

太阳光响应的 CdS/TiO₂-NTAs 复合材料的构筑及其光电性能

张 丽, 宁弘宇, 钟 慧, 尹书杭, 陈 洁, 何子阳
(湖南理工学院 化学化工学院, 湖南 岳阳 414006)

摘 要: 采用阳极氧化法在纯钛片上制备出 TiO₂-纳米管阵列(NTAs), 用乙二醇溶剂热沉积法在 TiO₂-NTAs 上负载 CdS 纳米颗粒. 利用 XRD、SEM、TEM 和 UV-Vis 漫反射光谱对样品的晶体结构、微观形貌和光学性质进行表征. 在不同波长条件下, 研究了焙烧温度和 CdS 负载量对样品的光电流密度影响. 结果表明, CdS 纳米颗粒已沉积到 TiO₂-NTAs 内外, 所制备的 CdS/TiO₂-NTAs 样品光吸收带边扩展到了可见光区. 在全光谱和可见光谱条件下, CdS 的修饰大幅度提高了 TiO₂-NTAs 光电流密度. 当 Cd²⁺ 浓度为 0.005 mol/L 时, 在全光谱照射条件下获得的 CdS/TiO₂-NTAs 样品光电流密度最大为 1.41 mA/cm².

关键词: TiO₂-NTAs; CdS; 沉积; 光电流

中图分类号: TQ351; O614.24

文献标识码: A

文章编号: 1672-5298(2018)01-0042-05

Fabrication of CdS/TiO₂-NTAs with Sunlight Response and its Photoelectric Performance

ZHANG Li, NING Hongyu, ZHONG Hui, YIN Shuhang, CHEN Jie, HE Ziyang
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, China)

Abstract: TiO₂ nanotube arrays (TNTAs) were prepared on pure titanium foil by anodic oxidation method, and CdS nanoparticles were loaded on the TNTAs by solvent thermal deposition. The structures, morphologies and optical properties of the samples were characterized by XRD, SEM, TEM and UV-Vis techniques. The effects of calcination temperature and CdS-loading amount on the photocurrent NTAs were studied under different wavelength. The results showed that CdS nanoparticles were uniformly distributed on the surface of the TNTAs, the optical absorption edges of the prepared composite films were extended to the visible light range. The modification of CdS significantly improves the photocurrent density of TiO₂-NTAs under full spectrum and visible spectrum conditions. The maximum photocurrent density of 1.41 mA/cm² was obtained at 0.5 g L⁻¹ concentration of CdS under full spectrum irradiation.

Key words: TiO₂-NTAs; CdS; Deposition; Photocurrent

针对 TiO₂ 光催化材料的改性研究一直是人们关注的内容^[1,2]. 在半导体复合方面, 采用比 TiO₂ 更负的导带电位和更小禁带宽度的半导体材料复合是重要的研究内容, 如 MoS₂^[3], Ag₂O^[4] 和 Ag₃PO₄^[5] 等纳米颗粒进行敏化. 采用多元复合调控纳米颗粒尺寸和带隙能实现光吸收范围的有机可调, 如采用 Zr, N 共掺杂提高 TiO₂ 对污水中硝基甲苯的可见光降解活性^[6]. 用静电纺丝光分解沉积法制备 MoS₂/CdS-TiO₂-NTAs, 获得高效光催化产氢复合材料^[7]. 采用贵金属沉积法提高光电转换性能, 如 TiO₂/Pt/SnO₂^[8] 和多金属氧酸盐/TiO₂/Ag^[9]. 在所有修饰(复合)材料中, 具有较宽光谱响应范围和较高灵敏度的纤锌矿型 CdS 成为敏化颗粒的首选, 通过半导体之间不同禁带宽度的协同效应, 增强催化剂的光稳定性, 降低光生载流子的复合几率, 使材料的光催化性能得到有效提高^[10]. CdS 颗粒的沉积方法主要有化学气相沉积法^[11]、电沉积法^[12] 及水热法^[13] 等, 但这些方法都存在破坏 TiO₂-NTAs 阵列或颗粒沉积不均匀等问题, 因而不能有效提高材料的光催化活性. 因此, 将 CdS 纳米颗粒均匀负载到 TiO₂-NTAs 内外壁, 形成结构稳定且光催化活性高的复合材料具有一定的研究意义.

