

# TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列基底退火温度对 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜光电化学性能的影响

Influence of annealing temperature of TiO<sub>2</sub> nanotube array on photoelectrochemical properties of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin films

赵 斌<sup>1</sup>, 张芮境<sup>2,3</sup>, 申倩倩<sup>2</sup>, 王 羿<sup>2,3</sup>, 薛晋波<sup>2</sup>, 张爱琴<sup>2,4</sup>, 贾虎生<sup>2,3</sup>

(1 太原理工大学 新型传感器与智能控制教育部重点实验室, 太原 030024;

2 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024;

3 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024;

4 太原理工大学 轻纺工程学院, 太原 030024)

ZHAO Bin<sup>1</sup>, ZHANG Rui-jing<sup>2,3</sup>, SHEN Qian-qian<sup>2</sup>, WANG Yi<sup>2,3</sup>,

XUE Jin-bo<sup>2</sup>, ZHANG Ai-qin<sup>2,4</sup>, JIA Hu-sheng<sup>2,3</sup>

(1 Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System (Ministry of Education), Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2 Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials (Ministry of Education), Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 4 College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**摘要:** 通过电化学沉积法以 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列(TNTs)为基底制备 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜。研究 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列基底不同退火温度(200, 350, 450, 600℃)对 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜光电化学性能的影响。采用 SEM, XRD, UV-Vis, 电化学测试等方法对样品的微观形貌、晶体结构、光电化学性能等进行表征。结果表明:立方晶型的 CdSe 纳米颗粒均匀沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列管口及管壁上。TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列未经退火及退火温度为 200℃时,为无定型态,在 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列上沉积的 CdSe 纳米颗粒数量少,尺寸小,异质结薄膜光电性能较差,光电流几乎为零。随着退火温度升高到 350℃, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列基底开始向锐钛矿转变;且沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上的 CdSe 颗粒增多,尺寸增大,光电化学性能提高。退火温度为 450℃时光电流值达到最大,为 4.05mA/cm<sup>2</sup>。当退火温度达到 600℃时, TiO<sub>2</sub> 纳米管有金红石相出现, CdSe 颗粒变小,数量减少,光电化学性能下降。

**关键词:** CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结;退火温度;光电化学性能;相转变

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000057

**中图分类号:** TM914 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)08-0090-07

**Abstract:** CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin films were prepared by electrodeposition of CdSe nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays(TNTs). The effect of annealing temperature of TNTs (200, 350, 450, 600℃) on photoelectrochemical properties of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunctions thin films was discussed. The microstructure, crystal structure and photoelectric chemical properties of the samples were characterized by SEM, XRD, UV-Vis, electrochemical test and other methods. The results show that the cubic CdSe nanoparticles are uniformly deposited on the nozzles and walls of TNTs. When TNTs is amorphous without annealing or with annealing at 200℃, CdSe nanoparticles deposited on TNTs appear with less quantity and smaller size. The photoelectrochemical properties of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunctions thin films is very poor, and photocurrent density value almost reaches zero. As the annealing temperature increasing to 350℃, anatase phase is observed in TNTs. Consequently,

CdSe nanoparticles show more quantity and larger size. Furthermore, the photoelectrochemical performance improves. The photocurrent density reaches the maximum value 4.05 mA/cm<sup>2</sup> at the annealing temperature of 450 °C. However, when the annealing temperature continually increases to 600 °C, rutile phase is formed in TNTs, CdSe nanoparticles become small and few and the photoelectrochemical performance decreases.

**Key words:** CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunction; annealing temperature; photoelectrochemical property; phase transformation

