

文章编号: 0253-2409(2013)03-0323-05

Pd 修饰对 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 光催化甘油水溶液制氢性能的影响

徐 瑾¹, 王希涛², 樊灿灿², 乔 婧³

(1. 天津理工大学 管理学院, 天津 300384; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 3. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191)

摘要: 用等体积浸渍法制备了不同 Pd 负载量的 $\text{Pd}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 光催化材料, 采用 XRD、 H_2 -TPR、XPS、UV-vis DRS 和光催化反应评价等方法对光催化材料的表面结构、光吸收性能以及光催化甘油水溶液制氢反应性能进行了考察。研究结果表明, ZnS 与 CdS 在 SiO_2 表面形成了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 固溶体, 金属 Pd 负载未对固溶体 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 的结构造成影响; 金属 Pd 修饰明显地提高了原固溶体的光响应性能, 拓展了其吸光域, 增强了吸光效率。金属 Pd 修饰后, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 的光解甘油水溶液产氢速率显著提高, Pd 负载量为 0.5% 的 $\text{Pd}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 具有最佳的光催化甘油水溶液制氢性能, 其在紫外光照射下的氢气生成速率为 $831 \mu\text{mol}/\text{h}$, 较未负载时提高了近四倍; 模拟太阳光下为 $153 \mu\text{mol}/\text{h}$, 较未负载时提高了近两倍。

关键词: Pd 修饰; $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 固溶体; 光催化; 甘油水溶液; 制氢

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effect of Pd-modification on photocatalytic H_2 evolution over $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ from glycerol solution

XU Jin¹, WANG Xi-tao², FAN Can-can², QIAO Jing³

(1. Institute of Management, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;
2. College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
3. Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China)

Abstract: A series of $\text{Pd}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ photocatalysts were prepared by incipient wet impregnation. The catalysts were characterized by XRD, H_2 -TPR, XPS, and UV-vis DRS and used in the photocatalytic evolution of H_2 from glycerol and water mixture; the effects of Pd loading on the surface structure, photo absorption and H_2 evolution rate were investigated. The results showed that the chemical interaction between ZnS and CdS results in the formation of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ solid solution on the surface of SiO_2 ; after the modification with Pd, the light absorption region of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ is expanded and the photo absorption efficiency is enhanced obviously. The loading of Pd exhibits significant influence on the rate of photocatalytic H_2 evolution; over 0.5% $\text{Pd}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ with a Pd loading of 0.5%, the maximum hydrogen production rates under UV light irradiation and under solar-simulated light irradiation reach $831 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ and $153 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, respectively, which are almost 4 times and 2 times higher than those obtained over unmodified $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ under UV and solar-simulated light irradiation, respectively. The superior photocatalytic performance of $\text{Pd}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ can be partly related with the improvement of photo absorption, the enhancement in chemisorption and activation of H_2O and the increase in separation efficiency of photo induced electron-hole arising from the Pd modification.

Key words: Pd-modified; $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ solid solution; photocatalysis; glycerol solution; H_2 production

利用太阳能光催化分解水制氢是太阳能转化与储存的有效途径之一^[1-6], 研制高效稳定的可见光催化剂对提高太阳能的转化效率有重要意义。在众多光催化剂中, CdS 属窄带半导体材料, 由于能级接近太阳光谱, 其在光催化领域的应用引起人们的广泛关注。但是, 纯 CdS 半导体材料光生载流子易复合, 其光催化效率较低。通过与宽禁带半导体材料复合或贵金属沉积对纯 CdS 进行改性, 可明显改善其光催化性能。研究表明^[7,8], CdS 与 ZnS 复合可以形成固溶体, 能有效提高电荷分离效率, 从而使复

合催化剂表现出比单一硫化物催化剂更为优异的性能。而在 CdS-ZnS 复合半导体表面沉积贵金属粒子不仅可起到光敏剂的作用, 增加半导体对光的吸收, 还可起到传输电子和空穴的作用, 阻止电子-空穴对的复合; 同时也可作为氢离子还原反应的活性位, 进而提高复合半导体的光催化制氢活性^[9,10]。

因此, 本实验采用等体积浸渍法制备了负载型 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 固溶体, 考察了贵金属 Pd 修饰对 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 复合半导体材料光催化甘油水溶液制氢性能的影响。

