[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201303182

www.whxb.pku.edu.cn

不同浓度 Sn^{4+} 离子掺杂 TiO_2 的结构、性质和光催化活性张 鹏^{1,2} 赵路松^{1,2} 姚江宏^{1,2} 曹亚安^{1,2,*}¹南开大学物理科学学院, 天津 300071; ²南开大学泰达应用物理学院, 弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备出纯 TiO_2 和不同浓度 Sn^{4+} 离子掺杂的 TiO_2 光催化剂($\text{TiO}_2\text{-Sn}x\%$, $x\%$ 代表 Sn^{4+} 离子掺杂的 TiO_2 样品中 Sn^{4+} 离子摩尔分数). 利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和表面光电电压谱(SPS)确定了 $\text{TiO}_2\text{-Sn}x\%$ 催化剂的晶相结构和能带结构, 结果表明: 当 Sn^{4+} 离子浓度较低时, Sn^{4+} 离子进入 TiO_2 晶格, 取代并占据 Ti^{4+} 离子的位置, 形成取代式掺杂结构($\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$), 其掺杂能级在导带下 0.38 eV 处; 当 Sn^{4+} 离子浓度较高时, 掺入的 Sn^{4+} 离子在 TiO_2 表面生成金红石 SnO_2 , 形成 TiO_2 和 SnO_2 复合结构($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), SnO_2 的导带位于 TiO_2 导带下 0.33 eV 处. 利用瞬态光电电压谱和荧光光谱研究了 $\text{TiO}_2\text{-Sn}x\%$ 催化剂光生载流子的分离和复合的动力学过程, 结果表明, Sn^{4+} 离子掺杂能级和表面 SnO_2 能带存在促进光生载流子的分离, 有效地抑制了光生电子与空穴的复合; 然而, Sn^{4+} 离子掺杂能级能更有效地增加光生电子的分离寿命, 提高了光生载流子的分离效率, 从而揭示了 $\text{TiO}_2\text{-Sn}x\%$ 催化剂的光催化机理.

关键词: Sn^{4+} 离子掺杂 TiO_2 ; Sn^{4+} 离子浓度; 瞬态光电电压; 表面光电电压谱; 光生电子的寿命

中图分类号: O648; O643

Structure, Characterization and Photocatalytic Properties of TiO_2 Doped with Different Content of Sn^{4+} IonsZHANG Peng^{1,2} ZHAO Lu-Song^{1,2} YAO Jiang-Hong^{1,2} CAO Ya-An^{1,2,*}¹College of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China; ²Key Laboratory of Weak Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, Teda Applied Physics School, Nankai University, Tianjin 300457, P. R. China)

Abstract: Pure TiO_2 and Sn^{4+} doped TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-Sn}x\%$) photocatalysts were prepared by a sol-gel method, where $x\%$ represents the nominal molar fraction of Sn^{4+} ions in the TiO_2 structure. The crystal structure and energy band structure of the resultant catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and surface photovoltage spectroscopy (SPS). The results show that for a low content of Sn^{4+} ions, the Sn^{4+} ions are doped into the TiO_2 lattice and replace lattice Ti^{4+} ions in a substitute mode ($\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$). The energy levels of these Sn^{4+} ions are located 0.38 eV below the conduction band. Moreover, the rutile SnO_2 crystal structure evolves with increasing content of Sn^{4+} ions, i.e., a $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ structure is formed. The conduction band of SnO_2 is located 0.33 eV lower than that of TiO_2 . The separation and recombination mechanism of the photo-generated carriers was characterized by photoluminescence and transient photovoltage techniques. The results showed that the formation of the energy levels of Sn^{4+} ions and the conduction band of rutile SnO_2 can enhance the separation of the photo-generated carriers, and suppress the recombination of photo-generated carriers. However, the energy levels of Sn^{4+} can lead to a much longer life time and higher separation efficiency of the photo-generated carriers. For different content of Sn^{4+} in Sn^{4+} ion doped TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-Sn}x\%$), the abovementioned aspects improve the photocatalytic activity.

Received: December 11, 2012; Revised: March 18, 2013; Published on Web: March 18, 2013.

*Corresponding author. Email: caoyaan@yahoo.com; Tel: +86-22-66229598.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51072082, 21173121, 11074129) and National Key Basic Research Program of China (973) (2012CB934201).

国家自然科学基金(51072082, 21173121, 11074129)和国家重点基础研究发展规划项目(973) (2012CB934201)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Key Words: Sn^{4+} -doped TiO_2 ; Content of Sn^{4+} ions; Transient photovoltage; Surface photovoltage spectroscopy; Life time of photo-generated electrons

1 引言

TiO_2 是一种具有应用前景的光催化剂,多年来倍受研究学者的重视.¹⁻³然而, TiO_2 的禁带宽度为3.2 eV,仅能吸收紫外光,而且光生载流子的复合效率较高,这些因素又制约着它的光催化效率的提高.^{4,5}实验证明,金属或非金属掺杂能够扩展 TiO_2 的光吸收范围,有效地抑制光生载流子的复合,提高其光催化活性.⁶⁻¹¹

