

新型可见光响应型 CdS 光阳极的研究进展

杜 银, 吕其坤, 顾修全*

(中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要:介绍了 CdS 等量子点的基本特征、制备方法及应用领域, 重点强调了该材料在构筑光伏电池、实现太阳光分解水, 以及重金属离子、生物活性物质检测等应用领域的研究现状与性能指标。总结了改善光阳极的光电化学性能乃至器件性能的几种策略, 包括元素掺杂、与 CdSe 共敏化、包覆钝化层以及构建异质结等。分析了目前存在的问题, 并提出今后研究的对策, 包括使用尽可能环保无害的物质以减少 Cd 的用量等。

关键词:硫化镉; 量子点; 光电极; 光电化学

中图分类号: TM23

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0025-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.006

Advances in novel visible-light-driven CdS-related photoanodes

DU Yin, LV Qi-kun, GU Xiu-quan*

(School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The basic properties, preparation methods and several typical applications of CdS photoelectrodes are reviewed. The applications of CdS photoelectrodes in the photovoltaic cells, solar water splitting, biosensors and PEC chemical sensors are focused. Several typical strategies to enhance the performance of both the photoanodes and devices are summarized, including the doping with other elements, the co-sensitization with CdSe or other quantum dots, the coating of a passivation layer and construction of a heterojunction or heterostructure. Our perspectives on the future development of CdS based photoelectrodes are proposed. The key technical challenges in aiming to stimulate further developments in this research field are highlighted as well, including the replacement of the harmful Cd element by other green substances.

Key words: CdS; quantum dots; photoelectrodes; photoelectrochemical

进入 21 世纪以来, 能源短缺和环境污染已经成为制约人类生存和发展的两大因素。半导体光催化则是一种有效解决方式, 不仅能够使污染物降解, 而且还能使水分解产生氢气等廉价燃料。TiO₂ 是最早发现的一种光催化剂, 早在 1972 年, Fujishima 等^[1]发现在紫外光辐照下, TiO₂ 单晶体表面可以有氧气析出(来自于水的分解)。由于容易制备出粒径仅为 20 nm 的细小颗粒, 且性能稳定, TiO₂ 广泛应用于光催化、光电催化等热门领域。由于带隙较宽(~3.2 eV), TiO₂ 并不能有效利用太阳光, 仅对占太阳光总能量 4% 的紫外光有响应。迄今为止, 人们尝试着使用各种方法来提高 TiO₂ 的可见光响应, 主要手段可分为 3 类: ①在氢气中热处理以形成“黑色 TiO₂”; ②掺入 C、N、Fe 等元素以调节其带隙;

③在其表面修饰以 Au、Ag 等有着等离子增强效应的纳米颗粒, 或窄带隙半导体如 CdS、CdSe、CuInS₂、AgInS₂ 等。但前 2 种方法要么工艺复杂, 要么稳定性较差(难以长时间保存), 只有第三种方法(即表面修饰及改性)才应用广泛。CdS 是人们熟知的一种用于改性 TiO₂ 材料的可见光敏化剂(带隙为 2.4 eV), 且容易合成, 化学性质较为稳定。通过与 CdSe(带隙为 1.7 eV)配合使用, 可达到更有效捕获太阳光的目的。

相比于普通纳米颗粒, 半导体量子点受到更多的关注, 它们通常用来构建量子点敏化太阳电池, 转换效率可达 10%。量子点的尺寸通常小于激子波尔半径(约为 10 nm), 具有“量子尺寸效应”^[2]和“多激子产生效应”^[3], 前者使带隙可以连续调节,

收稿日期: 2016-05-22; 修回日期: 2016-12-08

基金项目: 中国矿业大学“大学生创新计划”项目(201310290044)

作者简介: 杜银(1990-), 硕士生; 顾修全(1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为太阳能光催化材料、量子点光伏电池以及钙钛矿光伏电池等领域, 通讯联系人, xqgu@cumt.edu.cn。

