

TiO₂/CdS 同轴异质结的制备及光催化性能研究

蔡四龙, 宋平新, 张迎九, 王彩利, 张月萍, 安璐璐

(郑州大学 物理工程学院, 材料物理重点实验室, 郑州 450052)

摘 要: 本研究采用阳极氧化法在金属钛箔上制备 TiO₂ 纳米管阵列, 并用直流电沉积在退火后的 TiO₂ 纳米管内部填充 CdS。用扫描电子显微镜(SEM)及电子能谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)对 TiO₂/CdS 异质结进行表征, 结果显示, TiO₂/CdS 同轴核壳结构有序规整排列, 孔径大小均一, Cd、S 两种元素化学配比接近 1:1。450℃ 空气退火后的 TiO₂ 是锐钛矿型, 沉积的 CdS 为六方相。对 TiO₂ 纳米管和 TiO₂/CdS 异质结分别进行了紫外-可见吸收光谱和紫外光下光催化降解甲基橙染料的性能测试。结果表明, 复合后 TiO₂ 的吸收边出现了明显的红移; TiO₂/CdS 催化降解甲基橙的降解率最高达 99.4%, 与纯 TiO₂ 相比 TiO₂/CdS 的光催化活性明显提高。

关 键 词: 二氧化钛; 硫化镉; 异质结; 电沉积; 光催化

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

Fabrication of TiO₂/CdS Coaxial Heterojunction and Its Photocatalytic Properties

CAI Si-Long, SONG Ping-Xin, ZHANG Ying-Jiu, WANG Cai-Li, ZHANG Yue-Ping, AN Lu-Lu

(Key Laboratory of Materials Physics, Department of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: TiO₂ nanotube arrays on titanium sheet were prepared by anodized oxidation method and filled with CdS in the interior of the annealed TiO₂ nanotubes by direction current (DC) electrodeposition. The TiO₂/CdS heterojunctions were characterized through scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-Ray diffraction (XRD). The results show that TiO₂/CdS coaxial nanocables are orderly arrayed, their diameters are uniform and the chemical ratio of Cd and S is closed to 1:1. The TiO₂ annealed at 450℃ in air is anatase and the deposited CdS is hexagonal phase. UV-visible absorption spectroscopy and methyl orange dye by photocatalytic degradation under UV light of the pure TiO₂ nanotubes and TiO₂/CdS heterojunction are investigated. Compared with the pure TiO₂, TiO₂/CdS heterojunction has an obvious red-shift on the edge of TiO₂ absorption and their photocatalytic activity is obviously improved, with maximum degradation rate of methyl orange as 99.4%.

Key words: titanium dioxide; cadmium sulfide; heterojunction; electrodeposition; photocatalysis

近年来, 纳米异质结材料受到广泛的关注, 与单一结构纳米材料相比同轴异质结结构具有独特的物理与化学性能, 尤其半导体同轴异质结结构纳米材料在太阳能电池、传感器、磁储存器等方面得到广泛应用^[1-4]。在众多纳米材料中, 纳米 TiO₂ 是一种重要的半导体功能材料, 无污染, 成本低, 与其它

形态相比, TiO₂ 纳米管阵列具有更大的比表面积、更强的吸附能力、更高效的电子传输通道等优点。但 TiO₂ 是宽带隙(3.2 eV)半导体, 只能吸收紫外光, 限制了其实际应用^[5-6]; 而 CdS 也是典型的 II-VI 族半导体, 带隙为 2.4 eV, 其导带能级比 TiO₂ 的高, 两种半导体耦合在一起, 光生载流子可在能隙不同

收稿日期: 2012-05-16; 收到修改稿日期: 2012-07-12

作者简介: 蔡四龙(1983-), 男, 硕士研究生. E-mail: caisilong@163.com

通讯作者: 宋平新, 讲师. E-mail: songpingxin@zzu.edu.cn

的两种半导体之间的输送与分离,能降低光生电子-空穴对的复合率,从而提高单纯 TiO_2 纳米管的光催化性能^[7]。采用 ZnS 、 CdSe 、 PbS 和金属离子对 TiO_2 修饰的方法,扩展了光响应范围,提高了光催化性能^[8-11]。本研究采用乙二醇氟化铵有机电解液体系,用恒压阳极氧化法在金属钛箔上制备了垂直有序的 TiO_2 纳米管阵列,对退火后的 TiO_2 纳米管直流电沉积 CdS ,并对 TiO_2/CdS 同轴异质结复合材料做了光催化性能测试。

