

微乳液法制备 CdS/TiO₂ 复合材料及 光催化性能研究

尤 佳¹ ,江 环¹ ,韩炎霖¹ ,钟雅洁¹ ,董志红¹ ,张理元^{1,2}

(1.内江师范学院化学化工学院 四川 内江 641112; 2.果蔬类废弃物资源化四川省高校重点实验室 四川 内江 641112)

摘 要: 以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) /环己烷/正丁醇/水为主要原料,通过反相微乳液法,制备了 CdS/TiO₂ 复合材料。通过场发射扫描电镜 (FESEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、紫外可见吸收光谱 (UV-Vis-Abs)、X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品进行了表征。以甲基橙为目标降解物,研究了其光催化性能。结果显示:硫化镉对二氧化钛的复合修饰对其表面形貌、晶相组成、紫外吸收带边、元素组成及化合价态均有明显影响。与纯 TiO₂ 相比,CdS/TiO₂ 的光催化活性明显提高,450 W 金卤灯光照 80 min,3.3% CdS/TiO₂ 的光催化效果最好,甲基橙溶液降解率达到 96.71%,复合后 TiO₂ 吸收带边出现了一定程度的蓝移。

关键词: 复合材料; CdS/TiO₂; 微乳液法; 光催化; 降解率

中图分类号: TF823 ,TQ621 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)01-0024-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.01.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on Preparation of CdS/TiO₂ Composite by Microemulsion and Its Photocatalytic Properties

You Jia¹ ,Jiang Huan¹ ,Han Yanlin¹ ,Zhong Yajie¹ ,Dong Zhihong¹ ,Zhang Liyuan^{1,2}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering Neijiang Normal University Neijiang 641112 Sichuan China; 2.Key Laboratory of Fruit Waste Treatment and Resource Recycling of the Sichuan Provincial College Neijiang 641112 Sichuan China)

Abstract: CdS/TiO₂ composite material was prepared by reverse-phase microemulsion method using cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), cyclohexane, n-butanol and water as main raw materials. The samples were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet visible absorption spectrum (UV-Vis-Abs) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The photocatalytic properties of the samples were studied with methyl orange as the target for degradation. The results show that cadmium sulfide has a significant effect on the surface morphology, crystalline composition, ultraviolet absorption band edge, element composition and chemical valence states of titanium dioxide. Compared with bare TiO₂, the photocatalytic activity of CdS/TiO₂ is significantly improved, and the sample of 3.3% CdS/TiO₂ presents the best photocatalytic performance with a degradation rate of 96.71% for methyl orange under irradiation of 450 W gold halogen lamps for 80 min. The absorption band edge of TiO₂ shows a certain blue shift after the compound.

Key words: composite material, CdS/TiO₂, microemulsion method, photocatalysis, degradation rate

收稿日期: 2019-11-19

基金项目: 四川省科技计划(项目号 2019YJ0383); 内江师范学院大学生创新项目(项目号 X2019112)。

作者简介: 张理元(1984—),男,江西庐山人,博士,副教授,主要从事光催化材料研究, E-mail: zhangliyuan@sir@126.com。

0 引言

自 1972 年 Fujishima^[1] 等人发现受辐射的 TiO₂ 表面能发生水的持续氧化还原反应以来, 以其为代表的光催化材料得到广泛的研究。光催化剂以半导体型金属氧化物或硫化物为主, 如 TiO₂^[2-3]、ZnO^[4]、CdS^[5-6]、CuS^[7] 等。二氧化钛以无毒、化学性质稳定、光催化活性高、成本低廉等优点成为光催化反应催化剂的研究热点^[8-9]。但由于 TiO₂ 光催化剂带隙较宽 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$, $\lambda = 387 \text{ nm}$), 只有在 λ 小于 387 nm 的紫外光激发下, 价带电子才能跃迁到导带上形成光生电子和空穴分离^[10], 且只能利用太阳光能量的 3% ~ 5%。其次, 纳米 TiO₂ 在接受紫外光的照射后在皮米和纳米级别内以极快的速率复合所激发出的电荷载流子, 这也使得其光催化降解效率低^[11]。为了克服这些缺点, 研究者采取了多种手段对 TiO₂ 进行改性, 提高其光催化性能。

对二氧化钛进行改性方法有: 金属与非金属掺杂^[12-13]、贵金属沉积^[14]、颜料敏化^[15]、暴露高能晶面^[16]、半导体复合^[17-20] 等。而半导体复合能有效提高二氧化钛光催化性, 可通过化学反应或物理方法将两种及以上的半导体材料结合在一起, 使得光催化性能有较大改善, 它具有两种材料的性质, 同时也能产生一些新的效果。复合半导体一般有以下优点: ①通过改变粒子的大小, 可以很容易地调节半导体的带隙和光谱吸收范围^[21]; ②半导体微粒的光吸收呈带边型, 有利于太阳光的有效采集^[22]; ③通过粒子的表面改性可增加其光稳定性^[23]。由王会香^[24] 等研究可知: 二氧化钛与半导体进行复合可以使光生电子—空穴的分离更为有效, 使光生电子的寿命也得到提高, 由于光生电子和空穴在不同的半导体能级之间运输和分离, 并通过半导体复合, 这使得复合半导体的吸波范围得以拓宽, 光催化性能也因此得以提升。陈晓芳^[25] 等研究认为 CdS 的修饰可以促进 CdS-TiO₂ 之间形成了异质结, 促进电子和空穴的分离, 从而提高光催化性能。陈越^[26] 等研究认为 TiO₂ 与半导体复合可以有效减少电子—空穴的复合, 提高载流子迁移率, 从而显著地提高复合材料的光催化活性。

