

# SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 核-壳纳米线的制备及其光催化性能

赵盼, 马大衍

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 通过固-液-气 (VLS) 生长机制, 利用化学气相沉积法 (CVD) 制备 SnO<sub>2</sub> 纳米线。利用原子层沉积 (ALD) 以钛酸四异丙酯为前驱体在 SnO<sub>2</sub> 纳米线表面沉积不同厚度的 TiO<sub>2</sub> 壳层, 形成 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 核-壳纳米线结构。通过中间 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 插层, 分别制备出金红石和锐钛矿 2 种不同晶型的 TiO<sub>2</sub>, 从而制备出 2 种不同复合结构的 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 核-壳纳米线。实验研究该复合结构中 TiO<sub>2</sub> 的厚度与晶型对紫外光下光催化降解甲基橙溶液活性的影响。

**关键词:** SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>; 核-壳纳米线; 光催化降解

中图分类号: TN386.1; TN304; O484

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3538-06

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup>首次报道了利用 TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂分解水制备 H<sub>2</sub>, 发现了半导体的“本多-藤岛效应”, 从此半导体在光催化领域的研究越来越热<sup>[2]</sup>。TiO<sub>2</sub> 作为一种典型的金属氧化物半导体材料, 具有光催化性质优异、化学性质稳定、安全无毒、成本低等诸多优点。但由于 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度较大, 导致其光响应区域位于较窄的紫外光区, 且光生载流子与空穴容易复合, 从而抑制了二氧化钛的光催化活性<sup>[3,4]</sup>。研究表明, 提高 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的关键是减少光生电子与空穴的复合几率<sup>[5]</sup>, 常用的改性方法包括 TiO<sub>2</sub> 表面贵金属沉积<sup>[6]</sup>和金属离子掺杂<sup>[7]</sup>等。研究表明, 能带符合二型匹配关系的半导体复合有利于抑制光生电子-空穴对的复合<sup>[8,9]</sup>。

本实验基于半导体能带的二型匹配关系, 制备 TiO<sub>2</sub> 与 SnO<sub>2</sub> 的复合核-壳纳米线结构并研究其光催化降解性能<sup>[10,11]</sup>, 同时一维纳米线结构由于其比表面积较大, 有利于提高光催化性能。TiO<sub>2</sub> 作为催化剂常用的晶体结构主要有锐钛矿和金红石 2 个晶型, 本实验主要探究 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 的复合机理以及 TiO<sub>2</sub> 的不同晶型、不同包覆厚度对核-壳纳米线材料的光催化性能影响。

## 1 实验

利用化学气相沉积法制备 SnO<sub>2</sub> 纳米线, 将 3 g 锡粉 (99.9999%) 放入坩埚舟, 置于加热炉中心。抽至本底真空度为 0.1 Pa; 通入保护气体 Ar, 气流量为 200 mL/min, 升温至 800 °C 时, 通入反应气体 O<sub>2</sub>, 气流量为 5 mL/min, 在 800 °C 下保温 30 min; 之后停止通

入 O<sub>2</sub>, 在气体 Ar 保护下随炉冷却。

实验利用自组装 ALD 设备在 SnO<sub>2</sub> 纳米线表面沉积 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 形成 TiO<sub>2</sub> 包覆 SnO<sub>2</sub> 的核-壳纳米线结构。SnO<sub>2</sub>、金红石型 TiO<sub>2</sub> 和锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 都是正方结构, 它们的晶格常数分别为: SnO<sub>2</sub>  $a=b=0.4737$  nm,  $c=0.3186$  nm; 金红石型 TiO<sub>2</sub>  $a=b=0.4593$  nm,  $c=0.2959$  nm; 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>  $a=b=0.3784$  nm,  $c=0.9519$  nm。可以看出, SnO<sub>2</sub> 的晶格常数与金红石晶型的 TiO<sub>2</sub> 较接近, SnO<sub>2</sub> 纳米线本身是金红石结构, 由于 ALD 的外延生长特性<sup>[12]</sup>, 直接在 SnO<sub>2</sub> 表面沉积生成的是金红石型 TiO<sub>2</sub>。由于锐钛矿晶型的 TiO<sub>2</sub> 光催化效果显著优于金红石晶型<sup>[13]</sup>, 因此本实验通过插入 2 个原子层的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 打破 ALD 的外延生长特性, 使其在该温度下沉积成锐钛矿晶型的 TiO<sub>2</sub>, 本实验在 SnO<sub>2</sub> 表面沉积了不同晶型和不同厚度的 TiO<sub>2</sub>, 其工艺参数如表 1 所示。

