

In₂O₃/CdS 复合物的制备及光催化性能

刘淑玲, 严 薇, 郭 洁, 王月妍

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 以氧化铟 (In₂O₃) 纳米球作为基体, 采用水热法制备了氧化铟/硫化镉 (In₂O₃/CdS) 复合光催化剂, 并利用 XRD、SEM 等对所制备复合光催化剂进行了表征。结果表明: 复合光催化剂由立方相的 In₂O₃ 纳米球和六方相 CdS 棒状结构组成, 且 In₂O₃ 纳米球附着于 CdS 棒状结构表面上。光学性能测试和光降解实验发现: 所得复合光催化剂与纯 In₂O₃ 和纯 CdS 相比, 不仅光响应范围增加, 而且光催化亚甲基蓝 (MB) 的活性也得到显著改善。当 In₂O₃/CdS 中 $n(\text{In}_2\text{O}_3) : n(\text{CdS}) = 1 : 4$ 时, 光催化效率改善尤为明显, 当复合催化剂的质量为 0.05 g 时, MB 转化率达到 96.2%; 这可能是由于 CdS 接受 In₂O₃ 表面上的光生电子, 减少了光生电子与空穴的复合机会, 因而提高了光催化降解能力。

关键词: 氧化铟; 水热法; In₂O₃/CdS 复合光催化剂; 光催化; 功能材料

中图分类号: O614 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)09-1472-06

Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of In₂O₃/CdS Composites

LIU Shu-ling, YAN Wei, GUO Jie, WANG Yue-yan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Indium oxide (In₂O₃)/CdS composites were prepared *via* hydrothermal method. The as-prepared composites were characterized by XRD, SEM and so on techniques. The results showed that the composites consisted of cubic phase In₂O₃ nanospheres and hexagonal CdS nanorods, and In₂O₃ nanospheres were attached to the surface of rod-like CdS in the In₂O₃/CdS composites. In₂O₃/CdS composite exhibited wider response to light and enhanced photocatalytic activity towards the degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation compared with pure In₂O₃ and CdS. Especially, In₂O₃/CdS composite with the In₂O₃/CdS molar ratio of 1 : 4 had the highest photocatalytic activity, and when the photocatalyst dosage was 0.05 g, the conversion rate of MB reached 96.2%. The reason might be that CdS could capture the photogenerated electrons on the surface of In₂O₃ and reduce the probability of recombination of electron-hole pairs, improving the photo-degradation ability of In₂O₃/CdS.

Key words: indium oxide; hydrothermal method; In₂O₃/CdS composite photocatalyst; photocatalysis; functional materials

Foundation items: Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2015JM2059); National Natural Science Foundation of China (21301113, 21471091)

随着社会的发展, 大气和水资源污染日趋严重, 寻找一种安全有效的解决办法已成为科研工作者不断努力的方向。利用半导体光催化法净化处理大气和水中有机物污染有着诸多优点, 如化学性能稳定、

成本低、无毒、光催化性能优良和无二次污染等, 因而成为解决大气和水中的污染物等环境和能源问题的理想途径。

氧化铟 (In₂O₃) 是一种重要的 N 型宽禁带半导

体^[1] ($E_g=2.8\text{ eV}$)^[2], 具有较小的电阻率和较高的催化活性, 在光电领域^[3]、气体传感器^[4]、催化剂^[5]方面有着非常广泛的应用前景。目前所制备的纳米氧化铜产品形貌各异, 主要有空心球^[6]及纳米棒^[7]、线^[8]、管^[9]等。然而纯的氧化铜纳米材料常常存在着载流子复合率高、量子效率低等问题。为了克服这些不足, 提高光催化效率, 国内外科研工作者提出了多种方法对其进行改性, 如过渡金属离子掺杂^[10]、贵金属沉积^[11]和半导体复合^[12]等。其中, 半导体复合可以大幅促进光生电子-空穴对的产生和分离, 从而可以极大地提高光催化剂的活性。 CdS 是一种重要的 II-VI 族半导体材料^[13], 其禁带较窄 (2.4 eV)^[14], 具有独特的光电化学性能^[15], 是已被证明的较好的光催化剂^[16]。但是 CdS 自身具有许多很难克服的缺陷, 如载流子的复合率高、热稳定性差和光腐蚀等^[17], 不仅影响了它们的实际应用, 对环境也可能产生不良危害。将氧化铜纳米结构与 CdS 复合, 不需要经过任何预处理 (如在表面进行官能团或其他链接基团的修饰), 直接对 In_2O_3 纳米球进行改性, 不仅可以提高光生电子空穴对的分离效果, 还可以拓宽对光的吸收波长范围, 从而提高光催化效率^[18]。

