CdS/石墨烯复合材料的制备及其可见光催化分解水产氢性能

敏世雄 吕功煊*

(中国科学院兰州化学物理研究所, 碳基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 以氧化石墨烯和CdS为原料, 在乙醇水溶液中采用CdS光催化还原法制备了CdS/石墨烯复合光催化材料, 并用透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱、X射线光电子能谱(XPS)和瞬态光电流等技术对复合材料的结构和光电性能进行了表征. 可见光照射下($\lambda \geq 420$ nm), 研究了该复合材料光催化分解水产氢的性能. 结果表明, 可见光照射下CdS的光生电子可有效地还原氧化石墨烯, 得到CdS与石墨烯之间具有强相互作用力的CdS/石墨烯复合材料. 与CdS相比, 复合材料中石墨烯作为良好的电子受体和传递介质, 可明显加快CdS光生电子的迁移速率, 提高光生载流子的分离效率, 从而增强复合材料的光电性能和光催化分解水产氢的活性.

关键词: CdS; 石墨烯; 光电性能; 产氢; 可见光

中图分类号: O643.32

Preparation of CdS/Graphene Composites and Photocatalytic Hydrogen Generation from Water under Visible Light Irradiation

MIN Shi-Xiong LÜ Gong-Xuan*

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, P. R. China)

Abstract: CdS/graphene composite photocatalysts were prepared by photocatalytically reducing graphene oxide with CdS nanoparticles in an aqueous ethanol solution. The structure and photoelectrical properties of the resulted materials were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and transient photocurrent measurements. The photocatalytic activities of the CdS/graphene composites for hydrogen evolution were evaluated under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm). The results show that the graphene oxide can be efficiently reduced by the photogenerated electrons of CdS and thus CdS/graphene composite is formed and it shows strong interactions between CdS and graphene. Compared with CdS, the enhanced photocurrent generation and photocatalytic activity toward hydrogen evolution for the CdS/graphene composite photocatalysts could be attributed to the ability of graphene to capture and transport electrons, and to promote charge separation.

Key Words: CdS; Graphene; Photoelectrical property; Hydrogen generation; Visible light

Received: April 22, 2011; Revised: June 27, 2011; Published on Web: July 4, 2011.

*Corresponding author. Email: gxlu@lzb.ac.cn; Tel: +86-931-4968178.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB613305, 2009CB22003), National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2009AA05Z117) and Solar Energy Project of Chinese Academy of Sciences (KGCX2-YW-390-1, KGCX2-YW-390-3).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2007CB613305, 2009CB22003), 国家高技术研究发展计划项目(863) (2009AA05Z117)和中国科学院太阳能行动计划(KGCX2-YW-390-1, KGCX2-YW-390-3)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

石墨烯(graphene)是新型二维碳纳米材料,^{1,2} 其能隙为零,与碳纳米管(CNTs)和富勒烯(C₆₀)相比,石墨烯有更大的比表面积(2630 m²·g⁻¹),³ 高化学稳定性以及更为优异的电子传导性能(2×10⁵ cm²·V⁻¹·s⁻¹).⁴ 研究表明,石墨烯可以作为电子传递介质提高半导体中光生电子的迁移速率,降低载流子的复合几率,提高太阳能电池的光电转化效率.⁵⁻⁸ 将石墨烯与半导体光催化剂复合,利用石墨烯规整的二维平面结构作为光催化剂的载体,一方面可以提高催化剂的分散程度,另一方面可加快光生电荷迁移的速率,提高复合材料的光催化活性.⁹⁻¹³ Zhang等⁹采用水热法合成了P25-石墨烯(P25-G)复合材料,发现石墨烯的引入不仅能增强复合材料对亚甲基蓝的吸附性能,而且将光响应范围拓展至可见光区;同时,石墨烯作为电子受体抑制了复合体系光生电子-空穴的复合,从而增强了复合材料的光催化性能,使其表现出优于P25-CNTs的光催化性能. Kamat等¹⁴⁻¹⁶对TiO₂与石墨烯间的电子传递机制进行了系统的研究,进一步证实了石墨烯作为电子“受体”储存电子和作为“导线”转移电子的功能.

