

天然含铁闪锌矿的可见光催化还原活性研究

李 艳, 鲁安怀, 王长秋

(北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 通过电子探针 (EMPA)、X 射线光电子能谱 (XPS)、漫反射谱 (DRS)、光致发光谱 (PL)、透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM) 和霍尔效应 (Hall-effect) 等测试手段对天然闪锌矿样品的半导体物理化学性能进行了表征分析。分析结果认为, 天然闪锌矿良好的可见光响应性能主要源自其晶格内丰富的类质同像替代离子。此外, 样品中的变价元素 Fe 能够参与价带光生空穴的捕获, 提高导带光生电子的利用率, 从而提高其光催化活性。样品中丰富的缺陷也有利于光催化活性的提高, 大量的解理面和裂开面能够提供较完整的晶面增加反应活性点位, 空位缺陷和晶格膨胀畸变等可以提高光生电子空穴对的分离效率。与其特殊的物理化学性质相符, 天然闪锌矿光催化还原降解甲基橙的实验证明了其较高的可见光催化还原活性。本研究结果也预示着天然半导体矿物闪锌矿作为一种新的低成本、高效率的可见光催化材料将在环境污染治理领域具有一定的应用前景。

关键词: 光催化剂; 天然闪锌矿; 光还原; 可见光; 有机污染物

中图分类号: P578.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0481-06

Visible light-induced photoreductive activity of natural Fe-bearing sphalerite

LI Yan, LU An-huai and WANG Chang-qiu

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Natural sphalerite as a novel cost-effective photocatalyst was characterized by means of electron microprobe analysis (EMPA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), photoluminescence (PL), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM) and Hall-effect measurements. The results show that the visible light response of the natural sphalerite sample results from the presence of substituting metal ions. Besides, the variable-valence element of Fe can act as a hole scavenger in the process of $Fe^{2+} + h^+ \rightarrow Fe^{3+}$, thus improving the efficiency of conduction band electrons and strengthening the photoactivity. Cleavage planes and fracture surfaces can improve the photocatalytic activity by providing more active sites than perfect faces. Other defects like charge vacancies and lattice expansion with their possible roles of improving the efficiency of electron-hole pair separation are analyzed. The photoreductive reactions prove that the natural sphalerite sample exhibits a high photoactivity on reducing methyl orange under visible light irradiation, which is consistent with its specific characterization. The results also demonstrate that natural sphalerite as a new cost-effective photocatalyst driven by visible light will have certain application prospects in environmental remediation.

Key words: photocatalyst; natural sphalerite; photoreductive activity; visible light; organic pollution

近 20 年来 ZnS 作为一种宽禁带半导体材料在光催化领域备受关注 (Yanagida *et al.*, 1990; Kanemoto *et al.*, 1992; Yin *et al.*, 2001; Wada *et al.*, 2002)。与一般半导体材料相比, ZnS 的导带电位更负 (相对于标准氢电极的电势为 -1.04 V) (Xu and Schoonen, 2000), 意味着激发到 ZnS 导带上的光

生电子具有更强的还原能力。因此, 诸多的光化学还原过程能够在 ZnS 的光催化作用下发生, 如光还原水产生 H_2 (Kudo and Sekizawa, 1999), 光还原 CO_2 产生 $HCOO^-$ (Zhang *et al.*, 2004), 以及对多卤代芳香烃光还原脱卤去毒 (Wada *et al.*, 1998) 等。

收稿日期: 2007-09-03; 修订日期: 2007-09-29

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目 (973 项目) (2007CB815602); 国家自然科学基金资助项目 (40572022)

作者简介: 李 艳 (1982-), 女, 博士, 材料及环境矿物学专业, E-mail: liyan-pku@163.com 通讯作者: 鲁安怀, E-mail: ahlu@pku.edu.cn

