

## Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 量子点敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米阵列结构的制备及光电性能

卢永娟<sup>\*1</sup> 贾均红<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 西北民族大学化工学院, 甘肃省高校环境友好复合材料及生物质利用省级重点实验室, 兰州 730030)

(<sup>2</sup> 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑重点实验室, 兰州 730030)

**摘要:** 利用水热法制备一维 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列, 并采用化学浴沉积法(CBD)结合自组装技术在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒上敏化 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 量子点, 形成 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合纳米棒阵列。系统研究了复合结构的表面形貌、晶体结构、光学及光电性能。结果表明: 在修饰有三氨丙基三乙氧基硅烷自组装单分子膜(APTS-SAMs)的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面形成一层致密的 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 量子点敏化层, 这一技术的关键是含 -NH<sub>2</sub> 末端的 APTS-SAMs 可有效促进 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的异相成核作用; Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的沉积时间对复合结构的光吸收及光电响应性能有决定性的影响, 薄膜的光电流随着沉积时间呈先增加后减小的趋势, 在沉积时间为 20 min 时, 光电流密度最大。这是因为随着沉积时间的增加, TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 量子点密度增大, 光吸收增加; 而当沉积时间进一步延长时, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面的大量负载而形成堆积和团聚, 导致表面缺陷增多, 光生电子复合几率增大, 从而使光电流密度减小。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列; Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 量子点; 双功能分子; 光电性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)06-1091-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.155

## Preparation and Photoelectrical Properties of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Quantum Dots Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanorod-Arrays

LU Yong-Juan<sup>\*1</sup> JIA Jun-Hong<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>School of Chemical Engineering, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730030, China)

(<sup>2</sup>State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Hydrothermally synthesized TiO<sub>2</sub> nanorod arrays on FTO glass substrates were functionalized with uniform Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quantum dots by CBD method combined with self-assembled monolayers (SAMs). The surface morphology, structure, optical and photoelectrochemical behaviors of the TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorod arrays are considered. The results that uniform Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films were deposited on the surface of TiO<sub>2</sub> nanorods modified by APTS SAMs. The key of the technology is that the APTS SAM possessing -NH<sub>2</sub> functional groups can be employed to control nucleation. Moreover, the deposition time of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film plays a key role in the visible light absorption as well as photoelectric response of TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorod arrays. It reveals that, with the increase of the deposition time, the  $J_{sc}$  of composite thin film first increased and then decreased, and a  $J_{sc}$  maximum value of 0.13 mA·cm<sup>-2</sup> reached at 20 min deposition of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. The increase of  $J_{sc}$  for the initial deposition time could be interpreted as the result of enhanced absorption in the visible light range. Further increase the deposition time resulted in an obvious decrease in  $J_{sc}$ . This phenomenon might be attributed to Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> overloading on the surface of TiO<sub>2</sub> resulted in aggregations and conglomerations, leading to more surface defects and recombination of photoexcited carrier.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> nanorod arrays; Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quantum dots; bifunctional molecule; photoelectrical properties

收稿日期: 2014-10-14。收修改稿日期: 2015-03-11。

中央高校基本业务费专项资金项目(No.31920140083)和引进人才教学科研启动费(No.xbmuyjrc1201204)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: yjlu456@sina.cn

太阳能电池是将太阳能转换为电能的主要手段,也是人们目前利用太阳资源最普遍的途径。因此,开发新型高效光电转换材料已成为当前国际上进行的重大前沿科学探索之一。目前,染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized Solar Cells, DSSCs, 以下简称 DSSC)的光电转换效率已经超过 11%<sup>[1-2]</sup>,国外权威科学家也认为 DSSC 电池将会逐渐取代传统的太阳能电池,成为今后太阳能电池发展的重点。在传统的染料敏化太阳能电池中,大多使用纳米颗粒烧结而成的多孔结构作为电池的阳极。而在多孔结构中,纳米颗粒之间会有晶界的存在。因此,要将由光所激发的电子传输到导体基底上,电子才得以抵达。光生载流子在纳米薄膜传输过程中势必要经过许多的晶界,易受颗粒表面态能级的捕获和释放的影响,穿过整个纳米颗粒薄膜的时间会延长,这种慢传输过程无疑会大大增加电荷和电解质以及染料分子复合,从而限制了能量转化效率。晶界的存在除了会使电子受到绕射而降低导电性,晶界中的缺陷也容易使电子复合而损失,降低了电流。若用单晶纳米线来取代多孔结构,便可减少由于晶界所造成的光电流损失,因而提高太阳能电池的工作效率<sup>[3-5]</sup>。