收稿日期: 2012-08-06; 修回日期: 2012-10-27。

基金项目: 国家自然科学基金(20806059, 21276190)。

联系作者: 王希涛, E-mail: wangxt@tju.edu.cn; Tel: 022-27402972。

1 实验部分

1.1 复合半导体材料的制备

用等体积浸渍法制备硫化物总负载量为 20% 的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 光催化材料。首先称取一定量的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (其中, Cd 与 Zn 的物质的量之比为 4:1), 室温下配制成混合液等体积浸渍 SiO_2 , 充分震荡混合, 室温下老化 10 h, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下密闭反应 4 h 后于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下敞口干燥 12 h。然后用适量 Na_2S 溶液等体积浸渍上述干燥后的样品, 再经老化反应过程后用去离子水洗去离子态的 S^{2-} (用 AgNO_3 溶液检测), 所得样品于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 后, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h, 即可制得 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 复合半导体材料。

配制一定浓度的 PdCl_2 水溶液, 等体积浸渍上述制得的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$, 室温下静置老化 2 h, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 后 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h。将煅烧后的样品于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 5% (体积比) 的 H_2/N_2 气氛下还原, 即可制备不同 Pd 负载量的复合半导体材料。

1.2 复合半导体材料的表征

样品的晶相结构在日本理学 D/max2500VB+/PC 型 X 射线衍射仪上进行。实验条件为, $\text{CuK}\alpha$ 射线、管电压 40 kV、管电流 200 mA、 $10^\circ \sim 80^\circ$ 扫描, 并根据 Scherrer 公式计算晶粒平均粒径。XPS 测试在 PHI-1600 ESCA SYSTEM 型 X 射线光电子能谱仪上进行, $\text{Mg K}\alpha$ ($E_B = 1\ 653.6\ \text{eV}$) 为辐射源, 真空度为 $5.0 \times 10^{-6}\ \text{Pa}$, 以污染碳 ($\text{C } 1s$, $E_B = 284.6\ \text{eV}$)

作为能量校正标准。程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 实验在固定床式石英反应器中进行。以含 5% H_2/N_2 混合气为还原气, 催化剂用量 100 mg, 气体流量 $40\ \text{mL}/\text{min}$, 温度从室温升高到 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 由色谱 TCD 检测耗氢信号。催化剂的光响应性能由美国 PE 公司的 Lambda 35 紫外-可见分光光度计测定, 在 $250 \sim 800\ \text{nm}$ 波长对催化剂以吸收方式进行测试, 扫描狭缝为 $2.0\ \text{nm}$, 以 BaSO_4 为标准白板调零, $240\ \text{nm}/\text{min}$ 的速率扫描。

1.3 光催化反应性能测试

采用自制石英环隙光反应器评价催化剂光催化反应性能^[11]。将 0.3 g 催化剂与 5 mL 石英沙混合均匀后置于石英套管的夹层中 (厚度约为 2 mm), 然后加入 5% 的甘油水溶液 10 mL。辐射光源 ($125\ \text{W}$ 高压汞灯或 $500\ \text{W}$ 氙灯) 置于石英套管中央, 反应器外设有铝制光反射套。床层温度由控温仪和空冷 (或水冷) 装置控制。反应器床层通入流量为 $20\ \text{mL}/\text{min}$ 的氩气带出反应生成的氢气进入色谱在线检测 (Agilent 4890 色谱, TCD 检测器)。

2 结果与讨论

2.1 复合半导体材料的结构分析

图 1 为不同 Pd 负载量的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 复合半导体材料的 HRTEM 照片。由图 1 可知, SiO_2 表面负载的硫化物半导体颗粒粒径在 $20\ \text{nm}$ 左右, 而 Pd 颗粒的粒径小于 $5\ \text{nm}$, 说明 Pd 金属在表面分散性较好。

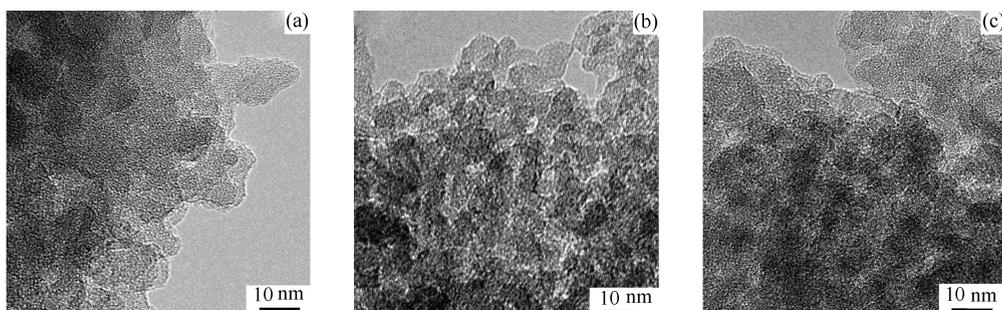


图 1 Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 复合半导体的 HRTEM 照片

Figure 1 HRTEM images of Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ coupled-semiconductors

