

花状空心 Sn_3O_4 微球的制备及其光催化性能的研究

崔磊^{1,2}, 杨丽娟¹, 王帆¹, 夏炜炜²

(1. 宿迁学院 信息工程学院, 宿迁 223800; 2. 扬州大学 物理科学与技术学院, 扬州 225002)

摘要: 通过简易的一步水热法在不同制备温度(120℃、135℃、150℃)下成功合成了花状空心 Sn_3O_4 微球。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、表面积分析仪、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)和光致发光谱(PL)等测试手段对其形貌、结构、比表面积和光学性质进行了分析, 并以罗丹明 B(RhB)为模型污染物研究了样品的光催化性能。实验结果显示: 中空微球结构不随水热合成温度发生明显改变; 随着水热合成温度的升高, 样品的 UV-Vis 吸收峰从 384 nm 蓝移至 365 nm, 同时 PL 发射峰位的峰强逐渐降低。光催化结果显示, 在 120℃ 合成的空心 Sn_3O_4 微球具备最优的光催化性能。

关键词: 水热法; Sn_3O_4 ; 氧空位; 光催化性能

中图分类号: O474; O643 文献标识码: A

Fabrication of Flower-like Sn_3O_4 Hollow Microspheres and Their Photocatalytic Activity

CUI Lei¹, YANG Li-Juan¹, WANG Fan¹, XIA Wei-Wei²

(1. College of information and technology, Suqian College, Suqian 223800, China; 2. College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

Abstract: Flower-like Sn_3O_4 hollow microspheres were synthesized *via* one-step hydrothermal process with varying reaction temperature (120℃, 135℃ and 150℃). The crystal structure, morphology, composition, specific surface area, and optical property of the obtained products were characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM), transmission electron microscope(TEM), high resolution transmission electron microscope(HRTEM), automatic surface area analyzer, UV-Vis absorption spectrum, and photoluminescence spectrum (PL). The photocatalytic experiments of the as-prepared samples were evaluated by decomposing the model pollutants rhodamine B (RhB). Systematical measurements revealed that the morphology of the hollow microsphere structures was faithfully preserved as changing the hydrothermal synthesized temperature. With the increase of the hydrothermal synthesized temperature, the UV-Vis absorption peak of samples shifted from 384 nm to 365 nm and the PL intensity further weakened. Finally, the photocatalytic activity presented that Sn_3O_4 microspheres hydrothermal synthesized at 120℃ had the best photocatalytic performance.

Key words: hydrothermal method; oxygen vacancy; Sn_3O_4 ; photocatalytic activity

收稿日期: 2015-09-21; 收到修改稿日期: 2015-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(61474096); 江苏省自然科学基金(BK20150453); 江苏省高校自然科学基金(15KJD140005); 江苏省博士后基金(1501144B); 宿迁市科技计划项目(S201511); 宿迁学院科研基金(2015KY10); 江苏省青蓝工程资助

National Natural Science Foundation of China (61474096); Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (BK20150453); Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions (15KJD140005); Jiangsu Postdoctoral Sustentation Fund (1501144B); Science and Technology Program of Suqian (S201511); Research Foundation of Suqian College (2015KY10); Jiangsu Qinglan Project

作者简介: 崔磊(1982—), 男, 副教授. E-mail: cuilei8222@126.com

空心微球也称空心球壳材料,其粒径从纳米级到微米级不等,是核壳粒子通过热处理或溶解等手段去除核或控制一定的反应条件,在特定的物理化学作用下得到的一种新型结构。近年来,中空微球材料以其较低的密度、较大的比表面积、较好的表面渗透性和结构稳定性等优点,受到了越来越多的关注^[1-2]。虽然空心微球的合成技术已取得相当大的进步,但是使用简单的一步合成方法去设计并制备一种具有优良光学性能的半导体材料,仍然面临着巨大的挑战。