太阳能作为一种可再生清洁能源,是解决当今能源短缺和环境污染问题的首选能源。近年来,TiO<sub>2</sub> 作为一种重要的半导体材料,在太阳能电池<sup>[1-2]</sup>、传感器<sup>[3]</sup>、自清洁材料<sup>[4]</sup>、光催化<sup>[5]</sup>等领域的应用被高度关注。TiO<sub>2</sub> 有多种形貌,其中 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列由于其结构规则、比表面积大、制备简单等优势而成为光催化、光电催化领域的新热点<sup>[6]</sup>。然而,由于 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度较宽(3.0~3.2 eV),只能吸收占太阳光 5% 的紫外光部分,限制了 TiO<sub>2</sub> 在可见光方面的实际应用;又因为 TiO<sub>2</sub> 中光生电子和空穴的快速复合导致其光催化效率较低<sup>[7]</sup>。因此,对 TiO<sub>2</sub> 进行改性,拓宽光谱吸收范围,抑制光生电子和光生空穴的复合是当今研究的主要方向之一<sup>[8]</sup>。利用窄禁带系半导体(如 CdS<sup>[9]</sup>,Cu<sub>2</sub>O<sup>[10]</sup>,CdSe<sup>[11-12]</sup>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[13]</sup>)与 TiO<sub>2</sub> 耦合形成异质结,可以显著改善 TiO<sub>2</sub> 在可见光照射下的光电性能。CdSe 禁带宽度为 1.7 eV,且 CdSe 半导体的导带位置比 TiO<sub>2</sub> 的更负<sup>[14]</sup>,在半导体耦合后,不仅可以拓宽光吸收谱,而且能提高电子与空穴的传输效率,有利于电子与空穴的分离。制备 CdSe 的方法有许多,如电化学沉积<sup>[15]</sup>、化学沉积<sup>[16]</sup>、化学气相沉积<sup>[17]</sup>、高温热解<sup>[18]</sup>等。Mariappan 等<sup>[19]</sup>用电化学沉积法在 ITO 玻璃上制备了 CdSe 纳米薄膜,这一方法操作简便,可以精确控制制备过程中的所有参数。Gan 等<sup>[20]</sup>利用电化学沉积法在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上沉积了 CdSe 纳米颗粒,这一方法制得的异质结光电性能更好,半导体间结合更紧密。Ouyang 等<sup>[21]</sup>报道了超声辅助下用电化学沉积制备 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结的方法,并研究了异质结的光电化学性能。然而,关于 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列基底的结晶性对 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结光电性能影响的报道较少。

本工作采用阳极氧化法制备高度有序的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列(TNTs),并对其进行不同温度的退火处理。然后利用电化学沉积法在 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列上沉积 CdSe 纳米颗粒,制备 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜。研究 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列经不同温度退火之后,其结构对 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜光电化学性能的影响规律。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 基底与原料

金属 Ti 片为基底,尺寸为 1 cm × 3 cm。氟化铵(NH<sub>4</sub>F,分析纯),酒石酸钠(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>,分析纯),二氧化硒(SeO<sub>2</sub>,分析纯),氯化镉(CdCl<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O,分析纯),乙二醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>,分析纯),盐酸(HCl,分析纯)。实验用水为去离子水,实验在室温下进行。

### 1.2 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜制备

#### 1.2.1 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列基底的制备

实验所用基底为纯 Ti 片,先用金刚砂纸打磨至表面光亮无明显划痕,再用丙酮超声清洗 15 min,去除表面油污,然后用无水乙醇超声清洗 15 min,去除残留丙酮和污渍,最后用去离子水超声清洗 15 min,在空气中晾干备用。

配置 0.2 mol/L NH<sub>4</sub>F, 98 mL C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 和 2 mL 去离子水的电解液,在直流稳压电源和磁力搅拌器上,以 Ti 片为阳极、Pt 片为阴极,双电极间距 3 cm,电压 50 V,搅拌反应 1 h。反应完成后用无水乙醇超声清洗 5 min,然后用去离子水冲洗,在室温下晾干。最后在管式炉中分别以 200, 350, 450, 600 °C 对 TiO<sub>2</sub> 纳米管空气退火 2 h,升温速率为 1.5 °C/min。

#### 1.2.2 电沉积 CdSe

配置 0.01 mol/L C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>, 4 mmol/L SeO<sub>2</sub> 和 0.1 mol/L CdCl<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O 的水溶液 100 mL,用毛细滴管滴加浓盐酸至 pH 为 3。在 CHI660E 电化学工作站上采用三电极体系,TiO<sub>2</sub> 纳米管为工作电极,Pt 片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。采用循环伏安法进行沉积,设置电压扫描范围为 -0.9 ~ -0.3 V,扫描速率为 10 mV/s,扫描圈数为 4 圈,沉积总时间为 300 s。反应完成后用去离子水冲洗,在室温下晾干。最后在管式炉中以氩气作为保护性气氛对异质结薄膜 200 °C 退火 2 h,升温速率为 1.5 °C/min。

### 1.3 样品表征

采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观察异质结薄膜的微观形貌;采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构,小角度掠射  $\theta = 0.8^\circ$ ,工作电

压为 40kV, 电流为 30mA, 扫描速率为 2(°)/min, 扫描范围为 20°~80°; 采用 U-3900 紫外/可见分光光度计对异质结薄膜进行光吸收性能测试; 采用 CHF-XM-500W 短弧氙灯结合 CHI660E 电化学工作站对异质结薄膜的光电化学性能进行测试, 测试采用三电极体系, CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜为工作电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>2</sub>S 水溶液为电解液。