(a): 0.2% Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$; (b): 0.5% Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$; (c): 1.0% Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$

图 2 为 Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 复合半导体的 XRD 谱图。由图 2 可知, 所有催化剂的衍射峰均较弱, 这与各活性组分在 SiO_2 表面分散较好、颗粒粒径较小有关。由曲线 a 与 ZnS 的标准衍射卡片 (JCPDS no. 10-0454) 比较可知, ZnS/ SiO_2 中的 ZnS 为闪锌矿结构; 曲线 b 为 CdS/ SiO_2 的衍射曲线, 其在 26.5° 、 43.7° 、 51.7° 处的衍射峰可分别归属于

CdS 立方晶体的 (111)、(220) 和 (311) 晶面 (JCPDS No. 10-0454)。从曲线 c 可以看出, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 出现了六个明显的特征峰, 分别对应于 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 固溶体的纤锌矿六方相的 (100)、(002)、(101)、(110)、(103)、(112) 晶面, 说明 SiO_2 载体上的两种硫化物形成了固溶体而不是简单的混合。负载金属 Pd 后, 各催化剂的 XRD 谱图未发生明显变

化,表明金属的沉积并未对固溶体的结构造成影响。

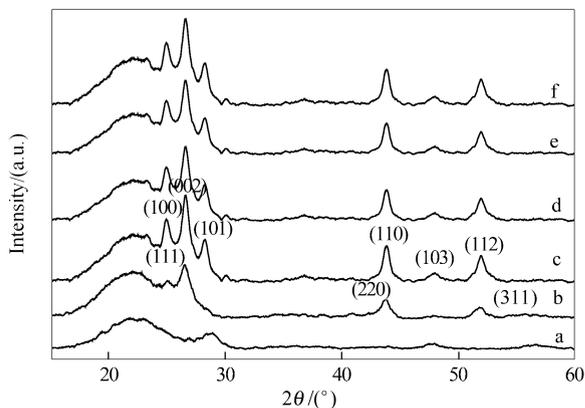


图2 Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 复合半导体的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ coupled-semiconductors

- a: ZnS/ SiO_2 ; b: CdS/ SiO_2 ; c: $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$;
 d: 0.2% Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$;
 e: 0.5% Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$;
 f: 1.0% Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$

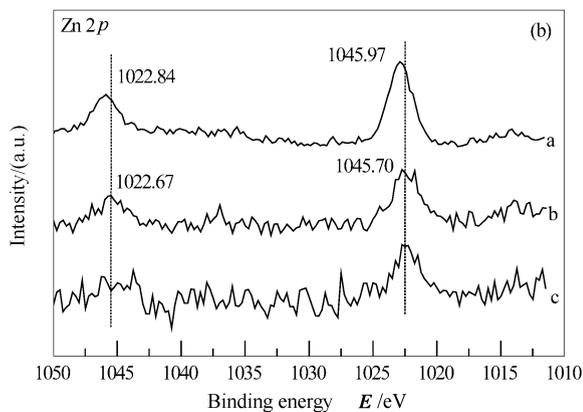
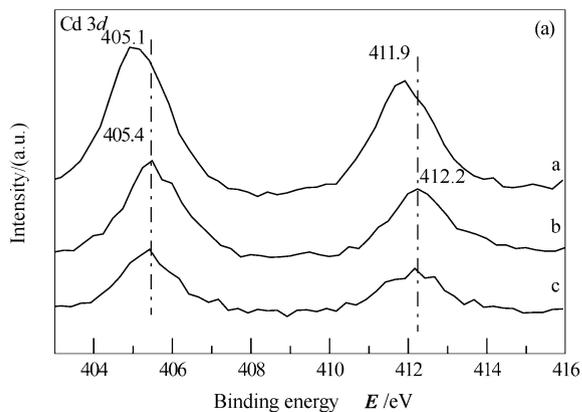


图3 Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 复合半导体的 XPS 谱图

Figure 3 XPS spectra of Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$

- (a): a: CdS/ SiO_2 ; b: $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$; c: 1.0% Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$;
 (b): a: ZnS/ SiO_2 ; b: $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$; c: 1.0% Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$

