

# CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其光催化还原 Cr( VI ) 的性能研究

潘会,王瑞琼,杨子轩,朱雨璐,甄盈,徐宁宁\*

(湖北第二师范学院化学与生命科学学院,植物抗癌活性物质提纯与应用湖北省重点实验室,湖北武汉430074)

**摘要:**采用原位沉积法制备了一系列 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合光催化材料,通过 XRD、UV-Vis、XPS、SEM、TEM 和 *I-t* 曲线对其结构和性能进行表征分析,并将其用于光催化还原 Cr( VI ) 的研究。结果表明,CdS 与 SnO<sub>2</sub> 复合增强了单一半导体材料的可见光吸收能力及光催化活性;当 *m*(CdS):*m*(SnO<sub>2</sub>) 为 0.7 时,CdS/SnO<sub>2</sub> 表现出最佳的光催化活性,光照 10 min 后光催化还原 Cr( VI ) 接近 100%;0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 光催化剂循环使用 5 次后,其还原率仍为 99%。将 CdS 与 SnO<sub>2</sub> 复合增强了单一半导体材料的抗光腐蚀能力,从而提高了其稳定性。

**关键词:** CdS; SnO<sub>2</sub>; 复合材料; 光催化; Cr( VI )

中图分类号: O611.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)10-0156-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.029

## Preparation of CdS/SnO<sub>2</sub> composite and study on its photocatalytic performance for Cr( VI ) reduction

PAN Hui, WANG Rui-qiong, YANG Zi-xuan, ZHU Yu-lu, ZHEN Ying, XU Ning-ning\*

(Hubei Provincial Key Laboratory of Purification and Application of Plant Anti-cancer Active Ingredients, School of Chemistry and Life Science, Hubei University of Education, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A series of CdS/SnO<sub>2</sub> composite samples are prepared via in-situ deposition method, and characterized by using XRD, UV-Vis, XPS, SEM, TEM, and *I-t* curve. Subsequently, the prepared CdS/SnO<sub>2</sub> composite is employed for the photocatalytic reduction of Cr( VI ). Results show that compared to individual semiconductor material, the compounding between SnO<sub>2</sub> and CdS enhances visible light absorption capacity and improves photocatalytic activity. CdS/SnO<sub>2</sub> composite with a CdS/SnO<sub>2</sub> mass ratio of 0.7 exhibits the optimal photocatalytic performance, over which the reduction rate of Cr( VI ) approaches 100% within 10 min of illumination. Furthermore, the reduction rate of Cr( VI ) over 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> photocatalyst remains at 99% even after the catalyst has undergone five cycles of use. Importantly, this synergistic combination also imparts superior corrosion resistance to these single semiconductor materials while simultaneously enhancing their stability.

**Key words:** CdS; SnO<sub>2</sub>; composite; photocatalysis; Cr( VI )

重金属的高毒性、不可生物降解性及生物累积性威胁着人类的生存和发展。水体中的铬主要以 Cr( III ) 和 Cr( VI ) 2 种形式存在,其工业来源主要包括制革、电镀、金属酸洗等领域,其中, Cr( VI ) 的毒性约为 Cr( III ) 的 500 倍,是国际公认的致癌金属之一<sup>[1-2]</sup>。因此,探索高效去除废水中 Cr( VI ) 的方法显得尤其重要。半导体光催化技术利用光激发半导体光催化剂产生具有还原能力的光生电子,将 Cr( VI ) 还原为低毒性的 Cr( III ),然后结合吸附或沉淀等方式去除铬 Cr( VI )。该技术具有环境友好、可利用太阳光、能耗低、无二次污染等特点,从而在高效去除废水中 Cr( VI ) 等环境净化领域展示出巨大的潜力<sup>[3-4]</sup>。

SnO<sub>2</sub> 是一种 n 型宽禁带半导体材料,其具有良

好的光电性质、气体灵敏度以及优越的化学稳定性,在材料领域得到广泛应用<sup>[5-6]</sup>。在光催化领域, SnO<sub>2</sub> 因其原料易得、酸碱稳定性高等优点,被认为是具有开发前景的绿色光催化剂之一<sup>[7-8]</sup>。然而,单一 SnO<sub>2</sub> 仍然存在光利用率低、光生电子-空穴对易复合等不足,从而导致光催化活性低,限制了其在实际中的应用。近年来,围绕提高 SnO<sub>2</sub> 的光利用率、减少光生电子-空穴对的复合率等方面开展了大量的研究,研究发现,通过与其他材料复合可有效促进其光生电子-空穴的分离,从而提高光催化活性<sup>[9-10]</sup>。

