

文章编号:1673-9981(2010)04-0245-04

CdS/TiO₂ 纳米管阵列的电化学构筑及其在光电化学池中的应用*

甘嘉永, 徐明, 赵栩枫, 谢世磊, 卢锡洪, 瞿俊雄, 童叶翔

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要:利用阳极氧化法制备了整齐均一, 有序的 TiO₂ 纳米管阵列, 用化学池沉积法制得 CdS/TiO₂ 复合材料, 利用 SEM 和 UV-vis 等方法对所制备的纳米复合材料进行了表征. 结果表明, 复合 TiO₂ 纳米管的吸收光波长从 390 nm 最大拓宽到 750 nm, 对可见光的吸收能力有所加强; 光电测试结果表明, 随着 CdS 载量的增加, 光电流也逐渐增强, 但 CdS 过量会成为光生电子和光生空穴的复合中心, 降低了复合材料的光电响应.

关键词:阳极氧化; TiO₂ 纳米管阵列; CdS; 光电化学性质

中图分类号: TK512

文献标识码: A

目前, 对 TiO₂ 纳米粉体和纳米膜的研究较为普遍, 而对纳米管的研究报道相对较少, 由于 TiO₂ 纳米管具有更大的比表面积、管径可调, 物理结构规整, 化学性质稳定等特性, 特别是在它的中空管状结构中装入更小的无机、有机、金属或磁性纳米粒子组装成复合纳米材料, 可大大改善 TiO₂ 的光电、电磁及催化性能, 在太阳能的储存与利用、光电转换、化学生物传感、光致变色及光催化降解大气和水中的污染物等方面有广阔的应用前景, 从而引起各国研究者的广泛关注^[1-3].

但目前实际将 TiO₂ 应用于光催化剂或储能材料还面临两个障碍: 一是 TiO₂ 的禁带宽度较宽(锐钛矿 3.2 eV, 金红石 3.4 eV), 对太阳光的利用率较低, 仅能吸收占总太阳光能 5% 的紫外区光能. 二是 TiO₂ 的导电率低, 不能有效传递光生载流子, 使得光生电子和空穴容易复合. 为了解决以上问题, 需对 TiO₂ 纳米管进行改性, 拓宽其在可见光区的吸收范围, 延长光生载流子的寿命, 从而提高其光电性能.

由于 CdS 的电子能带只有 2.42 eV, 能吸收可见光, 而且导带和价带位置适中. 因此本文选择 CdS

复合 TiO₂ 纳米管作为光催化剂, 以提高 TiO₂ 对可见光的利用率, 并研究了 CdS/TiO₂ 复合材料的光电性能.

1 实验部分

实验所用到的试剂均为分析纯, 且未作任何处理. 沉积物用 JSM-6330F 型场发射扫描电子显微镜和 D/MAX 2200 型 X-射线衍射仪进行结构表征; 用 UV-3150 型紫外-可见分光光度计、CHI750a 电化学工作站及 PLS-LAX500 氙灯光源进行光电性能研究.

1.1 TiO₂ 纳米管阵列的制备

首先对 $w(\text{Ti}) = 99.6\%$ 的高纯钛片进行预处理, 先用金相砂纸打磨钛片的污点, 使其表面光洁, 然后依次用 $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HNO}_3) = 1 : 3$ 溶液, 无水乙醇和二次蒸馏水对钛片进行超声清洗. 以经过清洗和干燥的钛片作阳极, 以厚石墨片作阴极, 电解质为 $V(\text{甘油}) : V(\text{水}) = 9 : 1$ 的溶液中含 w

收稿日期: 2010-10-13

* 基金项目: 国家自然科学基金(20873184, 90923008); 广东省自然科学基金(2008B010600040, 9251027501000002)

作者简介: 甘嘉永(1987—), 男, 广东广州人, 博士研究生.

$(\text{NH}_4\text{F})=0.75\%$. 整个实验过程在室温下进行. 经过 6 h, 30 V 阳极氧化后, 所得样品用去离子水清洗干净, 再用超声清洗, 晾干后再 600 °C 热处理.

