

石墨烯-CdS 的制备及在光电化学检测 Cu^{2+} 中的应用

党治国^a, 祁巧艳^b, 徐瑞曙^b, 董红玉^a, 徐芳^{a*}, 孙剑辉^b

(河南师范大学 a. 化学化工学院; b. 环境学院, 河南 新乡 453007)

摘要:通过一步溶剂热法制备了石墨烯-CdS 复合材料(GR-CdS), 并通过 XRD、TEM、HRTEM 等测试手段对其进行表征. 结果表明 CdS 纳米颗粒的生成和氧化石墨烯的还原同时发生, CdS 纳米颗粒分布在石墨烯的表面. 实验中还探讨了氧化石墨烯的用量对复合材料光电性能的影响. 实验结果证明氧化石墨烯的用量为 10 mg 时, 复合材料具有较好的光电活性(GR10-CdS). 因此 GR10-CdS 修饰到导电玻璃表面作为光电化学传感器检测 Cu^{2+} , 线性检测范围为 10~80 $\mu\text{mol/L}$, 信噪比为 3 时传感器的检测限是 9.5 nmol/L, 而且该光电化学传感器表现出很好的选择性.

关键词:石墨烯-CdS; 复合材料; 光电化学传感; Cu^{2+}

中图分类号: O614.24; O613.51

文献标志码: A

近年来, 随着工农业的飞速发展, 工业废水及生活污水的排放问题日益严重, 天然水域的污染也日益加剧, 大量含有重金属的废水、废物不断排入水域当中, 给人类及其他生物带来了严重危害. Cu^{2+} 是一种重要的微量营养元素, 在许多生理过程中起到重要的作用. 然而, 过量摄入 Cu^{2+} 会造成胃肠系统紊乱、神经性病变, 甚至会伤害生物的肝肾等脏器^[1-4]. 因此, 检测环境中的 Cu^{2+} 已经成为迫在眉睫的任务. 光电化学传感分析是一种新型的检测生物、化学分子的技术. 在光电化学分析过程中, 物理光可以诱发电极表面光电活性物质, 电信号(电流或电压)对目标物产生响应. 光电化学传感技术利用的是电子设备输出信号, 因此与传统的生物化学分子的测试手段(电化学分析, 荧光分析, 磷光分析以及色谱分析)相比具有操作简单、速度快、成本低等优点. 且随着技术不断地提高, 在不久的将来有可能实现在线检测^[5].

CdS 是一种重要的 II-VI 族直接带隙无机半导体材料, 在室温下其带隙为 2.42 eV, 具有独特的光电特性, 在发光二极管、太阳能电池及其他光电元器件上有着广泛应用^[6-9]. 纳米尺寸的 CdS 表现出奇特的物理、化学、光学等性质, 在光吸收、光电转换、光催化等领域具有广泛的应用前景. 但是, 由于 CdS 纳米颗粒尺寸小、易团聚、高表面能等因素限制了其应用. CdS 与半导体、聚合物、碳材料等形成复合材料可以减小其表面能、抑制颗粒团聚, 提高 CdS 纳米颗粒的稳定性^[10-13]. 石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化的形式形成的二维材料, 石墨烯具有超强的导电、导热性、超高强度和良好的化学稳定性, 与纳米颗粒复合以后可以提高材料的性能. 石墨烯-半导体复合材料广泛用于电催化、超级电容器、锂电池、光电传感器等领域^[14-17]. Cao aoneng 课题组设计合成了石墨烯-CdS 复合物, 该材料表现出良好的光电性质, 时间分辨荧光光谱实验证明电子可以快速地迁移到石墨烯片^[18].

本实验中利用一步溶剂热法制备了石墨烯-CdS 复合材料, 氧化石墨烯的还原和 CdS 的复合一步完成, 简化了实验过程. 实验中通过调整氧化石墨烯的用量可以提高复合材料的光电活性. 该复合材料作为光电化学传感器检测 Cu^{2+} , 表现出较好的选择性、较低检测限和较高的灵敏度.

收稿日期:2015-04-15; 修回日期:2015-08-08.

基金项目:国家自然科学基金(61176004, U1304505)

第 1 作者简介:党治国(1977-)男, 河南嵩县人, 河南师范大学在职研究生, 研究方向为光催化.