TiO₂ 要吸收紫外光才能被激发, 而 CdS 只需要在太阳光的照射下就能被激发产生光催化效果, 当受到的激发光的能量足够大时, CdS 和 TiO₂ 的电子

可以同时被激发, 由于两者导带与价带的差异, CdS 的光生电子也将跃迁到 TiO₂ 的导带上, 而空穴则聚集在 CdS 的价带上, 这样光生载流子就可以得到很好的分离, 使复合材料光催化性能提升^[27-28]; 当激发光能量较低, 不能激发复合材料中的 TiO₂ 时, 但能激发 CdS, 由于 TiO₂ 的导带比 CdS 导带电位高, 使得 CdS 上受激发产生的电子更易迁移到 TiO₂ 的导带上, 激发产生的空穴仍留在 CdS 的价带, 这种电子从 CdS 向 TiO₂ 的迁移有利于电荷的分离, 从而提高光催化的效率^[29-30]。

CdS/TiO₂ 的制备方法有 PVD 法、溶胶凝胶法和微乳液法等。微乳液法可以通过调节微乳液体系中各种物质的比例来控制其“核”的大小, 制备出不同大小的材料, 所以该方法在制备纳米二氧化钛材料方面具有很大优势。

笔者以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) / 环己烷/正丁醇/水为主要反应物, 通过微乳液法制备出 CdS/TiO₂ 复合材料。并对其光催化性能进行研究, 为处理污水中的有机物提供一种参考。

1 试验

1.1 反相微乳液的制备

反相微乳液体系以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为表面活性剂, 正丁醇作为助表面活性剂, 环己烷作为油相, 去离子水作为水相, 制备过程中, 先将 3.65 g CTAB, 7 mL 正丁醇, 98 mL 环己烷和 1 mL 去离子水加入到 250 mL 的烧杯中, 然后超声 30 min, CTAB 完全溶解, 最后得到的澄清透明溶液即为反相微乳液。

1.2 TiO₂ 的制备

在磁力搅拌下, 将 2.995 g 钛酸四丁酯慢慢滴加到反相微乳液体系中, 反相微乳液体系由澄清透明逐渐转变为乳白色浑浊溶液, 滴加完成后继续搅拌 12 h, 之后用无水乙醇离心洗涤, 在 40 °C 下干燥 4 h, 干燥后的样品研磨成均匀细小的颗粒状, 再置于马弗炉中热处理, 升温速率为 2 °C/min, 分别在 400、450、500 °C 保温 1 h, 随炉冷却至室温得到 TiO₂。

1.3 CdS/TiO₂ 前驱体的制备

接着 1.2 节的“在滴加钛酸四丁酯水解 30 min 后”, 向反相微乳液体系中加入一定量的 Cd(NO₃)₂ 和 Na₂S 溶液, 充分搅拌 12 h, 得到稳定的黄色沉淀, 用无水乙醇离心洗涤, 在 40 °C 烘干, 再进行热处理 (热处理条件与制备 TiO₂ 一致)。

1.4 光催化性能测试

以 20 mg/L 的甲基橙溶液为目标降解物,称取数份 0.05 g 不同光催化剂样品加入石英管中,移取 30 mL 的甲基橙溶液于石英管。先在黑暗条件下放置 30 min,然后用离心机离心 10 min 后测其吸光度作为初始吸光度(A_0)。打开光化学反应仪,将金卤灯(波长范围为 280~780 nm)功率调节为 450 W 进行光催化降解。每隔一定时间取样,离心后测定吸光度(A_t),通过公式(1)计算降解率,用降解率来反映样品的光催化性能。

$$\text{降解率} = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.5 样品表征

通过场发射扫描电子显微镜(SIGMA 300,德国卡尔蔡司股份公司)对样品的表面形貌进行表征;通过 X 射线衍射仪(DX-2700,丹东浩元仪器有限公司)对样品的晶相组成进行分析($\text{Cu K}\alpha$,步进角度 0.05° ,工作电压 40 kV,电流 40 mA);通过紫外可见分光光度计(UV2700,日本岛津公司)对样品的紫外吸收带进行分析;通过 X 射线光电子能谱(Escalab 250 Xi,美国赛默飞世尔科技公司)分别对样品元素组成及化合价态进行分析。用甲基橙溶液模拟污水中有机污染物,通过光化学反应仪(BL-GHX-

V,上海比朗仪器有限公司)研究样品的光催化性能;通过紫外可见分光光度计(752 型,上海信茂仪器有限公司)测定甲基橙溶液的吸光度,从而反映其浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 FESEM 分析

图 1 是不同样品的场发射扫描电镜照片。从图 1 可以看出,三种样品中 CdS/TiO_2 的块状尺寸最小。三种样品表面均具有很多细小的颗粒, TiO_2 和 CdS/TiO_2 表面小颗粒尺寸在 20~40 nm、 CdS 表面颗粒尺寸大于 100 nm, CdS/TiO_2 与 CdS 和 TiO_2 相比表面颗粒多、粗糙。 CdS/TiO_2 样品中的细小颗粒为 TiO_2 ,其原因是二氧化钛颗粒比硫化镉细小,再者 CdS/TiO_2 是以 CdS 为核 TiO_2 将其包裹制得。说明硫化镉与二氧化钛复合对二氧化钛的形貌会有较大的影响。 CdS/TiO_2 和 TiO_2 有明显的团聚,而 CdS 分散性较好。这是因为 CdS/TiO_2 和 TiO_2 有较大的表面积,表面能较大。分析可知,硫化镉与二氧化钛复合可减小其颗粒尺寸,从而有利于附着更多细小颗粒,增大表面粗糙度和复合材料的比表面积。比表面积对光催化性能有很大影响,相同条件下,比表面积越大光催化性能越好。