CdS 因具有较窄的带隙和适宜的价带/导带位置,成为最受欢迎的光催化材料之一。然而, CdS 存在的光腐蚀以及光生电子-空穴极易复合等不足限

收稿日期: 2024-04-07; 修回日期: 2024-08-05

基金项目: 湖北省教育厅指导性项目( B2022210 ); 湖北第二师范学院人才启动基金( ESRC20220036 )

作者简介: 潘会( 1986- ), 女, 博士, 讲师, 主要从事无机材料、多相催化等研究, panhui86@163.com; 徐宁宁( 1980- ), 女, 硕士, 副教授, 主要从事天然产物的提取及成分研究, 通讯联系人, 1412437274@qq.com。

制了其实际应用<sup>[11-12]</sup>。同样,通过与其他材料复合,可降低其电子-空穴对的复合速率、减少光腐蚀、提高稳定性<sup>[13]</sup>。Reddy 等<sup>[14]</sup>采用两步水热法制备了 CdS/SnO<sub>2</sub> 以及 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合光催化材料,构建的 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料提高了单一半导体材料的光利用率,从而提高了其光催化降解甲基橙的性能。然而,现有 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料光催化还原去除 Cr(VI) 过程中,为提高其还原能力,需添加有机牺牲剂消耗空穴,阻止光生电子-空穴对的复合。而牺牲剂的加入不但增加了过程成本,还引入了有机污染物<sup>[15]</sup>。另外, CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的稳定性仍需增强。因此,构筑高性能的 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料,提高光催化剂总体效率并解决其中性能增强机制,仍是促进该体系在光催化领域应用的重要问题。笔者采用原位沉积法制备了一系列 CdS/SnO<sub>2</sub> 半导体复合材料,考察其光催化还原 Cr(VI) 的性能,并详细探究组成对复合材料结构与性能的影响。通过构建 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料达到提高单一半导体材料的光催化性能的目的,为高效、清洁去除废水中 Cr(VI) 提供性能优越的光催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

二水氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、浓氨水、无水乙醇、二水醋酸镉[Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]、硫化钠(Na<sub>2</sub>S)、二苯氨基脒、丙酮和硫酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。科研氙灯冷光源(BBZM-III),安徽郎溪博贝照明电器厂生产;紫外分光光度计(TU-1950),北京普析通用仪器有限责任公司生产;X射线晶体衍射仪(XRD-6100),日本岛津公司生产;场发射扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 650 型);TEM(Philips CM10)。

### 1.2 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的合成

称取 18.052 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 搅拌溶解在 200 mL 去离子水中,加入 0.364 g 的 CTAB,室温搅拌 1 h。浓氨水逐滴至 pH=9 后,继续搅拌 24 h。抽滤,水和无水乙醇交替清洗 3 次,80℃ 烘干,600℃ 焙烧 5 h。称取上述制备好的 SnO<sub>2</sub> 加入 50 mL 的去离子水,搅拌 30 min 后,加入 Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 继续搅拌 30 min 后,加入 Na<sub>2</sub>S,继续搅拌 30 min。抽滤,洗涤,烘干。按照上述步骤合成了一系列 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料(CdS 与 SnO<sub>2</sub> 的质量比分别为 0.1、0.3、0.5、0.7 和 1)。

### 1.3 光催化还原 Cr(VI) 的实验

以 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 为原料配置 Cr(VI) 溶液。称取一定量的催化剂和 40 mL 的 Cr(VI) 溶液,混合后置于暗箱中搅拌 30 min,使其达到暗箱吸附-脱附平衡。采用 BBZM-III 型氙灯冷光源进行光催化还原 Cr(VI) 的实验。开灯后,每隔 10 min 取上层清液离心。采用二苯基碳酰二肼分光光度法测定溶液在 540 nm 的吸光度,计算溶液中 Cr(VI) 的含量。光催化循环实验按照上述光催化还原 Cr(VI) 的实验步骤进行,催化剂质量为 1.5 g。反应结束后,将反应后的光催化剂过滤回收、洗涤、烘干后,继续进行下一次光催化实验。

