



PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的制备及其 微结构和光催化性能

许铭冬, 李文强, 刘 顺, 章 涛, 来 森, 尹思敏

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘 要: 为探究铁电表面对半导体氧化物结构和性能的影响, 以单晶钙钛矿 PbTiO₃ 纳米片为衬底, 通过简单水热法调控 CdS 纳米晶的生长; 通过成分设计, 制备了一系列不同负载浓度的 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料, 并对其微结构和光催化性能进行了系统分析。结果表明: 在所制得的产物中, CdS 纳米颗粒选择性生长在 PbTiO₃ 纳米片表面, 其形貌受到 PbTiO₃ 纳米片暴露面的影响, PbTiO₃ 衬底与 CdS 纳米颗粒之间具有清晰的界面; 起始反应物浓度与水热反应时间也显著影响 CdS 的晶体形态。光催化研究表明, 所制备的 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料对 10 mg/L 罗丹明 B 水溶液具有显著的降解效应, 随着 CdS 负载浓度的增加, 其降解效率增加, 其中质量分数 3% 的 PbTiO₃-CdS 样品在 120 min 内对 10 mg/L 罗丹明 B 水溶液的降解率可以达到 72%。

关键词: CdS; 单晶钙钛矿; PbTiO₃; 纳米复合材料; 光催化

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 05-0340-08

Preparation of PbTiO₃-CdS nano composite material and its microstructure and photocatalytic property

XU Mingdong, LI Wenqiang, LIU Shun, ZHANG Tao, LAI Sen, YIN Simin

(School of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech

University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to investigate the influence of the ferroelectric surface on the structure and properties of semiconductor oxides, the growth of CdS nanocrystals was regulated and controlled taking single-crystal perovskite PbTiO₃ nanoplates as the substrate through a simple hydrothermal method. Through composition design, a series of PbTiO₃-CdS nano composite materials with different loading concentrations were prepared, and their microstructure and photocatalytic properties were systematically analyzed. Studies show that in the prepared product, CdS nanoparticles selectively grow on the surfaces of PbTiO₃ nanoplates, and their morphology is affected by the exposed surfaces of PbTiO₃ nanoplates. There exists a clear interface between the PbTiO₃ substrate and CdS nanoparticles; the concentration of the initial reactant and the time of hydrothermal reaction also significantly affect the crystal morphology of CdS. Photocatalysis studies have shown that the prepared PbTiO₃-CdS nano composite material has a significant degradation effect on 10 mg/L Rhodamine B aqueous solution. The degradation efficiency rises with the increase of CdS loading concentration. Among them, when degrading 10 mg/L Rhodamine B aqueous solution, the PbTiO₃-CdS sample with a mass fraction of 3% can reach a degradation rate of 72% within 120 min.

Key words: CdS; single-crystal perovskite; PbTiO₃; nano composite material; photocatalysis

收稿日期: 2021-07-05 网络出版日期: 2021-11-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602286); 浙江省自然科学基金项目(LY19E020015)

作者简介: 许铭冬(1995—), 男, 江苏扬州人, 硕士研究生, 主要从事钙钛矿材料方面研究。

通信作者: 尹思敏, E-mail: yinsm@zstu.edu.cn

0 引言

纳米材料本身存在众多特性,如小尺寸效应、表面效应、体积效应以及独特的光电效应等,使其在能源环境、电子器件、生物医学等方面具有广阔的应用前景,受到越来越多的研究者关注^[1-3]。钙钛矿相 PbTiO₃ 是一种典型的铁电氧化物材料,由 Shirane 等^[4]于 1950 年报道,PbTiO₃ 的居里温度约 480 °C,具有较高的自发极化强度、较大的介电常数以及较小的介电损耗,在传感、存储、红外成像和纳米发电器件方面有广泛地应用^[5-6]。随着对钙钛矿材料研究的深入,钙钛矿材料纳米结构的表面研究不断取得突破,特殊的表面铁电极化特性逐渐成为重要研究方向^[7]。采用复合材料制备技术,利用钙钛矿纳米结构表面铁电极化特性可以对半导体氧化物进行晶体生长调控,从而制备出新的纳米复合材料^[8]。已有研究表明,纳米复合材料因其特殊的能带结构和表面效应,具有独特的电子输运特性,从而在太阳能电池、气相催化和光催化等领域成为研究热点^[9]。

1972 年,Fujishima 等^[10]报道了关于水光解的研究,该研究将 TiO₂ 作为光电极,在可见光照射下将水分解制备出了氢气,半导体^[11]作为光催化材料重要研究对象。研究者对其他半导体氧化物体系进行了系统研究,如 g-C₃N₄^[12-13]、ZnO^[14]、MoS₂^[15]、Fe₂O₃^[16]等。在众多半导体中,CdS^[17]因为其带隙较小($E_g \approx 2.4$ eV),在可见光波段有较好的光响应,是一种具有发展前景的光催化材料。但因其电子-空穴分离效率与电子迁移率较低,传统方法制备的 CdS 晶体材料容易发生团聚形成大颗粒,导致其比表面积大大降低,从而严重影响 CdS 光催化效率。针对上述问题,现有研究主要通过负载贵金属的方法来促进 CdS 的光催化效率,如负载贵金属(Pt^[18]、Ag^[19]和 Au^[20]等)。但是由于贵金属本身的稀有特性及 CdS 本身易氧化特性,使得光催化材料制备成本增加。

