

负载 Cu_2O 型 TiO_2 纳米管的制备表征及其光电性能研究

摘要

随着社会和经济的发展, 能源短缺和环境污染逐渐成为两大世界性亟待解决的问题。许多科研单位和科研工作者都致力于这两大世界性问题的解决。利用半导体材料来实现太阳能的转化和废水中有机物的降解成为近年来的研究热点。到目前为止, TiO_2 因其无毒、价廉、化学稳定性佳以及光催化活性高等优点而成为研究最多的功能半导体材料之一。常规的颗粒状 TiO_2 因其在基底上的负载而使得有效的比表面积急剧减少, 而且应用过程中所产生的光生电子和空穴对易于复合逐渐成为限制其应用的关键性因素。此外, 由于 TiO_2 禁带带宽较宽(锐钛矿约为 3.2 eV, 金红石约为 3.0 eV), 这使得 TiO_2 仅能吸收利用只占太阳光谱约 3~4 % 的紫外光。因而, 关于新形貌 TiO_2 的制备和对 TiO_2 的可见光改性, 从而提高其对太阳能的利用率, 成为目前关于 TiO_2 这一重要的光催化型半导体研究领域的重点课题之一。

本课题针对传统颗粒状 TiO_2 的不足, 提出了管状 TiO_2 纳米材料的制备以及窄禁带半导体对其可见光响应复合改性的设想。本论文首先采用阳极氧化法在金属钛基底上制备出了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列薄膜, 然后采用脉冲电流法在 TiO_2 纳米管阵列上沉积负载 Cu_2O , 从而制备出了 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 纳米管阵列异质结复合薄膜。借助场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、漫反射紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 以及光电流测试等表征和测试手段, 详细探讨了 Cu_2O 沉积过程中的电解液

的搅拌方式（静止、磁力搅拌和超声搅拌）和脉冲沉积电流密度的大小（ 0.2 mA/cm^2 - 1.5 mA/cm^2 ）等参数对复合薄膜形貌、物相以及光电性能的影响。

由形貌分析和物相研究可知，所制备的 TiO_2 纳米管阵列高度有序、分布均匀，管径约为 100 nm ，管长约为 400 nm ，其上负载的 Cu_2O 的形貌随脉冲沉积电流增加的变化规律为不规则团簇分叉枝状，团簇削角八面体状，分散生长的削角八面体状逐渐过渡到分散交叠生长的完整八面体；磁力搅拌和超声搅拌条件下 Cu_2O 的生长规律转变比静止条件下有所滞后，但有利于获得单一物相的 Cu_2O 晶体。

漫反射紫外-可见吸收光谱测试和光电流性能测试表明，在模拟可见光照射下，所制备的负载 Cu_2O 型 TiO_2 纳米管阵列薄膜比未负载 Cu_2O 的 TiO_2 纳米管阵列薄膜具有显著增强的可见光响应；采用脉冲沉积电流密度为 1.0 mA/cm^2 沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 纳米管异质结薄膜的光吸收性能和光电流测试性能最好。

关键词: TiO_2 纳米管, 阳极氧化, Cu_2O , 脉冲电流沉积, 异质结, 光电流

STUDY ON PREPARATION AND CHARACTERIZATION
OF Cu₂O-LOADED TiO₂ NANOTUBE AND ITS
PHOTOELECTRIC PROPERTIES

ABSTRACT

With the development of society and economy, energy shortage and environmental pollution are gradually becoming top two global issues which require to be solved urgently. Many research institutions and scientists were dedicated to solve these issues. Using semiconductor materials to achieve the conversion of solar energy and the degradation of organic pollutants having been researched extensively in recently years. Up to now, TiO₂ becoming one of the mostly researched functional semiconductor materials due to its non-toxic, low cost, excellent chemical stability and high photocatalytic property. The specific surface of conventional TiO₂ particles will drastically decrease after loaded on substrate and the easy recombination of photoinduced electron-hole pairs in application gradually becoming the critical factors which greatly hamper its application. In addition, TiO₂ absorbs only the ultraviolet light which accounts for only 3~4 % of the total incident sunlight due to its wide bandgap

(3.2 eV and 3.0 eV for anatase and rutile, respectively). Therefore, fabrication of novel morphology of TiO_2 and its visible light modification to improve efficiency for solar energy becoming one of most important projects in TiO_2 photocatalytic semiconductor research field.

Considering the shortages of TiO_2 particles mentioned above, we proposed the vision that fabricating tubular TiO_2 nanomaterial and coupling with narrow bandgap semiconductor to improve its visible light response. First, the highly ordered TiO_2 nanotube arrays films were fabricated by anodic oxidation of titanium foil substrates. And then, Cu_2O particles were loaded on TiO_2 nanotube arrays via galvanostatic pulse electrodeposition. As a result, $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ nanotube arrays heterojunction composite films were obtained. The influence of the situation of electrolyte (standing, magnetic agitating and ultrasonic stirring) and the deposition current density values (0.2 mA/cm^2 - 1.5 mA/cm^2) during the processing of depositing Cu_2O on the morphology, microstructure and photoelectric properties of the composite films were investigated by field emitting scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance UV-Vis spectrometer (UV-Vis) and photocurrent test.

The analysis of the morphology and the microstructure of the samples demonstrated that the prepared TiO_2 nanotube arrays was highly order and uniformly distributed; the diameter and length of the TiO_2 nanotube were about 100 nm and 400 nm, respectively. The morphologies of the Cu_2O crystals in the composite films change from irregular branched clusters, regular branched

truncated octahedrons, and dispersive truncated octahedrons gradually to dispersive overlapped octahedrons with increasing deposition current densities; the morphology evolution of the deposited Cu_2O in magnetic agitating and ultrasonic stirring electrolyte lag behind than that of in standing slution, while the former electrolyte conditions are favorable to obtain pure Cu_2O phase.

The diffuse reflectance UV-Vis absorption spectra and the photocurrent properties measurements shown that the prepared Cu_2O -loaded TiO_2 nanotube arrays films exhibit remarkable visible light responses than that of TiO_2 nanotube arrays films under simulated visible light illumination; the optimal visible light absorption and photocurrent properties were obtained for the Cu_2O - TiO_2 nanotube arrays heterojunction composite films which fabricated by using 1.0 mA/cm^2 of the pulse deposition current density to deposite Cu_2O .

KEY WORDS: TiO_2 nanotube, anode oxidation, Cu_2O , pulse current deposition, homojunction, photocurrent

第一章 绪论

1.1 TiO₂ 纳米管的发展历程及研究现状

TiO₂是一种重要的无机功能半导体材料,其因无毒、廉价、化学稳定性好以及优良的能量转换率而在光催化、光电转换、传感器等方面具有广阔的应用前景^[1-3]。人们最早是将 TiO₂ (俗称钛白粉) 作为白色染料来使用。后来人们发现这种白色染料可以使有机高分子染料发生光致褪色,这可以说是 TiO₂ 作为光催化剂应用的雏形。1972 年, Fujishima 等人^[4]报道了在近紫外光照射下, TiO₂ 电极使水发生光解而产生氢气。这一报道立即引起了全球性的轰动。因为这表明 TiO₂ 为太阳能利用与转换和氢能源的开发提供了新的途径。此后,关于 TiO₂ 的相关报道骤然增多, TiO₂ 的应用领域也从光催化推广到污水处理、空气净化、抗菌等方面。然而,在这些应用中, TiO₂ 主要是以颗粒状薄膜形式存在。这种颗粒状的二氧化钛在应用过程中所产生的光生电子和空穴易于复合逐渐成为限制其应用的关键性因素,而且颗粒状的 TiO₂ 在使用过程中难以分离回收,这使得相应的成本增加。于是,人们开始着想是否可以改变 TiO₂ 的形貌并将其负载在适当的基底上来弥补 TiO₂ 的这些缺陷。1991 年日本 NEC 公司的 Iijima 对碳纳米管的发现引起了人们研究管状材料的热潮^[5]。同年, Zwillling 等人^[6]报道了在含氟电解液中采用阳极氧化金属钛而在金属钛表面电化学形成了一层多孔 TiO₂ 薄膜。与颗粒相比,管状结构具有较大的比表面积和较高的吸附能力,即使负载在基底上也不会降低其比表面积(颗粒状的 TiO₂ 纳米粒子会由于在基底上的负载而使比表面积急剧减少从而影响其光催化性能),而且管可以作为物质运输的通道。这引起了人们极大的研究兴趣。一些非碳单质和化合物纳米管相继问世。十年后, Grimes 及其合作者首次报道了在氢氟酸溶液中通过阳极氧化钛制备出了均匀整齐的 TiO₂ 纳米管阵列^[7]。此后, TiO₂ 纳米管逐渐成为 TiO₂ 各方面应用中的研究重点。由于其独特的管状结构, TiO₂ 纳米管的研究越来越具有重大的理论意义和潜在的应用价值。

虽然 TiO₂ 纳米管作为一种常用的光催化型功能半导体材料在众多领域有着广泛的应用,但是 TiO₂ 纳米管仍存在一些缺点和不足从而限制了其进一步应用。其中, TiO₂ 纳米管对太阳光利用率太低,这是由于其禁带宽度较宽(锐钛矿约为 3.2 eV,金红石约

为 3.0 eV), 一般只能吸收利用仅占总太阳光谱约占 5% 的紫外光^[8], 此外由于 TiO₂ 在受到激发时产生的光生电子和空穴容易复合使得其能量转换效率较低^[9], 这些极大地限制了 TiO₂ 的应用。采用电沉积等技术实现了在多孔氧化铝中金属和半导体材料的填充使得多孔氧化铝在磁性传感器、光电检测器以及太阳能电池方面显示出极大的用武之地^[10-15]。这使得人们设想如果能在 TiO₂ 纳米管这种管状结构中填充一些金属或者其他窄禁带半导体纳米颗粒进而组装成新型的纳米复合材料, 这样既达到了充分利用管结构的目的又实现了 TiO₂ 光催化活性的提高。近年来, 许多学者致力于提高 TiO₂ 纳米管对光能利用率的研究, 采取的方法主要有: 染料敏化、离子掺杂、贵金属沉积以及窄禁带半导体复合等。

1.2 TiO₂ 纳米管的制备方法

TiO₂ 纳米管作为一种具有广阔应用前景的绿色功能半导体材料, 近年来国内外对其制备方法进行了广泛的研究。在这方面的研究早期, Grimes^[16]就论述了高度有序 TiO₂ 纳米管阵列的制备方法及其应用。近年来, Misra^[17]和 Schmuki^[18]等人进一步拓展了 TiO₂ 纳米管制备与应用等方面的研究。最初, 人们以氟化物(如 HF、KF、NaF 等)的水溶液作为电解液通过阳极氧化金属钛来制备 TiO₂ 纳米管阵列^[17, 19]; 后来含氟离子极性有机溶剂电解液的应用使得所制备的 TiO₂ 纳米管长度可达到几十微米。随着研究的深入, TiO₂ 纳米管的其他制备方法相继出现。目前, TiO₂ 纳米管的制备方法主要有: 水热法、模板法以及阳极氧化法等。

1.2.1 水热法

水热法是一种制备氧化物纳米晶的重要方法。TiO₂ 纳米管的水热合成一般是在密闭的高压反应器中以 TiO₂ 纳米粉体为前驱物利用水为反应溶剂在一定的温度下进行的。Kasuga 等人^[20]采用水热法利用 NaOH 水溶液处理溶胶凝胶制得的 TiO₂ 纳米粉体获得了管径约为 8 nm、管长约为 100 nm 的针状 TiO₂ 纳米管。张青红等人^[21]通过碱溶液处理不同粒径的锐钛矿相和金红石相 TiO₂ 纳米粉体制得了不同形貌的 TiO₂ 纳米管。水热法制备 TiO₂ 纳米管过程中常涉及碱液处理、水洗和酸洗等工序。针对具体处理过程的不同, 不同的研究得出了不同的结果, 众多研究人员对水热法制备 TiO₂ 纳米管的形成机

理、影响因素以及最终产物进行了研究和分析。

通过水热法制备的 TiO_2 纳米管结晶状态良好, 不需要进行后续的热处理, 但纳米管的有序度较差。水热过程的影响因素主要有: 反应温度、溶液浓度、pH 值和反应时间等。水热法的不足之处是反应的进行需要较高的温度和压强, 因而对反应容器的材质要求较高。

1.2.2 模板法

模板法是指通过物理或化学的方法将纳米结构组元组装到事先设计好的模板中, 纳米结构组元在模板中的转化与生长从而形成纳米管, 之后通过合适的手段去除模板便可获得均匀分散、高度有序的纳米管阵列。模板法常采用多孔氧化铝模板 (PAA) 结合溶胶-凝胶工艺 (Sol-gel)、电化学沉积等工艺来实现 TiO_2 纳米管的制备。李晓红等人^[22]通过该法制备出了管径约为 100 nm, 管壁约为 10 nm 的锐钛矿晶型 TiO_2 纳米管。Jong 等人^[23]采用有机凝胶模板法制备出了螺旋带状 TiO_2 和双层的 TiO_2 纳米管, 层间距约为 8 nm。Hyoer 在 PAA 模板上采用紫外光诱发自由基聚合反应工艺制备出了非晶态的 TiO_2 纳米管阵列, 结合后续的退火处理, 最后制得了锐钛矿晶型的 TiO_2 纳米管阵列薄膜^[24]。

1.2.3 阳极氧化法

阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管一般是指在含氟离子的电解质溶液中通过施加的直流电来腐蚀作为阳极的金属钛而获得 TiO_2 纳米管。阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管起步较晚, 但发展相当迅速。Gong 等人^[7]于 2001 年首次报道了利用阳极氧化法在含氟的水溶液中制备出了 TiO_2 纳米管阵列。之后, 关于阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管的报道骤然增多。赖跃坤^[25]等人指出, 阳极氧化电压是决定能否制备出 TiO_2 纳米管的关键因素, 只有在合适的电压范围才能氧化出纳米管阵列, 而电解液浓度 (氟离子浓度)、温度以及氧化时间等其他因素一般只对纳米管的形成时间和纳米管的尺寸产生影响。阳极氧化采用的电解液种类很多。电解液中主要成分为强氧化性酸或酸根离子。目前研究最多的为氢氟酸和含氟盐类, 其它还有高氯酸、高氯酸钠等。电解液所采用的溶剂一般上可分为无机溶剂和有机溶剂两大类, 无机溶剂一般是水, 有机溶剂一般为乙二醇、乙醇、甘油、乙酸及其混合液等。一般有机溶剂有利于获得管长较长的纳米管。采用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管既可以通过直接阳极氧化金属钛或者钛合金^[26-28]来制备金属钛基底支撑的

TiO₂ 纳米管，也可以先在透明的导电玻璃（ITO 或者 FTO 等）基底上利用磁控溅射等方法沉积一层金属钛然后再进行阳极氧化从而制备有透明基底支撑的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜^[29-32]。其中通常在金属基底上制备出的 TiO₂ 纳米管一般管顶部开口而管底部被与金属基底紧密相连的致密阻挡层堵塞。

以上均为目前制备 TiO₂ 纳米管常用的方法，其中水热法制备的 TiO₂ 纳米管管径一般较小，制备过程常在高温高压条件中进行；模板法可以通过对模板的控制实现不同尺寸 TiO₂ 纳米管的制备，但对于孔径较小的 TiO₂ 纳米管还是难以制备，而且所需的模板一般比较昂贵；阳极氧化法相对简单、成本低廉，通过对工艺参数（氟离子浓度、氧化电压、氧化时间、pH 值等）的调整易于实现对 TiO₂ 纳米管尺寸的控制，因而近年来逐渐成为一种重要的制备 TiO₂ 纳米管的方法之一。一般具有基底支撑的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜通常都是采用阳极氧化法制备的。阳极氧化法制备出的这种有基底支撑的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜在光催化污水降解、太阳能光电转换以及气体传感器等领域具有广泛的应用前景^[33-38]。

1.3 TiO₂ 纳米管的改性手段

TiO₂ 因其自身具有的化学稳定性、低成本以及优异的光电性能而成为研究最广泛的光催化材料之一。作为一种重要的光催化材料，TiO₂ 对太阳光，尤其是占太阳光较大部分的可见光的有效利用是人们最为关心的问题。然而较宽的禁带宽度（锐钛矿 3.2 eV，金红石 3.0 eV）和容易复合的光生电子-空穴对逐渐成为限制 TiO₂ 进一步应用的瓶颈^[39]。最初，人们就是力图通过改变 TiO₂ 纳米管的晶型来改善其光催化性能。众所周知，材料本身的晶体结构对材料的性能有重要影响。对于 TiO₂ 这种多晶型化合物而言，自然界中存在三种结晶形态：锐钛矿（Anatase）、金红石（Rutile）和板钛矿（Brookite）。其中，板钛矿结构不稳定而且在自然界中存在相对较少，所以一般应用相对较少。一般认为锐钛矿晶型的 TiO₂ 光催化性能最好，因而其应用也相对较多，但近年来关于锐钛矿晶型与金红石晶型复合结构的 TiO₂ 光催化剂研究逐渐增多，结果表明，锐钛矿相与金红石相复合结构的光催化性能明显高于单一的锐钛矿相结构。这是 TiO₂ 纳米管的第一类改性手段。这种通过改变 TiO₂ 纳米管自身结构的改性手段虽然相对容易实现，但对于光催化性能的改善并不理想。于是，广大研究人员开始探索另一类改性手段，即外来物质的引入改性。通过外来物质的引入对 TiO₂ 纳米管进行修饰改性，从而提高其光

催化性能。这一类改性手段采用的方法主要有：离子掺杂、贵金属沉积、染料敏化以及窄禁带半导体复合等。

1.3.1 离子掺杂

离子掺杂很早就被用来改善 TiO_2 的可见光响应。一般情况下，掺杂物质的引入只改变 TiO_2 的电子结构进而改善其光响应而并不破坏 TiO_2 晶体结构的完整性。材料晶体结构的完整性与晶体点阵中阴阳离子的比值直接相关。掺杂过程中 TiO_2 晶体结构并未改变意味着掺杂物质只是置换了 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} 或者 O^{2-} 。根据置换离子的不同，离子掺杂一般可以分为金属离子（阳离子）的掺杂和非金属离子（阴离子）的掺杂。

(1) 金属离子掺杂

TiO_2 纳米管的金属离子掺杂是通过物理或者化学的方法，将金属离子引入到 TiO_2 的晶格中与 Ti^{4+} 进行置换从而实现掺杂。金属离子掺杂主要指过渡金属离子或稀土金属离子的掺杂，这是因为过渡金属离子与钛离子离子半径较为接近，易于掺杂的实现，而稀土金属离子的引入可以有效的扩展 TiO_2 的光谱吸收范围，从而提高 TiO_2 的光催化活性。金属离子的掺杂通过改变 TiO_2 的电荷分布、产生晶格畸变、调整能带结构等方式一方面使得光生电子-空穴对的复合几率降低，同时可以拓宽 TiO_2 对太阳光的吸收范围，从而改善 TiO_2 对可见光的利用^[40]。金属离子掺杂主要是通过 TiO_2 带隙中产生新的杂化能级来实现对 TiO_2 纳米管的改性。赵慧敏等人采用浸渍法制备出了 Zn 掺杂的 TiO_2 纳米管阵列，光电催化实验表明所制备的 Zn 掺杂 TiO_2 纳米管阵列的光催化活性明显优于未掺杂的 TiO_2 纳米管阵列^[41]。金属离子的掺杂可以形成新的捕获中心而且可以延长载流子的扩散长度从而有效的抑制光生电子-空穴对的复合。但掺杂浓度存在一定的范围，在这范围内改性效果良好，低于这一范围时可能会由于对光生电子的捕获能力不足而不能有效的阻止光生电子和光生空穴的复合，而掺杂浓度过高时也可能形成新的复合中心导致光生电子与光生空穴的复合几率增加。

(2) 非金属离子掺杂

TiO_2 纳米管的非金属离子掺杂改性是一种比较新的改性手段，所掺杂的非金属元素

主要有：N、F、C 等。非金属离子通过置换 TiO_2 晶格中的 O^{2-} 来实现掺杂，这就要求掺杂离子与 O^{2-} 具有比较匹配的离子半径。非金属离子掺杂可以有效地减少 TiO_2 的禁带宽度，而且与金属离子掺杂相比，非金属离子掺杂不易形成光生电子-空穴对的复合中心，因此更有利于改善 TiO_2 纳米管的光催化活性。但 TiO_2 晶格中 O^{2-} 的置换比 Ti^{4+} 的置换相对困难一些，这取决于离子所带电荷状态和离子半径。文献[42]报道了长 TiO_2 纳米管的氮离子掺杂，氮离子的引入使得纳米管薄膜部分非晶化，因此需要进行后续退火从而获得锐钛矿结构。XPS 结果表明经后续退火后氮元素以 $\beta\text{-N}$ 形式存在。Park 等人^[43]通过在 CO 气氛中对阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管进行退火制备出 C 掺杂的 TiO_2 纳米管阵列，并推算出掺杂样品的禁带宽度为 2.2 eV。Raja^[44]在乙炔与氢气的混合气中 650 °C 下退火处理 TiO_2 纳米管实现了 TiO_2 纳米管的 C 掺杂，在可见光 ($\geq 400 \text{ nm}$) 照射下 C 掺杂 TiO_2 纳米管的光电流密度高达 0.45 mA cm^{-2} 。非金属离子掺杂在一定程度上可以使 TiO_2 的禁带宽度变窄，从而实现 TiO_2 纳米管的可见光响应。

1.3.2 贵金属沉积

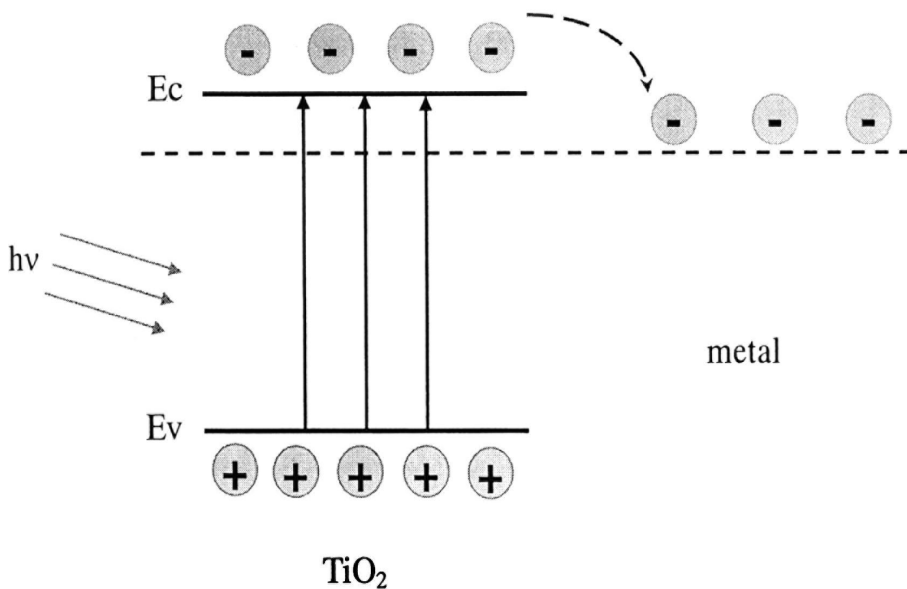


图 1-1 TiO_2 /金属肖特基结的光生电荷迁移示意图^[45]

Fig.1-1 Scheme of photogenerated charges transfer of the TiO_2 /metal schottky junction

TiO_2 纳米管的贵金属沉积改性可以看作是 TiO_2 这种宽禁带半导体材料与所沉积的贵金属之间构成了肖特基结。在这种肖特基结结构中， TiO_2 半导体受激产生的光生电子

可以越过半导体与贵金属之间的界面迁移到金属导体上而光生空穴仍留在 TiO_2 的价带上从而实现光生电子与光生空穴的分离（如图 1-1 所示）。

TiO_2 纳米管的贵金属沉积改性中常用的沉积贵金属有：Pt、Au、Pd、Ag 等，一般采用光还原、化学还原以及电化学沉积等方法将贵金属纳米颗粒组装到 TiO_2 纳米管中。这些常用的贵金属通常具有较大的功函数，而且其费米能级也相对更正，从而有利于 TiO_2 半导体上产生的光生电子向贵金属的迁移。这些贵金属中应用最多的是 Pt，其改性效果也相对较好，但成本也比较高。贵金属的沉积使得 TiO_2 的光催化性能有所提高。这是由于一方面贵金属的费米能级比 TiO_2 的费米能级低， TiO_2 导带上的光生电子可以传递给贵金属粒子而光生空穴仍停留在 TiO_2 的价带上从而有效的降低了光生电子-空穴对的复合；另一方面贵金属颗粒可以作为光催化反应的活性点从而有利于 TiO_2 光催化性能的提高。Yang 等人^[46]报道了通过电镀法将 Pt-Au 纳米颗粒沉积到 TiO_2 纳米管中，从而制备出了贵金属粒子修饰的 TiO_2 纳米管阵列，贵金属的沉积使得 TiO_2 的光催化效率有所提高。

研究表明， TiO_2 纳米管上贵金属的沉积量存在一定的范围，在这个范围之内， TiO_2 的光催化活性随着贵金属沉积量的增加而增强。但当贵金属的沉积量过多时， TiO_2 的光催化活性反而会有所下降。这是因为所沉积的大量贵金属成为了新的光生电子-空穴对的复合中心致使光生电子与光生空穴的复合率增加从而影响了 TiO_2 的光催化活性。贵金属沉积的另一个问题是成本问题。由于 Pt、Au 等贵金属价格昂贵，在提高 TiO_2 光催化性能的同时也使得催化剂制备成本的增加。鉴于此，许多研究人员开始探索一些低成本贵金属（如 Ag、Ni 等）沉积对 TiO_2 纳米管的改性。如文献[47]报道了负载 Ag 纳米颗粒的 TiO_2 纳米管的光致变色性能，结果表明，负载 Ag 的 TiO_2 纳米管在可见光照射下比未负载 Ag 的 TiO_2 薄膜具有更强的光致变色能力。

