

文章编号: 1000-3851(2001) 01-0079-04

掺锡 TiO_2 复合薄膜的制备和光催化性能的研究

余家国, 赵修建, 赵青南

(武汉工业大学 材料复合新技术国家实验室, 武汉 430070)

摘要: 通过溶胶-凝胶工艺在玻璃表面制备了均匀透明的掺锡锐钛矿型 TiO_2 光催化复合薄膜, 用 SEM、XRD、XPS 等对薄膜进行了表征。薄膜中除含有 Ti, O, Sn 等元素外, 还存在一定量的来自有机前驱物未完全燃烧的 C 元素和从玻璃表面扩散到薄膜中的 Na 和 Ca 元素。甲基橙水溶液的光催化降解实验表明: 掺锡 TiO_2 复合薄膜的表观降解速率常数明显高于未掺锡 TiO_2 薄膜的表观降解速率常数, 这为进一步提高 TiO_2 薄膜的光催化活性开辟了新的途径。

关键词: 溶胶-凝胶工艺; 掺锡 TiO_2 复合薄膜; 光催化性能

中图分类号: TB332; O643 文献标识码: A

PREPARATION OF Sn-DOPED TiO_2 COMPOSITE THIN FILMS BY SOL-GEL PROCESSING AND THEIR PHOTO-CATALYTIC PROPERTIES

YU Jia-guo, ZHAO Xiu-jian, ZHAO Qing-nan

(State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The uniform, transparent anatase Sn-doped TiO_2 composite thin films deposited on glass substrates were prepared by sol-gel processing. Sn-doped TiO_2 films were composed of TiO_2 sphere particles in size of 50 ~ 100 nm. The thickness of TiO_2 films prepared by 1 cycle (from dipping to heat-treatment at 500 °C, 1 h) is 0.09 μm or so. Anatase TiO_2 films show some orientation effect in (101) peak. XPS results have showed that besides Ti, O and Sn elements in films there are a certain amount of residual carbon from the starting organometallic components and a small amount of Na and Ca elements diffused from the glass substrates. Photo-catalytic degradation of Methyl orange aqueous solution has indicated that the sol-gel derived Sn-doped TiO_2 films show good photo-catalytic activity, and its apparent degradation rate constant k is larger than that of un-doped TiO_2 films. These results are explained on the basis of the principle of charge separation in an $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ composite semiconductor system.

Key words: sol-gel processing; Sn-doped TiO_2 composite thin films; photo-catalytic properties

近年来, 光催化消除和降解污染物正成为环境领域最为活跃的一个研究方向^[1~5]。光催化剂是光催化过程的关键部分, 光催化剂的活性和固定化是光催化能否实用的一个决定性因素。以溶胶-凝胶法为基础的薄膜制备方法是目前研究最多的二氧化钛薄膜制备方法。相对于化学气相沉积和溅射制膜, 溶胶-凝胶法更容易应用、掺杂和大面积制膜, 而且温度较低, 可以控制 TiO_2 薄膜的化学计量比和晶型。在 TiO_2 半导体中掺入不同价态的金属离子是提高光催化活性的有效方法之一^[3, 4], 如王幼平^[4]等采用溶胶-凝胶工艺制备掺铅 TiO_2 光催化纳米薄膜明显

增强了 TiO_2 薄膜光催化性能。Vinodgopal^[6]等在导电玻璃上制备了耦合的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 薄膜, 并施加一定的正向偏压, 发现薄膜的光催化活性提高了 10 倍。目前采用溶胶-凝胶法在普通玻璃表面制备掺锡 TiO_2 光催化复合薄膜尚未见文献报道。本文中运用 XRD、SEM 和 XPS 等技术研究了掺锡 TiO_2 光催化复合薄膜的表面特征, 测定了 TiO_2 薄膜和掺锡 TiO_2 复合薄膜在紫外灯照射下光催化降解甲基橙的表观降解速率常数, 分析了掺锡 TiO_2 光催化复合薄膜光催化活性增强的原因。