收稿日期: 2017-12-17

基金项目: 湖南省自然科学基金面上项目(2017JJ2108); 湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目(2017-205-511)

作者简介: 张 丽(1974-), 女, 甘肃庆阳人, 博士, 副教授. 主要研究方向: 光电材料与实践教育

本文将采用温和的溶剂热化学沉积法, 对电化学阳极氧化法制备出的 TiO₂-NTAs 阵列进行纤锌矿型 CdS 纳米颗粒修饰, 采用多种表征方法对不同 CdS 含量、焙烧温度的样品进行表征, 研究了复合光催化材料的晶体结构和微观形貌与光电转换性能的关系。

1 实验部分

1.1 光电材料的制备

所有实验中使用的试剂均为分析纯, 没有进行净化和其它处理。

1.1.1 阳极氧化法制备 TiO₂-NTAs

将工业纯钛板裁剪为 25 mm×25mm 小片后用 5000 目砂纸进行表面抛光, 依次用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗, 空气中干燥后作为阳极氧化电池中的阳极。将丙三醇、NH₄HF₂ 和超纯水按重量比为 97: 1: 2 配制成混合电解液。将处理后钛板接电源的正极, 铂板接电源的负极, 加入一定量的电解液, 电压控制在 40V, 氧化时间控制在 4h。氧化后钛板用乙醇清洗, 自然风干后放在马弗炉里 400℃焙烧 4 h, 升温速率为 5℃/min, 再升温到 500℃焙烧 2 h, 升温速率为 3℃/min, 得到 TiO₂-NTAs 样品。

1.1.2 溶剂热沉积法制备 CdS/TiO₂-NTAs

分别称取 0.01、0.005、0.002 mol 的 Cd(NO₃)₂ 溶解于有 80mL 乙二醇溶液中为 A 溶液, 对应将 2 倍 Cd(NO₃)₂ 摩尔量的硫代乙酰胺溶于含有 40mL 乙二醇中为 B 溶液, 将 B 溶液缓慢滴入到剧烈搅拌下的 A 溶液中, 滴完后通入氮气 30min 排除溶液中的其它气体。将制备好的 TiO₂-NTAs 放入上述混合溶液中, 超声处理 30min。再将溶液和 TiO₂-NTAs 转入到 200mL 反应釜(制备了 TiO₂-NTAs 面朝上), 密封后置于烘箱中。经过 140℃, 24 h 反应后, 取出反应釜, 自然冷却到常温, 得到的样品用去离子水洗涤多次。干燥后样品于氮气气氛下以升温速率为 5℃/min 升温到 300、400、500℃, 保温 2h, 得到光电材料样品。

1.2 光电性能测试

为了考察制备的光电材料在模拟太阳光下的光电流特性, 采用电化学工作站(CHI660E, 上海辰华仪器公司)对材料的瞬时光电流密度进行测试。光电化学装置系统主要由三电极体系组成, 其中本文制备的光电材料为光阳极(即工作电极), Ag/AgCl 为参比电极, 铂丝为对电极, 与工作电极距离为 2cm。激发光源为氙灯(250 W), 距离光阳极为 15cm, 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液作为电解质溶液, 外加偏压通过电化学工作站提供。所有电极置于由聚四氟乙烯特制的光化学反应器中, 容积 50 mL, 连接电化学工作站, 在氙灯的激发下, 系统进行光电性能测试。