因此, 本文将 In_2O_3 选择为基体, 利用水热法制备出 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 复合半导体光催化剂, 同时以亚甲基蓝为目标降解模型, 评估了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 复合材料在紫外光下的光催化活性, 在实际应用中具有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

InCl_3 , AR, 成都阿尔法金属材料有限公司; NaOH 、十六烷基三甲基溴化铵、乙二醇、无水乙醇, AR, 天津市河东区红岩试剂厂; 乙酸镉、硫脲, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 蒸馏水 (二次蒸馏)。

RigakuD/max-2500 型 X 射线衍射仪, 上海仁特检测仪器有限公司; S-4800 型扫描电子显微镜, 日本理学公司; VECTOR-2 傅里叶红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; DR5000 型紫外-可见分光光度计, 美国哈希公司; LAMBDA950 型紫外-可见漫反射光谱仪, 美国 Bruker 公司; GHX 型光化学反应仪, 上海嘉鹏科技有限公司。

1.2 样品制备

准确称取 InCl_3 0.221 g (1 mmol) 置入烧杯中, 加入 10 mL 蒸馏水, 室温下磁力搅拌至澄清透明, 此时缓慢加入 NaOH 颗粒 0.2 g (5 mmol), 待搅拌均匀后量取 5 mL 乙二醇加入烧杯中, 搅拌 30 min 后的

反应液加入到 20 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 密封。在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下持续反应 16 h, 自然冷却至室温。反应液过滤后, 得到白色固体粉末产品, 依次用无水乙醇、蒸馏水洗涤几次, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h, 将干燥后的产物用管式炉在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h, 得到产物 In_2O_3 。

在锥形瓶中分别加入 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下持续搅拌 4 h, 冷却至室温, 用蒸馏水和乙醇洗涤数次, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 6 h, 得到产物 CdS 纳米棒。

在制备 CdS 纳米棒的原料中加入上述制备的 In_2O_3 , 后续步骤同上, 得到 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 复合材料。

1.3 光催化表征

首先, 于 500 mL 容量瓶中配置浓度为 $1.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的亚甲基蓝溶液, 量取 50 mL 上述亚甲基蓝溶液, 加入光化学反应仪中, 加入一定量的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 复合材料, 暗处磁力搅拌, 确保达到吸附平衡。30 min 后, 开启光源 (选择 500 W 汞灯作为光源, 带 420 nm 滤光片), 每隔 15 min 取出 4 mL 进行离心分离, 最后用紫外可见分光光度计测试其吸光度, 扫描波长范围 200~800 nm; 测试数据, 根据数据描绘紫外-吸收光谱曲线及降解曲线。

2 结果与讨论

2.1 复合物微结构表征

复合材料的 XRD 图谱见图 1。

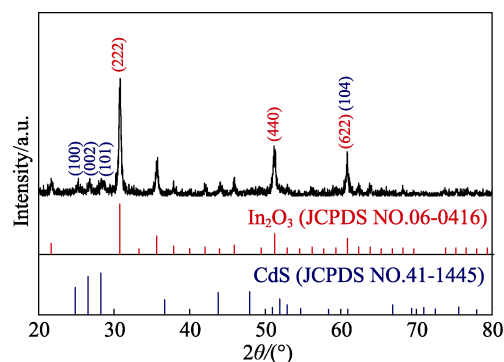
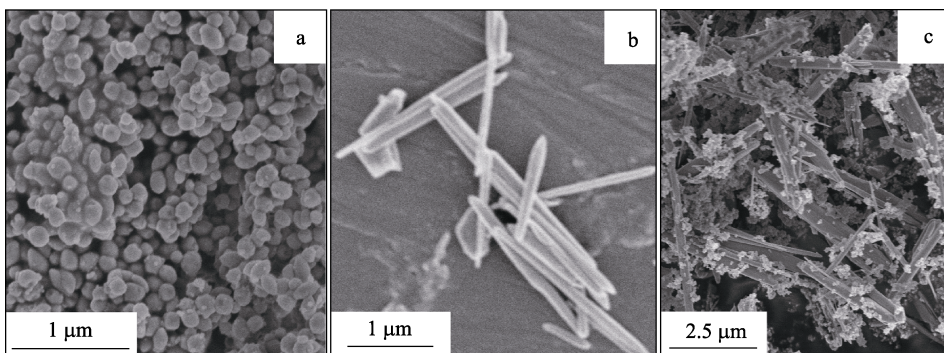