1.3.3 染料敏化

染料敏化是指将具有光敏化作用的有机染料分子以物理或者化学吸附的方式吸附于 TiO_2 纳米管上，这些光敏性物质在可见光照射下具有较大的激发因子，当这些活性物质的激发态电势比 TiO_2 导带电势更负，所激发的光生电子就可能传递到 TiO_2 导带上，从而改善 TiO_2 纳米管对可见光的利用率。与颗粒状的 TiO_2 薄膜相比， TiO_2 纳米管有利于光生电子的传输，而且便于染料分子在纳米管中的负载，从而有利于提高注入电子的

收集效率。染料分子一般通过化学键与 TiO_2 相结合，从而可以提高光生电子的传输效率。敏化染料一般需具备以下条件^[48]：易于吸附在半导体材料上；对可见光具有较强的吸收；足够负的激发态电势和尽量正的基态电势。染料敏化的工作原理如图 1-2 所示^[49]。在钛片基底上制备的 TiO_2 纳米管和染料分子共同构成工作电极。当太阳光照射时，染料分子吸收光子，基态上的电子发生跃迁成为激发态电子，之后激发态电子传输到 TiO_2 的导带中并通过外电路而到达对电极。染料分子变为氧化态的正离子，并被电解液中的还原剂还原为原始的染料分子，而电解液中的氧化剂与对电极上积累的电子作用而成为新的还原剂，从而构成完整的循环系统。整个循环过程中没有物质的变化，只发生光能到电能的转化。 TiO_2 纳米管的染料敏化改性所用染料主要有钌基染料^[50]、酞菁类染料^[51-53]以及卟啉类染料^[54, 55]等，其中钌基染料多为钌多联吡啶配合物，如 $\text{Ru}(\text{dcbpy})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{H}_3\text{-tctpy})(\text{NCS})_3$ 等。Schmuki 等人采用 Ru-dye (N3)染料制备出了染料敏化型 TiO_2 纳米管，经染料敏化后 TiO_2 纳米管的可见光响应明显增强，而且其光电转换效率明显提高^[56]。染料敏化存在的不足之处主要是染料分子的稳定性较差，自身在敏化 TiO_2 催化降解时本身也有可能被分解。

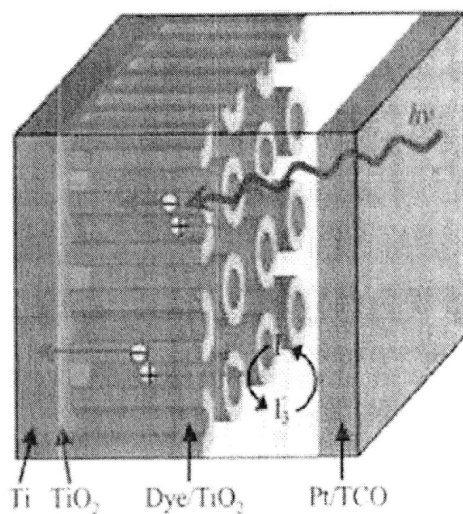


图 1-2 染料敏化装置工作示意图^[49]

Fig.1-2 Schematic diagram of the dye-sensitized device

1.3.4 窄禁带半导体复合

半导体复合就是将两种或者两种以上半导体材料进行组合，从而实现单一半导体材料无法实现的性能的一种工艺。窄禁带半导体复合是一种提高 TiO_2 光催化效率的有效

手段。半导体复合利用 TiO_2 纳米管与其他窄禁带半导体粒子的耦合作用从而获得复合半导体。组成复合半导体的两种半导体禁带宽度的不同以及价带和导带位置的差异使得复合半导体中产生的光生电子与光生空穴在这两种半导体之间进行传递从而实现了光生电子-空穴对的有效分离。由热力学可知^[57]，与 TiO_2 耦合的窄禁带半导体的导带电势和价带电势都相应的必须比 TiO_2 的导带电势和价带电势更负，而且只有这样在可见光照射下，窄禁带半导体（敏化半导体）产生的由价带跃迁到导带的激发电子才可以顺利转移到 TiO_2 的导带上，而光生空穴仍保留在敏化半导体的价带上，从而实现光生电子-空穴对的有效分离，如图 1-3 所示。

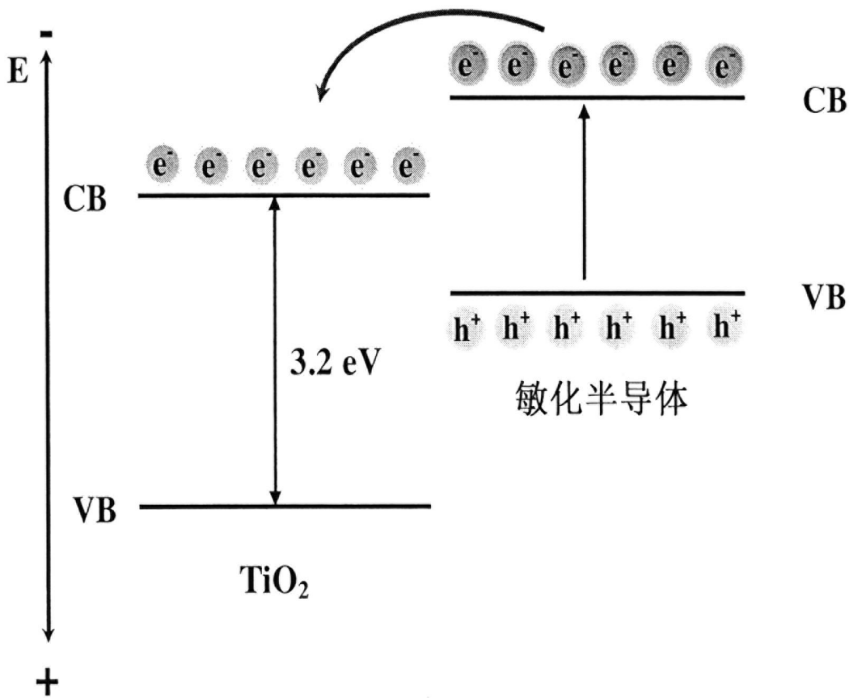


图 1-3 TiO_2 与敏化半导体的能带位置和电子传递示意图

Fig.1-3 Band gap and electron transfer diagram for TiO_2 /sensitizing semiconductor

近年来，为了改善 TiO_2 的可见光响应， PbS 、 AgI 、 InP 、 CdSe 、 Ag_2S 、 Sb_2S_3 和 Bi_2S_3 等众多窄禁带半导体均被用来对 TiO_2 进行敏化改性^[58-61]。然而这些窄禁带半导体有的是剧毒材料，如 PbS 、 CdS 、 CdSe 等；而其他的窄禁带半导体，如 AgI 、 Ag_2S 、 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 等，有的在光照下不稳定易分解，有的难以制备。这些不足之处使得采用这些窄禁带半导体和 TiO_2 复合并不太理想。

Cu_2O 是一种重要的窄禁带半导体材料，英文名为 Cuprous Oxide，禁带宽度约为 2.1

eV, 由于其无毒、低成本、易制备等优点^[62-64], 而且其可以被 400-800 nm 波长范围内的可见光激发, 因而在对 TiO₂ 敏化改性方面具有很大的应用前景。采用 Cu₂O 敏化 TiO₂ 从而制成复合半导体材料不仅可以有效地抑制光生电子和光生空穴的复合而且可以显著提高 TiO₂ 的可见光响应。制备 Cu₂O 敏化型 TiO₂ 纳米管需要采用恰当的方法制备出 Cu₂O 并将其负载在 TiO₂ 纳米管上。通常制备 Cu₂O 的方法分为液相反应法和固相反应法两大类, 其中液相反应法主要包括水热法^[65]、溶胶-凝胶法^[66]以及电化学沉积法^[67-69]等。固相反应法有: 热氧化法^[70]、低温固相反应法^[71]、机械化学法^[72]等。在这些方法中, 电化学沉积法因其设备简单、成本低廉、容易操作等优点较为常用, 而且可以通过对沉积参数如电解液成分、pH 值、沉积温度、沉积电流或电压等参数^[73-79]的调节而实现不同形貌 Cu₂O 的沉积。

侯阳等人首先通过阳极氧化工艺制备出 TiO₂ 纳米管, 然后以硫酸铜为铜源采用光还原法将 Cu₂O 负载在 TiO₂ 纳米管上, 从而制备出了 Cu₂O/TiO₂ 纳米管异质结阵列薄膜。结果表明, 与 TiO₂ 纳米管相比, Cu₂O/TiO₂ 纳米管异质结阵列薄膜表现出显著增强的可见光响应和良好的电荷分离效率^[80]。然而, 到目前为止, 关于 Cu₂O 的电化学法制备一般在复杂成分的电解液中进行, 而且经常需要在碱性条件以及高温条件下进行, 必要的时候还需要引入表面活性剂来控制所沉积的 Cu₂O 的形貌。

本论文首先采用阳极氧化法制备出钛基 TiO₂ 纳米管, 然后采用脉冲电流法在 TiO₂ 纳米管基底上进行 Cu₂O 的沉积负载, 从而制备 Cu₂O 窄禁带半导体敏化型 TiO₂ 纳米管复合半导体薄膜, 以此来改善 TiO₂ 纳米管对可见光的光响应。本课题的优越之处在于仅采用单一的醋酸铜溶液作为电解液而无需复杂的电解液成分以及表面活性剂的引入在室温下即可实现 Cu₂O 在 TiO₂ 纳米管上的负载。通过对电解液搅拌方式的改变和沉积电流大小的控制来实现不同形貌 Cu₂O 的沉积。这极大地简化了电化学法制备 Cu₂O-TiO₂ 纳米管复合异质结薄膜的制备工艺。

1.4 TiO₂ 纳米管的应用

理论计算和实际实验研究表明, TiO₂ 纳米薄膜具有一定范围的光电转换效率, 但光电转换效率的高低与 TiO₂ 的形貌具有紧密的联系。与颗粒状的 TiO₂ 纳米薄膜相比, TiO₂ 纳米管薄膜作为 TiO₂ 纳米薄膜中的一种新型的存在形态, 其独特的中空管状结构和高的比表面积以及明显的量子限域效应使得 TiO₂ 的应用范围在原有的基础上进一步拓宽。

目前, TiO_2 纳米管的应用领域主要涉及光催化、太阳能电池、水的光解制氢、传感器等等。

1.4.1 光催化方面

TiO_2 这一材料研究的兴起就是主要从其在光催化方面的应用开始的。利用 TiO_2 作为光催化剂可以对多种有机污染物进行光催化降解。与传统的 TiO_2 纳米颗粒或者薄膜相比, TiO_2 纳米管具有更高的比表面积以及特殊的管状结构等优点, 因而近年来其在光催化方面应用的优势日益凸显。邵颖等人^[81]报道了锐钛矿型 TiO_2 纳米管光催化降解十二烷基苯磺酸钠, 结果表明, 与传统的 TiO_2 薄膜相比, TiO_2 纳米管表现出更高的光催化活性。Macak 等人^[82]将 Pt/Ru 纳米粒子分别负载在 TiO_2 纳米粉体和 TiO_2 纳米管载体上, 从而制备出 Pt/Ru 修饰 TiO_2 型催化剂, 并比较了所制备的两种催化剂对甲醇的电催化氧化性能, 结果表明, 负载在 TiO_2 纳米管载体上制备的催化剂比负载在 TiO_2 纳米粉体上制备的催化剂可以显著提高甲醇分解的电流密度。

1.4.2 太阳能电池方面

由于 TiO_2 纳米管具有较大的比面积、特殊的管状结构以及成本低廉的制备工艺等优点, 近年来 TiO_2 纳米管被广泛地应用在太阳能电池领域。 TiO_2 纳米管在太阳能电池方面的应用主要是利用 TiO_2 光电转换特性, 结合纳米管这种管状结构利于光生电子的传输来实现太阳能的高效转换和利用。在染料敏化太阳能电池 (DSSC) 中, 常将 TiO_2 纳米管电极作为光阳极来使用。目前利用 TiO_2 纳米管制备的太阳能电池主要有以下两种类型: (1) 以金属钛为基底的背光式太阳能电池; (2) 以透明导电物质 (ITO 或 FTO 导电玻璃等) 为基底的太阳能电池。前者对太阳光的入射方向有一定要求, 但制备工艺相对简单, 后者可以吸收利用任意方向入射的太阳光, 但制备工艺相对复杂。

1.4.3 光解水制氢

随着社会的发展, 煤、石油等化石燃料的日益短缺逐渐难以满足生产生活的需要, 因而新能源的开发逐渐成为人们研究的热点。氢能源是一种无污染的绿色新能源。地球上天然的氢能源储量却不多, 而制备氢的原料——水的储量巨大, 因而近年来, 不少研

究学者致力于分解水制氢的研究。利用半导体材料光解水制氢被普遍认为是一种极具前途的开发氢能源的途径,这对于解决能源短缺和环境污染这两大世界性问题具有深远的影响。由于 TiO_2 的能级与水的氧化还原电位较为匹配,所以 TiO_2 是一种公认的光解水制氢的理想半导体材料。这方面的研究已有几十年的历史,早在 1972 年, Fujishima 等人^[4]报道了在近紫外光照射下, TiO_2 电极使水发生光解而产生氢气。随后这方面的研究越来越多。近年来由于对 TiO_2 的研究主要涉及 TiO_2 纳米管这种新型的管状结构材料,其在光解水制氢方面的应用自然引起人们的广泛关注。管状结构有利于光的吸收同时也有利于电极与电解液的良好接触和润湿。 TiO_2 纳米管电极受到太阳光照射时,价带上的电子接受光子能量跃迁到导带,而在价带相应位置上产生光生空穴。产生的光生电子和空穴在电场作用下分离并与水作用使水发生电离而产生氧气和氢气。文献中[83]所制备的 TiO_2 纳米管在 320-400 nm 波长范围内的光照射下(能量强度为 100 mW/cm^2),光解水时的产氢速率高达 24 ML/(h W) ,转换效率为 6.8 %。

1.4.4 气体传感器

气体传感器的工作原理是利用材料的电学特性(如电容、电阻特性等)随环境中气体成分的变化而产生相应的改变,从而对气体进行检测和定量分析。由于 TiO_2 纳米管具有的特殊管状结构和其良好的化学稳定性,因而广泛应用于室温和高温条件下工作的气体传感器。管状结构为检测气体的传输提供了通道和较大的接触面积,从而极大的提高了传感器的灵敏度。此外,由于 TiO_2 本身是透明的而且具有自清洁功能,因此还常可以用作透明的自清洁型传感器。目前,采用 TiO_2 纳米管制备的气体传感器可以实现 CO 、 O_2 、 H_2 、 NO 等多种气体的检测。Mor 等人^[84]采用负载 Pd 的 TiO_2 纳米管阵列制备出了氢气传感器。结果表明,所制备的氢气传感器对氢气的检测具有较高的灵敏度且检测速度迅速;而且当利用紫外光对其进行照射时,传感器呈现出良好的自清洁功能。

除了上述列举的应用外, TiO_2 纳米管在环境保护(如污水处理、空气净化等)、保洁杀菌、超级电容器等众多领域也具有广泛的应用。

1.5 选题依据及研究内容

TiO_2 作为一种重要的宽禁带半导体材料,因其无毒,价廉以及优异的光学性能而在光催化、光能转换、有毒有机物降解以及光解水制氢等方面具有广泛的应用前景。 TiO_2

纳米管是 TiO_2 家族中的新成员,除了具备常规 TiO_2 所具有的性能外,其特殊的管状结构使得 TiO_2 的应用范围进一步拓展。本课题在前期研究工作的基础上,采用阳极氧化法在钛片基底上在酸性含 F^- 离子的无机电解液中制备钛基 TiO_2 纳米管。探讨阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管的工艺参数,并期望对 TiO_2 的光催化性能有所改进。由于 TiO_2 的禁带宽度较宽,只对紫外光具有光响应,而对占太阳光光谱范围较宽的可见光没有光响应。本课题拟采用窄禁带半导体对 TiO_2 纳米管进行耦合的方法来提高 TiO_2 的可见光响应。为了更好的实现光生电子的传输,避免光生电子-空穴对的复合,与 TiO_2 进行耦合的窄禁带半导体的导带位置要高于 TiO_2 的导带位置。 Cu_2O 的能带位置很好的符合这一条件,而且与 TiO_2 的能带结构具有很好的匹配。因此本课题选取 Cu_2O 来制备 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合半导体薄膜材料从而实现了对 TiO_2 纳米管的改性。在此基础上,对复合薄膜的光催化性能进行测试,从而为 TiO_2 纳米管的工业化应用进行初步研究。本论文的研究内容主要有:

- (1) 研究摸索阳极氧化法制备钛基 TiO_2 纳米管的工艺参数,制备 TiO_2 纳米管。
- (2) 采用脉冲电流沉积法在 TiO_2 纳米管上进行 Cu_2O 的负载,从而制备 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合半导体薄膜,并对合适的沉积电流密度范围和溶液搅拌方式进行探讨。
- (3) 对所制备的 TiO_2 纳米管和 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合半导体进行物相表征和微观形貌观察,分析沉积参数对复合薄膜物相和形貌的影响。
- (4) 对所制备的 TiO_2 纳米管和 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合半导体进行光催化性能测试,研究制备参数对 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合半导体光催化性能的影响。
- (5) 形成机理研究,分析和研究 TiO_2 纳米管、 Cu_2O 以及 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合半导体的形成机理及其影响因素。

第二章 实验部分

2.1 实验材料及设备

2.1.1 实验材料

- ◇ 氟化铵 (NH_4F): 分析纯, 含量 $\geq 96.0\%$, 天津市光复科技发展有限公司生产;
- ◇ 磷酸 (H_3PO_4): 分析纯, 含量 $\geq 85.0\%$, 天津市化学试剂三厂生产;
- ◇ 乙酸铜 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 分析纯, 含量 $\geq 99.0\%$, 天津市北辰方正试剂厂生产;
- ◇ 硫酸钠 (Na_2SO_4): 分析纯, 含量 $\geq 99.0\%$, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产;
- ◇ 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 分析纯, 天津市化学试剂三厂生产;
- ◇ 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): 分析纯, 天津市化学试剂三厂生产;
- ◇ 钛片: 纯度 99% 以上, 北京钢铁总院生产;
- ◇ 去离子水 (H_2O): 实验室自制。

2.1.2 实验设备

- ◇ 光电分析天平: 型号为 BS110S, 德国塞多利斯公司制造;
- ◇ 超声波清洗器: 型号为 KQ 3200 DE, 昆山市超声仪器有限公司生产;
- ◇ 恒温磁力搅拌器: 型号为 HJ-2A, 金坛市杰瑞尔电器有限公司生产;
- ◇ 直流稳压电源: 型号为 HY1712-3, 江苏淮阴市仪表有限公司生产;
- ◇ 箱式电阻炉: 型号为 SX-2-5-12, 上海实验电炉厂制造;
- ◇ 电化学工作站: 型号为 CHI660D, 上海辰华仪器有限公司制造;
- ◇ 扫描电子显微镜: 型号为 JSM-6700F, 日本 JEOL 公司生产;
- ◇ X 射线衍射仪: 型号为 TD-3000, 丹东通达仪器有限公司生产;
- ◇ 紫外可见分光光度计: 型号为 Lambda 750 s, 美国 PerkinElmer 公司生产;
- ◇ 模拟太阳光光源: 型号为 CHF-XM-500W, 北京畅拓科技有限公司制造;
- ◇ 200 ml 烧杯若干, 滴管一支, 转子两个。

2.2 实验方法及工艺路线

2.2.1 钛片的预处理

实验所用采用的钛片为轧制态的工业纯钛，厚度为 0.3 mm。将钛片裁剪成 13×30 mm 尺寸的试样，为了消除轧制和裁剪过程中产生的残余应力等因素的影响从而获得均匀的微观组织，将裁剪好的试样进行预退火处理，然后在金相砂纸上由粗到细依次打磨，直到 Ti 片试样表面光亮无划痕，之后按顺序依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗，以除去 Ti 片表面油污等杂质。之后在空气中自然晾干备用。具体的处理流程示意图如图 2-1 所示。

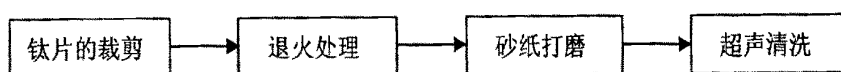


图 2-1 钛片预处理流程示意图

Fig.2-1 Schematic diagram of pre-treatment of Ti plates

2.2.2 二氧化钛纳米管的制备

本文采用阳极氧化的方法制备二氧化钛纳米管，首先在烧杯中用蒸馏水配制 0.25 mol/L 的 H_3PO_4 溶液（100 mL）作为电解液，将配好的溶液置于可加热的电磁搅拌器上，保持 40 °C 恒温并不断搅拌。利用直流电源进行阳极氧化，Ti 片为阳极，Pt 片为阴极。氧化电压 20 V，氧化时间 5 min（电解抛光）。之后在上述电解质溶液中加入 0.02 mol NH_4F ，在相同的条件下继续氧化 4 h（阳极氧化）。完毕后将试样置于蒸馏水中浸泡，以除去试样表面残存的电解液等杂质。之后将试样在空气中自然晾干。这时所氧化出来的二氧化钛纳米管为无定形态，所以要对试样进行进一步的退火热处理从而获得结晶良好的二氧化钛纳米管。退火处理在箱式电阻炉中进行，退火温度 500 °C，升温速率 3 °C/min，保温 2 h 后随炉冷却至室温。实验流程简图如图 2-2 所示。



图 2-2 TiO_2 纳米管的制备流程示意图

Fig.2-2 Schematic diagram of preparation of TiO_2 nanotubes

2.2.3 氧化亚铜的沉积

(1) 工作电解液的配制

首先用蒸馏水配制 0.02 mol/L 乙酸铜溶液 (100 mL) 作为工作电解液, 配置过程如下: 用电子天平称取 0.3993 g $C_4H_6CuO \cdot 4H_2O$ 溶于 100 mL 蒸馏水中, 之后对溶液进行强烈的磁搅拌, 搅拌速率 100 r/min, 搅拌时间 10 min。然后将溶液静置 30 min。最后对溶液进行过滤。图 2-3 为溶液配制流程图。

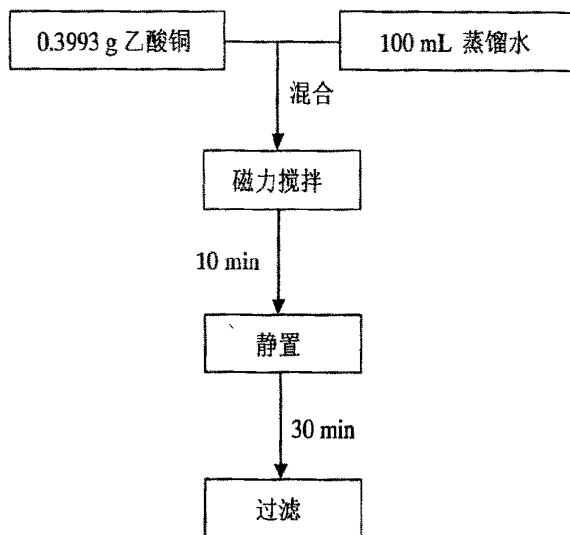


图 2-3 工作电解液的制备流程示意图

Fig.2-3 Schematic diagram of preparation of the working electrolyte

(2) 电化学沉积 Cu_2O

沉积过程在 CHI660D 电化学工作站上进行, 采用三电极体系, 其中钛基 TiO_2 纳米管基片为工作电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。采用脉冲电流法进行沉积, 阳极和阴极沉积时间分别设定为 0.1 s 和 0.9 s, 施加的脉冲电流信号如图 2-4 所示。分别采用不同的脉冲电流密度 (0.2 mA/cm^2 , 0.5 mA/cm^2 , 1.0 mA/cm^2 和 1.5 mA/cm^2) 进行沉积, 沉积时间均为 5 min。从而探讨沉积电流密度对所沉积 Cu_2O 的形貌、物相以及分布的影响。整个沉积过程均在室温下进行。同时为探讨搅拌方式对实验结果的影响, 分别采用静止沉积、磁搅拌沉积 (搅拌速率为 40 r/min) 和超声沉积 (超声功率为 60 W) 三种沉积方式进行沉积。沉积完毕后, 将试样在无水乙醇中浸泡 5 min,

然后在空气中自然晾干。

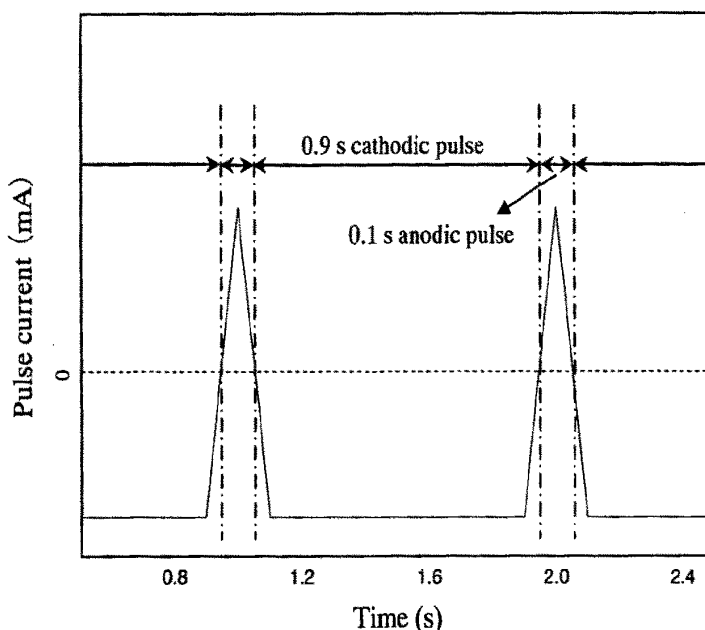


图 2-4 脉冲电流信号示意图

Fig.2-4 Schematic diagram of pulse current signal

2.3 样品的形貌观察与物相表征

2.3.1 微观形貌观察

扫描电镜常用于微纳米材料的形貌观测。由于所制备的 TiO_2 纳米管以及在其上所沉积的 Cu_2O 颗粒尺寸处于微纳米范围内,常规的金相显微镜放大倍数(最大一般为 1000 倍)无法实现样品的微观形貌观测。因此,采用扫描电子显微镜 (SEM) 对阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管以及不同条件下沉积 Cu_2O 的样品进行微观形貌观察。利用扫描电子显微镜可以对 TiO_2 纳米管的管径和 Cu_2O 颗粒的大小及其分布状态进行微观分析。

