

# 一步水热法制备 $\text{Sn}^{2+}$ 掺杂 $\text{TiO}_2$ 及 光催化产氢性能

田宇, 郑威, 何贵伟, 杨万亮, 孙琦, 田蒙奎\*

(贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 以  $\text{SnCl}_2$  和钛酸四丁酯为前驱体, 采用一步水热法制备了不同  $\text{Sn}^{2+}$  含量的  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  光催化剂。采用 XRD、SEM、EDX、UV-Vis、BET 和 XPS 对样品的结构、组成和光吸收特性进行表征; 用 300 W 氙灯模拟太阳光, 分别在全波段和可见光下对不同  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  掺杂样品进行产氢性能测试。结果表明:  $\text{Sn}^{4+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  不能在可见光下产氢, 而  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  能在可见光下产氢。 $\text{Sn}^{2+}$  掺杂样品在  $n(\text{Ti})/n(\text{Sn}) = 20$  时产氢性能最好, 在全波段和可见光下产氢速率分别为 50.3 和 33  $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ , 并且在 5 次循环实验中, 产氢效率没有明显降低, 性质稳定。

**关键词:** 一步水热法;  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂;  $\text{TiO}_2$  光催化材料; 可见光响应; 产氢; 催化技术

**中图分类号:** TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2018)07-1182-06

## Preparation of $\text{Sn}^{2+}$ Doped $\text{TiO}_2$ by One-step Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Performance for Hydrogen Production

TIAN Yu, ZHENG Wei, HE Gui-wei, YANG Wan-liang, SUN Qi, TIAN Meng-kui\*  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

**Abstract:** Using  $\text{SnCl}_2$  and tetrabutyl titanate as precursors, a series of  $\text{Sn}^{2+}$  doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts with different  $\text{Sn}^{2+}$  doping content were prepared by one-step hydrothermal method. The structure and spectral characteristics of the samples were characterized by XRD, UV-Vis, SEM, EDX, XPS and BET. 300 W Xenon lamp was used as light source to investigate the photocatalytic activity of different samples under full wave band and visible light. The results revealed that  $\text{Sn}^{4+}$  doped  $\text{TiO}_2$  could not produce hydrogen in visible light, while  $\text{Sn}^{2+}$  doped  $\text{TiO}_2$  could. The sample with a Ti/Sn molar ratio of 20 demonstrated the best photocatalytic activity for hydrogen production, and the efficiency of hydrogen production in full wave band and visible light were 50.3 and 33  $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ , respectively. Moreover, the catalyst still showed a stable efficiency of hydrogen production even after being five cycles.

**Key words:** one-step hydrothermal method;  $\text{Sn}^{2+}$  doping;  $\text{TiO}_2$  photocatalytic material; visible light response; hydrogen production; catalysis technology

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (21663009); Outstanding Youth Fund Project of Guizhou Province (Qian Ke He Platform Personnel [2017] 5605); Cultivation Project of Department of Education of Guizhou Province [Guizhou Branch (024)]; Scientific and Technological Innovation Talent Team in Guizhou Province [Qianke He Talent Team (2015) 4004]; Joint Fund Project of Science and Technology Department of Guizhou Province and Guizhou University (Qian Technology LH Zi [2014] 7621)

收稿日期: 2017-11-17; 定用日期: 2018-02-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170931

基金项目: 国家自然科学基金项目(21663009); 贵州省优秀青年基金项目(黔科合平台人才[2017]5605); 贵州省教育厅培育项目[黔教科(024)号]; 贵州省科技创新人才团队项目[黔科合人才团队(2015)4004号]; 贵州省科技厅、贵州大学联合项目(黔科技 LH 字[2014]7621)

作者简介: 田宇(1993—), 男, 硕士生。联系人: 田蒙奎(1978—), 男, 教授, E-mail: tianmk78@126.com。

能源问题与环境污染是当今社会亟需解决的两大问题,可再生能源的开发具有重要的意义,利用太阳能将水分解为氢气是解决能源问题最理想的途径之一。TiO<sub>2</sub>作为一种廉价、稳定、无毒的半导体氧化物在光催化领域应用广泛<sup>[1]</sup>。然而, TiO<sub>2</sub> 半导体的能带间隙较大(3.2 eV),只能接受紫外光激发,因此,纯 TiO<sub>2</sub> 对太阳能利用率低且催化效率不高<sup>[2]</sup>。尽管 Pt、Au 等贵金属沉积能够降低光生电子和空穴的复合,但对太阳光的利用率却无法得到改善。因此,通过改性使催化剂最大程度地响应可见光是拓展 TiO<sub>2</sub> 光催化剂应用的重要途径。

