

文章编号: 1001-3555(2008)01-0065-05

尖晶石型 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cdx})_2\text{SnO}_4$ 粉体的制备与光催化性能

郑秀君¹, 李锦州^{1*}, 李刚¹, 杜晓燕²

(1 哈尔滨师范大学 化学系, 黑龙江 哈尔滨 150025; 2 哈尔滨医科大学 公卫学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 运用化学共沉淀法, 制备了尖晶石型 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cdx})_2\text{SnO}_4$ ($x=0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$) 纳米粉体. 通过 X 射线衍射分析(XRD)、光电子能谱分析(XPS)、扫描电镜(SEM)、比表面积分析(BET)及光度法等手段研究了粉体结构及不同掺杂量对光催化活性的影响, 确定了最佳掺杂量和热处理温度. 以波长 $\lambda=312\text{ nm}$ 的光源对甲基橙水溶液进行光催化降解实验, 讨论了光催化剂用量、甲基橙浓度、催化剂烧结时间、试液的 pH 值、光照时间等与甲基橙脱色率的关系. 结果表明, 该复合氧化物粉体平均粒径小于 30 nm, 属立方晶系. 在实验条件下, Cd^{2+} 的加入使 Zn_2SnO_4 的光催化活性明显提高, 甲基橙的脱色率可达到 98%.

关键词: Zn_2SnO_4 ; 掺杂纳米粉体; 制备; 光催化性能; 甲基橙

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

半导体材料用于光催化降解水中污染物的研究是近十几年发展的技术. 该技术工艺简单, 成本较低, 在常温下能使大多数难于生物降解的毒性有机物彻底氧化分解, 且无二次污染, 光催化剂易于重复使用. 目前人们对 TiO_2 光催化剂已进行了系统研究, 并取得了大量成果^[1,2], 但对尖晶石型粉体光催化作用的研究刚刚起步.

尖晶石型 Zn_2SnO_4 具有氧缺位结构形式, 主要应用于气敏、湿敏材料^[3] 和锂电池的阴极材料^[4]. 常见的合成方法有固相反应法^[5]、水热法^[6]、溶胶凝胶法^[7] 等. Wang^[8] 利用化学共沉淀法制备的 Zn_2SnO_4 在光催化分解苯时表现出较高的活性.

Choi^[9] 曾报道采用金属离子掺杂会在半导体表面引入缺陷位置或改变结晶度, 成为电子或空穴的陷阱, 或生成复合中心而加快复合过程, 改善光催化性能. 为了探索其在印染废水催化降解中的应用, 改进光催化活性, 本文制备了未见报道的尖晶石型掺镉纳米粉体 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cdx})_2\text{SnO}_4$, 采用紫外光源, 以偶氮类染料甲基橙作为被降解对象, 考察了掺杂前后催化剂的光催化性能. 结果表明, 掺杂后 Zn_2SnO_4 的光催化活性明显提高.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH 等均为分析纯试剂; 甲基橙染料为市售产品.

1.1.2 仪器 波长为 312 nm 手提紫外灯(温州奥利生物医学仪器厂), Hitachi S-4 800 扫描电子显微镜(日本日立公司), Eacalba Mark II 光电子能谱仪(英国 VG 公司), Y-2 000 型 X 射线衍射仪(丹东衍射仪器有限公司), Perkin-Elmer Lambda 45 紫外分光光度计(美国 Perkin-Elmer 公司), NOVA2000e 表面积孔径分析仪(美国 Quantachrome 公司).

1.2 催化剂制备

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 按 1:2 摩尔比溶解于最少量的去离子水中, 然后用 $4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调至溶液 pH 值为 7 左右, 此时产生大量絮状沉淀, 抽滤, 用去离子水洗涤至滤液中无 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 所得白色粉末在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, 形成 Zn_2SnO_4 的前躯体, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h, 制得纳米粉体 Zn_2SnO_4 . 同样方法, 将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 按一定摩尔比制得纳米催化

收稿日期: 2007-01-29; 修回日期: 2007-06-25.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(D2006-35), 黑龙江省教育厅科研项目(11521061)和哈尔滨市科技创新人才研究专项资金项目(2006RFXXG019).