在半导体光电转化和光催化过程中,促进半导体光生电子-空穴分离是石墨烯的主要作用,该作用不仅在光电转化、光催化降解污染物方面发挥着重要的作用,也将在光解水制氢的研究中得到广泛的应用. 然而,将石墨烯应用于光催化制氢中的研究报道较少. Zhang等¹⁷采用溶胶-凝胶法制备了TiO₂/石墨烯复合材料,其在紫外-可见光条件下光解水制氢活性是P25的2倍. Ng等¹⁸采用光催化还原法制备了BiVO₄/石墨烯光催化材料,在外加偏压条件下(0.8 V),以BiVO₄/石墨烯为光电极时,光电池可稳定地分解水产生H₂和O₂,而以BiVO₄为光电极时,无H₂和O₂产生. 光电化学性能的研究表明,石墨烯的加入不仅提高了激发BiVO₄所产生电子的寿命,降低了光生电子-空穴的复合几率,而且也增加了BiVO₄与导电基底的接触面积,从而提高了光电池光电转化和光催化反应的效率. 但以上研究的体系只能在紫外光下或外加电场下工作,从利用太阳能的角度出发,开发可见光响应的半导体/石墨烯复合光催化材料将具有更大的应用前景. 本文以氧化石墨烯分散液和CdS为反应原料,在可见光条件下,利用CdS光催化还原的方法制备了CdS/石墨烯复合材料. 利用多种技术手段对复合材料的结构和光

电性能进行了表征,研究了复合材料可见光下光催化分解水产氢性能,并与CdS进行了对比分析,期望通过石墨烯的引入提高复合材料光生载流子的分离效率,增强CdS在可见光下光催化分解水产氢的效率.

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

Cd(CH₃COOH)₂·2H₂O (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); Na₂S·9H₂O (分析纯, 成都市科龙化工试剂厂); 石墨粉(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司); NaNO₃ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); P₂O₅ (分析纯, 成都市科龙化工试剂厂); KMnO₄ (分析纯, 北京化工厂); H₂O₂ (分析纯, 30%, 天津市红岩化学试剂试剂厂); 浓硫酸(分析纯, 95%–98%, 白银市良友化学试剂有限公司); 浓HCl (分析纯, 36%–38%, 白银市良友化学试剂有限公司); 实验用水为蒸馏水. 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征在Tecnai F-30FEG型高分辨透射电镜上进行(FEI公司, 美国), 加速电压为300 kV; 采用ESCALAB210-XPS光电子能谱仪(VG Scientific公司, 英国)分析和表征催化剂化学组成和化学状态(Mg 靶, C 1s校正到285.00 eV); XRD晶相分析在D/max RB型X射线粉末衍射仪(日本电子公司, 日本)上进行(Cu K_α, 管电流30 mA, 管电压40 kV); 红外光谱在Nexus 870型红外光谱仪(Nicolet公司, 美国)上测定, KBr压片.

2.2 光催化还原法制备CdS/石墨烯复合光催化剂

氧化石墨(GO)采用改进的Hummers法制备;^{19,20} CdS采用化学沉淀-水热晶化法合成.²¹ CdS/石墨烯复合材料采用光催化还原法合成: 将一定量的氧化石墨分散到100 mL 20%的乙醇水溶液中, 超声分散(200 W, 25 kHz)得到均一氧化石墨烯分散液(0.005–0.25 mg·L⁻¹). 将该分散液转移至150 mL带平面窗口的石英反应瓶中, 加入0.5 g CdS纳米粒子, 超声分散0.5 h, 高纯Ar气吹扫1 h, 然后置于300 W碘钨灯下(用420 nm的截至滤光片滤去紫外光)光催化还原3 h, 产物离心分离, 依次用蒸馏水 and 无水乙醇洗涤, 60 °C干燥, 研磨备用. 采用以上方法, 改变制备过程中氧化石墨烯分散液的浓度, 得到一系列不同石墨烯含量的CdS/石墨烯复合材料, 记为CdS/graphene (w), 其中w为复合材料中石墨烯的质量分数.