SnO_2 等单价态的锡氧化物具有良好的光电特性、气敏特性和环境友好性,并在锂离子电池^[3]、太阳能电池^[4]、传感器^[5]以及光催化剂^[6]等领域得到了广泛应用。但是 $\text{SnO}_2(E_g=3.6 \text{ eV})$ 的能带宽度较大,即使在紫外光的照射下也只能表现出较低的光催化活性^[7]。混合价态的锡氧化物的能带宽度比 SnO_2 等单价态锡氧化物的更小,有可能表现出更优越光催化活性,各种各样结构的多价态锡氧化物(例如: Sn_3O_4 、 Sn_2O_3 、 Sn_5O_6)已经成为理论计算和实验研究的热点之一^[8-9]。Park 等^[10]发现多价态锡氧化物相比 SnO_2 等单价态锡氧化物对 CH_2Cl_2 的探测具有更强的敏感性;理论计算研究也证实存在 Sn_3O_4 吸附键^[9],使得 Sn_3O_4 在环境治理等领域具有相当大的潜在应用价值。本工作采用一种简单的水热合成法,在不同温度下一步合成了花状空心结构的 Sn_3O_4 微球,对其形貌、微结构、光学性质和光催化性能进行了研究,并从氧空位缺陷态的角度对结果进行了分析。

1 实验方法

1.1 样品的制备

实验原料为氢氧化钠(NaOH)、尿素、二水氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),具体制备过程如下:称取 NaOH 粉末 3.84 g,尿素粉末 3.2 g, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末 1.808 g,溶于 140 mL 去离子水和 60 mL 的无水乙醇的混合溶液,搅拌 3 h 后,将混合溶液置于 200 mL 带聚四氟乙烯内衬的高压釜中,分别在 120℃、135℃、150℃ 下水热反应 18 h。将高压釜取出自然冷却至室温,然后将所得沉淀物用去离子水和无水乙醇交替离心清洗,再将所得产物在 60℃ 下干燥 12 h,得到最终产物。

1.2 样品的表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 测试样品的晶体结构(Bruker, D8 Advance, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$);用场发射扫描电子显微镜(FESEM, s-4800II, Hitachi, 15 kV)表征样品的表面形貌;采用 Tecanai G2 F30 S-Twin 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)观察样

品形貌,加速电压为 300 kV;采用 Micromeritics 仪器公司 TriStar II 3020 型表面积分析仪测定样品的比表面积;采用 Edinburgh 公司生产的 FLSP920 型光致发光谱扫描仪测试样品的光致发光谱 (PL),采用 He-Cd 激发光源,激发波长为 325 nm;使用装备了积分球的 UV-Vis-NIR 光谱仪(UV-Vis, Cary-5000, Varian)测试样品的紫外可见吸收光谱。

1.3 光催化性能测试

称量 5 mg 的样品,并量取 100 mL 浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 RhB 水溶液装入石英管中,将样品溶入 RhB 溶液的石英管内,在超声仪里将混合溶液超声 10 min;然后在磁力搅拌下,将溶液置于暗室内静置 30 min 进行暗吸附,使溶于 RhB 溶液内的样品达到吸附平衡。再打开紫外灯照射,在室温下进行光催化实验,紫外灯用的是汞灯,功率为 300 W。光催化实验开始后,每隔 30 min 取 5 mL 的石英管内的溶液,将取出来的溶液离心若干次以去掉催化剂沉淀物,再取上面澄清的液体溶液来测试 554 nm 处的吸收光谱强度,以检测降解反应的速率。实验使用的仪器是日本岛津公司生产的 UV-3600 分光光度仪。

2 结果与讨论

2.1 形貌及微结构表征

图 1 是在 120℃、135℃ 和 150℃ 温度下水热合成样品的 XRD 图谱,从图中可以看出,120℃ 和 135℃ 水热合成样品在 $2\theta=20^\circ \sim 60^\circ$ 范围内具有 6 个明显的衍射峰,分别位于 $2\theta=24^\circ$ 、 27° 、 32.3° 、 37° 、 50.5° 和 51.7° 处,且无其它杂峰存在,且衍射峰与三斜晶系 Sn_3O_4 (JCPDS 16-0737) 的 (101)、(111)、 $(\bar{1}21)$ 、(130)、 $(\bar{1}\bar{4}1)$ 和 $(\bar{1}\bar{3}2)$ 晶面对应。而 150℃ 水热合成样品在 $2\theta=31.7^\circ$ 、 33° 、 40° 和 55.8° 处又出现了

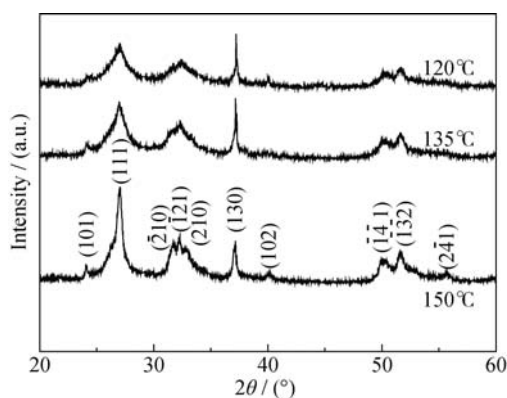


图 1 不同反应温度所生成样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples synthesized at different reaction temperatures