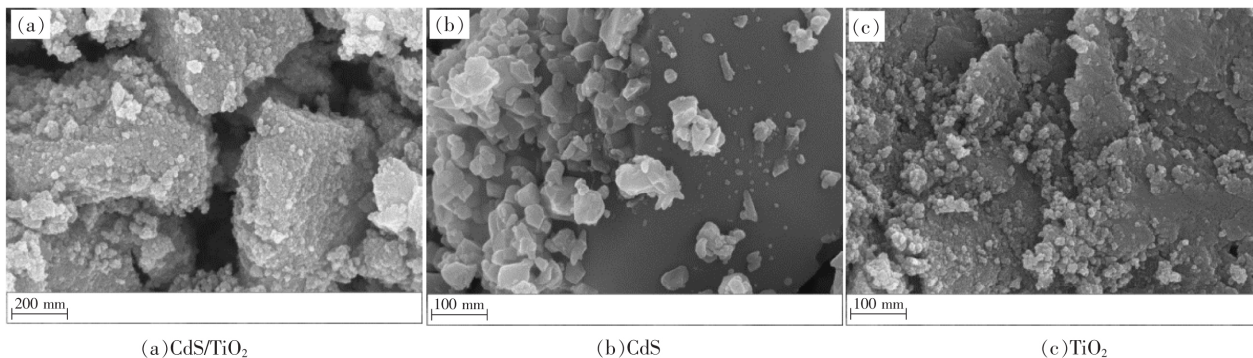


图 1 三种样品的 FESEM 图谱

Fig.1 FESEM images of (a) CdS/TiO_2 , (b) CdS and (c) TiO_2

2.2 XRD 分析

图 2 是 CdS 、 TiO_2 和 CdS/TiO_2 三种样品的 XRD 图谱,从图 2 可以看出, CdS/TiO_2 与 TiO_2 均是以典型的锐钛矿型衍射峰存在,未出现金红石型的衍射峰。 CdS/TiO_2 的 XRD 曲线上出现了微弱的 CdS 的衍射峰。虽然仅有 3.3% 的 CdS 但还是出现了 CdS 的衍射峰,说明硫化镉与二氧化钛复合材料中存在硫化镉。自制 CdS 符合标准卡片 PDF#01-077-

2306 型的硫化镉。另外可以看到, CdS/TiO_2 的衍射峰强度明显小于单一 CdS 与 TiO_2 的衍射峰。说明 CdS 和 TiO_2 的复合会减小复合材料的结晶度、抑制晶粒的生长。此外,由于硫化镉的复合,部分 Cd 、 S 可能进入到 TiO_2 的晶格,造成一些晶格缺陷,也可能导致 CdS/TiO_2 的衍射峰强度有所降低。由 Scherrer 公式(2)可以计算出 CdS/TiO_2 和纯二氧化钛样品(101)晶面的晶粒尺寸,结果如表 1 所示。

易发现 CdS/TiO₂ 比纯二氧化钛的晶粒尺寸更小,说明 CdS 的引入能有效减小二氧化钛的晶粒尺寸。

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{nm}) \quad (2)$$

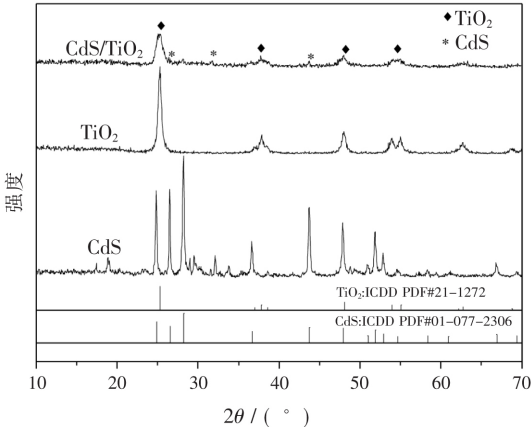


图 2 三种样品的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of (a) CdS (b) TiO₂ and (c) CdS/TiO₂

表 1 TiO₂ 和 CdS/TiO₂ 的晶粒度
Table 1 Grain sizes of TiO₂ and CdS/TiO₂

样品	晶粒尺寸 $D(101) / \text{nm}$
TiO ₂	16.2
CdS/TiO ₂	11.4

2.3 UV-Vis-Abs 分析

图 3 为三种样品粒子的紫外可见吸收光谱(UV-Vis-Abs)。由图 3 可知: 硫化镉在小于 530 nm 的吸收强度最大, 纯二氧化钛在波长小于 450 nm 时吸收强度最小, 在大于 450 nm 的吸收强度略大于 CdS/TiO₂。说明 CdS 的复合能显著提高二氧化钛在紫外光区的吸收强度, 而在可见光区域的吸收强度呈现出一定程度的减小。光催化剂的光吸收能力对光催化活性起到十分重要的作用。纯 TiO₂ 粒子吸收光谱的阈值波长(λ_g) 在 394.05 nm, CdS/TiO₂ 粒子吸收光谱的阈值波长在 392.07 nm, CdS/TiO₂ 与纯 TiO₂ 相比吸收带边发生了略微的蓝移, 说明一定量的 CdS 和二氧化钛复合后会适当减小 TiO₂ 光响应阈值。由带隙能量公式 (3) 可以计算各样品的带隙能量, 结果可知纯 TiO₂ 的带隙能为 3.14 eV, CdS/TiO₂ 的带隙能为 3.16 eV, CdS/TiO₂ 带隙能略大于纯 TiO₂。