作者简介: 郑秀君, 女, 1978 年 11 月生, 硕士研究生.

通信联系人: Tel: 0451-88060851 E-mail: lijinzhou20@163.com.

剂粉体 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{SnO}_4$ ($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$).

1.3 实验测定方法

1.3.1 光催化实验方法 用分析天平准确称取一定量的光催化剂于 100 mL 锥形瓶中, 并加入一定量甲基橙水溶液置于磁力搅拌器上, 在暗处搅拌 2 min, 使催化剂均匀悬浮于试液中, 在搅拌下用波长为 312 nm 紫外灯进行光照. 光催化性质实验条件: 室温, 催化剂用量 5 g/1.5 L, 甲基橙溶液浓度 (20 mg/L), pH = 7, 紫外光照 2 h, 掺杂催化剂为 $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$.

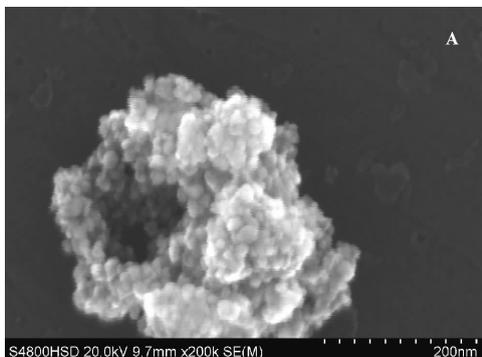
1.3.2 吸光度 A 的测定 将甲基橙溶液注入石英比色皿, 置于 Perkin-Elmer Lambda 45 紫外分光光度计进行波长扫描, 确定最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}} = 464$ nm, 在此波长下测定其吸光度 A. 甲基橙溶液的脱色率 $D = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\%$ (式中: A_0 、 A_t 分别为光照催化反应前后甲基橙溶液的吸光度).

1.3.3 催化剂表征 通过 XRD 分析确定样品晶体构型, SEM 分析观察样品颗粒形貌与大小. XPS 能谱测定催化剂中各元素价态. 比表面分析仪分析比表面积大小.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1A 特征峰值指出, 样品掺杂后经 700 °C 焙烧, 掺杂的 Cd^{2+} 进入 Zn_2SnO_4 晶格结点位置, 体系



构型未变, 仍为 $\text{Fd}3\text{m}$ 晶系反尖晶石结构. 掺杂后衍射峰较掺杂前略有宽化, 并向低角移动. 随着烧结温度升高, 特征峰越来越尖锐 (见图 1B), 晶化程度提高, 晶粒长大.

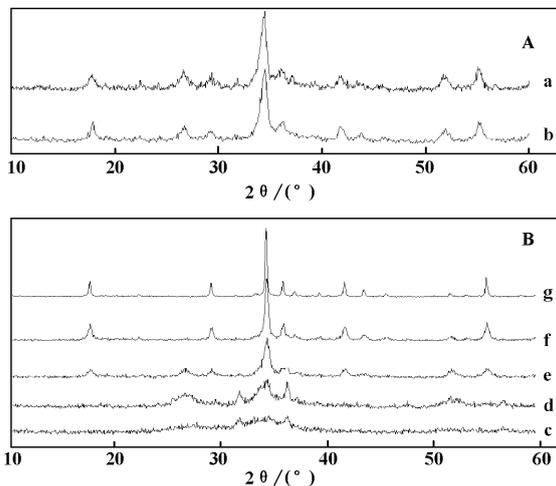


图 1 粉体 Zn_2SnO_4 及 $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Zn_2SnO_4 and $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$

A: the powders calcined at 700 °C for 4 h.

a: Zn_2SnO_4 ; b: $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ B: the $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ powders calcined at c: 500 °C, d: 600 °C, e: 700 °C, f: 800 °C, g: 900 °C

2.2 SEM 分析

图 2 SEM 图像显示, 所制备催化剂粒径小于 30 nm, 颗粒大小较均匀, 掺杂后粒径较未掺杂细化, 这与由 Scherrer 公式计算结果相吻合.

