

复合光催化剂 CdS-Pt/TiO₂ 制备及 可见光光解海水制氢性能

彭绍琴, 刘晓燕, 丁 敏, 李越湘*

(南昌大学 化学系, 江西 南昌 330031)

摘要: 水热法制备了单斜 CdS 与 Pt/TiO₂ 复合的光催化剂. 通过 X 射线衍射、紫外-可见漫反射光谱、荧光光谱、扫描电子显微镜和 BET 方法对催化剂进行了表征. 以可见光光解纯水和海水制氢为探针反应, 考察了 CdS-Pt/TiO₂ 光催化剂的活性. 结果表明: 海水中无机盐的存在有利于电子给体捕获光生空穴, 提高了电子和空穴的分离效果; 海水中单斜 CdS 可转化为立方和六方混合晶相. 最佳条件下, 催化剂光解海水制氢活性比纯水提高了 33%, 而且具有较高的稳定性.

关键词: CdS-Pt/TiO₂; 光催化; 制氢; 海水; 可见光

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

氢气具有清洁、高效、环境友好等特点, 成为 21 世纪最有前途的新能源^[1-5]. 利用丰富的太阳能光催化分解水制氢, 能直接将太阳能转化为化学能并解决环境污染问题而受到国内外学者的关注^[6]. TiO₂ 由于具有稳定性好、光催化活性高、价廉以及对人体无毒等优点被广泛应用^[7]. 但 TiO₂ 是宽禁带 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) 半导体化合物, 只有波长较短的紫外光 ($\lambda < 387 \text{ nm}$) 才能被吸收, 这部分紫外光 (300 ~ 400 nm) 只占到达地面太阳光的 4% ~ 5%, 而可见光却占了太阳光总能的 45%, 故纯 TiO₂ 对太阳能的有效利用率偏低. 对 TiO₂ 进行改性, 拓宽其在可见光区域的光谱响应范围, 是提高太阳能利用率的关键. TiO₂ 的改性技术主要有掺杂金属和非金属^[8], 染料光敏化^[9] 和复合能隙较窄的半导体等^[10]. 研究表明, 采用 CdS 对 TiO₂ 进行复合修饰, 不仅能够充分利用 TiO₂ 稳定性好和 CdS 禁带宽度窄的优势, 而且可以有效克服单一 TiO₂ 可见光响应率低和 CdS 稳定性差的缺点, 因此, 国内外对其已开展了广泛地研究^[11]. CdS 有单斜相、六方相和立方相 3 种晶型. 目前对 CdS 与 TiO₂ 复合光催化剂的研究主要集中于六方相与立方相 CdS

与 TiO₂ 复合催化活性的研究, 有关单斜相 CdS 与 TiO₂ 复合光催化剂的制备并用于光催化制氢未见文献报道. 此外, CdS 与 TiO₂ 复合光催化剂光催化分解水制氢的研究目前主要都停留在用淡水上. 虽然水在地球上很丰富, 淡水资源却相对稀少, 93% 的水存在于海洋和盐湖中. 从实际应用出发, 研究光催化分解海水制氢是非常有意义的, 有关这方面的报道极少^[12].

我们采用水热法制备了单斜相 CdS 与 TiO₂ 复合的光催化剂 CdS-Pt/TiO₂, 在可见光下, 通过光催化分解纯水和人工海水制氢, 研究了 CdS-Pt/TiO₂ 复合光催化剂活性. 结果表明, 用此方法制备的 CdS-Pt/TiO₂ 复合光催化剂在海水中不但有较高的活性, 而且有很好的稳定性. 探讨了海水体系制氢活性提高可能的反应机理.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

醋酸镉、硫酸钛、巯基乙酸、氯铂酸、氢氧化钠均为分析纯, 上海国药集团有限公司生产.

多功能 X 射线衍射仪 (英国 BedeD₁ 系统, Cu 靶) 测定催化剂的晶型; U-3310 型紫外可见漫反射

收稿日期: 2013-09-02; 修回日期: 2013-09-30.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (2009CB220003); 国家自然科学基金资助项目 (21366022); 江西省教育厅科学技术研究资助项目 (GJJ13065).

作者简介: 彭绍琴 (1962-), 女, 博士, 教授.

* 通讯联系人, Email: liyx@ncu.edu.cn.

仪(日本日立公司)表征催化剂的光吸收性质;荧光分光光度计(F-7000 型,日本日立)测定催化剂的荧光强度;ST-208 比表面仪(北京北分仪器厂)测定催化剂的比表面积;扫描电镜观测催化剂表面形貌(Quanta 200F 型,美国 FEI 公司,工作电压 200 kV).

