

# 空心结构 $ZnSn(OH)_6$ 立方体制备及其 可见光催化性能研究

覃德清<sup>1</sup>, 杨迪<sup>2</sup>, 李俊<sup>1</sup>, 符泽卫<sup>1</sup>, 马殿普<sup>1</sup>, 方东<sup>2</sup>,  
黄琳<sup>3</sup>, 杨士玉<sup>1</sup>, 彭巨擘<sup>1</sup>

(1. 云南锡业集团(控股)有限责任公司研发中心, 云南 昆明 650200)

(2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650031)

(3. 云南省科学技术院, 云南 昆明 650051)

**摘要:** 以乙酸锌、锡酸钠、氟化铵为原料, 利用  $NH_4F$  刻蚀, 采用水热法制备了尺寸 250 nm 的空心结构  $ZnSn(OH)_6$  立方体, 通过 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、荧光光谱(PL)等来表征  $ZnSn(OH)_6$  的晶体结构、形貌和光学性能, 研究水热时间对  $ZnSn(OH)_6$  形貌的影响, 通过降解亚甲基蓝(MB)来探索不同形貌的  $ZnSn(OH)_6$  的光催化性能。结果表明, 水热 2 h 制备的  $ZnSn(OH)_6$  具有完整的空心结构, 且对亚甲基蓝(MB)在可见光下降解效率最优, 在降解过程中  $\cdot O_2^-$  起主要作用, 其稳定性良好。说明空心  $ZnSn(OH)_6$  立方体光催化材料是一种具有广阔应用前景的可见光催化降解材料。

**关键词:** 空心结构;  $ZnSn(OH)_6$ ; 光催化; 染料

中图分类号: TO643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0651-07

随着工业的发展, 水污染问题日益凸显。其中, 造纸、纺织和服装行业的工业废水中广泛存在有机染料, 有报道罗丹明 B、亚甲基蓝(MB)、靛蓝、卡兰等<sup>[1-2]</sup>染料在合成加工过程中损失约 20%, 这些损失的染料最终会进入废水中, 即使浓度很低( $<1 \mu L/L$ ), 也会对生物造成严重的危害<sup>[3]</sup>。因此解决有机染料对水的污染问题尤为重要<sup>[4]</sup>。近年来, 从废水中去除染料和其他污染物已成为一项重要的任务<sup>[5]</sup>, 常用的方法包括臭氧<sup>[6]</sup>、膜过滤<sup>[7]</sup>、生物吸附<sup>[8]</sup>、离子交换去除<sup>[9]</sup>、吸附<sup>[10]</sup>和混凝<sup>[11]</sup>等, 而光催化降解来处理水污染应用越来越广泛<sup>[12]</sup>。与传统的废水处理方法相比, 光催化技术具有节能环保、反应条件温和、可利用太阳光、无二次污染等优点<sup>[13]</sup>。目前应用最为广泛的是  $TiO_2$  光催化剂, 但是由于其对于芳烃的氧化, 表面上的副产物积累会导致催化剂的失活<sup>[14]</sup>, 因此, 进一步开发绿色安全的高效催化剂成为一项挑战。

目前,  $ZnSn(OH)_6$  作为一种钙钛矿型复合金属氢氧化物, 由于具有独特的面心立方结构, 被广泛应用于阻燃<sup>[15]</sup>、电触头材料<sup>[16]</sup>、气敏<sup>[17]</sup>等领域。由于

$ZnSn(OH)_6$  表面富含羟基<sup>[18]</sup>, 在光照下可以释放大量羟基自由基, 因而也被应用在光催化领域<sup>[19]</sup>。Plubphon 等<sup>[20]</sup>将  $SnCl_4 \cdot 2H_2O$  和  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  溶于去离子水中, 室温下连续搅拌, 通过 NaOH 调节 pH 后, 采用微波辐照制备出立方态的  $ZnSn(OH)_6$ 。通过改变 pH 发现, 在 pH=11 时合成的立方形状  $ZnSn(OH)_6$  对甲基橙(MO)的光催化降解的性能最优。Li 等<sup>[21]</sup>利用  $Na_2SnO_3 \cdot 4H_2O$  和  $Zn(NO_3)_2$  通过简单水热法制备了  $ZnSn(OH)_6$  和  $Zn_2SnO_4$ , 并对其光催化性能进行研究, 实验发现  $ZnSn(OH)_6$  催化性能远优于  $Zn_2SnO_4$ , 原因在于  $ZnSn(OH)_6$  的表面拥有更多的羟基。Zhao 等<sup>[22]</sup>提出使用  $ZnCl_2$ 、柠檬酸一水合物和  $SnCl_4 \cdot 2H_2O$  为原料, 利用 NaOH 调节 pH, 在不同水热时间下反应后, 经退火处理制备出不同形貌的  $Zn_2SnO_4$ , 通过光催化性能的研究发现, 由于  $Zn_2SnO_4$  独特的八面体结构, 其表面有更强的活性, 因此表现出更高的催化性能。