图 1 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 复合材料的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of samples $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$

如图 1 所示, 复合材料由氧化铜 (In_2O_3) 和硫化镉 (CdS) 组成, 谱图中所有特征衍射峰可分别指标化为立方相的 In_2O_3 及六方相的 CdS , 并且与标准 X 射线衍射卡片 (JCPDSNO.06-0416 和 JCPDSNO.41-1049) 相一致, 立方相 In_2O_3 在 $2\theta=30.58^\circ$, 51.04° , 60.68° 处的特征衍射峰分别对应于 In_2O_3 的 (222), (440) 和 (622) 晶面, 六方相 CdS 在 $2\theta=24.81^\circ$, 26.51° , 28.18° , 60.84° 处的特

征衍射峰分别对应于 CdS 的 (100) (002) (101) 和 (104) 晶面, 没有杂峰。图中所有衍射峰强度较

高且峰形尖锐, 表明所制备的复合物结晶性较好。样品的扫描电镜图见图 2。



a—In₂O₃; b—CdS; c—In₂O₃/CdS

图 2 样品的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of samples

如图 2a 所示, 制备的纯 In₂O₃ 纳米材料为纳米颗粒。这些颗粒尺寸较为均一, 约为 100 nm, 并且团聚现象较为明显; 而制备的纯 CdS 纳米材料是一维棒状结构, 其长度约为 1~2 μm, 直径约为 100 nm (图 2b)。从图 2c 中可以看出 In₂O₃ 纳米颗粒附着于 CdS 纳米棒上, 形成复合物后, 复合物中的 CdS 形貌基本没有变化, 仍然是由一些细长且不太规整的棒状结构组成, 尺寸也变化不大。进一步观察后发现, CdS 棒状结构表面并不光滑, 其上均匀附着了大量的 In₂O₃ 纳米颗粒, 颗粒尺寸大约 50~100 nm。In₂O₃ 纳米颗粒的引入并没有破坏 CdS 原有棒状形貌, 尺寸也变化不大, 但与图 2a 相比, 复合物中的 In₂O₃ 纳米结构尺寸有所减小。其原因可能是由于 In₂O₃ 纳米颗粒在 CdS 棒状结构的形成过程中溶解并且再次成核结晶所致, 并有待进一步研究。

2.2 紫外-可见漫反射光谱

样品的紫外-可见漫反射光谱图见图 3。

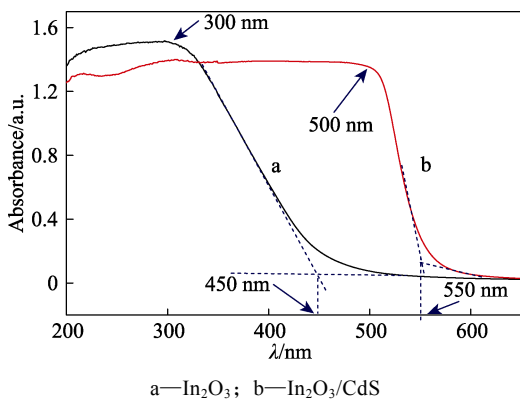


图 3 样品的紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 3 UV-visible diffuse reflectance absorption spectra of samples