2.3 光催化分解水产氢实验

光催化分解水产氢实验在带平面窗口的石英反应瓶(150 mL)中进行,光源为300 W碘钨灯,配有420 nm截止滤光片.将50 mg催化剂加入到100 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 的混合溶液中,加入一定量的 H_2PtCl_6 溶液,原位光沉积载铂(质量分数为0.5%).光照前体系超声分散5 min,通氩气置换40 min,光照过程中用磁力搅拌器搅拌,使催化剂保持悬浮状态,每隔一定时间从反应瓶的气相中抽取0.5 mL的样品,在Agilent 6820 (Agilent公司,美国)气相色谱仪上分析产生的 H_2 量(热导检测器,载气为氩气,13X分子筛填充柱),外标法定量.

2.4 工作电极的制备和光电性能测试

工作电极采用物理沉积法制备:导电玻璃(ITO)依次在溶有表面活性剂的蒸馏水、稀HCl和稀NaOH溶液中超声清洗,最后用蒸馏水冲洗,在80 °C干燥.取一定量的CdS和CdS/石墨烯(w)粉末超声分散在蒸馏水中形成悬浮液($2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).用微量注射器抽取一定体积的悬浮液,滴加于ITO玻璃表面,在红外灯下缓慢干燥,得到负载有催化剂的ITO工作电极,所制备的工作电极接触电解质和光辐射的几何面积约为 1.6 cm^2 .光电化学实验在CHI660A(上海辰华仪器公司)电化学工作站上进行,对电极为Pt片

电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液,光源为250 W碘钨灯,用420 nm的截止滤光片滤去紫外光.

3 结果和讨论

3.1 CdS/石墨烯复合光催化剂的制备

CdS/石墨烯复合光催化剂制备过程如图1所示.首先采用改进的Hummers法制备了氧化石墨烯(GO),在乙醇水溶液中超声剥离GO得到稳定的氧化石墨烯分散液.向其中加入CdS纳米粒子,在脱氧条件下,可见光照激发CdS分别在导带和价带产生光生电子和空穴,在价带空穴被牺牲试剂 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 所消耗的同时(图1a),累积在CdS导带上的光生电子向氧化石墨烯迁移,^{14,15} 由于其强的还原性,还原氧化石墨烯上的含氧基团得到了CdS/石墨烯复合材料(图1b).CdS纳米粒子分散到氧化石墨烯分散液中,光照前溶液的颜色为黄色;光照过程中,分散体系的颜色由黄色向黄绿色转变,并随着光照时间的延长,颜色逐渐加深(图2(a, b)),这与Ng等¹⁸在制备 BiVO_4 /石墨烯复合材料过程中观察到的现象一致,表明氧化石墨烯被光激发CdS产生的电子还原生成了石墨烯,形成CdS/石墨烯复合材料.另外,在光催化还原过程中,分散体系的颜色均一,

图1 光催化还原法制备CdS/石墨烯复合材料的示意图

Fig.1 Schematic diagram of synthesis of CdS/graphene composites using photocatalytic reduction

图2 氧化石墨烯和CdS悬浮液光照前(a)、后(b)和CdS(c)、CdS/石墨烯(d)粉末的照片

Fig.2 Photos of graphene oxide and CdS suspension in aqueous ethanol solution before visible light irradiation (a) and after 3 h of visible light irradiation (b), CdS (c) and CdS/graphene (d) powders

干燥之后(图2(c, d)), 没有观察到相分离现象的发生, 说明在光催化还原过程中石墨烯与CdS之间存在较强的作用力, 这种强作用力的存在有利于复合体系电荷的分离和迁移, 增强光催化性能.

3.2 CdS/石墨烯复合光催化剂的结构表征

图3为复合材料的TEM和HRTEM照片. 从图3a中可明显观察到在复合材料中二维石墨烯片层穿插于CdS纳米粒子之间, 作为电荷传递的介质将CdS纳米粒子彼此链接起来形成CdS/石墨烯复合材料. 这种结构与文献^{9,13,15}报道的石墨烯负载光催化剂的结构明显不同, 可能是复合材料中石墨烯的含量较少和制备方法的差异导致的. 与负载型催化剂相比, 石墨烯片层在半导体纳米粒子之间的穿插可能更有利于光生电荷的传递, 提高载流子的分离效率(图3a插图).¹⁸ 从复合材料的高分辨电镜照片(图3b)中可以看到, 石墨烯的边沿部位卷曲成褶皱状, 是单层或少层石墨烯的特征. CdS纳米粒子为球形颗粒, 形貌均一, 平均粒径约为28–35 nm, 其高分辨电镜可明显观察到清晰完整的晶格条纹(图3b插图), 说明CdS结晶良好, 条纹间距约为0.330 nm, 与纤锌矿结构CdS(002)晶面间距相吻合, 表明复合材料中CdS具有六方纤锌矿结构.