通过对催化剂形貌的调控来改善其催化性能, 是研究人员常用的手段。与固体纳米结构相比, 空心微/纳米结构因其密度低、比表面积大、表面通透性好、

收稿日期: 2022-04-25

基金项目: 云南省重大科技专项(202002AB080001-2, 202102AB080002); 铂金属综合利用先进技术国家重点实验室基金(SKL-SPM-202023); 科技部重点专项(2021YFE0104300)

作者简介: 覃德清, 男, 1985 年生, 硕士, 云南锡业集团(控股)有限责任公司研发中心, 云南 昆明 650200, 电话: 0871-68188750, E-mail: qindeqing1986@sina.com

捕光效率高而受到了研究者的极大关注<sup>[23]</sup>, 如空心 TiO<sub>2</sub> 纳米笼对苯酚表现出更好的光催化活性<sup>[24]</sup>。因此, 空心纳米结构的设计和可控合成近年来受到了广泛的关注。本实验中, 采用一种简单水热法利用 NH<sub>4</sub>F 刻蚀制备出空心结构的 ZnSn(OH)<sub>6</sub>, 通过 XRD、FTIR、Raman、SEM、TEM 和 PL 表征晶体结构、形貌、化学性质和光学性能, 并研究不同水热时间制备的 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 对亚甲基蓝(MB)催化降解性能的影响, 对比不同水热时间的催化剂的光催化活性, 通过捕获剂实验研究 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 降解 MB 的活性物质。

### 1 实验

所有试剂(分析级纯度)均购自上海麦克林生化科技有限公司(中国上海), 无需进一步纯化即可使用, 实验过程中所用到的水均为去离子水。中空立方体纳米结构的 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 立方块的合成过程如下: 室温下, 将 1 g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn、1.376 g Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> 和 1.11 g NH<sub>4</sub>F 溶解在 17.5 mL 去离子水中, 搅拌 20 min。随后, 将上述溶液转入 25 mL 不锈钢高压反应釜中, 在 150 °C 烘箱中反应不同时间 (1, 2, 5 h), 得到白色沉淀, 进一步将白色沉淀用水洗涤数次后在乙醇中超声 15 min, 然后在 60 °C 下干燥 24 h, 获得 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 粉末, 合成过程如图 1 所示。

通过波长为 0.154 nm 的 Cu Kα 射线的 X 射线衍射仪(XRD; Bruker D8 X-ray diffractometer)以 2°/min 的扫描速率分析样品的物相和晶体结构。用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM; Hitachi S-4800)和透射电子显微镜(TEM; JEOL-2100F; 200 kV)研究所得样品的形貌和微观结构。使用布鲁克多功能型近红外光谱仪对样品的官能团进行表征。在安东帕拉曼光谱仪(Cora 7100)上测量样品的拉曼光谱。用荧光分光光度计(英国爱丁堡 FLS1000)检测样品的荧光发光(PL)光谱。

在 250 mL 光催化反应器中, 检测所制备的 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 纳米空心立方体在 300 W 氙灯模拟太阳照

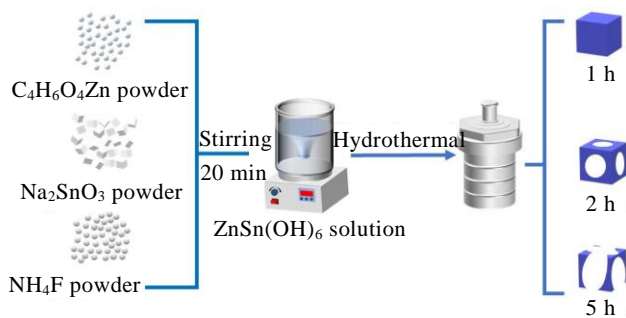


图 1 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 制备过程示意图

Fig.1 Schematic of the preparation process of ZnSn(OH)<sub>6</sub>

射下对亚甲基蓝(MB)的光催化活性。将 0.1 g ZnSn(OH)<sub>6</sub> 加入 100 mL 浓度 10 mg/L 的 MB 水溶液 (pH=6.4) 中, 在黑暗中搅拌 30 min, 在辐照前达到吸附-解吸平衡。打开氙灯每隔 30 min 取 3 mL 样品, 以 8000 r/min 离心 5 min 后取上清液转移到石英比色皿中, 使用 UV-1700PC 分光光度计测量最大吸收波长强度的变化来分析 MB 的浓度, 并根据方程(1)确定降解效率, 方程(2)计算反应 k 值:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = kt \quad (2)$$