4个衍射峰,分别对应着三斜晶系 Sn_3O_4 (JCPDS 16-0737)的 $(\bar{2}10)$ 、 (210) 、 (102) 和 $(2\bar{4}1)$ 晶面。上述结果表明,在 120°C 、 135°C 和 150°C 下水热合成的样品均为 Sn_3O_4 。

实验对样品内部的微结构做了进一步表征,图2为在 120°C 和 150°C 温度下合成样品的HRTEM照片。从图2(a)的晶格条纹可以看出, 120°C 合成样品的晶面间距约为 0.331 nm ,对应着 Sn_3O_4 (JCPDS 16-0737)的 (111) 晶面。从图2(b)的晶格条纹可以看出, 150°C 合成样品的晶面间距约为 0.371 nm ,对应着 Sn_3O_4 (JCPDS 16-0737)的 (101) 晶面。这进一步验证了合成样品均为 Sn_3O_4 。图2(a)和(b)中的插图分别是 120°C 和 150°C 下合成样品的TEM照片,图中样品的暗区域和亮区域形成了鲜明的对比,说明合成样品具有花状空心结构。

图3是合成样品的SEM照片,可以看出,随着水热合成温度的升高,样品的形貌基本未发生改变,且样品生长均匀,主要由一些粒径 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的微球构成。图中插图进一步显示样品呈花状微球结构,这与HRTEM分析结果是一致的。

2.2 BET 比表面积

由于三种温度下合成的 Sn_3O_4 样品的形貌基本未发生改变,且均为花状空心微球,实验测试了 120°C 水热合成样品的 N_2 吸附/脱附等温线,如图4

所示。从图4可以计算出 Sn_3O_4 样品的比表面积为 $48.9\text{ m}^2/\text{g}$,该花状空心 Sn_3O_4 微球具有较大的比表面积。

2.3 Sn_3O_4 样品的 UV-Vis 吸收谱

吸收率(R)和直接带隙半导体材料的禁带宽度(E_g)之间的关系满足以下的方程^[11-12]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中 A 是与有效质量相关的参数, $h\nu$ 是光子能量。样品的UV-Vis吸收谱可以采用公式(1)进行拟合,如图5所示。从图5可以看出,在 120°C 、 135°C 和 150°C 下水热合成的样品的吸收峰分别在 384 、 378 和 365 nm 处,发生了明显的蓝移。在对三个样品的禁带宽度进行计算后发现,在 120°C 、 135°C 和 150°C 下合成样品的禁带宽度分别是 2.52 eV (493 nm)、 2.57 eV (482 nm)和 2.73 eV (455 nm)。样品禁带宽度的差异主要是由于半导体的禁带宽度与其结构形貌、粒子尺寸以及缺陷态等有很大的关系^[13]。Wang等^[14]报道了由于所合成的 SnO_2 结晶质量不好,使得其禁带宽度比正常情况下的要小;Guan等^[15]报道了由于O空位和Bi空位所形成的缺陷,导致所合成的 BiOCl 禁带宽度减小;Yang等^[16]报道了由于N掺入 TiO_2 光催化导致O空位的产生,从而使得 TiO_2 的禁带宽度减小;Dai等^[17]报道了由于 SnO_2 粒子尺寸增大,导致其禁带宽度变小。结合自身的实验条