本文以水热法合成的单晶钙钛矿相 PbTiO₃ 纳米片作为衬底,以 CdCl₂·5/2H₂O 和 CH₄N₂S 为主要反应物,通过二次水热法成功合成了 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料,对其微结构和晶体生长进行了系统研究。并通过样品在紫外光下降解罗丹明 B 水溶液的效率以及紫外可见漫反射光谱,评价了所制备 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料光催化性能,为后续探索更多纳米复合材料的合成与性能研究提供了实验材料和理论基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氢氧化钾(KOH,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);二氧化钛(P25 TiO₂,分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司);硝酸铅(Pb(NO₃)₂,分析纯,上海展云化工有限公司);氯化镉半(五水合物)(CdCl₂·5/2H₂O,分析纯)、硫脲(CH₄N₂S,分析纯)和罗丹明 B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃,分析纯)均由麦克林生化科技有限公司提供;无水乙醇(C₂H₆O,分析纯,安徽安特食品股份有限公司);去离子水(H₂O,实验室自制)。

1.2 材料的合成

1.2.1 单晶钙钛矿相 PbTiO₃ 纳米片制备

参考文献[21]的方法制备单晶钙钛矿相 PbTiO₃ 纳米片。向 6 mol/L KOH 水溶液中加入 0.4 g TiO₂ 粉末,得到 Ti⁴⁺浓度为 0.1 mol/L 的含 Ti⁴⁺溶液;在搅拌状态下,将配置好的 0.2 mol/L Pb(NO₃)₂ 水溶液滴加入含 Ti⁴⁺溶液中调节铅钛比为 2.0,搅拌 2 h;将所得钛和铅的氢氧化物溶液转移到 50 mL 不锈钢反应釜内胆中,密封,随后在 200 °C 下水热反应 12 h。待样品冷却至室温,分别用去离子水和无水乙醇对样品进行离心清洗,直至洗出液为中性。最后,将洗出的样品在 60 °C 下干燥 24 h,得到 PbTiO₃ 纳米片样品,待实验与测试。

1.2.2 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的制备

取 0.2 g 制得的 PbTiO₃ 纳米片分散在 30 mL 去离子水中获得白色悬浊液;将 CdCl₂·5/2H₂O 与 CH₄N₂S 按摩尔比 1:1 加入上述白色悬浊液中,得到混合溶液,室温下连续搅拌 30 min;将上述混合溶液转移到 50 mL 的不锈钢反应釜内胆中,密封,随后在 160 °C 下水热反应 12 h。待样品冷却至室温,分别用去离子水和无水乙醇对样品进行离心清洗,直至洗出液为中性。最后,将洗出的样品在 60 °C 下干燥 24 h,得到目标产物样品,待测试。

1.2.3 CdS 晶体(对比样品)的制备

采用上述合成方法,在不添加 PbTiO₃ 纳米片的条件下,制备了单独生长的 CdS 晶体,具体合成过程如下:在 30 mL 去离子水中加入摩尔比为 1:1 的 CdCl₂·5/2H₂O 与 CH₄N₂S,通过磁力搅拌获得前驱体溶液;室温下连续搅拌 30 min 后将上述溶液转移到 50 mL 的不锈钢反应釜内胆中密封,并在 160 °C 下水热反应 12 h。反应完成后,待样品冷却至室温,分别用去离子水和无水乙醇对样品进行离

心清洗,直至洗出液为中性。最后,将洗出的样品在 60 °C 下干燥 24 h,得到对比产物样品,待测试。

1.3 测试与表征

1.3.1 材料的微观表征

采用 Zeiss ULTRA-55 扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 对材料表面形貌进行表征,加速电压为 5 kV。

将粉末样品加入到溶有固化剂的树脂中,搅拌后经加热固化。采用 Leica EM TRIM2 型石蜡切片机对经树脂包埋好的样品进行切片,采用 JEOL-200CX 透射电子显微镜 (Transmission electron microscope, TEM) 对材料的精细结构进行表征并利用高分辨率透射电镜 (High resolution transmission electron microscope, HRTEM) 进行成像分析,加速电压大于等于 200 kV,晶格分辨率小于 0.15 nm,点分辨率为 0.21 nm。

1.3.2 材料的物相组成分析

采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪对材料进行物相分析,以 Cu K_α (λ=0.15406 nm) 为放射源,扫描速度为 3 (°)/min,扫描范围为 10.0°~80.0°。

