

SnO₂-Si 光电极制备及其降解污染物性能

马瑞芬, 于洪涛*, 吴 帅, 陈 硕

(大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 通过化学气相沉积法,在清洁的 n 型 Si 表面制备 SnO₂ 薄膜作为保护层,得到 SnO₂-Si 光电极.采用 TEM、SEM、XRD、XPS、DRS 等对其进行表征,研究了其在模拟太阳光下光催化降解苯酚的性能.在不同沉积温度下得到的样品中,400 ℃ 沉积得到的样品结晶度相对较高. SnO₂ 层厚度为 230 nm 时 SnO₂-Si 光电极光电流响应最强,且分解水起始电位较正,用于降解污染物时可避免分解水副反应的发生.在中性、酸性、碱性电解质溶液中,其循环伏安曲线衰减均不明显,证明 SnO₂-Si 光电极具有稳定的光电化学性能.在可见光光电催化条件下,偏压为 1.8 V 时,其苯酚的去除率达到 100%,TOC 去除率达到 21%.

关键词: 光电催化; SnO₂; Si; 保护层

中图分类号: X703.5

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201901003

0 引 言

大量研究表明,光催化剂受光激发产生的空穴和电子可以迁移到催化剂表面,和水中的有机污染物接触,将难降解有机物转化为 CO₂ 或可生物降解的有机物,同时光电极对太阳能高效的吸收和转化可以减少电能的消耗^[1],因此光电催化技术是一种绿色有效的处理难生物降解有机污染物的方法.

硅的禁带宽度仅为 1.12 eV,可以被波长 1 100 nm 以下的光激发^[2],对可见光、紫外光甚至红外光都有良好的吸收,与太阳光谱的能量分布很好地吻合.此外,硅在地壳中的含量为 29.4%,仅次于氧元素,是极具潜力的光电极材料^[3].但是硅在水溶液和潮湿空气中容易被氧化成绝缘的 SiO₂,阻止光电子和空穴与溶液中有机物的接触.在硅材料表面覆盖稳定的保护层材料可以有效地防止硅材料的氧化^[4],例如 TiO₂/Si 纳米线降解苯酚^[5]、ZnO/Si 分层纳米线阵列降解亚甲基蓝^[6]、大孔 Si/石墨烯降解四氯联苯^[7]等.这些复合材料虽然解决了稳定性的问题,但大多

具有较低的分解水产氧过电势.当给催化剂施加一定的偏压时,分解水副反应就很容易发生,造成电能的浪费.因此寻找具有较高的分解水过电势及较高的化学稳定性的保护层材料是十分有必要的.

在光电化学降解有机污染物的过程中,阳极表面发生的是有机物的降解反应,但也同时存在着水分解析氧竞争反应.阳极材料的析氧电位越高, O₂ 越难析出,就更有利于有机物在阳极表面直接被氧化降解. SnO₂ 在电极反应中具有较高的析氧过电位,在 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解质溶液中的产氧过电势高达 1.9 V^[8],而且 SnO₂ 具有稳定性好、使用寿命长、制作成本低等优点^[9-10],常被用于制作气敏元件以及锂离子电池负极材料.因此,以 SnO₂ 作为 Si 基底的保护层材料,实现稳定以及高选择性地降解污染物.本文采用化学气相沉积法,以 SnCl₂ 作为前驱体,通过控制不同前驱体的量以及沉积温度得到一系列 SnO₂-Si 光电极样品.采用 TEM、SEM、XRD、XPS、DRS 等对其进行表征,并研究其在模拟太阳光下光催化降解苯酚的性能.

收稿日期: 2018-03-19; 修回日期: 2018-11-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21377020).

作者简介: 马瑞芬(1992-),女,硕士生, E-mail: mrf0302@mail.dlut.edu.cn; 于洪涛*(1977-),男,博士,副教授, E-mail: yuhongtao@dlut.edu.cn; 吴 帅(1992-),男,博士生, E-mail: wuwenshuai@mail.dlut.edu.cn; 陈 硕(1974-),女,博士,副教授, E-mail: shuochen@dlut.edu.cn.