利用岛津 7000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析了 SnO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的结构; 利用 JSM-6700F 型扫描电子显

表 1 核-壳纳米线的工艺参数

Table 1 Deposition conditions of nanowires

Sample No.	Structure	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cycle	TiO <sub>2</sub> /cycle
1	SnO <sub>2</sub>	-	-
2	SnO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	-	400
3	SnO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	-	600
4	SnO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	-	800
5	SnO <sub>2</sub> @Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @TiO <sub>2</sub>	2	400
6	SnO <sub>2</sub> @Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @TiO <sub>2</sub>	2	600
7	SnO <sub>2</sub> @Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @TiO <sub>2</sub>	2	800

收稿日期: 2016-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51171145, 51371136); 陕西省自然科学基金 (2015JM5244)

作者简介: 赵盼, 女, 1992 年生, 硕士生, 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049, E-mail: zypcs1992@163.com

显微镜 (SEM) 观察了核-壳纳米线的表面形貌; 利用 JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察纳米线的微观结构。

配制甲基橙溶液 (10 mg L<sup>-1</sup>), 在紫外光照射下分别对纯 SnO<sub>2</sub>、纯 TiO<sub>2</sub>、不同厚度的 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 和不同厚度的 SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 核壳纳米线进行光催化降解甲基橙有机溶液实验。取 40 mL 甲基橙溶液放入烧杯中, 将样品裁成 2 cm×2 cm 方块放入溶液中, 在室温下, 置于暗箱中暗反应 1 h 后再进行光照实验。每间隔 30 min 取样, 用紫外-可见分光光度计在 λ=465 nm 处测量光照反应前后吸光度的变化, 根据郎伯比尔定律, 吸光度与浓度成正比, 利用式(1)计算甲基橙的降解率。

$$P = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, P 为甲基橙的降解率, A<sub>0</sub> 为甲基橙的初始浓度, A<sub>t</sub> 为光照时间 t 时甲基橙的溶液浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 SnO<sub>2</sub> 纳米线的表征

图 1 为 SnO<sub>2</sub> 纳米线的 SEM 照片。可以看出 SnO<sub>2</sub> 呈杂乱无序的线状分布, 直径较均匀, 表面光滑。SnO<sub>2</sub> 纳米线的直径在 20~100 nm 之间, 表面光滑, 沉积厚度约为 60 μm。

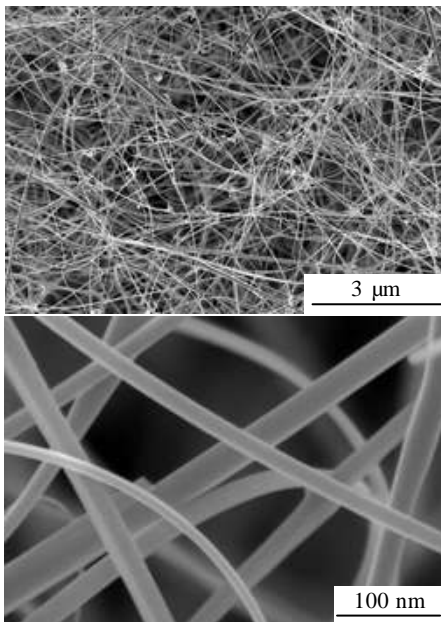


图 1 SnO<sub>2</sub> 纳米线的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of SnO<sub>2</sub> nanowires under different magnifications

为了探究 SnO<sub>2</sub> 纳米线的晶体结构, 对其进行了 X-ray 衍射如图 2 所示。XRD 图谱在衍射角为 26°、34°、38°、52°和 55°处的特征峰分别与 SnO<sub>2</sub> 四方金红石晶型的 (110)、(101)、(200)、(211) 和 (002) 晶面相符, 且峰形尖锐, 结晶性良好。由此可知, SnO<sub>2</sub> 纳米线为金红石晶型结构。

为了进一步研究 SnO<sub>2</sub> 的晶体结构, SnO<sub>2</sub> 的高分辨透射电镜照片如图 3 所示。可以看到 SnO<sub>2</sub> 明显表现为纳米线结构形貌, 直径约为 40 nm, SnO<sub>2</sub> 晶面间距为 d=0.26 nm, 与金红石 SnO<sub>2</sub> 的 (101) 晶面间距 d=0.264 nm 相符, 而且 HRTEM 下 SnO<sub>2</sub> 晶面分布很规律, SnO<sub>2</sub> 是一种 (101) 晶向择优生长的单晶纳米

