

CdS 形貌可控制备及其可见光分解水产氢性能

李曹龙^{*1} 赵宇婷¹ 曹 菲¹ 王 飞¹ 王 越¹ 袁 坚² 上官文峰²

(¹ 中国药科大学理学院无机化学教研室, 南京 211169)

(² 上海交通大学机动学院燃烧与环境技术中心, 上海 200240)

摘要: 以还原型谷胱甘肽 (GSH) 作为硫源和结构导向剂水热法“一壶”制备系列硫化镉(CdS)光催化材料, 采用透射电镜(HRTEM)、场发射扫描电镜(FESEM)、X 射线衍射仪(XRD)、紫外可见漫反射(UV-Vis)、荧光光谱(PL)、比表面分析仪(BET)和光解水产氢反应等对催化材料的微观表面结构、光吸收性能以及光催化性能进行了研究。结果表明:通过调节反应物的 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比和水热温度等参数可控的制备出分散性好的 CdS 实心纳米球(s-CdS)、空心纳米球(h-CdS)以及纳米棒(r-CdS)等不同微观形貌的光催化材料。对比研究了不同形貌光催化剂的光解水产氢的宏观性能,发现 s-CdS 产氢活性最高, h-Cd 次之, r-CdS 最差。这一结果可归结于构成实心球表面亚微晶的粒径相比其它形貌的小, 导致电子-空穴对快速迁移至表面并与溶液反应, 抑制体相复合, 导致生成的氢气量大大的提高。

关键词: 形貌; 硫化镉; 光催化; 水分解

中图分类号: O614.24²; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)12-2535-08

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.402

Synthesis of Morphology-Controlled CdS Photocatalysts for Hydrogen Evolution under Visible Light

LI Cao-Long^{*1} ZHAO Yu-Ting¹ CAO Fei¹ WANG Fei¹ WANG Yue¹

YUAN Jian² SHANGGUAN Wen-Feng²

(¹Department of inorganic Chemistry, College of Science, China Pharmaceutical University, Nanjing 211169, China)

(²Research Center for Combustion and Environment Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Novel CdS photocatalytic nanomaterials were synthesized by a simple “one-pot” hydrothermal biomolecule-assisted method using glutathione (GSH) as the sulfur source and structure-directing reagent. HRTEM, FESEM, XRD, UV-Vis, PL, BET and photo-stimulated surface reaction technology were used to investigate the surface structure, photo absorption property and photocatalytic performance of CdS. Results show that various morphologies of CdS photocatalysts, such as solid nanospheres (s-CdS), hollow nanospheres (h-CdS) and nanorods (r-CdS), were obtained. The photocatalytic activity of s-CdS was superior to that of h-CdS and r-CdS under visible light. The excellent photocatalytic activity of s-CdS was ascribed to the small sizes of subnanocrystallites, which make it easy for photoinduced electrons and holes on the solid sphere to migrate to the surface and react with water and the sacrificial agent quickly.

Key words: morphology; CdS; photocatalysis; water splitting

收稿日期: 2013-07-03。收修改稿日期: 2013-07-29。

国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No. 2009CN220000)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: licaolong922@163.com

0 引言

能源危机和环境恶化是制约未来人类社会发展的重大问题。目前,世界大多数国家都在开发清洁的可再生能源以应对此挑战。自 1972 年 Honda-Fujishima 效应的发现^[1],揭开了光催化分解水制氢气的序幕,使利用可再生的太阳能从水中获得氢能成为一条具有发展潜力的新途径。

然而至今,光解水制氢技术主要存在光量子效率低的问题,科技工作者试图从各种途径提高其光催化效率^[2-4]。如:寻找可见光响应的催化剂,或者着眼于探讨光解水过程的影响因素和机理,以期获得提高光解水效率的途径。文献报道光催化剂的微观形貌和晶体结构对光解水产氢过程有显著影响。CdS 由于具有很强的可见光响应作为标杆材料被大量研究^[5-6]。Domen 等^[7]以介孔氧化硅作为硬模板,制备结晶度高的 CdS 纳米线阵列,可见光下产氢活性很高。通过自组装制备比表面积较大的纳米片状 CdS 以及管径在 3 nm 左右的空心 CdS 纳米棒^[8],在波长大于 420 nm 可见光照射下,分解水产氢性能得到很大的提高。然而,仅仅有限篇幅文献报道对于解释光解水过程中微观结构与宏观活性的关系还远远不够,有必要获得更多的实验数据予以支持。纳米粒子的表面效应引起 CdS 纳米微粒表面电子输运和构型的变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化,对其光学、电学性质等具有重要影响。