近年来, Sn^{4+} 离子掺杂 TiO_2 的研究已有文献报道.¹²⁻¹⁸ Zhou等¹²利用水汽输运水分子的方法制备了 Sn^{4+} 掺杂的 TiO_2 ,研究表明 Sn^{4+} 离子取代晶格中的 Ti^{4+} 原子,形成取代式掺杂结构; Sn^{4+} 离子掺杂能有效地促进光生载流子的分离,提高 TiO_2 的光催化活性. Mahanty等¹³利用溶胶-凝胶法制备了 Sn^{4+} 离子掺杂的 TiO_2 ,研究了 Sn^{4+} 离子掺杂对 TiO_2 锐钛矿到金红石晶相转变的影响. Gu等¹⁴报道了 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合催化剂增加 H_2 的生成量的成果,结果表明 SnO_2 - TiO_2 界面间 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Sn}$ 键的数量制约了 H_2 的生成量. Zheng等¹⁵利用浸渍-热转化两步法制备了具有中空结构的 Sn^{4+} 掺杂 TiO_2 光催化纤维材料,研究表明煅烧温度对材料的相结构、组成、尺寸、形貌以及催化性能有影响; Sn^{4+} 的掺入能够提高 TiO_2 的可见光催化活性. Duan等¹⁶利用水热法制备了不同 Sn^{4+} 含量掺杂 TiO_2 材料,并指出 Sn^{4+} 掺杂的浓度能够对载流子的复合产生影响. 在我们先前的研究中,已经报道了 Sn^{4+} 离子掺杂 TiO_2 的烧结温度对催化剂的晶相结构和掺杂方式以及 Sn^{4+} 离子掺杂对 TiO_2 晶相的转变的影响.¹⁷另外,还报道了 Sn^{4+} 离子掺杂对催化剂光催化活性的影响.¹⁸直至目前,虽然 Sn^{4+} 离子修饰 TiO_2 催化剂的研究已有相关报道,但是不同浓度 Sn^{4+} 离子修饰对 TiO_2 催化剂的晶相结构、能带结构和光生载流子分离和复合等动力学过程,以及光催化活性的影响报道尚少.

本文采用溶胶-凝胶法制备了不同浓度 Sn^{4+} 离子掺杂的 TiO_2 - $\text{Sn}x\%$ ($x\%$ 代表 Sn^{4+} 离子掺杂的 TiO_2 样品中 Sn^{4+} 离子所占的摩尔分数)催化剂;研究了 TiO_2 - $\text{Sn}x\%$ 催化剂的晶相结构和能带结构;通过瞬态表面光电压谱(UPS)和激光荧光光谱,讨论了低浓度和高浓度 Sn^{4+} 离子掺杂 TiO_2 - $\text{Sn}x\%$ 催化剂的光生载流子分离和复合动力学过程,并分析了掺杂能级

和能带结构对光生载流子动力学行为的作用以及光催化机理.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法,以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (纯度99.0%)和 SnCl_4 (纯度99.0%)为反应前体,在快速搅拌下,将12 mL $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 缓慢滴加到40 mL 无水乙醇(纯度99.7%)和1 mL 高纯水的混合液中,得到均匀的淡黄色的透明液体,加入一定量的 HCl 溶液($12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)控制液体的pH值为0.5,放置0.5 h后,加入一定量无水 SnCl_4 (纯 TiO_2 的制备是用高纯水替代无水 SnCl_4),然后再缓慢滴入1 mL 高纯水,使其进一步水解;继续搅拌0.5 h后得到的溶胶在室温下放置自然蒸发,24 h后变为透明的凝胶;在 100°C 下烘干12 h, 450°C 烧结2.5 h,即制得一组不同浓度 Sn^{4+} 离子掺杂的 TiO_2 和纯 TiO_2 样品,放入干燥器备用;掺入 Sn^{4+} 离子的摩尔数与 Ti^{4+} 和 Sn^{4+} 离子的百分含量记为 $x\%$ (参见表1).

2.2 光催化反应

纯 TiO_2 和 TiO_2 - $\text{Sn}x\%$ 催化剂光催化降解对氯苯酚(分析纯,天津市光复精细化工研究所)反应的实验在圆柱形玻璃反应器(70 mL)中进行. 以400 W (Philips HPA400/30S, 荷兰)汞灯作为外照光源,辐射波长 $\lambda > 320 \text{ nm}$, 催化剂用量为5 mg, 反应器距光源10 cm, 对氯苯酚溶液内通 O_2 量为 $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 磁力搅拌保持体系中溶液浓度和温度($(25 \pm 2)^\circ\text{C}$)平衡. 对氯苯酚起始浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 体积为40 mL (pH=5.74). 采用4-氨基氨基替吡啶比色法测定对氯苯酚剩余浓度,并在相同条件下进行空白光解对比实验. 实验所用化学试剂均为分析纯,实验用水为 $\rho \geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 高纯水(所用仪器为Milli-Q Academic, MILLIPORE, 法国).

