

十六烷基三甲基溴化铵辅助光化学合成 棒状二氧化锡研究

王红娟 胡伯龙

(广州大学化学化工学院, 分析测试中心, 广州 510006)

摘要 以硫酸亚锡和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为主要原料,利用光化学合成技术,在室温下通过低功率紫外光辐照制备了棒状结构的二氧化锡(SnO_2)。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)等手段对产物的微观形貌和组成进行表征分析,探讨了硫酸亚锡和CTAB用量变化对产物形貌的影响;利用亚甲基蓝为目标降解物对棒状 SnO_2 的光催化活性进行了分析。结果表明:当使用适量的CTAB时,产物为棒状结构;棒状 SnO_2 能在紫外光照下光催化降解亚甲基蓝。

关键词 光化学合成,棒状二氧化锡,十六烷基三甲基溴化铵,光催化

中图分类号 TB383

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0210-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.047

Preparation and characterization of rod-like SnO_2 via CTAB assisted photochemical synthesis

Wang Hongjuan Hu Bolong

(Analytical and Testing Center, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Guangzhou University, Guangzhou 510006)

Abstract Rod-like SnO_2 was prepared by a room temperature photochemical route with the aid of hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). The as-synthesized samples were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The effect of the loadings of CTAB and SnSO_4 in the precursor solution was discussed. Results shown that rod-like SnO_2 can be formed with appropriate amount CTAB and SnSO_4 . The prepared rod-like SnO_2 can be used as an effective photocatalyst for degrading methylene blue.

Key words photochemical synthesis, rod-like SnO_2 , CTAB, photocatalysis

二氧化锡(SnO_2)是一种重要的 n-型半导体,目前被广泛用于气敏传感器^[1-2]、催化^[3-4]、锂离子电池^[5]等领域。研究表明 SnO_2 的形态、颗粒尺寸和相结构等是影响材料性能及其进一步应用的重要因素,可控制备具有不同尺寸和形貌的 SnO_2 纳米材料引起了人们的极大关注^[6-8]。人们常通过制备 SnO_2 的纳米棒、纳米带、微球、纳米片等来改善其相关性能,其中所采用的方法主要有水热法、微乳液法、溶胶-凝胶法、气相沉积法等^[6,8-11],这些方法通常需要在高温或高压下反应,能耗较高。光化学法制备 SnO_2 是近年来发展的一种新的制备途径^[12]。该方法具有操作简单、反应条件温和、环境友好等优点。

点。本课题组曾利用气-液界面控制光化学合成的方法在常温常压下制备得到了纳米管 SnO_2 ^[13] 与介孔 SnO_2 ^[14]。

在半导体氧化物材料制备中,在反应体系中加入表面活性剂能够有效地调控产物形貌、尺寸和结构性能^[7-9,13,15]。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是一种阳离子表面活性剂,常作为软模板制备特定形貌的纳米材料^[16-20],但其在光化学合成中应用的研究报道较少。

因此,本研究通过在含锡前驱溶液中加入CTAB,在低功率紫外光辐照下制备棒状 SnO_2 ,考察反应条件变化对产物形态、结构的影响,分析棒状

收稿日期:2020-06-30;修回日期:2021-02-22

基金项目:国家自然科学基金(1203036);广州市属高校科研项目(1201620548);广州大学仪器设备开放共享基金(2018062809)

作者简介:王红娟(1975-),女,博士,副研究员,主要从事微/纳结构功能材料制备方面的研究,E-mail:whjtoy@163.com。

SnO₂ 的光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸亚锡、乙醇,均分析纯,广州化学试剂厂;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,进口分装),国药集团;亚甲基蓝(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 棒状 SnO₂ 的制备

典型棒状 SnO₂ 的制备方法如下:在室温下称取 1.5mmol CTAB 溶解于 20mL 3% 硫酸溶液中,再将 1mmol 硫酸亚锡溶解于含 CTAB 的溶液中,将此溶液作为前驱溶液。之后将其置于一盏 8W 紫外灯下,灯管与溶液液面距离 10cm,在磁力搅拌下光照 2h。光照反应结束后,收集固体产物反复使用超纯水离心洗涤。然后使用无水乙醇离心洗涤 3 次,自然风干。为了研究反应条件变化的影响,在上述同样条件下,分别改变对应 CTAB 或 SnSO₄ 用量进行相关实验。

