



# Z 型异质结 $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$ 复合材料的光催化性能

张亦哲, 吴小平, 崔 灿

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 二硫化锡( $\text{SnS}_2$ )的光生载流子复合严重, 三氧化钨( $\text{WO}_3$ )的可见光吸收能力较弱, 易导致  $\text{SnS}_2$  与  $\text{WO}_3$  的光催化活性较低。以四氯化锡为锡源、硫脲为硫源、钨酸钠为钨源, 通过两步水热法制备了异质结  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料, 并研究了  $\text{SnS}_2$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的结构组成、微观形貌、光学性能以及光催化活性。结果表明:  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料不仅有着较高的比表面积, 同时其光生载流子的分离及输运良好。降解亚甲基蓝测试以及还原重铬酸钾测试表明:  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料为 Z 型异质结结构, 其光催化性能相较于  $\text{SnS}_2$  与  $\text{WO}_3$  有显著提高。在模拟太阳光照射下,  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料降解亚甲基蓝的速率约为  $\text{SnS}_2$  的 3.4 倍、 $\text{WO}_3$  的 2.5 倍;  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料还原重铬酸钾的速率约为  $\text{SnS}_2$  的 3.4 倍、 $\text{WO}_3$  的 35.0 倍。该制备所得  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料具有较强的光催化活性, 有望广泛应用于废水处理领域。

**关键词:** 二硫化锡( $\text{SnS}_2$ ); 三氧化钨( $\text{WO}_3$ ); Z 型异质结; 降解亚甲基蓝; 重铬酸钾还原

**中图分类号:** TB33

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2021) 07-0470-08

## Photocatalytic performance of Z-scheme $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$ heterojunction composite material

ZHANG Yizhe, WU Xiaoping, CUI Can

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The photogenerated carrier recombination of  $\text{SnS}_2$  is serious and the visible light absorption capacity of  $\text{WO}_3$  is weak, which easily leads to the low photocatalytic activity of  $\text{SnS}_2$  and  $\text{WO}_3$ . A  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  heterojunction composite material was prepared by a two-step hydrothermal method with tin tetrachloride as the source of tin, thiourea as the source of sulfur, and sodium tungstate as the source of tungsten. The structural composition, microstructure, optical properties and photocatalytic activity of  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{WO}_3$  and  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  composite material were investigated. The results indicate that the  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  heterojunction composite material has not only a high specific surface area, but also good separation and transport of photogenerated carriers. The experiments on the degradation of methylene blue and the reduction of potassium dichromate show that the  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  composite material has a Z-scheme heterojunction structure, and its photocatalytic performance is significantly improved compared with that of  $\text{SnS}_2$  and  $\text{WO}_3$ . Under the irradiation of simulated sunlight, the degradation rate of methylene blue by  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  composite material is about 3.4 times that of  $\text{SnS}_2$  and 2.5 times that of  $\text{WO}_3$ . The reduction rate of potassium dichromate by  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  composite material is about 3.4 times that of  $\text{SnS}_2$  and 35.0 times that of  $\text{WO}_3$ . The  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  composite material prepared in this paper has stronger photocatalytic activity and is expected to be widely used in such fields as water treatment.

**Key words:**  $\text{SnS}_2$ ;  $\text{WO}_3$ ; Z-scheme heterojunction; degradation of methylene blue; reduction of potassium dichromate

## 0 引 言

随着社会发展,可持续发展的清洁能源技术和绿色环境保护技术受到越来越多的关注。其中,半导体光催化技术被认为是在太阳能转化、降解污染物等领域最具发展前景的技术之一<sup>[1-3]</sup>。理想的半导体光催化剂可以高效地传递和利用太阳光分离光生载流子,实现污染物的降解。近年来,越来越多的研究者对各种半导体光催化材料包括有机物、氧化物和硫化物等进行了大量的研究<sup>[4-5]</sup>。

二硫化锡( $\text{SnS}_2$ )作为二维金属硫化物半导体,由于其宽吸收光谱以及较强的可见光吸收能力在光催化领域有着重要的地位。相对于其他光催化材料, $\text{SnS}_2$  的二维层状结构使得其比表面积较大,对一些染料分子有着较好的吸附能力<sup>[6]</sup>。同时, $\text{SnS}_2$  的带隙较窄,大约为 2.2 eV,这使得  $\text{SnS}_2$  在可见光区域有良好的光吸收能力<sup>[7]</sup>。但由于  $\text{SnS}_2$  的光生载流子复合严重,导致其光催化效率受到了极大的限制,阻碍其大规模产业化应用<sup>[8]</sup>。为提高  $\text{SnS}_2$  的外量子效率和光催化活性,研究者们开展了大量的研究工作,如表面贵金属沉积、构建异质结构、表面敏化和形貌调控等方面的研究<sup>[9]</sup>。这些研究表明,通过构建合适的异质结构有利于提升  $\text{SnS}_2$  材料的光吸收能力,同时促进光生载流子分离<sup>[10]</sup>。