TiO<sub>2</sub> 作为一种绿色功能材料,具有湿敏、气敏、介电效应、光电转化、光致变色及优越的光催化等性能,在太阳能电池<sup>[6-7]</sup>、气敏传感器<sup>[8]</sup>、光催化<sup>[9-10]</sup>等领域应用广泛。再加上本身不具有毒性、便宜等优点,在过去的 100 年间,二氧化钛一直都是被广泛使用的材料之一。二氧化钛是一种宽带隙的 *N*-型半导体材料,其带隙宽度为 3.0~3.2 eV,具有很高的透光性和耐腐蚀性。如今,已经有多种方法合成出了二氧化钛的一维结构,包括阳极氧化铝模板法(AAM)<sup>[11-12]</sup>、气相沉积法(CVD)<sup>[13]</sup>以及水热法<sup>[14-15]</sup>等。

近年来,有报道采用一维单晶氧化物纳米管/棒来取代多晶的多孔结构,作为染料敏化太阳能电池的阳极部,期望通过单晶纳米管/棒来改善电子在阳极内的传输性能,增加光电转换效率<sup>[16-17]</sup>。在此基础上,科学家们使用量子点代替染料作为光敏材料制成的量子点敏化太阳能电池则被认为具有更高的发展潜力,其理论转化效率可达到 66%<sup>[16,18]</sup>。提高载流子的注入效率和降低载流子复合是获得高效光电转换的关键。为了实现载流子的有效注入,第一步就是要分离电子-空穴对。在量子点太阳能电池中,电荷分离涉及到两种不同能级的半导体材料。

在光辐照的情形下,光生电子将累积在一半导体的导带,而空穴累积在另一半导体的价带。利用异质结体系使光生电子和空穴有效分离,缓解其复合来提高光电转化效率。

绿色无毒的 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 量子点是 TiO<sub>2</sub> 光敏剂的一个理想选择。首先,Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的禁带宽度仅为 1.3 eV,可吸收利用可见光,且其吸收系数大<sup>[19-20]</sup>。其次,Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 具有与 TiO<sub>2</sub> 相匹配的能带结构,Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的导带较 TiO<sub>2</sub> 的导带更负<sup>[21]</sup>,Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 吸光后产生的光生电子能够迅速的注入 TiO<sub>2</sub> 的导带,有效的促进光生电子-空穴的分离,这都将有助于提高 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的光电化学性能。然而,直接采用 CBD 法制备的量子点存在结晶性较差、易团聚的缺点,同时由于量子点团聚使其光阳极的性能受到“量子点/量子点界面缺陷浓度过高”和“TiO<sub>2</sub>/量子点界面缺乏有效钝化”两个因素限制,这已成为 CBD 法量子点敏化太阳能电池效率提高的主要瓶颈。随着表面修饰技术的发展,可通过化学调控获得具有特定作用的功能表面,这为薄膜生长和微结构控制提供了便利<sup>[22]</sup>。比如利用双功能分子修饰表面,可以促进异相成核,增加力的相互作用,同时可作为一种有效的模板来控制无机材料晶轴定向、晶型选择和表面形貌等<sup>[23]</sup>。Li 等<sup>[24-25]</sup>采用 CBD 结合表面修饰技术,制备了颗粒尺寸为 2~4 nm 的 Cu<sub>4</sub>S<sub>7</sub> 量子点薄膜和具有高度趋向性的 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 结晶态薄膜,研究发现两种薄膜均具有很高的电子传导性能。因此采用 CBD 结合表面修饰技术制备 TiO<sub>2</sub> 的敏化层,可保证薄膜中电子的有效传递,有望解决直接 CBD 法中因较高缺陷浓度所造成电子复合的问题,而且也提高了预合成量子点在氧化物表面的覆盖度。

因此,本文利用双功能分子的表面修饰技术,采用 CBD 法在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列上沉积致密 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 量子点敏化层,得到 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合结构,研究 TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面双功能分子膜改性对 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 沉积及 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合结构的影响,并且对复合结构的光学及光电性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

本实验所用试剂钛酸四丁酯(C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti,纯度不低于 98.0%,上海科丰化学试剂),硝酸铋(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O,纯度不低于 99.0%,上海中秦化学试剂有限公司),硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O,纯度不低于

99.0%,北京红化化工厂),乙二胺四乙酸钠(EDTA,纯度不低于99.0%,中国,莱阳市双双化工有限公司),无水亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>,纯度不低于97.0%,烟台市双双化工公司),36%~38%的盐酸,异丙醇(天津市富宇精细化工有限公司)、丙酮(天津化学试剂有限公司)、无水甲醇(天津市百世化工)等均为分析纯试剂,使用前未经进一步处理。3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS,纯度98%)为ACROS生产,阿尔法公司进口试剂。实验用水为自制超纯水。电阻为14 Ω/sq的FTO导电玻璃购于武汉格奥科教仪器有限公司。

