

# CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜的原位法制备及光电化学性能研究

刘灿军<sup>1</sup>, 陈 述<sup>1</sup>, 李 洁<sup>2</sup>

(1. 湖南科技大学 化学化工学院, 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室, 湘潭 411201; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

**摘 要:** CdS/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜因其优异的可见光催化性能, 在光催化领域引起了广泛关注。然而, 目前传统方法制备的 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜可能存在界面结合不紧密的问题, 不利于光生载流子在界面处的传输。因此, 本研究基于原位转换的原理(TiO<sub>2</sub>→CdTiO<sub>3</sub>→CdS), 将 TiO<sub>2</sub> 纳米晶表层原位转换成 CdS, 制备了 CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)手段对样品薄膜的形貌和结构进行了表征。由表征结果可知, 在 TiO<sub>2</sub> 纳米晶表面形成了 CdS, 构成了界面结合紧密的 CdS/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜。光电化学性能研究表明, 与传统的连续离子层吸附反应法(SILAR)制备的薄膜相比, 原位法制备的 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的光电流密度更高, 达到 9.8 mA·cm<sup>-2</sup> (*V*=0.4 V (vs. RHE)); 交流阻抗谱(EIS)结果表明, 原位法制备的 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜具有更小的电荷传输电阻, 说明原位法形成的 CdS/TiO<sub>2</sub> 异质结结合更紧密, 能减小光生载流子在 CdS/TiO<sub>2</sub> 界面处的传输阻力, 降低光生载流子在传输过程中的复合几率, 进而提高 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的光电化学性能。

**关 键 词:** CdS/TiO<sub>2</sub>; 光电化学性能; 原位法; 光阳极; 异质结

中图分类号: O644 文献标识码: A

## CdS/TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Films: *In-situ* Synthesis and Photoelectrochemical Performance

LIU Can-Jun<sup>1</sup>, CHEN Shu<sup>1</sup>, LI Jie<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** CdS/TiO<sub>2</sub> heterojunction films have attracted much attention in the field of photocatalysis due to their excellent photocatalytic performance under visible light irradiation. However, the CdS/TiO<sub>2</sub> films prepared by the conventional methods may exhibit loose interface, leading to poor transport of photogenerated carriers in the interface. In this study, CdS/TiO<sub>2</sub> heterojunction films were successfully prepared by *in-situ* transformation (TiO<sub>2</sub>→CdTiO<sub>3</sub>→CdS). Morphologies and structures of as-prepared films were characterized by XRD, SEM and TEM. Results show that CdS formed on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticle, and the interface of CdS/TiO<sub>2</sub> heterojunction was compact. Their photoelectrochemical (PEC) performance was investigated by electrochemical working station. Results indicate that the CdS/TiO<sub>2</sub> films prepared by *in-situ* method, whose photocurrent density was as high as 9.8 mA·cm<sup>-2</sup> at 0.4 V (vs. RHE), present higher PEC activity than those prepared by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR). The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results show that the *in-situ* synthesized CdS/TiO<sub>2</sub> films own lower

收稿日期: 2018-03-22; 收到修改稿日期: 2018-06-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51502088); 湖南省自然科学基金(2017JJ3079); 湖南省教育厅科学研究基金(17C0628) National Natural Science Foundation of China (51502088); Hunan Provincial Natural Science Foundation (2017JJ3079); Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (17C0628)

作者简介: 刘灿军(1985-), 男, 讲师. E-mail: liucanjun@hnust.edu.cn

通讯作者: 李 洁, 教授. E-mail: lijieliu@csu.edu.cn

charge transfer resistance, which reveals that the *in-situ* formed compact interface can reduce the charge transfer resistance in the CdS/TiO<sub>2</sub> interface, restrict the recombination of photo-induced carriers, and further enhance the PEC performance.

**Key words:** CdS/TiO<sub>2</sub>; photoelectrochemical performance; *in-situ* synthesis; photoanode; heterojunction

随着环境污染和能源危机问题的日益突出,人们迫切需要一种可再生、无污染和低碳的新能源代替传统的化石能源。氢能因其能量密度高和燃烧产物为水,被认为是一种最具前景的新能源<sup>[1]</sup>。由于太阳能光电化学分解水制氢是一种可直接利用太阳能获取氢气的技术,因此太阳能光电化学分解水制氢技术的研究成为了新能源领域的研究热点<sup>[2-3]</sup>。

自从 Honda 和 Fujishima<sup>[4]</sup>以 TiO<sub>2</sub> 半导体作为光电极实现了光电化学分解水制取氢气, TiO<sub>2</sub> 半导体就一直一直是研究最为广泛的光电极材料之一<sup>[5]</sup>。然而, TiO<sub>2</sub> 是一种宽带隙半导体( $E_g \approx 3.2$  eV), 只能吸收部分可见光( $\lambda \leq 410$  nm), 严重限制了 TiO<sub>2</sub> 光电极对可见光的利用<sup>[6]</sup>。目前提高 TiO<sub>2</sub> 光电极对可见光利用率的方法主要有元素掺杂和窄带隙半导体复合<sup>[7-9]</sup>。其中, 窄带隙半导体复合是一种更直接有效的方法, 因为窄带隙半导体的表面修饰不仅能显著改善光电极的可见光响应, 还能与基底半导体材料形成异质结, 提高光生电子与空穴的分离效率<sup>[10]</sup>。在众多窄带隙半导体中, CdS 由于具有较高的光吸收系数和适宜的带隙宽度( $E_g \approx 2.4$  eV), 已被广泛地用于修饰 TiO<sub>2</sub> 电极<sup>[8,11]</sup>。Peng 等<sup>[12]</sup>采用连续化学浴法(CBD)制备了 CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米管薄膜电极, 研究表明, CdS 的表面沉积能提高电极对可见光的利用率。Cheng 等<sup>[13]</sup>采用连续离子层吸附反应法(SILAR)制备了三维海胆状 CdS/TiO<sub>2</sub> 复合电极, 其光电流密度达到  $5.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (0 V(vs. Ag/AgCl))。