另外,有文献报道非晶态的 CdS 具有更高的活性,也有报道结晶完整的 CdS 具有更好的稳定性。为获得高活性的 CdS 催化剂,构筑微观形貌与活性的关系,各种各样微观形貌的 CdS 材料,如:空心球状^[9-10],多孔膜^[11],纳米球蛇形链状^[12],微笼状^[13]以及壳核结构^[14]等 CdS 都有报道。遗憾的是,绝大部分报道主要是针对某单一的形貌结构与活性关系进行研究,由于光解水制氢的反应条件和设备存在差异,故得到的结果往往很难构建统一的形貌与活性之间的构效关系。

本文以 GSH 作为硫源和结构导向剂,通过调节反应物质的 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比、控制水热温度等制备了 CdS 实心纳米球、空心纳米球以及纳米棒。在相同的实验条件和反应参数下对比研究它们在可见光下分解水产氢性能,并对其进行表征,探究并构筑微观形貌与宏观活性之间的构效关系。

1 实验部分

1.1 不同形貌 CdS 的制备

空心球状纳米 CdS 制备:将 0.304 g GSH(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)加入到 45 mL 去离子水中搅拌至完全溶解;将 0.305 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,分析纯)按照 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比 1:1 加入上述的溶液中,搅拌 30 min;再将上述混合溶液移入 80 mL 聚四氟乙烯的高压反应釜中,在 160 °C 水热 24 h;冷却至室温,先用乙醇反复洗涤,再用去离子水洗涤,目的是除去 CdS 表面包裹的有机物以及其它离子;最后在 80 °C 下烘干。并将其标记为 h-CdS。调节水热温度至 120 °C 制备出 CdS 实心球状纳米材料,将其标记为 s-CdS;以及水热温度至 200 °C 制备出 CdS 纳米棒状材料,标记为 r-CdS。

1.2 催化剂表征

XRD 分析在日本理学 RigakuX 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 40 kV, 20 mA)进行 X 射线粉末衍射表征。透射电镜分析在日本电子株式会社/英国 OXFORD 公司 JEM-2010/INCA 型 HRTEM 上进行。场发射扫描电镜在美国 FEI 公司/英国 OXFORD 公司 FEI SIRION 200 型 FESEM 上进行。紫外-可见漫反射(DRS)分析在日本岛津公司 UV-2450 紫外-可见分光光度计上进行。荧光/磷光/发光分光光度计在美国 Perkin Elmer, Inc. 公司 LS 50B 型 PL 上进行。采用美国 Quanta Chrome 公司 NOVA1000 进行 BET 测试。

1.3 光催化剂的活性评价

光解水产氢性能测试在自制的真空上照式石英玻璃反应器(350 mL)中进行。反应前将光催化剂样品、水和牺牲剂加入到反应器中,然后将反应器抽成真空。反应中利用磁力搅拌使得光催化剂更好的分散,并用冷却水维持反应体系处于室温(20~25 °C)。光源采用北京畅拓科技有限公司 500 W 氙灯,420 nm 以下的光被滤波片滤去,生成的气体由气相色谱定量检出(华爱色谱 9160, TCD 检测器, 5A 分子筛填充柱, 氩气为载气)。反应条件:催化剂的量为 0.15 g、40 mL H_2O 、10 mL $0.35\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{SO}_3$ 、10 mL $0.25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{S}$ 和 5 mL Pt 含量为 $0.1\ \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。其中,加入 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的目的是通过原位光沉积法在主催化剂上负载 Pt 起到产氢活性位的作用。 Na_2SO_3 和 Na_2S 作为牺牲剂,消耗掉空穴,防止 CdS 发生光腐蚀。