1.3.3 光催化性能测试

将 0.2 g 所制得粉末样品分散于 50 mL 罗丹明 B 水溶液 (10 mg/L),暗处理 30 min,使其达到吸附平衡。随后,将其放置于光化学反应仪 (YZ-GHX-A, 上海岩征实验仪器有限公司) 中,500 W 汞灯紫外光照射下降解罗丹明 B 水溶液。在持续搅拌和光照下以每 20 min 为间隔取出 3 mL 混合溶液,并以 4000 r/min 的速度离心 5 min 去除其中沉淀物,将分离出的上层清液在紫外-可见光分度计 (UV-1800, 上海美普达仪器有限公司) 下测量其在波长 554 nm 处的吸收峰。为直观表达罗丹明 B 水溶液的降解效率,通过式(1)进行数据处理:

$$\text{降解率} / \% = C / C_0 \times 100 \quad (1)$$

其中: C_0 为罗丹明 B 水溶液初始质量浓度, mg/L; C 为取出上层清液在某一次间隔时的质量浓度, mg/L。

1.3.4 紫外-可见漫反射吸收光谱分析

采用 Shimadzu UV-3600 型, UV-VIS-NIR spectrophotometer, 进行紫外-可见漫反射吸收光谱分析。通过式(2)拟合得 $Ah\nu-h\nu$ 图像得禁带宽度 E_g :

$$ah\nu = c(h\nu - E_g)^2 \quad (2)$$

其中: α 为吸光系数与吸光度 A 成正比且其并不影

响禁带宽度 E_g 的拟合结果,故最终图像用 A 代替 α , c 为常数, $h\nu$ 由式(3)求得:

$$h\nu = (h \times c) / \lambda \quad (3)$$

其中: h 为普朗克常数,取 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J; c 为光速取 3×10^8 m/s; 所得 $h\nu$ 单位为 J, 通过 $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19}$ J 将所得 $h\nu$ 变换单位为 eV。

2 结果与分析

2.1 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料形貌分析

图 1(a) 为水热制备的钙钛矿相 PbTiO₃ 样品的 SEM 图, 由图 1(a) 可见, PbTiO₃ 样品为边长约 600 nm, 厚约 100 nm 的片状正方形, 表面光滑, 形貌规则, 分散性良好, 其大面积暴露表面为 (001) 晶面^[21]。图 1(b) 为对比样品, 即不添加 PbTiO₃ 纳米片衬底的条件下单独生长的 CdS 颗粒的形貌。图 1(b) 表明, 单独生长的 CdS 颗粒为树叶形貌枝杈状微米结构, 尺寸为 2~3 μm, 表面光滑平整, 颗粒轮廓清晰, 有聚集倾向。图 1(c)~(e) 分别为不同 CdS 负载浓度样品的 SEM 图。由图 1(c) 可见, PbTiO₃-CdS 质量分数 1% 样品中大部分 PbTiO₃ 纳米片表面光滑, 没有明显 CdS 纳米颗粒的附着; 由图 1(d) 可见, PbTiO₃-CdS 质量分数 2% 样品可见 PbTiO₃ 纳米片的 (001) 晶面上生长出较多的 CdS 纳米颗粒, 其尺寸约为 10 nm; 由图 1(e) 可见 PbTiO₃-CdS 质量分数 3% 样品中, CdS 不仅分散在 PbTiO₃ 的 (001) 晶面, 还少量选择性分散在 PbTiO₃ 纳米片的侧面, 即 (100) 或 (010) 晶面上。随着 CdS 负载浓度的增加, PbTiO₃ 纳米片上生长的颗粒量也逐渐增加, 且其生长晶面具有明显选择性, 可能与 PbTiO₃ 纳米片暴露晶面的极性有关。在不同初始反应物添加量下, 也可观察到 CdS 纳米颗粒在 PbTiO₃ 纳米片上的生长存在晶面选择性, 即优先在强极化面上形核生长, 而后再复合在其他晶面上。

2.2 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料物相分析

图 2(a) 为水热制备的钙钛矿相 PbTiO₃ 纳米片的 XRD 图谱, 其衍射峰全部对应 (JCPDS: 06-0452), 衍射峰尖锐, 结晶性良好, 没有杂质衍射峰。且其 (001) 晶面的衍射峰强度几乎与标准衍射图谱的最高峰 (101) 齐平, 表明所制备的 PbTiO₃ 样品具有大量的 (001) 暴露面, 与文献报道^[21] 和图 1(a) 的观察结果相符。图 2(b) 为单独生长的 CdS 颗粒和不同 CdS 负载浓度的样品的 XRD 图谱。由图可见, 单独合成 CdS 颗粒样品的衍射峰, 全部对应着标准 PDF 卡片 (JCPDS: 41-1049), 衍射峰尖锐, 无

