Cu₂O/TiO₂ 纳米管阵列异质结的制备及其可见光光电响应性质

张煜 刘兆阅* 翟锦*

(北京航空航天大学化学与环境学院 仿生智能科学与技术教育部重点实验室 北京 100191)

摘要 采用阳极氧化法制备出结构规整的 TiO₂ 纳米管阵列, 然后利用电化学沉积法制备出不同电沉积时间下 Cu₂O/TiO₂ 纳米管阵列异质结. 通过 SEM 和 UV-vis 对样品进行表征, 并对样品的可见光光电转换、光解水等性质进行了测试. 结果表明, Cu₂O/TiO₂ 纳米管阵列异质结体系在可见光区域有很强的吸收, TiO₂ 与 Cu₂O 之间形成的 p-n 结具有单向二极管的性质, 能有效降低光生电子-空穴对的重组, 提高光致电荷分离及电子-空穴对的迁移率. 当电沉积时间为 30 min 时, Cu₂O/TiO₂ 纳米管阵列异质结(Cu₂O/TiO₂NTs-30)表现出最优的可见光光电响应性质. 虽然与 TiO₂ 纳米管相比, Cu₂O/TiO₂NTs-30 的开路电压减少了 0.046 V, 但短路电流却提高了 4.5 倍, 最大吸收波长处光电转换效率提高了近 6 倍.

关键词 TiO₂ 纳米管阵列; Cu₂O; 可见光; 光解水; 光电转换

Preparation of Cu₂O/TiO₂ Nanotube Arrays Heterojunction and Their Photoelectrochemical Response in Visible Light

Zhang, Yu Liu, Zhaoyue* Zhai, Jin*

(School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract Self-organized highly oriented TiO₂ nanotube arrays have been obtained by anodization of a Ti sheet in fluoride-containing electrolytes. Cu₂O/TiO₂ nanotube arrays heterojunction have been fabricated by electrochemical methods. The content of Cu₂O loaded on the arrays was controlled by varying the electrodeposition time. The samples have been characterized by scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis absorption spectrum. In addition, visible photoelectric conversion and photocatalytic water splitting performance of composite electrode materials were characterized under visible light with the measured density of 100 mV·cm⁻². The results demonstrated that all Cu₂O/TiO₂ nanotube arrays heterojunction had a strong absorption in the visible region which suggested that the composite Cu₂O/TiO₂ nanotubes could make more efficient use of visible light compared with the unmodified TiO₂ nanotubes. Simultaneously, p-n heterojunction was formed between Cu₂O and TiO₂ and the p-n junction was equivalent to a single directional conductive diode that allows electrons to flow from the n-type to the p-type, but the backward flow was prohibited. They could enhance the charges transport and reduce the recombination rate of electrons and holes effectively. Separating the electron-hole pairs in different semiconductors could induce a potential difference at the heterojunction interface. Moreover when the electrodeposition time was 30 min, Cu₂O particles were uniform and almost covered the surface of TiO₂ nanotubes. Comparing with the composite Cu₂O/TiO₂ nanotubes prepared by other electrodeposition time, Cu₂O/TiO₂ nanotube arrays heterojunction fabricated by electroplating for 30 min, noted by Cu₂O/TiO₂NTs-30, had better performance of photoelectrochemical response in visible light, the visible photoelectric conversion and photocatalytic water splitting efficiency were both the highest. Compared with TiO₂ nanotube arrays, though the open-circuit voltage (*V*_{oc}) of Cu₂O/TiO₂NTs-30 was -0.629 V and reduced 0.046 V, the short-circuit current density (*I*_{sc}) enhanced 4.5 times, indicating that there were many more photoelectrons accumulated on the surface of the Cu₂O/TiO₂ nanotube arrays heterojunction. The improved *I*_{sc} was also reflected in the increased incident monochromatic photo-to-current conversion efficiency (IPCE), the IPCE response at the maximum absorption wavelength was enhanced almost 6 times.

Keywords TiO₂ nanotube arrays; Cu₂O; visible light; photo-splitting water; photoelectric conversion

1 引言

自 Fujishima 和 Honda^[1]发现光照下 TiO₂ 能够光解

水以来, TiO₂ 因其价廉无毒、化学性质稳定、催化活性高和光电性质优良等特点被广泛应用于太阳能电池^[2]、光催化^[3]和传感器^[4]等方面. 与其他形态的 TiO₂ 相比,

* E-mail: liuzy@buaa.edu.cn; zhajjin@buaa.edu.cn; Tel: 010-82318212

Received November 13, 2012; published March 1, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21073009), the Ph.D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (No. 30400002011127001), the National Research Fund for Fundamental Key Projects (No. 2011CB935704), the National Basic Research Program of China (No. 2012CB720904) and New Century Excellent Talents in University.

