

SnO₂ 量子点/石墨烯复合结构的合成及其光催化性能研究

叶鹏飞 陈海涛 卜良民 张堃 韩玖荣

Synthesis of SnO₂ quantum dots/graphene composite and its photocatalytic performance

Ye Peng-Fei Chen Hai-Tao Bu Liang-Min Zhang Kun Han Jiu-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 078102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.078102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Rashba 自旋-轨道相互作用影响下量子盘中强耦合磁极化子性质的研究

Study of the properties of strong-coupling magnetopolaron in quantum disks induced by the Rashba spin-orbit interaction

物理学报.2014, 63(17): 177803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177803>

等离子体增强 InAs 单量子点荧光辐射的研究

Photoluminescence from plasmon-enhanced single InAs quantum dots

物理学报.2014, 63(2): 027801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.027801>

花状硫化铜级次纳米结构的制备及可见光催化活性研究

Preparation of flower-like CuS hierarchical nanostructures and its visible light photocatalytic performance

物理学报.2013, 62(15): 158104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.158104>

计及激子-双激子相干下半导体单量子点中的空间光孤子对

Spatial optical soliton pairs in a quantum dot with exciton-biexciton coherence

物理学报.2013, 62(14): 147801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147801>

电场调谐 InAs 量子点荷电激子光学跃迁

Optical transition of the charged excitons in InAs single quantum dots

物理学报.2013, 62(4): 047801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047801>

SnO₂量子点/石墨烯复合结构的合成及其光催化性能研究*

叶鹏飞 陈海涛 卜良民 张堃 韩玫荣†

(扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225000)

(2015年1月19日收到; 2015年2月2日收到修改稿)

本文以SnCl₄·5H₂O和氧化石墨烯为先驱物,乙醇水溶液为溶剂,采用一种简单的水热法一步合成了具有可见光催化活性的SnO₂量子点(约3—5 nm)与石墨烯复合结构,利用透射电子显微镜(TEM),高分辨透射电子显微镜(HRTEM),X射线衍射仪(XRD),傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等技术对其结构进行了表征,利用紫外可见吸收光谱(UV-vis)分析了其光学性能,罗丹明-B染料为目标降解物研究了SnO₂量子点/石墨烯复合结构可见光催化性能.结果表明:与纯SnO₂、纯石墨烯相比,复合结构显示出了很高的可见光催化活性.通过对其结构进行分析,我们提出了SnO₂量子点/石墨烯复合结构的形成机制及其可见光催化活性机理.

关键词: 氧化锡, 石墨烯, 可见光催化, 罗丹明-B

PACS: 81.16.Be, 81.16.Hc, 78.67.Hc

DOI: 10.7498/aps.64.078102

1 引言

自上世纪首次在半导体TiO₂电极上利用光电化学实现电解水以来^[1],半导体材料在光催化技术领域就发挥着越来越重要的作用.迄今为止,种类繁多的高活性半导体光催化材料得到了广泛关注和研究^[2],例如二氧化钛(TiO₂)、氧化锌(ZnO)、氧化锡(SnO₂)^[3]及硫化锡(SnS₂)^[4]等.其中SnO₂以出色的光电特性、气敏特性和环境友好等特性,使其广泛地应用于诸多领域,如太阳能电池^[5],传感器^[6]等.同时,由于其比较好的光催化稳定性和催化活性,SnO₂被视为商用TiO₂的潜在替代品^[7].SnO₂催化剂在紫外光下表现出色^[8],但是SnO₂禁带宽度($E_g = 3.6$ eV)较大,因此可见光催化活性有限^[9].在太阳能中紫外光能量所占比重很小,仅为4%左右,然而可见光的能量达到了43%,因此将SnO₂基催化剂的光响应范围从紫外线区拓展到可见光区变得很有意义^[10].对于SnO₂基催化剂,为了拓展其吸收波段、减少光生电子-空穴的

复合,很多手段被广泛的探索,如掺杂、异质结构造^[11]等等.此外,具有大比表面积的SnO₂量子点(SnO₂ QDs)已经被证实可以促进光催化反应.包括生物分子水热法,表面活性剂热溶剂法在内的许多SnO₂量子点制备方法都被尝试过.然而由于其具有较大的表面自由能,获得稳定、分散的SnO₂ QDs仍然十分困难,因此制备出均匀分散的SnO₂ QDs对促进光催化活性的提高是非常必要的.