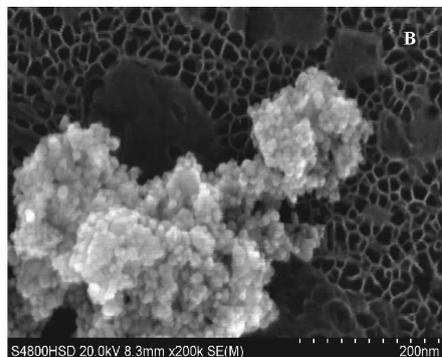


图 2 粉体在 700 °C 煅烧 4 h 的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of the powders calcined at 700 °C for 4h.

A: Zn_2SnO_4 ; B: $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$

2.3 XPS 分析

样品的 XPS 谱图指出: 粉体中氧与锌元素未发生变价, 其表面存在两种结合能值不同的氧种 (见图 3A). 531 eV 附近的峰对应较强化学键结合, 是晶格氧, 531.5 eV 处的吸收是弱键结合的表面非

晶格氧, 催化剂中活性非晶格氧的增加有利于光催化活性的提高^[10]. Zn_2SnO_4 及 $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ 均在 1022.6 eV 处有峰, 可指认为 Zn2p 的特征吸收, 表明样品中锌为正 2 价. 图 3B 两条曲线均在 486.9 eV 处出现吸收, 应为 Sn3d 特征峰. 图 3C 为

催化剂 $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ 中镉元素的 XPS 图谱, 其 405.8 eV 处的吸收是 Cd3d 特征峰, 上述信息说

明 2 种粉体化合物中锡均为正 4 价, 掺杂催化剂的镉是正 2 价。

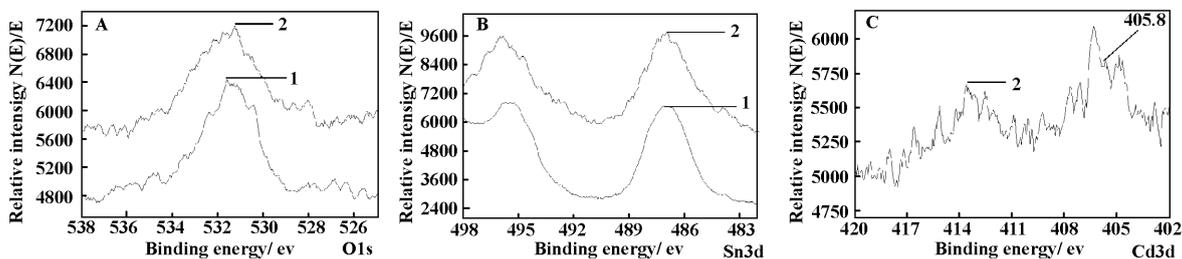


图 3 粉体中 O1s, Sn3d, Cd3d 的 XPS 测试曲线

Fig. 3 XPS spectra of O1s, Sn3d, Cd3d in the powders

A: Survey XPS peaks of O1s of the powders. B: Survey XPS peaks of Sn 3d of the powders. C: Survey XPS peaks of Cd 3d of the powders. 1. Zn_2SnO_4 ; 2. $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$

2.4 BET 分析

700 °C 烧结所制催化剂 $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ 的 BET 测试结果为 44.59 m^2/g , 表明其比表面积较小, 该粉体物理吸附作用较差. XRD 数据表明 $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ 的晶粒尺寸随着烧结温度的升高而增大, 催化剂的比表面积应明显减少.

2.5 光催化性能的研究

2.5.1 镉掺杂量对催化剂活性的影响 在实验条件下, 甲基橙溶液的吸光度与 Cd 掺杂量的关系见图 4, 曲线 a 是催化剂 Zn_2SnO_4 作用下的紫外光谱. 曲线 b ~ f 分别对应催化剂不同掺杂量 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{SnO}_4$ ($x=0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$) 的光降解紫外光谱. 在制备的 6 种催化剂中, 掺杂组分 $x=0.06$ (曲线 d), 甲基橙溶液于 464 nm 处的特征吸收峰消失, 脱色率可达到 98%. (见图 4 角图) 该掺杂原子比表现出光催化活性极大值^[11]. 其它光催化实验均采用此组成催化剂, 即 $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$.

