

改性 SnS_2 在降解有机污染物中的应用研究

傅政, 王卫国, 刘永麟, 贾兴龙, 范云峰

(河南工学院 材料科学与工程学院, 河南 新乡 453003)

摘要: SnS_2 作为一种典型的 n 型半导体光催化剂, 因其光生载流子易复合, 活性较低, 故被限制了应用。对其进行改性, 可提高催化活性。文中采用零维碳基纳米材料 CDs 对 SnS_2 进行改性, 制得了 CDSn。研究其催化性能, 结果表明, CDSn 在光照下、有微量 H_2O_2 存在时, 可快速降解有机污染物 MB, 且降解率高达 91.7%。这可能是由于 CDs 的加入, 大大增加了 SnS_2 的比表面积, 这有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 使 CDSn 的活性增大。CDSn 还表现出良好的稳定性和可重复使用性, 循环使用 4 次后降解率变化仍较小 (小于 5.7%)。通过对 SnS_2 改性, 成功构建了高催化活性的 CDSn。

关键词: 零维; 碳量子点; SnS_2 ; 催化; 降解随

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 2096-7772-(2025)02-0035-05

0 引言

高级氧化处理技术^[1,2]因其能彻底降解有机污染物并可同时降解多种有机污染物而备受关注。半导体作为该技术的核心成分—光催化剂, 其作用尤为重要。传统的半导体光催化剂, 如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 等, 由于其能带隙较宽, 只能吸收紫外光, 降解过程中需要消耗大量的电能, 设备费用也高; 此外, 由于半导体的光生电子-空穴对的复合, 易产生光腐蚀现象^[3], 使催化剂的活性降低。这些均阻碍了该技术的大规模运用。若能对半导体光催化剂加以改性, 使其能充分利用太阳光的能量, 并有效抑制光生载流子的复合, 提高量子效率, 对于废水中有机污染物的处理会非常有意义。

关于半导体光催化剂的改性, 常用的方法有形貌调控、贵金属沉积、离子掺杂、助催化剂负载、异质结构建等, 这些方法虽然能提高半导体光催化剂的光催化效率, 但每种方法又各有缺陷。如: 通过在半导体光催化剂表面沉积贵金属 Ag、Au、Pt, 虽然可使其吸收光谱由紫外光区域拓展到可见光区域, 但成本较高; 通过构建异质结的方法, 可减少光生电子-空穴对的复合, 提高光催化效率^[4], 但由于光生电子

和空穴在转移过程均是由高电势向低电势转移, 其还原和氧化能力相比原半导体光催化剂都明显降低, 量子效率也低, 不能达到使用标准。

碳量子点 (CDs) 作为一种新型的零维碳基纳米材料, 由于原料来源丰富、合成方法简单、光学性能优、化学稳定性强、量子产率高、水溶性极好等优点^[5,6], 自被发现以来就引起了研究者们的高度关注。目前, 已被用在传感、药物载体、生物成像、催化、能源储备等诸多领域^[7-16]。其良好的光致发光特性、独特的电子储存能力、巨大的比表面积^[17], 也使其可用于对半导体光催化剂进行改性。Wang 等^[18]采用 CDs 改性 Bi_2S_3 , 成功制得了高活性的新型光催化剂 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CDs}$, 该催化剂可在 5 分钟内快速降解亚甲基蓝 (MB) 和盐酸四环素。Chen 等^[19]选用 CDs 改性 Ag_3PO_4 光催化剂, 改性后的 Ag_3PO_4 用于有机染料降解, 降解率几乎达到 98%, 而单独的 Ag_3PO_4 降解率仅为 76%。Li 等^[20]采用 CDs 改性 ZnO , 制得了 ZnO/CDs 异质结材料, 可见光下, 材料对罗丹明 B 的降解率明显优于单一的 ZnO , 且含有 4 层 CDs 的异质结构具有最高的光催化活性。Ji 等^[21]通过水热法将 CDs 修饰到 BiOBr 上, 制得了具有强催化活性的 CDs/BiOBr 复合材料, 当 CDs 的负载量为 3.1 wt% 时, 复合材料对四环素和罗丹明 B 的

收稿日期: 2024-10-18

基金项目: 国家自然科学基金 (U1704170); 河南省科技攻关项目 (232102320219); 河南工学院博士科研启动基金 (KQ1845)