后者则使高效利用光子成为可能(1 个光子可以激发产生 1 个以上的电子-空穴对,单色光子产率可超过 100%)。此外,CdS 等量子点还广泛被用在荧光探针、重金属离子探测和去除、生物传感、太阳能分解水制氢等领域,故有必要对该领域的研究进展进行一个较为全面的总结。

1 基本性质与制备途径

1.1 CdS、CdSe 的基本性质

图 1 显示出 CdS、CdSe 的实际能带结构与带边位置,两者均为直接带隙,能有效捕获太阳光,且带边均跨越了水的氧化、还原能级。此外,CdS 和 CdSe 均为 n 型半导体,适用于光阳极而非阴极,它们的带隙也可通过形成固溶体得以连续调节,如 $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ 、 $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ 等。

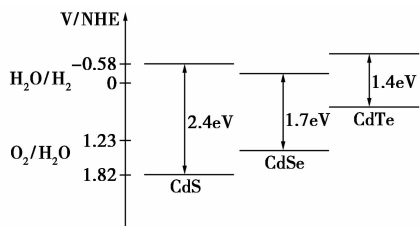


图 1 CdS、CdSe 和 CdTe 的能带结构与导带、价带边能级位置示意图

1.2 CdS、CdSe 光阳极的制备途径

由于 CdS、CdSe 内部的电荷迁移率较低,且容易发生光腐蚀或自腐蚀,所以通常需将其修饰负载于 TiO_2 、ZnO 等基体(支撑体)的表面,形成纳米复合结构。常见的负载方法有 4 种:化学浴沉积(CBD)方法、依次离子层吸附和反应(SILAR)法、自组装单层(SAM)法、电化学沉积法,这些合成手段均可在室温、常压下进行。另外,CdSe 一般不单独用来修饰 TiO_2 、ZnO 等基体,而是多与 CdS 配合使用,即形成 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ 电极。CdS 缓冲层(中间层)的存在不仅能够减小晶格不匹配带来的应力应变,而且有利于光生电子朝着 TiO_2 等基体注入。

2 CdS、CdSe 光阳极的主要应用领域

作为光阳极使用,CdS、CdSe 能够有效利用可见光或太阳光产生电流,以分解水、产生电能或者探测重金属离子等有害物质。

2.1 光电化学分解水

光解水是一个热门研究领域,是一个利用光催化剂捕获太阳能从而将水分解为氢气和氧气的过

程。然而,颗粒形式的光催化剂在光解水领域存在着以下缺点:①难以回收再利用(容易造成“二次污染”);②转换效率低;③产生的氧、氢气体难以分离;④性能评价难度大且准确度难以保障,需要使用密封的反应器以及气相色谱仪。而将光催化颗粒固定在导体、半导体衬底上形成光电极则可以有效解决这一问题,如图 2 所示。该装置称为光电化学池,通常是由光阳极(或光阴极)、对电极(通常是 Pt 材料)和电解液组成。在光照下,作为光催化剂的光阳极内部产生大量光生电荷,它们在固液界面电场以及外电源提供的电场共同作用下被分离开,其中的空穴进入电解液与水反应产生氧气或者直接被电解液中的牺牲剂消耗掉,而电子则被输送至外电路产生电流,并且当这些电子迁移至对电极时,则可以还原水产生氢气。与电解水体系完全需要外界提供能量不同,选择合适的光阳极和光阴极,光电化学池可以不需要任何外界电源提供能量(即零偏压)下工作。

