

ZnS 微球的水热/溶剂热法合成及其光催化性能研究

武萱蓉¹, 杨巧珍¹, 赵永祥¹, 路艳罗²

(1. 山西大学 化学化工学院, 太原 030006; 2. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用水热/溶剂热法, 以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 为反应物合成 ZnS 微球。对 ZnS 微球进行 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 及紫外可见漫反射光谱等表征。结果表明, 合成的 ZnS 微球为立方闪锌矿型晶体结构, 由 ZnS 纳米粒子自组装而成。在降解苯酚水溶液的光催化研究中, 以乙二醇-水为溶剂合成的 ZnS 光催化活性明显优于其他溶剂体系合成的 ZnS, 循环使用 3 次仍保持较高的活性。ZnS 微球光催化性能的提高可归结为以下三方面的协同作用: 较小的禁带宽度 (3.39 eV) 有利于吸收光子, 较完整的晶体结构使催化剂活性分子数增多和较大的比表面积 ($19.4 \text{ m}^2/\text{g}$) 有利于反应液与催化剂的充分接触。ZnS 微球降解苯酚的中间产物为乙二酸、顺丁烯二酸和极少量的对苯二酚。

关键词: 水热/溶剂热法; 自组装; ZnS 微球; 苯酚; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

Hydrothermal/Solvothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of ZnS Microspheres

WU Xuan-Rong¹, YANG Qiao-Zhen¹, ZHAO Yong-Xiang¹, LU Yan-Luo²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: ZnS microspheres were synthesized *via* hydrothermal/solvothermal method using $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ as reactants. ZnS was characterized by XRD, SEM and UV-Vis diffuse reflectance spectrum. The results showed that as-synthesized ZnS microspheres had zinc blende crystalline structure which was self-assembled by small ZnS nanoparticles. As for the photocatalytic degradation of phenol aqueous solution, ZnS microspheres synthesized in $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ system revealed much better photocatalytic activity than that of ZnS synthesized in other solvent systems, and it kept high activity after cycling degradation for 3 times. The enhanced photocatalytic performance of ZnS microspheres could be attributed to the cooperation effect of the following three aspects: the smaller band gap (3.39 eV) being conducive to the absorption of photons, the more complete crystal structure to increase the number of active molecules, and larger specific surface area ($19.4 \text{ m}^2/\text{g}$) being in favor of sufficient contacting between the reaction solution, and the catalyst. The intermediate products were oxalic acid, maleic acid and very little hydroquinone in photocatalytic degradation of phenol by ZnS microspheres.

Key words: hydrothermal/solvothermal method; self-assembly; ZnS microsphere; phenol; photocatalysis

ZnS 是一种重要的 II-VI 族宽禁带直接带隙半导体材料, 立方闪锌矿型晶体结构 ZnS 的禁带宽度

为 $3.5\sim 3.7 \text{ eV}$ ^[1]。ZnS 纳米结构具有多种形貌, 如纳米管^[2]、纳米花^[3]、纳米球^[4]、纳米线^[5]等, 因其在

光电学、药物输送和催化等领域的独特优势引起了材料学家的关注^[6]。

在纳米技术研究中,自组装已成为纳/微米材料表面结构控制的重要方式,为实现功能材料在众多领域的应用奠定了基础。Rana 等^[7]以表面活性剂十二胺为模板剂,用超声振荡法合成了介孔 ZnS,由原位生成的 ZnS 纳米粒子自组装而成。从热力学角度讲,表面活性剂可以改变不同晶面的界面自由能,使某些晶面优先生长^[8],但使用表面活性剂或模板剂的成本高,这可能会制约功能材料的使用,因此设计一种简单、无模板合成 ZnS 的方法显得尤为重要。Yu 等^[9]用水热法,以乙酸锌和硫脲为反应物合成了直径约 200 nm 的硫化锌空心球。

多级微米球光催化剂在降解污染物水溶液方面具有令人感兴趣的性能,比如相对纳米超细粉体颗粒,微米球更容易沉降分离,且多级结构往往有较大的比表面积与孔结构,有利于污染物分子的吸附和光的捕获。Yu 等运用水热或溶剂热法合成了 Pt@ZnO 中空微球^[10]、多种形貌的 PbWO₄ 晶体^[11]与含氟 TiO₂ 介孔微球^[12]。Pt@ZnO 与 PbWO₄ 多级微球均显示出优异的降解酸性橙 II 的光催化活性;含氟 TiO₂ 介孔微球则显示出较高的降解亚甲基蓝的光催化活性。

