

掺 Sn 的纳米 TiO₂ 表面光致电荷分离及光催化活性*

井立强^{1,3} 付宏刚^{1,3} 王德军² 魏霄² 孙家钟¹

(¹ 吉林大学理论化学研究所, 理论化学与计算国家重点实验室; ² 吉林大学化学学院, 长春 130023;

³ 黑龙江大学化学化工与材料学院物理化学实验室, 哈尔滨 150080)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了不同掺 Sn 量的 TiO₂ 纳米粒子, 主要利用表面光电电压谱 (SPS) 和光致发光光谱 (PL) 对样品进行了表征, 并通过光催化降解苯酚实验来评估样品活性. 重点考察了热处理温度和掺 Sn 量对样品表面光生载流子的分离及光催化活性的影响, 并探讨了 Sn 使 TiO₂ 纳米粒子改性的机制. 结果表明, 在适当温度处理下, 适量 Sn 的掺入能够有效促进 TiO₂ 纳米粒子表面光生载流子的分离, 以至于使其光催化活性得到显著提高.

关键词: TiO₂, 溶胶-凝胶法, 掺杂, Sn, 光催化

中图分类号: O643, O644

半导体光催化氧化技术在环境治理领域显示了广阔的应用前景. 在众多的半导体中, TiO₂ 因其氧化能力强、活性高、化学性质稳定、无毒、成本低等特点, 被认为是比较理想的光催化剂^[1,2]. 但其活性仍不能满足实际需要. 研究表明, 提高 TiO₂ 光催化活性的关键是减少光生电子与空穴复合几率, 常用的改性方法有贵金属表面沉积、金属离子掺杂以及二元半导体偶合等^[3-4]. 从文献看, 宽窄半导体偶合是非常有效的, 与 TiO₂ 偶合的半导体有 SnO₂^[5-6]、WO₃^[7] 和 ZnO^[8] 等, 均能够提高活性. 其中 SnO₂ 与 TiO₂ 的偶合能够明显改善活性, 可能主要是由于二者电子能级的匹配有利于光生载流子的分离. 表面光电电压谱 (SPS) 和光致发光光谱 (PL) 能够揭示半导体纳米材料的表面结构特性 (如表面氧空位和缺陷等) 和表面态以及光生载流子的分离与复合等信息, 从而为开发和制备高性能的半导体功能材料等提供有力的依据^[9-12]. 而目前利用二者探讨半导体光催化剂表面光致电荷分离和活性关系的文献报道不多. 本论文利用溶胶-凝胶法制备了掺 Sn 的 TiO₂ 纳米粒子光催化剂, 实现了二种半导体的偶合. 主要利用 SPS 和 PL 谱对样品进行表征, 并揭示光致电荷分离行为及 Sn 使 TiO₂ 粒子改性的机制.

1 实验部分

实验中所用试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水, 均没有进一步处理.

1.1 样品制备

实验方法见文献 [13,14]. 在剧烈地搅拌下, 将 10 mL 钛酸四丁酯和 40 mL 无水乙醇的混合液缓慢地滴加到 10 mL 无水乙醇、10 mL 水和 2 mL 硝酸的混合液中, 进行水解, 再继续搅拌 3 h, 获得淡黄色的半透明 TiO₂ 溶胶. 将溶胶在室温下自然陈化 6 h 和 70 °C 干燥 36 h, 再在一定温度下焙烧 2 h, 制得了纯的 TiO₂ 纳米粒子. 重复以上过程, 并将 10 mL 水换成一定浓度的 SnCl₄ 水溶液, 同样可制得不同含量的掺 Sn 的 TiO₂ 纳米粒子.

1.2 样品表征

用日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 测试样品的晶型结构; 用英国 VGESCALAB MK II 型 X 光电子能谱仪 (XPS) 测试样品的表面组成; 用表面光电电压谱仪 (SPS) 测试样品的表面光电性能; 用美国 PE 公司 LS55 型荧光光谱仪测试样品的光致发光 (PL) 性能.

