第38卷 第2期 2009年 2月

Vol.38, No.2 February 2009

$Ag-TiO_2/SnO_2$ 纳米薄膜的制备及其光催化降解罗 丹明 B 的性能

李爱昌, 崔志鹏, 李文菊

(廊坊师范学院,河北 廊坊 065000)

摘 要: 以光还原法沉积 Ag 修饰 TiO_2/SnO_2 ,制备 Ag- TiO_2/SnO_2 纳米薄膜,讨论紫外光照时间、光照强度、AgNO₃浓度等工艺条件对光催化活性的影响。用 XRD 和 SEM 对薄膜的结构、表面形貌和化学组成进行表征,以罗丹明 B 为模拟污染物对光催化性能进行测定。结果表明,最佳条件下制备的 Ag- TiO_2/SnO_2 薄膜,Ag 担载量为 0.51%(at%), Ag 簇直径在 $30\sim90\,$ nm 之间。薄膜具有较高的光催化活性,对罗丹明 B 的降解率是修饰前 TiO_2/SnO_2 薄膜的 1.92 倍,是相同质量 TiO_2/ITO 薄膜的 2.54 倍。催化活性的提高,源于反应机制的改变。薄膜中 Ag- TiO_2 异质结的引入,一方面进一步促使光生电荷分离,另一方面加速了氧气与激发电子的还原反应。

关键词: 银; TiO₂/SnO₂纳米薄膜; 光沉积; 光催化; 罗丹明 B

中图法分类号: TG146.3; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0303-05

近年来,纳米 TiO₂ 光催化降解污染物引起国内外研究者极大的兴趣^[1~4]。TiO₂ 不仅能催化降解绝大部分有机物,还能杀死微生物和还原溶液中有毒的金属离子。由于 TiO₂ 的能隙为 3.2 eV,只能吸收波长小于 387 nm 的光子,而到达地球表面的紫外光辐射只占整个太阳光谱的 4%左右,因此 TiO₂ 利用太阳光的效率受到很大限制,研究人员采用多种技术对 TiO₂ 纳米粒子进行掺杂或表面改性,如在 TiO₂ 表面贵金属沉积、过渡金属离子掺杂、染料敏化及复合半导体修饰等^[5]。

复合半导体修饰利用能隙不同的 2 种半导体之间 光生载流子的输运与分离,有效地提高了催化剂的光 催化活性,成为近年来研究较为活跃的方法^[6]。目前 采用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 复合体系已有较多报道,如 WO_3/TiO_2 、 FeO_3/TiO_2 、 SnO_2/TiO_2 等,但以复合电 沉积方法制备此类薄膜少见报道。

在 TiO₂ 表面沉积适量贵金属相当于在其表面构成一个以 TiO₂ 和金属为电极的短路微电池,有利于光生电子与空穴的有效分离,降低还原反应的超电势,大大提高光催化活性。虽然 Ag-TiO₂ 的光催化活性没有掺铂或其它贵金属高,但因其低成本、易制备而备受青睐。目前对负载银 TiO₂ 的研究主要集中在制备方法及其与催化活性相关方面^[4,7]。

当前人们对 Ag-TiO₂ 和 TiO₂/SnO₂ 薄膜已有广泛

探讨,而同时利用贵金属沉积和半导体修饰对纳米TiO₂ 改性的研究在国内外鲜见报道。本研究用复合电沉积的方法制备纳米TiO₂/SnO₂ 薄膜^[8],然后用Ag修饰制得Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜,以罗丹明B为模拟污染物考察其光催化性能。

1 实验方法

1.1 Ag-TiO₂/SnO₂薄膜的制备

TiO₂/SnO₂ 薄膜用复合电沉积法制备,制备方法见文献[8]。将 TiO₂/SnO₂ 薄膜浸泡在 AgNO₃ 溶液中,用磁力搅拌器搅拌一定时间后取出置于紫外灯(18 W,主波长为 365 nm)下垂直照射,用二次蒸馏水淋洗后即得银修饰的 Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜。紫外光强度用 UA-A型紫外辐照计测量。

