

电化学沉积法制备 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 纳米管阵列及其光电化学性能研究

赵秘^a 李浩华^b 沈小平^{*,a}

(^a 江苏大学 化学化工学院 镇江 212013)

(^b 江苏大学 材料科学与工程学院 镇江 212013)

摘要 首次通过高效电化学沉积法在 FTO 导电玻璃上成功合成三元复合材料 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 纳米管阵列。在该体系中, 银纳米粒子能够在表面等离子体效应下增强光吸收性能, 而且能够提供一个内部通道促进光生载流子的转移与分离。 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 纳米棒阵列在偏压为 -0.2 V (vs. Ag/AgCl) 时, 能够产生较高的光生电流 $3.92\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 该光生电流密度比双组分系统 $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ ($0.802\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 高 4.9 倍。该三元材料在 360 nm 单色光下的光电转换效率高达 72%, 且该光电极在连续测试 16 min 后仍能保持其光稳定性。

关键词 光电化学; 电化学沉积; 异质结; 纳米管阵列; 光稳定性

Facile Electrochemical Synthesis of $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ Nanotube Arrays with Enhanced Photoelectrochemical Performance

Zhao, Mi^a Li, Haohua^b Shen, Xiaoping^{*,a}

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(^b School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract In this work, for the first time, three-component $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ heterostructured nanotube arrays with remarkable photoelectrochemical (PEC) properties have been synthesized on the FTO conductive glass substrate by an electrodeposition method. One-dimensional vertically ordered CeO_2 nanotube arrays were prepared on the FTO substrate by electrodeposition method with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$ as the raw materials. Ag nanoparticles were deposited on the surface of CeO_2 nanotube arrays through a successive electrodeposition in a solution of AgNO_3 , and a composite system of $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ was obtained. Then a thin CdSe layer was deposited and covered on the $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ system to form three-component $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ heterostructured nanotube arrays. The as-synthesized products were characterized using X-ray diffraction (XRD), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The PEC properties of the obtained products were recorded with electrochemical workstation, and the results showed that the CdSe layer could greatly enhance light harvesting and significantly improve charge separation. Moreover, the modification with Ag nanoparticles can significantly strengthen the light-harvesting ability through the localized surface plasma resonance effect and provide an interior direct pathway to facilitate the separation and transport of photogenerated carriers. It has been demonstrated that the enhanced PEC properties of $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ heterostructures are direct consequence of the synergetic effects of enhanced visible light absorption and the effective separation and transportation of photogenerated carriers at interface of type-II heterostructure via the Ag nanoparticles. Therefore, the $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ heterostructured nanotubes generate a remarkable photocurrent density of $3.92\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at a potential of -0.2 V (vs. Ag/AgCl), which is 4.9 and 17.9 times higher than that of two-component $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ ($0.802\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) and $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ ($0.218\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) systems, respectively. It also gives an incident photon to current conversion efficiency (IPCE) as high as 72% at around 360 nm . Moreover, the photoelectrode shows high photostability during the test period over 16 min.

Keywords photoelectrochemical; electrodeposition; heterostructure; nanotube arrays; photostability

1 引言

氢气是一种清洁能源, 近年来, 光电化学分解水制

氢由于可大规模的利用太阳能产氢, 避免温室气体 CO_2 的排放, 因而受到了广泛关注^[1,2]。目前, 人们已开发出了多种用于光电化学产氢的电极材料, 其中包括稀土金

* E-mail: xiaopingshen@163.com; Tel.: 0511-88791800; Fax: 0511-88791800

Received May 24, 2016; published October 13, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51272094, 51302111) and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20123227110018).

项目受国家自然科学基金(Nos. 51272094, 51302111)和教育部博士点基金(No. 20123227110018)资助。

属氧化物^[3,4], 多孔共价有机材料^[5], 多金属氧酸盐^[6]以及二维有序多孔薄膜等^[7]. CeO_2 作为稀土金属氧化物的典型代表, 具有优异的光学性能和光生载流子分离能力, 正被广泛应用于光电化学分解水的研究中^[8,9]. 然而由于 CeO_2 带隙较宽(3.2 eV), 只能利用紫外光(大约占太阳光的 4%)而受制约^[9]. 因此, 开发具有较高太阳能利用率的 CeO_2 基纳米结构, 提高其光电化学性能, 对于这类材料的实际应用具有重要的意义^[10,11].

最近, 贵金属纳米粒子(如 Ag、Au 和 Pt 等)已被广泛的沉积到各种金属氧化物的表面, 以提升它们的光电化学性能^[8,12,13]. 这是由于贵金属在金属/半导体复合系统中能够充当光敏化剂, 可以大大提高其光吸收性能^[8]; 而且, 半导体与贵金属之间形成的异质结能够促进光生载流子的分离, 进而提高光电化学性能^[13]. 例如, Ag 纳米粒子沉积在 CeO_2 表面能够抑制光生载流子的复合, 拓宽 CeO_2 的光响应范围, 进而提高其光电化学性能^[12]. 最近, 将过渡金属氧化物与带隙相匹配的窄带隙半导体复合形成异质结, 已被证实是一种高效可行的提升光吸收性能及抑制光生载流子复合的途径^[14,15]. 例如, 将 CdS 及 CdSe 分子层薄膜先后电沉积在 ITO 导电玻璃表面形成 ITO/CdS/CdSe 薄膜, 其在偏压为 0.2 V (vs. Ag/AgCl)时, 能够产生较高光生电流 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且光转化效率最高能够达到 3.41%^[15]. 综上, 金属氧化物通过沉积贵金属和与窄带半导体复合形成异质结, 有望显著增强复合材料的光电化学性能.

