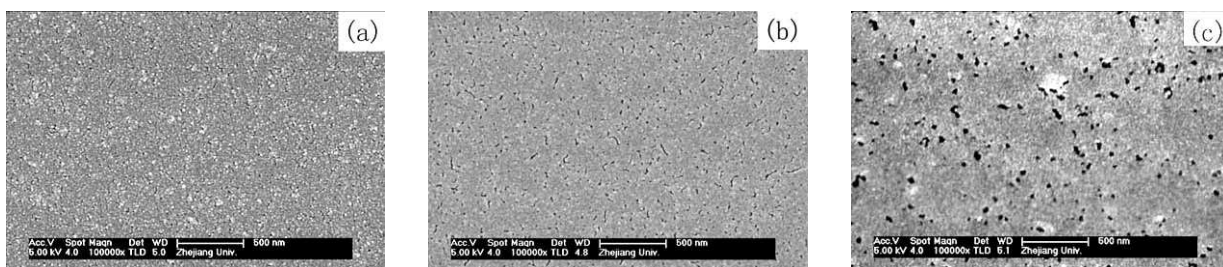


图 3 不同薄膜的 SEM 图片

Fig. 3 SEM images of different films

(a) TiO_2 film; (b) SnO_2 film; (c) 3# ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ film)

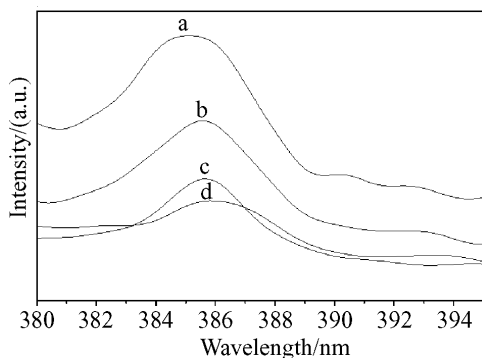


图 4 SnO_2 层不同提拉次数对 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合膜荧光发射谱影响

Fig. 4 Influence of the different dip-coating times of the SnO_2 layer on the fluorescence emission spectra of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ composite films

(a) 2# ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ film); (b) 1# (TiO_2 film); (c) 4# ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ film); (d) 3# ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ film)

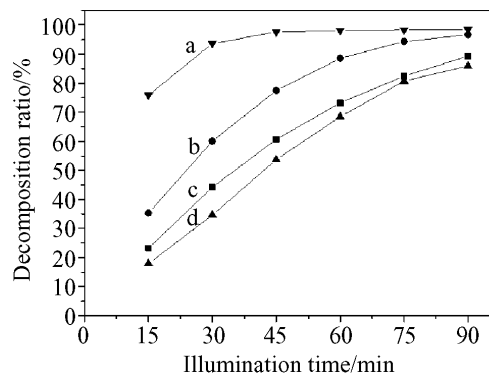


图 5 SnO_2 层不同提拉次数对 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合膜光催化降解罗丹明 B 的影响

Fig. 5 Influence of different dip-coating times of the SnO_2 layer on the degradation of rhodamine B on $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ composite films

(a) 3# ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ film); (b) 4# ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ film); (c) 2# ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ film); (d) 1# (TiO_2 film)

合膜表面的空穴浓度, 所以其光催化性低于 3[#] 复合膜.

图 6 给出了 TiO₂/SnO₂ 复合膜电子 - 空穴分离过程和 TiO₂、SnO₂ 禁带内电子空穴转移方向. 由于 TiO₂ 和 SnO₂ 的导带 (CB) 分别位于 -0.34(V) 和 +0.07(V) 处, 而价带 (VB) 分别位于 +2.87(V) 和 +3.67(V) 处 (相对于 pH=7 时的标准氢电极电势)^[10]. 所以 TiO₂ 的导带电子可以迁移到 SnO₂ 的导带上 ($e_{cb}^-(\text{TiO}_2) \rightarrow e_{cb}^-(\text{SnO}_2)$), 而 SnO₂ 的价带上的空穴就迁移到 TiO₂ 的价带上 ($h_{vb}^+(\text{SnO}_2) \rightarrow h_{vb}^+(\text{TiO}_2)$). 因此 TiO₂/SnO₂ 复合膜的光生电子和空穴可以有效分离, 使电子和空穴复合几率减少^[9].