## 2 结果与分析

### 2.1 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜的微观形貌

图 1 为 TiO<sub>2</sub> 纳米管及经不同温度退火后的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜的 SEM 图。由图 1(a) 可以看到, 阳极氧化法制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管高度有序、均匀致密, 管径约为 100nm。独特的管状结构有利于纳米颗粒的沉积以及电子的传输<sup>[9]</sup>。从图 1(b)~(f) 可知,

CdSe 纳米颗粒呈球状, 分布在管口和管间位置, 退火温度对 CdSe 颗粒的形貌、尺寸及分布影响显著。当纳米管未经退火处理时, CdSe 纳米颗粒较少, 颗粒尺寸很小, 且大多分布在管口。退火温度升高至 200℃, CdSe 纳米颗粒的数量逐渐增多, 从图 1(c) 的放大图中可以看出颗粒尺寸有所增大。当退火温度升高到 350℃(图 1(d)), CdSe 纳米颗粒的数量、粒径均无明显变化。当退火温度为 450℃时(图 1(e)), 大量的 CdSe 颗粒均匀分布在 TiO<sub>2</sub> 纳米管的管口和管间位置, 且颗粒尺寸明显增大。当退火温度升高至 600℃时(图 1(f)), 沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上的 CdSe 颗粒反而减小, 可能是因为 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿相向金红石相的转变阻碍了 CdSe 纳米颗粒的沉积。此外, 从图 1(b)~(f) 的插图中, 还可以清晰看到 CdSe 颗粒沿管壁和管缝均匀分布, 经退火后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管有利于 CdSe 生长, 更易于附着在 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面, 且与 TiO<sub>2</sub> 结合较好。

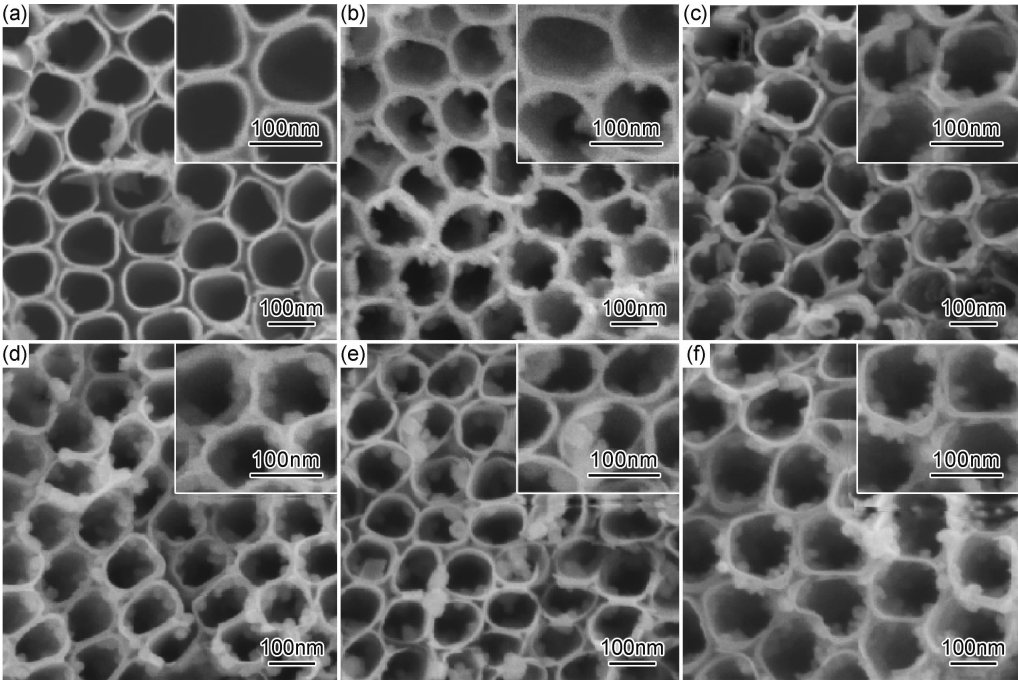


图 1 TiO<sub>2</sub> 纳米管及经不同温度退火后制备的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜 SEM 图  
(a) 纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管; (b) 未退火; (c) 200℃; (d) 350℃; (e) 450℃; (f) 600℃

### 2.2 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜的 XRD 分析

图 2 为不同温度退火后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管沉积 CdSe 纳米颗粒所得异质结薄膜的 XRD 谱图。可以看出, 未经退火和经 200℃退火的 TiO<sub>2</sub> 纳米管为无定型态; 经退火处理后样品出现 TiO<sub>2</sub> 衍射峰, 位于 25.3°的衍射峰对应锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 {101} 晶面, 在 38.4°较弱