第一作者简介: 傅政 (1970—), 女, 河南新乡人, 副教授, 博士, 主要从事新型纳米材料制备及应用研究。

光降解率分别是单一 BiOBr 的 2 倍和 4 倍。Liu 等^[22]以 CDs 改性 CdS，制得了 CDs/CdS，可见光照射下，CDs/CdS 和单一 CdS 的降解率分别为 90% 和 50%。Di 等^[23]以 CDs 改性 Bi₂WO₆ 纳米材料，实现了可见光下对四种有机污染物的光催化降解。Zheng 等^[24]以 CDs 改性 Bi₂O₄，制得了 CDs/Bi₂O₄ 复合光催化剂，实现了在全光谱下对甲基橙的降解，该材料不仅在可见光、近红外区具有增强的光吸收能力，光电流响应也比 Bi₂O₄ 强。CDs 改性半导体光催化剂，有助于显著提高其催化活性。

本文选用 CDs 对半导体光催化剂 SnS₂ 进行改性，成功构建了具有高催化活性的 SnS₂/CDs 复合材料 (CDSn)。

1 实验材料与方法

1.1 药品及仪器

药品：乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、无水乙醇、H₂O₂、MB 均购自国药化学试剂有限公司 (上海)；硫代乙酰胺、SnCl₄·5H₂O 购自麦克林生化科技有限公司 (上海)。实验所用药品均为分析纯，水为自制超纯水。

仪器：鼓风干燥箱 (DHG-9076A，上海)；X-射线衍射仪 (XRD, Bruker, 德国)；紫外-可见光谱仪 (UV-vis, TU-1810, 北京)；氮气吸附-脱附仪 (Lambd 950, 美国)；X 射线荧光光谱仪 (XRF, PW4400, 荷兰)。

1.2 CDs 的制备

称取 3.0 g EDTA-2Na 加入 30 mL 超纯水中，搅拌至完全溶解。然后将溶液置于 50 mL 的高压反应釜中，180 °C 下加热 12 h，待反应物自然冷却至室温，离心、过滤，滤液干燥后得到 CDs。

1.3 CDSn 的制备

将 0.059 g CDs 分散于 30 mL 超纯水中，接着再分别向溶液中加入 1.753 g (5 mmol) SnCl₄·5H₂O 和 0.826 g (15 mmol) 硫代乙酰胺，室温下搅拌 30 min，然后将其转移到 50 mL 高压反应釜中，180 °C 下反应 8 h。待反应结束后，冷却、离心，将沉淀物分别用超纯水和无水乙醇清洗三次。最后，60 °C 下真空干燥 6 h，得到 CDSn。

1.4 光催化降解实验

利用氙灯模拟太阳光降解有机污染物 MB 来考察 CDSn 的光催化性能，实验如下：将 10 mg CDSn 加入 100 mL 10 mg/L 的 MB 溶液 (pH = 9.0) 中，暗处搅拌 0.5 h；再将悬浮液置于光催化反应系统中，继续搅拌，并每隔一定时间移取 5 mL 样品；样品离心后，取上清液，

用紫外-可见光谱仪测定其吸光强度。对照实验不加入催化剂，其他操作过程相同。MB 的降解率为：

$$Degradation (100\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A} \times 100\%$$

式中：C₀、A₀ 分别为 MB 溶液在 664 nm 处的初始浓度和吸光度，C、A 分别为 t 时刻时溶液的浓度和吸光度。

2 结果与讨论

2.1 CDSn 的表征

材料的 XRD 结果显示 (图 1)，不论是 SnS₂ 还是 CDSn 均在 15.0°、28.2°、30.3°、32.1°、46.1°、49.9° 和 52.4° 处出现了明显的衍射峰，与标准 SnS₂ (JCPDS No. 23-0677) 的 (001)、(100)、(002)、(101)、(003)、(110)、(111) 晶面分别对应。而 CDSn 的 XRD 图谱中未观察到非常显著的 CDs 衍射峰，这可能是由于 CDs 的含量少，且 CDs 衍射峰和 SnS₂ 衍射峰较一致所致，表明 CDs 对 CDSn 的晶体结构没有影响。