然而, 目前制备 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜通常采用的是 SILAR、CBD 和电沉积等简单的表面沉积技术<sup>[8,12,14-15]</sup>, 加之 CdS 的热稳定性较差(温度超过 350℃时, 金属硫化物易被氧化), 需避免过高温度的煅烧, 这些都导致 CdS/TiO<sub>2</sub> 异质结界面结合程度不佳, 不利于光生电荷在交界面处的传输。针对上述问题, 本研究采用原位法制备了交界面结合紧密的 CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜, 将其作为光电化学池的光阳极, 研究了其光电化学性能和光生电荷传输行为。

## 1 实验方法

### 1.1 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜的制备

称取 0.35 g 平均粒径为 25 nm 的 TiO<sub>2</sub> (P25)于玛瑙球磨罐中, 随后依次加入 0.7 mL 去离子水、0.5 mL

乙酰丙酮、0.35 mL 乙酸、0.35 mL 曲拉通(X-100)和 0.15 g 聚乙二醇 20000, 球磨 5 h, 可得到均匀的 TiO<sub>2</sub> 浆料。采用粉末涂敷法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极。首先, 通过在氟掺杂 SnO<sub>2</sub> 透明导电玻璃(FTO)的导电面上粘贴 3M Scotch 透明胶带, 以此控制 TiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度和面积。随后, 将 TiO<sub>2</sub> 浆料涂敷在 FTO 基底上, 自然干燥, 在 500℃煅烧 1 h, 自然冷却后即得到 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜。

### 1.2 CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜的 SILAR 法制备

首先, 分别配制 20 mmol/L Na<sub>2</sub>S 的甲醇溶液和 20 mmol/L Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的乙醇溶液; 然后依次将 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜放入 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的乙醇溶液和 Na<sub>2</sub>S 的甲醇溶液中浸泡 5 min, 干燥; 重复 15 次后得到性能最佳的 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜, 标记为 1-CdS/TiO<sub>2</sub>。

### 1.3 CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜的原位制备

将制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜样品放于 0.3 mol/L Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的乙醇溶液中, 浸泡 24 h, 随后以 3 mm/s 的速度取出样品, 自然干燥, 在 550℃下煅烧 4 h, 自然冷却后即得到 CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜。

### 1.4 CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜的原位制备

将 0.1 g 硫脲(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)分散在 50 mL 去离子水中, 形成硫脲溶液; 依次将制备的 CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜和硫脲溶液置于 80 mL 反应釜中, 在 160℃下水热反应 4 h, 冷却后取出样品, 在 350℃下热处理 1 h, 自然冷却后即得到 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜, 标记为 2-CdS/TiO<sub>2</sub>。

### 1.5 材料的表征

电极材料的晶体结构、形貌特征、组成结构和光吸收性能分别采用 X 射线衍射(XRD, SIMENS D500, 瑞士布鲁克公司)、扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM 230, 美国 FEI 公司)、透射电子显微镜(TEM, Titan G2 60-300, 美国 FEI 公司)和紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1901, 北京普析通用公司)进行分析和表征。

### 1.6 光电化学测试

采用 150 W 氙灯作为模拟太阳光光源, 外加 400 nm 滤光片滤掉紫外光部分, 调节光强至  $100 \text{ mW/cm}^2$ 。采用德国 ZAHNER 公司生产的电化学工作站对样品的光电化学性能进行测试。所有电化学测试过程中使用的电解质都为 0.25 mol/L Na<sub>2</sub>S 和 0.35 mol/L

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (pH≈11.5)的水溶液。根据能斯特公式<sup>[16]</sup>, 电极电势被转换成可逆氢电极电势(RHE):

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{pH} + E_{\text{Ag/AgCl}}^{\ominus}$$

其中,  $E_{\text{Ag/AgCl}}$  为相对 Ag/AgCl 参比电极的电极电势; 在 25℃时,  $E_{\text{Ag/AgCl}}^{\ominus}$  为 0.1976 V。光电流密度测试的电位范围为-1~0.1 V (vs. Ag/AgCl sat.), 扫描速率为 20 mV/s。在 EIS 测试时, 恒电位为-0.8 V (vs. Ag/AgCl) (0.0761 V (vs. RHE)), 扰动电压的幅值为 20 mV, 频率范围为 0.1~10 kHz。采用北京卓立汉光仪器有限公司生产的太阳能电池量子效率测试系统(氙灯光源 LSH-X150, 单色仪 Omni-λ300, 数据收集系统 DCS300PA)测试不同波长光照下光电化学池的单色光电转化效率(IPCE)。IPCE 测试时, 外加偏压恒定为 0 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