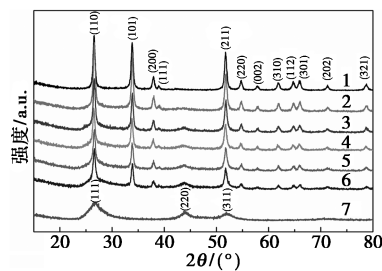
### 1.4 光电化学性能测试

采用三电极(工作电极、Pt 丝与 Ag/AgCl 电极)体系进行光电流实验。首先制备工作电极,取 10 mg 复合材料加入 1 mL 丙酮中并超声 30 min,旋涂在氧化锡(FTO)导电玻璃上。用 300 W 氙灯和紫外滤光片(λ>420 nm)为可见光光源,测试时长 300 s,光照间隔 20 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

CdS/SnO<sub>2</sub> 和 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,纯 SnO<sub>2</sub> 样品在 2θ 为 26.6、33.8、37.9、51.7、54.8° 和 65.9° 等处出现明显的特征衍射峰,分别对应于四方金红石型 SnO<sub>2</sub>(JCPDS No. 41-1445)的(110)、(101)、(200)、(211)、(220)和(301)晶面<sup>[16]</sup>。而纯 CdS 样品在 2θ 为 26.9、44.7° 和 53.1° 处出现与闪锌矿结构 CdS(JCPDS No. 65-8873)的(111)、(220)和(311)晶面对应的特征衍射峰<sup>[17]</sup>。CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料由 CdS 和 SnO<sub>2</sub> 两相组成,没有出现其他的杂质峰。当



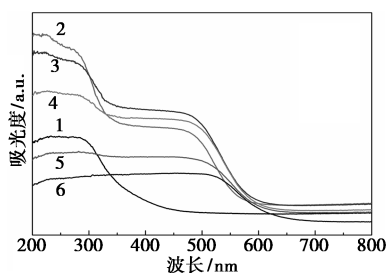
1—SnO<sub>2</sub>; 2—0.1CdS/SnO<sub>2</sub>; 3—0.3CdS/SnO<sub>2</sub>; 4—0.5CdS/SnO<sub>2</sub>; 5—0.7CdS/SnO<sub>2</sub>; 6—1CdS/SnO<sub>2</sub>; 7—CdS

图 1 CdS/SnO<sub>2</sub> 和 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 图谱

CdS/SnO<sub>2</sub> 质量比较小时, CdS 的特征衍射峰不明显, 这是因为 CdS 的含量太小以及 CdS 与 SnO<sub>2</sub> 的特征衍射峰部分重叠引起的。

### 2.2 UV-Vis 分析

CdS、SnO<sub>2</sub> 和 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的 UV-Vis 图谱如图 2 所示。由图 2 可知, 纯 SnO<sub>2</sub> 样品在 200~400 nm 的紫外光区有较强的吸收谱带, 而纯 CdS 样品在 200~600 nm 的紫外和可见区均有吸收谱带。与纯 SnO<sub>2</sub> 和 CdS 相比, CdS/SnO<sub>2</sub> 样品在 200~600 nm 范围内对光的响应整体增强, 说明 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料在紫外和可见光区具有更好的光吸收性能。

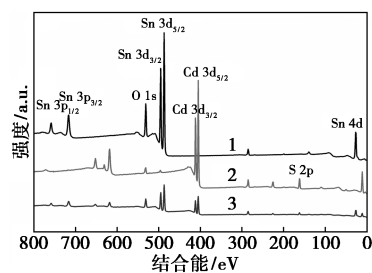


1—SnO<sub>2</sub>; 2—0.3CdS/SnO<sub>2</sub>; 3—0.5CdS/SnO<sub>2</sub>; 4—0.7CdS/SnO<sub>2</sub>; 5—1CdS/SnO<sub>2</sub>; 6—CdS

图 2 CdS、SnO<sub>2</sub> 和 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的 UV-Vis 图谱

