

# 一步法制备尺寸可控 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒 及其光催化性能研究

张岩琛,李贵生\*,杨海峰

(上海师范大学 生命与环境科学学院,上海 200234)

**摘要:**借助一步法,通过调变丙三醇的量制备分散性好、粒径均匀、尺寸可控的 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒。XRD、FESEM、UV-vis、TEM、XPS 等研究结果表明:在含 5.00 mL 甘油体系下制备出的 SnO<sub>2</sub> 具有较高的结晶度,同时其分散性最好,孔径孔径最大,呈现最佳的光催化活性。

**关键词:**一步法; SnO<sub>2</sub>; 尺寸可控; 光催化

中图分类号: O 643.36 文献标识码: A 文章编号: 1000-5137(2012)02-0128-06

## 0 引言

金属氧化物半导体纳米颗粒,由于其在纳米器件中的重要性和潜在用途,而受到了广大研究者的关注<sup>[1]</sup>。其中,SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒就是一种很重要的宽带隙 n 型半导体材料,禁带宽度为 3.62 eV<sup>[2]</sup>。因其特殊的光电性能和气敏性能,在半导体材料、发光材料、传感技术、太阳能电池、化学催化、颜料、光电转换、光致变色等方面都具有广泛的应用<sup>[3-6]</sup>。目前制备 SnO<sub>2</sub> 的方法有很多,制备的 SnO<sub>2</sub> 形貌也多样化,如纳米棒、纳米线、纳米管、纳米块、纳米片、空壳以及核壳结构<sup>[7-12]</sup>,但是所制样品纳米尺寸不可控制,粒径不均一。

至今,研究人员已采用了不少方法致力于 SnO<sub>2</sub> 纳米材料尺寸的控制,但目前的制备方法,基本上都存在制备过程不连续、产品粒径分布宽、能耗大和粒径可控性差等缺点。因此本文作者通过制备方法的改进,合成出粒径分布窄、分散性良好、形貌可控的 SnO<sub>2</sub> 纳米材料。

本研究是采用一步醇热法,以 SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和叔丁醇为原料,简单地调变了相关溶剂的量,制备出分散性好、粒径均匀、尺寸可控的 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒。并通过 XRD、UV-vis、XPS、FESEM、TEM 等系列表征方法测试其物理化学性质。光电催化及光催化性能测试表明:相比商业化 SnO<sub>2</sub>,自开发的 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒呈现较大的优势,在环境催化净化及光电转换中具有良好的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

试剂:氯化亚锡(阿拉丁),叔丁醇(阿拉丁),甘油(国药集团),环己烷(阿拉丁),乙二醇(上海化学试剂),无水乙醇(上海振兴化工一厂)。以上实验用化学试剂均为分析纯,实验用水均为去离子水。

仪器: Rigaku D/Max - 2000 型 X 射线衍射仪, S4800 型扫描电子显微镜(日本 HITACHI 公司), JEM - 2010 型透射电子显微镜, NOVA 4000e 型 N<sub>2</sub> 脱附吸附比表面积仪(美国康塔仪器公司), Cary 500

收稿日期: 2012-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(20579068, 21007040)

作者简介: 张岩琛(1988 -),女,上海师范大学生命与环境科学学院硕士研究生;李贵生(1978 -),男,上海师范大学生命与环境科学学院教授,上海市东方学者。

\* 通信作者

紫外可见分光光度计(美国 Varian 公司),PHI-5000 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司)。

### 1.2 催化剂制备

将 5 mmol 的 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 超声溶解于叔丁醇中。向其中加入 1.00 mL 丙三醇和 2.25 mL 环己烷,搅拌至溶液澄清透明,装釜,放入 200 °C 烘箱反应 18 h。自然冷却至室温,用去离子水和乙醇反复洗涤、离心,然后在 80 °C 下真空烘干,最后在 500 °C 条件下焙烧 4 h,即可得到样品 1(Sample 1)。向 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 和叔丁醇的澄清溶液中加入 5.00 mL 丙三醇和 2.25 mL 环己烷,以同样的后续方法处理,即可得到样品 2(Sample 2)。向 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 和叔丁醇的澄清溶液中加入 5.00 mL 乙二醇和 2.25 mL 环己烷,同样可以得到样品 3(Sample 3)。