1 实验部分

1.1 TiO_2 纳米管阵列的制备

本文采用两次阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管,首先,依次用乙醇和丙酮溶液超声清洗 99.6% 的钛箔,再用去离子水清洗,烘干。室温下,采用两电极恒压电源,钛箔做阳极,铂做阴极,选取 60 V 的恒定电压,在含 2 vol% H_2O 和 0.5 wt% NH_4F 乙二醇电解液体系里恒压阳极氧化,第一次氧化时间为 1 h,去离子水中超声处理,以去除 TiO_2 阵列薄膜,然后进行第二次氧化 4 h,在乙醇溶液里超声清洗 15 s,用去离子水清洗自然凉干,得到管径均一排列垂直有序的 TiO_2 纳米管阵列。

1.2 TiO_2/CdS 异质结的制备

采用电沉积法沉积 CdS ,对 TiO_2 纳米管用管式炉进行 450℃ 空气退火处理,以 2 °C/min 速率升降温,恒温下保温 2 h,退火后 TiO_2 纳米管为锐钛矿相,退火后 TiO_2 纳米管阵列薄膜与钛衬底接触更加紧密牢固。采用恒直电流源,用 TiO_2 纳米管做阴极, Pt 做阳极,电流密度为 5 mA/cm²,电解液为含 0.055 mol/L CdSO_4 和 0.19 mol/L S 的二甲基亚砜(DMSO),温度为 110℃,沉积好 CdS 的样品依次用二甲基亚砜和去离子水清洗,自然凉干,得到 TiO_2/CdS 同轴核壳复合材料。

1.3 光催化实验

用甲基橙水溶液作为模拟废水,用 TiO_2/CdS 异质结对其进行光催化降解,研究降解时间对甲基橙溶液吸光度的影响,分析了 CdS 沉积量和甲基橙质量浓度对降解率的影响,室温下,分别选取 CdS 沉积时间为 1、3、5 和 9 min 的样品,把 3 片 1 cm×1 cm 大小样品放入 30 mL 甲基橙溶液中,用 500 W 紫外线高压汞灯垂直照射,灯与样品距离为 10 cm,反应不同时间后,分别取出 3 mL 溶液,用日本岛津 3100 型紫外-可见分光光度计测定甲基橙在最大吸收波长 463.5 nm 处的吸光度 A,根据 Lambert-

Beer 定律计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 样品的 SEM 及 EDS 表征

从图 1(a)可以看出, TiO_2 纳米管表面形貌类似蜂窝状,管径大小均一,管径分布在 90~100 nm 范围,450℃ 退火后管径无明显变化,图 1(b)是 TiO_2 纳米管阵列的横截面照片,纳米管阵列垂直有序排列,管长约为 9 μm,管壁较薄呈透明状;由图 1(c)、(d)可见 TiO_2 纳米管内沉积满了 CdS 。由于 CdS 颗粒沿纳米管壁生长,管间有间隙,管外也包覆了一层 CdS 。由 EDS 图谱(图 2)可以看出, CdS 修饰后的 TiO_2 纳米管阵列除了 Ti、O 元素外,还含有少量的 Cd、S 两种元素,图中数据显示,这两种元素的化学配比接近 1:1,说明利用恒直流电沉积法能在 TiO_2 纳米管内部沉积 CdS 。