近年来,随着石墨烯(Graphene)的兴起,其巨大的二维层状结构,高的导电率和较大的比表面积,良好的染料吸附性能,使其与半导体材料复合结构的光催化性能研究成为一个热门方向.相比于其他的碳纳米材料碳纳米管^[12]、富勒烯^[13]等,石墨烯表现出更加优异的电子输运性能、机械性能和表面化学性能,这使得复合结构在光催化过程中的吸附效率、光生载流子与空穴分离和光催化效率都得到极大提高.因此,石墨烯与TiO₂^[14], ZnO^[15], SnO₂^[16]等传统半导体光催化材料的复合可能是潜在的理想的新型光催化剂.如张锐等^[17]以硝

* 国家自然科学基金(批准号: 10647144, 11004170)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jrhan@yzu.edu.cn

酸银、鳞片石墨为原料,在强碱环境下,制备得到石墨烯/银纳米复合材料,贺蕴秋^[18]小组就对氧化钛/氧化石墨烯复合结构的光催化性能进行了研究.汝强等人^[19]就对Co₂SnO₄/Graphene复合结构的电化学性能进行了研究,此外,Graphene巨大的二维平面结构可以作为固态稳定器来阻碍纳米粒子的团聚^[20].因为石墨烯优良的导电性促进电子的输运,所以有效的减少了光生载流子和空穴的复合^[21],使光催化性能得到明显提高.相比于单纯的SnO₂,复合物具有更加大的比表面积,可以很好地促进有机染料的吸附.此外,石墨烯与半导体材料复合之后,独特的三维结构提供更多催化反应位置,提高光催化效率.综上所述,SnO₂/Graphene复合结构(SNG)应该是一种潜在高效的催化剂.目前为止,SnO₂/Graphene广泛应用于锂电池^[22]、超级电容^[23]、气体传感器^[24]等领域,但对污染物的催化降解领域报道却很少^[25].所以,对于光化学电解水制氢和光催化降解染料等,Graphene材料研究具有十分重要的意义.

目前的研究,大多采用两步法,先制备SnO₂量子点(QDs),并通过修饰剂防止团聚,再与石墨烯复合.方法复杂繁琐,而且需要添加修饰剂,另外在还原氧化石墨烯的过程中需要添加还原剂.因此,本文提出一种通过简便的水热还原法一步合成以Graphene片二维平面为基底负载SnO₂ QDs的复合结构.过程中无需再添加修饰剂和还原剂,方法简便环保,成本低廉.在实验中使用乙醇水溶液作为溶剂,因为乙醇溶液界面张力低,作为络合剂的同时,也可以防止SnO₂ QDs之间的团聚.在解决SnO₂ QDs团聚的问题时,石墨烯特殊的 π 键结构,良好的导电性^[26]和较大的比表面积^[27]在有机染料的处理中促进对染料的吸附,并且抑制光生载流子和空穴的复合,从而提高催化活性^[28].很明显,这种稳定的复合结构在解决环境污染方面的研究有十分重要的意义.最后,本文还对可能的光催化机制进行了解释.

2 实验部分

SNG材料以SnCl₄·5H₂O和氧化石墨烯为原料,乙醇的水溶液为溶剂,通过一种简单的水热还原方法一步制备而成.GO的还原程度及Graphene和SnO₂的结合程度通过X射线衍射仪(XRD)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征.SNG可见光的吸收能力可通

过紫外-可见吸收光谱来判断.另外,通过降解有机染料罗丹明-B(RhB)的速率来评价SNG的可见光催化性能.

2.1 制备氧化石墨烯(GO)

氧化石墨粉(GO)的合成采用改进的Hummers方法^[29].在实验中,添加石墨粉(0.6 g)和NaNO₃(1 g)到35 ml的硫酸(已在冰箱完全冷却至0—4 °C).然后,缓慢添加KMnO₄(3 g),防止悬浊液温度超过20 °C.充分混合后,35 °C下连续搅拌2 h,缓慢加入150 ml蒸馏水到反应液中,并升温至98 °C,获得产物用200 ml的去离子水稀释后机械搅拌2 h.滴入10 ml 30%的双氧水到溶液中直到变成金黄色,静置3 h后,倒出上层清液.获得的金黄色溶液用盐酸和去离子水混合溶液(1:10)离心洗涤,直到上层清液的pH值大于5.在50 °C干燥48 h后,获得GO粉备用.

