

WO₃/Cd₂SnO₄的制备及其光催化分解水析氧活性

赵学国, 黄祖志, 李小红

(景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333001)

摘要: 采用固相反应法合成出尖晶石结构的Cd₂SnO₄, 进而在Cd₂SnO₄粉体颗粒表面附着WO₃, 制成WO₃/Cd₂SnO₄异质结光催化剂。借助X射线衍射仪、扫描电子显微镜、紫外-可见(UV-Vis)分光光度计对催化剂粉体进行了表征。在可见光模拟系统中以碘酸钾为电子捕获剂, 检测氧气生成速率表征催化剂的光催化性能。结果表明: WO₃附着在Cd₂SnO₄颗粒表面有利于光生电子的转移和光解水析氧反应。WO₃/Cd₂SnO₄催化剂较之纯Cd₂SnO₄催化剂活性显著提高。当WO₃附着量为 2.3%(质量分数)时, 2.3%WO₃/Cd₂SnO₄光解水析氧速率可稳定在 200 μmol/(g·h)。

关键词: 锡酸镉; 光催化剂; 异质结; 光解水; 析氧速率

中图分类号: O644

文献标志码: A

文章编号: 0454-5648(2015)01-XXXX-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Preparation of WO₃/Cd₂SnO₄ and Its Photocatalytic Activity of Water-splitting for Oxygen Evolution

ZHAO Xueguo, HUANG Zuzhi, LI Xiaohong

(Jingdezhen Ceramic Institute, School of Materials Science and Technology, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Abstract: Cd₂SnO₄ powder with a spinel structure was synthesized by a solid-state method. WO₃ nanoparticles as heterogeneous nanoparticles were loaded onto Cd₂SnO₄ particle surface to form WO₃/Cd₂SnO₄ heterojunction photocatalyst. The WO₃/Cd₂SnO₄ photocatalyst was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and UV-Vis spectrophotometry, respectively. The photocatalytic activity of the WO₃/Cd₂SnO₄ heterojunction was performed via the O₂ evolution performance under simulated UV-Vis irradiation when KIO₃ was used as a sacrificial agent. The results show that the photocatalytic activity of the WO₃/Cd₂SnO₄ heterojunction was superior to that of pure Cd₂SnO₄ and WO₃ nanoparticles loaded on Cd₂SnO₄ particle surface can improve the interfacial electron transfer and the O₂ evolution. The stable average oxygen evolution rate is 200 μmol/(g·h) when the amount of loaded WO₃ is 2.3% (in mass fraction).

Key words: cadmium stannate; photocatalysts; heterojunction; photolysis of water; oxygen evolution rate

近年来, 环境问题成为一个日益严重的社会性问题, 大量有毒气体和粉尘随意排放到空气和水中, 给人赖以生存的大气和水源造成了极大的污染。为了解决环境问题, 研究者以太阳辐射能作为研究对象, 采用光伏原理将太阳能转化为人们所需要的电能^[1-2]。光催化反应是太阳能利用方法之一, 它以太阳光作为能量来源, 在室温下通过模拟植物光合作用把水分解为氢气和氧气, 产生的氢气可作为燃料代替传统的化石燃料^[3], 而产生的氧气可有效地把水中的有害有机物氧化降解^[4-5]。理解光催化反应原理及过程并设计出高效的光催化剂显得尤为重

收稿日期: 2014-04-20。 修订日期: 2014-07-17。

基金项目: 景德镇陶瓷学院博士启动项目。

第一作者: 赵学国 (1976—), 男, 高级工程师。

Received date: 2014-04-20. Revised date: 2014-07-17.

First author: ZHAO Xueguo (1976—), male, Senior Engineer.