1.3 样品光催化活性的测试

以苯酚的光催化降解来评估样品的光催化活

2004-08-11 收到初稿, 2004-11-11 收到修改稿. 联系人: 王德军 (E-mail: wangdj@mail.jlu.edu.cn; Tel: 0431-8499172). * 国家自然科学基金 (20171016; 20273027; 20301006)、中国博士后科学基金 (20040350168)、黑龙江省教育厅骨干教师创新能力资助计划 (1054G035) 和黑龙江大学杰出青年基金 (2003) 资助项目

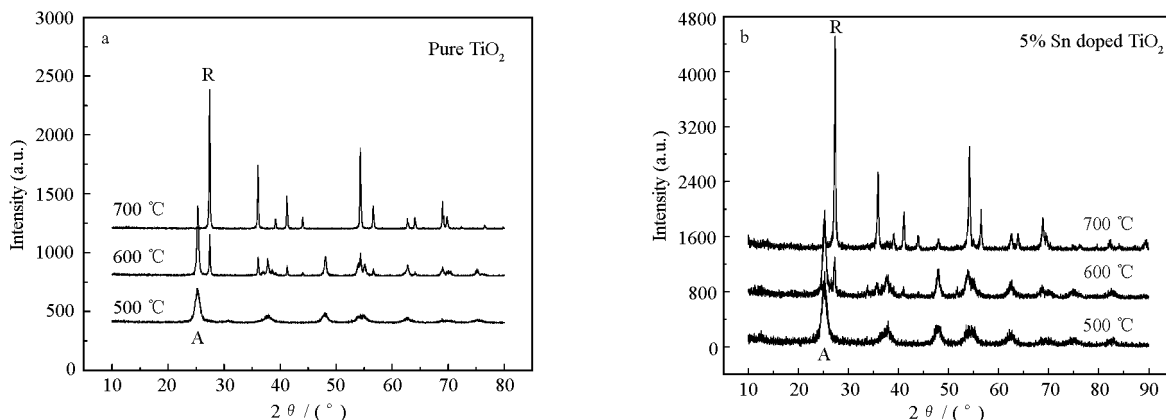


图1 不同温度焙烧纯的(a)和掺5%(摩尔分数,下同)Sn的(b)TiO₂纳米粒子的XRD图

Fig.1 XRD patterns of pure (a) and 5%(molar fraction) Sn doped (b) TiO₂ nanoparticles calcined at different temperatures

R : rutile; A : anatase

性,没有检测中间降解产物,方法见文献[13,14]. 光催化降解苯酚的实验在圆柱型石英光化学反应器(1000 mL)中进行.以500 W 高压汞灯作为外照光源,其最强辐射波长为365 nm,反应器距光源为20 cm.苯酚水溶液的起始浓度为0.20 mmol·L⁻¹,体积为800 mL,磁力搅拌保持体系中溶液浓度和温度的平衡.0.4 g 样品放入苯酚溶液中,搅拌20 min后,开始光照计时.利用721型分光光度计以4-氨基氨基替吡啶比色法在510 nm 波长处测定苯酚浓度,并在相同条件下进行空白对照实验.

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 XPS 测试

图1反映了不同温度焙烧纯的(A)和掺5%(摩尔分数,下同)Sn的(B)TiO₂纳米粒子的XRD图.在2θ=25.28°(101面)处的衍射峰是锐钛矿相的特征峰,而在2θ=27.4°(110面)处的衍射峰是金红石相

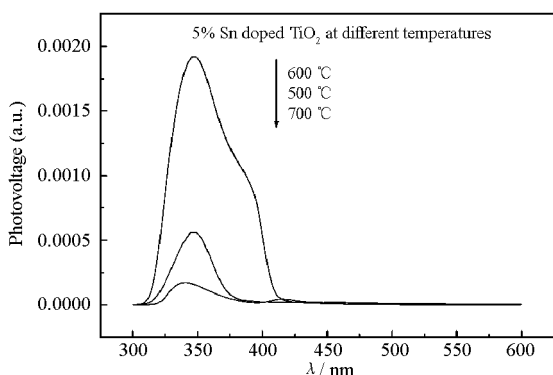


图2 不同温度焙烧掺Sn的TiO₂的SPS谱

Fig.2 SPS responses of Sn doped TiO₂ calcined at different temperatures

的特征峰.对于纯TiO₂纳米粒子,在600 °C焙烧下已经出现了金红石相.通过比较分析,发现Sn的掺杂对TiO₂的相变影响甚微.XRD衍射峰均比较宽化,表现出纳米粒子的特征^[15].利用锐钛矿和金红石相的质量因子比值和谢乐公式对特征衍射峰强度进行估算^[16],结果表明600 °C处理的样品锐钛矿含量约为80%,微晶尺寸约为10 nm,而金红石的微晶尺寸约为15 nm.这种混晶结构通常表现出较高的光催化活性^[1,3].