ZnS 多级微球在光催化领域具有广泛的应用,Muruganandham 等^[13]运用水热法合成了均匀分散的 ZnS 微球,用 1 g/L 的 ZnS 为催化剂降解 10 mg/L 的甲基橙溶液,经紫外光照射 60 min,甲基橙溶液便降解完全。ZnS 微球光催化氧化降解苯酚的研究报道较少。Liu 等^[14]利用湿化学法合成了 ZnS 多孔纳米微球,用 50 mg ZnS 在紫外光照射下降解 40 mg/L 的苯酚溶液,光照 6 h 苯酚降解完全。

本工作采用水热/溶剂热法,以 Zn(Ac)₂·2H₂O 和 CH₄N₂S 为反应物,合成了形貌规则、分散性良好的 ZnS 多级微球,以氙灯光源模拟太阳光,苯酚为模型污染物,研究 ZnS 微球的光催化降解性能。

1 实验方法

1.1 水热/溶剂热法合成 ZnS 微球

分别准确称取 4.3902 g Zn(Ac)₂·2H₂O 和 1.5224 g CH₄N₂S,溶于盛有 80 mL 溶剂(乙二醇、乙二醇-水(*V*_{乙二醇}:*V*_水=1:1)或水)的洁净三口烧瓶中,置于 30℃ 恒温水浴锅中,磁力搅拌溶解,反应物浓度均为 0.250 mol/L,继续搅拌 30 min 后,将混合物转入容积为 100 mL 的高压反应釜中,160℃ 反应 16 h。待

高压反应釜自然冷却至室温后,将悬浊液离心分离,用去离子水及无水乙醇多次洗涤后,置于 60℃ 真空干燥箱中干燥 6 h 得到 ZnS 微球。

1.2 样品表征

用日本 Shimadzu XRD-6000 X 射线衍射仪测定晶体结构,CuKα 射线,λ=0.15418 nm,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 5°/min,扫描范围 2θ=5°~80°。用德国 Zeiss SUPRA-55 扫描电镜对样品形貌进行分析,工作电压 20 kV。用日本 JEOL JEM-2100 型高分辨透射电镜进行样品结晶性分析,工作电压 200 kV。用美国 Aglient Cary WIN UV300 型紫外-可见光谱仪对样品进行 UV-Vis 漫反射光谱分析。用美国 Micromeritics ASAP2020 物理吸附仪对样品进行低温氮吸附表征,BET 方程计算比表面积。用安捷伦 Agilent 1200 型高效液相色谱仪,C18 分子筛色谱柱分析苯酚及其中间产物的保留时间。

1.3 ZnS 光催化降解苯酚

在光催化反应装置中进行 ZnS 光催化降解苯酚溶液反应。以 PLS-SXE300 型氙灯光源(北京泊菲莱科技有限公司)模拟太阳光,灯泡电功率 300 W,电流 15 A。在 200 mL 浓度为 50 mg/L 的苯酚溶液中,加入 200 mg ZnS,暗吸附 1 h 达吸附平衡后,将苯酚溶液置于氙灯光源下进行光催化反应。光源距液面 30 cm,磁力搅拌,每隔 1 h 取一次样,离心分离,取上清液在高效液相色谱仪上分析,流动相采用 CH₃OH-H₂O 体系(*V*_{甲醇}:*V*_水=50:50),流速 *v*=0.5 mL/min,检测波长为 270 nm,每次进样体积为 20 μL。

2 结果与讨论

2.1 反应溶剂的影响

图 1 为 ZnS 的 XRD 图谱,与标准卡片(JCPDS-79-0043)对照,样品在 2θ 为 29.0°、48.3°、57.3°处衍射峰来自立方闪锌矿硫化锌的(111)、(220)、(311)晶面,说明合成的 ZnS 具有立方闪锌矿型晶体结构。通过比较发现,随着乙二醇比例的增大,ZnS 晶体的衍射峰强度降低,说明水热条件下合成的 ZnS 的晶体结构更完整。根据 Scherrer 公式计算晶粒尺寸:

$$L = 0.89\lambda / (B \cos \theta)$$

式中 *L* 为晶粒尺寸,λ 为 X 射线波长,*B* 为半峰宽,θ 为入射角。由 XRD 谱图中(111)、(220)、(311)晶面的衍射峰的半峰宽,计算以乙二醇、乙二醇-水、水为溶剂合成 ZnS 的晶粒尺寸分别为 9.6、10.1、10.2 nm。