式中, η 为降解效率, C<sub>0</sub>、A<sub>0</sub> 为溶液的初始浓度、吸光度, C<sub>t</sub>、A<sub>t</sub> 为溶液在氙灯辐照时间 t 内的浓度、吸光度。k 为一级速率常数。

对 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 光催化的重复稳定性也进行了检测。将催化剂通过离心从 MB 溶液分离出来, 然后, 用重复使用的光催化剂对 MB 溶液进行催化测试, 在相同条件下进行了 4 次循环。

### 2 结果与讨论

图 2a 为水热 2 h 制备的 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的 XRD 图谱。从图中可以看出 2θ=19.7°, 22.7°, 32.4°, 40.0°, 46.5°, 52.4°, 57.8°, 67.9°, 72.6°, 77.3°, 81.8° 分别对应 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的(111)、(200)、(220)、(222)、(400)、(024)、(422)、(440)、(442)、(620)、(622)晶面, 衍射峰高度

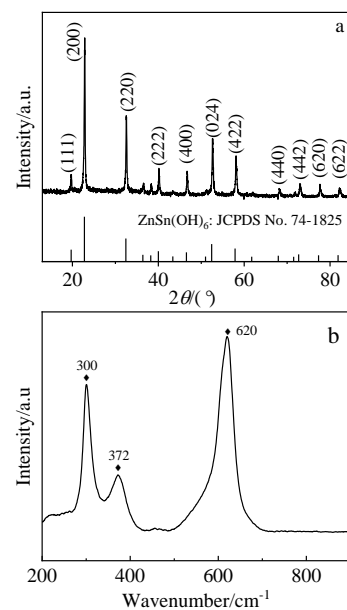
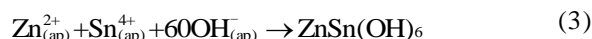


图 2 水热 2 h 制备 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的 XRD 图谱和 Raman 光谱  
Fig.2 XRD pattern (a) and Raman spectrum (b) of ZnSn(OH)<sub>6</sub> prepared by hydrothermal reaction duration for 2 h

和衍射峰位置很好地匹配了立方结构的标准 ZnSn(OH)<sub>6</sub>(PDF: 74-1825), 且没有其他杂质峰的存在, 说明通过一步水热可以合成高纯度的 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 空心立方体。图 2b 为样品的拉曼光谱。在 Raman 图谱中可以看到在 300、372、620 cm<sup>-1</sup> 处的 3 个拉曼特征峰。300 cm<sup>-1</sup> 处的峰值可归因于 m-Zn-m (m:Zn 或 Sn) 弯曲振动模式, 620 cm<sup>-1</sup> 处的峰值可归因于 m-OH 拉伸振动模式<sup>[25]</sup>。FTIR 结果进一步证实了羟基锡酸锌纳米结构的形成<sup>[26]</sup>。

图 3 为不同水热时间制备的中空立方纳米 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的 SEM 照片。图 3a 为水热 1 h 制备的 ZnSn(OH)<sub>6</sub>, 从图中可以看出 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 为规则的立方体结构, 表面较为光滑。图 3b 为水热 2 h 制备的 ZnSn(OH)<sub>6</sub>, 从图 3b 可以看出立方体表面有规则圆形孔洞。图 3c 为水热 5h 制备的 ZnSn(OH)<sub>6</sub>, 图 3c 显示立方体 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 已经变成了立方体框架或缺角框架, 这是由于反应时间过长, NH<sub>4</sub>F 对 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 过刻蚀造成, 说明反应时间对空心 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 有重要的影响。图 4 显示的是水热 2 h 制备的 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的 TEM

照片, 可以看出, 反应 2 h 制备立方体 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 为中空结构, 结构较规则。图 1 示意图所示表明, 在 NH<sub>4</sub>F 存在的水热下, Zn<sup>2+</sup>、Sn<sup>4+</sup> 和 OH<sup>-</sup> (OH<sup>-</sup> 来自铵根离子的水解) 通过反应式(3)的快速共沉淀形成 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 纳米颗粒。由于 F<sup>-</sup> 可与 Zn<sup>2+</sup> 和 Sn<sup>4+</sup> 分别配位形成可溶性的 [ZnF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 和 [SnF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup><sup>[27]</sup>, 固体 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 立方体可以通过碱辅助溶解转变为空心立方体(反应式(4))。主要反应式(3), (4)表示如下:



在溶解过程中, 在高反应性和快反应速率的作用下, 形成的 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 立方体在面心部位被选择性蚀刻, 表面很容易形成孔。然后, F<sup>-</sup> 离子将继续通过开孔穿透 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 纳米立方体的内部<sup>[28]</sup>。纳米立方体内部出现小空隙。随着连续蚀刻, ZnSn(OH)<sub>6</sub> 纳米立方体内部发生进一步溶解, 导致空隙变大, 进一步只留下了立方体的棱。值得注意的是, 在此过程中, ZnSn(OH)<sub>6</sub> 样品的化学成分几乎相同, 因为固体立方体的外部比内部更稳定。

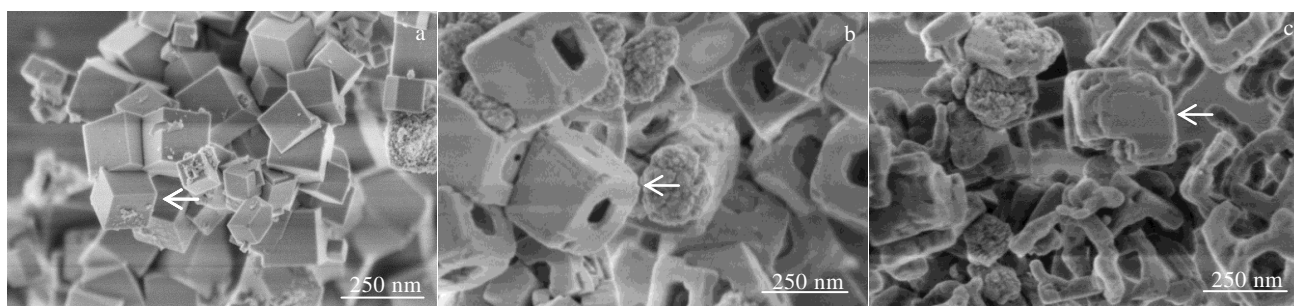


图 3 不同水热时间制备的立方相 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of cubic ZnSn(OH)<sub>6</sub> hydrothermally prepared for different time: (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 5 h

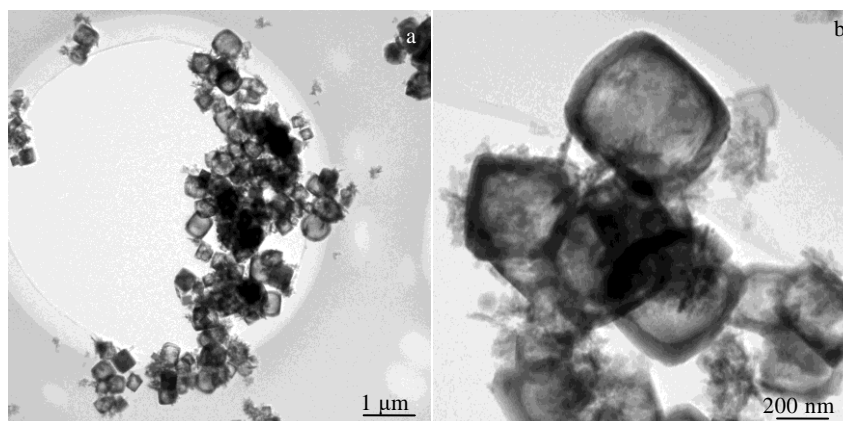


图 4 水热 2 h 制备 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of ZnSn(OH)<sub>6</sub> hydrothermally prepared for 2 h

图 5 为  $ZnSn(OH)_6$  的荧光光谱, 在图 5a 中, 将所制备的  $ZnSn(OH)_6$  纳米颗粒在 244 nm 处激发, 在 300~700 nm 范围内显示出 1 个峰值在 496 nm 处的尖峰。图 5b 中, 在 496 nm 处保持发射的激发光谱显示出 1 个宽带, 在图 5a 中, 在 244 nm 处达到最大值。众所周知, 半导体和绝缘体中的缺陷和空位会导致在导带边缘附近形成局部态。由缺陷和杂质引起的扰动以位于带隙内的离散能级为特征。 $ZnSn(OH)_6$  的带隙为 4.3 eV<sup>[29]</sup>, 对应波长为 288.4 nm, 故此 496 nm 处蓝光发射峰可能由于空位或者其他类型缺陷引起<sup>[30]</sup>, 例如, 锡空位、氧空位等<sup>[31-33]</sup>。

因为  $ZnSn(OH)_6$  的带隙中缺陷的存在, 形成了可以吸收可见光的新能垒。 $ZnSn(OH)_6$  的带隙能量可以通过方程(5)和(6)估算:

$$E_{CB} = \chi - E_0 - 0.5E_g \quad (5)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (6)$$