2.2 SnO₂ QDs/Graphene(SNG)的制备

合成过程中,取20 mg氧化石墨粉分散于40 ml的乙醇水溶液中(去离子水乙醇1:1),混合溶液磁力搅拌30 min后,超声3 h,以制备均匀的GO溶液.将0.3 g SnCl₄·5H₂O加入20 ml(0.1 mol/L)的稀盐酸溶液中,防止SnCl₄水解,室温下搅拌30 min.最后将0.1 g尿素加入溶液中充分搅拌30 min,再将该溶液转移到容积为50 ml的高压反应釜的特氟龙内胆中,并在180 °C下水热反应6 h.待自然冷却至室温后,去除上层清液.沉淀物分别用去离子水和无水乙醇洗涤3次去除杂质.所得产物冷冻24 h后60 °C真空干燥24 h,标记为SNG备用.

2.2.1 光催化性能测试

为了测试复合结构的催化性能,将质量为100 mg SNG分散于200 ml 10⁻⁵ mol/L的RhB水溶液中.在室温且黑暗的条件下,将此溶液磁力搅拌60 min,达到暗吸附平衡.通过测试催化剂对10⁻⁵ mol/L的RhB水溶液降解速率来表征催化剂活性.达到吸附-去吸附平衡之后,用带有420 nm滤波片($\lambda > 420$ nm),功率为300 W氙灯光催化仪(扬州大学城科技有限公司, GHX-2光化学反应仪器)照射.在催化过程中,每隔15 min从反应仪中取出5 ml悬浊液并离心去上层清液.使用可见光分光光度计(岛津UV-2700)在波长范围400—700 nm

测量待测液的吸收峰强度, 在RhB染料的最大吸收波长(553 nm)处检测其峰值的变化, 观测染料降解过程.

2.3 测试与表征

从溶液中取得用于样品测试的碎片, 滴于锡箔纸上烘干. 其形貌由场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S-4800II)、透射电子显微镜(TEM, Philips Tecnai 12)和配备X射线能量色散谱仪(EDS)和选区电子衍射(SAED)的HRTEM(FEI Tecnai G2 F30 S-TWIN)分别表征而得. XRD图谱由配备Cu K_{α} 射线源($\lambda = 0.154$ nm)的X射线衍射仪(Shimadzu XRD-7000)测量而得. 将样品分别与溴化钾混合后压片, 用FT-IR显微镜记录得到FT-IR谱. 样品的漫反射吸收光谱(DRS)通过配备积分球附件的紫外线-可见光分光光度计(Varian Cary 5000)并以BaSO₄作为参照物测得, 光谱范围取400—700 nm. 采用可见分光光度计(UV-2700 岛津, 日本)测试RhB染料溶液的吸收光度.

3 结果分析及讨论

3.1 形貌及分析

图1是纯SnO₂, GO, SNG粉体的XRD图. 从XRD谱图可以看出, GO在 $2\theta = 9.9^{\circ}$ (θ 为衍射角度)附近有明显的衍射峰与GO片堆垛的(002)晶面相符^[30]. 对于水热还原的Graphene来说, GO的特征峰消失, 说明了GO被很好地还原为Graphene. 如图1所示制备得到SnO₂纳米颗粒, 所有的衍射峰都与SnO₂标准的四角金红石结构(JCPDS 41-1445)对应. 同样在SNG的样品中Graphene的特征峰几乎消失, 意味着Graphene堆垛的降低^[31]. 氧化石墨烯层与层之间以范德华力相结合, 高温下发生了层的剥离, Sn⁴⁺负载在氧化石墨烯的表面, 后续的高温水热反应, 在石墨烯的层间形成了SnO₂ QDs, 一定程度上保持了层与层的间隙. SNG的XRD图很好保留了SnO₂的所有特征峰, 表明二者很好的结合.

图2是GO和SNG的红外光谱图. 从图中可以看出GO片上有着丰富的含氧官能团. 3417.3 cm⁻¹处出现较宽的吸收峰是复合物吸收的水分子和Graphene层上的结构O—H基团, 1618.8 cm⁻¹是芳香族C=C骨架振动,

GO的红外光谱显示在850 cm⁻¹ (O—C=O)、1055.2 cm⁻¹ (烷氧基 C—O—C)、1227 cm⁻¹ (羧基 C—OH)、1720.2 cm⁻¹ (羧基和羧基基团中的羧基 C=O)附近有含氧官能团的存在. 与GO相比, SNG红外光谱中O—C=O的振动峰消失了, 并且C—O—C和C=O的峰明显降低了, 说明GO中大部分的含氧官能团已被有效还原. 另外, 未减弱的C—OH振动峰(1227 cm⁻¹)和剩余的C=O源于羧基(—COOH), 说明还有少量Graphene尚未还原. 然而, 正是由于这些残留的官能团, 能够与SnO₂表面羟基(—OH)的相互作用, 从而促进纳米颗粒的分散. 671 cm⁻¹处的峰归因于Sn—O—Sn伸缩振动. 因此, 红外光谱图的结果可进一步证实GO的有效还原以及SNG复合物的完成.

