

离子交换法制备介孔 TiO_2/CdS 纳米复合光催化剂及性能研究

郝星宇¹, 赵丹^{2*}, 庞先勇¹, 房江华², 高浩其²

(1.太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024; 2.宁波工程学院 化学工程学院, 浙江 宁波 315016)

摘要: 使用离子交换法制备了介孔 TiO_2/CdS 纳米复合光催化材料. 利用 X 射线衍射、高分辨率透射电镜、氮气吸附-脱附分析、红外光谱和紫外-可见漫反射光谱等手段对制备的介孔 TiO_2/CdS 纳米复合光催化材料的微观结构和光吸收性质进行了研究, 并选择染料罗丹明 B 和茜素红作为底物在可见光下考察了催化材料的光催化活性. 结果表明: 离子交换法制备介孔 TiO_2/CdS 的光催化活性显著高于沉淀法制备的 TiO_2/CdS .

关键词: 介孔二氧化钛; 硫化镉; 离子交换; 光催化降解

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2013) 04-0049-07

1972 年日本科学家 Fujishima 和 Honda 开创性地使用 TiO_2 电极实现光催化水分解开始, 光催化研究吸引了众多研究者的目光^[1]. 到目前为止, 数百种无机光催化材料被合成, 其潜在的应用方向包括光催化分解水产生氢燃料、空气和水体的光催化净化、抗菌及光催化有机合成等多个能源和环境领域^[2], 开发可以有效利用太阳能、廉价、高效、化学性质稳定的光催化剂一直是光催化研究的热点问题. 由于半导体 TiO_2 具有催化活性高、氧化能力强、廉价且安全无毒不会造成环境污染等优点, 被认为是最具有应用价值的光催化材料, 但是由于 TiO_2 禁带宽度约为 3.2 eV, 只能吸收利用太阳光中约占 3%~5% 的紫外光部分^[3-7], 而无法充分利用全波长太阳能; 此外在 TiO_2 纳米结构材料中, 光生电子和空穴复合速率很高, 只有少量的光生电荷能够迁移到催化剂表面而引发各种催化氧化和还原过程. 所以, 这两方面的因素限制了 TiO_2 的广泛应用. 由于将 TiO_2 与某些窄带隙半导体耦合能够扩展催化剂的光响应波长并有效促进光生电荷的分离, 因此介孔 TiO_2/CdS 是目前颇受关注的一种复合光催化材料^[8-12], 且窄带隙半导体硫化镉纳米粒子的光吸收位于可见光区. 介孔 TiO_2 除了作为 CdS

的载体外^[13], 还能够通过两相界面的电荷转移来促进光生电子和空穴的分离, 进而提高整体的光电转换效率和光催化活性^[14-16]. 介孔 TiO_2/CdS 复合材料综合了硫化镉的可见光吸收特性、二氧化钛的半导体特性以及优越的介孔结构而具有很好的研究价值和应用前景. 目前, TiO_2/CdS 纳米复合材料被报道用于构筑光电化学太阳能电池、光电催化以及光催化分解水产生氢燃料, 取得了较高的光电转换效率和产氢速率.

介孔 TiO_2/CdS 复合材料的催化性能与其微观结构密切相关. 理想结构的介孔 TiO_2/CdS 复合材料要求硫化镉量子点均匀分散在二氧化钛介孔内, 避免硫化镉纳米粒子的聚集, 从而增加二氧化钛和硫化镉两相的接触面积. 以前的研究中, 介孔 TiO_2/CdS 复合催化剂采用化学沉淀、电沉积法和光沉积法来制备^[17-19]. 这些合成方法的缺点在于无法精确控制硫化镉的位置和尺寸, 不可避免地在介孔材料的外表面上和介孔内部生成大尺寸的硫化镉聚集体. 香港中文大学的 Yu 教授发表了一种制备 TiO_2/CdS 复合催化剂的新方法^[20]. 他们在 sol-gel 过程中加入镉离子, 经高温煅烧后在介孔二氧化钛中形成氧化镉, 再分散在硫化钠溶液中, 将氧

收稿日期: 2013-03-08.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4110538); 宁波市有机高分子材料与工程创新团队项目(2011B82002).

