

Sn^{2+} - TiO_2 的可见光催化活性及其在介孔蒙脱石上的负载

李芳菲, 杨殿范, 夏茂盛, 王 岩, 蒋引珊

(吉林大学 材料科学与工程学院, 汽车材料教育部重点实验室, 长春 130025)

摘 要: 分别以氯化锡和氯化亚锡为 Sn 源, 使用溶胶-凝胶法制备出不同掺杂量的 Sn- TiO_2 , 比较了 Sn^{2+} 与 Sn^{4+} 对掺杂后 TiO_2 可见光催化活性的影响. 实验结果显示, Sn^{2+} 与 Sn^{4+} 均能显著抑制 TiO_2 晶粒生长, 并促进其晶型转变. 但 Sn^{2+} - TiO_2 的可见光催化活性却明显优于 Sn^{4+} - TiO_2 , 这主要是 Sn^{2+} 外层半充满的电子轨道结构引起的. 将可见光催化活性很高的 Sn^{2+} - TiO_2 负载于大比表面积、高稳定性的介孔蒙脱石上, 由于载体与 Sn- TiO_2 之间发生了相互作用, 负载后样品的 UV-Vis 光谱吸收边相对于 Sn- TiO_2 发生了显著红移, 且可见光催化活性也有大幅提高.

关 键 词: Sn- TiO_2 ; 可见光催化活性; 介孔蒙脱石; 负载

中图分类号: TQ034

文献标识码: A

Visible-light Photocatalytic Activity of Sn^{2+} -doped TiO_2 and Its Loading Effect on Mesoporous Montmorillonite

LI Fang-Fei, YANG Dian-Fan, XIA Mao-Sheng, WANG Yan, JIANG Yin-San

(Key Laboratory of Automobile Materials, Ministry of Education, Department of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China)

Abstract: Two different tin salts, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, were employed in the synthesis of Sn-doped TiO_2 . And the crystal structures and visible-light photocatalytic activities between Sn^{2+} -doped TiO_2 and Sn^{4+} -doped TiO_2 were compared. The results show that both the anatase-to-rutile phase transformation temperature and the crystal growth of TiO_2 are remarkably decreased by Sn dopant, and the Sn^{2+} dopant shows the higher efficiency than Sn^{4+} dopant. And despite the similar spectra of XRD and FTIR, Sn^{2+} -doped TiO_2 displays higher visible-light photocatalytic activities than Sn^{4+} -doped TiO_2 , due to the half-filled d electronic orbit of Sn^{2+} . Mesoporous montmorillonite was chosen as the supporting material for Sn^{2+} -doped TiO_2 , due to its high crystallization and large specific surface area. When Sn^{2+} -doped TiO_2 was loaded on mesoporous montmorillonite, the resultant samples had no significant difference in XRD patterns and FTIR spectra as compared with the supporting material, and no obvious peaks were found related to Sn^{2+} -doped TiO_2 . While the UV-Vis analysis shows that the adsorption edges of Sn^{2+} -doped TiO_2 display red shift after loaded onto mesoporous montmorillonite. As a result, the resultant compound photocatalyst exhibits higher visible-light catalytic activity than unloaded Sn^{2+} -doped TiO_2 , which is due to the interactions between mesoporous montmorillonite supports and Sn^{2+} -doped TiO_2 . This might provide a promising way to improve the photocatalytic activity of TiO_2 with minimized cost and widened light-response region.

Key words: Sn-doped TiO_2 ; visible-light photocatalytic activity; mesoporous montmorillonite; loading

TiO_2 光催化氧化技术为解决目前日益严重的大气、水土等环境污染问题提供了有效途径, 但光催化性能优异的锐钛矿型 TiO_2 只在紫外光下受激发, 限制了其大规模应用推广. 研究发现, 添加 Sn^{4+} 合

收稿日期: 2010-10-26; 收到修改稿日期: 2010-12-16

基金项目: 国家自然科学基金(50574043, 40772028) National Natural Science Foundation of China(50574043, 40772028)

作者简介: 李芳菲(1980-), 女, 博士, 讲师. E-mail: lff0432@163.com

通讯作者: 杨殿范, 副教授. E-mail: lff0432@126.com

成 Sn-TiO₂ 可使光催化剂的吸收光谱红移至可见光区^[11-5].