收稿日期: 1999-08-23; 收修改稿日期: 1999-10-09

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目 (98J029)

作者介绍: 余家国 (1963), 男, 博士, 研究方向: 生态建筑材料。

1 实验部分

1.1 掺锡 TiO_2 复合薄膜的制备

实验中以钛酸丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 、CP和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A. R.)为原料,准确量取一定量的钛酸丁酯并称取一定量 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于无水乙醇中,缓慢加入少量水,用二乙醇胺作抑制剂,延缓钛酸丁酯的强烈水解,不断搅拌得到稳定的掺锡 TiO_2 溶胶, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ H_2O $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2 = 1$ 26.5 1 1(摩尔比)。 TiO_2 复合薄膜是用洁净的载玻片作基体从上述溶胶前驱体中采用浸渍提拉法制备的,提拉速度为 $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,湿膜在 100°C 干燥 5 min 后,放入 500°C 的马弗炉内,保温 1 h ,取出自然冷却至室温,即得到掺锡 TiO_2 复合薄膜。重复上述操作,可得到不同厚度的薄膜。配比中Sn原子在 TiO_2 薄膜中的原子百分含量分别为 $0.38 \text{ at}\%$ 、 $0.76 \text{ at}\%$ 和 $1.14 \text{ at}\%$ 。当再增加 TiO_2 薄膜中Sn原子的含量时, TiO_2 溶胶中的Sn离子会以沉淀析出。

1.2 物性分析测试

用日本产SX-40型扫描电镜(SEM)观察了掺锡 TiO_2 复合薄膜的表面形貌和薄膜厚度,样品的XRD测试在东德产HZG4/B-PC型X射线衍射仪上进行的,用英国V.G.公司的X射线光电子能谱仪(XPS)作样品表面分析,仪器型号:ESCA LAB MKII;X射线源为Mg KT射线。薄膜的透光率曲线用751-GD型紫外可见分光光度计测定。

1.3 光催化性能

光催化实验用 125 W 高压汞灯照射掺锡 TiO_2 复合薄膜来分解水溶液中的甲基橙完成。具体过程为:涂有掺锡 TiO_2 复合薄膜的载玻片($20 \text{ mm} \times 65 \text{ mm}$)垂直插入装有 40 mL 甲基橙水溶液(浓度为 0.03 mM)的石英试管中,光源波长范围为 $320 \sim 400 \text{ nm}$,平均紫外辐照强度为 $6.8 \text{ mW}/\text{cm}^2$,用气泵往溶液中通入空气,其流量为 $220 \text{ mL}/\text{min}$,光催化反应一定时间后,反应过程中溶液浓度变化用分光光度计测 490 nm 处吸光值来确定。根据反应物浓度与速度一级动力学关系式 $(\ln c_0/c = kt)^{[7]}$,采用线性回归分析可求得甲基橙溶液脱色的表观降解速度常数 k ,用以判断和比较催化剂的活性。

2 实验结果与讨论

2.1 薄膜的表面形貌和膜厚的表征

图1表示 TiO_2 复合薄膜表面的扫描电镜形貌,表面均匀分布着颗粒直径为 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 的 TiO_2 球形颗粒。利用扫描电镜和重量法确定了 TiO_2 复合薄膜的厚度。图2表示重复涂10次 TiO_2 复合薄膜断面的扫描电镜照片,可以看出薄膜的厚度约为 $1 \mu\text{m}$ 。图3表示重复涂不同次数的 TiO_2 薄膜的厚度。从图中可以看出,薄膜厚度与镀膜次数有很好的线

性关系,但直线并不经过原点,这是由于第一次镀膜直接镀在玻璃表面,而第二次以后是镀在相同的刚形成的 TiO_2 表面上。本实验中发现当提拉速度为 $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,第一次镀膜的厚度为 $0.15 \mu\text{m}$,而第二次以后每次镀膜增加的厚度约为 $0.09 \mu\text{m}$ 。