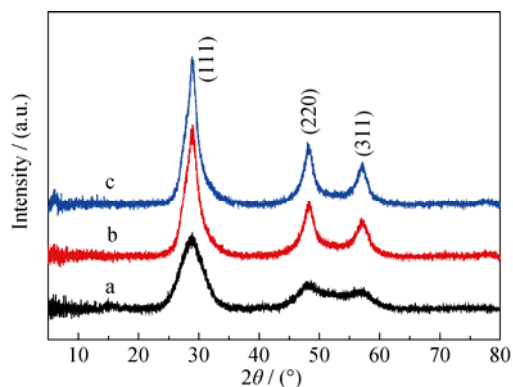


图1 不同溶剂体系合成 ZnS 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized ZnS in different solvent systems

(a) $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; (b) $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$; (c) H_2O

图2为 ZnS 的 SEM 与 HRTEM 照片, a、b、c 分别是以乙二醇、乙二醇-水、水为溶剂合成 ZnS 的 SEM 照片, 插图为局部放大照片。从图2可以看出以乙二醇为溶剂合成 ZnS 的形貌为无规则、蓬松的颗粒; 以乙二醇-水和以水为溶剂合成 ZnS 的形貌相似, 均为近于单分散的 ZnS 微球。从插图可以看出, ZnS 微球表面不很光滑, 结合 XRD 分析, 可知 ZnS 微球由 ZnS 纳米粒子自组装而成, 这是由于纳米颗粒倾向于用减少暴露面来降低整个体系的表面能^[14], 通过 Ostwald 熟化使 ZnS 纳米粒子自组装成较大的多级微米球。图2(d、e、f)分别为对应的 HRTEM 照片, 可以看出乙二醇-水、水为溶剂合成 ZnS 的晶格长程有序度较高, 说明结晶性较好; 乙二醇为溶剂合成 ZnS 的晶格长程有序度较低, 说明

结晶性较差, 这与 XRD 分析一致。

在乙二醇中进行反应时, 溶解在乙二醇中的乙酸锌电离出来的 Zn^{2+} 可能与乙二醇发生相互作用, 形成 $\text{Zn}^{2+}\text{-(OHCH}_2\text{-CH}_2\text{HO)}$, 从而被乙二醇分子包围, 与此同时, 在加热条件下硫脲开始分解, 释放出的 S^{2-} 扩散到溶液中与 Zn^{2+} 作用, 生成硫化锌晶核^[15], 乙二醇吸附在生成的 ZnS 颗粒表面, 减小了颗粒间的吸引力, 对晶体的生长产生抑制作用, 因此在纯乙二醇体系中合成的 ZnS 比纯水体系的晶粒小, 且结晶性较差, 但在乙二醇-水体系中, 由于有大量水的存在, 这种抑制作用不明显。

2.2 比表面积测定

由低温氮吸附实验结果可知, 以乙二醇、乙二醇-水、水为溶剂合成 ZnS 的比表面积分别为 113、19.4、8.2 m^2/g 。结合 XRD 和 SEM 分析可知, ZnS 晶粒大小与聚集状态对其比表面积有所影响, 当 ZnS 晶粒尺寸减小、聚集状态松散时, 其比表面积增大。

2.3 UV-Vis 漫反射光谱

图3为 ZnS 的紫外-可见漫反射光谱图, 不同溶剂下合成的 ZnS 在紫外区域均有强烈的吸收, 而乙二醇-水为溶剂合成的 ZnS 在可见光区域的吸收比其他两者强, 这些特征吸收表明所合成的 ZnS 可以利用太阳光作为激发源进行光催化反应。

根据直接带隙半导体材料的吸收系数(α)与光学带隙(E_g)间的关系式^[16]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