本研究中, 我们通过电化学沉积法首次成功地合成了具有优越光电化学性能的三组分异质结构 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag} @ \text{CdSe}$ 纳米棒阵列, 该方法结合异质结构复合与贵金属沉积, 能够很大程度的提高其光电化学性能. 其原理如图 1 所示, 在该三组分体系中, 银纳米粒子具有两个重要作用. 第一, 它们能够通过表面等离子体共振效应, 拓宽材料对可见光的吸收范围, 而且提高其光吸收强度. 第二, 能够充当电子导体, 在 CeO_2 与 CdSe 之间形成一个内部通道, 减少电子传递过程中能量的消耗, 进而促进光生载流子的分离. 实验证明, 三组分系统 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag} @ \text{CdSe}$ 纳米棒阵列的光电化学性能显著优于单组分系统 CeO_2 和二组分系统 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag}$,

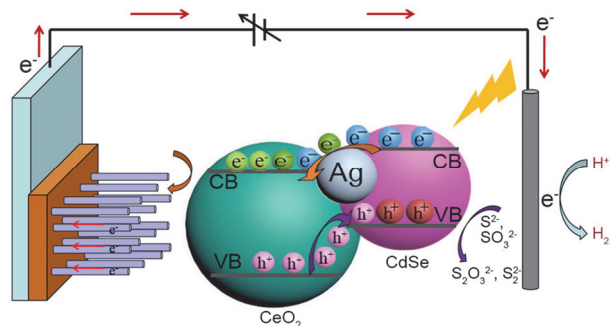


图 1 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag} @ \text{CdSe}$ 纳米管的光电化学机理图

Figure 1 Schematic diagram of the PEC performance with the $\text{CeO}_2 @ \text{Ag} @ \text{CdSe}$ nanotubes photoelectrode

$\text{CeO}_2 @ \text{CdSe}$ 纳米棒阵列.

2 结果与讨论

2.1 组成和结构表征

通过电化学沉积法合成 CeO_2 纳米管阵列及其系列样品($\text{CeO}_2 @ \text{Ag}$ 、 $\text{CeO}_2 @ \text{CdSe}$ 、 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag} @ \text{CdSe}$). 图 2 为所得样品的 XRD 谱图, 由图可知合成的 CeO_2 为立方相结构 (JCPDF no. 65-5923), CdSe 为六方相结构 (JCPDF no. 19-0191). 从图中可以看出, 在 25.3° 的位置有一个 CdSe 的(111)峰, 该峰说明 CdSe 已成功的被复合在 CeO_2 与 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag}$ 表面. 因为银的沉积量少, 故在 XRD 图谱中难以发现其特征峰. 但是通过 EDS 和 TEM 等可以确定 Ag 纳米粒子已经成功附载在样品上. 从 XRD 图中可以看出除了来自 FTO 玻璃的 SnO_2 峰, 没有其它的杂峰, 说明该系列样品的纯度高, 无杂质.

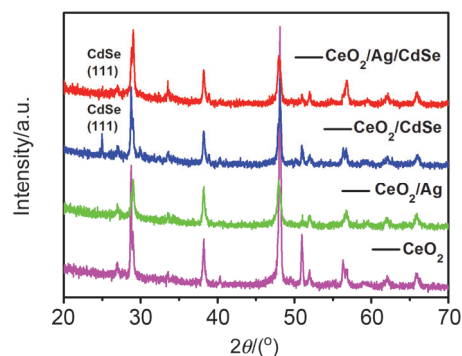


图 2 CeO_2 , $\text{CeO}_2 @ \text{Ag}$, $\text{CeO}_2 @ \text{CdSe}$ 和 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag} @ \text{CdSe}$ 的 XRD 谱图
Figure 2 XRD patterns of the as-prepared CeO_2 , $\text{CeO}_2 @ \text{Ag}$, $\text{CeO}_2 @ \text{CdSe}$ and $\text{CeO}_2 @ \text{Ag} @ \text{CdSe}$

复合物的元素组成通过 EDS 测定, 图 3 为 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag}$ 和 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag} @ \text{CdSe}$ 的 EDS 图. 从图 3a 中可以看出元素 O, Ce, Ag 能够被探测, 与 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag}$ 相一致. 在图 3b 中, 元素 Se, Ce, Cd, Ag, O 均被测出, 从该图中也可以看出元素 Cd 和 Se 的原子百分含量为 24.74% 和 22.56%, 化学计量比接近于 1 : 1, 说明已成功制得 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag} @ \text{CdSe}$ 复合物.

为了进一步弄清所合成样品的组成和化合态, 利用 X-射线光电子能谱(XPS)对 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag}$, $\text{CeO}_2 @ \text{CdSe}$ 及 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag} @ \text{CdSe}$ 进行了表征, 如图 4 所示. 由于复合材料中 CeO_2 被 CdSe 所覆盖, 在 XPS 表征中难以测出 Ce 的特征峰, 因此我们通过对 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag}$ 复合材料的 XPS 表征来测定 Ce 的价态. 如图 4a 所示, $\text{CeO}_2 @ \text{Ag}$ 位于 882.5, 888.8, 889.3 和 901.0 eV 的可分辨峰对应于 Ce 3d_{5/2}, 位于 908.0 和 916.8 eV 的可分辨峰对应于 Ce 3d_{3/2}^[16,17], Ce 3d 谱图中 884.6 和 904.1 eV 对应的 V₁ 和 U₁ 峰为 Ce³⁺ 的特征峰, 其他的峰为 Ce⁴⁺ 的特征峰, 意味着 Ce 元素主要以 Ce⁴⁺ 存在^[18]. 图 4b 为 Ag 的 3d 谱图, 图中 $\text{CeO}_2 @ \text{Ag}$ 的两个 367.7 eV 和 373.7 eV 峰分别对

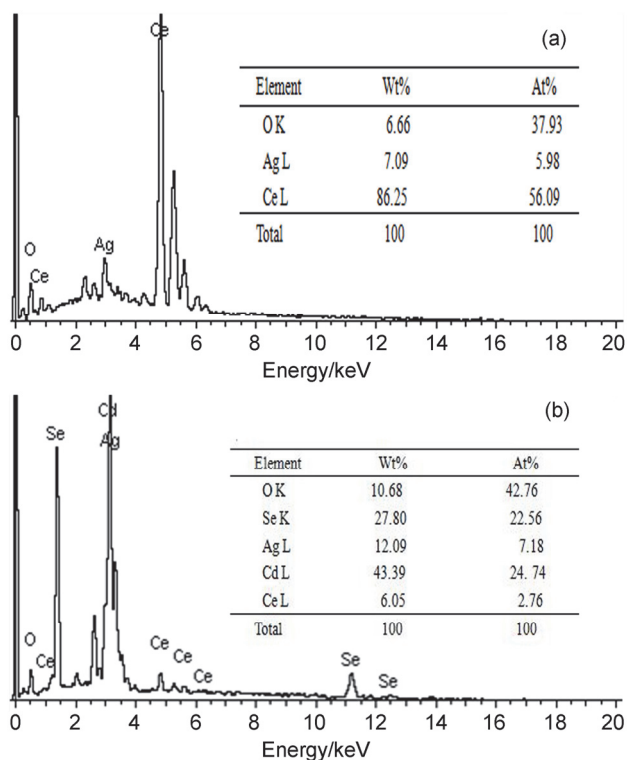


图3 (a) CeO₂@Ag 和 (b) CeO₂@Ag@CdSe 的 EDS 谱图
Figure 3 EDS spectra of (a) CeO₂@Ag and (b) CeO₂@Ag@CdSe