如图 3 曲线 a 所示, 纯的 In₂O₃ 纳米颗粒在紫外光范围具有很强的吸收性能, 而在可见光范围则以反射为主, 这表明 In₂O₃ 纳米颗粒只能吸收紫外光, 被紫外光激发。在与少量 CdS 形成复合物之后 [n(In₂O₃): n(CdS)=1:4], 如图 3 曲线 b 所示, 复合物 (In₂O₃/CdS) 在紫外光波段的吸收强度略有下降, 这可能是由于 CdS 进入 In₂O₃ 骨架结构产生“杂质能级”, 减小了 In₂O₃ 本征能隙, 从而降低了价带电荷跃迁到导带所需能量使 In₂O₃/CdS 紫外吸收强度下降^[19]。另外, CdS 的引入同时使得复合物在可见光区表现出很好的吸收性能, 带边吸收发生红移, 这表明复合物禁带中引入 CdS 能级导致带隙红移, 并通过带间电子转移实现可见光区吸收^[20], 拓宽吸收范围。半导体禁带宽度(E_g)和光吸收波长(λ)之间的换算公式^[21]:

$$E_g = 1240/\lambda$$

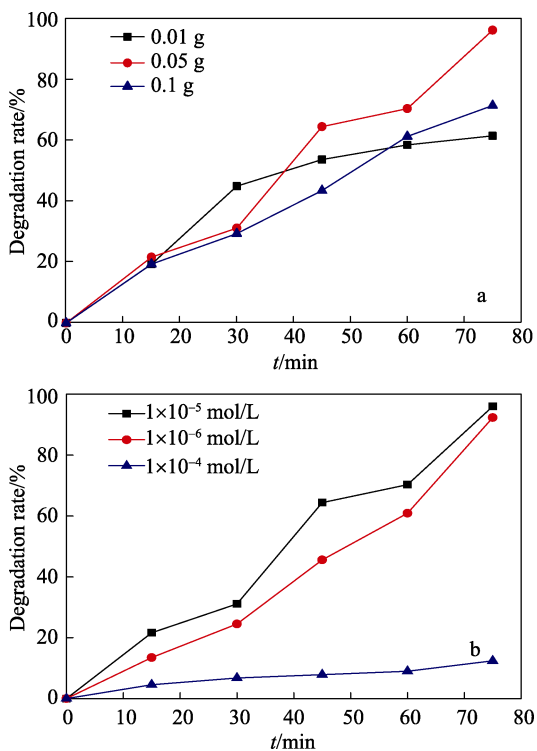
In₂O₃ 纳米颗粒单体的带宽吸收在 450 nm, 根据上式可以计算制备的纯 In₂O₃ 纳米颗粒禁带宽度约为 2.76 eV, 这与文献结果基本一致^[22]。In₂O₃ 纳米颗粒与 CdS 棒状结构复合之后, 形成的复合材料带边吸收出现在 550 nm 附近, 根据以上的换算公式可得其禁带宽度为 2.25 eV。

2.3 复合物的光催化性能评价

样品对亚甲基蓝的光催化降解率折线图见图 4。

如图 4a 所示, 不同催化剂质量, 亚甲基蓝溶液相对浓度随时间的变化率不同。当催化剂质量为 0.01 g 时, 降解率随时间增加而上升, 当降解时间为 75 min 时, 降解率为 59.3%。增加催化剂质量至 0.05 g 时, 光催化降解反应速率随着时间的延长明显加快, 75 min 时可以达到 96.2%。当继续增加催化剂质量为 0.10 g 时, 光催化反应速率随降解时间

延长先增后降, 降解率仅为 65.1%。综合以上数据可知, 催化剂的质量为 0.05 g 时, 降解效果最佳。这可能由于催化剂太少时, 生成的光生电子 e^- 和 h^+ 空穴量较少, 发生的氧化还原反应减少, 因而造成降解率下降; 而当加入的催化剂过多时, 对光有散射作用, 不利于光在溶液中的穿透, 而光催化效率与光照是息息相关, 因此会造成对紫外光的利用率较低, e^- 和 h^+ 很容易重新复合, 从而影响了催化剂的光催化降解效率^[23]。从图 4b 中可以看出当染料浓度为 1×10^{-5} mol/L 时, 染料溶液降解效率最高, 75 min 的降解率可达到 96.2%, 当染料浓度为 1×10^{-6} mol/L 时, 降解效率稍差, 这是因为较低的溶液浓度, 则会造成单位体积染料溶液中催化剂用量过多, 影响光的利用率^[24], 使光反应生成的羟基自由基减少, 影响光催化效率^[25]; 而当染料浓度为 1×10^{-4} mol/L 时, 降解效率最差, 这可能是因为染料浓度越高, 催化剂表面附着的染料分子就越多, 因而影响了催化剂对光的吸收, 并且染料本身具有色度, 过高的浓度会影响光线在染料溶液中的传播, 从而使反应的活性位点减少, 光催化效率降低。因此对亚甲基蓝染料溶液降解的最佳浓度为 1×10^{-5} mol/L。