第一作者: 郝星宇(1987-), 男, 山西太原人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 光催化材料. E-mail: haoxingyude@126.com

*通信作者: 赵丹(1980-), 女, 吉林省吉林市人, 副研究员, 主要研究方向: 光催化材料. E-mail: zhaodanccas@nbut.edu.cn

化镉转化成硫化镉。制备的复合催化材料中的硫化镉能够均匀地分散在介孔二氧化钛中,两相间接触紧密,但其缺点在于部分深埋于二氧化钛体相中的氧化镉不易转化成硫化镉,而镉离子的存在对二氧化钛纳米结构材料中光生电荷的迁移和复合可能会产生不利影响。

分子筛和各种介孔二氧化硅由于具有规则的孔洞结构和大比表面积常被作为催化剂载体使用。分子筛结构中通常含有钠离子作为骨架的配位离子,而介孔二氧化硅在合成时使用离子型表面活性剂或中性表面活性剂作为模板分子。分子筛中的钠离子和介孔二氧化硅中的表面活性剂离子可以与带同种电荷的其它离子发生交换反应,利用这种离子交换过程可以制备以分子筛和介孔二氧化硅为载体的纳米复合材料^[21-22]。因此,笔者尝试将这种离子交换法用于介孔 TiO_2/CdS 纳米复合材料的合成,使用乙氧基-丙氧基嵌段聚合物 P_{123} 作为模板,水热法合成二氧化钛介孔材料,利用镉离子与表面活性剂的离子交换反应来实现镉离子在介孔材料内表面的吸附,通过硫化作用在介孔内生成硫化镉纳米粒子。实验结果表明,离子交换法制备的介孔 TiO_2/CdS 的光催化活性显著高于沉淀法制备的 TiO_2/CdS ,离子交换法能够将硫化镉均匀的负载在介孔二氧化钛内表面上,且硫化镉量子点尺寸较小,促进了两相界面的电荷转移和光生电子和空穴的分离,提高了整体的光电转换效率和光催化活性。

1 实验部分

1.1 介孔 TiO_2/CdS 光催化剂的制备

介孔 TiO_2 采用水热法合成。将 1 g 模板剂 P_{123} ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, $\text{MW}=5800$, Aldrich) 在 40°C 下溶解于 25 mL 的蒸馏水中,完全溶解后加入 0.20 mL 浓硫酸;另取 1.00 mL 乙酰丙酮($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{MW}=100.12$, AR)与 3.00 mL 异丙醇钛($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, $\text{MW}=284.22$, J&K)混合,在 $1000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下搅拌,将乙酰丙酮和异丙醇钛混合液逐滴加入到的模板 P_{123} 溶液中,滴加完成后, 55°C 下静置 2 h。将得到的产物装入内衬聚四氟乙烯的反应釜中,在 80°C 下晶化 12 h,取出后减压过滤并用甲醇和蒸馏水洗涤直至 pH 达到中性,之后将沉淀放入鼓风干燥箱中,在 100

$^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h,取出后研磨得到含模板的介孔二氧化钛。将得到样品平均分成 2 份,将 1 份放入马沸炉,在 450°C 下煅烧 4 h 得到不含模板的介孔二氧化钛。

取 1 g 含模板的介孔二氧化钛分散于含乙酸镉的甲醇溶液(0.5 g 乙酸镉溶解于 40 mL 甲醇中),在 45°C 下回流冷凝 4 h,离心,用甲醇洗涤以去除二氧化钛表面物理吸附的镉离子,干燥得到镉离子交换的介孔二氧化钛粉末。将得到的固体粉末分散到含有硫化钠的甲醇溶液中(0.5 g 硫化钠溶解于 40 mL 甲醇中),在 45°C 下再次回流冷凝 4 h,通过离心,甲醇洗涤,干燥后得到黄色粉末,将得到的固体粉末放入马沸炉中,在 450°C 下煅烧 4 h,得到离子交换法制备的介孔二氧化钛/硫化镉纳米复合光催化剂。

取 1 g 不含模板的介孔二氧化钛分散于含乙酸镉的甲醇溶液(0.5 g 乙酸镉溶解于 20 mL 甲醇中),另配制 1 份含有硫化钠的甲醇溶液中(0.5 g 硫化钠溶解于 20 mL 甲醇中),将硫化钠溶液加入到乙酸镉和介孔二氧化钛分散液中,在 45°C 下回流冷凝 4 h,离心,甲醇洗涤,干燥得到黄色粉末,将得到的固体粉末放入马沸炉中,在 450°C 下煅烧 4 h,得到沉淀法制备的介孔 TiO_2/CdS 复合光催化剂。

