

# Ag 改性 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 纳米薄膜及光催化降解甲基橙的性能

李爱昌, 王丽娜, 范红显

(廊坊师范学院 化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

**摘要:** 以光还原沉积法对 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜进行 Ag 改性, 制备 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 纳米薄膜, 讨论紫外光照时间、光照强度、AgNO<sub>3</sub> 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, 以甲基橙为模拟污染物对光催化性能进行测定。结果表明: 在最佳条件下制备的 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜, Ag 负载量为 0.51%(摩尔分数), Ag 簇直径在 30~90 nm 之间; 薄膜具有较高的光催化活性, 对甲基橙的降解率是修饰前 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜的 2.02 倍, 是相同质量 TiO<sub>2</sub>/ITO 薄膜的 3.30 倍; 催化活性的提高, 源于反应机理的改变; 薄膜中 Ag-TiO<sub>2</sub> 异质结的引入, 一方面进一步促使光生电荷的分离, 另一方面加速了氧气与激发电子的还原反应。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜; 银; 光沉积; 光催化; 降解; 甲基橙

中图分类号: TG 146.3; O 643

文献标识码: A

## Silver modification of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thin films and their photocatalytic activity for methyl orange

LI Ai-chang, WANG Li-na, FAN Hong-xian

(Faculty of Chemistry and Material Science, Langfang Teachers College, Langfang 065000, China)

**Abstract:** Silver-modified TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thin films (Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thin films) were prepared by photodeposition method. The effects of preparation conditions on the photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thin films were discussed. The surface morphology, chemical composition and structure of the film were characterized by SEM and XRD, and its photocatalytic property were evaluated with methyl orange as model compound. The results show that the optimum content of Ag on the film surface is 0.51% (mole fraction), and the diameters of Ag particles are about 30–90 nm. The Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> film is photocatalytically more active than TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ITO. The photocatalytic degradation rate of Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> film is 2.02 times as that of the TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> film, and 3.30 times as that of the TiO<sub>2</sub>/ITO film. The increasing photocatalytic activity is mainly duo to the change of reaction mechanism. The heterojunction of Ag-TiO<sub>2</sub> in Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> film efficiently promotes the separation of charges, and accelerates the reaction of excited electrons with oxygen in photocatalytic degradation for methyl orange.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanofilm; silver; photodeposition; photocatalysis; degradation; methyl orange

近年来, 利用纳米 TiO<sub>2</sub> 对有机污染物和无机有害离子进行光催化降解引起了国内外研究者极大的关注<sup>[1-5]</sup>。TiO<sub>2</sub> 不仅能催化降解绝大部分有机物, 而且还具有较高的光稳定性。由于 TiO<sub>2</sub> 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, TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子进行掺杂或表面改性, 如 TiO<sub>2</sub> 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<sup>[6-7]</sup>。

基金项目: 廊坊师范学院重点资助自然科学研究项目(LSZZ200801)

收稿日期: 2008-07-25; 修订日期: 2009-01-09

通讯作者: 李爱昌, 教授; 电话: 0316-2188370; E-mail: aichangli@hotmail.com

复合半导体修饰利用能隙不同的两种半导体之间光生载流子的输运与分离,有效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<sup>[8-9]</sup>。目前采用溶胶-凝胶法制备的 TiO<sub>2</sub> 复合体系已有较多报道,如 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>、FeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 等,但以复合电沉积方法制备此类薄膜的报道较为少见。

在 TiO<sub>2</sub> 表面沉积适量贵金属相当于在其表面构成一个以 TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 的研究主要集中在制备方法及其与催化活性相关性方面<sup>[4, 10]</sup>。

当前人们对 Ag-TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 改性的研究在国内外鲜见报道。本文作者采用复合电沉积的方法制备纳米 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜<sup>[11]</sup>,然后用 Ag 修饰制得 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜,以甲基橙为模拟污染物考察其光催化性能。

## 1 实验

### 1.1 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜的制备

TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜用复合电沉积法制备,制备方法参见文献<sup>[8]</sup>。将 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜浸泡在 AgNO<sub>3</sub> 溶液中,用磁力搅拌器搅拌,一定时间后取出置于紫外灯(功率 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-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜。紫外光强度用北京师范大学光电仪器厂生产的 UA-A 型紫外辐照计测量。

### 1.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

把 4.5 g P-25TiO<sub>2</sub> 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,作为涂敷液。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 °C 的电阻炉中保温 1 h,自然冷却至室温<sup>[9]</sup>。