E-mail: zhaoxueguo601@163.com

要。

Cd_2SnO_4 半导体材料具有较高的导电率^[4]，且能隙较窄($<3\text{eV}$)，可应用光催化系统^[6]。但研究表明^[7]，纯的 Cd_2SnO_4 催化剂光催化析氧活性较低。半导体复合是提高光催化反应效率的有效手段，可以使光生载流子在不同能级半导体之间转移，能有效提高量子效率^[8]。为提高 Cd_2SnO_4 催化剂光解水的能力，本文在采用固相反应法先合成出 Cd_2SnO_4 粉体基础上，考虑到 WO_3 具有很高的价带电位(0.5eV)和合适的禁带宽度(2.7eV)^[9]，将 WO_3 附载在 Cd_2SnO_4 催化剂表面，并在可见光模拟系统中研究了附载的 WO_3 对 Cd_2SnO_4 催化剂光解水析氧性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

实验所用试剂为分析纯的锡酸钠、乙酸镉和钨酸钠，实验用水为去离子水。

以锡酸钠、乙酸镉等为原料，通过固相反应法合成出 $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 。将一定量的锡酸钠和乙酸镉溶于水，两溶液混合后使 $n(\text{Cd}^{2+}):n(\text{Sn}^{4+})=5\sim 6$ (摩尔比)，再加入适量氢氧化钠溶液，使未反应完全的 Cd^{2+} 全部转变为 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀，将反应沉淀物过滤并反复用水清洗后，移置马弗炉内于 1000°C 煅烧并保温 3h ，制得 $\text{CdO}/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 粉体。再用一定量的稀盐酸溶去 CdO 可制备出黄色、纯的 Cd_2SnO_4 催化剂粉体。将一定量的 Na_2WO_4 溶于水中，然后加入少量盐酸，形成钨酸溶胶，再采用浸渍法将钨酸吸附在 Cd_2SnO_4 颗粒表面，过滤后形成钨酸与 Cd_2SnO_4 复合粉体。将该粉体放入马弗炉中于 600°C 下焙烧，即可制备出 $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 复合催化剂粉体。

1.2 样品表征

采用日本理学DMAX-RB X射线粉末衍射仪分析样品的晶结构， $\text{Cu K}\alpha$ 辐射，靶电压为 40kV ，电流为 40mA ， $\lambda=0.15418\text{nm}$ ，石墨单色器滤波，扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$ ，扫描速率为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。粉末样品压片后进行衍射分析，采用闪烁计数器检测衍射线强度。采用日本电子JSM25900型扫描电子显微镜观察样品粉末形貌。用日本JEM-2010型透射电子显微镜观察样品颗粒形貌，阴极为 LaB_6 ，加速电压为 20kV 。采用Nicolet 7000-C型Fourier红外光谱仪(波数为 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，分辨率为 4cm^{-1})对样品进行结构分析，试样采用高纯 KBr 与粉末样品压片进行红外光谱测试。采用气相色谱仪(CC-950型，上海海欣色谱仪器有限公司)进行催化剂活性测试。禁带宽度测试采用Lambda 850紫外-可见(UV-Vis)近红外分光光度计测试样品的禁带宽度。

1.3 样品催化活性表征

使用内置型光源(250W 氙灯)光反应器，气体闭合回路系统(氮气做载气)测试样品的光催化活性。实验中用 1g 催化剂，反应液为 600mL 去离子水和 0.30g 的 KIO_3 ，在磁力搅拌下，采用气相色谱对析氧量进行检测。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图1为纯 Cd_2SnO_4 和含有不同质量分数 WO_3 的 $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 的XRD谱。从图1中可以看出，以锡酸钠和乙酸镉为原料，采用固相反应法在 1000°C 煅烧 3h 合成的 Cd_2SnO_4 晶型完整，其衍射峰与标准卡片(JCPDS 80-1466)中立方相 Cd_2SnO_4 的(130)、(200)、(111)、(131)、(211)、(221)、(241)和(400)晶面衍射峰相一致。 WO_3 的负载对 Cd_2SnO_4 的衍射峰位置没有影响，这可能是 WO_3 附着量较少的缘故。