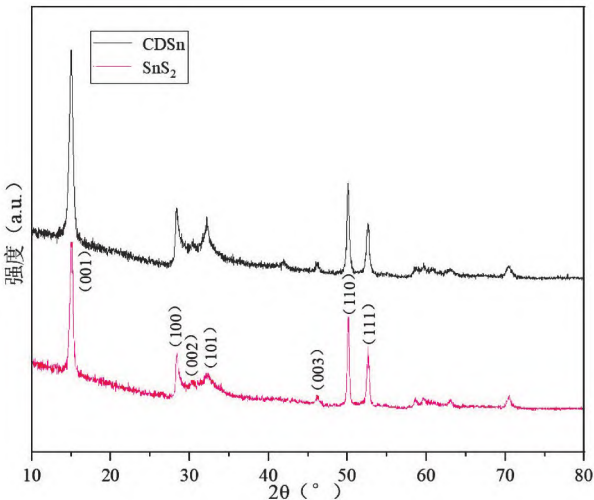


图 1 SnS₂ 和 CDSn 的 XRD 图谱

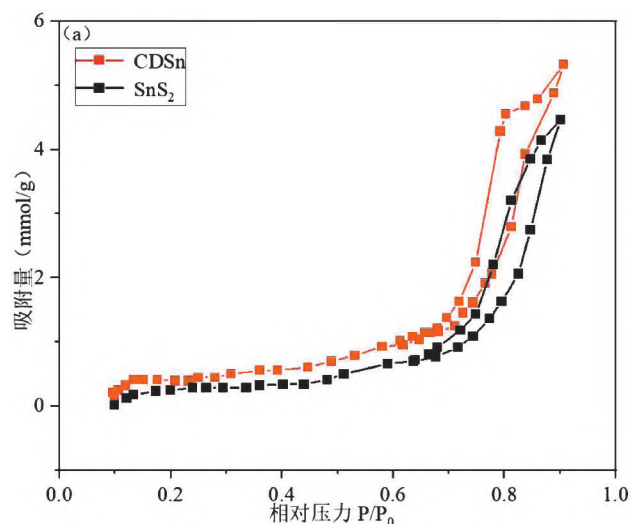
对 SnS₂ 和 CDSn 进行场发射扫描，做形貌分析，结果显示 SnS₂ 和 CDSn 均为片状结构。但是，CDSn 的微观形貌图像表面变得粗糙，显示有颗粒状结构。这可归因于 CDs 的加入 (CDs 的微观形貌为球形颗粒状)，表明 CDs 成功负载在 SnS₂ 表面，实现了对 SnS₂ 的改性。

对材料进行 XRF 分析，结果如表 1。由表 1 可知，CDSn 中含有 Sn、S 元素，其余杂质的含量几乎可以忽略，且 Sn、S 的含量分别为 65.975% 和 22.521%，与制备 CDSn 时加入的 Sn、S 含量占比基本相吻合，表明成功制得了 CDSn 材料。

表 1 CDSn 的 XRF 表征

元素	Al	P	S	Cl	Ca	Sc	Fe	Co	Cd	Sn	Er
百分比 (%)	0.218	0.175	22.521	0.375	0.488	0	0.017	0	0	65.975	0.042

为了研究比表面对 CDSn 光催化性能的影响, 根据多点法, 对 CDSn 的比表面积进行了测定。如图 2 (a) 所示, CDSn 和 SnS_2 的氮气吸附脱附等温线都是 IV 型, 通过计算得出 CDSn 的比表面积为 $119.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 。



此外, CDSn 孔径分布如图 2(b) 所示, 其存在大量微孔。CDSn 较大的比表面积表明其表面上的活性位点更多, 这有利于有机污染物与催化剂的接触, 使反应更充分, 光催化效率更高。