2.3 物性表征

X射线衍射谱(XRD, Rigaku D/max-2500, Cu 靶, K_α 线, 日本)测定 TiO_2 和 TiO_2 - $\text{Sn}x\%$ 样品的晶体结构,粒子的平均粒径根据德拜-谢乐公式计算获得. X射线光电子能谱(XPS)在ESCA Lab 220i-XL光谱仪上进行(Thermo Fisher Scientific, Al, K_α 线, 美国),所有的谱图按照C 1s (284.8 eV)进行校正. 利用

自制的表面光电压谱仪测定样品的能带结构, SPS 测试装置主要由光源 (XQ-500WA 型 500 W Xe 灯)、单色仪(WDG30-2)、样品池、锁相放大器(SR830)、斩波器(SR540)和数据处理系统(计算机)等构成, 其测试原理如下: 从光源发出的光经单色仪分光, 然后通过斩波器照到样品上, 样品产生的光电压信号经锁相放大器放大、数据采集和信号处理后形成 SPS 谱图. 样品的荧光光谱由激光荧光光谱仪测得, 仪器装置主要由激发光源 (NT342/3/UVE, 190-2500 nm) [纳秒激光器 Nd:YAG (NL303G, 325 nm, 脉冲半宽 5 ns)、Harmanics 发生器(SHG, THG)和光参量振荡器(OPO) PG122], 单色仪(MS3504)和信号检测器(PMT, Hamamatsu R928)组成. 另外, 测试系统包括数据采集(DAQ)、数字转换(PICO ADC- 200/100)和用于信号聚焦收集的 optics 系统. 样品的瞬态光电压谱由自制的瞬态光电压装置测定, 其仪器装置主要由激光光源(NT342/3/UVE, 190-2500 nm)、样品池、500 MHz 的数字示波器(TDS 5054 Tektronix)和数据处理系统等组成. 测试原理为由照到样品纳秒激光产生的瞬态光电压信号经存储示波器的放大、数据采集和信号处理后得到瞬态光电压谱.

3 结果和讨论

图 1 为纯 TiO₂ 和 TiO₂-Snx% 样品的 XRD 谱. TiO₂ 为四方晶系锐钛矿型结构, 对于 TiO₂-Snx% 样品, 当掺入 Sn⁴⁺ 离子的浓度较低时, 如, TiO₂-Sn5%, 其晶相结构主要为锐钛矿 TiO₂, 同时伴有微量的金红石型 SnO₂ (33.95°衍射峰)和金红石型 TiO₂ (27.15°衍射峰)生成. 另外, TiO₂-Sn5%样品的各衍射峰相对纯 TiO₂ 出现小角移动(见图 1 插图), 而晶格常数和晶胞体积相对纯 TiO₂ 增大, 表明 Sn⁴⁺ 离子主要是以取代式掺杂的形式存在. 因为 Sn⁴⁺ 的离子半径(69 pm)与 Ti⁴⁺ 的离子半径(53 pm)¹⁸ 较接近, Sn⁴⁺ 离子能够占

图 1 纯 TiO₂ 和 TiO₂-Snx% 样品的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of pure TiO₂ and TiO₂-Snx% samples
Inset is the enlarged diffraction peaks located at around 25.3°, x% in TiO₂-Snx% represented the nominal molar percentage of Sn⁴⁺ ions in the Sn⁴⁺ and Ti⁴⁺ ions.

据 TiO₂ 晶格中 Ti⁴⁺ 离子的晶格位置, 形成取代式掺杂结构. 由于 Sn⁴⁺ 的离子半径(69 pm)略大于 Ti⁴⁺ 离子半径(53 pm), 导致了 TiO₂-Sn5% 样品晶胞参数和晶胞体积相对纯 TiO₂ 增大, 使 TiO₂-Sn5% 各衍射峰产生小角移动. 随着 Sn⁴⁺ 离子浓度逐渐增加(TiO₂-Sn10% 至 TiO₂-Sn50%), 在 TiO₂-Snx% 样品中除锐钛矿型 TiO₂ 衍射峰外, 金红石型 TiO₂ (110) 和 (101) 晶面的衍射峰(27.15° 和 40.95°) 和金红石型 SnO₂ (110) 和 (101) 晶面的衍射峰(26.61° 和 33.95°) 逐渐增强(与 TiO₂ 锐钛矿衍射峰高比), 表明 TiO₂-Snx% 逐渐形成锐钛矿型 TiO₂、金红石型 TiO₂ 和金红石型 SnO₂ 的复合结构. 另外, 在 TiO₂-Snx% 样品中(Sn⁴⁺ 离子浓度大于 5%), 随着 Sn⁴⁺ 离子浓度的增加, 锐钛矿 TiO₂ 衍射峰由大角逐渐向小角移动(见图 1 插图), 其晶格常数和晶胞体积相对 TiO₂-Sn5% 减小(表 1), 表明取代式掺杂的 Sn⁴⁺ 离子逐渐减少, 掺入的 Sn⁴⁺ 离子主要生成金红石型 SnO₂; 当 Sn⁴⁺ 离子浓度达到 50% 时

表 1 样品的晶粒尺寸, 晶相含量和晶胞参数
Table 1 Crystallite size, phase contents, and cell parameters of the samples

Sample	Cell parameter/nm		$V_{\text{cell}}/\text{nm}^3$	Crystal size/nm		
	$a=b$	c		A	R	S
TiO ₂	0.3786	0.9499	0.13616	10.4		
TiO ₂ -Sn5%	0.3800	0.9742	0.14067	9.2		
TiO ₂ -Sn10%	0.3792	0.9620	0.13833	10.0		
TiO ₂ -Sn20%	0.3788	0.9560	0.13718	10.2	12.3	
TiO ₂ -Sn40%	0.3786	0.9530	0.13662	10.6	17.9	30.1
TiO ₂ -Sn50%	0.3786	0.9495	0.13610	10.9		41.8

The cell parameters are calculated by using the value of (101) and (110) diffraction peaks. A, R, and S denote anatase TiO₂, rutile TiO₂, and rutile SnO₂, respectively.