三氧化钨( $\text{WO}_3$ )作为一种常见的金属氧化物半导体催化剂,具有良好的稳定性、优异的可见光吸收和电子传导能力,是一种具有潜力的光催化材料<sup>[11-12]</sup>。然而, $\text{WO}_3$  本征带隙约为 2.4~2.8 eV,对太阳光的利用效率较低,同时  $\text{WO}_3$  的光生载流子的快速复合也同样限制了其光催化性能<sup>[13]</sup>。大量的研究表明,通过与窄禁带半导体构建异质结复合材料,可以拓宽光谱响应范围,提高光吸收能力,减少光生载流子的复合,提高光生电子与空穴的分离效率<sup>[14-15]</sup>。然而,有研究表明,I 型或 II 型异质结构虽然可以加快电子与空穴的分离速度,提高电子传递效率,但降低了光生电子与空穴的氧化还原能力,不利于提升半导体光催化效率<sup>[10,16]</sup>。

因此,构建一种 Z 型异质结光催化剂,不仅可以保持原有异质结催化剂的优点,同时保留光生电子与空穴的高还原性或氧化性电位,提升复合光催化材料的光催化活性,因此研究制备该催化剂具有重要的科学价值与应用意义<sup>[17-18]</sup>。 $\text{SnS}_2$  和  $\text{WO}_3$  之间有合适的能带位置,这为构建  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料 Z 型异质结构提供了可能性。通过构建 Z 型异质结构不仅能提高电

荷转移速率,降低复合速率,同时还有助于提高材料的光催化活性<sup>[19-20]</sup>。此外, $\text{WO}_3$  表面的氧空位有利于提高吸附容量和光生电子与空穴的传输能力。

本文通过两步水热法制备  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  异质结光催化材料,采用 XRD 分析、XPS 分析、光催化性能测试以及 PL 测试等手段研究  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的结构、形貌、光催化性能及光催化机理。本文所制备的  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料在光催化降解、水处理等领域将具有良好的发展前景。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

钨酸钠二水合物( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 上海阿拉丁试剂有限公司);四氯化锡五水合物( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 上海阿拉丁试剂有限公司);硫脲( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , 上海阿拉丁试剂有限公司);无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 杭州高晶精细化工有限公司);甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 上海阿拉丁试剂有限公司);异丙醇( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , 上海阿拉丁试剂有限公司);亚甲基蓝(MB, 上海阿拉丁试剂有限公司);重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 杭州高晶精细化工有限公司);以上均为分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 $\text{SnS}_2$ 纳米片的制备

取 2.5 mmol 的五水四氯化锡加入 33 mL 的去离子水溶液中,再滴加 1 mL 醋酸,匀速搅拌 30 min 直至固体完全溶解。之后在搅拌均匀的溶液中加入 6.25 mmol 的硫脲,搅拌 30 min 得到透明溶液,将溶液转移到 50 mL 的不锈钢高压反应釜(内衬为聚四氟乙烯)中,在 180 °C 反应 12 h。等待反应釜冷却至室温后,将得到的沉淀物用无水乙醇和去离子水分别洗涤 3 次,置于 60 °C 的真空干燥箱中,干燥 12 h。得到黄色产物,标记为  $\text{SnS}_2$ 。

#### 1.2.2 $\text{WO}_3$ 纳米棒的制备

取 1 g 的钨酸钠加入 35 mL 的去离子水中,匀速搅拌 30 min 直至固体完全溶解。之后,通过滴加稀盐酸调节溶液 pH 值为 2,搅拌 10 min 后溶液转移到 50 mL 的不锈钢高压反应釜中,在 180 °C 反应 12 h。等待反应釜冷却至室温后,将得到的沉淀物用无水乙醇和去离子水洗涤,置于 60 °C 的真空干燥箱中,干燥 12 h。得到白色产物,标记为  $\text{WO}_3$ 。

#### 1.2.3 $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$ 复合材料的制备

第一步,称取 100 mg 的  $\text{SnS}_2$  光催化材料加入 35 mL 的去离子水中超声分散 30 min,然后持续匀

速搅拌 30 min,使  $\text{SnS}_2$  均匀分散于溶液中。之后,在溶液中加入 33 mg 钨酸钠,搅拌 30 min 后调节溶液 pH 值为 2,然后将溶液转移到 50 mL 的不锈钢高压反应釜中,在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  反应 12 h。等待反应釜冷却至室温后,洗涤得到的沉淀物,置于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  的真空干燥箱中,干燥 12 h。得到的产物标记为  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$ 。

### 1.3 测试与表征

物相组成通过 X 射线衍射进行表征,所用仪器为 Bruker D8 Discover,测试电压 40 kV,电流为 40 mA。观察材料形貌通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi S4800) 和透射电子显微镜 (TEM; JEM-2100)。X 射线光电子能谱测试所用仪器为 Kratos Axis Ultra system,通过 C 1s ( $284.6\text{ eV}$ ) 校正。光致发光 (PL) 的测试使用 Fluo time 300 ( $375\text{ nm}$  激光器)。紫外可见漫反射 (UV-DRS) 在 Shimadzu UV2600 上进行,其内部装有积分球。比表面积测试仪器为 F-sorb 3400,高纯  $\text{N}_2$ ,  $77\text{ K}$ 。还原重铬酸钾测试以及降解亚甲基蓝测试时,采用  $300\text{ W}$  氙灯光源 (带有紫外截止滤光片,  $\lambda > 400\text{ nm}$ , Beijing Perfectlight) 提供稳定的光照环境条件。通过电化学工作站 (采用三电极系统,

VersaSTAT3) 对材料进行光电化学与电化学测试。参比电极使用  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极,对电极使用  $\text{Pt}$  电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相组成与微观结构分析