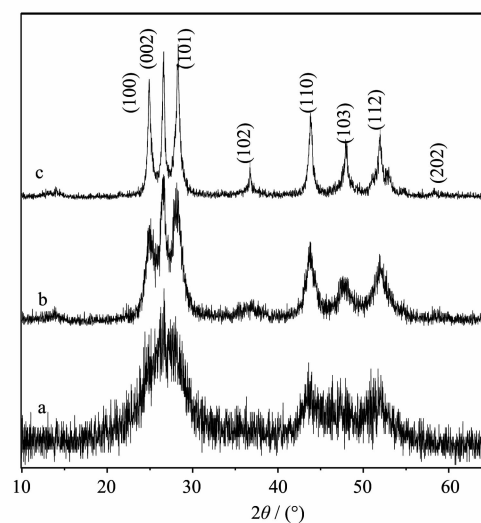
2 结果与讨论

2.1 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 光催化剂的结构

从图 1 给出的 X-射线衍射图可知, h-CdS、s-CdS 和 r-CdS 都是六方相纤维锌矿晶型结构, 空间群 P63mc, 晶格点阵常数是 $a=0.414\ 2\ \text{nm}$, $c=0.672\ 4\ \text{nm}$ (PDF No. 02-0549)。s-CdS 样品对应的 (002)、(110)、(103) 和 (112) 晶面比较宽, 甚至相邻的晶面互相覆盖, 可能由于 s-CdS 样品在微结构上粒径很小或者结晶度差导致。随着制备温度的提高, CdS 形貌也发生改变, 变成空心球和棒状, X-射线衍射图发现晶面变得比较窄, 且强度变强, 但晶型结构没有变化。(002) 晶面随温度增加相对而言高得多的强度和窄的半峰宽说明 CdS 晶粒是沿 c 轴取向优先定向生长, 且晶体生长的取向由无序变成有序, 从而实现形貌可控。Gong 等^[13]报道也阐述了 CdS 晶粒沿 c 轴取向排列生长成微观的棒状结构。

2.2 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 微观形貌的结构

图 2 是 s-CdS 样品透射和扫描电镜照片。从图 2a 和图 2e 可以看出 120 °C 条件下制备的 CdS 样品为分散性良好的实心纳米球, 球的直径主要集中在



(a) s-CdS, (b) h-CdS, (c) r-CdS

图 1 CdS 的 X-射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of CdS

100~150 nm。

其中, 图 2b 为透射电镜的放大照片, 可以看出球体中间为实心, 而且边缘包裹一层薄膜状物, 可能是没有反应掉的 GSH。图 2d 为高分辨透射照片, 可以看出组成实心球边缘的颗粒是结晶度不高 (没有

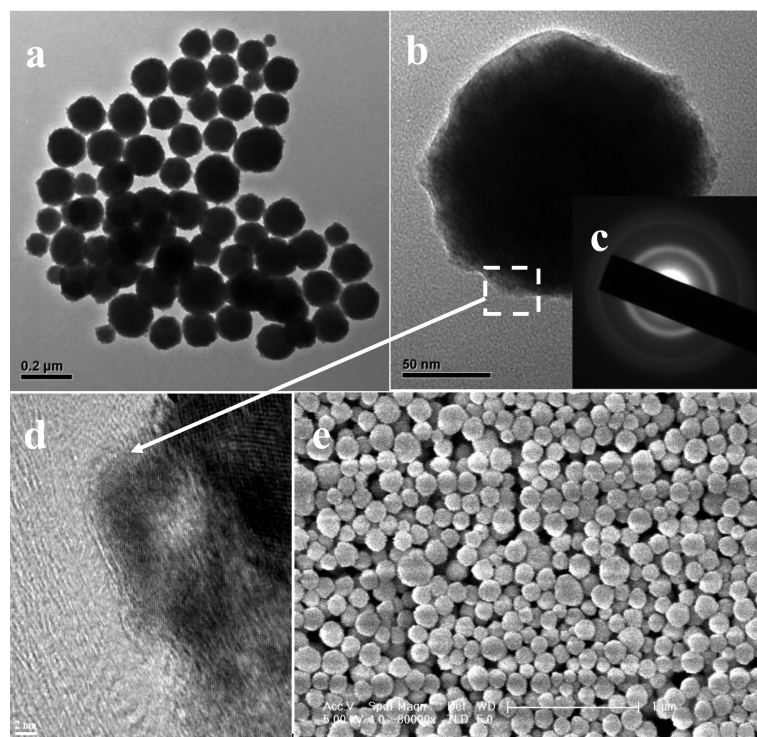


图 2 实心球透射电镜照片(a), 实心球透射电镜放大照片(b), 实心球选区电子衍射图(c), 实心球高分辨电镜照片(d), 实心球扫描电镜照片(e)

Fig.2 TEM image (a), the amplificatory image (b), SAED pattern (c), HRTEM image (d), and FESEM image (e) of solid CdS nanospheres. The samples were obtained after reaction with GSH as the sulfur source at 120 °C for 24 h

看到格栅)的 CdS 小颗粒无序生长而成。通过其衍射环(图 2c)可以进一步确认 120 °C 制备的 CdS 样品为六方相纤维锌矿型。对于多晶化合物,经电子衍射,若结晶度高则出现明显的衍射环;若结晶差则衍射环为光晕环。通过选区电子衍射 SAED 图,可以明显地看出各晶面在同一点打出了光晕环,故表明实心球 CdS 为结构无序,结晶度不高,这与 XRD 的分析结果一致。