图4为不同金属Pd负载量的Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 半导体材料的 H_2 -TPR谱图。由图4可知, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 半导体材料仅在 470°C 出现一个还原峰,它与CdS/ SiO_2 和ZnS/ SiO_2 的还原峰位置均不相同,处于两者的还原峰之间,可确定此峰对应于 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 的还原。负载Pd金属后, H_2 -TPR谱图在 195.3°C 出现PdO的还原峰,并且随着金属负载量的增加,PdO的还原峰面积逐渐增加。对比金属负载前后的 H_2 -TPR谱图还可以看出,负载Pd后的固溶体其还原峰所对应的温度为 450.2°C ,相比于未负载时,还原温度降低了 20°C 左右,这说明金属加入能够促进氢的活化过程。

为了更进一步了解复合半导体材料的表面结构和性质,测定了Zn 2p、Cd 3d和S 2p的结合能。其中,S 2p的结合能为 161.5 eV ,与文献中的Zn-S和Cd-S值一致^[12]。图3为Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 复合半导体的XPS谱图。由图3(a)可知,CdS/ SiO_2 的Cd 3d_{5/2}的结合能为 405.1 eV ,Cd 3d_{3/2}的结合能为 411.9 eV ,该数值与文献中CdS中的Cd²⁺的结合能一致^[13]。Zn加入后,Cd 3d_{5/2}和3d_{3/2}的结合能逐渐向数值大的方向移动。图3(b)中ZnS/ SiO_2 的Zn 2p_{3/2}和2p_{1/2}的结合能分别为 1022.84 、 1045.97 eV ,该值与文献一致^[12,13]。Cd加入后,Zn 2p_{3/2}和2p_{1/2}的结合能逐渐向数值小的方向移动。结合能的变化表明,复合半导体 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 中的部分Cd原子被Zn原子代替,进一步证明ZnS与CdS间形成了固溶体。在固溶体表面沉积金属Pd后,XPS的谱峰峰强减弱,但峰位置未发生变化,说明贵金属未能与硫化物发生较强的化学作用形成PdS物种,也未破坏固溶体结构。

2.2 复合半导体材料的光响应性能

图5为不同Pd金属负载量的Pd/ $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 催化剂的UV-vis DRS谱图。由图5可知,未负载Pd的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 催化剂的吸收峰在 500 nm 附近。贵金属Pd修饰后,复合硫化物半导体材料的吸收肩峰发生了明显的红移,并且随着金属Pd负载量的增加,光催化材料的吸光强度也在不断地增加,表明金属Pd的引入,能有效地提高 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 复合半导体的光响应性能和对光能的利用率。Pd修饰后的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SiO}_2$ 吸光性能的变化可能与肖特基结有关^[14]。复合硫化物半导体

在光激发下,其导带上电子将流向功函数较高的金属 Pd 上,而空穴则留在复合硫化物半导体的价带中,从而在禁带间形成了杂质能级,使其表观禁带宽度减小,有利于拓展光吸收域。光生载流子的定向迁移有利于阻止电子-空穴对的复合,增加光催化材料的吸光效率。

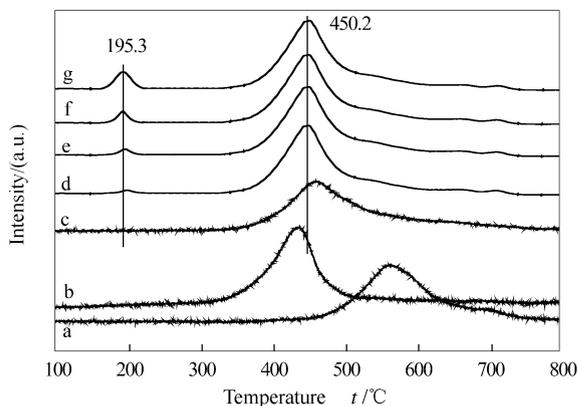


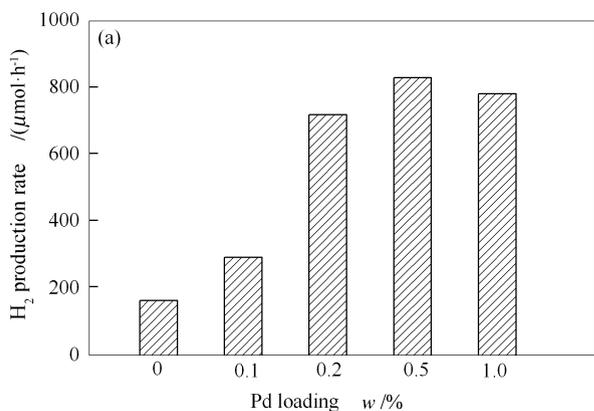
图4 不同金属负载量的 Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂ 复合半导体的 H₂-TPR 谱图