图 1 为原位合成 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备技术路线示意图及其对应样品的 XRD 图谱。首先以 P25 为原料, 采用粉末涂敷法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜。由制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱可知, 在 2θ 为 25.4°、48.0°、55.1°和 62.7°处均出现明显的衍射峰, 这些分别对应于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>(101)、(200)、(211)和(204)晶面的特征衍射峰 (JCPDS 21-1272)。另外, 衍射角为 27.4°、36.1°、41.2°和 54.3°处出现了金红石型 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰(JCPDS 21-1276)。制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜中存在两种不同晶型的 TiO<sub>2</sub>, 这是因为原料 P25 中同

时包含锐钛矿型和金红石型 TiO<sub>2</sub>。随后, 采用简单的浸泡和热处理方法将表层的 TiO<sub>2</sub> 原位转换成 CdTiO<sub>3</sub>。从 CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱可知, 在 2θ 为 20.4°、23.0°、31.1°和 34.2°处的衍射峰归属于 CdTiO<sub>3</sub> 的(101)、(012)、(104)和(110)晶面特征衍射峰(JCPDS 29-0277), 说明通过简单的浸泡和热处理能在 TiO<sub>2</sub> 表面形成 CdTiO<sub>3</sub>。最后, 以硫脲作为硫源, 采用水热法处理 CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜后可得到 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜。由 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱可知, 在衍射角为 44.0°、52.1°和 64.0°处出现了较弱的衍射峰, 与之对应的是 CdS (220)、(311)和(400)晶面的特征衍射峰(JCPDS 10-0454), 说明通过此原位法可以制得 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜。

对原位转换前后样品的形貌进行了 SEM 测试。由 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 照片(图 2(a)~(b))可知, TiO<sub>2</sub> 薄膜是由大量粒径均匀的颗粒聚集而成。图 2(a)中的插图为 TiO<sub>2</sub> 薄膜的截面照片。从截面照片可知, 薄膜的厚度大约为 1.2 μm。由 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 照片(图 2(c)~(d))可知, 原位转换前后薄膜的表面形貌没有发生明显的变化。另外, 利用能谱仪(EDS)对 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面进行元素分析, 其结果见图 S1。从图 S1 中可知, 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜中存在 Ti、O、Cd 和 S 元素, S 与 Cd 的原子个数之比约为 1:1, 这进一步说明 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜中确实存在 CdS。

为了进一步观察 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的微观结构和确定在 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面形成了 CdS, 对 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜进行了 TEM 测试。图 3(a)~(b)分别为 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的低分辨和高分辨 TEM 照片。从低分辨 TEM 照片可知, 样品颗粒的粒径在 20~35 nm 范围内。通过对样品边缘(图 3(a)的红色方框处)进行局部放大,

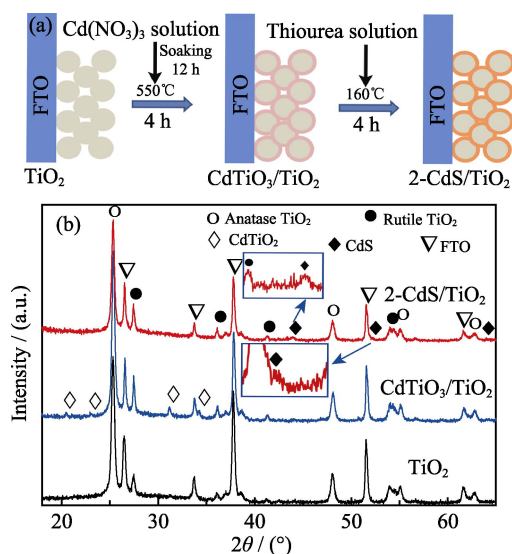


图 1 (a) 原位合成 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备技术路线示意图以及(b) TiO<sub>2</sub>、CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 1 The synthetic process (a) and XRD patterns (b) of TiO<sub>2</sub>, CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and 2-CdS/TiO<sub>2</sub> films

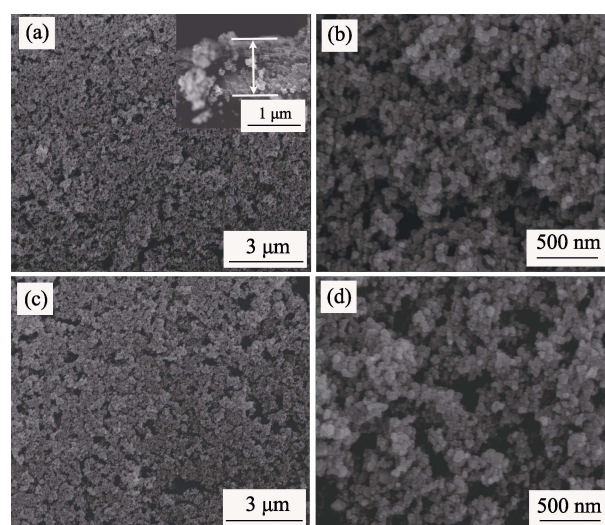
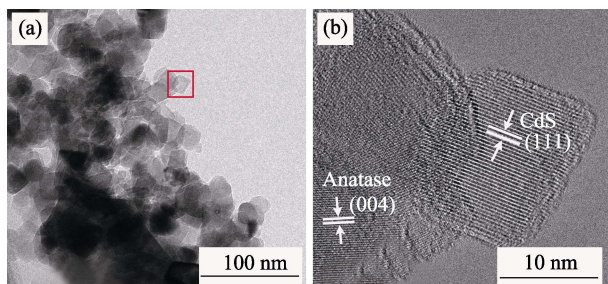


