

多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极的制备及其光电催化性能

赵一铭¹ 杨继凯^{*1} 马福哲^{*2} 陈张笑雄¹ 魏子娟¹
张宇飞¹ 成 明¹ 杨 雪¹ 肖 楠¹ 王国政¹ 王 新¹ 黄科科³
(¹ 长春理工大学理学院, 长春 130022)
(² 吉林大学第一医院肾内科, 长春 130021)
(³ 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: 使用金属辅助化学刻蚀(MACE)法与水热法, 改变贵金属粒子的刻蚀时间, 制备不同 n 型多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极。通过扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对光阳极样品进行表征, 结果显示多孔硅宏孔的尺寸会随着刻蚀时间延长而增大, 由 0.1 μm 变化到 0.4 μm, 多孔硅表面长有 TiO₂ 纳米线为金红石相及少量锐钛矿相。测试结果显示刻蚀 35 min 的多孔硅/TiO₂ 样品具有最高的减反射率, 在模拟太阳光下具有较高的光电流(光电流密度)活性, 且在 1.5 V 外加偏压下具有最高的光电催化活性。这是由于刻蚀 35 min 的多孔硅基底具有优异的减反射性能, 同时多孔硅与 TiO₂ 纳米线复合形成光阳极之后具有异质结效应和窗口效应, 使得多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极具有优异光电化学性能。

关键词: 硅; 水热法; 光水解; 光催化

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)04-0613-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.088

Preparation and Photoelectrochemical Catalytic Properties of Porous Silicon/TiO₂ Nanowires Photoanodes

ZHAO Yi-Ming¹ YANG Ji-Kai^{*1} MA Fu-Zhe^{*2} CHEN Zhang-Xiao-Xiong¹
WEI Zi-Juan¹ ZHANG Yu-Fei¹ CHENG Ming¹ YANG Xue¹ XIAO Nan¹
WANG Guo-Zheng¹ WANG Xin¹ HUANG Ke-Ke³

(¹ School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(² Department of Nephrology, The First Hospital of Jilin University, Changchun 130021, China)

(³ State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: n-Type porous silicon were prepared by metal-assisted chemical etching (MACE) and then the porous Si/TiO₂ nanowires photoanodes were prepared by hydrothermal synthesis. Samples were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the macropore size of the porous Si increases from about 0.1 to 0.4 μm with the increasing of etching time. Porous Si/TiO₂ nanowires corresponded primarily to rutile phase and slight traces of anatase. The results showed that porous Si/TiO₂ nanowires sample with etching for 35 min had the highest anti-reflectivity the corresponding photoanode showed the best photocurrent (photocurrent density) under simulated solar light. In addition, the photoelectric catalysis results showed that porous Si/TiO₂ nanowires with etching for 35 min at 1.5 V showed the best catalytic activities, which is attributed to the anti-reflection, heterogeneous effect and window effect.

Keywords: silicon; hydrothermal synthesis; water splitting; photolysis

收稿日期: 2018-10-15。收修改稿日期: 2019-03-05。

国家自然科学基金(No.51502023, 11874091)、吉林省科技厅研发项目(No.20180201033GX, 20160520114JH)、吉林省教育厅(No.20160358, JJKH20181103KJ)资助项目。

*通信联系人。E-mail: jikaiyang0625@163.com, mafuzhe2002@163.com

0 引言

当前,环境和能源问题是人类所面临的两大难题。特别是环境问题,对人类的生产生活的影响颇为严重。Fujishima 和 Honda^[1]所报道的二氧化钛(TiO_2)作为一种具有良好性能的催化材料在能源与环境方面具有广阔的应用前景。 TiO_2 光电催化可有效降解大分子污染物,被广泛应用于有机污染物降解等领域^[2]。

TiO_2 材料由于其无毒、高热稳定性和高化学稳定性^[3-6]以及对紫外光具有较强的捕获能力^[7-11],可以被应用于光电催化的光阳极。但是,目前依然存在着许多问题限制着 TiO_2 材料的性能。首先是 TiO_2 材料中电子和空穴的高复合率使材料的量子效率大大降低^[12],并同时降低材料的催化效率。其次, TiO_2 材料可以吸收太阳光中的紫外光波段,但对于可见光波段的利用率很低。如果将 TiO_2 粉末材料放入污水中进行催化降解,会使处理完毕后的材料粉末与水体的分离十分困难。因此,一般做法是将催化材料覆载在载体的表面,并通过对载体施加偏置电位来提高量子效率^[13]。