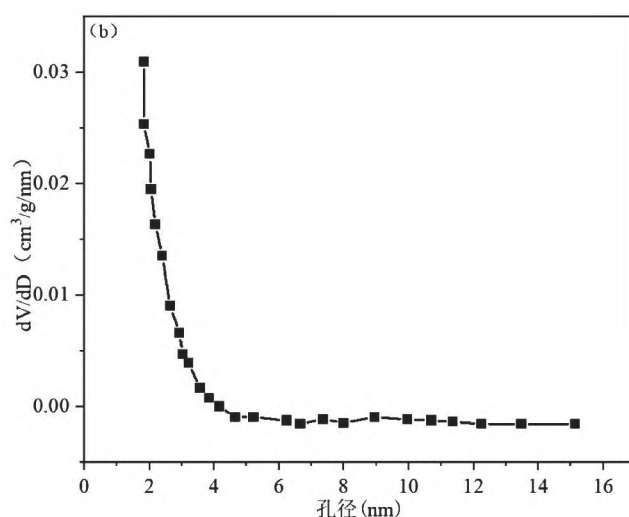


图 2 (a) CDSn 和 SnS_2 的 N_2 吸附-脱附等温线; (b) CDSn 的孔径分布图

2.2 CDSn 的光催化性能分析

以 MB 为目标有机污染物, 氙灯为模拟太阳光源, 考察了影响 CDSn 光催化性能的因素。

2.2.1 H_2O_2 浓度的影响

H_2O_2 是一种有效的氧化剂。为了探究加入不同 H_2O_2 浓度对 CDSn 光催化性能的影响, 实验选择加入 H_2O_2 的浓度分别为 30 mM、50 mM、70 mM、100 mM, 结果如图 3(a)。由图可以看出, 随着 H_2O_2 浓度的增加, C/C_0 逐渐减小。由于 C_0 一定, 表明溶液中 MB 的浓度 (C) 逐渐减小, 即材料对 MB 的降解率逐渐增加。但是当 H_2O_2 浓度增加到 100 mM 时, 材料对 MB 的降解率不增反降。这可能是由于溶液中 H_2O_2 的存在会产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 当其浓度适中时, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 会促进 MB 的降解; 而浓度过高时, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 会反过来与 H_2O_2 反应, 消耗掉一部分 $\cdot\text{OH}$, 降低对 MB 的降解率。图 3(b) 和 (c) 为实物降解图, 加入 H_2O_2 , CDSn 对 MB 的降解效果要明显优于未加入 H_2O_2 的对照组, 说明 H_2O_2 对 CDSn 的光催化性能有显著促进作用。

2.2.2 光照时间的影响

选用不同的光照时间 (0、2、10、30、60、90、120、150 min) 考察其对 CDSn 光催化性能的影响。结果显示, 光照 2 min, MB 的吸光度就开始降低, 并随着时间的增加继续降低, 2 h 时降到最低值, 降解达到最大 (降解率为 91.7%)。但同样条件下, SnS_2 对 MB

的降解率仅为 43.8%, 远低于 CDSn 的降解率。这可归因于 CDSn 中 CDs 的加入有效抑制了光生载流子的复合, 增加了光的利用率, 使得 CDSn 能快速、高效降解 MB。

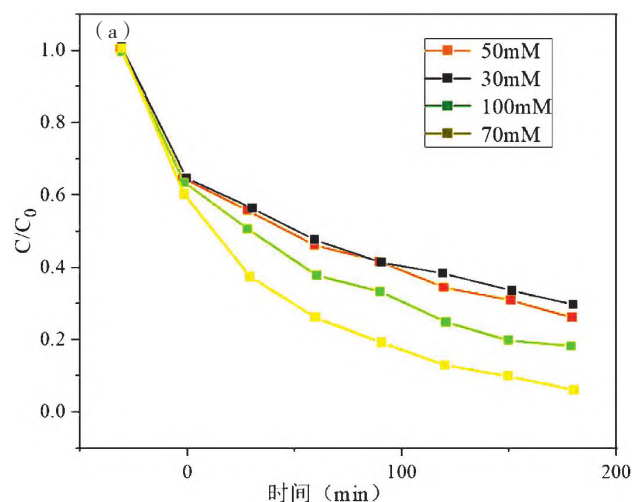




图3 (a) H_2O_2 浓度对 CDSn 光催化活性的影响；
实物降解图：(b) 加入 H_2O_2 的实验组，
(c) 未加入 H_2O_2 的对照组

2.2.3 溶液 pH 值的影响

保持其他反应条件不变，只改变溶液的 pH 值来考察不同酸碱度对 CDSn 催化性能的影响。结果显示，在酸性条件下，其降解效果较差，降解率仅为 67.3%。而

随着 pH 值的增加，MB 的降解率逐渐增大。当 pH 为 9.0，光照 2 h 时，MB 的降解率可达 91.7%；之后随着 pH 的增大，降解率几乎不变。这可能是因为，在酸性条件下，CDSn 表面带正电荷，其对 MB 的吸附作用较弱，且酸中的 Cl^- 可与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应，降低了溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的含量，导致催化效率较低；而在碱性条件下，催化剂表面带负电荷，不仅可以增加 MB 在其表面的吸附，还有利于空穴向催化剂表面迁移，并通过与电子供体反应产生 $\cdot\text{OH}^{[25]}$ ，使得催化效率提高。