应于该系统中 Ag 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 峰^[19], 且两峰相距 6 eV 证明了溶液中的 Ag⁺ 被还原为金属 Ag 粒子^[19], CeO₂@Ag@CdSe 中 Ag 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 峰分别位于 368.6 eV 和 374.6 eV, 相对于 CeO₂@Ag 整体上有 0.9 eV 的正向偏移. 图 4c 为 Cd 的 3d 谱图, 图中的 3d_{5/2} 404.9 eV 和 3d_{3/2} 411.6 eV 峰属于 CeO₂@CdSe 的 Cd²⁺ 特征峰^[20], 相对于 CeO₂@CdSe 中的 Cd 特征峰, CeO₂@Ag@CdSe 整体上有约 0.5 eV 的正向偏移. 图 4d 为 Se 的 3d 谱图, 图中的 3d_{5/2} 54.1 eV 和 3d_{3/2} 59.1 eV 峰属于 CeO₂@CdSe 的 Se²⁻ 特征峰^[20], CeO₂@Ag@CdSe 中 Se 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 峰位于 54.3 eV 和 59.3 eV, 与 CeO₂@CdSe 相比发生 0.2 eV 的正向偏移. 该系列元素的正向偏移说明了 CeO₂, Ag 和 CdSe 三者之间发生电子转移^[21,22], 同时证明了 CeO₂@Ag@CdSe 三元复合材料中 Ag 纳米粒子提供桥梁的作用, 能够促进光生电子从 CdSe 通过 Ag 向 CeO₂ 的转移.

我们对所合成的样品用拉曼光谱进行了进一步的表征. 图 5 为该系列样品的拉曼光谱图, 在 462 nm 特征峰对应于立方晶相 CeO₂ 的 F_{2g} 振动模式, 在 1047 nm 处的峰对应于过氧根 (O₂²⁻) 的二阶拉曼模式特征峰^[23,24]. 图中 CeO₂@Ag@CdSe 纳米复合材料的拉曼峰强度很低, 这可能是由于 CeO₂ 表面被 Ag 和 CdSe 包裹所致.

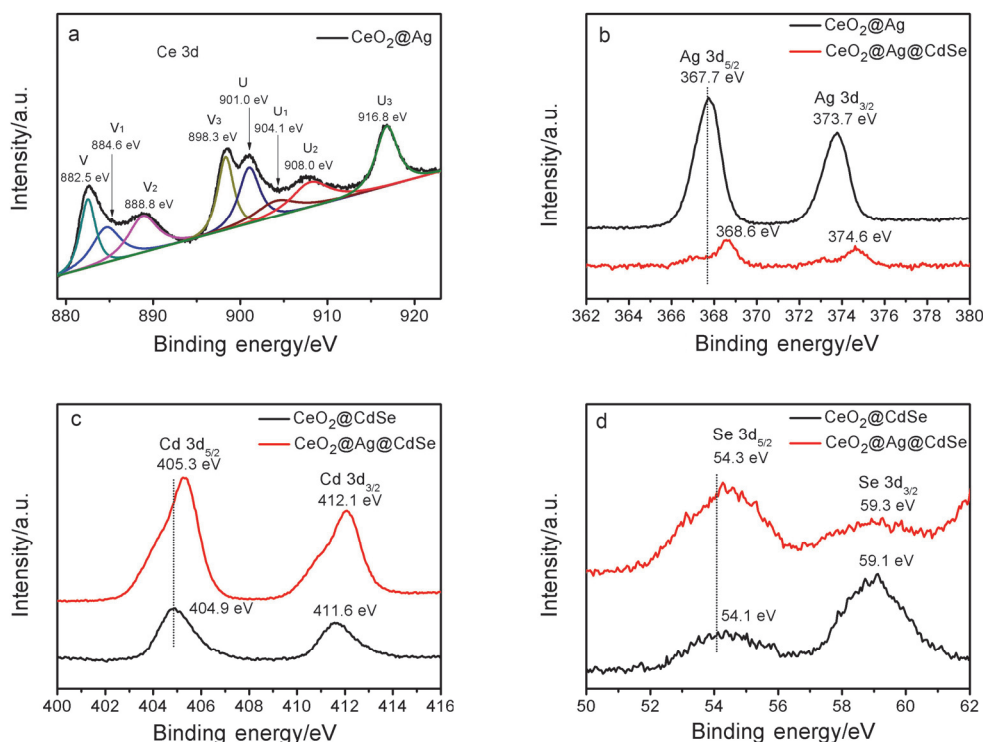


图4 (a) CeO₂@Ag 的 Ce 3d, (b) CeO₂@Ag 和 CeO₂@Ag@CdSe 的 Ag 3d 和 (c, d) CeO₂@CdSe 及 CeO₂@Ag@CdSe 的 Cd 3d 与 Se 3d 的 XPS 谱图

Figure 4 XPS spectra of (a) Ce 3d of CeO₂@Ag, (b) Ag 3d of CeO₂@Ag and CeO₂@Ag@CdSe, (c, d) Cd 3d and Se 3d of CeO₂@CdSe and CeO₂@Ag@CdSe

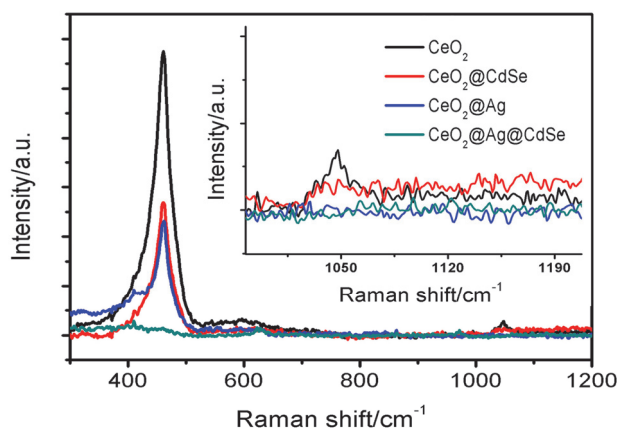


图5 CeO_2 , $\text{CeO}_2@Ag$, $\text{CeO}_2@CdSe$ 及 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 纳米管阵列的拉曼光谱

