

Q[6]/CdS-Ag₂S 复合光催化剂的合成及光催化性质

彭章美, 赵安婷, 付茂芬

(贵州大学 化学与化工学院, 贵阳 550025)

摘要: CdS 因具有独特的光电化学性能而被广泛用于光催化研究, CdS 与窄带隙半导体和有机物复合是重要的光催化研究方向。研究采用化学沉淀法制备了六元瓜环(Q[6])复合和 Ag₂S 掺杂的硫化镉光催化剂(Q[6]/CdS-Ag₂S), 通过不同手段对复合催化剂进行表征。实验以可见光为光源, 罗丹明 B 为模拟污染物, 考察了六元瓜环对 CdS-Ag₂S 光催化性能的影响。结果表明: 经 Q[6]复合后的 Q[6]/CdS-Ag₂S 形貌为菜花状, 颗粒粒径变小。复合催化剂 Q[6]/CdS-Ag₂S 的催化性能明显优于 CdS-Ag₂S, 光催化反应 110 min, 15 mg 复合催化剂对 100 mL 6 mg/L 罗丹明 B 溶液的催化降解效率达到 92.4%。

关键词: 六元瓜环; 复合催化剂; 光催化; 染料

中图分类号: O614 文献标识码: A

Synthesis and Photocatalytic Properties of Cucurbit[6]uril/CdS-Ag₂S Composite Photocatalyst

PENG Zhangmei, ZHAO Anting, FU Maofen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: CdS is widely used in photocatalytic research due to its unique photoelectrochemical properties. CdS recombination with narrow bandgap semiconductors and organic compounds plays an important role in photocatalyst exploration. In this study, a cucurbit[6]uril (Q[6]) composite and Ag₂S-doped cadmium sulfide photocatalyst (Q[6]/CdS-Ag₂S) were prepared by chemical precipitation method and their composite was characterized by different methods. The experiment is designed to use visible light as the light source and Rhodamine B as the simulated pollutant. Meanwhile, the effects of Q[6] on the photocatalytic performance of CdSAg₂S were investigated. The results showed that the morphology of Q[6]/CdS-Ag₂S composite after cucurbit[6]uril recombination was similar to cauliflower, while the particle size become smaller. Catalytic performance of the composite catalyst Q[6]/CdS-Ag₂S was significantly higher than that of CdS-Ag₂S, the photocatalytic reaction lasts 110 min, showing the catalytic degradation efficiency of 92.4% using 15 mg composite catalyst on 100 mL, 6 mg/L Rhodamine B solution.

Key words: cucurbit[6] uril; composite catalyst; photocatalysis; dye

半导体纳米材料因其特殊的光电性能和潜在的 应用价值而备受关注^[1]。其中, 硫化镉作为能被可见

收稿日期: 2019-07-02; 收到修改稿日期: 2019-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(21871064); 国家级大学生创新训练计划(201610657011); 贵州大学 SRT 基金[(2017)155] National Natural Science Foundation of China (21871064); National College Students' Innovative Training Program of China (201610657011); Student Research Training (SRT) Foundation of Guizhou University [(2017)155]