图 3 是 h-CdS 样品电镜照片组图。从图 3a 可以得知,水热温度控制在 160 °C 条件制备出的 CdS 样品为中间区域较白,而边缘比较黑的球状形貌,这一特征与文献报道的空心球结构基本一致。球的直径主要集中在 100~200 nm,外壳厚大约 35 nm。通过图 3e 可以看出,箭头所指部分为球体在制备过程中自然破裂或者塌陷,进一步证明 160 °C 条件下制备出的 CdS 纳米球为空心。为了进一步了解空心球表面的结构,图 3b 给出放大的透射电镜照片,可以看出空心球外壳是由粒径约 8 nm 左右的亚微晶颗粒有序生长并堆积而成。通过高分辨电镜照片(图 3d)可以看出六方相纤维锌矿 CdS 晶格间距为 0.320 和 0.340 nm 对应的(101)和(002)晶面,而且通过选区电子衍射 SAED 图(图 3c),可以明显地看出各晶面在

同一点打出了明显的光环,表明 h-CdS 为六方相纤维锌矿型,结构有序,结晶完好,与 XRD 的分析结果一致。

图 4 为 r-CdS 样品电镜照片组图。从图 4a 可以看出水热温度控制在 200 °C 下制备的 CdS 样品 90% 以上的微观形貌为棒状外形,纳米棒宽约为 20~100 nm,长约为 800~2 000 nm。从图 4e 还可以看出制备的样品中还存在少量的颗粒和球状 CdS。这一现象也为研究 CdS 不同形貌的生长机理提供一些依据。图 4b 为放大的透射电镜照片,可以明显看出六方相 CdS 的棱,同时高分辨电镜照片(图 4d)清晰的看见晶面间距($d=0.34$ nm)对应的(002)晶面,可以证明 CdS 纳米棒是沿 c 轴取向排列生长而成。通过选区电子衍射(图 4c),也可以看出各晶面在同一点打出了明显的衍射光斑,显示纳米棒为单晶结构,表明 r-CdS 为六方相纤维锌矿型,结构有序,结晶完好,这与 XRD 的分析结果也很吻合。

图 5 为不同形貌样品微区成分的 X 射线能谱仪(EDS)分析图,结果表明不同水热温度下制备的 CdS 表面 Cd^{2+} 和 S^{2-} 含量不同,不同形貌的 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 对应的 $n_{\text{S}^{2-}}/n_{\text{Cd}^{2+}}$ 比分别为 1.03、1.01 和 0.98。其中,Cu 和 C 分别来源于铜网和碳膜。另外,

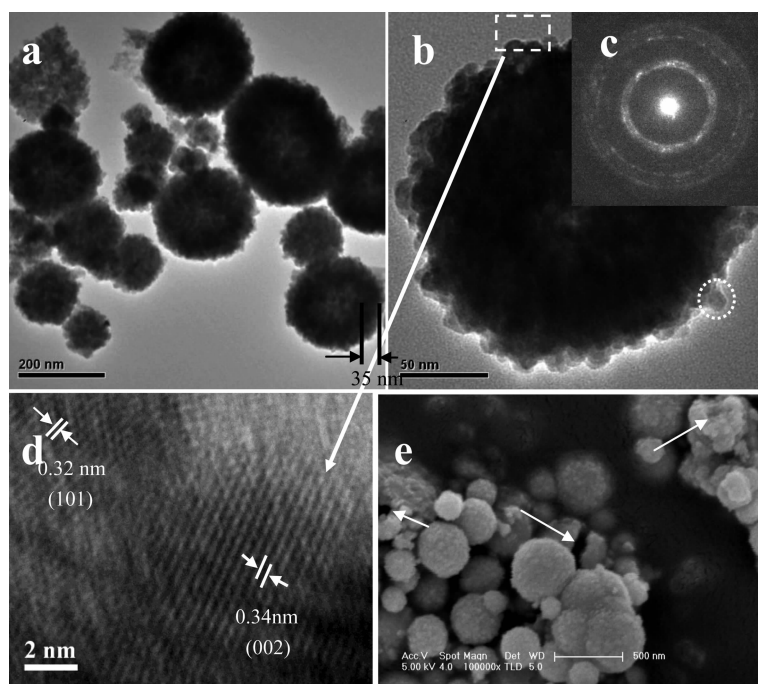


图 3 空心球透射电镜照片(a),空心球透射电镜放大照片(b),空心球选区电子衍射图(c),实心球高分辨电镜照片(d),实心球扫描电镜照片(e)