通信作者:徐芳(1980-), 女, 河南师范大学副教授, 主要从事半导体纳米材料的合成及光电性能研究, E-mail: fangx-d@126.com.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂

实验中所用试剂有硫酸镉(北京化工厂,分析纯)、硫代硫酸钠(广州高腾化工科技有限公司,分析纯)聚乙烯吡咯烷酮(PVP,北京化工厂)、巯基乙酸(上海阿拉丁试剂公司,分析纯)。

1.1.2 仪器

布鲁克射线衍射仪(XRD, Cu K α_1 (1.505 6 Å)射线激发源,工作电流 50 mA,工作高压 40 kV,扫速 8 °C min⁻¹),透射电镜(TEM, JEOL JEM-100SX),傅里叶红外测试(FTIR, Bio-Rad FTS-40),紫外可见漫反射吸收光谱(UV-Vis, Perkin-Elmer Lambda 35),X-射线光电子能谱(XPS),CHI660 电化学工作站(上海辰华)。

1.2 实验过程

1.2.1 石墨烯-CdS 复合材料的制备

采用天然的石墨粉作为原料,利用改进的 Hummer's 法制备氧化石墨烯^[19-20]。具体方法为在冰水浴条件下,往 250 mL 烧杯中加入 2 g 石墨粉、1 g NaNO₃、46 mL H₂SO₄ 并充分搅拌,再加入 6 g KMnO₄ 反应 40 min,加入 90 mL 水,搅拌 15 min 后,加入 80 mL H₂O₂(3%),离心分离,热水洗涤残渣至 pH 为 7,得到的悬浮液烘干即得到氧化石墨烯。

石墨烯-CdS 复合材料的制备方法为:取一定量的氧化石墨烯分散在 70 mL 蒸馏水中超声震荡 1 h,然后将 0.266 g(1 mmol)乙酸镉和 0.228 g(3 mmol)硫脲加入到氧化石墨烯分散液中,搅拌 10 min 后,加入 300 μ L 聚丙烯酸和 300 μ L 氨水,继续搅拌 10 min 得澄清溶液。将上述溶液转移至 100 mL 的反应釜中 180 °C 反应 6 h。冷至室温后,收集反应釜下层的黑色固体,分别用水和乙醇离心清洗 3 次,50 °C 真空干燥 24 h。实验中氧化石墨烯的量分别为 30 mg、20 mg、10 mg 和 5 mg,所对应样品分别标记为 G30-CdS, G20-CdS, G10-CdS 和 G5-CdS。

1.2.2 制备石墨烯-CdS 复合材料光电极

将导电玻璃(ITO)分别在丙酮和乙醇中超声清洗 3 次。然后将 50 mg GR-CdS 复合材料样品分散在 5 mL 乙醇中,在石英研钵中研磨 1 h 成黑色黏稠状悬浊液。最后,把悬浊液滴在 ITO 上,用刀片刮涂,等晾干后用美工刀裁切,固定面积为 0.25 cm²。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯-CdS 复合材料的结构和形貌

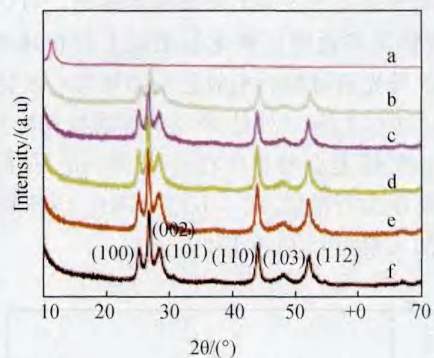
图 1(a)是氧化石墨烯的 XRD 图,图 1(b-e)是氧化石墨烯的含量分别为:(b)30 mg,(c)20 mg,(d)10 mg,(e)5 mg 的 XRD 图,图 1(f)是 CdS 纳米颗粒的 XRD 图。图 1(a)中 $2\theta=11.3^\circ$ 处的衍射峰归属于氧化石墨烯(001)面的衍射峰。由图 1(f)可知,衍射峰 $2\theta=25.02^\circ$ 、 26.67° 、 28.44° 、 43.92° 、 48.18° 、 52.05° 分别归属于(100)、(002)、(101)、(110)、(103)和(112)晶面,与六方晶型 CdS(JCPDS:01-0783)的晶型一致。从图 1(b-e)中可以看出复合材料的峰位置和图 1(f)的峰位置一致,说明复合材料中 CdS 保持了六方晶型。图 1(b-e)中氧化石墨烯的峰消失,说明氧化石墨烯被还原为石墨烯。但是在图 1(b-e)中没有出现石墨烯的特征峰,原因是墨烯的含量太少,衍射峰太弱以至于观察不到。