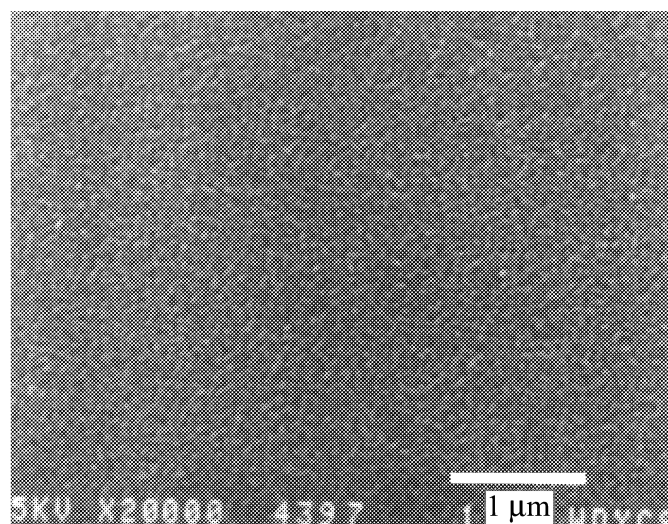


图1 掺锡 TiO_2 薄膜表面的SEM

Fig. 1 SEM of Sn-doped TiO_2 thin film surface

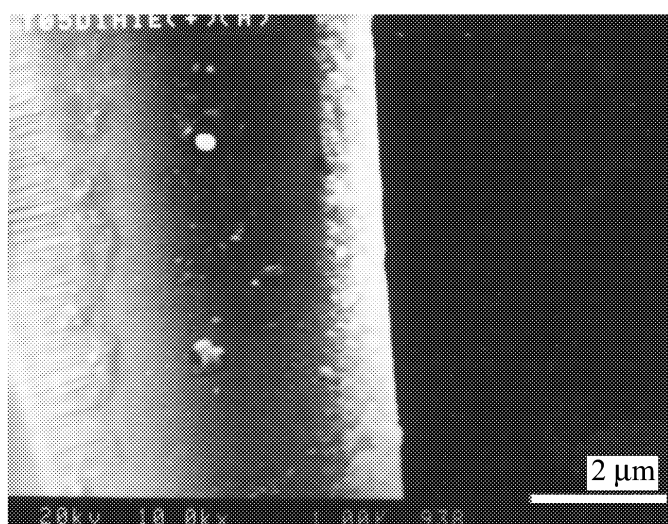


图2 掺锡 TiO_2 薄膜断面的SEM

Fig. 2 SEM of Sn-doped TiO_2 thin film cross-section

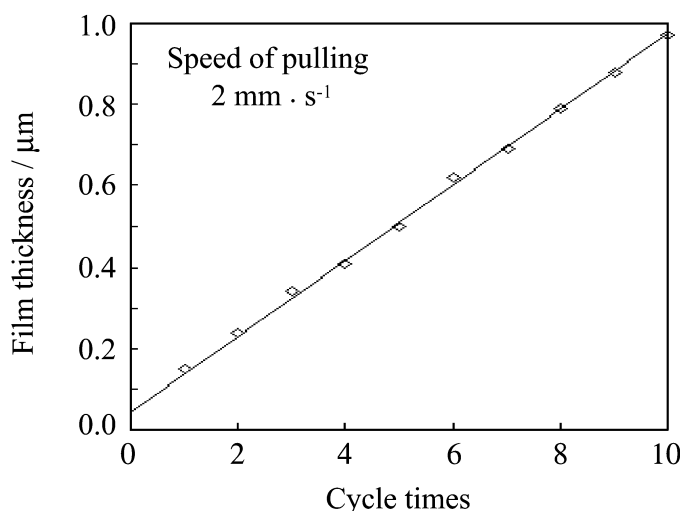


图3 薄膜厚度与镀膜次数的关系

Fig. 3 Relationship between the film thickness and the times of coating cycle

2.2 XRD 分析

图4表示在玻璃表面制备的不同厚度的掺锡 TiO_2 薄膜经 500°C , 1 h 热处理后的XRD谱。其晶形为锐钛矿相,其衍射峰的强弱与薄膜的厚度有关,当