## 1.2 实验过程

### 1.2.1 水热法生长TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列

先将15 mL的超纯水和15 mL的36.5%的盐酸混合,搅拌5 min,然后加入一定量的钛酸四丁酯,再搅拌5 min,倒入反应釜。将预先洗干净的FTO导电玻璃导电面朝下浸泡在溶液中,加热反应釜至温度为150 ℃,保温18 h。反应结束后,将基底取出,用去离子水清洗基底表面,然后放置于加热板上烤干。

### 1.2.2 TiO<sub>2</sub>纳米棒上CBD法生长Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>薄膜

将有TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列的基底放入含有3 mmol·L<sup>-1</sup> APTS的无水甲醇溶液中组装4 h,取出后用新鲜无水甲醇洗去表面没有反应的APTS,N<sub>2</sub>吹干。配置一定浓度的Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>前驱体溶液<sup>[29]</sup>。然后将有TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列的基底放入以上前驱体溶液中反应,即可得到Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合纳米棒阵列。

## 1.3 表征手段

用JEOL JSM-5600LV型冷场扫描电子显微镜(FESEM)观察分析样品形貌。采用JEM-3010型场高分辨透射电子显微镜(HRTEM)来研究复合结构的

形貌和微观结构。在Riga Ka D/max-RB型X射线衍射仪(XRD)上进行薄膜的晶体结构和物相组成分析,Cu Kα(λ=0.154 056 nm)为激发源,扫描速度为1.2°·min<sup>-1</sup>,扫描范围20°~80°。Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米薄膜的光学特性在德国Jena Spect 50型紫外可见光谱仪进行分析。用CHI 660d型电化学工作站进行薄膜的光电特性测试,使用Ag/AgCl(0.198 V vs NHE)作为参比电极,Pt电极为对电极,使用0.05 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S和0.95 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>的混合溶液作为电解液。其中Na<sub>2</sub>S用来还原Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米晶上产生的空穴,形成S<sub>n</sub><sup>2-</sup>离子,而Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>则可以还原S<sub>n</sub><sup>2-</sup>离子重新变回S<sup>2-</sup>进行循环使用。测试中使用了150 mW·cm<sup>-2</sup>的光照强度,薄膜的有效面积在0.2 cm<sup>2</sup>之间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列的晶体结构与形貌

在水热生长中,除了在基底表面的异相成核与生长(heterogeneous nucleation and growth)之外,在水溶液之中还有均相成核(homogeneous nucleation),以及悬浮在水溶液中粒子的生长,由这些反应消耗水溶液中的反应物。相对于在液相中的均相成核,在固相表面的异相成核所需要克服的表面活化能(surface free energy)较小,而且FTO和金红石相的TiO<sub>2</sub>有较小的晶格失配<sup>[15]</sup>,使得TiO<sub>2</sub>纳米棒能够在基底表面形成。图1为反应产物薄膜和粉末的XRD谱图,在FTO玻璃上生长的TiO<sub>2</sub>纳米棒的衍射峰位置与标准卡片(JCPDS卡号:88-1175,a=b=0.451 7 nm,c=0.294 0 nm)一致,其衍射峰位于36°和62.8°,分别对应于金红石型TiO<sub>2</sub>的(101)和(002)晶面,进一步分析从基底上刮下的TiO<sub>2</sub>粉末的XRD图,可以

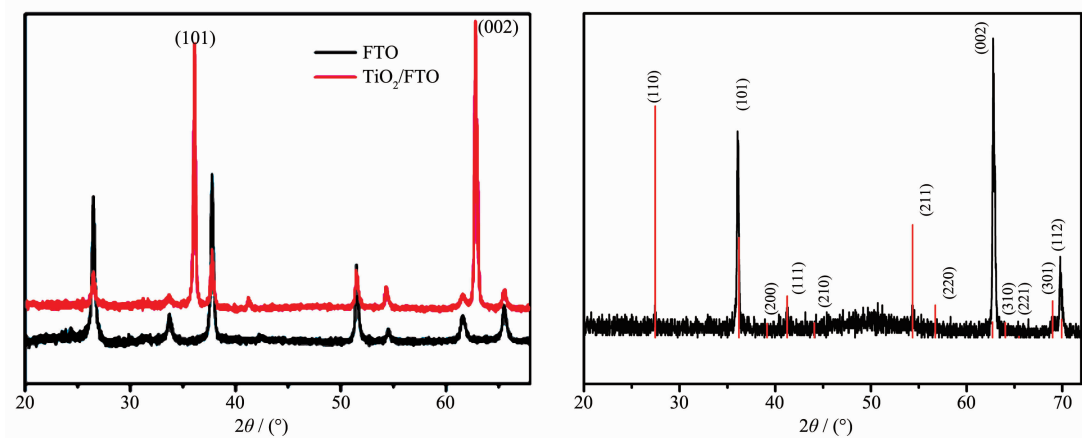


图1 FTO导电玻璃表面TiO<sub>2</sub>阵列和粉末的XRD图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays and powder on FTO/glass