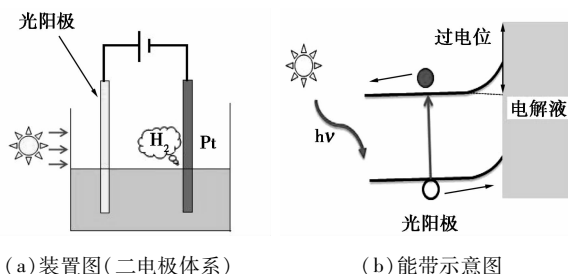


图 2 光电化学池实现水的全分解机制示意图

表 1 列举出 CdS 基光阳极在光电化学分解水领域的性能,从中可以看出光电流值已经成为评价该电极性能好坏的重要指标,借助于光电流值也可以间接地计算出产氧(或产氢速率),前提是该电解池的法拉第效率为 100%,即所有到达对电极的电子均能还原水产生氢气。例如,Liu 等^[4]制备出基于 MoS_2/CdS pn 结的光阳极,以此为基础构建光电化学池,光电流值达到了 $28 \text{ mA}/\text{cm}^2$,这也是目前报道最好的结果。根据该光电流值预测出该体系存在一个理论产氢速率,约为 $523.1 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。为保护光阳极不被腐蚀,对 CdS、CdSe 外表面进行 ZnS 或 In_2S_3 薄层钝化,以及采用多硫化物体系作为电解液(即摩尔比为 1:1 的 $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 甲醇/水溶液),已经成为不可缺少的重要环节。同时,使用多硫化物电解液还有利于快速消耗空穴,达到增强光电流的目的。常见的 TiO_2 基体(即用以负载量子点的支撑体)包括介孔膜和一维纳米阵列 2 类,前者通常采

表 1 典型的硫化镉光阳极光分解水性能与参数

光阳极类型	制备方法	光电流密度/(mA·cm ⁻²)	备注(特点,光源类型)
MoS ₂ /CdS pn 结 ^[4]	电化学沉积	28	pn 结,加速电荷分离,可见光辐照($\lambda > 420$ nm)
CdS/CdSe 量子点敏化 ZnO 纳米线/纳米盘阵列 ^[5]	SILAR 法	12.8	大表面积,快速运输通道,模拟太阳辐照
CdS/石墨烯 ^[6]	SILAR 法	0.47(可稳定数天)	大表面积、高导电性,模拟太阳辐照
CdS/CdSe 量子点敏化 TiO ₂ 纳米棒阵列 ^[7]	SILAR 法	4	太阳能产氢速率 2.78%,模拟太阳辐照
CdS 量子点修饰的海胆形 TiO ₂ 纳米阵列 ^[8]	SILAR 法	5.4	大表面积,快速传输通道,模拟太阳辐照
CdS 纳米颗粒修饰 ZnO 纳米棒阵列 ^[9]	SILAR 法	3.3 mA/cm ² (二电极体系)	普通“带带转移”机制,模拟太阳光
CdS 纳米颗粒修饰的 TiO ₂ 纳米管阵列 ^[10]	电化学沉积	0.125	Z 型电荷转移机制,紫外光(UV)辐照

注:光电流值对应于在相对 Ag/AgCl 电极 V 的电位下取得的结果。

用刮涂法,并使用 TiO₂ 纳米晶浆料为前驱体制备而成,具有表面积大等优势;后者通常采用阳极氧化、水热法等路线制备,具有膜层附着力强、电荷迁移速率高等优势,但表面积则会明显低于前者。

对于传统的异质结光催化材料,光生电荷在内建势场的作用下从一种光催化剂的导带(或价带)跃迁到另一种光催化剂的导带(或价带),促进了光生电荷的分离与传输,这被称为“带带转移(band-to-band transfer)”,有利于光催化活性的增强。然而,普通的异质结型光催化剂相对于单独半导体组元的氧化、还原能力却明显减弱,限制了它的广泛应用。Z 型机制(Z-scheme mechanism)通常是由 2 种窄带隙半导体(或者至少 1 种是窄带隙)构成,光照时位于一种半导体导带上的电子与另一种半导体价带上的空穴复合,因而在保留了各自氧化、还原能力的前提下,增强了光生电荷分离,提高了光催化活性和可见光利用。人们研究还发现,当在界面上存在

复合中心(如贵金属 Au、Ag 等颗粒,或 RGO、Cd 等)将促进 Z 型转移^[10-13]。图 3 给出了异质结光催化体系内部电荷可能发生的转移机制模型示意图,包括带带转移、Z 型机制(存在、不存在转移介质)。当然,形成以 Z 型转移为主的异质结也并非易事,首先需要选择合适的材料体系,使其能带匹配,其次需尽量抑制其内部的光生电子发生带带转移。就 CdS 而言,TiO₂/CdS、TiO₂/Au/CdS、TiO₂/Ag/CdS 等都具有成为 Z 型机制异质结的可能。