Fig.3 TEM image (a), the amplificatory image (b), SAED pattern (c), HRTEM image (d), and FESEM image (e) of hollow CdS nanospheres. The samples were obtained after reaction with GSH as the sulfur source at 160 °C for 24 h

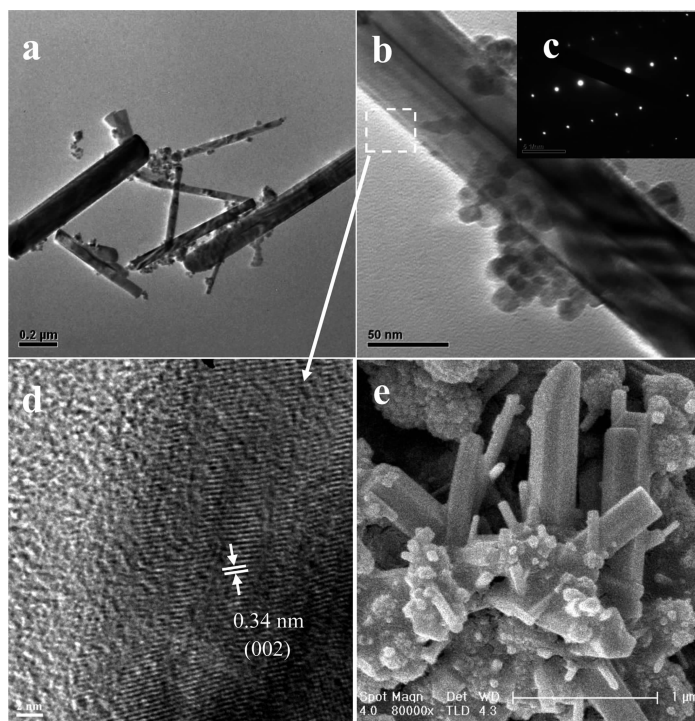
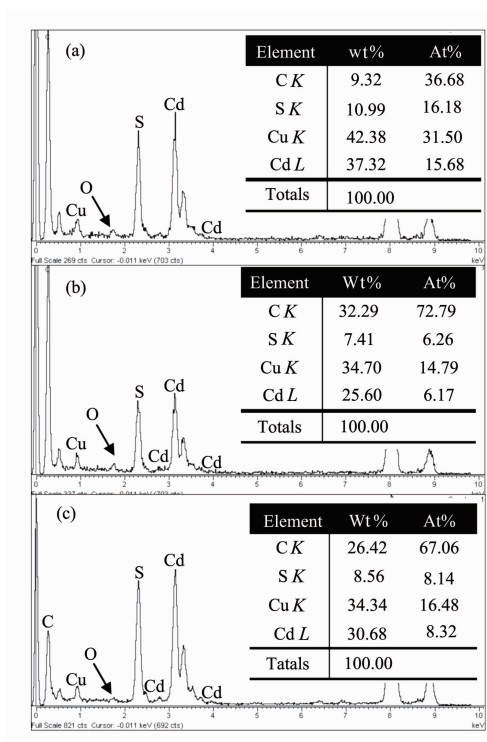


图 4 纳米棒透射电镜照片(a), 纳米棒透射电镜放大照片(b), 纳米棒选区电子衍射图(c), 纳米棒高分辨电镜照片(d), 纳米棒扫描电镜照片(e)

Fig.4 TEM image (a), the amplificatory image (b), SAED pattern (c), HRTEM image (d), and FESEM image (e) of CdS nanorods. The samples were obtained after reaction with GSH as the sulfur source at 200 °C for 24 h



(a) s-CdS, (b) h-CdS, and (c) r-CdS

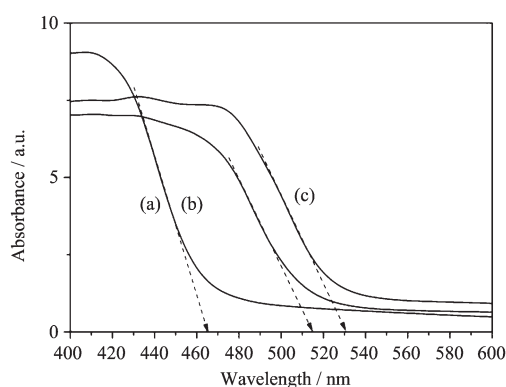
图5 EDS 谱图

Fig.5 EDS spectrum

在图 5a、5b 和 5c 都发现 O 存在, 而且随着制备温度提高 O 含量降低。可以解释为 S 和 O 来源于 CdS 表面过量的没有反应掉的 GSH, 此结果也进一步证实水热温度的提高, 会加速 GSH 中 S-C 键断裂和分解, 结构导向剂 GSH 的分解快慢对微观形貌的形成具有很大的影响。不同形貌 CdS 表面的 n_s/n_{Cd} 比不同, 也可能来自于晶体表面的缺陷, 这一现象对不同形貌样品的光解水产氢性能存在一定的影响。