图4a为石墨粉和由Hummers法制备的氧化石墨的XRD谱图. 石墨粉在 26.58° 处出现了(002)晶面的特征衍射峰, 对应的层间距为0.335 nm. 经氧化后, 石墨的(002)特征衍射峰消失, 而在 10.68° 处出现了氧化石墨(001)的特征衍射峰, 层间距增大至0.828 nm, 表明氧化使石墨层间键合了大量含氧官能团, 形成氧化石墨.²² 图4b为CdS和CdS/石墨烯复合材料的XRD谱图. CdS在 2θ 为 24.86° 、 26.53° 、 28.22° 、 36.74° 、 43.84° 、 47.89° 、 51.94° 处出现衍射峰, 与CdS标准谱图一致(PDF No. 77-2306), 表明所制

图3 CdS/石墨烯复合材料的TEM (a)和HRTEM (b)照片

Fig.3 TEM (a) and HRTEM (b) images of CdS/graphene composite

Insets in Fig.3a and 3b are the schematic structure of composite and the HRTEM image of CdS nanoparticles, respectively.

备的CdS为六方纤锌矿结构, 这与HRTEM的观察结果相吻合. 各衍射峰强度较高, 说明样品晶体结构完整, 由CdS(002)晶面衍射峰的半峰宽, 用谢乐公式计算得到CdS的平均粒径为23.6 nm, 这与TEM观察得到的结果基本一致. 不同石墨烯含量的复合材料的XRD谱图与CdS基本一致, 说明在光催化还原过程中CdS的晶型和粒径大小基本没有变化. 此外, CdS/石墨烯(1%)的谱图中在 $2\theta=23.48^\circ$ 处出现了对应于石墨烯(002)晶面的衍射峰, 晶面间距为0.38 nm, 稍大于石墨粉的, 可能的原因是光催化还原过程中氧化石墨烯的含氧基团未能完全还原, 同时说明复合材料的成功制备.

图5为氧化石墨、CdS和CdS/石墨烯(1%)复合材料的红外光谱图. 氧化石墨分别在 3396 cm^{-1} (—OH , H_2O)、 1734 cm^{-1} (—C=O)、 1622 cm^{-1} ($\text{H}_2\text{O/C=C}$)、 1402 cm^{-1} (C—O)、 1225 cm^{-1} (C—O—C)和 1051 cm^{-1} (C—O)处出现吸收峰, 说明氧化石墨含有大量的含氧亲水基团.^{23,24} 复合材料的红外光谱与CdS相一致, 未出现对应于氧化石墨的特征吸收峰, 但CdS中对应 —OH (3449 cm^{-1})的吸收峰向低波数

图4 石墨和氧化石墨(GO) (a)以及CdS和CdS/石墨烯复合材料(b)的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of graphite and graphite oxide (GO) (a), CdS and CdS/graphene composites (b)

3%, 1%, 0.5% denote the mass fractions of graphene in the CdS/graphene composites.

图5 氧化石墨、CdS和CdS/石墨烯(1%)复合材料的傅里叶变换红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of graphite oxide, CdS, and CdS/graphene (1%) composite

位移,说明经光催化还原后氧化石墨烯转变为石墨烯,且CdS和石墨烯间存在较强的相互作用力.