1.2 CdS/TiO₂ 纳米管的制备

首先将经过煅烧的 TiO₂ 纳米管阵列置于沉积溶液中, 沉积溶液组成为: 0.002 mol/L Cd(NO₃)₂, 0.2 mol/L NH₃ · H₂O, 0.03 mol/L (NH₂)₂CS 和 0.02 mol/L NH₄Cl. 采用恒温磁力搅拌器, 将反应水浴温度控制在 70 °C 左右. 经过不同时间沉积后, 样品用去离子水清洗, 常温自然干燥 30 min. 最后将 CdS/TiO₂ 纳米管在氮气保护下, 在 450 °C 煅烧 2 h, 使 CdS 结晶, 然后停止加热, 自然冷却.

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌分析

按上述方法制备的 TiO₂ 纳米管如图 1 所示. 未沉积 CdS 的 TiO₂ 纳米管的管径约为 100~110 nm, 管间距约为 30 nm(图 1(a)和图 1(b)); 利用化学池沉积法沉积 CdS 10 min 后, 在 TiO₂ 纳米管的膜层上可见 CdS 颗粒, 颗粒的大小约为 200 nm, 比较密集, 在纳米管的管壁以及管的顶端都有分布, 但尚未完全覆盖 TiO₂ 纳米管膜层, 纳米管的结构依然可见(图 1(c)和图 1(d)).

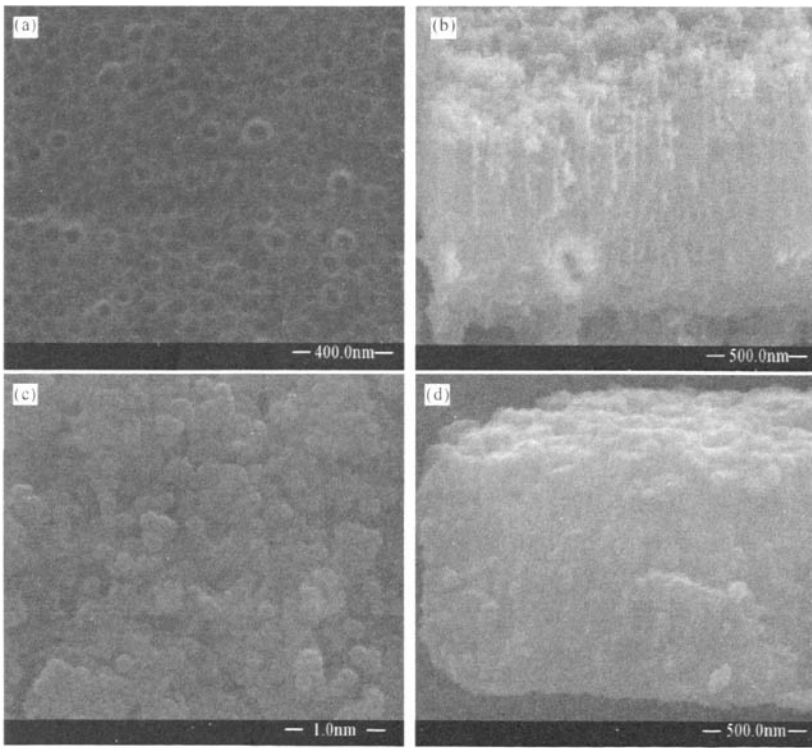


图 1 TiO₂ 纳米管的 SEM 图
(a)和(b)未沉积 CdS; (c)和(d)沉积 CdS 10 min

2.2 样品的物相分析

XRD 结果如图 2 所示. 在图 2 的曲线 a 上并没有观察到任何衍射峰, 说明阳极氧化后的 TiO₂ 纳米管阵列属于非晶态, 由曲线 b 可见, TiO₂ 管阵列经 600 °C 热处理后, 出现了 Ti 基底的几个特征峰、

锐钛矿的衍射峰和金红石相的衍射峰. 这说明热处理能加强 TiO₂ 纳米管阵列的结晶度, 使其向锐钛矿-金红石相转变. 采用化学池沉积法制备的复合材料上的 CdS 膜层经 450 °C 煅烧过后, 在曲线 c 可见 CdS 的特征峰(100), (101), (110), (103), (201), 与

粉末衍射 PDF 卡(JCPDS No. 41-1049)数据对比可知, CdS 结晶后是六方晶胞, 即六方纤锌矿结构^[4].