然而,与大多数半导体材料类似,纯 ZnS 对光的吸收主要在紫外区,太阳能利用率低(Tsujii *et al.*, 2005);同时,其光催化效率和活性在很大程度上受限于其较高的载流子复合率,从而直接导致 ZnS 在实际工业应用中功效较低(Hu *et al.*, 2005)。如何解决可见光光催化和提高光催化效率这两大难题,已经成为当前国内外光催化领域竞相研究的前沿和热点。近年来,通过过渡金属离子掺杂、贵金属沉积等手段对半导体光催化剂进行改性,以拓宽其光谱响应范围,提高其在日光下的催化活性是半导体光催化剂研究领域另一个竞相追求的目标。对 ZnS 的改性研究表明,在 ZnS 中掺入适量的 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 等过渡金属离子,以改变 ZnS 的能带结构可明显提高它在可见光下的光催化能力(Hu *et al.*, 2005)。此外,通过加热、辐射等改性手段在 ZnS 晶体结构中适当引入一些缺陷结构,以形成缺陷能级或提供更多的反应活性点位,也被证明能够显著提高其光催化效率(Kanemoto *et al.*, 1992)。

值得关注的是,以 ZnS 为主要成分的天然闪锌矿在自然界具有相当规模的储量。早在 20 世纪 70 年代,它们的能带结构、缺陷化学及其他半导体物理性质就被系统地研究过(Shuey, 1975)。但是,天然闪锌矿在光化学方面的应用却鲜有报道。与合成 ZnS 相比,天然闪锌矿有着更复杂的化学组成和缺陷结构,特别是其含有的丰富的类质同像替代离子在很大程度上影响着它的光催化性能。天然闪锌矿能否在可见光下表现出良好的光催化性能亟待进行详细深入地研究。

鉴于天然闪锌矿较低的成本及丰富的储量,对其可见光催化性能的开发不仅能极大地提高其在环保领域的应用新价值,而且还为光还原降解有机污染物提供了一种崭新的低成本、高效率的矿物学方法及思路。本文将通过 X 射线粉晶衍射(XRD)、电子探针(EMPA)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外可见漫反射谱(DRS)、光致发光谱(PL)、透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)以及霍尔效应(Hall-Effect)测试等手段来对天然闪锌矿的半导体物理化学性质进行详细的分析表征,从而探讨其可见光下的光催化还原性能。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用天然闪锌矿样品来源于中国某铅锌矿床。灰色、致密粒状结构。共生矿物主要有石英、方铅矿和黄铁矿。经重选和浮选后,闪锌矿精矿被磨成粉末然后过 340 目筛,得到的颗粒粒径小于 $40 \mu\text{m}$ 。实验所用化学试剂均为优级纯,甲基橙和抗坏血酸购自北京化学试剂公司。纯闪锌矿购自 Alfa Aesar 试剂公司,粒径 $75 \mu\text{m}$ 。部分粉末样品被压成直径为 8 mm 的小圆片以备做漫反射谱和光致发光谱测试时使用。

1.2 测试仪器

用 DMAX-2400 型 X 射线粉晶衍射仪对样品进行物相鉴定,测试电压为 40 kV,电流为 100 mA, X 射线源为 Cu 的 $\text{K}\alpha_1$

($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)射线,晶胞参数由 Unit Cell 软件计算得到,样品化学成分由北京大学地球与空间科学学院电子探针室采用 JXA 8100 型电子探针分析测得,加速电压为 15 kV,电子束电流为 10 nA,所用标样来自于美国 SPI 公司的天然矿物标样以及纯金属 Cd;样品的表面成分由 PHI-5300/ESCA 型带有 $\text{Al K}\alpha$ 单色源的 X 射线光电子能谱测得,内标为污染碳的 1s 峰 284.80 eV,紫外可见漫反射谱在带有积分球的 Lambda 950 型紫外可见光度计上测得,测定波长范围为 300 ~ 800 nm,狭缝宽度为 2.00 nm,光致发光谱使用 Invia H35044 型分光光度计,激发源为 He-Cd 激光器,样品表面形貌的观测使用 Tecnai 20 型扫描电子显微镜,天然闪锌矿的晶格像由 Hitachi H-9000 型透射电子显微镜得到,用霍尔效应测试来判定闪锌矿的导型及载流子迁移率,由 Accent HL 5500 型霍尔测试系统室温下用四点探针法测得。