1.2 TiO₂薄膜的制备

把 4.5 g P-25TiO₂ 纳米粉加入到 150 mL 二次蒸馏水中,加入 0.188 g 聚乙二醇(800)粘合剂,在 200 W 超声波中处理 1.5 h,此为涂敷液。将导电玻璃(ITO,15 Ω/□)放入涂敷液中,用提拉法制备薄膜,湿膜在空气中自然晾干,重复涂敷 3 次,最后放在 450 ℃的电阻炉中保温 1 h,自然冷却至室温。

1.3 薄膜组成、形貌及结构分析

薄膜中的 Sn 用络合滴定法测定。Ti 用分光光度法测定。薄膜表面形貌用 LEO1530 热场发射扫描电镜

观察,并以 oxford 7426 型能谱仪测定其表面组成。用 D/max-RB型 X 射线衍射仪(Cu $K\alpha$)以 1.5° 掠角测定薄膜的晶体结构。

1.4 光催化实验

室温下,将 14 mL 的 pH=5.0、浓度 1.0 mg/L 的 罗丹明 B 溶液置于硬质试管(6 cm×2 cm)中,将 Ag-SnO₂/TiO₂薄膜电极放入其中,以 150 W 卤钨灯为光源进行照射,使薄膜距离光源(以下简称光距)为18.5 cm,氧气流量为 50 mL/min。每 20 min 取样一次,用 721 型分光光度计(波长 552 nm)测定罗丹明 B 溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 Ag 修饰 TiO₂/SnO₂ 薄膜制备工艺对光催化活性 的影响

2.1.1 紫外光照时间的影响

将 4 片 TiO_2/SnO_2 薄膜在浓度为 1.0×10^{-5} mol/L $AgNO_3$ 溶液中浸泡 30 min,取出后置于紫外灯下,薄膜处紫外光强度为 0.098 mW/cm^2 ,分别垂直照射 15, 30, 60 和 120 min,制得 $Ag-TiO_2/SnO_2$ 薄膜。用其光催化降解罗丹明 B 溶液,紫外辐照时间对薄膜光催化性能的影响如图 1 所示。

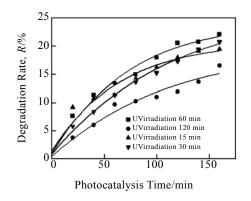


图 1 紫外光照时间对 Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜光催化活性的影响 Fig. 1 Effect of UV irradiation time on the photocatalytic activity of Ag-TiO₂/SnO₂ films films

由图 1 可知,在其它工艺条件相同的情况下,光照时间对 Ag 修饰 TiO_2/SnO_2 薄膜光催化降解性能有较大影响。照射 60 min 所制 Ag- TiO_2/SnO_2 薄光催化活性最高,修饰时间过长或过短均不利于罗丹明 B 的降解。在光还原 Ag 过程中,随光照时间的增长,Ag⁺被还原生成单质 Ag 的量增多,Ag 担载量增加导致 TiO_2/SnO_2 表面 Ag 纳米团簇粒径增大[7]。文献[9]表明,银团簇粒径在合适范围内光催化活性才高,粒径太大

和太小都会使活性降低。这就是光照时间过短、特别是过长使薄膜催化活性降低的主要缘故。

2.1.2 紫外光强度的影响

把 4 片 TiO_2/SnO_2 薄膜在浓度为 $1.0\times10^{-5}mol/L$ $AgNO_3$ 溶液中浸泡 30 min, 取出后分别置于紫外光强度为 0.35, 0.21, 0.087 和 0.056 mW/cm^2 处照射 60 min, 制得 4 片不同 $Ag-TiO_2/SnO_2$ 薄膜。它们对罗丹明 B 的光催化降解效果如图 2 所示。由图可见,紫外光强度为 0.21 mW/cm^2 时所制 $Ag-TiO_2/SnO_2$ 光催化活性最高,光强度过大或过小都不利于薄膜光催化活性的提高。