项目受国家自然科学基金(No. 21073009), 博士点基金(No. 30400002011127001), 国家重大基础研究发展规划项目(973 项目)(No. 2011CB935704), 国家重大基础研究发展规划项目(973 项目)(No. 2012CB720904)和新世纪优秀人才支持计划资助.

由于 TiO_2 纳米管具有大比表面积、高吸附力和高表面电荷迁移率, 从而能增大光生电子-空穴对的分离效率, 提高光量子效率^[5,6]. 同时, TiO_2 纳米管具有高规整度和可控的几何特性使其成为当前各国研究者密切关注的焦点.

但是, TiO_2 的禁带宽度(3.0~3.2 eV)只能在紫外区表现良好的光学性质, 限制了其在可见光下的应用. 利用 p 型材料如 CuInSe_2 , ZnFe_2O_4 , Cu_2O ^[7~11] 等对 n 型 TiO_2 纳米管进行适当的掺杂或表面改性可以增强 TiO_2 纳米管阵列对可见光的吸收, 有效地抑制光生电子-空穴的复合, 提高可见光光催化活性. Cu_2O 是一种能带隙为 2.0 eV 的 p 型半导体, 由于 Cu_2O 低毒、价廉、较窄的能带宽度和较高的可见光吸收效率, 在太阳能转化方面表现出巨大的潜在应用价值. 同时, Cu_2O 的导带和价带都比 TiO_2 的导带和价带高, 这有利于促进空穴-电子对(h-e)的分离^[12]. 陈国华等^[13]首次报道了在紫外可见光照下, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管复合体系比 TiO_2 纳米管具有更高的光催化降解 4-氯酚的效率. 蔡青云等^[14]通过阳极氧化得到的 Cu_2O 纳米线/ TiO_2 纳米管具有更强的可见光吸收和更高的光催化降解硝基苯酚的活性. 彭峰等^[15]得到八面体型 Cu_2O 纳米颗粒/ TiO_2 纳米管复合物, 因为八面体型 Cu_2O 暴露在外的 {111} 面具有更高的活性, 因此, 该复合物的光催化活性比无晶面 Cu_2O 纳米颗粒/ TiO_2 纳米管复合物都大. 但这些主要是针对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管光催化降解的性能进行的研究, 并没有对其在光解水、光电转化、电池方面的研究. 本文使用电化学方法制备了不同的电沉积时间下的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵

列, 并研究了不同 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合物在光解水、光电转换等方面的性能.

2 结果与讨论

2.1 表面形貌表征

采用电化学阳极氧化法获得了规整阵列结构的 TiO_2 纳米管薄膜, 并且通过控制阳极氧化条件来有效控制纳米结构的微观尺度. 图 1(A) 是制备的 TiO_2 纳米管 SEM 图, 从图中可知, 纳米管的内径约为 100 nm, 长度约为 300 nm, 表面光滑地在钛片衬底上整齐排列. 图 1(B)~(D) 是在相同条件不同电沉积时间下 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列($\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$) 的表面 SEM 图, 从图可以看出, 因为 Cu_2O 的沉积, TiO_2 纳米管表面逐渐粗糙. 沉积时间为 15 min 时, 只有少量近似圆形颗粒状的 Cu_2O 分布在 TiO_2 纳米管表面或管内; 当沉积 30 min 后, Cu_2O 基本完全覆盖了 TiO_2 纳米管表面, 同时能清晰地看出 Cu_2O 纳米粒子的形状呈圆形; 沉积时间进一步增加至 60 min 后, Cu_2O 已完全覆盖了 TiO_2 纳米管表面, 但是 Cu_2O 表现出成块的堆积.

2.2 紫外-可见吸收光谱、光电转换及光解水

图 2 为制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 体系在不同电沉积时间下的紫外-可见吸收光谱. 由图可见, 随着时间的增加, 电沉积 Cu_2O 的量增大, 在 450~580 nm 范围内体系可见光吸收越来越强; 由于 Cu_2O 表面形态的变化, 最大吸收峰的位置由 488 nm (b) 红移至 500 nm (d).

