

$\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 纳米棒异质结阵列的 制备及光电化学性能

李森林, 宁向梅, 黄金亮*, 陈永超, 师清奎, 李丽华
(河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023)

摘要:以钛酸丁酯为钛源,通过盐酸调制的两步溶剂热法在 FTO 基底上制备异质结阵列 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 纳米棒。利用 XRD、SEM、UV-Vis 和电化学工作站等测试手段对 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 纳米棒异质结阵列电极的晶体结构、表面形貌、光学和光电化学性质进行了表征。结果表明,经 Bi_2S_3 敏化后的 TiO_2 纳米棒阵列薄膜对可见光的吸收明显增强,吸收光波长由 400 nm 增至 700 nm。在标准模拟太阳光 (AM 1.5 G, 100 mW/cm²) 照射下,复合薄膜开路电压为 1.06 V,短路电流密度为 0.11 mA/cm²,与纯 TiO_2 纳米棒薄膜相比,光电转化能力显著提高。

关键词: TiO_2 纳米棒阵列; Bi_2S_3 敏化; 溶剂热法; 光电转换; 量子点

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)08-0143-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.031

Preparation and photoelectrochemical performance of $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ nanorod heterojunction arrays

LI Sen-lin, NING Xiang-mei, HUANG Jin-liang*, CHEN Yong-chao, SHI Qing-kui, LI Li-hua

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ nanorod with heterojunction array is successfully prepared on the FTO substrates through a two-step hydrothermal method, using butyl titanium as source. The samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), ultraviolet visible spectrophotometer (UV-Vis) and electrochemical workstation to study the crystal structure, surface morphology, optical and photoelectrochemical properties of the $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ nanorod heterojunction arrays. The results show that the TiO_2 nanorod array film sensitized by Bi_2S_3 is found to have a significantly enhanced absorption ability to the visible light and the wavelength of absorption light increases from 400 nm to 700 nm. Besides, the open circuit voltage of the composite film is 1.06 V and the short-circuit current density is 0.11 mA/cm² under the standard simulated solar irradiation (AM1.5 G, 100 mW/cm²). Compared with pure TiO_2 nanorod film, the photoelectric conversion ability of the composite film improves significantly.

Key words: TiO_2 nanorod array; Bi_2S_3 sensitization; solvothermal method; photo-electric conversion; quantum dot

从 1976 年 Fujishima 和 Honda 对 TiO_2 做了开创性工作之后^[1], TiO_2 由于自身极好的化学稳定性、低成本和无毒等特性被用于太阳能电池、光催化和光解水制氢等领域,使其成为研究的热点。在 TiO_2 多种形貌结构中,一维纳米棒阵列具有合成方法简单、电子传输性能较好和俘获光子能力强等优点,引起了人们的极大兴趣。但是因 TiO_2 纳米棒的带隙较大(3.0 eV 和 3.2 eV),使其光电转换效率一直无法得到提高^[2-3],也限制其只能利用太阳光中的紫外光区域。因此提高 TiO_2 在可见光中的利用范围成为研究的重点。王等^[4]发现用过渡金属掺杂 TiO_2 纳米棒,可以明显提高 TiO_2 对可见光的

吸收和光催化性能; Cho 等^[5]研究发现,改变 TiO_2 的显微形貌也可以提高光吸收能力,如 TiO_2 纳米棒。

窄带隙半导体敏化后的 TiO_2 纳米棒可以拓宽其在可见光中的吸收范围和提高电子传输效率,这归功于敏化后在异质结构中存在的空间电场。像 CdS、CdSe 等传统的半导体,敏化 TiO_2 纳米棒能够明显提高光电转换性能。然而,他们自身致命的毒性使其在实际应用中成为人们担忧的问题。最近,吴等^[6]研究发现 Bi_2S_3 具有窄禁带、无毒、低成本、吸收可见光和对环境无污染等优点。高等^[7]通过原位转化方法获得 Bi_2S_3 包覆圆饼状的 BiVO_4 异质

收稿日期: 2017-12-12; 修回日期: 2018-06-07

基金项目: 河南省教育厅科技攻关项目(15A430023); 河南省自然科学基金(162300410088)

作者简介: 李森林(1992-),男,硕士研究生,主要从事 TiO_2 薄膜的制备及性能研究, li1sen2lin3@foxmail.com; 黄金亮(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事纳米功能材料的研究,通讯联系人, huangjl@haust.edu.cn。