在化合物中, Sn 通常具有两种状态: 外层电子充满的稳定状态 Sn⁴⁺, 和最外层电子半充满的亚稳定状态 Sn²⁺. 与常用的 Sn⁴⁺相比, Sn²⁺的离子半径更大、化学性质更活泼, 而且在 TiO₂表面的吸附能力也更强^[6], 这些都会对掺杂后 Sn-TiO₂ 的光催化活性产生一定影响. 但目前人们对 Sn²⁺掺杂 TiO₂ 的光催化活性研究开展得还很少^[7-8], 尤其缺少 Sn²⁺与 Sn⁴⁺这两种 Sn 源之间的比较研究.

粉末状 Sn-TiO₂ 在回收方面存在一定困难, 在实际应用中需要对其进行固载^[9-10]. 由于光催化降解反应主要在催化剂表面发生, 因此具有超大比表面积 of 介孔 SiO₂ 载体更具优势. 传统 MCM-41 介孔分子筛虽然比表面积很大, 但介孔孔壁很薄且为非晶态, 稳定性较差, 难以满足光催化剂载体的要求. 研究表明^[11], 在传统 MCM-41 介孔分子筛的合成体系中, 引入高结晶度的层状硅酸盐矿物, 可以使介孔分子筛既保持超大比表面积又获得理想的稳定性, 所得的介孔蒙脱石适合做光催化剂载体.

本工作分别以氯化锡和氯化亚锡为 Sn 源, 使用溶胶-凝胶法制备出不同掺杂量的 Sn-TiO₂, 比较相同合成体系中 Sn²⁺与 Sn⁴⁺对掺杂后 TiO₂ 可见光催化活性的影响. 并在此基础上, 使用大比表面积、高稳定性的介孔蒙脱石作为 Sn-TiO₂ 的载体材料, 使用 FTIR、UV-Vis 等方法, 研究负载前后 Sn-TiO₂ 的键合状态以及可见光催化活性等.

1 实验

1.1 试剂

钛酸丁酯(Ti(OC₄H₉)₄, 纯度为 98 wt%), 无水乙醇(C₂H₅OH), 硅酸钠(Na₂SiO₃·9H₂O), 盐酸(HCl), 硫酸(H₂SO₄), 氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O), 氯化锡(SnCl₄·5H₂O). 除钛酸丁酯为化学纯外, 其余药品均为分析纯.

1.2 实验过程

1.2.1 Sn-TiO₂ 的制备

钛酸丁酯作为 TiO₂ 前驱体, 盐酸、乙醇作为水解抑制剂制备的不同掺杂量的 Sn-TiO₂. 具体制备过程如下: 称取一定量 SnCl₂·2H₂O 或 SnCl₄·5H₂O, 加入 20 mL 盐酸(0.35 mol/L)中, 磁力搅拌直至固体完全溶解, 倒入 250 mL 容量瓶中用蒸馏水定容备用. 将 12 mL 钛酸丁酯与 60 mL 无水乙醇混合, 搅拌 30 min 后制得 A 液. 在磁力搅拌条件下, 将 A 液

缓慢滴入上述含有适量 Sn²⁺或 Sn⁴⁺的盐酸溶液中, 继续搅拌 1h, 制得浅黄色透明溶胶, 室温陈化 2d, 在红外干燥箱内辐照至绝干, 研磨后即成为不同 Sn 掺杂量的 TiO₂ 粉末. 将该粉末放入马弗炉内, 在 450℃下焙烧 2h, 冷却后用蒸馏水洗涤 5 遍, 再经 120℃烘干, 最终制得 Sn-TiO₂ 样品. 其中, Sn²⁺(或者 Sn⁴⁺)在 TiO₂ 中的含量, 分别为 0.5mol%、1mol%、1.5mol%、2mol%、3mol%. 纯 TiO₂ 也是用上述方法制得的, 只是在制备过程中不加入锡盐.

1.2.2 Sn-TiO₂ 在介孔蒙脱石上的固载

介孔蒙脱石载体采用文献[11]的方法合成, 选用其中比表面积最大、水热稳定性最好的样品 F 配方. Sn-TiO₂ 的固载方法如下: 量取一定量陈化后的 Sn-TiO₂ 溶胶(Sn²⁺的含量为 1.5mol%), 与 0.5 g 介孔蒙脱石粉末混合, 搅拌均匀, 在红外干燥箱内辐照至绝干. 研磨后放入马弗炉内, 在 450℃下焙烧 2h, 冷却后用蒸馏水洗涤 5 遍, 再经 120℃烘干最终制得介孔蒙脱石负载的 Sn-TiO₂ 样品. 其中, Sn-TiO₂ 在负载型光催化剂中的含量, 分别为 5wt%、10wt%、25wt%.