杂质衍射峰;PbTiO₃-CdS 质量分数 1%、2%和 3% 的衍射峰明显,且 PbTiO₃ 的衍射更加强烈,CdS 的衍射峰相对较弱,随着 CdS 负载浓度的增加,其衍射峰强度逐渐明显。与图 1(c)—(e)的 SEM 结果相一

致。随着 CdS 负载浓度的增加,PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的 XRD 衍射图谱中,PbTiO₃ (JCPDS: 06-0452)中(001)晶面对应的衍射峰强度降低,可能与 CdS 选择性生长在 PbTiO₃ 纳米片(001)晶面有关。

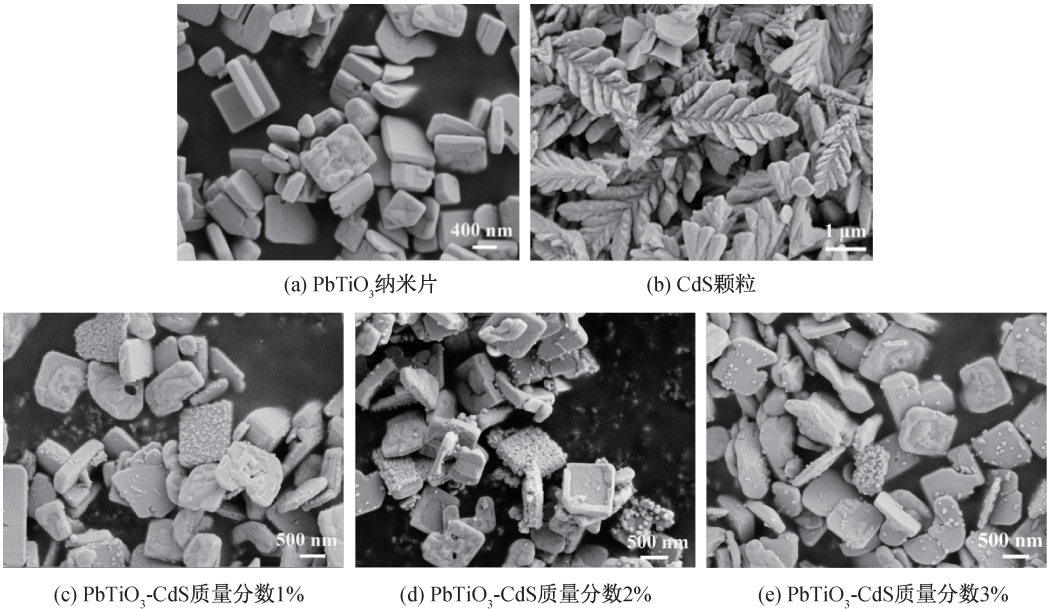


图 1 水热合成的单晶钙钛矿相 PbTiO₃ 纳米片、CdS 颗粒及不同 CdS 负载浓度的 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料 SEM 图

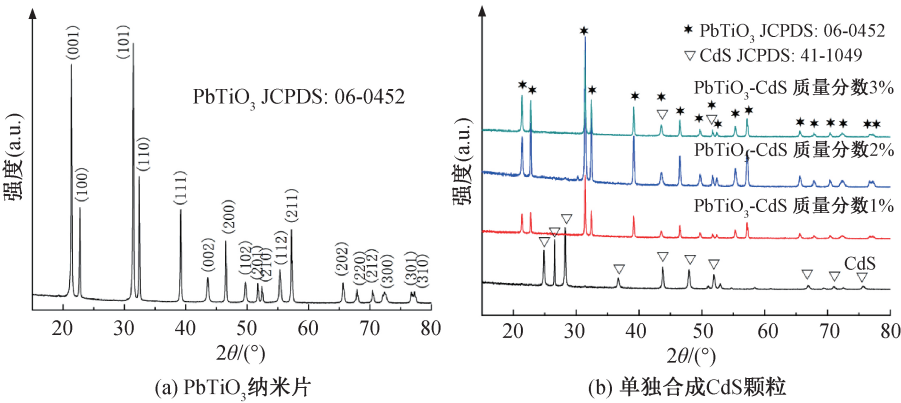


图 2 水热合成的单晶钙钛矿相 PbTiO₃ 纳米片、单独合成 CdS 颗粒以及不同 CdS 负载浓度的 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的 XRD 图谱

2.3 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料微结构分析

为了进一步探究 CdS 纳米颗粒在钙钛矿相 PbTiO₃ 纳米片表面的生长和形貌,采用了 TEM 和 HRTEM 对所制备的 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的树脂包埋切片进行了表征分析。如图 3(a)所示,CdS 纳米颗粒在 PbTiO₃ 纳米片上下两个晶面均有分散,且形成了明显的晶格界面,如图 3(b)所示。纳米颗粒轮廓完整,晶格清晰,其晶面间距分别为 0.316 nm 和 0.245 nm,与 CdS (JCPDS: 41-1049) 的(101)和(102)晶面对应;PbTiO₃ 纳米片其晶面间距分别为 0.415 nm 和 0.390 nm,与 PbTiO₃