### 1.3 光电性质实验

SnO<sub>2</sub> 薄膜电极的制备:采用浸渍-提拉法,以 ITO 玻璃为基底,涂覆 SnO<sub>2</sub> 悬浊液(SnO<sub>2</sub> 粉末分散于去离子水中,配成 10 mg/L 的悬浊液),湿膜自然晾干,即可制备得纳米级 SnO<sub>2</sub> 薄膜电极。

以 SnO<sub>2</sub> 薄膜电极作为工作电极,自制铂片电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,构成三电极体系,置于电解池中,以 0.2 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液为电解液。以 300 W 氙灯照射,用聚光镜聚光,光源距离工作电极为 12 cm,工作电极的受光面积是 1 cm<sup>2</sup>。用 CHI660C 电化学工作站测定电极在光照和非光照的阳极极化曲线,并进行比较,以此来分析其光电催化性能。

### 1.4 光催化活性测试

准确称 0.050 g SnO<sub>2</sub> 样品,分别加入到 50 mL 10 mg/L 罗丹明 B(RhB) 溶液和 50 mL 20 mg/L 亚甲基蓝(MB) 溶液中,置于光催化仪器中,恒温 30 °C,暗处搅拌 1 h,达到吸附-脱附平衡,在高压氙灯(300 W)的照射下,光催化反应 4 h,每间隔 1 h 取 3.00 mL 混合液,离心,取上层清液,以蒸馏水为参比,于染料的最大吸收波长处测其相对吸光度,计算降解率。为了使实验结果具有可靠性,空白及平行实验重复 3 次,误差均小于 5%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD、FESEM 及 TEM 图谱

图 1 是经由不同条件合成 SnO<sub>2</sub> 样品的 XRD 谱图。由图 1 可知,不同条件下合成的 SnO<sub>2</sub> 样品均呈现四方相金红石型结构<sup>[13]</sup>(JCPDS41-1445, P42/mmm),不存在杂质相。通过 XRD 图谱分析可以看出,所制备的 SnO<sub>2</sub> 样品均具有较尖锐的衍射峰,表明样品均具有较好的结晶度。结晶度是半导体氧化物作为光催化剂的一个重要条件。较好的结晶度,有利于光生电子与空穴的分离,从而可以提高其催化性能。通过比较,可以看出样品 1 到样品 3 的衍射峰半峰宽逐渐变窄,这说明样品的粒径在逐渐增大。通过谢乐公式计算可知,样品 1 到样品 3 的晶体粒径大小顺序为:样品 1(5.7 nm) < 样品 2(10.2 nm) < 样品 3(13.5 nm)。对于样品 2 来说,SnO<sub>2</sub> 晶体粒径增大的原因可能是由于其在合成过程中,引入了更多的丙三醇,使得吸附在 SnO<sub>2</sub> 晶核表面的甘油量的大大增加,从而提供了更多的羟基参与 Sn<sup>4+</sup> 的水解,促进了 SnO<sub>2</sub> 晶体的生长。实验证明,进一步增加丙三醇量并不能进一步增大 SnO<sub>2</sub> 晶体粒径,如增加丙三醇体积至 10 mL 时,SnO<sub>2</sub> 粒径为 10.5 nm,尺寸基本不变。