掺杂是调变 TiO<sub>2</sub> 能带结构的重要手段之一,目前通常将非金属与金属元素掺杂到 TiO<sub>2</sub> 晶格中,从而降低 TiO<sub>2</sub> 的带隙,使其吸收波长扩大到可见光范围。常见的掺杂非金属主要有 N、S、P、C 等<sup>[3-6]</sup>,这类元素的电负性比 O 小,掺杂在催化剂晶格中可以提高价带电位;而 V<sup>4+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Nb<sup>5+</sup> 等<sup>[7-10]</sup> 金属阳离子掺杂可以形成新的给体或供体能级,从而使催化剂活性提高。

Sn 元素具有价格低廉、无毒等优点,在生产生活中广泛应用。其中,以 Sn<sup>2+</sup> 为前驱体制备的催化剂,在降解有机物和产氢方面具有良好的性能<sup>[11-13]</sup>。Boppana<sup>[14]</sup> 等在对 Sn<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的研究中发现,适量 Sn<sup>2+</sup> 掺杂在 TiO<sub>2</sub> 晶格中不会破坏 TiO<sub>2</sub> 的晶格结构,且掺杂后的样品能够在可见光下产氢,但制备的催化剂产氢活性会随着反应时间增加而降低。因此,如何提高催化剂的稳定性,是提高催化剂性能的关键。近年来,采用一步水热法制备光催化剂的报道较多,该法条件温和,步骤简单,得到的产物不仅结晶度高且性能优异,具有广阔的应用前景<sup>[15-16]</sup>,但采用一步水热法制备 Sn<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的研究鲜见报道。

本文以 SnCl<sub>2</sub> 和钛酸丁酯为前驱体,采用一步水热法制备出结晶度高、稳定性良好的 Sn<sup>2+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 催化剂,采用 XRD、SEM、UV-Vis、低温 N<sub>2</sub>-吸附脱附、XPS 探究了不同掺杂量 Sn 掺杂样品的结构组成和光吸收特性,并以甲醇-水溶液为反应溶液,分别在全波段和可见光下对不同样品进行了产氢性能测试并对其可见光响应机理进行了分析,以期制备高稳定性、高活性的可见光催化剂提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

二氯化亚锡,AR,重庆化学试剂总厂;钛酸丁酯,AR,上海科丰化学试剂有限公司;盐酸,AR,重庆川东化工有限公司;五水四氯化锡,AR,成都科龙化工试剂厂;甲醇、无水乙醇,AR,天津市富

宇精细化工有限公司。

D8 Adv 型 X 射线衍射仪(Cu K<sub>α</sub> 射线, λ = 0.1541 nm),德国 Bruker 公司;UV-3600 Plus 型紫外可见分光光度计、EDX-LE 型 X 射线能谱仪,日本 Shimadzu 公司;JSM-7500F 型扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司;Escalab 250Xi 型 X 射线电子能谱仪, Thermo Scientific 公司;ASAP2020 型低温 N<sub>2</sub>-吸附脱附仪,美国麦克公司;PLS-SXE300 型氙光灯,北京泊菲莱公司;GC9560 气相色谱仪,上海华爱有限公司。

### 1.2 方法

取 8 mL 钛酸丁酯溶于 40 mL 乙醇,磁力搅拌 20 min 形成 A 液;将一定量 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶于 40 mL 浓度为 0.1 mol/L 的盐酸中形成 B 液;常温下,将 A 液滴加到 B 液中,磁力搅拌 0.5 h 后,将所得液体转移到高温水热反应釜中,在 180 °C 下晶化 24 h;用去离子水和无水乙醇对所得样品超声离心多次,洗掉残留的副产物和 Cl<sup>-</sup> 后,在 100 °C 下干燥过夜,得到不同掺杂比 [n(Ti)/n(Sn) = 10、20、30、40] 的淡黄色固体粉末样品,命名为:Sn(II)-TiO<sub>2-x</sub> (x = 10、20、30、40);纯 TiO<sub>2</sub> 与 Sn<sup>4+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> [以 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 为前驱体,掺杂比例为 n(Ti)/n(Sn) = 20] 的制备方法相同,分别命名为 TiO<sub>2</sub> 和 Sn(IV)-TiO<sub>2</sub>。

### 1.3 性能测试

将 0.25 g 催化剂溶于 50 mL 甲醇-水溶液(5 mL 甲醇+45 mL 去离子水),用 300 W 氙光灯(作为光源,在全波段和 λ ≥ 400 nm 的氙灯光源光照下,进行不同催化剂光催化产氢实验,每隔 1 h 采集一次气体样品通过气相色谱仪(载气为氩气,5A 分子筛色谱柱, TCD 检测器)进行 H<sub>2</sub> 含量的定量测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 分析