1.2 结构表征

XRD 光谱使用德国布鲁克 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪采集,测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15418\text{ nm}$) 靶,管电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率 $3^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。材料微观结构通过日本 JEOL 公司 JEOL2100 HR 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察,测试前将样品分散在乙醇溶液中进行超声分散。氮气吸附脱附实验在 77 K 下进行,使用美国麦克仪器公司 Micromeritics ASAP 2020M 型比表面积&孔隙率分析仪。傅里叶变换红外光谱(FTIR)在美国 Nicolet 公司 560 型光谱仪上测得。粉末漫反射吸收光谱使用日立公司配有积分球的 UV-4100 型紫外可见分光光度计中测定。

1.3 光催化性能测定

光催化反应在自制的反应器中进行,以 500 W 的碘钨灯为光源(中教金源 CEL-IW500 型),通过滤光片获得 420~800 nm 的可见光,以 RhB 水溶液

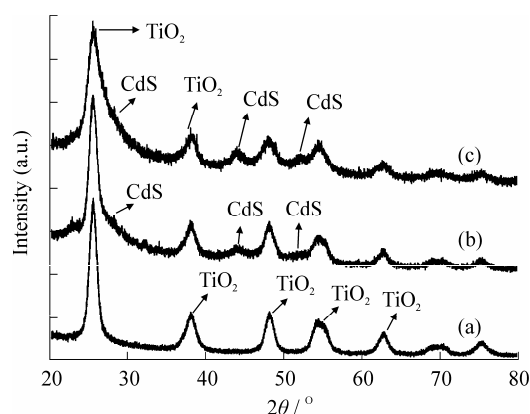
($2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=2.5)模拟待降解液测定催化剂的光催化活性, 催化剂用量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。首先取配好的待降解液 50 mL 装入特制的反应容器中, 加入催化剂 0.05 g, 在暗箱中以 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速搅拌 0.5 h 使其达到吸附脱附平衡, 之后开始光照, 每 0.5 h 吸取 3 mL 反应液, 离心后取上层清液用 UV-4100 型紫外可见分测试仪在 556 nm 波长处测定反应溶液的吸光值, 使用朗伯-比尔定律计算溶液浓度的变化。采用同样实验装置选取茜素红为待降解底物, 由于催化剂对茜素红染料吸附能力较强, 因此将待降解液浓度调整为 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=4.3, 催化剂用量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 取样时间间隔为 20 min, 紫外测试波长为 420 nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 为不同催化剂样品的 XRD 谱图。从图中我们可以看出介孔 TiO₂、共沉淀法得到的介孔 TiO₂/CdS 和离子交换法得到的介孔 TiO₂/CdS 在 $2\theta=25.3^\circ$, 36.9° , 48.1° , 53.9° 和 62.7° 处均有明显的衍射峰, 其分别对应于锐钛矿相 TiO₂(101), (103), (200), (105)和(204)晶面衍射(JCPDS 01-083-2243), 未观察到属于金刚石及板钛矿相 TiO₂ 的衍射峰。样品 b 和样品 c 在 $2\theta=26.4^\circ$, 43.9° 和 52° 处的衍射峰分别对应于立方闪锌矿相 CdS(111), (220)和(311)晶面(JCPDS 01-089-0440)。根据 Scherrer 公式计算 3 个样品中 TiO₂ 的平均晶粒尺寸分别为 6.7 nm, 6.8 nm, 7.2 nm, 介孔 TiO₂ 和 2 种介孔 TiO₂/CdS 中 TiO₂ 晶粒尺寸非常接近。由于 2 种介孔 TiO₂/CdS