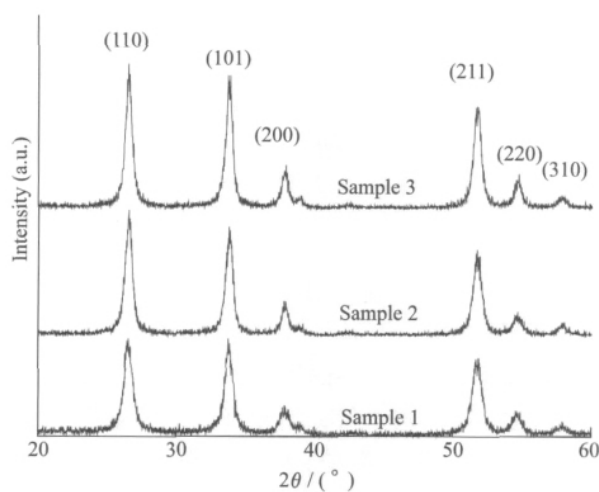


图 1 不同条件合成 SnO<sub>2</sub> 样品的 XRD 谱图

而通过改变醇的种类可以有效增加  $\text{SnO}_2$  (样品 3) 至 13.5 nm, 这可能是由于乙二醇与丙三醇的物理化学性质的差异所导致的. 相对丙三醇而言, 乙二醇的羟基数目虽然减少了, 但是其粘度较低,  $\text{SnO}_2$  晶种在乙二醇的体系里面更容易相互聚集形成尺度更大的晶粒. 图 2 为所合成样品的 FESEM 和 TEM 照片. 由图 2 可以看出晶粒尺寸是样品 1 > 样品 2 > 样品 3. 样品 1 晶粒尺寸最小, 平均粒径大概 6 nm, 这与 XRD 计算出的结果基本一致. 虽然样品 1 均匀性很好, 但是由于其粒径很小, 表面能很高, 因此容易团聚分散性差. 样品 2 分散性和均匀性都比较好, 其平均粒径大概 10 nm. 样品 3 虽然分散性较好, 但是晶粒较大, 同时也不是很均匀.

## 2.2 XPS 谱图

图 3 为样品 1 的 XPS 谱图, 其中图 3a 为 Sn3d 轨道的电子结合能谱. 486.7 eV 和 495.4 eV 处的两个峰可以归属于  $\text{SnO}_2$  晶格中的  $\text{Sn}^{4+}$  离子的 3d 轨道的电子结合能谱. 图 3b 为 O1s 轨道的电子结合能谱, 通过分峰分析可以看出, 位于 530.6 eV 处的峰可归属于  $\text{SnO}_2$  晶格中氧元素的电子结合能谱, 而 531.4 eV 处的峰则归属于羟基中 O 元素的电子结合能谱. 从 XPS 结果可以看出, 通过本文作者所提出的合成路径, 能够有效合成出纯相的  $\text{SnO}_2$  [14]; 同时  $\text{SnO}_2$  金属氧化物表面的聚集了大量的表面羟基, 而表面羟基是光催化反应过程中形成羟基自由基的主要来源, 因此所合成的催化剂应该具有较好的光催化活性.