1 实验部分

1.1 Si 基底的清洗

首先,将 Si 片切割成 $3\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的长方形小片,清洗步骤如下:①将 Si 片依次置于丙酮、无水乙醇和高纯水中各超声清洗 5 min,去除 Si 片表面的有机物;②将处理过的 Si 片置于 H_2SO_4 与 H_2O_2 混合溶液(体积比为 3:1)中浸泡 30 min,去除 Si 片表面的沾污物质;③用高纯水反复冲洗 Si 片之后,置于 5% 稀 HF 溶液中浸泡 1 min,去除 Si 片表面的自然氧化层.然后用 N_2 吹干,备用.

1.2 SnO_2 薄膜的制备

通过化学气相沉积法,以无水 SnCl_2 作为前驱体,以空气(0.6 L/min)为载气,在清洁的 Si 片表面制备 SnO_2 薄膜作为保护层,得到 SnO_2 -Si 光电极.具体步骤如下:①调整化学气相沉积的温度,分别在 350 、 400 、 450 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下沉积 30 min,通过 XRD 分析确定最合适的温度;②调整化学气相沉积前驱体无水 SnCl_2 的量,当无水 SnCl_2 分别为 0.03 、 0.05 、 0.10 、 0.15 g 时,沉积得到

SnO_2 -Si 光电极,通过光电化学测试,在模拟太阳光条件下,电解质溶液为 $0.1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$,分别测试循环伏安曲线及光电流,确定最合适的前驱体的量.同样以化学气相沉积法在相同的 Si 基底上沉积得到锐钛矿 TiO_2 薄膜,前驱体为四异丙醇钛,以 1.8 mL/h 的速率注入, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下沉积 1 min 得到 TiO_2 -Si 光电极,作为对样品.

2 结果与讨论

2.1 SnO_2 -Si 光电极的形貌和结构

利用 SEM(如图 1(a)~(e)所示)对 SnO_2 -Si 光电极的形貌进行表征,从表面和侧面形貌来看, SnO_2 薄膜致密而均匀,呈颗粒状,没有杂质,几乎完全将 Si 基底包覆住,同时当前驱体投加量分别为 0.03 、 0.05 、 0.10 、 0.15 g 时,薄膜厚度分别为 166 、 200 、 230 、 511 nm ,可以阻碍水溶液的渗透,从而避免了 Si 电极与水溶液的直接接触. TEM(图 1(f))显示晶格条纹较清晰,且晶格条纹间距 $d=0.34\text{ nm}$,对应四方晶 SnO_2 的 110 晶面.结果表明, SnO_2 薄膜成功包覆在了 Si 电极表面.