图 1 是  $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnS}_2$  和  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的 XRD 图谱。从图 1 中可以看到,所有样品均有明显的衍射峰,并且没有多余的杂峰出现。所制备的  $\text{SnS}_2$  样品和  $\text{WO}_3$  样品的特征峰位置与六角相  $\text{SnS}_2$  卡片 (JCPDS, No. 23-0677) 和  $\text{WO}_3$  卡片 (JCPDS, No. 33-1387) 一一对应,表明所制备的样品为纯的  $\text{SnS}_2$  与  $\text{WO}_3$ 。 $\text{SnS}_2$  在  $15.0^\circ$ 、 $28.2^\circ$ 、 $32.1^\circ$ 、 $41.9^\circ$ 、 $50.0^\circ$ 、 $52.5^\circ$ 、 $55.0^\circ$ 、 $60.6^\circ$  处的特征峰分别对应六角相  $\text{SnS}_2$  的 (001)、(100)、(101)、(102)、(110)、(111)、(103) 和 (201) 晶面<sup>[3]</sup>。 $\text{WO}_3$  在  $14.0^\circ$ 、 $22.7^\circ$ 、 $24.3^\circ$ 、 $26.8^\circ$ 、 $28.2^\circ$ 、 $33.6^\circ$ 、 $36.6^\circ$ 、 $37.6^\circ$ 、 $50.0^\circ$  处的特征峰分别对应  $\text{WO}_3$  的 (100)、(001)、(110)、(101)、(200)、(111)、(201)、(210)、(220) 晶面<sup>[11]</sup>。在  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的衍射图中, $\text{SnS}_2$  与  $\text{WO}_3$  对应的特征峰都清晰可见,并且没有其他的杂峰,这说明制备的产物为纯的  $\text{SnS}_2$  与  $\text{WO}_3$ 。

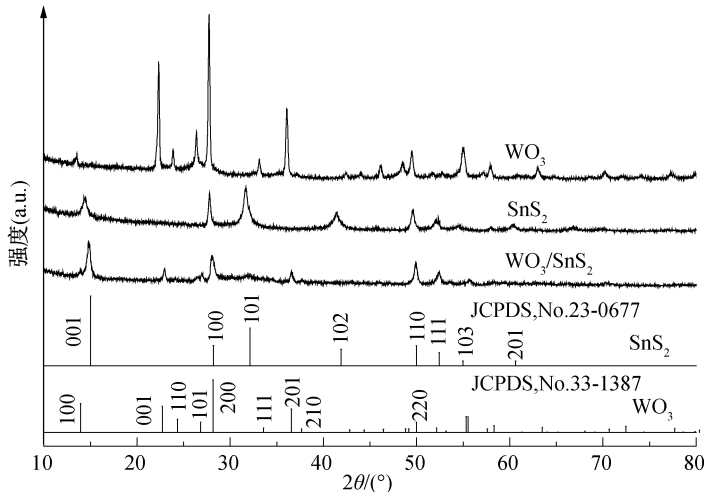
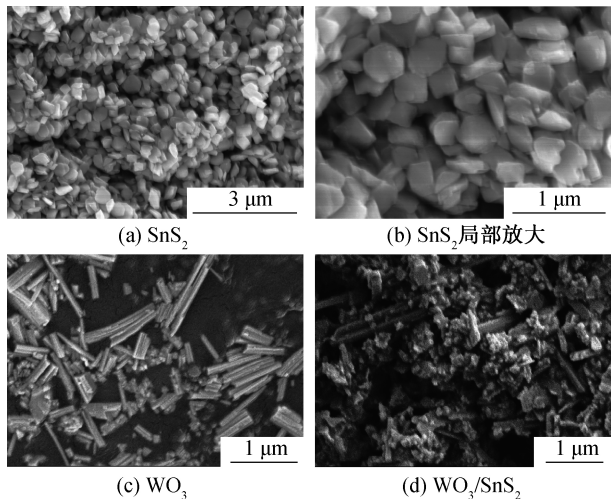


图 1 光催化材料的 XRD 图

图 2 分别为样品  $\text{SnS}_2$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的 SEM 图。从图 2(a) 和图 2(b) 中可以看到,制备的  $\text{SnS}_2$  样品为片状结构,通过高倍 SEM 图可以清晰观察到其片状的尺寸大约为  $200\sim 300\text{ nm}$ 。观察图 2(c),发现制备的  $\text{WO}_3$  样品为棒状结构,其棒状结构的直径大约为  $100\text{ nm}$  左右。图 2(d) 则表明所制备的  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料中含有棒状结构的  $\text{WO}_3$  与片状结构的  $\text{SnS}_2$ ,可以观察到  $\text{WO}_3$  均匀分布在  $\text{SnS}_2$  纳米片之中,表明通过两步水热法能够形成  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  异质结构。

图 3 为样品  $\text{SnS}_2$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的 TEM 图和 HRTEM 图。通过观察图 3(a) 和图 3(c),可以看到  $\text{SnS}_2$  为片状结构, $\text{WO}_3$  为棒状结构,这也与 SEM 图的结论相一致。图 3(b) 显示, $\text{SnS}_2$  的晶格条纹为  $0.589\text{ nm}$ ,对应六角相  $\text{SnS}_2$  的 (001) 晶面。图 3(d) 显示, $\text{WO}_3$  的晶格条纹为  $0.246\text{ nm}$ ,对应  $\text{WO}_3$  的 (201) 晶面。从图 3(e) 和图 3(f) 的高分辨 TEM 可以看出, $\text{WO}_3$  与  $\text{SnS}_2$  分布均匀,并且能够清晰看到  $\text{WO}_3$  与  $\text{SnS}_2$  的晶格条纹分别为  $0.246\text{ nm}$  和  $0.316\text{ nm}$ ,分别对应  $\text{WO}_3$  的