Figure 5 Raman spectra of CeO_2 , $\text{CeO}_2@Ag$, $\text{CeO}_2@CdSe$ and $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$

2.2 形貌表征

由于 Ag 纳米粒子的附着量较少, 在 XRD 中难以被判断, 故通过 TEM 和 HRTEM 对 $\text{CeO}_2@Ag$ 和 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 进行进一步的表征, 如图 6a 为 $\text{CeO}_2@Ag$ 图, 从中可以看出, 银纳米粒子成功的被附着在平均直径为 150 nm 的 CeO_2 纳米棒上, 且平均尺寸分布为 20 nm. 从 HRTEM 图(图 6b 和 6c)中能清楚地观察到 Ag 的晶格条纹, 其间距为 0.238 nm, 对应于立方相 Ag 的(111)晶面(JCPDF no. 65-8428); 图中间距为 0.311 nm 的晶格条纹对应于立方相 CeO_2 的(111)晶面(JCPDF no. 65-5923). 图 6d 为 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 的 TEM 图, 从中可以看出, CdSe 纳米层清晰的附着在 $\text{CeO}_2@Ag$ 的表面, 从图 6e, 图 6f 和图 6g 的 HRTEM 图中能清楚的观察到 Ag 的(111)晶格条纹, CeO_2 的(111)晶格条纹, 以及 CdSe 的晶格条纹. CdSe 条纹间距为 0.351 nm, 对应于六方晶系 CdSe 的(111)晶面(JCPDF no. 19-0191). 这些结果表明, Ag 纳米粒子已成功沉积在复合材料中, 且制备出了 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 三元复合材料.

为了观察所合成的纳米管阵列的形貌, 大小以及纳

米结构, 我们使用 SEM 对所合成的样品进行进一步的表征, 如图 7 所示. 图 7a 为通过电化学沉积法在 FTO 导电玻璃基片上合成的 CeO_2 纳米管阵列图. 图中可以看出 CeO_2 纳米管均匀的分布在 FTO 导电玻璃上, 纳米管表面比较光滑, 直径在 150 nm 左右且多数呈六边形开口, 在纳米管之间存在大量空隙, 这有利于光线的透射或使用其它材料在其表面进行修饰和改性. 图 7b 为在 CeO_2 纳米管阵列表面沉积 Ag 纳米颗粒后所得 $\text{CeO}_2@Ag$ 的 SEM 图, 与图 7a 相比较可以看出管壁表面比较粗糙, 有大量的纳米颗粒, 通过前面的 EDS 以及 TEM 图可以证明 Ag 纳米粒子已被成功沉积在 CeO_2 表面. 图 7c 为 $\text{CeO}_2@CdSe$ 的 SEM 图, 与图 7a 对比可以看出 CeO_2 纳米管表面更加粗糙且管壁厚度明显增加, 管间空隙大大减少, 结合 TEM 可以确定 CdSe 已成功被复合在 CeO_2 表面. 图 7d 为 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 三元纳米复合材料的 SEM 图, 相对于图 7b 和 7c, $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 纳米管阵列的表面更加密集和粗糙, 以致只能观察到其顶端形貌, 说明在 $\text{CeO}_2@Ag$ 表面已成功附着 CdSe 纳米层. 综上所述, 在 FTO 导电玻璃上已成功制备出 CeO_2 , $\text{CeO}_2@Ag$, $\text{CeO}_2@CdSe$ 以及 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 纳米管阵列.

2.3 光电化学性能

利用电化学工作站的线性扫描伏安法研究了 CeO_2 , $\text{CeO}_2@Ag$, $\text{CeO}_2@CdSe$ 以及 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 纳米管阵列的光电化学性能, 如图 8 所示. 图 8a 为 CeO_2 , $\text{CeO}_2@Ag$, $\text{CeO}_2@CdSe$ 以及 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 光电极在光照和避光条件下的线性扫描伏安曲线图. 由该图可见, $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 的光电化学性能具有显著的优势. 第一, 光照条件下, 在相同偏压 -0.2 V 时, 三元 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 纳米复合材料的光生电流为 $3.92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, CeO_2 的光生电流为 $0.138 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 二元 $\text{CeO}_2@Ag$ 以及 $\text{CeO}_2@CdSe$ 的光生电流分别为 $0.218 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.802 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 该结果在电流-时间曲线图 8b 中能够更直观的反映出来, 三元 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 纳米复合材

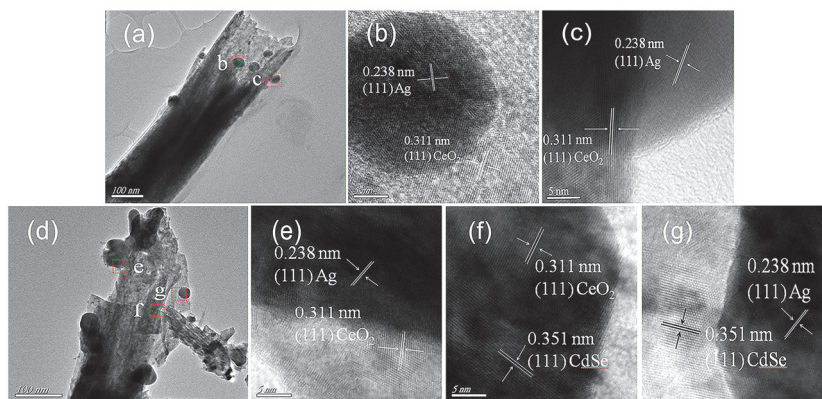


图6 $\text{CeO}_2@Ag$ 的 TEM (a)和 HRTEM (b, c)图, $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 的 TEM (d)和 HREM (e, f, g)图

Figure 6 (a) TEM and (b, c) HRTEM images of $\text{CeO}_2@Ag$, (d) TEM and (e, f, g) HRTEM images of $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$