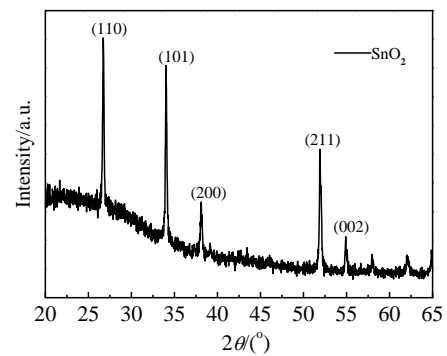


图 2 SnO<sub>2</sub> 纳米线的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of SnO<sub>2</sub> nanowires

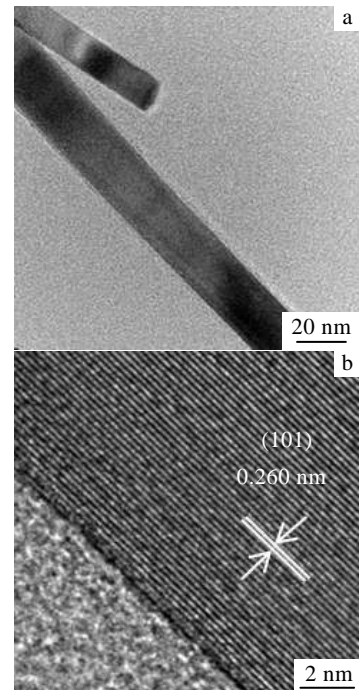


图 3 SnO<sub>2</sub> 的 HRTEM 照片

Fig.3 TEM (a) and HRTEM (b) images of SnO<sub>2</sub> nanowires

线结构,说明在金催化剂的作用下,通过 VLS 生长机制<sup>[14]</sup>制备出了单一取向的 SnO<sub>2</sub> 纳米线。

### 2.2 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 核-壳纳米线的表征

利用 ALD 在 SnO<sub>2</sub> 纳米线表面沉积不同厚度的 TiO<sub>2</sub> 薄膜,并通过插层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改变 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构,从而制备出 2 种不同 TiO<sub>2</sub> 晶型的复合结构。SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 的 SEM 照片如图 4 所示。

从扫描图中看出复合不同厚度的 TiO<sub>2</sub> 壳层后 2 种复合物依旧表现出纳米线结构,且随着 TiO<sub>2</sub> 沉积厚度的增加,纳米线表面粗糙度增大,因为 ALD 的外延生长特性存在边界尺寸效应,随着 TiO<sub>2</sub> 沉积厚度增加,原子层生长外延效果变差,纳米线表面粗糙度增加。

为了进一步探究 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入对 TiO<sub>2</sub> 晶格类型的影响,分别对 2 种复合物进行了 XRD 分析,图 5 为

不同厚度的 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱。分析图谱可知,图中由于 SnO<sub>2</sub> 较厚,导致 TiO<sub>2</sub> 特征峰强度相对较弱,但随着 TiO<sub>2</sub> 沉积厚度的增加,TiO<sub>2</sub> 特征峰的衍射强度增加;图 5a 中,XRD 图谱在衍射角为 28°、36°和 40°处的特征峰分别与 TiO<sub>2</sub> 四方金红石晶型的(110)、(101)和(200)晶面相符,说明 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 中的 TiO<sub>2</sub> 壳层为金红石结构,两者表现为外延生长关系;图 5b 中,XRD 图谱在衍射角为 25°、38°和 48°处的特征峰分别对应锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的(101)、(004)和(200)晶面,说明实验通过非晶层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的插入,改变了 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构,使得在相同温度下 SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 中 TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿晶型。

由于 SnO<sub>2</sub> 的衍射峰强度较大,导致 TiO<sub>2</sub> 特征峰强不明显,为了进一步确定 2 种 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构,实验对其进行了拉曼分析。图 6 分别为不同 TiO<sub>2</sub> 沉积