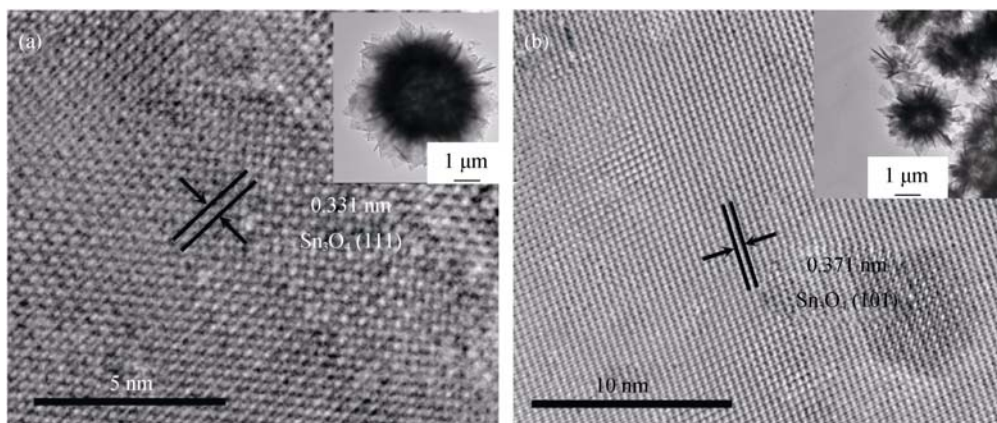


图2 在(a) 120°C 和图(b) 150°C 温度下合成的样品的HRTEM照片,插图为样品的TEM照片

Fig. 2 HRTEM images of samples hydrothermal synthesized at (a) 120°C and (b) 150°C with insets showing the corresponding TEM images

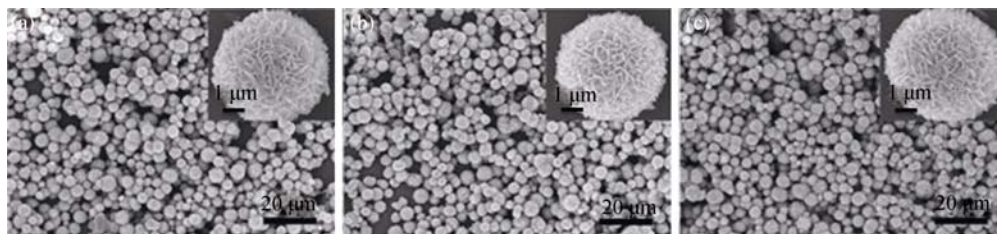
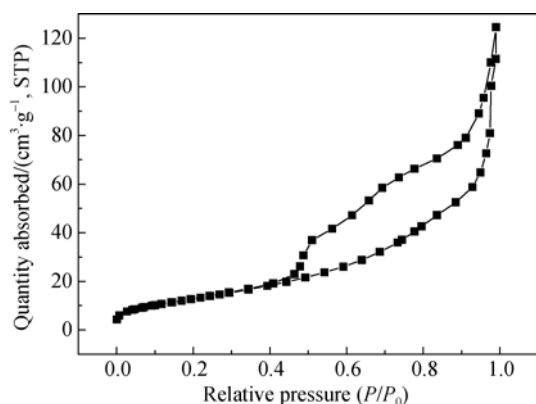
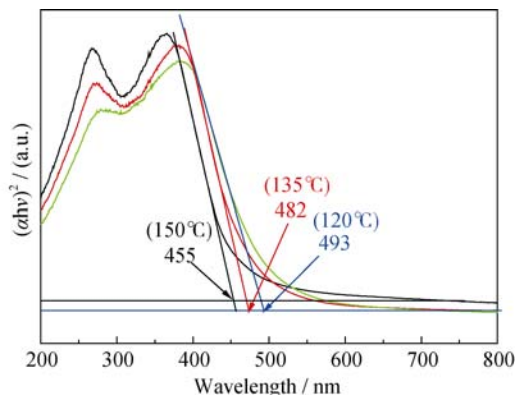


图3 在(a) 120°C 、(b) 135°C 和(c) 150°C 下合成样品的SEM照片

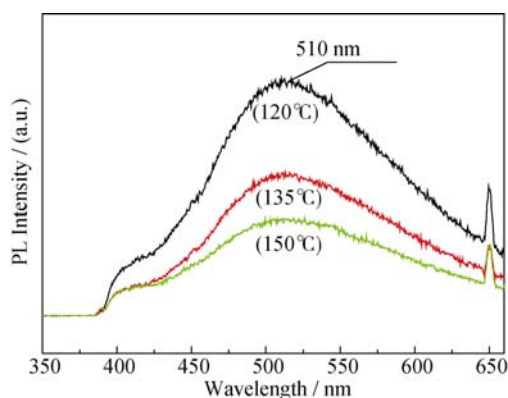
Fig. 3 SEM images of samples hydrothermal synthesized at (a) 120°C , (b) 135°C and (c) 150°C

图 4 Sn_3O_4 样品的 N_2 吸附/脱附等温线Fig. 4 N_2 adsorption/desorption isotherms of synthesized Sn_3O_4 图 5 不同反应温度下制备的 Sn_3O_4 样品的 UV-Vis 图谱Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of Sn_3O_4 hydrothermal synthesized at different reaction temperatures