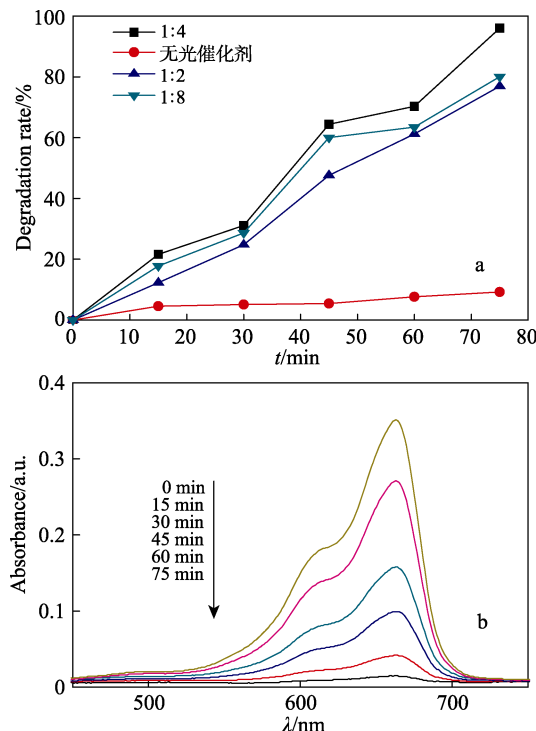


a—不同质量复合物催化剂; b—不同浓度亚甲基蓝染料

图 4 样品对亚甲基蓝的光催化降解率折线图

Fig. 4 Photocatalytic degradation rate towards MB vs. irradiation time over the composite catalyst

样品对亚甲基蓝的光催化降解图见图 5。



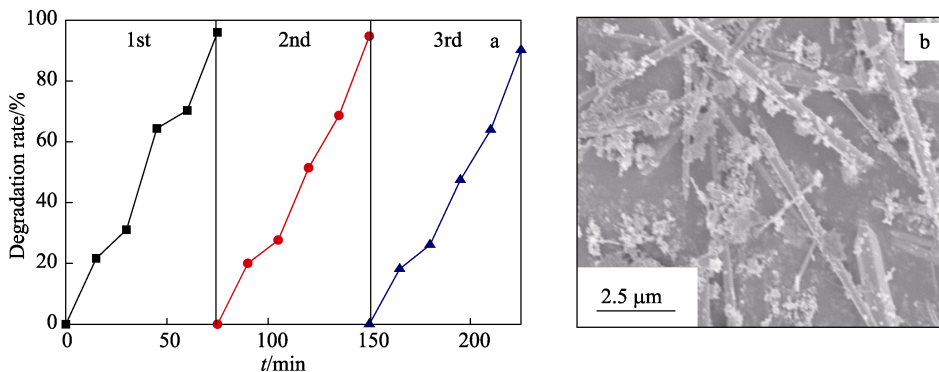
a—不同复合比例光催化剂对亚甲基蓝溶液光催化降解折线图; b— $n(\text{In}_2\text{O}_3) : n(\text{CdS}) = 1 : 4$ 时降解亚甲基蓝溶液的紫外吸收光谱图