(JCPDS: 06-0452) 的(001)和(100)晶面对应。因此,进一步证明所制备的样品为 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料,CdS 纳米颗粒于 PbTiO₃ 纳米片表面选择性生长。

2.4 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料生长过程

为了进一步探究 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的生长过程,分析了不同水热反应时间下生长的 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料。图 4 和图 5 分别给出了所制备样品的 SEM 和 XRD 结果。从图 4 可以看出:(a)0.5 h 样品中 PbTiO₃ 纳米片表面没有观察到明显 CdS 纳米颗粒,XRD 中也没有对应衍射

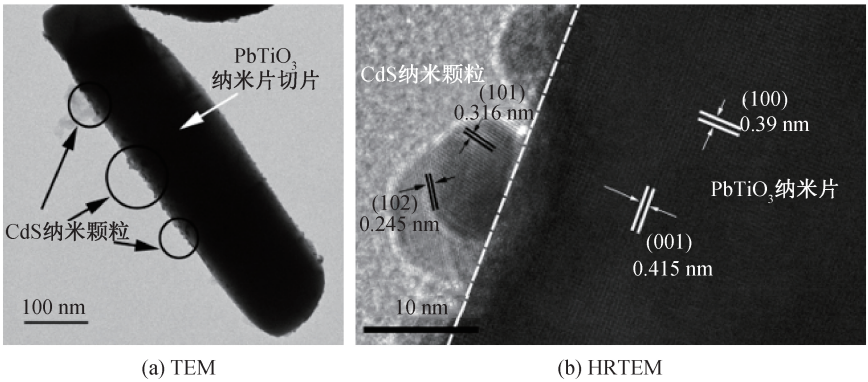


图3 水热合成 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的 TEM 和 HRTEM 图

峰,此时因为水热时间太短 CdS 还未结晶;(b) 3 h 样品中 PbTiO₃ 纳米片表面已经出现了细小的 CdS 纳米颗粒,其尺寸约为 10 nm,比较本样品 XRD 图谱与 0.5 h 样品图谱可以发现其中 CdS 对应衍射峰逐渐变强;(c) 5 h 样品中 PbTiO₃ 纳米片表面生长的 CdS 纳米颗粒逐渐变多,且在其各个表面都有生长,与(b) 3 h 样品 XRD 图谱对比本样品图谱中 CdS 对应衍射峰再次增强;随着反应时间延长至(d) 7 h, PbTiO₃ 纳米片表面 CdS 纳米颗粒尺寸增大且数量增多,此时可以明显观察到 CdS 纳米颗粒在 PbTiO₃ 纳米片表面的部分表面,且有光滑表面没有观察到颗粒的附着,因此可知在生长条件下, CdS 在 PbTiO₃ 纳米片表面的生长出现了选择性。随着反应时间进一步延长(图 4(e) — (f)), PbTiO₃ 纳米片表面 CdS 纳米颗粒的尺寸保持

稳定,其生长选择性更加明显,从统计学上可以观察到大量空白的暴露晶面,而另一些晶面则生长大量的 CdS 颗粒。图 5 为所制备样品的 XRD 衍射结果。由图可知,反应产物均具有尖锐的衍射峰,衍射峰可对应标准 PDF 卡片上的钙钛矿相 PbTiO₃ (JCPDS: 06-0452) 和 CdS (JCPDS: 41-1049) 两种物质;衍射结果表明 PbTiO₃ 衬底和其表面生长的 CdS 均具有良好的结晶性。根据以上分析结果,随着反应时间延长, CdS 纳米颗粒在 PbTiO₃ 纳米片上的生长受到了明显的调控作用, CdS 纳米颗粒选择生长在 PbTiO₃ 纳米片某个晶面,随着水热时间的增加,根据结晶热力学可知, CdS 纳米颗粒的尺寸逐渐增大并稳定下来。CdS 在 PbTiO₃ 纳米片表面的生长是一个受热力学和 PbTiO₃ 暴露晶面调控的过程。