2.3 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 紫外可见吸收光谱图

催化剂的光学吸收性能对其光催化能力具有较大的影响, 图 6 为 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 的紫外可见光吸收光谱。由图可知, s-CdS 的吸收边在 465 nm, 而 h-CdS 和 r-CdS 吸收边分别在 515 和 531 nm。表明制备的 CdS 样品具有很好的响应可见光能力。3 种微观形貌的 CdS 带宽分别为 2.67、2.41 eV 和 2.34 eV。由于 CdS 属于直接跃迁半导体, 当其颗粒尺寸减小到纳米级时(即粒径在 1~100 nm, 粒径与德布罗意波长相近时), 即可显示出明显的“量子尺寸效应”。在紫外可见光吸收光谱图上表现为吸收边往短波长移动(蓝移)。结合电镜照片, s-CdS 和 h-CdS 的球体直径基本上相差不大, 而在吸收边却相



(a) s-CdS, (b) h-CdS, and (c) r-CdS

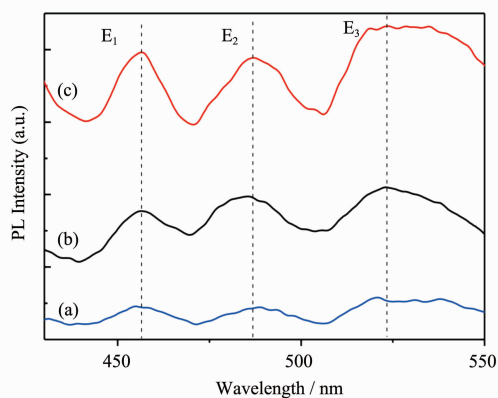
图 6 紫外可见光吸收光谱图

Fig.6 UV-visible diffuse reflectance spectra

差 50 nm, 可归结于组成纳米球的亚微粒子粒径差异而致, 组成实心球的粒径非常小, 发生了量子尺寸效应。然而, r-CdS 由于粒径比较大, 基本接近体相材料, 吸收边和体相材料也比较相近。在光催化反应过程中真正起到光作用的是表面粒子, 故表面粒子结构很大的影响了材料的宏观性能。

2.4 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 荧光光谱图

从图 7 可以看出 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 有相似的荧光发射光谱图, 当用 346 nm 波长光激发时, 它们都在 455 nm(紫光)、487 nm(蓝光)和 523 nm(绿光)出现 3 个宽的发射光谱。通常高能 E_1 区荧光发射峰归结为电子空穴对复合引起的近带发射光谱; 而 E_2 和 E_3 可以归结为电子给体的激发或者(和)电子空穴对的浅层捕获引起的发射光谱, 这类荧光发射光谱通常暗示 CdS 晶体的某些内部特征或者表面缺陷, 特别是来自颗粒表面缺陷^[15]。这一结果同 EDS 显示的 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 表面存在过量 S 或者 Cd



(a) s-CdS, (b) h-CdS, and (c) r-CdS

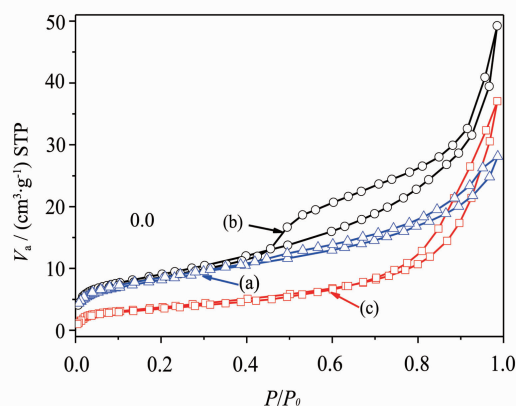
图 7 荧光光谱图

Fig.7 PL spectra of samples

一致。相同的荧光现象在 CdS 空心纳米链^[16]、微笼状^[13]、空心球^[17]、纳米带和薄盘^[18]及纳米棒^[19]也有报道。众所周知, 荧光强度与电子/空穴对复合有直接关联, 荧光越强说明电子/空穴对复合几率越大, 从而导致该催化剂的光催化性能降低。从图 7 可以看出 3 种 CdS 荧光强度顺序为 s-CdS < h-CdS < r-CdS。这一结论与后面的光催化分解水产氢活性一致。另外, 由晶体缺陷造成的荧光光谱没有出现红移, 说明制备的 CdS 样品有很好的光学属性。但是, 该类的荧光强度越强说明表面缺陷越多, 也导致催化活性的降低。

