

碳包覆 CdS 纳米颗粒的光学性能研究

马 强¹⁾, 王 健¹⁾, 韦琪龙¹⁾, 路承功^{2,3)✉}, 魏智强^{2,3)}

1) 甘肃省第五建设集团有限责任公司, 天水 741000 2) 兰州理工大学土木工程学院, 兰州 730050

3) 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050

✉通信作者, E-mail: lcg9296@163.com

摘要 采用水热法制备了核壳结构的碳包覆 CdS 纳米颗粒 (CdS@C), 利用 X 射线衍射、高分辨透射电子显微镜和光谱仪研究了碳包覆层对 CdS@C 的微观结构与光学性能影响。结果表明, 碳包覆 CdS 纳米颗粒具有明显的核壳结构, 内核为六方纤锌矿结构 CdS, 外壳为碳层。颗粒形貌主要为球形或椭球形结构, 粒度均匀, 分散性良好, 粒径分布在 20~60 nm 范围, 平均粒径为 35 nm, 外壳碳层的厚度为 5 nm。光致发光光谱显示碳包覆 CdS 的发光强度比纯 CdS 弱, Raman 光谱表明碳包覆 CdS 样品中碳包覆层的石墨化程度较低, 傅里叶变换红外光谱表明纯 CdS 和碳包覆 CdS 样品的吸收峰位基本相近, 紫外-可见吸收光谱表明碳包覆 CdS 纳米晶提高了可见光吸收强度, 能隙变窄, 发生了红移现象。

关键词 碳包覆; CdS; 核壳结构; 微观结构; 光学性能

分类号 TB332

Investigation on optical properties of carbon-encapsulated CdS nanoparticles

MA Qiang¹⁾, WANG Jian¹⁾, WEI Qi-long¹⁾, LU Cheng-gong^{2,3)✉}, WEI Zhi-qiang^{2,3)}

1) Gansu Province Fifth Construction Group Co., Ltd., Tianshui 741000, China

2) School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

3) State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

✉Corresponding author, E-mail: lcg9296@163.com

ABSTRACT Carbon encapsulated CdS nanoparticles with the core-shell structure were successfully prepared by hydrothermal method, and the influences of carbon coating layer on the microstructure and optical properties of CdS@C were investigated by X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscope, and spectroscope. The results show that, the carbon encapsulated CdS nanoparticles have the obvious core-shell structure, the inner core is CdS with the hexagonal wurtzite structure, and the outer shell is carbon layer. The particle morphology is mainly spherical or ellipsoidal shape with the uniform particle size and good dispersion, the particle size distribution is in the range of 20~60 nm, the average particle size is 35 nm, and the thickness of carbon layer is about 5 nm. Photoluminescence spectra show that the luminescence intensity of the carbon encapsulated CdS is weaker than that of the pure CdS, the Raman spectra reveal that the carbon coating layer shows the low graphitization degree in the carbon encapsulated CdS

收稿日期: 2019-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51261015); 甘肃省自然科学基金资助项目 (1308RJZA238)

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2019080014; <http://pmt.ustb.edu.cn>

samples, the Fourier transform infrared spectra show that the absorption peaks of the pure CdS and the carbon encapsulated CdS samples are basically similar. The ultraviolet visible spectra indicate that the carbon encapsulated CdS nanocrystals enhance the absorption intensity of the visible light, narrow the energy gap, and result in the red shift.

KEY WORDS carbon-encapsulated; CdS; core-shell structure; microstructure; optical properties

随着人们对低维半导体纳米材料研究的不断深入和丰富,研究方向已逐渐从制备具有独特结构的纳米颗粒向人工自组装、可控合成具有特定性能的纳米复合功能材料方面转变。CdS 是一种典型的 II-VI 族 n 型半导体材料,其禁带宽度为 2.42 eV,具有介电常数小、激子效应大的特点^[1-3],在非线性光学、光电转换、光催化、传感器、发光二级管、生物医学、电致发光等领域具有广阔的应用前景^[4-9],引起人们的广泛关注。低维半导体纳米晶的性质与其形貌、维度和尺寸等紧密相关^[10-11],具有介电限域效应和宏观量子隧道效应等特点^[12-13]。CdS 纳米颗粒由于其颗粒尺寸小、比表面积大、表面原子占有率高、比表面能高、化学反应活性强^[14],对所处外界环境特别敏感,导致纳米颗粒的稳定性差,极易发生团聚,严重影响了其在纳米功能产业中的应用^[15-16],因此,在实际应用过程中需要对纳米颗粒的表面进行修饰处理。