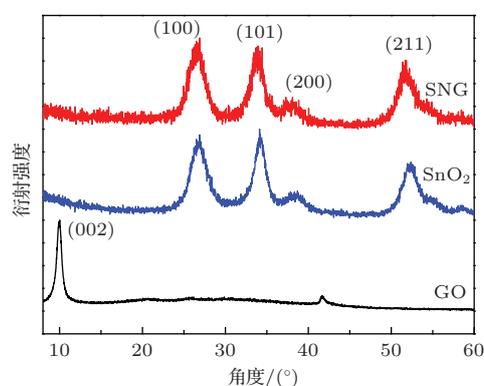


图1 GO, SnO₂ 以及SNG的XRD图

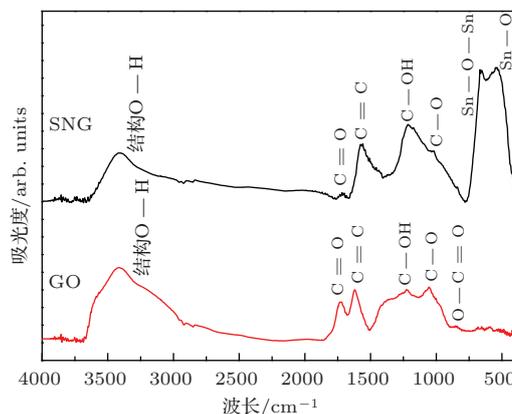


图2 SNG和GO的红外光谱图

图3(a)是SNG的TEM图, 图中可以看到样品褶皱丰富, 呈现巨大的二维平面, 为后来SnO₂的水热生长提供了一个比较大承载平面. 图3(c)、(d)、(e)中SNG样品的HRTEM照片可以看出SnO₂ QDs均匀分布在Graphene表面, 极大增加了样品的比表面积. Graphene片状结构可以为SnO₂

QDs 提供很好的负载平面, 有效的阻止了量子点的团聚. 此外, 图 3(f) 中的 HRTEM 照片可测得 SnO₂ 邻近 (110) 晶面的晶面间距为 0.33 nm, SnO₂ 颗粒周围被片状 Graphene 围绕, 证实了 SnO₂ QDs 很好地附着在 Graphene 表面. 并且在选区电子衍射图片中 (图 3(b) 的插图) 看出 SnO₂ 光亮的衍射环, 表明 SnO₂ 是多晶结构.

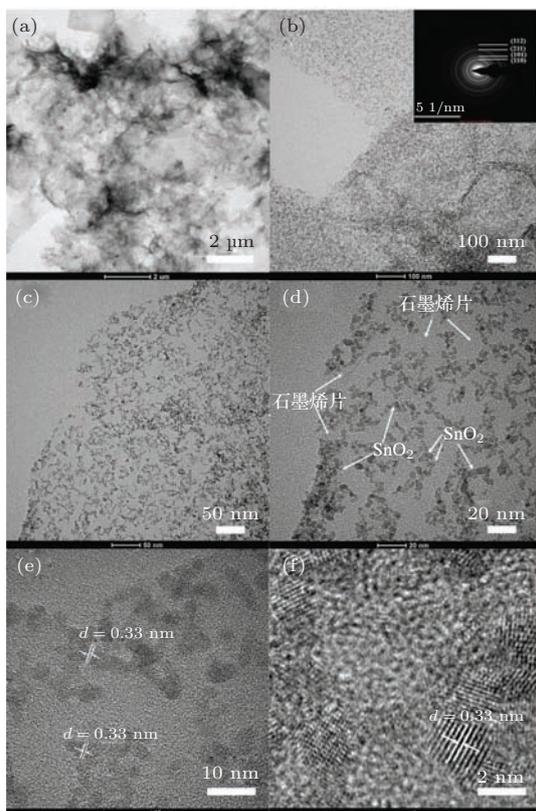


图3 SNG的(a)TEM、(b—f)HRTEM照片, (b) 插图为 SNG 选区电子衍射 (SAED) 图

为了进一步研究 SnCl₄·5H₂O 与 GO 的计量比对样品催化性能的影响, 分别取 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g, 1 g 的 SnCl₄·5H₂O 与 20 mg GO 粉末在同样条件下水热反应, 得到的样品标记为 SNG-1, SNG-2, SNG-3, SNG-4, 进行表征, 并测试其催化降解染料的性能. 随着 SnCl₄·5H₂O 用量的增加, 石墨烯片上负载 SnO₂ 的量也增加. 过多的 SnO₂ 会包裹住石墨烯片, 不利于电子输运和染料吸附, 导致可见光下催化活性降低. 同样, 过少的 SnO₂, 不利于光生电子和空穴的分离, 对催化也是不利的.