2.5 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 等温吸脱附曲线与孔径分布图

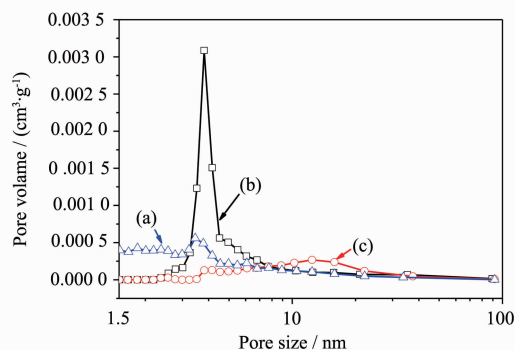
图 8 为 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 的氮气在 77 K 下的等温吸脱附曲线图。由图可知, s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 曲线均属于 II 型, 显示材料为无孔或者大孔的微观结构, 主要吸附特征为单层-多层吸附。对氮气吸附能力为 h-CdS > r-CdS > s-CdS, 且属于 H3 型滞



(a) s-CdS, (b) h-CdS, and (c) r-CdS

图 8 等温吸脱附曲线图

Fig.8 Nitrogen adsorption/desorption isotherm



(a) s-CdS, (b) h-CdS, and (c) r-CdS

图 9 BJH 孔径分布

Fig.9 Poresize distribution (BJH)

后环,可以归结为颗粒堆积形成的狭缝型孔结构,并且在较高相对压力时吸附量仍在不断增加。图 9 为孔径分布图。结果显示 h-CdS 平均孔径分布主要在 3.8 nm; s-CdS 主要集中在 3.5 nm; 而 r-CdS 平均孔径分布主要在 3.8 nm 和 10~20 nm 这两个区域内,可能原因是制备纳米棒时出现少量的纳米颗粒和纳米球堆积导致。通常孔径分布在小于 10 nm 以内认为是纳米球外壁上的颗粒堆积造成的,而大于 10 nm 可以归为纳米棒堆积造成的,相同的现象在钛酸

盐纳米管中也有报道^[20]。这一结论与电镜照片提供的信息一致,进一步证明制备的实心球和空心球是由许多亚微晶堆积而成;实心球的滞后环要比空心球的滞后环往高的相对压力移动,说明堆积比较紧密,组成实心球的亚微晶粒比较小;而空心球的滞后环比较大也往低的相对压力移动,说明空心球的堆积孔来源于粒径相对比较大的 CdS 颗粒堆积而成。表 1 列出了 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 的 BET 比表面积和孔参数。

表 1 s-CdS、h-Cd 和 r-CdS 的 BET 比表面积和孔参数
Table 1 BET surface areas and pore parameters of s-CdS, h-CdS and r-CdS

Sample	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size / nm
s-CdS	29.35	0.043 3	3.8
h-CdS	32.59	0.075 7	3.5
r-CdS	13.87	0.056 9	2.8, 10~12

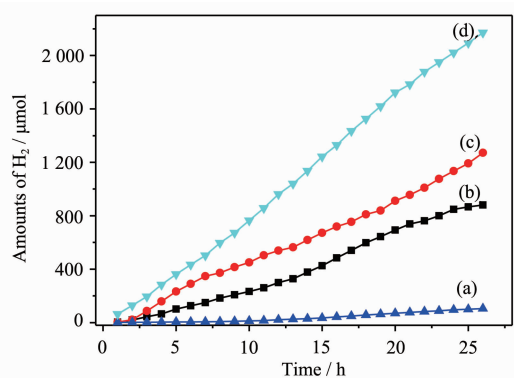
2.6 s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 可见光分解水产氢活性测试

在可见光下($\lambda \geq 420 \text{ nm}$), s-CdS、h-CdS 和 r-CdS 与商业 CdS 对比的分解水产氢量随时间的变化曲线见图 10。s-CdS 表现出最高的产生氢气能力, 25 h 累计可达 2 100 μmol , 而且在 25 h 内催化剂相对比较稳定; h-CdS 氢产率在开始比 s-CdS 稍低点, 当反应进行到 7 h 后快速降低, 25 h 累计产生氢气量是 s-CdS 一半。r-CdS 活性最差, 甚至比商业 CdS 还要低, 相同时间内 s-CdS 氢气产量比其高 2 个数量级。以上产氢结果可以说明不同形貌的 CdS 光解水产氢性能相差很大, 可以得出结论: 催化剂制备方法和表观的形貌结构在光分解水产氢过程中起到很大的作用。不同形貌的 CdS 光解水产氢性能差异的主要