2.3.2 物相表征

X 射线衍射分析技术 (XRD) 是一种重要的表征晶体物相的方法。利用 XRD 分析手段可以有效地确定所制备的 TiO_2 纳米管和沉积的 Cu_2O 颗粒的晶型以及相应的晶面取向。

2.3.3 光吸收性能测试

TiO₂ 的紫外-可见光响应是测试其光吸收性能的一项重要测试，该测试一般在紫外-可见分光光度计上进行。紫外-可见光谱 (UV-VIS) 是一种电子光谱，是指材料在吸收 10-800 nm 波长范围的光子所引起分子中电子能级跃迁时产生的吸收光谱，一般包括 200-400 nm 波长范围的紫外光谱和 400-800 nm 波长范围的可见光谱。通过紫外-可见光吸收光谱可以确定样品的吸收边并进一步计算相应的禁带宽度。常规的紫外-可见分光光度计通过检测透过样品的光信号来完成对样品光吸收谱和透过率的测试。由于本论文中所制备的样品均为钛基底支撑的不透明样品，因此该项测试是在漫反射模式下进行的，分光计通过检测从样品表面漫反射出来的光信号来完成吸收谱的测试。

2.3.4 光电性能测试

光电性能测试在 CHI660D 型电化学工作站上进行，以测试样品、铂电极和饱和甘汞电极 (SCE) 分别作为工作电极、对电极和参比电极，在模拟可见光照射下，通过测定试样的光电流大小来反映样品的可见光催化性能的高低。

第三章 TiO₂ 纳米管的制备、表征及其光电性能研究

3.1 TiO₂ 纳米管的制备

本文采用阳极氧化法制备有基底支撑的 TiO₂ 纳米管，具体实验装置如图 3-1 所示。所用电源为直流电源，阳极为钛片，阴极为铂片。阳极氧化过程中对电解液始终进行磁力搅拌，从而保证阳极氧化过程中电解液中参与反应的相关离子具有较好的均匀性。温度恒定为 40 ℃。

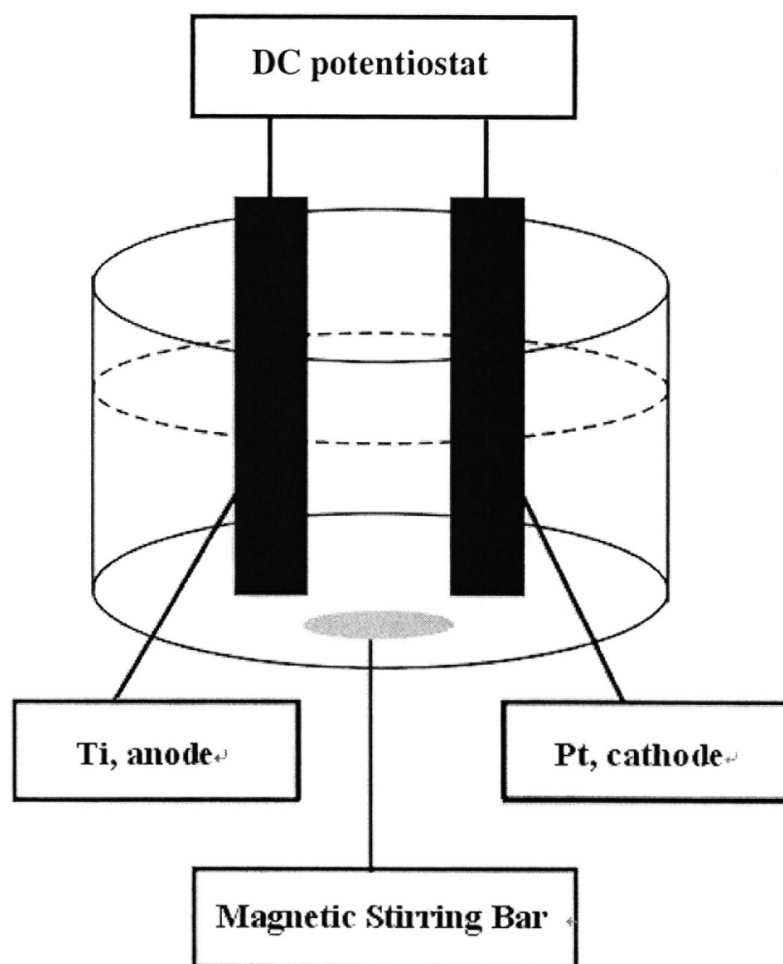


图 3-1 阳极氧化装置示意图

Fig.3-1 Schematic diagram of anodic oxidation device

3.2 阳极氧化过程中电流-时间曲线分析

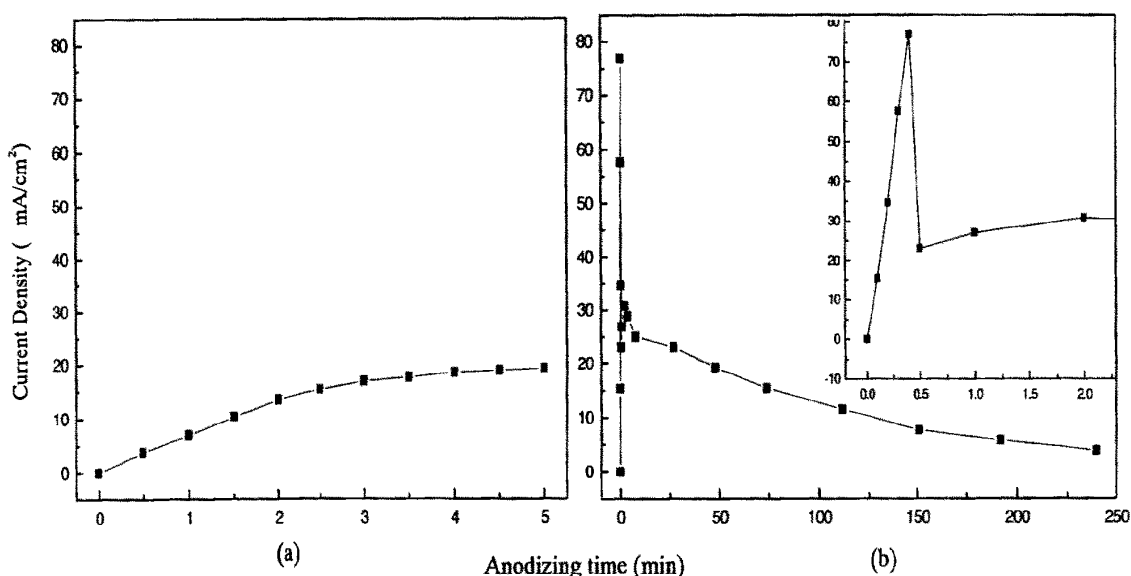


图 3-2 阳极氧化过程中的 I-t 曲线: (a) 采用 H_3PO_4 电解液, (b) 采用 H_3PO_4 和 NH_4F 电解液 (放大图为阳极氧化开始几分钟内的 I-t 曲线)

Fig.3-2 Curve of the current density vs. time of the anodization of (a) H_3PO_4 electrolyte solution and (b) H_3PO_4 and NH_4F electrolyte solution (the inset is a magnified curve of the first few minutes of anodization).

由于采用直流电源恒压法进行阳极氧化, 阳极氧化过程中, 阳极氧化电流随着反应的进行会发生变化, 对不同时间的阳极氧化电流进行记录并绘制了如图 3-2 的 I-t 曲线。其中图 (a) 为钛片在磷酸中的阳极氧化电流-时间曲线, 从图中可以看出, 阳极氧化电流密度随反应时间的增加而增加。但增加速率越来越慢, 当氧化进行到 4.5 min 左右时, 阳极氧化电流几乎不再增加。这在磷酸溶液中的预氧化主要作用是对钛片进行电解抛光, 从而进一步消除打磨过程中产生的微划痕。经在磷酸中阳极氧化后的钛片表面生成灰蓝色的氧化膜。图 (b) 为钛片在 0.2 mol/L NH_4F +0.25 mol/L H_3PO_4 混合溶液中的阳极氧化电流-时间曲线, 图中右上角为局部放大图。阳极氧化初期, 阳极氧化电流发生剧烈变化: 首先, 电流随着氧化电压由 0 V 上升到 20 V 而迅速增加到最大值, 之后又骤然到最小值。这是由于钛片表面阻挡层的形成使得电极表面电阻增大所致。随着阻挡层厚度的减少, 电流逐渐回升到一定值。这时反应才进行才仅仅进行 2 min。随后氧化电流逐渐缓慢下降直至反应结束。阳极氧化电流随时间的变化趋势与 Mor 等人^[85]的研究结果相一致。

3.3 TiO₂ 纳米管的表征

阳极氧化制备出的 TiO₂ 纳米管需要进行表征，主要是进行形貌观察和物相分析，以及分析退火对形貌和物相的影响。形貌观察可以通过对试样宏观形貌的观察来初步评估所制备的 TiO₂ 纳米管薄膜的成膜质量，并通过扫描电镜对 TiO₂ 纳米管的微观形貌和尺寸进行分析。通过 X 射线衍射测试技术可以对试样的物相进行表征，从而确定所制备出的 TiO₂ 纳米管的物相结构。

3.3.1 宏观形貌观察

图 3-3 为阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管前后各阶段试样的宏观照片。原始态为裁制好的工业轧制态的钛片，宏观上仍可以看到表面上存在一些轧制条纹，为了消除轧制缺陷并使得组织更加均匀因而进行了退火处理。退火态的钛片表面存在氧化斑点，表面光洁度仍难以满足阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管的工艺要求，所以对试样进行了打磨从而消除轧制条纹和氧化斑点。图 3-3 中氧化态即为在钛片上制备出的 TiO₂ 纳米管的宏观形貌图，可以看出所制备的 TiO₂ 纳米管为浅灰黄色，表面平整，具有较高的光洁度。

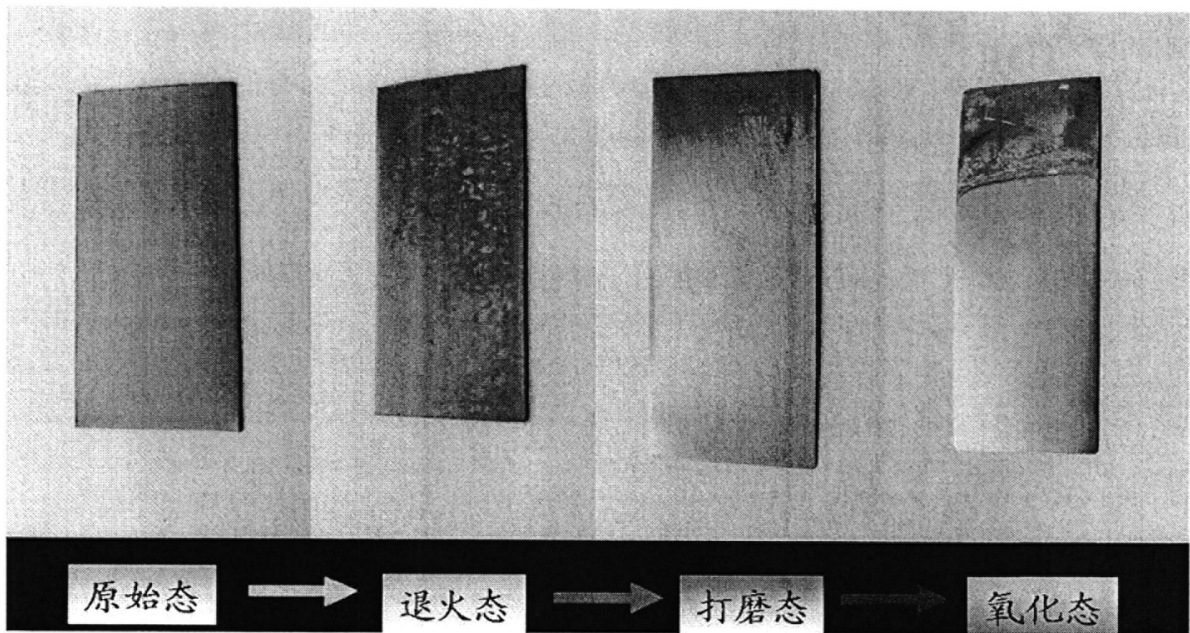


图 3-3 TiO₂ 纳米管制备过程中不同阶段试样的宏观照片

Fig.3-3 the macro morphology of the sample in different stages for prepare TiO₂ nanotube

3.3.2 扫描电子显微镜 (SEM) 形貌分析

图 3-4 为所制备的 TiO_2 纳米管 SEM 形貌图, 可以看出, TiO_2 纳米管的管径约为 100 nm, 管长约为 400 nm, 管分布均匀、高度有序。 TiO_2 纳米管底部与钛基底之间具有一定厚度的阻挡层。

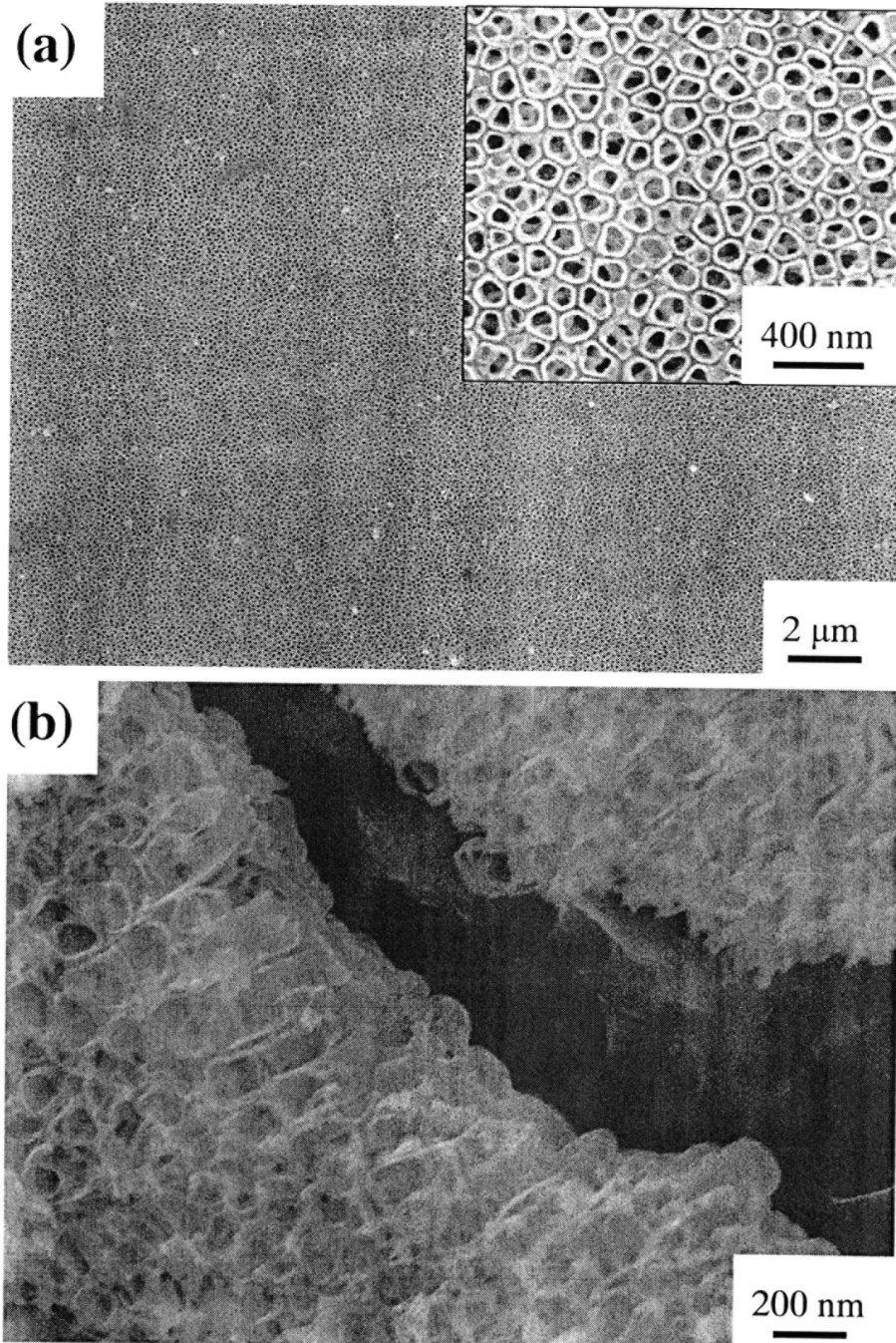


图 3-4 TiO_2 纳米管的 SEM 图: (a) 俯视图, (b) 侧视图
Fig.3-4 SEM images of TiO_2 nanotube: (a) top view, (b) side view

3.3.3 X-射线衍射 (XRD) 结构表征

图 3-5 为 TiO_2 纳米管退火前后的 XRD 衍射图谱。XRD 测试的技术参数为: Cu 靶 $K\alpha$ 线, 波长值为 0.15406 nm, 扫描角度范围为 20° - 80° , 扫描模式为双轴联动, 管电压为 30 kV, 管电流为 20 mA, 扫描速率为 $0.05^\circ/\text{min}$ 。从衍射图谱中可以看出: 未退火时, 只能观测到较强的钛基底的衍射峰, 未检测到 TiO_2 的衍射峰, 说明阳极氧化后不经过退火热处理, TiO_2 为非晶态; 当对阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管进行 500°C 退火 2 h 后, 对应的衍射图谱中除观测到较强的钛衍射峰外, 在 25.3° 和 48.1° 处均可观测的明显的 TiO_2 衍射峰, 分别对应锐钛矿 TiO_2 (101) 和 (200) 晶面。这表明退火处理可使阳极氧化制备的非晶态的 TiO_2 纳米管薄膜转变为良好的锐钛矿晶型。

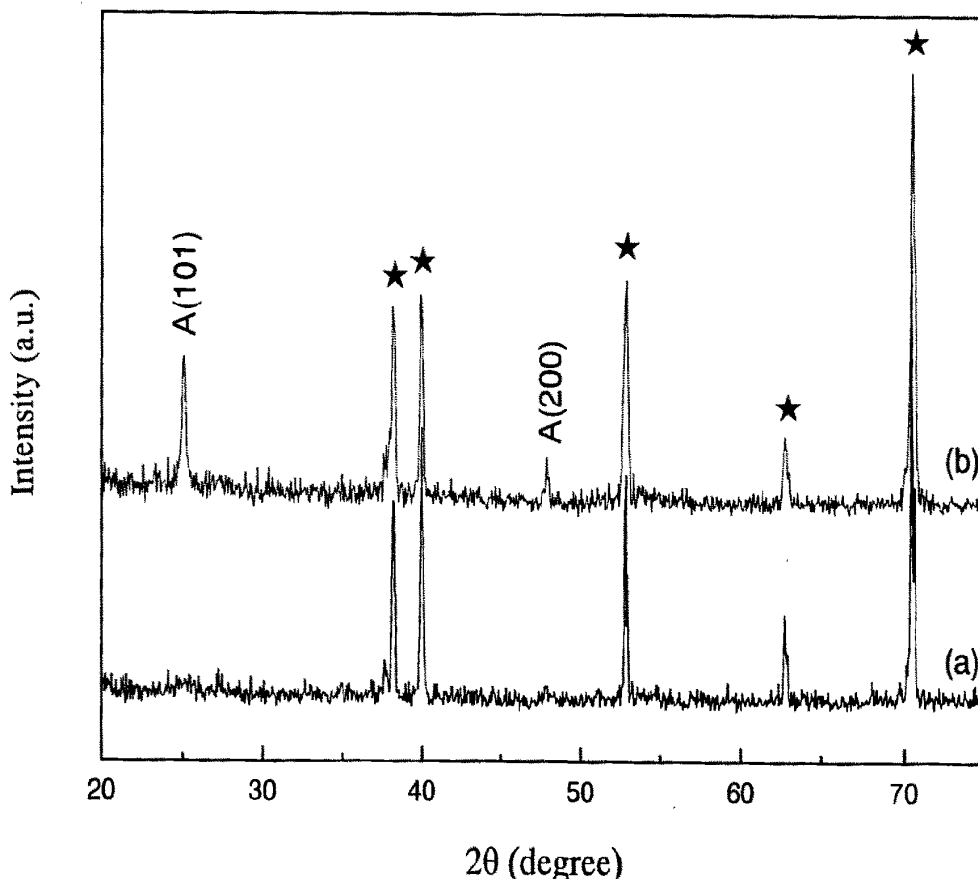


图 3-5 TiO_2 纳米管的 XRD 衍射图谱: (a) 退火前, (b) 退火后
Fig.3-5 XRD diffraction spectrum of TiO_2 nanotube: (a) unannealed, (b) annealed

3.4 TiO₂ 纳米管的光吸收性能测试

3.4.1 紫外可见吸收光谱

TiO₂ 纳米管的光吸收性能测试在紫外可见分光光度计上进行。由于支持 TiO₂ 纳米管的钛片基底为不透明的，所以只能采取漫反射信号的测试模式。图 3-6 为退火前后 TiO₂ 纳米管的漫反射紫外可见吸收光谱，测试波长范围为 200-800 nm，从图中可以得知，退火前后 TiO₂ 纳米管对紫外光均有强烈的吸收，且退火前比退火后的吸收更强。未退火时 TiO₂ 纳米管的吸收边约为 368 nm，退火后红移至 398 nm，即退火使得 TiO₂ 纳米管的吸收边发生了 30 nm 左右的红移。这说明退火处理通过影响 TiO₂ 纳米管的结晶状态从而影响其吸收边位置。但退火后，TiO₂ 纳米管的可见光响应与未退火试样相比有所减弱，这可能是由于退火前，阳极氧化过程中氮、磷等离子在 TiO₂ 纳米管中有部分掺杂或吸附，而退火使得这些非金属离子在 TiO₂ 纳米管中的含量有所下降，从而致使 TiO₂ 纳米管对可见光的吸收有所降低。

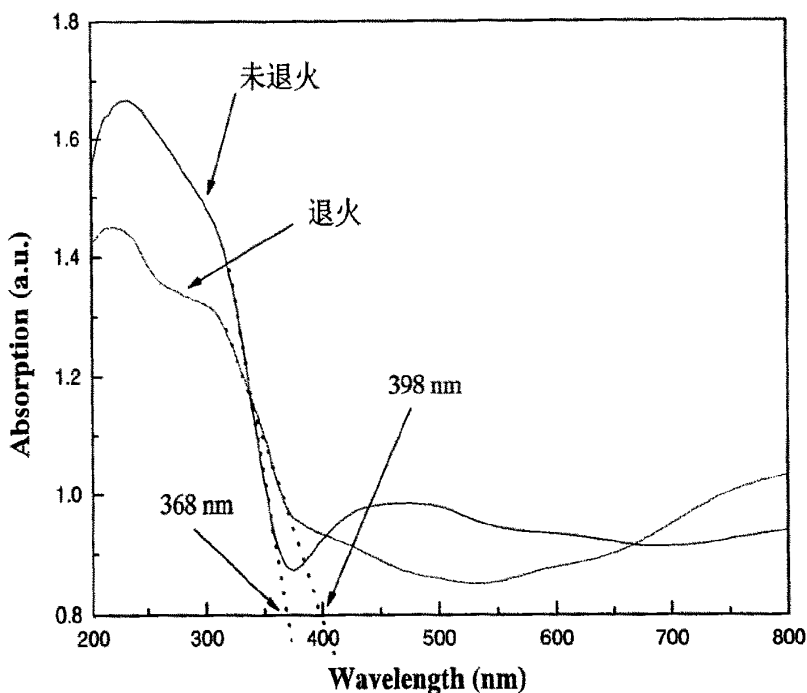


图 3-6 TiO₂ 纳米管的紫外可见吸收光谱

Fig.3-6 UV-Vis spectra of TiO₂ nanotube

3.4.2 禁带宽度计算

(1) 由吸收边计算

根据光吸收谱,可以对所制备的 TiO_2 纳米管的禁带宽度进行大致的计算。对于纳米半导体材料而言,并不是所有波段的光都能被吸收并引起光生电子的激发,只有能量 (E) 大于等于半导体禁带宽度 (E_g) 的光子才能使半导体产生激发电子,即从而有了以下经典公式^[86]:

$$E = h\nu \geq E_g \quad (1-1)$$

其中, h 为普朗克常数, $4.138 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$; ν 为入射光的频率。

$$\nu = c/\lambda \quad (1-2)$$

其中, c 为光的传播速度, $2.998 \times 10^{17} \text{ nm/s}$; λ 为入射光波长(nm)。

紫外可见吸收光谱中 TiO_2 纳米管的吸收边即为 (1-1) 式中等号成立的临界值,因此可以根据 TiO_2 纳米管的吸收边推算其禁带宽度。退火前后, TiO_2 纳米管的吸收边分别为 368 nm 和 398 nm, 分别代入以上两式计算出退火前后 TiO_2 纳米管的禁带宽度分别为 3.37 eV 和 3.12 eV。这表明未退火的非晶态 TiO_2 纳米管禁带宽度大于 500 °C 退火获得的锐钛矿 TiO_2 纳米管的禁带宽度,即锐钛矿晶型的 TiO_2 纳米管比非晶态的 TiO_2 纳米管能更宽范围的利用太阳光。

(2) 直线外推法

由 TiO_2 纳米管的紫外可见吸收光谱通过 $(\alpha h\nu)$ 与入射光能量 $(h\nu)$ 之间的重要关系,即式 (1-3)^[87]进行转换然后绘图,在所绘曲线斜率绝对值最大处做切线,所做切线在横坐标 $(h\nu)$ 上的截距即为对于的禁带宽度值。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1-3)$$

其中, α 为光吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为光学带隙, A 为材料特征常数。对于 TiO_2 这一直接跃迁禁阻型半导体而言, n 值应取为 0.5。根据上述关系做出的 $(\alpha h\nu)$ 与 $(h\nu)$ 关系曲线如图 3-7 所示,根据直线外推法,可以推测出退火前后 TiO_2 纳米管的禁带宽度分别为 3.05 eV 和 2.82 eV。仍旧是退火后的禁带宽度有所减少,说明退火后获