(TiO₂-Sn50%), 锐钛矿 TiO₂ 衍射峰已移动到与纯 TiO₂ 接近(见图1插图), 而晶格常数和晶胞体积与纯 TiO₂ 相同, 表明 TiO₂-Sn50% 样品已形成 TiO₂/SnO₂ 复合结构. 以上过程机理为 Sn⁴⁺ 离子掺入大于一定浓度时, 在催化剂的制备过程中, TiO₂ 表面形成金红石型 SnO₂ 的条件占主导, 抑制了 Sn⁴⁺ 离子的取代式掺杂, 同时诱导取代式掺杂的 Sn⁴⁺ 离子从 TiO₂ 晶格中析出形成 SnO₂; 随着 Sn⁴⁺ 离子浓度的增加, 金红石型 SnO₂ 含量增加, 并诱导部分的金红石 TiO₂ 在表面形成. 对于 TiO₂-Snx% 样品, Sn⁴⁺ 离子低浓度掺杂(如: TiO₂-Sn5%)形成取代式掺杂结构(Ti_{1-x}Sn_xO₂), Sn⁴⁺ 离子高浓度掺杂(如: TiO₂-Sn50%)形成 TiO₂ 和 SnO₂ 的复合结构(TiO₂/SnO₂) 的结论将由 XPS 谱进一步的证明.

图2为 TiO₂-Sn5% 和 TiO₂-Sn50% 的 Sn 2p 的 XPS 谱. 在 TiO₂-Sn5% (曲线a)中, 掺杂 Sn 的 Sn 2p_{3/2} 的结合能(486.0 eV)低于 SnO₂ 的 Sn 2p_{3/2} 的结合能(486.5 eV),¹⁹ 而高于金属 Sn 中 Sn 2p_{3/2} 结合能(484.6 eV), 表明 TiO₂-Sn5% 中的 Sn⁴⁺ 离子取代了锐钛矿 TiO₂ 中晶格 Ti⁴⁺ 离子位置, 形成 Ti—O—Sn(O 周围两个 Ti 和一个 Sn 离子配位)取代式掺杂结构. 因为取代式掺杂结构 Ti—O—Sn 与 SnO₂ 中 Sn—O—Sn (O 周围三个 Sn 离子配位)结构相比, Ti 的电负性(1.54) 小于 Sn (1.96),²⁰ 使 Ti—O—Sn 中 Sn 2p_{3/2} 结合能(486.0 eV)低于 SnO₂ 的 Sn 2p_{3/2} 的结合能(486.5 eV); 取代式掺杂结构 Ti—O—Sn 与金属 Sn 相比, Sn⁴⁺ 离子周围的 O 的电负性(3.50)大于 Sn (1.96), 导致 Ti—O—Sn 结构中 Sn 2p_{3/2} 结合能(486.0 eV)高于金属 Sn 中 Sn 2p_{3/2} 的结合能(486.4 eV). 在 TiO₂-Sn50% (曲线b)中, 掺杂 Sn 的 Sn 2p_{3/2} (486.45 eV)与 SnO₂ 的 Sn 2p_{3/2}

图2 TiO₂-Sn5% (a)和 TiO₂-Sn50% (b)的 Sn 2p 的 XPS 谱
Fig.2 XPS spectra of Sn 2p for TiO₂-Sn5% (a) and TiO₂-Sn50% (b)

图3 TiO₂ (a), TiO₂-Sn5% (b)和 TiO₂-Sn50% (c)的 Ti 2p 的 XPS 谱
Fig.3 XPS spectra of Ti 2p for TiO₂ (a), TiO₂-Sn5% (b), and TiO₂-Sn50% (c)

峰位基本一致(SnO₂ 的 Sn 2p_{3/2} 结合能为 486.5 eV), 表明 TiO₂-Sn50% 样品中掺入的 Sn⁴⁺ 离子主要以 SnO₂ 的形式存在. 图3为纯 TiO₂、TiO₂-Sn5% 和 TiO₂-Sn50% 的 Ti 2p 的 XPS 谱. 纯 TiO₂ (曲线a)的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 峰的结合能分别为 458.2 和 464.0 eV. 与纯 TiO₂ 比较, TiO₂-Sn5% (曲线b)和 TiO₂-Sn50% (曲线c)的 Ti 2p 峰的结合能增加, 意味着与掺杂 Sn 离子的状态相关. 对于 TiO₂-Sn5%, 由于 Sn⁴⁺ 离子取代 TiO₂ 中晶格 Ti⁴⁺ 离子(取代式掺杂)形成的 Ti—O—Sn 结构; 与纯 TiO₂ 中 Ti—O—Ti 相比, Ti—O—Sn 中 Sn 的电负性大于 Ti⁴⁺ 离子, 使 TiO₂-Sn5% 的 Ti 2p 结合能向高位移动(458.3 和 464.1 eV). 对于 TiO₂-Sn50%, 掺入的 Sn⁴⁺ 离子形成 SnO₂ 团簇, 并与 TiO₂ 团簇以 Sn—O—Ti 的形式链接(TiO₂/SnO₂ 复合结构), 与纯 TiO₂ 中 Ti—O—Ti 相比, Sn 的电负性大于 Ti, 使 TiO₂-Sn50% 的 Ti 2p 结合能提高为(458.6 和 464.4 eV). 图4为纯 TiO₂、TiO₂-Sn5% 和 TiO₂-Sn50% 的 O 1s

