

光还原法制备 Ag/SnO₂ 及其光催化脱色性能研究

肖正华^{1,2}, 李建章^{1,2}, 曾俊^{1,2}, 胡伟^{1,2}, 贺进进^{1,2}

(1. 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:用光还原法制备了 Ag/Sn 原子比分别为 0、0.25%、0.50%、0.75%、1.00%、1.25% 和 1.50% 的 Ag/SnO₂ 光催化剂。用 XRD、紫外-可见漫反射对光催化剂进行了表征,用苯醌做自由基捕获剂对电子-空穴分离效应进行了研究。结果表明,沉积 Ag 后 SnO₂ 在可见光区的吸收增强;当 Ag 沉积量为 1.00% (Ag/Sn) 时电子-空穴分离效应和光催化活性均最高;高的电子-空穴分离效应有利于提高 SnO₂ 光催化活性。

关键词:SnO₂; Ag; 光催化; 甲基橙

中图分类号:064

文献标志码:A

引言

SnO₂ 是一种具有卓越性能的宽禁带、高激发能的半导体材料,特殊的电子结构使其具有优异的电、磁、光等效效应。纳米 SnO₂ 为禁带宽度达 3.8 eV 的宽带半导体^[1-3],但是作为光催化剂,纳米 SnO₂ 具有电子-空穴复合率较高、量子产率较低等缺陷导致光催化活性不高^[4],因而限制了其应用。在纳米粒子表面沉积贵金属是一种有效的半导体光催化剂改性方法。贵金属 Ag 沉积在半导体光催化剂表面能有效提高光生电荷与光生空穴的分离,是当前光催化剂改性研究中的一个热点^[5-8]。在光催化剂表面沉积 Ag 可以使 Ag 成为电子捕获中心,抑制电子-空穴的快速复合,有效增加电子-空穴分离效果,同时增强可见光响应^[9]。本实验采用并流沉淀法制备纳米 SnO₂,利用光还原法制备了 Ag/SnO₂ 光催化剂,考察了其光催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

SnCl₄·5H₂O、碳酸铵、氨水、苯醌、草酸铵、叔丁醇、

甲基橙和 65% 浓硝酸(均为分析纯),AgNO₃ 溶液(20 mg/mL),水为二次去离子水,30 W 医用杀菌灯(主波长为 254 nm)。

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);DX-2600 型 X-射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司);TDL-5-B 台式离心机(湖南新科科学仪器有限公司);SGY-II 型光化学反应仪(开封市宏兴科教仪器厂);微型实验室喷雾干燥机(济南奥诺能源科技有限公司);SX3-8-13X 智能箱式高温炉(上海特成机械设备有限公司)。

1.2 催化剂的制备及表征

将 SnCl₄·5H₂O 配制成一定浓度的溶液(加入适量浓硝酸),以(NH₄)₂CO₃+NH₃·H₂O(3 mol/L;3 mol/L)为沉淀剂,将 SnCl₄·5H₂O 溶液和沉淀剂溶液恒流混合,通过调节两溶液流速控制沉淀反应 pH 值为 8.0,得到白色沉淀。沉淀经抽滤、去离子水洗涤,直至滤液中无氯离子(Ag⁺检测),经喷雾干燥后得到白色前驱体。将前驱体 400 °C 煅烧 2 h 得到 SnO₂ 样品。

Ag/SnO₂ 光催化剂按光还原法制备,具体步骤为:称取 2 g SnO₂ 于 200 mL 去离子水中,加入 AgNO₃ 溶液,

收稿日期:2013-04-25

基金项目:四川省教育厅基金项目(12ZA089);自贡市科技局项目(2011G042,201110);绿色催化四川省高校重点实验室开放课题项目(LYJ1208)

作者简介:肖正华(1969-),讲师,主要从事有机化工方面的研究,(E-mail)xiaozhenghua2005@126.com

使 Ag/Sn 原子摩尔比分别为 0、0.25%、0.50%、0.75%、1.00%、1.25% 和 1.50%，磁力搅拌，医用杀菌灯光照 1 h，过滤（滤液用 Cl^- 未检测到 Ag^+ ，表明 Ag^+ 已经全部沉积到 SnO_2 表面），将固体于 100 °C 烘干。制得的光催化剂（Ag/Sn）原子摩尔比为 0、0.25%、0.50%、0.75%、1.00%、1.25% 和 1.50% 分别记为 0% Ag、0.25% Ag、0.50% Ag、0.75% Ag、1.00% Ag、1.25% Ag 和 1.50% Ag。采用丹东方圆仪器有限公司 DX-2600 型 X-射线衍射仪。辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ ， $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ ，电流 25 mA，管压 40 kV，扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ ，扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。紫外-可见漫反射在 TU-1901 紫外可见分光光度计上测定，以硫酸钡作为参考。