得的锐钛矿晶型的 TiO_2 纳米管比退火前非晶态的 TiO_2 纳米管具有向可见光方向红移的光响应。

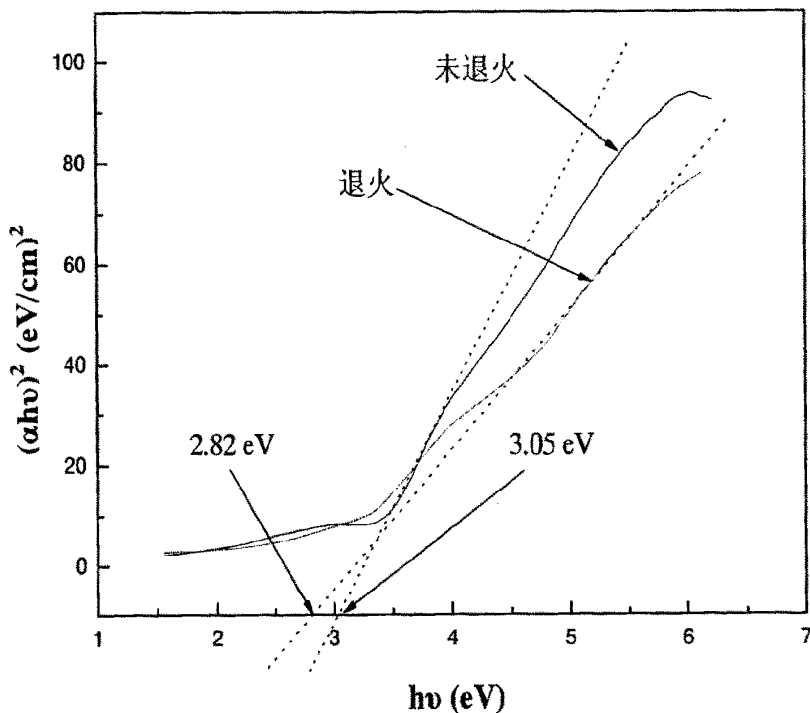


图 3-7 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线
Fig.3-7 The curves of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$

上述两种计算结果均存在一定误差，但趋势是一致的，只是实验误差和所用方法产生了一定的计算偏差。所以综合两种计算方法，求取平均值得到退火前后 TiO_2 纳米管的禁带宽度分别为 3.21 eV 和 2.97 eV。这一结果与常规块体 TiO_2 的禁带宽度（锐钛矿 3.2 eV）有所减小。这说明纳米态 TiO_2 的光吸收带相对常规粗晶块体 TiO_2 呈现出“红移”现象，即吸收带向长波长方向移动，在禁带宽度上的体现就是禁带宽度变窄。

3.5 TiO_2 纳米管的光电性能测试

光电性能测试主要用来测试所制备的 TiO_2 纳米管的光电流大小，以此来反映 TiO_2 纳米管的光催化性能。光电流测试在 CHI660D 型电化学工作站上进行，采用三电极体系：钛基 TiO_2 纳米管试样、铂片和饱和甘汞电极（SCE）分别作为工作电极、对电极和参比电极。光源为 CHF-XM-500W 型模拟太阳光光源，采用 400 nm 滤光片将波长 400

nm 以下的光滤除，从而主要测试 TiO₂ 纳米管的可见光响应。测试电解液为 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液。鉴于 TiO₂ 纳米管退火前后的紫外可见漫反射吸收光谱及其相应禁带宽度的计算结果，锐钛矿晶型的 TiO₂ 纳米管对太阳光具有更宽的吸收范围，因此选用退火后的 TiO₂ 纳米管进行光电性能测试，从而分析所制备的锐钛矿晶型的 TiO₂ 纳米管的光催化性能。图 3-8 为在 500 °C 下退火 2 h 后的钛基 TiO₂ 纳米管的光电流测试结果，从图中可以看出，无光照时，钛基 TiO₂ 纳米管只呈现出微弱的暗电流（0.002 mA/cm² 以下），而采用 400 nm 波长以上模拟太阳光光源照射时，钛基 TiO₂ 纳米管呈现出显著增强的光电流，且光电流密度值随所施加的电位由负到正的变化而逐渐增加。在扫描电位为 1.0 V 时，光电流密度约为 0.008 mA/cm²，与暗电流相比光电流显著增加说明所制备的钛基 TiO₂ 纳米管具有一定的可见光响应，但还不能满足实际光催化应用的需要。因此需要对所制备的钛基 TiO₂ 纳米管进行进一步的可见光敏化改性。

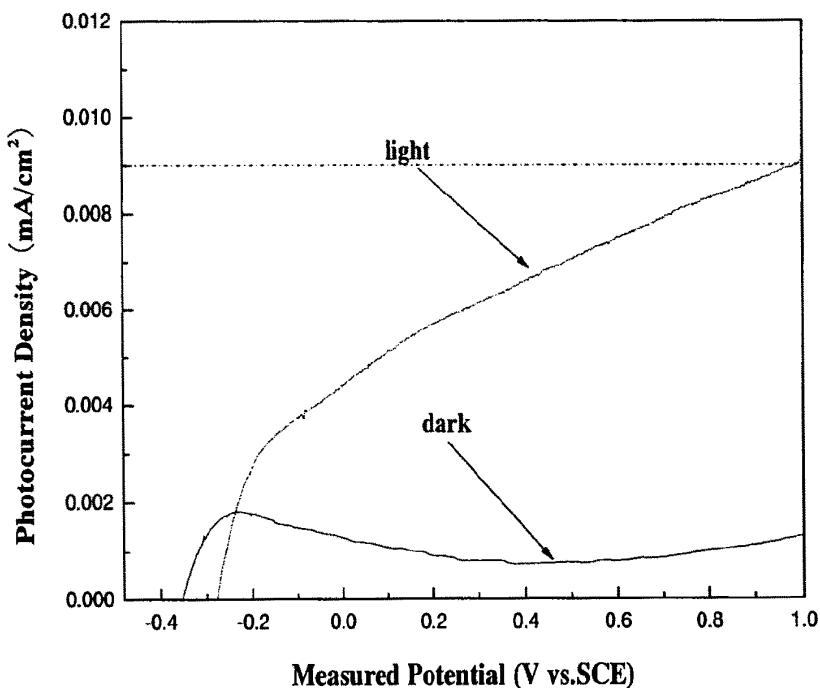


图 3-8 退火 TiO₂ 纳米管的 I-V 特性曲线
 Fig.3-8 the I-V characteristic curves of annealed TiO₂ nanotubes

3.6 本章小结

本章采用阳极氧化法制备出了钛基 TiO₂ 纳米管，通过对阳极氧化电流-时间曲线的

分析来研究具体的阳极氧化过程，然后对所制备的钛基 TiO_2 纳米管进行微观形貌观测和物相分析，探讨了热处理对 TiO_2 纳米管物相的影响，在此基础上，对 TiO_2 纳米管的光吸收性能和光电性能进行了测试，主要得出了以下结论：

(1) 采用阳极氧化法制备的钛基 TiO_2 纳米管分布均匀、高度有序，管径约为 100 nm，管长约为 400 nm。

(2) 500 °C 下 2 h 的退火可以使所制备的 TiO_2 纳米管由非晶态转变为锐钛矿晶型。

(3) 紫外可见吸收光谱分析表明，与非退火的 TiO_2 纳米管相比，经退火处理的 TiO_2 纳米管的吸收边发生了 30 nm 左右的红移。根据紫外可见吸收光谱计算得出所制备的锐钛矿晶型 TiO_2 纳米管的禁带宽度约为 2.97 eV。

(4) 光电流测试结果揭示，所制备的钛基锐钛矿晶型 TiO_2 纳米管具有一定的可见光（波长 400 nm 以上）响应。

第四章 负载 Cu_2O 型 TiO_2 纳米管的制备及光电性能研究

在第三章中详细研究了 TiO_2 纳米管的阳极氧化制备工艺，分析探讨了氧化过程中阳极氧化电流与氧化时间的变化关系以及退火处理对 TiO_2 纳米管物相的影响。在此基础上，对退火前后 TiO_2 纳米管的光响应以及光电性能进行测试。结果表明，所制备的 TiO_2 纳米管具有一定的可见光响应，但难以到达实际光催化等应用的需要。因此需要对所制备的 TiO_2 纳米管进行进一步的可见光敏化改性，从而提高其对可见光的光响应。我们采用的改性手段是在 TiO_2 纳米管上进行 Cu_2O 的沉积负载，进而实现 TiO_2 纳米管与 Cu_2O 这一窄禁带半导体的复合而形成复合半导体。利用 Cu_2O 对可见光所具有的强烈的光响应来改善 TiO_2 纳米管对可见光的利用效率。

4.1 TiO_2 纳米管上 Cu_2O 的负载

TiO_2 纳米管上 Cu_2O 的负载采用脉冲电流沉积法在简单铜盐溶液（0.02 mol/L 的醋酸铜）中进行，通过对电解液搅拌方式的调整（静止、磁力搅拌和超声搅拌）和脉冲沉积电流大小（0.2 mA/cm²-1.5 mA/cm²）的控制来研究这些参数对所沉积的 Cu_2O 的形貌和物相的影响，从而对 Cu_2O 的形成机理进行初步探讨。具体电解液的配置和实验参数详见第二章所述。 Cu_2O 沉积实验所用装置如图 4-1 所示。该装置配备的磁力搅拌器可以对电解液进行充分的磁力搅拌，此外将图中的电解池置于超声清洗器中即可实现超声搅拌下 Cu_2O 晶体的电化学沉积。沉积过程在由电化学工作站和自组装的电解池构成的体系中完成。采用三电极体系：钛基 TiO_2 纳米管为工作电极，铂片为对电极，饱和甘汞电极（SCE）为参比电极。沉积过程中可以对电解池中的电解液进行静止、磁力搅拌和超声搅拌处理，从而研究溶液搅拌方式对 Cu_2O 沉积的影响，从而探讨并优化脉冲电流法沉积 Cu_2O 的工艺参数。沉积过程中沉积电位随沉积时间的变化曲线可以在电化学工作站上精确记录，从而可以以此来探讨脉冲沉积电流大小和相应的沉积电位大小对所沉积出的 Cu_2O 晶体的生长规律和物相的影响。

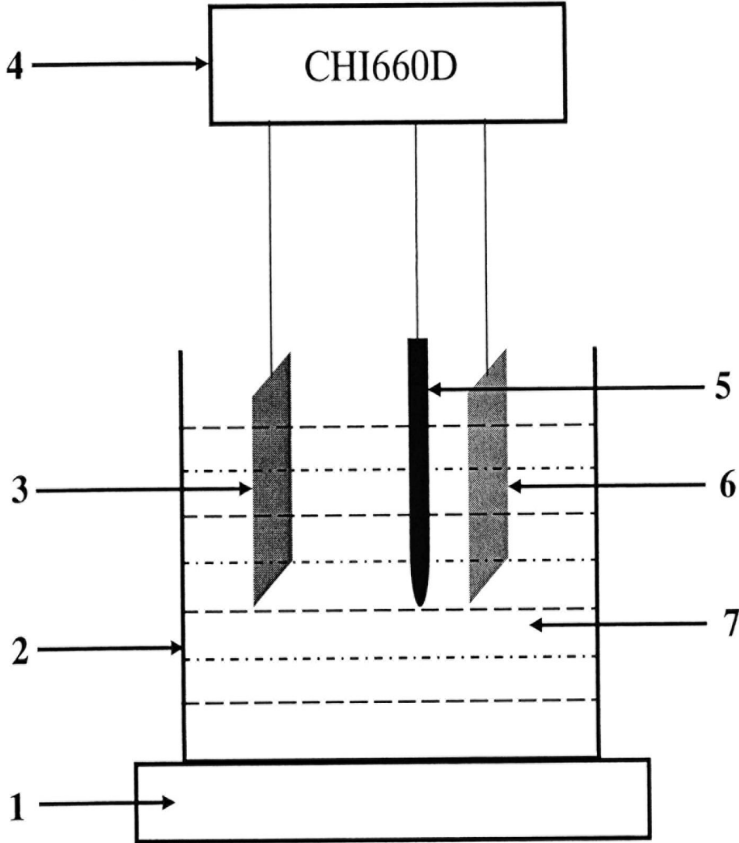


图 4-1 实验装置示意图 1-磁力搅拌器; 2-电解池; 3-工作电极; 4-电
化学工作站; 5-参比电极; 6-对电极; 7-电解液

Fig.4-1 Schematic diagram of electrochemical reactor 1-magnetic stirrer; 2-
electrolytic cell; 3-working electrode; 4-electrochemical workstation; 5-
reference electrode; 6-counter electrode; 7-electrolyte

4.2 Cu₂O 沉积曲线分析

Cu₂O 在 TiO₂ 纳米管上的负载沉积在 CHI660D 型电化学工作站上完成。沉积过程中的沉积电位随时间的变化曲线 (V-t 曲线) 由电化学工作站精确记录。通过研究不同脉冲电流密度下的沉积曲线, 可以分析沉积电流对沉积过程的影响, 从而优化沉积工艺参数。图 4-2—图 4-4 分别为在静止、磁力搅拌和超声搅拌条件下采用不同脉冲沉积电流密度 (0.2 mA/cm²-1.5 mA/cm²) 在 TiO₂ 纳米管上沉积 Cu₂O 的沉积曲线 (V-t 曲线)。

从图 4-2 中可以看出, 静止沉积时, 沉积所需的负电位在沉积过程中比较稳定, 而由于采用的脉冲电流信号而引起的脉冲正电位在沉积过程中有所变化: 沉积初期, 脉冲

正电位变化较为剧烈，尤其是当所施加的脉冲电流密度较高时，之后随着沉积的进行，脉冲正电位有逐渐趋于稳定的趋势。总体而言，沉积负电位（绝对值）和脉冲正电位均随所施加的脉冲电流密度的增加而增加。

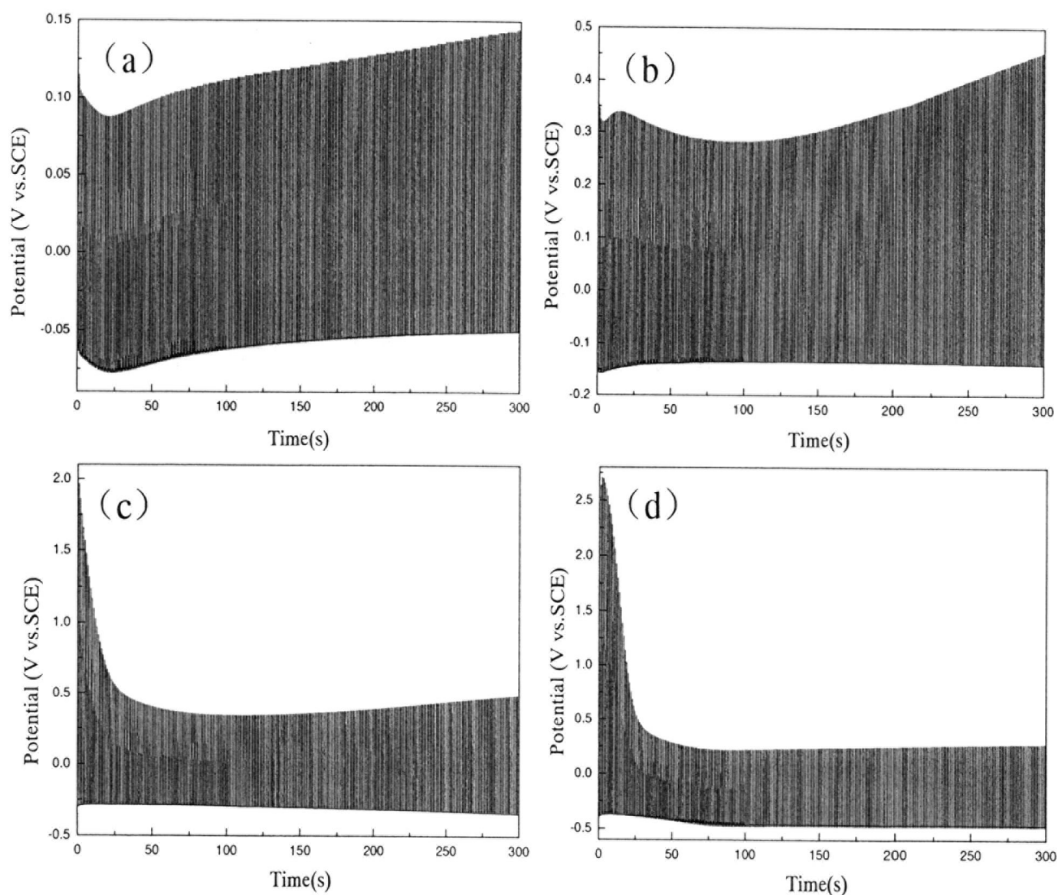


图 4-2 静止溶液中不同脉冲电流密度下 Cu_2O 的沉积曲线

(a) 0.2 mA/cm^2 ; (b) 0.5 mA/cm^2 ; (c) 1.0 mA/cm^2 ; (d) 1.5 mA/cm^2

Fig.4-2 The deposition curves of Cu_2O under different pulse current densities in standing solution

(a) 0.2 mA/cm^2 ; (b) 0.5 mA/cm^2 ; (c) 1.0 mA/cm^2 ; (d) 1.5 mA/cm^2

图 4-3 为在磁力搅拌电解液中采用不同脉冲电流密度沉积 Cu_2O 的 V-t 曲线。由图可知，起还原 Cu^{2+} 作用的负电位在沉积过程中比较稳定，与静止条件下的沉积曲线相比，负电位的绝对值有所增加。这说明磁力搅拌有助于获得更高的沉积电位。由脉冲信号引起的脉冲正电位在沉积初期随着沉积过程的进行而增加并逐渐趋于稳定。当施加的脉冲电流密度增加到 1.5 mA/cm^2 时，脉冲正电位在沉积后期有所降低（图 4-3(d)）。

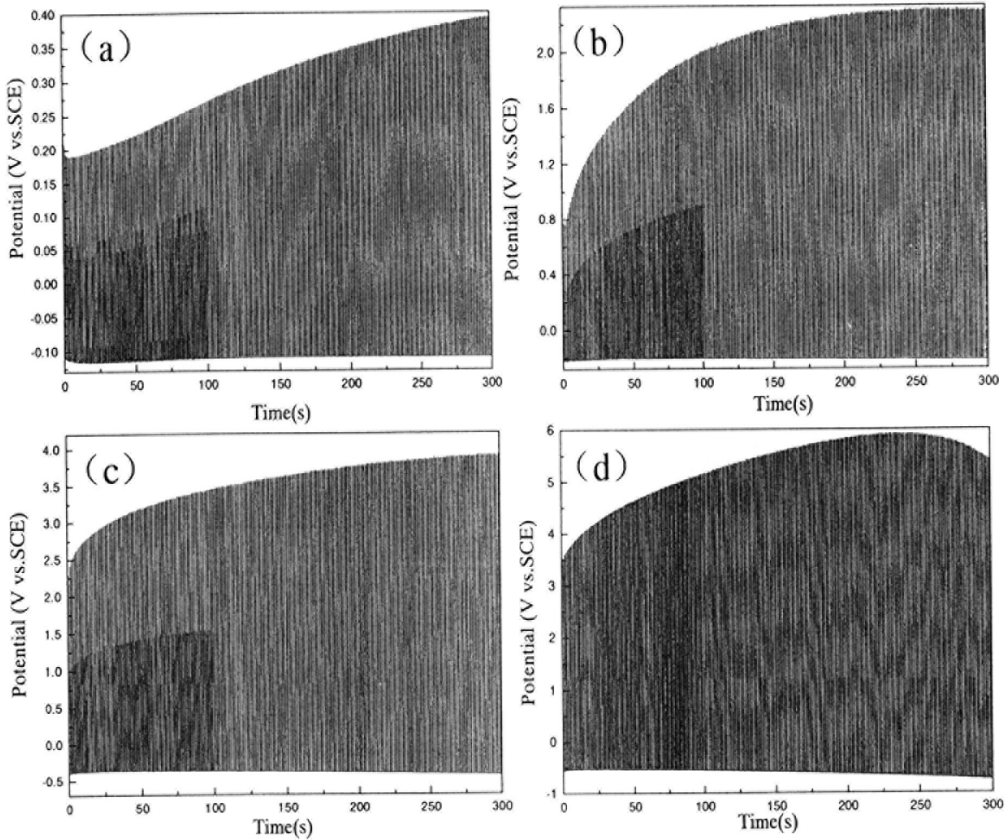


图 4-3 磁力搅拌溶液中不同脉冲电流密度下 Cu_2O 的沉积曲线

(a) 0.2 mA/cm^2 ; (b) 0.5 mA/cm^2 ; (c) 1.0 mA/cm^2 ; (d) 1.5 mA/cm^2

Fig.4-3 The deposition curves of Cu_2O under different pulse current densities in magnetic stirring solution (a) 0.2 mA/cm^2 ; (b) 0.5 mA/cm^2 ; (c) 1.0 mA/cm^2 ; (d) 1.5 mA/cm^2

图 4-4 为在超声搅拌电解液中采用不同脉冲电流密度沉积 Cu_2O 的 V-t 曲线。从图中的沉积曲线可以看出，超声搅拌条件下的沉积曲线与磁力搅拌条件下的沉积曲线较为类似，前者的还原沉积电位绝对值比后者略小，但都比静止条件下的沉积电位绝对值大（如表 4-1 所示）。这表明超声搅拌和磁力搅拌均有助于实现高还原电位下 Cu_2O 的沉积。

表 4-1 不同条件下 Cu_2O 的还原沉积电位

Table 4-1 The reductive deposition potentials of Cu_2O under different conditions

	0.2 mA/cm^2	0.5 mA/cm^2	1.0 mA/cm^2	1.5 mA/cm^2
静止	-0.06 V	-0.14 V	-0.30 V	-0.47 V
磁力搅拌	-0.11 V	-0.21 V	-0.38 V	-0.55 V
超声搅拌	-0.09 V	-0.17 V	-0.35 V	-0.52 V

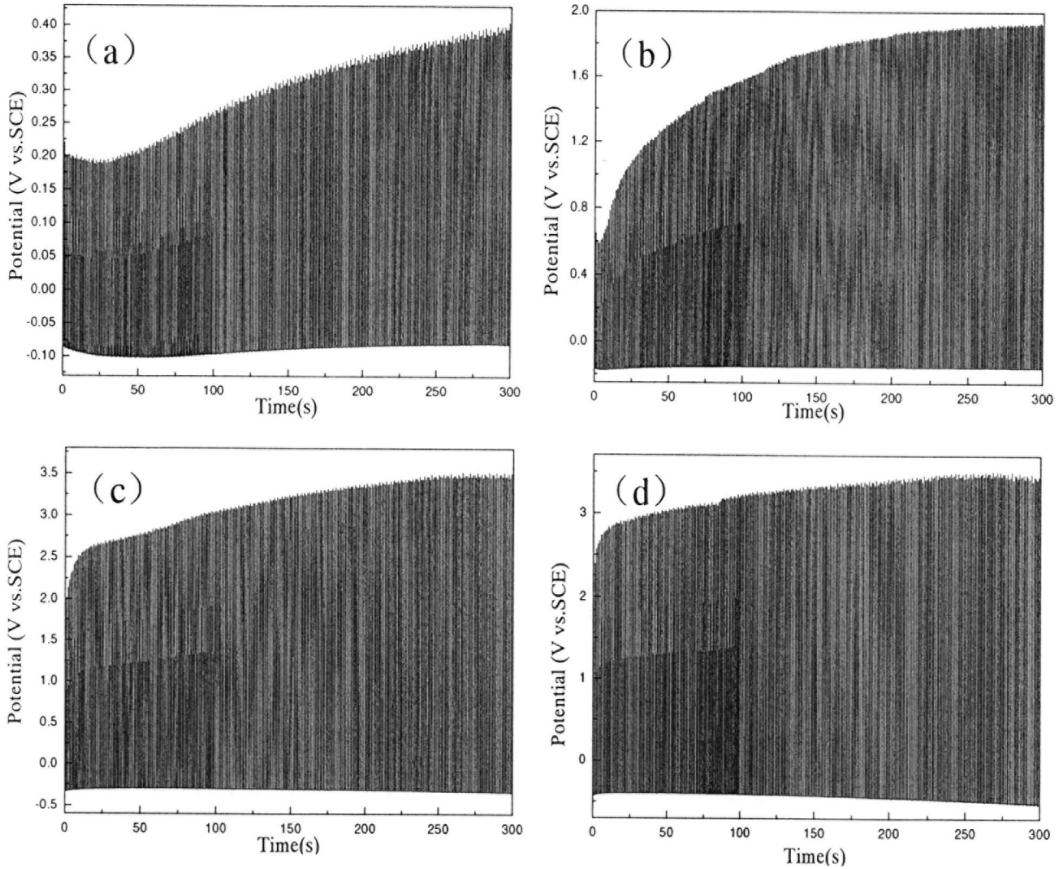


图 4-4 超声搅拌溶液中不同脉冲电流密度下 Cu_2O 的沉积曲线

(a) 0.2 mA/cm^2 ; (b) 0.5 mA/cm^2 ; (c) 1.0 mA/cm^2 ; (d) 1.5 mA/cm^2

Fig.4-4 The deposition curves of Cu_2O under different pulse current densities in ultrasonic stirring solution (a) 0.2 mA/cm^2 ; (b) 0.5 mA/cm^2 ; (c) 1.0 mA/cm^2 ; (d) 1.5 mA/cm^2

4.3 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜的表征

分别采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X-射线衍射仪 (XRD) 对所制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜的微观形貌和物相结构进行表征, 从而探讨实验参数的变化对复合薄膜形貌和物相的影响。

4.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 形貌分析

(1) 静止条件下沉积 Cu_2O 的形貌分析

图 4-5 为在电解液静止的前提下采用不同脉冲沉积电流在 TiO_2 纳米管基底上出的沉积 Cu_2O 的 SEM 形貌图。从图中可以看出, 在较小的电流密度下 (0.2 mA/cm^2), 所沉积的 Cu_2O 为团簇状分布的削角八面体形貌, 形核密度相对较小, 削角八面体状的 Cu_2O 呈团簇状零散的分布在 TiO_2 纳米管基底上。当沉积电流增加到 0.5 mA/cm^2 时, Cu_2O 形貌为分散生长的八面体。随着沉积电流的进一步增加, Cu_2O 的形核率逐渐增加, Cu_2O 的沉积量相应的逐渐增加, 同时无定形态的 Cu_2O 纳米颗粒对 TiO_2 纳米管的填充量也逐渐增加 (如局部放大图中的箭头所示)。当脉冲沉积电流达到 1.5 mA/cm^2 时, 八面体形貌的 Cu_2O 颗粒几乎铺满整个 TiO_2 纳米管表面, 受空间的限制, 许多八面体状的 Cu_2O 颗粒呈现交叠生长。

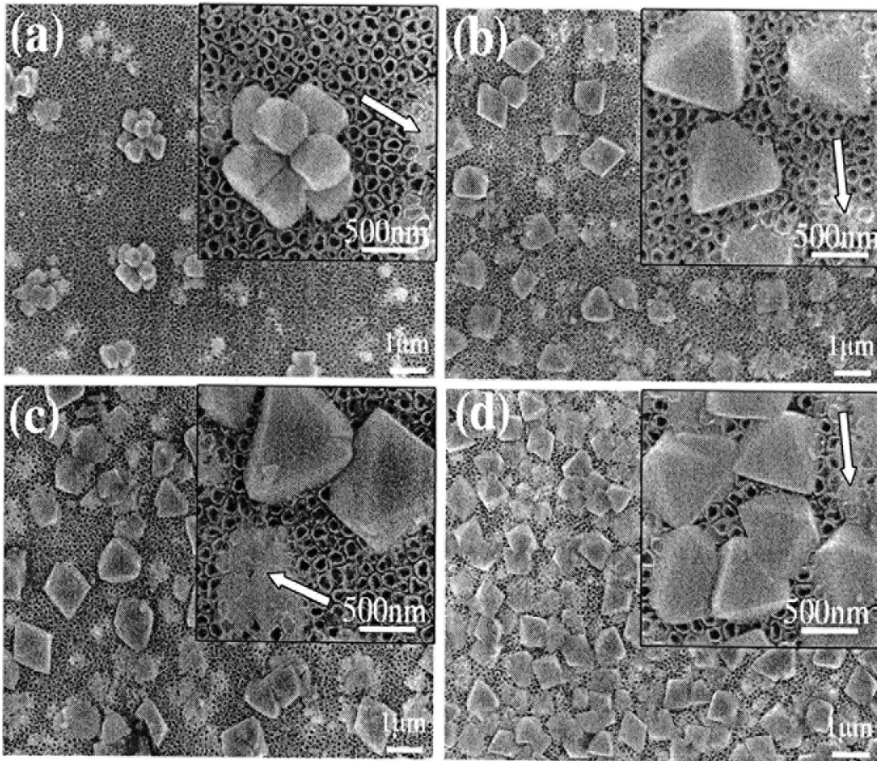


图4-5 静止电解液中采用不同电流密度((a) 0.2 mA/cm^2 ; (b) 0.5 mA/cm^2 ; (c) 1.0 mA/cm^2 和 (d) 1.5 mA/cm^2)在 TiO_2 纳米管基底上沉积 Cu_2O 的SEM形貌图 (图中右上方为局部放大图)

Fig.4-5 SEM images of deposited Cu_2O on TiO_2 nanotubes with different current densities in standing electrolyte: (a) 0.2 mA/cm^2 ; (b) 0.5 mA/cm^2 ; (c) 1.0 mA/cm^2 and (d) 1.5 mA/cm^2 . The inserts in (a)-(d) are representative magnified SEM images.