图 5 样品对亚甲基蓝的光催化降解图

Fig. 5 Photocatalytic degradation of MB solution using the samples

如图 5a 所示, 当 $n(\text{In}_2\text{O}_3) : n(\text{CdS}) = 1 : 8$ 时, 亚甲基蓝的转化率达到 79.2%; $n(\text{In}_2\text{O}_3) : n(\text{CdS}) = 1 : 4$ 时, 转化率达到 96.2%; $n(\text{In}_2\text{O}_3) : n(\text{CdS}) = 1 : 2$ 时, 转化率达到 78.6%。其中 $n(\text{In}_2\text{O}_3) : n(\text{CdS}) = 1 : 4$ 时降解效果最佳。而当不添加光催化剂时, 光催化降解效果最小 (9.56%)。这说明, 相同降解条件下, 不同复合比例的复合物 ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$) 光催化剂对亚甲基蓝溶液的降解率并不完全相同。从图 5b 可以看出, 当添加复合物 ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$) 光催化剂时, 辐照后亚甲基蓝染料的特征吸收峰强度快速而显著降低, 延长光降解处理时间, 亚甲基蓝染料的发色基团被破坏, 特征吸收峰强度进一步降低, 直至完全消失。这表明在有水和溶解氧条件下, 采用紫外光直接照射处理可使溶液中的染料发生光降解反应, 同时, 其产生的中间产物也可得到进一步的分解。这可能是由于溶液中的氧分子和水分子在紫外光作用下, 产生极具活性的高能自由基等活性物质, 这些高能活性物质可与溶液中染料分子发生氧化, 起到降解染料的作用。这一结果也与图 5 结果一致。

持续使用情况下 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 样品对紫外光催化降解 MB 的影响和 SEM 图见图 6。



a—持续使用情况下 In₂O₃/CdS 样品对紫外光催化降解 MB 的影响；b—持续使用情况下 In₂O₃/CdS 样品 SEM 图

图 6 持续使用情况下 In₂O₃/CdS 样品对紫外光催化降解 MB 的影响和 SEM 图

Fig. 6 Effect of In₂O₃/CdS on the degradation rate of MB over In₂O₃/CdS in continuous degradation process and SEM image of used In₂O₃/CdS

如图 6a 所示，经过多次光催化降解后，所制备催化剂仍保持较好的光催化活性。在第一次光催化降解中，光催化剂对亚甲基蓝染料的降解率为 96.2%，3 次重复实验后，降解率略有下降，但依然保持在 90.0%。分析降解率下降的原因，可能是由于部分 In₂O₃ 纳米颗粒从 CdS 棒状结构中脱落所致。从图 6b 中可以看到，催化剂中部分 In₂O₃ 纳米颗粒脱落，与重复性实验中所得结果一致，说明部分 In₂O₃ 纳米颗粒的脱落导致了催化剂光催化活性降低。

光催化降解前、后亚甲基蓝染料的红外谱图见图 7。

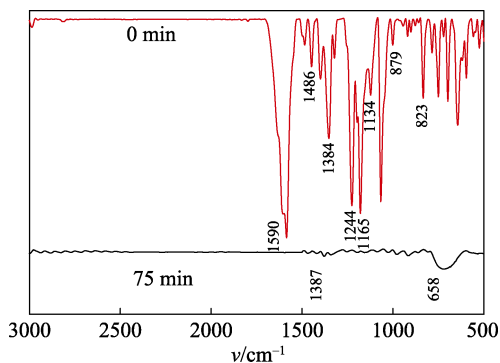


图 7 光催化降解前、后亚甲基蓝染料的红外谱图

Fig. 7 FTIR spectra of MB before and after photocatalytic degradation

如图 7 所示，降解后亚甲基蓝的特征峰强度明显下降，有些峰甚至消失。图中 0 min 曲线中，1590、1486、879 和 823 cm⁻¹ 为苯环呼吸和面外弯曲振动吸收峰；—CH₃ 吸收峰在 1384 cm⁻¹；此外，1165 和 1134 cm⁻¹ 为亚甲基蓝分子中 C—N 伸缩振动吸收峰，而 1244 cm⁻¹ 处吸收峰来自于 Ar—N 弯曲振动。光照 75 min 降解后，苯环上的特征吸收峰强度变弱，几乎消失，说明亚甲基蓝分子中部分苯环结构已经被破坏；降解后谱图中 C—N、C=S 和 C—S 的特征峰也消失，说明降解较为完全。由于 SO₄²⁻ 红外光