薄膜的厚度小于 0.5 μm 时, 在 XRD 谱图上未发现明显锐钛矿相的衍射峰, 这可能是由于 TiO₂ 的量太少的缘故。从图 4 还可以看出, 在玻璃表面制备的锐钛矿型掺锡 TiO₂ 复合薄膜在 (101) 面具有一定的择优取向。

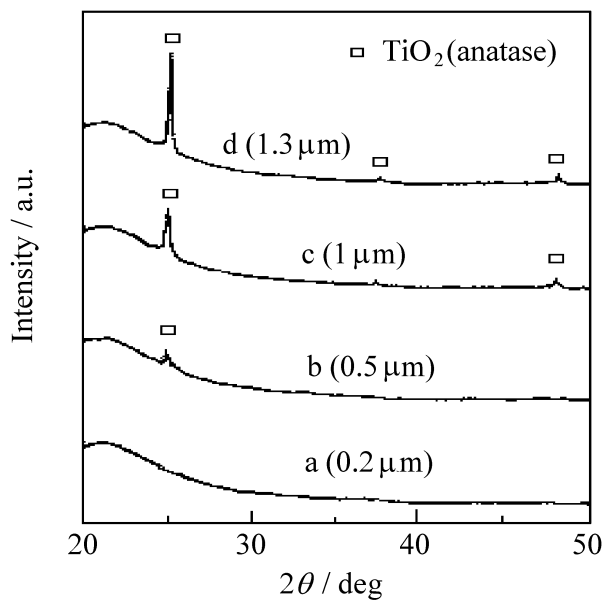


图 4 掺锡 TiO₂ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of Sn-doped TiO₂ thin films

2.3 掺锡 TiO₂ 薄膜的透光率曲线

图 5 表示掺锡 TiO₂ 薄膜和不掺锡 TiO₂ 薄膜在波长 200 ~ 800 nm 范围内的紫外可见光透光率曲线, 从图中可以看出, 掺锡 TiO₂ 薄膜的透光率稍低于不掺锡 TiO₂ 薄膜的透光率, 但透光率仍在 70% 左右, 当波长小于 350 nm 左右时, 两者在紫外区均具有强吸收带, 这是由于半导体 TiO₂ 结构中的电子从价带跃迁到导带引起的^[8]。