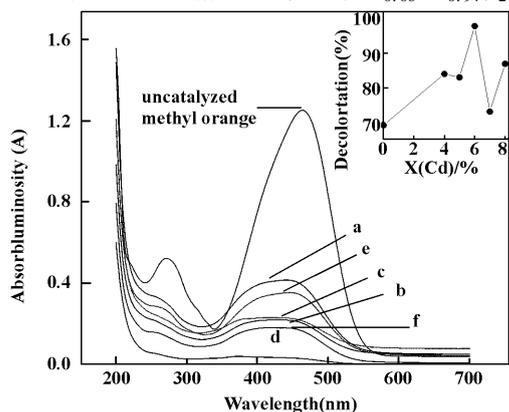


图 4 甲基橙溶液的吸光度与 Cd 掺杂量的关系

Fig. 4 Relations between absorb luminosity methyl orange A and Cd doping content

2.5.2 催化剂用量对甲基橙水溶液脱色率的影响

合适的催化剂加入量是光催化反应的一个重要因素, 实验中分别测定了催化剂不同用量时甲基橙脱色率. 催化剂用量 ($\text{g}/1.5\text{L}$): 1、3、5、7、9; 选用 Zn_2SnO_4 催化的脱色率 (%): 11、65、69、89、88; $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ 的脱色率 (%): 60、82、98、93、87. 随着催化剂用量的增加, 甲基橙溶液的脱色率逐渐变化. 最佳用量为 5 $\text{g}/1.5\text{L}$, 甲基橙溶液的脱色率达到 98%. 可认为催化剂用量较少时, 单位时间内产生的空穴 h^+ 及高活性的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OOH}$ 也比较少, 光催化反应速率低; 催化剂用量过大, 过多的固体催化剂悬浮于水溶液中, 会发生较强的光散射作用, 从而降低反应速率^[12].

2.5.3 光照时间及催化剂煅烧温度对甲基橙水溶液脱色率的影响 改变紫外光照时间, 掺杂催化剂对甲基橙脱色率随时间增加升高很快 (见图 5), 光催化 2 h, 脱色率达到 98% (曲线 b). 未掺杂催化剂甲基橙脱色率为 69% (曲线 a). 在反应悬浊液中, 无紫外光照的 Zn_2SnO_4 催化 (曲线 d) 和 $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ 催化 (曲线 e) 或仅有紫外光照射 (曲线 c) 脱色率均小于 8%. 可见, 催化剂的确对甲基橙有光催化活性. 随着反应时间延长, 催化反应的脱色率逐渐升高. 同时在搅拌下空气中的 O_2 对甲基橙溶液有部分氧化作用^[13].

选择煅烧温度分别为 500 °C、600 °C、700 °C、800 °C、900 °C, 煅烧时间 4 h 制备的催化剂进行催化降解甲基橙实验. 图 5 曲线 f、g 是未掺杂与掺杂催化剂煅烧温度与光催化脱色率的关系. 如图所示, 催化剂煅烧温度 700 °C, 甲基橙溶液脱色率最高. 可以认为, 煅烧温度低于 700 °C, 此时体系是

非晶态,未完全形成反尖晶石相.温度达到700℃,晶化完全,生成反尖晶石相.超过700℃,甲基橙脱色率明显减小,这可能是量子尺寸效应造成的,量子尺寸效应会造成半导体的禁带宽度宽化,从而使光生电子/空穴对具有更强的还原氧化能力,导致光催化剂的活性增强.而温度升高,粒径长大,使得量子尺寸效应不显著.