1.3 光催化反应实验条件

由于甲基橙在诸多的光催化反应中被广泛选为目标降解物,因此本文将选取光催化还原降解甲基橙的实验来进一步鉴定天然闪锌矿的可见光催化活性。为使实验设计宜于推广实施,所有反应均在常温常压下进行。光催化反应实验条件步骤为:将 1 g/L 的光催化剂、 $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ 的甲基橙及 0.01 M 的空穴捕获剂抗坏血酸在锥形瓶中混匀,先于暗室中放置 2 h 待吸附平衡之后开始光催化反应。光照采用 Philips 500 W 高压卤素灯,光源距反应容器大约 16 cm,光源和反应容器中间放置一紫外滤光片,使得波长小于 380 nm 的光不能到达反应容器表面。为了与纯闪锌矿进行对比,在相同实验条件下同时进行纯的和天然闪锌矿的平行实验。反应一定时间之后,取出适量溶液离心,上清液用 HP 8453 UV 型分光光度计在 503 nm 处测定甲基橙的浓度。

2 结果与讨论

2.1 天然闪锌矿样品的矿物学特征

XRD 图谱(图 1)显示实验所用样品为立方闪锌矿结构,其特征峰所对应的 2θ 角为 28.4° 、 47.3° 及 56.1° ,分别对应于闪锌矿的(111)、(220)及(311)面。计算所得的晶胞参数 $a_0 = 5.4264 \text{ \AA}$ 。天然闪锌矿的电子探针微区化学成分分析结果见表 1。由表 1 可知,该天然闪锌矿样品有着复杂的化学组成,部分 Zn^{2+} 被过渡金属离子(Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+})、同族金属离子(Cd^{2+})和非等电离子(Ag^+)所替代。通过计算得到 3 个任意选定的闪锌矿颗粒的晶体化学式分别为 $(\text{Zn}_{0.694} \text{Fe}_{0.329} \text{Cu}_{0.033} \text{Ag}_{0.005} \text{Ni}_{0.003})_{1.064} \text{S}$ 、 $(\text{Zn}_{0.775} \text{Fe}_{0.246} \text{Cu}_{0.021} \text{Ni}_{0.006} \text{Co}_{0.004} \text{Ag}_{0.003} \text{Pb}_{0.002} \text{Cd}_{0.001} \text{Sn}_{0.001})_{1.059} \text{S}$ 和 $(\text{Zn}_{0.728} \text{Fe}_{0.277} \text{Cu}_{0.075} \text{Cd}_{0.006} \text{Mn}_{0.006} \text{Ag}_{0.001} \text{Sn}_{0.001})_{1.094} \text{S}$ 。与完美晶体相比,天然闪锌矿的原子组成比 M/S (M 代表金属原子)大于 1,这暗示了天然闪锌矿样品中 S 不足而导致的 S^{2-} 空位的存在。

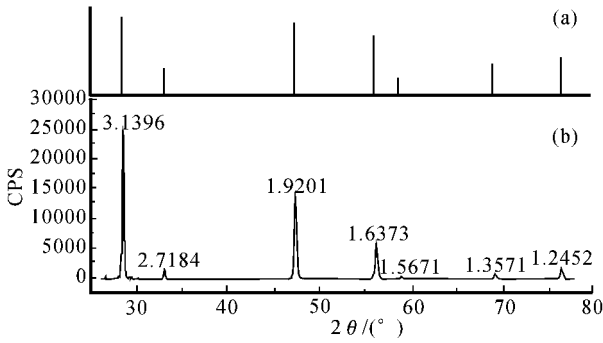


图 1 天然闪锌矿的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of natural sphalerite
a—标准谱图 b—实际样品谱图
a—standard pattern b—observed pattern

表 1 天然闪锌矿样品化学组成

Table 1 Chemical composition of natural sphalerite samples

样品	S	Zn	Fe	Cu	Cd	Ag	Mn	Sn	Ni	Co	Pb	总量
1	32.51	45.99	18.65	2.12	0.04	0.52	0.03	0	0.15	0	0	100.01
2	32.05	50.68	13.74	1.34	0.12	0.31	0	0.09	0.36	0.21	0.48	99.38
3	31.41	46.67	15.16	4.68	0.69	0.46	0.30	0.07	0.02	0.00	0.00	99.46