1.2 催化剂的制备

1.2.1 TiO_2 的制备 称 0.936 g 硫酸钛,加入 100 mL 水,磁力搅拌使其溶解并滴加 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调至 $\text{pH} \approx 7.0$,此时溶液中有白色絮状物生成.过滤,洗涤至溶液中没有 SO_4^{2-} (用 BaCl_2 溶液检验).将沉淀于 100 °C 烘干,450 °C 煅烧 3 h,研磨,即得 TiO_2 光催化剂.

1.2.2 CdS 的制备 在 10 mL 的蒸馏水中加入 1.199 g 的醋酸镉,磁力搅拌下滴加 1 mL 巯基乙酸溶液,持续搅拌 30 min.将反应物转移到 25 mL 反应釜(聚四氟乙烯内衬)中,140 °C 水热 48 h,得黄色沉淀.反应产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤 3 次,60 °C 烘干 8 h,即得光催化剂 CdS.

1.2.3 Pt/ TiO_2 和 Pt/CdS 的制备 催化剂载铂用光沉积法:将 0.500 g TiO_2 催化剂加入到总体积为 100 mL 含有 6.5 mL 浓度为 1.93×10^{-3} mol/L 的 H_2PtCl_6 和 0.1 mol/L 的 Na_2S 和 Na_2SO_3 的混合溶液中,溶液装在带照射平面的 Pyrex 烧瓶中,无氧条件下紫外光还原沉积载铂 1 h,得载铂量为 0.50% 的光催化剂 Pt/ TiO_2 . 0.50% 的 Pt/CdS 的制备与 Pt/ TiO_2 相似.

1.2.4 CdS-Pt/ TiO_2 复合光催化剂的制备 称 0.315 g Pt/ TiO_2 于 25 mL 的反应釜内胆中,加入 10 mL 水,磁力搅拌下加入 1 mL 巯基乙酸和一定量的乙酸镉,加入完毕继续搅拌 30 min,140 °C 水热 48 h.反应产物分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤,60 °C 烘干 8 h,即得 CdS 和 Pt/ TiO_2 摩尔比分别为 1 : 2, 1 : 1 和 2 : 1 的复合光催化剂,分别标记为 CdS-Pt/ TiO_2 (1 : 2), CdS-Pt/ TiO_2 (1 : 1) 和 CdS-Pt/ TiO_2 (2 : 1).

1.3 人工海水的配制

模拟天然海水成分配制^[13]. 主要成分为:水: 96.5%; 其它物质: 3.5% (1 L 水里包括 NaCl 27.21 g; MgCl_2 3.81 g; MgSO_4 1.66 g; CaSO_4 1.404 g; K_2SO_4 0.577 g; K_2CO_3 , 0.2124 g; KBr 0.103 g).

1.4 膜电极的制备和电化学测试

将 ITO(1 cm×4 cm)导电玻璃放入丙酮、乙醇和

水的混合溶液中(丙酮:无水乙醇:蒸馏水=1 : 1 : 1,体积比),超声清洗 20 min,再用蒸馏水超声清洗 2 次,每次 15 min,烘干待用.称取 0.10 g 催化剂于研钵中,分别加入 3 滴 Triton X-100、1 滴乙酰丙酮和 1 mL 蒸馏水,将催化剂研磨成浆状,将浆状催化剂均匀涂到 ITO 导电玻璃的导电面上,电极上膜面积约为 0.8 cm^2 ,红外灯烘干后 400 °C 煅烧 1 h.在一端引出一根铜导线,并用环氧树脂将裸露部分封住.

光电化学实验采用三电极电解池,工作电极为上述制备的薄膜电极,对电极为 Pt 电极,参比电极为银电极,电解液为 0.10 mol/L 的 Na_2S - Na_2SO_3 混合溶液,在进行电化学测试前通高纯 N_2 除去溶液中的溶解氧.测定偏电压为 0 时的光电流,采用 500 W 氙灯作为光源,经 420 nm 滤光片除去紫外部分,从电极正面照射.

1.5 羟基自由基的检测

在 190 mL Pyrex 烧瓶中装 100 mL 浓度为 0.50 mmol · L^{-1} 的对苯二甲酸(TA)溶液,然后加入 0.0500 g 催化剂,通氮气 30 min 除去体系中的氧气,置于暗处电磁搅拌 60 min,使 TA 溶液建立吸附-脱附平衡.可见光照射 2 h 取 5 mL 反应液,高速离心,取上层清液.测定荧光光谱.