的衍射峰对应锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 {004} 晶面。25.3°处衍射峰宽化是由于锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 {101} 晶面衍射峰与立方晶型 CdSe 的 {111} 晶面(25.2°)衍射峰的重叠。插图中也可以看到, 在 TiO<sub>2</sub> 的 {101} 晶面衍射峰左侧有 CdSe 的衍射峰出现。为了比较衍射峰强度, 插图中加入未经表面修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 XRD 谱

图,可见纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管锐钛矿相衍射峰很低,沉积 CdSe 后衍射强度大幅提高,说明在 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列上成功沉积了 CdSe 颗粒。可以看出,随着退火温度的升高,位于 25.3° 的衍射峰强度逐渐增大,半高宽逐渐减小,这表明 TiO<sub>2</sub> 纳米管的结晶度在不断提高。同时,CdSe 衍射峰的强度也在逐渐增大,说明 CdSe 在纳米管上的沉积量增加。当退火温度达到 600℃ 时,开始出现少量金红石相,放大图中可见 CdSe 衍射峰强度有所降低,说明金红石相的存在并不利于 CdSe 的沉积,这在 SEM 中也得到了验证,从而进一步确定 TiO<sub>2</sub> 的结晶度对 CdSe 的沉积影响显著。

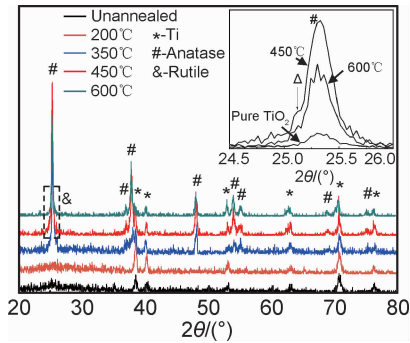


图 2 TiO<sub>2</sub> 纳米管经不同温度退火后制备的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin films prepared by the TNTs annealed with different temperatures

2.3 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜的 UV-Vis 分析

图 3 为不同温度退火后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管沉积 CdSe 纳米颗粒得到的异质结薄膜的紫外-可见吸收光谱图,作为对比加入了纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光吸收曲线。可见,TiO<sub>2</sub> 纳米管与未经退火处理的异质结薄膜在波长小于 387nm 的紫外光区域有吸收,在可见光区几乎没有吸收。经 200℃ 退火处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管制得的异质结薄膜不仅在波长小于 387nm 的紫外光区域有吸收,且在可见光区也有一定的吸收,但是吸收强度较弱,这表明 TiO<sub>2</sub> 纳米管为非晶态时有碍 CdSe 纳米颗粒的沉积,CdSe 纳米颗粒与 TiO<sub>2</sub> 耦合度很低。退火温度为 350,450,600℃ 时,异质结薄膜均在可见光区域出现了明显的吸收峰,说明 CdSe 可以将异质结薄膜的吸收范围拓宽至可见光区。随 TiO<sub>2</sub> 纳米管退火温度的升高,光吸收强度先升高后减弱,在 450℃ 退火时强度达到最大。这是因为 TiO<sub>2</sub> 晶化程度的提高有利于 CdSe 纳米颗粒在纳米管表面的沉积,这不仅可以提高 CdSe 沉积量,而且可以增大 CdSe 纳米颗粒的尺寸。更为重要的是,随着 TiO<sub>2</sub> 纳米管结晶度的提高,对应于 TiO<sub>2</sub> 本征的光吸收峰出现了红移,这可能

是因为 TiO<sub>2</sub> 与 CdSe 之间的界面发生了耦合作用,这也从另一方面验证了 TiO<sub>2</sub> 纳米管结晶度的提高可以增强 TiO<sub>2</sub> 与 CdSe 的接触紧密程度。当退火温度升高至 600℃ 时,由于金红石相的存在降低了 CdSe 的沉积量,从而使得异质结薄膜的光吸收强度有所下降。根据 Kubelka-Munk 公式<sup>[22]</sup>  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$  (其中,α 为光吸收系数,hν 为光子能量,E<sub>g</sub> 为光学带隙,A 为材料特征常数,n 值为 0.5)计算异质结薄膜的禁带宽度,结果如图 4 所示。异质结薄膜的禁带宽度在退火温度为 350,450,600℃ 时分别为 1.77,1.55,1.86eV,禁带宽度随退火温度的升高先减小后增大,这与光吸收结果相符,当 TiO<sub>2</sub> 纳米管退火温度为 450℃ 时禁带宽度最小。