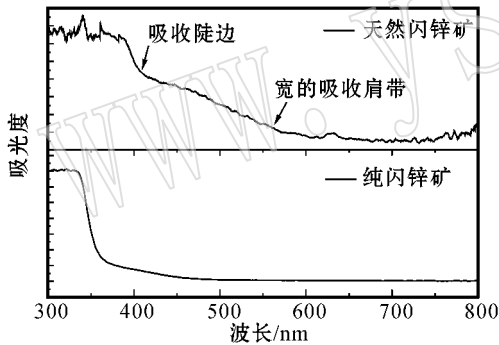


图 2 天然闪锌矿和纯闪锌矿的紫外可见漫反射谱

Fig. 2 Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra of natural and pure sphalerite

在可见光区域,天然闪锌矿的漫反射光谱还显示出一个宽的吸收肩带。因此,天然闪锌矿在可见光区域有着更宽的光谱响应范围。

2.2.2 替代离子及缺陷对闪锌矿光谱响应的影响

紫外可见漫反射谱所对应的光学吸收一般由带间跃迁、化学杂质或缺陷跃迁和带内跃迁共同导致。目前普遍认为导带与价带之间的带间跃迁会产生陡的吸收边,而位于吸收边附近的宽的吸收肩带则由禁带中的缺陷能级产生 (Tsuji *et al.*, 2005)。

天然闪锌矿样品在可见区域产生的吸收陡边是由带间跃迁所产生的。表 1 所示的天然闪锌矿所有的替代离子中, Fe 占有最多的质量分数 (13.74%~18.65%),有着如此高含

2.2 天然闪锌矿样品的能带特征

2.2.1 紫外可见漫反射谱测试

闪锌矿的光学带隙特征由紫外可见漫反射光谱测试得到。这种方法的实质是电子受到一定能量光的激发后发生跃迁,从而在与带隙宽度所对应的波长处产生一个吸收的陡增 (Boldish and White, 1998)。通过测定漫反射谱吸收陡边的位置可知半导体的禁带宽度。图 2 显示了纯的和天然的闪锌矿样品的紫外可见漫反射光谱。由图 2 可知,纯闪锌矿样品在紫外区域有一个陡峭的吸收边,而天然闪锌矿的吸收陡边产生在可见区域。依据图 2 结果,用直线外推法 (Yu *et al.*, 2005) 计算得到实验所用纯的和天然闪锌矿的禁带宽度分别为 3.4 eV 和 2.8 eV。说明了天然闪锌矿的带宽较纯闪锌矿更窄,从而使其吸收边向可见光方向发生了红移。除此之外,

量 Fe 的天然闪锌矿样品可以被认为是一种三元硫化物固溶体,即铁闪锌矿 $Zn_{1-x}Fe_xS$ ($x = 0.3 \sim 0.24$)。考虑到硫化物矿物的能带结构,即价带顶是由 S 的非成键能带组成,而导带底是由金属与 S 空的反键能带组成 (Deulkar *et al.*, 2003)。一般来说,三元硫化物固溶体的带隙位于所组成的两种二元硫化物之间 (Boldish and White, 1998)。因此,有理由认为 $Zn_{1-x}Fe_xS$ 的导带有别于 ZnS 的导带,且 $Zn_{1-x}Fe_xS$ 的带隙倾向位于 ZnS 和 FeS 两种硫化物之间。因此,天然闪锌矿样品中 Fe 替代 Zn 形成 $Zn_{1-x}Fe_xS$ 固溶体,降低了导带的能级位置,导致本征带隙减小,从而在可见区域产生光学吸收,这与 Deulkar 等 (2003) 的结论相符。

天然闪锌矿样品在可见区域产生的宽的吸收肩带可能与少量的替代离子如 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ag^+ 有关,它们可以在闪锌矿的禁带中引入施主或受主能级。这样,电子可能从这些杂质施主能级或价带上受激发进入到杂质受主能级或导带上 (Xu *et al.*, 1996)。在天然闪锌矿的漫反射光谱中,450~700 nm 区域的可见光的吸收可能来源于这种杂质能级。在这种情况下,能量比纯闪锌矿带隙更低的光能够被天然闪锌矿吸收从而激发产生电子-空穴对。