$$\text{带隙能量} = \frac{1240}{\lambda_g} \quad (\text{eV}) \quad (3)$$

硫化镉对二氧化钛修饰后导致吸收带边蓝移和吸收强度增加, 这与 Su Shi 等^[31]的结果一致。由图

1、2 和表 1 可知硫化镉的复合会使 TiO₂ 的颗粒粒径和晶粒尺寸均有所减小。钟敏等^[32]报道: 由量子尺寸效应, 随着颗粒粒径减小, 样品的吸光带边会逐渐发生蓝移。对于吸收强度增加的原因可解释为: CdS 在紫外光区对光有很强的吸收, 二氧化钛与 CdS 复合后具有了硫化镉的部分性质, 因此在紫外光区对光的吸收明显增强。并且硫化镉和二氧化钛存在禁带宽度的差异, 从而产生能带交叠, 此结构使得在不同能级的催化剂之间的光生载流子发生转移和分离现象, 有效抑制了光生电子—空穴的复合, 从而使 TiO₂ 的光量子产率和催化效率得到提高, 即有效地拓宽了光响应范围^[33]。

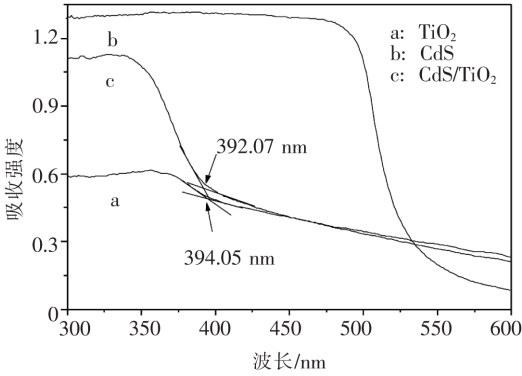
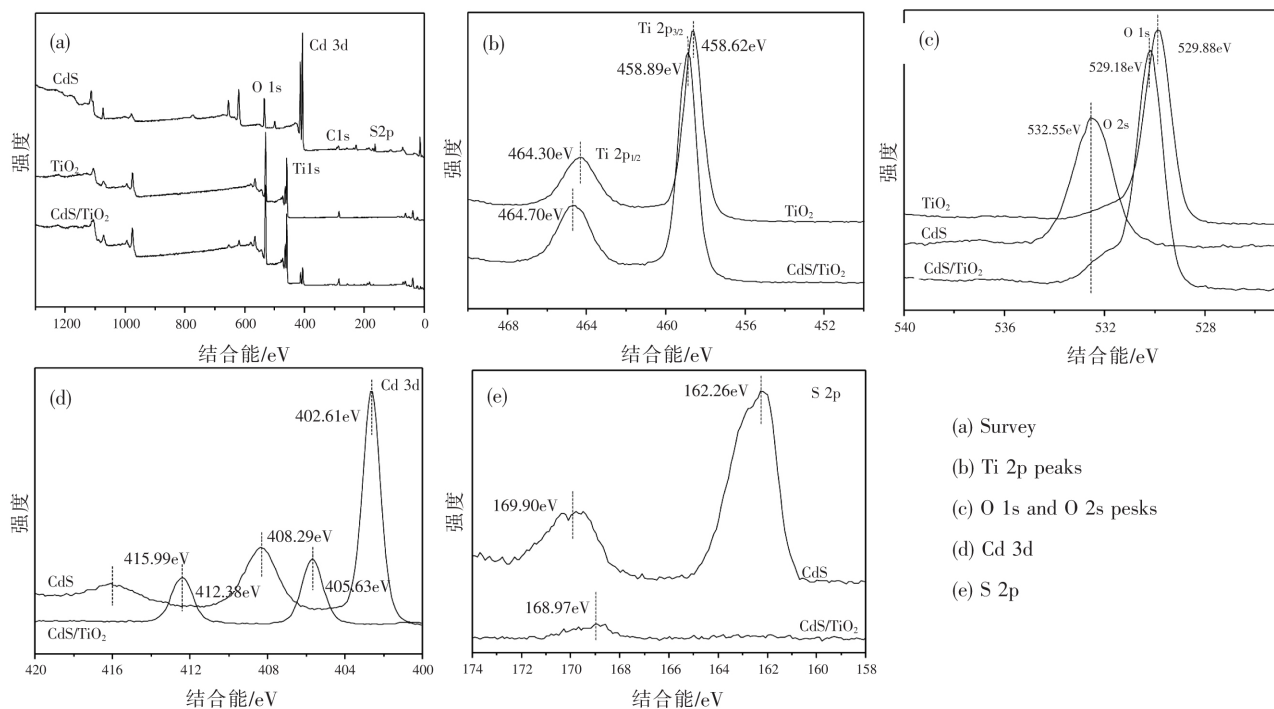


图 3 三种样品的紫外可见吸收光谱
Fig.3 Ultraviolet-visible absorption spectra of (a) TiO₂ (b) CdS and (c) CdS/TiO₂

2.4 XPS 分析

通过 XPS 表征来研究硫化镉/二氧化钛复合材料表面元素组成及价态的影响, 结果如图 4 所示。其中 4a 为三种样品的 XPS 全谱, 4b、4c、4d 和 4e 分别为 Ti、O、Cd、S 元素的分谱。从图 4 可知: CdS/TiO₂ 和 TiO₂ 主要由 Ti、O 和 C 组成, 而 CdS 主要由 Cd、S、O 和 C 组成, 其中 C 是在样品测试过程中引入的, CdS 中的 O 是在热处理时 Cd 被氧化形成镉的氧化物所致。如图 4b 所示为 Ti 元素 XPS 的分谱, 其中纯 TiO₂ 中 Ti 元素的自旋轨道 Ti 2p_{3/2} 的结合能为 458.26 eV, 该处的峰归属于 Ti³⁺; Ti 2p_{1/2} 的结合能为 464.04 eV, 此处的峰归属于 Ti⁴⁺^[34]。CdS/TiO₂ 与 TiO₂ 相比 Ti 元素的自旋轨道 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的结合能分别增加了 0.40 eV 和 0.27 eV, 说明 CdS 与二氧化钛的复合会一定程度减小 Ti 原子周围电子云密度, 导致 Ti 元素的自旋轨道的结合能有所提高, 从而使 Ti 元素的峰向高能量方向移动。