样品 CdS 的衍射峰强度较低并且与 TiO₂ 的衍射峰存在重叠现象, 因此无法精确计算 CdS 的晶粒尺寸。

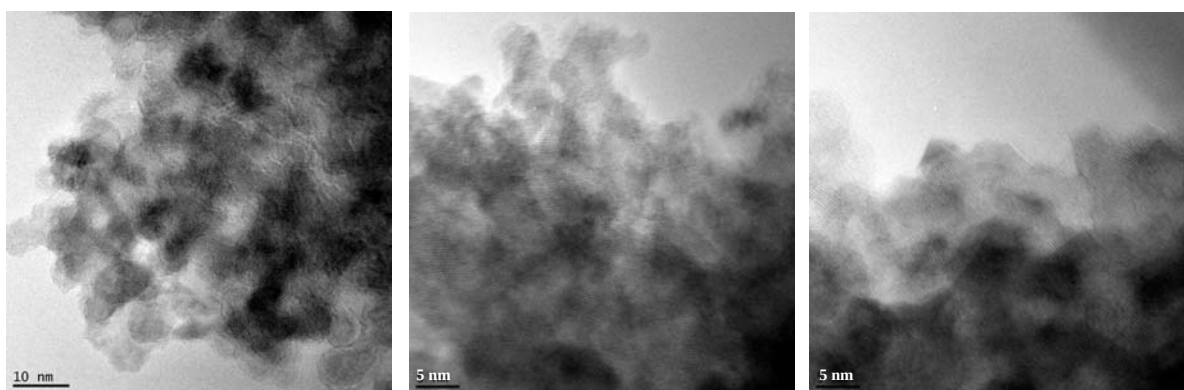


(a) 介孔 TiO₂, (b) 离子交换法制备的介孔 TiO₂/CdS, (c) 共沉淀法制备的介孔 TiO₂/CdS

图 1 不同光催化材料的 XRD 谱

2.2 TEM 结果

图 2 为介孔 TiO₂ 共沉淀法得到的介孔 TiO₂/CdS 和离子交换法得到的介孔 TiO₂/CdS 的高分辨透射电镜图。由图中标尺可读得介孔 TiO₂、共沉淀法得到的介孔 TiO₂/CdS 和离子交换法得到的介孔 TiO₂/CdS 的晶粒尺寸约为 6~7 nm, 与 XRD 结果一致。纯介孔 TiO₂ 的图像表明其结晶度较高, 并具有清晰的晶粒边界, 晶格条纹间距为 0.35 nm, 表明最常出现到的晶面为锐钛矿(101)晶面。对于 2 种介孔 TiO₂/CdS 材料, HRTEM 图像显示最常出现到的晶面仍为锐钛矿(101)晶面。与介孔 TiO₂ 相比最大的不同在于 TiO₂ 晶粒边界模糊^[23], 这应归因于复合材料中负载的另一组成的物质 CdS。



(a) 介孔 TiO₂

(b) 离子交换法制备的介孔 TiO₂/CdS

(c) 共沉淀法制备的介孔 TiO₂/CdS

图 2 不同光催化材料的 HRTEM 图

2.3 样品的比表面积和孔径分布

图3(A)为不同催化剂样品的氮气吸附-脱附等温线。由图可见, 3条等温线均具有IV型等温线的特征, 是典型的介孔材料吸附等温曲线^[24]。使用BET方程计算得到介孔TiO₂、共沉淀法得到的介孔TiO₂/CdS和离子交换法得到的介孔TiO₂/CdS的比表面积分别为138 m²·g⁻¹、85 m²·g⁻¹和132 m²·g⁻¹。图3(B)为由脱附曲线计算得到的孔径分布图。从该曲线可以看出, 3种催化材料平均孔径为3~4 nm, 且孔径分布集中, 孔道均一性良好。通过离子交换法和共沉淀法得到的光催化材料的比表面积比纯介孔二氧化钛得小, 这可能是由于硫化镉进入二氧化钛晶格而阻塞了二氧化钛孔道, 导致比表面积减小。虽然负载硫化镉后催化剂的比表面积均有所减小, 但从图3(B)中(b)和(c)比较可以明显得到通过离子交换法得到的复合光催化材料比表面积比共沉淀法得到的复合光催化材料的比表面积