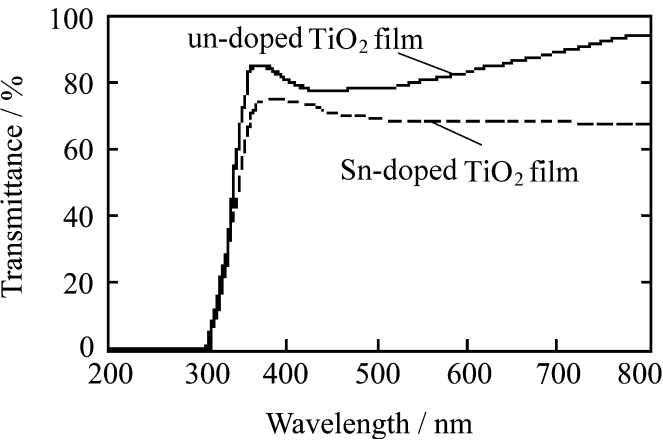


图 5 TiO₂ 薄膜的紫外可见光透光率曲线

Fig. 5 UV-VIS spectra of TiO₂ films prepared by 1 coating cycle

2.4 掺锡 TiO₂ 薄膜表面组成分析

图 6 表示单层掺锡 1.14 at% 的 TiO₂ 薄膜表面的 XPS 全谱分析。结合能 E_b 在 458 eV 是 Ti 元素的 2p 光电子峰, O1s 和 C1s 的结合能分别为 531 eV 和 284 eV, C 元素来自 X 光电子能谱仪本身的油污染和溶胶凝胶工艺中使用的有机前驱物在热处理过程中未完全燃烧引起的, Sn3d 的结合能为 486 eV。除了这四种元素外, 还有少量的 Na 和 Ca 元素, 它

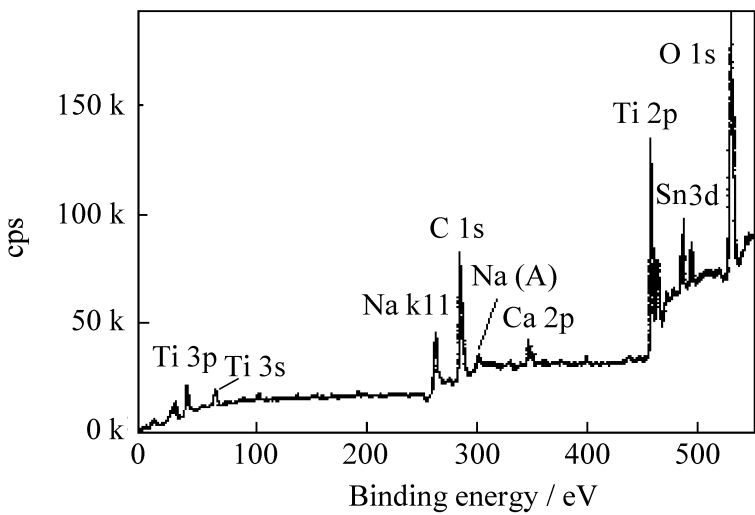


图 6 掺锡 TiO₂ 薄膜表面的 XPS 全谱分析

Fig. 6 XPS survey spectrum for the surface of Sn-doped TiO₂ thin film

们是由于在热处理过程中从玻璃基体扩散到 TiO₂ 薄膜中引起的, Na k11 和 Ca 2p 的结合能分别为 263 eV 和 347 eV。这说明 TiO₂ 凝胶薄膜经高温热处理后, 其 TiO₂ 颗粒与颗粒之间和 TiO₂ 颗粒与基体之间可能产生了化学结合。其结合强度相当高, 用透明不干胶在薄膜表面反复进行粘结和剥离实验, 500 次未见薄膜有任何损伤或脱离现象发生, 只有用碳化硅砂布才能将其打磨掉^[9]。因此 TiO₂ 薄膜在使用过程中不会从基体上脱落。在薄膜中各元素的原子百分含量分别为: O 占 46.73 at%、Ti 占 15.07 at%、Sn 占 1.41 at%、C 占 31.74 at%、Na 占 2.43 at% 和 Ca 占 2.62 at%。最终 TiO₂ 薄膜中锡原子的原子百分含量与前驱物中锡原子的原子百分含量比较接近。