2.2 光电化学(PEC)电池的光阳极

光电化学电池是一种以半导体/电解液接触为基础的光电转换装置,液体结的作用类似于 pn 结,或更像一个肖特基结,可使光生电荷得以分离并朝着相反方向迁移,进而形成光电流、光电压。其中,最典型的应用当属量子点敏化太阳电池(一种 Grätzel 结构光电器件),其太阳能转换效率理论值可达到 31%,所使用的电解液也通常为多硫体系(即 Na₂S 和 Na₂SO₃ 按照 1:1 摩尔比进行混合的水溶液),通常使用 Cu₂S/RGO 复合膜层作为对电极^[14]。然而,单独的 CdS 或 CdSe 很难充分地利用太阳能并使之有效地转换为光电流,需要将其进行串联形成 CdS/CdSe 共敏化光阳极,一方面可充分利用 CdSe 带隙窄的优势以捕获长波长光子,另一方面则可利用 CdS 过渡层更好地实现光生电子向 TiO₂ 的注入。表 2 显示出近年来在 CdS 基量子点敏化太阳电池领域的性能及制备方法。

如钟新华课题组^[18]通过非注入式一锅法合成出均一尺寸[粒径为(5.2 ± 0.4) nm]的三元合金相 CdSeTe 量子点(吸收边位于 800 nm),再通过 SILAR 法在其表面包覆一层 CdS 形成核壳结构,最后通过 STM 法将核壳量子点组装与 TiO₂ 介孔膜上构建量子点敏化光伏电池,实现了高达 8.02% 的转换效率,进而在采用 ZnS 表面钝化的基础上再进行非晶

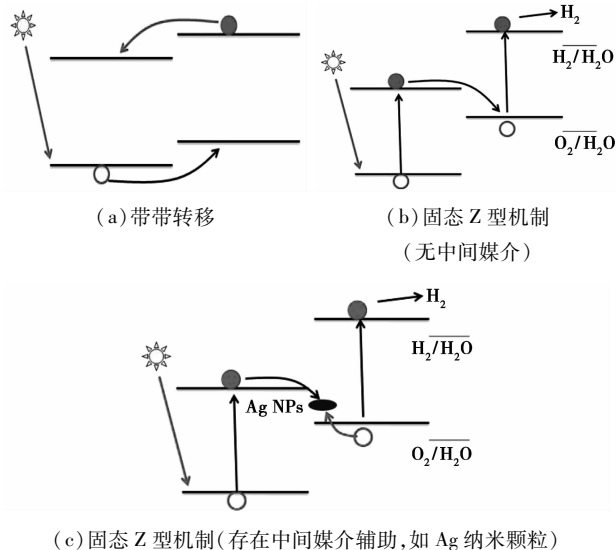


图 3 半导体异质结光催化剂复合材料的电荷转移机制

表 2 基于硫化镉、硒化镉光阴极的量子点光电化学电池的性能与参数

光阴极类型	合成方法	性能指标 (转换效率)/%	备注(短路电流或开路电压)
CdS/CdSe 量子点改性 TiO ₂ 介孔膜层 ^[15]	SILAR 法	2.92	退火使短路电流增大到 15.75 mA/cm ²
Mn: CdS/CdSe 量子点敏化 TiO ₂ 膜层 ^[16]	化学浴法	5.4	短路电流达到 20.7 mA/cm ² , 稳定性超过 2 h
Cd _{0.8} Mn _{0.2} Se/CdS 量子点敏化 TiO ₂ 膜层 ^[17]	SILAR 法	6.33	短路电流达到 19.2 mA/cm ² , 开路电压达到 0.58 V
CdSe _{0.65} Te _{0.35} /CdS 量子点改性 TiO ₂ ^[18]	一锅法 + SILAR 法 + STM 法	9.48	短路电流达到 20.8 mA/cm ² , 开路电压达到 0.713 V
树枝状 Mn: CdS/Mn: CdSe 量子点改性 TiO ₂ 纳米棒阵列 ^[19]	SILAR 法	1.53	短路电流达到 5.0 mA/cm ²
CuInS ₂ /Mn: CdS 量子点改性 TiO ₂ 介孔膜 ^[20]	SILAR 法	5.38	短路电流达到 19.3 mA/cm ²
CdS/Ag ₂ S 量子点改性 ZnO 纳米线阵列 ^[21]	SILAR 法	2.4	短路电流达到空前的 27.6 mA/cm ²