(a) Survey; (b) Ti 2p peaks; (c) O 1s and O 2s peaks; (d) Cd 3d; (e) S 2p

图4 三种样品的XPS谱图

Fig.4 XPS spectra of CdS, TiO₂ and CdS/TiO₂

图4c是O元素XPS分谱图,CdS/TiO₂在O 1s轨道的结合能比纯TiO₂高了0.70 eV。其原因可能是部分Cd和S进入二氧化钛晶格中形成Cd-O-Ti键与O-Ti-S键,使TiO₂晶格常数发生了变化,从而产生畸变能和复合作用减小了O原子周围电子云密度。CdS/TiO₂和CdS在O 2s处出现了较宽的峰可归属为CdO等氧化物中的O以及吸附氧^[35],可见CdS的峰明显高于CdS/TiO₂。这是因为CdS/TiO₂中Cd的含量较少,即形成CdO等氧化物和吸附氧也少。图4d为Cd 3d的XPS图,标准镉元素在3d_{3/2}和3d_{5/2}的结合能分别为411 eV和404 eV^[36]。CdS中的Cd相对标准镉元素两峰均向低能量的方向移动了,而CdS/TiO₂中的Cd相对标准镉元素两峰均向高能量的方向移动了。以上移动导致CdS/TiO₂与CdS的结合能的位移很大。说明CdS与TiO₂进行复合会很大程度影响Cd原子周围电子云密度。图4e为S 2p的XPS图,CdS在162.26 eV和169.90 eV有两个特征峰,CdS/TiO₂而只在168.97 eV有一个峰。另一处峰的消失可能是CdS/TiO₂中不易形成某种S的化合态所致。

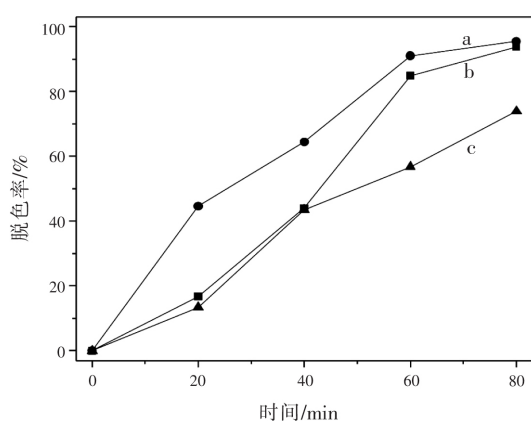
此外,XPS对各元素的定量分析结果表明,

CdS/TiO₂中的Ti、O、C、Cd和S的含量(原子分数)分别为27.71%、55.66%、13.50%、1.65%和1.48%。CdS的元素组成为Cd、S、O、C,各元素的含量(原子分数)分别为21.01%、18.27%、39.16%和21.56%。可知,CdS/TiO₂样品Ti/O物质的量之比略小于标准TiO₂的化学计量比1:2,其中Cd/S物质的量之比略大于标准CdS的化学计量比1:1。其原因可能是样品在热处理时部分CdS被氧化形成CdO和SO₂,导致O含量有所增加,而S含量有所减小。另外,经过转换可以计算得到3.3% CdS/TiO₂中Cd的含量为5.95%。可见所测得的最终样品中Cd含量要高于加入量。其原因:一是计算CdS的加入量是根据 $n(\text{CdS/TiO}_2)$ 来确定的,而TiO₂的物质的量是通过加入的Ti的物质的量来计算的,在制备样品过程中,离心洗涤会导致Ti的损失,同时CdS也将有损失,而两者损失的百分比可能不一样,可能会造成最终产品中Cd含量偏高;二是XPS本身测定的只是样品表层的元素含量,CdS部分分布在晶体表面,这样就会造成表层Cd元素含量偏高。

2.5 光催化性能

可见不同煅烧温度对光催化剂结构和形貌具有

很大的影响, 从而影响其光催化活性, 因此我们探究了煅烧温度的影响。通过制备 $n(\text{CdS}) = 1.5\%$ 的样品分别在 400、450、500 °C 煅烧, 研究其对 20 mg/L 甲基橙的光催化降解率, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 450 °C 煅烧得到的样品光催化性能优于 400 °C 和 500 °C 制备的样品, 在光催化 80 min 后降解率达到 95.4%, 可能与样品的结晶度、晶粒尺寸有关。因此, 研究 CdS 的摩尔量对 CdS/TiO₂ 光催化性能影响时, 将煅烧温度设定为 450 °C。图 6 为不同摩尔量 CdS 的 CdS/TiO₂ 对甲基橙的降解率随时间变化曲线。由图 6 可知, 在相同条件下, 制备的 CdS/TiO₂ 复合材料光催化性能均优于单一的 CdS 与 TiO₂。当 $n(\text{CdS}) = 3.3\%$ 时, CdS/TiO₂ 的光催化性能最好, 光照 80 min 后, 其降解率高达 97.75%。这表明当加入适量的 CdS 之后制备的 CdS/TiO₂ 复合材料均能有效地提高光催化性能。本试验中, CdS/TiO₂ 复合材料的光催化性能优于纯 TiO₂, 原因可归纳为: 一是 CdS/TiO₂ 的颗粒尺寸更小, 比表面积大于纯 TiO₂; 二是 CdS 与 TiO₂ 复合后晶粒尺寸减小; 三是 CdS 的复合修饰使 TiO₂ 粒子紫外光区的吸收强度显著提高; 此外, 由于 CdS 的导带比 TiO₂ 的导带更负, CdS 受激发产生的光生电子会从硫化镉的导带转移到二氧化钛的导带上, 从而有效抑制了光生电子和空穴的复合, 提高载流子迁移率(如图 7 所示); 以上几个方面综合作用使得 CdS/TiO₂ 复合材料的光催化活性显著提高。