XPS测试结果表明,Ti和Sn均主要是以+4价态存在.而O的XPS峰比较宽化,可认为至少存在晶格氧和吸附氧两种化学态^[15].结合XRD结果,说明了Sn主要是以SnO₂的化学形式比较均匀地弥散在TiO₂纳米微晶之间,以至于没有检测到Sn的相应物相,同时形成复合半导体纳米粒子.

2.2 SPS 和 PL 测试

图2反映了不同温度焙烧的掺杂5%Sn的TiO₂

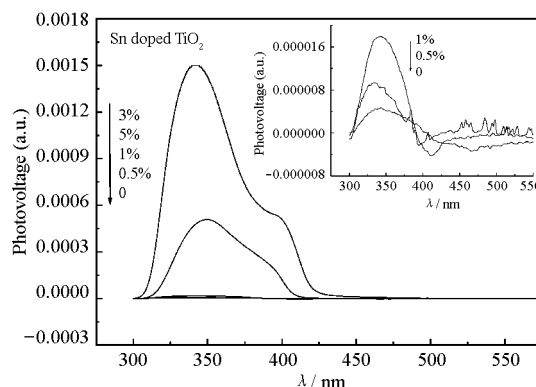


图3 600 °C处理的不同掺Sn量的TiO₂的SPS谱

Fig.3 SPS responses of Sn doped TiO₂ calcined at 600 °C with different Sn contents

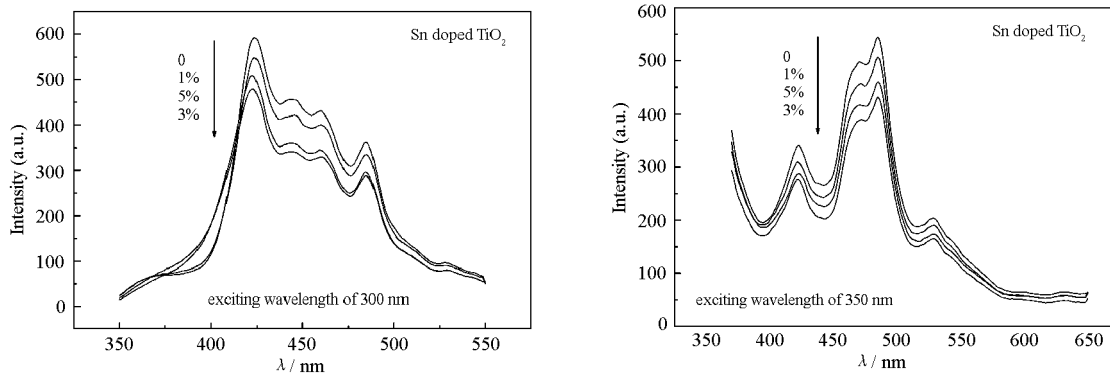


图4 600 °C处理的不同掺Sn量的TiO₂纳米粒子的PL光谱

Fig.4 PL spectra of Sn doped TiO₂ nanoparticles calcined at 600 °C with different Sn contents

纳米粒子的表面光电压谱(SPS),可见600 °C的样品具有最高的SPS强度,意味着光生电子和空穴的分离效率较高^[10,17].结合XRD表征结果,证实了含有少量金红石相的混晶结构比较有利于光生载流子的分离.当焙烧温度为700 °C时,SPS信号强度明显最低,这是因为此时样品主要以金红石相存在,致使载流子复合几率较大.此外,通过电场辅助技术,更好地揭示了样品表面态以及异质结等的信息,其相关内容以及SPS的详细解析待另文发表.图3显示了600 °C处理的不同掺Sn量的TiO₂纳米粒子的SPS,可见适量Sn的掺杂能够使TiO₂的SPS信号强度增大,当掺杂量为3%时,SPS信号最强.如果掺杂量进一步增大,SPS强度开始下降.