1.3 测试与表征

样品的物相组成采用 X 射线衍射仪(XRD, X'pert Powder 型,荷兰帕纳科公司)测试,辐射源为 CuK α 线($\lambda=0.154\text{nm}$),衍射角 $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$,电压为 40kV,电流为 30mA;采用红外光谱仪(FT-IR, Tensor II 型,德国布鲁克公司)测定样品的红外谱图;采用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7001F 型,日本电子公司)对样品进行形貌观察分析;比表面积和孔结构参数分析采用快速比表面积和孔隙度分析仪(ASAP 2460 型, Micromeritics 公司)进行测量,以氮气为吸附介质,采用容量法在低温下测定吸附等温线,比表面积采用 BET 法计算;亚甲基蓝吸光度通过紫外-可见分光光度计(UV-2502PC 型,日本岛津公司)测定;光化学制备和光催化实验中采用的辐照光源为 8W 紫外灯(主波长 254nm,荷兰飞利浦公司)。

1.4 光催化实验

称取 0.1g SnO₂,分散于 150mL $3 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 的亚甲基蓝溶液中,于室温下置于黑暗处磁力搅拌 10min 后,取样作为初始溶液,然后用 8W 紫外光源辐照继续搅拌。之后每隔 1h 取 5mL 降解溶液,离心取上清液测定其在 662nm 处的吸光度值,按式(1)计算 SnO₂ 对亚甲基蓝溶液的降解率。

$$\text{降解率}(\%) = (1 - A/A_0) \times 100 \quad (1)$$

式中, A_0 和 A 分别为样品光辐照前和光降解

后在 662nm 处的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 棒状 SnO₂ 的表征分析

图 1 为典型棒状 SnO₂ 的 XRD 谱图。由图可见, 2θ 在 26.5° (110)、 33.98° (101) 和 51.8° (211) 等处出现了较宽的特征衍射峰,这些衍射花样与四方相的 SnO₂ 标准谱图(JCPDS-21-1250)一致,图中没有出现其他的杂质峰,说明得到的产物是较纯的 SnO₂。图中衍射峰宽化是由于光化学反应和后期样品处理均在常温下进行,SnO₂ 晶体发育不全,晶粒超细化所致^[12-13]。

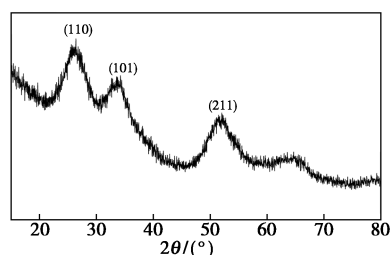


图 1 棒状 SnO₂ 的 XRD 谱图

图 2 为典型棒状 SnO₂ 的 FT-IR 谱图。由图可见,在 3423cm^{-1} 处出现了强且宽的羟基 O—H 伸缩振动吸收峰, 1630cm^{-1} 处为物理吸附水 O—H 键的变形振动吸收峰。而样品在 1149cm^{-1} 、 1042cm^{-1} 和 971cm^{-1} 处的吸收带对应于 SnO₂ 表面不同类型的羟基弯曲振动, 656cm^{-1} 和 606cm^{-1} 附近宽而强的吸收峰对应于 SnO₂ 分子中 Sn—O 键的伸缩振动和 O—Sn—O 键的弯曲振动^[20]。

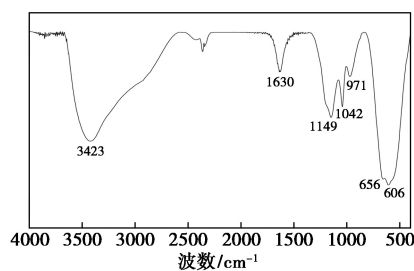


图 2 棒状 SnO₂ 的 FT-IR 谱图

图 3 为典型棒状 SnO₂ 的 SEM 图。由图可见,

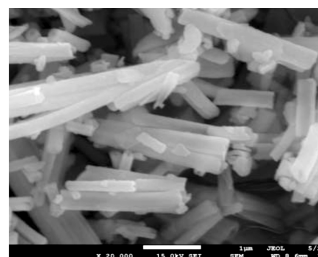


图 3 棒状 SnO₂ 的 SEM 图

棒状结构的直径约 150nm,长度集中在 1~3 μm 之间。进一步观察发现,这些短棒部分具有空心结构。

棒状 SnO_2 的 N_2 吸附-脱附等温曲线见图 4。由图可见,在吸附-脱附等温线之间有滞后环,说明棒状 SnO_2 具有多孔结构,其 BET 比表面积为 $8.72\text{m}^2/\text{g}$ 。