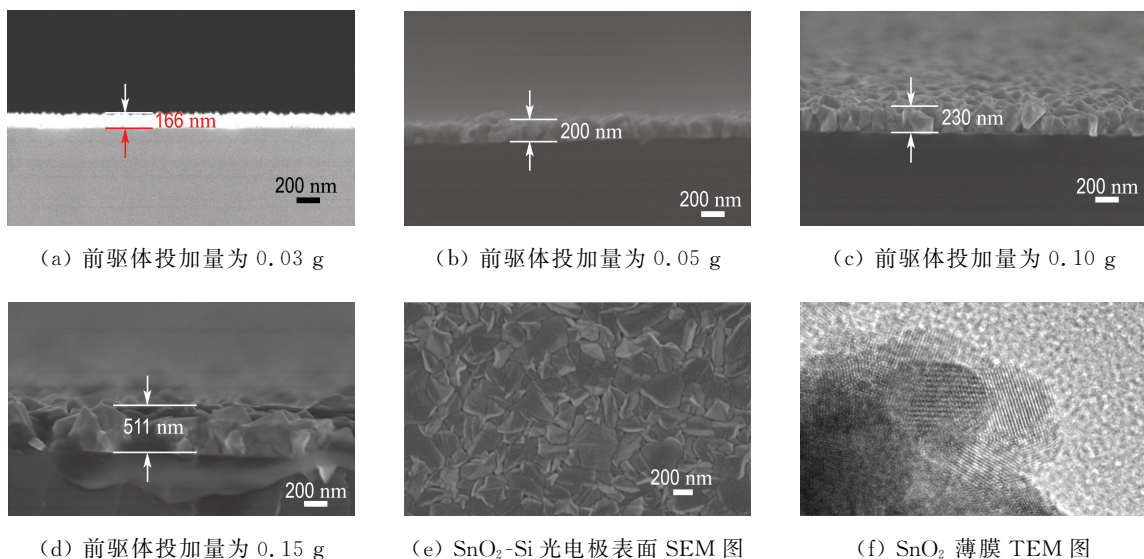


图 1 SnO_2 -Si 光电极的形貌

Fig. 1 Morphologies of SnO_2 -Si photoelectrode

采用 XRD 对样品的晶体结构进行分析,以 $\text{CuK}\alpha$ 辐射照射.图 2 为不同沉积温度得到的 SnO_2 样品的 XRD 图.从图中可以看出,样品对应四方晶 SnO_2 (JCPDS:46-1088) 的晶体结构,其

中衍射角 2θ 为 26.7° 、 33.7° 、 37.8° 、 51.8° 、 61.8° 和 65.7° 处的衍射峰分别对应四方晶相(110)、(101)、(200)、(211)、(310)、(301)晶面^[11].不同温度条件下得到的样品结晶度不同,观察主峰

(200)的峰强变化以及前 3 个峰的峰高比,对比标准卡片发现 400 ℃时得到的样品结晶度相对最高.

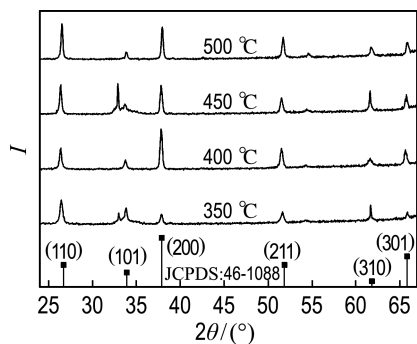


图 2 改变沉积温度得到的 SnO₂ 样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD diagram of SnO₂ samples obtained from different deposition temperatures

为了考察 SnO₂ 样品的化学组成和表面化学态,采用 XPS 对样品中 Sn 的化学价态进行表征,全谱图(图 3(a))主要由 Sn_{3d}、O_{1s} 和 C_{1s} 构成,C_{1s} 的结合能 285.0 eV 被用于能量的标定.Sn_{3d} 的谱图如图 3(b)所示,图中出现在 487.1 和 495.3 eV 的峰分别对应于元素 Sn 的 3d^{5/2} 和 3d^{3/2} 自旋轨道峰,两个峰之间相差 8.2 eV,这表明 SnO₂ 样品中

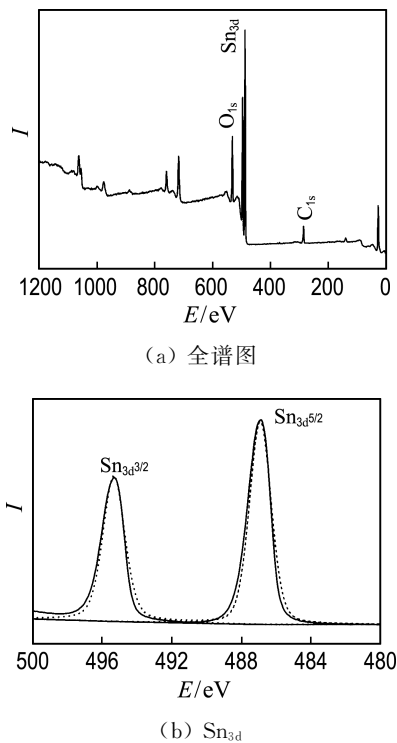


图 3 SnO₂ 样品的 XPS 图

Fig. 3 XPS diagram of SnO₂ sample

的 Sn 为 Sn⁴⁺[12-13].