作者简介: 彭章美(1993-), 女, 硕士研究生. E-mail: 2361325557@qq.com

PENG Zhangmei(1993-), female, Master candidate. E-mail: 2361325557@qq.com

通讯作者: 赵安婷, 副教授. E-mail: atzhao@sina.com

ZHAO Anting, associate professor. E-mail: atzhao@sina.com

光激发的 II B-VI 族半导体材料, 具有良好的光学性质^[2]和光电转换性能^[3], 在太阳能电池^[4]、光分解水制氢^[5-7]、光电探测器^[8]和光催化^[9-12]等领域有着广泛应用。但在光照下, 硫化镉的光生电子-空穴对易复合, 会影响其光催化效率。因此, 采用有效的方法抑制光催化过程中光生电子-空穴对的复合, 是提高催化剂光催化性能亟待解决的问题。复合材料的设计和结构的调控是实现电荷分离的有效手段。目前, 主要的改性手段有负载贵金属助催化剂^[13]、金属离子掺杂^[14]、窄带隙物质表面改性^[15]及有机物复合^[16]等。通过改性可增加硫化镉对可见光的吸收, 促进载流子的分离和迁移, 增大表面积和增加活性位点, 进而增强其催化活性^[17]。Liu 等^[18]通过超声辅助多元醇和水热法成功合成 Ag/CdS 异质结材料, 该复合材料比硫化镉具有更高的光催化降解效率和更好的稳定性。Xu 等^[19]通过超声波辅助离子交换合成 CdS/Ag₂S 异质结, 与纯硫化镉薄膜相比, CdS/Ag₂S 具有更强的可见光吸收和光电流响应。Qin 等^[20]采用水浴沉积法制备了一种新型可见光驱动的 CdS/Cucurbit[n]urils 复合材料(瓜环用 CB(*n*)或 Q[*n*]表示, *n*=5~14), 当 Q[5]复合量为 55%、CdS/Q[5]复合材料用量为 0.1000 g、亚甲基蓝(Methylene Blue, 用 MB 表示)初始浓度为 10 mg/L 时, 可见光条件下亚甲基蓝的降解率达到 99.3%, 表明该复合材料具有高效的可见光驱动光催化活性。研究表明, 窄带隙 Ag₂S(1.1 eV)或瓜环对 CdS 粒径、形貌、性质和光催化有良好的调控作用^[21-22]。将瓜环和硫化镉-硫化银进行复合, 研究它促进电子-空穴对分离和提高催化性能的作用具有重要意义。

有机大环分子瓜环引入到无机材料化学中的研究是新兴的研究领域, 借助自身结构特征可对材料载流子的迁移和分离、颗粒分散和稳定性等进行调节, 进而影响材料的性能^[23-24]。因此, 利用 CdS 对可见光较敏感的特性, 以硫代乙酰胺为硫源, 引入六元瓜环, 用化学沉淀法制备复合催化剂 Q[6]/CdS-Ag₂S 并进行表征, 罗丹明 B 为模拟降解污染物, 考察六元瓜环的引入对 Q[6]/CdS-Ag₂S 可见光催化性能的影响, 并进行催化循环实验和机理分析。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

分析纯氯化镉(CdCl₂·2.5H₂O)、硫代乙酰胺(C₂H₅NS)、硝酸银和罗丹明 B 均购于天津市科密欧

化学试剂有限公司; 分析纯无水乙醇购于川东化工有限公司; 水为二次蒸馏水; 六元瓜环(分子式为(C₆H₆N₄O₂)₆, 分子量为 996.84)由贵州省大环化学及超分子化学重点实验室提供。

S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi 公司); X 射线衍射(XRD, D8 Advance, 铜靶电压 40 kV, 电流 40 mA, 步长 0.02°, 测试速度 0.1 s/step, 波长 0.15418 nm, 德国布鲁克); Tecnai G20 高分辨透射电子显微镜(TEM, 美国 FEI 公司); UV-2000 型紫外-可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司); Cary Eclipse 型荧光分光光度计(美国瓦里安公司), Lab RAM HR800 型显微共焦拉曼光谱(法国, Horiba Jobin Yvon)。

1.2 实验过程

1.2.1 样品合成

称取 0.9134 g 氯化镉和 0.1496 g 六元瓜环加入到 50 mL 二次蒸馏水中分散和溶解, 然后转移至三颈烧瓶中, 再将烧瓶置于水浴锅内, 磁力搅拌升温至 80 °C 后, 匀速滴加 50 mL、0.16 mol/L 硫代乙酰胺溶液, 反应 4 h 得到硫化镉悬浊液。将其离心分离洗涤干净后制成悬浊液, 再滴加 0.01 mol/L AgNO₃ 溶液(AgNO₃ 用量是氯化镉摩尔量的 20%)并反应 0.5 h, 离心分离得到的沉淀物用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2~3 次后, 在 60 °C 下真空干燥即可得到复合催化剂 Q[6]/CdS-Ag₂S。

CdS、Ag₂S 和 CdS-Ag₂S 的制备方法同上。

1.2.2 光催化实验

称量一定质量的催化剂超声分散于 100 mL, 6 mg/L 罗丹明 B 溶液后, 先对其进行暗反应 0.5 h 达到吸附平衡, 之后在 300 W 卤钨灯下进行光催化实验, 光源经滤光片滤光后只允许波长大于 420 nm 可见光通过, 光源与反应液面距离 25 cm, 反应溶液温度通过调节冷凝水控制在(30±2) °C, 催化反应取样间隔时间为 20 min, 反应过程中所取溶液离心分离后, 用紫外-可见分光光度计在罗丹明 B 溶液的最大吸收波长 554 nm 处测量其吸光度, 根据公式 $D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$ 计算罗丹明 B 的降解率(*D*, %), 其中: *A*₀ 为罗丹明 B 的起始吸光度; *A* 为反应任意时间后罗丹明 B 的吸光度。