硅是一种低成本且环境友好型的半导体材料,广泛应用于微电子等领域^[14-16]。在光电催化降解方面,由于硅存在价带电位不足以氧化有机污染物,对环境光吸收率低以及在不含有氟离子的电解液^[17]中容易被氧化等问题,导致不能直接将其应用于催化降解^[18]。另一方面,纳米结构的硅材料(多孔硅和硅纳米线)由于其独特的光电化学性能、较强的光捕获能力^[19]以及导电类型的可调制性^[20],是非常理想的可用于制备复合异质结的材料。因此,在过去的十几年来中,纳米结构的硅材料被广泛的应用于催化^[21]、太阳能电池^[22]、光电化学^[23-24]和电子学^[25]等领域。

Yu 和 Chen 等^[26]研究了 n-硅纳米线/ TiO_2 异质结和 p-硅纳米线/ TiO_2 异质结对苯酚的光电催化降解,结果显示只有 n-硅材料与 TiO_2 复合才具有“窗口效应”。Hwang 等^[27]和 Shi 等^[28]使用硅纳米线/ TiO_2 作为光阳极探索其光解水性能,结果显示 n-型纳米结构硅材料/ TiO_2 具有良好的光解水性能。Shi 等^[28]和 Noh 等^[29]制备了硅纳米线/ TiO_2 异质结,实验结果显示硅纳米线聚集成束的形貌严重影响了 TiO_2 纳米线的生长,并影响了电解质的传输与扩散。因此将多孔硅和 TiO_2 纳米线进行复合,首先可以获得更大的比表面积从而增加光阳极与电解液的接触面积,

而 TiO_2 纳米线层可以像外壳一样覆盖着多孔硅的表面,防止其在电解液中被氧化^[23-24]。其次由于窗口效应^[25],多孔硅/ TiO_2 纳米线异质结材料可以同时利用太阳光谱中的可见光波段和紫外波段^[26]。最后,复合异质结材料可以提高光生电荷的分离效率,并且在降解过程中不会对水体造成二次污染。

我们在前期工作中^[30]制备了三维多孔硅/ TiO_2 纳米线阵列异质结构以提高对紫外-可见波段的光吸收,由于异质结效应和微观结构的影响,使得多孔硅/ TiO_2 纳米线异质结材料作为光电极时的光电流要高于多孔硅和硅/ TiO_2 纳米线异质结材料。在此基础上,本研究通过金属辅助化学刻蚀(MACE)法制备多孔硅,再通过水热生长法在多孔硅基底上生长 TiO_2 纳米线,制备得到多孔硅/ TiO_2 纳米线异质结材料。探索不同刻蚀时间的多孔硅基底对光阳极光电化学性能的影响,获得光电化学性能最为优异的多孔硅/ TiO_2 纳米线光阳极,并对实验的结果进行理论分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

n-型硅片(晶向为 $\langle 111 \rangle$,电阻率 $20 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$,顺生电子科技有限公司); H_2SO_4 (97%(w/w)), HF 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 、无水乙醇、 HCl (37%(w/w),北京化工厂); H_2O_2 (30%(w/w),北京化工厂), HNO_3 (66%(w/w)), Na_2SO_4 (西陇化工股份有限公司); AgNO_3 (国药集团化学试剂有限公司); $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_4\text{Ti}$,亚甲基蓝(天津光复精细化工研究所)。

SNE4500M 型扫描电子显微镜(SEM,韩国赛科有限公司,工作电压 30 kV);Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD,日本理学电机仪器有限公司,功率 3 kW,测角仪为水平测角仪);Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计(安捷伦科技有限公司);PLS-SXE300 型高压氙灯光源(50 W,北京泊菲莱科技有限公司);TU-1810 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);LK98C 型电化学工作站(天津兰力科化学电子高科技有限公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 硅片的清洗

首先,将硅片(大小约 $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)放入体积比为 3:1 的 H_2SO_4 和 H_2O_2 的混合溶液中浸泡 20 min,以除去硅片表面的有机污染物和重金属粒子。然后,将装有混合溶液和硅片的烧杯放入超声清洗机,连续