1.2.3 可见光催化降解实验

称取 Sn-TiO₂ 样品 0.01 g(或者负载后的 Sn-TiO₂ 粉末 0.04 g), 加入 10 mL 的甲基橙溶液(初始浓度为 20 mg/L). 经可见光照射指定时间后取出, 用紫外-可见分光光度计在 190~600 nm 范围内对液体进行扫描, 去掉基底后取 463 nm 左右峰值处的吸光度, 即为此时液体样品的吸光值 *A*. 样品的光催化降解速率 *R* 由 *A*-*t* 图的斜率求得, 即 $R = dC/dt = C_0/A_0 \cdot dA/dt$. 该式中, *t* 为光照时间, *C*₀ 为甲基橙溶液的初始浓度, *A*₀ 为甲基橙溶液的初始吸光度, *C*₀/*A*₀ 是与染料性质有关的常数.

1.3 表征手段

采用日本 Shimadzu 公司 D/max-rA 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析. 样品的比表面积由美国 Quantachrome 公司 NOVA-1000e 型比表面积仪测定. 红外(FTIR)光谱分析使用美国 Thermo 公司 Nexus 6700 傅立叶红外光谱仪. 使用日本 Shimadzu 公司 UV-3600 紫外近红外光谱仪, 以 BaSO₄ 为背底, 对固体样品的紫外-可见(UV-Vis)漫反射吸收光谱进行测定, 扫描范围 200~700 nm.

2 结果与讨论

2.1 Sn²⁺与 Sn⁴⁺对 TiO₂ 结构的影响

图 1 所示为 Sn²⁺和 Sn⁴⁺掺杂的 Sn-TiO₂(掺杂量

为 2mol%)经不同温度焙烧后的 XRD 图谱. 虽然 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 在 TiO_2 中的掺杂量很少, 但 Sn 掺杂对 TiO_2 的晶体结构却产生了一定影响. 图 1 显示, 纯 TiO_2 经 600°C 焙烧开始由锐钛矿型向金红石型转变, 700°C 时完全转变为金红石相. 而引入 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 后, TiO_2 的衍射峰明显宽化, 峰位略微漂移, 其相变起始温度也降低到 500°C 左右, 并且在 600°C 时完全转变为金红石相. 类似现象在 Sn-TiO_2 中是普遍存在的^[2,7-8,10,12], 说明 Sn^{2+} 与 Sn^{4+} 均可明显抑制 TiO_2 的晶粒生长, 并促进锐钛矿-金红石的相变.

图 1 中与 Sn 有关的 XRD 谱峰并不明显, 这种现象在 Sn 掺杂量很少或者 Sn 与 TiO_2 混合较均匀的样品中较为常见^[10,12-13]. 仔细辨别图 1 中的谱线可以发现, 500°C 焙烧时, 含 2mol% Sn^{2+} 的 TiO_2 样品在 $2\theta=29.9^\circ$ 处出现了微弱的馒头状衍射峰, 它是 SnO 的主衍射峰(PDF#06-0395), 同时该样品在 $2\theta=26.6^\circ$ 处显示出极其微弱的 SnO_2 主衍射峰(PDF#41-1445). 该现象说明, 由于 Sn^{2+} 较为活泼, 经过 500°C 高温焙烧后, 含 2mol% Sn^{2+} 的 TiO_2 样品中已经有一部分 Sn^{2+} 转变成了 Sn^{4+} . 当焙烧温度提高到 600°C 时, SnO 的主衍射峰消失, 说明此时 Sn^{2+} 已经完全转变成 Sn^{4+} . 而在 Sn^{4+} 掺杂的 TiO_2 样品中, 并没有观察到 SnO 的存在, 其 SnO_2 的衍射峰比 Sn^{2+} 掺杂的样品略强, 说明催化剂中 Sn 的价态与制备过程中 Sn 源的价态直接相关, 只有使用 Sn^{2+} 源才有可能得到 Sn^{2+} 掺杂的 TiO_2 . 所有与 Sn 有关的衍射峰都很微弱, 这主要是由于 Sn 掺杂量很少且锡的氧化物结晶度不高所致.