1.2.3 催化机理测试

为考察催化反应的机理, 按上述催化实验条件, 在反应中另将 0.1 mol/L 不同体积(1、2 和 3 mL)的乙二胺四乙酸(EDTA)、甲醇和异丙醇抑制剂分别加入到 15 mg Q[6]/CdS-Ag₂S 催化降解罗丹明 B 的溶液中, 考察 EDTA、甲醇和异丙醇对催化过程的影响。

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 TEM 分析

如图 1 所示, CdS(a)和 Q[6]/CdS-Ag₂S(c)的形貌均为菜花状, 说明 Q[6]的复合对硫化镉形貌的影响较小, 但复合对颗粒的分散作用明显, CdS 颗粒粒径为 3 μm , Q[6]/CdS-Ag₂S 的粒径减小为 200 nm, 这可能是因为静电作用下, Q[6]附着在 CdS-Ag₂S 颗粒之间及表面, 阻止了 CdS-Ag₂S 颗粒的进一步聚集使得颗粒粒径减小, 比表面积增大^[25]。EDS 结果如图 1(b)中的插图所示, 复合物中除了 Cd、Ag 和 S 元素, 还存在 C 和 N 元素, 说明该复合催化剂中存在六元瓜环。CdS-Ag₂S 异质结的 HRTEM 表征如图 1(d)所示, 异质结晶格的分布是连续且密切联系在一起, 通过晶格间距确定晶面指数并与标准卡片对比发现, 晶格间距 0.204 nm 与 CdS(110)晶面 d 值对应, 0.177 nm 与 Ag₂S(221)晶面相 d 值对应。

2.2 XRD 分析

由图 2 可知, Q[6]/CdS-Ag₂S 在 $2\theta=24.81^\circ$ 、 26.51° 、 28.18° 、 36.62° 、 43.68° 、 47.84° 和 51.82° 处出现了 7 个衍射峰, 分别与六方纤锌矿结构 CdS(JCPDS 41-1049)的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(112)晶面对应。此外, 在 $2\theta=31.52^\circ$ 、 33.61° 、 36.55° 处出现了单斜晶相 Ag₂S(JCPDS 14-0072)的 3 个特征衍射峰, 分别对应(112)、(120)和(112)晶面, 衍射峰强度较弱, 这与 Ag₂S 的量较少有关。由此可见 Q[6]/CdS-Ag₂S 由六方 CdS 和单斜 Ag₂S 晶相组成。通过计算得知, Q[6]/CdS-Ag₂S 的平

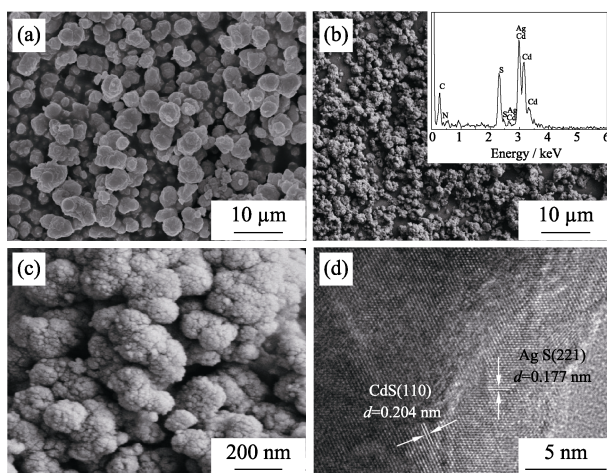


图 1 CdS(a), Q[6]/CdS-Ag₂S(b, c)的 SEM 照片(插图为 EDS 图谱)及 CdS-Ag₂S(d)的 HRTEM 照片

Fig. 1 SEM images of CdS (a), Q[6]/CdS-Ag₂S (b, c) with inset in (b) showing the corresponding EDS mapping and HRTEM image of CdS-Ag₂S (d)