图6给出了CdS和CdS/石墨烯复合材料中元素的XPS谱图,表1为样品中各元素的电子结合能、相对摩尔百分含量以及Cd/S和C/O的摩尔比.从图6和表1数据可以看出,CdS和CdS/石墨烯复合材料表面均含有Cd、S、C和O元素,无其它杂质,样品纯度高,并且各样品中Cd 3d和S 2p的电子结合能(E_B)与CdS的文献值²⁵一致,说明复合材料中存在CdS.与纯CdS相比,CdS/石墨烯复合材料中C元素含量均

高于纯CdS,且C/O摩尔比随着石墨烯含量的增加而增加,这表明光催化还原法可以成功实现氧化石墨烯的还原以及石墨烯和CdS的复合.纯CdS中Cd 3d谱中 E_B 为405.24 eV和411.97 eV的双峰可分别归属于Cd 3d_{5/2}和Cd 3d_{3/2},是CdS中Cd²⁺的典型特征峰,S 2p谱中有两个XPS峰, E_B 为161.74和168.7 eV,分别对应于S²⁻和S⁶⁺,说明样品中的硫主要以CdS的形式存在,但由于制备过程中微量氧的存在,使其最外层氧化为CdSO₄.²⁶与石墨烯复合后,复合材料C 1s的 E_B 没有发生明显的变化,但峰形随石墨烯含量的增加逐渐宽化,Cd 3d_{5/2}、Cd 3d_{3/2}和O 1s的 E_B 向高结合能方向位移,同时S 2p的 E_B 先减小再增加,说明在复合材料中CdS和石墨烯之间存在较强的相互作用力.据文献²⁶报道,在微量氧存在的条件下,CdS表面可以发生两个平行的氧化反应,生成CdSO₄和CdO.CdO可进一步转化在CdS表面和次表面形成Cd(OH)₂,使CdS表面富含—OH基团.从复合材料的Cd/S摩尔比高于CdS可知,复合材料表面的一OH含量高于CdS,随着复合材料中石墨烯含量的增加,Cd/S摩尔比略有降低,说明表面—OH的含量有所变化,这可能与CdS表面的一OH与石墨烯中残留含氧基团之间形成较强的氢键作用有关,这种强作用力的存在可保证CdS与石墨烯之间的紧密接触,有利于

图6 样品的Cd 3d、S 2p、C 1s和O 1s的XPS精细谱

Fig.6 High resolution Cd 3d, S 2p, C 1s, and O 1s XPS spectra of samples

(a) CdS, (b) CdS/graphene (0.5%), (c) CdS/graphene (1%), (d) CdS/graphene (3%)

表1 样品中各元素的结合能(E_B)和相对摩尔百分含量(x)

Table 1 Binding energy (E_B) and relative atomic percentage (x) of various elements in different samples

Sample	Cd 3d		S 2p		x_{Cd}/x_S	C 1s		O 1s		x_C/x_O
	E_B /eV	$x_{Cd}/\%$	E_B /eV	$x_S/\%$		E_B /eV	$x_C/\%$	E_B /eV	$x_O/\%$	
CdS	405.24	27.66	161.74	18.59	1.49	285.00	27.98	531.64	25.77	1.09
CdS/graphene (0.5%)	405.38	26.60	161.82	16.41	1.65	285.00	28.65	531.82	28.35	1.01
CdS/graphene (1%)	405.38	30.15	161.76	19.31	1.56	285.00	29.81	531.88	20.91	1.43
CdS/graphene (3%)	405.68	23.68	162.08	15.16	1.56	285.00	36.88	532.18	24.28	1.52

光生电子从CdS向石墨烯的快速迁移.⁷

3.3 光电性能研究

图7为纯CdS和不同石墨烯含量的CdS/石墨烯复合光催化剂在可见光($\lambda \geq 420$ nm)照射下的瞬态光电流响应图.从图中可以看出,纯CdS电极在光照射瞬间产生稳定、可逆的光电流,但光电流较小,约为1.6 μ A;当引入0.5%和1%的石墨烯,CdS/石墨烯复合材料电极的光电流明显增强,分别增大至3.6和3.4 μ A,相比纯CdS分别提高了约1.3和1.1倍,且光电流强度稳定;当样品中石墨烯含量增至3%时,光电流达到20.7 μ A,与纯CdS比较提高了近12倍,但光电流强度随着光照时间的延长有所衰减,这可能与光生电子-空穴对在未完全还原的石墨烯片层缺陷部位或残留的含氧基团处的复合有关.以上结果表明,由于石墨烯良好的电子传递性能,光激发复合材料中CdS产生的电子可以通过石墨烯片层迅速传递至ITO基体,加快了电子在复合体系内的迁移速率,有效地抑制了光生电子-空穴对的复合,从而提高了光生载流子的分离效率,增强了复合材料的光电转化性能.¹⁴⁻¹⁶