2.2 SnO₂-Si 光电极的光吸收性能表征

图 4 比较了几种样品的紫外-可见漫反射光谱图.从图中可以看出 Si 基底由于较窄的禁带宽度,在全波谱中都有一定的光吸收,尤其是可见光部分,但是由于 Si 基底较光洁的表面使其具有较强的反光性,以至于吸光性能下降.而沉积在玻璃上的 SnO₂ 因为其自身的禁带宽度高达 3.6 eV^[14],所以只在紫外区有较强吸收,可见光区域的吸收并不强烈.当把 SnO₂ 沉积在 Si 基底上构成 SnO₂-Si 光电极,光吸收性能在全波长范围内都出现大幅度增强.这一方面是因为 SnO₂ 薄膜具有较高的透光性,不阻碍 Si 基底的光吸收,另一方面是因为 SnO₂ 薄膜的颗粒状表面大大减少了光的反射,因此电极在全波长范围内都表现出增强的光吸收性能.

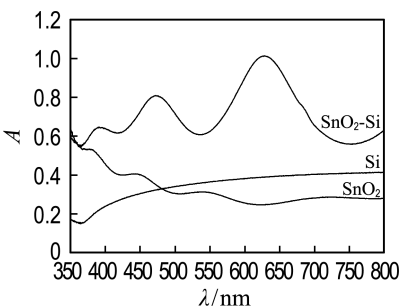


图 4 Si 基底、SnO₂ 以及 SnO₂-Si 样品的 DRS 图

Fig. 4 The DRS diagram of Si base, SnO₂ and SnO₂-Si samples

2.3 SnO₂ 薄膜厚度和结晶度优化及稳定性测试

通过改变前驱体无水 SnCl₂ 的量,可以实现 SnO₂ 薄膜厚度的调控.实验中分别沉积得到 166、200、230、511 nm 厚度的 SnO₂-Si 光电极样品.若 SnO₂ 薄膜过薄,将不能起到很好的保护作用,容易使溶液中的水透过薄膜将 Si 基底氧化.相反,若 SnO₂ 薄膜过厚,会阻碍光生载流子向溶液中的传输,从而使光电流降低.为了考察这些样品的光电化学性能,对其进行循环伏安测试.光电化学测试在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中进行,利用氙灯作为模拟太阳光,光强为 100 mW/cm².

由图 5(a)可以看出,当 SnO₂ 薄膜厚度为 230 nm 时,SnO₂-Si 光电极光电流响应最强.由图 5(b)可以看出,没有包覆 SnO₂ 薄膜的 Si 基底相

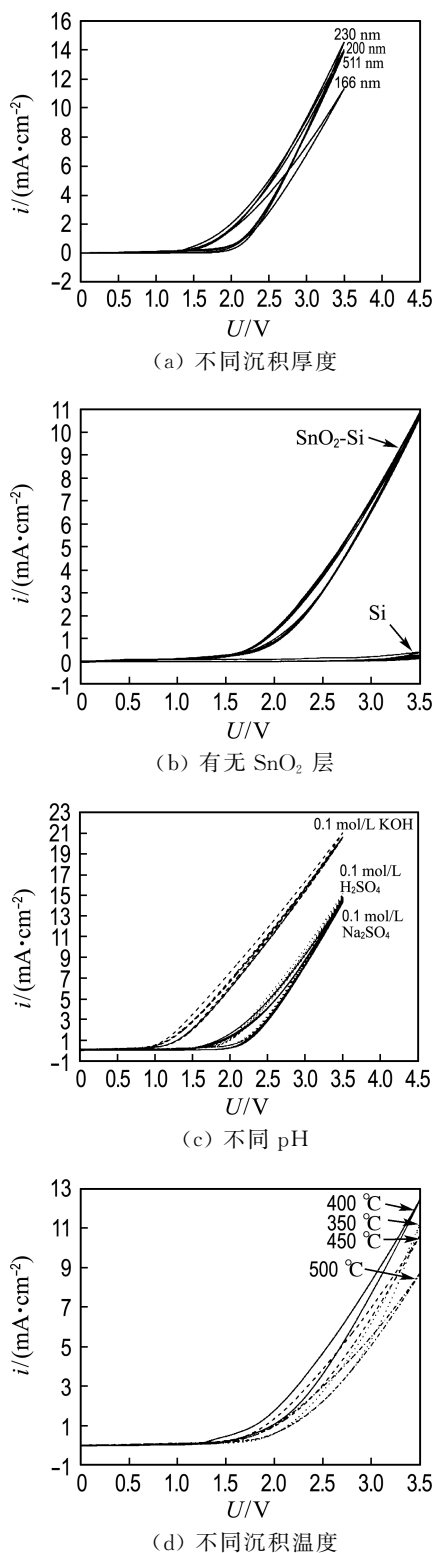


图 5 各种条件变化对 SnO_2 -Si 光电极循环伏安特性的影响

Fig. 5 Effects of testing condition on cyclic voltammetry behavior of SnO_2 -Si photoelectrode