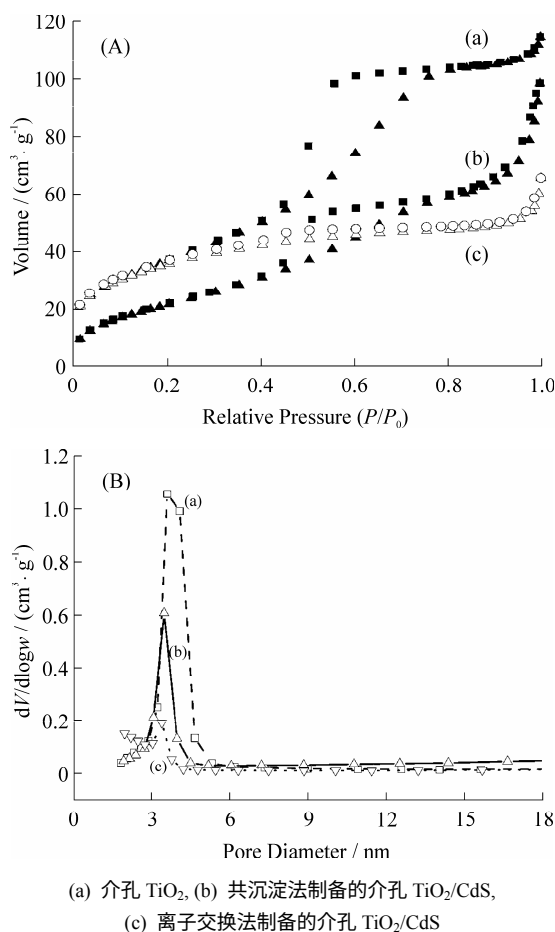
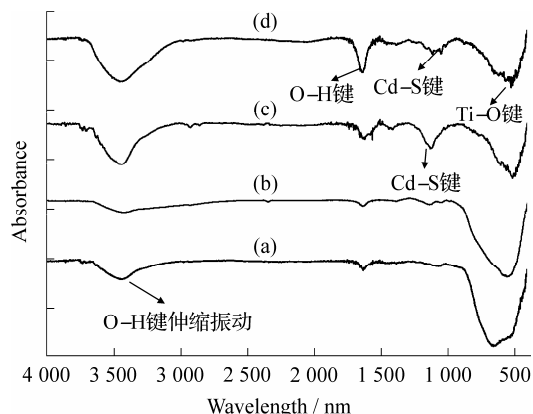


图3 不同光催化材料的氮气吸附-脱附等温线(A)和孔径分布曲线(B)

大, 这可能是由于通过离子交换法负载的硫化镉量子点均匀地分散在介孔二氧化钛内, 避免了共沉淀法中的硫化镉纳米粒子聚集体的产生, 从而增加了复合光催化材料的比表面积。

2.4 FTIR 结果

图4为不同催化剂样品的FTIR谱图。图中500~800 cm⁻¹处强吸收峰对应Ti-O伸缩振动峰, 3400 cm⁻¹宽峰和1710 cm⁻¹处吸收峰分别为催化剂表面吸附的水分子和羟基的伸缩振动峰和弯曲振动峰, 曲线(c)和(d)在1100 cm⁻¹处的吸收峰应该为Cd-S键伸缩振动峰。通过比较曲线(c)和(d)可以看出, 如果以500~800 cm⁻¹处Ti-O伸缩振动峰为基准对2条曲线进行归一化, 沉淀法得到的介孔TiO₂/CdS中Cd-S峰强度大于离子交换法得到的介孔TiO₂/CdS中Cd-S峰强度。这可能是由于离子交换法生成的硫化镉均匀地分散在介孔二氧化钛内, 硫化镉量子点尺寸较小, 从而影响了其红外吸收强度。



(a) P25, (b) 介孔TiO₂, (c) 离子交换法制备的介孔TiO₂/CdS, (d) 共沉淀法制备的介孔TiO₂/CdS

图4 不同光催化材料的FTIR谱图

2.5 光吸收性质

紫外-可见漫反射光谱被广泛地用于研究催化材料的光吸收性质, 图5则为不同催化剂样品的紫外-可见漫反射光谱。由图可见, 介孔TiO₂、沉淀法得到的介孔TiO₂/CdS和离子交换法得到的介孔TiO₂/CdS的吸收带边分别位于380 nm、480 nm和540 nm。通过负载CdS使复合光催化剂的吸收光带边较介孔TiO₂产生了明显红移^[25-26], 对可见光的吸收能力显著增强。以前的研究表明, 由于量子尺寸效应的存在, 随着纳米粒子量子点尺寸的减

少, 其光谱吸收带边向低波长方向移动. 文中离子交换法得到的介孔 TiO_2/CdS 的吸收带边低于沉淀法得到的介孔 TiO_2/CdS , 这也进一步说明了离子交换法生成的硫化镉均匀地分散在介孔二氧化钛内, 硫化镉量子点尺寸较小, 这与氮气吸附-脱附分析和 FTIR 的结果相一致.