图 1 在相同条件不同电沉积时间下 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列($\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$) 的表面 SEM 图: (A) 0 min, (B) 15 min, (C) 30 min, (D) 60 min. A 中插图为 TiO_2 纳米管的截面图

Figure 1 SEM images of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ with different electrochemical deposition time, (A) 0 min, (B) 15 min, (C) 30 min, (D) 60 min. The inset figure of A was a cross-sectional view of TiO_2NTs

图2 不同电沉积时间下 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管体系的可见吸收光谱
Figure 2 The visible absorption spectra of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nanotube arrays under different electrodeposition time
(a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min

图3为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 体系在以 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 为电解质, 两电极体系, 无外加电压, 可见光光照强度为 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, 测定的可见光光电响应曲线。从图中可以看出, 所有样品的暗电流都比较小。因为氙灯光源发出的可见光有少量的紫外成分, 因此纯 TiO_2 纳米管在光照下有微弱的响应($1.6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, a); 随着沉积时间的增加, 可见光光照后 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 体系的光电流呈现先增大后减小的特点。当电沉积时间为 30 min 时, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 体系(记为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$)具有最大的可见光响应($7.8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, c)。可见光响应的效率并不是随着 Cu_2O 沉积时间的增加而增加。当电沉积时间为 15 min 时, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 体系(记为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-15}$)中 Cu_2O 的含量较少, 同时只有少量分布在 TiO_2 纳米管孔径内部, 可见光响应的效率没有达到最高($2.8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, b); 随着沉积时间的增加, Cu_2O 的量逐渐增多, 且多数覆盖在 TiO_2 纳米管孔径内部, 可见光响应效率迅速增大; 当电沉积时间进一步增加至 60 min 时

图3 两电极体系中, 在无外加电压, 可见光光照强度为 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管体系的可见光响应电流
Figure 3 The photocurrent response obtained from $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nanotube arrays at a bias potential of 0.0 V (vs. Pt) under visible light with the measured density of $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
(a) TiO_2NTs , (b) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-15}$, (c) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$, (d) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-60}$, (e) Electrodeposited Cu_2O on FTO for 30 min

(记为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-60}$), 此时的 Cu_2O 已经大量团聚, 整体覆盖在 TiO_2 纳米管上, 由于 Cu_2O 过多, 可见光照后产生的电子不能迅速地传递至 TiO_2 纳米管上, 而发生重组猝灭, 从而导致可见光响应效率降低($3.0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, d)。曲线 e 是在导电玻璃 FTO 上电沉积 30 min Cu_2O 得到的电极。从曲线可知, Cu_2O 为 p 型半导体, 可见光照后其光电流方向与 TiO_2 纳米管及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 体系相反, 为阴极光电流。即, 光生电子由 Cu_2O 传递至溶液中。同时, 其可见光电效率最低($1.0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, e), 说明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 体系较高的活性不是由 Cu_2O 或 TiO_2 纳米管本身产生的, 而是 Cu_2O 与 TiO_2 纳米管共同作用, 即, Cu_2O 与 TiO_2 之间形成的 p-n 结提高了电极的活性。

图4为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 体系在以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KOH}$ 为电解质, 三电极体系, 无外加电压, 可见光光照强度为 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, 光解水产生的光电流曲线。从图中可知, 随着沉积时间的增加, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 体系光解水的电流同样呈现先增大后减小的特点; TiO_2 纳米管光解水的电流最小($7.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, a), $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$ 体系光解水的电流最大($19.7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, c), 这与可见光光电响应的规律是基本一致的。即, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 体系比 TiO_2 纳米管表面有更多的光生电子产生, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$ 体系中光生电子的传输速度最快, 具有最高的光解水电流及光催化效率。

图4 三电极体系中, 在无外加电压, 可见光光照强度为 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, TiO_2 纳米管/ Cu_2O 体系光解水效率
Figure 4 The current of photocatalytic water splitting obtained from $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nanotube arrays at a bias potential of 0.0 V (Pt foil as the counter electrode, and Ag/AgCl as the reference electrode) under visible light with the measured density of $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
(a) TiO_2NTs , (b) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-15}$, (c) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$, (d) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-60}$

2.3 开路电压、短路电流及单色光光电转换效率

从可见光光响应及光解水性质的测试中, 已经得到 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$ 体系能够产生更多的光生电子, 电子传输速度最快。对比 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$ 与 TiO_2 纳米管的 $I-V$ 曲线(图5)可知, 虽然 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$ 的开路电压(V_{OC})比 TiO_2 纳米管的开路电压(V_{OC})减少了 0.046 V, 但