1.3 光催化活性实验

光催化脱色反应在 SGY-II 型光化学反应仪上进行。石英试管中加入 50 mg 光催化剂及 50 mL 浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液，接通冷凝水，开启旋转开关使石英试管旋转，打开光源进行光照（光源为 500 W 高压汞灯，主波长为 365 nm，灯置于光化学反应仪中心，光源与石英试管距离为 10 cm）。光照 1 h 后离心分离（4000 rpm）取上清液在 460 nm 处分析测定，甲基橙溶液吸光度与浓度的关系符合朗伯-比尔定律。所有数据测试 3 次取平均值。甲基橙脱色率 $\eta = (C_0 - C)/C_0 \times 100\%$ ，式中 η 为光照 1 h 后甲基橙脱色率， C_0 为起始时刻甲基橙浓度， C 为光照 1 h 后甲基橙溶液浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为 Ag/SnO₂ 光催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可以看出，所有的衍射峰均对应于 SnO₂ 的正方晶相（JCPDS No. 41-1445）。在衍射图上无其他物相存在，说明样品纯度高。在各个样品上均没检测到 Ag 的衍射峰，可能的原因是：一方面是 Ag 含量太低；另一方面是 Ag 在 SnO₂ 表面高度分散。

Ag/SnO₂ 光催化剂的紫外-可见漫反射如图 2 所示。从上到下依次为 0% Ag、0.25% Ag、0.50% Ag、0.75% Ag、1.00% Ag、1.25% Ag 和 1.50% Ag。由图 2 可以看出，光催化剂在可见光区的吸收逐渐增强，这是因为随着 Ag 沉积量的增加，催化剂颜色由白色逐渐变为灰色、黑色。

2.2 光生电荷分离效应

SnO₂ 在一定波长紫外光照射下，价带中的电子获得光子的能量跃迁至导带，形成光生电子(e^-)；价带则相

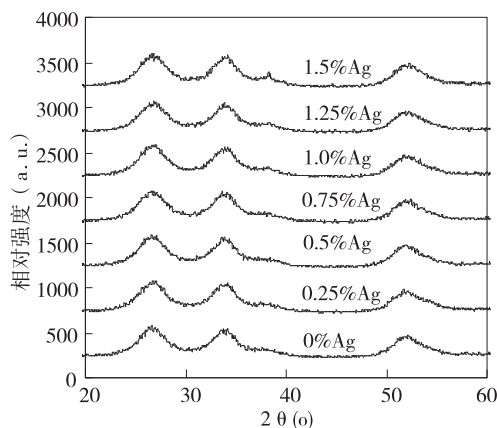


图 1 催化剂的 XRD 谱图

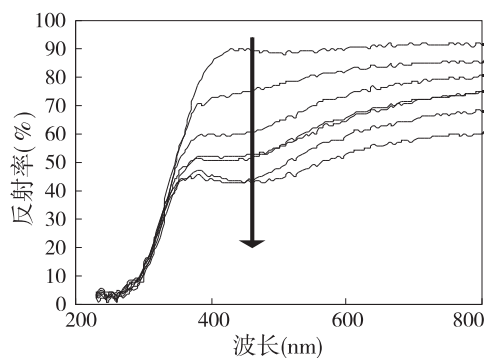


图 2 催化剂紫外-可见漫反射谱图

应地形成空穴(h^+)。光生电子(e^-)易被水中溶解的氧捕获，形成负氧离子(O_2^-)，而空穴(h^+)则可与水分子形成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)，这些自由基均可以使甲基橙脱色。

已有文献报道草酸铵(AO)可以捕获 h^+ ^[10]，叔丁醇(TBA)可以捕获 $\cdot\text{OH}$ ^[11]，苯醌(BQ)可以捕获 $\cdot\text{O}_2^-$ ^[12]。为了考察在甲基橙光催化脱色过程中起主要作用自由基的种类，向光催化脱色反应体系各添加 0.2 mmol/L 的草酸铵、叔丁醇、苯醌作为自由基捕获剂，它们对光催化脱色率的影响结果如图 3 所示。由图 3 可以看出，加入相同量的自由基捕获剂后其对甲基橙脱色率的影响是不一样的。其中，添加苯醌后甲基橙脱色率降低最明显，这表明在 SnO₂ 光催化脱色甲基橙反应体系中，起主要作用的是 $\cdot\text{O}_2^-$ ，而 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 起次要作用。

为了考察 Ag 沉积在 SnO₂ 表面对电子-空穴分离效应的影响，向各反应体系中加入 0.20 mmol/L 苯醌，不同催化剂催化甲基橙的脱色率见表 1。由表 1 可以看出，加入相同量的苯醌后，甲基橙的脱色率不同，但是 1.00% Ag 对甲基橙的脱色仍然保持了相对较高的活性，