层 SiO₂ 或 TiO₂ 钝化, 可将转换效率提高至 9.48%, 接近染料敏化光伏电池 (DSSC) 的效率记录 (12.3%)^[22]。

2.3 光电化学传感器

PEC 技术不仅在光电能量转换方面存在优势, 而且还被成功应用于检测低浓度有害物质, 包括饮用水中的重金属离子污染, 以及工业废水中存在的有害物质残留。通过在 TiO₂、ZnO 等电极的表面负载 CdS 或 CdSe, 可有效增强其可见光响应, 达到光电流、灵敏度提高的效果。通过这种技术不仅可以用来高灵敏地探测低浓度的有害物质 (如 Pb²⁺、Cd²⁺ 等), 还可将其转化为无害物质, 使污染得到有效的原位处理。需注意的是拓宽传感器件的线性探测范围至关重要, 这将有助于更精确地确定针对有害物质的探测极限、灵敏度。

表 3 典型的基于硫化镉电极的重金属离子传感器及其性能参数

光阴极类型	合成方法	待测物质	性能指标(探测极限)	光源类型
CdSe 团簇修饰的 TiO ₂ 纳米管阵列 ^[23]	原位电沉积法	Cd ²⁺	0.35 nmol/L	可见光辐照, λ > 420 nm, 强度为 30 W/cm ²
CdS 修饰的 ZnO 纳米棒阵列 ^[24]	原位电沉积法	Cd ²⁺	3.30 μmol/L	单色可见光辐照, λ = 430 nm, 强度为 200 W/cm ²
CdS/RGO 生长在碳衣衬底上 ^[25]	化学气相沉积	Cu ²⁺	0.05 μmol/L	可见光辐照

位沉积 CdS 也实现了 Cd²⁺ 离子浓度的检测, 检测极限达到了 3.3 μmol/L。

2.3.2 PEC 生物传感器(又称免疫感受器)

通常有 2 类生物传感器: 一类是利用酶等生物活性物质来检测 H₂O₂、葡萄糖、尿素等物质, 其本质上还是一种电化学传感器 (即无光响应, 需要由外界提供动力); 另一类则是通过构建光电化学池, 进而对溶液中的葡萄糖、抗坏血酸、癌胚抗原、细胞巯基等进行检测。显然, 只有后一种方法才属于 PEC 生物传感器, 其原理是基于待检测生物物质会与光电

2.3.1 重金属离子传感器

该类型传感器的原理是通过在电解液中添加特定物质使 Cd²⁺、Pb²⁺ 等离子原位电沉积转化为窄带隙半导体 CdS、CdSe、PbS 等颗粒, 进而引起电极可见光响应增强, 达到探测光电流的目的。早在 2012 年, Liang 等^[23] 就采用原位电化学沉积的方法探测超低浓度的 Cd²⁺ 离子, 他们以阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列为阳极构建光电化学池, 向含有 Cd²⁺ 的废水里添加 H₂SO₄ 和 SeO₂ 使其为电解液。首先通过电化学反应使电解液中的 Cd²⁺ 全部转化为 CdSe 纳米团簇沉积于 TiO₂ 纳米管表面, 再以光电流值的大小作为评价 Cd²⁺ 离子浓度的依据。显然, 光电流值与废水 (即电解液) 中 Cd²⁺ 的浓度直接相关, 探测极限可低至 0.35 nmol/L。采用类似方法, Wang 等^[24] 最近通过在 ZnO 纳米棒阵列表面原