TiO<sub>2</sub>、Sn(IV)-TiO<sub>2</sub> 和不同掺杂比 Sn(II)-TiO<sub>2-x</sub> 样品的 XRD 谱图见图 1,其中,图 1b 内插图为样品(101)晶面平滑后对比图。

将图 1a 样品对照标准卡片(PCPDF No.21-1272),发现 TiO<sub>2</sub> 在 25.37°、37.81°、47.99°、53.95°、62.77°、75.05° 出现衍射峰,对应锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的(101)、(004)、(200)、(105)、(204)和(215)晶面,掺杂后的样品也表现为锐钛矿晶型结构,并具有良好的结晶度。所有 Sn 掺杂催化剂中都没有锡氧化物的衍射峰出现。由图 1b 可以看出,Sn 掺杂样品衍射峰均向低衍射角发生了微小的偏移,说明 Sn<sup>2+</sup> 掺杂在 TiO<sub>2</sub> 中<sup>[14]</sup>。

表 1 为 TiO<sub>2</sub> 和不同 Sn 掺杂 TiO<sub>2</sub> 精修后晶胞参

数, 其中,  $a$ 、 $b$ 、 $c$  表示晶胞的轴长。

由表 1 可知,  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  的晶胞体积比锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  大, 这是因为  $\text{Sn}^{2+}$  ( $r = 112 \text{ pm}$ )  $>$   $\text{Ti}^{4+}$  ( $r = 60.5 \text{ pm}$ ), 在掺杂到  $\text{TiO}_2$  的过程中, 造成晶胞体积膨胀, 并且四方体锐钛型  $\text{TiO}_2$  晶胞的  $c/a$  比金红石型  $\text{TiO}_2$  更大,  $\text{Sn}^{2+}$  在锐钛矿中的掺杂比在金红石相中掺杂更加容易, 这也是  $\text{Sn}^{2+}$  可以在锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  中能够稳定存在的重要原因<sup>[17-19]</sup>。

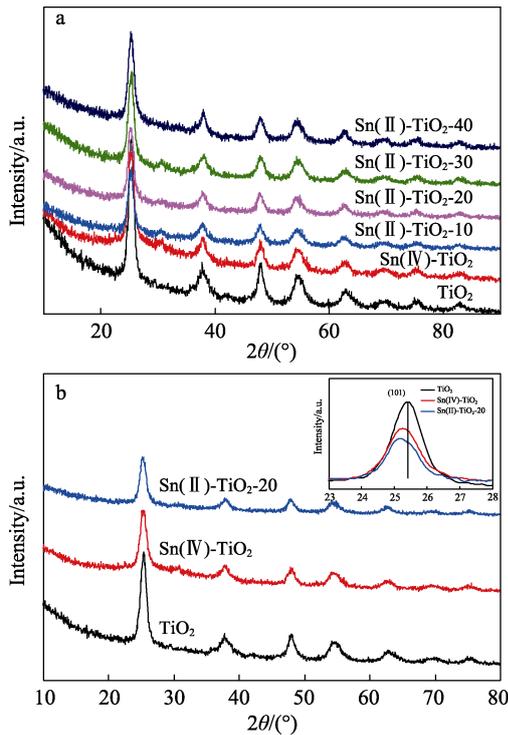


图 1 不同样品 XRD (a) 和  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sn(IV)-TiO}_2$  和  $\text{Sn(II)-TiO}_2-20$  的 XRD 对比图 (b)  
Fig. 1 XRD patterns of different samples (a) and XRD comparison of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sn(IV)-TiO}_2$  and  $\text{Sn(II)-TiO}_2-20$  (b)

表 1  $\text{TiO}_2$  与 Sn 掺杂  $\text{TiO}_2$  样品的晶胞参数

Table 1 Unit cell parameters of pure  $\text{TiO}_2$  and Sn doped  $\text{TiO}_2$  samples

	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	Volume/ $\text{nm}^3$
$\text{TiO}_2$	0.3783	0.3783	0.9509	0.1361
$\text{Sn(II)-TiO}_2-10$	0.3801	0.3801	0.9521	0.1376
$\text{Sn(II)-TiO}_2-20$	0.3800	0.3800	0.9511	0.1373
$\text{Sn(II)-TiO}_2-30$	0.3793	0.3793	0.9509	0.1368
$\text{Sn(II)-TiO}_2-40$	0.3790	0.3790	0.9500	0.1365
$\text{Sn(IV)-TiO}_2$	0.3799	0.3799	0.9504	0.1372

### 2.1.2 UV-Vis 分析

$\text{TiO}_2$ 、不同  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂比  $\text{TiO}_2$  以及  $\text{Sn}^{4+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  的 UV-Vis DRS 图和催化剂样品照片见图 2。图 2 中,  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  均为黄色粉体, 并且随着掺杂量的减小, 颜色逐渐变浅, 而  $\text{Sn}^{4+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  则为白色粉体。UV-Vis 测试结果表明, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  和