1.6 光催化反应

光催化反应光源为 250 W 高压汞灯,通过水冷却夹套去除红外光部分,420 nm 滤光片去掉紫外光.反应在一个约 180 mL 带平面光窗口的 Pyrex 烧瓶中进行,瓶口用硅橡胶密封,反应气相产物通过硅橡胶间隙取样分析.将 0.1000 g 催化剂加入到 100 mL 含 0.1 mol/L 的 Na_2S 和 Na_2SO_3 混合溶液中(对于海水混合溶液是通过在海水中加相应量 Na_2S 和 Na_2SO_3 制得的),反应前用超声波振荡 1 min 分散催化剂,通高纯氮气 30 min 驱赶反应体系中的氧气,反应在室温下进行,通过磁力搅拌使催化剂保持悬浮状态,除时间曲线外,光照时间均为 2 h.反应气相产物 H_2 用气相色谱仪分析,检测器为 TCD,载气为氮气,分离柱为 NaX 分子筛柱,外标法定量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 及比表面分析

图 1 是制备的 TiO_2 、CdS 和 CdS-Pt/ TiO_2 (1 : 1)样品的 XRD 谱图.从图可以看出: TiO_2 样品为锐钛矿相结构(JCPDSNo. 21-1272),而 CdS 在

5°~10°范围内有两个高强度的衍射峰, 为单斜相结构^[14]. 在复合物 CdS-Pt/TiO₂ 样品中主要是单斜 CdS 的衍射峰, 并且 TiO₂ 锐钛矿相(101) 和单斜相 CdS 衍射峰发生重叠; 而其它弱的锐钛矿 TiO₂ 的特征衍射峰不能清楚地观察到, 这是由于 CdS 包覆在 TiO₂ 表面造成的.

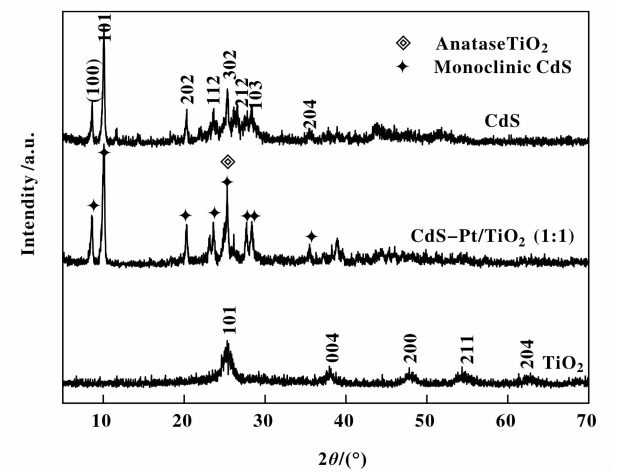


图1 不同样品的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of different samples

表 1 列出了制备的 TiO₂、CdS 和复合物 CdS-Pt/TiO₂ 样品的比表面积. 由表 1 数据可以看出: TiO₂ 有较大的比表面积, 而 CdS 的比表面积较小. 复合物中 CdS 和 Pt/TiO₂ 的复合比对催化剂的比表面积影响较大, 随着复合物中 CdS 量增加, 催化剂的比表面积减小.

表 1 不同 CdS-Pt/TiO ₂ 样品的比表面积	
Table 1 Specific surface area of different CdS-Pt/TiO ₂ samples	
Catalyst	Specific surface area/(m ² · g ⁻¹)
TiO ₂	90.98
CdS-Pt/TiO ₂ (1 : 2)	55.54
CdS-Pt/TiO ₂ (1 : 1)	37.45
CdS-Pt/TiO ₂ (2 : 1)	32.94
CdS	19.23

2.2 催化剂的光吸收特性

图 2 是不同样品的 UV-Vis 漫反射光谱图. 可以看出: Pt/TiO₂ 只吸收 400 nm 以下的紫外光, Pt/CdS 对 400~480 nm 的可见光有强的吸收, 光催化剂 CdS-Pt/TiO₂ 对 400~480 nm 的可见光也有很强

的光吸收. CdS 复合量越多, 对可见光的吸收越强, 因此 Pt/TiO₂ 复合 CdS 后, 扩展了 Pt/TiO₂ 的光响应范围, 使其具有可见光活性.

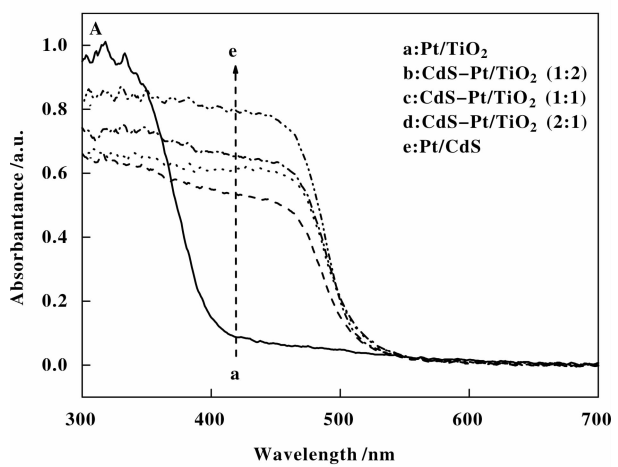


图2 不同催化剂的 UV-Vis 漫反射光谱图
Fig.2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different photocatalysts

2.3 催化剂的表面形貌

图 3 是 CdS 和 Pt/TiO₂ 按不同摩尔比复合而成的 CdS-Pt/TiO₂ 和 Pt/TiO₂ 光催化剂的 SEM 图. 由图 3 可以看出: Pt/TiO₂ 是由团聚的纳米颗粒组成, 而 Pt/TiO₂ 复合 CdS 后, 3 种光催化剂表面形貌相似, 均为棒状结构. 随着 CdS 复合量的增加, 棒堆积的越来越紧密, CdS 对 Pt/TiO₂ 的包覆越来越紧密.