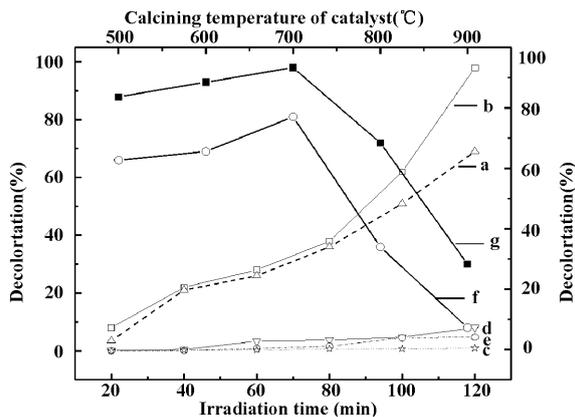


图5 光照时间及催化剂煅烧温度对甲基橙溶液脱色率的影响

Fig. 5 Effect of irradiation time and calcining temperature of catalyst on the decolorizing efficiency of methyl orange

2.5.4 溶液初始浓度及酸度对甲基橙脱色率的影响

配制甲基橙溶液起始浓度分别为10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L,考察催化体系甲基橙初始浓度与脱色率的关系.从 $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ (图6曲线a)和 Zn_2SnO_4 光催化(图6曲线b)体系看,随着甲基橙浓度的增大,脱色率先增大后减小.若恒定反应时间、催化剂用量,初始浓度低的降解效果好.

改变光催化试液pH值,测得不同pH值对应的脱色率(见图6曲线c、d).Siffert等人^[14]研究指出,溶液pH值对半导体粒子表面电荷、能级位置等性质有较大的影响.两种催化剂光催化降解甲基橙溶液的脱色率随pH值的变化趋势相似,掺杂的催化剂(曲线d)光催化降解甲基橙溶液脱色率比未掺杂的(曲线c)明显提高.溶液pH=7,甲基橙脱色率最大.酸度增大或减小都会影响染料的脱色率,其原因是催化剂在光照条件下产生的电子/空穴对与溶解氧和水作用,生成具有高度化学活性 $\text{OH}\cdot$ 的同时,还伴有 H^+ 、 OH^- 产生,溶液中的pH值会影响到 H^+ 和 OH^- 生成,并影响到与之相伴的 $\text{OH}\cdot$ 数目,最终影响光催化反应的效率^[15].

2.5.5 煅烧时间对催化剂活性的影响 恒定温度

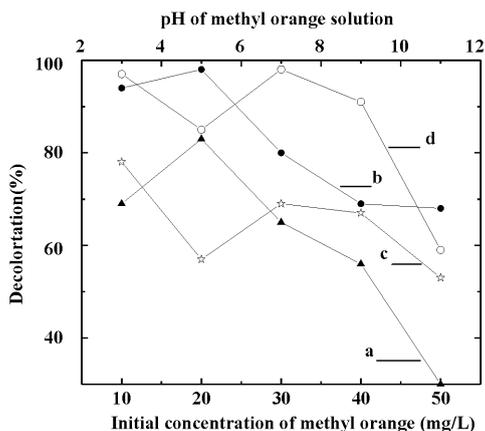


图6 溶液初始浓度及pH值对甲基橙溶液脱色率影响

Fig. 6 Effect of initial concentration and pH on the decolorizing efficiency of methyl orange

700℃,煅烧时间分别为2 h、4 h、6 h、8 h、10 h,所制备的催化剂 $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ 催化降解甲基橙溶液,结果显示,催化剂烧结时间(10 h以内)对其光催化降解甲基橙脱色率的影响不大.可见,催化剂在同一热处理温度下,延长煅烧时间对甲基橙脱色的影响,不如改变温度来得明显.

3 结论

采用具有工艺简单,成本低,便于实现工业化等优点的化学共沉淀法制备的尖晶石型掺杂物 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{SnO}_4$ 为纳米颗粒,属立方晶系. $(\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94})_2\text{SnO}_4$ 光催化活性明显高于 Zn_2SnO_4 ,可认为掺杂后,粒径减小,比表面积增大,甲基橙与光生电子或空穴接触的机会就会增大,从而提高了光催化活性.