清洗3次,每次2 min。之后,将硅片放入去离子水中进行超声清洗,连续清洗3次,每次2 min。最后,用氮气吹干硅片,并放入鼓风干燥箱在80℃的环境下干燥20 min。

1.2.2 多孔硅的制备

使用清洗完的硅片作为两步法金属辅助化学刻蚀(MACE)的基底。首先,将硅片放入到0.01 mol·L⁻¹ AgNO₃和4.65 mol·L⁻¹ HF溶于去离子水后得到的沉积溶液^[31]中,银粒子会因静电力的作用排布在硅片的表面。然后,将带有银粒子的硅片从沉积溶液中取出,放入0.05 mol·L⁻¹ H₂O₂和4.65 mol·L⁻¹ HF溶于去离子水后得到的刻蚀溶液中,并在50℃的水浴锅中分别加热反应15、25、35和45 min。最后,从刻蚀溶液中取出刻蚀完毕的样品,将其放入HNO₃溶液(V_{HNO₃}:V_{H₂O}=2:1)中浸泡至少2 h,以除去多孔硅表面的银粒子。

1.2.3 多孔硅/TiO₂ 光阳极的制备

由于硅与TiO₂晶格不匹配,在生长TiO₂纳米线之前需要进行TiO₂晶种层的制备。首先,将多孔硅放置于聚四氟乙烯固定架上,并浸入到含有0.075 mol·L⁻¹ 钛酸四丁酯的异丙醇溶液中2 min。然后,将带有多孔硅的聚四氟乙烯架取出并放入到无水乙醇中浸泡1 min后取出,连同多孔硅和聚四氟乙烯架一同用氮气吹干,重复以上步骤5次。最后,将多孔硅放入管式炉中在500℃下退火2 h。

1.2.4 多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极的制备

在长有TiO₂晶种层的多孔硅基底上生长TiO₂纳米线。首先,取2 mL的钛酸四丁酯加入80 mL的HCl和80 mL的去离子水中,并磁力搅拌10 min。使用25 mL聚四氟乙烯内胆的不锈钢水热釜作为水热反应的容器,取15 mL配制溶液使多孔硅(材料面积为1 cm×2 cm)完全被浸没。然后,在150℃下水热反应6 h。待反应完成后取出样品,用去离子水冲洗2~3次后再用氮气吹干。最后,将样品放入管式炉中450℃退火30 min。至此,得到不同刻蚀时间的多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极。

1.2.5 光电化学性能测试

光电流测试实验使用0.01 mol·L⁻¹的Na₂SO₄溶液作为电解质。测试使用三电极系统,即以制备的多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极作为工作电极(有效面积约为1 cm×1 cm),铂网作为对电极,氯化银(Ag/AgCl)电极作为参比电极。反应池窗口大小为4.5 cm²,材质为石英,以允许光线透过的衰减率最小。通过PLS-

SXE300 高压氙灯光源(50 mW·cm⁻²)来模拟太阳光照,使用LK98C电化学工作站对多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极进行光电流测试。