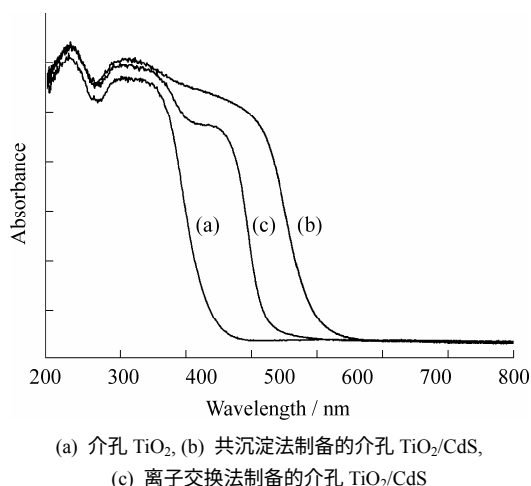


图5 不同光催化材料的紫外-可见漫反射吸收光谱

2.5 光催化活性

笔者使用了2种染料分子——罗丹明B和茜素红作为底物在可见光照下研究催化材料的性能. 图6(A)为不同催化剂样品对罗丹明B的光催化降解动力学曲线图. 可以看到, 在几种催化剂的催化作用下, 罗丹明B都发生了显著降解. P25对染料罗丹明B吸附能力较弱, 降解速度缓慢, 反应进行到3.5 h时罗丹明B的降解率为65%. 与P25相比, 介孔二氧化钛表现出较好的吸附能力和催化降解活性, 这可能是由于本实验中合成的介孔二氧化钛具有较高的比表面积. 曲线(c)和(d)分别是在沉淀法制备的介孔 TiO_2/CdS 和离子交换法制备的介孔 TiO_2/CdS 存在下染料罗丹明B的催化降解动力学曲线, 由此可见, 硫化镉的负载使得催化剂的活性显著提高. 离子交换法制备的介孔 TiO_2/CdS 表现出最好的吸附能力和最高的降解活性. 可以注意到染料 RhB 的浓度随时间近似成指数衰减, 因此使用一级动力学对其进行模拟. 对于 P25, 模拟得到的罗丹明B的衰减速率常数为 $(0.055 \pm 0.008) \text{ min}^{-1}$. 负载 CdS 之后, 衰减速率常数增大, 对于沉淀制备的 TiO_2/CdS 和离子交换法制备的介孔 TiO_2/CdS , 罗丹明B的衰减速率常数分别增大至 $(0.077 \pm$

$0.020) \text{ min}^{-1}$ 和 $(0.146 \pm 0.08) \text{ min}^{-1}$. 使用介孔 TiO_2 作为光催化剂时, 染料罗丹明B的衰减不符合一级动力学.

图6(B)为不同催化剂样品在可见光条件下对染料茜素红的光催化降解动力学曲线图. 从图中可见, 在4种催化剂存在下, 染料茜素红呈现出与罗丹明B相似的降解规律. P25对茜素红的吸附和催化活性最低. 离子交换法制备的介孔 TiO_2/CdS 表现出很好的吸附能力和最高的催化活性. 反应进行到140 min时, 对于P25、介孔 TiO_2 、沉淀制备的 TiO_2/CdS 和离子交换法制备的介孔 TiO_2/CdS , 底物茜素红的降解率分别为42.2%, 52%, 58.4%和88.2%.