件,我们认为在不同温度下水热合成的 Sn_3O_4 样品中含有一定量的氧空位,导致其光学吸收带隙在一定的范围内波动,其中在 120°C 下合成样品的氧空位含量最多,所以其带隙也最小^[15-16]。

2.4 Sn_3O_4 样品的 PL 图谱

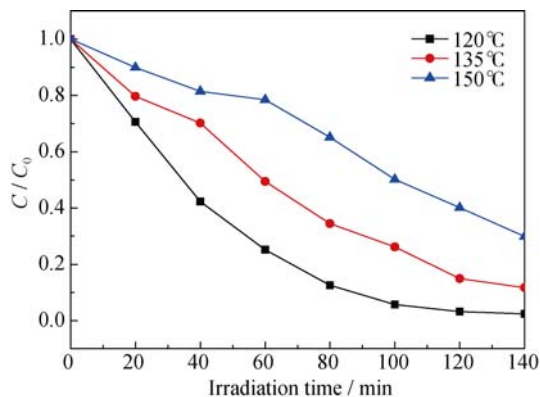
图 6 是三种温度下合成样品的 PL 谱,结果表明三种样品的 PL 发射峰位的峰强明显不同,随着水热合成温度的升高,PL 发射峰位的峰强逐渐降低, 120°C 下合成的样品的 PL 发射峰位的峰最强;且合成样品在 510 和 650 nm 处都存在发光峰,其中 650 nm 发光峰是激光器的二次衍射峰。Pan 等^[18]发现 SnO_2 位于 500 nm 处的光致发光峰是生长过程中形成的表面氧空位所导致的;Luo 等^[19]也认为 SnO_2 位于 480~600 nm 范围内的光致发光峰都是由于氧空位在禁带中形成的缺陷电子态所致。因此,可以认为本实验的三个样品在大约 510 nm 处的发光峰也是氧空位所致的缺陷峰。一般来说,氧空位是半导体氧化物中一种比较常见的缺陷,这些缺陷会在禁带中引入缺陷能级,而缺陷能级可以起到复合中心的作用,因此会对样品的光学性质产生影响。其中,在

图 6 不同温度下水热合成 Sn_3O_4 样品的 PL 图谱Fig. 6 PL spectra of Sn_3O_4 hydrothermal synthesized at different temperatures

120°C 下水热合成样品的 PL 发光峰最强,说明其氧空位含量也最多,这是其光学带隙最窄的原因,这也进一步验证了 UV-Vis 的测试结果。

2.5 Sn_3O_4 样品光催化性能测试

为了评估样品的光催化性能,对样品进行了在紫外光驱动下的罗丹明染料降解实验,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,当经过 140 min 的紫外光照射后, 120°C 下水热合成的样品对 RhB 的降解率达 97.5%, 135°C 下水热合成的样品对 RhB 的降解率达 88.1%,而 150°C 下水热合成的样品对 RhB 的降解率最低,仅为 70.2%。这主要是由于 120°C 下合成的样品中含有较多的氧空位,氧空位的存在能够促进 O_2 分子的吸附,且氧空位能够成为光生电子的捕获中心,这些捕获中心可以捕获在紫外光的照射下产生的光生电子空穴对中的电子,提高了电子空穴对的分离能力^[20],从而提高了光催化性能。另外,实验合成的样品是花状空心的 Sn_3O_4 微球,由于存在空心结构,使得入射到样品空心腔体内的光可以经过多次反射,增强对入射光的调制作用,从而提

图 7 不同温度下水热合成 Sn_3O_4 样品对 RhB 的降解曲线Fig. 7 Degradation profiles of RhB with Sn_3O_4 hydrothermal synthesized at different temperatures

高了对入射光的利用效率;并且花状结构相对于一维和二维的结构,具有较大的比表面积,有利于染料分子的吸附,可以为光催化过程中溶液中的 O_2 和染料分子提供较多的反应点,从而可以提高光催化效率^[20-21],这也解释了为什么我们在 135°C 下和 150°C 下合成的样品也具有一定的光催化效率。综上所述,由于 120°C 下合成样品中的氧空位含量最多,因此其光催化性能也最佳。