极反应, 从而会导致光电流数值上的改变。该方法结合了荧光传感和电化学传感的优势, 将光源和探测信号 (电流) 完全隔开, 可极大降低背景噪音信号, 使之能够高效 (高灵敏度、快速响应) 地探测极微量的生物物质, 如葡萄糖、抗坏血酸、AFP (α-胎蛋白)、癌胚抗原等。值得注意的是, 一般都需要再添一种空穴牺牲剂以增强光电流, 如抗坏血酸、葡萄糖。因为通常待探测物质 (如 AFP、癌胚抗原等) 的存在会降低光电流, 所以实际传感性能的评价是建立在只添加空穴牺牲剂情形的对比基础上。对生

表 4 典型的硫化镉基生物传感器及其性能参数

光阳极类型	合成方法	待测物质	性能指标(探测极限)	光源类型
CdS QDs 改性的 ZnO 反蛋白石结构 ^[27]	STM 法	α -胎蛋白(AFP)	0.01 ng/mL	500 W Xe 灯,含紫外、可见光成分
CdS NPs 敏化的 Fe-TiO ₂ 复合结构 ^[28]	STM 法	癌胚抗原(SCCA)	0.22 pg/mL	可见光(LED)
CdS QDs/MoS ₂ QDs 光阴极 ^[26]	STM 法	不同类型的 DNA	0.39 fmol/L	化学发光,参数指标不详
CdS 量子点与 RGO 共同修饰的 ZnO 纳米线阵列 ^[29]	CBD 法	谷胱甘肽	10 μ mol/L	模拟太阳光辐照,特点无需外界动力,即自助式传感器

物体 DNA 的探测与鉴定是一个热门研究领域,最近 Zang 等^[26]通过依次将 MoS₂ QDs 和 CdS QDs 沉积于 FTO 衬底上制备出基于 CdS/MoS₂ 异质结的 PEC DNA 生物传感器,实现了相比单纯 CdS QDs 电极 280% 的光电流增强。在含有靶向 DNA 溶液环境里,互补 DNA(又称为 C 型 DNA 或 C-DNA)能够启动双核酸催化组装(CHA)反应在电极表面产生起着探针作用的 HLDP:C-DNA,进而导致在放大的了的化学发光激发下光电流值的显著增强。

3 结论与展望

近年来人们在热门的半导体光阳极材料——CdS、CdSe 的制备、性能与应用等方面取得了较大进展。这两种相似的半导体材料也经常配合使用以更大程度地利用太阳光,它们还有着良好的可见光响应(适合利用廉价的太阳光等资源),且可控合成(得到零维的量子点材料)以及用来修饰改性传统的光阳极材料(如 TiO₂、ZnO 等)。当前,以 CdS 为代表的硫族化合物主要应用在 4 个领域:量子点太阳能电池,最近液体结的这类电池的转换效率已经接近 10%;光电化学分解水,实现水的高效、快速分解产氢或产氧;作为传感器检测废水中存在的重金属离子;用作构建生物传感器,近期比较突出的进展是制备出自驱动式 PEC 生物传感器,即利用光电转换产生的能量探测谷胱甘肽、DNA 等生物活性物质,实现高灵敏、快速响应、高选择性探测(无需外界提供动力)。然而,目前这类材料尚存在着一些不足,制约了其广泛应用,包括 Cd 元素的毒性,器件的性能有待改善,稳定性有待提高,以及量子点合成的可控性等方面。未来的发展方向可能会聚焦于几个方面:①减少 Cd 的用量,以及发展出一系列替代元素;②在量子点制备、表面改性、钝化技术上还有待改进,以实现量子点的尺寸均一化,均匀覆盖于基体表面,以期能够实现更高效率和更高稳定性的光电能量转换;③拓宽光阳极的应用领域,特别针对一些特殊有害的元素、生物质的超低浓度检测。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] Gao J, Luther J M, Semonin O E. Quantum dot size dependent J-V characteristics in heterojunction ZnO/PbS quantum dot solar cells [J]. Nano Letters, 2011, 11(3): 1002-1008.
- [3] Semonin O E, Luther J M, Choi S, et al. Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell[J]. Science, 2011, 334(6062): 1530-1533.
- [4] Liu Y, Yu Y X, Zhang W D. MoS₂/CdS heterojunction with high photo-electrochemical activity for H₂ evolution under visible light: The role of MoS₂ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(25): 12949-12957.
- [5] Chen H, Wei Z, Yan K, et al. Epitaxial growth of ZnO nanodisks with large exposed polar facets on nanowire arrays for promoting photo-electrochemical water splitting [J]. Small, 2014, 10(22): 4760-4769.
- [6] Song X, Wang M, Wei D, et al. Enhanced photoelectrochemical properties of graphene nanowalls-CdS composite materials [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 651: 230-236.
- [7] Kao L C, Liou S Y H, et al. Tandem structure of QD co-sensitized TiO₂ nanorod arrays for solar light driven hydrogen generation [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(1): 210-218.
- [8] Zhang H, Zhang D, Qin X, et al. Three-dimensional CdS-sensitized sea urchin like TiO₂-ordered arrays as efficient photoelectrochemical anodes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(50): 27875-27881.
- [9] Li C, Ahmed T, Ma M, et al. A facile approach to ZnO/CdS nanoarrays and their photocatalytic and photoelectrochemical properties [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 138/139: 175-183.
- [10] Xie K, Wu Q, Wang Y, et al. Electrochemical construction of Z-scheme type CdS-Ag-TiO₂ nanotube arrays with enhanced photocatalytic activity [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(12): 1469-1472.
- [11] Zhu H, Yang B, Xu J, et al. Construction of Z-scheme type CdS-Au-TiO₂ hollow nanorod arrays with enhanced photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90: 463-469.