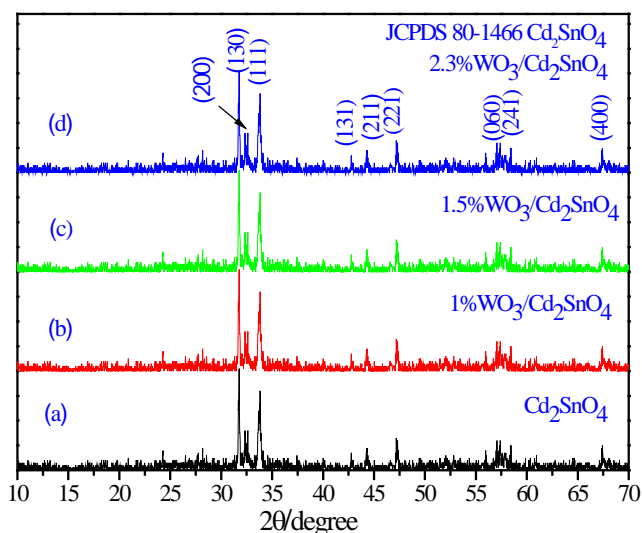


图 1 纯 Cd_2SnO_4 和不同 WO_3 含量的 $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 样品的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of pure Cd_2SnO_4 and $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ with different mass fraction of WO_3

2.2 颗粒形貌分析

图 2 为固相反应所制备 2.3% $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 粉体扫描电子显微镜(SEM)照片及其能谱图。从图 2a 中可观察到, 合成的 Cd_2SnO_4 粉体颗粒外形无规则, 大小不均, 大颗粒尺寸可达到 $3\mu\text{m}$ 左右。图 2b 为图 2a 微区成分分析的能谱图。从图 2b 可见, 各元素的原子数分数分别为 $x(\text{Cd})=27.37\%$, $x(\text{Sn})=14.45\%$, $x(\text{W})=0.95\%$, $x(\text{O})=57.23\%$, 其中摩尔比 $n(\text{Cd})/n(\text{Sn}) \approx 2$, 与 Cd_2SnO_4 中 $n(\text{Cd})/n(\text{Sn})$ 配比非常接近, 而且检测出的 W 换算为 WO_3 含量时, 与实际加入量也很吻合。

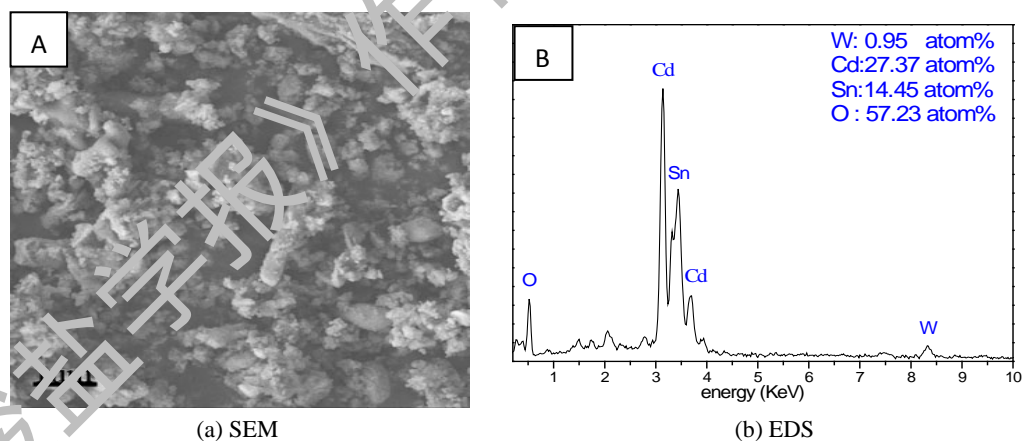
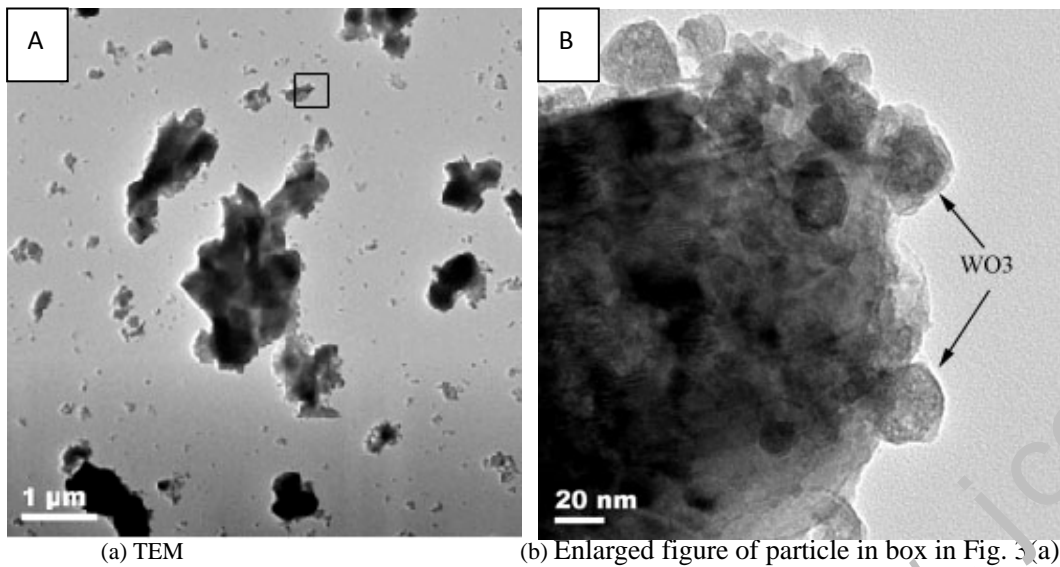