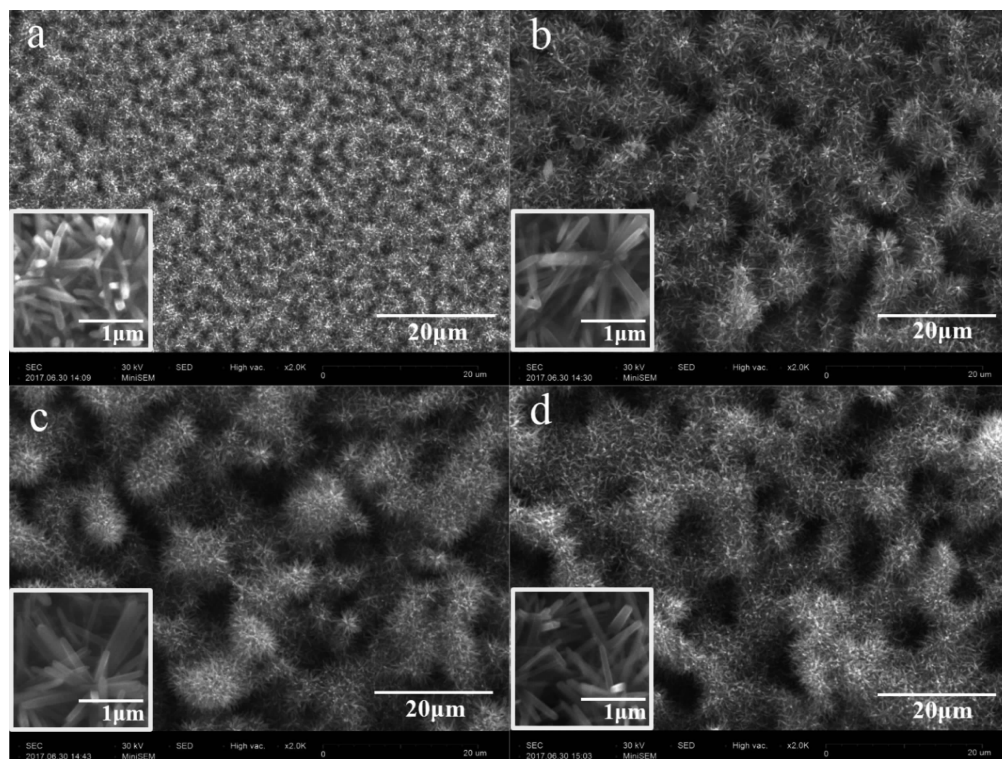
光电催化实验通过测量亚甲基蓝溶液(80 mL, 6 mg·L⁻¹ 亚甲基蓝, 0.01 mol·L⁻¹ Na₂SO₄) 降解程度,以评定多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极的光电催化性能。光电催化实验的三电极系统、反应池和光源与光电流测试实验一致。使用LK98C电化学工作站作为恒电位仪,在工作电极和对电极之间施加正向恒定偏压。光电催化实验开始阶段,将光阳极浸入反应池中静置20 min使得有机分子和催化剂表面的吸附-脱附达到动态平衡。之后在外界光照和偏压下进行催化,每隔10 min从反应池中抽取定量的亚甲基蓝溶液,通过TU-1810紫外-可见分光光度计以664 nm处为标准浓度进行测定,并根据染料被降解的程度结合反应动力学来对不同条件异质结材料的催化性能进行评定。最后,将测试完的亚甲基蓝溶液倒回反应池以保证溶液的总量不变。

2 结果与讨论

2.1 表征测试

图1为不同刻蚀时间多孔硅的扫描电镜图。显然随着刻蚀时间的增加,多孔硅宏孔的尺寸逐渐变大,由~0.1 μm(图1a)变化至~0.4 μm(图1(c,d))。刻蚀15和25 min的多孔硅具有非常明显的孔隙,但是孔隙的尺寸要小于刻蚀时间为35和45 min的样品。刻蚀35 min的多孔硅,虽然其宏孔的尺寸和45 min的样品相似,但是表面更加粗糙。图1a中,由于金属辅助化学刻蚀属于各向异性刻蚀,在刻蚀初始阶段银粒子会随机在各方向刻蚀,形成不规则的结构^[32]。随着刻蚀的进行,银粒子向下刻蚀并形成孔状结构(图1(b,c))^[33]。之后如Xia等^[34]所报道的不规则的银粒子逐渐发生团簇现象,使45 min多孔硅孔道的边缘变得平滑。