### 1.3 薄膜的组成、形貌及结构

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。用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(Cu K<sub>α</sub>)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 8 mL pH=2.0、浓度 10 mg/L 的甲基橙溶液置于硬质试管(6 cm × 2 cm)中,将 Ag-SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 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 15 min 取样一次,用 721 型分光光度计(波长 504 nm)测定甲基橙溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag 修饰 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜在浓度为 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol/L AgNO<sub>3</sub> 溶液中浸泡 30 min,取出后置于紫外灯下照射,薄膜处紫外光强度为 0.21 mW/cm<sup>2</sup>,分别垂直照射 15 min、30 min、1 h 和 2 h,制得 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜。用该膜光催化降解甲基橙溶液,紫外辐照时间对薄膜光催化性能的影响如图 1 所示。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<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜光催化降解性能产生较大影响。照射 1 h 所制备的 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性最高,修饰时间过长或过短均不利于甲基橙的降解。

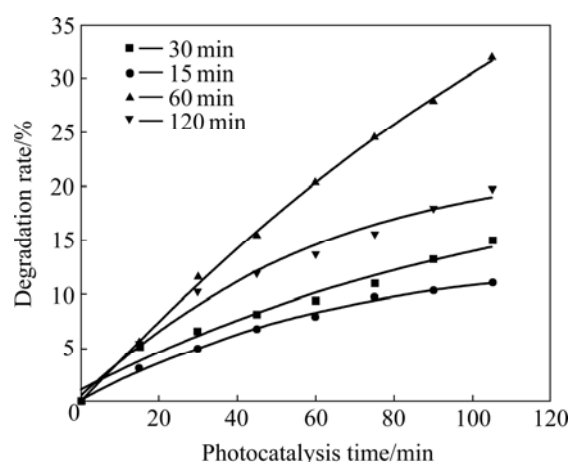


图 1 紫外光照时间对 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性的影响  
Fig.1 Effect of UV irradiation time on photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> films

在光还原 Ag 过程中,随着光照时间的增长,Ag<sup>+</sup> 被还原生成单质 Ag 的量增多,Ag 负载量增加导致

TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 表面 Ag 纳米团簇粒径增大<sup>[10]</sup>。刘守新等<sup>[13]</sup>研究表明,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或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

将 4 片 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜在浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L AgNO<sub>3</sub> 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<sup>2</sup> 处照射 1 h, 制得 4 片 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜, 其对甲基橙的光催化降解过程如图 2 所示。由图 2 可知, 紫外光强度为 0.21 mW/cm<sup>2</sup> 时所制得的 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 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。

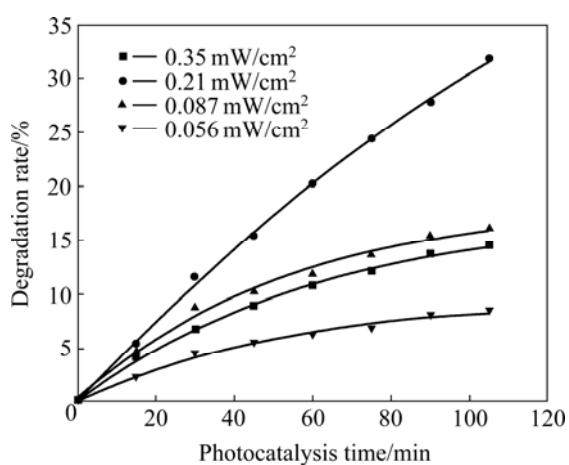


图 2 紫外光强度对 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性的影响  
Fig.2 Effect of UV irradiation intensity on photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thin films

光强度对银簇尺度的影响呈现如下两重性: 1) 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; 2) 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, 使光催化活性最佳。

### 2.1.3 浸泡时间和 AgNO<sub>3</sub> 溶液浓度的影响

将 4 片 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜在浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L AgNO<sub>3</sub> 溶液中分别浸泡 10 min、30 min、1 h 和 2 h, 取出后置于紫外光强度为 0.21 mW/cm<sup>2</sup> 处照射 1 h, 制得不同的 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜。它们对甲基橙的光降解过程如图 3 所示。由图 3 可知, 在其它制备条件相同的情况下, 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。