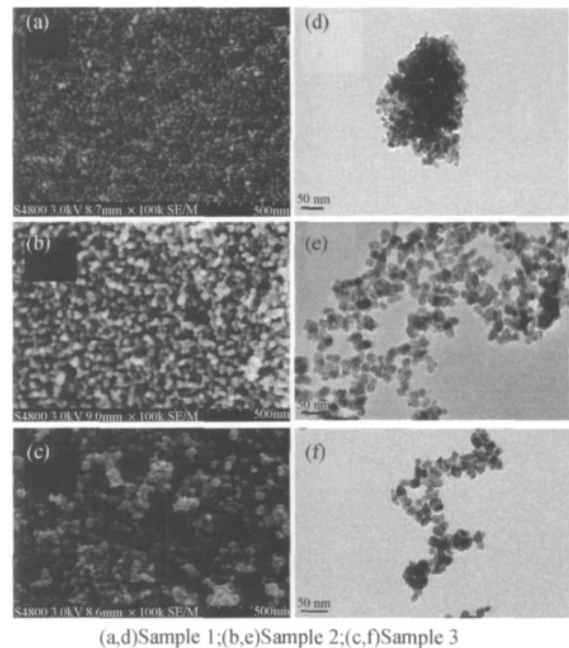


图 2  $\text{SnO}_2$  样品 1~3 (Sample1~3) 的 FESEM (a~c) 照片和 TEM (d~f) 照片

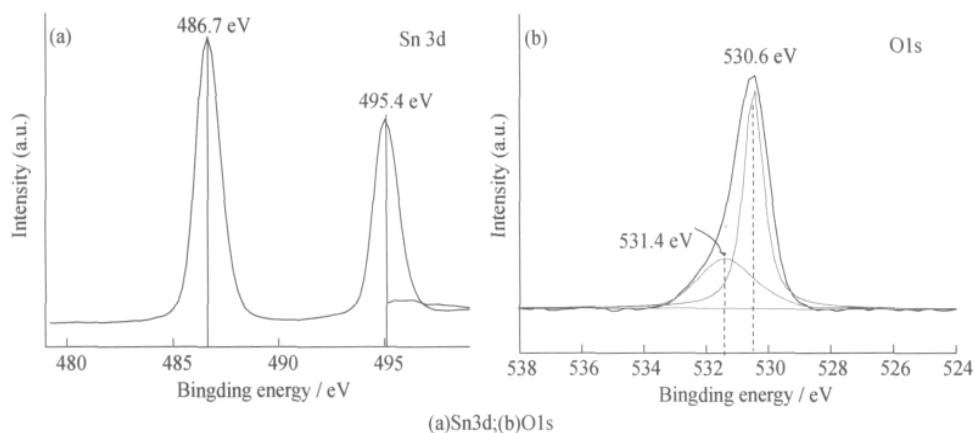


图 3  $\text{SnO}_2$  样品 1 (Sample1) 的 XPS 谱图

## 2.3 BET 分析

BET 测试可以分析样品的孔结构和比表面积. 图 4a 为所合成  $\text{SnO}_2$  系列样品的氮气吸附-脱附等温曲线, 从图 4 可以看出所合成样品的吸附-脱附等温曲线具有较好的可逆性. 样品的等温线类型均属于第二类型, 表示样品的均具有多孔结构. 图 4b 为样品的 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 吸附孔体积分布的微分曲线, 如图 4 所示样品 2 具有较宽的孔径分布, 且孔径最大, 这与 TEM 结果相一致. 表 1 列出了不同  $\text{SnO}_2$  样品的结构参数, 由计算可知, 随着样品的粒径增大, 样品的比表

面积呈现逐渐下降的趋势, 样品 1 到样品 3 分别为 52.9, 33.2, 28.9 m<sup>2</sup>/g. 其中样品 2 具有最大的孔径 (25.7 nm) 和孔容 (0.213 cm<sup>3</sup>/g).

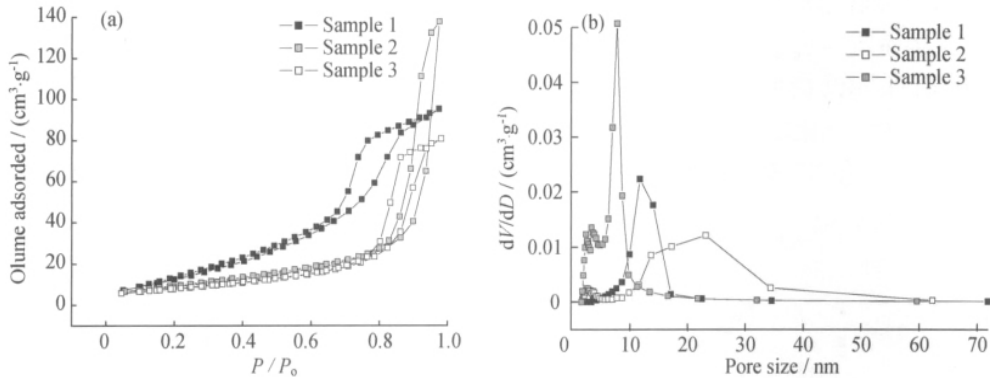


图 4 SnO<sub>2</sub> 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线 (a) 和 BJH 吸附孔体积分布的微分曲线 (b)