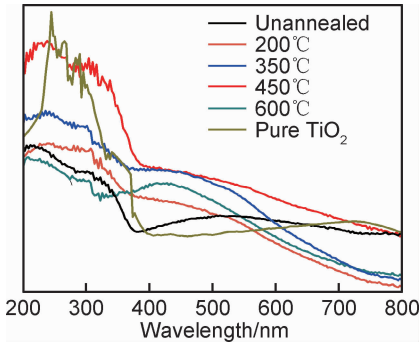


图 3 TiO<sub>2</sub> 纳米管经不同温度退火后制备的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜紫外-可见吸收光谱图

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin films prepared by the TNTs annealed with different temperatures

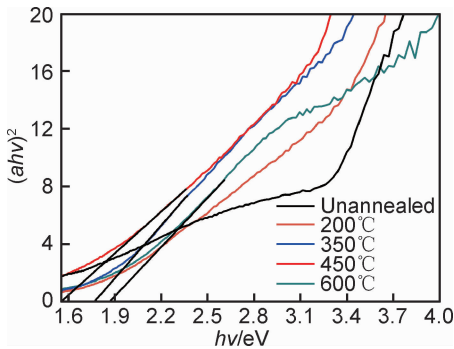


图 4 TiO<sub>2</sub> 纳米管经不同温度退火后制备的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜  $(ah\nu)^2-h\nu$  曲线

Fig. 4  $(ah\nu)^2-h\nu$  plots of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin films prepared by the TNTs annealed with different temperatures

2.4 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜的光响应分析

图 5 为不同温度退火后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管沉积 CdSe 纳米颗粒所得异质结薄膜的可见光光响应曲线。以 0.1mol/L 的 Na<sub>2</sub>S 水溶液为电解液,以短弧氙灯模拟太阳光,加装滤光片截去波长小于 420nm 的紫外光部

分。可以看出,未退火以及 200℃退火后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管沉积 CdSe 颗粒后在可见光区基本没有光响应,这是由于此时的 TiO<sub>2</sub> 以无定型态存在,不利于 CdSe 的沉积,且由于基底的结晶性较差,在光照时光生电子传输受阻。TiO<sub>2</sub> 纳米管分别经 350,450,600℃退火处理后,沉积 CdSe 纳米颗粒的瞬态光电流分别达到 2.98,3.84,2.03mA/cm<sup>2</sup>。可见光电流密度值随 TiO<sub>2</sub> 纳米管热处理温度的升高而增加,在 450℃处达到最大,说明 TiO<sub>2</sub> 纳米管晶化程度的提高可有效提高 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜对可见光的吸收。这是由于 TiO<sub>2</sub> 的结晶度会影响 CdSe 的电沉积过程,随着热处理温度的升高,TiO<sub>2</sub> 逐渐由无定型态向锐钛矿转变,不仅提高了 CdSe 沉积量,而且增强了 TiO<sub>2</sub> 与 CdSe 之间的界面接触,更有利于光生电子空穴的产生和传输。当退火温度达到 600℃时,有少量金红石相的 TiO<sub>2</sub> 出现,由于金红石相的影响,CdSe 沉积量有所减少;在光照下,光生电子空穴的产生数量降低。且由于金红石相的存在,TiO<sub>2</sub> 中氧空位浓度变低,TiO<sub>2</sub> 载流子运动速率降低,从而导致光电性能有所下降。也可能因为 TiO<sub>2</sub> 纳米管进行退火处理时,TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列与 Ti 之间会形成一层氧化层,阻碍了电子的传输,随着退火温度的升高,氧化层变厚<sup>[23]</sup>,光电性能下降。

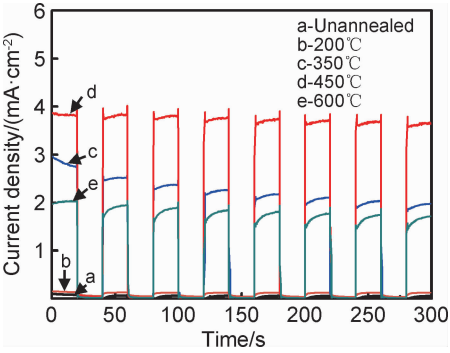


图5 TiO<sub>2</sub> 纳米管经不同温度退火后制备的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜光电流响应曲线

Fig. 5 Photocurrent response curves of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin films prepared by the TNTs annealed with different temperatures