图4 TiO₂ (a), TiO₂-Sn5% (b)和 TiO₂-Sn50% (c)的 O 1s 的 XPS 谱
Fig.4 XPS spectra of O 1s for TiO₂ (a), TiO₂-Sn5% (b), and TiO₂-Sn50% (c)

的 XPS 谱. 结合能为 529.4 和 531.1 eV 附近的响应峰分别为纯 TiO_2 (曲线 a) 晶格氧 $\text{O } 1s$ 和表面氧化物种 (主要为表面羟基 $-\text{OH}$ 和表面桥氧 $-\text{O}-$).^{21,22} 与纯 TiO_2 (曲线 a) 比较, $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ (曲线 b) 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ (曲线 c) 的晶格氧 $\text{O } 1s$ 峰的结合能增加主要源于 Sn^{4+} 离子的掺杂态. 对于 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$, Sn^{4+} 离子取代晶格 Ti^{4+} 离子形成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Sn}$ 取代式掺杂结构, 与纯 TiO_2 中 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 相比, O 周围的 Sn 的电负性大于 Ti , 使 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 的 $\text{O } 1s$ 结合能向高位移动 (529.7 eV); 而 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 晶格氧的结合能为 530.2 eV, 已接近 SnO_2 晶格氧 $\text{O } 1s$ 的结合能 (530.5 eV),¹⁶ 表明在 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品中掺入的 Sn^{4+} 离子已形成 SnO_2 . 另外, 在 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ (曲线 b) 中, 表面物种的 $\text{O } 1s$ 的峰 (531.1 eV) 相对纯 TiO_2 (曲线 a) 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ (曲线 c) 增强, 表明 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 样品表面羟基 ($-\text{OH}$) 和表面桥氧 ($-\text{O}-$) 含量大于纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$.

由 XRD 和 XPS 结果可以证明, 当掺入 Sn^{4+} 离子的浓度较低时 (如, $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$), Sn^{4+} 离子主要是以取代的方式占据 TiO_2 晶格中 Ti^{4+} 离子的位置, 形成取代式掺杂结构 ($\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$). 当掺入 Sn^{4+} 离子的浓度较高时 (如, $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$), Sn^{4+} 离子主要形成金红石 SnO_2 , 同时伴有金红石型 TiO_2 生成, 形成 TiO_2 和 SnO_2 的复合结构 ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$).

图 5 为纯 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 的样品的 SPS 谱. 在 336 nm 附近的强峰为纯 TiO_2 带-带跃迁 (曲线 a), 起峰阈值为 375.0 nm, 其禁带宽度为 3.31 eV. $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 样品 (曲线 b) 的带-带跃迁峰

图 5 TiO_2 (a), $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ (b) 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ (c) 的表面光电压谱

Fig.5 SPS spectra for TiO_2 (a), $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ (b), and $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ (c)

Insert is the fitting curves of $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ (curve c). The solid line and dashed line represent the two peaks after fitting curve c.

(338 nm) 的起峰阈值为 378.0 nm, 其禁带宽度为 3.29 eV. 在 426.0 nm 附近弱的响应峰为 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 的价带到 Sn^{4+} 离子掺杂能级的跃迁,¹⁸ 该掺杂能级在导带下 0.38 eV. 对于 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品 (曲线 c), 拟合后分为两个峰 (见插图), 340.0 nm 响应峰为 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品中 TiO_2 的带-带跃迁, 起峰阈值为 368.0 nm, 禁带宽度为 3.36 eV. 另一个强峰在 372.2 nm 为 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品中 TiO_2 的价带到 SnO_2 的导带的跃迁, 起峰阈值为 420.0 nm, 计算可得 SnO_2 的导带在 TiO_2 导带下 0.33 eV.

图 6 为纯 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 的样品的光致发光谱. 纯 TiO_2 (曲线 a) 分别在 480 nm 和 525 nm 有两个荧光峰, 分别对应于捕获一个电子和两个电子的氧空位能级到 TiO_2 价带的跃迁, 氧空位能级分别位于导带下 0.51 和 0.82 eV 处.^{23,24} 由于氧空位能级的存在, 导带的光生电子通过无辐射跃迁方式到达氧空位能级, 然后与 TiO_2 价带的光生空穴复合发光. 与纯 TiO_2 比较, $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ (曲线 b) 样品的 Sn^{4+} 离子掺杂能级位于导带下 0.38 eV 处, 且在氧空位能级 (导带下方 0.51 和 0.82 eV) 之上, 所以导带的光生电子能够转移到 Sn^{4+} 离子掺杂能级, 然后达到粒子表面, 促进了光生载流子的分离, 使得光生电子从氧空位能级到价带的复合几率降低, 荧光强度减弱; 对于 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ (曲线 c), 由于 SnO_2 和 TiO_2 形成复合结构, SnO_2 的导带低于 TiO_2 导带, 且高于 TiO_2 的氧空位能级 (导带下方 0.51 和 0.82 eV), 所以 TiO_2 导带的光生电子能够转移到 SnO_2 的导带, 促进了光生载流子的分离, 从而抑制了 TiO_2 氧空位能级的光生电子与价带光生空穴的复合, 导致了荧光强度的降低.