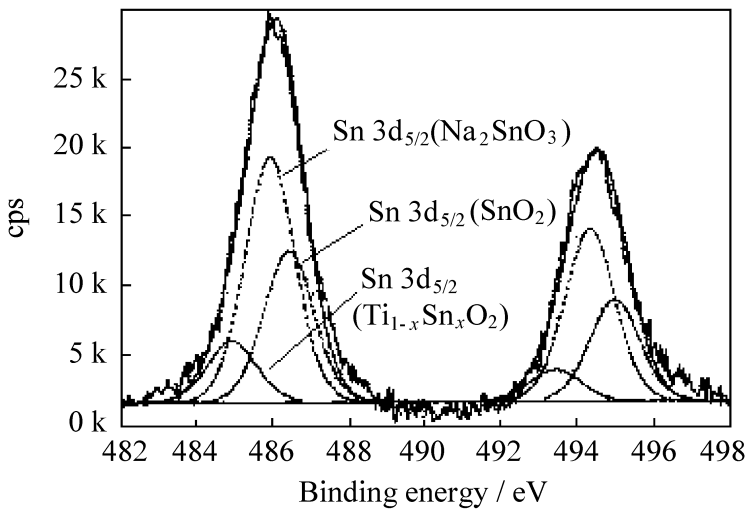


图 7 Sn3d 的高分辨 XPS 谱

Fig. 7 XPS spectra of the Sn3d region

从图 7 可以看出, Sn 元素除以 SnO₂ 形式存在外, 有少量的 SnO₃ 可能与从玻璃表面扩散到 TiO₂ 薄膜中的 Na 元素作用形成了 Na₂SnO₃, 还有少量的 SnO₂ 可能与 TiO₂ 作用形成了 Ti_{1-x}Sn_xO₂ 固溶体^[10], 在表面这三种 Sn 元素的 Sn3d_{5/2} 结合能分别为 486.45 eV、485.95 eV 和 485.00 eV^[11], 其含量

分别为 33 at%、53 at% 和 14 at%。

2. 5 掺锡 TiO₂ 薄膜的光催化性能

从表 1 可以看出,随着 TiO₂ 薄膜厚度增加,表观降解速率常数逐渐增大,这是由于参加反应的 TiO₂ 量增加的缘故。从表 1 还可以看出,掺锡 TiO₂

表 1 锡加入量对 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响

Table 1 Effect of Sn amount on photo-catalytic activity of TiO₂ thin films

Repeating cycle times	Apparent degradation rate constant k/ min ⁻¹			
	1	5	10	15
T ₀₅ D ₁ H ₁ E _{Sn02}	0. 0133	0. 0143	0. 0151	0. 0162
T ₀₅ D ₁ H ₁ E _{Sn04}	0. 0138	0. 0147	0. 0157	0. 0171
T ₀₅ D ₁ H ₁ E _{Sn06}	0. 0136	0. 0142	0. 0165	0. 0169
T ₀₅ D ₁ H ₁ E	0. 0105	0. 0117	0. 0129	0. 0140

T, D, H, E and Sn denote Ti(OC₄H₉)₄, NH(C₂H₅OH)₂,
H₂O, C₂H₅OH and SnCl₄ · 5H₂O, respectively.

薄膜的表观降解速率常数明显高于未掺锡 TiO₂ 薄膜的表观降解速率常数。这可能是由于如下原因引起的,SnO₂ 和 TiO₂ 均是宽带隙半导体,两者的带隙能(E_g)分别为 3. 8 eV 和 3. 2 eV,对紫外线具有相似的吸收,由于 TiO₂ 的导带在 pH= 7 时相对于标准氢电极的电极电位(E_{CB}= - 0. 5 V)比 SnO₂ 的导带在 pH= 7 时相对于标准氢电极的电极电位(E_{CB}= 0 V)更负^[6],因而后者可作为光生电子的陷阱,TiO₂ 导带上的光生电子向 SnO₂ 导带上转移,同时 SnO₂ 价带上的空穴以相反的方向向 TiO₂ 价带上转移,因而 SnO₂ 的引入有效地减少了光生电子和光生空穴的复合,由此增大了 TiO₂ 薄膜的光催化效率。图 8 说明了 SnO₂/TiO₂ 复合半导体的电荷分离原理图^[6]。本实验中掺锡 TiO₂ 薄膜的表观降解速率常数高于未掺锡 TiO₂ 薄膜的表观降解速率常数约 30% 左右,与文献[6]相比,表观降解速率常数提高较小,这与材料的制备工艺、衬底材料的选用、薄膜的热处理工艺、锡原子的加入量和存在形式、是否施加外加电压等多种因素有关。有关这方面的研究工作正在进行中。