2.5 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜的 J-V 曲线分析

图6为不同温度退火后的 TiO<sub>2</sub>/CdSe 异质结薄膜的 J-V 曲线。可见,在异质结薄膜上施加线性偏压时,其产生的光电流为正值,且随着偏压向更正的方向移动而不断增加,这说明此异质结薄膜在 Na<sub>2</sub>S 电解液中表现出 n 型半导体的特性。当异质结薄膜未经退火时,其产生光电流的起始偏压为-1.25V。随着退火温度达到 200℃,其产生光电流的起始偏压向更正的方向偏移,然而偏移量很小。当退火温度升高到

350℃和 450℃时,起始偏压发生了明显的偏移,从-1.25V减小到-1.05V。随着退火温度达到 600℃,起始偏压继续向更正偏移,为-0.9V。以上现象说明,TiO<sub>2</sub> 纳米管退火温度对异质结薄膜的光电性能有着显著的影响。其原因是,随着 TiO<sub>2</sub> 纳米管退火温度的升高,TiO<sub>2</sub> 结晶度提高,这有利于 CdSe 在其表面沉积。CdSe 的存在可以明显改善异质结薄膜在可见光照射下的光响应程度(在图5中已得到证实),也就是说当 CdSe 的量越多且与 TiO<sub>2</sub> 接触越紧密,就越容易在更小的偏压作用下产生光电流。因而,异质结薄膜产生光电流的起始偏压会随着 TiO<sub>2</sub> 纳米管退火温度的升高而减小。当温度升高到 600℃时,虽然 CdSe 的沉积量在减少,但是由于金红石相的存在,其与锐钛矿相相比,禁带宽度在减小,且导带底的位置要更负,因而使得其产生光电流的起始偏压会变得更小。

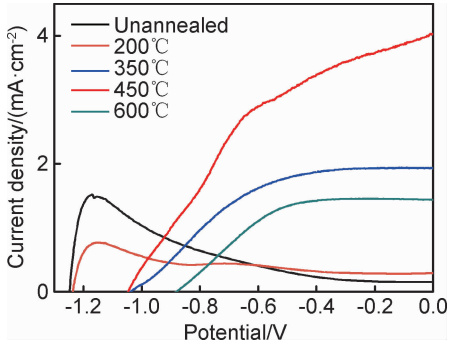


图6 TiO<sub>2</sub> 纳米管经不同温度退火后制备的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜 J-V 曲线

Fig. 6 J-V curves of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin films prepared by the TNTs annealed with different temperatures

从图6中还可以看出,异质结薄膜产生的短路电流( $J_{sc}$ )值随着 TiO<sub>2</sub> 纳米管热处理温度的升高而增大,当退火温度为 450℃时, $J_{sc}$  值达到最大,为 4.05mA/cm<sup>2</sup>。当热处理温度进一步增大到 600℃时, $J_{sc}$  值反而减小。这主要是因为,600℃退火后出现的金红石相的 TiO<sub>2</sub> 不利于 CdSe 纳米颗粒的沉积,同时导致 CdSe 纳米颗粒与纳米管的接触不佳,使得光生电子与光生空穴不能有效分离,光电性能下降。 $J_{sc}$  值的变化与光响应谱图相一致。类似的,经不同退火温度处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管制备的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜的开路电压  $V_{oc}$  变化趋势与  $J_{sc}$  的相同。CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜的光电转换效率  $\eta$  和填充因子 FF 分别为:

$$\eta = P_{max}/P_{in} \tag{1}$$

$$FF = P_{max}/(J_{sc} \cdot V_{oc}) \tag{2}$$

式中: $P_{max}$ 为最大输出功率; $P_{in}$ 为输入功率。表1为 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜的光电性能参数。随着 TiO<sub>2</sub>



纳米管阵列退火温度的升高,异质结薄膜的光电性能呈现先增大后减小的趋势,在经 450℃退火处理后,光电转换效率达到最大值,为 3.0%。

表 1 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜的光电性能参数

Table 1 Photoelectrochemical properties parameters of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin films

Temperature/℃	V <sub>oc</sub> /V	J <sub>sc</sub> /(mA·cm <sup>-2</sup> )	FF/%	η/%
350	-1.03	1.93	49	1.6
450	-1.05	4.05	42	3.0
600	-0.88	1.44	54	1.1