SPS结果表明,所形成的复合纳米粒子显示了比TiO₂单一组分更高的光生载流子分离效率.TiO₂(E_g 约为3.2 eV)可被波长短于400 nm的近紫外光激发,而SnO₂(E_g 约为3.6 eV)只能被短于345 nm的紫外光激发^[18].因此,复合粒子SPS信号主要源于TiO₂的价带向导带的电子跃迁.但由于SnO₂导带电位 $E_{CB}=0$ eV(相对于NHE, pH=7),而相应TiO₂的导带电位 $E_{CB}=-0.5$ eV^[18],两者的差异使光生电子易于从TiO₂

表面迁移到比其导带电位更正的SnO₂的导带上,这就有效地减少了光生电子和空穴在TiO₂表面复合的机会,以至于分离效率较高,SPS信号较强.但是,如果掺杂Sn的浓度过大,表面光电压信号会减弱,一方面是由于SnO₂的带隙能较大,使得样品的光吸收减弱;另一方面是Sn的浓度过大,可能形成复合中心,则增大了光生电荷的复合几率,进而导致表面光电压信号下降.

图4显示了600 °C处理的不同掺Sn量的TiO₂纳米粒子的光致发光(PL)光谱,可见在大于TiO₂带隙能的光激发下,样品均约在420 nm和480 nm处表现出显著的PL信号,分析认为前者属于带边自由激子发光,而后者属于束缚激子发光,这些激子发光主要源于纳米粒子表面的氧空位和缺陷等^[19-20].并且掺杂Sn的TiO₂能够呈现出与纯的TiO₂相似线形的PL光谱,这说明Sn的掺杂没有引起新的发光现象.但是,适量Sn掺杂使TiO₂的PL光谱强度下降,当掺杂量为3%时,PL信号最低.如果掺杂量进一步增大,PL强度开始有些增加.此外,对不同温度焙烧的掺杂5% Sn的TiO₂纳米粒子PL光谱(见图5)测试表明,600 °C处理的样品PL强度最低.通

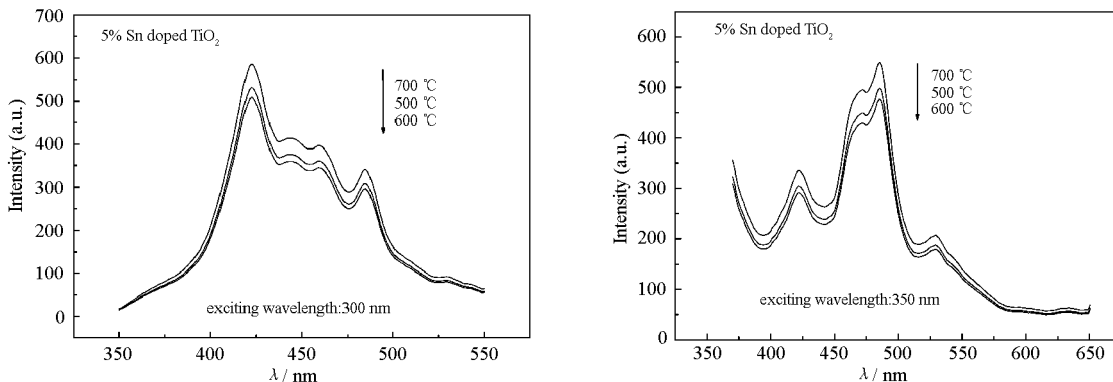


图5 不同温度处理的掺Sn的TiO₂纳米粒子的PL光谱

Fig.5 PL spectra of Sn doped TiO₂ nanoparticles calcined at different temperatures

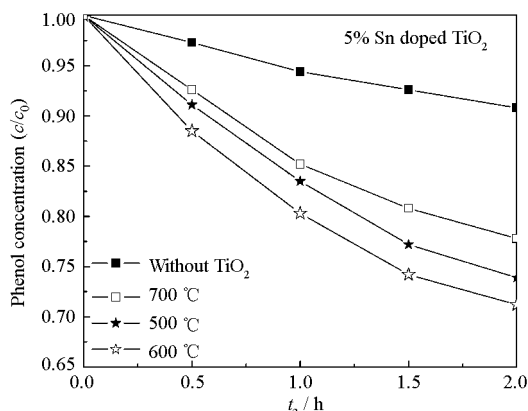


图6 不同温度处理的掺Sn的TiO₂纳米粒子上苯酚的光催化降解曲线

Fig.6 Curves of photocatalytic degradation of phenol on Sn doped TiO₂ calcined at different temperatures

过与 SPS 谱相比较可以发现, 相应样品 SPS 和 PL 信号强度的顺序和规律是相反的. 根据相应产生机制, 它们的结论是相符的.