如图 4 是 SnO₂ 和 SNG 样品的吸收光谱图. 图中可以看出, SnO₂ 由于带隙较宽 ($E_g = 3.6$ eV), 对可见光几乎没有吸收. 而所有 SNG 样品对 400—700 nm 范围内的光均展现连续的吸收能力. 图中可以看出, 随着石墨烯量增加, SNG-1 相比于

SNG-2, SNG-3, SNG-4, 样品对可见光的吸收程度有很好的提升, 这可以归因于复合物中 SnO₂ 表面电荷的增加. 所以, SNG 的复合有效实现了 SnO₂ 基催化剂的光响应波段从紫外光到可见光的有效拓展, 展现了 SNG 复合物在可见光催化方面的潜力.

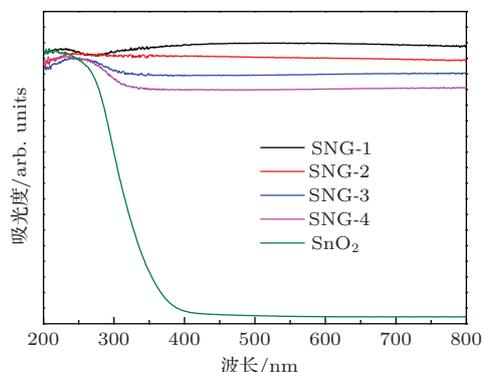
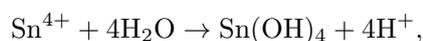


图4 (网刊彩色) SnO₂, SNG 样品的紫外-可见吸收光谱

3.2 形成机理

图 5 显示了水热制备 SNG 复合物的过程. 通过一种简单水热方法一步制备得到 SNG 的复合结构, 氧化石墨烯表面丰富的基团和静电吸附作用使得 Sn⁴⁺ 吸附在其表面, 随后的水热反应中, 在石墨烯的表面水解生成了 SnO₂ QDs. 过程如下式所示:



石墨烯巨大的二维平面结构可以很好地负载 SnO₂ QDs, 防止团聚. 此外, 氧化石墨烯层与层之间以范德华力相结合, 高温下发生了层的剥离, Sn⁴⁺ 负载在氧化石墨烯的表面, 后续的高温水热反应, 就在石墨烯的层间形成了 SnO₂ QDs. 由于 SnO₂ QDs 的存在, 也可以将其视为一种间隔器, 一定程度上阻止了片状石墨烯的堆垛. 有效保持了复合结构疏松多孔的特点, 有利于有机染料在催化剂表面的吸附, 为后续在催化剂表面的降解反应提供有利条件. 黑色的 SNG 样品很大程度上提升了对可见光的吸收能力, 样品对 400—700 nm 范围的光展现出连续吸收能力, 证明了 SnO₂ QDs 与 Graphene 的复合有效实现 SnO₂ 基催化剂的光响应波段从紫外光到可见光的有效移动, 此外由于石墨烯独特的 π 键构型和良好的导电性能, 有效减少了光生电子和空穴的复合, 提升了光催化活性.