$\text{Sn}^{4+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  只能吸收小于 400 nm 的紫外光, 在可见光区基本没有吸收, 而  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  的吸收光谱吸收边发生红移, 随着掺杂量的增加,  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂催化剂的吸收边最大能扩大到 600 nm, 能很好地响应可见光。 $\text{Sn}^{2+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  中  $\text{Sn}^{2+}$  5s 轨道与 O 2p 轨道杂化形成杂质能级, 这是催化剂的吸收边扩大到可见光区域的主要原因, 在  $\text{Sn}^{4+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  中  $\text{Sn}^{4+}$  5s 轨道则与 Ti 3d 轨道杂化形成新的导带, 而 Run<sup>[20]</sup> 等对  $\text{Sn}^{4+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  的结构和电子特性的分析计算中发现, 这种方式的杂化并不能降低催化剂的带隙, 因此, 不具备可见光响应的能力。

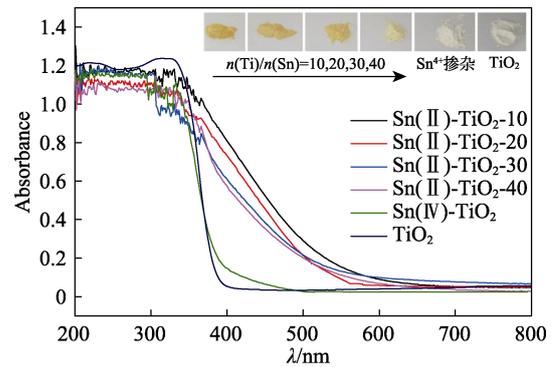


图 2 不同样品的紫外-可见漫反射图  
Fig. 2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different samples

### 2.1.3 SEM 分析

$\text{Sn(II)-TiO}_2-20$  的 SEM 测试见图 3a,  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sn(IV)-TiO}_2$  和  $\text{Sn(II)-TiO}_2-20$  的 BET 测试结果见图 3b。

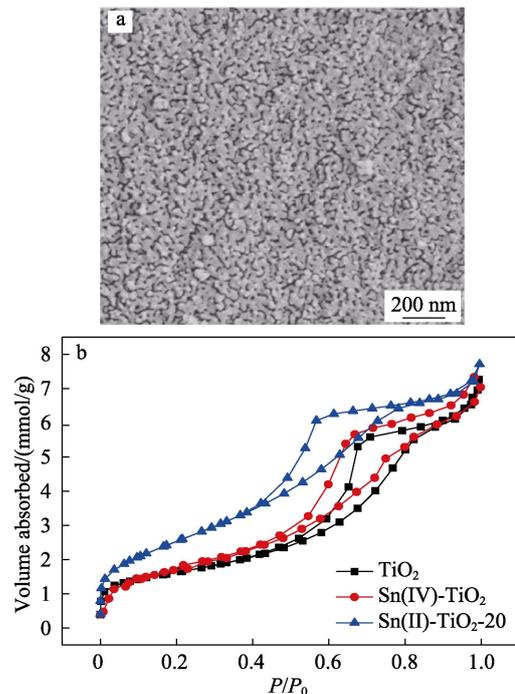


图 3  $\text{Sn(II)-TiO}_2-20$  的 SEM 照片 (a) 和  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sn(IV)-TiO}_2$  和  $\text{Sn(II)-TiO}_2-20$  的 BET 曲线 (b)  
Fig. 3 SEM images of  $\text{Sn(II)-TiO}_2-20$  (a) and BET images of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sn(IV)-TiO}_2$  and  $\text{Sn(II)-TiO}_2-20$  (b)

由图 3a 可知, 大量的纳米颗粒在干燥过程中发生团聚, 样品中存在大量的孔道, 而图 3b 中, 样品在  $P/P_0 = 0.5\sim 0.8$  存在明显的滞后环且表现出介孔结构, 水热后生成的纳米颗粒在干燥过程中聚合而造成颗粒间存在间隙是导致出现上述孔结构的主要原因<sup>[21-22]</sup>。

不同样品的元素比例、比表面积及颗粒尺寸数据见表 2。

表 2 不同样品的比表面积、EDX 参数和颗粒尺寸  
Table 2 Specific surface area, EDX data and particle size of different catalysts