图 6 TiO_2 (a), $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ (b) 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ (c) 的光致发光谱

Fig.6 Photoluminescence spectra of TiO_2 (a), $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ (b) and $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ (c)

图7 TiO_2 (a), $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ (b), 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ (c)的瞬态光电压谱

Fig.7 Transient photovoltage spectra of TiO_2 (a), $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ (b), and $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ (c)

图7为纯 TiO_2 (曲线a)、 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ (曲线b)和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ (曲线c)样品的瞬态光电压谱(激发光波长 340 nm). 在图7中, 瞬态光电压谱的起峰过程(如纯 TiO_2 , 约为 0.0002–0.0008 s)对应于光生载流子的分离过程, 其机理为样品在 340 nm 激光的照射下产生带–带跃迁, 光生电子沿着导带转移到表面, 而光生空穴沿着价带流向体相, 导致光生载流子分离, 产生光电压响应. 瞬态光电压谱峰的回落过程(如纯 TiO_2 , 约为 0.0008–0.02 s)为光生载流子的复合过程, 光电压响应随之衰减.²⁵ 由双指数衰减对瞬态光电压谱曲线拟合处理后, 每一个瞬态光电压谱曲线都呈现出两个光生载流子复合过程, 其延迟时间为 τ_1 和 τ_2 (表2), 如 TiO_2 , τ_1 为表面的光生电子由导带通过表面态能级与价带光生空穴复合的延迟时间; τ_2 为表面的光生电子由导带转移到氧空位能级, 然后再与价带光生空穴复合的延迟时间. 结果表明(表2), 三个样品的光生载流子的复合过程的延迟时间 τ_1 和 τ_2 遵从 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%} > \text{TiO}_2\text{-Sn50\%} > \text{纯 TiO}_2$ 的规律. 对于 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品, 由于 SnO_2 和 TiO_2 形成复合结构($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), SnO_2 的导带低于 TiO_2 导带 0.33 eV, 能够使跃迁到 TiO_2 导带的光生电子转移到 SnO_2 导带, 产生光生载流子分离(产生光电压信号); 然而, 与纯 TiO_2 相比, $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 界面态能级相对较多, 而且存在界面势能, SnO_2 导带的光生电子经由界面态能级与价带光生空穴复合或 SnO_2 导带的光生电子穿越 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 界面转移到 TiO_2 氧空位能级与价带光生空穴复合相对困难, 所以 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品的延迟时间 τ_1 和 τ_2 大于纯 TiO_2 . 对于 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 样品, 由于 Sn^{4+} 离子的掺杂能级在导带下 0.38 eV, 跃迁到导带的光生电子能够经由 Sn^{4+} 离子的掺杂能级转移到

表2 样品的瞬态光电压谱经双指数延迟拟合后的延迟时间常数 τ_1 和 τ_2

Table 2 Values of the calculated decay time constant τ_1 and τ_2 through double exponential decay fitting for the corresponding samples

	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$	$\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$
τ_1/s	0.00165 ± 0.000008	0.00817 ± 0.000035	0.00171 ± 0.000036
τ_2/s	0.00844 ± 0.000127	0.58886 ± 0.108640	0.03417 ± 0.000626

表面, 产生光生载流子分离(产生光电压信号); 然而, 由于 Sn^{4+} 离子掺杂能级的光生电子转移到氧空位能级的几率较小, 导致表面光生电子由 Sn^{4+} 离子掺杂能级转移氧空位能级, 再与价带光生空穴复合的几率减少; 另外, Sn^{4+} 离子的掺杂使样品产生更多的表面态能级, 致使表面光生电子通过表面态能级与价带光生空穴复合过程时间相对延迟, 所以 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 样品 τ_1 和 τ_2 过程的延迟时间大于 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 和纯 TiO_2 . 光生载流子的复合过程的延迟时间 τ_1 和 τ_2 的增加, 意味着光生载流子复合几率的降低, 而分离效率提高, 因此, 三个样品的光生载流子分离效率遵循 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%} > \text{TiO}_2\text{-Sn50\%} > \text{纯 TiO}_2$ 的规律.

图8为纯 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品的紫外光催化降解对氯苯酚的浓度与降解时间的关系($c-t$)曲线, 其紫外光催化活性(降解率 $(\Delta c/c_0)$ 、半衰期($t_{1/2}$)和比活性)见表3. 结果表明, 空白实验中对氯苯酚几乎没有光解. 纯 TiO_2 在 60 min 降解率为 20.6%, 比光催化活性为 $0.152 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品的紫外光催化活性高于纯 TiO_2 , 其中, 60 min 降解率为 30.2%, 比光催化活性为 $0.224 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 样品表现出最高的光催化

图8 纯 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品的紫外光催化降解对氯苯酚的浓度–时间($c-t$)曲线

Fig.8 Concentration–time ($c-t$) curves of 4-chlorophenol for TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$, and $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ samples under ultraviolet irradiation

表3 紫外光照下对氯苯酚的光降解
Table 3 Photodegradation of 4-chlorophenol under ultraviolet irradiation

Sample	$\Delta c/c_0^a$	k/min^{-1}	$t_{1/2}/\text{min}$	Specific photocatalytic activity/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) ^b
TiO_2	20.6%	3.85×10^{-3}	180.0	0.152
$\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$	51.9%	1.22×10^{-2}	56.8	0.378
$\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$	30.2%	5.99×10^{-3}	115.0	0.224

^aThe degradation ratios of photocatalytic reaction at the first hour. ^bThe amount of degraded 4-chlorophenol per unit catalyst at the first hour photocatalytic reaction. k : rate constant; $t_{1/2}$: half time

活性, 60 min 降解率为 51.5%, 比光催化活性为 $0.378 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 大约是纯 TiO_2 的 2.5 倍. 另外, 所有样品的 $\ln(c_0/c)-t$ 之间呈现直线关系, 说明其光催化反应为一级反应.