图 2 TiO<sub>2</sub>(a)~(b)和 2-CdS/TiO<sub>2</sub> (c)~(d)薄膜的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of TiO<sub>2</sub> (a-b) and 2-CdS/TiO<sub>2</sub> (c-d) films (b, d): Magnified images of (a, b); Inset in (a) showing cross sectional image of (a)

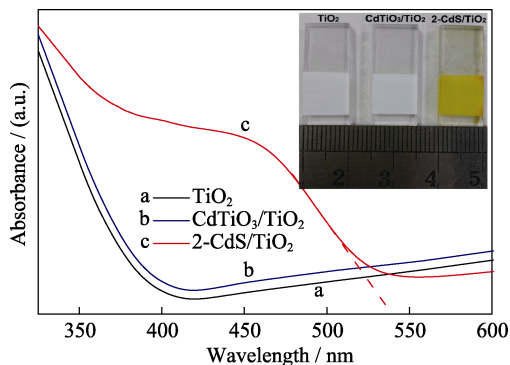
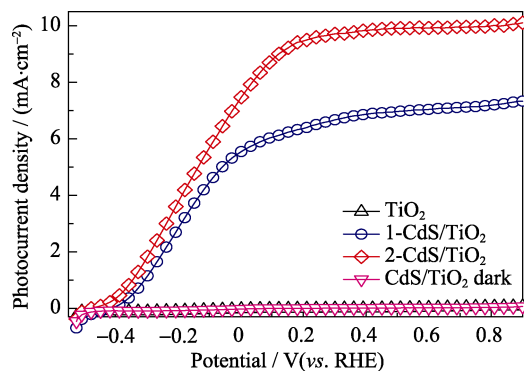
图 3 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 TEM(a)和 HRTEM(b)照片Fig. 3 TEM (a) and HRTEM (b) images of 2-CdS/TiO<sub>2</sub> films

可以发现小颗粒紧密附着在较大颗粒的外缘, 存在两种不同的晶格条纹(图 3(b))。小颗粒的晶格条纹的间距约为 0.336 nm, 与 CdS 的(111)的晶面间距相对应; 较大颗粒的晶格条纹的间距约为 0.238 nm, 与锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的(004)晶面间距相匹配。因此, 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 TEM 照片也证实了在 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面形成了 CdS。

为研究薄膜光吸收性能的变化, 采用 UV-Vis 分光光度计对薄膜的光学性能进行了研究。图 4 为 TiO<sub>2</sub>、CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱图。由图可知, 纯 TiO<sub>2</sub> 薄膜只对  $\lambda \leq 410$  nm 的光有明显吸收; 表面形成 CdTiO<sub>3</sub> 后, 薄膜的光吸收特征没有发生明显变化, 这是因为 TiO<sub>2</sub> 和 CdTiO<sub>3</sub> 的禁带宽度比较相近<sup>[17]</sup>; 与 TiO<sub>2</sub> 和 CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜相比, 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的光吸收边缘发生了明显的红移, 其吸收边缘在 540 nm 左右, 与 CdS 的禁带宽度( $E_g \approx 2.3$  eV)相一致<sup>[18]</sup>。图 4 的插图为薄膜的实物照片。从实物照片可以看出, TiO<sub>2</sub> 和 CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜都是白色, 颜色没有明显区别, 原位生成 CdS 后, 薄膜的颜色变为亮黄色, 这与它们的 UV-Vis 吸收特征相符。

## 2.2 光电化学性能研究

以制备的薄膜作为光阳极, 考察了不同光阳极的光电化学性能。图 5 为 TiO<sub>2</sub> 和不同 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄

图 4 TiO<sub>2</sub>、CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱图Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of TiO<sub>2</sub>, CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and 2-CdS/TiO<sub>2</sub> films图 5 TiO<sub>2</sub> 和 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的光电流密度曲线Fig. 5 Photocurrent density curves of TiO<sub>2</sub> and CdS/TiO<sub>2</sub> films

膜的光电流曲线图。由图可知, 纯 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光电流密度在整个电位范围基本趋于 0, 这是因为 TiO<sub>2</sub> 的带隙较大( $E_g \approx 3.2$  eV), 对可见光几乎没有光响应。在 TiO<sub>2</sub> 表面原位生成 CdS 后, 薄膜的光电流密度显著提高, 而在暗态条件下, CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的电流密度基本为 0, 这说明在无光照条件下电极不能发生电子与空穴的分离。更重要的是, 与 1-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜相比, 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的光电流密度更高, 在电位为 0.4 V (vs. RHE) 时, 其光电流密度达到  $9.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 高于多数文献中 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的光电流密度值<sup>[14, 19-23]</sup>。进一步比较两种 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的光吸收性能, 发现两者的光吸收性能比较接近(图 S2), 这说明光吸收性能不是导致光电流密度差异的主要原因。