样品	EDX/[n(Ti)/n(Sn)]	S <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> /g)	颗粒尺寸/nm
Sn(II)-TiO <sub>2</sub> -10	9.5	160.25	5.16
Sn(II)-TiO <sub>2</sub> -20	18.9	204.82	5.22
Sn(II)-TiO <sub>2</sub> -30	29.3	192.36	5.54
Sn(II)-TiO <sub>2</sub> -40	41.5	172.48	5.56
Sn(IV)-TiO <sub>2</sub>	21.0	138.70	7.65
TiO <sub>2</sub>	—	129.20	9.78

注: —表示没有该项数据。

由表 2 可知, 通过对 Sn<sup>2+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 的 (101) 面利用 Scherrer 公式 ( $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ , 其中, K 为常数;  $\lambda$  为 X 射线波长, nm;  $\beta$  为衍射峰半高宽;  $\theta$  为衍射角, °) 计算, 得到样品的微晶尺寸为 5~10 nm。通过 EDX 检测结果表明, Ti 与 Sn 的物质的量比与理论掺杂比基本相同, 而样品的 N<sub>2</sub>-吸附脱附测试表明, 催化剂具有较大的比表面积, 并且 Sn<sup>2+</sup>掺杂的催化剂比表面积均比 Sn<sup>4+</sup>掺杂的催化剂和 TiO<sub>2</sub> 的比表面积高, 并且在  $n(\text{Ti})/n(\text{Sn}) = 20$  时达到最大为 204.82 m<sup>2</sup>/g, 这表明 Sn<sup>2+</sup>的掺杂有利于抑制 TiO<sub>2</sub> 晶粒的生长, 而当  $n(\text{Ti})/n(\text{Sn}) = 10$  时, 尽管催化剂的微晶尺寸相对  $n(\text{Ti})/n(\text{Sn}) = 20$  时更小, 但过量的 Sn 掺杂造成催化剂严重团聚堵塞了部分孔道, 催化剂的比表面积也随之降低。

### 2.1.4 XPS 分析

TiO<sub>2</sub>、Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20 和 Sn(IV)-TiO<sub>2</sub> 样品的 XPS 图见图 4。

由图 4a 可知, 3 组样品的 Ti 2p 轨道均出现两个特征峰, 并且为标准对称形, 分别代表 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub> 的结合能<sup>[23]</sup>。Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20 和 Sn(IV)-TiO<sub>2</sub> 样品 Ti 2p 轨道的结合能相对于 TiO<sub>2</sub> 向更高结合能分别偏移了 0.15 eV 和 0.2 eV, 这是由于 Sn 元素掺杂在 TiO<sub>2</sub> 晶格造成的<sup>[24]</sup>。图 4b 中, 两组样品的 Sn 3d 均由两个峰组成, 为标准对称形, Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20 样品的 Sn 3d<sub>5/2</sub> 和 Sn 3d<sub>3/2</sub> 的结合能分别为 486.1 和 494.5 eV, 而 Sn(IV)-TiO<sub>2</sub> 样品分别为 486.7 和 495.1 eV, 相对于 Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20 向更高结合能偏离了 0.6 eV, 而这种微小的变化主要是 Sn<sup>2+</sup>和 Sn<sup>4+</sup>的自由离子

Madelung 电势不同所造成的<sup>[25]</sup>。并且两组样品均未在其他位置出现特征峰, 说明 Sn<sup>2+</sup>掺杂的样品中并没有 Sn<sup>4+</sup>的存在, 且制备过程中 Sn<sup>2+</sup>没有被氧化成 Sn<sup>4+</sup>。

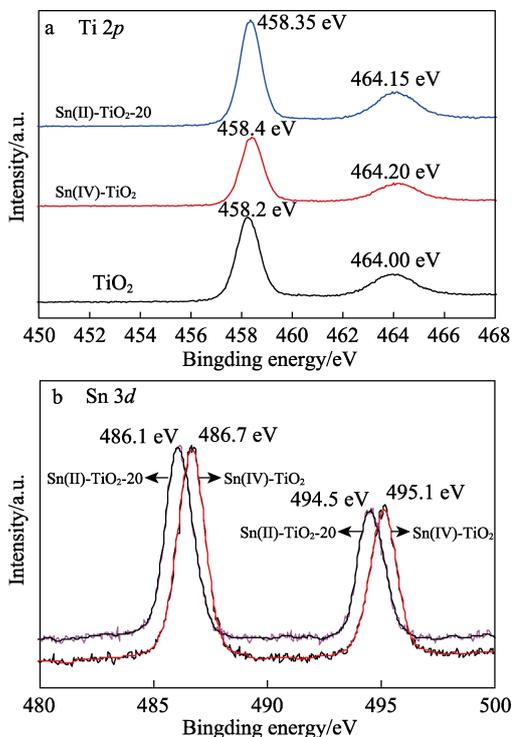


图 4 不同样品 Ti 2p 轨道 (a) 和 Sn 3d 轨道 (b) 的 XPS 图  
Fig. 4 Ti 2p (a) and Sn 3d (b) XPS spectra of different samples