图2 2.3% $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 粉体的SEM照片及其能谱图

Fig. 2 SEM photograph of 2.3% $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ powder and its corresponding EDS spectrum

图 3 为 2.3% $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 粉体TEM显微照片及方框中颗粒边缘放大图。从图 3a 可进一步清晰看出, 固相法所合成的 Cd_2SnO_4 粉体颗粒非常不均匀, 小颗粒在 $100\sim 500\text{nm}$, 大颗粒尺寸可达到 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。对单个颗粒边缘进行放大(图 3b)后可观察到, 有 $10\sim 20\text{nm}$ 左右的小颗粒附着在 Cd_2SnO_4 颗粒表面上, 结合实验过程及上述能谱分析结果, 这些纳米粒子应为 WO_3 。



(a) TEM (b) Enlarged figure of particle in box in Fig. 3(a)

图3 2.3%WO₃/Cd₂SnO₄粉体的TEM照片及其颗粒边缘照片

Fig.3 TEM photograph of 2.3%WO₃/Cd₂SnO₄ powder and its particle fringe

2.3 Fourier 红外光谱和紫外可见光吸收光谱分析

图4为纯Cd₂SnO₄和2.3%WO₃/Cd₂SnO₄粉体的Fourier红外(FTIR)光谱。从图4可以看出,纯Cd₂SnO₄粉体的FTIR谱线中,位于400~600 cm⁻¹吸收峰是O—Sn—O分子振动吸收谱带^[10];2.3%WO₃/Cd₂SnO₄粉体的FTIR谱线中,位于850 cm⁻¹左右的宽吸收峰为O—W—O的伸缩振动峰^[11],表明2.3%WO₃/Cd₂SnO₄样品中含有O—Sn—O和O—W—O键。表明样品中有锡酸镉和氧化钨,进一步确认了氧化钨附着在锡酸镉表面。

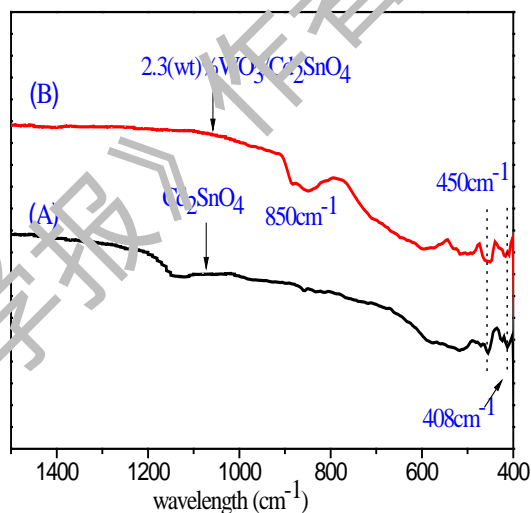


图4 纯Cd₂SnO₄和2.3%WO₃/Cd₂SnO₄粉体的FTIR光谱

Fig. 4 FTIR spectra of pure Cd₂SnO₄ and 2.3% WO₃/Cd₂SnO₄ powders

图5为x%WO₃/Cd₂SnO₄(x=0, 1, 1.5, 2.3)粉体紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱。从图5a可以看出:纯Cd₂SnO₄可见光吸收带位于300~500 nm之间;当Cd₂SnO₄颗粒表面附着少量的WO₃后,催化剂粉体对400~550 nm之间可见光的吸收出现了明显增强现象,当2.3%WO₃附载后,催化剂粉体对450 nm可见光的吸收比例从76%提高到82%。在相同可见光照射下,增强的