图 2 是氧化石墨烯,石墨烯-CdS 复合材料和 CdS 纳米颗粒的 TEM 图。从图 2(a)可以看出氧化石墨烯具有片状结构。图 2(b-e)是氧化石墨烯的量分别为:(b)30 mg,(c)20 mg,(d)10 mg,(e)5 mg 的 TEM 图。从图可以看出石墨烯的添加量影响 CdS 在石墨烯片层上的分布。氧化石墨烯的含量为 30 mg 时,CdS 纳米颗粒在石墨烯表面的边缘区分布较多(图 3-2(b)),说明 GO 的边缘上的羧基和羟基有利于 CdS 纳米颗粒的吸附。氧化石墨烯的含量比例降低为 20 mg 时,石墨烯片层上的 CdS 纳米颗粒增多(图 3-2(c))。当氧化石墨烯的含量为 10 mg 时,大量 CdS 颗粒覆盖在石墨烯层片上,且分布较为均匀(图 3-2(d))。进一步减少氧化石墨烯的量至 5 mg 时,CdS 纳米颗粒出现团聚现象。图 2(f)是 CdS 纳米颗粒,没有石墨烯作为支撑介质,纳米

颗粒团聚现象严重。

2.2 光电极的光电化学性质

石墨烯-CdS 复合材料修饰在 ITO 上作为光电极, PBS 作电解质, 测试其光电化学性能. 图 3(a) 为氧化石墨烯的掺杂量为 30 mg、20 mg、10 mg、5 mg 的光电流密度. 从图中可以看出 CdS 纳米颗粒的光电流为 $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 与石墨烯形成复合材料以后光电流密度增加, 氧化石墨烯的量为 10 mg 时光电流密度达到最大 $5.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 再继续增加氧化石墨烯的含量时, 光电流密度开始下降, 氧化石墨烯的量增加到 30 mg 时, 光电流降低到 $3.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 单纯 CdS 纳米颗粒具有较小的光电流密度, 当与石墨烯形成复合材料以后光电流密度有明显增加. 氧化石墨烯的量从 5 mg 增加到 10 mg 时, 光电流密度从 2.5 增加到 $5.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 其原因在于 CdS 与石墨烯复合以后可以提高对可见光的吸收, 另外石墨烯是电子良好受体, 产生的光电子迅速通过石墨烯传入电路中, 减少光生电子-空穴对的复合, 因此复合材料的光电流密度增加. 当石墨烯的用量继续增加到 20 mg 光电流密度开始下降, 原因在于大量的石墨烯出现的“屏蔽效应”减少光生载流子的生成, 因此导致光电流密度降低^[21]. 因此, 石墨烯的含量对于复合材料的性能有显著的影响, 基于上述讨论, 我们选择 10 mg 氧化石墨烯用量的样品 (GR10-CdS) 用于进一步研究.



(a) 氧化石墨烯; (b-e) 不同氧化石墨烯含量 (30 mg, 20 mg, 10 mg, 5 mg) 的石墨烯-CdS 复合材料; (f) CdS 纳米颗粒
图1 样品的XRD图谱