光强度对银簇尺度的影响有两重性:一是当光照强度不大时,增加光照强度有利于生成粒度较小的银簇,这是因为,光照强度越大,被修饰薄膜表面光生电子的产生速率就越快,因而银的沉积速率越快,根据结晶学原理,这有利于晶核的形成,从而使银簇尺度减小;二是当光照强度较大时,增加光照强度有利于生成粒度较大的银簇,这主要是由于沉积速率过大而导致银担载量明显增加引起的。因此,只有光强度适中才能生成尺度恰当的银簇,才能使光催化活性最佳。

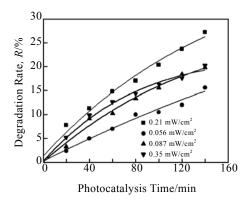


图 2 紫外光强度对 Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜光催化活性的影响 Fig.2 Effect of UV irradiation intensity on the photocatalytic activity of Ag-TiO₂/SnO₂ thin films

2.1.3 浸泡时间和 AgNO3 溶液浓度的影响

将 4 片 TiO₂/SnO₂ 薄膜在浓度为 1.0×10⁻⁵ mol/L AgNO₃ 溶液中分别浸泡 10, 30, 60 和 180 min, 取出后置于紫外光强度为 0.21 mW/cm² 处照射 60 min,制得不同的 Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜。它们对罗丹明 B 的光降解效果如图 3 所示。图 3 表明,在其它制备条件相同情况下,浸泡时间 30 min 所制薄膜光催化活性最高,随着浸泡时间的增长或减小,其光催化活性逐渐降低。

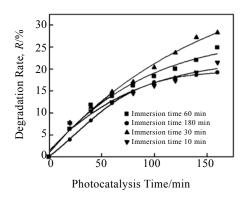


图 3 浸泡时间对 Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜光催化活性的影响 Fig.3 Effect of immersion time on the photocatalytic activity of Ag-TiO₂/SnO₂ thin films

图 4 是 $AgNO_3$ 溶液浓度对修饰薄膜光催化活性的影响。 $AgNO_3$ 浓度分别为 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} 和 10^{-1} mol/L,其它制备条件为: TiO_2/SnO_2 薄膜浸泡时间为 30 min,在紫外光强度 0.21 mW/cm² 下垂直照射 60 min。由图 4 可知, $AgNO_3$ 浓度对修饰薄膜光催化活性影响显著。 $AgNO_3$ 溶液浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 所制 薄膜光催化活性最佳,浓度过大或过小都会使 $Ag-TiO_2/SnO_2$ 薄膜活性降低。

浸泡时间和 AgNO₃ 浓度对制备薄膜光催化活性的影响是由薄膜 Ag⁺的表面吸附量或表面浓度引起的。在吸附未达平衡的条件下,薄膜在溶液中浸泡时间越长,越接近吸附平衡,Ag⁺的表面吸附量越大。另外,根据吸附理论,在吸附未达平衡时,AgNO₃ 溶液浓度越大,吸附速率越快,在一定时间内 Ag⁺的表面吸附量越大;或者在吸附达平衡条件下,AgNO₃ 溶液浓度越大,Ag⁺在薄膜表面的平衡吸附量也越大。总之,浸泡时间越长和 AgNO₃ 溶液浓度越大,会使Ag⁺在薄膜上表面浓度增大。Ag⁺表面浓度增大会引起单质 Ag 在薄膜表面担载量增加,从而使银簇粒径增大,粒径过大将导致 Ag-TiO₂/SnO₂ 光催化活性降低。此外,银担载量过大还会造成薄膜较多地被覆盖,使

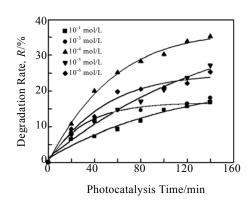


图 4 AgNO₃浓度对 Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜光催化活性的影响 Fig.4 Relation between the concentration of AgNO₃ solution and the photocatalytic properties of Ag-TiO₂/SnO₂ thin films