FTIR 光谱分析也有类似的结果. 如图 2 所示,

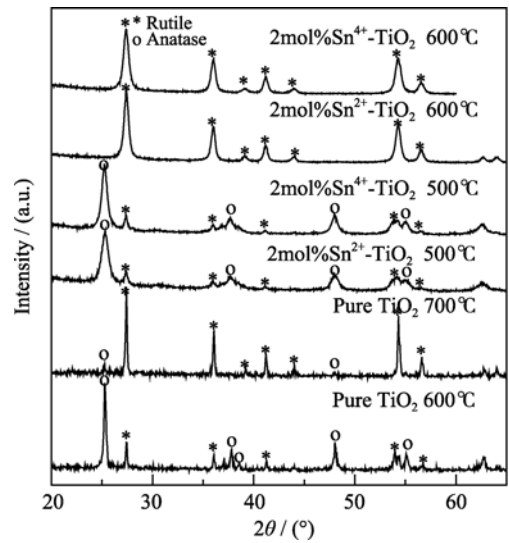


图 1 不同温度焙烧后Sn掺杂 TiO_2 的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of TiO_2 and Sn-doped TiO_2 calcined at different temperatures

Sn-TiO_2 (掺杂量为 1mol% 和 2mol%)的 FTIR 图谱所显示的均为锐钛矿结构的 Ti-O 振动, 并未观察到 Sn-O 键的振动峰. 不同 Sn 初始价态、不同 Sn 掺杂浓度的 Sn-TiO_2 , 其红外光谱并无显著差异, 只是 Sn-TiO_2 的红外吸收带比纯 TiO_2 略宽, 且强度略有下降, 说明 Sn 掺入后 Ti-O 键的红外振动有所减弱, 这主要是由于杂质离子抑制了 TiO_2 晶粒生长引起的, 与 XRD 的分析结果吻合.

Sn 掺杂对 TiO_2 晶粒生长的抑制作用, 可以根据掺杂前后样品的晶粒尺寸及比表面积变化情况进行量化. 由锐钛矿 XRD 主衍射峰宽化程度计算出的晶粒尺寸以及部分样品的比表面积详见表 1. 掺杂后 TiO_2 的晶粒尺寸明显减小, 比表面积也显著增加, 而且 Sn^{2+} 对 TiO_2 晶粒生长的抑制作用比 Sn^{4+} 更强. SEM 分析也进一步证实了这一点, 如图 3 所示, Sn 掺杂后 TiO_2 的表观颗粒尺寸明显减小, 且 $\text{Sn}^{2+}\text{-TiO}_2$ 的颗粒尺寸(约为 40 nm)要略小于 $\text{Sn}^{4+}\text{-TiO}_2$ (约为 60 nm). 这是由于 Sn^{2+} 的离子半径为 0.093 nm, 比 Sn^{4+} (0.071 nm)更大, 进入 TiO_2 晶格较为困难, 因此 Sn^{2+} 更倾向于富集在 TiO_2 初始胶粒表面并阻碍胶粒间的团

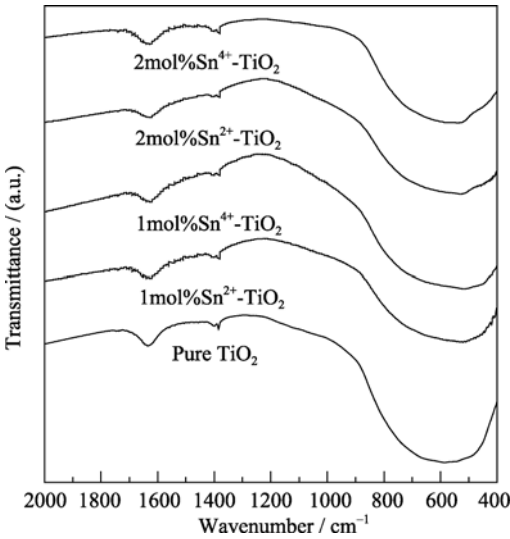
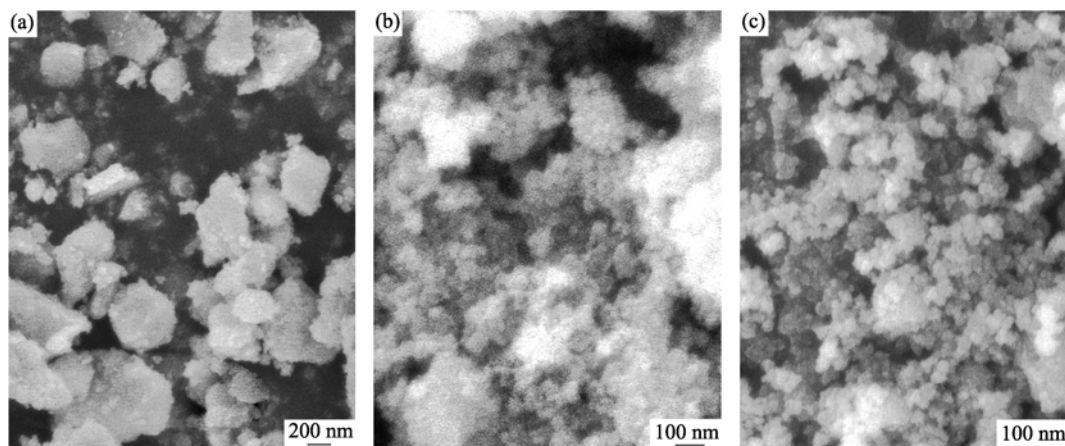