结构材料,这种异质结构对可见光响应较明显,并且光催化活性得到提高。另外,林^[8]研究发现 Bi₂S₃ 量子点敏化 SnO₂ 多孔薄膜制成光电极,在模拟太阳光下,可以得到 0.9 mA/cm² 的光电流密度,是未敏化的 3 倍。同时,也有学者报道关于异质结的 Bi₂S₃ 和 TiO₂ 在光电化学方面的应用^[9-11]。如 Zumeta-Dube^[12] 用 Bi₂S₃ 量子点敏化 TiO₂-P25 作为光电极,可以获得 0.84% 的光电转换效率。

笔者通过简单的溶剂热方法,在一维有序 TiO₂ 纳米棒阵列薄膜表面覆盖一层无毒 Bi₂S₃ 量子点,得到一种异质结构的 Bi₂S₃/TiO₂ 复合薄膜光电极材料,并对其晶体结构、光吸收性能和光电化学性能进行研究。

1 实验

1.1 实验仪器与试剂

仪器:玻璃烧杯;磁力搅拌器;高压反应釜;鼓风干燥箱;管式炉。

试剂:钛酸丁酯、浓盐酸(质量分数为 36%~38%)、硫代硫酸钠、五水合硝酸铋,均为分析纯。

1.2 TiO₂ 纳米棒阵列的制备

分别取 15 mL 去离子水和 15 mL 浓盐酸(质量分数为 36%)于干净烧杯中,在室温下磁力搅拌 10 min,然后缓慢滴加 0.4 mL 钛酸四丁酯于上述混合溶液中,继续搅拌 10 min 使其混合均匀。接着将清洗干净的掺杂氟的 SnO₂ 透明导电玻璃(FTO)(2 cm×3 cm),导电面朝下侧放入 50 mL 用聚四氟乙烯做内衬的不锈钢反应釜中,最后把上述溶液倒入,密封反应釜并放入 150℃ 的鼓风干燥箱中保温 5 h。反应结束后,反应釜自然冷却至室温,取出在导电面上生长有 TiO₂ 纳米棒阵列的 FTO 玻璃,并用

去离子水冲洗干净,最后在 450℃ 下煅烧 60 min,这样能够提高薄膜与基底之间的连接。

1.3 Bi₂S₃ 量子点敏化 TiO₂ 纳米棒阵列光阳极的制备

通过水热法制备 Bi₂S₃ 量子点敏化 TiO₂ 纳米棒阵列光阳极^[13]。首先配制为体积 15 mL 的 1 mmol/L Bi(NO₃)₃·5H₂O 水溶液和 15 mL 的 1.5 mmol/L Na₂S₂O₃,然后将上述溶液混合,并且通过磁力搅拌 30 min,使混合溶液中 Bi³⁺ 与 S₂O₃²⁻ 摩尔比为 2:3。最后,将上述混合溶液转入到 50 mL 用聚四氟乙烯做内衬的不锈钢反应釜中,使反应釜的填充度为 60%,同时将制备的金红石 TiO₂ 样品放入反应釜中。将反应釜密封,在 100℃ 下保存 24 h,反应结束后自然冷却至室温,并用去离子水、无水乙醇反复冲洗得到 Bi₂S₃/TiO₂ 异质结纳米棒阵列复合薄膜,然后在 450℃ 煅烧 60 min。在 100℃ 水热过程中 Bi³⁺ 与 S₂O₃²⁻ 发生反应生成 Bi₂S₃,反应式如下:



1.4 检测手段

利用德国布鲁克 D8A X 射线衍射仪(XRD)分析样品的相结构,扫描范围是 20~80°,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,入射 X 射线为 CuKα(λ = 0.154 nm)。样品的形貌分析采用日本电子 JSM-5610LV 扫描电镜。样品的光吸收性能用日本岛津 UV-2700 紫外-可见分光光度计表征。I-V 曲线测试采用辰华公司的 chi660e 电化学工作站。模拟太阳光采用北京卓立汉光公司 SS150 型 AAA 级别 150 W 太阳光模拟器,配有 1 个 500 W 的氙灯和 AM1.5 的滤光片。采用三电极体系,工作电极、对电极、参比电极分别为制备的薄膜、铂片、Ag/AgCl,电解质为 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液。

(上接第 142 页)