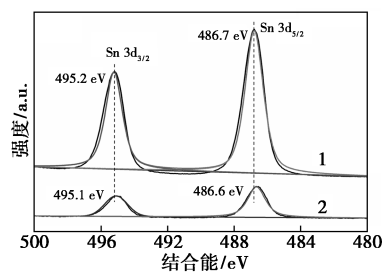
### 2.3 XPS 分析

CdS、SnO<sub>2</sub> 和 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的全谱以及 Sn 3d、O 1s、Cd 3d 和 S 2p 核心能级的高分辨率光谱如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, CdS、SnO<sub>2</sub> 和 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 样品的全谱图中可以明显地观察到 Sn、O、Cd 和 S 元素的特征峰。从图 3(b) 中可以看出, SnO<sub>2</sub> 和 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 样品中 Sn 3d 的能级谱具有显著的双峰。其中, SnO<sub>2</sub> 样品中 Sn 3d<sub>5/2</sub> 和 Sn 3d<sub>3/2</sub> 的结合能分别位于 486.7 eV 和 495.2 eV, 表明 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒中只有 Sn<sup>4+</sup> 化学状态。O 1s 图谱中, 位于 530.6 eV 处的峰归因于 SnO<sub>2</sub> 晶格的 O 原子, 而 532.1 eV 处的小肩峰归因于 SnO<sub>2</sub> 表面上的 OH 基团。从图 3(c) 中可以看出, CdS 样品中 Cd 3d<sub>5/2</sub> 和 Cd 3d<sub>3/2</sub> 的结合能分别位于 404.9 eV 和 411.6 eV, 而 S 2p<sub>1/2</sub> 和 S 2p<sub>3/2</sub> 的结合能分别位于 162.5 eV 和 161.3 eV。与纯 SnO<sub>2</sub> 相比, 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 样品中 Sn 3d 和 O 1s 结合能的峰往低能量方向移动。而与纯 CdS 相比, 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 样品中 Cd 3d 和 S 2p 结合能的峰往高能量方向移动。结果表明 CdS 和 SnO<sub>2</sub> 之间存在强大的电子相互作用, 电子从 CdS 转移到 SnO<sub>2</sub> 导致能带弯曲<sup>[18]</sup>, 而这种相



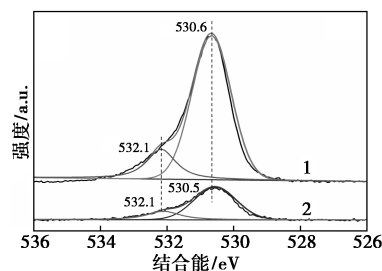
1—SnO<sub>2</sub>; 2—CdS; 3—0.7CdS/SnO<sub>2</sub>

(a) XPS 全谱图



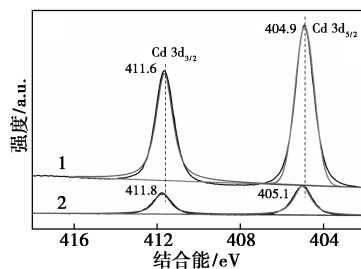
1—SnO<sub>2</sub>; 2—0.7CdS/SnO<sub>2</sub>

(b) Sn 3d 轨道高分辨 XPS 图谱



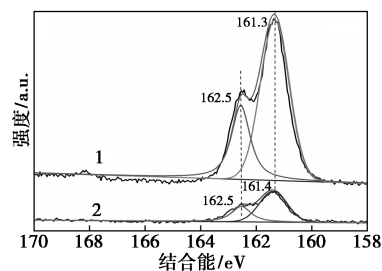
1—SnO<sub>2</sub>; 2—0.7CdS/SnO<sub>2</sub>

(c) O 1s 轨道高分辨 XPS 图谱



1—CdS; 2—0.7CdS/SnO<sub>2</sub>

(d) Cd 3d 轨道高分辨 XPS 图谱



1—CdS; 2—0.7CdS/SnO<sub>2</sub>

(e) S 2p 轨道高分辨 XPS 图谱

图 3 CdS、SnO<sub>2</sub> 和 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的 XPS 谱图

互作用有利于 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 样品中光生电子-空穴对的分离,从而提高复合材料的光催化活性。

## 2.4 形貌分析

CdS、SnO<sub>2</sub> 和 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的 SEM 图以及 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的 HRTEM 图如图 4 所示。从图 4(a)、图 4(b) 和图 4(c) 中可以看出, CdS、SnO<sub>2</sub> 样品均由比较规则的颗粒堆积而成,颗粒直径在 40 nm 左右,而制备成 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料后并未改变其形貌。由图 4(d)、图 4(e) 中可以看出, CdS 与 SnO<sub>2</sub> 接触良好且均匀地分布在 SnO<sub>2</sub> 上。晶格条纹间距为 0.34 nm 与 0.26 nm 分别对应于 CdS 的(002)晶面与 SnO<sub>2</sub> 的(101)晶面。