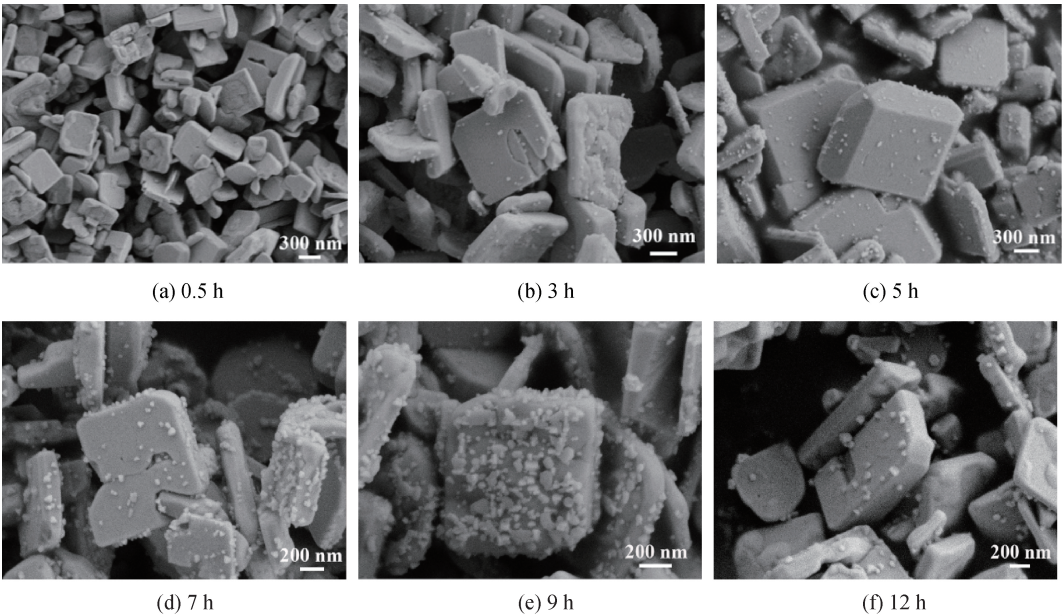


图4 不同水热反应时间下合成的 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的 SEM 图

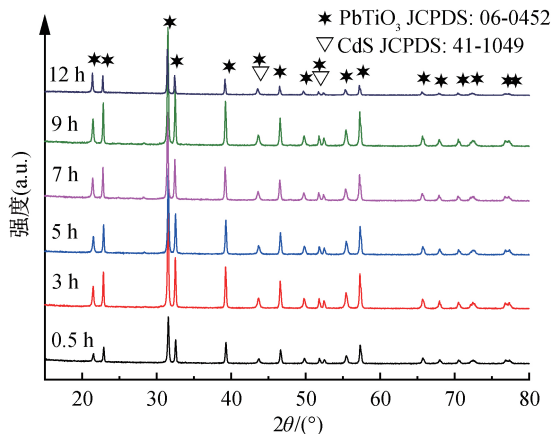


图 5 不同水热反应时间下合成的 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的 XRD 图谱

2.5 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料光催化性能研究

基于前述研究,对所制备的 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的光催化降解性能进行了研究。图 6 为在紫外光照射下,罗丹明 B 溶液自降解及不同样品降解罗丹明 B 溶液的效率曲线。如图 6 所示,罗丹明 B 溶液在 120 min 内存在轻微自降解,降解率为 10%,这是由于实验中紫外光照射下随着搅拌溶液温度轻微升高造成的。PbTiO₃ 纳米片与 PbTiO₃ 纳米片+ CdS 颗粒,对罗丹明 B 溶液降解能力几乎相同且降解效率较低,为 40%;说明 PbTiO₃ 纳米片和 CdS 颗粒的光催化活性不高。而 PbTiO₃-CdS 质量分数 1%、PbTiO₃-CdS 质量分数 2%、PbTiO₃-CdS 质量分数 3%在紫外光条件下对罗丹明 B 溶液都出现了明显的降解,降解率分别为 60%、64%、72%。以上结果表明,随着 CdS 负载量的增加, PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的对罗丹明 B 水溶液的催化降解效率明显增加, PbTiO₃-CdS 质量分数 3% 的降解效率是 PbTiO₃ 纳米片、PbTiO₃ 纳米片+ CdS 颗粒降解率的 1.8 倍。

图 7 为不同样品的紫外-可见漫反射光谱。从图中可知,所制备的 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料在波长为 425 nm 与 520 nm 之间有明显的吸收峰,表明 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料对可见光有良好的响应性。随着 CdS 负载浓度的增加, PbTiO₃-CdS 纳米复合材料对可见光响应略有增强。根据式(2)拟合得各样品 $Ah\nu-h\nu$ 拟合图像如图 8 所示,各样品禁带宽度如表 1 所示; PbTiO₃-CdS 纳米复合材料的两个禁带宽度既改善了 PbTiO₃ 纳米片禁带宽度的同时也改善了单独 CdS 颗粒禁带宽度 ($E_g \approx 2.4$ eV),从而降低了电子跃迁所需要的能量从而提高光催化性能。随着 CdS 负载浓度增加到 3%,