3 结论

实验采用一种简单的水热法,在不同温度下一步合成了花状空心结构的 Sn_3O_4 微球,并对其形貌、微结构、比表面积、光学性质和光催化性能进行了研究。结果表明:中空微球结构不随水热合成温度发生明显改变;随着水热合成温度的升高,样品的UV-Vis吸收峰从 384 nm 蓝移至 365 nm ,同时PL发射峰位的峰强逐渐降低。光催化结果显示,在 120°C 合成的空心 Sn_3O_4 微球具备最优的光催化性能。

参考文献:

- [1] ZHU H, WANG J, XU G. Fast synthesis of Cu_2O hollow microspheres and their application in DNA biosensor of hepatitis B virus. *Crystal Growth & Design*, 2008, **9**(1): 633–638.
- [2] YANG J, LIND J U, TROGLER W C. Synthesis of hollow silica and titania nanospheres. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(9): 2875–2877.
- [3] WANG Z Y, LUAN D Y, BOEY F Y C, *et al.* Fast formation of SnO_2 nanoboxes with enhanced lithium storage capability. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(13): 4738–4741.
- [4] GUBBALA S, CHAKRAPANI V, KUMAR V, *et al.* Band-edge engineered hybrid structures for dye-sensitized solar cells based on SnO_2 nanowires. *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**(16): 2411–2418.
- [5] SONG F, SU H, HAN J. Bioinspired hierarchical tin oxide scaffolds for enhanced gas sensing properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(18): 10274–10281.
- [6] MIYAUCHI M, NAKAJIMA A, WATANABE T, *et al.* Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(6): 2812–2816.
- [7] BROVELLEI S, CHIODINI N, LORENZI R, *et al.* Fully inorganic oxide-in-oxide ultraviolet nanocrystal light emitting devices. *Nature Communications*, 2012, **3**(2): 23–25.
- [8] SEKO A, TOGO A, OBA F, *et al.* Structure and stability of a homologous series of tin oxides. *Physical Review Letters*, 2008, **100**: 045702.
- [9] BERENGUE O M, SIMON R A, CHIQUITO A J, *et al.* Semiconducting Sn_3O_4 nanobelts: growth and electronic structure. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(3): 033717–1–5.
- [10] PARK S H, SON Y C, WILLIS W S, *et al.* Tin oxide films made by physical vapor deposition-thermal oxidation and spray pyrolysis. *Chemistry of Materials*, 1998, **10**(9): 2389–2398.
- [11] LI L, YANG Y W, HUANG X H, *et al.* Fabrication and characterization of single-crystalline znTe nanowire arrays. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2005, **109**(25): 12394–12398.
- [12] LI L, YANG Y W, LI G H, *et al.* Conversion of a Bi nanowire array to an array of Bi- Bi_2O_3 core-shell nanowires and Bi_2O_3 nanotubes. *Small*, 2006, **2**(4): 548–553.
- [13] LIANG L Y, LIU Z M, CAO H T, *et al.* Improvement of phase stability and accurate determination of optical constants of SnO thin films by using Al_2O_3 capping layer. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2010, **2**(6): 1565–1568.
- [14] WANG C, ZHAO J C, WANG X M, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO_2 coupled photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39**(3): 269–279.
- [15] GUAN M L, XIAO C, ZHANG J, *et al.* Vacancy associates promoting solar-driven photocatalytic activity of ultrathin bismuth oxychloride nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(28): 10411–10417.
- [16] YANG G D, JIANG Z, SHI H H, *et al.* Preparation of highly visible-light active N-doped TiO_2 photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **25**(20): 5301–5309.
- [17] DAI S, YAO Z. Synthesis of flower-like SnO_2 single crystals and its enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(15): 5703–5706.
- [18] PAN J, GANESAN R, SHEN H, *et al.* Plasma-modified SnO_2 nanowires for enhanced gas sensing. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(18): 8245–8250.
- [19] SUHUA L, PAUL K C, WEILI L, *et al.* Origin of low-temperature photoluminescence from SnO_2 nanowires fabricated by thermal evaporation and annealed in different ambients. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(18): 183112–183114.
- [20] JIA T K, WANG W M, LONG F, *et al.* Synthesis, Characterization, and photocatalytic activity of Zn-doped SnO_2 hierarchical architectures assembled by nanocones. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(21): 9071–9077.
- [21] JIA B, JIA W N, MA Y L, *et al.* SnO_2 Core-shell microspheres with excellent photocatalytic properties. *Science of Advanced Materials*, 2012, **4**(7): 702–707.