2.2 样品的 XRD 表征

图 3 为未退火处理 TiO_2 纳米管(谱线 a)、450℃ 退火 TiO_2 纳米管(谱线 b)及 TiO_2/CdS 核壳(谱线 c)的 XRD 衍射图谱。由图中谱线 a 可知,在衍射角 2θ 为 38.4°、40.1°、53.0°、62.9°、70.8°和 76.3°时表现出 Ti 的特征峰,对应的晶面分别为(002)、(101)、(102)、(110)、(220)、(301)。这是因为 TiO_2 纳米管是在钛箔上生长的, Ti 为六方形结构,与 JCPDS 卡片 01-089-5009 中的标准衍射一致,从谱线 a 可以看到 Ti 的特征峰很强,未出现 TiO_2 纳米管的特征峰,说明未退火 TiO_2 纳米管为非晶状态。由谱线 b 可知在衍射角 2θ 为 25.3°、38.1°、48.1°、53.8°、54.9°、68.9°和 74.8°处出现新的衍射特征峰和对应 TiO_2 的晶面为(101)、(112)、(200)、(105)、(211)、(116)、

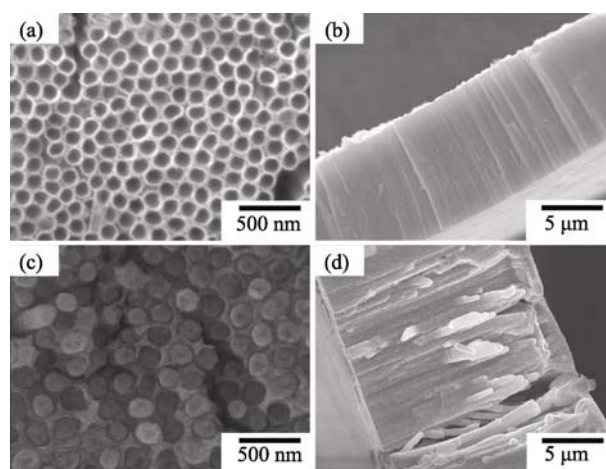


图 1 样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of samples

(a) top of TiO_2 ; (b) side of TiO_2 ; (c) top of TiO_2/CdS ; (d) side of TiO_2/CdS

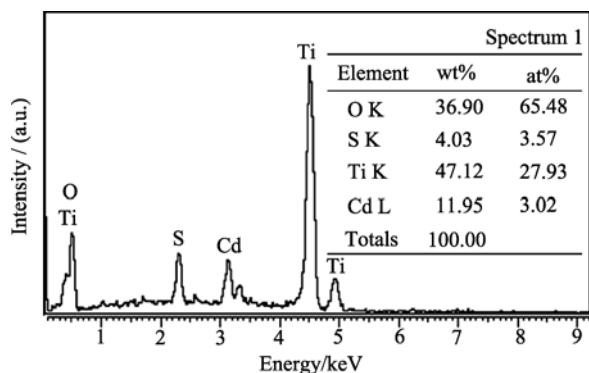
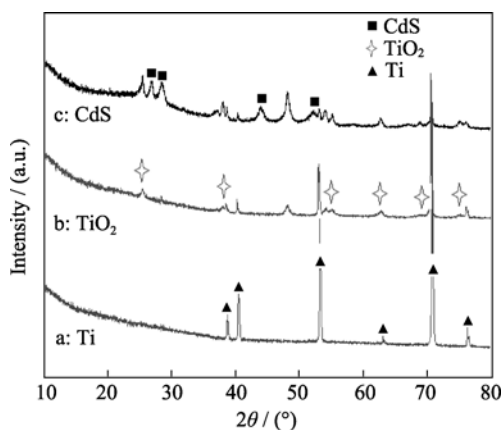
图2 电化学沉积 CdS 后 TiO_2 纳米管阵列的 EDS 能谱图Fig. 2 EDS spectrum of TiO_2 nanotube arrays after electrochemical deposition of CdS

图3 样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the samples

(a) TiO_2 , (b) 450°C annealing TiO_2 and (c) TiO_2/CdS

(215), 均为 TiO_2 锐钛矿晶型, 与 JCPDS 卡片 No.01-071-1168 中的标准衍射一致。由谱线 c 知在 2θ 为 26.7° 、 28.4° 、 43.7° 、 52.8° 处新出现了 4 个峰, 表现为 CdS 特征衍射峰, 分别对应(002)、(101)、(110)、(201)晶面, 归属 CdS 的六方晶相, 与 JCPDS 卡片 01-077-2306 中的标准衍射 345424 一致, 表明利用电沉积法在 TiO_2 纳米管上沉积了 CdS。