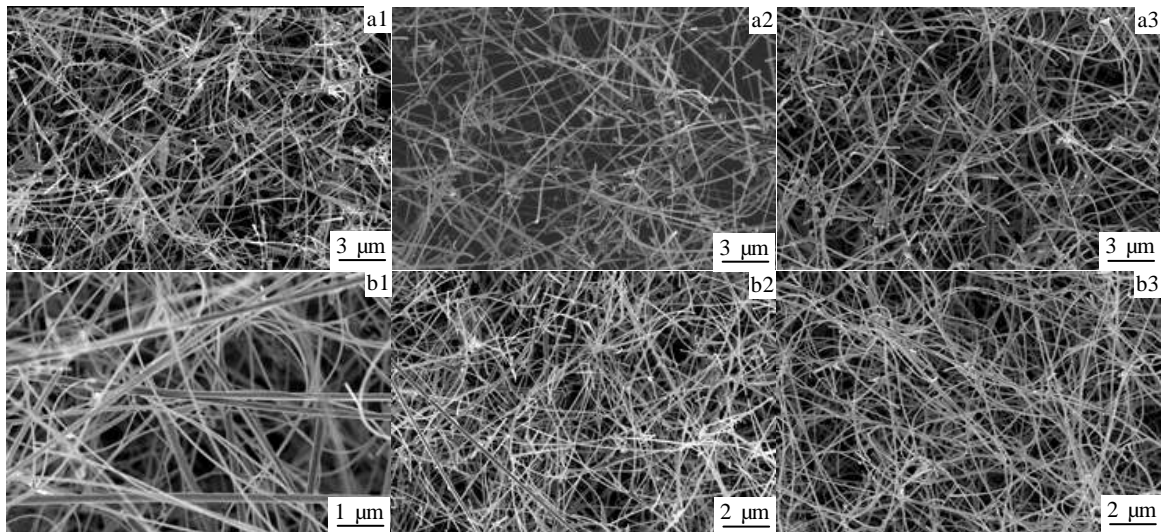


图 4 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 核-壳纳米线的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> (a1, a2, a3) and SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> (b1, b2, b3) nanowires with different TiO<sub>2</sub> cycles: (a1) sample 2, (a2) sample 3, (a3) sample 4, (b1) sample 5, (b2) sample 6, and (b3) sample 7

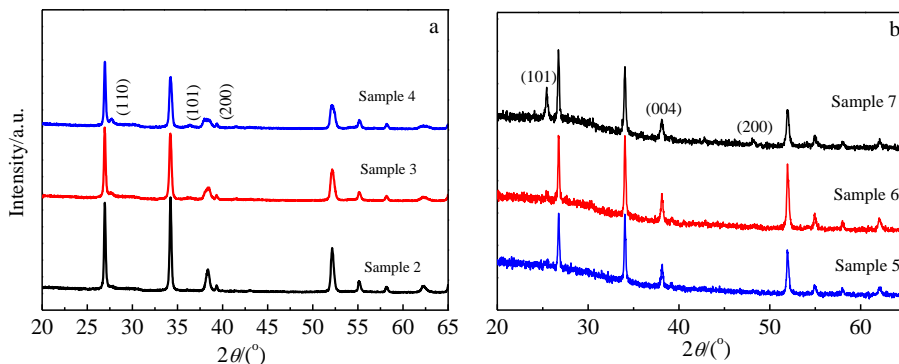


图 5 不同 TiO<sub>2</sub> 厚度核-壳纳米线的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of nanowires with different cycles: (a) SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> and (b) SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub>

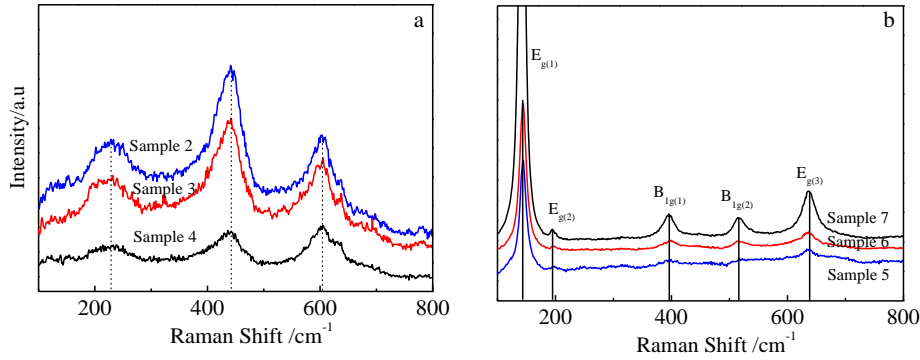


图 6 核-壳纳米线的 Raman 图谱

Fig.6 Raman spectra of nanowires with different cycles: (a) SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> and (b) SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub>