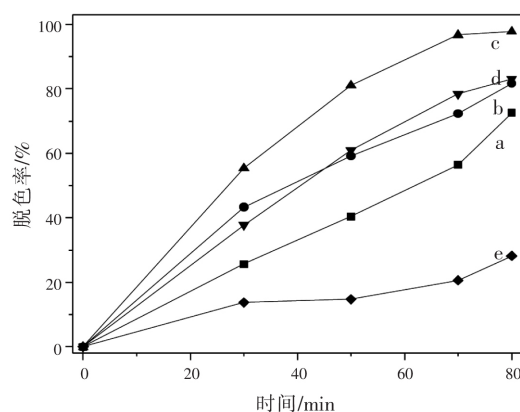


(a) 450 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C

图 5 不同煅烧温度制备的 CdS/TiO₂ 对甲基橙的降解率
Fig.5 Degradation rates of methyl orange by CdS/TiO₂ prepared at different calcination temperatures

$n(\text{CdS}/\text{TiO}_2) = 3.3\%$ 的 CdS/TiO₂ 复合材料对提高复合材料的光催化效率最好, 其原因是当加

入的 CdS 浓度过高时, 二氧化钛和硫化镉互相影响对颗粒的接触面起到了抑制作用, 使得二氧化钛与甲基橙溶液不能充分接触, 从而降低了光催化性能; 当加入的 CdS 浓度过低时, 对二氧化钛的改性不完全, 二氧化钛对光的吸收不强, 也不利于光催化降解^[37-38]。



(a) TiO₂; (b) 1.5%; (c) 3.3%; (d) 14.6%; (e) CdS

图 6 不同摩尔量 CdS/TiO₂ 对甲基橙的降解率

Fig.6 Degradation rates of methyl orange by CdS/TiO₂ with different molar ratios of CdS

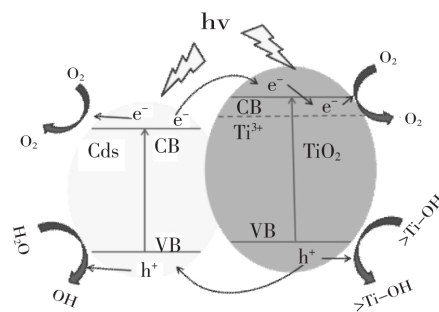


图 7 CdS/TiO₂ 电荷分离原理

Fig.7 Schematic diagram of charge separation in CdS/TiO₂

3 结论

1) 本试验采用反相微乳液法, 成功制备了 CdS/TiO₂ 复合材料。CdS 对 TiO₂ 的复合后会减小其颗粒尺寸, 使 TiO₂ 的结晶程度降低、晶粒尺寸减小。

2) 在紫外光区 TiO₂ 的吸光强度明显增强, 光吸收带边发生一定程度的蓝移。

3) 一定量的 CdS 对二氧化钛的复合有利于光催化性能提高, 相同条件下, 450 W 金卤灯照射 80 min, CdS/TiO₂、TiO₂、CdS 对甲基橙的降解率分别为 97.75%、72.58%、28.18%。