- [9] 郭强胜,毛东森,俞俊,等.不同载体对负载型 Cu-Fe 催化剂 CO 加氢反应性能的影响[J].燃料化学学报,2012,40(9):1103-1109.
- [10] 罗彩容,熊莲,郭海军.碱金属对 CO 加氢制备低碳醇 Cu-Fe-Co 基催化剂的影响[J].高校化学工程学报,2012,26(5):823-828.
- [11] Shi Xuemin, Yang Xuzhuang, Bai Fenghua, et al. Progress in additives of molybdenum based catalysts for higher alcohol synthesis from syngas[J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2010, 29(12):2291-2297.
- [12] Tang X B, Tsubaki N, Xie H J, et al. Effect of modifiers on the performance of Cu-ZnO-based catalysts for low-temperature methanol synthesis[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2014, 42

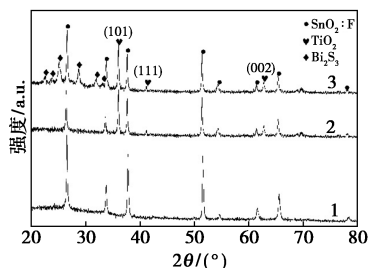
(6):704-709.

- [13] Li D B, Qi H J, Li, et al. Surface structure and charge effects of Ni promoted K₂CO₃/MoS₂ catalysts for higher alcohols synthesis[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(9):1132-1136.
- [14] Li D B, Yang C, Zhao N, et al. The performances of higher alcohol synthesis over nickel modified K₂CO₃/MOS₂ catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(2):125-127.
- [15] Hu W, Li W, Shen R. CTAB-promoted MnCuFe/ZnO catalyst for the hydrogenation reaction of CO to low carbon alcohols[J]. Energy Technology, 2016, 5(4):557-567.
- [16] 王宪贵.CO 加氢合成低碳醇的研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2013.
- [17] 姜涛,牛玉琴,钟炳.CO+H₂ 合成醇体系的化学平衡分析[J].天然气化工,1999,(2):27-32. ■

2 实验结果与讨论

2.1 XRD 表征

Bi_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列前后的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 的谱线 2 中可以看出,样品在 $2\theta=36.11^\circ$ 和 $2\theta=62.87^\circ$ 处衍射峰分别对应于金红石 TiO_2 标准卡片 JCPDS 21-1276 的(101)和(002)晶面,其余的衍射峰都为 SnO_2 。由此可知实验所制备的 TiO_2 为四方金红石相结构。与水热法制备的 TiO_2 粉末衍射图谱相比, TiO_2 纳米棒阵列的(002)面衍射峰明显增强,而一些特征衍射峰如(110)、(210)、(211)、(200)等却没有出现,表明所制备的 TiO_2 纳米棒阵列沿平行于基底法线的[001]方向取向生长。从图 1 中谱线 3 可以看出,沉积 Bi_2S_3 以后的 XRD 图谱中,除去 FTO 和 TiO_2 的衍射峰之外,其他 6 个峰从左到右分别对应于斜方晶系的 Bi_2S_3 (JCPDS 17-320)的(220)、(101)、(310)、(211)、(040)、(301)。从 XRD 分析可以证明得到了 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料。



1—FTO; 2— TiO_2/FTO ; 3— $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{FTO}$

图 1 Bi_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列前后的 XRD 图谱

2.2 SEM 表征

FTO/ TiO_2 、FTO/ $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 两种光阳极结构的 SEM 图如图 2 所示。图 2(a)可以看出,一步水热反应制备的 TiO_2 呈一维有序纳米棒阵列,而且能够均匀生长在 FTO 基底上。由图 2(b)、图 2(c)可以看出, TiO_2 纳米棒的平均直径大约为 150 nm,长度为 1.8 μm ,并且垂直于 FTO 进行生长,这与 XRD 图谱表明的取向生长相一致。同时,还能看到 TiO_2 纳米棒的侧面比较光滑,顶端是四方结构,具有典型的四方晶体生长特征。由图 2(d)~图 2(e)可以看出,沉积 Bi_2S_3 后复合纳米棒的直径比 TiO_2 纳米棒的平均直径明显增大,大约为 200 nm,纳米棒阵列长度并没有发生明显变化,而且 TiO_2 纳米棒的表面由于吸附大量 Bi_2S_3 纳米颗粒,使其变得比较粗糙,但整体形貌仍然保持垂直 FTO 基底的一维阵列结构。

结合 XRD 图谱能够说明经过两步溶剂热反应可以得到 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 异质结复合纳米棒阵列。