厚度的 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 的拉曼激光图谱。由图 6a 可以看出 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 结构在波数 233、445 和 605 cm<sup>-1</sup> 处表现出较强的激发强度，与文献以及标准卡片上金红石晶型的 TiO<sub>2</sub> 的拉曼特征峰相符；图 6b 中，SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 分别在 150、195、395、510 和 625 cm<sup>-1</sup> 处表现出较强的激发强度，与锐钛矿型的 TiO<sub>2</sub> 的拉曼峰相符，说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的插入确实改变了 TiO<sub>2</sub> 的晶型，使其由金红石转变为锐钛矿。

为了进一步研究界面状态及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原子层对沉积 TiO<sub>2</sub> 微观结构的影响，分别对 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> (600 cycles)、SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> (600 cycles) 纳米线的界面做了高分辨透射电镜，SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 的高分辨透射电镜如图 7 所示。从图 7a 可以看出 TiO<sub>2</sub> 均匀的包覆在 SnO<sub>2</sub> 的表面，具有明显的界面，形成核壳纳米线的形貌。从图 7b 测得界面处的 TiO<sub>2</sub> 晶面间距为 0.264 nm，稍大于标准金红石 TiO<sub>2</sub> 的 (101) 晶面间距 d=0.2487 nm，界面处 SnO<sub>2</sub> 的 (101) 晶面间距变为 0.232 nm，略小于标准卡片 SnO<sub>2</sub> 的 0.260 nm，由于 ALD 沉积的外延生长特性，在 SnO<sub>2</sub> 表面沉积 TiO<sub>2</sub> 薄膜时，两者都表现为金红石晶型，呈现 (101) 晶面外延生长的特性。由于晶格常数的差异，界面处发生晶格畸变，导致 SnO<sub>2</sub> (101) 面晶面间距减小，TiO<sub>2</sub> (101) 面晶面间距增大。

图 8 为 SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 纳米线界面处的高分辨图像。可见，SnO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 晶格之间没有明显的外延关系，TiO<sub>2</sub> 主要沉积为多晶态，测得 TiO<sub>2</sub> 晶格主要由图 8a 中的晶面间距 d=0.344 nm 和图 8b 中的 d=0.245 nm 组成，与锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的 (101) 和 (103) 晶面的晶格常数相符。由此可以说明，由于两层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非晶原子层的插入，打破了 ALD 沉积过程中 SnO<sub>2</sub> 的模板作用，从而破坏了 TiO<sub>2</sub> 外延生长规律。而在 250 °C

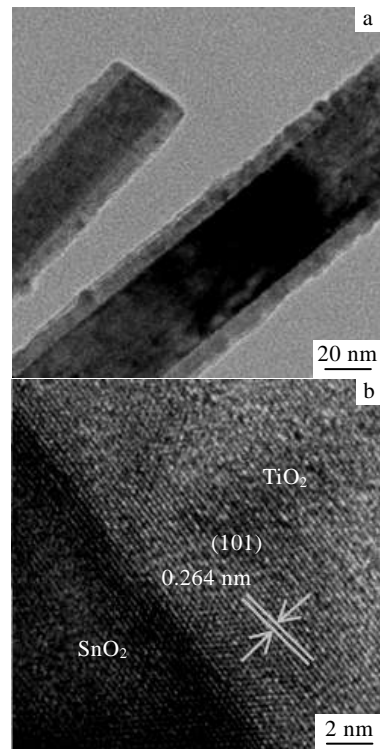


图 7 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 界面处 TEM 和 HRTEM (TiO<sub>2</sub> 600 cycles) 图像  
Fig.7 TEM and HRTEM images of interface of SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanowires: (a) TEM and (b) HRTEM

下，锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的稳定性大于金红石，沉积 TiO<sub>2</sub> 晶型为锐钛矿，此时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非晶层作为 TiO<sub>2</sub> 的沉积模板，锐钛矿表现为多晶态。