看出  $62.8^\circ$  处的衍射峰明显高于其它衍射峰, 说明  $\text{TiO}_2$  具有(002)面择优生长趋向。

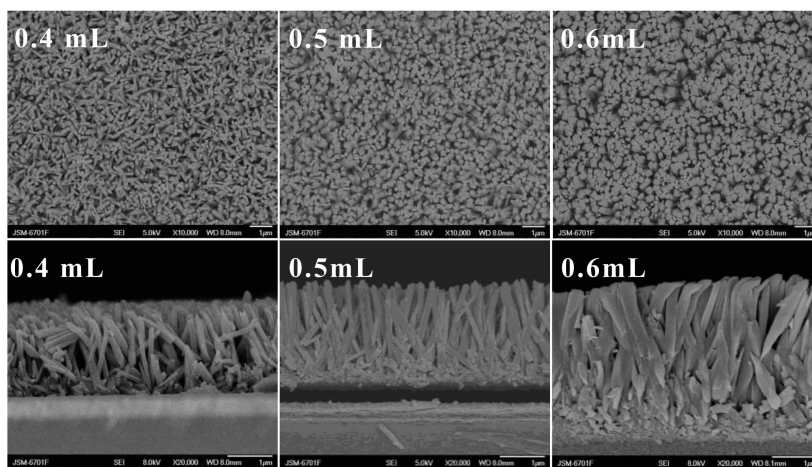
图 2 为不同反应物浓度下制备  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列的 FESEM 图。从图中可以看出, 反应物浓度对  $\text{TiO}_2$  纳米棒的生长速率有很大影响。反应物浓度越高, 生成  $\text{TiO}_2$  阵列的密度越大, 但浓度的提高对  $\text{TiO}_2$  轴向(垂直基板方向)生长速率的影响程度与对径向(平行基板方向)生长速率的影响程度并不相同。在浓度较低(钛酸四丁酯体积低于 0.4 mL)的区域里, 浓度的提高对于  $\text{TiO}_2$  轴向生长速率的提升较多, 径向生长速率相对较少, 具有特定方向生长的现象, 因此所生长的  $\text{TiO}_2$  具有较高的长径比。在浓度较高的区域里(钛酸四丁酯体积高于 0.6 mL), 径向生长的速率开始快速增加, 而直径变大的结果使得纳米棒长度的增加变慢, 所生长  $\text{TiO}_2$  的长径比随浓度上升而下降, 当浓度更大时, 氧化钛纳米棒会

形成连接膜状<sup>[27]</sup>。

图 3 是钛酸四丁酯为 0.5 mL 时所制备  $\text{TiO}_2$  纳米棒的 TEM 照片、选区电子衍射及高分辨照片。由 3a 所示的低倍图下的电镜照片可以看出: 所制备的样品是一维纳米棒, 单根的  $\text{TiO}_2$  纳米棒, 表面光滑, 无任何杂质物质吸附, 而且纳米棒的长度比较均匀。插图选区电子衍射花样, 从图中可以明确地观察到电子衍射花样由一些整齐的单晶衍射斑点组成。3b 图为高分辨电镜照片, 从图中可以观察到十分清晰的晶格条纹, 并且条纹相当完整; 经过计算得知晶面间距为 0.323 nm, 该间距对应于金红石  $\text{TiO}_2$  的(110)晶面, 由此可以推断出所制备的  $\text{TiO}_2$  纳米棒沿[001]方向趋向生长, 即为图中箭头所指方向。

## 2.2 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合结构纳米棒阵列的形貌分析

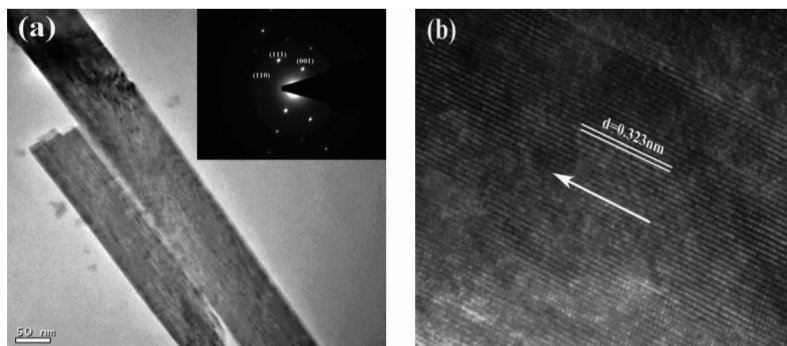
分别采用直接 CBD 和  $\text{TiO}_2$  表面修饰 APTS



Top view (above) and the corresponding cross-sectional view (below)