比 SnO_2 -Si 光电极, 由于与水接触后迅速生成氧化层, 光电流很小且迅速衰减. 图 5(c) 中循环伏

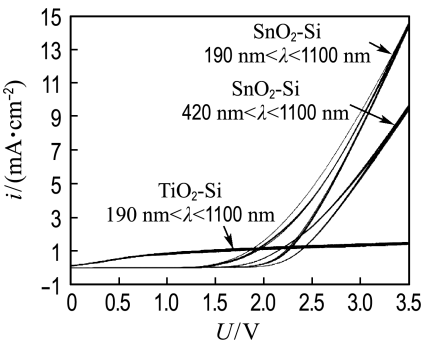
安曲线稳定无衰减, 证明 SnO_2 -Si 光电极在中性、酸性、碱性电解质溶液中都具有稳定的光电化学性能. 另外, 为了考察结晶度对 SnO_2 -Si 光电极光电化学性能的影响, 测试了不同沉积温度的 SnO_2 -Si 光电极的循环伏安曲线(图 5(d)), 从图中可以看出, 沉积温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 得到的 SnO_2 -Si 光电极的光电流最大, 结合 XRD 测试结果, 说明较高的结晶度有利于提高材料的光电化学性能.

2.4 SnO_2 -Si 光电极的光催化性能

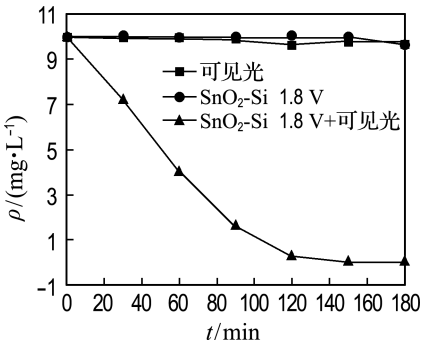
由于太阳光中大部分为可见光, 利用可见光进行光催化对于本研究来说更加有价值, 如图 6(a) 所示, SnO_2 -Si 光电极在可见光条件下依然具有较强的光电流密度和较正的析氧过电位, 而用 TiO_2 作为保护层的 TiO_2 -Si 光电极不仅具有较弱的光电流响应, 且析氧过电位较负, 在降解水中有机物的过程中容易发生分解水副反应.

光催化降解实验在 50 mL 的石英反应器中进行, 反应采用三电极系统, SnO_2 -Si 光电极为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极. 工作电极面积为 1 cm^2 , 反应液体积为 20 mL , 苯酚初始浓度为 10 mg/L , 电解液为 $0.1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液. 利用氙灯照射, 可见光采用 422 nm 的滤波片过滤入射光后获得, 可见光光强为 94.5 mW/cm^2 . 如图 6(b) 所示, 在可见光光催化条件下, 偏压为 1.8 V 时, 经过 3 h 反应, 苯酚的去除率达到 100% , TOC 去除率达到 21% (图 6(c)), 证明 SnO_2 -Si 光电极对苯酚具有可观的矿化能力. 在相同的条件下进行了重复降解实验, 重复降解苯酚 5 次, 起初降解速率稍有下降, 但后期维持稳定, 证明 SnO_2 -Si 光电极具有很好的稳定性(图 6(d)).