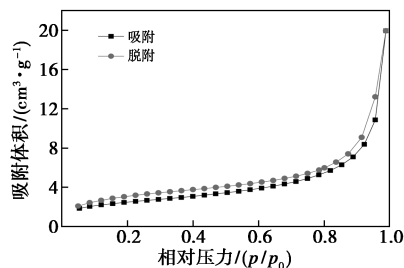


图 4 棒状 SnO_2 的 N_2 吸附-脱附等温曲线图

2.2 反应条件变化对产物形貌的影响

2.2.1 CTAB 用量

在 SnSO_4 用量为 1mmol 时,CTAB 用量对产物形貌的影响见图 5。由图可见,CTAB 用量对产物形貌有较大影响。当不加 CTAB 时,产物主要为无定形颗粒及其团聚物,未团聚的颗粒尺寸约 200nm;当加入 0.25mmol CTAB 时,产物为无定形颗粒,与不加 CTAB 时,产物的颗粒尺寸增大,颗粒边缘更清晰;当 CTAB 用量为 0.5mmol 时,有类球

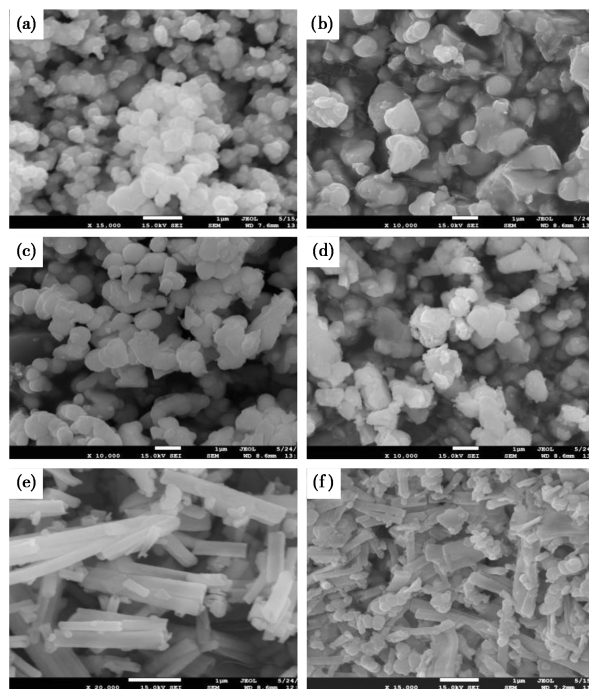


图 5 在 SnSO_4 用量为 1mmol 时,CTAB 用量对产物形貌的影响

[(a)0;(b)0.25mmol;(c)0.5mmol;(d)1.0mmol;
(e)1.5mmol;(f)2.0mmol]

形颗粒生成,粒径大约 1 μm ;当 CTAB 用量为 1mmol 时,产物由类球形颗粒和少量短棒状结构组成;继续增加 CTAB 用量为 1.5mmol,产物为较稳定均一的短棒状结构;当 CTAB 为 2mmol 时,产物也主要是棒状结构。反应体系中随着 CTAB 用量的增大,产物形貌从无定形颗粒、类球形向棒状结构过渡。这是由于在光反应前驱溶液中,随着 CTAB 浓度的增大,当超过其第一临界胶束浓度后,可形成球形胶束;其后,继续增大 CTAB 用量,当达到第二临界胶束浓度后,可形成棒状胶束^[21]。在静电力和分子作用力的共同作用下,光辐照反应生成的 SnO_2 初级粒子附着在 CTAB 胶束表面形成类似球形或棒状结构。由此可见,使用适量 CTAB 是制备棒状结构 SnO_2 的关键因素,在 SnSO_4 用量为 1mmol 时,制备棒状 SnO_2 时 CTAB 优化用量为 1.5mmol。