2.6 TiO<sub>2</sub>/CdSe 异质结薄膜的开路电位分析

图 7 为经不同温度退火处理后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管沉积 CdSe 纳米颗粒得到的异质结薄膜的开路电位衰减曲线。在可见光的照射下,样品产生了稳定的开路电压。当可见光停止照射时,光生电子与空穴的复合成为主导,V<sub>oc</sub>开始衰减<sup>[24]</sup>。在光照阶段,经 450℃退火的 TiO<sub>2</sub> 纳米管制备得到的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结的开路电位最高,为-1.05V。为了进一步研究光生电子和空穴的复合速率,通过公式(3)可计算得到 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结的电子寿命 τ<sub>e</sub>(图 8)。

$$\tau_e = \frac{-k_B T (dV_{oc}/dt)^{-1}}{e}$$

(3)

式中:k<sub>B</sub> 是玻耳兹曼常数;T 是温度;e 是单位电荷;dV<sub>oc</sub>/dt 是开路电位随时间变化速率。由于 TiO<sub>2</sub> 纳米管未经退火和经 200℃退火后为非晶态,其载流子传输机理与晶体传输机理不同,故这两个样品不适用于式(3)。TiO<sub>2</sub> 纳米管的退火温度对测试结果有显著影响,经 450℃退火的 TiO<sub>2</sub> 纳米管制备得到的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结的电子寿命最长,表明此条件下的异质结中电子与空穴的复合率最低,进而说明 450℃退火后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管与 CdSe 颗粒的界面接触最为紧密,促进了电子在界面间的传递,进而使光电性能提高。

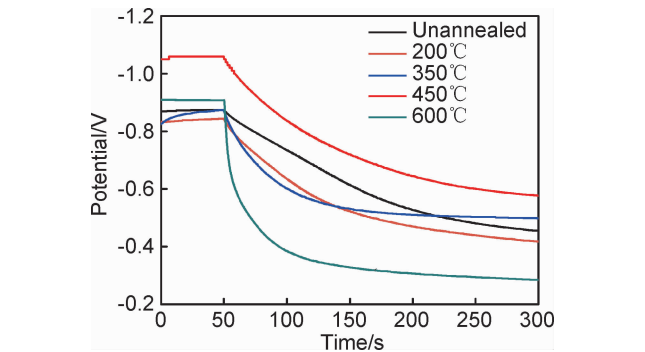


图 7 TiO<sub>2</sub> 纳米管经不同温度退火后制备的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜开路电位图

Fig. 7 Profiles of V<sub>oc</sub> decay of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin films prepared by the TNTs annealed with different temperatures

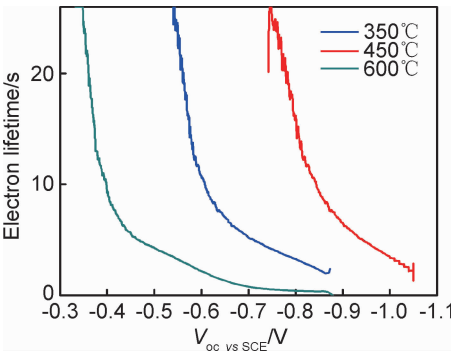


图 8 TiO<sub>2</sub> 纳米管经不同温度退火后制备的 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜电子寿命

Fig. 8 Electron lifetime of CdSe/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin films prepared by the TNTs annealed with different temperatures

3 结论

- (1)通过电化学沉积法在 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列上沉积 CdSe 纳米颗粒,制备了 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结薄膜。
- (2)随着退火温度的升高,TiO<sub>2</sub> 纳米管的结晶度不断提高,CdSe 在纳米管上的沉积量出现先增加后减小的趋势。当退火温度为 450℃时,CdSe 的沉积量最大。
- (3)随着退火温度的升高,异质结薄膜的光吸收强度先升高后减小,当退火温度为 450℃时,材料的光吸收强度达到最大。
- (4)退火温度为 450℃时,异质结薄膜在可见光照下获得最大的光电转换效率 3.0%、最大的短路电流 4.05mA/cm<sup>2</sup>、最高的开路电压-1.05V、最小的禁带宽度 1.55eV 和最长的电子寿命。因此,通过控制 TiO<sub>2</sub> 的退火温度来提高其晶化程度可以提高异质结薄膜在可见光区的光电性能。

参考文献

[1] CHO C Y, MOON J H. Hierarchically porous TiO<sub>2</sub> electrodes fabricated by dual templating methods for dye-sensitized solar cells[J]. Advanced Materials, 2011, 23(26): 2971-2975.

[2] MOHAMMADPOUR F, MORADI M, LEE K, et al. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanotube membranes using an optimized annealing profile [J]. Chemical Communications, 2015, 51(9): 1631-1634.