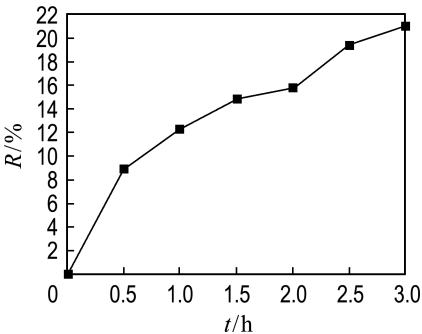
由于 SnO_2 薄膜具有较好的透光性, 可以使光透过薄膜将 Si 基底激发, 如图 7 所示, Si 被激发产生光生电子和空穴, 在外加正电压的作用下做定向迁移, 电子通过外部电路到达对电极, 空穴通过 SnO_2 薄膜迁移至 SnO_2 表面, 与 SnO_2 表面吸附的 OH 或 H_2O 分子结合产生高活性的羟基自由基, 这些高活性自由基攻击处于 SnO_2 表面附近的有机污染物, 最终使其分解为 CO_2 、 H_2O 和无机酸根离子^[15]. 然而由图 6(a) 可以看出, 在 1.8 V 的偏压条件下, 光电流还很小, 证明此时水的光解反应十分微弱, 这是因为 SnO_2 在电极反



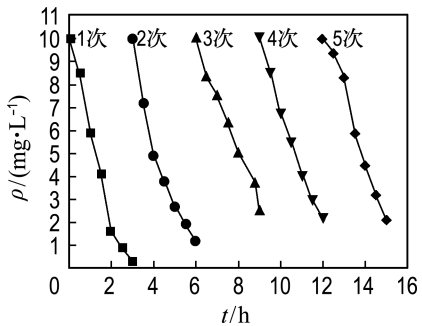
(a) 不同波长光源的光响应



(b) 苯酚浓度变化



(c) TOC 去除率



(d) SnO₂-Si 光电极的重复性

图 6 SnO₂-Si 光电极降解苯酚的性能

Fig. 6 Performance of SnO₂-Si photoelectrode in degradation of phenol

应过程中具有较高的析氧过电位,因此 SnO₂-Si 光电极在降解苯酚的过程中,能够有效抑制分解水副反应的发生,从而提高光催化降解污染物过

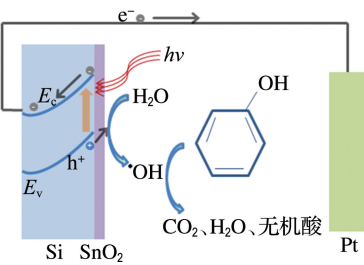


图 7 载流子迁移及可见光降解苯酚示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the charge carrier transfer and phenol degradation under visible light

程中光生空穴的利用率.

3 结 论

(1)采用化学气相沉积法成功制备出 SnO₂-Si 光电极,SnO₂ 具有较高的化学稳定性,可以有效防止 Si 在各种溶液中的钝化.

(2)沉积温度为 400 ℃ 得到的样品结晶度相对最高,薄膜厚度为 230 nm 的 SnO₂-Si 光电极光电流响应最强.

(3)由于 SnO₂ 透光度较高,SnO₂-Si 光电极在可见光条件下仍然具有较好的光响应,可在偏压 1.8 V 的条件下,使苯酚的去除率达到 100%,TOC 去除率达到 21%.

综上所述,利用 SnO₂ 薄膜较正的分解水起始电位、较高的透光度以及较好的导电性等优点,不仅可以使 Si 基底足够稳定,促进光生载流子的迁移,还能够有效地减少光解水副反应的发生,提高光能的利用率.

参考文献:

[1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W Y, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. **Chemical Reviews**, 1995, **95**(1):69-96.

[2] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting [J]. **Chemical Society Reviews**, 2009, **38**(1):253-278.

[3] YU Hongtao, LI Xinyong, QUAN Xie, *et al.* Effective utilization of visible light (including λ > 600 nm) in phenol degradation with p-silicon nanowire / TiO₂ core / shell heterojunction array cathode [J]. **Environmental Science Technology**, 2009, **43**(20):7849-7855.