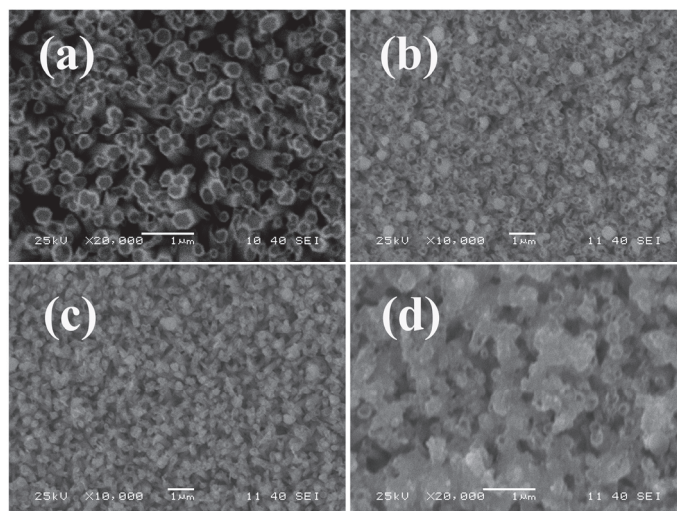


图 7 (a) CeO_2 , (b) $\text{CeO}_2@Ag$, (c) $\text{CeO}_2@CdSe$ 及 (d) $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 纳米管阵列的 SEM 图
Figure 7 SEM images of as-synthesized (a) CeO_2 , (b) $\text{CeO}_2@Ag$, (c) $\text{CeO}_2@CdSe$ and (d) $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ nanotubes

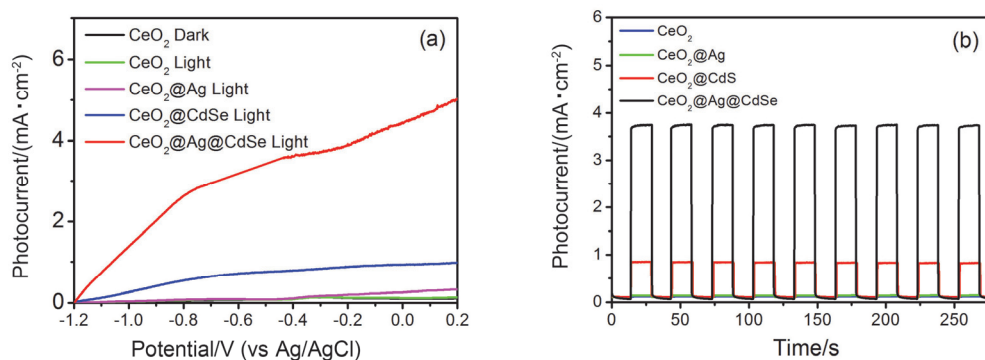


图 8 (a) 光电极 CeO_2 , $\text{CeO}_2@Ag$, $\text{CeO}_2@CdSe$ 以及 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 在光照和避光条件下光电响应的线性扫描伏安曲线; (b) 各种样品在偏压为 -0.2 V, 间隔光照条件下的电流-时间曲线

Figure 8 (a) Linear sweep voltammograms curves for the photocurrent response of the CeO_2 , $\text{CeO}_2@Ag$, $\text{CeO}_2@CdSe$ and $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ photoelectrodes in dark and under visible light irradiation. (b) The time-dependent photocurrent curves of different photoelectrodes measured at -0.2 V vs Ag/AgCl

料的光生电流为 $3.87 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 分别是 CeO_2 , $\text{CeO}_2@Ag$ 以及 $\text{CeO}_2@CdSe$ 的 28, 17.9, 4.9 倍. 显著增强的光生电流密度, 意味着工作电极 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 能够产生更多的光生电子且通过外电路向对电极转移. 第二, $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 样品在整个扫描过程中光生电流密度一直呈上升趋势, 而其他三个样品到 0.2 V 时已基本趋于饱和, 意味着三元 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 纳米管阵列极强的光生电流转换效率^[25]. 第三, 从电流-时间曲线图 8b 可以看出, $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 在暗反应条件下的光生电流密度几乎趋近于 0, 在光照下能够迅速提升至最大值, 反映出该物质具有良好的光电响应性能^[26]. 综上所述, 三元 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 纳米管阵列更有利于光生电子的产生及促进光生电子与空穴的分离.

为了进一步定量讨论各样品的光电化学性能, 我们测量了各样品的光电转化效率(IPCE)曲线, 如图 9a 所示, 它可以很好的说明样品在各波长下光电转化效率的关系^[1,27,28]. IPCE 测量是在 Na_2SO_4 溶液中, 偏压为 -0.2

V, 波长扫描区间为 $300\sim 700$ nm, 每隔 20 nm 取一个点. 对比 CeO_2 , $\text{CeO}_2@Ag$, $\text{CeO}_2@CdSe$ 以及 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 样品的光电转化效率, $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 在 360 nm 时取得最大光电转化效率 72%. 而且 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 在 $400\sim 500$ nm 可见光区间有良好的光电响应. 这进一步说明三元 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 纳米管阵列具有很好的光电转化效率. 该结构结合半导体复合与贵金属沉积于一体, 能够很好地提高对可见光的吸收性能, 增强光生载流子的分离效率, 进而全面提高其光电化学性能.

在光电化学系统中, 光电极的稳定性也是评价其性能的重要指标. 如图 9b 为 CeO_2 , $\text{CeO}_2@Ag$, $\text{CeO}_2@CdSe$ 以及 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 纳米管阵列在偏压为 -0.2 V 时的电流-时间曲线, 从中可以得出系列样品的稳定性^[29,30]. CeO_2 , $\text{CeO}_2@CdSe$ 以及 $\text{CeO}_2@Ag@CdSe$ 在连续光照 1000 s (16.7 min) 后光电流没有明显的变化, 说明它们在电解质溶液中(S^{2-} , SO_3^{2-})能够保持较好的稳定性. 相比而言, $\text{CeO}_2@Ag$ 由于 Ag 被氧化, 其光电流

下降比较迅速. 而 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 中由于 CdSe 将 Ag 包裹住, 避免了 Ag 粒子的氧化, 故稳定性明显提高.