(2) 磁力搅拌条件下沉积 Cu_2O 的形貌分析

图 4-6 为在磁力搅拌条件下采用不同脉冲沉积电流在 TiO_2 纳米管基底上沉积出的

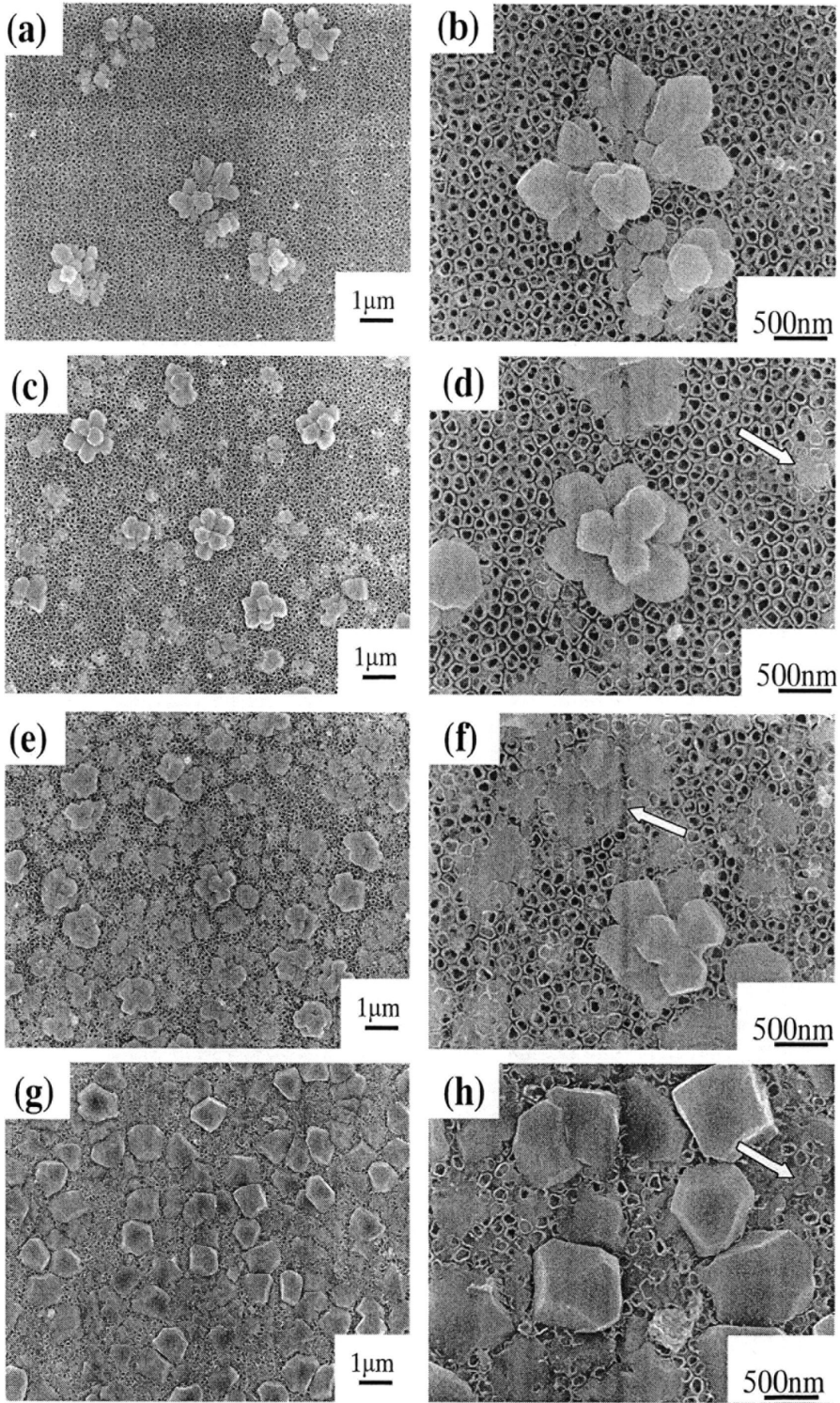


图4-6 磁力搅拌电解液中采用不同电流密度 ((a)和(b) 0.2 mA/cm^2 ; (c)和(d) 0.5 mA/cm^2 ; (e)和(f) 1.0 mA/cm^2 ; (g)和(h) 1.5 mA/cm^2) 在 TiO_2 纳米管基底上沉积 Cu_2O 的SEM形貌图

Fig.4-6 SEM images of deposited Cu_2O on TiO_2 nanotubes with different current densities ((a) and (b) 0.2 mA/cm^2 ; (c) and (d) 0.5 mA/cm^2 ; (e) and (f) 1.0 mA/cm^2 ; (g) and (h) 1.5 mA/cm^2) in magnetic stirring solution

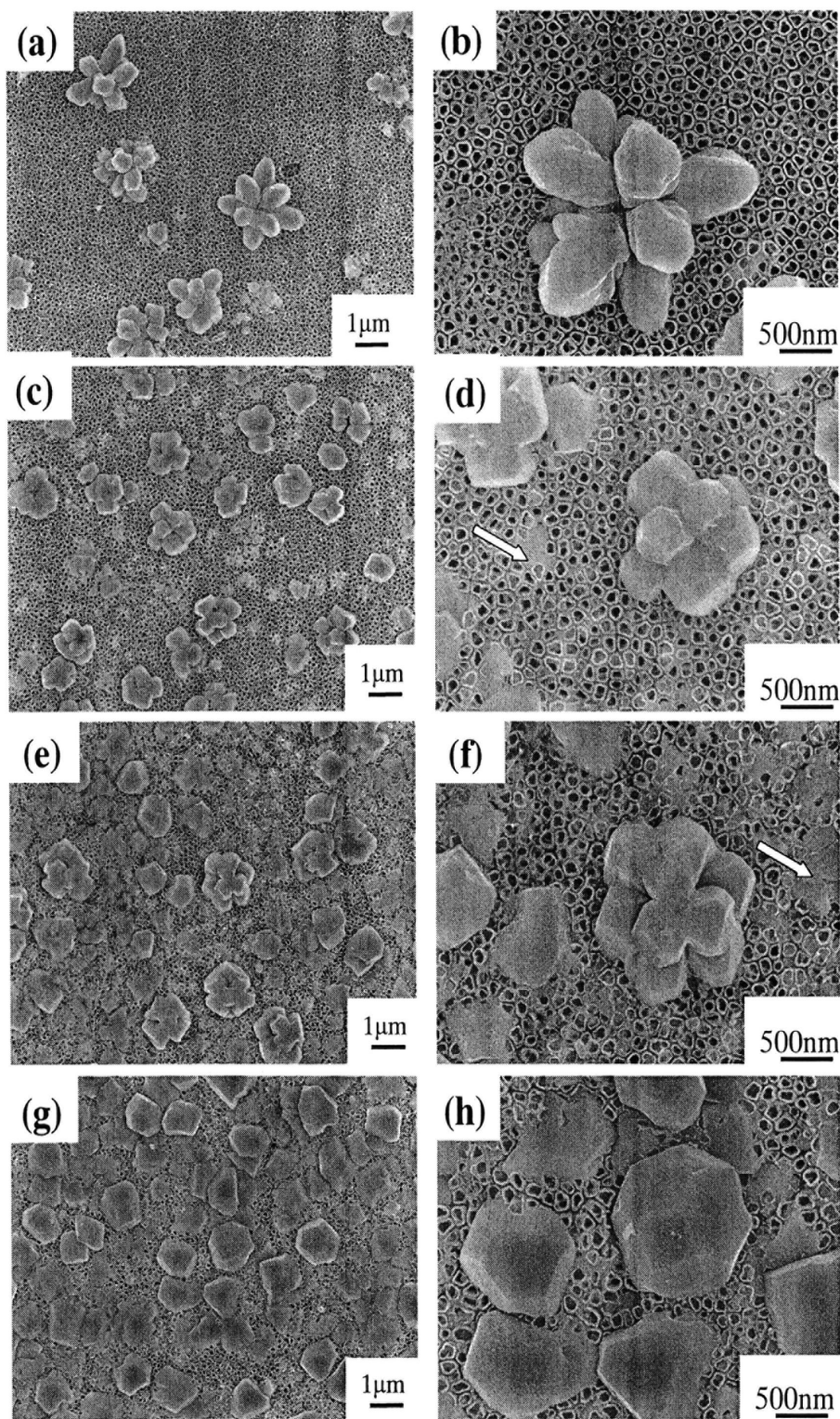


图4-7 超声搅拌电解液中采用不同电流密度 ((a)和(b) 0.2 mA/cm^2 ; (c)和(d) 0.5 mA/cm^2 ; (e)和(f) 1.0 mA/cm^2 ; (g)和(h) 1.5 mA/cm^2) 在 TiO_2 纳米管基底上沉积 Cu_2O 的SEM形貌图

Fig.4-7 SEM images of deposited Cu_2O on TiO_2 nanotubes with different current densities ((a) and (b) 0.2 mA/cm^2 ; (c) and (d) 0.5 mA/cm^2 ; (e) and (f) 1.0 mA/cm^2 ; (g) and (h) 1.5 mA/cm^2) in ultrasonic stirring solution

Cu_2O 的 SEM 形貌图。与静止条件下沉积的 Cu_2O 相比, 当沉积电流为 0.2 mA/cm^2 时, 所沉积的 Cu_2O 为沿着纳米管方向叠加生长的不规则团簇枝状颗粒, Cu_2O 形核率较低, 但部分团簇枝状颗粒已有转变为八面体颗粒的趋势。当沉积电流增加到 0.5 mA/cm^2 时, Cu_2O 的形貌为规则的花瓣团簇状削角八面体。随着沉积电流进一步增加到 1.0 mA/cm^2 , 团簇状中削角八面体颗粒数量有所减少且有逐渐分散生长的趋势, 同时无定形态 Cu_2O 对纳米管的填充量明显增加(如图中箭头所示)。当沉积电流密度为 1.5 mA/cm^2 , Cu_2O 由团簇状小的削角八面体颗粒转变为分散生长的较大的削角八面体颗粒。

结合沉积曲线分析, 在相同的沉积电流密度下, 采用磁力搅拌比静止条件下可以获得更高的还原沉积电位(绝对值), 同时由于搅拌作用, 使得电解液中 Cu^{2+} 的移动速率增加, 许多在电场作用下迁移到工作电极附近的 Cu^{2+} 未来得及还原便被搅拌迁移远离工作电极而无法完成沉积过程。这使得磁力搅拌条件下 Cu_2O 的沉积生长速率比静止条件下沉积 Cu_2O 的生长速率有所滞后, 致使在沉积电流密度为 1.5 mA/cm^2 时, 磁力搅拌条件下仅能获得分散生长的削角八面体 Cu_2O 颗粒而静止条件下可以得到分散交叠生长的完整八面体 Cu_2O 颗粒。

(3) 超声搅拌条件下沉积 Cu_2O 的形貌分析

在超声搅拌条件下采用不同脉冲电流密度在 TiO_2 纳米管基底上沉积出的 Cu_2O 的 SEM 形貌图如图 4-7 所示。从图中可以看出, 当沉积电流为 0.2 mA/cm^2 时, 所沉积的 Cu_2O 形貌为沿着纳米管方向生长的团簇枝状。当沉积电流密度增加到 0.5 mA/cm^2 时, Cu_2O 形貌转变为规则的团簇状削角八面体。随着沉积电流进一步增加到 1.0 mA/cm^2 , 团簇状削角八面体有分散生长的趋势, 同时无定形态 Cu_2O 对纳米管也有较多的填充(如图 4-7 中箭头所示)。当沉积电流增加到 1.5 mA/cm^2 时, 所沉积的 Cu_2O 为分散生长的削角八面体颗粒, 且削角八面体颗粒尺寸明显增大。

由以上分析可知, 超声搅拌条件下 Cu_2O 的生长与磁力搅拌条件下 Cu_2O 的生长较为类似, 两种条件下采用相同的脉冲沉积电流时对应的还原沉积电位也比较接近。

4.3.2 X-射线衍射(XRD) 结构表征

利用 TD-3000 型 X-射线衍射仪对在钛基 TiO_2 纳米管基底上沉积的 Cu_2O 的物相结构进行表征, 从而确定沉积产物的物相和晶型, 并在此基础上结合相应的 Cu_2O 微观形

貌探讨 Cu_2O 晶体的晶面生长行为。

(1) 静止条件下沉积出的 Cu_2O 的结构表征

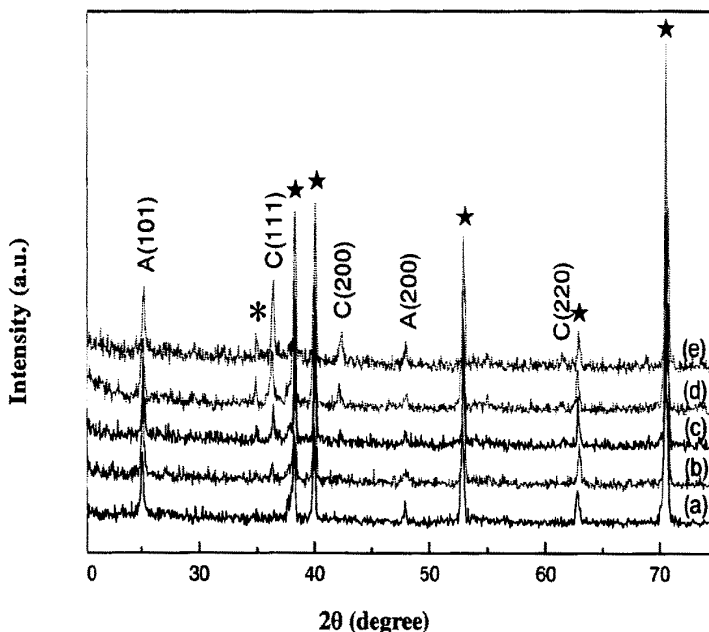


图 4-8 静止电解液中分别采用不同沉积电流密度((b) 0.2 mA/cm^2 ; (c) 0.5 mA/cm^2 ; (d) 1.0 mA/cm^2 ; (e) 1.5 mA/cm^2)在钛基 TiO_2 纳米管基片(a)上所沉积的 Cu_2O 的 X 射线衍射谱图。

(★代表钛, *代表 CuO , “A”和“C”分别代表锐钛矿 TiO_2 和立方晶系 Cu_2O)

Fig.4-8 XRD patterns of (a) Ti based TiO_2 nanotubes and (b) to (e) Cu_2O with different deposition current densities ((b) 0.2 mA/cm^2 ; (c) 0.5 mA/cm^2 ; (d) 1.0 mA/cm^2 ; (e) 1.5 mA/cm^2) in standing electrolyte. (★ represents titanium, * represents CuO , “A” and “C” stand for anatase titania and cubic syngony of cuprous oxide, respectively)

图 4-8 为退火态钛基 TiO_2 纳米管基底(曲线(a))和在电解液静止的前提下采用不同脉冲沉积电流在退火态钛基 TiO_2 纳米管基底上出的沉积 Cu_2O 的 X 射线衍射谱图。从图中可以看出, 未沉积 Cu_2O 的基底试样呈现强烈的 Ti 峰和锐钛矿 TiO_2 衍射峰。当沉积电流为 0.2 mA/cm^2 时, 静止条件下沉积的试样在 $2\theta=36.4^\circ$ 可以观测到微弱的赤铜矿 Cu_2O (111)晶面衍射峰, 这是由于在该较低的电流密度小, Cu_2O 的沉积量太少的缘故。当沉积电流密度增加到 0.5 mA/cm^2 时, 除了可以观测到 Cu_2O (111)晶面衍射峰显著增强外, 还可以在 $2\theta=42.3^\circ$ 处检测到 Cu_2O (200)晶面的衍射峰, 同时在 $2\theta=35.5^\circ$ 处能检测到微弱的 CuO 衍射峰。当沉积电流密度进一步增加时, Cu_2O (111)晶面的衍射峰更加明显, 同时 Cu_2O (200)和(220)晶面的衍射峰也相应逐渐增强。与此同时 CuO 衍射峰也

有所增加。这说明随着沉积电流密度的增加， Cu_2O 的沉积量在相应增加，(111)晶面始终为 Cu_2O 的最优生长晶面，同时 Cu_2O 沿(200)和(220)晶面也有所生长。在这种沉积条件下，所得到沉积产物并非纯的 Cu_2O 而是同时有少量 CuO 生成。根据 Yu 等人的报道^[88]， CuO 在一定程度上也可以改善 TiO_2 的光催化性能，因此， Cu_2O 沉积产物中 CuO 的出现应该不会对 TiO_2 的光催化性能产生不利影响。

(2) 磁力搅拌条件下沉积出的 Cu_2O 的结构表征

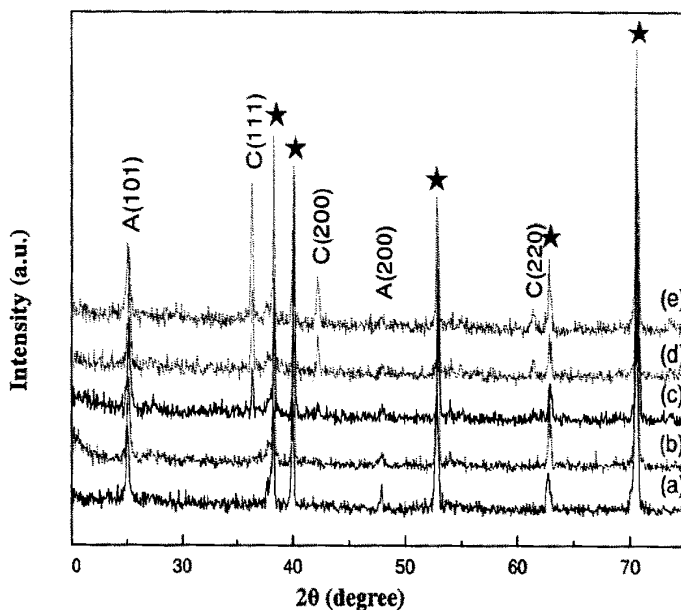


图 4-9 磁力搅拌电解液中分别采用不同沉积电流密度((b) 0.2 mA/cm^2 ; (c) 0.5 mA/cm^2 ; (d) 1.0 mA/cm^2 ; (e) 1.5 mA/cm^2)在钛基 TiO_2 纳米管基底(a)上所沉积的 Cu_2O 的 X 射线衍射谱图。(★代表钛, “A”和“C”分别代表锐钛矿 TiO_2 和立方晶系 Cu_2O)

Fig.4-9 XRD patterns of (a) Ti based TiO_2 nanotubes and (b) to (e) Cu_2O with different deposition current densities ((b) 0.2 mA/cm^2 ; (c) 0.5 mA/cm^2 ; (d) 1.0 mA/cm^2 ; (e) 1.5 mA/cm^2) in magnetic agitating electrolyte. (★ represents titanium, “A” and “C” stand for anatase titania and cubic syngony of cuprous oxide, respectively)

图 4-9 为退火态钛基 TiO_2 纳米管基底 (曲线 (a)) 和在磁力搅拌电解液中采用不同脉冲沉积电流在退火态钛基 TiO_2 纳米管基底上出的沉积 Cu_2O 的 X 射线衍射谱图。由 X 射线衍射谱图可知，当采用较小的沉积电流密度 (0.2 mA/cm^2) 进行沉积时，基本上观测不到 Cu_2O 的衍射峰，该条件下所沉积样品的衍射谱图与钛基 TiO_2 纳米管基底的衍射谱图基本相同。这是由于沉积电流较小， Cu_2O 的沉积量太少而无法检测出相应的衍射

峰，这在相应的 SEM 形貌图（图 4-6 (a)-(b)）中可以得到验证。当脉冲沉积电流密度增加到 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，可以观测到较强的 Cu_2O (111)晶面衍射峰。随着沉积电流的进一步增加， Cu_2O (111)晶面衍射峰也进一步增强，同时 Cu_2O (200)和(220)晶面的衍射峰也相继出现并且随着沉积电流的增加而增强。

(3) 超声搅拌条件下沉积出的 Cu_2O 的结构表征

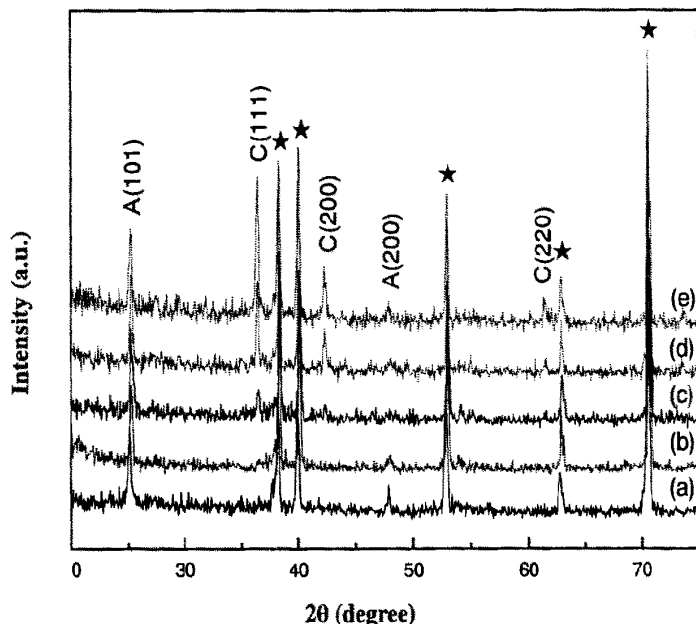


图 4-10 超声搅拌电解液中分别采用不同沉积电流密度((b) $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$; (c) $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$; (d) $1.0\text{ mA}/\text{cm}^2$; (e) $1.5\text{ mA}/\text{cm}^2$)在钛基 TiO_2 纳米管基片(a)上所沉积的 Cu_2O 的 X 射线衍射谱图。(★代表钛，“A”和“C”分别代表锐钛矿 TiO_2 和立方晶系 Cu_2O)

Fig.4-10 XRD patterns of (a) Ti based TiO_2 nanotubes and (b) to (e) Cu_2O with different deposition current densities ((b) $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$; (c) $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$; (d) $1.0\text{ mA}/\text{cm}^2$; (e) $1.5\text{ mA}/\text{cm}^2$) in ultrasonic agitating electrolyte. (★ represents titanium, “A” and “C” stand for anatase titania and cubic syngony of cuprous oxide, respectively)

图 4-10 为退火态钛基 TiO_2 纳米管基底（曲线（a））和在超声搅拌电解液中采用不同脉冲沉积电流在退火态钛基 TiO_2 纳米管基底上出的沉积 Cu_2O 的 X 射线衍射谱图。从图中可以看出，超声搅拌条件下沉积试样的 X 射线衍射谱图与磁力搅拌条件下沉积试样的 X 射线衍射谱图较为类似。沉积电流密度为 $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时，产物中基本上观测不到任何 Cu_2O 的衍射峰。当脉冲沉积电流密度增加到 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时，可以明显观测到 Cu_2O (111)晶面衍射峰。随着沉积电流的进一步升高， Cu_2O (111)晶面衍射峰显著增强，