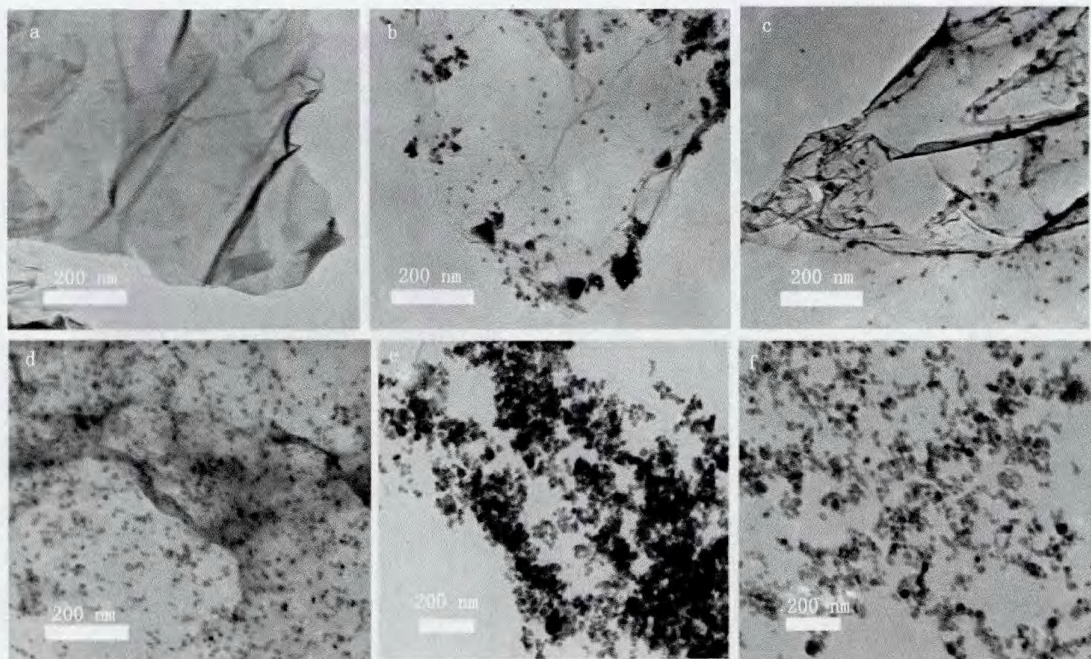


图2 样品的TEM图 (a) 氧化石墨烯; (b-e) 不同氧化石墨烯含量的石墨烯-CdS 复合材料 (30 mg, 20 mg, 10 mg, 5 mg); (f) CdS 纳米颗粒

图 3(b) 为 GR10-CdS/ITO 作为光阳极, PBS 作为电解质, 测试其在反复开灯和关灯条件下的光电流密度, 每次开灯和关灯的时间约为 30 s, 总的测试时间为 500 s. 图中可以看出开灯时电流立即升高, 关灯时电流立即下降, 证明了材料的半导体特性. 而且反应 500 s 后, 光电流没有明显下降, 说明 GR10-CdS 作为光阳极材料具有良好的稳定性.

图 4(a) 是氧化石墨烯和 GR10-CdS 复合材料的红外光谱 (FTIR) 图谱. 对于氧化石墨烯, $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1407 \text{ cm}^{-1}$ 的峰归属于羟基的伸缩振动和弯曲振动, 在 $\sim 1717 \text{ cm}^{-1}$ 的峰归属于羧基振动, 1623 cm^{-1}

的峰归属于氧化石墨烯的环氧基团振动, $\sim 1221\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1038\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于 C-O 的伸缩振动引起的, 这些特征峰说明了氧化石墨烯上存在环氧基、羟基和羧基等典型的含氧官能团. 而从复合材料 GR10-CdS 的红外光谱可以看出氧化石墨烯的一些特征峰消失或强度减弱了(如 $\sim 1623\text{ cm}^{-1}$ 处的环氧峰、 $\sim 1221\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1038\text{ cm}^{-1}$ 处的 C-O 的伸缩振动峰), 说明在形成复合物的过程中, 氧化石墨烯同时被还原为石墨烯. GR10-CdS 复合材料中在 $\sim 1652\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于石墨烯骨架上 C=C 的振动峰, 进一步证明氧化石墨烯被还原为石墨烯. 图 4(b) 是 GR10-CdS 复合材料的光电子能谱(EDS)图谱, 从图中可以看出此复合材料含有的元素为 C, O, Cd 和 S.