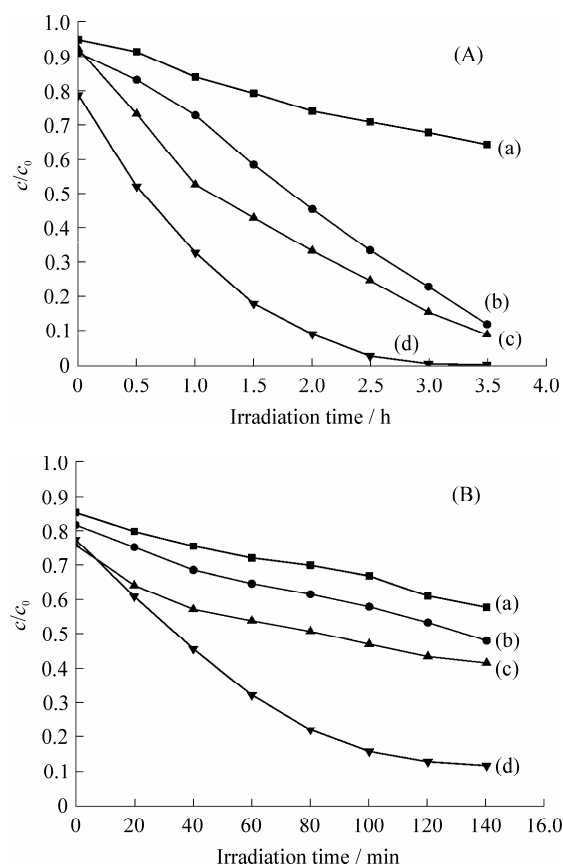


图6 不同催化剂存在下染料罗丹明B的降解动力学曲线(A)和染料茜素红的降解动力学曲线(B)
(a) P25, (b) 介孔 TiO_2 , (c) 共沉淀法制备的介孔 TiO_2/CdS , (d) 离子交换法制备的介孔 TiO_2/CdS . 反应条件: RhB $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cat $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=2.5, AR $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cat $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=4.3

图6 不同催化剂存在下染料罗丹明B的降解动力学曲线(A)和染料茜素红的降解动力学曲线(B)

罗丹明B和茜素红的降解结果表明, 离子交换法制备的介孔 TiO_2/CdS 的光催化活性显著高于沉淀制备的 TiO_2/CdS . 而催化材料的催化性能与

其微观结构密切相关. X 射线衍射、氮气吸附-脱附分析、红外光谱和紫外光谱的分析结果表明介孔二氧化钛具有较高的比表面积和处于介孔范围的孔道, 离子交换法能够将硫化镉均匀地负载在介孔二氧化钛内表面上, 硫化镉量子点尺寸较小, 避免了共沉淀法在介孔二氧化钛表面上生成大尺寸硫化镉粒子, 增加了两相间的接触面积和相互作用, 促进了两相介面的电荷转移和光生电子和空穴的分离, 从而提高了整体的光电转换效率和光催化活性.

3 结论

使用嵌段聚合物 P_{123} 作为模板水热法合成二氧化钛介孔材料, 利用镉离子与表面活性剂的离子交换反应来实现镉离子在介孔材料内表面的吸附, 通过硫化作用在介孔内生成硫化镉纳米粒子. X 射线衍射、氮气吸附-脱附分析、红外光谱和紫外光谱等分析表明介孔二氧化钛具有较高的比表面积和处于介孔范围的孔道, 离子交换法能够将硫化镉均匀地负载在介孔二氧化钛内表面上, 硫化镉量子点尺寸较小. 选择染料罗丹明 B 和茜素红作为底物在可见光下考察了催化材料的光催化活性, 结果表明离子交换法制备的介孔 TiO_2/CdS 的光催化活性显著高于沉淀法制备的 TiO_2/CdS .

参考文献:

- [1] Fujishima, A, Honda K. Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor[J]. *Nature*, 1972, 238(5358):37-38.
- [2] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(1):253-278.
- [3] Chen C, Ma W, Zhao J. Semiconductor-mediated photo-degradation of pollutants under visible-light irradiation [J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 3(11):4206-4219.
- [4] Xing C J, Jing D W, Liu M C, et al. Photocatalytic hydrogen production over $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ nanotube sensitized by CdS nanoparticles[J]. *Mater Res Bull*, 2009, 44(2):442-445.
- [5] Zhang D Q, Li G S, Yu J C. A micrometer-size TiO_2 single-crystal photocatalyst with remarkable 80% level of reactive facets[J]. *Chem Commun*, 2009, 45(29):4381-4383.
- [6] Kudo A, Tsuji I, Kato H. $\text{AgInZn}_7\text{S}_9$ solid solution photocatalyst for H_2 evolution from aqueous solutions under visible light irradiation[J]. *Chem Commun*, 2002, 38(17):1958-1959.
- [7] Lei Z B, Ma G J, Liu M Y, et al. Sulfur-substituted and zinc-doped $\text{In}(\text{OH})_3$: A new class of catalyst for photocatalytic H_2 production from water under visible light illumination[J]. *J Catal* 2006, 237(2):322-329.
- [8] Thieme M, Schuth F. Preparation of a mesoporous high surface area titanium oxo phosphate via a non-ionic surfactant route[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 27(2/3):193-200.
- [9] Hwang J Y, Lee S A, Lee Y H, et al. Improved photovoltaic response of nanocrystalline CdS-sensitized solar cells through interface control[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(5):1343-1348.
- [10] Leventis H C, Haque S A. Control of charge recombination at nanostructured quantum-dot sensitized TiO_2 interfaces employing a multi-step redox cascade[J]. *Energy Environ Sci*, 2009, 2(11):1176-1179.
- [11] Salant A, Shalom M, Hod I, et al. Quantum dot sensitized solar cells with improved efficiency prepared using electrophoretic deposition[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10):5962-5968.
- [12] Sudhagar P, Jung J H, Park S, et al. Self-assembled CdS quantum dots-sensitized TiO_2 nanospheroidal solar cell: Structural and charge transport analysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 55(1):113-117.
- [13] Barea E, Shalom M, Gimenez S, et al. Design of injection and recombination quantum dot sensitized solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(19):6834-6839.
- [14] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. Effect of alkaline-doped TiO_2 on photocatalytic efficiency[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2004, 167(1):49-57.
- [15] Kim J C, Choi J, Lee Y B, et al. Enhanced photocatalytic activity in composites of TiO_2 nanotubes and CdS nanoparticles[J]. *Chem Commun*, 2006, 42(48):5024-5026.
- [16] Yin Y X, Jin Z G, Hou F. Enhanced solar water-splitting efficiency using core/sheath heterostructure CdS/ TiO_2 nanotube arrays[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(49):495608-495611.
- [17] Juodkazis S, Bernstein E, Plenet J C, et al. Waveguiding properties of CdS-doped $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ films prepared by sol-gel method[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 322(1/2):238-244.
- [18] Kang M G, Han H E, Kim K J. Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by