同时 Cu_2O (200)和(220)晶面的衍射峰也相继出现并随沉积电流的增加而增强。在整个沉积电流范围 (0.2 mA/cm^2 – 1.5 mA/cm^2) 内均获得纯净的 Cu_2O , 未检测到 CuO 或 Cu 的衍射峰。

结合上述三种条件下沉积产物的 XRD 谱图及其分析结果可知, 在 0.2 mA/cm^2 – 1.5 mA/cm^2 的脉冲沉积电流密度范围内, 静止乙酸铜溶液中不能完全得到纯净的 Cu_2O , 而磁力搅拌和超声搅拌条件下均可获得纯净的 Cu_2O 颗粒。

4.4 Cu_2O - TiO_2 复合薄膜的光吸收性能测试

采用 Lambda 750 s 型紫外可见分光光度计对所制备的 Cu_2O - TiO_2 复合薄膜进行紫外可见吸收光谱的测定, 从而分析不同的脉冲沉积电流 (0.2 mA/cm^2 – 1.5 mA/cm^2) 和电解液状况 (静止、磁力搅拌和超声搅拌) 下在 TiO_2 纳米管上所沉积的 Cu_2O 对 TiO_2 纳米管光吸收性能的影响。由于本实验所制备的 Cu_2O - TiO_2 复合薄膜生长在不透明的金属钛基底上, 紫外可见吸收光谱的测定只能采用漫反射扫描模式。测量波长范围为 200 – 800 nm 。

(1) 静止条件下沉积 Cu_2O 制备的 Cu_2O - TiO_2 复合薄膜的光吸收性能测试

图 4-11 为 TiO_2 纳米管和静止条件下沉积 Cu_2O 制备的 Cu_2O - TiO_2 复合薄膜的漫反射紫外可见吸收光谱图。从图中可以看出, 所有的试样在 380 nm 以下的紫外光区均有强烈的吸收。不同脉冲电流沉积 Cu_2O 制备的 Cu_2O - TiO_2 复合薄膜试样的紫外可见吸收边与 TiO_2 纳米管的紫外可见吸收边均有所红移。未沉积 Cu_2O 时, TiO_2 纳米管在 220 nm 和 300 nm 处出现较强的吸收峰, 沉积 Cu_2O 后, Cu_2O - TiO_2 试样在 241 nm 和 310 nm 波长处出现较强的吸收峰。这说明 Cu_2O 的沉积使得 TiO_2 纳米管在紫外光区的吸收峰发生明显的红移。在 380 nm – 580 nm 的可见光波段, 未负载 Cu_2O 的 TiO_2 纳米管表现出一定的光吸收, 这可能是由于阳极氧化制备过程中 P 元素的掺杂而引起的。负载 Cu_2O 的 Cu_2O - TiO_2 试样比单一的 TiO_2 纳米管对可见光呈现出更强的吸收, 而且随着沉积电流密度的增加吸收值逐渐增加。当沉积电流密度为 1.0 mA/cm^2 时, Cu_2O - TiO_2 试样在波长为 410 nm 处出现最大光吸收值, 而当沉积电流密度进一步增加到 1.5 mA/cm^2 时, 光吸收值略微下降。这表明静止条件下在 TiO_2 纳米管上沉积 Cu_2O 时并不是沉积电流越大越好, 也就是说 Cu_2O 对 TiO_2 纳米管的可见光吸收改性存在一定范围的合适沉积量。本实验

表明采用沉积电流密度为 1.0 mA/cm^2 时在 TiO_2 纳米管上沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜的可见光吸收性能最好。

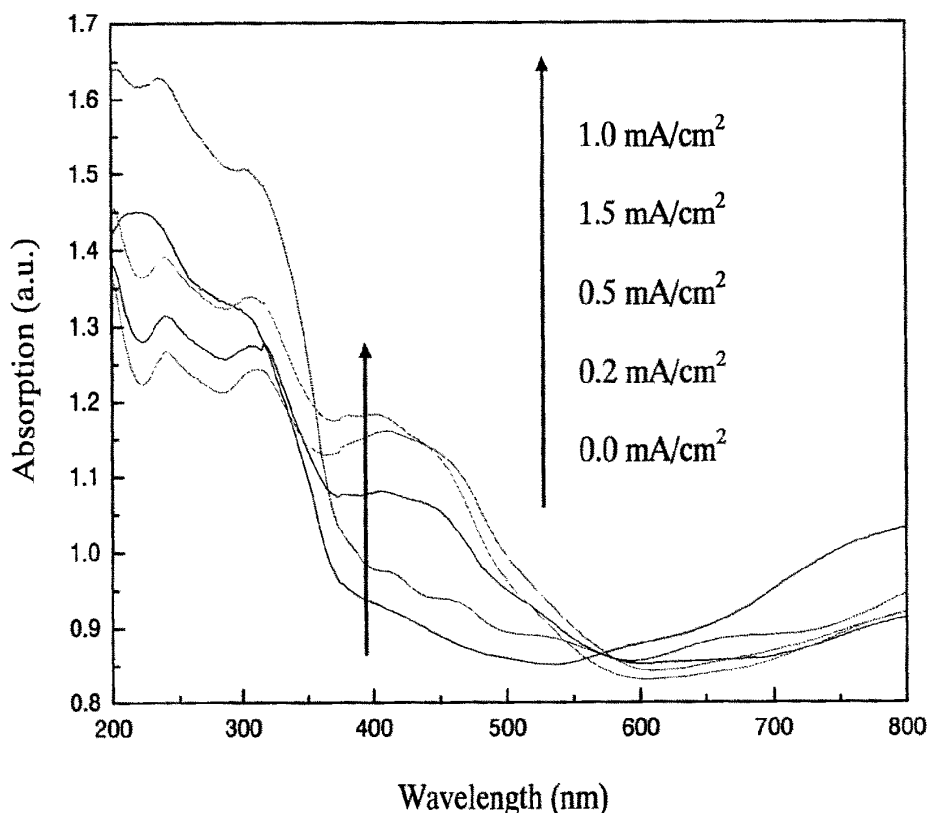


图 4-11 TiO_2 纳米管(0.0 mA/cm^2)和静止条件下沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜 ($0.2 \text{ mA/cm}^2-1.5 \text{ mA/cm}^2$) 的漫反射紫外可见吸收光谱

Fig.4-11 UV-Vis/DR spectra of TiO_2 nanotube (0.0 mA/cm^2) and $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ composite films ($0.2 \text{ mA/cm}^2-1.5 \text{ mA/cm}^2$) which of the Cu_2O was deposited in standing condition

(2) 磁力搅拌条件下沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜的光吸收性能测试

在磁力搅拌电解液中采用不同脉冲沉积电流密度沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜的漫反射紫外可见吸收光谱如图 4-12 所示。从图中可以看出，在磁力搅拌条件下沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜与单一的 TiO_2 纳米管相比，其对可见光的吸收能力明显增强。随着沉积电流密度的增加，复合薄膜对可见光的吸收值逐渐增加，在波长约 425 nm 处逐渐显现出强烈的吸收峰。当沉积 Cu_2O 的脉冲电流为 1.0 mA/cm^2 时所制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜对可见光的吸收值达到最大。之后，随着沉积电流进一步增加到 1.5 mA/cm^2 时，复合薄膜对可见光的吸收有所下降。这说明制备 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄

膜最适宜的 Cu_2O 脉冲沉积电流密度为 1.0 mA/cm^2 。

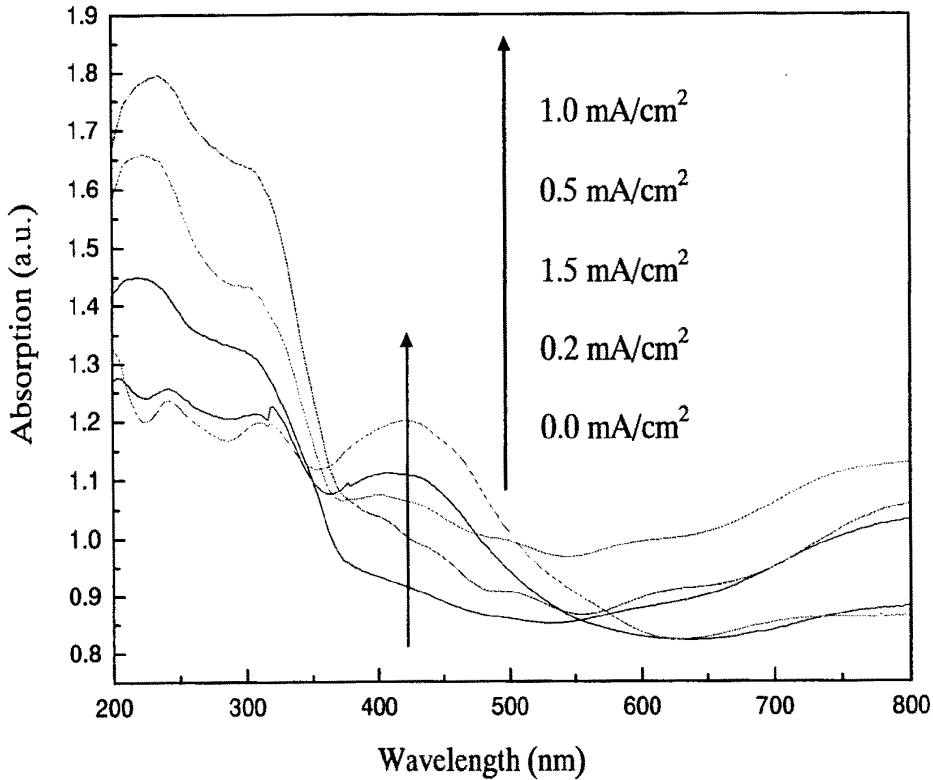


图 4-12 TiO_2 纳米管(0.0 mA/cm^2)和磁力搅拌条件下沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜($0.2 \text{ mA/cm}^2-1.5 \text{ mA/cm}^2$)的漫反射紫外可见吸收光谱

Fig.4-12 UV-Vis/DR spectra of TiO_2 nanotube (0.0 mA/cm^2) and $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ composite films ($0.2 \text{ mA/cm}^2-1.5 \text{ mA/cm}^2$) which of the Cu_2O was deposited in magnetic agitating condition

(3) 超声搅拌条件下沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜光吸收性能测试

图 4-13 为在超声搅拌电解液中采用不同脉冲沉积电流密度沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜的漫反射紫外可见吸收光谱图。由紫外可见吸收光谱图可知，负载 Cu_2O 的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜比单纯的 TiO_2 纳米管对可见光具有显著提高的吸收性能。随着沉积 Cu_2O 的沉积电流密度的增加， $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜对 380 nm-530 nm 波长段的可见光的吸收值逐渐增加。当沉积 Cu_2O 的沉积电流密度增加到 1.0 mA/cm^2 时，所制备的复合薄膜在波长约为 425 nm 处出现最大的吸收峰值。随着沉积 Cu_2O 的沉积电流密度的进一步增加，试样对这一波段可见光的吸收明显减弱。这说明沉积 Cu_2O 的沉积电流密度为 1.0 mA/cm^2 时制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜对可见光的吸收性能最好。

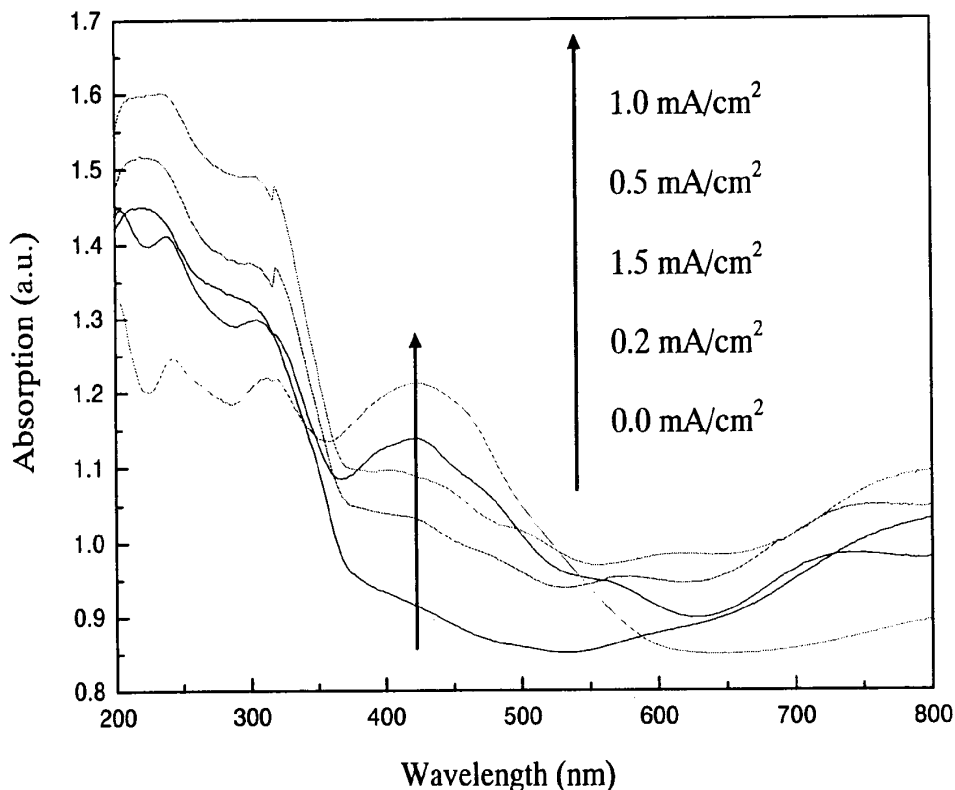


图 4-13 TiO₂纳米管(0.0 mA/cm²)和超声搅拌条件下沉积 Cu₂O 制备的 Cu₂O-TiO₂复合薄膜(0.2 mA/cm²-1.5 mA/cm²)的漫反射紫外可见吸收光谱

Fig.4-13 UV-Vis/DR spectra of TiO₂ nanotube (0.0 mA/cm²) and Cu₂O-TiO₂ composite films (0.2 mA/cm²-1.5 mA/cm²) which of the Cu₂O was deposited in ultrasonic agitating condition

4.5 Cu₂O-TiO₂ 复合薄膜的光电性能测试

Cu₂O-TiO₂ 复合薄膜的光电性能测试在 CHI660D 型电化学工作站上利用自组装的三电极体系进行。光源采用 CHF-XM-500W 型模拟太阳光光源，采用 400 nm 滤光片将波长 400 nm 以下的紫外光滤除，从而主要测试在可见光照射下复合薄膜的光催化性能。

(1) 静止条件下沉积 Cu₂O 制备的 Cu₂O-TiO₂ 复合薄膜光电性能测试

图 4-14 为 TiO₂ 纳米管和静止条件下沉积 Cu₂O 制备的 Cu₂O-TiO₂ 复合薄膜的 I-V 特性曲线。从图中可以看出，无光照时，所有试样的电流密度在 -0.2 V~1.0 V 的扫描电压范围内均接近于零，因此在图中只给出了 TiO₂ 纳米管的暗电流随扫描电压的变化曲线。暗电流接近于零说明所制备的薄膜电极状态良好，不存在漏电的现象。在模拟光源

照射下, TiO_2 纳米管呈现出显著的光电流, 且光电流密度值随所施加的电位由负到正的变化而逐渐增加。在扫描电位为 1.0 V 时, 光电流密度约为 0.008 mA/cm^2 , 与暗电流相比显著增加说明所制备的 TiO_2 纳米管具有一定的可见光响应, 但这仍无法满足实际光催化应用的需要。负载 Cu_2O 后的 TiO_2 纳米管呈现出比单纯 TiO_2 纳米管显著增强的光电流, 且光电流强度随着 Cu_2O 沉积电流密度的增加而显著增加。当沉积电流密度增加到 1.0 mA/cm^2 时, 在扫描电压为 1.0 V 处测定光电流密度的最大值(0.29 mA/cm^2), 约为 TiO_2 纳米管光电流密度最大值的 30 多倍。随着沉积电流密度进一步增加, 光电流值基本不再增加。光电流值越大说明在可见光照射下产生了越多的光生电子-空穴对, 并且这些光生电子-空穴对在复合半导体中得到了有效的分离和传输。此外, 从图中可以看出 Cu_2O 的负载使得试样的开路电压产生负移, 而且负移程度随着沉积电流的增加而加大(如图中虚线箭头所示)。这进一步说明了 Cu_2O 的负载有利于增强光生电子-空穴对的分离效率。Kuang 等人^[89]报道了负载 Fe_2O_3 也可以使 TiO_2 纳米管的开路电压发生负移。同时还可以看出复合薄膜的短路电流也随着 Cu_2O 沉积电流的增加而显著增加。

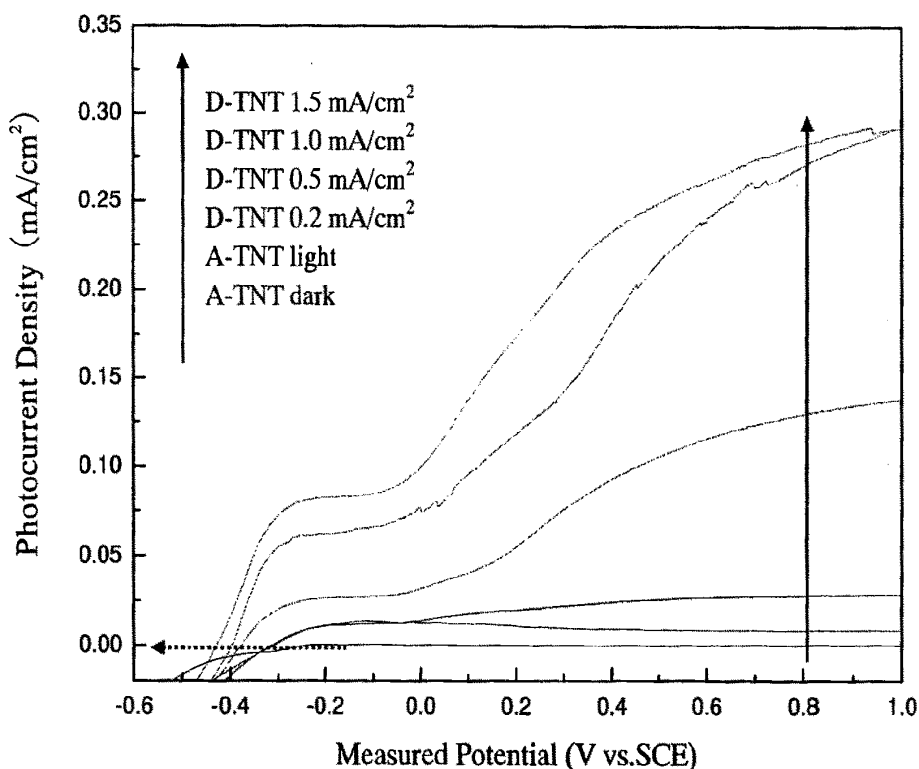


图 4-14 TiO_2 纳米管(A-TNT)和静止条件下沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜(D-TNT 0.2 mA/cm^2 - 1.5 mA/cm^2)的 I-V 特性曲线

Fig.4-14 I-V curves of TiO_2 nanotube (A-TNT) and $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ composite films (D-TNT 0.2 mA/cm^2 - 1.5 mA/cm^2) which of the Cu_2O was deposited in standing condition

从图 4-14 中还可以看出,当沉积电流密度增加到 0.5 mA/cm^2 及以上时,在 $-0.3 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$ 的测试电压范围内 I-V 特性曲线出现平台。结合 SEM 微观形貌图可知,当沉积电流密度增加到 0.5 mA/cm^2 及以上时,所沉积出的 Cu_2O 为分散生成的八面体形貌。由此可以预测 I-V 特性曲线中平台的出现可能与 Cu_2O 的形貌有关。为了进一步探究和验证,对 0.2 mA/cm^2 沉积电流密度下不同时间沉积制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜在同样条件下进行了光电性能测试,测试结果如图 4-15 所示。从图中可以看出,当沉积时间增加到 10 min 时,在测试电压为 1.0 V 处测得的光电流密度值与图 4-14 中获得的最大光电流值相接近,说明两者的 Cu_2O 沉积量相当。但在 $-0.3 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$ 的测试电压范围内 I-V 特性曲线并没有出现显著升高的平台。这说明只有分散生长的八面体形貌 Cu_2O 试样才会出现 I-V 特性曲线平台。

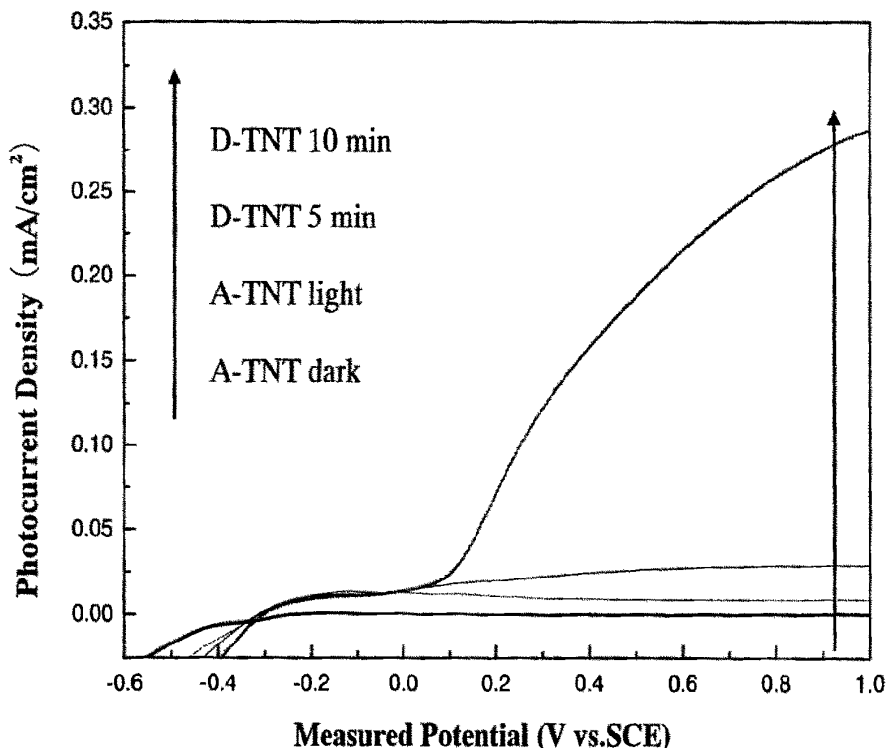


图 4-15 TiO_2 纳米管(A-TNT)和静止条件下不同沉积时间沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜(D-TNT 5min-10min)的 I-V 特性曲线

Fig.4-15 I-V curves of TiO_2 nanotube (A-TNT) and $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ composite films (D-TNT 5min-10min) which of the Cu_2O was deposited in standing condition with different time

(2) 磁力搅拌条件下沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜光电性能测试

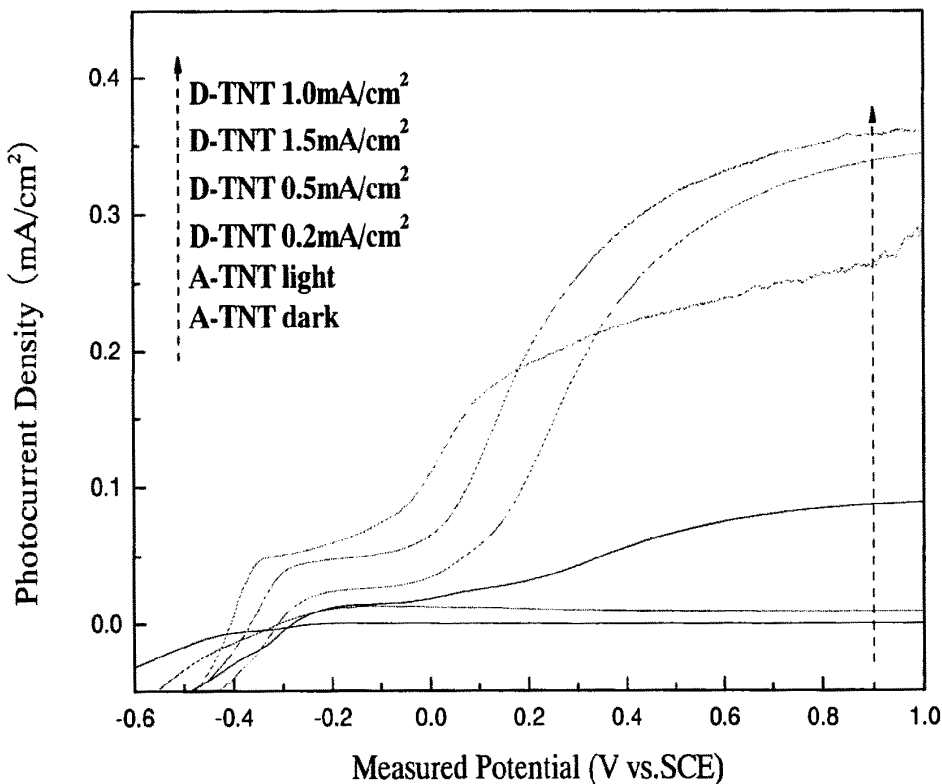


图 4-16 TiO₂ 纳米管(A-TNT)和磁力搅拌条件下沉积 Cu₂O 制备的 Cu₂O-TiO₂ 复合薄膜 (D-TNT 0.2 mA/cm²-1.5 mA/cm²) 的 I-V 特性曲线

Fig.4-16 I-V curves of TiO₂ nanotube (A-TNT) and Cu₂O-TiO₂ composite films (D-TNT 0.2 mA/cm²-1.5 mA/cm²) which of the Cu₂O was deposited in magnetic agitating condition