图 2  $\text{SnS}_2$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的 SEM 图像

(201)晶面和  $\text{SnS}_2$  的(100)晶面,进一步表明  $\text{WO}_3$  与  $\text{SnS}_2$  之间接触紧密,形成了异质结构。

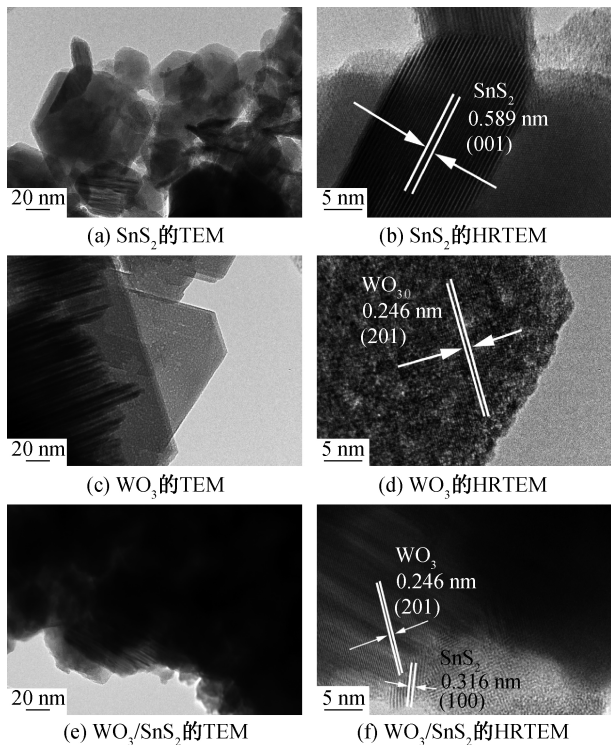
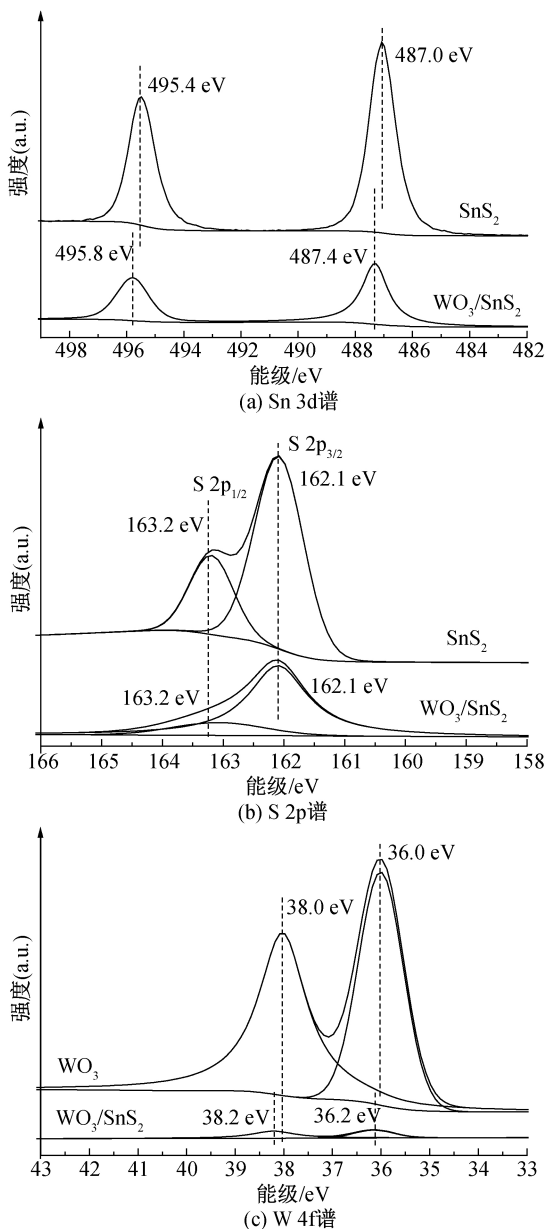
图 3  $\text{SnS}_2$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的 TEM 和 HRTEM 图像

图 4 为  $\text{SnS}_2$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的高分辨 XPS 图谱。从图 4(a) 可以看到,  $\text{SnS}_2$  的  $\text{Sn}3d$  谱图上有两个特征峰, 分别位于 487.0 eV 和 495.4 eV, 对应正四价的 Sn 原子结合能。与  $\text{SnS}_2$  相对比,  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的特征峰位置为 487.4 eV 和 495.8 eV, 均向高结合能处偏移了 0.4 eV, 这说明在复合材料中  $\text{WO}_3$  与  $\text{SnS}_2$  发生了较强的相互作用, 这也证明了  $\text{WO}_3$  与  $\text{SnS}_2$  之间异质结