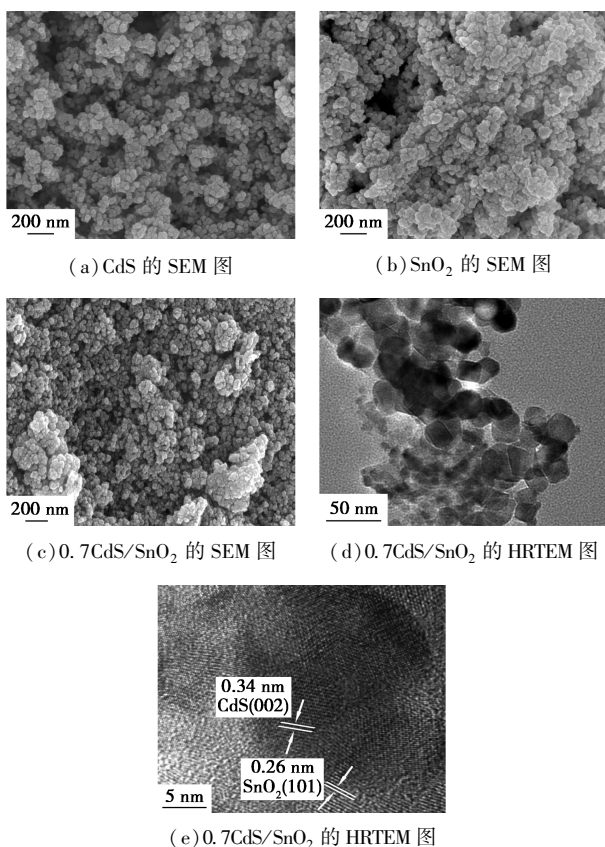
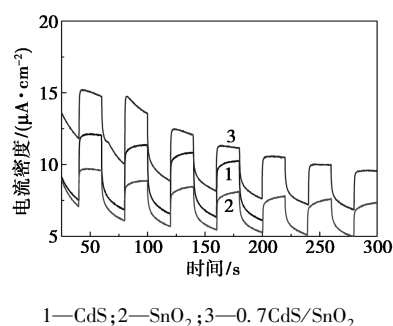


图 4 CdS、SnO<sub>2</sub> 和 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 材料的 SEM 图以及 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的 HRTEM 图

## 2.5 I-t 分析

为进一步探索复合材料的光学性质,对 CdS、SnO<sub>2</sub> 和 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料进行了电化学测试,其中,瞬时光电流测量被用于评估光催化反应光生电荷的分离效率。光催化剂的光电流-时间曲线如图 5 所示。由图 5 可知,在相同条件下,0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 材料明显表现出比纯 CdS 和纯 SnO<sub>2</sub> 更高的光电流密度,表明 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 具有更大的可见光吸收能力,这与 PL 的结果一致。



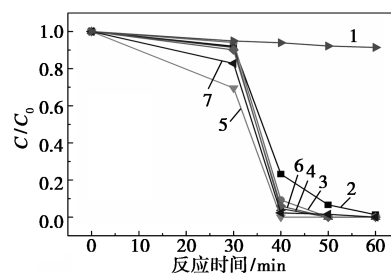
1—CdS; 2—SnO<sub>2</sub>; 3—0.7CdS/SnO<sub>2</sub>

图 5 CdS、SnO<sub>2</sub> 和 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的 I-t 曲线

## 2.6 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料光催化还原 Cr(VI) 的性能分析

### 2.6.1 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合比例的影响

CdS、SnO<sub>2</sub> 和一系列不同质量比的 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料光催化还原 Cr(VI) 的实验结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,光照 30 min,纯 SnO<sub>2</sub> 光催化还原 Cr(VI) 的还原率为 8.5%。而 CdS 样品光照 10 min 后,还原率为 98%。复合 CdS 后, CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的光催化活性有所增强。其中, 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 样品的光催化效果最佳,其在光照 10 min 后,还原率接近 100%。由 PL 结果可知, CdS 和 SnO<sub>2</sub> 复合后, CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的光响应能力增强,而且 CdS 和 SnO<sub>2</sub> 复合后,提高了光生电子-空穴的分离效率,从而提高了复合材料的光催化还原性能。