1.3 催化剂表征

样品的晶体结构和晶粒大小用 X-射线衍射仪(XRD, Rigaku D)分析, 铜靶 K α (= 1.5418Å), 扫描速率为 10.0°·min⁻¹, 电压为 40kV 和电流为 40mA 测定。样品的表面形态用扫描电镜(SEM, Nova Nano230)在 30kV 条件下观察。高分辨率透射电镜(HRTEM)使用日本 JEOL JEM-2010 高透射式电子显微镜观察, 加速电压为 200kV。比表面积 Brunauer-Emmett-Teller (BET)及氮气吸附-脱附使用美国 ST-08 analyzer 分析。样品的紫外可见漫反射光谱使用紫外可见光谱仪(UV-2550, Shimadzu, Japan)分析, 其中以 BaSO₄ 作为反射标准参考物。所有的样品测量前在 200℃下干燥过夜。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 为 500℃下焙烧获得的纯 TiO₂-NTAs 样品(b)和通过溶剂热法制备的 CdS 沉积于 TiO₂-NTAs 经 400℃焙烧获得样品(a)的 XRD 图。由样品 b 可知, TiO₂-NTAs 以锐钛矿相为主, 生成了极少量的金红石相, 少量的金红石相能有效地抑制锐钛矿相 TiO₂ 在光催化反应中光生电子和空穴的复合, 从而有利于光催化活性的提高^[14]。通过对比标准卡片(JCPDS Card No. 89-4921, 21-1276), 主要为锐钛矿相 TiO₂ 对应于(101)、

(112)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面, 和少量金属 Ti 的衍射峰, 峰形尖锐, 基本看不到其它杂峰, 表明生成的 TiO_2 -NTAs 的纯度较高, 且金属面-NTAs 的生成能较好地掩盖 Ti 的衍射峰^[15]. 从图 1a 可以看出, 由于 CdS 的沉积, 原 TiO_2 的衍射峰大大降低, 同时出现了相对较弱的纤锌矿相 CdS 特征衍射峰, 其 $\theta=24.8^\circ$ 、 26.4° 、 28.2° 、 43.8° 、 51.9° 分别对应 CdS 的 100、002、101、110、112 晶面, 说明通过溶剂热反应后, CdS 已沉积于 TiO_2 -NTAs 上, 但 TiO_2 的晶体结构有所降低.

2.2 样品的电镜分析

图 2 显示了乙二醇为溶剂, 反应为 24 h, 样品在 400°C 焙烧 2h 后得到 CdS 与 TiO_2 -NTAs 复合前后的 SEM 和 TEM 图. 图 2a 为 CdS 颗粒的 SEM 电镜图, 可以看出 CdS 是由约为 50nm 的聚集成微米级二级球结构, 或无定型体, 纳米颗粒团聚严重. 图 2b, c, d 为氧化电压 40 V, 时间为 4 h 制备的 TiO_2 -NTAs 通过溶剂热沉积技术负载得到 CdS/ TiO_2 -NTAs 样品的微观形貌, 由图可知, TiO_2 -NTAs 的管径为 100 nm 左右, 管长为 10 μm , 纳米管的阵列整齐, 管口沉积有一定量的纳米颗粒, 类似于图 2a 的分散结构. 根据颗粒大小及管口直径, 有不少 CdS 进入管中. 图 2d 为在 TiO_2 -NTAs 上负载 CdS 后的 TEM 微观形貌, 管内和管壁有颗粒存在, 估计为 CdS 颗粒.