碳材料具有良好的物理和化学稳定性、比表面积较大和电子迁移率高等特性,碳材料作为增强体可以提高复合材料物理性能。通过对 CdS 纳米颗粒的表面进行碳包覆处理,形成一种具有核壳结构的新型 CdS 纳米功能复合材料(CdS@C)。碳包覆层在极小的空间内禁锢纳米颗粒,被包覆物在苛刻环境下减缓光化学腐蚀,防止纳米粒子长大和团聚,从而提高其稳定性、耐久性和分散性^[17-18],发挥纳米颗粒与碳材料二者协同效应,提高多功能纳米复合材料的附加值,展现出巨大的潜在应用价值^[19-25]。碳包覆纳米技术实现了人们对纳米粒子表面的控制,拓宽了其应用领域^[19-20]。张建民等^[21]通过超声波和磁力搅拌法制备了氧化石墨烯-4A(GO-4A)分子筛复合材料,研究了复合材料中的复合比例对 GO-4A 吸附铜离子性能的影响。李雷等^[22]采用高温固相反应得到碳包覆磷酸铁锂正极材料,研究了煅烧温度和保温时间对磷酸铁锂电化学性能的影响。魏邦争等^[23]利用超声辅助化学镀法得到铜包覆石墨烯复合粉体,考察了石墨烯含量对复合材料的微观组织和相关性能的影响。邹帅等^[24]通过水热碳化法制备了碳包覆 CdS 纳米粒子,

发现在可见光辐射下能够改善光催化降解甲基橙的活性和稳定性。

目前尽管对金属氧化物半导体纳米材料与碳材料复合的研究报道很多,然而关于六方纤锌矿结构 CdS 纳米颗粒与碳材料的二元体系的报道却很少,碳包覆层对核壳结构 CdS@C 纳米复合材料的微观结构与光学性能的影响值得研究。本文采用水热法,以半胱氨酸为硫源,醋酸镉为镉源,葡萄糖为碳源,聚乙烯吡咯烷酮为表面活性剂,在水热高压密闭环境中通过葡萄糖碳化制备了碳包覆 CdS(CdS@C) 核壳结构的纳米复合材料,并对样品的微观结构和光学性能进行了研究。

1 实验材料与方法

1.1 样品的制备

采用水热法制备了纯 CdS 和碳包覆 CdS@C 纳米颗粒(CdS@C),使用的主要试剂有乙酸镉($\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、半胱氨酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{22}\text{O}_6$)、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)、蒸馏水、去离子水和无水乙醇等,以上原料均为市售分析纯。具体制备过程如下:分别称取 2 mmol 的乙酸镉和半胱氨酸为原料,溶解于 20 mL 蒸馏水的烧杯中得到混合溶液,在室温下进行磁力搅拌使之混合均匀;量取 2 mmol 的葡萄糖溶于 60 mL 蒸馏水,并与上述溶液混合,调节 pH 值为中性;称取一定量的 PVP 缓慢加入到上述装有混合溶液的烧杯中,快速磁力搅拌到完全溶解;待搅拌 2 h 后,将容器中的混合溶液转移到水热反应内衬(聚四氟乙烯)的反应釜中,实验反应过程在 140 ℃ 恒温干燥箱中进行 24 h,反应结束后,自然冷却至室温;对所得的反应产物进行离心和沉淀数次,并通过蒸馏水和无水乙醇多次交替洗涤,最后将样品置于真空干燥器中在 80 ℃ 下烘干,即可得到 CdS@C 样品。为了比较,在没有糖源的情况下,使用与样品 CdS@C 相同的水热条件制备纯 CdS 样品。

1.2 样品表征

X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)采

用日本岛津公司的 LabX XRD-6100 型衍射仪，采用阳极 Cu 靶 K_{α} 辐射线为辐射源， $\lambda=0.154056$ nm，管电压为 40 kV，电流为 30 mA，扫描范围 $20^{\circ}\sim80^{\circ}$ ，扫描速度 $2^{\circ}/\text{min}$ 。高分辨透射电子显微镜（high resolution transmission electron microscope, HRTEM）采用日本电子株式会社 JEM-2010F 型，加速电压 120 kV，点分辨率 0.19 nm，并配以能量色散分析谱仪（energy disperse spectroscopy, EDS）。Raman 光谱采用美国赛默飞 DXR 光谱仪分析。傅立叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR）采用日本岛津公司的 IRTtracer-100 型红外光谱仪。紫外-可见吸收光谱（ultraviolet visible spectroscopy, UV-Vis）采用日本岛津公司的 UV-1780 型光谱仪。光致发光谱（photoluminescence spectrum, PL）采用 PerkinElmer LS45/55 型发光分光光度计。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 1 为 CdS 和碳包覆 CdS@C 颗粒的 X 射线衍射图谱，纯 CdS 样品在 $2\theta=24.8^{\circ}$ 、 26.5° 、 28.2° 、 43.7° 、 47.8° 和 51.8° 位置出现 6 个明显的特征衍射峰，分别对应 CdS 的（100）、（002）、（101）、（110）、（103）和（112）晶面，与六方纤锌矿结构 CdS 的 JCPDS 标准卡片（41-1049）的衍射峰位置基本吻合。每个晶面所对应的衍射峰较为尖锐，从图可发现（002）晶面的衍射强度最高，说明水热制备的 CdS 样品是沿（002）晶面择优生长的。