是短路电流(I_{sc})却提高了 4.5 倍. 这也证明了修饰的 Cu_2O 能够有效提高光生电子-空穴对的迁移率^[16,17], 同时, Cu_2O 与 TiO_2 之间形成了 p-n 结, 这个 p-n 结等同于具有单向性的二极管, 允许电子从 n 型流向 p 型, 而禁止电子反向流动^[18]. 因为 p-n 结的存在, Cu_2O 中被可见光激发的电子能迅速有效地转移到 TiO_2 纳米管上, 从而排除了电子空穴复合. 另一方面, I_{sc} 的增加也可从单色光光电转换效率(IPCE)的增大反映出来(图 6). 跟 TiO_2 纳米管相比, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$ 在 480~580 nm 处, IPCE 明显增大. 从图 2 可知, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$ 在最大吸收峰处的吸收是 TiO_2 纳米管的 2 倍, 而 IPCE 在此处却是 TiO_2 纳米管近 6 倍, 这也说明光电转换效率的提高不仅仅是可见光吸收强度增大引起的, 而且也是因为 TiO_2 与 Cu_2O 之间形成的 p-n 结具有单向二极管的特性, 能提高光生电子空穴的分离和电池中电荷的转移, 从而提高电池的光电转换效率. TiO_2 纳米管在可见光区有微弱的光活性, 主要是制备的 TiO_2 纳米管存在一定的杂质.

图 5 在可见光光照强度为 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, TiO_2 纳米管与 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$ 体系的 I - V 曲线, 电池的有效光照面积为 0.10 cm^2
Figure 5 Current-voltage characteristics of TiO_2 nanotube arrays and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$. The cell active area was 0.10 cm^2 , and the light intensity was $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 6 TiO_2 纳米管与 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$ 体系的单色光转换效率
Figure 6 Photocurrent action spectra of TiO_2 nanotube arrays and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs-30}$. $\text{IPCE}(\%) = (1241 I_{sc}) / (\lambda P_{in}) \times 100$, where I_{sc} is short-circuit current and P_{in} is the power of the incident light

根据半导体带间光跃迁的基本理论, 在半导体本征

吸收带内, 吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 有如下关系:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$$

式中 $h\nu$ 为光子能量; E_g 为带隙宽度; B 是常数. 利用此公式可以得到半导体的禁带宽度(E_g). 从图 7 中可知, 本文中的 Cu_2O 的能带宽度为 2.06 eV , 在 Cu_2O 的理论禁带宽度 $2.0 \sim 2.2 \text{ eV}$ 范围内.

图 7 Cu_2O 吸光度与光子能量的关系
图 7 A relationship between absorption coefficient and photon energy for Cu_2O

图 8 是 Cu_2O 和 TiO_2 的能级匹配与电子转移图. 当可见光照射 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 表面时, Cu_2O 吸收光能激发产生电子, 光生载流子扩散到 Cu_2O 与 TiO_2 界面后发生分离, 电子从 Cu_2O 激发态跃迁到 TiO_2 的导带中, 然后通过钛箔传输到外电路. Cu_2O 增强了体系对可见光的吸收, 同时 TiO_2 与 Cu_2O 之间形成的 p-n 结具有单向二极管的特性, 它能促进光致电荷分离及电子的传递, 减少电子-空穴对重组, 从而提高了光电流, 增强了体系的光电性能^[18,19].

图 8 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管异质结电子-空穴转移及电荷迁移示意图
Figure 8 Schematic diagram of separation of electrons-holes and the charge-transfer mechanism of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nanotubes heterostructure

3 结论

利用阳极氧化、电化学沉积的方法, 制备了不同电沉积时间下 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列异质结体系. 实验表明, 相对 TiO_2 纳米管而言, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列异质

结在可见光区域有很强的吸收,同时因为在 TiO_2 与 Cu_2O 之间形成的 p-n 结具有单向二极管的特性,其具有快速有效的光致电荷分离及电子的传递.可见光的吸收及 p-n 结的存在提高了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列异质结体系可见光光电响应和光解水效率.相比其他电沉积时间下的异质结体系,电沉积时间为 30 min 的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列异质结表现出更好的可见光光电响应性质,可见光转换效率和光解水效率都最高.虽然与 TiO_2 纳米管相比, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ -30 的开路电压减少了 0.046 V,但短路电流却提高了 4.5 倍,最大吸收波长处单色光光电转换效率提高了近 6 倍.