除了杂质离子所产生的能带,硫空位缺陷同样能够在闪锌矿的禁带中引入施主能级。室温下,用 325 nm 的激发波长所激发产生的天然闪锌矿的光致发光谱显示出 436 nm 和 545 nm 两条峰 (图 3)。436 nm 的峰可能归因于 Cu^{2+} 的替代 (Yang *et al.*, 2001) 或者硫空位 (Dimitrova and Tate, 2000),而 545 nm 的峰可能是由于 Mn^{2+} 所产生的杂质子能带的激发 (Yang *et al.*, 2001)。由于天然闪锌矿多种多样的

杂质会产生复杂的能级结构,因此它的光致发光谱很难很好地解释。尽管如此,两条发光峰的存在显示了与天然闪锌矿特殊的缺陷特征相关的辐射跃迁的产生,从而证明了天然闪锌矿样品的带隙中存在施主或受主能级。正是由于天然闪锌矿具有如此宽的光谱响应范围,相信它能够成为一种前景可观的太阳光光催化剂。

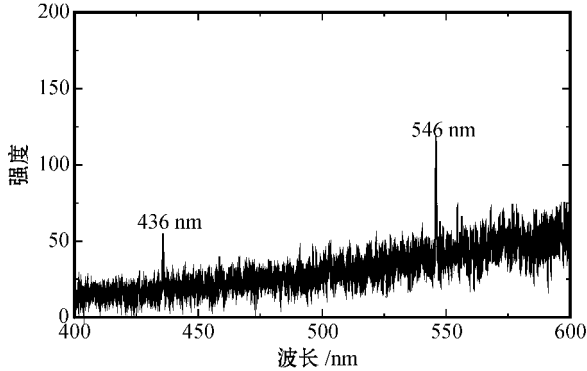


图 3 天然闪锌矿的光致发光谱

Fig. 3 Photoluminescence spectrum of natural sphalerite

此外,既然杂质受主能级较导带能级更低,电子在被受主能级捕获的过程中会相应地减弱闪锌矿的还原能力。根据霍尔效应测试结果,天然闪锌矿样品显示出 n 型的导型,这说明绝大部分杂质能级为施主能级而不是受主能级。因此,绝大部分受激发电子是从施主能级跃迁到导带上。所以相对而言,天然闪锌矿中受激发电子的总体还原活性受杂质受主能级的影响很小。

2.3 天然闪锌矿中的缺陷对光催化活性的影响

天然闪锌矿复杂的产出环境导致诸多缺陷的产生。霍尔效应测试显示,天然闪锌矿样品在室温下的霍尔迁移率仅为 $0.131 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,远低于 Fan 等(1982)所报道的纯的闪锌矿即 $160 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,这反映出天然闪锌矿具有较高密度的缺陷态。一般而言,一种半导体光催化剂的光催化活性在很大程度上依赖于光生电子空穴对的分离效率。而对于天然闪锌矿而言,有些缺陷有助于电子空穴对的分离。如 Ag^+ 替代 Zn^{2+} 的非等电荷替代将产生过剩的负电荷,为了保持电中性,这些负的缺陷可能会被光生正空穴来平衡,因此这种替代对于捕获价带上的空穴是有贡献的,有助于电子空穴对的有效分离。

闪锌矿中的变价元素 Fe 也能成为光生空穴的捕获体从而导致光生电子空穴对的有效分离,其捕获电子空穴的反应过程为 $\text{Fe}^{2+} + \text{h}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (Stumm and Sulzberger, 1992)。正如天然闪锌矿的 XPS 谱所示(图 4a)结合能为 712 eV 和 726 eV 的 Fe 的 2p 峰对应于 Fe^{2+} ,而这两条峰在光催化反应后的闪锌矿样品中却未有发现(图 4b)。 Fe^{2+} 的消失可被认为是上面提到的空穴捕获反应所导致,更进一步而言,有报道认为闪锌矿表面 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电子转移反应能够在很远的距离上发生 (Becker *et al.*, 2001),这显然将会增大光生空穴被捕获反应的可能性。