催化剂接受光的有效面积减少,而使催化活性降低。这就是浸泡时间过长或 AgNO₃ 浓度过高引起薄膜光催化活性降低的原因。同理,浸泡时间过短或 AgNO₃ 浓度过小,会使 Ag 担载量和银簇粒径太小,也会使催化剂的活性降低。只有适中的浸泡时间和 AgNO₃ 浓度才使薄膜的光催化活性最佳。

综合以上结果,本研究确定的 Ag 修饰 TiO_2/SnO_2 薄膜最佳工艺条件为: AgNO₃ 浓度为 1.0×10^{-4} mol/L, 浸泡时间为 30 min,紫外光强度 0.21 mW/cm²,光照时间 60 min。

2.2 薄膜组成及 SEM、XRD 表征

图 5a 是未修饰 TiO₂/SnO₂ 薄膜的 SEM 照片。由图可以清楚地看到,这是一个颗粒分布基本均匀的多孔膜,其中鹅卵石状颗粒是 SnO₂,直径在 0.2~0.7 μm之间。虫卵状颗粒为 TiO₂,直径在 100 nm 左右,它是由纳米 TiO₂ 团聚形成的。图 5b 是修饰后所得Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜的表面形貌。与图 5a 相比较,Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜的颗粒清晰度降低,在大颗粒上分布着细小颗粒。将图 5b 左下方局部放大得图 5c。可知细小颗粒的直径在 30~90 nm 之间。EDS 分析表明,这些细小颗粒是银簇。

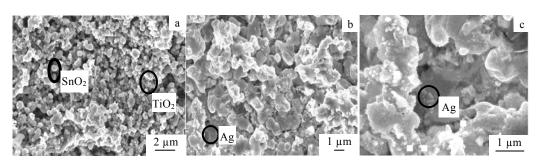


图 5 修饰前后的 TiO₂/SnO₂ 薄膜 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of semiconductor films: (a) TiO₂/SnO₂; (b) Ag-TiO₂/SnO₂; and(c) local Ag-TiO₂/SnO₂

图 6a 和图 6b 分别是 TiO_2/SnO_2 薄膜和 $Ag-TiO_2/SnO_2$ 薄膜的 EDS 图谱。测试表明, TiO_2/SnO_2 薄膜各元素的含量(原子分数,下同): O 为 69.19%,Ti 为 3.63%,Sn 为 27.18%;其中 Ti/(Ti+Sn)为 11.78%; $Ag-TiO_2/SnO_2$ 薄膜表面各元素的含量:O 为 68.98%,Ti 为 3.43%,Sn 为 27.08%,Ag 为 0.51%;其中 Ti/(Ti+Sn) 为 11.24%。用化学分析法对 TiO_2/SnO_2 薄膜测试,Ti/(Ti+Sn)为 28.14%,这表明复合薄膜内部 TiO_2 的含量远大于薄膜表面。

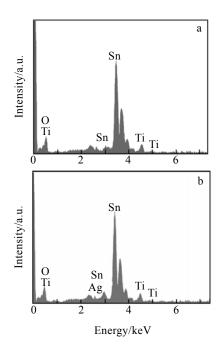


图 6 修饰前后的 TiO₂/SnO₂ EDS 图谱 Fig.6 EDS spectrum of TiO₂/SnO₂ film (a) and silver modified TiO₂/SnO₂ film (b)

图 7 是 Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜的 XRD 图谱。它与复合电沉积制备的 TiO₂/SnO₂ 薄膜图谱基本相同^[8], 膜中 SnO₂ 分别以平均晶粒尺寸为 8.5 和 12.5 nm 的金红石相(PDF010657)和正交晶系相(PDF291484)两相并存,不能确定 Ag 及其氧化物存在。这可能是银在薄膜表面含量较低,并且以粒径很小的银簇分散存在,未形成或很少形成晶格所致。图中出现 Sn 的衍射峰,说明在薄膜内层仍有未氧化的单质 Sn 存在。