2.4 催化剂的制氢活性

2.4.1 CdS 与 Pt/TiO₂ 复合比对制氢活性的影响
图 4 是 CdS 与 Pt/TiO₂ 不同摩尔比对 CdS-Pt/TiO₂ 可见光下制氢活性的影响. 从图 4 可以看出: Pt/TiO₂ 由于不吸收可见光, 因而没有可见光活性. 无论在纯水体系还是海水体系, 单一 Pt/CdS 的可见光制氢活性极低, 这可能是由于单一 CdS 的比表面积较小, 并且在光催化过程中容易发生光腐蚀, 产生的光生电子和空穴容易自身复合造成的. 复合光催化剂 CdS-Pt/TiO₂ 具有较高的可见光活性. 随着 CdS 复合量的增加, 催化剂制氢活性增加, 当 CdS 和 Pt/TiO₂ 的摩尔比为 1 : 1 时, 催化剂活性最高, 进一步增加 CdS 的量, 催化剂活性下降. 当 Pt/TiO₂ 与 CdS 复合后, 在可见光的照射下, CdS 能吸收可见光, 表面产生的光生电子能迅速转移到 Pt/TiO₂ 上, 使得 CdS-Pt/TiO₂ 复合催化剂具有可见光

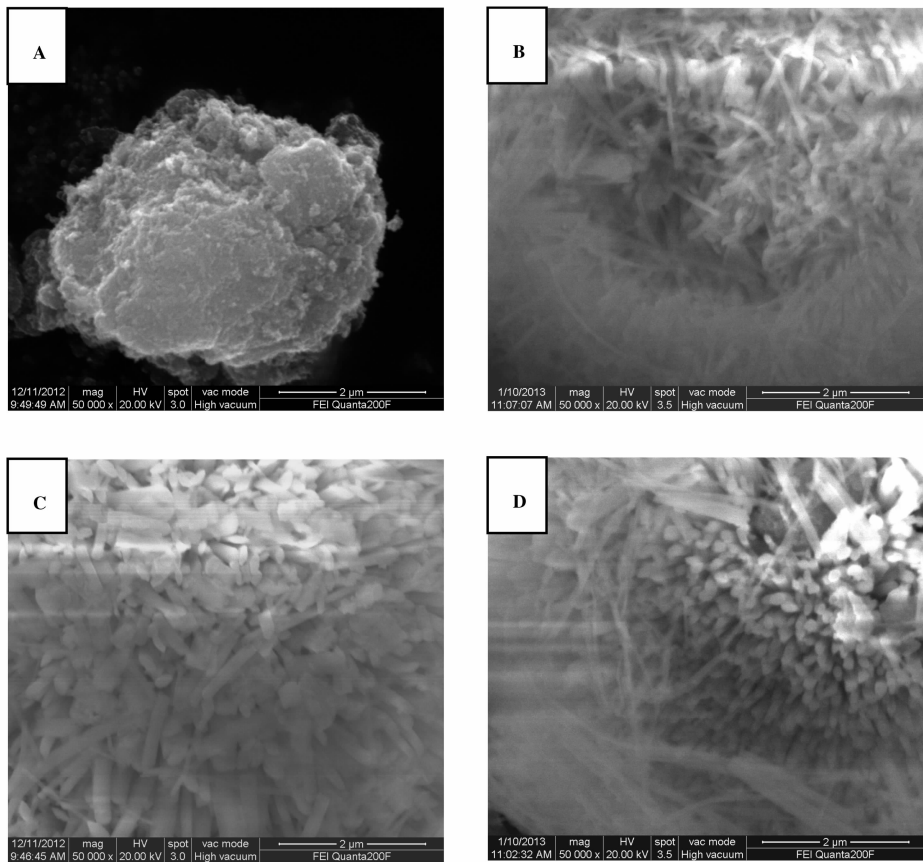


图 3 光催化剂的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of photocatalysts

A: Pt/TiO₂; B: CdS-Pt/TiO₂(1 : 2); C: CdS-Pt/TiO₂(1 : 1); D: CdS-Pt/TiO₂(2 : 1)