为了研究不同 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的动力学性质, 理清光电化学性能差异的原因, 对薄膜进行了 EIS 测试。图 6 为 1-CdS/TiO<sub>2</sub> 和 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 EIS 图谱。由图可知, 两种薄膜的 EIS 图谱都只有一个半圆弧, 这说明在测试频率范围内, 整个光电化学反应主要由一个反应速率步骤所控制。因此可通过建立如图 6 插图所示的等效电路图对样品薄膜的交流阻抗数据进行拟合, 获得电极系统的动力学参数(表 1)。由表可知, 与 1-CdS/TiO<sub>2</sub> 相比, 2-CdS/TiO<sub>2</sub>

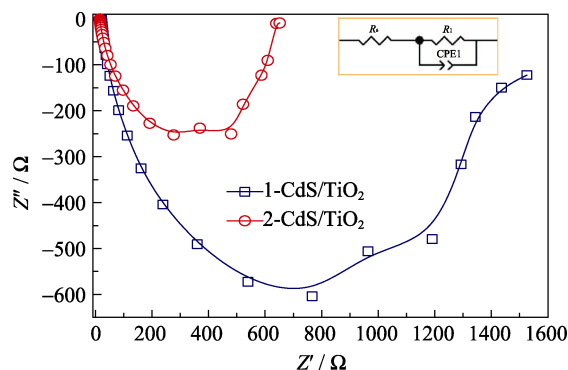
图 6 1-CdS/TiO<sub>2</sub> 和 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的交流阻抗图谱, 插图为等效电路图Fig. 6 EIS plots of 1-CdS/TiO<sub>2</sub> and 2-CdS/TiO<sub>2</sub> films with the inset showing equivalent circuit



表 1 交流阻抗图谱的等效电路中  $R_s$  与  $R_1$  的拟合值Table 1 Simulated values of resistance ( $R_s$ ) and charge transfer resistance ( $R_1$ ) of EIS plots calculated by equivalent circuit

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
1-CdS/TiO <sub>2</sub>	20.43	1424.0
2-CdS/TiO <sub>2</sub>	14.72	629.4

薄膜具有更小的电荷传输内阻( $R_s$ )和电极/电解质界面电荷转移电阻( $R_1$ ), 这可能是因为原位转换能使 CdS 和 TiO<sub>2</sub> 之间形成更紧密的接触, 减小了光生载流子在 CdS/TiO<sub>2</sub> 界面传输阻力, 减少了光生载流子在传输过程中的复合, 使更多的光生空穴能传输到电极表面, 参与电极/电解质界面的氧化反应, 从而提高了电极/电解质界面的氧化反应速率, 加快了光生空穴在电极/电解质界面处的转移。

为进一步考察薄膜的光电化学响应区间, 对薄膜进行了 IPCE 测试, 如图 S3 所示。从图中可知, 纯 TiO<sub>2</sub> 薄膜只对紫外光区域有明显响应; 形成 CdS 后, 薄膜的光电化学响应扩展到可见区( $\lambda \leq 540 \text{ nm}$ )。与 1-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜相比, 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜在整个波长测试区间都具有更高的 IPCE 值, 这与光电流密度和光吸收性能测试结果相一致。

光电化学稳定性是衡量光电极优劣的一个重要参数, 在恒电位下, 可通过记录光电流密度随时间的变化来考察光电极的光电化学稳定性。图 S4 为在电位为 0.4 V (vs. RHE) 和不连续光照条件下, 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的  $I-t$  曲线。由图可知, 在开始的 5 min 时间段, 光电流密度下降较明显, 在随后时间段, 其光电流密度下降缓慢, 趋向稳定, 这表明制备的 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜有较好的光电化学稳定性。

为更好地阐述光电极中光生电子和空穴的传输机制, 对 TiO<sub>2</sub>、CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>、2-CdS/TiO<sub>2</sub> 和 CdS 电极进行了莫特-肖特基(Mott-Schottky, MS)测试, 如图 S5 所示。从图中可以看出, 四种电极的 MS 曲线斜率都为正值, 说明这四种电极都呈现 n 型半导体的特性, 电子为多数载流子。通常 n 型半导体的导带底能级位置与其平带电位相差很小, 所以可认为这两者是近似相等的。由图 S5 可见, TiO<sub>2</sub> 电极的平带电位大约为 -0.05 V (vs. RHE), 表面转换成 CdTiO<sub>3</sub> 后电极的平带电位向负方向发生了略微的移动; 然而, 表面原位转换成 CdS 后, 电极的平带电位发生了明显的负移, 这表明 CdS 的导带位置比 TiO<sub>2</sub> 的更高。纯 CdS 电极的 MS 曲线特征也证实了上述结论。

为了更直观地理解光生载流子的输运行为, 图 7 描绘了光生电子和空穴在 CdS/TiO<sub>2</sub> 电极中的输运机制。CdS 与 TiO<sub>2</sub> 形成的异质结是典型的 II 型半导