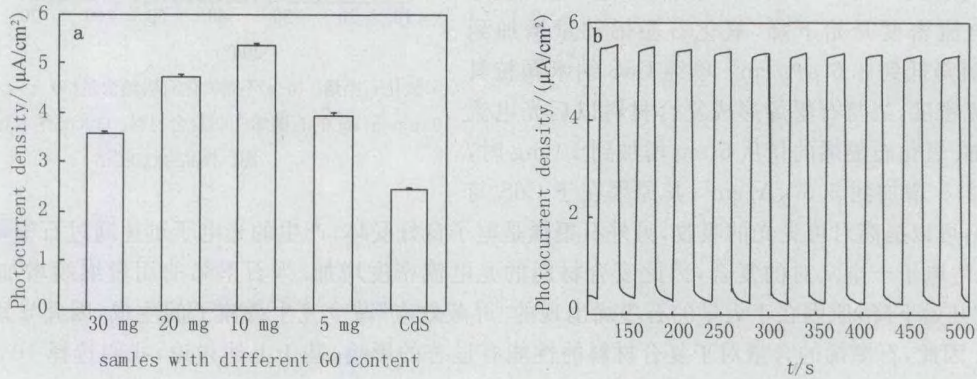


图3 (a) 氧化石墨烯添加量对石墨烯-复合材料/ITO光电极的光电流密度; (b) GR10-CdS/ITO电极的稳定性

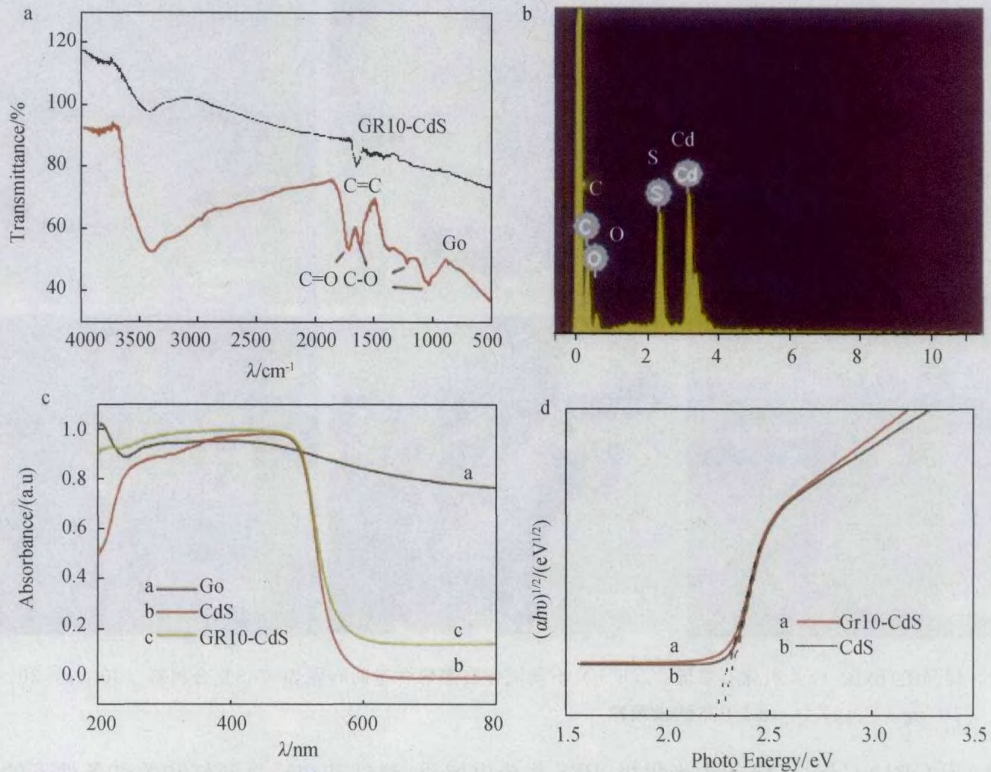


图4 (a) 氧化石墨烯和GR10-CdS的FTIR图谱; (b) GR10-CdS的EDS图谱;
(c) GO, CdS和GR10-CdS的紫外可见漫反射图 (d) CdS和GR10-CdS的带隙图

在图示 4(c) 是氧化石墨烯, CdS 纳米颗粒和 GR10-CdS 复合材料的紫外-可见漫反射吸收光谱. 氧化石墨烯是零带隙半导体, 对可见光具有很强的吸收, 因此显示黑色, CdS 在可见光区具有较弱的吸收. 石墨烯与 CdS 复合以后在可见光区的吸收与 CdS 相比有显著提高. 为了证实这一结论, 我们计算出了 GR10-CdS

和 CdS 的带隙宽度和光能之间的关系,示于图 4(d). GR10-CdS 和 CdS 的能带分别为 2.20 eV 和 2.25 eV,说明由于石墨烯与 CdS 的相互作用使 GR1.0-CdS 复合材料的带隙与 CdS 纳米颗粒相比变窄,拓宽复合材料对可见光的吸收范围.

3 GR10-CdS/ITO 光电化学传感器检测 Cu^{2+}

图 5(a)显示 GR10-CdS/ITO 在 PBS 电解质中,随着 Cu^{2+} 添加浓度的不断增加光电流密度逐渐减小.如图 5(a)插图所示,光电流密度($I_0 - I$)和 Cu^{2+} 浓度在 10 $\mu\text{mol/L}$ 到 80 $\mu\text{mol/L}$ 之间呈现很好的线性关系. I_0 和 I 分别是不存在和存在 Cu^{2+} 时光电流密度,线性方程为 $I_0 - I(\mu\text{A}/\text{cm}^2) = 0.15 + 0.061C_{\text{Cu}^{2+}}(\mu\text{mol/L})$. 相关性为 0.999 2,在信噪比为 3 时,检测限为 9.5 nmol/L,这个结果比单个的 CdS 的检测限要小^[22].