其中,  $\chi$  是半导体的绝对电负性,  $E_0$  是氢尺度上自由电子的能量。基于带电位计算,  $ZnSn(OH)_6$  的  $E_{VB}$  估计为 +4.2 eV, 相应的  $E_{CB}$  为 +0.49 eV<sup>[34]</sup>。因此光照射后可以激发其产生电子和空穴, 光生电子与  $ZnSn(OH)_6$  表面吸附的  $O_2$  发生反应, 形成自由基  $\cdot O^{2-}$  或  $\cdot OH$ , 空穴与  $ZnSn(OH)_6$  表面吸附的  $H_2O$  或  $OH^-$  反应形成  $\cdot OH$  自由基, 其可氧化吸附有机物。为了研究  $ZnSn(OH)_6$  在催化过程中的主要活性物质, 利用异丙醇 (IPA)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基

(TEMPOL) 和乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 作为  $\cdot OH$ ,  $\cdot O^{2-}$  和  $h^+$  来验证不同自由基在降解过程中的作用<sup>[35]</sup>。如图 6 为氙灯照射下各种清除剂对  $ZnSn(OH)_6$  光催化的影响, 可以看出与没有加清除剂相比, 加了 EDTA-2Na 和 IPA 后  $ZnSn(OH)_6$  催化降解 MB 的效率由 97.4% 降为 60.2% 和 56.6%, 而加入 TEMPOL 后光催化效率仅为 10.4%, 说明  $ZnSn(OH)_6$  催化降解 MB 的过程中  $\cdot O^{2-}$ 、 $\cdot OH$  和  $h^+$  都起作用, 其重要程度为  $\cdot O^{2-} > \cdot OH > h^+$ 。

图 7a~7c 分别为在水热 1、2、5 h 制备的  $ZnSn(OH)_6$  光催化剂存在下, MB 溶液的吸光度随照射时间的变化。可见, 在氙灯照射下, MB 在 664 nm 附近的特征吸收峰强度随辐照时间的延长而减小, 且没有发生明显的移动, 表明在降解过程中没有产生其他有色的中间产物<sup>[36]</sup>。由图 7c 可以看出溶液的光吸收衰减比其他溶液快得多。当辐照时间达到 150 min 时, 特征吸附峰消失。图 7d 和 7f 为不同水热时间制备的  $ZnSn(OH)_6$  对 MB 的降解率, 可以看出水热 1、2、5 h 制备的  $ZnSn(OH)_6$  对 MB 的降解率分别为 91.9%、97.4%、94.9%。图 7e 为不同  $ZnSn(OH)_6$  的光降解动力学曲线, 可以看出拟合后符合线性关系, 表明  $ZnSn(OH)_6$  对 MB 的降解符合表观一级动力学方程<sup>[37]</sup>, 不同时间制备的  $ZnSn(OH)_6$  对 MB 降解的表观速率常数分别为 0.01871、0.02543、0.02253  $min^{-1}$  (图 7f), 通过比较本研究中不同光催化剂的性能, 发现水热 2 h 制备的空心立方型  $ZnSn(OH)_6$  的光催化剂具有良好的光催化性能。图 7f 为不同  $ZnSn(OH)_6$  降解率和  $k$  值统计, 从图中可以直观地看出, 水热 2 h 制备的  $ZnSn(OH)_6$  空心立方型催化性能优于其他 2 种, 综上, 水热 2 h 制备的

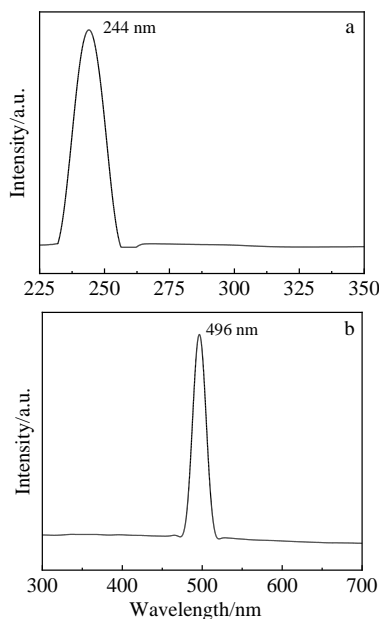


图 5  $ZnSn(OH)_6$  的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectrum of  $ZnSn(OH)_6$ : (a) excitation spectrum and (b) emission spectrum

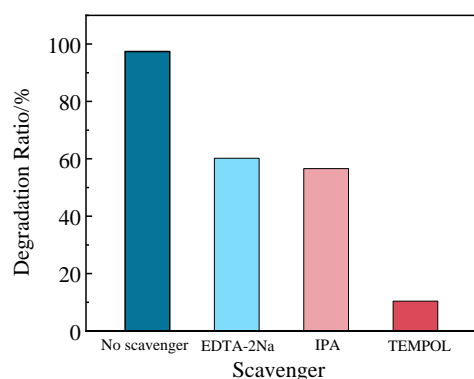


图 6 氙灯照射下不同清除剂对  $ZnSn(OH)_6$  光催化降解 MB 的影响

Fig.6 Effects of different scavengers on photocatalytic degradation of MB by  $ZnSn(OH)_6$  under xenon lamp irradiation