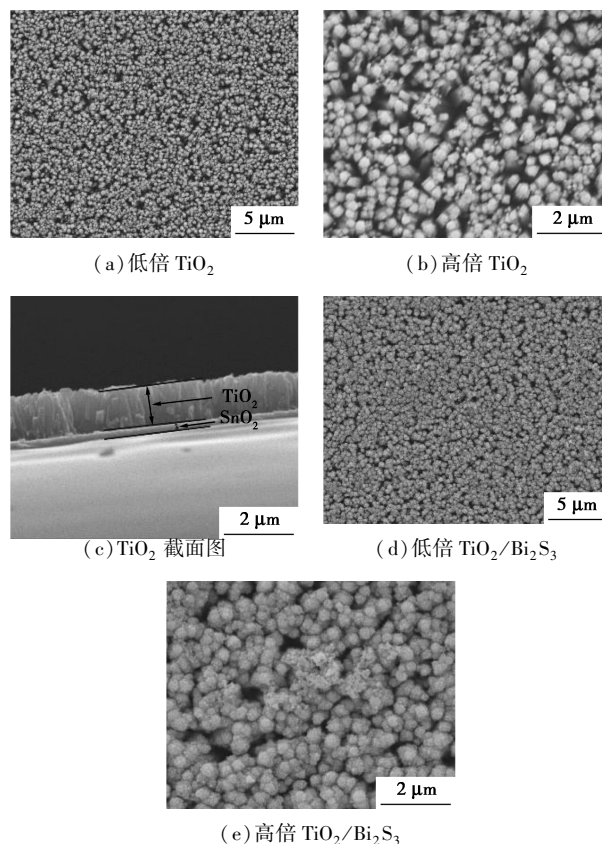
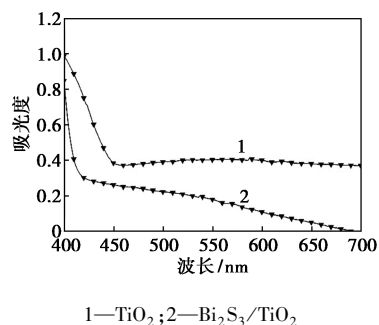


图 2 Bi_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列前后的 SEM 照片

2.3 光吸收性能

TiO_2 纳米棒阵列及经过 Bi_2S_3 纳米颗粒包覆后的吸收光谱如图 3 所示。因为 Bi_2S_3 属于窄带隙半导体, TiO_2 的禁带宽度大于 Bi_2S_3 的禁带宽度,通过二者复合可以改变 TiO_2 的禁带宽度,进而提高光吸收特性。从图 3 中可以看出,纯 TiO_2 纳米棒阵列在可见光范围几乎没有吸收,吸收区域主要集中在紫外光区域,这主要由其本身的禁带宽度为 3.0 eV 所决定。 TiO_2 被 Bi_2S_3 复合后,发生红移在可见光区



1— TiO_2 ; 2— $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$

图 3 TiO_2 纳米棒阵列沉积 Bi_2S_3 纳米颗粒前后的吸收光谱

的吸收明显提高,吸收边红移至 800 nm 处包括全部可见光区域,这能够证明 Bi_2S_3 敏化过的 TiO_2 复合光阳极能够吸收大部分的可见光,提高了 TiO_2 的光学性能。这与 Bi_2S_3 本身的吸光性质有关。

2.4 光电化学性能

为了分析 Bi_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列后的光电化学性能,纯 TiO_2 和 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 纳米棒在模拟太阳光照射下的光电流密度-电压曲线($I \sim V$ 曲线)如图 4 所示。由图 4 可以看出, Bi_2S_3 敏化 TiO_2 的开路电压为 1.06 V,短路电流为 0.11 mA/cm²,都比纯 TiO_2 纳米棒薄膜大。表明 TiO_2 纳米棒薄膜通过 Bi_2S_3 敏化可以提高自身光电化学性能,这与 Guanjie 等^[14]的研究结果相符。 Bi_2S_3 敏化 TiO_2 的起始电压比纯 TiO_2 更负,这导致了其光电流也更负。