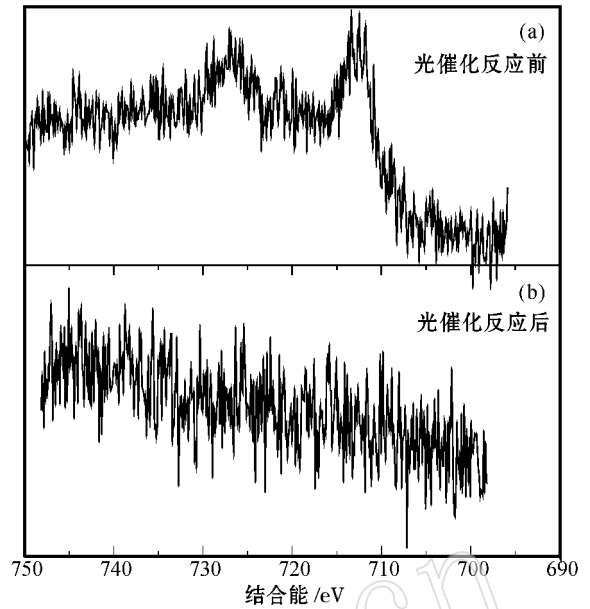


图 4 天然闪锌矿样品中 Fe 的 2p 峰

Fig. 4 Fe 2p peaks of natural sphalerite sample

Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Mn^{2+} 等大半径过渡金属离子的掺入会导致闪锌矿晶格的膨胀。高分辨 TEM 图像(图 5)显示,天然闪锌矿 {111} 面网的晶面间距为 3.3750 \AA ,大于纯闪锌矿的 3.1230 \AA 。这种晶格的膨胀有利于对 S^{2-} 空位所造成的晶格畸变的弛豫,从而抑制光生电子空穴对能发生复合的无辐射跃迁点位的形成 (Tsujii and Kudo, 2003)。

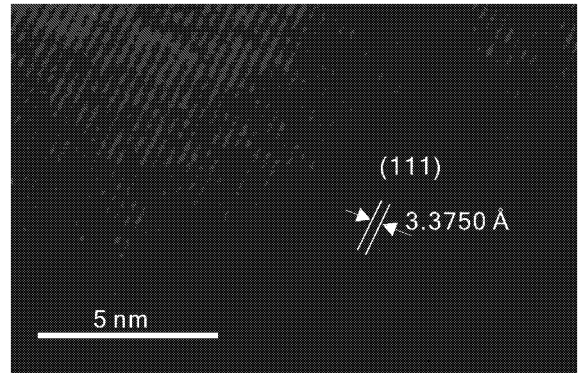


图 5 天然闪锌矿样品的高分辨透射电镜像

Fig. 5 High resolution TEM image of natural sphalerite

此外,值得一提的是在经多次粉碎后的天然闪锌矿表面常常会见到解理面和裂开面(图 6),而在合成 ZnS 的表面却多为平整的晶面,因为合成 ZnS 的粒径一般是由合成方法而不是由机械粉碎过程所控制。很显然,解理面和裂开面能够较完整晶面提供更多的反应活性点位。因而,具有解理和裂开表面的天然矿物闪锌矿一般较它所对应的具有完美晶面的合成物 ZnS 反应活性更高一些。

2.4 光催化还原降解甲基橙实验

为了与纯闪锌矿对比并验证天然闪锌矿的光催化活性,

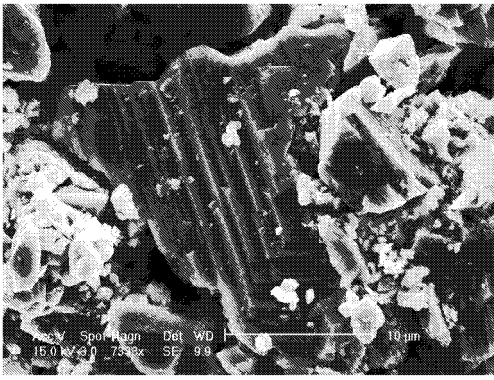


图6 天然闪锌矿样品的扫描电镜表面形貌像

Fig. 6 Surface morphology of the sphalerite sample observed by scanning electron microscope