ZnSn(OH)<sub>6</sub> 可能由于其具有良好的中空结构，使得入射光的多重散射形成光阱，导致光吸收增强<sup>[38]</sup>，中空结构还可以让溶剂进入内部来改善物质转移<sup>[39]</sup>最终导致其催化性能远高于其他 2 种。

此外，通过重复降解 MB 来评价 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的光催化稳定性。如图 8a 所示，即使在 4 次循环后，ZnSn(OH)<sub>6</sub> 光催化剂对 MB 的降解效率仍达到 92%。图 8b 为循环 4 次的一级线性光降解动力学曲线，降解

的表观速率常数分别为 0.02543、0.02322、0.02174、0.02092 min<sup>-1</sup>。重复使用 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的高光活性在 600 min 内没有明显变化，如图 9a 为循环测试前后 XRD 图谱，通过对比发现测试前后 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的物相没有改变，图 9b 为循环测试后的 TEM 照片，循环测试后 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的空心结构没有变化，说明光催化剂是稳定的并且催化 MB 过程中不会溶解<sup>[13,20,40-41]</sup>。因此，所制备的 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 具有良好的循环稳定性。

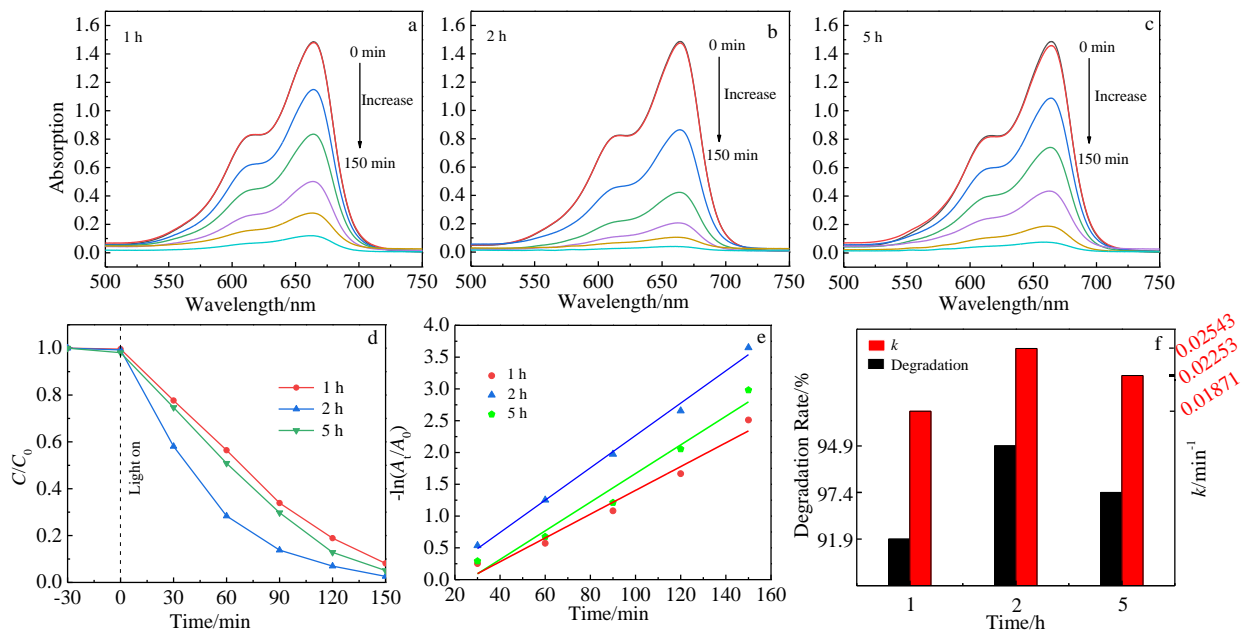


图 7 1, 2, 5 h 制备的 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 降解 MB 性能，不同时间制备的 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 对 MB 的降解率，不同 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 的一级线性光降解动力学曲线及不同 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 降解率和 k 值统计

Fig.7 Degradation performance of ZnSn(OH)<sub>6</sub> prepared for 1 h (a), 2 h (b), 5 h (c); degradation rate of MB by ZnSn(OH)<sub>6</sub> prepared for different time (d); first-order linear photodegradation kinetic curves of different ZnSn(OH)<sub>6</sub> (e); and statistics of degradation rate and k value of different ZnSn(OH)<sub>6</sub> (f)