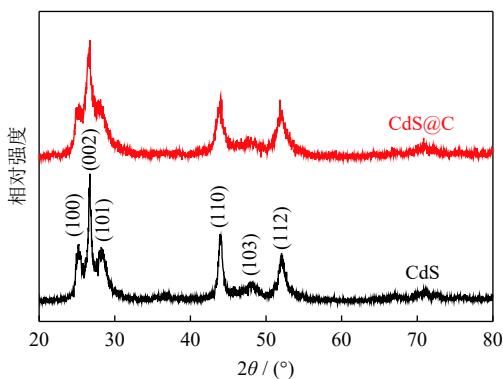


图 1 CdS 和 CdS@C 颗粒的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD pattern of the pure CdS and CdS@C particles

对于碳包覆 CdS 样品的 X 射线衍射图谱中没有呈现杂质相的衍射峰，各个衍射峰的位置均与六方纤锌矿结构 CdS 一致。在 $2\theta=26.6^{\circ}$ 位置出现的衍射峰除了对应 CdS（002）晶面的特征衍射峰，也

可能对应石墨碳（002）晶面的特征衍射峰，衍射峰强度与纯 CdS 相比并没有增强，说明本方法制备的样品中碳石墨化程度低，结晶性不好，绝大部分是以无定形碳结构的形式存在。X 射线衍射分析结果表明所制备的样品中除了纤锌矿结构的 CdS 和碳的特征衍射峰之外，并没有观察到其他氧化物等杂相存在，这表明样品的主要成分是六方纤锌矿结构 CdS 和无定形碳。

通过 Debye-Scherrer 公式 $D=K\lambda/(B\cos\theta)$ （式中： D 为晶粒尺寸， K 为常数（约 0.89）， θ 为衍射角， B 为主峰半峰宽所对应的弧度值）计算样品的平均晶粒尺寸。采用布拉格公式 $2d_{hkl}\sin\theta=\lambda$ （式中： d_{hkl} 为晶面间距， hkl 为晶面指数）和晶体学公式 $d_{hkl}=\left[\frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2}+\left(\frac{l}{c}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}}$ 计算得样品的晶格常数 a 和 c 。CdS 和 CdS@C 样品（002）面的测算结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出，碳包覆 CdS 样品的衍射峰 2θ 值减小，半峰宽增大，晶粒尺寸减小，对应的晶面间距和晶格常数呈减少趋势，随着碳材料的增加晶格的畸变程度增加，表现为晶格收缩，可见碳包覆对 CdS 粒子的生长具有抑制作用。

2.2 形貌分析

图 2 为典型的纯 CdS 纳米颗粒高分辨透射电子显微形貌和颗粒尺寸分布。由图 2（a）可见，大部分颗粒的形貌主要呈现不规则的椭球形，颗粒表面比较粗糙，边缘不整齐。如图 2（b）所示，纯 CdS 纳米颗粒尺寸主要分布在 $10\sim30$ nm 范围内，平均粒度约为 20 nm，颗粒尺寸比较均匀，与 X 射线衍射 Debye-Scherrer 公式计算的结果基本吻合。同时观察到部分粒子之间存在一定程度的粘结，呈现比较明显的团聚现象，这是由于纳米粒子之间存在范德华力、库仑力或化学键共同作用结果。

图 3 为碳包覆 CdS 样品的高分辨透射电子显微形貌和颗粒尺寸分布。由图 3（a）可以看出，CdS@C 样品的形貌大部分呈现球形或椭球形，颗粒尺寸比较均匀，表面比较光滑。纳米颗粒具有明显的内外两层的核壳结构，其中外壳浅色部分是碳包覆的薄层膜，内部核心颜色较深部分为 CdS 纳米颗粒。如图 3（b）所示，CdS@C 颗粒尺寸主要分布在 $20\sim60$ nm 范围内，平均粒径约为 35 nm，粒径分布区间比较窄。与纯 CdS 纳米颗粒相比较，CdS@C 纳米颗粒间分散性良好，没有明显团聚的现象，说明纳米颗粒之间由于碳包覆层的存在，使

表 1 CdS 和 CdS@C 样品的 X 射线衍射测算结果

Table 1 XRD results of CdS and CdS@C samples

样品	$2\theta / (\circ)$	半峰宽	晶面间距 / nm	晶粒尺寸 / nm	晶格常数 / nm
CdS	26.642	0.398	0.334	20.28	$a=41.096, c=66.812$
CdS@C	26.576	0.487	0.335	16.57	$a=41.007, c=67.547$

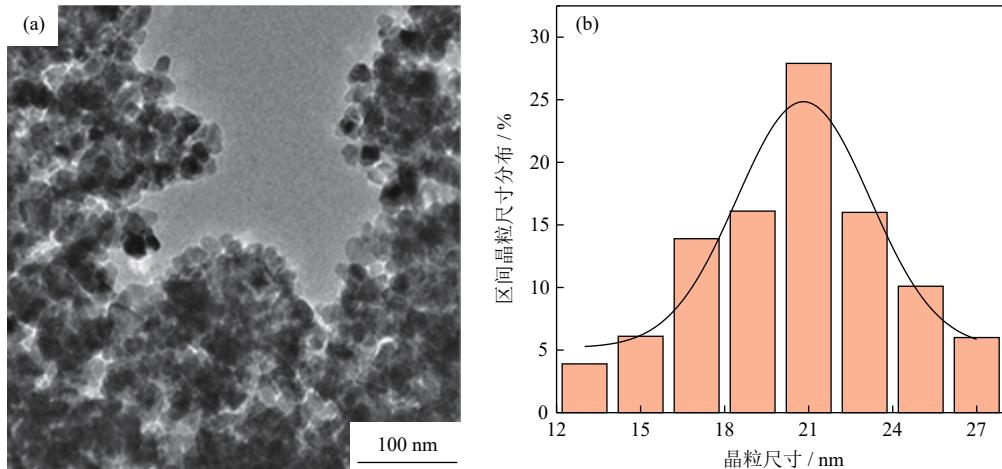


图 2 CdS 样品的高分辨透射电子显微形貌 (a) 和粒径分布 (b)