图 2 不同钛酸四丁酯体积条件下制备  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列正面和截面的 FESEM 照片

Fig.2 FESEM micrograph of  $\text{TiO}_2$  nanorods arrays with different vlumes of tetrabutyl titanate



Insets show its corresponding SAED pattern

图 3 单根  $\text{TiO}_2$  纳米棒的透射电镜照片和高分辨图

Fig.3 TEM image of a single  $\text{TiO}_2$  nanorod (a) and the lattice-resolved image (b)

SAMs 后沉积两种方式在  $\text{TiO}_2$  纳米棒上沉积  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 考察 APTS SAMs 对  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合结构的影响。图 4 给出了钛酸四丁酯为 0.5 mL 时生成  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列上直接化学浴沉积  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  所得的  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合结构纳米棒阵列的正面和截面的微观形貌 FESEM 图。可以看出,在沉积之前, $\text{TiO}_2$  纳米棒表面均匀而光滑(图 4a),在 CBD 20 min 后,在  $\text{TiO}_2$  纳米棒上有  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  颗粒生成,但只有极较少的颗粒在纳米棒上沉积,纳米棒的尺寸几乎没有发生变化(图 4b);而在 CBD 60 min 之后, $\text{TiO}_2$  纳米棒上的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  颗粒的数量增加,并且在棒的顶端有纳米颗粒堆积(图 4c);沉积时间继续延长到 120 min 时, $\text{TiO}_2$  纳米棒上  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  颗粒并没有明显增加,而在纳米棒的顶端形成一层  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  薄膜,并且在纳米棒之间也有尺寸较大的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米颗粒堆积(图 4d),这种堆积会阻挡电解液的注入,使得光阳极的内部不能将产生的空穴导出,只能由表面的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  起到敏化剂的作用,而无法利用  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列起到增大表面积的作用,因此并不适合应用到太阳能电池体系中。

图 5 给出了  $\text{TiO}_2$  纳米棒上组装 APTS SAMs 后,不同  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  沉积时间所得的  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合结构纳米棒阵列的 FESEM 照片。可以看出,沉积 20 min 后,在  $\text{TiO}_2$  纳米棒上覆盖了一层较薄的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  量子点敏化层(图 5b),随着沉积时间的延长, $\text{TiO}_2$  纳米棒表面有明显的颗粒沉积,表面粗糙度增大,在其表

面生成一层致密的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  量子点敏化层(图 5c),当沉积时间进一步延长至 2 h 后,在  $\text{TiO}_2$  表面生成比较厚的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  层,纳米棒逐渐变形,并且在棒之间有大量纳米颗粒的堆积(图 5d)。对比图 4 和 5,我们认为 APTS SAMs 在  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  量子点敏化  $\text{TiO}_2$  纳米棒中扮演着很重要的角色,一方面 SAMs 可以起到两者的连接作用和诱导作用<sup>[28-29]</sup>,APTS SAMs 的一端可与  $\text{TiO}_2$  表面的羟基发生硅烷化反应,另一端的氨基可与金属铋离子发生配位反应,溶液中的硫离子与铋配合物原位反应形成致密的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  量子点敏化层。另一方面,在量子点敏化太阳能电池中,SAMs 可以阻止已注入宽带隙半导体中的电子返回敏化层,减小了光生电子与空穴的复合几率,在一定程度上提高了太阳能电池的转换效率<sup>[30]</sup>。Stacey 等研究发现用 SAMs 连接 CdS 量子点与  $\text{TiO}_2$ ,其光电转换效率比原来提高了 3 倍<sup>[31]</sup>。因此以下所有的检测及性能表征均针对有 APTS SAMs 连接的  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合纳米棒阵列。

图 6 为单根  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合结构的 TEM、高分辨及选区电子衍射图。从 TEM 图中可以看出,在  $\text{TiO}_2$  表面吸附了大量的颗粒,形成一层均匀的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  壳层,并且吸附的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米颗粒与  $\text{TiO}_2$  纳米棒形成非常紧密的接触。在高分辨照片中可以观察到清晰地晶格条纹,通过计算晶格间距为 0.249 nm,该间距对应于斜方晶系硫化铋的(420)晶面。从相应的