- [12] Wang X, Liu G, Wang L, *et al.* ZnO-CdS@ Cd hetero- structure for effective photocatalytic hydrogen generation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2: 42 – 46.
- [13] Wang X W, Yao X J. Photocatalytic hydrogen generation of ZnO rod-CdS/reduced graphene oxide heterostructure prepared by Pt-induced oxidation and light irradiation-assisted methods [J]. *Carbon*, 2014, 77: 667 – 674.
- [14] Ye M, Chen C, Zhang N, *et al.* Quantum-dot sensitized solar cells employing hierarchical Cu₂S microspheres wrapped by reduced graphene oxide nanosheets as effective counter electrodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(9): 1301564.
- [15] Qiao W, Zhang D, Zhang L, *et al.* Post-thermal annealing for enhancing photovoltaic performance of CdS/CdSe quantum dot co-sensitized TiO₂ electrodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 658: 697 – 702.
- [16] Santra P K, Kamat P V. Mn-doped quantum dot sensitized solar cells: A strategy to boost efficiency over 5% [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(5): 2508 – 2511.
- [17] Tian J, Lv L, Fei C, *et al.* A highly efficient (>6%) Cd_{1-x}Mn_xSe quantum dot sensitized solar cell [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 19653 – 19659.
- [18] Yang J, Wang J, Zhao K, *et al.* CdSeTe/CdS type-I core/shell quantum dot sensitized solar cells with efficiency over 9% [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(52): 28800 – 28808.
- [19] Kim S K, Gopi C V V M, Lee J C, *et al.* Enhanced performance of branched TiO₂ nanorod based Mn-doped CdS and Mn-doped CdSe quantum dot-sensitized solar cell [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117: 163104.
- [20] Luo J, Wei H, Huang Q, *et al.* Highly efficient core-shell CuInS₂-Mn doped CdS quantum dot sensitized solar cells [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 3881 – 3883.
- [21] Hwang I, Seol M, Kim H, *et al.* Improvement of photocurrent generation of Ag₂S sensitized solar cell through co-sensitization with CdS [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103: 023902.
- [22] Yella A, Lee H W, Tsao H N. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II / III)- based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency [J]. *Science*, 2011, 334(6056): 629 – 634.
- [23] Liang Y, Kong B, Zhu A, *et al.* A facile and efficient strategy for photoelectro-chemical detection of cadmium ions based on in situ electrodeposition of CdSe clusters on TiO₂ nanotubes [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 245 – 247.
- [24] Wang R, Pang X, Zhang H, *et al.* Photoelectrochemical detection of Cd²⁺ based on in situ electrodeposition of CdS on ZnO nanorods [J]. *Analysis Methods*, 2015, 7: 5406 – 5411.
- [25] Foo C Y, Lim H N, Pandikumar A, *et al.* Utilization of reduced graphene oxide/cadmium sulfide-modified carbon cloth for visible-light-prompt photoelectro-chemical sensor for copper (II) ions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 400 – 408.
- [26] Zang Y, Lei J, Hao Q, *et al.* CdS/MoS₂ heterojunction-based photoelectro-chemical DNA biosensor via enhanced chemiluminescence excitation [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 77: 557 – 564.
- [27] Xu R, Jiang Y, Xia L, *et al.* A sensitive photoelectrochemical biosensor for AFP detection based on ZnO inverse opal electrodes with signal amplification of CdS-QDs [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 74: 411 – 417.
- [28] Fan D, Wu D, Cui J, *et al.* An ultra sensitive label-free immunosensor based on CdS sensitized Fe-TiO₂ with high visible-light photoelectrochemical activity [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 74: 843 – 848.
- [29] Zhao K, Yan X, Gu Y, *et al.* Self-powered photoelectrochemical biosensor based on CdS/RGO/ZnO nanowire array heterostructure [J]. *Small*, 2016, 12(2): 245 – 251. ■