的形成。通过观察图 4(a) 与图 4(c), 发现  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的特征峰的强度比  $\text{SnS}_2$  与  $\text{WO}_3$  要弱, 这是由于复合材料中  $\text{SnS}_2$  与  $\text{WO}_3$  含量减少。从图 4(b)  $\text{S}2p$  谱图可以看到,  $\text{SnS}_2$  和  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料在 162.1 eV 和 163.2 eV 处有两个特征峰, 分别代表  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  电子轨道,  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料特征峰强度较弱是由于  $\text{SnS}_2$  含量的减少。图 4(d) 是  $\text{WO}_3$  和  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的高分辨  $\text{O}1s$  谱图, 在图中可以看到  $\text{WO}_3$  的特征峰位置为 531.9 eV,  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的特征峰位置为 532.3 eV, W—O 键的峰从低结合能处向高结合能处移动了 0.4 eV, 与 Sn—S 键的偏移距离相同, 证明了  $\text{WO}_3$  与  $\text{SnS}_2$  之间异质结的形成, 这也与 XRD、HRTEM 的结论相一致。



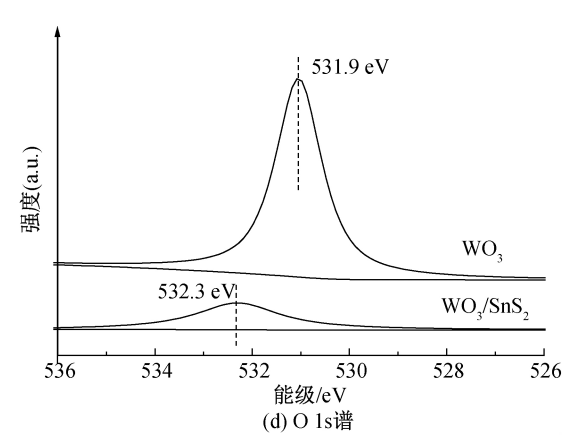


图 4 SnS<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料的高分辨 XPS 图谱

2.2 光吸收性能分析

为了研究 SnS<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料的光吸收性能,对其进行了紫外-可见光吸收光谱测试,测试结果如图 5 所示。图 5 表明,SnS<sub>2</sub> 在可见光区域有吸收,而 WO<sub>3</sub> 的可见光区吸收能力较弱。通过对吸收边的计算得到,SnS<sub>2</sub> 的带隙约为 2.23 eV,WO<sub>3</sub> 的带隙约为 3.15 eV。WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料在可见光区与紫外光区都有较强的吸收。

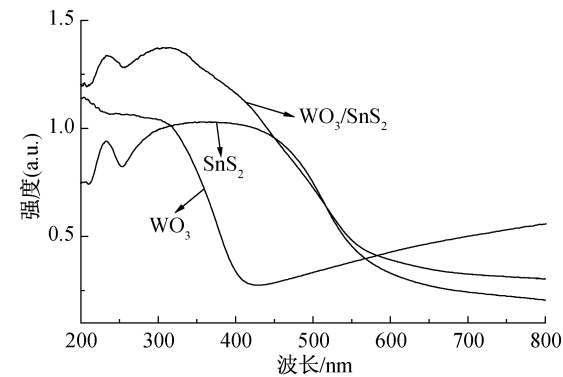


图 5 SnS<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料的 UV-vis 图

2.3 吸附性能分析

图 6 是 SnS<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线及孔径分布图。图 6(a)表明,SnS<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料均为 IV 型回滞曲线,这说明所有的样品都存在微孔结构。通过 BET 多点法计算比表面积后得出,WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料的比表面积最大,为 43 m<sup>2</sup>/g;WO<sub>3</sub> 的比表面积最小,为 28 m<sup>2</sup>/g;SnS<sub>2</sub> 的比表面积为 30 m<sup>2</sup>/g。从图 6(b)中可以看到,所有的样品的孔径分布都比较均匀,在 1~10 nm 范围均有大量孔径分布,WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料在 20~30 nm 范围内也有少量的孔径分布。

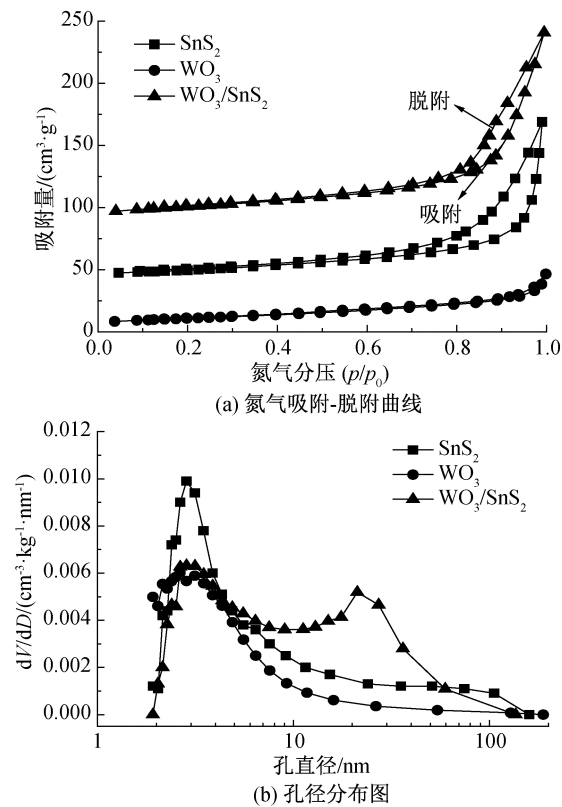
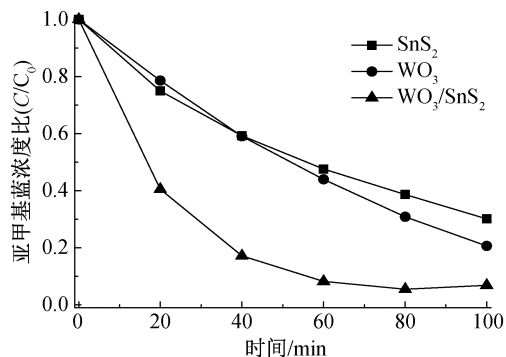