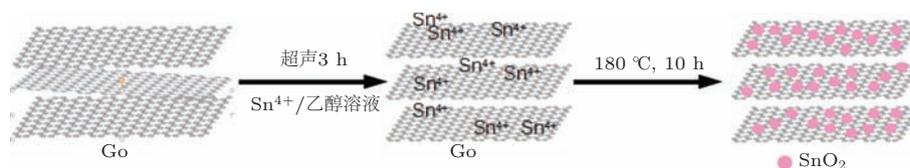


图5 水热法制备 SnO₂-Graphene 复合物示意图

3.3 光催化性能

图6是可见光条件下,不同催化剂对RhB水溶液的降解曲线图.这里, C_0 和 C 分别是暗吸附平衡之后RhB染料的初始浓度和不同照射时间下的实际浓度,降解率为 C/C_0 ,降解率数值越低意味着RhB染料光降解程度越高.作为对比,纯SnO₂(除无GO的添加,制备方法和条件与制备SNG相同)和石墨烯在完全相同条件下进行催化降解.图中可以看出,可见光下RhB染料在无SNG的情况下,几乎没有发生自我降解(仅3%左右).而添加SNG的情况下,RhB染料在可见光的辐照下有明显降解.纯SnO₂的禁带宽度较大,所以在可见光下很难激发.图6可见相同量的SnO₂在可见光照150 min左右降解15%,这是因为SnO₂在可见光波长范围内没有光响应.图6中,仅有石墨烯存在的情况下,可见光辐照150 min以上,仅有约19%的染料被催化降解.GO经水热反应还原后(XRD图可以看出),在光照条件下也不能很好地降解染料.图中可以明显看出SNG-4样品在光照150 min后,对染料的降解约21%.SNG-3,SNG-2样品随着石墨烯的用量增加,催化效率相比SNG-4都有很好提升.值得注意的是,在SNG-1先驱物的配比下光催化性能达到最佳,SNG-1样品在可见光辐照90 min后催化基本完成.随着石墨烯用量的增加,样品的催化和对染料的吸附性能都有很大提升,但是过量的石墨烯或者过多的SnO₂ QDs负载都不利于光催化性能的提升.因为,复合物中少量的Graphene不能有效地阻止SnO₂ QDs团聚,这可导致复合物比表面积和染料吸附能力的下降,并且在Graphene片上修饰过多的SnO₂ QDs会占据原本RhB分子的空间,导致催化效率低下.本文提出水热实验制得的SNG样品成功改善了SnO₂的可见光光催化活性,实现了SnO₂基催化剂从紫外光区到可见光区的拓展,也意味着对太阳能更好的利用,对提高光催化效率有着积极影响.

图7是不同催化剂降解RhB的反应速率常数(k)图.为了更好地分析催化剂的光催化性能,基于伪一级动力学模型公式 $\ln(C_0/C) = kt$ (此处

的 C_0 和 C 值与之前图6的一致)计算出RhB降解反应速率常数(k),计算结果如图7所示,纵坐标值为 $\ln(C_0/C)$.在无催化剂条件下,RhB降解速率很低, $k = 2.255 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.催化剂(SnO₂,石墨烯和SNG-1)相应的降解反应速率常数分别为 $k = 1.18 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $1.06 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $3.278 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.可以直观看出SNG-1的 k 值远高于其他催化剂,表现出了十分优越的催化活性.

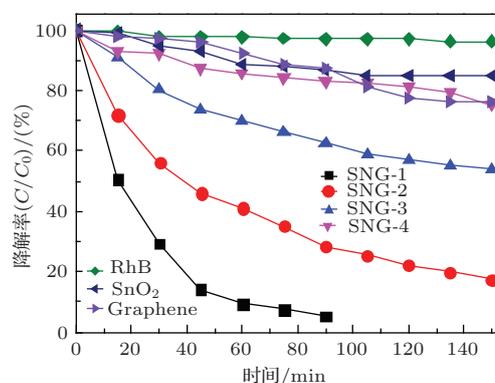


图6 RhB水溶液被不同的催化剂在可见光下的降解曲线

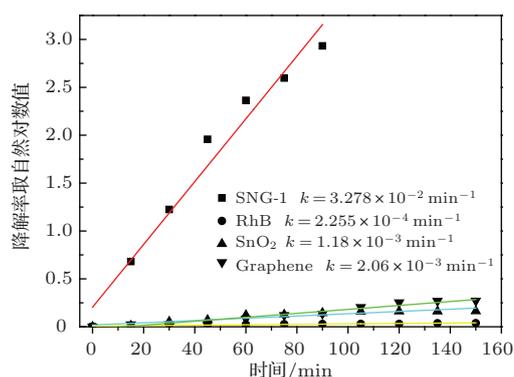


图7 不同催化剂降解RhB的反应速率常数(k)图

图8是SNG样品在可见光下降解催化机制图.SnO₂ QDs均匀分散在石墨烯的片上,石墨烯独特的 π 键构型可以很好吸附RhB分子,同样RhB也可以吸附在SnO₂表面.相比于纯SnO₂,SNG样品拥有更大的比表面积,增强了对水中有机染料的吸附.由于Graphene的功函数(-4.42 eV)正于SnO₂

的功函数(-4.5 eV) (RhB、激发态RhB功函数分别为-5.45 eV和-3.08 eV), Graphene可向SnO₂的导带迁移光生电子, 于是, 一种可能的催化机理和电子迁移路径被提出. 首先吸附在SNG表面的RhB分子在可见光下被激发, 产生光生电子和空穴, 电子迁移到导电率更高的石墨烯表面. 之后迁移到石墨烯表面的电子被注入SnO₂导带, 被溶液中的溶解氧捕获, 从而抑制了光生电子和空穴的复合, 促进RhB降解. 同样的, 吸附在SnO₂表面的RhB分子被激发后直接将电子注入SnO₂的导带, 后续反应和之前的相似.