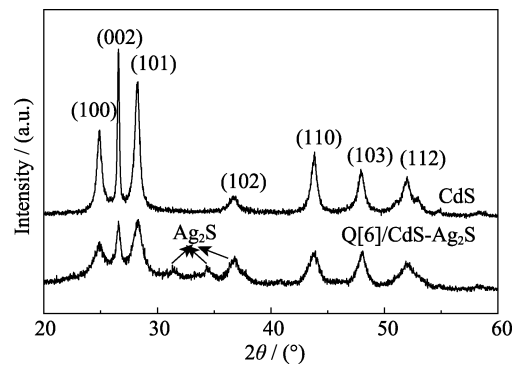


图 2 CdS 和 Q6/CdS-Ag₂S 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of CdS and Q[6]/CdS-Ag₂S

均晶粒尺寸为 97 nm, 晶胞参数 a 为 0.41369 nm, c 为 0.64458 nm, 比标准的六方纤锌矿硫化镉小。衍射峰向大角度偏移, 可能是因为 Cd²⁺被 Ag⁺置换, 为平衡电荷产生镉离子空位而引起晶格畸变所致。

2.3 固体荧光

实现光生电子-空穴对的有效分离是提高催化剂光催化性能的有效途径。荧光发射光谱是电子-空穴对复合的反应, 发射强度低则表明光生电子-空穴对的复合速率慢, 电子和空穴的分离更有效^[26], 所以根据荧光强度可以得出电子-空穴对的分离情况。对 CdS、CdS-Ag₂S 和 Q[6]/CdS-Ag₂S 进行固体荧光性能的测试, 由图 3 可知, 以 325 nm 的激发波长进行激发, 三种物质均在 375 nm 处出现了荧光发射峰, 与 CdS 相比, CdS-Ag₂S 的荧光增强, 说明电子和空穴复合不利于光催化反应的进行, 而加入六元瓜环后, Q[6]/CdS-Ag₂S 出现了荧光猝灭, 荧光强度减弱, 说明电子-空穴对得到有效分离。

2.4 拉曼光谱

以 532 nm 的激发波长照射 CdS-Ag₂S 和 Q[6]/CdS-Ag₂S 所获得的拉曼光谱如图 4 所示。硫化镉一阶纵向光学声子模式(LO)对应的拉曼位移为 301 cm⁻¹, CdS-Ag₂S 和 Q[6]/CdS-Ag₂S 也在 300 cm⁻¹

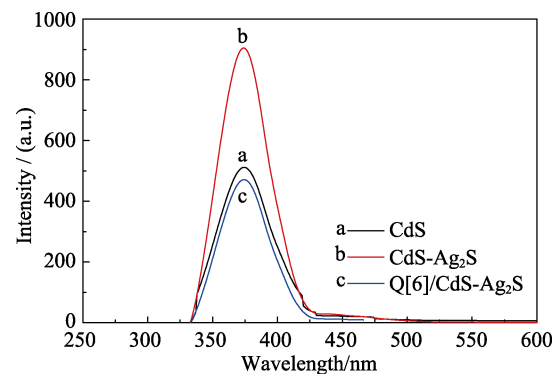


图 3 CdS、CdS-Ag₂S 和 Q[6]/CdS-Ag₂S 的固体荧光光谱图
Fig. 3 Solid fluorescence spectra of CdS, CdS-Ag₂S and Q[6]/CdS-Ag₂S

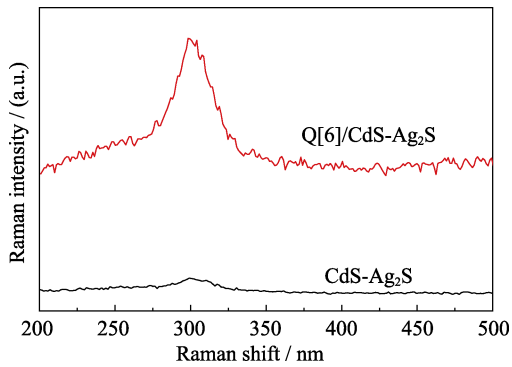


图 4 CdS-Ag₂S 和 Q[6]/CdS-Ag₂S 的拉曼光谱
Fig. 4 Raman spectra of CdS-Ag₂S and Q[6]/CdS-Ag₂S

处有吸收, 与 CdS-Ag₂S 相比, Q[6]/CdS-Ag₂S 的拉曼强度增强, 这可能是因为两种不同金属局部表面电磁场增强及 Q[6] 促进电荷分离和转移而使拉曼活性增强的表现。