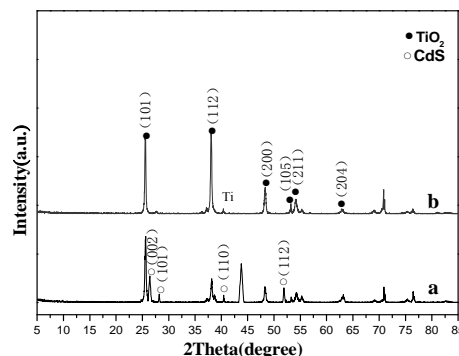


图 1 沉积 CdS 前后 TiO_2 -NTAs 样品的 XRD 图

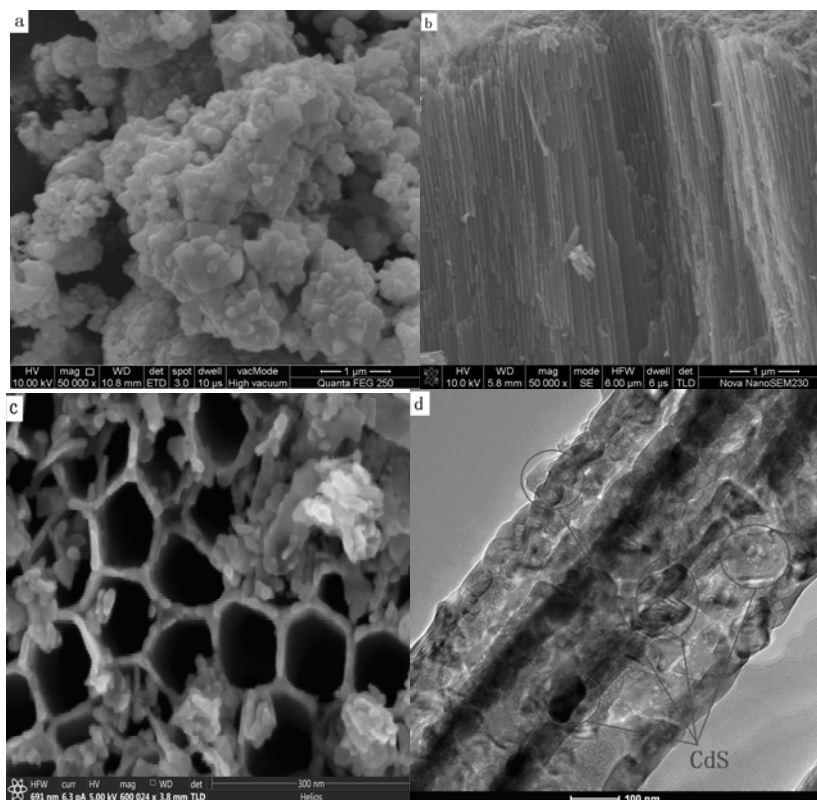


图 2 CdS(a)、CdS/ TiO_2 -NTAs 侧面(b)、正面(c)SEM 图和 TEM(d)图

2.3 样品 UV-Vis DRS 分析

图 3 为 500°C 下焙烧获得的纯 TiO_2 -NTAs 样品(a)和通过溶剂热法制备的 CdS 沉积于 TiO_2 -NTAs 经 400°C 焙烧获得样品(b)的紫外—可见漫反射光谱图. 从图 3 中可以看出, 图 3a 曲线主要在紫外光区域有吸收, 由于 TiO_2 -NTAs 的形成, 在 400~500 nm 区域也有一定吸收. 图 3b 曲线在紫外区吸收有所下降, 但在可见光区吸收整体强度高于 a, 表明负载 CdS 能促进 TiO_2 -NTAs 对可见光的吸收. 主要是由于负载的 CdS 与 TiO_2 -NTAs 形成了异质结, 不但能抑制光生电荷的复合, 还能降低复合氧化物的带隙, 提高可见光响应性能^[16,17].