2. 3 **Ag-TiO**₂/**SnO**₂薄膜、**TiO**₂/**SnO**₂薄膜和**TiO**₂/**ITO** 薄膜光催化活性的比较

图 8 是最佳工艺条件下制备的 $Ag\text{-TiO}_2/SnO_2$ 薄膜、 TiO_2/SnO_2 和 TiO_2/ITO 薄膜光催化降解罗丹明 B 的降解率随反应时间的变化。未修饰前的 TiO_2/SnO_2 和 TiO_2 膜质量均为 0.4 mg,薄膜面积均为 2 cm²。由图可见,光催化降解 160 min 时, $Ag\text{-TiO}_2/SnO_2$ 薄膜

降解率是 36.83%, TiO_2/SnO_2 和 TiO_2/ITO 薄膜降解率 分别是 19.16% 和 14.48%,即修饰后所得 Ag- TiO_2/SnO_2 薄膜的降解率是修饰前 TiO_2/SnO_2 薄膜的 1.92 倍,是 TiO_2/ITO 的 2.54 倍。由图 8 还可以看到,在光降解 6 h 后,Ag- TiO_2/SnO_2 薄膜的催化活性远大于 TiO_2/SnO_2 薄膜。

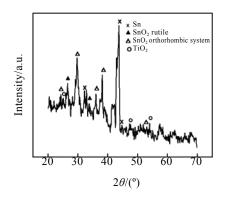


图 7 $Ag-TiO_2/SnO_2$ 薄膜的 XRD 图谱 Fig.7 XRD spectrum of $Ag-TiO_2/SnO_2$ thin film

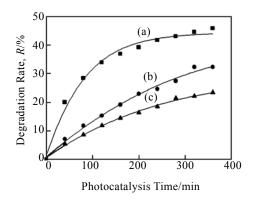


图 8 不同薄膜光催化活性的比较

Fig.8 Dependence of Rhodamine B degradation rate on the nature of semiconductor films: (a)Ag-TiO₂/SnO₂; (b)TiO₂/SnO₂; and (c)TiO₂/ITO

2.4 Ag-TiO₂/SnO₂薄膜光催化罗丹明的机制

实验所用光波包括紫外和可见 2 部分,可认为光催化降解罗丹明 B 按 2 种不同机制进行。

一是紫外光照下的反应机制。人们已较多的研究了 TiO_2/SnO_2 复合体系 $[^{10,11]}$,认为在紫外光波的照射下, TiO_2 和 SnO_2 中价带电子激发跃迁到导带, SnO_2 因导带位置低于 TiO_2 ,从而起到富集电子的储库作用,而 TiO_2 的价带位置高于 SnO_2 , TiO_2 起到富集空穴的仓库作用。这种耦合体系使光生电荷得到有效分离,因而比单一物质光催化活性提高。对于 $Ag-TiO_2/SnO_2$ 体系,Ag 的费

米能级位于 TiO_2 和 SnO_2 导带之间,光激发到 TiO_2 导带上的电子既可以迁移到 SnO_2 导带上,也可以迁移到 Ag 簇费米能级上,相比于 TiO_2/SnO_2 体系,多出一个富集电子的储库。此外,由于银原子簇的作用,使原来较慢的 SnO_2 或 TiO_2 导带电子和氧气分子的还原反应变成一个快速过程[10,12],因而使 TiO_2 导带电子的传输速率加快,从而使光催化活性提高。

二是可见光照射下的反应机制。尤先峰等人 $^{[7]}$ 研究了可见光照射下的 Ag- TiO_2 催化降解甲基橙的反应并提出了反应机制。他们认为,在可见光照射下,光催化剂 TiO_2 不能产生光生电荷,吸附在 TiO_2 上的染料吸收可见光后被激发,随之向 TiO_2 导带注入电子,由于 Schottky 能垒的作用,激发电子由 TiO_2 向银簇富集,并在 Ag 表面和吸附 O_2 分子发生反应生成 O_2 ·、 HO_2 ·、OH·等活性物种,这些活性物种进攻染料分子而将其降解。可认为,Ag- TiO_2 / SnO_2 薄膜中 Ag- TiO_2 /Schottky 能垒作用以及银簇对 O_2 分子的还原催化作用是其在可见光下催化降解活性相对于 TiO_2 / SnO_2 提高的主要原因。