2.5 催化性能分析

分别称取 5、10、15 和 20 mg 的 Q[6]/CdS-Ag₂S 光催化降解罗丹明 B, 如图 5(a) 所示, 光催化之前先进行暗反应 30 min 达到吸附平衡, 样品吸附约 15%。随后进行光催化实验, 从中可以看出, 复合催化剂用量的增加, 降解效率增加, 催化反应速率加快, 达到反应平衡的时间缩短。催化剂最佳用量为 15 mg, 光催化反应进行到 110 min 时达到了反应平

衡, 此时光催化降解罗丹明 B 效率为 92.4%, 这可能与复合物中 Q[6] 促进电子-空穴的分离和传输有关。如图 5(b) 所示, 催化剂用量固定为 15 mg, Q[6]/CdS-Ag₂S 的光催化降解效果最好。从紫外可见光谱图 5(c) 中看出, 随着催化反应的进行, 罗丹明 B 在其最大吸收波长 554 nm 处的特征吸收峰逐渐减弱且位置发生明显蓝移, 说明随着光催化反应的进行, 罗丹明 B 浓度在逐渐减小并被催化剂降解。

15 mg Q[6]/CdS-Ag₂S 光催化降解罗丹明 B 的循环实验结果如图 5(d) 所示, 光催化降解 200 min, 复合催化剂循环使用 3 次, 其催化效率仍保持在 90% 以上, 依次为 97.0%、93.3% 和 91.8%, 说明复合催化剂具有一定的稳定性。

引入六元瓜环后, Q[6]/CdS-Ag₂S 复合催化剂光催化降解罗丹明 B 的性能显著提升, 这可能与六元瓜环端口电负性羰基氧原子静电吸引 CdS-Ag₂S 产生的光生电子-空穴对中的空穴(h⁺), 促进了电子-空穴对的分离和增大了迁移距离, 使 Q[6]/CdS-Ag₂S 催化降解效率得到提高。

2.6 催化机理分析

EDTA、甲醇和异丙醇是空穴和羟基自由基的抑制剂, 它们对 Q[6]/CdS-Ag₂S 光催化降解罗丹明 B 的影响如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出, 与未加

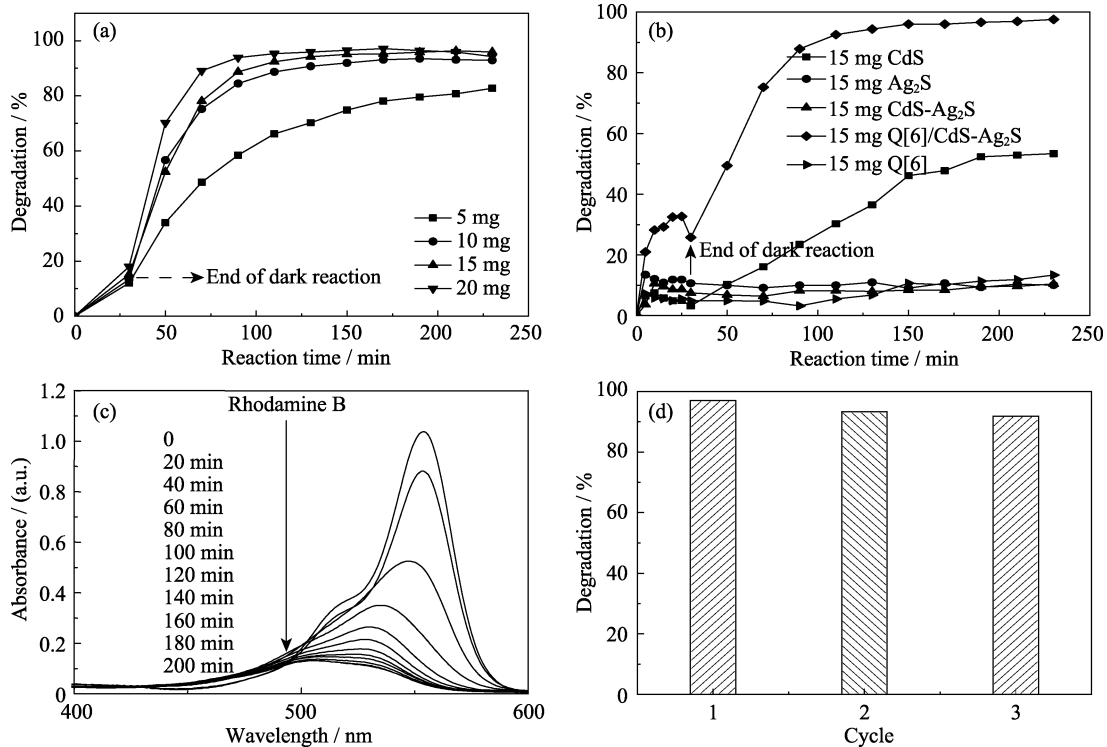


图 5 Q[6]/CdS-Ag₂S(a) 和 15 mg 不同催化剂(b) 的催化降解罗丹明 B 的曲线图;