本文在抗坏血酸做空穴捕获剂的条件进行了纯的和天然闪锌矿光催化还原降解甲基橙的实验。

甲基橙是一种在可见和紫外光下都很稳定的偶氮染料,它能够被半导体材料光催化还原成无色的羟及其衍生物(Zang *et al.*, 1995)。由于甲基橙在呈其质子酸形式时的最大吸收峰为 503 nm,因而,该波长处吸收的递减可以用来印证甲基橙因受光催化还原作用而降解。

在可见光的照射下,天然闪锌矿样品光催化还原甲基橙的反应随时间的降解曲线如图7所示。在可见光下,甲基橙发生明显的褪色现象,而这一现象在同一实验条件下纯闪锌矿作光催化剂时却几乎看不到,这一结果与紫外可见漫反射谱的结果一致(图2)。由于纯 ZnS 有大的带隙(3.4 eV),因此不能对可见光产生光响应,从而不能发生光催化还原降解甲基橙的反应。而天然闪锌矿样品在可见光下显示出高的光活性,这与上文分析到的杂质和缺陷引起的特殊的表面结构有关。

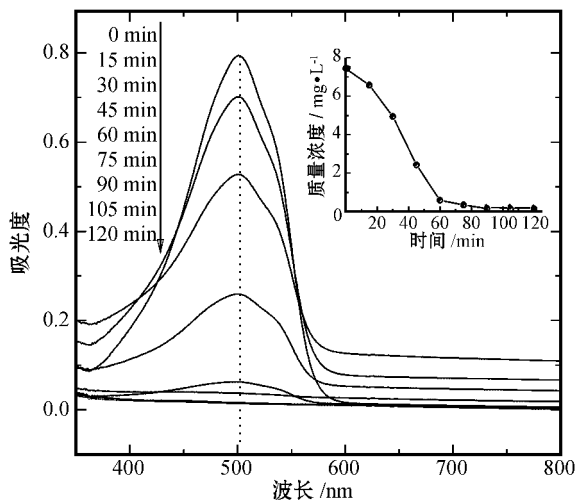


图7 不同时刻甲基橙的紫外可见吸收光谱

Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of methyl orange photoreduced by natural sphalerite at different moments
内图为甲基橙质量浓度随时间的变化曲线

The inset figure is the methyl orange concentration versus irradiation time plot

3 结论

(1)天然闪锌矿是一种可见光光催化剂,其可见光响应性能主要源于其晶格内丰富的类质同像替代离子。

(2)天然闪锌矿良好的可见光催化活性与其特殊的成分和丰富的缺陷特征有关。样品中的变价元素 Fe 能够参与价带光生空穴的捕获,提高导带光生电子的利用率,从而提高其光催化活性;大量存在的解理面和裂开面能够提供较完整晶面更多的反应活性点位;空位缺陷和晶格膨胀畸变等可以提高光生电子空穴对的分离效率。

(3)天然闪锌矿在可见光下能够高效催化还原降解有机染料甲基橙。该研究可以被推广应用到光催化还原降解卤代芳香烃类有机污染物上。除闪锌矿外,类似的可见光催化作用同样可以在其他半导体矿物如金红石(Lu *et al.*, 2004)上发生。天然半导体矿物作为可见光激发的光催化材料将为发展廉价高效且无污染的光催化剂提供崭新的思路,从而满足日益增长的环境需求。