2.2.2 SnSO_4 用量

当 CTAB 用量为 1.5mmol 时, SnSO_4 用量对产物形貌的影响见图 6。由图可见,当前驱溶液中 SnSO_4 用量在 0.5mmol 时,产物只有极少量的棒状结构,主要为无定形颗粒;当 SnSO_4 用量为 1mmol 和 2mmol 时,产物中形成大量较均一的短棒状结构。由此可见,在 CTAB 用量一定的情况下,前驱溶液中 SnSO_4 含量影响棒状结构的形成。当 SnSO_4 用量过低时,比如 0.5mmol,在光照下生成的 SnO_2 初级粒子不足以覆盖在 CTAB 棒状胶束上形成稳定的棒状结构,随着 SnSO_4 含量进一步增加,当用量达到或超过 1mmol 时,能够提供足够的锡源在棒状的 CTAB 胶束上生长形成棒状 SnO_2 。因此,在光化学制备棒状 SnO_2 时,需要选择适量的 SnSO_4 用量。

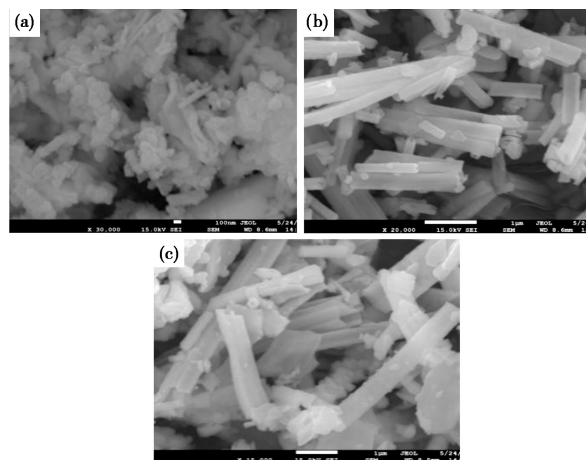


图 6 当 CTAB 用量为 1.5mmol 时, SnSO_4 用量对产物形貌的影响

[(a)0.5mmol;(b)1.0mmol;(c)2mmol]

2.3 光催化性能研究

典型棒状 SnO_2 在 8W 紫外灯光照下光催化降解亚甲基蓝溶液的实验结果见图 7。由图可知,棒状 SnO_2 可以降解亚甲基蓝,其降解率随光照时间的延长而逐渐增加,当光照 5h 时,亚甲基蓝的降解率可达到 98%。当不加光催化剂在相同条件下光照 5h 后,亚甲基蓝的降解率为 7.1%。这反映了 SnO_2 纳米棒具有紫外光催化活性,可用作光催化剂使用。

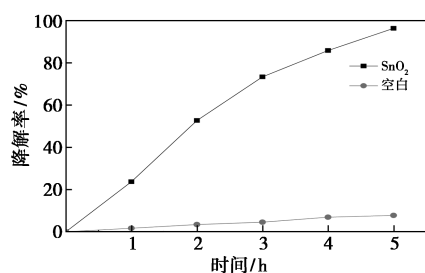


图7 棒状 SnO_2 在 8W 紫外灯光照下光催化降解亚甲基蓝溶液的实验结果图

3 结论

在表面活性剂 CTAB 辅助下,以硫酸亚锡为锡源,采用光化学合成法,在室温下利用低功率紫外灯辐照制备了棒状 SnO_2 。反应条件变化研究表明控制前驱溶液中 CTAB 和 SnSO_4 用量是制备棒状 SnO_2 的关键因素,棒状 SnO_2 制备时 CTAB 优化用量为 1.5mmol, SnSO_4 优化用量为 1mmol。所制棒状 SnO_2 具有光催化活性,可作为光催化剂降解亚甲基蓝。本工作所用方法具有操作简单、反应条件温和、能耗低等优点,可为可控制备其他半导体氧化物提供参考途径。