2.2.4 催化剂的稳定性

为了探究 CDSn 的循环稳定性，收集每次降解实验后的 CDSn，经过洗涤、干燥后用于下次降解实验。实验结果如图 4 所示，CDSn 循环使用 4 次后，其降解率变化不大，降解率的变化值小于 5.7%，表明该光催化剂具有较好的稳定性和可重复使用性。

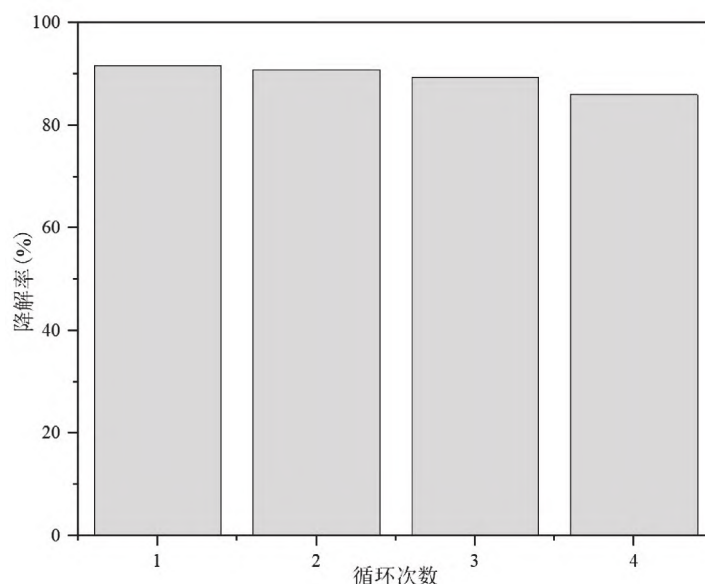


图4 CDSn 的循环稳定性

3 结论

本文采用零维碳基纳米材料 CDs 对 SnS_2 进行改性，成功制得了高催化活性的 CDSn。CDSn 在有光照、有微量 H_2O_2 存在、弱碱性条件下可高效、快速降解有机污染物 MB。这可能是由于 CDs 的加入可有效转移光生电子，抑制了电子和空穴的复合；且 CDSn 的比表面积相对于 SnS_2 大大增加，这有利于提高 SnS_2 的催化活性。此外，CDSn 还表现出良好的循环稳定性。该研究可为设计、构建其他新型高效半导体光催化剂奠定一定的实验基础。

参考文献：

- [1] BRIJESH P, PARDEEP S, SREEKANTHA B J. Visible light induced heterogeneous advanced oxidation process to degrade

pararosanilin dye in aqueous suspension of ZnO [J]. Indian Journal of Chemistry Section A, 2008, 47(6): 830–835.

- [2] POOJA S, DIVYA M, MAHESH S, et al. Fabrication of fluorine doped graphene and SmVO_4 based dispersed and adsorptive photocatalyst for abatement of phenolic compounds from water and bacterial disinfection[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 203: 386–399.

- [3] ANITA S, PANKAJ R, POOJA S, et al. Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites photodegradation of aqueous phase organic pollutants[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 67: 28–51.

- [4] GUO X, GUO P, WANG C, et al. Few-layer WSe_2 nanosheets as an efficient cocatalyst for improved photocatalytic hydrogen evolution over $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{S}$ nanorods[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123183–123207.

- [5] TAYLINE V M, JOHN M, FARAH N, et al. Microwave-assisted synthesis of carbon dots and their applications[J]. Journal of