## 2.2 催化剂光催化活性与机理分析

### 2.2.1 光催化活性

全波段和可见光下不同 Sn<sup>2+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub>、Sn<sup>4+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 催化剂以及 TiO<sub>2</sub> 的产氢曲线分别见图 5、6。

由图 5、6 可知, Sn<sup>2+</sup>掺杂的样品在全波段和可见光下都具备产氢性能, 而 Sn<sup>4+</sup>掺杂的样品与 TiO<sub>2</sub> 在可见光激发下没有活性, 与前面 UV-Vis 的表征结果一致。这表明 Sn<sup>2+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 催化剂具有良好的响应可见光的能力, 而 Sn<sup>4+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 催化剂不能响应可见光。

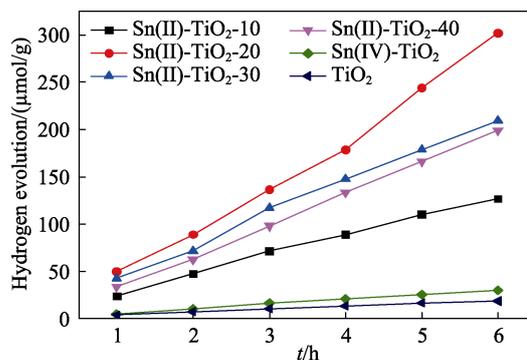


图 5 全波段下不同样品的产氢曲线  
Fig. 5 Hydrogen production of different samples under full wave band

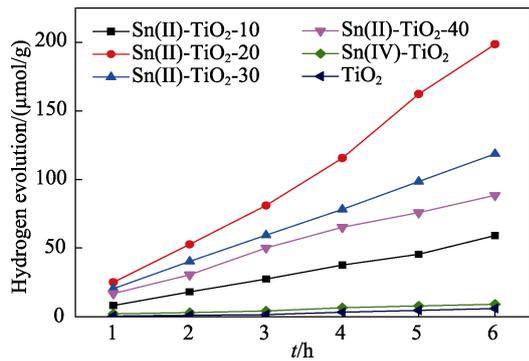
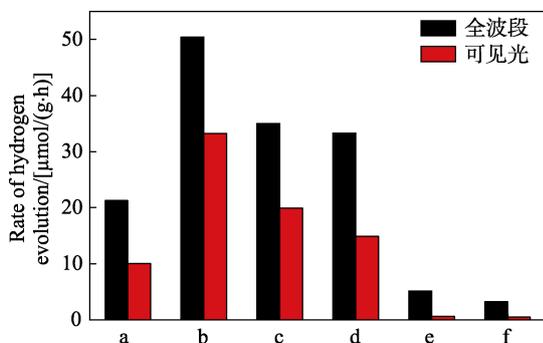


图 6 可见光下不同样品的产氢曲线图

Fig. 6 Hydrogen production of different samples under visible light

不同样品的产氢速率图(以 1 g 催化剂平均 1 h 产生 H<sub>2</sub> 的物质的量表示)见图 7。



a—Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-10; b—Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20; c—Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-30; d—Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-40; e—Sn(IV)-TiO<sub>2</sub>; f—TiO<sub>2</sub>

图 7 全波段和可见光下不同样品产氢柱状图

Fig. 7 Hydrogen profile of different samples in full wave band and visible light

由图 7 可知,随着 Sn 掺杂量的减小,样品的产氢速率先上升后下降,当  $n(\text{Ti})/n(\text{Sn}) = 20$  时,催化剂在全波段和可见光下产氢

速率都达到最大值,分别为 50.3 和 33.0  $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。因为样品在该掺杂量下具有较高的比表面积且带隙相对更窄,Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-10 样品虽然窄带隙,但大量的 Sn<sup>2+</sup>影响了 TiO<sub>2</sub> 的表面组成,从而降低了催化活性<sup>[13]</sup>,而当掺杂量逐渐降低时,催化剂的带隙逐渐变宽且比表面积下降,催化剂性能也随之下降。Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20 样品在可见光下的稳定性测试图见图 8。

由图 8 可知,经过 5 次循环,反应 30 h 后,样品的产氢性能变化不大,证明该催化剂具有良好的稳定性。

### 2.2.2 机理分析

Sn<sup>2+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 具有良好的可见光响应能力,并且在其他 Sn<sup>2+</sup>催化剂中,Sn<sup>2+</sup>也表现出增加催化剂性能的能力<sup>[26]</sup>。根据吸收阈值与能带的关系,利用