图 6 SnS<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线及孔径分布图

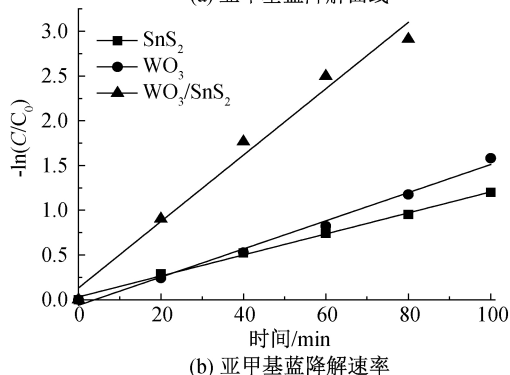
2.4 光催化性能分析

光催化材料降解亚甲基蓝的测试结果如图 7 所示。从图 7 中可以看到,WO<sub>3</sub> 与 SnS<sub>2</sub> 的光催化活性较低,经过 100 min 的光照过后,WO<sub>3</sub> 的降解率大约为 80%,SnS<sub>2</sub> 的降解率大约为 70%,这是由于 WO<sub>3</sub> 在可见光区域的吸收较弱,并且纯的 WO<sub>3</sub> 与 SnS<sub>2</sub> 光生载流子复合比较严重,这导致其光催化活性较低。WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料在 60 min 的光照过后,就已经将亚甲基蓝降解完全。相对于 WO<sub>3</sub> 与 SnS<sub>2</sub>,WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料的光催化性能有明显提高,这是由于 WO<sub>3</sub> 与 SnS<sub>2</sub> 之间异质结的形成不仅加快了光生载流子的分离与运输,同时由于 WO<sub>3</sub> 与 SnS<sub>2</sub> 对光吸收的互补,能够使 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料有更强的光利用率。从图 7(b)可以直观看到 SnS<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料的光降解速率,通过计算可以得到 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料的降解速率是 SnS<sub>2</sub> 的 3.4 倍,是 WO<sub>3</sub> 的 2.5 倍。

光催化材料还原重铬酸钾的测试结果如图 8 所示。图 8(a)表明,WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料还原重铬酸钾的光催化活性最高,经过 100 min 的光照后还原了全部的重铬酸钾;SnS<sub>2</sub> 还原重铬酸钾的光催化活性次之,还原了 60%的重铬酸钾;WO<sub>3</sub> 几乎没有还



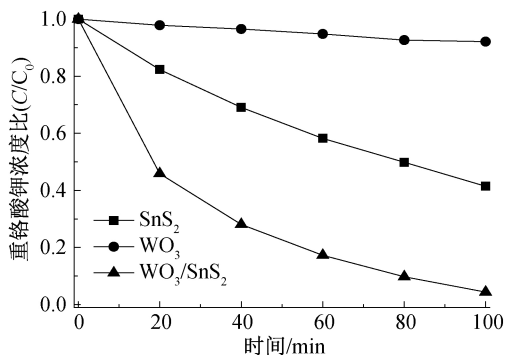
(a) 亚甲基蓝降解曲线



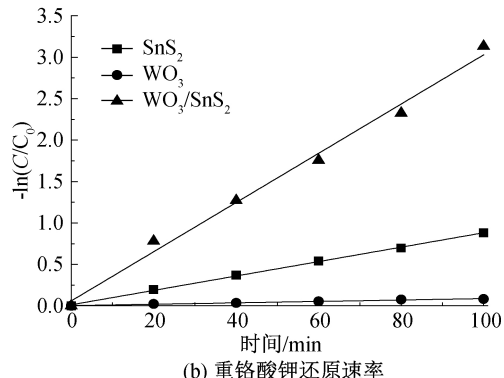
(b) 亚甲基蓝降解速率

图 7  $\text{SnS}_2$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的光催化降解亚甲基蓝测试

原重铬酸钾的光催化活性。这是由于  $\text{SnS}_2$  的导带位置相对于标准氢电极更负,  $\text{WO}_3$  的导带位置更正, 这意味着  $\text{SnS}_2$  的光生电子的还原能力比  $\text{WO}_3$  的更强, 而  $\text{WO}_3$  上产生的光生电子不足以还原  $\text{Cr(VI)}$ 。这也可以证明  $\text{WO}_3$  和  $\text{SnS}_2$  之间接触紧密, 形成了 Z 型异质结。通过图 8(b) 中的曲线计算可以得到,  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的还原速率大约为  $\text{SnS}_2$  的 3.4 倍, 是  $\text{WO}_3$  的 35.0 倍。由于  $\text{WO}_3$  和  $\text{SnS}_2$  之间形成了 Z 型异质结, 因此  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料光生载流子的分离效率不仅明显提高, 同时复合材料的光生电子还保留了  $\text{SnS}_2$  光生电子较高的还原电位, 这也是  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的光催化活性明显提高的重要原因。