Q[6]/CdS-Ag₂S 的紫外可见光谱图(c) 及循环实验图(d)

Fig. 5 Photocatalytic degradation of Rhodamine B by Q[6]/CdS-Ag₂S(a) and 15 mg different catalysts (b); UV-visible spectra varied with reaction time (c) and cyclic experiment (d) of Q[6]/CdS-Ag₂S

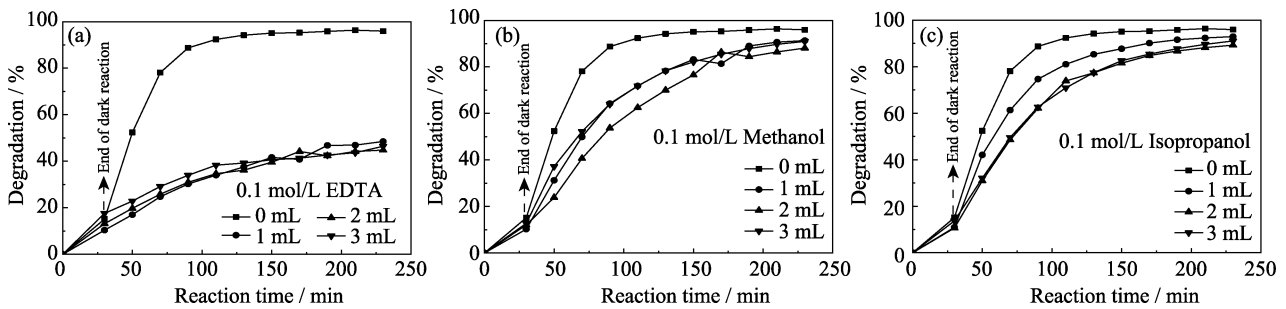


图 6 抑制剂 EDTA(a)、甲醇(b)和异丙醇(c)对 Q[6]/CdS-Ag₂S 降解罗丹明 B 的影响

Fig. 6 Effect of inhibitors EDTA (a), methanol (b) and isopropanol (c) on degradation Rhodamine B by Q[6]/CdS-Ag₂S

入抑制剂相比, EDTA 使 Q[6]/CdS-Ag₂S 光催化降解罗丹明 B 的降解效率降低至 47.5%~51.2%, 抑制作用明显, 说明 Q[6]/CdS-Ag₂S 光催化降解罗丹明 B 的过程中有空穴产生并参与反应。而从图 6(b,c)中可以看出, 甲醇和异丙醇对羟基自由基的抑制作用相对较弱。

结合上述表征和光催化实验, Q[6]/CdS-Ag₂S 的光催化机理推测如图 7 所示, CdS 和 Ag₂S 由于能级位置存在差异^[27], 光照时在内置电场作用下, CdS 导带上的电子很容易跃迁到 Ag₂S 的导带上, 光生电子与吸附在 CdS-Ag₂S 上的 O₂ 反应生成超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)^[28], 超氧自由基与溶液中 H⁺ 结合生成 H₂O₂, 然后 H₂O₂ 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 反应生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)^[29-30], 使罗丹明 B 发生降解。而 CdS 价带上产生的空穴转移到 Ag₂S 的价带上, 转移的空穴通过静电作用被六元瓜环端口的羰基所吸引, 加快空穴的转移, 使得 CdS 半导体上的电子-空穴对得到有效的分离, Ag₂S 价带上空穴与催化剂表面的水形成 $\cdot\text{OH}$ 羟基自由基, 使罗丹明 B 发生降解。由此说明六元瓜环在 CdS-Ag₂S 异质结中起到了传输光生载流子的作用, 从而使 Q[6]/CdS-Ag₂S 光催化活性得到提升。