2.3 样品的紫外-可见吸收光谱表征

图 4 是 TiO_2 纳米管和 TiO_2/CdS 核壳结构的紫外-可见吸收光谱, 可以看出, 单纯 TiO_2 纳米管的吸收范围在 300~380 nm, TiO_2/CdS 异质结的吸收范围在 460~530 nm, CdS 修饰后 TiO_2 的吸收边出现了明显的红移, 红移原因是 CdS 的禁带宽度较小, 其吸收边大约为 550 nm, TiO_2/CdS 核壳结构吸收边接近于单一的 CdS, 在一定的程度上扩大了对可见光的吸收, 扩展了光响应范围, 从而提高了太阳能的利用率; TiO_2/CdS 异质结具有大量的束缚单电子氧空位且电子之间具有强相互作用, 可有效降低光生电子空穴对的复合几率^[12], 这对于提高 TiO_2 材

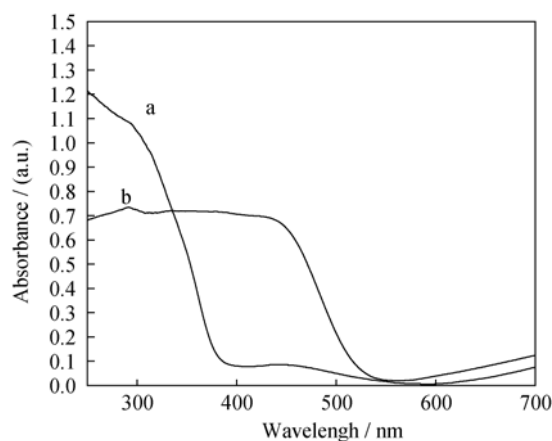


图4 样品的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of (a) TiO_2 and (b) TiO_2/CdS

料的光电转换效率具有较大的促进作用。

2.4 降解时间对甲基橙溶液吸收值的影响

甲基橙分子中具有偶氮结构和苯环结构, 不同的结构会产生不同的吸收峰, 水溶液中甲基橙在 200~600 nm 范围内的吸收光谱有两个特征吸收带, 由图 5 可知, 在可见光区 463.5 nm 处有较强吸收峰和紫外光区 276 nm 处有较弱吸收峰, 甲基橙降解一段时间后, 463.5 nm 处的强吸收峰衰减快, 说明对应的生色基团偶氮基团最先遭破坏, 降解 50 min 后此处吸收峰基本消失; 276 nm 处由苯环共轭体系产生的吸收峰在降解 30 min 后趋于平坦, 表明溶液中大部分染料已被降解。模拟废水的颜色也发生了变化, 首先由橙色变为黄色, 再逐渐变为淡黄色, 降解率达 99.4%时溶液几乎无色。最新研究发现, 有机污染物在光催化氧化作用下进行下列几个不可逆的过程, 首先有机污染物被氧化生成醌类物质, 然后醌类物质发生开环反应生成脂肪族化合物, 最后