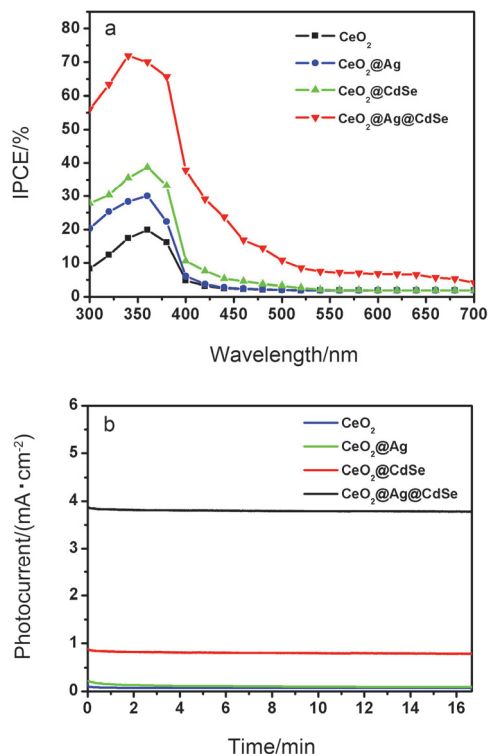


图9 (a) CeO_2 , $\text{CeO}_2@\text{Ag}$, $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 以及 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 在偏压 -0.2 V 时, IPCE 对于入射波长的变化曲线; (b) 各种样品在偏压 -0.2 V 时, 连续测试 1000 s (16.7 min) 的电流-时间曲线

Figure 9 (a) IPCE spectra for CeO_2 , $\text{CeO}_2@\text{Ag}$, $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ and $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ photoelectrodes collected at -0.2 V vs Ag/AgCl . (b) Chronoamperometric time-dependent photocurrent curves of different photoelectrodes measured at -0.2 V vs Ag/AgCl for 1000 s (16.7 min)

2.4 光电化学作用机理

基于上述实验结果和相关文献报道^[11,15,25,27,28,31,32], 我们提出了 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 光电化学作用的机理, 如图 10 所示. 相对于 $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$, 三元 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 纳米管阵列具有更好的光电化学性能, 主要是由于 Ag 纳米粒子能够提高光吸收和促进光生载粒子的分离. Ag 纳米粒子的作用主要表现在两个方面: 第一, 它们能够通过表面等离子体共振效应, 拓宽材料对可见光的吸收范围, 而且提高其光吸收强度^[8]; 第二, 能够充当电子导体, 在 CeO_2 与 CdSe 之间形成内部通道, 减少电子传递过程中的能量消耗, 进而促进光生载流子的分离. 该原理同样适用于 CeO_2 和 $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ 的比较, 所以二元 $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ 纳米管阵列的光电化学性能远高于 CeO_2 . 由于窄禁带半导体与过渡金属氧化物形成的异质结构的光吸收性能, 比贵金属沉积过渡金属氧化物形成的复合物更强, 且能够抑制光生电子-空穴对的复合^[28], 故二元 $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 纳米管阵列的光电化学性能远优于 $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ 纳米管阵列.

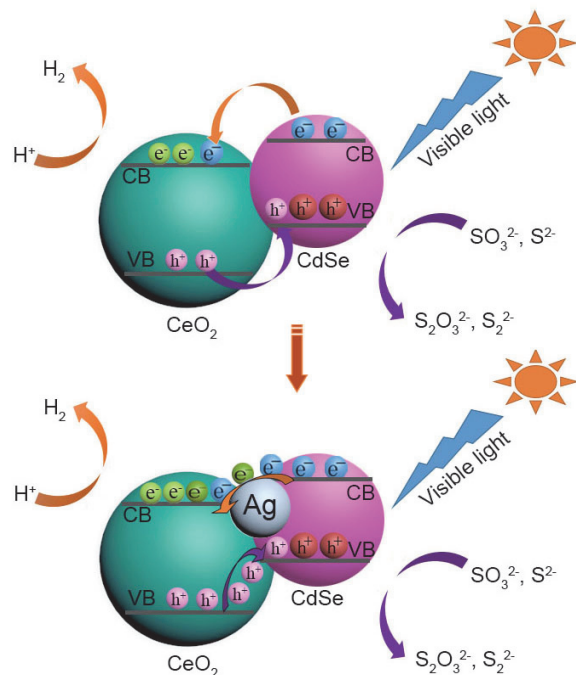


图10 $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 和 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 纳米管阵列的光电化学作用机理图

Figure 10 PEC water splitting mechanism of the $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ and $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ heterostructured nanotubes

为了进一步地理解 CeO_2 , $\text{CeO}_2@\text{Ag}$, $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 及 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 样品的光电化学分解水机理, 利用紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱对该系列样品进行表征, 如图 11a 所示. 由此可以得出两个重要结论, 第一, 相较于 $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ 而言, $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 有更强的光吸收范围和光吸收强度. 普遍认为窄禁带半导体与过渡金属氧化物形成的异质结构, 比贵金属沉积的过渡金属氧化物形成的复合物的光吸收性能更强^[28], 这与本实验结论相一致. 第二, 众所周知, 贵金属粒子能够通过表面等离子体共振效应, 拓宽材料对可见光的吸收范围, 而且提高其光吸收强度^[8,11,12], 这一点在本实验中也得到了很好的验证. 如图 11a 所示, $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 比 $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 的光吸收强度更高, 同理, 该结论同样适用于 $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ 与 CeO_2 的比较. 因此, 通过本表征证实了 Ag 纳米粒子在复合纳米材料中具有提高复合材料光吸收性能的作用.

而且, 为了更好地表征光生载流子分离效率, 利用光致发光光谱(PL)对样品进行了表征, 如图 11b 所示. 普遍认为贵金属粒子能够充当电子导体, 在窄禁带半导体与过渡金属氧化物形成的异质结构间形成内部通道, 可以减少电子在传递过程中的能量消耗, 进而促进光生载流子的分离^[25], 这与本实验结果相符合. 由图 11b 可见, $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 在 425 nm 时的荧光峰强度比 $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 低很多, 说明 Ag 粒子能够很好的抑制光生载流子的复合. 该趋势同样适用于 $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ 和 CeO_2

体系, $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ 的荧光峰强度远低于 CeO_2 . 相较于 $\text{CeO}_2@\text{Ag}$, $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 的荧光峰强度要低很多, 说明了窄禁带半导体与过渡金属氧化物形成的异质结构, 比贵金属沉积在金属氧化物半导体表面更能抑制光生载流子的分离^[28]. 综上所述, $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 纳米管阵列良好的光电化学性能是由于 Ag 纳米粒子附着在窄禁带半导体与过渡金属氧化物之间, 进而提高了该材料的光吸收范围和光吸收强度, 同时抑制光生载流子的复合.