图 2 500°C 焙烧条件下 TiO_2 及不同掺杂量Sn- TiO_2 的红外光谱
Fig. 2 FTIR spectra of TiO_2 and Sn-doped TiO_2 calcined at 500°C

表 1 500°C 焙烧样品的比表面积及晶粒尺寸计算结果 Table 1 Specific surface area and calculated crystal grain sizes of samples calcined at 500°C		
Samples	Crystal grain sizes / nm	Specific surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
2mol% $\text{Sn}^{4+}\text{-TiO}_2$	9.8	151
2mol% $\text{Sn}^{2+}\text{-TiO}_2$	7.1	169
1mol% $\text{Sn}^{4+}\text{-TiO}_2$	14.6	122
1mol% $\text{Sn}^{2+}\text{-TiO}_2$	10.3	145
Pure TiO_2	20.5	89

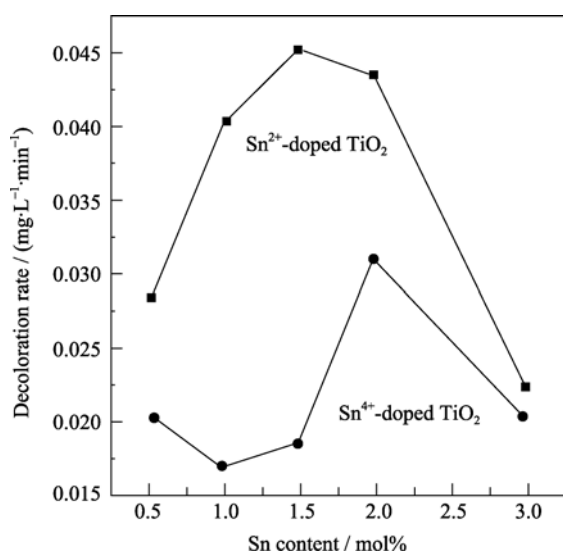
图3 Sn掺杂对TiO₂微观形貌的影响(500℃焙烧)Fig. 3 Effects of Sn doping on the morphology of TiO₂ calcined at 500℃(a) TiO₂; (b) 1 mol% Sn²⁺-TiO₂; (c) 1 mol% Sn⁴⁺-TiO₂

聚^[8],从而更显著地抑制TiO₂晶粒生长.

2.2 Sn²⁺与Sn⁴⁺对TiO₂可见光活性的影响

可见光催化实验显示,Sn的初始价态对Sn-TiO₂的催化活性也产生了显著影响.图4所示经450℃焙烧后,不同Sn源、不同Sn掺杂浓度的Sn-TiO₂对甲基橙的光催化降解速率.所有的Sn-TiO₂在可见光下都表现出一定的催化活性,Sn²⁺-TiO₂的催化效能却明显优于传统的Sn⁴⁺-TiO₂,而且二者的活性随掺杂浓度的变化趋势也不尽相同,这可能与Sn²⁺特殊的外层电子轨道结构有关.

Sn⁴⁺的外层是8个电子的稳定结构,而Sn²⁺的d轨道却并没有完全充满,具有一对孤对电子^[14],很容易成为电子的浅势捕获阱,从而提高光生电子与空穴的分离效率,改善光催化剂的效能.同时,由

图4 不同Sn-TiO₂对MO的可见光催化降解速率Fig. 4 Photocatalytic degradation rate of MO against various Sn-doped TiO₂ calcined at 450℃

于Sn²⁺的电价比Sn⁴⁺低,在Sn²⁺-O-Ti中桥O上的负电荷密度也较大,这更有利于电子由O_{2p}向Ti_{3d}轨道跃迁,从而提高催化剂的量子效率.另外,由于Sn²⁺的离子半径比Sn⁴⁺大得多,在合成过程中Sn²⁺更倾向于在TiO₂初始胶粒表面发生富集,并阻碍TiO₂胶粒的团聚与生长,因此在相同Sn掺杂浓度的条件下,Sn²⁺在TiO₂晶界处出现的几率比Sn⁴⁺更高.也就是说,Sn离子的初始价态不同时,即使在完全相同的合成体系中,Sn离子最终在TiO₂中的分布情况也是完全不同的.而Sn²⁺在TiO₂晶界处的富集,更有利于光生载流子的分离及Sn-TiO₂光催化效能的提高.另外,研究发现Sn离子在TiO₂中的占位不同,会引起TiO₂的E_{CB}、E_{VB}、E_g等光电性能参数发生显著变化^[15-16],这些都有可能引起Sn²⁺与Sn⁴⁺在TiO₂中掺杂后引起不同的光催化效果.