3 结 论

- 1) 用光还原沉积法以 Ag 修饰 TiO_2/SnO_2 制备出 Ag- TiO_2/SnO_2 薄膜,本研究确定的最佳修饰工艺是: AgNO₃ 浓度 1.0×10^{-4} mol/L, TiO_2/SnO_2 薄膜浸泡时间 30 min,紫外光强度 0.21 mW/cm²,光照时间 1 h。
- 2) 光催化活性最佳薄膜 Ag 的担载量为 0.51%(at%), 银簇直径在 30~90 nm 之间。
- 3) 修饰所得 Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜光催化活性显著提高。对罗丹明 B 光催化降解 160 min, 其降解率是修

饰前 TiO_2/SnO_2 薄膜的 1.92 倍,是同质量 TiO_2/ITO 薄膜的 2.54 倍。

4) 薄膜中 Ag-TiO₂异质结的引入在光催化降解染料中有 2 个重要作用: 一是强化了电荷分离; 二是加速了氧气与激发电子的还原反应。这是 Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜相对于修饰前的 TiO₂/SnO₂ 薄膜光催化活性提高的根本原因。

参考文献 References

- [1] Fujishima A et al. Photochem Photobiol C[J], 2000, 1(1): 1
- [2] Carp O et al. Progr Solid State Chem[J], 2004, 32(1~2): 33
- [3] Zhao J et al. Building Environ[J], 2003, 38(5): 645
- [4] Ren Xuechang(任学昌) et al. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2006, 27(9): 815
- [5] Wang Chuanyi(王传义) et al. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, 19(12): 2013
- [6] Lin Xi(林 熙) et al. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)[J], 2005, 26(4): 727
- [7] You Xianfeng(尤先峰) et al. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2006, 27(3): 270
- [8] Li Aichang(李爱昌) et al. Materials Science and Technology (材料科学与工艺)[J], 2008, 16(1): 163
- [9] Liu Shouxin(刘守新) et al. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2004, 25(2): 133
- [10] Vinodgpal K et al. Environ Sci Technol[J], 1995, 29(3): 841
- [11] Peng Feng(彭 峰) et al. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2003, 24(4): 243
- [12] Christian D G et al. Journal of Electroanalytical Chemistry[J], 2002, 522: 40

Preparation and Photocatalytic Activity for Rhodamine B of Ag-TiO₂/SnO₂ Thin Films

Li Aichang, Cui Zhipeng, Li Wenju (Langfang Normal College, Langfang 065000, China)

Abstract: Silver-modified TiO₂/SnO₂ thin films (Ag-TiO₂/SnO₂ thin films) were prepared by the photodeposition method. The effects of preparation conditions on the photocatalytic activity of Ag-TiO₂/SnO₂ thin films were discussed. The surface morphology, chemical composition and structure of the films were characterized by SEM and XRD, and its photocatalytic properties were evaluated with Rhodamine B as model compound. The results show that the optimum content of Ag on the film surface was 0.51at% and the diameter of Ag particles was about 30~90 nm. The photocatalytic degradation rate of Ag-TiO₂/SnO₂ film is 1.92 times and 2.54 times higher than the TiO₂/SnO₂ film and the TiO₂/ITO film, respectively, mainly duo to the change in the reaction mechanism. The heterojunction of Ag-TiO₂ in Ag-TiO₂/SnO₂ film efficiently promoted the separation of charges and accelerated the reaction of excited electrons and oxygen relatively to TiO₂/SnO₂ film in photocatalytic degradation for Rhodamine B.

Key words: silver; TiO2/SnO2 nanofilm; photodeposition; photocatalysis; Rhodamine B

Biography: Li Aichang, Professor., Faculty of Chemistry and Material Science, Langfang Normal College, Langfang 065000, P. R. China, Tel: 0086-316-2197299, Email: aichangli@hotmail.com