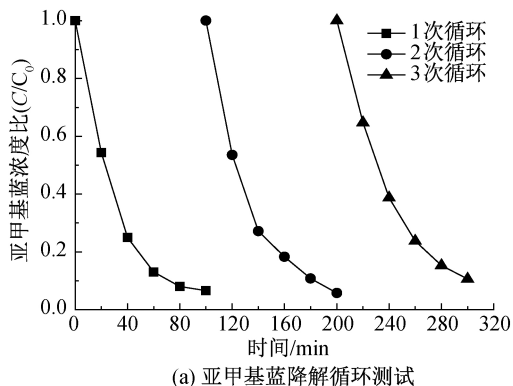
(a) 重铬酸钾还原曲线



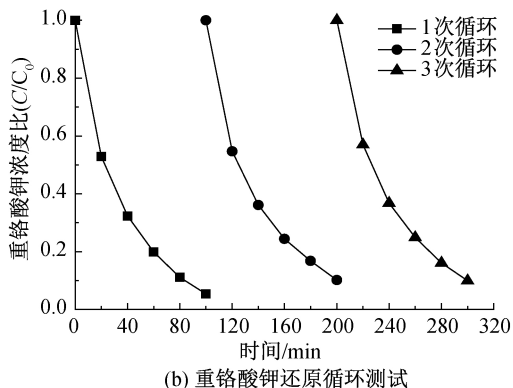
(b) 重铬酸钾还原速率

图 8  $\text{SnS}_2$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料的光催化还原重铬酸钾测试

$\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料降解亚甲基蓝及还原重铬酸钾的循环测试结果如图 9 所示。图 9(a) 表明,  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料降解亚甲基蓝的光催化稳定性良好, 在 3 次亚甲基蓝降解循环实验后降解率依旧能达到 89.4%。图 9(b) 表明,  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料还原重铬酸钾的光催化稳定性良好, 在 3 次重铬酸钾还原循环实验后能够保持 90.1% 的降解率。



(a) 亚甲基蓝降解循环测试



(b) 重铬酸钾还原循环测试

图 9  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料光催化降解亚甲基蓝以及还原重铬酸钾循环测试

## 2.5 光催化机理分析

通过光催化性能测试可以得到,  $\text{WO}_3/\text{SnS}_2$  复合材料降解亚甲基蓝和还原重铬酸钾的活性光催化活性要明显高于  $\text{SnS}_2$  与  $\text{WO}_3$  的光催化活性。

SnS<sub>2</sub> 的光生载流子复合十分严重,这也是限制其光催化活性的重要原因,通过光致发光谱图可以表征光生电子与空穴的复合情况,如图 10 所示。从图 10 中可以看到,WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料的发光强度要明显小于 SnS<sub>2</sub> 的发光强度,说明在 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料中,光生电子与空穴的分离效率更高,说明更多的光生电子与空穴参与氧化还原反应。

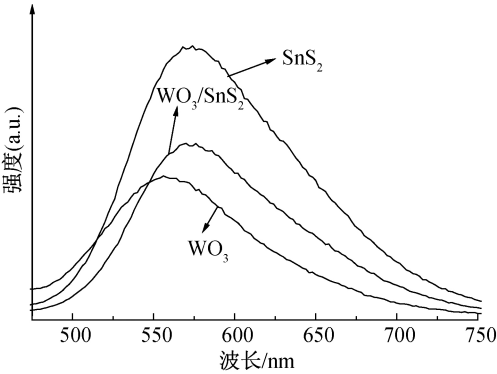


图 10 SnS<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料的光致发光图谱

光催化性能测试证明本文所制备的 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料为 Z 型异质结材料,根据 Mulliken 电负性理论,可以预测 WO<sub>3</sub> 和 SnS<sub>2</sub> 的相对能带边缘位置,其可能发生反应的机理如图 11 所示。在模拟太阳光的照射下,WO<sub>3</sub> 导带上的光生电子与 SnS<sub>2</sub> 价带上的光生空穴结合,留下 SnS<sub>2</sub> 导带上的光生电子,参与还原反应还原 Cr(VI);WO<sub>3</sub> 价带上的光生空穴参与氧化反应氧化亚甲基蓝。

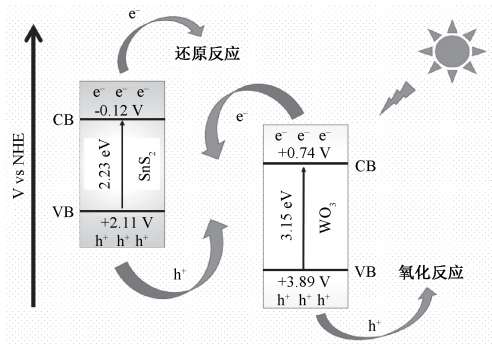


图 11 模拟太阳光照射下机理图

3 结 论

本文通过两步水热法,制备出了 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合光催化材料,并研究了复合材料的异质结类型与光催化降解亚甲基蓝和还原重铬酸钾的性能,主要结论如下:

a) 通过两部水热法制备的 WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料为 Z 型异质结结构,其微观形貌为棒状与片状的结构。

b) 两种材料复合之后比表面积有明显提高,为 43 m<sup>2</sup>/g,并且复合材料在可见光区域与紫外光区域的光吸收性能得到了显著的提高。

c) 亚甲基蓝降解测试、重铬酸钾还原测试和 PL 测试表明,WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料降解亚甲基蓝的速率约为 SnS<sub>2</sub> 的 3.4 倍、WO<sub>3</sub> 的 2.5 倍;WO<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub> 复合材料还原重铬酸钾的速率约为 SnS<sub>2</sub> 的 3.4 倍、WO<sub>3</sub> 的 35.0 倍。