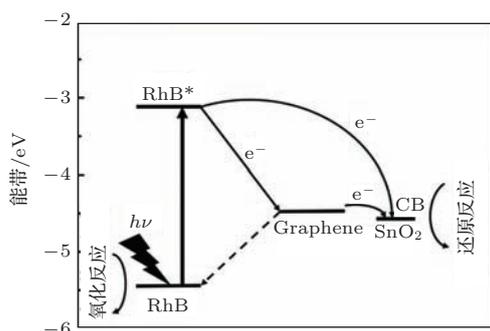


图8 可见光下(波长 > 420 nm) RhB对SNG光敏化以及催化降解机理图

4 结 论

我们以SnCl₄·5H₂O和氧化石墨烯为原料, 乙醇的水溶液为溶剂, 通过一种简单的水热还原法合成了具有可见光催化活性的SNG复合物. 提供了一种简便高效, 价格低廉的方法一步合成出均匀分散的SnO₂ QDs与Graphene的复合催化剂, 成功解决了量子点的团聚问题. 黑色的SNG能够很好吸收可见光, 拓展了催化剂的光响应波段, 使原本可见光催化性能不好的SnO₂与石墨烯复合之后表现出了优异的可见光光催化活性, 这意味着对太阳能实现更加高效的利用. 此外, SNG样品也展现出了优越的染料吸附性能, 归因于独特的 π 键构型、三维层状多孔结构和大的比表面积. 待降解有机染料分子可大量吸附在石墨烯表面, 三维复合结构疏松多孔的特性, 提供更多的催化反应接触点. 在水热还原中残留的官能团, 有利于催化剂在水溶液中的分散. 石墨烯良好的电子输运能力, 可以很好地抑制光生电子和空穴的复合.

感谢扬州大学物理应用光子技术研究所和扬州大学测试中心对本工作的支持.

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Zhang J, Yu J G, Jaroniec M, Gong J R 2012 *Nano Lett* **12** 4584
- [3] Zhuang S D, Xu X Y, Feng B, Hu J G, Pang Y R, Zhou G, Tong L, Zhou Y X 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 613
- [4] Zhang Y C, Zhang M, Du Zhen Ni, Li K W, Dionysiou D D 2013 *Appl. Catal. B* **142-143** 249
- [5] Gubbala S, Chakrapani V, Kumar V, Sunkara M K 2008 *Adv. Funct. Mater* **18** 2411
- [6] Song F, H Su, Han J, Lau W M, Moon W J, Zhang D 2012 *J.Phys.chem. C* **116** 10274
- [7] Miyauchi M, Nakajima A, Watanabe T, Hashimoto K 2002 *Chem.Mater.* **14** 2812
- [8] Wu S, Cao H, Yin S, Liu X, Zhang X 2009 *J.Phys.chem. C* **113** 17893
- [9] Brovelli S, Chiodini N, Lorenzi R, Lauria A, Romagnoli M, Paleari A 2012 *Nat.Common.* **3** 690
- [10] Xie G, Zhang K, Guo B, Liu Q, Fang L, Gong J R 2013 *Adv.mater* **25** 3820
- [11] Zhang Y C, Du Zhen Ni, Li K W, Zhang M, Dionysiou D D 2011 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 1528
- [12] Lu H L, Lu C J, Tian W C, Shen H J 2015 *Talanta* **131** 467
- [13] Khamatgalimov A R, Kovalenko V I 2015 *Taylor & Francis.* **23** 148
- [14] Jiang Z, Shangguan W F 2015 *Catalysis Today* **242** 372
- [15] Wang C Y, Yang X H, Ma Y, Feng Y Y, Xiong J L, Wang W 2014 *Acta Phy.Sin.* **63** 157701 (in Chinese) [王长远, 杨晓红, 马勇, 冯媛媛, 熊金龙, 王维 2014 物理学报 **63** 157701]
- [16] Zhu Y Q, Li Chao, Cao C B 2013 *RSC Advances* **3** 11860
- [17] Fan B B, Guo H H, Li W, Jia Y, Zhang R 2013 *Acta Phy.Sin.* **62** 148101 (in Chinese) [范冰冰, 郭焕焕, 李稳, 贾瑜, 张锐 2013 物理学报 **62** 148101]
- [18] Zhang Q, He Y Q, Chen X G, Hu D H, Li L J, Ji L L, Yin T 2010 *Chinese Sci Bull* **55** 620 (in Chinese) [张琼, 贺蕴秋, 陈小刚, 胡栋虎, 李林江, 季伶俐, 尹婷 2010 科学通报 **55** 620]
- [19] Chen C, Ru Q, Hu S J, An B N, Song X 2014 *Acta Phy.Sin.* **63** 198201 (in Chinese) [陈畅, 汝强, 胡社军, 安柏楠, 宋雄 2014 物理学报 **63** 198201]
- [20] Zhang Y, Tang Z R, Fu X, Xu Y J 2010 *ACS Nano* **4** 7303
- [21] Chen X B, Liu L, Yu P Y, Mao S S 2011 *Science* **331** 746
- [22] Wang L, Wang D, Dong Z, Zhang F, Jin J 2013 *Nano Lett* **13** 1711
- [23] Li F, Song J, Yang H, Gan S, Zhang Q, Han D, Ivaska A, Niu L 2009 *Nanotechnology* **23** 355705
- [24] Zhang Z Y, Zou R J, Song G S, Yu L, Chen Z G, Hu J Q 2011 *Mater.Chem.* **21** 17360
- [25] Zhang J T, Xiong Z G, Zhao X S 2011 *J.Mater.Chem.* **21** 3634