基于表征结果和光催化基本原理, $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品的紫外光催化活性高于纯 TiO_2 的主要原因如下. 在紫外光催化过程中, 由于纯 TiO_2 的光生电子通过氧空位能级与价带空穴复合的几率相对较高(见荧光光谱, 图 6), 而且达到表面的光生电子相对容易通过表面态能级或氧空位能级与价带光生空穴复合, 其两个复合过程的延迟时间 τ_1 和 τ_2 相对较短(瞬态光电压谱, 图 7), 表明光生载流子的分离效率较低, 导致了较低的光催化活性. 与纯 TiO_2 相比, 由于 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品以 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合结构存在, SnO_2 导带低于 TiO_2 导带 0.33 eV, 有利于 TiO_2 导带的光生电子转移到 SnO_2 导带, 产生光生载流子分离, 而降低其复合几率; 另外, 由于 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 界面的存在, 使分离后的光生电子难于通过 TiO_2 氧空位能级或 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 界面态能级与价带光生空穴复合, 其延迟时间 τ_1 和 τ_2 大于纯 TiO_2 , 有效地促进了光生载流子的分离; 此外, 在 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 界面 TiO_2 价带到 SnO_2 导带的跃迁, 增加了光生载流子的浓度和催化剂的光谱吸收范围; 因此, $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 的紫外光催化活性高于纯 TiO_2 . 对于 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 样品, 由于 Sn^{4+} 掺杂能级在导带下 0.38 eV, 光生电子能够通过掺杂能级直接转移到催化剂的表面, 导致了光生载流子的有效分离. 另外, Sn^{4+} 离子掺杂能级的存在使表面光生电子转移到氧空位能级的几率减小, 而且 Sn^{4+} 离子的掺杂使样品表面态能级增加, 有效地阻止了表面的光生电子通过氧空位能级或表面态能级与价带光生空穴复合, 其延迟时间 τ_1 和 τ_2 大于纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 的延迟时间, 意味着光生载流子的分离效率得到了有效的提高, 光生载流子参加光催化反应的几率增大; 此外, $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 的价带

到 Sn^{4+} 离子掺杂能级的跃迁, 导致了光生载流子的浓度和催化剂的吸收范围增加; 因此, $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 催化剂紫外光催化活性高于纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$.

4 结 论

采用溶胶-凝胶法制备出纯 TiO_2 和不同 Sn^{4+} 离子浓度掺杂的 $\text{TiO}_2\text{-Sn}x\%$ 催化剂. 当 Sn^{4+} 离子浓度较低时($\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$), Sn^{4+} 离子是以取代式掺杂的方式存在于 TiO_2 晶格($\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$), 其掺杂能级在导带下 0.38 eV. 当 Sn^{4+} 离子浓度较高时($\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$), Sn^{4+} 离子在 TiO_2 表面生成金红石 SnO_2 , 形成 TiO_2 和 SnO_2 复合结构($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), 其 SnO_2 导带位于 TiO_2 导带下 0.33 eV. 与纯 TiO_2 相比, 在 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ 样品中, Sn^{4+} 离子掺杂能级或表面 SnO_2 能带的存在, 有效地促进了光生载流子的分离, 阻止其复合, 而且增加了催化剂的光谱吸收范围. 另外, 与表面 SnO_2 能带相比, Sn^{4+} 离子的掺杂能级更有利于增加光生载流子的寿命, 降低了表面光生电子与价带光生空穴复合的几率, 提高光生载流子的分离效率; 因此, 催化剂的紫外光催化活性呈现出 $\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$ ($\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$) > $\text{TiO}_2\text{-Sn50\%}$ ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$) > TiO_2 的规律.

References

- (1) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37. doi: 10.1038/238037a0
- (2) Grätzel, M. *Nature* **2001**, 414, 338. doi: 10.1038/35104607
- (3) Khan, S.; Al-Shahry, M.; Ingler, W. *Science* **2002**, 297, 2243. doi: 10.1126/science.1075035
- (4) Yu, H.; Chen, S.; Quan, X.; Zhao, H.; Zhang, Y. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 3791. doi: 10.1021/es702948e
- (5) Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, K.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, 293, 269. doi: 10.1126/science.1061051
- (6) Francioso, L.; Presicce, D.; Siciliano, P.; Ficarella, A. *Sensors and Actuators B* **2007**, 123, 516. doi: 10.1016/j.snb.2006.09.037
- (7) Zhao, W.; Ma, W.; Chen, C.; Zhao, J.; Shuai, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4782. doi: 10.1021/ja0396753
- (8) Zhang, J.; Wu, Y.; Xing, M.; Leghari, S.; Sajjad, S. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 715. doi: 10.1039/b927575d
- (9) Ji, P.; Takeuchi, M.; Cuong, T.; Zhang, J.; Matsuoka, M.; Anpo, M. *Research on Chemical Intermediates* **2010**, 36, 327. doi: 10.1007/s11164-010-0142-5
- (10) Luo, D. C.; Zhang, L. L.; Long, H. J.; Chen, Y. M.; Cao, Y. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, 24, 1095. [罗大超, 张兰兰, 龙绘锦, 陈咏梅, 曹亚安. 物理化学学报, **2008**, 24, 1095.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080632
- (11) Li, K. Y.; Guo, J.; Liu, T.; Zhou, B. J.; Li, Y. *Acta Phys. -Chim.*