Fig.2 HRTEM images (a) and the particle size distribution (b) of the CdS samples

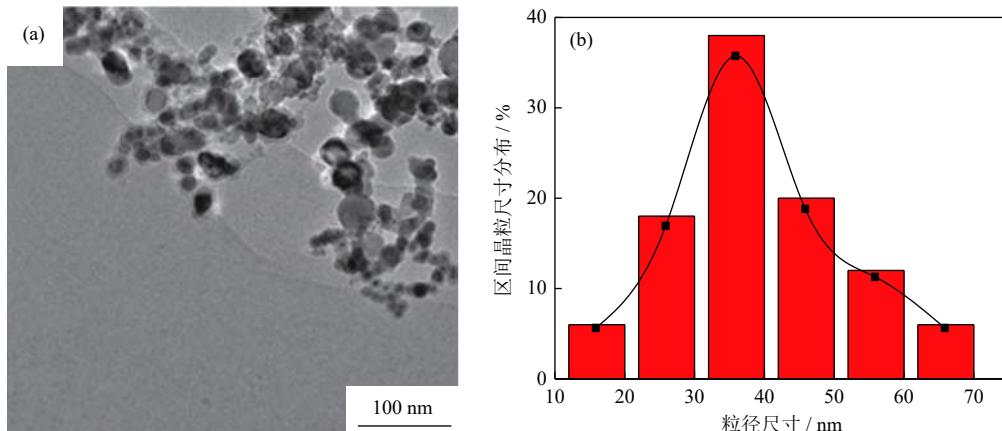


图 3 碳包覆 CdS 样品的高分辨透射电子显微图形貌 (a) 和粒径分布 (b)

Fig.3 HRTEM images (a) and the particle size distribution (b) of the CdS@C samples

得 CdS 颗粒之间的表面活性降低了, 抑制了彼此之间发生团聚。

图 4 (a) 为 CdS@C 高分辨透射电子显微形貌和选区电子衍射分析。由图 4 (a) 可见, CdS 纳米颗粒被碳层紧密包覆, 碳层与 CdS 内核之间的界面层比较清晰, 粒径分布比较均匀, 可以测出内核的平均直径为 22 nm 左右; 外层碳包覆壳层厚度约为 5 nm, 外层碳没有类似于石墨的层状结构出现, 说明壳层碳还没有结晶或者晶化程度较低, 应该是由无定形碳结构组成。图 4 (a) 中局部放大

图为单个碳包覆 CdS 纳米颗粒的内核形貌, 晶格条纹清晰且整齐排列, 晶化程度优良, 无缺陷结构。通过测算得到晶格条纹间距为 0.334 nm, 符合 CdS (002) 晶面的晶面间距, 进一步说明 CdS@C 纳米晶沿着 (002) 晶面方向择优生长, 这与上述 X 射线衍射图谱的结果相吻合。图 4 (b) 为 CdS@C 样品对应的选区电子衍射图像。由图可知, 由于晶粒之间取向随机, 在衍射图样中呈现一系列规则的不同半径的同心圆环, 说明样品属于多晶结构; 多晶衍射环由里到外分别对应 CdS 的 (002)、

(102)、(110)、(103)和(112)晶面，选区电子衍射和高分辨透射电子显微图像研究结果进一

步表明本方法所制备的碳包覆 CdS@C 纳米样品并没有改变 CdS 的六方纤锌矿结构。

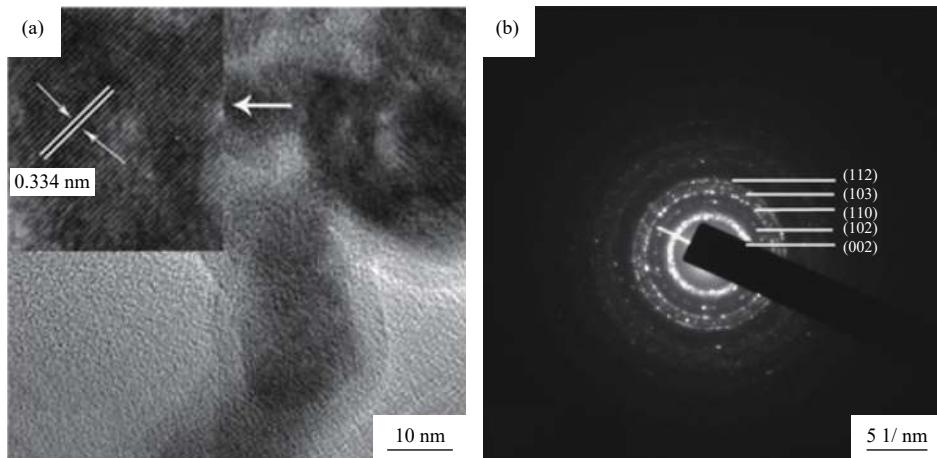


图 4 碳包覆 CdS 样品的高分辨透射电子显微图形貌 (a) 和选区电子衍射 (b)