- [26] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S 2006 *Nature* **442** 282
- [27] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [28] Huang X, Qi X, Boey F, Zhang H 2012 *Chem.Soc.Rev.* **41** 666
- [29] Hummers W S, Offeman R E 1958 *J.Am.Chem.Soc.* **80** 1339
- [30] Zhang Z, Xiao F, Guo Y, Wang S, Liu Y 2013 *ACS Appl.Mater.Interfaces* **5** 2227
- [31] Xu Y, Sheng K, Li C, Shi G 2010 *ACS Nano* **4** 4324

Synthesis of SnO₂ quantum dots/graphene composite and its photocatalytic performance*

Ye Peng-Fei Chen Hai-Tao Bu Liang-Min Zhang Kun Han Jiu-Rong[†]

(School of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225000, China)

(Received 19 January 2015; revised manuscript received 2 February 2015)

Abstract

With SnCl₄·5H₂O and graphene oxide as raw materials and aqueous solution of ethanol as the solvent, we have prepared SnO₂ quantum dots (diameter about 3–5 nm)/graphene nanocomposites using a facile hydrothermal method in one step, and solved the reunion of quantum dots successfully. The visible-light-driven photocatalytic efficiency of SnO₂ quantum dots depends to a great extent on their dispersity. Because of the large-sized two-dimensional surface, the graphene sheet could behave as a solid support for quantum dots through interfacial interaction to avoid particle aggregation. Composites of SnO₂ quantum dot/graphene show a great photocatalytic performance in visible light, and the morphology and structure of the product are characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Fourier transform infrared Spectrometer (FT-IR) and other techniques. The optical properties are investigated by using UV-visible (UV-vis) absorption spectrum. Additionally, the photocatalytic activity of the product is measured by the degradation of rhodamine-B dye solution in visible light. Results show that the preparation of samples with high catalytic activity in visible light, the shift in the optical response of composites may produce a positive effect on the improvement of photocatalytic efficiency in UV to visible spectral range. Moreover, owing to its special π -conjugation structure, large specific surface area as well as high conductivity, graphene can enhance the photocatalytic activity. Compared with the pure SnO₂, pure graphene catalytic performance is greatly improved in visible light, its excellent photocatalytic activity is due to the combination of strong absorption and effective separation of photogenerated carriers in the samples. Finally, the formation mechanism of the composite and its photocatalytic mechanism are studied.

Keywords: tin oxide, graphene, photocatalytic, rhodamine B

PACS: 81.16.Be, 81.16.Hc, 78.67.Hc

DOI: 10.7498/aps.64.078102

* Projec supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10647144, 11004170).

[†] Corresponding author. E-mail: jrhan@yzu.edu.cn