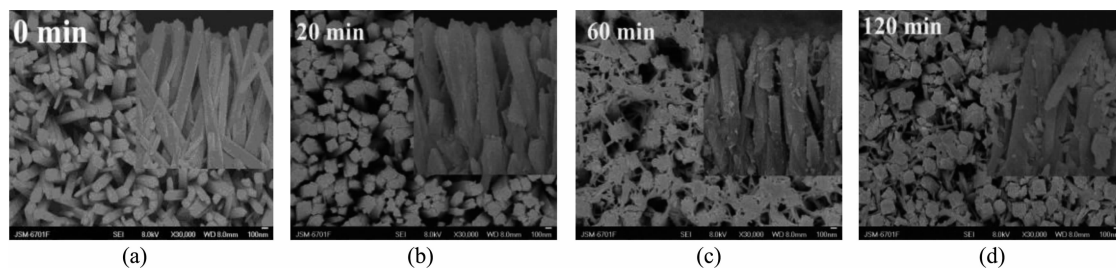


图 4 不同 CBD 时间  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒阵列的 FESEM 照片

Fig.4 FESEM micrographs of  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanorod arrays (NRs) with different reaction times

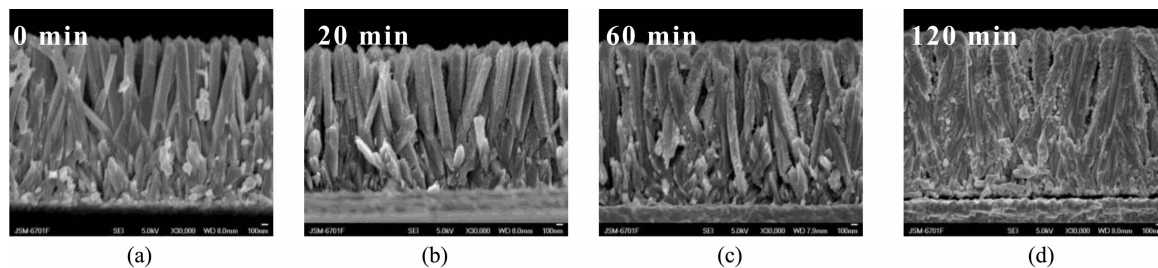


图 5 表面修饰后不同 CBD 时间  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒阵列的 FESEM 照片

Fig.5 FESEM micrographs of  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  NRs with different reaction times after APTS SAMs modification

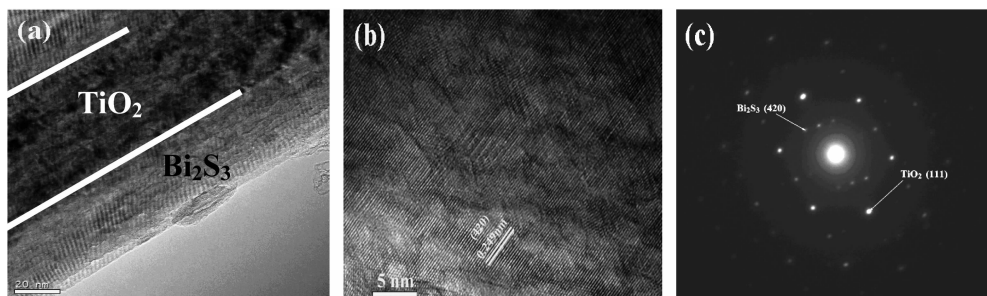


图 6 (a)  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合纳米棒的透射电镜照片; (b) 高分辨照片; (c) 选区电子衍射图

Fig.6 (a) TEM image of  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  NRs; (b) High resolution TEM image of the  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  NR in image edge; (c) Corresponding SAED pattern of NR

选区电子衍射谱图中,可以观察到有清晰明亮的 2 种衍射斑点组成的单晶点阵,说明所制备的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  为单晶。

### 2.3 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合纳米棒阵列的光学及光电性能

图 7 为  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合纳米棒阵列的紫外-可见光吸收谱,金红石相  $\text{TiO}_2$  的特征吸收带在 300~

420 nm,而单斜晶系  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的特征吸收带在 400~700 nm。从图中可看到,随着反应时间的增加,可见光区  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的吸收强度显著增加,说明  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的沉积与反应时间直接相关, $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的沉积量随反应时间的延长而增加。此外,吸收带边随反应时间的增加有红移现象,此现象表明沉积时间的增加会引起粒子的尺寸变大,这与 FESEM 观察到的结果一致。

图 8 为纯  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列和  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合结构纳米棒光电响应谱图。从图 8a 可以看出,在 AM 1.5 的条件下, $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列显示出非常稳定的暗电流和光电流,进一步说明纯  $\text{TiO}_2$  纳米棒结晶性较好,表面缺陷小。图 8b 是不同  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  沉积时间所制备  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合纳米棒阵列的光电流响应谱图。图中显示出当  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  沉积时间为 20 min 时,光电流密度显著增大,为纯  $\text{TiO}_2$  纳米阵列的 7.5 倍;当继续延长  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  沉积时间时,光电流密度不断减小。 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  纳米棒复合阵列光电流的提高主要有 3 个因素<sup>[32]</sup>:第一,窄带半导体  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  作为敏化剂,拓宽了样品对太阳光谱的响应范围,从小于 374 nm 的紫外区拓展至可见光区(>800 nm);第二,产生电子-