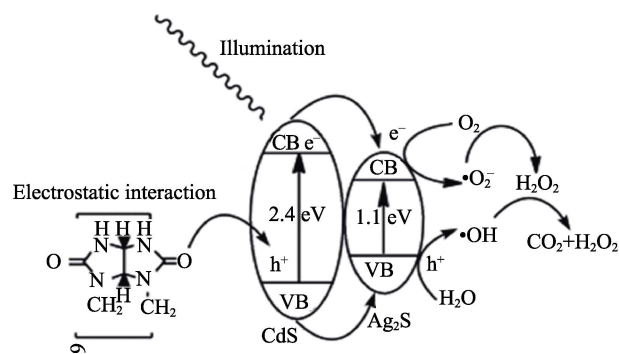


图 7 Q[6]/CdS-Ag₂S 光催化降解罗丹明 B 的机理示意图

Fig. 7 Mechanism diagram of photocatalysis of degradation of Rhodamine B by Q[6]/CdS-Ag₂S

3 结论

化学沉淀法合成的 Q[6]/CdS-Ag₂S 为六方 CdS 和单斜 Ag₂S 晶相, 复合后晶粒粒径变小, 尺寸约为 97 nm, 形貌为菜花状。Q[6]/CdS-Ag₂S 的最佳用量为 15 mg, 光催化反应 110 min, 罗丹明 B 的降解率达到 92.4%。采用六元瓜环进行复合, 有效促进了电子-空穴对的分离, 使 Q[6]/CdS-Ag₂S 光催化降解罗丹明 B 的性能优于 CdS-Ag₂S, 具有较好的光催化稳定性, 催化作用机理为自由基原理。

参考文献:

- [1] BRAHMA S, SHIVASHANKAR S A. Yellow-red luminescence in ZnO nanoparticles synthesized from zinc acetylacetonate phenanthroline. *Materials Letters*, 2016, **164**: 235-238.
- [2] LIU B W, ZENG H Y, ZHANG M J, *et al.* Syntheses, structures, and nonlinear-optical properties of metal sulfides Ba₂Ga₈MS₁₆(M=Si, Ge). *Inorganic Chemistry*, 2015, **54**(3): 976-981.
- [3] HAN J H, KWAK M, KIM Y, *et al.* Recent advances in the solution-based preparation of two-dimensional layered transition metal chalcogenide nanostructures. *Chemical Reviews*, 2018, **118**(13): 6151-6188.
- [4] TANG J Y, HUO Z Y, BRITTMAN S, *et al.* Solution-processed core-shell nanowires for efficient photovoltaic cells. *Nature Nanotechnology*, 2011, **6**(9): 568-572.
- [5] HAN H, KIM K M, CHOI H, *et al.* Parallelized reaction pathway and stronger internal band bending by partial oxidation of metal sulfide-graphene composites: important factors of synergistic oxygen evolution reaction enhancement. *ACS Catalysis*, 2018, **8**(5): 4091-4102.
- [6] SONG J G, ZHAO H T, SUN R, *et al.* An efficient hydrogen evolution catalyst composed of palladium phosphorous sulphide (PdP_{-0.33}S_{-1.67}) and twin nanocrystal Zn_{0.5}Cd_{0.5}S solid solution with both homo- and hetero-junctions. *Energy Environment Science*, 2017, **10**(1): 225-235.
- [7] ZHOU S J, YIN L W. CdS quantum dots sensitized mesoporous BiVO₄ heterostructures for solar cells with enhanced photo-electrical conversion efficiency. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, **691**: 1040-1048.
- [8] DENG K M, LI L. CdS nanoscale photodetectors. *Advanced Materials*, 2014, **26**(17): 2619-2635.