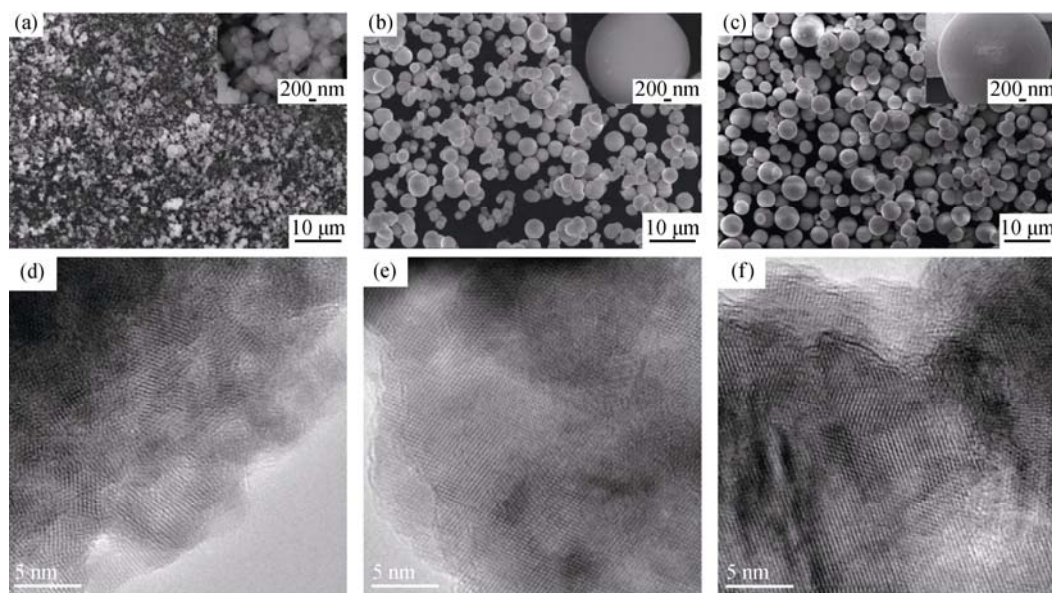


图2 不同溶剂体系合成 ZnS 的 SEM 和 HRTEM 照片

Fig. 2 SEM (a, b, c) and HRTEM images (d, e, f) of as-synthesized ZnS in different solvent systems

(a, d) $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; (b, e) $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$; (c, f) H_2O

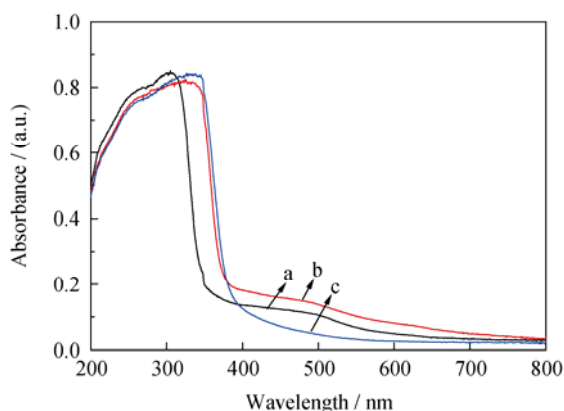


图 3 不同溶剂体系合成 ZnS 的 UV-Vis 漫反射光谱图
Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of as-synthesized ZnS in different solvent systems

(a) $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; (b) $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$; (c) H_2O

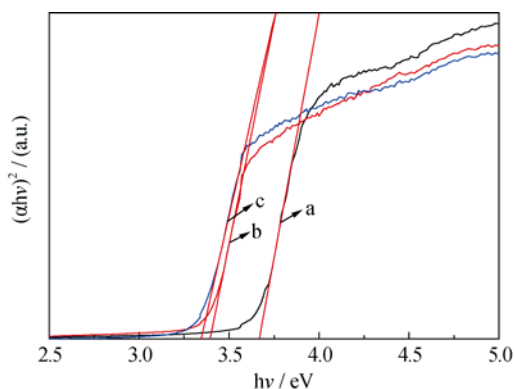


图 4 不同溶剂体系合成 ZnS 的光学带隙的 $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ 曲线
Fig. 4 $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ for determining optical band gap of as-synthesized ZnS in different solvent systems

(a) $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; (b) $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$; (c) H_2O