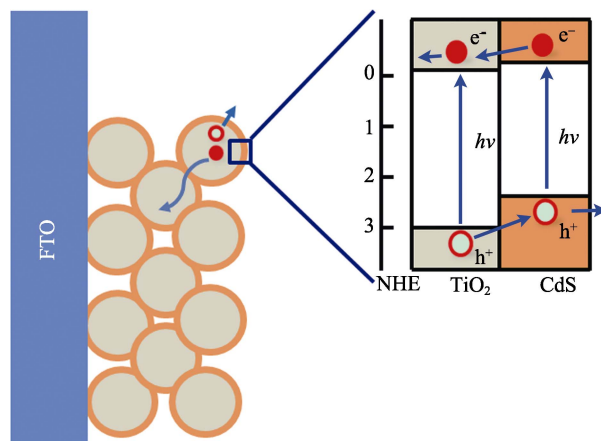


图 7 CdS/TiO<sub>2</sub> 电极中光生电子和空穴的传输机理示意图  
Fig. 7 Schematic diagram of the photogenerated charge transport mechanism in the CdS/TiO<sub>2</sub> electrode

体异质结。在光照条件下, CdS 和 TiO<sub>2</sub> 能吸收  $h\nu \geq E_g$  的光子, 在它们的价带中电子被激发到导带, 同时在价带中产生带正电荷的空穴, 形成光生电子-空穴对; 在界面空间电荷层的电场作用下, 光生电子-空穴对将被分离。由于 CdS 的导带位置(-0.4 V (vs. NHE))高于 TiO<sub>2</sub> 的导带位置(-0.1 V (vs. NHE))<sup>[24]</sup>, CdS 导带中的光生电子经过 CdS/TiO<sub>2</sub> 界面迁移到 TiO<sub>2</sub> 的导带, 然后与 TiO<sub>2</sub> 导带中的光生电子一同传输到 FTO 基底。最后在外电场的作用下通过外电路传输到对电极(Pt)表面, 并与电解质溶液中的  $\text{H}^+$  反应产生  $\text{H}_2$  ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ )。同时, 由于 CdS 具有更高的价带位置, 留在 TiO<sub>2</sub> 价带中的光生空穴经过 CdS/TiO<sub>2</sub> 界面迁移到 CdS 价带上, 然后与 CdS 价带中的光生空穴一同传输到电极表面, 与电解质溶液中的  $\text{S}^{2-}$  发生氧化反应( $2\text{S}^{2-} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{S}_2^{2-}$ )。II 型半导体异质结的光生载流子输运方式能促进光生载流子在 CdS 与 TiO<sub>2</sub> 相间的分离和传输, 减少光生载流子的复合。然而, 若 CdS/TiO<sub>2</sub> 异质结是由简单的表面沉积形成的, 则 CdS 与 TiO<sub>2</sub> 间很难形成紧密接触, 这不利于光生载流子在 CdS/TiO<sub>2</sub> 界面处的传输, 造成光生载流子的复合几率增加。两相间的良好接触是形成有效异质结和保证光生载流子快速传输的基础。采用原位法( $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{CdTiO}_3 \rightarrow \text{CdS}$ )制备的 CdS/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜能在两相间形成紧密接触, 有利于光生载流子在 CdS/TiO<sub>2</sub> 界面处的传输, 降低光生载流子的复合几率。因此, 与 1-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜相比, 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的光电化学性能更优秀。

### 3 结论

本文利用  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{CdTiO}_3 \rightarrow \text{CdS}$  原位转换的原理, 依次采用浸渍、热处理和水热法成功制备了 CdS/TiO<sub>2</sub>

纳米晶薄膜。通过对 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜结构进行表征,证实了在 TiO<sub>2</sub> 纳米晶粒的表面生成了 CdS。以制备的 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜作为光阳极,在可见光下,考察了其光电化学性能,结果表明, CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜具有优异的光电化学性能,在  $V = 0.4\text{ V}$  (vs. RHE) 时,其光电流密度达到  $9.8\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。另外,与 SILAR 法制备的 CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜相比,原位法制备的样品的光电化学性能更为出色。这可能是因为原位法制备的薄膜交界面结合更紧密,有利于光生载流子在 CdS/TiO<sub>2</sub> 界面处的传输,减少了光生载流子的复合。因此,本研究为制备高性能光电极提供了一种新的思路。