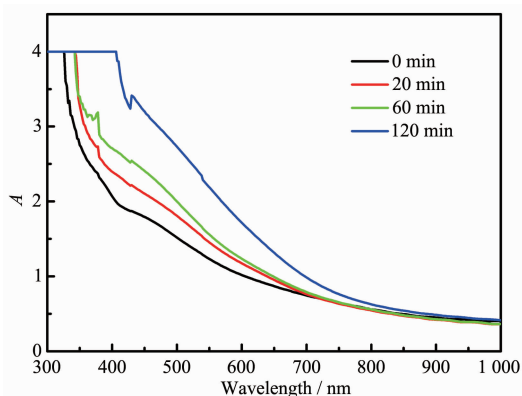


图 7 不同沉积时间  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  复合结构的紫外可见吸收谱图

Fig.7 UV-Vis absorption spectra of  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  NRs with different reaction times

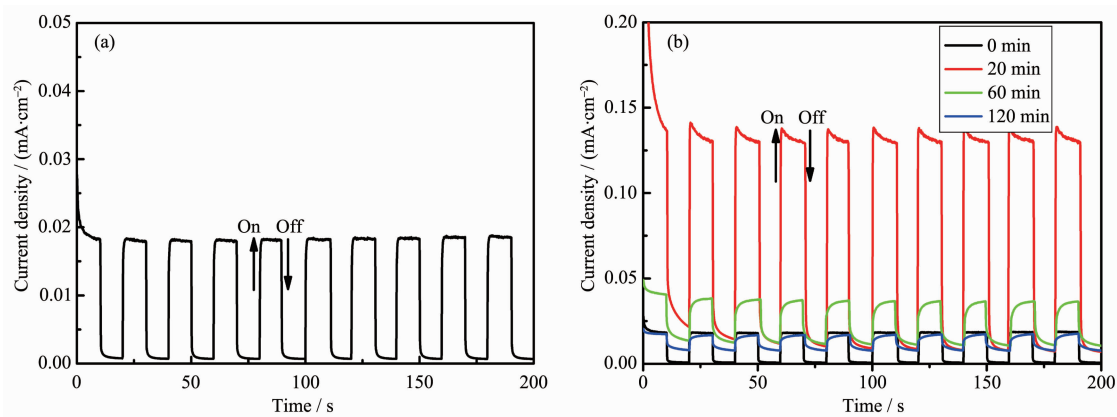


图 8  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列(a) 和不同 CBD 时间  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒阵列(b) 的光电流响应谱图

Fig.8 Photocurrent response of  $\text{TiO}_2$  NRs (a) and  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$  NRs (b) with different reaction times

空穴对并分离,电子迁移至TiO<sub>2</sub>导带,空穴中和了表面电荷,明显的放大了带弯的能量差,因而其表面光电流响应强度远高于单独的TiO<sub>2</sub>纳米棒,也说明了Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>界面之间形成异质结,而异质结有助于光生载流子的分离,能够有效的抑制光生载流子的复合;第三,在沉积时间较短时,在TiO<sub>2</sub>纳米棒表面几乎形成单层敏化,颗粒尺寸较小。根据报道<sup>[21]</sup>,颗粒尺寸越小导带边越高,因此尺寸较小的Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的导带边高于TiO<sub>2</sub>的导带边(对比真空能级),这使得Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>导带中的电子能够顺利注入到TiO<sub>2</sub>纳米棒中,实现光生载流子的有效分离,从而增强光电流响应。Prashant小组<sup>[33-34]</sup>对于这种复合材料的研究工作已经证明,TiO<sub>2</sub>与窄带隙半导体颗粒耦合抑制了光生电荷的复合效率,进而提高光生电荷的分离效率。当沉积时间较长时,在Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米棒复合阵列中,Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的负载量逐渐增大,应该产生更多的光生载流子,表面光电流响应强度也应该逐渐增大;但是Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>负载量增大,光生电子从Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的导带注入TiO<sub>2</sub>导带之前,需要在Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>之间经过一段更长的行程,此过程中增大了光生载流子的复合几率;另一方面,沉积时间延长,纳米结构Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的颗粒尺寸同时增大,表面缺陷增多,导致更容易形成光生载流子复合中心<sup>[35]</sup>,增加了光生载流子的猝灭,进而使光电流密度降低。