参考文献

- [1] Fujishima Akira ,Honda Kenichi.Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J].Nature ,1972 238(5358) : 37-38.
- [2] Li Dong ,Xing Zipeng ,Yu Xiujuan *et al.*One-step hydrothermal synthesis of C-N-S-tridoped TiO₂-based nanosheets photoelectrode for enhanced photoelectrocatalytic performance and mechanism[J].Electrochimica Acta 2015 ,170: 182-190.
- [3] Wan Jianfeng ,Hu Desheng ,Lu Penghui *et al.*Preparation of anatase TiO₂ nanocube with exposed (001) facet and its photocatalytic properties[J].Journal of Inorganic Materials 2016 31(8) : 845-849.
(万建风 胡德圣 卢朋辉 等.具有高活性(001) 晶面的 TiO₂ 纳米方块的制备及光催化性能[J].无机材料学报 2016 31(8) : 845-849.)
- [4] Zhang Yunlong ,Zhang Yuzhi ,Song Lixin *et al.*Synthesis and photocatalytic performance of ink slab-like ZnO/graphene composites[J].Acta Physico-chemica Sinica 2017 33(11) : 2284-2292.
(张云龙 章俞之 宋力昕 等.砚状 ZnO/石墨烯复合物的制备及其光催化性能[J].物理化学学报 2017 33(11) : 2284-2292.)
- [5] Gao Xiaoming ,Dai Yuan ,Fei Jiao *et al.*Synthesis of n-p heterojunction BiOBr/CdS composites with enhanced photocatalytic properties[J].Chemical Journal of Chinese Universities 2017 38(7) : 1249-1256.
(高晓明 代源 费娇 等.n-p 型 CdS/BiOBr 异质结复合光催化剂的制备及其性能研究[J].高等学校化学学报 2017 38(7) : 1249-1256.)
- [6] Luo Bingwei ,Liu Dabo ,Deng Yuan *et al.*Preparation of CdS quantum dots/CdTe nanorod array photoelectrode and its photoelectric property[J].Rare Metal Materials and Engineering 2018 47(10) : 3173-3178.
(罗炳威 刘大博 邓元 等.CdS 量子点/CdTe 纳米棒光电极制备及其光电性能[J].稀有金属材料与工程 2018 47(10) : 3173-3178.)
- [7] Li Yuan ,Yang Liyue ,Huang Jingwei *et al.*Preparation of CuS/BiVO₄ thin film and its efficacious photoelectrochemical performance in hydrogen generation[J].Rare Metals 2019 38(5) : 428-436.
- [8] Sun Jia ,Zhang Ming ,Wang Zhifeng *et al.*Synthesis of anatase TiO₂ with exposed { 001} and { 101} facets and photocatalytic activity[J].Rare Metals 2019 38(4) : 287-291.
- [9] Yu Zhendong ,Wang Donghui ,Xun Suhang *et al.*Amorphous TiO₂-supported keggins-type ionic liquid catalyst catalytic oxidation of dibenzothiophene in diesel[J].Petroleum Science 2018 15(4) : 870-881.
- [10] Ang Yuan ,He Kui ,Dong Quanxiao *et al.*Preparation of Zn-doped titanium dioxide and the photocatalytic degradation for methylene blue[J].Rare Metal Materials and Engineering 2016 45(S1) : 360-364.
(昂源 贺奎 董全霄 等.锌掺杂二氧化钛的制备及其催化降解亚甲基蓝[J].稀有金属材料与工程 2016 45(S1) : 360-364.)
- [11] Hoffman Michael R ,Martin Scot T ,Choi Wonyong *et al.*Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J].Chemical Reviews 1995 95(1) : 69-96.
- [12] Luo Ting ,Wan Xiangjun ,Jiang Shangxuan *et al.*Preparation and photocatalytic performance of fibrous Tb³⁺-doped TiO₂ using collagen fiber as template[J].Applied Physics A-materials Science & Processing 2018 124: 304.
- [13] Hosseini Navid ,Toosi Mohammad Reza.Combined adsorption process and photocatalytic degradation of some commercial herbicides over N-doped TiO₂ particles supported on recyclable magnetic hexagonal mesoporous silica[J].Separation Science and Technology 2019 54(11) : 1697-1709.
- [14] Du Jimin ,Zhang Jianling ,Liu Zhimin *et al.*Controlled synthesis of Ag/TiO₂ core-shell nanowires with smooth and bristled surfaces via a one-step solution route[J].Langmuir 2006 22(3) : 1307-1312.
- [15] Pei Fuyun ,Xu Shengang ,Liu Yingliang *et al.*Photocatalytic hydrogen evolution from water by dye-sensitized titania/graphene nanocomposite[J].CIESC Journal 2013 64(8) : 3062-3069.
(裴福云 徐慎刚 刘应良 等.染料敏化二氧化钛-石墨烯杂化材料光催化水分解制氢[J].化工学报 2013 64(8) : 3062-3069.)
- [16] Mukhtar Ali M. ,Sandhya K Y.Selective photodegradation and enhanced photo electrochemical properties of titanium dioxide-graphene composite with exposed (001) facets made by photochemical method[J].Solar Energy Materials & Solar Cells 2016 , 144: 748-757.
- [17] Chen Yilin ,Lo Shanglien ,Chang Hsiangling *et al.*Photocatalytic hydrogen production of the CdS/TiO₂-WO₃ ternary hybrid under visible light irradiation[J].Water Science and Technology 2016 73(7) : 1667-1672.
- [18] Duan Jinxia ,Wu Jiamin ,Zhang Jun *et al.*TiO₂/ZnO/TiO₂ sandwich multi-layer films as a hole-blocking layer for efficient perovskite solar cells[J].International Journal of Energy Research 2016 40(6) : 806-813.
- [19] Cai Silong ,Song Pingxin ,Zhang Yingjiu *et al.*Fabrication of TiO₂/CdS coaxial heterojunction and its photocatalytic properties[J].Journal of Inorganic Materials 2013 28(4) : 431-435.
(蔡四龙 宋平新 张迎九 等.TiO₂/CdS 同轴异质结的制备及光催化性能研究[J].无机材料学报 2013 28(4) : 431-435.)
- [20] Wang Chunlai ,Li Fan ,Yang Kun *et al.*Materials research progress on carbon quantum dots-titanium dioxide composite photo-