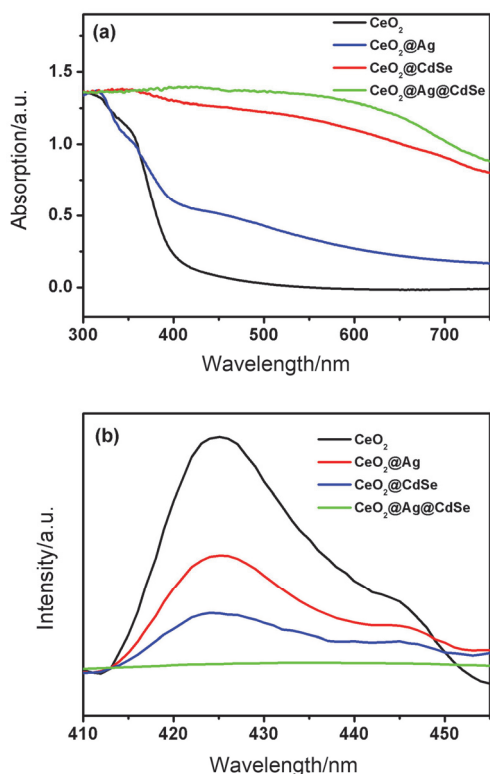


图 11 (a) CeO_2 , $\text{CeO}_2@\text{Ag}$, $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 和 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 纳米管阵列的紫外-可见吸收光谱; (b) CeO_2 , $\text{CeO}_2@\text{Ag}$, $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 和 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 纳米管阵列在室温下, 光激发波长为 280 nm 的光致发光光谱

Figure 11 (a) UV-Vis absorption spectra of CeO_2 , $\text{CeO}_2@\text{Ag}$, $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ and $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ nanotube arrays. (b) Room-temperature PL spectra of CeO_2 , $\text{CeO}_2@\text{Ag}$, $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ and $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ nanotube arrays with the excitation wavelength of 280 nm

3 结论

三组分系统 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 纳米管阵列表现出良好的光电化学性能, 这是由于 Ag 纳米粒子附着在窄禁带半导体与过渡金属氧化物之间, 提高了该材料的光吸收范围和光吸收强度, 同时抑制光生载流子的复合. $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 纳米管阵列在偏压为 -0.2 V (vs. Ag/AgCl) 时, 能够产生较高的光生电流 $3.92\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 该光生电流密度比双组分系统 $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ ($0.802\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 高 4.9 倍. 该三元材料在 360 nm 单色光下的光

电转换效率高达 72%, 且该光电极在连续测试 1000 s (16.7 min) 后仍能保持其光电化学稳定性. 贵金属沉积在窄禁带半导体与过渡金属氧化物之间形成异质结, 是设计制备高效光电转换材料的一个有效途径.

4 实验部分

本实验所用试剂皆为分析纯, 均购自国药集团化学试剂有限公司. FTO 导电玻璃购自武汉晶格太阳能科技有限公司.

4.1 CeO_2 及二元 $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ 纳米管阵列复合材料的制备

采用恒电位沉积法, 利用三电极体系, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极为石墨棒, 工作电极为 FTO 导电玻璃. 在电沉积之前将 FTO 导电玻璃于去离子水、乙醇及丙酮中依次超声清洗, 最后用去离子水清洗过后烘干待用. 配制 $0.01\text{ mol/L Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 30% DMSO (30 vol% DMSO: 70 vol% H_2O) 溶液为电解质, 取 25 mL 电解质溶液加入三口电解池中, 在油浴下保持 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 在恒定电压为 -1.1 V 时电沉积 40 min, 制备 CeO_2 纳米管阵列.

4.2 二元 $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ 纳米管阵列复合纳米材料的制备

使用恒电流沉积法, 将上述制得的附有 CeO_2 纳米管阵列的 FTO 玻璃作为工作电极, 对电极为石墨棒. 在室温下, 取 25 mL 浓度为 0.5 mmol/L 的 AgNO_3 水溶液, 电流密度控制在 $-0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电化学沉积 8 min, 制得灰色薄膜的 $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ 二元复合纳米材料.

4.3 二元 $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 纳米管阵列复合材料的制备

采用恒电流沉积法, 工作电极为表面附有 CeO_2 纳米管阵列薄膜的 FTO 导电玻璃, 对电极为石墨棒. 配制 $0.1\text{ mol/L CdCl}_2 + 0.01\text{ mol/L SeO}_2$ 水溶液为电解质, 取 25 mL 加入三口电解池中, 在油浴中保持 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 在电流密度为 $-6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时电沉积 16 min, 制得棕黄色 $\text{CeO}_2@\text{CdSe}$ 二元纳米复合材料薄膜.

4.4 三元 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 纳米管阵列复合材料的制备

使用恒电流沉积法, 工作电极为表面附着 $\text{CeO}_2@\text{Ag}$ 纳米管阵列薄膜的 FTO 导电玻璃, 对电极为石墨棒. 在油浴为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 配制 $0.1\text{ mol/L CdCl}_2 + 0.01\text{ mol/L SeO}_2$ 水溶液, 取 25 mL 加入三口电解池中, 电流密度控制在 $-6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电化学沉积 16 min, 制得深棕色 $\text{CeO}_2@\text{Ag}@\text{CdSe}$ 三元纳米复合材料薄膜. 将所得样品, 用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 然后在真空烘箱中烘干待用.

4.5 样品表征

样品表征所采用的仪器为 X-射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE), X 射线能谱仪 (EDS, INCA-Oxford), 场发

射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi, S-4800), 透射电子显微镜(TEM, JEM2100-HR), 紫外可见分光光度计(UV, Shimadzu UV-2450), 荧光光谱仪(PL, Varian Cary Eclipse), X-射线光电子能谱仪(XPS, Thermo ESCALAB 250XI), 拉曼光谱仪(Raman, DXR).