- deposition of CdS on TiO₂[J]. J Photochem Photobiol A, 1999, 125(1/3):119-125.
- [19] Yu J C, Wu L, Lin J, et al. Nanosized CdS-sensitized TiO₂ crystalline photocatalyst prepared by microemulsion[J]. Chem Commun, 2003, 39(13):1552-1553.
- [20] Li G S, Zhang D Q, Yu J C. A new visible-light photocatalyst: CdS quantum dots embedded mesoporous TiO₂[J]. Environ Sci Technol 2009, 43(18):7079-7085.
- [21] Ochoa L R, Flores A M, Ramirez B R, et al. Characterization of CdS clusters in zeolite-A grown in alkaline solution[J]. J Phy Chem Solids, 2003, 64(11):2245-2251.
- [22] Wang S, Choi D, Yang S, Incorporation of CdS nanoparticles inside ordered mesoporous silica SBA-15 via ion exchange[J] Adv Mater, 2002, 14(18):1311-1314.
- [23] Zhao D, Chen C, Wang Y, et al. Enhanced photocatalytic degradation of dye pollutants under visible irradiation on Al(III)-modified TiO₂: Structure, interaction, and interfacial electron transfer[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(1):308-314.
- [24] 格雷格 S J, 辛 K S W. 吸附、比表面与孔隙率[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989:118.
- [25] Chen Y, Wang L, Lu G, et al. Nanoparticles enwrapped with nanotubes: A unique architecture of Cds/titanate nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen production from water[J]. J Mater Chem, 2011, 21(13):5134-5141.
- [26] Gao P, Liu J, Zhang T, et al. Hierarchical TiO₂/CdS "Spindle-like" composite with high photodegradation and antibacterial capability under visible light irradiation[J]. J Hazard Mater, 2012, 229/230:209-216.

Preparation of Mesoporous TiO₂/CdS Nanocomposite Photocatalyst Using Ion Exchange Method and Photocatalytic Performance under Visible Irradiation

HAO Xing-yu¹, ZHAO Dan^{2*}, PANG Xian-yong¹, FANG Jiang-hua², Gao Hao-qi²

(1.Collge of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2.School of Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

Abstract: In this report, Mesoporous TiO₂/CdS nanocomposite photocatalyst is prepared using ion exchange method. The microstructure and the light absorption characteristics of the prepared mesoporous TiO₂/CdS are investigated using XRD, HRTEM, nitrogen isotherm, FTIR and UV-vis diffuse reflectance spectra. The photocatalytic activities of mesoporous TiO₂/CdS are tested for photocatalytic degradation of dye Rhodamine B and Alizarin red under visible irradiation. It is found that the mesoporous TiO₂/CdS prepared with our ion exchange method shows much higher photocatalytic activity than that prepared with the codeposition method.

Key words: mesoporous titanium dioxide; cadmium sulfide; ion exchange; photocatalytic degradation

(责任编辑 章践立)