2.4 样品的光电转换性能

2.4.1 负载对样品光电流密度的影响

图4为500℃下焙烧获得的纯TiO₂-NTAs样品,通过溶剂热法制备的CdS/TiO₂-NTAs经400℃焙烧获得样品,在全光谱(150W 氙灯)、紫外光谱(150W 氙灯使用380nm以上可见光滤光片)和可见光谱(150W 氙灯使用420nm以下紫外光滤光片)激发下的光电流密度比较图。比较沉积前后样品在全光谱照射下的光电流密度可知,CdS/TiO₂-NTAs的光电流密度为1.41mA/cm²,是TiO₂-NTAs的1.21倍。比较在全紫外光谱照射下的光电流密度可知,TiO₂-NTAs与CdS/TiO₂-NTAs样品的光电流密度相差不大,且TiO₂-NTAs光电流密度略高,表明CdS沉积不能提高样品的紫外光响应。在大于420nm的可见光照射下,TiO₂-NTAs比CdS/TiO₂-NTAs样品的光电流密度远低,即TiO₂-NTAs样品对可见光几乎没有响应。但CdS/TiO₂-NTAs样品在全光谱下的光电流密度是可见光谱的3.53倍。上述结果表明,TiO₂-NTAs对紫外光有较强的响应,CdS作为窄带隙半导体,在TiO₂-NTAs上进行沉积后,对紫外光谱的响应并不会增加。但CdS/TiO₂-NTAs对可见光谱有强的响应,光响应电流密度大大高于纯TiO₂-NTAs^[18,19]。

2.4.2 焙烧温度对样品光电流密度的影响

图5显示通过溶剂热法制备的CdS/TiO₂-NTAs样品经300、400、500℃焙烧后在1.2V电压下测定的瞬时光电流密度。从图5中可以看出,在三种光源照射下,焙烧温度对样品的光电流密度有一定影响,其中400℃焙烧样品的光电流密度最佳。这说明,CdS/TiO₂-NTAs样品焙烧温度太低,CdS结晶度不够好,与TiO₂-NTAs接触界面相对较少,光电流密度相对较低。而500℃焙烧后样品,其光电流密度也低于400℃焙烧样品,这主要是因为随着焙烧温度的升高CdS团聚加剧,纳米粒子比表面积降低,活性位点及CdS与TiO₂-NTAs接触位点减少^[20]。三种焙烧温度下样品在三种光源照射下的光电流密度整体变化与图4类似,全光谱照射下的光电流密度大于380nm以下的紫外光谱,更大于420nm以上的可见光谱。

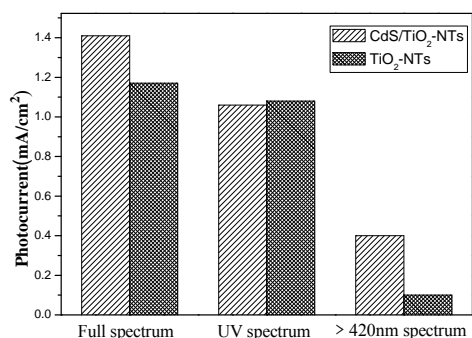


图4 最佳TiO₂-NTAs、400℃下CdS/TiO₂-NTAs对光电流的影响

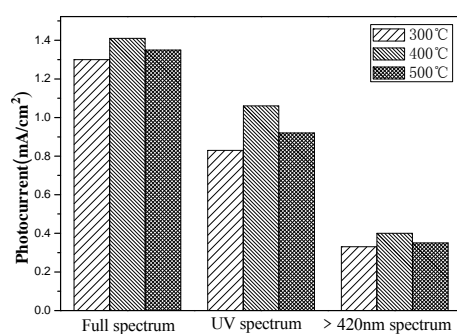


图5 温度对CdS/TiO₂-NTAs样品光电流密度的影响

2.4.3 CdS沉积量对样品光电流的影响

不同的硫化物与TiO₂-NTAs复合前后光电流密度变化如图6所示,分别考察了Cd²⁺浓度分别为0、0.002、0.005和0.01mol条件下进行沉积获得前驱体,经400℃焙烧获得的CdS/TiO₂-NTAs样品的光电流密度。在全光谱、紫外光和可见光下,都出现了一个光电流密度最佳值,即在0.005mol条件下进行沉积获得样品的光电流密度最大。全光谱和可见光谱条件下,CdS/TiO₂-NTAs样品的光电流密度要大于TiO₂-NTAs。而紫外光谱条件下光电流密度变化情况相反,沉积CdS后光电流密度反而有所降低。上述结果进一步表明,TiO₂-NTAs对紫外光有较强的响应,由于CdS对紫外光响应相对较弱,进行沉积后,光电流密度反而降低。总体上用420nm以上可见光激发的光电流密度要比紫外光谱和全光谱小得多,不及全