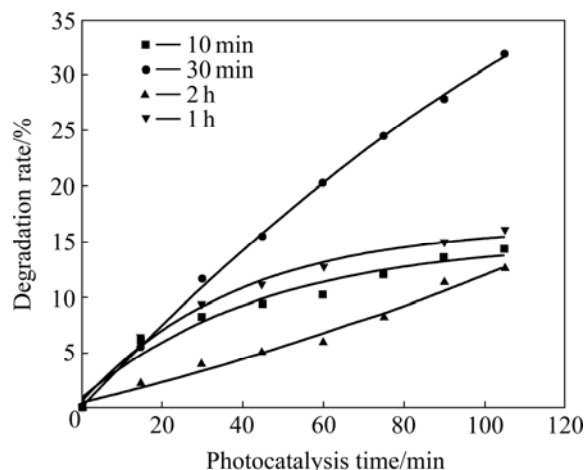


图 3 浸泡时间对 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性的影响  
Fig.3 Effect of immersion time on photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thin films

图 4 所示为 AgNO<sub>3</sub> 溶液浓度对修饰薄膜光催化活性的影响。AgNO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜浸泡时间为 30 min, 在紫外光强度 0.21 mW/cm<sup>2</sup> 下垂直照射 1 h。由图 4 可知, AgNO<sub>3</sub> 浓度对修饰薄膜光催化活性影响显著。AgNO<sub>3</sub> 溶液浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  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<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜活性降低。

浸泡时间和 AgNO<sub>3</sub> 浓度对制备薄膜光催化活性的影响是由薄膜 Ag<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> 的表面吸附量越大。另外, 根据吸附理论, 在吸附未达平衡时, AgNO<sub>3</sub> 溶液浓度越大, 吸附速率越快, 在一定时间内 Ag<sup>+</sup> 的表面吸附量越大; 或者在吸附达平衡条件下, AgNO<sub>3</sub> 溶液浓度越大, Ag<sup>+</sup> 在薄膜表面的平衡吸附量也越大。总之, 浸泡时间越长和 AgNO<sub>3</sub> 溶液浓度越大, 会使 Ag<sup>+</sup> 在薄膜上表面浓度增大。Ag<sup>+</sup> 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-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 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 AgNO<sub>3</sub> 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 AgNO<sub>3</sub> 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 AgNO<sub>3</sub> 浓度才能使薄膜的光催化活性最佳。

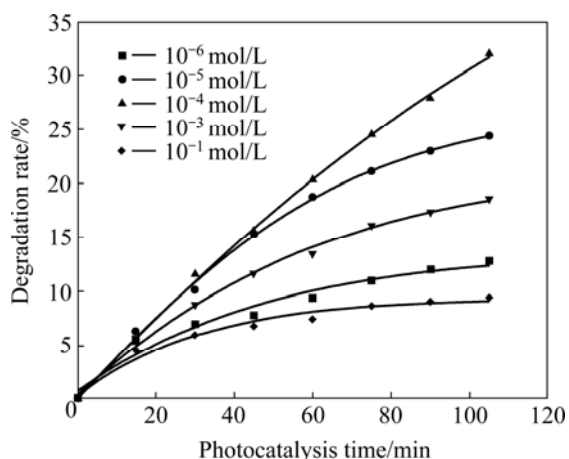


图4  $\text{AgNO}_3$  浓度与  $\text{Ag-TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜光催化活性的关系

Fig.4 Relationship between concentration of  $\text{AgNO}_3$  solution and photocatalytic activity of  $\text{Ag-TiO}_2/\text{SnO}_2$  thin films

综合以上结果, 本文作者确定的  $\text{Ag}$  修饰  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜最佳工艺条件为:  $\text{AgNO}_3$  浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L, 浸泡时间为 30 min, 紫外光强度  $0.21 \text{ mW/cm}^2$ , 光照时间 1 h。以下只对该薄膜进行表征。

## 2.2 薄膜组成及 SEM、XRD 表征

图 5(a)所示为未修饰  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜的 SEM 像。由图可见, 这是一个颗粒分散基本均匀的多孔膜, 其中鹅卵石状颗粒是  $\text{SnO}_2$ , 直径在  $0.2\sim 0.7 \mu\text{m}$  之间。虫卵状颗粒为  $\text{TiO}_2$ , 直径在 100 nm 左右, 它是由纳米  $\text{TiO}_2$  团聚形成的。图 5(b)所示为修饰后所得  $\text{Ag-TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜表面的 SEM 像。与图 5(a)相比较,  $\text{Ag-TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜的颗粒清晰度降低, 在大颗粒上分散着细小颗粒。将图 5(b)左下方局部放大得到图 5(c), 可知细小颗粒的直径在  $30\sim 90 \text{ nm}$  之间。EDS 分析表明, 这些细小颗粒是银簇(EDS 谱略)。