道康宁新推出三种高反光有机硅涂料

道康宁 2017 年 1 月 17 日宣布新推出 3 种高反光有机硅涂料,进一步丰富了道康宁快速增长的 LED 创新解决方案产品组合。这 3 款产品大大增强 LED 封装厂商的设计灵活性,它们不仅适用于芯片尺寸封装 (CSP)、板上芯片封装 (COB) 这些高尖端 LED 的设计,还提供包括从传统点胶方法到新型印刷方法的多种加工方案。这 3 款新型有机硅涂料为 WR-3001 模具刃口涂料,WR-3100 模具刃口涂料和 WR-3120 反光涂料,均属于 Dow Corning® (道康宁®) 品牌系列产品。与道康宁其他的反光材料一样,这 3 款涂料可在低厚度下保持高反射率,并在 150℃ 持续高温下保持其性能,而很多其他有机涂层在 150℃ 下会破裂和发黄。

道康宁全球市场经理 Takuhiro Tsuchiya 介绍说:“制造商正积极探索更小型、更高效和更具成本效益的 LED 封装设计解决方案,所以更加需先进的新型反射材料,以助力印刷等不断发展的应用工艺,以及应对越来越严格的操作条件。这 3 种新型有机硅涂料的推出只是一个开端,我们将持续为行业开发一系列新型涂料产品。道康宁一直致力于积极主动地推动各种合作创新,我们这 3 款反光有机硅涂料,可帮助客户攻克当下最大的设计难题,让他们在竞争激

烈的 LED 市场中提供高度可靠和差异化的产品。”(兰曙光)

赢创推出 TROGAMID® 透明聚酰胺产品,提升光学应用设计的自由度

赢创工业集团将在今年意大利米兰举办的国际眼镜展览会 (MIDO) 上推出一款创新的镜框制作技术:基于高性能透明尼龙材料 TROGAMID® 的 IMPLEX 产品,这款产品赋予眼镜制造商更大的设计自由度。与传统的生产工艺不同,这项创新技术可将单一弯曲的预成形镜框片板直接切割为完成品,省去了注塑模型后的制作和完工步骤。提前制作的预成形产品包含多个功能层——由 GAMID® 制成的基础镜框片板,粘合剂与涂层,或抗刮擦薄膜。这些功能层可分别制作,工艺便捷灵活,并可根据需要选择不同尺寸和曲率半径。

IMPLEX 凭借便捷的操作,卓越的生产能力以及丰富的定制化色彩、质地与风格获得了消费者的青睐。对眼镜制造商而言,更迅速地实现设计方案是这项创新技术的巨大优势。凭借赢创的两种材料解决方案,这款创新产品满足了顾客的不同需求:其中 TROGAMID® CX9704 是 1 种用于镜框基架的透明聚酰胺,其弯曲性令制造商实现更多的产品造型。第 2 种结构层由 TROGAMID® CX9711 制成,具有卓越的加工性能和优异的耐化学性。(施嘉)