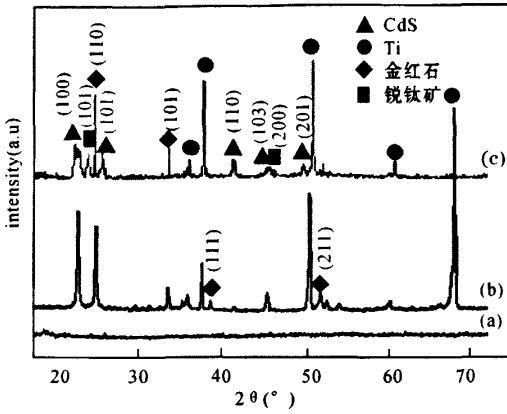


图 2 TiO₂ 及 CdS/TiO₂ 复合材料的 XRD 图
(a) TiO₂ 纳米管; (b) 经 600 °C 热处理的 TiO₂ 纳米管;
(c) 沉积 CdS 10 min 的 CdS/TiO₂ 复合材料

2.3 样品的紫外-可见光谱分析

从图 3 不同 CdS 沉积时间的复合材料样品的紫外可见吸收光谱, 明显可见, TiO₂ 纳米管的吸收边波长约为 390 nm, 而 CdS/TiO₂ 纳米管的吸收边产生了明显的“红移”, 对应的吸收边波长拓展到 550 nm 左右. 与未修饰的 TiO₂ 纳米管阵列相比, 复合材料在可见光区的吸收明显增强, 其吸收边界也向长波段红移, 这是因为 CdS 的禁带宽度为 2.42 eV, 复合材料能够更好地吸收太阳光中的可见光.

2.4 样品的光电流密度

图 4 为 CdS/TiO₂ 复合材料的光电响应测试结果, 测试所用的电解质为 0.1 M 的 Na₂S 溶液. 由图 4 可见, 修饰了 CdS 的 TiO₂ 纳米管阵列的光电流值明显大于未修饰的 TiO₂ 纳米管阵列的光电流值. 光电流值先随 CdS 含量的提高而上升, 达到最大值后, 光电流值会随 CdS 含量的提高而降低^[5]. 光电流的最大值为 1.06 mA/cm², 出现在沉积 30 min CdS 的 CdS/TiO₂ 复合材料上, 此时 CdS 的原子分数为 14.45%, 是无 CdS TiO₂ 纳米管阵列所得到光电流的 10 倍.

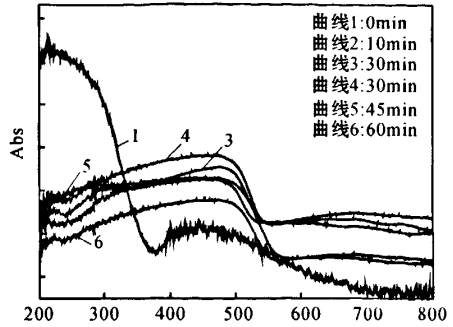


图 3 不同时间沉积 CdS 的 TiO₂ 纳米管阵列的紫外吸收谱

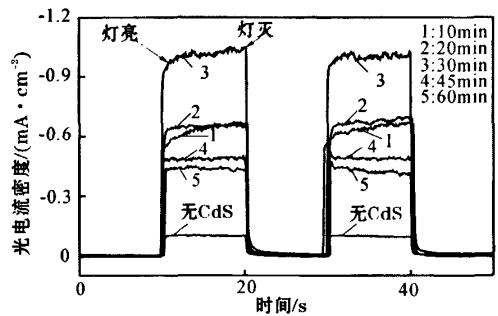


图 4 不同沉积 CdS 时间的 TiO₂ 纳米管的光电流密度(*i-t* 曲线)