EDS 测试表明,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜各元素的摩尔数分别为: O 69.19%, Ti 3.63%, Sn 27.18%; 其中  $x(\text{Ti})/x(\text{Ti}+\text{Sn})$  为 11.78%;  $\text{Ag-TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜表面各元素的摩尔数为: O 68.98%, Ti 3.43%, Sn 27.08%, Ag 0.51%; 其中  $x(\text{Ti})/x(\text{Ti}+\text{Sn})$  为 11.24%。用化学分析法对  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜测试,  $x(\text{Ti})/x(\text{Ti}+\text{Sn})$  为 28.14%, 这表明复合薄膜内部  $\text{TiO}_2$  的含量远大于薄膜表面  $\text{TiO}_2$  的含量。

图 6 所示为  $\text{Ag-TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜的 XRD 谱。它与复合电沉积制备的  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜 XRD 谱基本相同<sup>[11]</sup>, 膜中  $\text{SnO}_2$  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  $\text{Ag}$  及其氧化物的存在。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,

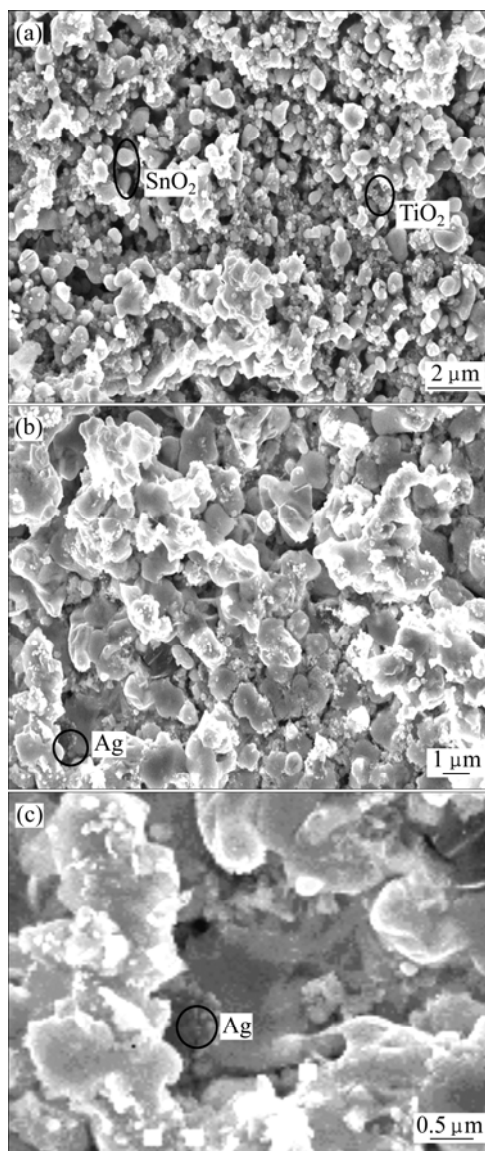


图5 修饰前后  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜的 SEM 像

Fig.5 SEM images of semiconductor films: (a)  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ; (b)  $\text{Ag-TiO}_2/\text{SnO}_2$ ; (c) Local  $\text{Ag-TiO}_2/\text{SnO}_2$

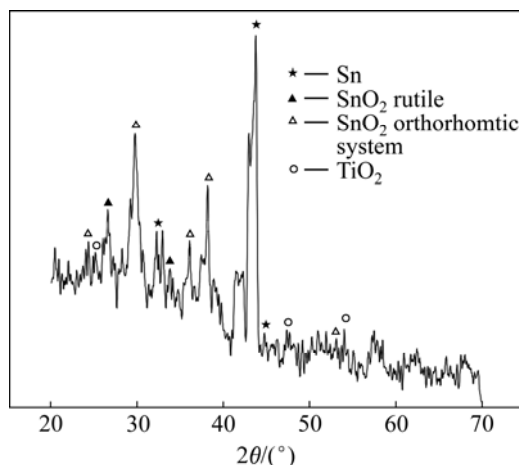


图6  $\text{Ag-TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜的 XRD 谱

Fig.6 XRD pattern of  $\text{Ag-TiO}_2/\text{SnO}_2$  thin film

未形成或很少形成晶格所致。图 6 中出现了 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<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜、TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜和 TiO<sub>2</sub>/ITO 薄膜光催化活性的比较