在磁力搅拌电解液中采用不同脉冲沉积电流密度沉积 Cu₂O 制备的 Cu₂O-TiO₂ 复合薄膜的 I-V 特性曲线如图 4-16 所示。根据图中的光电流曲线可知，负载 Cu₂O 的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜电极比未负载 Cu₂O 的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜电极的光电流密度值明显提高，而且光电流密度值随着 Cu₂O 沉积电流密度的逐渐增加而逐渐增加。当沉积 Cu₂O 的脉冲电流密度提高到 1.0 mA/cm² 时，复合薄膜的光电流值在扫描电压为 1.0 V 达到最大值，约为 0.36 mA/cm²，高于静止溶液中沉积制备的复合薄膜的光电流最大值。之后随着 Cu₂O 沉积电流的进一步增加到 1.5 mA/cm² 时，相应的光电流值不再继续增加，而是有所减弱。这说明采用脉冲沉积电流密度为 1.0 mA/cm² 沉积制备的 Cu₂O-TiO₂ 复合薄膜的光电性能最好。同时也可以看出，当沉积电流密度达到 0.5 mA/cm² 及以上时，在测试电压约为 -0.3 V~0 V 的范围内 I-V 特性曲线也出现特性平台，平台电位随沉积电流的进一步增加而增加，从而复合薄膜的短路电流也随沉积电流密度的进一步增加而增加。此外还可以看出，与未负载 Cu₂O 的 TiO₂ 纳米管薄膜相比，Cu₂O-TiO₂ 复合薄膜

的开路电压明显发生负移。这些结果均可以表明超声条件下制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜在可见光照射下产生的光生电子和光生空穴可以实现很好的分离和传输。

(3) 超声搅拌条件下沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜光电性能测试

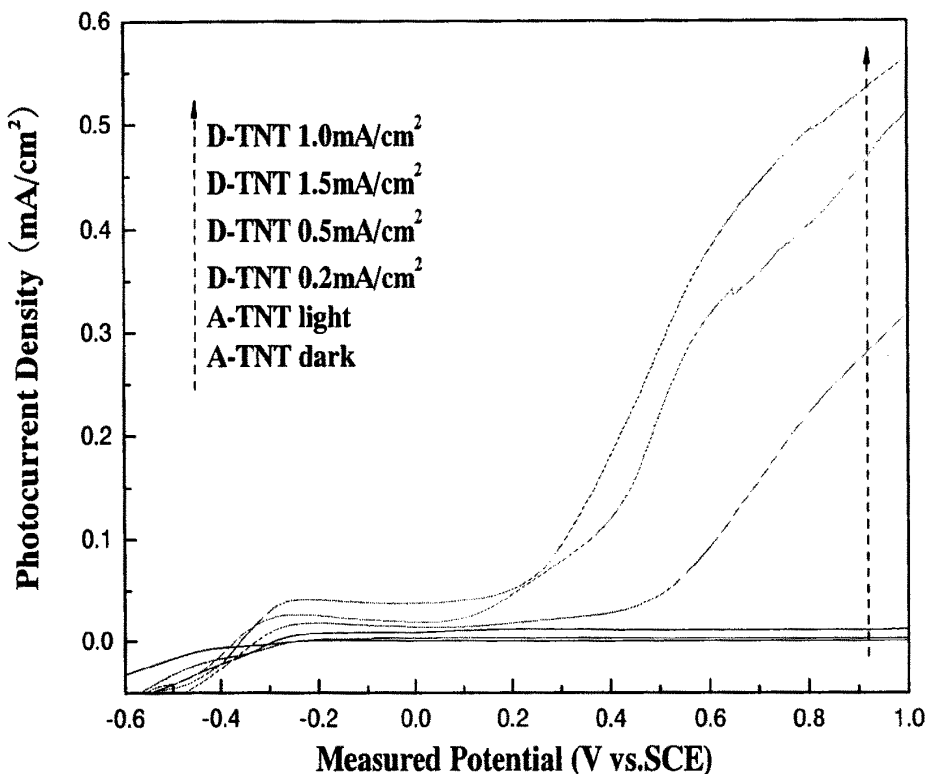


图 4-17 TiO_2 纳米管(A-TNT)和超声搅拌条件下沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜(D-TNT 0.2 mA/cm^2 - 1.5 mA/cm^2)的 I-V 特性曲线

Fig.4-17 I-V curves of TiO_2 nanotube (A-TNT) and $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ composite films (D-TNT 0.2 mA/cm^2 - 1.5 mA/cm^2) which of the Cu_2O was deposited in ultrasonic agitating condition

电解液在超声搅拌条件下采用不同沉积电流沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜的光电流曲线见图 4-17。由图中曲线可知，超声条件下在 TiO_2 纳米管上沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜的光电流密度明显高于 TiO_2 纳米管的光电流密度，而且复合薄膜的光电流随 Cu_2O 的脉冲沉积电流密度增加而增加。 Cu_2O 的脉冲沉积电流密度增至 1.0 mA/cm^2 时，在测试电压为 $+1.0 \text{ V}$ 处，复合薄膜的光电流密度值高达 0.56 mA/cm^2 ，比静止条件和磁力搅拌条件下沉积 Cu_2O 制备出的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜的光电流密度都高。随着沉积 Cu_2O 的脉冲电流进一步增至 1.5 mA/cm^2 时，复合薄膜的光电流有所下降。这说明超声条件下采用脉冲电流为 1.0 mA/cm^2 沉积制备 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄

膜光电流值最大。同时从图中还能看出,与静止条件下和磁力搅拌条件下沉积 Cu_2O 所制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜的光电流曲线相比,光电流曲线中出现特性平台的测试电压范围有所拓宽,约向正电位方向拓宽 0.1 V;短路电流值有所减少,最大短路电流密度约为 0.04 mA/cm^2 ,小于静止条件和磁力搅拌条件下沉积 Cu_2O 制备 $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ 复合薄膜的短路电流。

综合以上三种条件下沉积 Cu_2O 制备出的 $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ 复合薄膜的光电流测试结果和分析可知,静止、磁力搅拌和超声搅拌条件下沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜均具有明显高于 TiO_2 纳米管单一薄膜的光电流。三种条件下光电流最大的复合薄膜均为采用 1.0 mA/cm^2 的脉冲沉积电流沉积 Cu_2O 制备的。最佳的光电流值由按静止、磁力搅拌到超声搅拌条件沉积 Cu_2O 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜顺序依次增加,但相应的短路电流却依次减少。

4.6 本章小结

本章主要通过脉冲电流沉积法在钛基 TiO_2 纳米管负载 Cu_2O 从而制备出 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜。详细研究了溶液搅拌方式(静止、磁力搅拌和超声搅拌)和沉积电流密度大小对所沉积的 Cu_2O 形貌和物相的影响。通过对 Cu_2O 沉积过程中沉积电位-时间曲线的分析对沉积过程进行了研究,并对所制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜进行了微观形貌观察和物相表征,探讨了 Cu_2O 形貌随实验参数的变化规律,最后对复合薄膜的光吸收性能和光电性能进行了相关测试,得出的结论主要有:

(1) 采用静止、磁力搅拌和超声搅拌三种溶液搅拌方式在 $0.2 \text{ mA/cm}^2\text{-}1.5 \text{ mA/cm}^2$ 的脉冲电流密度范围内均可以实现 Cu_2O 在钛基 TiO_2 纳米管上的沉积负载。

(2) 随着沉积电流密度的增加,所沉积出的 Cu_2O 的微观形貌由不规则团簇枝状,逐渐转变为团簇状削角八面体,进而转变为分散生长的削角八面体,最后转变为分散交叠生长的完整八面体形貌。磁力搅拌和超声搅拌条件下沉积的 Cu_2O 的生长比静止条件下有所滞后。

(3) 静止条件下沉积出的 Cu_2O 随沉积电流的升高会出现少量 CuO ,而磁力搅拌和超声搅拌均有利于获得单一物相的 Cu_2O 晶体。

(4) 负载 Cu_2O 后的 TiO_2 纳米管薄膜比 TiO_2 纳米管单一薄膜对可见光具有显著增强的光吸收性能。在波长为 450 nm 处, $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 复合薄膜的光吸收峰随沉积 Cu_2O 的

沉积电流增加而增加。采用沉积电流密度为 1.0 mA/cm^2 制备的复合薄膜光吸收性能最好。

(5) 光电流测试表明, 与单一的 TiO_2 纳米管薄膜相比, 在模拟可见光照射下, 所制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜呈现出显著提高的光电流值。最大光电流值按由静止、磁力搅拌到超声搅拌条件下沉积的 Cu_2O 次序依次增加, 而相应的短路电流依次减少。

第五章 负载 Cu₂O 型 TiO₂ 纳米管的形成机理

5.1 TiO₂ 纳米管的形成机理

通过研究阳极氧化过程中电流-时间关系曲线 (I-t 曲线, 见第三章图 3-2), 结合国内外研究学者对 TiO₂ 纳米管的形成机理的探讨, 可以总结出本文采用阳极氧化法所制备的 TiO₂ 纳米管的形成过程大致如下:

(1) 阻挡层的形成阶段

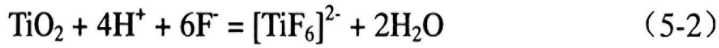
阳极氧化初期, 在外加电场的作用下, 金属钛片表面产生大量的 Ti⁴⁺离子, 这使得阳极氧化电流在很短时间内 (约 30 s 内) 急剧增加到最大值, 之后 Ti⁴⁺离子与电解液中的氧离子作用而形成致密的 TiO₂ 阻挡层 (如图 5-1 (a) 所示), 相应的钛片表面电阻增加, 致使阳极氧化电流急剧减小, 反应方程式 (5-1) 为:



(2) 多孔层的形成阶段

随着阻挡层的形成, 钛片表面氧化膜承受的应力和电场强度均逐渐增加, 在电场和氟离子的作用下, 阻挡层上发生击穿溶解, 而形成小坑 (如图 5-1 (b) 所示)。由微扰理论可知^[90], 阳极氧化过程中, 阻挡层的表面能与静电力、再结晶应力以及电致伸缩作用直接的竞争使得阻挡层表面呈现出稳定性。在正弦波微扰作用下, 波谷处的应力集中使得该部位具有较高的化学势, 因而波谷处吸附了大量电解液中的氟离子。随着 F⁻离子在波谷处的大量吸附, 为了维持波谷处的电荷平衡, H⁺也会向波谷处大量迁移。F⁻和 H⁺在波谷处的大量吸附使得波谷处的阻挡层发生溶解, 从而形成了有序分布的小坑。在 H⁺和 F⁻以及电场的作用下, 所形成的小坑的坑壁逐渐溶解而形成大孔。由于大孔底部的 H⁺和 F⁻浓度高于孔表面的 H⁺和 F⁻浓度, 而且作用在坑底部的电场强度明显高于作用在坑壁上的电场强度, 这使得孔径基本不再增加而孔的深度不断增加。于此同时, 随着孔的形成, 孔间未溶解的阻挡层氧化物也因承受较大的电场强度而发生击穿性溶解

而形成小空腔。小空腔随孔的加深也相应逐渐加深，从而形成了相互独立的管状结构(如图 5-1 (c) 所示)。这一阶段发生的化学反应的方程式 (5-2) 如下所示：



在孔深度不断增加的同时，阻挡层底部与金属接触的界面也还不断产生新的 Ti^{4+} 离子，电极液中的氧离子穿过阻挡层与这些新生成的 Ti^{4+} 离子作用形成新的阻挡层，从而使得阻挡层与金属的界面也不断向金属基底方向推进。所以纳米管的生长并不会使管底部的氧化层消失。

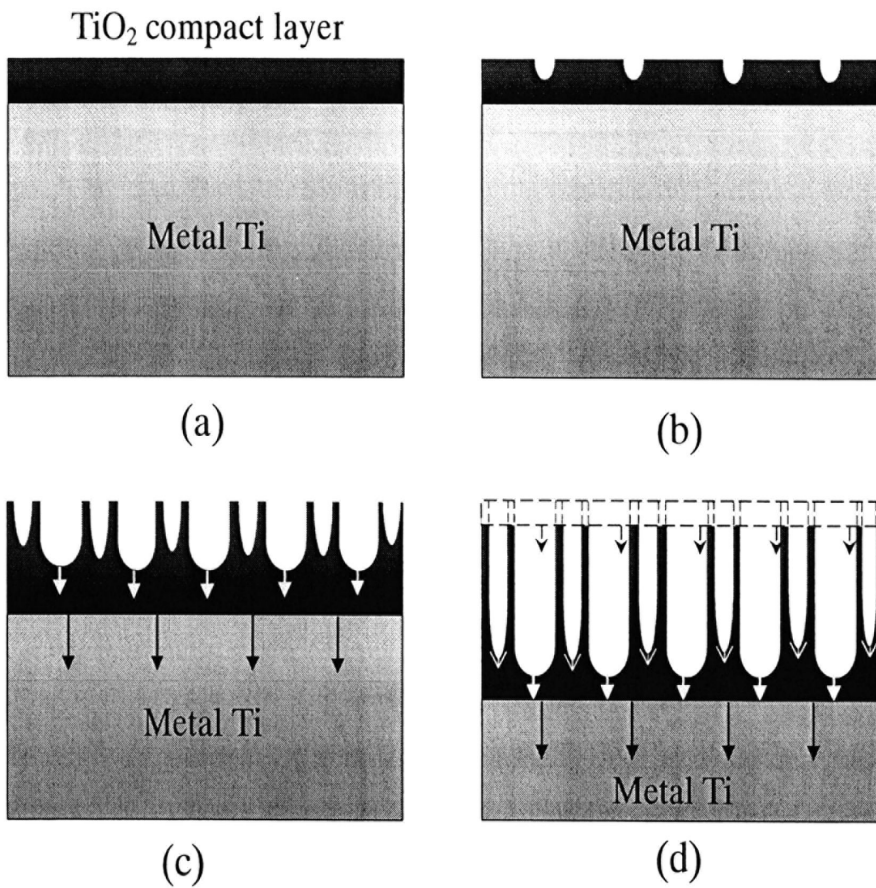


图 5-1 TiO_2 纳米管的形成及生长过程示意图

Fig.5-1 Schematic diagram of the formation and growth of TiO_2 nanotubes

(3) 稳定生长阶段

在钻孔驱动力的作用下，孔底部的阻挡层逐渐溶解，同时孔口处孔壁也不断发生化

学溶解。两者的共同作用决定了纳米管的生长速率。反应前期，孔底部阻挡层的溶解速率大于孔口处孔壁的化学溶解速率，因而纳米管的长度不断增加。随着反应的进行，底部钻孔速率逐渐减小而孔口处孔壁的溶解速率基本不变，因此纳米管的生长速率相应的逐渐变慢。当两者的速率相等时， TiO_2 纳米管的长度不再增加（如图 5-1（d）所示）。

图 5-1 为整个 TiO_2 纳米管形成及生长过程示意图。

可以看出， F^- 离子的存在是阳极氧化法形成 TiO_2 纳米管管状结构的必要条件。在没有 F^- 离子存在的常规电解液中的阳极氧化（如本文中首先在磷酸溶液中的阳极氧化）并不会形成管状结构的 TiO_2 ，而只能在金属钛表面形成紧密的 TiO_2 阻挡层；只有在添加 F^- 离子后才能氧化出管状结构的 TiO_2 薄膜，如图 5-2 所示。

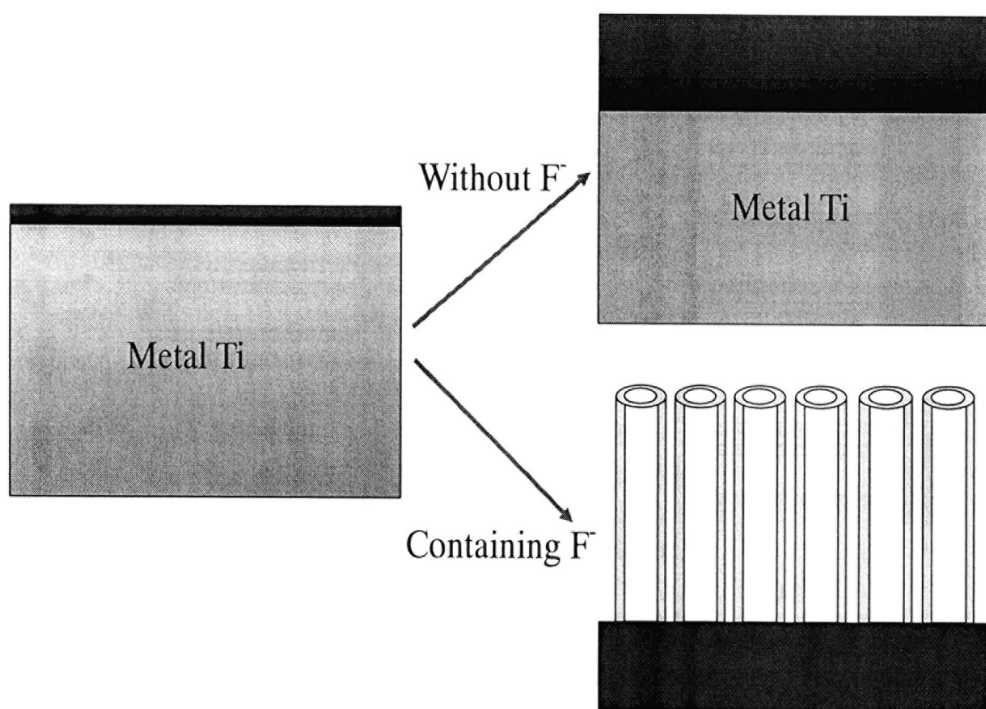


图 5-2 F^- 离子对金属钛阳极氧化产物影响示意图

Fig.5-2 Schematic diagram of the influence of F^- ion on the production of anodization metal Ti

5.2 Cu_2O 的沉积机理

本文中利用简单的醋酸铜溶液作为电解液采用脉冲电流沉积法来实现 Cu_2O 在 TiO_2 纳米管上的沉积。与其他众多关于 Cu_2O 电化学沉积的报道相比，本文采用的沉积工艺

不需要另外添加其他缓冲溶液也不需要碱性溶液中进行,此外,该沉积工艺在室温下仅通过改变电解液的搅拌方式和沉积电流密度即可实现不同形貌 Cu_2O 的沉积。

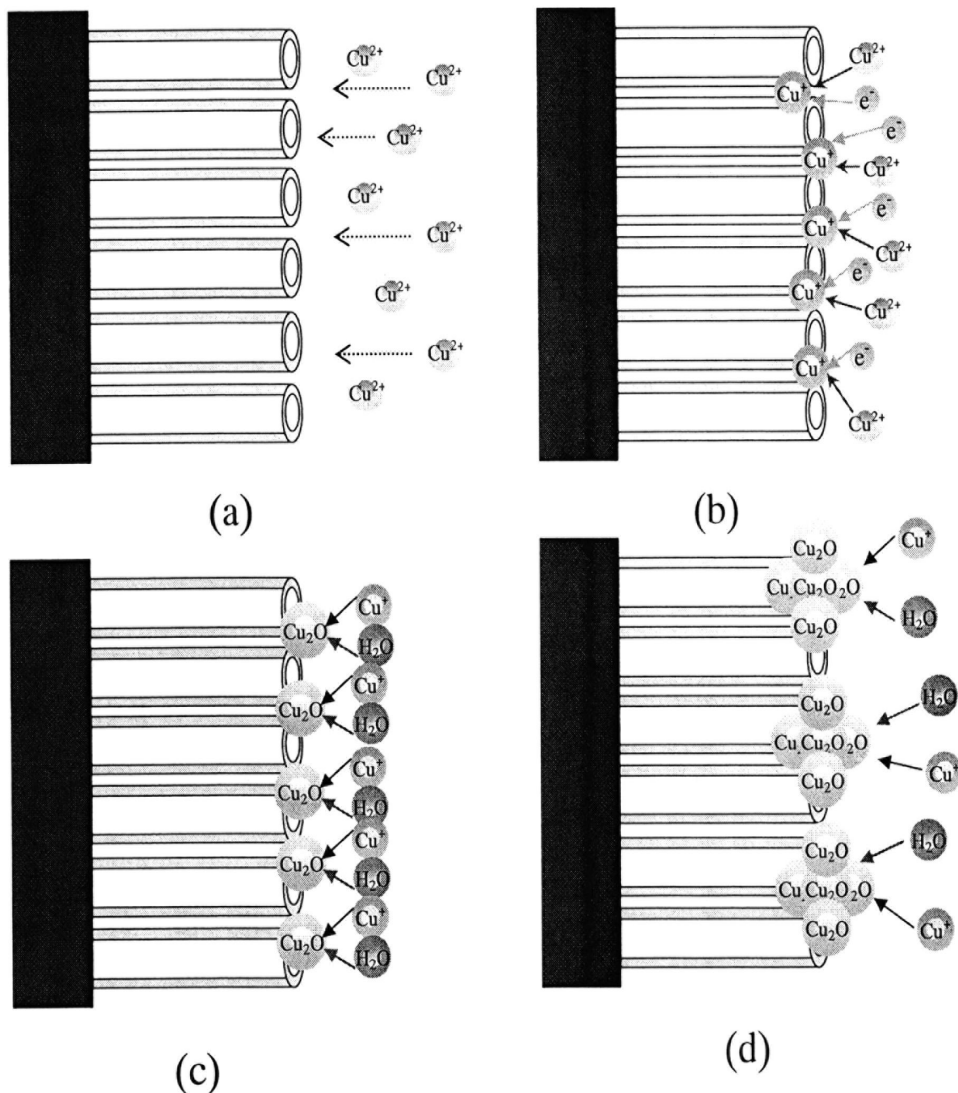


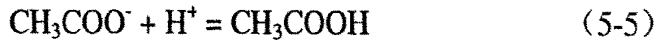
图 5-3 Cu_2O 沉积过程示意图
Fig.5-3 Schematic diagram of the deposition of Cu_2O

Cu_2O 的沉积一般包括以下几个步骤: 首先, 在电场的作用下, 电解液中的 Cu^{2+} 离子逐渐向工作电极迁移 (如图 5-3 中 (a) 所示); 其次, 在还原电势的作用下, 迁移到工作电极表面的 Cu^{2+} 离子逐渐被还原为 Cu^+ 离子 (式 5-3), 见图 5-3 (b); 第三, 以 TiO_2 纳米管的管壁和管口作为形核质点, 被还原生成的 Cu^+ 离子与 H_2O 分子相互作用形成 Cu_2O 颗粒 (式 5-4), 示意图为图 5-3 (c); 最后, 随着反应的进行, 所形成的 Cu^+ 离子不断向 Cu_2O 的形核中心聚集并沿一定晶面生长维持 Cu_2O 晶体的生长, 从而形成不同

形貌的 Cu_2O 颗粒 (如图 5-3 (d) 所示)。具体的沉积过程示意图如图 5-3 所示。沉积过程的发生的反应主要有:



可以看出,在沉积过程中,伴随着 Cu_2O 的生成,溶液中的 H^+ 浓度也不断增加,这使得工作电极周围的 pH 值显著下降。许多研究表明, H^+ 离子的产生会对 Cu_2O 的沉积产生不利影响,因而缓冲溶液 (如醋酸盐等) 和碱性溶液常被引入来捕获沉积过程中所产生的 H^+ 离子,如反应式 (5-5) 和 (5-6) 所示。



本文采用的醋酸铜溶液具有双重作用:一方面作为铜源溶液为 Cu_2O 的沉积提供 Cu^{2+} 离子,另一方面由于 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 电离产生的 CH_3COO^- 离子为弱酸根离子,因而醋酸铜溶液同时可以作为缓冲溶液来捕获沉积过程中所产生的 H^+ 离子,从而维持沉积过程中工作电极周围 pH 值的稳定。

结合第四章中的对所不同条件下沉积出的 Cu_2O 的 SEM 微观形貌图和 XRD 衍射图谱的分析可知:

(1) 在静止电解液中,当沉积电流密度较低时, Cu_2O 颗粒的聚集体沿 (100) 晶面和 (111) 晶面均具有较大的生长速率,因而容易形成削角状八面体形貌的 Cu_2O 大颗粒;同时由于沉积电流密度较小, Cu^{2+} 离子的定向迁移速率相对较低,还原电势也相对较小,这使得形成的 Cu_2O 的量相对较少,且所形成的 Cu_2O 颗粒的生长能力较低,因而最后获得了团簇生长的削角八面体状 Cu_2O 颗粒。当沉积电流密度增加到一定值时, (111) 晶面成为 Cu_2O 生长的唯一择优生长晶面,同时 Cu^{2+} 离子的定向迁移速率显著增加,还原电势也相对较高,这使得形成的 Cu_2O 的量显著增加,且所形成的 Cu_2O 颗粒生长能力明显提高,因而最后得到了分散生长的完整八面体形貌的 Cu_2O 颗粒。

(2) 溶液状况会对所沉积的 Cu_2O 的形貌产生一定影响。磁力搅拌会使得电解液产生强制对流从而影响 Cu^{2+} 离子向工作电极的定向迁移。这使得部分迁移至工作电极表面的 Cu^{2+} 离子未来得及被还原便由于搅拌作用而离开工作电极表面,因而使得 Cu_2O 的生成量比静止溶液中沉积时的生成量有所减少。同时搅拌作用会显著影响所形成的

Cu_2O 颗粒的生长能力。随着沉积电流的增加,在磁力搅拌溶液中沉积出的 Cu_2O 颗粒的生长明显滞后于静止溶液中 Cu_2O 的生长。但磁力搅拌有利于获得更高的沉积电位(绝对值),从而有利于获得纯的 Cu_2O 。超声搅拌可以使电解液中的小质点在瞬间产生高温高压的空化作用下活性提高,同时超声搅拌作用对 Cu^{2+} 离子的移动和 Cu_2O 颗粒的生长能力产生不利影响。这使得超声条件下 Cu_2O 颗粒随沉积电流密度增加的生长变化规律也明显滞后于静止条件下 Cu_2O 的生长。