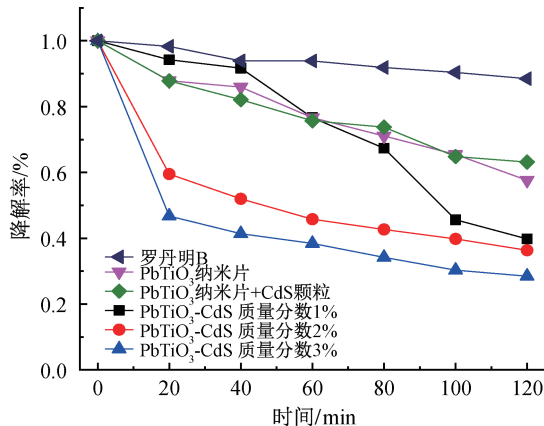


图 6 罗丹明 B 溶液自降解及不同样品降解罗丹明 B 溶液效率曲线

PbTiO₃-CdS 质量分数 3% 复合样品在 425 ~ 520 nm 波段的光吸收显著增加,光吸收的增加有利于复合材料中电子和空穴的形成。而 PbTiO₃-CdS 质量分数 3% 复合样品的吸收边也出现了少量的红移,表明其该样品的禁带宽度也相应降低,这有利于样品对小能量光子的吸收,促进电子和空穴的产生和分离,进一步可提高样品的光催化性能。这也与 PbTiO₃-CdS 质量分数 3% 样品在光照下对罗丹明 B 水溶液表现出最高的光催化活性的解雇相吻合。基于以上分析,提出可能的光催化机制:即钙钛矿相 PbTiO₃ 纳米片和 CdS 作为光吸收中心,分别吸收光子能量,产生光生载流子; CdS 表面作为光催化反应中心, PbTiO₃ 纳米片的自发极化形成的内建电场促进了电子和空穴的分离,电子进一步转移到 CdS 表面,发生光催化反应,从而实现了 PbTiO₃-CdS 的光催化效果的提高。

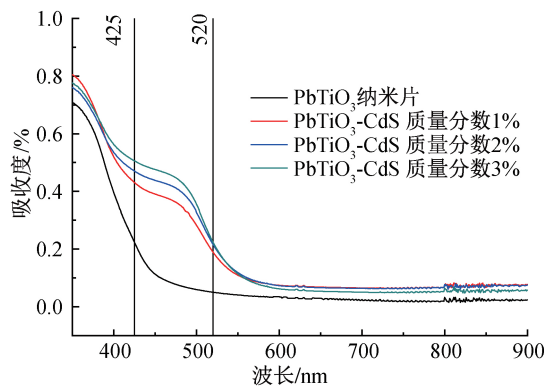


图 7 紫外可见漫反射吸收光谱图

3 结 论

本文通过水热法成功制备了 PbTiO₃-CdS 纳米复合材料,并对其微结构和晶体生长过程进行了系统表征分析,在此基础上,对所制备的 PbTiO₃-CdS

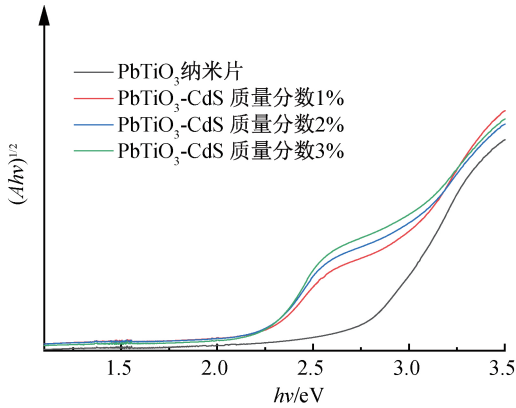


图8 $Ahv-hv$ 拟合图像

表1 PbTiO_3 纳米片、不同负载浓度
 $\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$ 的禁带宽度

样品	禁带宽度 1/eV	禁带宽度 2/eV
PbTiO_3 纳米片		2.76
$\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$ 质量分数 1%	2.24	2.67
$\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$ 质量分数 2%	2.21	2.52
$\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$ 质量分数 3%	2.21	2.46

纳米复合材料的光催化性能进行了评价,主要结论如下:

a)所制得 $\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$ 纳米复合材料形貌规则,分散性良好; CdS 纳米颗粒(尺寸约为 10 nm)选择性生长在钙钛矿相 PbTiO_3 纳米片的表面,结晶性良好;与独立形核结晶的 CdS 颗粒相比,其尺寸急剧减小,且与 PbTiO_3 纳米片之间形成明显界面。 $\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$ 纳米复合材料的晶体生长是一个受 PbTiO_3 暴露晶面调控的过程。

b)水热反应时间是强烈影响 $\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$ 纳米复合材料晶体生长过程的重要热力学条件。随着反应时间的增加, CdS 纳米颗粒在 PbTiO_3 纳米片表面的形核和晶体生长越充分, CdS 晶粒尺寸越大。

c)所制备的 $\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$ 纳米复合材料可以对 10 mg/L 罗丹明 B 溶液进行降解,随着 $\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$ 质量分数的增加, $\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$ 纳米复合材料的光催化降解效率增加。 $\text{PbTiO}_3\text{-CdS}$ 质量分数 3% 纳米复合材料 120 min 降解率最高,达到 72%。

参考文献:

[1] 牛淑云,彭鲲,寇瑾. 纳米光电材料研究简介[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2003, 26(1):63-67.