4 实验部分

4.1 TiO_2 纳米管阵列的制备

将厚度为 0.25 mm 的纯钛板(99.7%, Aldrich)裁剪为 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$, 然后分别用无水乙醇、丙酮、异丙酮、去离子水超声清洗 20 min, 氮气吹干备用. 实验采用两电极阳极氧化, 钛板为阳极, 铂片为阴极, 以质量分数为 0.5% 的 HF 溶液为电解液, 在 20 V 电压下氧化 20 min, 再将其在 500 $^\circ\text{C}$ 下退火 3 h, 自然冷却后在干燥器中保存备用, 制备好的试样记作 TiO_2NTs ^[20].

4.2 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合物

用 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乳酸溶液配置 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液, 并用 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节至 $\text{pH}=9$. 以该溶液为电解液, 采用三电极体系, TiO_2NTs 为工作电极, 铂片为辅助电极, Ag/AgCl 电极作参比电极, 在外加电压为 -0.8 V 下分别电化学沉积 15 min, 30 min, 60 min, 样品记为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ -15, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ -30, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ -60. 电解液置于恒温台上, 保持温度 40 $^\circ\text{C}$. 另外, 在相同的实验条件下, 以导电玻璃 FTO 作为工作电极, 电化学沉积 Cu_2O 30 min 作为对比^[15].

4.3 样品的表征及性能测试

采用日本 Hitachi 公司 S-4300 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌进行表征, 通过日本 Hitachi 公司 U-3010 型紫外-可见光谱仪分析样品的光吸收性

能. 利用电化学工作站(CHI630B, 上海辰华仪器公司), 以 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液为电解质, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 为工作电极, 铂片为对电极, 采用 500 W 氙灯为模拟太阳光, 在可见光光照强度为 $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, 测定体系的可见光响应性质. 同样在电化学工作站中, 以配置的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液为电解质, 利用三电极体系, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ 为工作电极, 铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 可见光光照强度为 $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, 测定体系可见光光解水的性质.

References

- [1] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
- [2] O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- [3] Zhang, X. T.; Jin, M.; Liu, Z. Y.; Nishimoto, S.; Saito, H.; Murakami, T.; Fujishima, A. *Langmuir* **2006**, 22, 9477.
- [4] Liu, S. Q.; Chen, A. C. *Langmuir* **2005**, 21, 8409.
- [5] Maggie, P.; Karthik, S.; Oomman, K. V.; Gopal, K. M.; Craig, A. G. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, 39, 2498.
- [6] Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. *Nano Lett.* **2007**, 7, 69.
- [7] Chen, Y. S.; Crittenden, J. C.; Hackney, S.; Sutter, L.; Hand, D. V. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 1201.
- [8] Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Wilke, R. H. T.; Sharma, S.; Shankar, K.; Latempa, T. J.; Choi, K. S.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2008**, 8, 1906.
- [9] Wang, Q.; Zhu, K.; Neale, N. R.; Frank, A. J. *Nano Lett.* **2009**, 9, 806.
- [10] Hou, Y.; Li, X. Y.; Zhao, Q. D.; Quan, X.; Chen, G. H. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 2165.
- [11] Yang, L. X.; Luo, S. L.; Li, Y.; Xiao, Y.; Kang, Q.; Cai, Q. Y. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 7641.
- [12] Bessekhoud, Y.; Robert, D.; Weber, J.-V. *Catal. Today* **2005**, 101, 315.
- [13] Hou, Y.; Li, X. Y.; Zou, X. J.; Quan, X.; Chen, G. H. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 858.
- [14] Yang, L. X.; Luo, S. L.; Li, Y.; Xiao, Y.; Kang, Q.; Cai, Q. Y. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 7641.
- [15] Huang, L.; Peng, F.; Wang, H. J.; Yu, H.; Geng, W.; Yang, J.; Zhang, S. Q.; Zhao, H. J. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 130, 316.
- [16] Tsai, T. Y.; Chang, S. J.; Hsueh, T. J.; Hsueh, H. T.; Weng, W. Y.; Hsu, C. L.; Dai, B. T. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, 6, 575.
- [17] Yasomane, J. P.; Bandara, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 348.
- [18] Heng, L. P.; Wang, X. Y.; Yang, N. L.; Zhai, J.; Wan, M. X.; Jiang, L. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 266.
- [19] Zhang, Y. G.; Ma, L. L.; Li, J. L.; Yu, Y. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 6264.
- [20] Liu, Z. Y.; Zhang, X. T.; Nishimoto, S.; Jin, M.; Tryk, D. A.; Murakami, K.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 253.

(Cheng, B.; Lu, Z.)