由此可见,使用Sn²⁺代替传统的Sn⁴⁺作为Sn源,不仅能够更有效地抑制TiO₂的晶粒生长,而且可以大幅度提高Sn-TiO₂的可见光催化活性.当Sn²⁺的掺杂量为1.5mol%时,所得的Sn-TiO₂表现出最优的可见光催化效能.

2.3 介孔蒙脱石负载后Sn²⁺-TiO₂的可见光催化活性

实验制备的介孔蒙脱石载体,比表面积高达772 m²/g,由XRD衍射和N₂脱吸附等温线的分析结果可知,载体中含有规则介孔结构,且层状的高结晶度蒙脱石片层参与了介孔孔壁的形成,大幅度提高了这种介孔载体材料的稳定性^[11].

将可见光活性最好的1.5mol%Sn²⁺-TiO₂通过浸渍法负载到介孔蒙脱石上,负载量分别为5wt%、10wt%、25wt%.负载后催化剂的比表面积分别为

749、741、709 m^2/g , 这一数值比二者的简单平均值略大, 说明负载后介孔蒙脱石的孔道结构保持畅通, 而且 Sn-TiO_2 的粒径很可能比负载前更小。

XRD 和 FTIR 分析也进一步证实了这一点。如图 5 所示, 负载后各光催化剂的 XRD 和 FTIR 图谱与介孔蒙脱石载体完全一致, 说明负载后载体的多孔结构保持完好, 而且并没有观察到 Sn-TiO_2 的特征峰, 这可能是因为负载的 Sn-TiO_2 处于高分散状态, 特征谱峰减弱所致。由此推断, Sn-TiO_2 主要负载于介孔蒙脱石的孔道中, 且晶粒尺寸比负载前更小、结晶度更低。这也从一个侧面说明, 负载后的 Sn-TiO_2 由于受到载体孔道结构以及晶体场的影响, 其自身结构也发生了一定程度的调整, 这会直接影响到负载后催化剂的光电性能。

UV-Vis 光谱分析表明, 负载前后 Sn-TiO_2 的吸收光谱确实发生了显著变化。如图 6 所示, 负载前 Sn-TiO_2 的光谱吸收边($\lambda_g = 420 \text{ nm}$)已延伸至可见光区, 负载后其光谱吸收边继续红移, 但红移量却与 Sn-TiO_2 的负载量呈反比, 负载量最小的光催化剂(5wt%)禁带宽度也最窄, 这可能是负载过程中载体与 Sn-TiO_2 之间相互作用引起的。由于实验采用的负载方法是浸渍法, 因此在合成过程中带负电的介孔蒙脱石载体很容易与带正电的 TiO_2 溶胶以及 Sn^{2+} 离子发生静电吸引, 从而改变 Sn^{2+} 在 TiO_2 中原本的分布状态, 导致其光谱吸收边进一步红移。随着 Sn-TiO_2 负载量的增加, 载体对 Sn^{2+} 的静电作用逐渐达到饱和, 因而负载后 Sn-TiO_2 的禁带宽度也逐渐与未固载的 Sn-TiO_2 趋于一致。