WO₃/Cd₂SnO₄催化剂对可见光的吸收意味着可产生更多的电子空穴对，进而提高催化剂光解水的活性。此外，根据半导体的吸收系数 α 与光学带隙之间的关系式 $(\alpha h\nu)^2=A(h\nu-E_g)$ 作图(其中： α 为吸收系数； h 为Planck常数； ν 为光频率； A 为常数； E_g 为禁带宽度；)，如图5b所示。由Cd₂SnO₄可见光吸收光谱的数据可计算出Cd₂SnO₄禁带宽度 E_g 为2.3eV，这与文献所报道的结果相同^[5]。

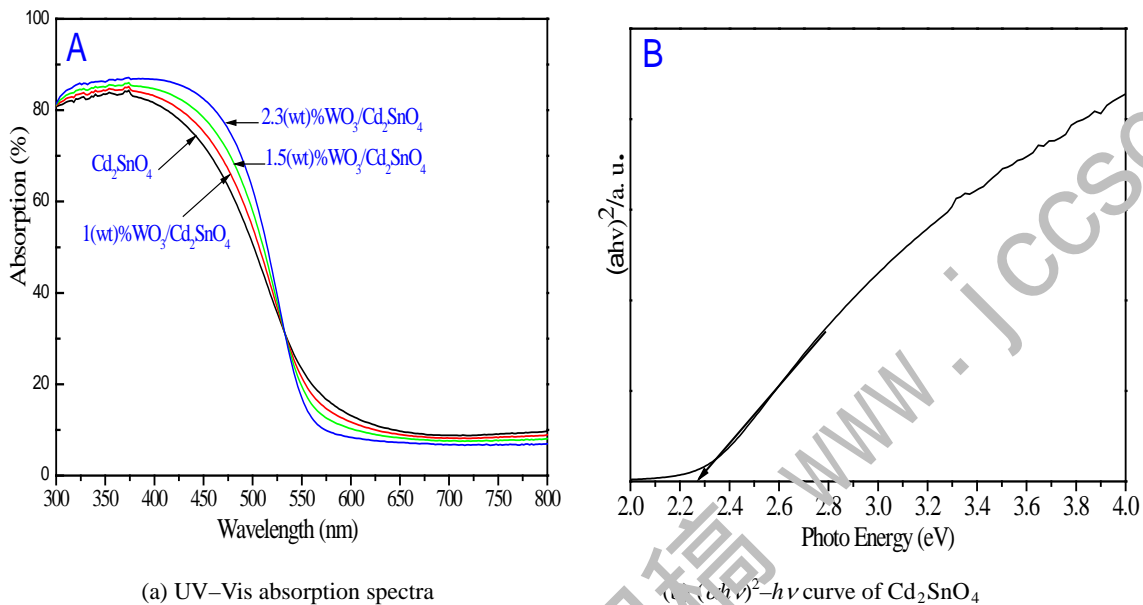


图5 $x\%$ WO₃/Cd₂SnO₄ ($x=0, 1, 1.5, 2.3$) 粉体UV-Vis吸收光谱及纯Cd₂SnO₄的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线
Fig.5 UV-Vis absorption spectra of $x\%$ WO₃/Cd₂SnO₄ ($x=0, 1, 1.5, 2.3$) powders and $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ curve of Cd₂SnO₄ powder

2.4 催化活性表征

$x\%$ WO₃/Cd₂SnO₄ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) 催化剂光解水析氧性能受光照时间影响，其关系如图6所示。从图6可以看出，随着WO₃附载量的增多，WO₃/Cd₂SnO₄催化剂光解水析氧能力得到显著提高，纯Cd₂SnO₄催化剂光解水析氧速率约为80 μmol/(g·h)；附载1% WO₃后，1% WO₃/Cd₂SnO₄催化剂光解水析氧速率提高到150 μmol/(g·h)；进一步增加附载WO₃量，1.5% WO₃/Cd₂SnO₄催化剂光解水析氧速率增加变缓，但也达到180 μmol/(g·h)；当WO₃附载量达到2.3%时，2.3% WO₃/Cd₂SnO₄催化剂光解水析氧速率增加进一步变缓，达到200 μmol/(g·h)。这说明附载WO₃能有效提高Cd₂SnO₄光催化活性。