2.3 光催化活性测试

通过光催化降解苯酚实验来初步评价样品的光催化活性. 图 6 显示了苯酚在不同温度焙烧的掺杂 5%Sn 的 TiO₂ 纳米粒子上的光催化降解曲线, 可见 600 °C 处理的样品具有最高活性. 图 7 反映了 600 °C 处理的不同掺 Sn 量的 TiO₂ 纳米粒子的光催化活性, 结果表明, 适量掺 Sn 使 TiO₂ 纳米粒子活性提高, 当掺杂量为 3% 时, 样品光催化活性最高.

光催化氧化反应主要是利用光催化剂光生空穴的氧化能力. 半导体价带电位越正, 其光生空穴的氧化能力越强. 光生载流子分离效率越高, 光催化效率越高^[1]. SnO₂ 的价带电位比 TiO₂ 的正, 所以 SnO₂ 光生空穴的氧化能力比 TiO₂ 的强^[18]. 但由于 SnO₂ 的禁带宽度比较大, 以至于在光催化过程中所使用的高压汞灯($\lambda_{\max}=365\text{ nm}$)很难将其激发, 这样在光催化氧化过程中, 主要是利用了复合纳米粒子中 TiO₂ 的光生空穴. 然而适量 Sn 的掺杂, 通过形成复合半导体纳米粒子, 能够有效地改善 TiO₂ 光生载流子的分离状况, 这可从 SPS 和 PL 的测试上得到证实. 此外, 从 SPS 和 PL 谱图以及光催化降解曲线可以发现, 它们之间存在一定的联系. 这是因为 SPS 信号越强, PL 信号越低, 光生载流子越易分离, 光催化活性越高.

3 结论

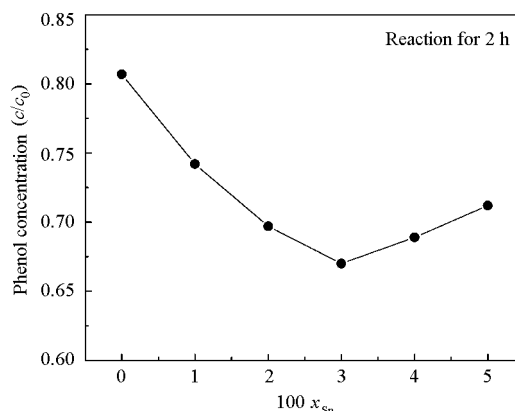


图7 苯酚在掺不同量Sn的TiO₂上的光催化降解率

Fig.7 Photocatalytic degradation rate of phenol on Sn doped TiO₂ with different Sn content

(1) 在适当温度处理下, 适量掺杂 Sn 能够有效地促进 TiO₂ 纳米粒子表面光生载流子的分离, 这主要与 TiO₂ 和 SnO₂ 的能级匹配有关.

(2) 适量掺杂 Sn 能够显著提高纳米 TiO₂ 的光催化活性, 这与光生载流子分离效率提高是一致的, 即光生载流子分离效率越高, 光催化活性越高.