### 3 结 论

利用水热法合成高度有序的TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列,并采用CBD结合自组装技术进行原位沉积,成功制备了以Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>量子点敏化TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列的TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构。通过XRD、FESEM、TEM等系列表征分析及薄膜光学和光电性能测试。结果表明,APTS SAMs在Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>量子点的敏化过程中起了很好的连接作用,在组装了APTS SAMs的TiO<sub>2</sub>纳米棒表面可沉积一层均匀Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>量子点薄膜,其光吸收和光电性能都优于纯TiO<sub>2</sub>纳米棒。Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>薄膜厚度随着沉积时间延长而增加,其可见光吸收增强,并出现明显的红移现象,这与沉积过程中颗粒尺寸增加引起的量子尺寸效应有关;复合结构光电流密度明显增大,并且随着沉积时间呈先增加后减小的趋势,其原因是Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>界面之间形成异质结,有助于光生载流子的分离;当沉积时间较短时,在TiO<sub>2</sub>纳米棒表面可形成单敏化层,并且颗粒尺寸较小,在光照射下形成的光生电子有较高的注

入动力,而且界面的SAMs可以阻止已注入TiO<sub>2</sub>导带中的电子返回敏化层,减小了光生电子-空穴的复合几率,在一定程度上提高了太阳能电池的转换效率;而当沉积时间延长,尽管其光吸收随沉积时间不断增强,但TiO<sub>2</sub>纳米棒之间的Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>形成堆积,颗粒尺寸增大,薄膜变厚、表面缺陷增多,导致光生载流子路径增长,光生电子复合几率增大,从而导致光电流减小。因此,通过调节Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>量子点在TiO<sub>2</sub>纳米棒上的沉积时间,可获得表面光电流响应强度较高的TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>核壳复合结构薄膜,可进一步提高TiO<sub>2</sub>纳米敏化太阳电池的性能。

### 参考文献:

- [1] Falaras P, Gratzel M, Nazeemddin M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**,**140**:92-94
- [2] Barbe C J, Arendse F, Comte P. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, **80**:3157-3171
- [3] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, **2006**,**6**: 215-218
- [4] Kai Z, Nathan R N, Miedaner A, et al. *Nano Lett.*, **2007**,**7**: 69-74
- [5] Zhao J, Wang X, Chen R. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:2329-2332
- [6] Adachi M, Murata Y, Okada I, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**:G488-G493
- [7] Paulose M, Shankar K, Varghese O K, et al. *Nanotechnology*, **2006**,**17**:1446-1448
- [8] Paulose M, Varghese O K, Mor G K, et al. *Nanotechnology*, **2006**,**17**:398-402
- [9] Adachi M, Murata Y, Harada M, et al. *Chem. Lett.*, **2000**,**29**: 942-943
- [10] Chu S Z, Inoue S, Wada K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:6586-6589
- [11] Zhang Z, Shimizu T, Senz S. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**:2824-2828
- [12] Michailowski A, Almlwai D, Cheng G S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**,**349**:1-5
- [13] Wu J J, Yu C C. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:3377-3379
- [14] Feng X J, Shankar K, Varghese O K, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**:3781-3786
- [15] Liu B, Aydil E S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:3985-3990
- [16] Robel I, Subramanian V, Kuno M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:2385-2393
- [17] LIU Fei-La(刘非拉), XIAO Peng(肖鹏), ZHOU Ming(周明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(5): 861-872

- [18]Nozik A J, Beard M C, Luther J M, et al. *Chem. Rev.*, **2010**, **110**:6873-6890
- [19]Vogel R, Hoyer P, Weller H. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**:3183-3188
- [20]LI Jing(李静). *Thesis for the Master of Hubei University*(湖北大学硕士学位论文), **2013**.
- [21]Peter L M, Waggett J P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**: 8378-8381
- [22]Roermahler J, Bremer F J. *Adv. Mater.*, **1995**,**7**:7-9
- [23]Aizenberg J, Black A J, Whitesides G H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**:4500-4509
- [24]Liufu S, Chen L D. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:12085-12088
- [25]Liufu S, Chen L D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:24054-24061
- [26]Lu Y, Jia J, Yi G. *CrystEngComm*, **2012**,**14**:3433-3440
- [27]Cao C, Hu C, Wang X. *Sensor Actuat B*, **2011**,**156**:114-119
- [28]Coughlin K M, Nevins J S, Watson D F. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**:8649-8654
- [29]ZHU Gang-Qiang(朱刚强), HUANG Xi-Jin(黄锡金), FEN Bo(冯波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(11):2041-2046
- [30]Wang H, McNellis E R, King S, et al. *Nano Lett.*, **2013**,**13**: 5311-5315
- [31]Ardalan P, Brennan T P, Bakke J R, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**: 1495-1504
- [32]Cai F G, Yang F, Jia Y F, et al. *J. Mater. Sci.*, **2013**,**48**: 6001-6007
- [33]Nasr C, Hotchandani S, Kim W Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997**,**101**:7480-7487
- [34]Sant P A, Kamat P V. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**,**4**: 198-203
- [35]Yang L, Luo S, Liu R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**: 4783-4789