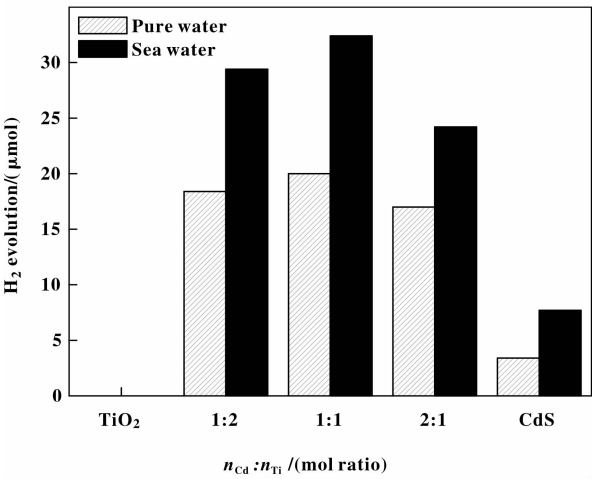
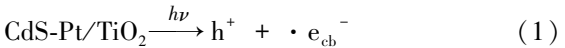


图 4 CdS 与 Pt/TiO₂ 复合比对可见光光催化制氢活性的影响

Fig. 4 Effect of the composite ratio of CdS to Pt/TiO₂ on H₂ evolution activity under visible light

活性. 随着 CdS 复合量的增加, 催化剂对可见光的吸收增加, 因而光催化活性增强. 但当 CdS 量太多时, Pt/TiO₂ 表面的活性位过多被 CdS 占据. 由于 Pt 负载在 TiO₂ 表面, 而 H⁺ 离子获得电子还原为 H₂ 主要发生在金属 Pt 的表面, 所以, Pt/TiO₂ 表面活性位的过多占据对 H⁺ 离子的还原是不利的, 且催化剂的比表面积下降, 因而光催化活性又会下降.

由图 4 还可以看出: 复合催化剂在海水中的光催化制氢活性要比纯水中高得多. 这主要是因为当 CdS-Pt/TiO₂ 粒子被可见光照射时, CdS 会产生光生电子-空穴对, 价带空穴被表面水分子捕获, 形成羟基自由基^[15].



光生电子转移(或注入)到 TiO₂ 导带被 Pt 捕获, H⁺ 在 Pt 表面获得电子产生 H₂.

$$\text{H}^+ + \cdot \text{e}_{\text{cb}}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2 \uparrow \quad (3)$$

而产生的羟基自由基与电子给体 S^{2-} 和 SO_3^{2-} 反应：

$$2 \cdot \text{OH} + \text{S}^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \quad (4)$$

电子给体 S^{2-} 和 SO_3^{2-} 也可以直接和空穴反应：

$$\text{h}^+ + \text{S}^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \quad (5)$$

这样，促进了光生电子和空穴的分离，从而提高了光催化制氢活性。

海水中盐的存在能降低 CdS-Pt/TiO₂ 催化剂表面水化层的厚度^[16]，减小了电子给体从本体溶液扩散到催化剂表面的距离，有利于电子给体捕获光生羟基自由基或直接捕获光生空穴，从而提高了催化剂在海水中的制氢活性。

由于对苯二甲酸易与催化剂表面所形成的羟基自由基发生反应，生成可以在 426 nm 附近产生荧光吸收(采用的激发波为 312 nm)的产物，因而可以利用对苯二甲酸作为探针物质，应用荧光技术来分析光催化反应中所产生的羟基自由基^[17]。图 5 为 CdS-Pt/TiO₂(1 : 1) 在对苯二甲酸溶液中 ·OH 捕获荧光光谱图。由图可以看出，经 2 h 光照后，纯水体系的荧光强度要比海水体系中强得多，说明海水体系催化剂表面羟基自由基的浓度大大低于纯水体系。这主要是因为海水中大量无机盐的存在，使催化剂表面水化层厚度减小，因而海水体系中羟基自由基浓度大大降低。电子给体直接和空穴(5)的反应比通过(4)的反应更有效，从而提高了光催化制氢效率。

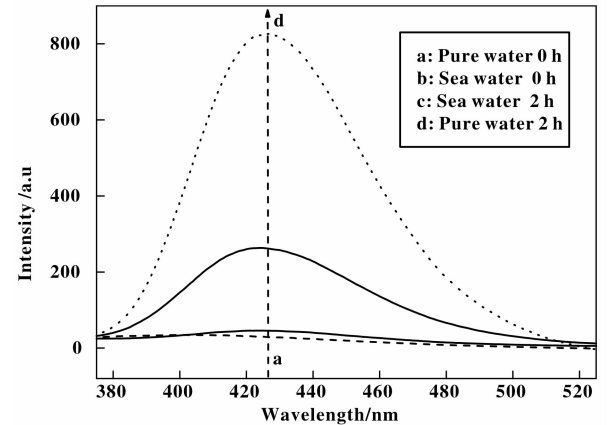


图 5 CdS-Pt/TiO₂(1 : 1) 在对苯二甲酸溶液中 ·OH 捕获荧光光谱图

Fig. 5 OH-trapping photoluminescence spectra of CdS-Pt/TiO₂(1 : 1) in the solution of terephthalic acid (ex: 312 nm; em: 439 nm)