References

- Hoffman, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 69
- Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2000**, *1*: 1
- Litter, M. I. *Appl. Catal. B*, **1999**, *23*: 89
- Han, Z. H.; Zhao, H. Q. *Progr. Chem.*, **1999**, *11*(1): 1 [韩兆慧, 赵化桥. 化学进展(*Huaxue Jinzhan*), **1999**, *11*(1): 1]
- Lin, J.; Yu, J. C.; Lo, D.; Lam, S.K. *J. Catal.*, **1999**, *183*: 368
- Bedja, I.; Kamat, P.V. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*: 9182
- Kwon, Y.T.; Song, K.Y.; Lee, W.I.; Choi, G.J.; Do, Y.R. *J. Catal.*, **2000**, *191*: 192
- Wang, C.; Zhao, J.C.; Wang, X.M.; Mai, B.X.; Sheng, G.Y.; Peng, P. *J. Appl. Catal. B*, **2002**, *39*: 269
- Lin, Y.H.; Wang, D.J.; Zhao, Q.D.; Yang, M.; Zhang, Q.L. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*: 3202
- Jing, L.Q.; Sun, X.J.; Shang, J.; Cai, W.M.; Xu, Z.L.; Du, G.; Fu, H. G. *Solar Energy Materials & Solar Cell*, **2003**, *79*: 133
- Li, X.Z.; Li, F.B.; Yang, C.L. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2001**, *141*: 209
- Jing, L.Q.; Xin, B.F.; Yuan, F.L.; Wang, B.Q.; Shi, K.Y.; Cai, W. M.; Fu, H.G. *Appl. Catal. A*, **2004**, *275*: 49
- Jing, L.Q.; Sun, X.J.; Cai, W.M.; Li, X.Q.; Fu, H.G.; Hou, H.G.; Fan, N.Y. *Acta Chim. Sinica*, **2003**, *61*(8): 1241 [井立强, 孙晓君, 蔡伟民, 李晓倩, 付宏刚, 候海鸽, 范乃英. 化学学报(*Huaxue*

- Xuebao*), **2003**, **61**(8): 1241]
- 14 Jing, L.Q.; Sun, X.J.; Xin, B.F.; Wang, B.Q.; Cai, W.M.; Fu, H.G. *Journal of Solid State Chem.*, **2004**, **177**: 3375
- 15 Jing, L.Q.; Zheng, Y.G.; Xu, Z.L.; Dong, F.X.; Sun, X.J.; Cai, W. M.; Xu, Y.K. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2001**, **22** (11): 1885 [井立强, 郑莹光, 徐自力, 董凤霞, 孙晓君, 蔡伟民, 徐英凯. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, **22**(11): 1885]
- 16 Zhang, Q.H.; Gao, L.; Guo, J.K. *Appl. Catal. B*, **2000**, **26**: 207
- 17 Kronik, L.; Shapira, Y. *Surf. Sci. Reports*, **1999**, **37**: 1
- 18 Shang, J.; Yao, W.Q.; Zhu, Y.F.; Wu, N.Z. *Appl. Catal. A*, **2004**, **257**: 25
- 19 Zhang, L.D.; Mou, C.M. *Nanostruct. Mater.*, **1995**, **6**: 831
- 20 Jing, L.Q.; Yuan, F.L.; Hou, H.G.; Xin, B.F.; Cai, W.M.; Fu, H.G. *Science in China (Chemistry)*, **2004**, **47**(5): 1

Surface Photoinduced Charge Separation and Photocatalytic Activity of Sn Doped TiO₂ Nanoparticles*

JING, Li-Qiang^{1,3} FU, Hong-Gang^{1,3} WANG, De-Jun² WEI, Xiao² SUN, Jia-Zhong¹

(¹State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University; ²School of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023; ³School of Chemistry and Material Science, The Laboratory of Physical Chemistry, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract In this paper, different Sn doped TiO₂ nanoparticles were prepared by a sol-gel method, and were mainly characterized by surface photovoltage spectroscopy (SPS) and photoluminescence spectroscopy (PL). The photocatalytic activity of the as-prepared samples was evaluated by degrading the phenol solution. The effects of the calcination temperature and doping Sn content on the separation of surface photoinduced charge carriers and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles were discussed, and the modification mechanisms of Sn were analysed. The results showed that the appropriate content of Sn dopant could effectively promote the separation of surface photoinduced charge carrier of TiO₂ nanoparticles calcined at appropriate temperature, which was responsible for the remarkable increase in photocatalytic activity.

Keywords: TiO₂, Sol-gel, Dopping, Sn, Photocatalysis

Received: August 11, 2004, Revised: November 11, 2004. Correspondent: WANG, De-Jun (E-mail: wangdj@mail.jlu.edu.cn; Tel: 0431-8499172). * The Project Supported by the NSFC(20171016; 20273027; 20301006), the Science Foundation of Chinese Postdoctor (20040350168), the Supporting Plan of Education Bureau of Heilongjiang Province(1054G035), and the Science Foundation for Excellent Youth of Heilongjiang University(2003)