3.4 光催化分解水产氢性能

图8给出了CdS和不同石墨烯含量(w)的CdS/石墨烯复合光催化剂在可见光照射下分解水产氢的实验结果.从图8a可以看出,未加载助催化剂Pt时,纯CdS光催化产氢活性较低,反应11 h,产氢量约为0.43 μ mol;当引入0.5%的石墨烯,相同反应条件下复合材料光催化产氢量为2.57 μ mol,比纯CdS提高了约5倍,当石墨烯含量进一步增加(1%),产氢

活性有所降低(0.77 μ mol),但仍高于纯CdS;当石墨烯含量为3%时,产氢活性(0.27 μ mol)低于CdS样品本身.图8b的结果表明,当光催化原位加载0.5%的Pt之后,CdS和CdS/石墨烯复合光催化剂的光催化分解水产氢活性进一步增强,与未加载相比提高了2个数量级以上.在所研究的石墨烯含量范围内,CdS/石墨烯复合光催化剂的活性均高于纯CdS,且随着石墨烯含量的增加,反应10 h,产氢量先增大后减小,当石墨烯含量为1%时,产氢量达到56.4 μ mol,高于纯CdS约1.5倍(22.9 μ mol).以上结果表明,少量石墨烯(0.5%–1%)的引入即可明显提高复合体系光生电荷的分离效率,增强CdS的光催化活性;而当石墨烯含量过大时(>3%),则可能会降低CdS纳米粒子的有效光照面积,导致光催化活性降低.⁹研究表明,CdS的禁带宽度约为2.4 eV,导带电子和价带空穴相对于标准氢电极的电极电势分别为-0.52和1.88 V,根据公式: $E(\text{eV}) = -4.5 - E_{\text{NHE}}(\text{V})$,²⁷计算得到相应的功函数分别为-3.98和-6.38 eV,而石墨烯和Pt的功函数为-4.42和-5.65 eV.⁷ CdS/石墨烯复合材料可见光催化分解水产氢反应机理如

图7 CdS和CdS/石墨烯复合材料在可见光照射下($\lambda \geq 420$ nm)的瞬态光电流曲线

Fig.7 Transient photocurrent profiles of CdS and CdS/graphene composites under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm)

(a) CdS, (b) CdS/graphene (0.5%), (c) CdS/graphene (1%), (d) CdS/graphene (3%)

图8 CdS和CdS/石墨烯(w)复合材料可见光催化分解水产氢性能

Fig.8 Photocatalytic activities for hydrogen evolution over CdS and CdS/graphene (w) composites

(a) without Pt loading, (b) with 0.5% Pt loading

图9 CdS/石墨烯复合材料可见光下光催化分解水产氢的能级图

Fig.9 Energy level diagram for hydrogen evolution over CdS/graphene composite photocatalyst

图9所示。由上面的分析可知, 石墨烯的费米能级低于CdS导带电子的, 因此光激发CdS产生的导带电子可较易地迁移至石墨烯上, 而石墨烯是优异的电子受体和传递介质, 可加快光生电子向表面的迁移速率, 有效地降低了光生电子和空穴的复合, 提高了载流子的分离效率,^{7,18} Pt的负载可进一步促进载流子的分离和降低析氢过电位,^{28,29} 从而提高复合材料的光催化分解水产氢的效率。

4 结论

采用光催化还原法成功制备了CdS/石墨烯复合光催化材料。石墨烯穿插于CdS纳米粒子之间, 并与CdS之间以较强的作用力结合在一起。复合材料中石墨烯优异的电子传输性能加快了CdS光生电子的迁移速率, 抑制了光生载流子的复合。与CdS相比, CdS/石墨烯复合材料在可见光下具有更为优异光电性能和光催化分解水产氢性能, 石墨烯含量对复合材料的性能有较大的影响。