### 2.3 2 种核-壳纳米线的光致发光特型

实验测试了 SnO<sub>2</sub> 和 2 种核-壳纳米线的光致发光图谱，如图 9 所示，358 nm 波长附近的峰强表示了

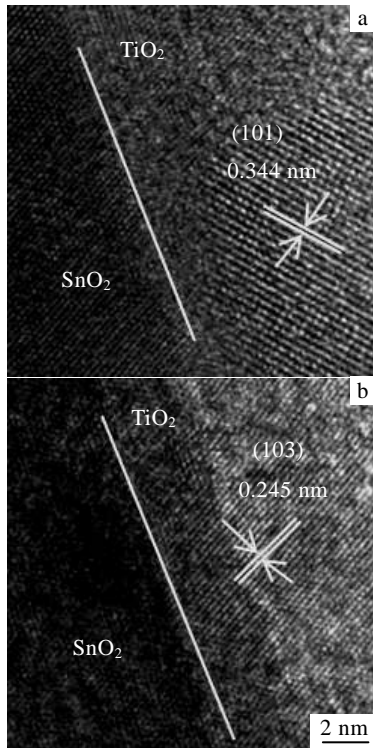


图 8 SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 界面处 HRTEM 图像

Fig.8 HRTEM images of interface of SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> nanowires (TiO<sub>2</sub> 600 cycles): (a)  $d=0.344$  nm and (b)  $d=0.245$  nm

SnO<sub>2</sub> 及 2 种核壳纳米线的本征发光, 由紫外近带边发射产生<sup>[15]</sup>, 通过计算测得纳米线带隙  $E_g=3.36$  eV, 与实际情况相近; 由于 SnO<sub>2</sub> 中的氧空位较多, 试样在 560 nm 附近有个较强的深能级发光, 且复合物的深能级发光强度远高于纯的 SnO<sub>2</sub>, 因为复合结构在跃迁产生载流子的同时发生了电子向 SnO<sub>2</sub> 移动, 空穴向 TiO<sub>2</sub> 移动的行为, 使得复合的载流子数量较少, 发光强度减弱; 与纯的 SnO<sub>2</sub> 纳米线相比, 2 种复合物在 400、475 nm 附近的发光峰是由于 SnO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 核-壳纳米线界面处两者的共振作用产生的; 在 673 和 715 nm 波长处的发光峰来源于材料的表面态氧缺陷, 而纯 SnO<sub>2</sub> 由于本身的深能级发光强度较大, 导致表面氧缺陷发光峰不明显。

### 2.4 2 种核-壳纳米线的光催化性能

本实验在紫外光照射下, 降解甲基橙有机溶液。配制甲基橙溶液 ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), 分别对纯 SnO<sub>2</sub> 纳米线、纯 TiO<sub>2</sub>、不同厚度的 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 复合物和不同厚度的 SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 核-壳纳米线进行光催化降解实验。根据郎伯比尔定律, 吸光度与浓度成正比, 计算出甲基橙溶液的浓度随时间的变化关系, 结果如图 10

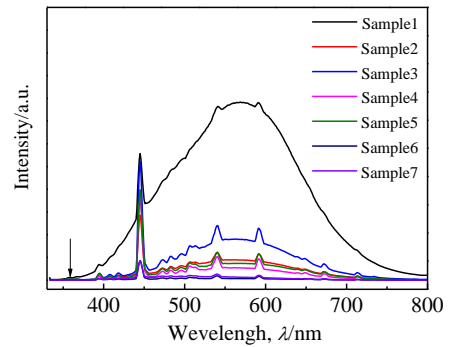


图 9 室温下的光致发光谱

Fig.9 Photoluminescence spectrum of different samples

所示。结果显示, 在紫外光的照射下, 纯 SnO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的光催化效果最差, 4 h 后对甲基橙溶液的降解率不到 10%; 对于 2 种核-壳结构, 随着 TiO<sub>2</sub> 厚度的增加, 光催化性能提高, 因为在紫外光的照射下会产生更多的电子-空穴对, 电子跃迁到 SnO<sub>2</sub> 表面之后, TiO<sub>2</sub> 表面的空穴数量增加, 对甲基橙溶液的氧化降解能力增强; 而同等 TiO<sub>2</sub> 沉积厚度的 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 相比, 后者的光催化性能高于前者。主要原因为锐钛矿的禁带宽度大于金红石, 电子和空穴更不容易复合; 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 电子迁移率较高, 相同光照条件下产生更多地载流子; 且锐钛矿的价带顶位置低于金红石, 电势更正, 氧化能力更强; 同时金红石是稳定致密的晶型, 其内部及表面缺陷较少, 而锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 为多晶形态, 缺陷较多, 更容易吸附甲基橙染料分子, 从而提高降解速率。