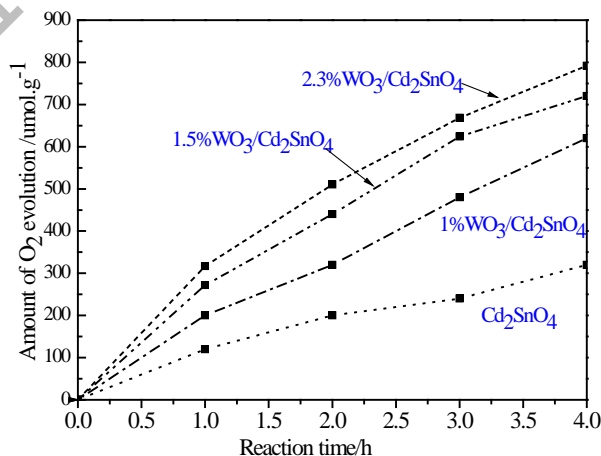


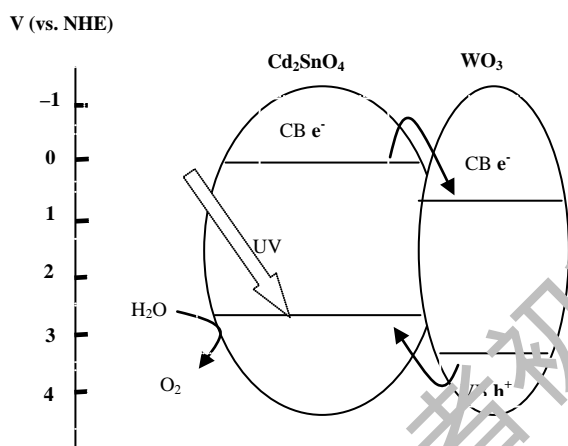
图6 $x\% \text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ($x=0, 1, 1.5, 2.3$) 催化剂光解水析氧性能与光照时间关系

Fig. 6 Relationship between O_2 evolution performance of $x\% \text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ($x=0, 1, 1.5, 2.3$) and illumination time

根据文献[12]可知,氧化物半导体带边电位强烈受禁带宽度的影响,其导带、价带电位与禁带关系如下:

$$E_{\text{cb}}(\text{V vs NHE})=1.23-E_{\text{g}}(\text{eV})/2, \quad E_{\text{vb}}(\text{V vs NHE})=1.23+E_{\text{g}}(\text{eV})/2,$$

其中 E_{cb} 、 E_{vb} 和 E_{g} 分别表示半导体的导带电位、价带电位及其禁带宽度, NHE(normal hydrogen electrode)表示标准氢电极。将 $E_{\text{vb}}=2.3\text{eV}$ 代入,可计算出 Cd_2SnO_4 的导带电位约为 0.1eV ,价带电位约为 2.4eV ,这与文献中所报道的结果非常接近^[5]。由于 Cd_2SnO_4 的价带电位远高于水的氧化电位,因此, Cd_2SnO_4 具有一定的光解水析氧性能。图7为UV-Vis光照射下 $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 异质结催化剂电子转移示意图。



NHE—Normal hydrogen electrode; CB—Conduction band of semiconductor; VB—Valence band of semiconductor; e^- —Photoinduced electron; h^+ —Photoinduced hole.