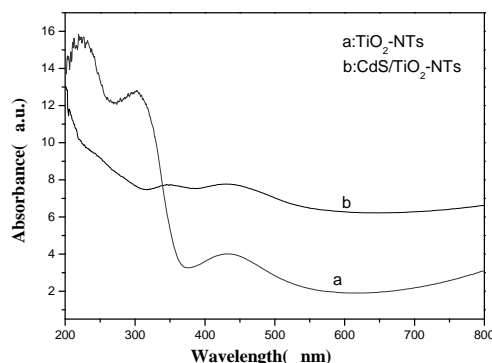


图3 沉积CdS前后TiO₂-NTAs样品的紫外-可见吸收光谱图

光谱下光电流密度的 1/3。实验结果表明, CdS 存在最佳沉积量, 化合物间形成有效异质结点最多, 与文[21]类似光催化材料的结果一致。最佳的配比能很好地降低复合物的带隙宽度, 增加了可见光响应能力^[22]。过量的沉积将会使 CdS 颗粒大量的覆盖于 TiO₂-NTAs 表面, 有效异质结点反而降低, 大颗粒的硫化物甚至覆盖-NTAs 管口而阻碍 CdS 与 TiO₂-NTAs 之间异质结的形成, 降低可见光响应能力。

3 结论

(1) 阳极氧化法和乙二醇溶剂热沉积法制备的前驱体, 经

焙烧获得 CdS/TiO₂-NTAs 样品, 表征说明锐钛型 TiO₂-NTAs 与纤锌矿型 CdS 紧密结合, 在可见光下有较好的吸收。

(2) 在全光谱、紫外光谱和可见光谱条件下, CdS 的修饰提高了 TiO₂-NTAs 光电流密度, 焙烧温度和 CdS 负载量对样品的光电流密度有较大影响。相同样品在全光谱下的光电流密度大于紫外光谱, 远大于可见光谱下的光电流密度。

(3) 在全光谱条件下, 在 Cd²⁺浓度为 0.005mol/L 沉积条件下获得的前驱体, 经 400℃焙烧后 CdS/TiO₂-NTAs 样品的光电流密度最大, 在全光谱、紫外光谱和可见光谱条件下, 光电流密度分别为 1.41、1.06 和 0.40mA/cm²。