Fig.4 HRTEM images (a) and the selected area electron diffraction pattern (b) of the CdS@C samples

2.3 能谱分析

对碳包覆 CdS 纳米颗粒进行能谱分析确定样品的组成元素，结果如图 5 所示。由图可知，Cd 元素的特征峰出现在 3.1 和 3.3 keV 处，在 2.3 keV 处出现的 S 元素的特征峰；除了主要存在 Cd 和 S 元素的特征峰外，在 8.1 keV 处出现 Cu 元素特征峰，Cu 元素主要来自测试样品过程中承载试样的微栅；其次在 0.27 keV 处检测到 C 元素的特征峰，C 元素主要来自葡萄糖碳化过程中沉积在 CdS 纳米颗粒表面的无定形碳，说明我们所制备 CdS 纳米颗粒确实被碳层包覆，能谱分析的测试结果进一步验证了高分辨透射电子显微图像得出的结论。

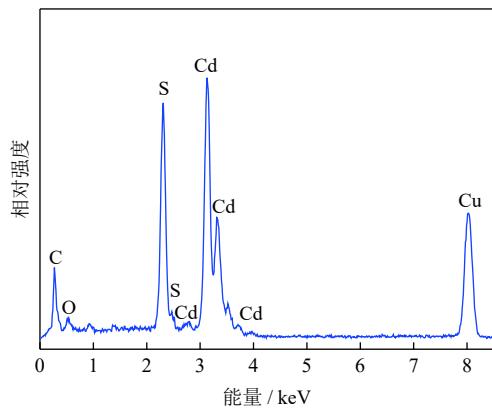


图 5 碳包覆 CdS 样品的 X 射线能谱图

Fig.5 EDS pattern of the CdS@C samples

2.4 光致发光谱分析

当一定频率的光波照射在半导体表面时，电子-空穴对会发生重组，发射出光子导致光致发光，用

光致发光谱检测半导体中的电荷俘获效率与电荷的复合率。图 6 显示为 CdS 和碳包覆 CdS 样品的光致发光谱图。如图所示，碳包覆 CdS 的光致发光谱图与 CdS 基本一致，但发光强度发生了变化。CdS 和碳包覆 CdS 样品在激发波长 254 nm 激发下得到的发光光谱出现在 525~575 nm 附近。发光强度的强弱代表了电子和空穴再结合效率的高低，碳包覆 CdS 的发光强度比 CdS 弱。因此，碳包覆 CdS 可以有效抑制 CdS 电子-空穴对的复合重组，导致碳包覆 CdS 纳米复合材料光生电荷载体的再结合效率降低。

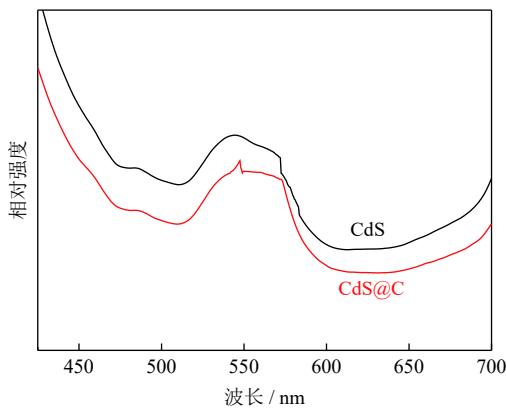


图 6 CdS 和碳包覆 CdS 样品的光致发光谱图

Fig.6 PL spectrum of the pure CdS and CdS@C samples

2.5 Raman 光谱分析

通过 Raman 光谱去测试碳包覆 CdS 样品，结果如图 7 所示。在拉曼位移为 1419 cm^{-1} 和 1569 cm^{-1} 附近出现了两个明显的特征谱，其中 1419 cm^{-1} 附

近的特征峰是由石墨平面的布里渊区 K 点的对称振动引起的光学声子模 (A_{1g})，对应于碳材料的 D 带，D 带表征无定形结构碳材料的无序度； 1569 cm^{-1} 附近的特征峰是由石墨平面的布里渊区 Γ 点的对称振动引起的 (E_{2g})，表征芳香环的 sp^2 键和 C=C 双键的伸缩振动模式，这是对应碳材料的 G 带，G 带表征了石墨结构碳材料的对称性和有序度 (A_{1g} 和 E_{2g} 表示在布里渊区不同点的晶格振动的对称分类)。对于碳材料中碳的石墨化程度和石墨层状结构的完整性，可以采用 Raman 光谱中 D 峰与 G 峰相对强度的比值 ($R=I_D/I_G$) 表征，计算得到 CdS@C 纳米颗粒的 R 值为 0.8，说明样品中碳包覆的壳层石墨化程度偏低，无序度较高，包覆在 CdS 颗粒外面碳材料是以无定形碳的形式存在。