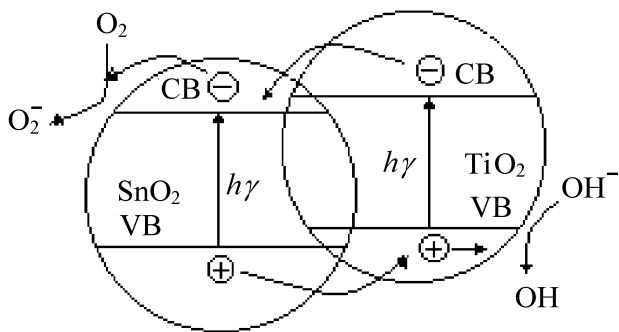


图 8 SnO₂/TiO₂ 复合半导体的电荷分离原理图^[6]
Fig. 8 The principle of charge separation in an
SnO₂/TiO₂ composite semiconductor system

3 结 论

(1) 通过 sol-gel 工艺在玻璃表面制备了均匀透

明的掺锡和未掺锡锐钛矿型 TiO₂ 光催化薄膜。掺锡 TiO₂ 薄膜由 TiO₂ 球形颗粒组成,其颗粒大小在 50 ~ 100 nm 范围内。

(2) 每镀一次薄膜的厚度增加约 0. 09 μm。当薄膜的厚度小于一定值时,薄膜中未出现锐钛矿的衍射峰。当薄膜的厚度大于 0. 5 μm 时,薄膜中出现锐钛矿的衍射峰,其衍射峰在(101)面具有一定的择优取向。

(3) XPS 研究表明,薄膜中除含有 Ti, O, Sn 等元素外,还存在一定量的 C 元素和从玻璃表面扩散到薄膜中 Na 和 Ca 元素。Sn 元素除以 SnO₂ 形式存在外,还有少量的 Sn 元素可能形成了 Na₂SnO₃ 和 Ti_{1-x}Sn_xO₂ 固熔体。

(4) 甲基橙水溶液的光催化降解实验表明,掺锡 TiO₂ 薄膜的光催化活性明显高于未掺锡 TiO₂ 薄膜的光催化活性,这为进一步提高 TiO₂ 薄膜的光催化活性开辟了新的途径。

参考文献:

- [1] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surface[J]. Nature, 1997, 388: 431- 432.
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69- 96.
- [3] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results[J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 735- 758.
- [4] 王幼平,余家国,赵修建,等. 溶胶-凝胶工艺制备掺铅 TiO₂ 纳米薄膜及其光催化性能的研究[J]. 中国环境科学, 1998, 18(3): 244- 247.
- [5] 张彭义,余刚,蒋展鹏. 光活性二氧化钛膜的制备与应用[J]. 环境科学进展, 1998, 6(5): 50- 56.
- [6] Vinodgopal K, Kamat P V. Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using SnO₂/TiO₂ coupled semiconductor thin films[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29: 841- 845.
- [7] 王怡中,符雁,汤鸿霄. 甲基橙溶液多相光催化降解研究[J]. 环境科学, 1998, 19(1): 1- 5.
- [8] 余家国,赵修建. 溶胶-凝胶工艺制备 TiO₂ 薄膜的表面组成和价态研究[J]. 分子催化, 1999, 13(5): 334- 338.
- [9] Kozhukharov V, Trapalis C, Samuneva B. Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings[J]. J Mater Sci, 1993, 28: 1283- 1288.
- [10] Kutty T R N, Avudaitai M. Photocatalytic activity of tin-substituted TiO₂ in visible light[J]. Chem Phys Lett, 1989, 163(1): 93- 97.
- [11] Wagner C, Muilnberg G. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: Physical Electronics Division[M]. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corporation, 1979. 340.