图 7 所示为最佳工艺条件下制备的 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜、TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/ITO 薄膜光催化降解甲基橙的降解率随反应时间的变化。未修饰前 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 膜质量均为 0.4 mg, 薄膜面积均为 2 cm<sup>2</sup>。由图 7 可知, 光催化降解 120 min 时, Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜的降解率为 36.09%, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/ITO 薄膜的降解率分别为 17.89% 和 10.93%, 即修饰后所得 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜的降解率是修饰前 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜降解率的 2.02 倍, 是 TiO<sub>2</sub>/ITO 降解率的 3.30 倍。

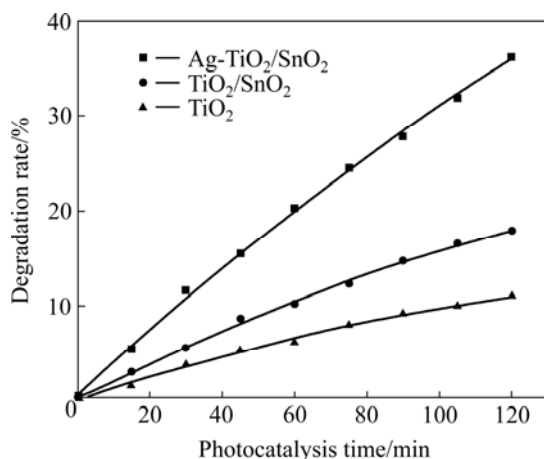


图 7 降解甲基橙的降解率随反应时间的变化

Fig.7 Dependence of photocatalysis time for methyl orange degradation rate on nature of semiconductor films: (a) Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>; (b) TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>; (c) TiO<sub>2</sub>

### 2.4 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜光催化甲基橙的机理

实验所用光波包括紫外光和可见光两部分, 本文作者认为光催化降解甲基橙按照如下两种不同机理进行: 一是紫外光照下的反应机理。人们已较多地研究了 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 复合体系<sup>[14-15]</sup>, 认为在紫外光波的照射下, TiO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 中价带电子激发跃迁到导带, SnO<sub>2</sub> 因导带位置低于 TiO<sub>2</sub>, 从而起到富集电子的储库作用, 而 TiO<sub>2</sub> 的价带位置高于 SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 起到了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<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 体系, Ag 的费米能级位于 TiO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 导带之间, 光激发到 TiO<sub>2</sub> 导带上的电子既可以迁移到 SnO<sub>2</sub> 导带上, 也可以迁移到 Ag 簇费米能级上, 相比于 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 或 TiO<sub>2</sub> 导带电子和氧气分子的还原反应变成一个快速过程<sup>[13-14]</sup>, 因而使 TiO<sub>2</sub> 导带电子的传输速率加快, 从而使光催化活性提高。二是可见光照射的反应机理。尤先峰等<sup>[10]</sup>研究了可见光照射下的 Ag-TiO<sub>2</sub> 催化降解甲基橙的反应并提出了反应机理。他们认为, 在可见光照射下, 光催化剂 TiO<sub>2</sub> 不能产生光生电荷, 吸附在 TiO<sub>2</sub> 上的染料吸收可见光后被激发, 随之向 TiO<sub>2</sub> 导带注入电子, 由于 Schottky 能垒的作用, 激发电子由 TiO<sub>2</sub> 向银簇富集, 并在 Ag 表面和吸附 O<sub>2</sub> 分子发生反应生成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>·、HO<sub>2</sub>·、OH·等活性物种, 这些活性物种进攻染料分子而将其降解。本文作者认为, Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜中 Ag-TiO<sub>2</sub> Schottky 能垒作用以及银簇对 O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 提高的主要原因。

## 3 结论

1) 用光还原沉积法以 Ag 改性 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 制备出 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜, 确定的最佳工艺如下: AgNO<sub>3</sub> 浓度 1.0×10<sup>-4</sup> mol/L, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜浸泡时间 30 min, 紫外光强度 0.21 mW/cm<sup>2</sup>, 光照时间 1 h。

2) 光催化活性最佳薄膜 Ag 的担载量为 0.51%, 银簇直径在 30~90 nm 之间。

3) 改性所得 Ag-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性显著提高。对甲基橙光催化降解 120 min, 其降解率是改性前 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜降解率的 2.02 倍, 是同质量 TiO<sub>2</sub> 薄膜降解率的 3.30 倍。

4) 薄膜中 Ag-TiO<sub>2</sub> 异质结的引入在光催化降解染料中有两个重要作用, 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-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜相对于改性前的 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性提高的根本原因。

## REFERENCES

- [1] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C, 2000, 1(1): 1-21.
- [2] CARP O, HUISMAN C L, RELLER A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2004, 32(1/2): 33-177.
- [3] ZHAO J, YANG X D. Photocatalytic oxidation for indoor air purification[J]. Building and Environment, 2003, 38(5): 645-654.