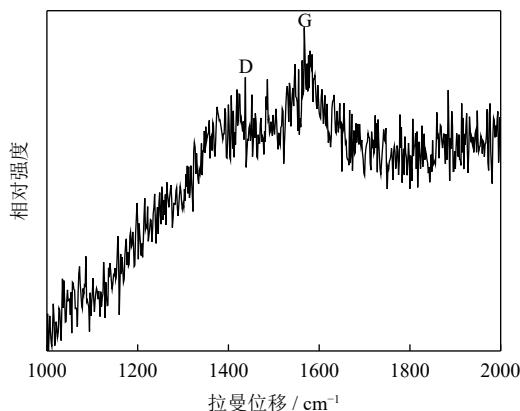


图 7 碳包覆 CdS 纳米颗粒的 Raman 光谱图
Fig.7 Raman spectrum of the CdS@C samples

2.6 傅立叶变换红外光谱分析

纯 CdS 和 CdS@C 样品的傅立叶变换红外光谱如图 8 所示。由图可见，纯 CdS 和 CdS@C 样品的吸收峰位基本相近。在波数 3420 cm^{-1} 附近出现一个明显的强而宽的吸收带，这是由于样品表面吸附大气中水，在红外光谱下引起分子间氢键结合后 O-H 基团的纵向伸缩振动，由于 C-H 键的伸缩振动导致在 2928 cm^{-1} 附近出现弱吸收。样品中 C=O 和 C=C 键的伸缩振动产生 1634 cm^{-1} 处的吸收峰。在 1013 和 1140 cm^{-1} 附近位置出现的两个比较明显的特征吸收峰，对应的是 C-OH 键的伸缩振动和 -OH 键的弯曲振动，可能是样品在洗涤过程中引入一些有机杂质。对于碳包覆 CdS 纳米晶，在 600 cm^{-1} 附近出现了的特征吸收峰，分别对应于硫化物 Cd-S 的振动模式，由于 CdS 纳米颗粒被无定形碳包覆层禁锢在的极小空间，与纯 CdS 相比较，碳包覆 CdS 纳米颗粒的吸收峰相应有所减弱。

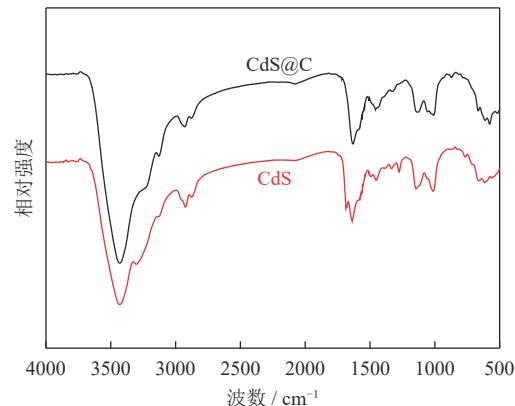


图 8 CdS 和碳包覆 CdS 样品的傅立叶变换红外光谱
Fig.8 FT-IR spectra of the pure CdS and CdS@C samples

2.7 紫外-可见吸收光谱分析

图 9 是纯 CdS 和 CdS@C 纳米晶的紫外-可见吸收光谱，其中 α 为光学吸收系数， h 是普朗克常数， v 是光的频率， hv 是入射光子能量。CdS 纳米晶为直接带隙半导体材料，两者样品在 $250\sim 500\text{ nm}$ 可见光范围内均表现出比较强的吸收能力；在 $550\sim 800\text{ nm}$ 可见光范围里，CdS@C 的吸收能力明显增强，可见葡萄糖的碳化的确拓宽了 CdS 的可见光吸收范围和吸收强度。根据 Tauc 法则^[25]，光学吸收系数 (α) 与能隙 (E_g) 满足 $(ahv)^2=A(hv-E_g)$ ，其中 A 是常数， $(ahv)^2$ 与 hv 的关系如图 8 所示，将曲线的线性部分延长至 $\alpha=0$ ，由 hv 轴上的截距可得到 E_g 。根据图 9 可知，纯 CdS 和碳包覆 CdS 纳米晶的禁带宽度分别为 2.41 和 2.35 eV ，与标准块体 CdS 的带隙 (2.42 eV) 相比，带隙变窄，发生了比较明显的红移现象。这是由于 CdS 纳米颗粒经过葡萄糖碳化被禁锢在核壳结构的极小空间内，纳米颗粒尺寸下降，纳米晶粒的表面效应引起电子跃迁，能隙变窄，光吸收带移向长波方向，从而拓宽了 CdS 的吸收强度。

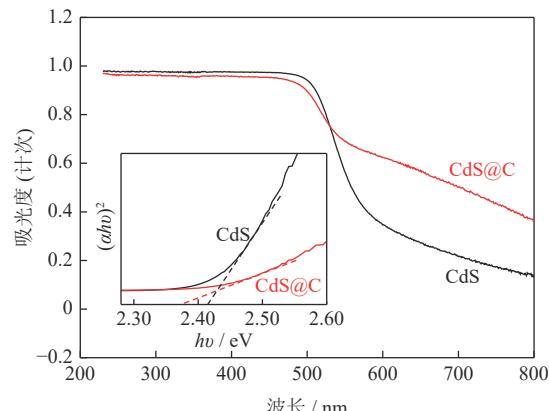


图 9 CdS 和碳包覆 CdS 样品的紫外可见吸收光谱
Fig.9 UV-vis patterns of the pure CdS and CdS@C samples