## 2.4 样品紫外可见和光电流图谱

图 5a 为 SnO<sub>2</sub> 样品的紫外-可见漫反射 (UV-vis) 图谱. 如图 5 所示, 在紫外光区域, 样品均表现出较强的吸收; 而在可见光区域, 样品 2 表现出较强的吸收. 图 5b 为根据图 5a 利用外延法计算的样品的禁带宽度测定图. 样品 1 到样品 3 的禁带宽度分别为:

2.17, 2.22 和 2.06 eV. 说明所制备的 SnO<sub>2</sub> 样品均具有较窄的禁带宽度, 可有效提高对太阳光利用率. 图 5 为利用 SnO<sub>2</sub> 样品制备的薄膜电极在光照和暗态下的阳极极化曲线. 通过比较极化曲线可以发现, SnO<sub>2</sub> 样品薄膜电极均表现出明显的阳极光电流, 这是薄膜电极为 n 型半导体的典型特征. 并且通过电流密度比较来看, 在同等条件下, 样品 2 表现出最高的光电流. 这也就说明样品 2 应该具有很好的光催化量子效率.

表 1 不同条件合成 SnO<sub>2</sub> 样品的结构参数

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_p / \text{nm}$
1	52.9	0.147	11.1
2	33.2	0.213	25.7
3	28.9	0.129	17.3

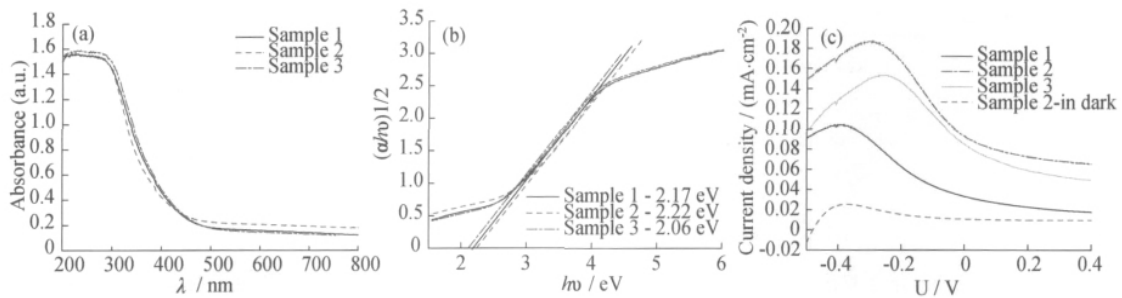


图 5 SnO<sub>2</sub> 样品的 (a) 紫外-可见吸收光谱图 (b) 禁带宽度测定图和 (c) 光照和暗态条件下的阳极极化曲线

## 2.5 光催化活性评价

制备的 SnO<sub>2</sub> 样品在可见光区有吸收, 但不是很强, 可见光利用率仍不是很高. 故这里采用全谱的 300 W 氙灯 ( $\lambda > 200 \text{ nm}$ ) 照射激发进行活性测试. 为了更好地说明所制 SnO<sub>2</sub> 样品在光催化降解有色染料 (RhB 和 MB) 方面的优异性能, 选取了商业化的 SnO<sub>2</sub> 作为对比. 如图 6a 所示, 在光催化降解 RhB 时, 相比于商业化的 SnO<sub>2</sub>, 本研究中所制备的样品活性均远远高于商品化的产品. 其中, 样品 2 活性最佳. 经过 4 h 光催化反应, RhB 去除率达 60%. 所制备的 SnO<sub>2</sub> 样品在降解 MB 时, 显示出类似规律. 如图 6b 所示, 样品 2 仍表现出最佳