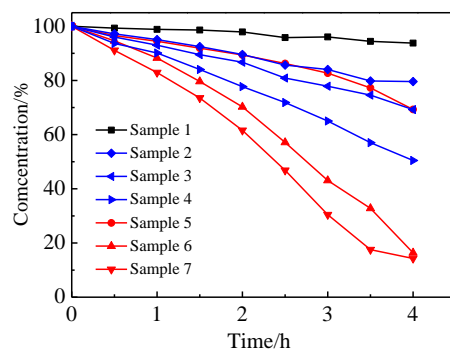


图 10 紫外光下对甲基橙的光催化降解曲线

Fig.10 Photocatalytic degradation curve of different samples

## 3 结 论

1) 利用 CVD 方法, 以 Au 作为催化剂制备出沿 (101) 晶向择优生长的单晶 SnO<sub>2</sub> 纳米线, 生长原理

为 VLS 生长机制。

2) 利用 ALD 生长方法在 SnO<sub>2</sub> 表面沉积 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 直接在 SnO<sub>2</sub> 表面沉积 TiO<sub>2</sub> 为金红石晶型的 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 核-壳纳米线。通过插入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非晶原子层打破 ALD 的外延生长特性, 使其在该温度下沉积成锐钛矿晶型的 SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 核-壳纳米线。

3) SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 2 种复合结构的光催化性能均远高于纯 SnO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub>, 归功于半导体能带的二型匹配有利于意志电子-空穴对的复合。随着 TiO<sub>2</sub> 厚度的增加, 核壳纳米线的光催化性能逐渐提高。TiO<sub>2</sub> 厚度相同时, 2 种不同晶体结构的复合物对比, SnO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 核-壳纳米线材料的光催化性能高于 SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>。

#### 参考文献 References

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238 (5358): 37
- [2] Yadav H M, Kim J, Pawar S H *et al. Korean Journal of Chemical Engineering*[J], 2016, 33(7): 1989
- [3] Tian G, Fu H, Jing L *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2009, 161(2): 1122
- [4] Gordon T R, Cargnello M, Paik T *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(15): 6751
- [5] Zhang L, Lv F, Zhang W *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2009, 171(1): 294
- [6] Tsukamoto D, Shiraishi Y, Sugano Y *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(14): 6309
- [7] Luan Yong(栾勇), Fu Pingfeng(傅平丰), Dai Xuegang(戴学刚) *et al. Progress in Chemistry* (化学进展) [J], 2004, 16(5): 738
- [8] Cao Y, Zhang X, Yang W *et al. Chemistry of Materials*[J], 2000, 12(11): 3445
- [9] Tada H, Hattori A, Tokihisa Y *et al. Journal of Physical Chemistry B*[J], 2000, 104(19): 4585
- [10] Zhang H, Ying M, Gao R *et al. RSC Advances*[J], 2015, 5(72): 58 439
- [11] Qianhong S, Hui Y, Qiang X *et al. Materials Letters*[J], 2010, 64(3): 442
- [12] Lim B S, Rahtu A, Gordon R G *et al. Nature Materials*[J], 2003, 2(11): 749
- [13] Scanlon D O, Dunnill C W, Buckeridge J *et al. Nature Materials*[J], 2013, 12: 798
- [14] Trentler T J, Hickman K M, Goel S C *et al. Science*[J], 1995, 270(5243): 1791
- [15] Yan J F, Xu M Z, Zhang F J *et al. Materials Letters*[J], 2016, 165: 243

## Preparation and Photocatalytic Performance of SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-shell Nanowires

Zhao Pan, Ma Dayan

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** To improve the photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell structure was synthesized. SnO<sub>2</sub> nanowires were prepared by chemical vapor deposition (CVD) based on the VLS growth mechanism, and then TiO<sub>2</sub> was deposited on the surface of SnO<sub>2</sub> nanowires by Atomic Layer Deposition (ALD) using tetraisopropyl titanate as the metal precursor. The results show that titanium dioxide possesses the rutile structure in SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell structure and the anatase structure appears through the effect of the intercalation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. To examine the photocatalytic activity for degradation of methyl orange solution under ultraviolet light, the thickness and crystal structure of TiO<sub>2</sub> in the core-shell structure were studied.

**Key words:** SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>; core-shell nanowires; photocatalytic degradation

Corresponding author: Ma Dayan, Ph. D., Senior Engineer, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82668614, E-mail: madayan@mail.xjtu.edu.cn