3 结论

(1) 水热法制备的碳包覆 CdS@C 纳米颗粒具有明显的核壳结构, 内核为六方纤锌矿结构 CdS, 外壳为碳层。CdS@C 的形貌主要为球形或椭球颗粒, 粒度均匀, 分散性良好, 颗粒尺寸主要分布在 20~60 nm 范围内, 平均粒径为 35 nm, 外壳碳层厚度为 5 nm。

(2) 光致发光谱显示碳包覆 CdS@C 纳米颗粒的发光强度比纯 CdS 弱, Raman 光谱表明 CdS@C 样品中碳包覆层的石墨化程度较低, 傅立叶变换红外光谱表明纯 CdS 和 CdS@C 样品的吸收峰位基本相近, 紫外-可见吸收光谱表明碳包覆 CdS@C 纳米晶提高了可见光吸收范围和吸收强度, 能隙变窄, 发生了红移现象。

参考文献

- [1] Yang X D, Wang Z S, Lü X Z, et al. Enhanced photocatalytic activity of Zn-doped dendritic-like CdS structures synthesized by hydrothermal synthesis. *J Photochem Photobiol A*, 2016, 329: 175
- [2] Liu Y D, Ren L, Qi X, et al. One-step hydrothermal fabrication and enhancement of the photocatalytic performance of CdMoO₄/CdS hybrid materials. *RSC Adv*, 2014, 4(17): 8772
- [3] Liu I P, Chen L Y, Lee Y L. Effect of sodium acetate additive in successive ionic layer adsorption and reaction on the performance of CdS quantum-dot-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2016, 325: 706
- [4] Fan K, Liao C, Xu R L, et al. Effect of shell thickness on electrochemical property of wurtzite CdSe/CdS core/shell nanocrystals. *Chem Phys Lett*, 2015, 633: 1
- [5] Yang H, Kershaw S V, Wang Y, et al. Shuttling photoelectrochemical electron transport in tricomponent CdS/rGO/TiO₂ nanocomposites. *J Phys Chem C*, 2013, 117(40): 20406
- [6] Ma B, Xu H, Lin K, et al. Mo₂C as non-noble metal Co-catalyst in Mo₂C/CdS composite for enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation. *Chemsuschem*, 2016, 9(8): 820
- [7] Yan X, Wu Z, Huang C, et al. Hydrothermal synthesis of CdS/CoWO₄, heterojunctions with enhanced visible light properties toward organic pollutants degradation. *Ceram Int*, 2017, 43(7): 5388
- [8] Kumar S, Mehta S K. Varying photoluminescence emission of CdS nanoparticles in aqueous medium: A comparative study on effect of surfactant structure. *Nano-Structures Nano-Objects*, 2015, 2: 1
- [9] Zirak M, Akhavan O, Moradlou O, et al. Vertically aligned ZnO@CdS nanorod heterostructures for visible light photoinactivation of bacteria. *J Alloys Compd*, 2014, 590(4): 507
- [10] Yang H, Jin Z, Fan K, et al. The roles of Ni nanoparticles over CdS nanorods for improved photocatalytic stability and activity. *Superlattices Microstruct*, 2017, 111: 687
- [11] Wang Y F, Chen W, Chen X, et al. Effect of sulfur source on photocatalytic degradation performance of CdS/MoS₂ prepared with one-step hydrothermal synthesis. *J Environ Sci*, 2018, 65(3): 347
- [12] Jo W K, Selvam N C S. Fabrication of photostable ternary CdS/MoS₂/MWCNs hybrid photocatalysts with enhanced H₂ generation activity. *Appl Catal A*, 2016, 525: 9
- [13] Zhang Z, Ren Y, Han L, et al. Mixed-solvothermal synthesis of CdS micro/nanostructures with optical and ferromagnetic properties. *Physica E*, 2017, 92: 30
- [14] Zou S, Fu Z, Xiang C, et al. Mild, one-step hydrothermal synthesis of carbon-coated CdS nanoparticles with improved photocatalytic activity and stability. *Chin J Catal*, 2015, 36(7): 1077
- [15] Li D, Xie J, Zhang Y, et al. Convenient synthesis of magnetically recyclable Fe₃O₄@C@CdS photocatalysts by depositing CdS nanocrystals on carbonized ferrocene. *J Alloys Compd*, 2015, 646: 978
- [16] Hu Y, Gao X, Yu L, et al. Carbon-coated CdS petalous nanostructures with enhanced photostability and photocatalytic activity. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(21): 5636
- [17] Liu Y, Yu Y X, Zhang W D. Carbon quantum dots-doped CdS microspheres with enhanced photocatalytic performance. *J Alloys Compd*, 2013, 569(9): 102
- [18] Patel J D, Vu T T D, Mighri F. Preparation and characterization of CdS coated multiwalled carbon nanotubes. *Mater Lett*, 2017, 196: 161
- [19] Wang F, Liang L, Chen K, et al. CO₂ induced template approach to fabricate the porous C/CdS visible photocatalyst with superior activity and stability. *J Mol Catal A Chem*, 2016, 425: 76
- [20] Chen R, Han B, Yang L, et al. Controllable synthesis and characterization of CdS quantum dots by a microemulsion-mediated hydrothermal method. *J Lumin*, 2016, 172: 197
- [21] Zhang J M, Wang J, Zhang J, et al. Preparation of graphene oxide composites and study on adsorption properties of copper ions. *Powder Metall Technol*, 2018, 36(6): 445
(张建民, 王晶, 张继, 等. 氧化石墨烯复合材料的制备及对铜离子吸附性能的研究. 粉末冶金技术, 2018, 36(6):)