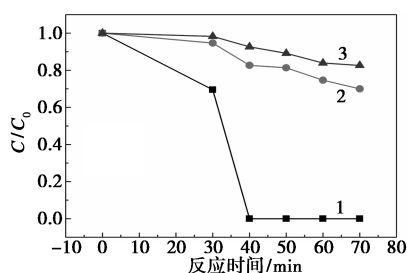
1—SnO<sub>2</sub>; 2—0.1CdS/SnO<sub>2</sub>; 3—0.3CdS/SnO<sub>2</sub>;

4—0.5CdS/SnO<sub>2</sub>; 5—0.7CdS/SnO<sub>2</sub>; 6—1CdS/SnO<sub>2</sub>; 7—CdS

图 6 CdS、SnO<sub>2</sub> 和 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料光催化还原 Cr(VI) 的实验结果

### 2.6.2 原始 Cr(VI) 质量浓度的影响

重铬酸钾溶液质量浓度对 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料光催化性能的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,随着原始 Cr(VI) 质量浓度的增加,0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 样品的光催化还原效率明显降低。这是由于随着铬液质量浓度的增大,其溶液的颜色也越来越深,影响了光的吸收,从而抑制了电子空穴对的产生,进而导致还原效率随着质量浓度的升高而降低。

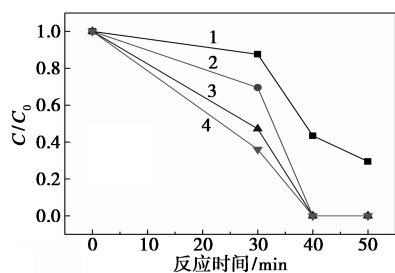


1—40 mg/L; 2—60 mg/L; 3—80 mg/L

图 7  $K_2Cr_2O_7$  质量浓度对  $0.7CdS/SnO_2$  复合材料光催化性能的影响

### 2.6.3 催化剂质量浓度的影响

催化剂质量浓度对  $0.7CdS/SnO_2$  复合材料光催化活性的影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出,随着催化剂质量浓度的增加, $0.7CdS/SnO_2$  光催化还原  $Cr(VI)$  的效果先增大后基本保持不变。这是由于提高催化剂质量浓度有利于增加光生电子-空穴对的产量,但是当光催化剂增加到一定程度后,继续增加催化剂的质量浓度会增加光生-电子空穴对复合的速度。

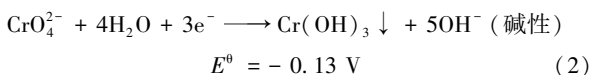
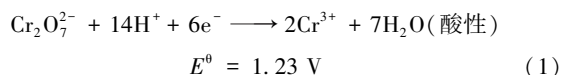


1—0.25 g/L; 2—1.25 g/L; 3—2.25 g/L; 4—3.25 g/L

图 8 催化剂质量浓度对  $0.7CdS/SnO_2$  复合材料光催化性能的影响

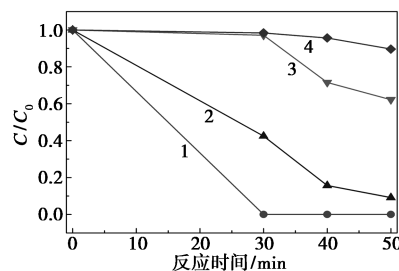
### 2.6.4 pH 的影响

pH 对  $0.7CdS/SnO_2$  复合材料光催化还原  $Cr(VI)$  性能的影响如图 9 所示。从图 9 中可以看出,随着 pH 的增加, $0.7CdS/SnO_2$  复合材料光催化还原  $Cr(VI)$  的活性呈逐渐减小的趋势。 $0.7CdS/SnO_2$  复合材料在酸性条件下比碱性条件下呈现出更佳的光催化效果。在酸性条件下,六价铬主要以  $Cr_2O_7^{2-}$  形式存在,而碱性条件下以  $CrO_4^{2-}$  形式存在,其发生的还原反应如下:



由标准电极电势可知,  $E^0$  越大,其氧化性能越

强。在酸性条件下催化效果更好的原因是,随着  $H^+$  浓度的增大,电极电位增大,氧化能力增强,容易发生氧化反应,而在碱性条件下氧化能力减弱,不容易发生氧化反应。此外,在碱性条件下,  $Cr^{3+}$  稳定性低,容易被再次氧化成  $Cr^{6+}$ ,且表面生成的  $Cr(OH)_3$  容易覆盖催化剂表面,影响反应的继续进行。

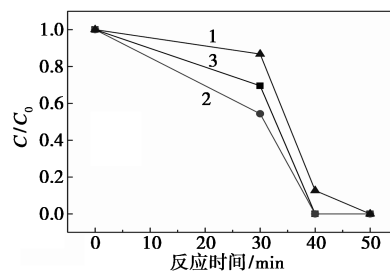


1—pH=1; 2—pH=4; 3—pH=6; 4—pH=9

图 9 pH 对  $0.7CdS/SnO_2$  复合材料光催化性能的影响

### 2.6.5 自由基捕获实验

硝酸银和草酸铵牺牲剂对  $0.7CdS/SnO_2$  复合材料光催化活性的影响如图 10 所示,其中,硝酸银和草酸铵分别作为光生  $e^-$  和  $h^+$  的牺牲剂。从图 10 中可以看出,在体系中加入硝酸银明显地抑制了  $0.7CdS/SnO_2$  复合材料光催化还原  $Cr(VI)$  的效果。由此可知,光生  $e^-$  是  $0.7CdS/SnO_2$  复合材料光催化还原  $Cr(VI)$  的活性物种。而在体系中加入草酸铵没有非常明显的提高  $0.7CdS/SnO_2$  复合材料光催化还原  $Cr(VI)$  的活性,因此,  $h^+$  的存在对其光催化还原  $Cr(VI)$  的影响不大。



1— $AgNO_3$ ; 2— $(NH_4)_2C_2O_4$ ; 3—无牺牲剂

图 10 牺牲剂对  $0.7CdS/SnO_2$  复合材料光催化性能的影响

### 2.6.6 $0.7CdS/SnO_2$ 复合材料的重复使用稳定性

采用光催化循环试验评价了  $0.7CdS/SnO_2$  复合材料的稳定性,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, $0.7CdS/SnO_2$  循环 5 次后,其光催化还原效率仍然保存 99%。而单一 CdS 在重复使用 2 次后,还原率降低至 70%。由此可以看出,将 CdS 与  $SnO_2$

复合增强了单一半导体材料的抗光腐蚀能力,从而提高了其稳定性。

表 1 CdS 和 0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的重复使用稳定性

使用次数	光催化还原效率/%	
	CdS	0.7CdS/SnO <sub>2</sub>
1	98	99
2	70	99
3	—	98
4	—	98
5	—	97

## 2.7 光催化机理分析

CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料光催化还原 Cr(VI) 的反应机理如图 11 所示。CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料的光催化还原速率以及稳定性均高于纯 CdS 和 SnO<sub>2</sub>。这是由于 CdS 与 SnO<sub>2</sub> 之间形成了异质结,光生载流子从 CdS 的导带流向 SnO<sub>2</sub> 的导带,空穴载流子从 SnO<sub>2</sub> 的价带流向 CdS 的价带,从而抑制 CdS 的光腐蚀现象。CdS 与 SnO<sub>2</sub> 之间的界面接触提高了光生电子-空穴对的分离效率,从而提高了光催化还原率。

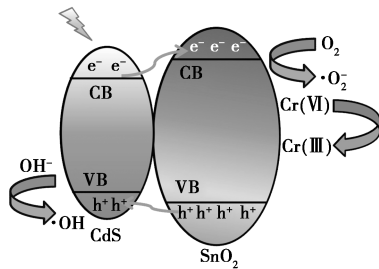


图 11 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合材料光催化机理示意图

## 3 结论

采用原位沉积法制备了一系列 CdS/SnO<sub>2</sub> 复合光催化材料。CdS 与 SnO<sub>2</sub> 的有效复合增强了单一半导体材料的可见光吸收能力,提高了单一半导体材料的光催化活性,改善了单一半导体材料的抗光腐蚀能力,从而提高了其稳定性。其中,0.7CdS/SnO<sub>2</sub> 表现出最佳的光催化活性,其在光照 10 min 后,光催化还原 Cr(VI) 接近 100%,且其循环使用 5 次后,还原率仍为 99%。

### 参考文献

[1] Wang R, Reddy C V, Talluri B, *et al.* Cobalt-doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hexagonal nanosheets for superior photocatalytic toxic pollutants degradation, Cr(VI) reduction, and photoelectrochemical water oxidation performance [J]. *Environmental Research*, 2023, 217: 114923–114933.