References

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- (2) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mat.* **2007**, *6*, 183.
- (3) Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y. W.; An, J.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498.
- (4) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 351.
- (5) Geng, X. M.; Niu, L.; Xing, Z. Y.; Song, R. S.; Liu, G. T.; Sun, M. T.; Cheng, G. S.; Zhong, H. J.; Liu, Z. H.; Zhang, Z. J.; Sun, L. F.; Xu, H. X.; Lu, L.; Liu, L. W. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 638.
- (6) Lin, Y.; Zhang, K.; Chen, W. F.; Liu, Y. D.; Geng, Z. G.; Zeng, J.; Pan, N.; Yan, L. F.; Wang, X. P.; Hou, J. G. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3033.
- (7) Guo, C. X.; Yang, H. B.; Sheng, Z. M.; Lu, Z. S.; Song, Q. L.; Li, C. M. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 3014.
- (8) Kim, S. R.; Parvez, M. K.; Chhowalla, M. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *483*, 124.
- (9) Zhang, Y. H.; Tang, Z. R.; Fu, X. Z.; Xu, Y. J. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7303.
- (10) Du, J.; Zhang, H.; Lv, X. J.; Li, Y. M.; Wang, Y.; Li, J. H. *ACS Nano* **2010**, *4*, 380.
- (11) Akhavan, O.; Ghaderi, E. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20214.
- (12) Chen, C.; Cai, W. M.; Long, M. C.; Zhou, B. X.; Wu, Y. H.; Wu, D. Y.; Feng, Y. J. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6425.
- (13) Xu, T. G.; Zhang, L. W.; Cheng, H. Y.; Zhu, Y. F. *Appl. Catal. B* **2011**, *101*, 382.
- (14) Lightcap, I. V.; Kosel, T. H.; Kamat, P. V. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 577.
- (15) Ng, Y. H.; Lightcap, I. V.; Goodwin, K.; Matsumura, M.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2222.
- (16) Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 520.
- (17) Zhang, X. Y.; Li, H. P.; Cui, X. L.; Lin, Y. H. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2801.
- (18) Ng, Y. H.; Iwase, A.; Kudo, A.; Amal, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2607.
- (19) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- (20) Kovtyukhova, N. I.; Ollivier, P. J.; Martin, B. R.; Mallouk, T. E.; Chizhik, S. A.; Buzaneva, E. V.; Gorchinskiy, A. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 771.
- (21) Yan, H. J.; Yang, J. H.; Ma, G. J.; Wu, G. P.; Zong, X.; Lei, Z. B.; Shi, J. Y.; Li, C. J. *Catal.* **2009**, *266*, 165.
- (22) Yang, Y. H.; Sun, H. J.; Peng, T. J.; Huang, Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 736. [杨勇辉, 孙红娟, 彭同江, 黄桥. 物理化学学报, **2011**, *27*, 736.]
- (23) Szabó, T.; Berkesi, O.; Forgó, P.; Josepovits, K.; Sanakis, Y.; Petridis, D.; Dékány, I. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2740.
- (24) Lee, D. W.; De Los Santos, V. L.; Seo, J. W.; Felix, L. L.; Bustamante, D. A.; Cole, J. M.; Barnes, C. H. W. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 5723.
- (25) Xi, Y. Y.; Zhou, J. Z.; Zhang, Y.; Dong, P.; Cai, C. D.; Huang, H. G.; Lin, Z. H. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 937. [席燕燕, 周剑章, 张彦, 董平, 蔡成东, 黄怀国, 林仲华. 高等学校化学学报, **1999**, *20*, 937.]
- (26) Zhang, H. Q.; Chen, K. X.; Jin, Z. S. *Chin. J. Appl. Chem.* **1999**, *14*, 98. [张虎勤, 陈开勋, 金振声. 应用化学, **1999**, *14*, 98.]
- (27) Xiong, Z. G.; Zhang, L. L.; Ma, J. Z.; Zhao, X. S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6099.
- (28) Jin, Z. L.; Lü, G. X. *J. Mol. Catal. (China)* **2004**, *18*, 310. [靳治良, 吕功煊. 分子催化, **2004**, *18*, 310.]
- (29) Zhang, X. J.; Tang, C. Q.; Jin, Z. L.; Lü, G. X.; Li, S. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1143. [张晓杰, 汤长青, 靳治良, 吕功煊, 李树本. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1143.]