4.6 光电化学性能测试

所制备样品的光电化学性能测试采用三电极体系、在电化学工作站(CHI750D, 上海辰华)上进行, 测试装置包括石英材质的三口电解池, 工作电极为有效面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的待测样品, 铂丝为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极. 测量时用 300 W 的氙灯平行光光源透过石英玻璃照射到薄膜电极表面. 光电化学性能(Photoelectrochemical performance, PEC) 测试中所用电解质溶液为 0.43 mol/L 的 Na_2S 和 0.5 mol/L 的 Na_2SO_3 . 测量样品光电转化效率 (the incident photon to electron conversion efficiency, IPCE) 所用的电解质溶液为 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 .

用 IPCE 来衡量不同波长光照射下的光电转换效率, 它是在对半导体施加一定偏压下, 单位时间内外电路中产生的电子数与单位时间内入射单色光之比, 其计算公式如下:

$$\text{IPCE} = (1240 I_{\text{sc}}) / (\lambda J_{\text{light}})$$

式中: I_{sc} 为光电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$); λ 为单色光波长 (nm); J_{light} 为照射在电极上的单色光功率 ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$).

References

- [1] Chen, H. M.; Chen, C. K.; Liu, R. S.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wilkinson, D. P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(17), 5654.
- [2] Wang, G.; Lu, X.; Zhai, T.; Ling, Y.; Wang, H.; Tong, Y.; Li, Y. *Nanoscale* **2012**, 4(10), 3123.
- [3] Prieto-Centurion, D.; Eaton, T. R.; Roberts, C. A.; Fanson, P. T.; Notestein, J. M. *Appl. Catal. B-Environ.* **2015**, 168, 68.
- [4] Zhu, H.; Song, N.; Lian, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132(42), 15038.
- [5] Song, F.; Ding, Y.; Zhao, C. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 133 (in Chinese). (宋芳源, 丁勇, 赵崇超, 化学学报, **2014**, 72(2), 133.)
- [6] Wan, G.; Fu, Y.; Guo, J.; Xiang, Z. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 557 (in Chinese). (万刚, 付宇昂, 郭佳宁, 向中华, 化学学报, **2015**, 73(6), 557.)
- [7] Li, Y.; Qi, L. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73(9), 869 (in Chinese). (李扬, 齐利民, 化学学报, **2015**, 73(9), 869.)
- [8] Khan, M. M.; Ansari, S. A.; Ansari, M. O.; Min, B. K.; Lee, J.; Cho, M. H. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118(18), 9477.
- [9] Lu, X.; Zhai, T.; Cui, H.; Shi, J.; Xie, S.; Huang, Y.; Liang, C.; Tong, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21(15), 5569.
- [10] Li, W.; Xie, S.; Li, M.; Ouyang, X.; Cui, G.; Lu, X.; Tong, Y. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1(13), 4190.
- [11] Zhang, J.; Li, L.; Huang, X.; Li, G. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22(21), 10480.
- [12] Khan, M. M.; Ansari, S. A.; Lee, J. H.; Ansari, M. O.; Lee, J.; Cho, M. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 431, 255.
- [13] Zhang, N.; Liu, S.; Xu, Y. *J. Nanoscale* **2012**, 4(7), 2227.
- [14] Li, H.; Chen, C.; Huang, X.; Leng, Y.; Hou, M.; Xiao, X.; Bao, J.; You, J.; Zhang, W.; Wang, Y.; Song, J.; Wang, Y.; Liu, Q.; Hope, G. A. *J. Power Sources* **2014**, 247, 915.
- [15] Lv, J.; Wang, H.; Gao, H.; Xu, G.; Wang, D.; Chen, Z.; Zhang, X.; Zhang, Z.; Wu, Y. *Surf. Coat. Tech.* **2015**, 261, 356.
- [16] Srivastava, M.; Das, A. K.; Khanra, P.; Uddin, M. E.; Kim, N. H.; Lee, J. H. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1(34), 9792.
- [17] Al-Kuhaili, M. F.; Durrani, S. M. A.; Bakhtiari, I. A. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255(5), 3033.
- [18] Li, W.; Xie, S.; Li, M.; Ouyang, X.; Cui, G.; Lu, X.; Tong, Y. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1(13), 4190.
- [19] Khan, M. M.; Ansari, S. A.; Lee, J.; Ansari, M. O.; Lee, J.; Cho, M. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 431, 255.
- [20] Kuang, P.; Su, Y.; Xiao, K.; Liu, Z.; Li, N.; Wang, H.; Zhang, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 16387.
- [21] Li, S. J.; Ping, Y.; Yan, J. M.; Wang, H. L.; Wu, M.; Jiang, Q. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3(28), 14535.
- [22] Saravanan, R.; Karthikeyan, N.; Gupta, V. K.; Thirumal, E.; Thangadurai, P.; Narayanan, V.; Stephen, A. *Mat. Sci. Eng. C* **2013**, 33(4), 2235.
- [23] Weber, W. H.; Hass, K. C.; McBride, J. R. *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 178.
- [24] Lu, X.; Huang, X.; Xie, S.; Zheng, D.; Liu, Z.; Liang, C.; Tong, Y. *Langmuir* **2010**, 26(10), 7569.
- [25] Hou, Y.; Zuo, F.; Dagg, A.; Feng, P. *Nano Lett.* **2012**, 12(12), 6464.
- [26] Chandrasekharan, N.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104(46), 10851.
- [27] Miao, J.; Yang, H. B.; Khoo, S. Y.; Liu, B. *Nanoscale* **2013**, 5(22), 11118.
- [28] Zhang, X.; Li, Y.; Zhao, J.; Wang, S.; Li, Y.; Dai, H.; Sun, X. *J. Power Sources* **2014**, 269, 466.
- [29] Pu, Y. C.; Ling, Y.; Chang, K. D.; Liu, C. M.; Zhang, J. Z.; Hsu, Y. J.; Li, Y. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118(27), 15086.
- [30] Ling, Y.; Wang, G.; Wang, H.; Yang, Y.; Li, Y. *ChemSusChem* **2014**, 7(3), 848.
- [31] Zhang, J.; Wang, L.; Liu, X.; Li, X. A.; Huang, W. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3(2), 535.
- [32] Lu, X. H.; Xie, S. L.; Zhai, T.; Zhao, Y. F.; Zhang, P.; Zhang, Y. L.; Tong, Y. X. *RSC Adv.* **2011**, 1(7), 1207.

(Cheng, B.; Fan, Y.)