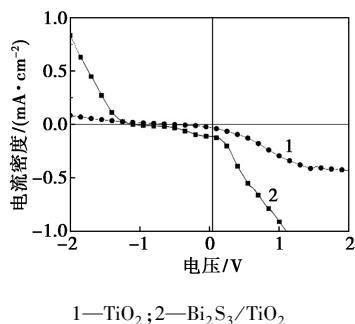


图 4 Bi_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列的光电流密度-电压曲线

光生载流子在 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 界面的转移示意图如图 5 所示。

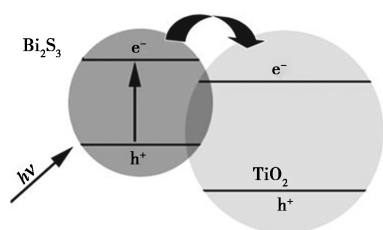


图 5 光生载流子在 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 界面的转移示意图

由图 5 可以看出, Bi_2S_3 的导带和价带都比 TiO_2 大,当 Bi_2S_3 吸收光子被激发后,受 2 个导带能级差的驱动,导带中的光生载流子可以顺利注入到 TiO_2 中;另一方面,一维单晶 TiO_2 纳米棒阵列作为载流子传输的介质,可以为电子提供通往电极之间的通道,优化了光生电子-空穴对的分离和传输过程。

3 结束语

利用两步溶剂热法成功制备 Bi_2S_3 负载 TiO_2 纳

米棒薄膜光阳极材料,并研究了负载前后的光吸收和光电化学性能。在 TiO_2 纳米棒表面覆盖一层 Bi_2S_3 ,明显增强了其在可见光区域的吸收能力;在模拟太阳光照射下, Bi_2S_3 负载 TiO_2 这种复合光阳极的开路电压为 1.06 V,短路电流密度为 0.11 mA/cm²,表现出较强的光电转换能力。

参考文献

- [1] Catey J H, Oliver G. Intensity effects in the electrochemical photolysis of water at the TiO_2 electrode [J]. *Nature*, 1976, 259 (5544): 554-556.
- [2] Jain N, Zhu Y, Maurya D, et al. Interfacial band alignment and structural properties of nanoscale TiO_2 thin films for integration with epitaxial crystallographic oriented germanium [J]. *J Appl Phys*, 2014, 115 (2): 437-441.
- [3] Scanlon D, Dunnill C, Buckeridge J, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO_2 [J]. *Nat Mater*, 2013, 12 (9): 798-801.
- [4] Wang C, Chen Z, Jin H, et al. Enhancing visible-light photoelectrochemical water splitting through transition-metal doped TiO_2 nanorod arrays [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2 (42): 17820-17827.
- [5] Cho I, Chen Z, Forman A J, et al. Branched TiO_2 nanorods for photoelectrochemical hydrogen production [J]. *Nano Lett*, 2011, 11 (11): 4978-4984.
- [6] Wu T, Zhou X, Zhang H, et al. Bi_2S_3 Nanostructures: A new photocatalyst [J]. *Nano Res*, 2010, 3 (5): 379-386.
- [7] Gao X, Wu H, Zheng L, et al. Formation of mesoporous heterostructured $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ hollow discoids with enhanced photoactivity [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2014, 53 (23): 5917-5921.
- [8] Lin Y C, Leez M W. Bi_2S_3 liquid-junction semiconductor-sensitized SnO_2 solar cells [J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 161 (1): H1-H5.
- [9] Kim J, Kang M. High photocatalytic hydrogen production over the band gap-tuned urchin-like Bi_2S_3 -loaded TiO_2 composites system [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2012, 37 (10): 8249-8256.
- [10] Brahimi R, Bessekhoud Y, Bouguelia A, et al. Visible light induced hydrogen evolution over the heterosystem $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ [J]. *Catal Today*, 2012, 122 (1): 62-65.
- [11] Laurence M, Peter K, Wuayantha D, et al. Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi_2S_3 nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO_2 [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107 (33): 8378-8381.
- [12] Zumatadube I, Ruizua F, Diaz D, et al. TiO_2 sensitization with Bi_2S_3 quantum dots: The inconvenience of sodium ions in the deposition procedure [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118 (22): 11495-11504.
- [13] Cai F G, Feng Y, Jia Y F, et al. Bi_2S_3 -modified TiO_2 nanotube arrays: Easy fabrication of heterostructure and effective enhancement of photoelectrochemical property [J]. *J Mater Sci*, 2013, 48 (17): 6001-6007.
- [14] Guanjie A, Rong O, Chen Q, et al. $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ core-shell nanowire arrays for photo-electro-chemical hydrogen generation [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (18): 13544-13549. ■