[3] WU G Q, ZHANG J W, WANG X Y, et al. Hierarchical structured TiO<sub>2</sub> nanotubes for formaldehyde sensing [J]. Ceramics International, 2012, 38(8): 6341-6347.

[4] LIANG H B, XIONG L, XU H T, et al. Preparation and properties of hyperbranched polyurethane/TiO<sub>2</sub> self-cleaning UV curable coating[J]. Surface Technology, 2011, 40(6): 10-13.

[5] ZHOU R X, KANG S Z, LI X Q, et al. An efficient photocatalyst

- used in a continuous flow system for hydrogen evolution from water: TiO<sub>2</sub> nanotube arrays fabricated on Ti meshes[J]. Royal Society of Chemistry, 2015, 5(9): 6954-6961.
- [6] GOPAL K M, OOMMAN K V, MAGGIE P, et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications[J]. Solar Energy Materials & Solar Cell, 2006, 90: 2011-2075.
- [7] MICHA T. Scaling properties in photocatalysis[J]. Catalysis Today, 2000, 58: 115-123.
- [8] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293: 269-271.
- [9] DAVID R B, PRASHANT V K. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> nanostructures with CdS quantum dots: particulate *versus* tubular support architectures[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19: 805-811.
- [10] MADIHA A S, OMAR E A, MONAZAH G K, et al. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystallites and their adsorption and photocatalysis behavior[J]. Advanced Powder Technology, 2012, 23: 298-304.
- [11] XUE J B, SHEN Q Q, LIANG W, et al. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with CdSe nanoparticles and their photoelectrochemical performance under visible light[J]. Electrochimica Acta, 2013, 97: 10-16.
- [12] 薛晋波, 李雪方, 梁伟, 等. CdSe/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的制备及光电性能研究[J]. 材料工程, 2013(1): 21-24.
- XUE J B, LI X F, LIANG W, et al. Preparation and characterization of nano-heterojunction CdSe/TiO<sub>2</sub> film[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(1): 21-24.
- [13] KUANG S Y, YANG L X, LUO S L, et al. Fabrication, characterization and photoelectrochemical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(16): 7385-7388.
- [14] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(1): 253-278.
- [15] SHEN C M, ZHANG X G, LI H L. Effect of pH on the electrochemical deposition of cadmium selenide nanocrystal films[J]. Materials Science and Engineering: B, 2001, 84: 265-270.
- [16] NEMEC P, SIMURDA M, NEMEC I, et al. Highly luminescent CdSe nanocrystalline films prepared by chemical bath deposition[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 292: 78-86.
- [17] CHENG J H, CHAO H Y, CHANG Y H, et al. Growth and characterization of CdSe nanoneedles and other one-dimensional CdSe nanostructures[J]. Physica E, 2008, 40: 2000-2003.
- [18] YADAV A A, BAROTE M A, MASUMDAR E U. Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films deposited by spray pyrolysis[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121: 53-57.
- [19] MARIAPPAN R, PONNUSWAMY V, MOHAN S M, et al. The effect of potential on electrodeposited CdSe thin films[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2012, 15: 174-180.
- [20] GAN J Y, ZHAI T, LU X H, et al. Facile preparation and photoelectrochemical properties of CdSe/TiO<sub>2</sub> NTAs[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47: 580-585.
- [21] OUYANG J L, CHANG M L, ZHANG Y Y, et al. CdSe-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube array film fabricated by ultrasonic-assisted electrochemical deposition and subsequently wrapped with TiO<sub>2</sub> thin layer for the visible light photoelectrocatalysis[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(7): 2994-2999.
- [22] MEMMING R. Semiconductor electrochemistry[M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2001.
- [23] DAS S, ZAZPE R, JAN P, et al. Influence of annealing temperatures on the properties of low aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotube layers[J]. Electrochimica Acta, 2016, 213: 452-459.
- [24] YANG H H, FAN W G, VANESKI A, et al. Heterojunction-engineering of CdTe and CdSe quantum dots on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: intricate effects of size-dependency and interfacial contact on photoconversion efficiencies[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22: 2821-2829.

**基金项目:**国家自然科学基金(21878257, 51402209, 21276220); 山西省科技攻关计划项目(201603D121017); 山西省重点研发国际科技合作项目(201803D421079); 山西省基础研究项目(201701D221083); 山西省高校科技创新研究项目(2016124)

**收稿日期:**2017-04-05; **修订日期:**2018-07-20

**通讯作者:**张爱琴(1974—), 女, 副教授, 博士, 联系地址: 山西省太原市迎泽西大街79号太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室(030024), E-mail: zaq6014567@126.com

(本文责编: 王晶)