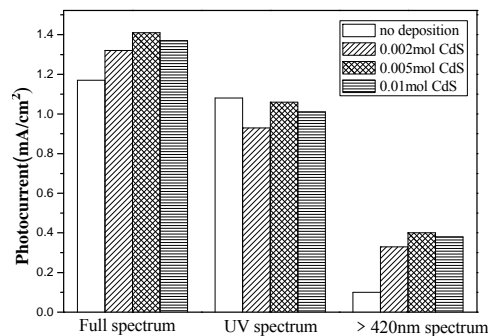


图 6 CdS 的沉积量对 CdS/TiO₂-NTAs

样品光电流密度的影响

参考文献

- [1] Guo F, Jia J, Dai D, et al. *The electronic properties and enhanced photocatalytic mechanism of TiO₂ hybridized with MoS₂ sheet*[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2018, 97: 31~37
- [2] Xu H, Ding M, Chen W, et al. *Nitrogen-doped GO/TiO₂ nanocomposite ultrafiltration membranes for improved photocatalytic performance*[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 195: 70~82
- [3] 张 驰, 吴志娇, 刘建军, 等. MoS₂/TiO₂复合催化剂的制备及其在紫外光下的光催化制氢活性[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(7): 1492~1498
- [4] 赵之皓, 李乔, 丹陈阳, 等. 火焰辅助热解方法制备 Ag₂O/TiO₂ 及其光催化制氢性能[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(5): 738~744
- [5] Chi C, Pan J, You M Z, et al. *The porous TiO₂ nanotubes/Ag₃PO₄ heterojunction for enhancing sunlight photocatalytic activity*[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 114: 173~178
- [6] Pourretedal H R. *Visible photocatalytic activity of co-doped TiO₂/Zr, N nanoparticles in wastewater treatment of nitrotoluene samples*[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 2507~2511
- [7] Qin N, Xiong J, Liang R, et al. *Highly efficient photocatalytic H₂ evolution over MoS₂/CdS-TiO₂ nanofibers prepared by an electrospinning mediated photodeposition method*[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 374~380
- [8] Testoni G O, Amoresi R A C, Lustosa G M M M, et al. *Increased photocatalytic activity induced by TiO₂/Pt/SnO₂ heterostructured films*[J]. *Solid State Sciences*, 2018, 76: 65~73
- [9] Shi H, Yu Y, Zhang Y, et al. *Polyoxometalate/TiO₂/Ag composite nanofibers with enhanced photocatalytic performance under visible light*[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 280~289
- [10] 潘 伦, 张靖雯, 贾 旭, 等. 基于 WO_{3-x}量子点和 TiO₂构建高效 Z 型光催化产氢催化剂[J]. *催化学报*, 2017, 38(2): 253~259
- [11] Wang H, Bai Y, Zhang H, et al. *CdS Quantum Dots-sensitized TiO₂ Nanorod Array on Transparent Conductive Glass Photoelectrodes*[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 16451~16455
- [12] Zarebska K, Skompska M. *Electrodeposition of CdS from acidic aqueous thiosulfate solution-investigation of the mechanism by eElectrochemical quartz microbalance technique*[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 5731~5739
- [13] Qiu Y, Chen H, Xu N, et al. *Preparation of CdS /TiO₂ by Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Activity*[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2005, 56(7): 1338~1342
- [14] Nazari M, Golestani-Fard F, Bayati R, et al. *Enhanced photocatalytic activity in anodized WO₃-loaded TiO₂ nanotubes*[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2015, 80: 91~101
- [15] Ge M, Li Q, Cao C, et al. *One-dimensional TiO₂ Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting*[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(1): 1~13
- [16] eng X, Ma Q, Cui Y, et al. *Microwave-assisted synthesis of Ag₂ O/reduced TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode with enhanced visible photocatalytic activity for degradation of organic pollutants*[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 182: 230~237
- [17] Li Y, Liu F, Chang Y, et al. *High efficient photocatalytic activity from nanostructuralized photonic crystal-like pn coaxial hetero-junction film photocatalyst of Cu₃SnS₄/TiO₂ nanotube arrays*[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 770~780
- [18] Tian F, Hou D, Hu F, et al. *Porous TiO₂ nanofibers decorated CdS nanoparticles by SILAR method for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity*[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391: 295~302
- [19] 杜晶晶, 赵军伟, 程晓民, 等. CdS/TiO₂纳米管阵列的制备及光催化性能[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(2): 535~539
- [20] 王彦娟, 孙佳瑶, 封瑞江, 等. 三元金属硫化物-石墨氮化碳异质结催化剂的制备及光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2016, 32 (3): 728~736
- [21] Zhou X, Lickleder M, Schmuki P. *Thin MoS₂ on TiO₂ nanotube layers: An efficient co-catalyst/harvesting system for photocatalytic H₂ evolution*[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 73: 33~37
- [22] Hou Y, Li X, Zhao Q, et al. *Electrochemically assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by ZnFe₂O₄ modified TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation*[J]. *Environmental science & technology*, 2010, 44(13): 5098~5103