Figure 4 H₂-TPR profiles of Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂ series with varying amount of Pd

- a: ZnS/SiO₂; b: CdS/SiO₂; c: Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂;
d: 0.2% Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂;
e: 0.3% Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂;
f: 0.5% Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂;
g: 1.0% Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂

2.3 复合半导体材料的反应性能评价

采用 5% (体积比) 甘油水溶液制氢考察 Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂ 的光催化反应性能。在无催化剂



或光辐射条件下,未能检测到氢气的生成。各催化剂在紫外光和模拟太阳光辐射下检测到了氢的生成,其典型反应结果见图 6。由图 6 可知,所有负载 Pd 的催化剂在紫外光或模拟太阳光辐照下的光催化性能均高于未负载的 Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂,在紫外光辐射下其产氢速率可提高 4 或 5 倍,而模拟太阳光照射下的产氢速率可提高 1 或 2 倍,表明 Pd 负载对产氢速率有明显的促进作用。随着金属 Pd 负载量的增加,产氢速率先增加后下降,0.5% Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂ 复合半导体材料在紫外光和模拟太阳光辐射下,均具有最大的产氢速率,其在紫外光照射下的氢气生成速率为 831 μmol/h,在模拟太阳光下为 153 μmol/h。

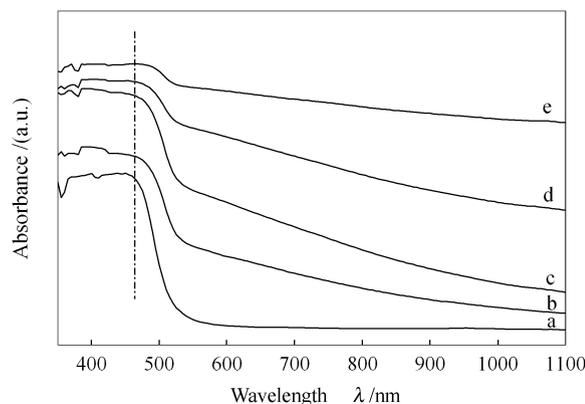


图5 不同 Pd 金属负载量的 Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂ 半导体的 UV-vis DRS 谱图

Figure 5 UV-vis DRS spectra of Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂ with varying amount of Pd

- a: 0%; b: 0.1%; c: 0.2%; d: 0.5%; e: 1.0%

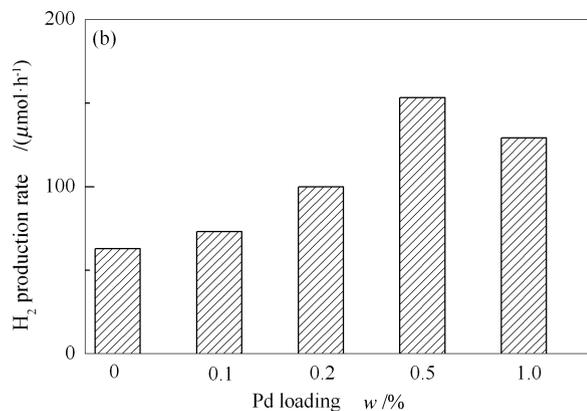


图6 紫外灯及模拟太阳光下 Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂ 复合半导体的产氢速率

Figure 6 Rates of the photocatalytic H₂ evolution from glycerol solution(5%) under (a) UV light and (b) solar-simulated light irradiation at 333 K over Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂

当金属 Pd 的负载量高于 0.5% 后,其光催化性能略有下降。这可能是因为金属负载量过高会覆盖

部分固溶体的表面,导致有效活性位减少,光吸收性能降低;此外,负载量增加也会造成表面金属颗粒聚

集,活性位数量降低,光生载流子的分离效果变差,从而降低了产氢速率。

3 结论

金属 Pd 负载未对负载型固溶体 Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂ 的结构造成影响,金属只是很好地分散在固溶体的表面而没有与之发生强相互作用。金属的引入极大程度地提高了原固溶体的光响应性能,拓展了其吸光域,增加了其吸光效率。

Pd 金属修饰后, Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂ Pd 复合半导体材料的产氢速率均获得了提高。金属负载量为