谱在 680~600 cm⁻¹ 有一个中等吸收^[26]，因而降解后产物在 658 cm⁻¹ 处的吸收振动峰，可能为 SO₄²⁻ 所致。

2.4 协同光催化氧化机理

In₂O₃/CdS 光催化降解机理图见图 8。

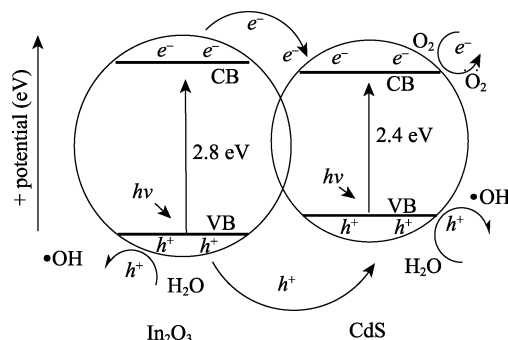
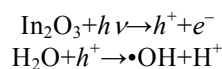
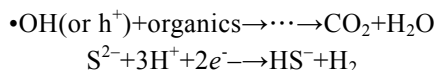


图 8 In₂O₃/CdS 光催化降解机理图

Fig. 8 Photocatalytic degradation mechanism of In₂O₃/CdS

如图 8 所示，UV 光照射下，半导体材料都能产生大量的光生空穴和电子，但大部分电子和空穴都会很快结合，从而导致半导体光催化活性下降。纳米 In₂O₃ 在紫外光的照射下同样会产生大量具有高度活性的空穴/电子对。其中空穴 (h⁺) 与水反应生成 •OH，空穴与 •OH 均具有强氧化能力，能与吸附在 In₂O₃ 表面的亚甲基蓝染料反应，使染料氧化降解为 CO₂ 与 H₂O 和 SO₄²⁻、N₂、NO₃⁻、NH₄⁺ 等一些无机产物^[27]。此时复合物中的 CdS 作为电子受体则通过接受 In₂O₃ 表面上的光生电子而被还原，从而减少了光生电子与空穴的复合机会，提高了 In₂O₃/CdS 复合材料的光催化降解能力。CdS 的还原与染料的氧化降解是按化学计量关系协同进行的，通过测定亚甲基蓝降解后浓度的变化值来间接测定水样中的染料浓度。其主要反应式如下：





3 结论

基于 CdS 棒状结构, 采用简单的水热反应, 成功地将 In₂O₃ 纳米颗粒修饰在 CdS 棒状结构表面, 制备了 In₂O₃/CdS 复合光催化剂。通过光学性质测试和光催化降解有机污染物实验发现, 所制备的复合光催化剂表现出强于纯 In₂O₃ 和 CdS 的优异性能。当复合催化剂的质量为 0.05 g, $n(\text{In}_2\text{O}_3) : n(\text{CdS}) = 1 : 4$ 时, 转化率达到 96.2%, In₂O₃ 的修饰实现了光生电子和空穴的有效分离, 提高了光催化降解能力, 在污染物处理和设计合成新型纳米光催化剂领域具有潜在的应用前景和理论意义。

参考文献:

- [1] Gopchandran K G, Joseph B, Abraham J T, *et al.* Characterization of directly and indirectly oxidized thin indium films[J]. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 1997, 4(6): 282-286.
- [2] Xing Y, Que W, Yin X, *et al.* In₂O₃/Bi₂Sn₂O₇, Heterostructured nanoparticles with enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 36-44.
- [3] Forsh E A, Abakumov A M, Zaytsev V B, *et al.* Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains[J]. *Journal of Nanoelectronics & Optoelectronics*, 2015, 595(6): 25-31.
- [4] Domènech-Gil G, Barth S, Samà J, *et al.* Gas sensors based on individual indium oxide nanowire[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 238: 447-454.
- [5] Li X, Zhang P, Ling J, *et al.* Efficient photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid, by indium oxide and its mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(10): 5528-5534.
- [6] Zhao P T, Huang K X. Fabrication of indium sulfide hollow spheres and their conversion to indium oxide hollow spheres consisting of multipore nanoflakes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(35): 12890-12897.
- [7] Yang J, Lin C, Wang Z, *et al.* In(OH)₃ and In₂O₃ nanorod bundles and spheres: microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and luminescence properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(22): 8973-8979.
- [8] Li C, Zhang D, Liu X, *et al.* In₂O₃ nanowires as chemical sensors[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(10): 1613-1615.
- [9] Du J, Yang M, Cha S N, *et al.* Indium hydroxide and indium oxide nanospheres, nanoflowers, microcubes, and nanorods: synthesis and optical properties[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 8(7): 1854-1861.
- [10] Tang Zhiyuan (唐致远), Yang Xiaoxia (阳晓霞), Chen Yuhong (陈玉红), *et al.* Effects of Mg²⁺, Zr⁴⁺ ion doping on the electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2007, 24(3): 273-277.
- [11] Yang L, Yao B H, Wu S L. Effect of metal-ion doping and noble metal deposition on photocatalytic activity of TiO₂[J]. *Journal of Nanchang Institute of Aeronautical Technology*, 2004, 18(1): 74-78.
- [12] Yue Linhai (岳林海), Fan Bangtang (樊邦棠). Photocatalytic degradation of water soluble dyes with semiconductor composite[J]. *Environmental Pollution and Prevention (环境污染与防治)*, 1994, 16(4): 2-5.
- [13] Tristao J C, Magalhaes F, Corio P, *et al.* Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO₂ semiconductor composite[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2006, 181(2/3): 152-157.
- [14] Yu Y M, Kim K, Byungsung O, *et al.* Band gap energy and exciton peak of cubic CdS/GaAs epilayers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(2): 1162-1164.
- [15] Chate, P. A, Patil, *et al.* Synthesis, optoelectronic properties and photoelectrochemical; performance of CdS thin films[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2013, 411(7): 118-121.
- [16] Xiong S, Xi B, Qian Y. CdS hierarchical nanostructures with tunable morphologies: preparation and photocatalytic properties[J]. *J. of Phys Chem C*, 2010, 114(33): 14029-14035.
- [17] And D J, Guo L. A novel method for the preparation of a highly stable and active CdS photocatalyst with a special surface nanostructure[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(23): 11139-11145.
- [18] Chen X, Li L, Zhang W, *et al.* Multi-pathway photoelectron migration in globular flower-like In₂O₃/AgBr/Bi₂WO₆, synthesized by microwave-assisted method with enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2016, 414: 27-36.
- [19] Ma Shanshan (马珊珊). Preparation and activity study of nanosulfide/potassium titanate Composite photocatalyst[D]. Hebei United University (河北联合大学), 2013.
- [20] Liu Shaoyou (刘少友), Zuo ChengGang (左成钢), ChenDaoyuan (陈远道), *et al.* Energy bandgap regulation and photocatalytic activity of Fe-doped TiO₂ ultrafine powders[J]. *Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报)*, 2017, 46(8): 1552-1558.
- [21] Peng Shoqin (彭绍琴), Jiang Fengyi (江凤益), Li Yuexiang (李越湘), *et al.* Preparation of N-doped TiO₂[J]. *Materials (功能材料)*, 2005, 6(8): 1207-1209.
- [22] Liu Kuaijing (刘会景), Bai Yuan (柏源), Sun Hongqi (孙红旗), *et al.* Impact mechanism modified with nitrogen TiO₂ UV catalytically active dopant group[J]. *Inorganic Materials (无机材料)*, 2009, 24(3): 443-447.
- [23] Chen Weiwu (陈伟武). Gas sensitivity of In₂O₃ and SnO₂ nano-doped with Eu ion[D]. Yunnan Normal University (云南师范大学), 2016.
- [24] Huang Yuming (黄玉明), Li Tianan (李天安), Zhang Xianjun (章娴君), *et al.* Study on photocatalytic degradation of dyeing wastewater by TiO₂[J]. *Journal of Southwest China Normal University (西南师范大学学报)*, 1999, 24(4): 443-447.
- [25] Mezughi K, Tizaoui C, Alkhatib M F. Effect of TiO₂ concentration on photocatalytic degradation of reactive orange 16 dye (Ro16)[J]. *Advances in Environmental Biology*, 2014, 8(3): 692-695.
- [26] Yan Yong (闫勇), Gao Xiaoqian (高孝钱), Wu Xiaojun (吴小俊), *et al.* Study on hydration of natural hard gypsum by sodium sulfate and sodium sulfate[J]. *Nonmetallic ore (非金属矿)*, 2011, 34(6): 39-41.
- [27] Liu Hai (刘海). Study on photocatalytic activity of TiO₂ sol and its application[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.