这表明 1.00% Ag 样品具有最高的电子-空穴分离效应;随着 Ag 沉积量的增加,电子-空穴分离效率逐渐降低。由此可见,适量 Ag 沉积在 SnO₂ 表面可以有效的抑制电子-空穴的复合,提高光催化活性。过多的 SnO₂ 反而会成为电子-空穴的复合中心,不利于电子-空穴的有效分离。

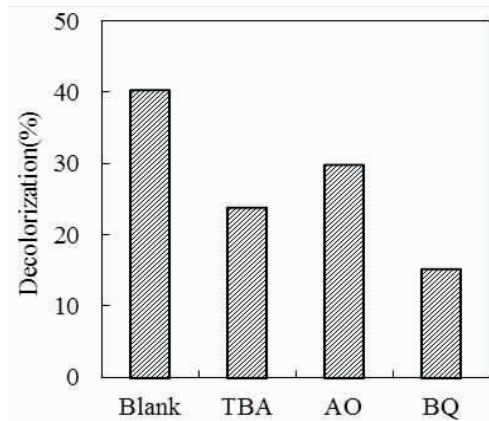


图 3 不同捕获剂对甲基橙光催化脱色率的影响

表 1 苯醌对甲基橙脱色率的影响

催化剂 (% Ag)	A - 脱色率 (%)	B - 脱色率 (%)
0	16.4	2.1
0.25	21.0	4.3
0.50	29.8	7.6
0.75	35.5	10.8
1.00	52.8	15.6
1.25	40.4	12.3
1.50	28.3	6.5

A: 未添加苯醌, B: 添加苯醌。

2.3 光催化脱色性能

Ag/SnO₂ 光催化剂对甲基橙的脱色率见表 1, 从表 1 可以看出, Ag 沉积量为 1.00% (Ag/Sn) 时光催化活性最好, 且在实验范围内沉积了 Ag 的光催化剂活性均高于 SnO₂。影响光催化活性的因素包括催化剂的比表面、晶粒大小、表面状态、对光的响应和光生载流子的分离效应等。本文的研究结果表明, 当 Ag 沉积量为 1% (Ag/Sn) 时光催化活性最好, 这与其具有相对较高的电子-空穴分离效应是分不开的。

3 结论

本文利用光还原法制备 Ag/SnO₂ 光催化剂, 以甲基橙为模拟有机污染物对催化剂的光催化脱色性能进行了考察。实验结果表明:

(1) 在实验范围内沉积 Ag 可以抑制光生载流子的快速复合, 当 Ag 沉积量为 1.00% (Ag/Sn) 时电子-空穴分离效应最高。

(2) XRD 图谱上没有观察到 Ag 的峰, 说明在 SnO₂ 表面沉积 Ag 后催化剂晶型尚未受到影响。

(3) 沉积 Ag 后光催化剂在可见光区吸收增强。

(4) 对甲基橙的脱色实验结果显示 Ag 沉积量为 1.00% (Ag/Sn) 时, 具有最好的光催化活性, 对甲基橙的脱色率是 SnO₂ 对甲基橙的脱色率的 3.2 倍。

参考文献:

- [1] Zhang L, Liu J, Tang C, et al. Palygorskite and SnO₂-TiO₂ for the photodegradation of phenol [J]. Appl. Clay. Sci., 2011, 51(1-2):68-73.
- [2] Wang Q, Lin B, Xu B, et al. Preparation and photocatalytic properties of mesoporous SnO₂-hexaniobate layered nanocomposite [J]. Microporous Mesoporous Material, 2010, 130(1-3):344-351.
- [3] Cheng-Fang Lin, C. H. Wu, and S. N. Om. Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1-3):1033-1039.
- [4] Zhang H L, Hu C G. Effective solar absorption and radial microchannels of SnO₂ hierarchical structure for high photocatalytic activity [J]. Catal. Commun., 2011, 14(1): 32-36.
- [5] 庞旭, 马正青, 左列. Sn 掺杂二氧化锰超级电容器电极材料 [J]. 物理化学学报, 2009, 25(12):2433-2437.
- [6] Ren C, Yang B, Wu M, et al. Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1-3):123-129.
- [7] 孙明, 余林, 郝志峰, 等. SnO₂ 纳米粒子的制备与表征 [J]. 无机化学学报, 2005, 21(6):925-928.
- [8] Anandan S, Lee G, Chen P, et al. Removal of orange II dye in water by visible light assisted photocatalytic ozonation using Bi₂O₃ and Au/Bi₂O₃ nanorods [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49(20):9729-9737.
- [9] Colón G, Hidalgo M C, ANavíJ O, et al. Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2008, 83(1-2):30-38.
- [10] Meng S G, Li D Z, Sun M, et al. Sonochemical synthesis, characterization and photocatalytic properties of a novel cube-shaped CaSn(OH)₆ [J]. Catal. Commun., 2011, 12(11):972-975.

(下转第 34 页)