- [4] 任学昌, 史载峰, 孔令仁.  $\text{TiO}_2$  薄膜的 Ag 改性及光催化活性[J]. 催化学报, 2006, 27(9): 815-822.  
REN Xue-chang, SHI Zai-feng, KONG Ling-ren. Silver modification of  $\text{TiO}_2$  thin films and their photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(9): 815-822.
- [5] SUN C C, CHOU T C. Kinetics and mechanism of photoelectrochemical oxidation of nitrite ion by using the rutile from of a  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  photoelectrode with high electric field enhancement[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(11): 4027-4214.
- [6] 王传义, 刘春艳, 沈涛. 半导体光催化剂的表面该性[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(12): 2013-2019.  
WANG Chuan-yi, LIU Chun-yan, SHEN Tao. Surface modification of semiconductor photocatalyst[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1998, 19(12): 2013-2019.
- [7] CHEN L C, CHOU T C. Photodecolorization of methyl orange using silver ion modified  $\text{TiO}_2$  as photocatalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(6): 1436-1443.
- [8] 刘平, 周廷云, 林华香, 傅贤智.  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  复合光催化剂的耦合效应[J]. 物理化学学报, 2001, 17(3): 265-269.  
LIU Ping, ZHOU Ting-yun, LIN Hua-xiang, FU Xian-zhi. Coupling effect for  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  compound semiconductor photocatalyst[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2001, 17(3): 265-269.
- [9] 林熙, 李旦振, 吴清萍, 付贤智, 王绪绪. 异质结型光催化膜的活性及其机理研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(4): 727-730.  
LIN Xi, LI Dan-zhen, WU Qing-ping, FU Xian-zhi, WANG Xu-xu. Photocatalytic activity and mechanism of heterojunction thin films[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26(4): 727-730.
- [10] 尤先峰, 陈峰, 张金龙, 黄家桢, 张利中. 银促进的  $\text{TiO}_2$  光催化降解甲基橙[J]. 催化学报, 2006, 27(3): 270-274.  
YOU Xian-feng, CHEN Feng, ZHANG Jin-long, HUANG Jia-zhen, ZHANG Li-zhong. Photocatalytic degradation of methyl orange on  $\text{TiO}_2$  promoted by silver[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(3): 270-274.
- [11] 李爱昌, 胡晓红, 王瑞燕, 王倩, 郭荷芹. 复合电沉积制备  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  薄膜及其光电催化性能[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(1): 62-65.  
LI Ai-chang, HU Xiao-hong, WANG Rui-yan, WANG Qian, GUO He-qin. Preparation of  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  film photoelectrodes by composite electroplating and its photocatalytic activity[J]. Materials Science and Technology, 2008, 16(1): 62-65.
- [12] CHRISTIAN D G, ADAM M S, GREG P S. Characterization of nanocrystalline and thin film  $\text{TiO}_2$  solar cell with poly (3-undecyl-2,2-bithiophene) as a sensitizer and hole conductor[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 522: 40-48.
- [13] 刘守新, 曲振平, 韩秀文, 孙承林, 包信和. Ag 担载对  $\text{TiO}_2$  光催化活性的影响[J]. 催化学报, 2004, 25(2): 133-137.  
LIU Shou-xin, QU Zhen-ping, HAN Xiu-wen, SUN Cheng-lin, BAO Xin-he. Effect of silver deposition on photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(2): 133-137.
- [14] VINODGOPAL K, KAMAT P V. Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  coupled semiconductor thin films[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(3): 841-845.
- [15] 彭峰, 任艳群.  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  复合纳米膜的制备及其光催化降解甲苯的活性[J]. 催化学报, 2003, 24(4): 243-247.  
PENG Feng, REN Yan-qun. Preparation of nano- $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  composite film and its photocatalytic activity for toluene degradation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(4): 243-247.

(编辑 龙怀中)