活性. 经 4 h 光催化反应, MB 去除率高达 96%. 从图 6c 可以看出,  $\text{SnO}_2$  样品对于 RhB 的降解反应近似为一级反应, 其反应的速率常数如下:  $k_{\text{RhB-Sample2}} (0.2168 \text{ h}^{-1}) > k_{\text{RhB-Sample3}} (0.1874 \text{ h}^{-1}) > k_{\text{RhB-Sample1}} (0.1342 \text{ h}^{-1}) > k_{\text{RhB-Commercial}} (0.07654 \text{ h}^{-1})$ . 同样, 在降解 MB 时候, 也得到类似的规律. 如图 6d 所示, 反应速率常数分别为:  $k_{\text{MB-Sample2}} (0.8217 \text{ h}^{-1}) > k_{\text{MB-Sample3}} (0.5940 \text{ h}^{-1}) > k_{\text{MB-Sample1}} (0.4497 \text{ h}^{-1}) > k_{\text{MB-Commercial}} (0.3490 \text{ h}^{-1})$ . 通过以上活性数据分析可以得出以下的结论: (1) 无论降解 RhB 还是 MB, 所制备的  $\text{SnO}_2$  光催化剂的活性均高于商业化  $\text{SnO}_2$ ; (2) 与其他样品相比较, 样品 2 表现出最佳的催化效果. 这可归因于样品 2 具有较高的结晶度; 同时具有较大的比表面积, 有利于对底物的吸附; 较大的孔容孔径, 有利于传质; 较强的光吸收能力和较高的光利用率.

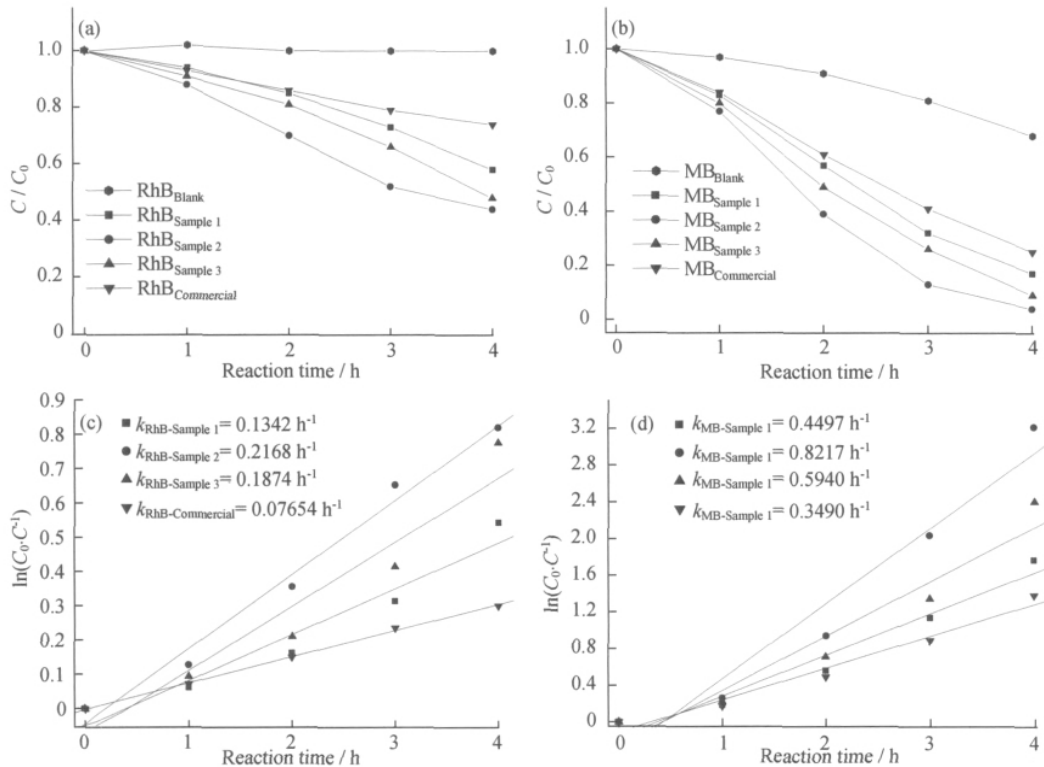


图 6  $\text{SnO}_2$  样品及商业化  $\text{SnO}_2$  降解不同底物 (a) RhB (b) MB 的活性图及 (c) RhB 和 (d) MB 动态动力学曲线图

### 3 结 论

通过一步法成功合成出不同尺寸的  $\text{SnO}_2$  纳米粒子, 通过调变相关溶剂的种类和量, 控制  $\text{SnO}_2$  的生长, 基本实现尺寸可控, 分散均匀. 其中在含有 5 mL 甘油体系下合成的  $\text{SnO}_2$ , 由于其较高的结晶度, 较大的比表面积以及较高的光利用率, 进而呈现最佳的光电催化及光催化性能. 阳极极化曲线测试表明, 在同等条件下, 样品 2 具有较高的电流密度, 进而呈现较优的光催化性能, 其在环境催化净化及光电转换方面均具有良好的应用前景.