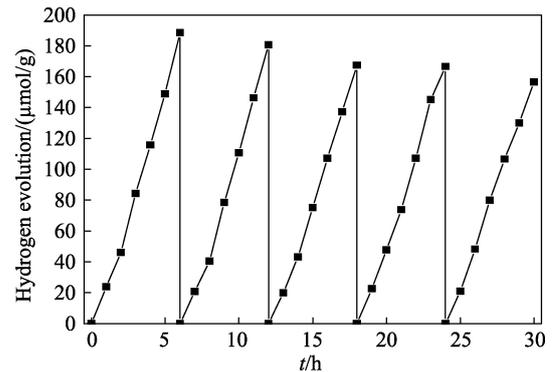


图 8 Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20 样品稳定性测试

Fig. 8 Stability test of Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20 sample

$E_g = 1240/\lambda_g$  对锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 和 Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20 分析,得到 TiO<sub>2</sub> 和 Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20 的带隙分别为 3.2 和 2.55 eV (图 9); Sn<sup>2+</sup>的电负性(1.34)与 Ti<sup>4+</sup>的电负性(1.54)相近,且小于 O<sup>2-</sup>的电负性(3.44),因此,Sn<sup>2+</sup>在掺杂过程中更有可能是取代 Ti<sup>4+</sup>而非占据氧空位; Sn 5s 轨道在比 O 2p 轨道更负的位置形成新的价带降低了带隙<sup>[17]</sup>,使得价带上的电子(e<sup>-</sup>)能够在可见光激发下跃迁到导带,进而在催化剂表面与水中的 H<sup>+</sup>反应生成 H<sub>2</sub>,而空穴(h<sup>+</sup>)则被甲醇消耗从而完成催化反应。在 Sn<sup>4+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 过程中,Sn 5s 轨道与 Ti 3d 轨道共同组成导带,但这种掺杂既不能降低催化剂的导带,也不能提高价带,因此,该法制备的 Sn<sup>4+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 样品不具备可见光响应能力<sup>[20]</sup>。

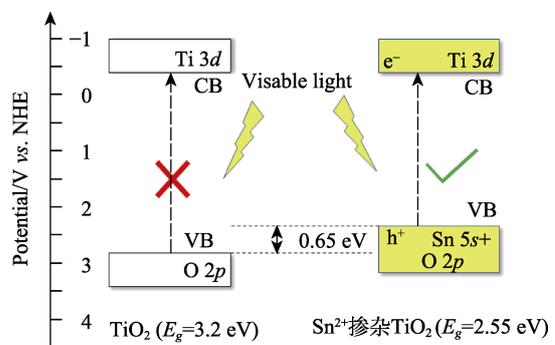


图 9 TiO<sub>2</sub> 和 Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20 的能带结构图

Fig. 9 Band structures of TiO<sub>2</sub> and Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20

综合催化剂表征和产氢性能结果,Sn<sup>2+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 的光催化机理主要有两点:(1) Sn 5s 轨道与 O 2p 轨道形成杂质能级,使催化剂带隙相对锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 更窄,从而响应可见光。(2) Sn<sup>2+</sup>价态比 Ti<sup>4+</sup>低,掺杂在晶格内部会造成电荷失衡形成氧缺陷,对催化剂表面的性质和电荷转移都有影响,这也是影响催化剂活性的重要原因。

## 3 结论

采用一步水热法制备了不同 Sn<sup>2+</sup>掺杂比的 TiO<sub>2</sub> 催化剂。Sn 掺杂 TiO<sub>2</sub> 后,催化剂仍保持锐钛矿晶型

结构且具有较高的比表面积。Sn<sup>2+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 的吸收边扩大到可见光区域, 主要是 Sn<sup>2+</sup> 5s 轨道和 O 2p 轨道形成了杂质能级, 使催化剂吸收带边红移, 而 Sn<sup>4+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 不具备降低禁带宽度的能力, 因此不能响应可见光。产氢性能测试结果表明, 在全波段下 Sn<sup>2+</sup>掺杂样品下的产氢性能较 Sn<sup>4+</sup>掺杂样品和 TiO<sub>2</sub> 有所提高, 当  $n(\text{Ti})/n(\text{Sn}) = 20$  时, 催化剂样品在全波段和可见光下产氢速率达到最大值, 分别为 50.3 和 33  $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。而在可见光下对 Sn(II)-TiO<sub>2</sub>-20 样品的产氢循环实验中: 催化剂循环 5 次, 持续反应 30 h 后仍保持良好的产氢性能, 说明此法制备的催化剂具有良好的稳定性。