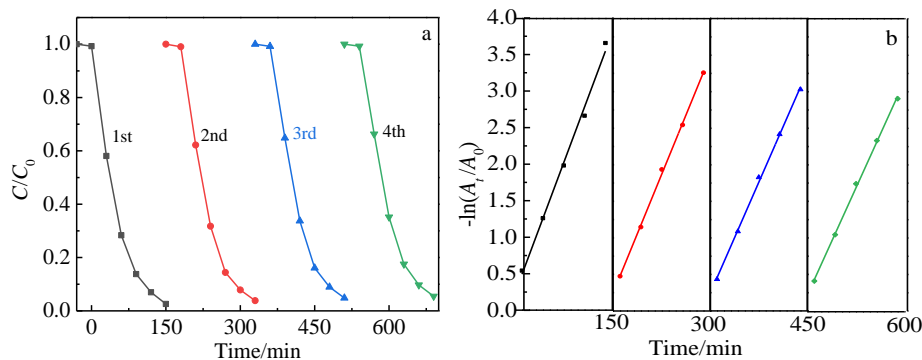


图 8 2 h 制备的 ZnSn(OH)<sub>6</sub> 4 次光催化降解 MB 循环测试及一级线性光降解动力学曲线

Fig.8 Cycling test (a) and first-order linear photodegradation kinetic curves (b) of ZnSn(OH)<sub>6</sub> prepared for 2 h by 4 cycles of photocatalytic degradation of MB

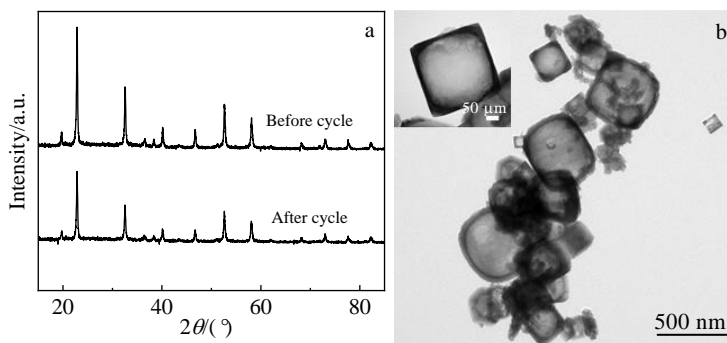


图 9 循环测试前后  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  的 XRD 图谱及循环测试后  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  的 TEM 照片(插图为局部放大图)

Fig.9 XRD patterns of  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  before and after cycling test (a); TEM image of  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  after cycling test (the inset is a partial enlarged image) (b)

### 3 结 论

1) 通过 2 h 水热, 制备出尺寸 250 nm 的空心规则立方体  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ , 其形貌是从实心的立方体逐渐溶解转化。

2) 通过 MB 的光催化降解, 发现 2 h 水热制备的  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  立方体的光催化性能最优, 捕获剂实验表明在降解过程中  $\cdot\text{O}^{2-}$  起主要作用, 循环实验说明其稳定性良好, 此优良的光催化性能得益于它的空心结构。这项工作表明空心  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  立方体光催化材料是非常有前途的可见光催化降解材料。

#### 参考文献 References

- [1] Ajmal A, Majeed I, Malik R N *et al.* *RSC Advances*[J], 2014, 4: 37 003
- [2] Deng F, Min L J, Luo X B *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5(18): 8703
- [3] Rafiq A, Ikram M, Ali S *et al.* *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2021, 97: 111
- [4] Chiu Y H, Chang T F M, Chen C Y *et al.* *Catalysts*[J], 2019, 9(5): 430
- [5] Lin C W, Wu C C, Lou C W *et al.* *Proceedings of 2015 International Conference on Energy, Environment and Chemical Engineering(ICEECE 2015)*[C]. Krung Thep Maha Nakhon: Science and Engineering Research Center, 2015, 5: 29
- [6] Quaff A R, Venkatesh S, Venkatesh K. *National Academy Science Letters*[J], 2020, 44(4): 339
- [7] Semiz L. *Polymer Bulletin*[J], 2019, 77(6): 3047
- [8] Pavithra K G, Kumar P S, Jaikumar V *et al.* *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2019, 75: 1
- [9] Yi S X, Sun G, Dai F Y. *Textile Research Journal*[J], 2018, 88(14): 1641
- [10] Ismail S N A S, Rahman W A, Afiqah N *et al.* *3rd International Sciences, Technology & Engineering Conference (ISTEC) 2018 - Material Chemistry*[C]. Melville, NY: AIP Publishing, 2018, 2031(1): 020 036
- [11] Mcyotto F, Wei Q N, Macharia D K *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 405: 126 674
- [12] Hitam C N C, Jalil A A. *Journal of Environmental Management*[J], 2020, 258: 110 050
- [13] Dong S Y, Xia L J, Zhang F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 810: 151 955
- [14] Ribeiro B, Fujimoto T M, Bricio B *et al.* *Process Safety and Environmental Protection*[J], 2020, 135: 265
- [15] Zhang B, Jiang Y J, Han J. *Silicon*[J], 2019, 10(6): 2845
- [16] Ye Chenlin(叶晨琳), Zhang Lingjie(张玲洁), Shen Tao(沈涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(4): 1288
- [17] Juang F R, Chen B Y. *Solid State Electronics*[J], 2020, 164: 107 711
- [18] Wang H, Yuan X Z, Wu Y *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 209: 543
- [19] Ren Z, Zhou D F, Zhang L H *et al.* *Chemistry Select*[J], 2018, 3(39): 10 849
- [20] Plubphon N, Thongtem S, Thongtem T. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2017, 17(12): 8763
- [21] Li D, Yan P, Zhao Q *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2020, 22(29): 4923
- [22] Zhao Q Q, Ju D X, Song X F *et al.* *Chemical*[J], 2016, 229: 627
- [23] Xun J, Tang Y B, Zhang W X *et al.* *Crystal Growth &*