## 参考文献:

- [1] LU X, XIE S, YANG H, *et al.* Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**(22): 7581–7593.
- [2] HISATOMI T, KUBOTA J, DOMEN K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**(22): 7520–7535.
- [3] WANG S C, TANG F Q, WANG L Z. Visible light responsive metal oxide photoanodes for photoelectrochemical water splitting: a comprehensive review on rational materials design. *J. Inorg. Mater.*, 2018, **33**(2): 173–197.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37–38.
- [5] WANG G, WANG H, LING Y, *et al.* Hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano Lett.*, 2011, **11**(7): 3026–3033.
- [6] WANG H L, LIU X H. Preparation of silver nanoparticle loaded mesoporous TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic property. *J. Inorg. Mater.*, 2016, **31**(5): 555–560.
- [7] ZHANG H, CHENG C. Three-dimensional FTO/TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite inverse opals photoanode with excellent photoelectrochemical performance. *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**(4): 813–821.
- [8] XIE K, WU Z, WANG M, *et al.* Room temperature synthesis of CdS nanoparticle-decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by electrodeposition with improved visible-light photoelectrochemical properties. *Electrochem. Commun.*, 2016, **63**: 56–59.
- [9] LIU C, YANG Y, LI W, *et al.* A novel Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowire@TiO<sub>2</sub> nanorod heterogeneous nanostructure for photoelectrochemical hydrogen generation. *Chem. Eng. J.*, 2016, **302**: 717–724.
- [10] HUO H, XU Z, ZHANG T, *et al.* Ni/CdS/TiO<sub>2</sub> nanotube array heterostructures for high performance photoelectrochemical biosensing. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(11): 5882–5888.
- [11] XIE Z, LIU X, WANG W, *et al.* Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays/CdS quantum dots by coating TiO<sub>2</sub> through atomic layer deposition. *Nano Energy*, 2015, **11**: 400–408.
- [12] SUN W T, YU Y, PAN H Y, *et al.* CdS quantum dots sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube-array photoelectrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(4): 1124–1125.
- [13] ZHANG H, ZHANG D, QIN X, *et al.* Three-dimensional CdS-sensitized sea urchin like TiO<sub>2</sub>-ordered arrays as efficient photoelectrochemical anodes. *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**(50): 27875–27881.
- [14] LV P, YANG H, FU W, *et al.* The enhanced photoelectrochemical performance of CdS quantum dots sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube/nanowire/nanoparticle arrays hybrid nanostructures. *CrystEngComm*, 2014, **16**(30): 6955–6962.
- [15] GUO C, HUO H, HAN X, *et al.* Ni/CdS bifunctional Ti@TiO<sub>2</sub> core-shell nanowire electrode for high-performance nonenzymatic glucose sensing. *Anal. Chem.*, 2014, **86**(1): 876–883.
- [16] KELKAR S, BALLAL C, DESHPANDE A, *et al.* Quantum dot CdS coupled Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> photoanode with high photoelectrochemical water splitting efficiency. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(40): 12426–12431.
- [17] DHIVYA P, PRASAD A K, SRIDHARAN M. Nanostructured perovskite CdTiO<sub>3</sub> films for methane sensing. *Sens. Actuators B*, 2016, **222**: 987–993.
- [18] WANG G, YANG X, QIAN F, *et al.* Double-sided CdS and CdSe quantum dot co-sensitized ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen generation. *Nano Lett.*, 2010, **10**(3): 1088–1092.
- [19] YAO H, FU W, YANG H, *et al.* Vertical growth of two-dimensional TiO<sub>2</sub> nanosheets array films and enhanced photoelectrochemical properties sensitized by CdS quantum dots. *Electrochim. Acta*, 2014, **125**: 258–265.
- [20] GAO C, ZHANG Z, LI X, *et al.* Synergistic effects in three-dimensional SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/CdS multi-heterojunction structure for highly efficient photoelectrochemical hydrogen production. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2015, **141**: 101–107.
- [21] LIU Y, ZHOU H, ZHOU B, *et al.* Highly stable CdS-modified short TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode for efficient visible-light hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**(1): 167–174.
- [22] WANG H, BAI Y, ZHANG H, *et al.* CdS quantum dots-sensitized TiO<sub>2</sub> nanorod array on transparent conductive glass photoelectrodes. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(39): 16451–16455.
- [23] LEE Y L, CHI C F, LIAU S Y. CdS/CdSe co-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrode for efficient hydrogen generation in a photoelectrochemical cell. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(3): 922–927.
- [24] KIM H I, KIM J, KIM W, *et al.* Enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activity in the ternary hybrid of CdS/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> through the cascaded electron transfer. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(19): 9797–9805.

Supporting information:

CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜的原位法制备及光电化学性能研究

刘灿军<sup>1</sup>, 陈 述<sup>1</sup>, 李 洁<sup>2</sup>

(1. 湖南科技大学 化学化工学院, 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室, 湘潭 411201; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

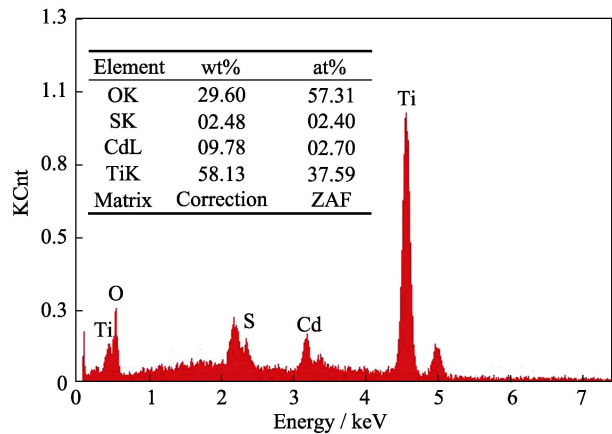


图 S1 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 EDS 图谱  
Fig. S1 EDS of the 2-CdS/TiO<sub>2</sub> films

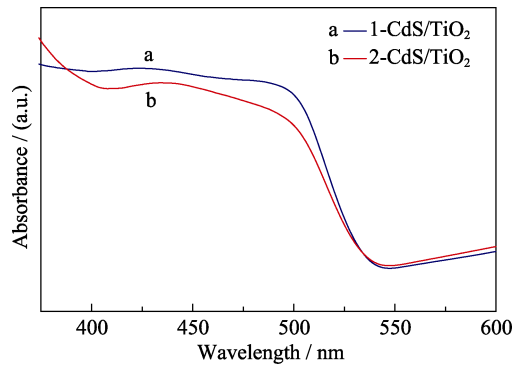


图 S2 1-CdS/TiO<sub>2</sub> 和 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱图  
Fig. S2 (a) UV-Vis absorption spectra of 1-CdS/TiO<sub>2</sub> and 2-CdS/TiO<sub>2</sub> films