5.3 TiO_2 - Cu_2O 异质结的形成机理

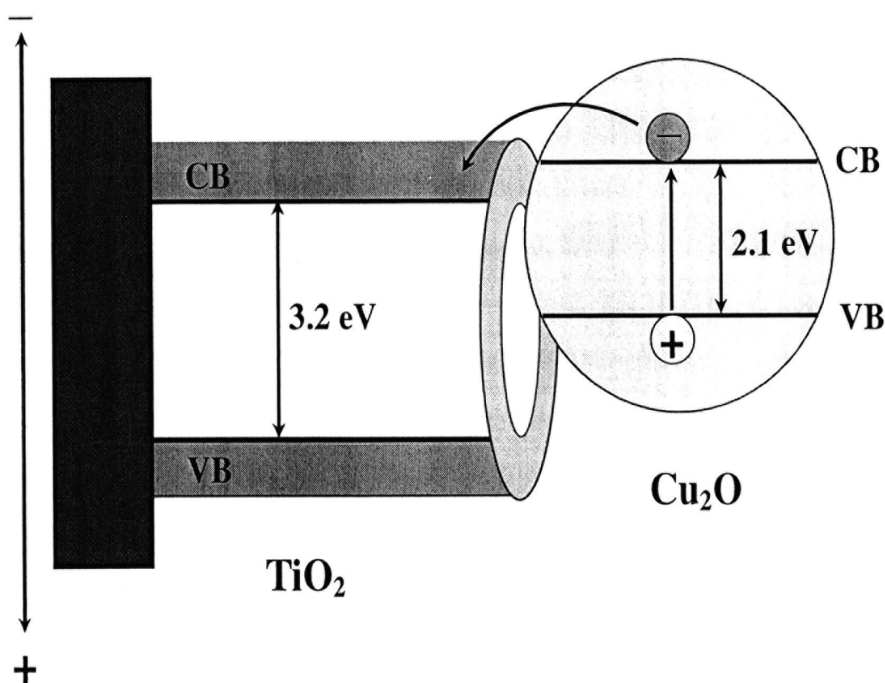


图 5-4 Cu_2O - TiO_2 纳米管阵列异质结之间的光生载流子传递示意图

Fig.5-4 The schematic illustration for photo-induced charges transfer occur in Cu_2O - TiO_2 nanotube array heterojunction composite film

根据上一章中对 TiO_2 纳米管薄膜和不同条件下制备的 Cu_2O - TiO_2 纳米管复合薄膜的紫外可见吸收光谱分析可知, Cu_2O 在 TiO_2 纳米管上的负载对 TiO_2 纳米管的吸收边并未产生明显的变化,这说明所沉积的 Cu_2O 并没有植入 TiO_2 的晶格点阵中,相应 XRD 谱图中 Cu_2O 负载前后 TiO_2 的峰宽未变化也说明了这一点。但从沉积 Cu_2O 前后的 SEM 微观形貌图中可以明显看出 Cu_2O 确实负载到了 TiO_2 纳米管阵列上。光电性能测试中显

示出的负载 Cu_2O 型 TiO_2 纳米管阵列复合薄膜比未负载 Cu_2O 的单一 TiO_2 纳米管阵列薄膜光电性能的显著改善表明所沉积的 Cu_2O 颗粒与 TiO_2 纳米管阵列之间确实形成了异质结结构。图 5-4 为 Cu_2O - TiO_2 纳米管阵列异质结之间的光生载流子传递示意图。在可见光照射下, Cu_2O 吸收光子能量从而产生了由价带跃迁到导带的光生电子并在价带相应位置上产生了光生空穴。由于 Cu_2O 的导带电势和价带电势均比 TiO_2 的导带电势和价带电势更负, 因此受激发跃迁到 Cu_2O 导带上的光生电子可以很容易地越过 Cu_2O 与 TiO_2 之间的界面而传输到 TiO_2 的导带上, 而光生空穴仍停留在 Cu_2O 的价带上, 从而实现了光生电子-空穴对的有效分离。传递到 TiO_2 导带上的光生电子通过 TiO_2 纳米管独特的管状结构传输给金属钛基底并进一步通过外电路而到达光生电子捕获器中参与光催化反应, 于此同时, Cu_2O 价带的上光生空穴与电解液中的物质反应而实现其光催化性能。这表明所制备的 Cu_2O - TiO_2 纳米管阵列异质结薄膜不仅有利于光生电子-空穴对的有效分离而且可以极大地改善光生电子和空穴的有效传输与利用。

5.4 本章小结

本章主要对阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列和脉冲电流法沉积制备 Cu_2O 以及 Cu_2O - TiO_2 纳米管阵列异质结的形成机理进行了探讨, 得出的结论主要有:

(1) 阳极氧化法制备钛基 TiO_2 纳米管阵列的形成过程一般包括阻挡层的形成、多孔层的形成和纳米管的生长三个阶段。 F^- 离子的存在是阳极氧化法形成 TiO_2 纳米管管状结构的必要条件, 管底部钻孔速率和管口处管壁的化学溶解速率共同决定了纳米管的生长速率。

(2) 脉冲电流法沉积制备 Cu_2O 晶体主要受电解液中 Cu^{2+} 离子的迁移能力和 Cu^{2+} 离子的还原能力的影响。脉冲沉积电流密度的大小对 Cu^{2+} 离子的迁移能力和 Cu^{2+} 离子的还原能力均有较大影响, 而电解液状况(静止、磁力搅拌和超声搅拌)主要对 Cu^{2+} 离子的迁移能力产生影响。

(3) Cu_2O 在 TiO_2 纳米管上的沉积负载使两者之间构成了异质结结构, 所构成的 Cu_2O - TiO_2 纳米管阵列异质结结构不仅有利于所产生的光生电子-空穴对的有效分离而且可以极大地改善光生电子和空穴的有效传输与利用。

第六章 结论与展望

6.1 结论

本论文采用阳极氧化法在金属钛基底上制备出了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列, 并进一步采用脉冲电流沉积法对所制备的钛基 TiO_2 纳米管阵列薄膜进行了 Cu_2O 的沉积负载改性。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对所制备的 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 纳米管阵列异质结薄膜进行了微观形貌观察和物相表征。利用漫反射紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 对 Cu_2O 改性前后的 TiO_2 纳米管薄膜进行了光吸收性能测定, 并在滤除紫外线的模拟可见光照射下, 对不同条件下制备的 Cu_2O 改性 TiO_2 纳米管薄膜的光电性能进行了测试, 得出的结论主要有:

(1) 采用阳极氧化法以磷酸+氟化铵混合溶液为电解液在金属钛基底上制备出了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列薄膜, 其管径约为 100 nm, 管长约为 400 nm, 经 500 °C 下退火 2 h 后为锐钛矿晶型。

(2) 利用静止、磁力搅拌和超声搅拌三种搅拌方式的醋酸铜溶液在 0.2 mA/cm^2 -1.5 mA/cm^2 的脉冲电流密度范围内均可以实现 Cu_2O 在钛基 TiO_2 纳米管上的沉积负载, 从而制备出了不同形貌和不同含量 Cu_2O 负载的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 纳米管阵列异质结半导体复合薄膜。随着沉积电流密度的增加, Cu_2O 的形貌由不规则团簇分叉枝状, 逐渐转变为团簇状削角八面体, 进而转变为分散生长的削角八面体, 最后转变为分散交叠生长的完整八面体; 磁力搅拌和超声搅拌条件下沉积的 Cu_2O 随脉冲沉积电流密度增加的生长形貌变化规律比静止条件下沉积的 Cu_2O 有所滞后, 但磁力搅拌和超声搅拌均有利获得单一物相的 Cu_2O 晶体。

(3) 漫反射紫外-可见吸收光谱测试表明, 在 400-600 nm 的可见光区, 负载 Cu_2O 后的 TiO_2 纳米管薄膜比未负载 Cu_2O 的单一 TiO_2 纳米管薄膜具有显著增强的光吸收性能, 且光吸收性能随沉积 Cu_2O 的脉冲沉积电流密度的增加而增加。静止、磁力搅拌和超声搅拌三种条件下均为采用沉积电流密度为 1.0 mA/cm^2 制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 纳米管复合薄膜的可见光光吸收性能最好。

(4) 光电流性能测试表明, 在可见光照射下, 所制备的 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 纳米管异质结

薄膜比 TiO_2 纳米管薄膜具有显著提高的光电流值。最大光电流值按由静止、磁力搅拌到超声搅拌条件下沉积的 Cu_2O 次序依次增加，而相应的短路电流依次减少。

主要创新点

(1) 改良了阳极氧化法制备钛基 TiO_2 纳米管薄膜的工艺流程，采用磷酸溶液的预氧化来实现钛片的电解抛光从而避免了钛片机械抛光产生的附加应力，并对所制备的钛基 TiO_2 纳米管薄膜进行了相关表征、性能测试以及形成机理的分析。这为 TiO_2 纳米管阵列薄膜的阳极氧化法制备具有一定的指导意义。

(2) 采用脉冲电流法利用醋酸铜溶液实现了 Cu_2O 在 TiO_2 纳米管上的负载，极大地简化了电化学沉积制备 Cu_2O 的工艺流程，并详细探讨了沉积电流密度和溶液搅拌方式对 Cu_2O - TiO_2 纳米管复合薄膜形貌、物相及其性能的影响，从而为 TiO_2 纳米管的 Cu_2O 窄禁带半导体复合改性方面的研究提供了可靠的研究依据。

6.2 展望

本文采用阳极氧化法制备钛基 TiO_2 纳米管并实现了由脉冲电流沉积法制备的 Cu_2O 微纳米颗粒在 TiO_2 纳米管上的负载。相关测试表明，所制备的 Cu_2O 负载型钛基 TiO_2 纳米管阵列薄膜对可见光具有较强的光响应。于此同时，由于本课题这方面的研究刚起步不久，仍存在一些需要进一步完善的工作需要进行相关的研究与探讨。这些需要进一步改善的方面主要包括以下内容：

(1) 继续探讨阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管的工艺参数，并尝试通过磁控溅射工艺在透明玻璃基底上溅射钛膜结合后续的阳极氧化工艺来制备有透明基底支撑的 TiO_2 纳米管阵列薄膜，从而改善 TiO_2 纳米管对不同方向入射光的全面吸收和利用。

(2) 由于本论文中所制备的 Cu_2O 颗粒尺寸较大，难以完全填充进 TiO_2 纳米管的管状结构中，因此本课题进一步探索优化 Cu_2O 的沉积参数，同时尝试其他 Cu_2O 的制备方法，如液相反应法、磁控溅射法等方法来制备尺寸更小的 Cu_2O 颗粒，从而实现 Cu_2O 纳米颗粒在 TiO_2 纳米管中的良好填充。

(3) 结合相关实验，对 TiO_2 纳米管、 Cu_2O 晶体以及 Cu_2O - TiO_2 纳米管的形成机理进一步进行探索和研究，以便为这方面的研究提供一定的理论基础。

参考文献

- [1] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(12): 8269-8285.
- [2] Choi H, Sofranko A C, Dionysiou D D. Nanocrystalline TiO₂ photocatalytic membranes with a hierarchical mesoporous multilayer structure: synthesis, characterization, and multifunction [J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(8): 1067-1074.
- [3] Gratzel M. Photoelectrochemical cells [J]. Nature, 2001, 414(6861): 338-344.
- [4] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconducting n-type TiO₂ electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [5] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [6] Zwilling V, Aucouturier M, Darque-Ceretti E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach [J]. Electrochimica Acta, 1999, 45(6): 921-929.
- [7] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16 (12): 3331-3334.
- [8] Bendavid A, Martin P J, Jamting A, et al. Structural and optical properties of titanium oxide thin films deposited by filtered arc deposition [J]. Thin Solid Films, 1999, 355-356: 6-11.
- [9] Berger T, Sterrer M, Diwald O, et al. Light-induced charge separation in anatase TiO₂ particles [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(13): 6061-6068.
- [10] Martin C R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach [J]. Science 1994, 266(5193): 1961-1966.
- [11] Masuda H, Yamada H, Satoh M, et al. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina [J]. Applied Physics Letters, 1997, 71(19): 2770-2772.
- [12] Nielsch K, Muller F, Li A P, et al. Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition [J]. Advanced Materials, 2000, 12(8): 582-586.
- [13] Michalowski A, Almawlawi D, Cheng G S, et al. Highly regular anatase nanotubule

- arrays fabricated in porous anodic templates [J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 349(1-2): 1-5.
- [14] Chen R Z, Xu D S, Guo G L, et al. Silver telluride nanowires prepared by dc electrodeposition in porous anodic alumina templates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(8): 2435-2438.
- [15] Lee W, Scholz R, Nielsch K, et al. A template-based electrochemical method for the synthesis of multisegmented metallic nanotubes [J]. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2005, 44(37): 6050-6054.
- [16] Grimes C A. Synthesis and applications of highly ordered arrays of TiO₂ nanotubes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(15): 1451-1457.
- [17] Misra M, Raja K S. Ordered titanium dioxide nanotubular arrays as photoanodes for hydrogen generation. *On Solar Hydrogen & Nanotechnology*, 2009, 267-290.
- [18] Nah Y-C, Paramasivam I, Schmuki P. Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: synthesis and applications [J]. *ChemPhysChem*, 2010 11(13): 2698-2713.
- [19] Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium [J]. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2005, 44 (14): 2100-2102.
- [20] Tomoko K, Hiramatsu M, Hoson A, et al. Formation of titanium oxide nanotube [J]. *Langmuir*, 1998, 14(12): 3160-3163.
- [21] 张青红, 高濂, 郑珊等. 制备均一形貌的长二氧化钛纳米管 [J]. *化学学报*, 2002, 60(8): 1439-1444.
- [22] 李晓红, 张校刚, 力虎林. TiO₂ 纳米管的模板法制备及表征 [J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(1): 130-132.
- [23] Jong J H, Kobayashi H, Kjeld J C, et al. Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO₂ structures using an organogel template [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(4): 1445-1447.
- [24] Hoyer P. Formation of a titanium dioxide nanotube array [J]. *Langmuir*, 1996, 12(6): 1411-1413.
- [25] 赖跃坤, 孙岚, 左娟等. 氧化钛纳米管阵列制备及形成机理 [J]. *物理化学学报*, 2004, 20(9): 1063-1066.
- [26] Luo B M, Yang H B, Liu S K, et al. Fabrication and characterization of self-organized

- mixed oxide nanotube arrays by electrochemical anodization of Ti-6Al-4V alloy [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(30): 4512-4515.
- [27] Macak J M, Tsuchiya H, Ghicov A, et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications [J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2008, 11(1-2): 3-18.
- [28] Mohapatra S K, Raja K S, Misra M, et al. Synthesis of self-organized mixed oxide nanotubes by sonoelectrochemical anodization of Ti-8Mn alloy [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 590-597.
- [29] 汤育欣, 陶杰, 陶海军等. 溅射参数对钛膜结构及其 TiO₂ 纳米管制备的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 19(1): 192-198.
- [30] 汤育欣, 陶杰, 张焱焱等. 导电玻璃上室温沉积钛膜及 TiO₂ 纳米管阵列的制备与表征 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(12): 2191-2197.
- [31] Tang Y X, Tao J, Zhang Y Y, et al. Preparation of TiO₂ nanotube on glass by anodization of Ti films at room temperature [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(1): 192-198.
- [32] Chen X, Wang J S, Li H L, et al. Characterization of TiO₂ nanotube arrays prepared via anodization of titanium films deposited by DC magnetron sputtering [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2011, 37(2-5): 441-448.
- [33] Varghese O K, Gong D W, Grimes C A, et al. Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(7-8): 624-627.
- [34] Varghese O K, Gong D W, Paulose M, et al. Hydrogen sensing using Titania nanotubes [J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2003, B93(1-3): 338-344.
- [35] Mor G K, Shankar K, Varghese O K, et al. Photoelectrochemical properties of titania nanotubes [J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(10): 2989-2996.
- [36] Mor G K, Carvalho M A, Grimes C A, et al. A room temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination [J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(2): 628-634.
- [37] Varghese O K, Mor G K, Grimes C A, et al. A titania nanotube-array room-temperature sensor for selective detection of hydrogen at low concentrations [J]. *Journal of*

- Nanoscience and Nanotechnology, 2004, 4(7): 733-737.
- [38] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays [J]. Nano Letters, 2005, 5(1): 191-195.
- [39] Min S, Wang F, Han Y. An investigation on synthesis and photocatalytic activity of polyaniline sensitized nanocrystalline TiO₂ composites [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(24): 9966-9972.
- [40] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用 [M]. 北京化学工业出版社, 2006.
- [41] 赵慧敏, 陈越, 全燮. Zn 掺杂 TiO₂ 纳米管电极制备及其对五氯酚的光电催化降解 [J]. 科学通报, 2007, 52(2): 158-162.
- [42] Ghicov A, Macak J M, Tsuchiya H, et al. Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes [J]. Nano Letters, 2006, 6(5): 1080-1082.
- [43] Park J H, Kim S, Bard A J. Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient water splitting [J]. Nano Letters, 2006, 6(1): 24-28.
- [44] Raja K S, Misra M, Mahajan V K, et al. Photo-electrochemical hydrogen generation using band-gap modified nanotubular titanium oxide in solar light [J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 1450-1457.
- [45] 于洪涛, 全燮. 纳米异质结光催化材料在环境污染控制领域的研究进展 [J]. 2009, 21(2/3): 406-419.
- [46] Yang L X, Yang W Y, Cai Q Y. Well-dispersed Pt Au nanoparticles loaded into anodic titania nanotubes: A high antipoison and stable catalyst system for methanol oxidation in alkaline Media [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(44): 16613-16617.
- [47] Paramasivam I, Macak J M, Ghicov A, et al. Enhanced photochromism of Ag loaded self-organized TiO₂ nanotube layers [J]. Chemical Physics Letters, 2007, 445(4-6): 233-237.
- [48] 鲁厚芳, 阎康平, 涂铭旌. 影响染料敏化二氧化钛纳米晶太阳能电池的因素 [J]. 现代化工, 2004, 24(1): 16-19.
- [49] Zhu K, Neale N R, Miedaner A, et al. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye -sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays [J]. Nano Letters, 2007, 7(1): 69-74.
- [50] Bae E, Choi W. Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated

- compounds on dye-sensitized metal/TiO₂ under visible light [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(1): 147-152.
- [51] Fa W J, Zan L, Gong C Q, et al. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene with TiO₂ modified by iron (II) phthalocyanine [J]. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2008, 79(3): 216-223.
- [52] Palmisano G, Gutierrez M C, Ferrer M L, et al. TiO₂/ORMOSIL thin films doped with phthalocyanine dyes: New photocatalytic devices activated by solar light [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(7): 2667- 2670.
- [53] Zhao X, Li Z W, Chen Y, et al. Enhancement of photocatalytic degradation of polyethylene plastic with CuPc modified TiO₂ photocatalyst under solar light irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(6): 1825-1829.
- [54] Wang C, Li J, Mele G, et al. Efficient degradation of 4-nitrophenol by using functionalized porphyrin-TiO₂ photocatalysts under visible irradiation [J]. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2007, 76(3-4): 218-226.
- [55] Li D, Dong W J, Sun S M, et al. Photocatalytic degradation of acid chrome blue K with porphyrin-pensitized TiO₂ under visible light [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(38): 14878-14882.
- [56] Macak J M, Tsuchiya H, Ghicov A, et al. Dye-sensitized anodic TiO₂ nanotubes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(11): 1133-1137.
- [57] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J -V. Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions [J]. *Catalysis Today*, 2005, 101(3-4): 315-321.
- [58] Vogel R, Hoyer P, Weller H. Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(12): 3183-3188.
- [59] Fitzmaurice D, Frei H, Rabani J. Time-resolved optical study on the charge carrier dynamics in a TiO₂/AgI sandwich colloid [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(22): 9176-9181.
- [60] Zaban A, Micic O I, Gregg B A, et al. Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots [J]. *Langmuir*, 1998, 14(12): 3153-3156.
- [61] Robel I, Subramanian V, Kuno M, et al. Quantum dot solar cells. harvesting light energy

- with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(7): 2385-2393.
- [62] Rakhshani A E. Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide-a review [J]. *Solid State Electronics*, 1986, 29(1): 7-17.
- [63] Briskman R N. A study of electrodeposited cuprous oxide photovoltaic cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1992, 27(4): 361-368.
- [64] Georgieva V, Ristov M, Electrodeposited cuprous oxide on indium tin oxide for solar applications [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 73(1): 67-73.
- [65] Zhao X, Bao Z Y, Sun C T, et al. Polymorphology formation of Cu₂O: A microscopic understanding of single crystal growth from both thermodynamic and kinetic models [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(3): 711-715.
- [66] 乔振亮, 马铁成. 溶胶凝胶法制备氧化亚铜薄膜及其工艺条件 [J]. 2004, 23(1): 4-7.
- [67] De Jongh P E, Vanmaekelbergh D, Kelly J. Photoelectrochemistry of electrodeposited Cu₂O [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(2): 486-489.
- [68] Wijesundera R P, Hidaka M, Koga K, et al. Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 500(1-2): 241-246.
- [69] Shang W, Shi X, Zhang X, et al. Growth and characterization of electro-deposited Cu₂O and Cu thin films by amperometric I-T method on ITO/glass substrate [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2007, 87(1): 129-135.
- [70] Musa A O, Akomolafe T, Carter M J, Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 51(3-4): 305-316.
- [71] 钱红梅, 李燕, 郝成伟. 纳米 Cu₂O 粉体的室温固相合成及其光催化性能 [J]. *半导体光电*, 2008, 29(6): 913-915.
- [72] 黄锡峰, 张福全, 陈振华. 水溶液球磨制备氧化亚铜粉末的研究 [J]. *矿冶工程*, 2010, 30(1): 73-76.
- [73] Siegfried M J, Choi K -S. Electrochemical crystallization of cuprous oxide with systematic shape evolution [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(19): 1743-1746.
- [74] Tang Y W, Chen Z G, Jia Z J, et al. Electrodeposition and characterization of

- nanocrystalline cuprous oxide thin films on TiO₂ films [J]. *Materials Letters*, 2005, 59(4): 434-438.
- [75] Sun F, Guo Y P, Song W B, et al. Morphological control of Cu₂O micro-nanostructure film by electrodeposition [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 304(2): 425-429.
- [76] Wang L C, De Tacconi N R, Chenthamarakshan C R, et al. Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(5): 3090-3095.
- [77] Jeong S S, Mittiga A, Salza E, et al. Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2226-2231.
- [78] Bijani S, Martinez L, Gabas M, et al. Low-temperature electrodeposition of Cu₂O thin films: Modulation of micro-nanostructure by modifying the applied potential and electrolytic bath pH [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(45): 19482-19487.
- [79] Zhao W Y, Fu W Y, Yang H B, et al. Shape-controlled synthesis of Cu₂O microcrystals by electrochemical method [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(7): 2269-2275.
- [80] Hou Y, Li X Y, Zhao Q D, et al. Fabrication of Cu₂O/TiO₂ nanotube heterojunction arrays and investigation of its photoelectrochemical behavior [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(9): 093108/1-093108/3.
- [81] 邵颖, 薛宽宏, 何春建等. TiO₂ 纳米管对十二烷基苯磺酸钠的光催化降解 [J]. *化学世界*, 2003, (4): 174-178.
- [82] Macak J M, Barczuk P J, Tsuchiya H, et al. Self-organized nanotubular TiO₂ matrix as support for dispersed Pt/Ru nanoparticles: enhancement of the electrocatalytic oxidation of methanol [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(12): 1417-1422.
- [83] Gopal K M, Shankar K, Paulose M, et al. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube Arrays [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(1): 192-195.
- [84] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. A self-cleaning, room-temperature titania-nanotube hydrogen gas sensor [J]. *Sensor Letters*, 2003, 1(1): 42-46.
- [85] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(8): 1291-1296.
- [86] Djaoued Y, Babilescu S, Ashrit P V, et al. Low temperature sol-gel preparation of

- nano-crystalline TiO₂ thin films [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2002, 24(3): 247-254.
- [87] Memming R. *Semiconductor Electrochemistry* [M]. Germany: Wiley-VCH, 2001: Chapter 1.
- [88] Yu J G, Hai Y, Jaroniec M. Photocatalytic hydrogen production over CuO-modified titania [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 357(1): 223-228.
- [89] Kuang S Y, Luo S L, Cai Q Y, et al. Fabrication, characterization and photoelectrochemical properties of Fe₂O₃ modified TiO₂ nanotube arrays [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(16): 7385-7388.
- [90] Raja K S, Misra M, Paramguru K. Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(1): 154-165.

致谢

时光荏苒，岁月如梭，转眼间美好的硕士生涯已接近尾声。在此临近毕业之际，我要向我最尊敬的导师梁伟教授表达我真挚的感谢之情。导师孜孜不倦的科研精神，和蔼可亲的处事风格，以及让人如沐春风的谆谆教诲均在我的脑海里留下了极其深刻的印象。从课题的最初选定到最后毕业论文的完成梁老师都给了我极大的指导和帮助，一次又一次的给了我希望和信心。从导师的言传身教中，我学会了許多从事科研的技能而且领悟到了很多关于为人处世的学问。在论文即将完成之际，对梁老师表示衷心的感谢和崇高的敬意。

感谢本课题组薛晋波指导老师在实验过程中的精心指导和无私帮助，薛老师对实验方案的制定、实验的具体实施、样品表征与性能测试以及后期的实验数据处理与分析都给予了宝贵的意见和建议。在此向薛老师表达我内心淳朴的感激之情。

感谢实验室赵兴国老师、边丽萍老师、王红霞老师、李线绒老师以及张建军老师对我在实验过程中以及论文撰写过程中的帮助与支持，感谢实验室李雪方、贾俊豪、龚家林、刘一鸣、柳应超、郑静霞、杨飞、刘沈阳等同学的关心与厚爱。

感谢七年来太原理工大学所有给予我帮助与关怀的老师和同学。

感谢我远在家乡的父母、姐姐、姐夫、哥哥、嫂子、外甥、侄子以及其他亲戚和朋友，他们是我坚实的后盾，他们的鼓励与安慰为我的学业提供了无尽的动力源泉。

感谢国家自然科学基金(No. 51175363)，太原理工大学校青年基金(K201016, K201013)和太原市大学生创新性实验专项基金(No. 09122018)等基金对本文的资助。

三年的硕士生活让我学习了很多，也成长了许多，有汗水也有收获。相信三年的历练对我今后的学习和工作都会产生深远的影响。最后祝愿大家身体健康，万事如意！

2012年6月

于太原

攻读硕士学位期间发表的学术论文

LI Guangliang, LIANG Wei*, XUE Jinbo, et al. Electrochemistry preparation and photoelectric properties of Cu₂O-loaded TiO₂ nanotube arrays [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* (accepted)