WO<sub>3</sub> 与 SnS<sub>2</sub> 构成的异质结不仅提高了光生载流子的分离和转移效率,同时使其光催化活性得到了明显提高,是一种具有广阔前景的光催化材料。

参考文献:

[1] Chen X, Zhang J, Zeng J H, et al. Novel 3D/2D heterojunction photocatalysts constructed by three-dimensional In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dandelions and ultrathin hexagonal SnS<sub>2</sub> nanosheets with excellent photocatalytic and photoelectrochemical activities [J]. Applied Surface Science, 2019, 463: 693-703

[2] Li J, Du X H, Yao L, et al. Synthesis of SnS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanocomposite with enhanced photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2014, 121: 44-46.

[3] Ma L, Xu L M, Xu X Y, et al. Fabrication of SnO<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub> hybrids by anchoring ultrafine SnO<sub>2</sub> nanocrystals on SnS<sub>2</sub> nanosheets and their photocatalytic properties [J]. Ceramics International, 2016, 42(4): 5068-5074.

[4] Jing L Q, Xu Y G, Chen Z G, et al. Different morphologies of SnS<sub>2</sub> supported on 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for excellent and stable visible light photocatalytic hydrogen generation [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(4): 5132-5141

[5] Jing L Q, Xu Y G, Zhang M, et al. Novel Ag<sub>2</sub>S quantum dot modified 3D flower-like SnS<sub>2</sub> composites for photocatalytic and photoelectrochemical applications [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(1): 63-72.

[6] Damkale S R, Arbuj S S, Umarji G G, et al. Two-dimensional hexagonal SnS<sub>2</sub> nanostructures for photocatalytic hydrogen generation and dye degradation [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2019, 3(12): 3406-3414.

[7] Qin N, Jing K Q, Chen R, et al. SnS<sub>2</sub> nanoplates/SnO<sub>2</sub> nanotubes composites as efficient visible light-driven photocatalysts for Cr(VI) reduction[J]. Research on Chemical Intermediates, 2017, 43(9): 5217-5228.

[8] Chen D Y, Huang S S, Huang R T, et al. Construction of Ni-doped SnO<sub>2</sub>-SnS<sub>2</sub> heterojunctions with synergistic effect for enhanced photodegradation activity[J]. Journal

- of Hazardous Materials, 2019, 368: 204-213.
- [9] 李国辉, 陈芳, 郑建聪, 等. 二硫化锡的形貌调控及其光催化还原  $\text{Cr(VI)}$  性能[J]. 海南师范大学学报(自然科学版), 2020, 33(1), 33: 9-13.
- [10] Zhang X C, Zhang R Y, Niu S Y, et al. Construction of core-shell structured  $\text{WO}_3 @ \text{SnS}_2$  hetero-junction as a direct Z-scheme photo-catalyst[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 554: 229-238.
- [11] Fu J W, Xu Q L, Low J, et al. Ultrathin 2D/2D  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  step-scheme  $\text{H}_2$ -production photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 243: 556-565.
- [12] Grilla E, Petala A, Frontistis Z, et al. Solar photocatalytic abatement of sulfamethoxazole over  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$  composites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 231: 73-81.
- [13] Lu Y, Li Y, Wang Y Y, et al. Two-photon induced NIR active core-shell structured  $\text{WO}_3/\text{CdS}$  for enhanced solar light photocatalytic performance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 272: 118979.
- [14] Di T M, Zhu B C, Cheng B, et al. A direct Z-scheme  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnS}_2$  photocatalyst with superior visible-light  $\text{CO}_2$  reduction performance[J]. Journal of Catalysis, 2017, 352: 532-541.
- [15] Pan T, Chen D D, Xu W C, et al. Anionic polyacrylamide-assisted construction of thin 2D-2D  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  Step-scheme heterojunction for enhanced tetracycline degradation under visible light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122366.
- [16] Yu W L, Chen J X, Shang T T, et al. Direct Z-scheme  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  photocatalyst with atomically defined junction for  $\text{H}_2$  production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 219: 693-704.
- [17] 李平, 李海金, 涂文广, 等. Z 型光催化材料的研究进展[J]. 物理学报, 2015, 64(9), 64: 10-19.
- [18] 陈博才, 沈洋, 魏建红, 等. 基于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 Z 型光催化体系研究进展[J]. 物理化学学报, 2016, 32(6): 1371-1382.
- [19] Huo Y, Yang Y, Dai K, et al. Construction of 2D/2D porous graphitic  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SnS}_2$  composite as a direct Z-scheme system for efficient visible photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 1260-1269.
- [20] Li B, Sun L Q, Bian J, et al. Controlled synthesis of novel Z-scheme iron phthalocyanine/porous  $\text{WO}_3$  nanocomposites as efficient photocatalysts for  $\text{CO}_2$  reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 270: 118849.

(责任编辑:刘国金)