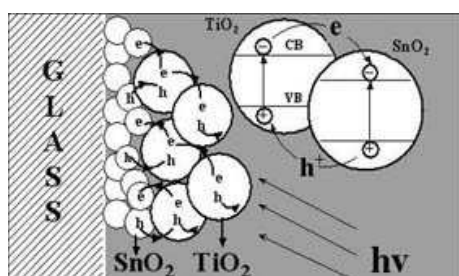
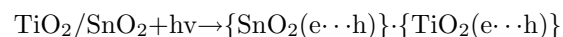


图 6 TiO₂/SnO₂ 复合膜的光激发示意图

Fig. 6 Schematic diagram of photoexcitation in TiO₂/SnO₂ composite film

3.6 复合膜光催化活性提高的机理探讨



式 (1)、(2)、(3) 为复合膜光催化过程相关的化学反应方程式^[4]. (1) 式为紫外光照射下, TiO₂、SnO₂ 先产生电子空穴对, 然后其中光生电子向 SnO₂ 层的转移, 而空穴则注入到 TiO₂ 层, 使得 TiO₂/SnO₂ 复合膜表面空穴浓度增大. 由于本实验的光催化体系是液 - 固光催化体系, 而该种体系主要是靠 TiO₂ 空穴与表面吸附的 H₂O 或 OH⁻, 通过离子反应 (2) 生成强氧化性的羟基自由基 (OH[•]), 然后利用其来进行光催化降解罗丹明 B (反应 (3)). 由于复合膜表面空穴浓度增大, 因此大大提高了对罗丹明 B 的分解率.

4 结论

1. 采用溶胶 - 凝胶法, 避免了常见研究中必须晶化热处理的工艺步骤, 在低温下制备出 TiO₂/SnO₂ 复合膜.

2. 所制备的 TiO₂/SnO₂ 复合膜具有优于单一 TiO₂ 薄膜的光催化性. 随着 SnO₂ 层数的增加, 复合膜的光催化活性先增大后减小, 层数为 3 层时, 光催化活性达到最大.

3. TiO₂/SnO₂ 复合膜光催化活性的提高主要归结于表面 TiO₂ 层的光生电子注入到 SnO₂ 底层, 有效抑制了 TiO₂ 光生电子 - 空穴对的复合, 同时 SnO₂ 的空穴迁移到表层也增加了复合膜表面的空穴浓度. 此外, 复合膜表面的多孔结构对比表面积的提高, 可能也是光催化活性增大的又一潜在原因.

参考文献

- [1] 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.
- [2] Shang J, Yao W Q, Zhu Y F, et al. Appl. Catal. A: Gen., 2004, **257** (1): 25-32.
- [3] 李 谦, 祝迎春, 毛立群, 等 (LI Qian, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (4): 951-955.
- [4] Vinodgopal K, Bedja I, Kamat P V, et al. Chem. Mater., 1996, **8** (8): 2180-2187.
- [5] Kamat P V, Bedja I, Hotchandani S, et al. Phys. Chem., 1996, **100** (12): 4900-4908.
- [6] Nasr C, Kamat P V, Hotchandani S. Phys. Chem. B, 1998, **102** (49): 10047-10056.
- [7] Levy B, Liu W, Gilbert S. Phys. Chem. B, 1997, **101** (10): 1810-1816.
- [8] Tai W P, Inoue K, Oha J H. Solar Energy Mater. Solar Cells., 2002, **71** (4): 553-557.
- [9] Hattori A, Tokihisa Y, Tada H, et al. J. Sol-Gel Sci. Technol, 2001, **22** (1-2): 53-61.
- [10] Hattori A, Tokihisa Y, Tada H, et al. J. Electrochem. Soc., 2000, **147** (6): 2279-2283.
- [11] 杨 辉, 申乾宏, 高基伟. 催化学报, 2005, **26** (10): 839-841.
- [12] 方 明, 高基伟, 申乾宏, 等 (Fang Ming, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2006, **34** (4): 46-49.
- [13] Tian Y, Cao W H, Xia T, et al. Journal of Functional Materials, 2005, **36** (9): 1447-1450.