式中 $h\nu$ 为光子能量, A 为常数。结合 ZnS 样品的 UV-Vis 漫反射光谱数据作 $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ 的关系图(图 4), 利用外推法作曲线线性部分切线, 交于横坐标, 交点即为半导体材料的禁带宽度值。计算可得乙二醇、乙二醇-水、水为溶剂合成的 ZnS 的禁带宽度分别为 3.66、3.39 与 3.34 eV(对应的吸收边分别为 338、365 与 371 nm), 与 ZnS 体材料(3.68 eV, 337 nm)^[17] 相比, 吸收边均发生了红移, ZnS 吸收边的红移扩大了其光谱吸收范围, 有利于拓宽其光催化活性的响应范围^[18]。

2.4 ZnS 光催化降解苯酚

图 5 为 ZnS 光催化降解苯酚溶液的结果, 在只有催化剂无光照的条件下, 苯酚基本不降解; 只有光照条件下, 光照 5 h 后苯酚溶液的降解率为 32.3%。在催化剂和光照共同作用下, 苯酚溶液的降解率显著增加, 以乙二醇或水为溶剂合成的 ZnS 在光照 5 h 后, 对苯酚溶液的降解率分别为 64.8%、

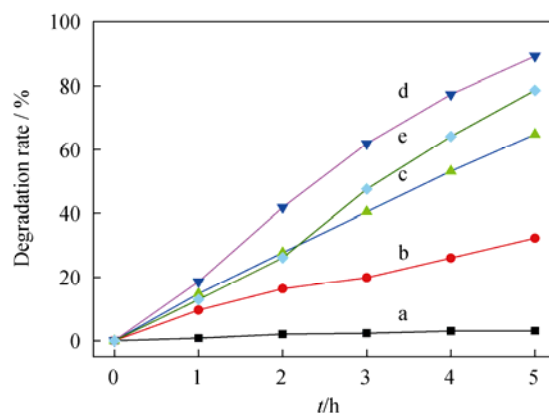


图 5 不同溶剂体系合成的 ZnS 光催化降解苯酚性能
Fig. 5 Phenol photocatalytic degradation performance of as-synthesized ZnS in different solvent systems

(a) $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, 0 W; (b) 300 W; (c) $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, 300 W; (d) $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$, 300 W; (e) H_2O , 300 W

78.6%, 以乙二醇-水为溶剂合成的 ZnS 在光照 5 h 后, 对苯酚溶液的降解率达 89.2%, 降解效果明显优于前述两者。

在苯酚溶液中加入 ZnS, 当能量大于或等于 ZnS 带隙能的光照射溶液时, ZnS 处于价带的电子被激发到导带, 在价带上产生空穴 h^+ , 在导带上产生电子 e^- , 具有强氧化性的 h^+ 与 H_2O 作用产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 具有强还原性的 e^- 与溶解氧作用产生 $\cdot\text{O}_2^-$, 苯酚被高活性的 $\cdot\text{OH}$ 分解生成小分子物质^[19]。由图 5 可以看出, 不同溶剂体系合成的 ZnS 降解苯酚的能力为: 乙二醇-水>水>乙二醇, 原因可能如下: 以乙二醇为溶剂合成的 ZnS 的吸收边较乙二醇-水为溶剂合成的 ZnS 的吸收边发生明显蓝移, 吸收光子的能力弱, 即使具有大的比表面积, 催化活性也较低^[16, 20]。结合 XRD 与 HRTEM 分析可知, 以乙二醇-水和水为溶剂合成的 ZnS 晶体结构较完整、结晶性较好, 具有光催化活性的 ZnS 分子个数较多^[20]; 而以乙二醇-水为溶剂合成的 ZnS 与以水为溶剂合成的 ZnS 相比, 有较大的比表面积, 暴露在样品表面的 ZnS 分子个数多, 使催化剂粒子和反应液充分接触, 促进光催化作用^[21]。综合以上各因素, 以乙二醇-水为溶剂合成的 ZnS 的光催化活性最好。

为了考察光催化剂在催化反应过程中的稳定性, 将乙二醇-水为溶剂合成的 ZnS 对苯酚溶液光催化降解 5 h 后的样品回收, 用无水乙醇洗涤后干燥, 进行光催化剂循环实验。由图 6 可知, 以乙二醇-水为溶剂合成的 ZnS 循环使用时催化效率有所降低, 循环使用 3 次, 苯酚的降解率为 70.74%。催化效率降低可能是由于在光催化降解苯酚过程中产生的中间产物吸附在催化剂表面上, 使催化剂钝化^[22]。