- Materials Chemistry C, 2019, 7: 7175–7195.
- [6] YANG X, XU J, LUO N, et al. N, Cl co-doped fluorescent carbon dots as nanoprobes for detection of tartrazine in beverages[J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125832–125843.
- [7] CHEN J, TIAN R, LI D, et al. Ratiometric fluorescence detection of Hg²⁺ based on gold nanocluster/carbon quantum dots nanohybrids[J]. Analytical Methods, 2024, 16: 884–891.
- [8] LIU Y, WANG X, MEI A. Green preparation of biomass carbon quantum dots for detection of Cu²⁺ [J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2023, 43: 248–253.
- [9] TIAN C, LEE Y, SONG Y, et al. Machine-learning-enhanced fluorescent nanosensor based on carbon quantum dots for heavy metal detection[J]. ACS Applied nano materials, 2024, 7: 5576–5586.
- [10] WILLIAMS M J, GRACE S R, MANIKANTAN V, et al. Lanthanum-doped carbon dots for anticancer drug transport[J]. Materials Letter, 2024, 355: 135540–135551.
- [11] FAHMI M Z, AUNG Y, AHMAD M A, et al. In vivo Study of chalcone loaded carbon dots for enhancement of anticancer and bioimaging potencies[J]. Nanotheranostics, 2023, 7: 281–298.
- [12] LI X, HE J. Advances in the application of biosynthesized carbon dots as fluorescent probes for bioimaging[J]. Materials Science-poland, 2024, 42: 62–91.
- [13] LI Z, YE B, FANG J, et al. Engineering the functional surface of carbon dots for antibacterial, bacterial bioimaging and sensing applications[J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48: 6020–6038.
- [14] YU J, SUN X. Nitrogen-doped carbon dots as acid–base bifunctional and efficient catalysts for the cycloaddition of CO₂ with epoxides[J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48: 4245–4252.
- [15] SALIM F S, SARGIN I, ARSLAN G. Carbon quantum dots and chitosan-based heterogeneous silver catalyst for reduction of nitroaromatic compounds[J]. Turkish Journal of Chemistry, 2023, 47: 148–163.
- [16] SHUHUA Y, XU Z, WANG S, et al. Hydrophilic and nanocrystalline carbon quantum dots enable highly reversible zinc-ion batteries[J]. Green Chemistry, 2024, 26: 7293–7301.
- [17] QU Y, XU X, HUANG R, et al. Enhanced photocatalytic degradation of antibiotics in water over functionalized N, S-doped carbon quantum dots embedded ZnO nanoflowers under sunlight irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 123016–123028.
- [18] WANG J, ZHANG X, WU J, et al. Preparation of Bi₂S₃/carbon quantum dot hybrid materials with enhanced photocatalytic properties under ultraviolet-, visible- and near infrared-irradiation[J]. Nanoscale, 2017, 9(41): 15873–15882.
- [19] CHEN Q, WANG Y, WANG Y, et al. Nitrogen-doped carbon quantum dots/Ag₃PO₄ complex photocatalysts with enhanced visible light driven photocatalytic activity and stability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 491: 238–245.
- [20] LI Y, ZHANG B, ZHAO J, et al. ZnO/carbon quantum dots heterostructure with enhanced photocatalytic properties[J]. Applied Surface Science, 2013, 279: 367–373.
- [21] JI M, ZHANG Z, XIA J, et al. Enhanced photocatalytic performance of carbon quantum dots/BiOBr composite and mechanism investigation[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(6): 805–810.
- [22] LIU Y, YU Y, ZHANG W. Carbon quantum dots-doped CdS microspheres with enhanced photocatalytic performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 569: 102–110.
- [23] DI J, XIA J, GE Y, et al. Novel visible-light-driven CQDs/Bi₂WO₆ hybrid materials with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutants degradation and mechanism insight[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168: 51–61.
- [24] ZHENG S, QIN F, HU C, et al. Up-converted nitrogen-doped carbon quantum dots to accelerate charge transfer of dibismuth tetraoxide for enhanced full-spectrum photocatalytic activity[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 615: 126217–126225.
- [25] FAYAZI M, AZIZIAN S. Catalytic degradation of methyl violet without light irradiation using nanostructured CuS[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 224: 763–767.

Investigation on the Application of Modified SnS₂ for the Degradation of Organic Pollutants

FU Zheng, WANG Weiguo, LIU Yonglin, JIA Xinglong, FAN Yunfeng

(College of Materials Science and Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: SnS₂ as a typical N-type semiconductor photocatalytic material, was limited its application due to its easy recombination of photogenerated carriers and low activity. Through modifying the material its catalytic activity can be improved, so zero-dimensional carbon-based nanomaterial carbon quantum dots (CDs) was used to modify SnS₂, and the CDSn was prepared. The results showed that the CDSn can rapidly degrade methylene blue (MB) in the presence of trace H₂O₂, and the degradation rate can reach 91.7%. This may be due to the addition of CDs, which greatly increases the surface area of SnS₂ and effectively inhibits the photogenerated electron-hole pair recombination, improving its activity. The material also showed good stability and reusability, and the degradation efficiency changed little (less than 5.7%) after being recycled for 4 times. By modifying SnS₂, the CDSn with high catalytic activity were successfully constructed.

Key words: zero dimension; carbon quantum dots; SnS₂; catalysis; degradation

(责任编辑 吕春红)