0.5% 的 Pd/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/SiO₂ 具有最佳的光催化甘油水溶液制氢性能,其在紫外光照射下的氢气生成速率为 831 μmol/h,较未负载时提高了近四倍;模拟太阳光下氢气速率为 153 μmol/h,较未负载时提高了近两倍。

金属修饰的半导体材料光催化活性的提高主要原因为:拓宽了催化剂的光响应性能,极大地提高了光照的利用率;改善了光催化材料对水分子的化学吸附与活化能力;金属的 Schottky 能垒效应,提高了光生电子和空穴的分离效率。

参考文献

- [1] SHEN S, ZHAO L, GUO L. Zn_mIn₂S_{3+m} (m=1-5, integer): A new series of visible-light-driven photocatalysts for splitting water to hydrogen [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**(19): 10148-10154.
- [2] YU JG, SHI L. One-pot hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of trifluoroacetic acid modified TiO₂ hollow microspheres [J]. *J Mol Catal A*, 2010, **326**(1/2): 8-14.
- [3] SHEN S, GUO L, CHEN X, REN F, MAO S S. Effect of Ag₂S on solar-driven photocatalytic hydrogen evolution of nanostructured CdS [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**(13): 7110-7115.
- [4] MAEDA K, DOMEN K. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light [J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(22): 7851-7861.
- [5] KUDO A. Recent progress in the development of visible light driven powdered photocatalysts for water splitting [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**(14): 2673-2678.
- [6] KOCA A, SAHIN M. Photocatalytic hydrogen production by direct sun light from sulfide/sulfite solution [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2002, **27**(4): 363-367.
- [7] XU X, LU R, ZHAO X, XU S, LEI X, EVANS D G. Fabrication and photocatalytic performance of a Zn_xCd_{1-x}S solid solution prepared by sulfuration of a single layered double hydroxide precursor [J]. *Appl Catal B*, 2011, **102**(1/2): 147-156.
- [8] VILLORIA J A, NAVARRO YERGA R M, AL-ZAHRANI S M, FIERRO J L G. Photocatalytic hydrogen production on Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions under visible light: Influence of thermal treatment [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, **49**(15): 6854-6861.
- [9] 彭绍琴, 黄亚辉, 安然, 李越湘. 复合光催化剂 CdS-Pt/TiO₂ 低温制备及可见光制氢性能 [J]. *功能材料*, 2011, **9**(42): 1669-1672. (PENG Shao-qing, HUANG Ya-hui, AN Yan, LI Yue-xiang. Preparation of CdS-Pt/TiO₂ composite photocatalyst by low temperature method and its performance for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation [J]. *Journal of Functional Materials*, 2011, **9**(42): 1669-1672.)
- [10] 周鹏, 赵成坚, 董文平, 吕功焯. 高分子修饰 Pt/ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂表面官能团调变与光催化制氢活性关系的研究 [J]. *分子催化*, 2012, **26**(3): 265-274. (ZHOU Peng, ZHAO Chen-jian, DONG Wen-ping, LV Gong-xuan. Studies on photocatalytic hydrogen production relating to the surface functional groups modulation of polymer-modified Pt/ZnS-CdS/SiO₂ [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2012, **26**(3): 265-274.)
- [11] SANG H X, WANG X T, FAN C C, WANG F. Enhanced photocatalytic H₂ production from glycerol solution over ZnO/ZnS core/shell nanorods prepared by a low temperature route [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, **37**(2): 1348-1355.
- [12] CELEBI S, ERDAMAR A J. Synthesis and characterization of poly(acrylic acid) stabilized cadmium sulfide quantum dots [J]. *J Phys Chem B*, 2007, **111**(44): 12668-12675.
- [13] DESHPANDE A, SHAH P, GHOLAP R S. Interfacial and physico-chemical properties of polymer-supported CdS center dot ZnS nanocomposites and their role in the visible-light mediated photocatalytic splitting of water [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, **333**(1): 263-268.
- [14] 李静玲, 陈文哲, 吴波, 黄世震, 林伟, 李世平, 曹小霞, 翁晴, 王敏. 银掺杂 TiO₂ 纳米管制备与性能研究 [J]. *功能材料*, 2012, **8**(43): 953-957. (LI Jing-ling, CHEN Wen-zhe, WU Bo, HUANG Shi-zhen, LIN Wei, LI Shi-ping, CAO Xiao-xia, WENG Qing, WANG Min. Synthesis and characterization of Ag-doped TiO₂ nanotubes [J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, **8**(43): 953-957.)