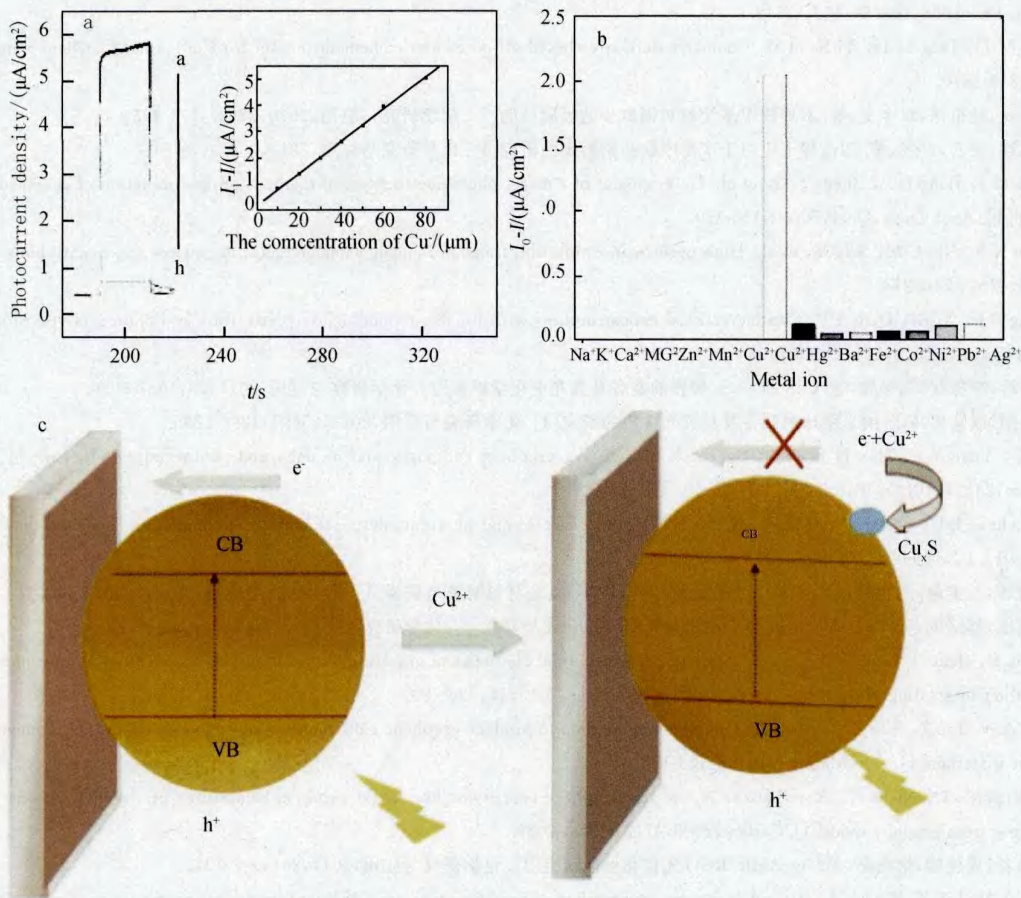


图 5 (a) GR10-CdS/ITO 光电极在 Cu^{2+} 度不同时的光电流密度, 插图为 $I_0 - I$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 与 Cu^{2+} 浓度的线性关系; (b) GR10-CdS/ITO 光电化学传感器对 Cu^{2+} 的选择性测试; (c) GR10-CdS/ITO 光电化学传感器检测 Cu^{2+} 的机理

GR10-CdS/ITO 光电化学传感器的选择性实验结果示于图 5(b). 将 30 $\mu\text{mol/L}$ 的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 和 Ag^+ 加入到 PBS 中,检测加入金属离子前后光电流密度的变化,结果显示光电流密度变化很微弱,可以忽略不计.结果说明这些金属离子对于 Cu^{2+} 的检测没有干扰,说明 GR10-CdS/ITO 光电化学传感器具有很好的选择性.