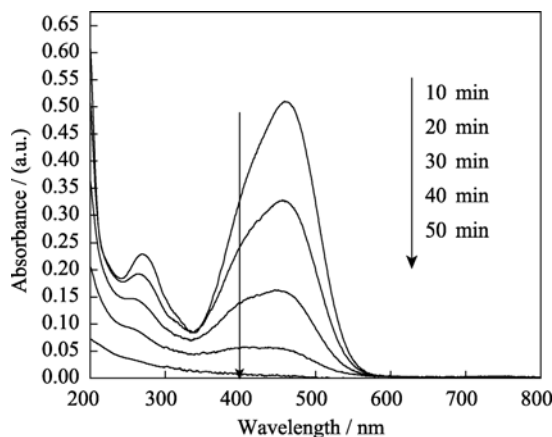


图5 甲基橙溶液随降解时间的吸收曲线

Fig. 5 Absorption curve of methyl orange solution with degradation time

脂肪族化合物被分解为 CO_2 和 H_2O 。而中间产物醌类化合物具有典型的 256 nm 吸收峰, 这与紫外-可见光谱的结果一致^[13]。

2.5 CdS 沉积量对降解率的影响

从图 6 可以看出, 当 CdS 电化学沉积时间为 1 min 时, TiO_2 纳米管阵列的光催化性能有所提高, 甲基橙的降解率由 73.1% 提高到 83.2%, 3 min 时降解率为 90.4%, 当电化学沉积时间延长到 5 min 时, TiO_2 纳米管阵列的光催化性能得到了进一步的提高, 甲基橙的降解率提高到 99.4%, 这是因为 CdS 吸收可见光, 内部产生电子空穴对, 电子从 CdS 的导带转移到 TiO_2 的导带, 导致在 TiO_2 的导带产生高浓度的电子, 而 TiO_2 价带产生的空穴转移到 CdS 的价带, 在 CdS 的价带产生高浓度的空穴, 致使电子和空穴得到有效的分离, 提高了光催化效率^[14]。但是当电化学沉积时间继续延长到 9 min 时, TiO_2 纳米管阵列的光催化性能却有所下降, 总的降解率略低于沉积 3 min 的降解率, 可能原因是 CdS 沉积量过大会对 TiO_2 产生屏蔽效应, 阻碍了甲基橙溶液到达 TiO_2 纳米管阵列内部, 同时也阻碍了 TiO_2 对入射光的吸收, 致使降解率下降; 也可能是因为随着反应的进行 CdS 发生了光腐蚀, 生成了 CdSO_4 溶解到溶液中^[15], 使 TiO_2/CdS 异质结失去了复合半导体的结构。

2.6 甲基橙质量浓度对降解率的影响

光催化氧化过程中, 当光照时间和催化剂的投放量一定时, 甲基橙质量浓度是影响催化效率的重要因素。由图 7 可知, 横向来看, 光照时间越长, 甲基橙的降解率越大, 浓度为 10 mg/L 的溶液, 在刚开始 30 min 内降解率增幅较大, 随后增幅减小; 浓度为 20 mg/L 的溶液降解率比较平稳, 甲基橙降解率增加幅度几乎一致, 每 5 min 降解率大约增加 6%;

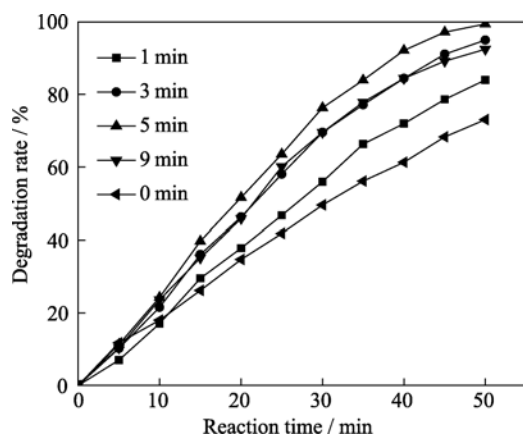


图 6 CdS 沉积时间对降解率的影响

Fig. 6 Effect of CdS deposition time on the degradation rate

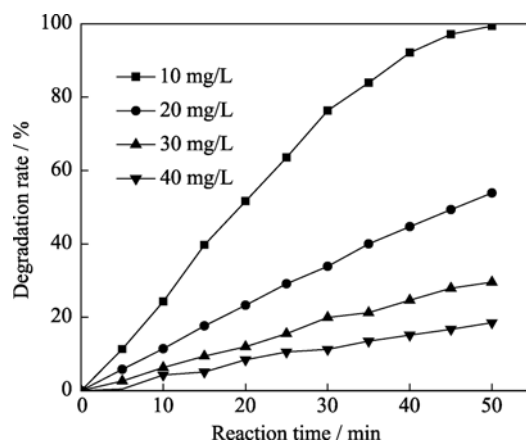


图 7 甲基橙质量浓度对降解率的影响

Fig. 7 Effect of methyl orange concentration on the degradation rate

纵向来看, 降解 50 min 后, 浓度为 10 mg/L 的溶液降解率达 99.4%, 浓度为 40 mg/L 时甲基橙降解率仅为 18.5%; 说明随着甲基橙质量浓度的增大降解率降低, 甲基橙溶液的初始质量浓度越小, 降解效果越佳。