[4] YU Hongtao, CHEN Shuo, FAN Xinfei, *et al.* A structured macroporous silicon / graphene

- heterojunction for efficient photoconversion [J]. **Angewandte Chemie-International Edition**, 2010, **49**(30):5106-5109.
- [5] YU Hongtao, CHEN Shuo, QUAN Xie, *et al.* Silicon nanowire / TiO_2 heterojunction arrays for effective photoelectrocatalysis under simulated solar light irradiation [J]. **Applied Catalysis B-Environmental**, 2009, **90**(1):242-248.
- [6] LI Dingguo, YAN Xiaolan, LIN Chunhua, *et al.* Synthesis of ZnO/Si hierarchical nanowire arrays for photocatalyst application [J]. **Nanoscale Research Letters**, 2017, **12**(1):10-21.
- [7] SU Jingyang, YU Hongtao, CHEN Shuo, *et al.* Visible-light-driven photocatalytic and photoelectrocatalytic debromination of BDE-47 on a macroporous silicon / graphene heterostructure [J]. **Separation and Purification Technology**, 2012, **96**:154-160.
- [8] 赵国华, 胡惠康, 李 檀, 等. 氧化物修饰电极降解有机污染物的电催化特性[J]. 中国环境科学, 2003, **23**(4):385-389.
- ZHAO Guohua, HU Huikang, LI Ying, *et al.* Eletrocatalytic character of oxide modified electrodes in degradation of organic pollutant [J]. **China Environmental Science**, 2003, **23**(4):385-389. (in Chinese)
- [9] ZHANG Feng, QI Limin. Recent progress in self-supported metal oxide nanoarray electrodes for advanced lithium-ion batteries [J]. **Advanced Science**, 2016, **3**(9):1600049.
- [10] ZHAO Yalei, ZHANG Wenlong, YANG Bin, *et al.* Gas-sensing enhancement methods for hydrothermal synthesized SnO_2 -based sensors [J]. **Nanotechnology**, 2017, **28**(45):452002.
- [11] JEONG J, CHOI S-P, CHANG C, *et al.* Photoluminescence properties of SnO_2 thin films grown by thermal CVD [J]. **Solid State Communications**, 2003, **127**(9/10):595-597.
- [12] ASHOK A, VIJAYARAGHAVAN S N, UNNI G E, *et al.* On the physics of dispersive electron transport characteristics in SnO_2 nanoparticle-based dye sensitized solar cells [J]. **Nanotechnology**, 2018, **29**(17):175401.
- [13] BABU B, CHO M, BYON C, *et al.* Sunlight-driven photocatalytic activity of SnO_2 QDs- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanolayers [J]. **Materials Letters**, 2018, **212**:327-331.
- [14] CHANG Y C, LIN J C, CHEN S Y, *et al.* Complex SnO_2 nanoparticles and nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. **Materials Research Bulletin**, 2018, **100**:429-433.
- [15] 袁 梦, 万 霞, 铁绍龙. 纳米 NiO 光催化剂性质对降解亚甲基蓝染料的影响 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2013, **45**(1):62-67.
- YUAN Meng, WAN Xia, TIE Shaolong. Effects of catalyst characters on the photocatalytic activities of NiO nanoparticles in the degradation of methylene blue [J]. **Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)**, 2013, **45**(1):62-67. (in Chinese)

Fabrication of SnO_2 -Si photoelectrode and its performance in degradation of pollutants

MA Ruifen, YU Hongtao*, WU Shuai, CHEN Shuo

(School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: SnO_2 -Si photoelectrode is fabricated by depositing SnO_2 film as a protection layer on clean surface of n-Si via chemical vapour deposition. Its properties are characterized by TEM, SEM, XRD, XPS and DRS, and its performance in photocatalytic degradation of phenol is also studied under simulated sunlight. Among samples fabricated under various deposition temperature, one deposited under $400\text{ }^\circ\text{C}$ shows the best crystalline. The highest photocurrent response and the most positive onset potential for water splitting are obtained when SnO_2 layer is 230 nm. Those are advantageous for inhibiting water splitting in degradation of pollutants. The cyclic voltammetry curves tested in neutral, acidic and basic electrolyte keep stable, which indicates the good photoelectrochemical properties of SnO_2 -Si photoelectrode. Under the photoelectrocatalysis of visible light and 1.8 V bias potential, the removal efficiencies of phenol and TOC are respectively 100% and 21%.

Key words: photoelectrocatalysis; SnO_2 ; Si; protection layer