在紫外和可见光的照射下, TiO₂ 吸收能量较强的光子, 发生电子跃迁, 产生光生电子和光生空穴. 在没有纳米 CdS 颗粒存在的情况下, 大部分的光生电子和光生空穴没有得到任何利用之前就迅速复合, 光电转换效率和光的利用率都很低, 此时光的利用率一般不到 5%. CdS 和 TiO₂ 的能带是互相匹配的, 当纳米 CdS 颗粒附在 TiO₂ 纳米管阵列的表面时, 由于 CdS 的导带电位约比 TiO₂ 的高 0.5 eV, 被光激发到 CdS 导带上的光生电荷很容易注入到 TiO₂ 导带上, 同时管土产生的空穴能顺利向 CdS 颗粒传递, 加速电荷的分离, 抑制光生电子和光生空穴的复合, 从而产生有效的电荷分离^[6]. 但随着沉积到 TiO₂ 纳米阵列上 CdS 的增多, 光生电子和光生空穴的复合几率也随之增大^[7-8]. 由于部分电子在纳米 CdS 颗粒上聚集, 而聚集的电子会产生电场, 捕获光生空穴, 这样过量的 CdS 反而会会成为光生电子和光生空穴的复合中心, 从而导致负载 CdS 量较高的样品中光活性的降低.

3 结论

利用阳极氧化-化学沉积法制备的 CdS/TiO₂ 复合纳米管材料, 分析结果表明, 复合 CdS 后能够提高 TiO₂ 对可见光的响应能力, 光电流从 0.10 mA/cm² 最大能增强到 1.06 mA/cm², 即生成更多的活性光载体, 而且复合 CdS 后不会改变 TiO₂ 原来的晶型结构。

参考文献:

- [1] MOR G, VARGHESE O, PAULOS M, et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays fabrication, material properties, and solar energy applications[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90(14): 2011-2075.
- [2] ZHAO J, WANG X, CHEN R, et al. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation[J]. *Solid State Communications*, 2005, 134(10): 705-710.
- [3] CAI Q, YANG L, YU Y, et al. Investigations on the self-organized growth of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidation[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1802-1806.
- [4] SASIKALA G, THILAKAN P, SUBRAMANNIAN C. Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for Photovoltaic applications[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, 62(3): 275-293.
- [5] KUANG S Y, YANG L X, CAI Q Y. Fabrication, characterization and photoelectrochemical properties of Fe₂O₃ modified TiO₂ nanotube arrays[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(16): 7385-7388.
- [6] KIM J C, KWEON C J, LEE Y B, et al. Enhanced photocatalytic activity in composites of TiO₂ nanotubes and CdS nanoparticles[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 48(3): 5024-5026.
- [7] VAMATHEVAN V, AMALA R, BEYDOUN D, et al. Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2002, 148(2): 233-245.
- [8] HOU X G, HUANG M D, WU X L, et al. Preparation and studies of photocatalytic silver-loaded TiO₂ films by hybrid sol-gel method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 146(1): 42-48.

Study on electrochemical synthesis, and photoelectrochemical properties of modified titania nanotube arrays

GAN Jia-yong, XU Ming, ZHAO Xu-feng, XIE Shi-lei, LU Xi-hong, QU Jun-xiong, TONG Ye-xiang
(Sun-Yat Sen University, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The smooth titania nanotube is made by anodization, then we synthesis the CdS/TiO₂ by Chemical Bath Deposition(CBD). Their morphologies, microstructures, and some physical properties were characterized by SEM, XRD, UV-Vis, etc. The UV spectrum test results indicate that the composite's wavelength of absorption edge has broadened from 390 nm to 750 nm. They can better absorb visible light from the sun. Photoelectrochemical test results showed that with the increasing amount of doped CdS, the photocurrent density of the composites gradually enhance. Finally, Excessive nanoparticles will become electrons and photo-hole recombination centers, thereby reducing the photocurrent response.

Key words: anodization; TiO₂ nanotube arrays; CdS; photoelectrochemical properties