光电化学检测 Cu^{2+} 的机理如图 5(c)所示,在可见光辐照下 CdS 价带电子被激发跃迁到导带,光生电子从导带传递到石墨烯和导电玻璃进入电路产生光电流.加入 Cu^{2+} 以后, Cu^{2+} 捕获光生电子被还原为 Cu^+ , Cu^+ 与 CdS 中的 S 形成 Cu-S 键.而且 Cu_xS ($x=1$ 或 2) 比 CdS 的溶解度低,因此 Cd^{2+} 在溶液中被 Cu^{2+} 或 Cu^+ 替换形成 Cu_xS ($x=1$ 或 2). 其结果导致光生电子在传输到 ITO 电极的过程被阻断,因此光电流密度降

低,而且随着 Cu^{2+} 浓度的增加,光电流密度会不断降低.

4 结 论

通过水热法制备了石墨烯-CdS 复合材料,CdS 纳米颗粒均匀分布在石墨烯片层上.实验结果证明氧化石墨烯的用量为 10 mg 时,复合材料具有最好的光电活性,因此 GR10-CdS 复合材料制成光电化学传感器用于检测 Cu^{2+} .检测 Cu^{2+} 的线性范围为 $10\sim 80\ \mu\text{mol/L}$,检测限是 $9.5\ \text{nmol/L}$,而且该光电化学传感器表现出很好的选择性.

参 考 文 献

- [1] Que E L, Domaille D W, Chang C J, et al. Metals in neurobiology: probing their chemistry and biology with molecular imaging[J]. *Chem Rev*, 2008, 108(5): 1517-1549.
- [2] Kim M H, Jang H H, Yi S, et al. Coumarin-derivative-based off-on catalytic chemodosimeter for Cu^{2+} ions[J]. *Chem Commun*, 2009, 32: 4838-4840.
- [3] 谭义秋,黄祖强,农客良,等.木薯羧甲基淀粉对铜离子的吸附性能[J].*化学研究与应用*, 2010, 22(2): 171-175.
- [4] 徐红波,吴云,王舰,等.凹凸棒土应用于水样中铜和铅测定的研究[J].*化学研究与应用*, 2013, 25(1): 78-81.
- [5] Zhao H J, Jiang D L, Zhang S Q, et al. Development of a direct photoelectrochemical method for determination of chemical oxygen demand[J]. *Anal Chem*, 2004, 76(1): 155-160.
- [6] Duan X F, Niu C M, Sahi V, et al. High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons[J]. *Nature*, 2003, 425: 274-278.
- [7] Xiong S L, Xi B J, Qian Y T, CdS hierarchical nanostructures with tunable morphologies: preparation and photocatalytic properties[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 14029-14035.
- [8] 雷 玲,李陈欢,郑保战,等. CdS 和 CdSe 薄膜的制备及其光电化学性质[J].*化学研究与应用*, 2011, 23: 1087-1090.
- [9] 李林刚,谈宜川. CdS 纳米微球的制备及其荧光性质的研究[J].*化学研究与应用*, 2013, 25(9): 1290-1295.
- [10] Xu F, Yuan Y F, Han H J, et al. Synthesis of ZnO/Ag/graphene composite and its enhanced photocatalytic efficiency[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(14): 3615-3622.
- [11] Bulusheva L G, Okotrub A V, Fedoseeva Y V, et al. Electro- and photoluminescence of CdS nanoparticles deposited on carbon nanotubes[J]. *J Nanoelectron Optoelectr*, 2013, 8(1): 36-41.
- [12] 李育珍,王美璐,高利珍,等. 纳米 CdS/聚乙烯吡啶(PVK)复合材料制备与表征[J].*化学研究与应用*, 2014, 26: 577-580.
- [13] 李林刚,傅绪成,陈 星. CdS/有机复合纳米材料的可控合成与表征[J].*化学研究与应用*, 2011, 23(1): 51-56.
- [14] Wang P, Jiang T F, Zhu C Z, et al. One-step, solvothermal synthesis of graphene-CdS and graphene-ZnS quantum dot nanocomposites and their interesting photovoltaic properties[J]. *Nano Res*, 2010, 11: 794-799.
- [15] Cao A N, Liu Z, Chu S S, et al. A facile one-step method to produce graphene-CdS quantum dot nanocomposites as promising optoelectronic materials[J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 103-106.
- [16] Nethravathi C, Nisha T, Ravishankar N, et al. Graphene-nanocrystalline metal sulphide composites produced by a one-pot reaction starting from graphite oxide[J]. *Carbon*, 2009, 47(8): 2054-2059.
- [17] 王储备;周建伟,褚亮亮,等. Ag-AgBr/RGO 光催化性能研究[J].*化学研究与应用*, 2014, 26(1): 23-27.
- [18] Cao A N, Liu Z, Wu M H, et al. A facile one-step method to produce graphene-CdS quantum dot nanocomposites as promising optoelectronic materials[J]. *Adv Mater*, 2009, 22(14): 103-106.
- [19] Nethravathi C, Rajamathi M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide[J]. *Carbon*, 2008, 46(3): 1994-1998.
- [20] Nakajima T, Mabuchi A, Hagiwara R. A new structure model of graphite oxide[J]. *Carbon*, 1988, 26: 357-359.
- [21] Baker D R, Kamat P V. Disassembly, reassembly, and photoelectrochemistry of etched TiO_2 nanotubes[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 17967-17972.
- [22] Wang G L, Xu J J, Chen H Y. Selective detection of trace amount of Cu^{2+} using semiconductor nanoparticles in photoelectrochemical analysis[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(7): 1112-1114.