原因可以解释如下: 光催化作用主要发生在催化剂的表面, 当催化剂受到光照射时, 电子空穴对发生激发并迁移到表面与溶液反应, 生成氢气。电子-空穴对的迁移越快, 就会抑制它们的复合, 相应的氢气产率就会大大的提高。具体到实心球、空心球和棒状微观形貌, 虽然 s-CdS 和 h-CdS 表面都是由亚微晶颗粒组成, 光催化分解水产氢都发生在这些亚微晶表面上; 但从电镜照片以及由于“量子尺寸效应”引起 s-CdS 紫外可见光吸收边蓝移现象, 可以推测 s-CdS 的表面亚微晶的相对较小的粒径在光催化过程中起到决定性作用。从荧光强度以及 EDS 给出的表面缺陷也可以进一步指出 s-CdS 表面亚微晶产生的电子-空穴复合强度要低于其它形貌的材料。对于 r-CdS 而言, 小的比表面积可能是造成产氢活性比较低的主要原因。

3 结 论

以还原型谷胱甘肽作为硫源和结构导向剂“一壶”水热法制备系列 CdS 光催化材料。通过调节反应物质的 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比和水热温度等参数可控的制备出分散性好的 CdS 实心纳米球、空心纳米球以及纳米棒等不同微观形貌结构的光催化材料。对比研究了不同形貌光催化剂的光解水产氢的宏观性能, 发现 s-CdS 产氢活性最高, h-CdS 次之, r-CdS 最差。这一结果可归结于实心球表面亚微晶的粒径相比其它形貌的小, 导致电子-空穴对快速迁移至表面并与溶



(a) r-CdS, (b) commercial CdS, (c) h-CdS, (d) s-CdS

图 10 产氢活性随时间的变化曲线

Fig.10 Amount of H_2 evolved vs irradiation time

液反应,抑制体相复合,导致生成的氢气量大大的提高。针对本文报道的 3 种形貌结构材料,可以得出结论:结构相对简单的实心球在光催化过程中活性要优于微观形貌相对比较复杂物质的构效关系规律。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**(5358):37-38
- [2] Li C L, Yuan J, Shangguan W F, et al. *Inte. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35**:7073-7079
- [3] LI Cao-Long(李曹龙), CHEN Wei(陈威), YUAN Jian(袁坚), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(02):450-456
- [4] CHEN Wei(陈威), GAO Han-Yang(高寒阳), YANG Yu(杨宇), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(12):2911-2916
- [5] Zong X, Han J F, Ma G J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**:12202-12208
- [6] LIN Pei-Bin(林培宾), YANG Yu(杨宇), CHEN Wei(陈威), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2013**, **29** (6):1313-1318
- [7] Bao N Z, Shen L M, Domen K, et al. *Chem. Lett.*, **2006**,**35**: 318-327
- [8] Bao N Z, Shen L M, Takata T, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**: 110-117
- [9] Luo M, Liu Y, Hu J C, et al. *Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**:1813-1821
- [10] ZHANG Qin-Feng(张钦峰), HUANG Jian-Feng(黄剑锋), CAO Li-Yun(曹丽云), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2013**,**29**(2):271-276
- [11] Ke D N, Liu S L, Dai K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**: 16021-16026
- [12] Girginer B, Galli G, Chiellini E, et al. *Inte. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**:1176-1184
- [13] Gong Q, Qin X F, Zhou P L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:193540-193551
- [14] GAO Jian(高洁), LONG Fei(龙飞), CHI Shang-Sen(池上森), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(8):1656-1600
- [15] Nanda K K, Kruis F E, Fissan H. *Nano Lett.*, **2001**,**1**:605-616
- [16] Liu J K, Luo C X, Yang X H, et al. *Mater. Lett.*, **2009**,**63**: 124-130
- [17] Dai Z H, Zhang J, Bao J C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**: 1087-1093
- [18] Li C L, Yuan J, Han B Y, et al. *Inte. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:4271-4279
- [19] Cai W, Li Z G, Sui J H, et al. *Nanotechnology*, **2008**,**19**: 465606-465616
- [20] Lee C K, Wang C C, Lyu M D, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**316**:562-569