图 6 是可见光照射下催化剂 CdS-Pt/TiO₂(1 : 1) 在纯水和海水中的光电流-时间曲线。从图中可以看出：催化剂在海水中的光电流明显高于纯水中。这也说明海水中盐存在下电子给体能有效地消耗空穴，促进了光生电子和空穴的分离，从而提高了催化剂的光催化活性。

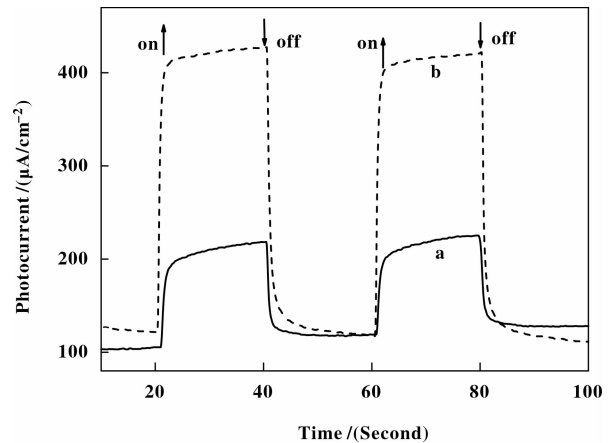


图 6 可见光下催化剂 CdS-Pt/TiO₂(1 : 1) 光电流-时间曲线

Fig. 6 Photocurrent response of CdS-Pt/TiO₂(1 : 1) photocatalysts to visible light

a: Pure water; b: Sea water

此外，我们对催化剂反应前后的结构也进行了分析，图 7 为 CdS 和 CdS-Pt/TiO₂(1 : 1) 催化剂光照(光催化)反应前(仅通氮气 30 min)、光照反应 2 h 和 7 h 后的 XRD 谱图。由图可以看出：催化剂在 Na₂S 和 Na₂SO₃ 混合溶液体系中，光照反应前、光照反应 2 h、光照反应 7 h 后，在纯水体系中，催化剂均由单斜晶相转化为立方晶相；而在海水体系中，催化剂均由单斜晶相转化为立方和六方的混合晶相。这说明单斜晶相 CdS 在 Na₂S 和 Na₂SO₃ 混合溶液中不稳定，在光照前就发生了相的转变。这可能是溶液中大量存在的 S^{2-} 会诱导不稳定的单斜相 CdS 转变成更稳定的立方相或六方相^[18]。而且，已转化的立方晶相(纯水)或立方和六方的混合晶相(海水)在光照条件下是稳定的。由于海水体系中有活性较高的六方晶相 CdS 存在，这也是催化剂在海水中的光催化制氢活性得到提高的原因之一。

2.4.2 催化剂制氢稳定性 图 8 是复合光催化剂 CdS-Pt/TiO₂(1 : 1) 以 0.1 mol/L Na₂S 和 Na₂SO₃ 混合溶液为电子给体时，可见光($\lambda \geq 420\text{nm}$)照射下