References

- Becker U, Rosso K M and Hochella M F J. 2001. The proximity effect on semiconducting mineral surfaces: A new aspect of mineral surface reactivity and surface complexation theory [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(16): 2641~2649.
- Boldish S I and White W B. 1998. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals [J]. *American Mineralogist*, 83: 865~871.
- Deulkar S H, Bhosale C H, Sharon M, *et al.* 2003. Preparation of non-stoichiometric (Zn, Fe)S chalcogenides and evaluation of their thermal, optical and electrical properties [J]. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 64(4): 539~544.
- Dimitrova V and Tate J. 2000. Synthesis and characterization of some ZnS-based thin film phosphors for electroluminescent device applications [J]. *Thin Solid Films*, 365(1): 134~138.
- Fan F R F, Leempoel P and Bard A J. 1983. Semiconductor electrodes [J]. *Journal of the electrochemical Society*, 130(9): 1866~1875.
- Hu J S, Ren L L, Guo Y G, *et al.* 2005. Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 44: 1269~1273.
- Kanemoto M, Shiragami T, Pac C J, *et al.* 1992. Semiconductor photocatalysis: Effective photoreduction of carbon dioxide catalyzed by ZnS quantum crystallites with low density of surface defects [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 96(8): 3521~3526.
- Kudo A and Sekizawa M. 1999. Photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation on Zn_{1-x}Cu_xS solid solution [J]. *Catalysis Letters*, 58(4): 241~243.
- Lu A H, Liu J, Zhao D G, *et al.* 2004. Photocatalysis of V-bearing rutile on degradation of halohydrocarbons [J]. *Catalysis Today*, 90(3~4): 337~342.

- Shuey R T. 1975. Semiconducting ore minerals [J]. Elsevier , Amsterdam , 319~327.
- Stumm W and Sulzberger B. 1992. The cycling of iron in natural environments : Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 56 (88) : 3 233~3 257.
- Tsuji I and Kudo A. 2003. H₂ evolution from aqueous sulfite solutions under visible-light irradiation over Pb and halogen-codoped ZnS photocatalysts [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* , 156 (1) : 249~252.
- Tsuji I , Kato H and Kudo A. 2005. Visible-Light-Induced H₂ evolution from an aqueous solution containing sulfide and sulfite over a ZnS-CuInS₂-AgInS₂ solid solution photocatalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition* , 44 (23) : 3 565~3 568.
- Wada Y , Yin H , Kitamura T , *et al.* 1998. Photoreductive dechlorination of chlorinated benzene derivatives catalyzed by ZnS nanocrystallites [J]. *Chemical Communication* , 24 : 2 683~2 684.
- Wada Y , Yin H and Yanagida S. 2002. Environmental remediation using catalysis driven under electromagnetic irradiation [J]. *Catalysis Surveys from Japan* , 5 (2) : 127~138.
- Xu Y and Schoonen M A A. 2000. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals [J]. *American Mineralogist* , 85 : 543~556.
- Xu Y , Schoonen M A A and Strongin D R. 1996. Thiosulfate oxidation : catalysis of synthetic sphalerite doped with transition metals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 60 (23) : 4 701~4 710.
- Yanagida S , Yoshiya M , Shiragami T , *et al.* 1990. Semiconductor photocatalysis. Quantitative photoreduction of aliphatic ketones to alcohols using defect free ZnS quantum crystallites [J]. *Journal of Physical Chemistry* , 94 (7) : 3 104~3 111.
- Yang P , Lü M , Xu D , *et al.* 2001. Synthesis and photoluminescence characteristics of doped ZnS nanoparticles [J]. *Applied Physics A* , 73 : 455~458.
- Yin H , Wada Y , Kitamura T , *et al.* 2001. Photoreductive dehalogenation of halogenated benzene derivatives using ZnS or CdS nanocrystallites as photocatalysts [J]. *Environmental Science & Technology* , 35 (1) : 227~231.
- Yu Y , Yu J C , Yu J G , *et al.* 2005. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes [J]. *Applied Catalysis A : General* , 289 : 186~196.
- Zang L , Liu C Y and Ren X M. 1995. Photochemistry of semiconductor particles 3. Effects of surface charge on reduction rate of methyl orange photosensitized by ZnS sols [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* , 85 (3) : 239~245.
- Zhang X V , Martin S T , Friend C M , *et al.* 2004. Mineral-Assisted pathways in prebiotic synthesis : photoelectrochemical reduction of carbon (+ IV) by manganese sulfide [J]. *Journal of American Chemical Society* , 126 (36) : 11 247~11 253.