Synthesis of Graphene-CdS Nanocomposites and the Application in Selective Determination of Cu^{2+}

DANG Zhiguo¹, QI Qiaoyan², XU Ruishu², DONG Hongyu¹, XU Fang^{1*}, SUN Jianhui²

(a. School of Chemistry and Chemical Engineering;

b. School of Environmental Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Graphene-CdS nanocomposites were successfully prepared via one-step solvothermal method. TEM results proved that CdS were homogeneously dispersed on graphene sheets, which favored the charge transport and separation. The controlled experiments proved that graphene-CdS nanocomposite/ITO electrode with 10 mg graphene oxide dosage exhibited the highest photocurrent. Therefore, a photoelectrochemical sensor was developed to detect Cu^{2+} using graphene-CdS/ITO electrode. The sensor exhibited good selectivity and linear relationship from 10 $\mu\text{mol/L}$ to 80 $\mu\text{mol/L}$ with detection limit of 9.5 nmol/L at a signal-to-noise (S/N) ratio of 3.

Keywords: Graphene-CdS; composite; photoelectrochemical sensor; Cu^{2+}

(上接第 11 页)

- [3] Li W H, Zhang Z K, Yang S F. Online algorithms for scheduling unit length jobs on parallel-batch machines with lookahead[J]. Information Processing Letters, 2012, 112(7): 292-297.
- [4] Fu R Y, Tian J, Yuan J J, et al. Online scheduling on an unbounded parallel-batch machine and a standard machine to minimize makespan[J]. Information Processing Letters, 2014, 114(4): 179-184.
- [5] Zhang G, Cai X, Wong C K. Optimal online algorithms for scheduling on parallel-batch processing machines[J]. IIE Transactions, 2003, 35(2): 175-181.
- [6] Tian J, Fu R Y, Yuan J J. On-line scheduling with delivery time on a single batch machine[J]. Theoretical Computer Science, 2007, 374(1/2/3): 49-57.
- [7] Tian J, Cheng T C E, Yuan J J. An improved on-line algorithm for single parallel-batch machine scheduling with delivery times[J]. Discrete Applied Mathematics, 2011, 160(7/8): 1191-1210.
- [8] Yuan J J, Li S S, Tian J, et al. A best possible on-line algorithm for the single machine parallel-batch scheduling with restricted delivery times[J]. Journal of Combinatorial Optimization, 2009, 17(2): 206-213.
- [9] Fang Y, Lu X W, Liu P H. Online batch scheduling on parallel machines with delivery batches[J]. Theoretical Computer Science, 2011, 412(39): 5333-5339.

Online Scheduling on Bounded Parallel-batch Machines

LIU Qijia¹, FENG Qi²

(1. College of Information and Management Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450003, China;

2. College of Science, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: In this paper, we consider the online scheduling problem on mbounded parallel-batch machine with job delivery. All jobs arrive over time. The jobs are first processed in batches on one of bounded parallel-batch machines and then the completed jobs are delivered in batches by a vehicle to some customer. When the capacity of the vehicle is infinite, we present a best possible online algorithm with the competitive ratio of $(\sqrt{5}+1)/2$. When the capacity of the vehicle is finite, we give an online algorithm with the competitive ratio of $(\sqrt{5}+3)/2$.

Keywords: Scheduling; online algorithm; job delivery; competitive ratio