不同负载量的催化剂在可见光下的光催化效果

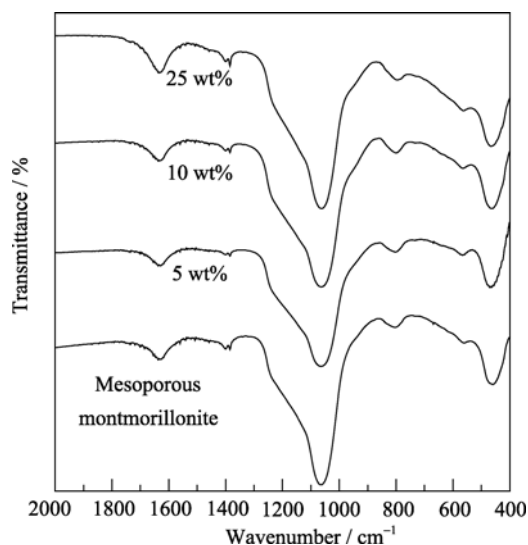


图 5 载体及不同负载量的 Sn-TiO_2 的红外光谱

Fig. 5 FTIR spectra of Sn-doped TiO_2 before and after loading

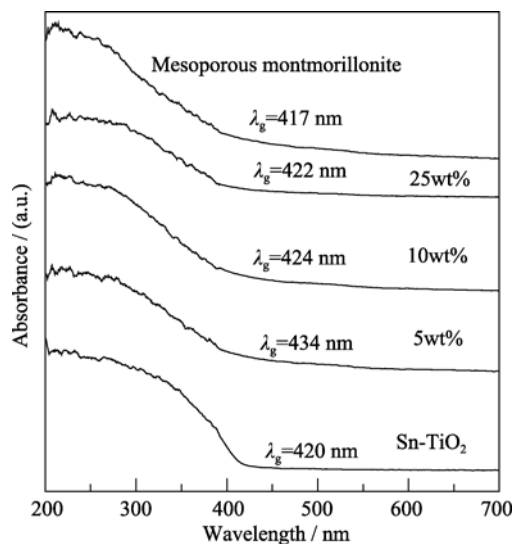


图 6 载体及负载前后 Sn-TiO_2 的 UV-Vis 光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of Sn-doped TiO_2 before and after loading

如图 7 所示, 随着负载量的增加, 光催化剂的活性也有所增强。当 Sn-TiO_2 用量均为 0.01 g 时, 负载后催化剂(相当于负载量为 25wt% 的光催化剂 0.04 g)的可见光催化效能明显优于未负载的 Sn-TiO_2 , 这意味着使用介孔蒙脱石载体可以提高 Sn-TiO_2 的可见光催化活性, 这可能与介孔蒙脱石载体的特殊结构和自身成分有关。

首先, 从反应的传质过程来看, 介孔蒙脱石超大的比表面积和优异的吸附性能, 能够改善光催化反应的传质过程, 有利于提高反应速率。不仅如此, 相关研究表明, 与 C 质载体不同, SiO_2 质载体对 SnO_2 及 TiO_2 的电子结构都会产生微弱影响^[17-18], 因此虽然介孔蒙脱石载体自身不具有光活性, 但是

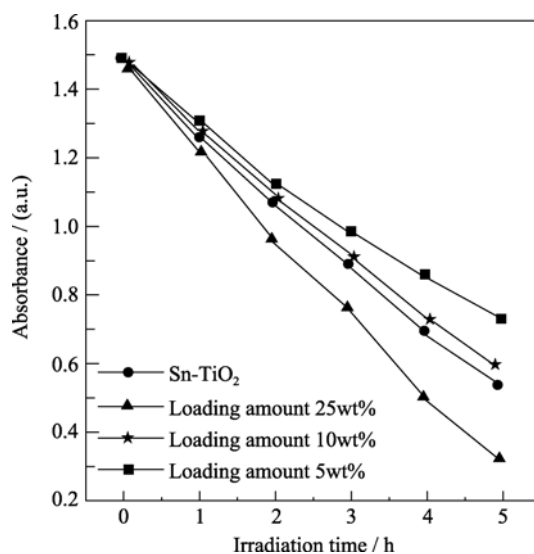


图 7 负载前后 Sn-TiO_2 的可见光催化性能

Fig. 7 Photocatalytic activities of Sn-doped TiO_2 loaded on mesoporous montmorillonite

载体自身的晶体场却可以改善负载于其上的 SnO_2 、 TiO_2 的光催化性能. 另外, 根据 UV-Vis 光谱分析结果, 负载过程中载体与 Sn^{2+} 之间的静电作用提高了 Sn-TiO_2 对可见光的利用率. 这些因素综合作用, 最终使得介孔蒙脱石负载的 Sn-TiO_2 比普通 Sn-TiO_2 表现出更优异的可见光催化性能, 这也为该类材料在污染治理领域的进一步推广应用提供了可能.

3 结论

分别以氯化锡和氯化亚锡为 Sn 源, 使用溶胶-凝胶法制备 Sn-TiO_2 , 并选用大比表面积、高结晶度的介孔蒙脱石对 Sn-TiO_2 进行负载. 实验结果显示, Sn^{2+} 与 Sn^{4+} 均可明显抑制 TiO_2 的晶粒生长, 并促进锐钛矿-金红石的相变. 但 Sn^{2+} 的离子半径更大, 因此 Sn^{2+} 对 TiO_2 晶粒生长的抑制作用比 Sn^{4+} 更强. 同时, Sn^{2+} - TiO_2 也表现出比 Sn^{4+} - TiO_2 更优异的催化效能, 这可能与 Sn^{2+} 半充满的 d 轨道电子结构、较低的电量, 以及不同 Sn 离子在 TiO_2 中不同的分布情况有关. 当 Sn^{2+} 的掺杂量为 1.5mol% 时, 所得的 Sn-TiO_2 表现出最优的可见光催化效能.