参考文献

- [1] Zhu K M, Ma S Y. Preparations of Bi-doped SnO_2 hierarchical flower-shaped nanostructures with highly sensitive HCHO sensing properties[J]. Materials Letters, 2019, 236: 491-494.
- [2] Cao S K, Zeng W, Zhang H, et al. Hydrothermal synthesis of SnO_2 , nanocubes and nanospheres and their gas sensing properties[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(5): 2871-2878.
- [3] Wu S S, Cao H Q, Yin S F, et al. Amino acid-assisted hydrothermal synthesis and photocatalysis of SnO_2 nanocrystals[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 17893-17898.
- [4] Asaithambi S, Sakthivel P, Karuppaiah M, et al. Preparation of SnO_2 nanoparticles with addition of Co ions for photocatalytic activity of brilliant green dye degradation[J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48(4): 2183-2194.
- [5] Wang M S, Lei M, Wang Z Q, et al. Scalable preparation of porous micron- SnO_2 /C composites as high performance anode material for lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2016, 309: 238-244.
- [6] Wei Y J, Zheng H, Hu S S, et al. Controllable synthesis of single-crystal SnO_2 nanowires and tri-crystal SnO_2 nanobelts[J]. Crystengcomm, 2018, 20(44): 7114-7119.
- [7] Xu L N, Zeng W, Li Y Q. Synthesis of morphology and size-controllable SnO_2 hierarchical structures and their gas-sensing performance[J]. Applied Surface Science, 2018, 457: 1064-1071.
- [8] Chen X Y, Chu D Q, Wang L M, et al. One-step synthesis of novel hierarchical flower-like SnO_2 nanostructures with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 729: 710-715.
- [9] Wang M, Gao Y F, Dai L, et al. Influence of surfactants on the morphology of SnO_2 nanocrystals prepared via a hydrothermal method[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2012, 189(4): 49-56.
- [10] Zhang L, Tong R B, Ge W Y, et al. Facile one-step hydrothermal synthesis of SnO_2 microspheres with oxygen vacancies for superior ethanol sensor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 814: 152266.
- [11] 蔡宏敏, 任素贞, 王萌, 等. 单分散 SnO_2 中空微纳米球的制备和性质[J]. 物理化学学报, 2013, 29(4): 881-888.
- [12] Ichimura M, Shibayama K, Masui K. Fabrication of SnO_2 thin films by a photochemical deposition method[J]. Thin Solid Films, 2004, 466: 34-36.
- [13] Wang H J, Sun F Q, Zhang Y, et al. Photochemical construction of free-standing Sn-filled SnO_2 nanotube array on a solution surface for flexible use in photocatalysis[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 12407.
- [14] Wang H J, Sun F Q, Zhang Y, et al. Photochemical growth of nanoporous SnO_2 at the air-water interface and its high photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 5641.
- [15] 吴壮志, 王德志, 徐兵. 以聚乙二醇为模板剂制备 MoS_2 空心微球[J]. 物理化学学报, 2008, 24(10): 1927-1931.
- [16] 余花娃, 王晶, 夏蔡娟. CTAB 辅助水热法合成花状氧化锌及其光催化性能[J]. 纺织高校基础科学学报, 2017, 30(4): 541-546.
- [17] Sivashanmugam G, Anbusrinivasan P. CTAB-templated synthesis and characterization of nanorod-shaped NiCo_2O_4 crystals for supercapacitor application[J]. Chemical Papers, 2019, 74(4): 1309-1319.
- [18] Aref A A, Xiong L B, Yan N N, et al. Cu_2O nanorod thin films prepared by CBD method with CTAB: substrate effect, deposition mechanism and photoelectrochemical properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 127(3): 433-439.
- [19] Wang S L, Xu H, Qian L Q, et al. CTAB-assisted synthesis and photocatalytic property of CuO hollow microspheres[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 182(5): 1088-1093.
- [20] Amalric-Popescu D, Bozon-Verduraz F. Infrared studies on SnO_2 and Pd/SnO_2 [J]. Catalysis Today, 2001, 70: 139-154.
- [21] 卢惠娟, 陈冲, 郭洪涛, 等. 无探针紫外光谱法测定 CTAB 的第二临界胶束浓度[J]. 化学学报, 2016, 64(24): 2437-2441.