- Sin.* **2008**, *24*, 2096. [李葵英, 郭静, 刘通, 周冰晶, 李悦. 物理化学学报, **2008**, *24*, 2096.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20081127
- (12) Zhou, X.; Lu, J.; Li, L.; Wang, Z. *Journal of Nanomaterials* **2011**, *2011*, 432947.
- (13) Mahanty, S.; Roy, S.; Sen, S. *Journal of Crystal Growth* **2004**, *261*, 77. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2003.09.023
- (14) Gu, Q.; Long, J.; Zhou, Y.; Yuan, R.; Lin, H.; Wang, X. *Journal of Catalysis* **2012**, *289*, 88. doi: 10.1016/j.jcat.2012.01.018
- (15) Zheng, T.; Tian, Z.; Sun, J. X.; Su, B. T.; Lei, Z. Q. *Chemical Research and Application* **2012**, *24*, 1. [郑焘, 田泽, 孙佳星, 苏碧桃, 雷自强. 化学研究与应用, **2012**, *24*, 1.]
- (16) Duan, Y.; Fu, N.; Liu, Q.; Fang, Y.; Zhou, X.; Zhang, J.; Lin, Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8888. doi: 10.1021/jp212517k
- (17) Cao, Y.; He, T.; Zhao, L.; Wang, E.; Yang, W.; Cao, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18121. doi: 10.1021/jp9069288
- (18) Cao, Y.; Yang, Y.; Zhang, W.; Liu, G.; Yue, P. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 218. doi: 10.1039/b306845e
- (19) Wang, Y.; Ma, C.; Sun, X.; Li, H. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 565. doi: 10.1088/0957-4484/13/5/304
- (20) Li, J.; Zeng, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15839. doi: 10.1021/ja073521w
- (21) Xu, H.; Zhang, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11534. doi: 10.1021/jp1027965
- (22) Bullock, E.; Patthey, L.; Steinemann, S. *Surface Science* **1996**, *352*, 504. doi: 10.1016/0039-6028(95)01188-9
- (23) Li, D.; Haneda, H.; Hishita, D.; Ohashi, N. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2596. doi: 10.1021/cm049099p
- (24) Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16646. doi: 10.1021/j100045a026
- (25) Yuan, J.; Wu, Q.; Zhang, P.; Yao, J.; He, T.; Cao, Y. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 2330. doi: 10.1021/es203333k

第十三届全国均相催化学术讨论会第一轮通知

一、会议介绍

由中国化学会催化委员会均相催化专业委员会主办,中国科学院兰州化学物理研究所和苏州大学材料与化学化工学部联合承办的第十三届全国均相催化学术讨论会定于2013年9月25-27日在美丽的苏州举行。本届会议是全国均相催化和相关领域专家学者的一次聚会,将全面展示两年来我国在这些领域取得的研究成果,交流和讨论均相催化发展的新趋势和所面临的机遇与挑战,以推动我国均相催化领域的研究和相关产业向更高的目标迈进。

二、会议主办单位:均相催化专业委员会

主任:夏春谷

副主任:丁奎岭、李贤均

秘书长:孙伟

委员:包明、陈静、范青华、龚流柱、郭灿城、贺德华、胡信全、华瑞茂、江焕峰、金国新、雷爱文、李光兴、梁永民、陆维敏、施章杰、王公应、王向宇、吴鹏、吴静、徐杰、夏清华、游书力、袁友珠、周永贵

三、征文范围

1. 均相催化剂的设计、合成和表征; 2. 均相酸碱催化反应; 3. 不对称催化反应; 4. 小分子催化; 5. 生物催化与仿生催化反应; 6. 胶束和胶体催化,以及微乳催化反应; 7. 纳米催化剂的制备、表征和催化反应; 8. 光、电催化反应; 9. 生物质催化转化; 10. 均相催化剂的多相化; 11. 均相催化的工业应用; 12. 与均相催化相关的反应机理、理论和计算化学等

四、投稿要求及日期

详细论文摘要的格式要求,请登录会议网站:<http://13nchc.csp.escience.cn/dct/pag>。论文经评审录用后,发出录用通知。被录用的论文一般不再退回修改,作者在寄论文摘要时应做好一次性定稿准备,文责自负。论文录用与否,一概不退,请作者自留底稿。征文截止日期为2013年6月30日,请登陆会议网站进行在线投稿或通过Email (13nchc@licp.cas.cn)发送征文电子版。

五、会议承办单位及联系人

1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室

地址:甘肃省兰州市天水中路18号;邮编:730000

联系人:李福伟、牛建中

联系电话:+86-931-4968528;4968126;传真:+86-931-4968129;

E-mail: fuweili@licp.cas.cn; njz@licp.cas.cn

2. 苏州大学材料与化学化工学部

地址:江苏省苏州市工业园区仁爱路199号907栋;邮编:215123

联系人:王兴旺

联系电话:+86-512-65880378; Email: wangxw@suda.edu.cn