参考文献:

- [1] Zhang Hui(张慧), Chen Jian-hua(陈建华), Chen Hong-bo(陈鸿博), et al. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2006, **20**(3): 249~254
- [2] a. Li Hui-quan(李慧泉), Li Yue-Xiang(李越湘), Zhou Xin-mu(周新木), et al. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2004, **18**(4): 304~309
b. Liu Yin(柳荫), Kong Ling-li(孔令丽), Zhong Shun-he(钟顺和). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2007, **21**(6): 545~549
c. Zhang Tian-yong(张天永), Hu Juan(扈娟), Chai Yi(柴义), et al. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2007, **21**(2): 149~154
- [3] Fang J, Huang A H, et al. *Mater. Res. Bull.* [J],

- 2001, **36**: 1 391 ~ 1 397
- [4] Belliard F, Connor P A, Irvine J T S. *Solid State Ionics* [J], 2000, **135**, 163 ~ 167
- [5] Yoshida R, Yoshida Y. *J. Cryst. Growth* [J], 1976, **36**, 181 ~ 184
- [6] Xu Jia-qiang (徐甲强), Jia Xiao-hua (贾晓华), Lou Xiang-Dong (娄向东), et al. *Chin. J. Sens. Actuators* (传感技术学报) [J], 2005, **18**(4): 693 ~ 696
- [7] Fu Gang (傅刚), Chen Huan (陈环), Chen Zhi-Xiong (陈志雄), et al. *J. Funct. Mater. Devices* (功能材料与器件学报) [J], 2001, **7**(1): 41 ~ 44
- [8] Wang C, Wang X M. *J. Mater. Sci.* [J], 2002, **37**: 2 989 ~ 2 996
- [9] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *Phys. Chem. B* [J], 1994, **98**(51): 3 669 ~ 3 679
- [10] Kang Zhen-jin (康振晋), Yao Yan-hong (姚艳红). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2004, **18**(6): 468 ~ 471
- [11] Fu Xi-xian (付希贤), Shan Zhi-Xing (单志兴), Xiao Kun-lin (肖坤林), et al. *Chin. J. Appl. Chem.* (应用化学) [J], 1996, **13**(6): 58 ~ 60
- [12] Tan Xiao-ping (谭小萍), Wang Guo-sheng (王国生), Tang Ke-min (汤克敏). *Environ. Sci. Trends* (环境科学动态) [J], 1999, **1**: 28 ~ 30
- [13] Cui Yu-ming (崔玉民), Fan Shao-hua (范少华). *Funct. Mater.* (功能材料) [J], 2005, **6**(36): 859 ~ 861
- [14] Mukasyan A S, Costello C, Sherlock K P, et al. *Sep. Purif. Technol.* [J], 2001, **25**(1-3): 117 ~ 126
- [15] Deng Fan-zheng (邓凡政), Yang Rui (杨睿), Zhu Ai-xia (祝爱霞), et al. *Chem. Res. Appl.* (化学研究与应用) [J], 2005, **17**(1): 89 ~ 90

Preparation and Photocatalytic Performance of Spinel Type $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cdx})_2\text{SnO}_4$ Powders

ZHENG Xiu-jun¹, LI Jin-zhou^{1*}, LI Gang¹, DU Xiao-yan²

(1 Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150025, China;

2 School of Public Health, Harbin Malical University, Harbin 150080, China)

Abstract: A series of spinel type $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cdx})_2\text{SnO}_4$ ($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$) nano powders were prepared by the coprecipitation method. The microstructure of the new powders, the effect of different Cd doping content on the photocatalytic activities, the optimal Cd doping content and the heat-treating temperature were investigated by XRD, XPS, SEM, BET and spectrophotometer. The degradation experiment of methyl orange aqueous solution was performed by the photo-catalytic methods on the light of wavelength ($\lambda = 312\text{nm}$). In addition, the relation in the amount of catalyst, initial concentration of methyl orange, calcining time of catalyst, pH of methyl orange solution and illumination time with the decolorizing efficiency of methyl orange were discussed. The results indicated that the average particle size of the powder of the cubic $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cdx})_2\text{SnO}_4$ was less than 30 nm and the catalytic activity of Zn_2SnO_4 is clearly improved owing to Cd doping. Under experimental condition, methyl orange aqueous solution degradation rate reaches to 98%.

Key words: Zn_2SnO_4 ; Dope nano-power; Preparation; Photocatalytic capacity; Methyl orange