- catalysts [J]. Materials Reports 2018 ,32(19) : 3348–3357.
(王春来, 李钊, 杨焜 等. 碳量子点—二氧化钛复合光催化剂的研究进展 [J]. 材料导报 2018 ,32(19) : 3348–3357.)
- [21] Liu Canjun ,Chen Shu ,Li Jie. CdS/TiO₂ Nanocrystalline films: in-situ synthesis and photoelectrochemical performance [J]. Journal of Inorganic Materials 2018 ,33(12) : 1343–1348.
(刘灿军, 陈述, 李洁. CdS/TiO₂ 纳米晶薄膜的原位法制备及光电化学性能研究 [J]. 无机材料学报 2018 ,33(12) : 1343–1348.)
- [22] Zhang Yanan ,Wang Chengxiang ,Yuan Zhimin *et al.* Reduced graphene oxide wrapped mesoporous hierarchical TiO₂-CdS as a photoanode for high-performance dye-sensitized solar cells [J]. European Journal of Inorganic Chemistry 2017 2017(16) : 2281–2288.
- [23] Fan Shaohua ,Cui Yumin. Application of photocatalytic process in the disposal of sewage [J]. Chemical Industry and Engineering Progress 2002 ,21(5) : 345–348.
(范少华, 崔玉民. 光催化技术在污水处理方面的应用 [J]. 化工进展 2002 ,21(5) : 345–348.)
- [24] Wang Huixiang ,Jiang Dong ,Wu Dong *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ catalysts [J]. Progress in Chemistry 2012 ,24(11) : 2116–2123.
(王会香, 姜东, 吴东 等. TiO₂ 光催化还原 CO₂ [J]. 化学进展 2012 ,24(11) : 2116–2123.)
- [25] Chen Xiaofang ,Zhang Jia ,Huo Yuning *et al.* Preparation and visible light catalytic activity of three-dimensional ordered macroporous CdS/TiO₂ films [J]. Chinese Journal of Catalysis 2013 ,34(5) : 949–955.
- [26] Chen Yue ,He Dawei ,Wang Yongsheng *et al.* Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites and study of photocatalytic properties [J]. Chinese Journal of Luminescence 2019 ,40(2) : 177–182.
(陈越, 何大伟, 王永生 等. 水热法制备二氧化钛纳米管—石墨烯复合光催化剂及其光催化性能 [J]. 发光学报 2019 ,40(2) : 177–182.)
- [27] Zhang Xian ,Hu Lanqing ,Wu Junwei *et al.* Study on preparation and photocatalytic performance of CdS-TiO₂ photocatalyst [J]. Rare Metals and Cemented Carbides 2016 ,44(6) : 39–43.
(张显, 胡兰青, 武军伟 等. CdS-TiO₂ 光催化剂的制备及其光催化性能研究 [J]. 稀有金属与硬质合金 2016 ,44(6) : 39–43.)
- [28] Xiao Jiangrong ,Peng Tianyou ,Zhou Shengyin *et al.* Preparation of CdS-TiO₂/rectorite nanocomposite and its photocatalytic property [J]. Chemical Journal of Chinese Universities 2011 ,32(12) : 2823–2827.
(肖江蓉, 彭天右, 周胜银 等. CdS-TiO₂/累托石复合材料的制备及光催化性能 [J]. 高等学校化学学报 2011 ,32(12) : 2823–2827.)
- [29] Fei Xuening ,Liu Xiaoping ,Li Ying *et al.* Modified of compound semiconductor CdS/TiO₂ and wastewater treatment by combined freeze and photocatalysis [J]. Imaging Science and Photochemistry 2008 ,26(5) : 417–424.
(费学宁, 刘晓平, 李莹 等. 半导体复合 CdS/TiO₂ 催化剂改性及冷冻—光催化组合方法应用的初步研究 [J]. 影像科学与光化学 2008 ,26(5) : 417–424.)
- [30] Mani A ,Daya Subrahmanyam Ch. One pot synthesis of CdS/TiO₂ hetero-nanostructures for enhanced H₂ production from water and removal of pollutants from aqueous streams [J]. Materials Research Bulletin 2016 ,73: 377–384.
- [31] Su Shi ,Ma Jinwen ,Zuo Wanlong *et al.* Nanoforest-like CdS/TiO₂ heterostructure composites: Synthesis and photoelectrochemical application [J]. Chinese Physics B 2018 ,27(8) : 674–679.
- [32] Zhong Min ,Wei Zhihao ,Si Pingzhan *et al.* Preparation of iron-doped titania nanocrystalline grains and its photocatalytic property [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society 2010 ,38(1) : 68–73.
(钟敏, 韦之豪, 司平占 等. 掺铁二氧化钛纳米晶的制备及其光催化性能 [J]. 硅酸盐学报 2010 ,38(1) : 68–73.)
- [33] Liu Canjun ,Yang Yahui ,Li Jie *et al.* Phase transformation synthesis of TiO₂/CdS heterojunction film with high visible-light photoelectrochemical Activity [J]. Nanotechnology 2018 ,29(26) : 265401.
- [34] Xu Peng ,Li Youji ,Liu Chen *et al.* Preparation and visible-light driven photocatalytic performance of mesoporous titania doped with silver [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society 2014 ,42(9) : 1195–1202.
(徐鹏, 李佑稷, 刘晨 等. 银掺杂介孔二氧化钛的制备及可见光催化性能 [J]. 硅酸盐学报 2014 ,42(9) : 1195–1202.)
- [35] Liu Chaowang ,Song Bingwen. Study on the chemical states of cadmium surface with XPS [J]. Infrared Technology ,1995 ,17(1) : 11–15.
(刘朝旺, 宋炳文. 用 XPS 进行镉的表面化学态研究 [J]. 红外技术 ,1995 ,17(1) : 11–15.)
- [36] Liu Gaobin ,Guo Jiang ,Feng Qing *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy of cadmium sulfide thin films [J]. Optoelectronic Technology 2002 ,22(3) : 141–144.
(刘高斌, 郭江, 冯庆 等. 硫化镉薄膜的 XPS 研究 [J]. 光电子技术 2002 ,22(3) : 141–144.)
- [37] Wang Meng ,Hua Jianhao ,Yang Yaling. Fabrication of CDs/CdS-TiO₂ ternary nano-composites for photocatalytic degradation of benzene and toluene under visible light irradiation [J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular Spectroscopy 2018 ,199: 102–109.
- [38] Yang Yue ,Yu Chenglong ,Guan Chengli. Study of the photocatalytic degradation of toluene over CdS-TiO₂ nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes by back propagation neural network [J]. Fullerenes ,Nanotubes and Carbon Nanostructures 2018 ,26(5) : 246–254.