## 参考文献:

- [1] 刘学琴. 纳米 SnO<sub>2</sub> 气敏材料制备的研究进展[J]. 中国粉体工业 2009, 15(1): 63–66.
- [2] TEBCHERANI S M, CAVA S, VARELA J A, et al. Surface equilibrium angle for anisotropic grain growth in SnO<sub>2</sub> systems [J]. J Mater Sci 2007, 42(19): 8088–8092.
- [3] BARSAN N, SCHWEIZER B M, GOPEL W, et al. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report [J]. J Anal Chem 1999, 365(4): 287–304.
- [4] ZHANG Y, KOLMAKOV A, LILACH Y, et al. Electronic control of chemistry and catalysis at the surface of an individual tin oxide nanowire [J]. J Phys Chem B 2005, 109(5): 1923–1929.
- [5] NICHOLAS C P, MARKS T J. Sulfated tin oxide nanoparticles as supports for molecule-based olefin polymerization catalysts [J]. Nano Lett 2004, 4(8): 1557–1559.
- [6] ANDERSSON A, JOHANSSON N, BROMS P, et al. Fluorine tin oxide as an alternative to indium tin oxide in polymer LEDs [J]. Adv Mater 1998, 10(11): 859–863.
- [7] ZHANG L, FANG X, YE C. Controlled growth of nanomaterials [M]. Singapore: World Scientific Pub 2007.
- [8] LIU Z, LI X, LIU Z, et al. Synthesis and catalytic behaviors of cobalt nanocrystals with special morphologies [J]. Powder Technol 2009, 189(3): 514–519.
- [9] KUANG Q, LAO C S, WANG Z L, et al. High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO<sub>2</sub> nanowire [J]. J Am Chem Soc 2007, 129(19): 6070–6071.
- [10] CHEN Y J, NIE L, XUE X Y, et al. Linear ethanol sensing of SnO<sub>2</sub> nanorods with extremely high sensitivity [J]. Appl Phys Lett 2006, 88(8): 083105.
- [11] HUANG H, LEE Y C, TAN O K, et al. High sensitivity SnO<sub>2</sub> single-nanorod sensors for the detection of H<sub>2</sub> gas at low temperature [J]. Nanotechnology 2009, 20(11): 115501.
- [12] ZHANG J, WANG S, WANG Y, et al. NO<sub>2</sub> sensing performance of SnO<sub>2</sub> hollow-sphere sensor [J]. Sensors Actuat B-Chem 2009, 135(2): 610–617.
- [13] DAI Z R, GOLE J L, STOUT J D, et al. Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons and Nanotubes [J]. J Phys Chem B 2002, 106(6): 1274–1279.
- [14] AHN H J, CHOI H C, PARK K W, et al. Investigation of the structural and electrochemical properties of size-controlled SnO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. J Phys Chem B 2004, 108(28): 9815–9820.

## One-pot synthesis of size-controlled SnO<sub>2</sub> nanocrystals and study on its photocatalytic performance

ZHANG Yan-chen, LI Gui-sheng\*, YANG Hai-feng

(College of Life and Environment Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

**Abstract:** This manuscript described a one-pot synthesis route for the fabrication of size-controllable tin dioxide (SnO<sub>2</sub>) nanocrystals with good dispersity and uniform size. The characterization results based on XRD, FESEM, UV-vis, TEM and XPS indicate that the as-prepared sample in the presence of 5.00 mL glycerol exhibited the highest photocatalytic performance owing to its better crystallinity, good dispersity, largest porosity and pore size.

**Key words:** one-pot; SnO<sub>2</sub>; size-controlled; photocatalytic

(责任编辑: 郁 慧)