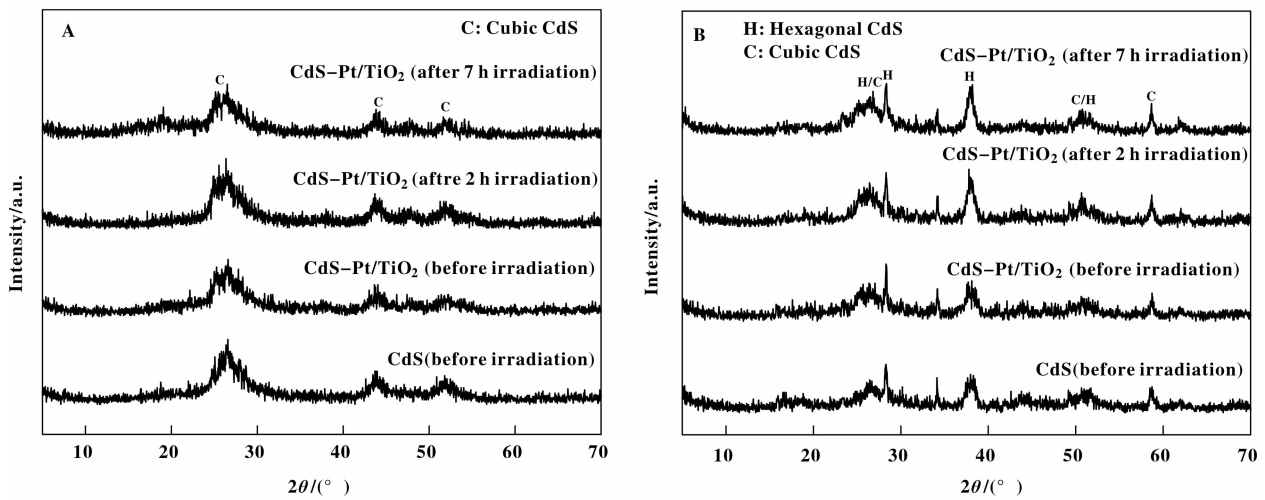


图 7 光照前后催化剂的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of photocatalysts before and after light irradiation

A: Pure water, B: Sea water

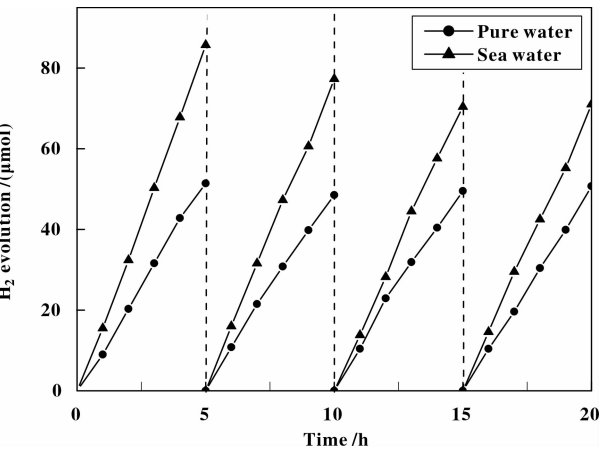


图 8 CdS-Pt/TiO₂(1 : 1) 光催化剂制氢时间曲线
Fig. 8 Time courses of photocatalytic H₂ over
CdS-Pt/TiO₂(1 : 1)

的光催化放氢时间曲线。由图可以看出，无论在纯水或海水体系中，放氢量随光照时间呈线性关系，经 20 h 光照后催化剂还能稳定放氢。催化剂中亚稳态的单斜 CdS 在 Na₂S 和 Na₂SO₃ 混合溶液体系能迅速转化为稳定的立方或立方和六方的混合晶相，并且在长时间光照的过程中催化剂晶相保持不变（图 7）。因此，催化剂在反应体系是稳定的。纯水体系中，催化剂的平均放氢速率为 30.63 μmol/h，而在海水体系中，催化剂的平均放氢速率为 45.66 μmol/h，催化剂光解海水制氢活性比光解纯水制氢活性提高了 33%，这表明我们所制备的 CdS-Pt/

TiO₂ 光催化剂在海水体系中既有较高的可见光制氢活性，又有较好的稳定性。这对开发稳定、高效的适合海水体系可见光制氢光催化剂是有意义的。

随着反应的进行，体系的电子给体（Na₂S 和 Na₂SO₃）浓度不断降低，而且在海水体系中降低较快。图 8 的四个反应周期，随着反应的进行，催化剂在海水中的活性与纯水中的活性差别越来越小。这说明，海水中电子给体对催化剂表面空穴的捕获能力的增加是提高活性的主要因素，而催化剂相结构的差别是影响活性次要因素。

3 结 论

用水热法制备了单斜相 CdS 和锐钛矿相 TiO₂ 复合的光催化剂 CdS-Pt/TiO₂。以可见光光解纯水和海水制氢为探针反应，Na₂S 和 Na₂SO₃ 为电子给体，考察了 CdS-Pt/TiO₂ 复合光催化剂的活性。结果表明：CdS-Pt/TiO₂ 复合光催化剂在海水体系中有较高的制氢活性。当 CdS 和 Pt/TiO₂ 的复合摩尔比为 1 : 1 时，催化剂光催化活性最高，催化剂光解海水制氢活性比光解纯水制氢活性提高了 33%，而且催化剂也有较好的稳定性。这是因为海水体系中电解质盐的存在提高了电子给体对催化剂表面空穴的捕获能力，促进了光生电子和空穴的分离；在海水体系有活性较高的六方 CdS 存在，从而提高了光催化剂在海水中的制氢活性。

参考文献:

- [1] Ashokkumar M. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1997, **23**: 427–438.
- [2] Li Qiu-ye (李秋叶), Du Quan-chao (杜全超), Lu Gong-xuan (吕功煊). Investigation of photothermal-catalytic hydrogen evolution from water splitting under different pressure(不同压力下光热催化分解水制氢行为研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2008, **22** (2): 177–181.
- [3] Zhuge Fu-yu (诸葛福瑜), Jin Zhi-liang (靳治良), Lu Gong-xuan (吕功煊). Photocatalytic properties of B-doped Cd_{0.5}Zn_{0.5}S photocatalyst for hydrogen generation(B掺杂 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 光催化剂制氢性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2007, **21** (3): 233–238.
- [4] Peng Shao-qin (彭绍琴), Zhang Qin-zhu (张庆祝), Li Yue-xiang (李越湘). Preparation of Sm₂Ti₂S₂O₅ by a coprecipitation-gas solid reaction method and its performance for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation(共沉淀-气固法合成 Sm₂Ti₂S₂O₅ 催化剂及可见光制氢性能)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(2): 147–151.
- [5] Li Y X, Xie C F, Peng S Q, *et al.* Eosin Y-sensitized nitrogen-doped TiO₂ for efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2008, **282**: 117–123.
- [6] Yu J G, Ran J R. Facile preparation and enhanced photocatalytic H₂-production activity of Cu(OH)₂ cluster modified TiO₂[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**: 1364–1371.
- [7] Peng S Q, Li Y X, Jiang F Y, *et al.* Effect of Be²⁺ doping TiO₂ on its photocatalytic activity[J]. *Chem Phys Lett*, 2004, **398**: 235–239.
- [8] Li Y X, Jiang Y, Peng S Q, Jiang F Y. Nitrogen-doped TiO₂ modified with NH₄F for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under blue light-emitting diodes[J]. *Hazard Mater*, 2010, **182**: 90–96.
- [9] Liu Xin(刘兴), Li Yue-xiang(李越湘). Studies on high efficient and stable reaction system for photocatalytic hydrogen evolution with multilayer-eosin Y-sensitized TiO₂ via Al³⁺ comuping [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2010, **24**: 71–76.
- [10] Qi L F, Yu J G, Jaroniec M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of CdS-sensitized Pt/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, **13**: 8915–8923.
- [11] Peng S Q, Huang Y H, Li Y X. Rare earth doped TiO₂/CdS and TiO₂/CdS composites with improvement of photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. *Mater Sci Semicon Process*, 2013, **16**: 62–69.
- [12] Li Y X, Gao D, Peng S Q, *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution over Pt/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S from saltwater using glucose as electron donor: An investigation of the influence of electrolyte NaCl [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36** (7): 4291–4297.
- [13] Ji S M, Jun H, Jang J S, *et al.* Photocatalytic hydrogen production from natural seawater[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2007, **189**: 41–44.
- [14] Zhang Hui (张辉). Quasi one-dimensional nanomaterials: chemical solution synthesis, characterization and application (准一维纳米材料的化学法制备、表征及应用研究) [D]. *Doctoral thesis of Zhejiang University*(浙江大学博士学位论文), 2005.
- [15] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahnemann D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, **95**: 69–96.
- [16] Li Y X, He F, Peng S Q, *et al.* Effects of electrolyte NaCl on photocatalytic hydrogen evolution in the presence of electron donors over Pt/TiO₂ [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **341**: 71–76.
- [17] Li Y X, Wang J X, Peng S Q, *et al.* Photocatalytic hydrogen generation in the presence of glucose over ZnS-coated ZnIn₂S₄ under visible light irradiation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 7116–7126.
- [18] Luo Wen-hui (罗文辉). Synthesis of monoclinic CdS nanorods and orthorhombic InVO₄ nanoparticles for the photocatalytic hydrogen production under visible light (单斜相 CdS 纳米棒与正交相 InVO₄ 纳米粒子的制备与可见光催化制氢活性) [D]. *Master thesis of Wuhan University of Technology* (武汉理工大学硕士学位论文), 2011.

Preparation of CdS-Pt/TiO₂ Composite and the Properties for Splitting Sea Water into Hydrogen under Visible Light Irradiation

PENG Shao-qin, LIU Xiao-yan, DING Min, LI Yue-xiang

(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Composite photocatalyst of monoclinic CdS coupled with Pt/TiO₂ was prepared by a hydrothermal method. The photocatalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffusive reflectance spectroscopy (DRS), scanning electron microscopy (SEM) and BET. The photoactivity was evaluated by hydrogen evolution from pure water and seawater solution under ($\lambda \geq 420$ nm) visible light irradiation. It has been found that the inorganic salts in sea water are beneficial to the electron donors trapping photogenerated holes. The separation of photo-generated electrons and holes is promoted. CdS can be transformed into cubic and hexagonal mixed phases in sea water. Under optimal conditions, the activity of hydrogen generation in seawater was 33% higher than that in pure water. CdS-Pt/TiO₂ composite photocatalyst has a higher stability in the seawater.

Key words: CdS-Pt/TiO₂; photocatalysis; hydrogen production; seawater; visible light

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被 EI、美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 20.00 元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。