- Desihm*[J], 2009, 9(10): 4524
- [24] Jiang G H, Wang X H, Zhou Y *et al. Materials Letters*[J], 2012, 89: 59
- [25] Wu J M, Chen Y N. *Dalton Transactions*[J], 2015, 44(37): 16 294
- [26] He Q, Zi J F, Huang B J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 607: 193
- [27] Kokunov Y V, Gorbunova Y E, Razgonyaeva G A. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2007, 52(2): 158
- [28] Babi V, Koneti S, Moldovan S *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2021, 314: 110 863
- [29] Fu X L, Wang X X, Ding Z X *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2009, 91(1-2): 67
- [30] Jose M, Nithya G, Robert R *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 29(4): 2628
- [31] Ali M Ben, Barka-Bouaifel F, Elhouichet H *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2015, 457: 360
- [32] Wang C Y, Wu Y K, Tsai L F *et al. Nanotechnology*[J], 2021, 32(30): 305 706
- [33] Firooz A A, Mahjoub A R, Khodadadi A A *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2010, 165(2): 735
- [34] Chen Fei, Yang Qi, Niu Chenggang *et al. Catalysis Communications*[J], 2016, 73: 1
- [35] Zhang Chen, He Donghui, Fu Shanshan *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 421: 129 810
- [36] Chen D L, Yoo S H, Huang Q S *et al. Chemistry-a European Journal*[J], 2012, 18(17): 5192
- [37] Lu H X, Lei J, Li X X *et al. Crystal Research and Technology*[J], 2016, 51(1): 11
- [38] Tu W G, Zhou Y, Liu Q *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(6): 1215
- [39] Waqas M, Wei Y Z, Qi J *et al. Nanotechnology Weekly*[J], 2017, 10(11): 3920
- [40] Lian X Y, Chen Z, Yu X *et al. Nanoscale*[J], 2019, 11(19): 9444

## Preparation of $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ Cubes with Hollow Structure and Their Visible Light Photocatalytic Properties

Qin Deqing<sup>1</sup>, Yang Di<sup>2</sup>, Li Jun<sup>1</sup>, Fu Zewei<sup>1</sup>, Ma Dianpu<sup>1</sup>, Fang Dong<sup>2</sup>, Huang Lin<sup>3</sup>, Yang Shiyu<sup>1</sup>, Peng Jubo<sup>1</sup>

(1. R & D Center, Yunnan Tin Industry Group (Holding) Co., Ltd, Kunming 650200, China)

(2. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650031, China)

(3. Yunnan Provincial Academy of Science and Technology, Kunming 650051, China)

**Abstract:**  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  cubes with the hollow structure of 250 nm in size were prepared by hydrothermal method with zinc acetate,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  and ammonium fluoride as raw materials by  $\text{NH}_4\text{F}$  etching. The crystal structure, morphology, and optical properties of  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (Raman), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and photoluminescence (PL). The effect of hydrothermal time on the morphology of  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  was investigated to explore the photocatalytic performance of  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  with different morphologies through the degradation of methylene blue (MB). It is found that  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  prepared by hydrothermal treatment for 2 h has a complete hollow structure, and has the best degradation efficiency for methylene blue (MB) under visible light.  $\cdot\text{O}^{2-}$  plays a major role in the degradation process, and the cycle test shows that its stability is good. The hollow  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  cubic photocatalytic material is a promising photocatalytic material for visible light degradation.

**Key words:** hollow structure;  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ; photocatalytic; dye

---

Corresponding author: Fu Zewei, Professor, R & D Center, Yunnan Tin Industry Group (Holding) Co., Ltd, Kunming 650200, P. R. China, E-mail: 595502672@qq.com