3 结论

本研究用直流电沉积法在钛金属表面的 TiO_2 纳米管阵列上沉积了 CdS, 制备了 TiO_2 纳米管和 CdS 纳米线复合的核壳结构, 用扫描电子显微镜、X 射线衍射及紫外可见吸收手段对 TiO_2/CdS 异质结进行表征, 证实了 CdS 纳米线的形成。这种复合结构材料扩展了光响应范围, 提高了 TiO_2 纳米管的光催化性能, 有望在纳米器件、太阳能电池及光催化等方面得到应用。

参考文献:

- [1] Lu C C, Huang Y S, Huang J W, *et al.* A macroporous TiO_2 oxygen sensor fabricated using anodic aluminium oxide as an etching mask. *Sensors*, 2010, **10**(1): 670–683.
- [2] Lu H F, Li F, Liu G, *et al.* Amorphous TiO_2 nanotube arrays for low-temperature oxygen sensors. *Nanotechnology*, 2008, **19**(40): 65–71.
- [3] Bai S L, Li H Y, Guan Y J, *et al.* The enhanced photocatalytic activity of CdS/ TiO_2 nanocomposites by controlling CdS dispersion on TiO_2 nanotubes. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(15): 6406–6409.
- [4] Kharian S, Teymoori N, Khalilzadeh M A. Multi-wall carbon nanotubes and TiO_2 as a sensor for electrocatalytic determination of epinephrine in the presence of p-chloranil as a mediator. *Journal*

- of Solid State Electrochemistry*, 2011, **16(2)**: 563–568.
- [5] Luo X D, Liu P S, Nguyen T N T, *et al.* Photoluminescence blue-shift of CdSe nanoparticles caused by exchange of surface capping layer. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**: 20817–20823.
- [6] Ghows N, Entezari M H. Fast and easy synthesis of core-shell nanocrystal (CdS/TiO₂) at low temperature by micro-emulsion under ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, **18(2)**: 629–634.
- [7] Hu Z S, Song C X, Wang D B, *et al.* Preparation and characterization of hollow spheres consisting of CdS/TiO₂ composite. *Rare Metal Materials Engineering*, 2005, **34(1)**: 8–10.
- [8] Hsu M C, Leu I C, Sun Y M, *et al.* Fabrication of CdS@TiO₂ coaxial composite nanocables arrays by liquid-phase deposition. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **285(4)**: 642–648.
- [9] Lai Y K, Lin Z Q, Chen Z, *et al.* Fabrication of patterned CdS/TiO₂ heterojunction by wettability template-assisted electrodeposition. *Materials Letters*, 2010, **64(11)**: 1309–1312.
- [10] Tachibana Y, Umekita K, Otsuka Y, *et al.* Charge recombination kinetics at an in situ chemical bath-deposited CdS/nanocrystalline TiO₂ interface. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113(16)**: 6852–6858.
- [11] JuraSuk J, Li W, JaeSung L, *et al.* Fabrication of CdS/TiO₂ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from aqueous H₂S solution under visible light. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **425(4/5/6)**: 278–282.
- [12] Chand R, Obuchi E, Katoh K, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ by the influence of Cu-doping under reducing calcination atmosphere. *Catalysis Communications*, 2011, **13(1)**: 49–53.
- [13] 薛峰, CdS 修饰 TiO₂ 纳米管阵列的制备及光催化性能研究, 南京: 南京航空航天大学硕士论文, 2009.
- [14] Su C Y, Shao C L, Liu Y C. Electrospun nanofibers of TiO₂/CdS heteroarchitectures with enhanced photocatalytic activity by visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **359(1)**: 220–227.
- [15] Steven C, Hayden, Mostafa A, *et al.* TiO₂ Nanotube/CdS hybrid electrodes: extraordinary enhancement in the inactivation of escherichia coli. *Communications*, 2010, **132(41)**: 14406–14408.