使用介孔蒙脱石对 Sn^{2+} - TiO_2 进行负载后, 由于载体自身具有超大的比表面积、优异的吸附性能、以及特殊的表面电荷结构, 使得介孔蒙脱石负载的 Sn-TiO_2 比普通 Sn-TiO_2 表现出更优异的可见光催化活性, 这也为该类材料在污染治理领域的进一步推广应用提供了可能.

参考文献:

- [1] 蔡振钱, 申乾宏, 高基伟, 等(CAI Zhen-Qian, *et al.*). $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合薄膜的低温制备及其光催化性能. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22(4)**: 733–736.
- [2] 周华军, 王大志, 刘金华(ZHOU Hua-Jun, *et al.*). 纳米二氧化钛的量子尺寸效应及掺杂氧化锡对其光吸收的影响. 化学物理学报(Chinese J. Chem. Phys.), 2002, **15(1)**: 61–64.
- [3] 井立强, 王德军, 辛柏福, 等(JING Li-Qiang, *et al.*). 掺 Sn 的纳米 TiO_2 表面光生束缚激子的验证及其特性. 化学学报(Acta Chim. Sinica), 2005, **63(11)**: 1008–1012.
- [4] Hou L R, Yuan C Z, Peng Y. Synthesis and photocatalytic property of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ nanotubes composites. *J. Hazard. Mater. B*, 2007, **139(2)**: 310–315.
- [5] Masuda Y, Kato K. Liquid-phase patterning and microstructure of anatase TiO_2 films on SnO_2/F substrates using superhydrophilic surface. *Chem. Mater.*, 2008, **20(3)**: 1057–1063.
- [6] 黄 泱, 郑凤英, 李顺兴, 等. 纳米二氧化钛对水中 Sn(II) 、 Sn(IV) 和二丁基锡吸附性能的研究. 分析科学学报, 2008, **24(2)**: 158–162.
- [7] Shi Z M, Yan L, Jin L N, *et al.* The phase transformation behaviors of Sn^{2+} -doped Titania gels. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, **353(22/23)**: 2171–2178.
- [8] 王 彬, 闫 军, 崔海萍, 等(WANG Bin, *et al.*). Sn^{2+} 掺杂 TiO_2/Cu 复合粒子的制备及可见光催化性能. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2009, **38(1)**: 468–471.
- [9] 张敬畅, 李 青, 曹维良(ZHANG Jing-Chang, *et al.*). 超临界流体干燥法制备纳米 TiO_2 - SnO_2 - SiO_2 复合光催化剂及其光催化性能研究. 无机化学学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **20(6)**: 725–730.
- [10] Sun J, Wang X, Sun J, *et al.* Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized $\text{Sn(IV)}/\text{TiO}_2/\text{AC}$ photocatalyst. *J. Mol. Catal. A*, 2006, **260(1/2)**: 241–246.
- [11] 李芳菲, 蒋引珊, 夏茂盛, 等(LI Fang-Fei, *et al.*). 纳米白炭黑对介孔蒙脱石水热稳定性的增强作用. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24(5)**: 1025–1030.
- [12] 汪成建, 徐明霞, 施加婉君, 等. SnO_2 的复合方式对 TiO_2 晶型转变的影响. 应用化学, 2003, **20(11)**: 1096–1098.
- [13] Sayilkan F, Asilturk M, Tatar P, *et al.* Preparation of reusable photocatalytic filter for degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **148(3)**: 735–744.
- [14] 邓玲娟, 杨 春. Sn^{II} 取代的 Keggin 型多金属氧酸盐的合成及光催化性能. 应用化学, 2007, **24(2)**: 139–143.
- [15] 曹红红, 陈 强, 王天民(CAO Hong-Hong, *et al.*). 掺 Sn 锐钛矿相 TiO_2 的第一原理计算. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2008, **37(2)**: 219–222.
- [16] Sambrano J R, Nobrega G F, Taft C A, *et al.* A theoretical analysis of the TiO_2/Sn doped (1 1 0) surface properties. *Surf. Sci.*, 2005, **580(1/2/3)**: 71–79.
- [17] Jimenez V, Fernandez A, Espinos J P, *et al.* Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide I. SnO deposited on SiO_2 . *Surf. Sci.*, 1996, **350(1/2/3)**: 123–135.
- [18] Zhang L, Lv F, Zhang W, *et al.* Photo degradation of methyl orange by attapulgite- SnO_2 - TiO_2 nanocomposites. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **171(1/2/3)**: 294–300.