图7 UV-Vis光照射下 $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 异质结催化剂电子转移示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the charge transfer and separation in the $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ photocatalyst under UV-Vis irradiation

从图7可以看出,当少量的 WO_3 附载于 Cd_2SnO_4 颗粒表面后,由于 WO_3 导带和价带电位($E_{\text{cb}}=0.5\text{eV}$; $E_{\text{vb}}=3.2\text{eV}$)均比 Cd_2SnO_4 相应的带边电位高,光照后, Cd_2SnO_4 半导体受激产生的电子在电场作用下会迁移到 WO_3 导带之中,而 WO_3 受激产生的空穴也会跃迁到 Cd_2SnO_4 价带之中,这样光生的载流子在 Cd_2SnO_4 与 WO_3 两相间相互分离,有效提高了催化剂的量子效率。而且聚集在 WO_3 表面的光生电子会为溶液中的 KIO_3 所捕获,抑制 H_2 的生成,避免了由光氧化还原反应中产生的 O_2 和 H_2 复合,提高了 Cd_2SnO_4 光催化剂析氧活性。当继续增加 WO_3 的附载量时,由于 WO_3 以极为细小的纳米粒子形式附着在半导体颗粒表面上,具有很大的表面积,不但减小了半导体颗粒与可见光的接触表面,而且也减小了半导体颗粒与水的接触面积,此时增加 WO_3 的附载量并不能快速提高半导体的光催化活性。

3 结论

以锡酸钠和乙酸镉为原料,采用固相法制备出尖晶石型 Cd_2SnO_4 粉体,并在 Cd_2SnO_4 粉体颗粒表面附着 WO_3 ,制成 $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 异质结光催化剂。 WO_3 附载量对 Cd_2SnO_4 光催化析

氧活性具有一定影响。

- 1) 所制备的 Cd_2SnO_4 粉体禁带宽度为 2.3eV;
- 2) 少量 WO_3 以纳米颗粒形式(10~20nm)附着在 Cd_2SnO_4 颗粒表面, 在可见光模拟系统中 WO_3 能显著提高 Cd_2SnO_4 光催化析氧活性。
- 3) 当 WO_3 附载量为 2.3%时, 2.3% $\text{WO}_3/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 光解水析氧速率可达到 $200\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 左右。

参考文献:

- [1] OOSTERHOUT Stefan D, WIENK Martijn M, van Bavel Svetlana S, et al. The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells[J]. *Nat Mater*, 2004, 3: 818-824.
- [2] ARICÒ Antonino Salvatore, BRUCE Peter, SCROSATI Bruno, et al., Nanostructure materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. *Nat Mater*, 2005, 4: 365-375.
- [3] 李灿. 太阳能光催化制氢的科学机遇和挑战[J]. *光学与光电技术*, 2013, 11(1): 1-6.
LI Chan. *Opt Optoelectron Technol* (in Chinese), 2013, 11(1): 1-6.
- [4] COUTTS T J, WU X, MULLIGAN W P, et al. High-performance, transparent conducting oxides based on cadmium stannate[J]. *J Electron Mater*, 1996, 25(6): 935-942.
- [5] 李 焕, 张青红, 王宏志, 等. 氧化铋/硅藻土复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(4): 567-574.
LI Huan, ZHANG Qinghong, WANG Hongzhi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(4): 567-574.
- [6] HUANG X, LV J, LI Z, et al. Electronic structure and visible-light-driven photocatalytic performance of Cd_2SnO_4 [J]. *J Alloy Compd*, 2010, 508(2): 341-344.
- [7] HUANG Xianli, SHI Haifeng, LV Jun, et al. Photocatalytic O_2 evolution performances of $\text{Cd}_{1+x}\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) conducting oxides [J]. *J Phys Chem Solids*, 2010, 71: 880-883.
- [8] 施利毅, 古宏晨, 李春忠, 等. $\text{SnO}_2-\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的制备和性能[J]. *催化学报*, 1999, 20(3): 338-342.
- [9] YOUNG Tae Kwon, KANG Yong Song, WANG In Lee, et al., Photocatalytic behaviour of WO_3 -loaded TiO_2 in an Oxidation Reaction[J]. *J Catal*, 2000, 198(1): 192-199.
- [10] ZHANG Jialong, GAO Lian. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles by a new hydrothermal method [J]. *Mater Chem Phys*, 2004, 87(1): 10-13.
- [11] SALMAOUI S, BEDIRI F, GHARBIN N. Characterization of h- WO_3 nanorods synthesized by thermal process [J]. *J Polyhedron*, 2010, 29(7): 1771-1775.
- [12] MATSUMOTO Y. Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis with Iron Containing Oxides [J]. *J Solid State Chem*, 1996, 126: 227-234.