445)

- [22] Li L, Dong G X, Li Z F, et al. Effects of solid phase reaction conditions on electrochemical performance of lithium iron phosphate. *Powder Metall Technol*, 2019, 37(5): 332

(李雷, 董桂霞, 李宗峰, 等. 固相反应条件对磷酸铁锂电化学性能的影响. *粉末冶金技术*, 2019, 37(5): 332)

- [23] Wei B Z, Chen W C, Zhu X, et al. Study of electroless plating Cu by reduced graphene oxide and the effects on the microstructures and properties of RGO/Cu composites. *Powder Metall Technol*, 2018, 36(5): 363

(魏邦争, 陈闻超, 朱曦, 等. 石墨烯化学镀铜及其对石墨烯/铜基复合材料组织性能的影响. *粉末冶金技术*, 2018,

36(5): 363)

- [24] Zou S, Fu Z H, Zeng M, et al. Study on preparation of CuS/CdS photocatalysts and their photocatalytic performance. *J Nat Sci Hunan Normal Univ*, 2016, 39(5): 57

(邹帅, 伏再辉, 曾明, 等. CuS/CdS光催化剂的制备及其光催化性能研究. *湖南师范大学自然科学学报*, 2016, 39(5): 57)

- [25] Zhou M, Hu Y, Liu Y, et al. Microwave-assisted route to fabricate coaxial ZnO/C/CdS nanocables with enhanced visible light-driven photocatalytic activity. *Crystengcomm*, 2012, 14(22): 7686

(上接第32页)

- [15] Ji X P, Cao W C, Bu C Y, et al. A new route for preparing Mo–10wt.%Cu composite compacts. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2019, 81: 196

- [16] Utigard T. Oxidation mechanism of molybdenite concentrate. *Metall Mater Trans B*, 2009, 40(4): 490

- [17] Deevi S C. Self-propagating high-temperature synthesis of molybdenum disilicide. *J Mater Sci*, 1991, 26(12): 3343

- [18] Schulmeyer W V, Ortner H M. Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenum oxides. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2002, 20(4): 261

- [19] Enneti R K. Rate control mechanism for the hydrogen reduction of MoO₃ to MoO₂. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2012, 33: 122

- [20] Dang J, Zhang G H, Wang L, et al. Study on hydrogen reduction of Mo₄O₁₁. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2015, 51: 275

- [21] Ressler T, Jentoft R E, Wienold J, et al. *In situ* XAS and XRD studies on the formation of Mo suboxides during reduction of MoO₃. *J Phys Chem B*, 2000, 104(27): 6360

- [22] Majumdar S, Sharma I G, Samajdar I, et al. Kinetic studies on hydrogen reduction of MoO₃ and morphological analysis of reduced Mo powder. *Metall Mater Trans B*,

2008, 39: 431

- [23] Ren S X, Chen W G, Feng T, et al. Microstructure and properties of carbon fiber reinforced Fe–Cu based friction materials prepared by powder metallurgy. *Powder Metall Technol*, 2020, 38(2): 104

(任澍忻, 陈文革, 冯涛, 等. 粉末冶金制备碳纤维增强铁–铜基摩擦材料的组织与性能. *粉末冶金技术*, 2020, 38(2): 104)

- [24] Lu B, Zhu J F, Fang Y, et al. Effect of SiC on the microstructure and mechanical properties of aluminum matrix composites by in-situ synthesis. *Powder Metall Technol*, 2020, 38(1): 42

(卢博, 朱建锋, 方媛, 等. 原位合成SiC对铝基复合材料微观组织和力学性能的影响. *粉末冶金技术*, 2020, 38(1): 42)

- [25] Wang D F, Ma B, Ma L C, et al. Effect of WC grain size on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC–10Co4Cr coatings. *Powder Metall Technol*, 2019, 37(6): 434

(王大锋, 马冰, 马良超, 等. WC颗粒尺寸对超音速火焰喷涂WC–10Co4Cr涂层组织及力学性能的影响. *粉末冶金技术*, 2019, 37(6): 434)

- [26] Kim D G, Kim G S, Oh S T, et al. The initial stage of sintering for the W–Cu nanocomposite powder prepared from W–CuO mixture. *Mater Lett*, 2004, 58(5): 578