[2] Yang F, Guo Y D, Li C X, *et al.* Facile fabrication of AgFe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

composite with abundant oxygen vacancies for boosted photocatalytic Cr(VI) reduction and organic pollutants degradation under visible light [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 628: 127305–127304.

[3] Gu J B, Ban C G, Meng J Z, *et al.* Construction of dual Z-scheme UNiMOF/BiVO<sub>4</sub>/S-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for visible-light photocatalytic tetracycline degradation and Cr(VI) reduction [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 611: 155575–155590.

[4] Wang G H, Dou K, Cao H P, *et al.* Designing Z-scheme CdS/WS<sub>2</sub> heterojunctions with enhanced photocatalytic degradation of organic dyes and photoreduction of Cr(VI): Experiments, DFT calculations and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 219: 120976–120988.

[5] Xu H Y, Chen Z R, Liu C Y, *et al.* Preparation of {200} crystal faced SnO<sub>2</sub> nanorods with extremely high gas sensitivity at lower temperature [J]. *Rare Metals*, 2021, 40(8): 2004–2016.

[6] Wang W D, Wang K, Hao W T, *et al.* Preparation of Ti-based Yb-doped SnO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> electrode and electrochemical oxidation treatment of coking wastewater [J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40: 763–771.

[7] 高超民, 于海瀚, 赵悦含, 等. ZnO@SnO<sub>2</sub> 异质结复合纳米管的可控构筑及其光催化性能 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(12): 5856–5867.

[8] 刘权, 展红全, 袁梦磊, 等. 自掺杂 SnO<sub>2</sub> 微球的水热合成及其可见光催化性能 [J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(1): 139–147.

[9] 邹红丽, 吴坚恒, 曾昭铭, 等. SnO<sub>2</sub>/RGO 半导体复合物光化学合成及对 Cr(VI) 光催化还原性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2021, 49(11): 202–216.

[10] 杨思娴, 钟文钰, 李超贤, 等. 聚苯胺纳米线/SnO<sub>2</sub> 复合光催化材料的光化学制备与性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(6): 1942–1951.

[11] Bao T F, Tang C X, Li S M, *et al.* Hollow structured CdS@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Z-scheme heterojunction for bifunctional photocatalytic hydrogen evolution and selective benzylamine oxidation [J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2024, 659: 788–798.

[12] Feng Y, Yan X, Liu C B, *et al.* Hydrothermal synthesis of CdS/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction photocatalysts with excellent visible-light-driven photocatalytic performance [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 87–94.

[13] Liu Y J, Lu H Y, Qin F F, *et al.* Flower-shaped S-scheme CdS-ZnO nanorods heterojunction assisted with SPR of low-content Au for accelerating photocatalytic hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 58: 302–309.

[14] Reddy C V, Ravikumar, R V S S N, Srinivas G, *et al.* Structural, optical, and improved photocatalytic properties of CdS/SnO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst nanostructure [J]. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 2017, 221: 63–72.

[15] Hu W G, Quang N Y D, Majumder S, *et al.* Three-dimensional nanoporous SnO<sub>2</sub>/CdS heterojunction for high-performance photoelectrochemical water splitting [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 560: 149904–149913.

[16] Babu M H, Dev B C, Podder J. Texture coefficient and band gap tailoring of Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles via thermal spray pyrolysis [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(4): 1332–1341.

[17] Yuan M Q, Jagadeesh S, Shan L W, *et al.* Carrier confinement activated explicit solvent dynamic of CdS/BiVO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O and optimized photocatalytic hydrogen evolution performances [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 658: 571–583.

[18] Sun L J, Yu X H, Tang L Y, *et al.* Hollow dodecahedron K<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/CdS core-shell S-scheme heterojunction for photocatalytic synergistic H<sub>2</sub> evolution and benzyl alcohol oxidation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, 52: 164–175. ■