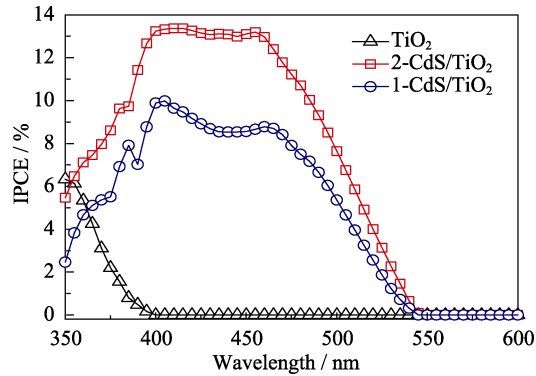


图 S3 TiO<sub>2</sub>、1-CdS/TiO<sub>2</sub> 和 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的 IPCE 曲线  
Fig. S3 IPCE curves of TiO<sub>2</sub>, 1-CdS/TiO<sub>2</sub> and 2-CdS/TiO<sub>2</sub> films

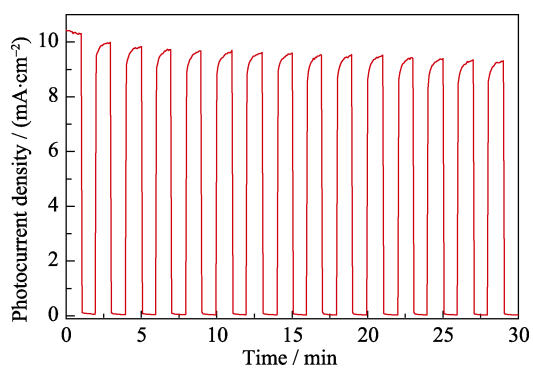


图 S4 2-CdS/TiO<sub>2</sub> 薄膜的  $I-t$  曲线  
Fig. S4  $I-t$  curves of 2-CdS/TiO<sub>2</sub> films

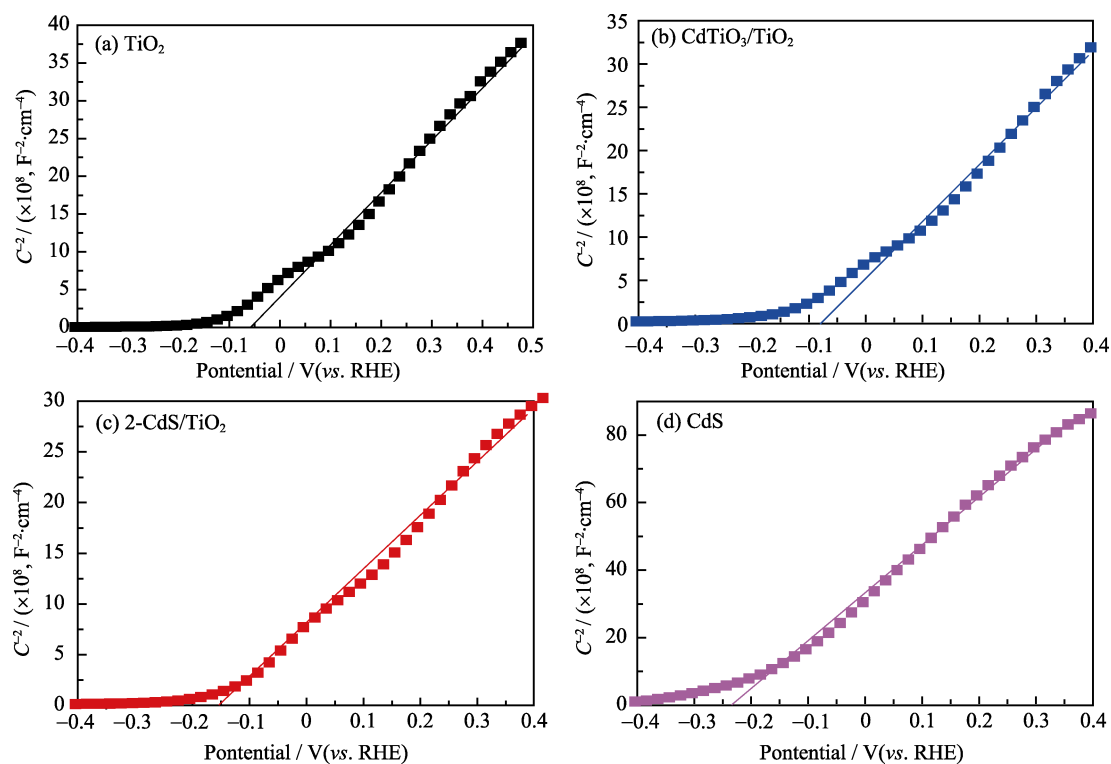


图 S5 TiO<sub>2</sub>、CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>、2-CdS/TiO<sub>2</sub> 和 CdS 电极的肖特基曲线  
Fig. S5 Mott-Schottky plots of TiO<sub>2</sub>, CdTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 2-CdS/TiO<sub>2</sub> and CdS electrodes