[2] Cao J, Wu B H, Peng J, et al. Copper-copper iodide hybrid nanostructure as hole transport material for efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. Science China Chemistry, 2019, 62(3):363-369.

[3] 张梅,陈焕春,杨绪杰,等. 纳米材料的研究现状及展望

[J], 导弹与航天运载技术, 2000(3):11-16.

[4] Shirane G, Hoshino S, Suzuki K. X-ray study of the phase transition in lead titanate[J]. Physical Review, 1950, 80(6):1105.

[5] 尹思敏. 钙钛矿铁电氧化物单晶纳米结构的表面、界面及性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2015:35-46.

[6] Qiu C, Wang B, Zhang N, et al. Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity[J]. Nature, 2020, 577(7790):350-354.

[7] 姜姗. 钙钛矿铁电氧化物复合纳米材料的制备、微结构及性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2016:68-87.

[8] Li X, Qiu T, Zhang J H, et al. Terahertz field-induced ferroelectricity in quantum paraelectric SrTiO_3 [J]. Science, 2019, 364(6445):1079-1082.

[9] Zhang M H, Wang K, Du Y J, et al. High and temperature-insensitive piezoelectric strain in alkali niobate lead-free perovskite[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(10):3889-3895.

[10] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358):37-38.

[11] Molaei M J. The optical properties and solar energy conversion applications of carbon quantum dots: A review[J]. Solar Energy, 2020, 196:549-566.

[12] Feng Z, Zeng L, Zhang Q L, et al. In situ preparation of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ complex and its elevated photoactivity in Methyl Orange degradation under visible light[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 87:149-162.

[13] Wang T, Nie C Y, Ao Z M, et al. Recent progress in $\text{g-C}_3\text{N}_4$ quantum dots: Synthesis, properties and applications in photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(2):485-502.

[14] Jamil A, Bokhari T H, Javed T, et al. Photocatalytic degradation of disperse dye Violet-26 using TiO_2 and ZnO nanomaterials and process variable optimization [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(1):1119-1128.

[15] Ghasempour P, Fattahi M, Rasekh B, et al. Developing the ternary ZnO doped MoS_2 nanostructures grafted on CNT and Reduced Graphene Oxide (RGO) for photocatalytic degradation of aniline[J]. Scientific Reports, 2020, 10:4414.

[16] Ren L P, Zhou W, Sun B J, et al. Defects-engineering of magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ultrathin nanosheets/mesoporous black TiO_2 hollow sphere heterojunctions for efficient charge separation and the solar-driven photocatalytic mechanism of tetracycline degradation [J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2019, 240:319-328.

- [17] Deng F, Lu X Y, Luo Y B, et al. Novel visible-light-driven direct Z-scheme CdS/CuInS₂ nanoplates for excellent photocatalytic degradation performance and highly-efficient Cr (VI) reduction [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361:1451-1461.
- [18] Yang J H, Yan H J, Wang X L, et al. Roles of cocatalysts in Pt-PdS/CdS with exceptionally high quantum efficiency for photocatalytic hydrogen production [J]. Journal of Catalysis, 2012, 290:151-157.
- [19] Gao D D, Liu W J, Xu Y, et al. Core-shell Ag@Ni cocatalyst on the TiO₂ photocatalyst: One-step photoinduced deposition and its improved H₂-evolution activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260:118190.
- [20] Li J T, Cushing S K, Zheng P, et al. Solar hydrogen generation by a CdS-Au-TiO₂ sandwich nanorod array enhanced with Au nanoparticle as electron relay and plasmonic photosensitizer[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(23):8438-8449.
- [21] Chao C Y, Ren Z H, Zhu Y H, et al. Self-templated synthesis of single-crystal and single-domain ferroelectric nanoplates[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(37):9283-9287.
- [22] Zhong W W, Tu W G, Feng S S, et al. Photocatalytic H₂ evolution on CdS nanoparticles by loading FeSe nanorods as co-catalyst under visible light irradiation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 772: 669-674.
- [23] Ye K H, Li Y, Yang H, et al. An ultrathin carbon layer activated CeO₂ heterojunction nanorods for photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 259: 118085.
- [24] Huang X Y, Lei R, Yuan J, et al. Insight into the piezo-photo coupling effect of PbTiO₃/CdS composites for piezo-photocatalytic hydrogen production [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 282: 119586.
- [25] Raza N, Raza W, Gul H, et al. Solar-light-active silver phosphate/titanium dioxide/silica heterostructures for photocatalytic removal of organic dye [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 254:120031.
- [26] Jiang S, Ren Z H, Li M, et al. Single-crystal heterostructured PbTiO₃/CdS nanorods with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance[J]. RSC Advances, 2015, 5(67):54454-54459.

(责任编辑:张会巍)