### 参考文献:

- [1] Chen X B, Shen S H, Guo L J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6503-6570.
- [2] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, *et al.* Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9919-9986.
- [3] Nakamura R, Tanaka T, Nakato Y. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO<sub>2</sub> film electrodes [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(30): 10617-10620.
- [4] Zhu M S, Zhai C Y, Qiu L Q, *et al.* New method to synthesize S-doped TiO<sub>2</sub> with stable and highly efficient photocatalytic performance under indoor sunlight irradiation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(12): 3123-3129.
- [5] Yang K S, Dai Y, Huang B B. Understanding photocatalytic activity of S- and P-doped TiO<sub>2</sub> under visible light from First-Principles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 111(51): 18985-18994.
- [6] Dong F, Guo S, Wang H Q, *et al.* Enhancement of the visible light photocatalytic activity of C-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials prepared by a green synthetic approach [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(27): 13285-13292.
- [7] Binas V D, Sambani K, Maggos T, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO<sub>2</sub> nanostructured powders under UV and visible light [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 113/114(1): 79-86.
- [8] Klosek S, Raftery D. Visible light driven V-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and Its photooxidation of ethanol [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105 (14): 2815-2819.
- [9] Zhu J, Ren J, Huo Y N, *et al.* Nanocrystalline Fe/TiO<sub>2</sub> visible photocatalyst with a mesoporous structure prepared via a nonhydrolytic sol-gel route [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(51): 18965-18969.
- [10] Kong L, Wang C H, Zheng H, *et al.* Defect-induced yellow color in Nb-doped TiO<sub>2</sub> and its impact on visible-light photocatalysis [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(29): 16623-16632.
- [11] Zhuang H Q, Zhang Y G, Chu Z W, *et al.* Synergy of metal and nonmetal dopants for visible-light photocatalysis: a case-study of Sn and N co-doped TiO<sub>2</sub> [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(14): 9636-9644.
- [12] Roy A, Arbuj S, Waghadkar Y, *et al.* Concurrent synthesis of SnO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>, nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21(1): 9-17.
- [13] Tangale N P, Niphadkar P S, Samuel V, *et al.* Synthesis of Sn-containing anatase (TiO<sub>2</sub>) by sol-gel method and their performance in catalytic water splitting under visible light as a function of tin content [J]. *Materials Letters*, 2016, 171: 50-54.
- [14] Boppana V B B R, Jiao F, Laverock J, *et al.* Analysis of visible-light-active Sn(II)-TiO<sub>2</sub> photocatalysts [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(17): 6185-6189.
- [15] Fan Z G, Meng F M, feng J, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of mesoporous Ce-doped anatase TiO<sub>2</sub>, nanoparticles with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2016, 27(11): 11866-11872.
- [16] Ali S M Y M M, Sandhya K Y. One step solvothermal synthesis of ultra-fine N-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced visible light catalytic properties [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6: 60522-60529.
- [17] Su Y G, Zhu B L, Guan K, *et al.* Particle size and structural control of ZnWO<sub>4</sub> nanocrystals via Sn<sup>2+</sup> doping for tunable optical and visible photocatalytic properties [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(34): 18508-18517.
- [18] Lalitha K, Sadanandam G, Kumari V D, *et al.* Highly stabilized and finely dispersed Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>: A promising visible sensitive photocatalyst for continuous production of hydrogen from glycerol:Water mixtures [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(50): 22181-22189.
- [19] Ghosh M, Pralong V, Wattiaux A, *et al.* Tin (II) doped anatase (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles: A potential route to "Greener" yellow pigments [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2010, 4(6): 881-885.
- [20] Long R, Dai Y, Huang B B. Geometric and electronic properties of Sn-doped TiO<sub>2</sub> from First-Principles calculations [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(2): 650-653.
- [21] Omata T, Kita M, Katada M. Characterization of novel cation-ordered compounds with fluorite and  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> related structures prepared by oxidation of Sn-Nb-O pyrochlore [J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2005, 66(1): 53-62.
- [22] Fan C M, Peng Y, Zhu Q, *et al.* Synproportionation reaction for the fabrication of Sn<sup>2+</sup> self-doped SnO<sub>2-x</sub> nanocrystals with tunable band structure and highly efficient visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(46): 24157-24166.
- [23] Zhuang H Q, Gu Q, Long J L, *et al.* Visible light-driven decomposition of gaseous benzene on robust Sn<sup>2+</sup>-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(65): 34315-34324.
- [24] Boppana V B R, Lobo R F. Photocatalytic degradation of organic molecules on mesoporous visible-light-active Sn(II)-doped titania [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 281 (1): 156-168.
- [25] Wu Q H, Song J, Kang J Y, *et al.* Nano-particle thin films of tin oxides [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(17): 3679-3684.
- [26] Hosogi Y, Shimodaira Y, Kato Hw, *et al.* Role of Sn<sup>2+</sup> in the band structure of SnM<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and Sn<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Nb and Ta) and their photocatalytic properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(4): 1299-1307.