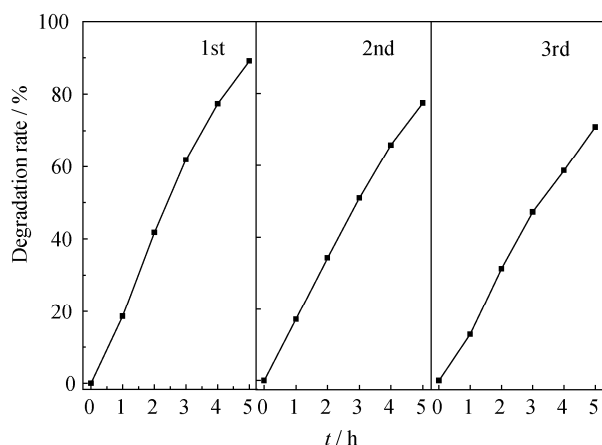


图6 ZnS 光催化降解苯酚的循环实验

Fig. 6 Phenol degradation cycling tests of ZnS

以乙二醇-水为溶剂合成的 ZnS 循环使用 3 次降解苯酚溶液, 采用 HPLC 检测各标准样品的保留时间以确定最终降解产物, 通过峰面积外标法进行定量分析。苯酚及其中间产物的质量浓度随时间的变化规律如图 7 所示, 随着光催化时间的延长, 苯酚降解产物为乙二酸、顺丁烯二酸和少量的对苯二酚。苯酚羟基化是其主要降解途径, 羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 首先攻击苯环的对位, 生成对苯二酚, 对苯二酚在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下进一步被氧化, 苯环开环生成顺丁烯二酸, 顺丁烯二酸进一步降解为乙二酸^[23]。

3 结论

采用水热/溶剂热法, 以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 为反应物合成了 ZnS 微球, 将其用于光催化降解苯酚溶液, 表现出较高的光催化活性。

1) 反应溶剂影响合成 ZnS 的晶体结构与形貌。

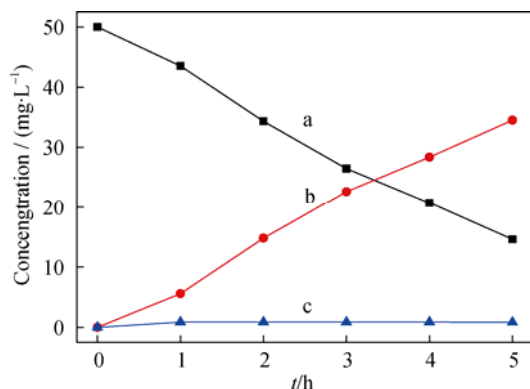


图7 苯酚及其中间产物的质量浓度随时间的变化规律

Fig. 7 Evolution of phenol and intermediate products with time

(a) Phenol; (b) Maleic acid and oxalic acid; (c) Hydroquinone

在 160℃ 水热或乙二醇-水溶剂热条件下, 合成晶体结构较完整、分散性良好的立方闪锌矿型 ZnS 微球, 微球由 ZnS 纳米粒子自组装而成;

2) 不同溶剂体系合成的 ZnS 均表现出良好的光催化性能。以乙二醇-水为溶剂合成的 ZnS 光催化活性最好, 用 300W 氙灯模拟太阳光照射 5 h, 苯酚溶液的降解率达 89.2%, 催化剂重复使用 3 次, 苯酚溶液的降解率为 70.74%, 具有较好的光催化稳定性; 降解苯酚生成的中间产物为乙二酸、顺丁烯二酸和少量的对苯二酚。

参考文献:

- [1] MURUGANANDHAM M, AMUTHA R, SILLANPAA M. Reagents for ZnS hierarchical and non-hierarchical porous self-assembly. *Appl. Mater. Inter.*, 2010, **2**(7): 1817–1823.
- [2] WANG Z, QIAN X F, LI Y, *et al.* Large-scale synthesis of tube-like ZnS and cable-like ZnS-ZnO arrays: preparation through the sulfuration conversion from ZnO arrays via a simple chemical solution route. *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**(5): 1589–1594.
- [3] JIANG L, SUN Y Y, CHEN H, *et al.* Synthesis and characterizations of flower-like ZnS and ZnS: Cu^{2+} nanostructures. *Mater. Lett.*, 2014, **131**(12): 82–85.
- [4] LIU Y, HU J C, NGO C, *et al.* Gram-scale wet chemical synthesis of wurtzite-8H nanoporous ZnS spheres with high photocatalytic activity. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2011, **106**(1): 212–219.
- [5] YUE G H, YAN P X, YAN D, *et al.* Hydrothermal synthesis of single-crystal ZnS nanowires. *Appl. Phys. A-Mater.*, 2006, **84**(4): 409–412.
- [6] PARK J Y, CHOI D Y, HWANG K Y, *et al.* Synthesis of ZnS microspheres by template-free hydrothermal method for photocatalytic reaction. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, **15**(7): 5224–5227.
- [7] RANA R K, ZHANG L, YU J C, *et al.* Mesoporous structures from supramolecular assembly of *in situ* generated ZnS nanoparticles. *Langmuir*, 2003, **19**(14): 5904–5911.
- [8] REN G Q, LIN Z, GILBERT B, *et al.* Evolution of ZnS nanostructure morphology under interfacial free-energy control. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(7): 2438–2443.
- [9] YU X X, YU J G, CHENG B, *et al.* One-pot template-free synthesis of monodisperse zinc sulfide hollow spheres and their photocatalytic properties. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**(27): 6731–6739.
- [10] YU C L, YANG K, XIE Y, *et al.* Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability. *Nanoscale*, 2013, **5**(5): 2142–2151.
- [11] YU C L, CAO F F, LI X, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of novel PbWO_4 microspheres with hierarchical nanostructures and enhanced photocatalytic performance in dye

- degradation. *Chem. Eng. J.*, 2013, **219**(3): 86–95.
- [12] YU C L, YU J C, CHAN M. Sonochemical fabrication of fluorinated mesoporous titanium dioxide microspheres. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(5): 1061–1069.
- [13] MURUGANANDHAM M, AMUTHA R, REPO E, *et al.* Controlled mesoporous self-assembly of ZnS microsphere for photocatalytic degradation of methyl orange dye. *J. Photoch. Photobio. A*, 2010, **216**(2): 133–141.
- [14] HU C G, ZHANG Z W, LIU H, *et al.* Direct synthesis and structure characterization of ultrafine CeO₂ Nanoparticles. *Nanotechnology*, 2006, **17**(24): 5983–5987.
- [15] LI XIN, YU CHANG-LIN, FAN QI-ZHE, *et al.* Solvothermal preparation spherical ZnS nano-photocatalyst and its photocatalytic activity. *Nonferr. Metal. Sci. Eng.*, 2012, **3**(3): 21–26.
- [16] SHI F F, CHEN L L, XING C S, *et al.* ZnS microsphere/g-C₃N₄ nanocomposite photocatalyst with greatly enhanced visible light performance for hydrogen evolution: synthesis and synergistic mechanism study. *RSC Adv.*, 2014, **4**(107): 62223–62229.
- [17] NAVANEETHAN M, ARCHANA J, NISHA K D, *et al.* Temperature dependence of morphology, structural and optical properties of ZnS nanostructures synthesized by wet chemical route. *J. Alloys Compd.*, 2010, **506**(1): 249–252.
- [18] ZHANG QIN-FENG, HUANG JIAN-FENG, CAO LI-YUN, *et al.* Preparation and morphology controlling of monodisperse CdS nanospheres by microwave hydrothermal process. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2013, **29**(2): 271–276.
- [19] DONG F F, GUO Y, ZHANG J, *et al.* Size-controllable hydrothermal synthesis of ZnS nanospheres and the application in photocatalytic degradation of organic dyes. *Mater. Lett.*, 2013, **97**(1): 59–63.
- [20] ZHONG J H, ZHANG Y, HU C Q, *et al.* Supercritical solvothermal preparation of a Zn_xCd_{1-x}S visible photocatalyst with enhanced activity. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(46): 19641–19647.
- [21] TANG Y F, LIU X L, MA C C, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics by reduced graphene oxide–CdS/ZnS heterostructure photocatalysts. *New J. Chem.*, 2015, **39**(1): 5150–5160.
- [22] LONG M, CAI W, CAI J, *et al.* Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(41): 20211–20216.
- [23] SHEN Y J, LEI L C, ZHANG X W, *et al.* Effect of various gases and chemical catalysts on phenol degradation pathways by pulsed electrical discharges. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **150**(3): 713–722.