- [9] YANG J H, WANG J, LI X Y, *et al.* Synthesis of urchin-like $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}/\text{CdS}$ core shell microspheres for the repeated photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light. *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6**(12): 4525–4534.
- [10] LIU X, INAGAKI S, GONG J. Heterogeneous molecular systems for photocatalytic CO_2 reduction with water oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(48): 14924–14950.
- [11] NAKAJIMA T, TAMAKI Y, UENO K, *et al.* Photocatalytic reduction of low concentration of CO_2 . *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(42): 13818–13821.
- [12] CHAUHAN R, KUMAR A, CHAUDHARY R P. Visible-light photocatalytic degradation of methylene blue with Fe doped CdS nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2013, **270**(4): 655–660.
- [13] KHAN U A, LIU J J, PAN J B, *et al.* Fabrication of floating CdS/EP photocatalyst by facile liquid phase deposition for highly efficient degradation of rhodamine B(RhB) under visible light irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, **83**: 201–210.
- [14] LIN L P, LUO Y X, WANG J J, *et al.* Metal ions doped carbon quantum dots: synthesis, physicochemical properties, and their applications. *Trends in Analytical Chemistry*, 2018, **103**: 87–101.
- [15] YIN X L, LI L L, LI D C, *et al.* One-pot synthesis of CdS-MoS₂/RGO-E nanoheterostructure with well-defined interfaces for efficient photocatalytic H₂ evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**(45): 20382–20391.
- [16] LIU Q Y, LI J, ZHAO Y Q, *et al.* CdS nanoparticle-functionalized natural cotton cellulose electrospun nanofibers for visible light photocatalysis. *Materials Letters*, 2015, **138**: 89–91.
- [17] ZHANG S, SONG S, GU P C, *et al.* Visible-light-driven activation of persulfate over cyano and hydroxyl group co-modified mesoporous g-C₃N₄ for boostion Bisphenol A degradation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(10): 5552–5560.
- [18] LIU Y, CHI M, DONG H L, *et al.* Ag/CdS heterostructural composites: fabrication, characterizations and photocatalysis. *Applied Surface Science*, 2014, **313**: 558–562.
- [19] XU X Y, WANG X, ZHANG Y G, *et al.* Ion-exchange synthesis and improved photovoltaic performance of CdS/Ag₂S heterostructures for inorganic-organic hybrid solar cells. *Solid State Sciences*, 2016, **61**: 195–200.
- [20] QIN Y, CHUN J F, NA Z, *et al.* Enhancing electron-hole utilization of CdS based on cucurbiturils *vis* electrostatic interaction in visible light. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, **270**: 450–457.
- [21] YE X J, DAI X, MENG S G, *et al.* A novel CdS/g-C₃N₄ composite photocatalyst: preparation, characterization and photocatalytic performance with different reaction solvents under visible light irradiation. *Chinese Journal of Chemistry*, 2017, **35**(2): 217–225.
- [22] GANESH R S, SHARMA S K, DURGADEVI E, *et al.* Growth, microstructure, structural and optical properties of PVP-capped CdS nanoflowers for efficient photocatalytic activity of Rhodamine B. *Materials Research Bulletin*, 2017, **94**: 190–198.
- [23] LIU Y, SON W J, LU J, *et al.* Composition dependence of the photocatalytic activities of BiOC_{1-x}Br_x solid solutions under visible light. *Chemistry-A European Journal*, 2011, **17**(34): 9342–9349.
- [24] CHANG C, YANG H C, GAO N, *et al.* Core/shell P-BiOI/N-β-Bi₂O₃ p-n junction array with significantly enhanced photoelectrochemical water splitting efficiency. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, **738**: 138–144.
- [25] 姜瑛. 复合瓜环的制备及其吸附和催化性能研究. 西安: 西安建筑科技大学硕士学位论文, 2014.
- [26] HU Y, ZHANG J L, MINAGAWA M, *et al.* The origin of the decline in the photocatalytic activity of TiO₂ in the decomposition of NO: TPD spectra of the adsorbed NO species. *Research on Chemical Intermediates*, 2003, **29**(2): 125–135.
- [27] JIA H M, HE W W, HAN X N, *et al.* Generation of reactive oxygen species, electrons/holes, and photocatalytic degradation of Rhodamine B by photoexcited CdS and Ag₂S micro-nano structures. *The Journal of Physical Chemistry*, 2014, **118**(37): 21447–21456.
- [28] CHEN X, LI H, WU Y, *et al.* Facile fabrication of novel porous graphitic carbon nitride/copper sulfide nanocomposites with enhanced visible light driven photocatalytic performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **476**: 132–143.
- [29] PELAEZ M, FALARAS P, LIKODIMOS V, *et al.* Use of selected scavengers for the determination of NF-TiO₂ reactive oxygen species during the degradation of microcystin-LR under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, **425**: 183–189.
- [30] ZOU C, MENG Z, LIU S, *et al.* Preparation of a fullerene[60]-iron complex for the photo-fenton degradation of organic contaminants under visible-light irradiation. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, **39**(6): 1051–1059.