Ag-TiO₂/**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 TiO₂/SnO₂,制备 Ag-TiO₂/SnO₂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-TiO₂/SnO₂薄膜,Ag 担载量为 0.51%(at%),Ag 簇直 径在 30~90 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 TiO₂/SnO₂薄膜的 1.92 倍,是相同 质量 TiO₂/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-TiO₂ 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TiO₂复合体系已有较多报道, 如WO₃/TiO₂、FeO₃/TiO₂、SnO₂/TiO₂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(18W,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

收到初稿日期: 2008-01-28; 收到修改稿日期: 2008-03-29

作者简介: 李爱昌, 男, 1957 年生, 教授, 廊坊师范学院化学与材料科学学院, 河北 廊坊 065000, 电话: 0316-2197299, Email:aichangli@hotmail.com

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 Kα)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

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 TiO₂/SnO₂ 薄膜在浓度为 1.0×10⁻⁵ mol/L AgNO₃ 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/cm²,分别垂直照射 15, 30,60 和 120 min,制得 Ag-TiO₂/SnO₂ 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 TiO₂/SnO₂薄膜光催化降解性能有较 大影响。照射 60 min 所制 Ag-TiO₂/SnO₂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 TiO₂/SnO₂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TiO₂/SnO₂薄膜在浓度为1.0×10⁻⁵mol/LAgNO₃溶液中浸泡30min,取出后分别置于紫外光强度为0.35,0.21,0.087和0.056mW/cm²处照射60min,制得4片不同Ag-TiO₂/SnO₂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0.21mW/cm²时所制Ag-TiO₂/SnO₂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。



Photocatalysis Time/min

- 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1.0×10⁻⁵mol/L AgNO₃溶液中分别浸泡10,30,60和180min,取出 后置于紫外光强度为0.21mW/cm²处照射60min, 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30min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。



Photocatalysis Time/min



图 4 是 AgNO₃溶液浓度对修饰薄膜光催化活性的 影响。AgNO₃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: TiO₂/SnO₂ 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, AgNO₃浓度对修饰薄膜光催化活 性影响显著。AgNO₃溶液浓度为 1.0×10⁻⁴mol/L 所制 薄膜光催化活性最佳, 浓度过大或过小都会使 Ag-TiO₂/SnO₂ 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





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 TiO₂/SnO₂ 薄膜最佳工艺条件为: AgNO₃浓度为 1.0×10⁻⁴mol/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 TiO₂/SnO₂ 薄膜和 Ag-TiO₂/ SnO₂ 薄膜的 EDS 图谱。测试表明, TiO₂/SnO₂ 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-TiO₂/SnO₂ 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 TiO₂/SnO₂ 薄膜测试, Ti/(Ti+Sn)为 28.14%, 这表明复合薄膜内部 TiO₂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 TiO_2/SnO_2 film (a) and silver modified TiO_2/SnO_2 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。

Ag-TiO₂/SnO₂薄膜、TiO₂/SnO₂薄膜和TiO₂/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-TiO₂/SnO₂ 薄 膜、TiO₂/SnO₂ 和 TiO₂/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 TiO₂/SnO₂ 和 TiO₂ 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-TiO₂/SnO₂ 薄膜

降解率是 36.83%, TiO₂/SnO₂和 TiO₂/ITO 薄膜降解率 分别是 19.16%和 14.48%,即修饰后所得 Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜的降解率是修饰前 TiO₂/SnO₂ 薄膜的 1.92 倍, 是 TiO₂/ITO 的 2.54 倍。由图 8 还可以看到,在光降解 6 h 后, Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜的催化活性远大于 TiO₂/SnO₂ 薄膜。



图 7 Ag-TiO₂/SnO₂薄膜的 XRD 图谱







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 TiO₂/SnO₂复合体系^[10,11],认为在紫外光波的照射下, TiO₂和 SnO₂中价带电子激发跃迁到导带, SnO₂因导带 位置低于 TiO₂,从而起到富集电子的储库作用,而 TiO₂ 的价带位置高于 SnO₂,TiO₂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-TiO₂/SnO₂体系, Ag 的费 米能级位于 TiO₂和 SnO₂导带之间,光激发到 TiO₂导带上的电子既可以迁移到 SnO₂导带上,也可以迁移到 Ag 簇费米能级上,相比于 TiO₂/SnO₂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 SnO₂或 TiO₂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 TiO₂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-TiO₂ 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 TiO₂ 不能产生光生电荷,吸附在 TiO₂上的染 料吸收可见光后被激发,随之向 TiO₂导带注入电子, 由于 Schottky 能垒的作用,激发电子由 TiO₂向银簇富 集,并在 Ag 表面和吸附 O₂分子发生反应生成 O₂·、 HO₂·、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-TiO₂/SnO₂ 薄膜中 Ag-TiO₂ Schottky 能垒作用以及银簇对 O₂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 TiO₂/SnO₂ 提高 的主要原因。

3 结 论

 用光还原沉积法以 Ag 修饰 TiO₂/SnO₂ 制备出 Ag-TiO₂/SnO₂ 薄膜,本研究确定的最佳修饰工艺是: AgNO₃浓度 1.0×10⁻⁴ mol/L, TiO₂/SnO₂ 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 TiO₂/SnO₂薄膜的 1.92 倍, 是同质量 TiO₂/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 TiO_2/SnO_2 thin films (Ag-TiO_2/SnO_2 thin films) were prepared by the photodeposition method. The effects of preparation conditions on the photocatalytic activity of Ag-TiO_2/SnO_2 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-TiO_2/SnO_2 film is 1.92 times and 2.54 times higher than the TiO_2/SnO_2 film and the TiO_2/ITO film, respectively, mainly duo to the change in the reaction mechanism. The heterojunction of Ag-TiO_2 in Ag-TiO_2/SnO_2 film efficiently promoted the separation of charges and accelerated the reaction of excited electrons and oxygen relatively to TiO_2/SnO_2 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