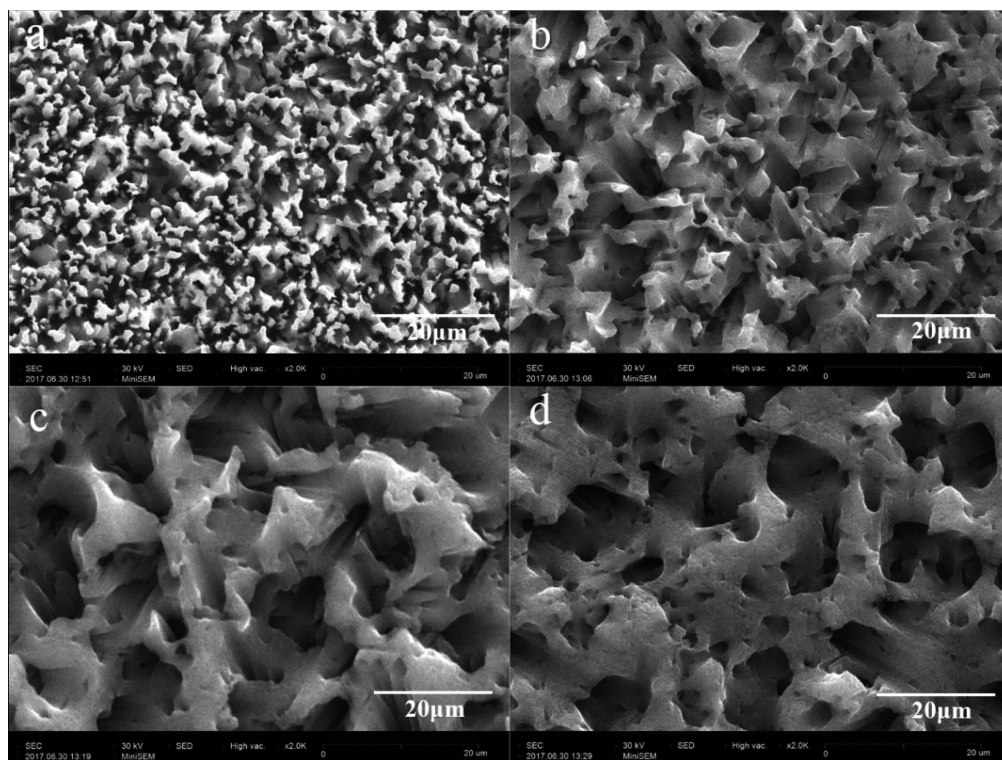
图2为不同多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极的扫描电镜图。由于纳米线水热生长的时间相同,各多孔硅基底的TiO₂ 纳米线长度和直径也基本相同,长度在1 μm左右。图2中各光阳极的孔状结构显然与图1中各多孔硅基底的宏孔形貌结构相似。15 min样品(图2a)的TiO₂ 纳米线沿着多孔结构的边缘团簇生长,使得多孔结构边缘被覆盖。25 min样品(图2b)的空隙相对于15 min的样品更为明显,但是尺寸较小的空隙依然被纳米线所覆盖。而35 min样品(图2c)



With etching for (a) 15, (b) 25, (c) 35 and (d) 45 min

图 1 不同刻蚀时间多孔硅的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of porous silicon structure for different etching times



With etching for (a) 15, (b) 25, (c) 35 and (d) 45 min

图 2 不同多孔硅/TiO₂ 纳米线的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of porous Si/TiO₂ nanowires for different etching times

和 45 min 样品(图 2d)由于刻蚀时间较长,多孔硅宏孔结构较大,使得空隙依然明显。但 45 min 样品中的空隙边缘更加平滑,空隙的尺寸要小于 35 min 的样品,且 35 min 样品的孔隙边缘更加粗糙。

为了确定多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极的晶体组成进行了 XRD 测试(图 3)。由图可知,光阳极在 $2\theta=$

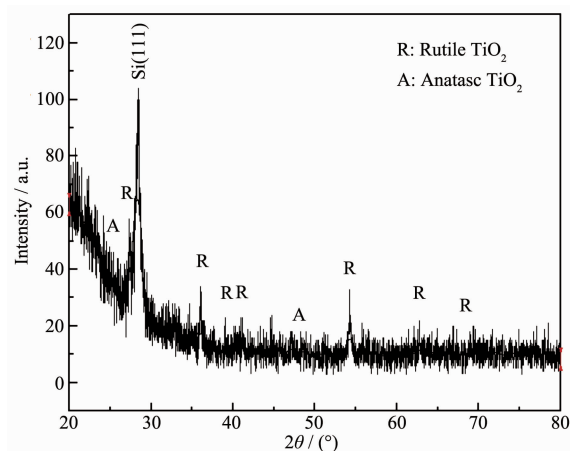


图3 多孔硅/TiO₂ 纳米线的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of porous Si/TiO₂ nanowires

28.4°处有 1 个非常明显的硅(111)晶面衍射峰(PDF No.78-2500)。同时在图中还出现了金红石相 TiO₂(R) (PDF No.02-0494) 的衍射峰 ($2\theta=23^\circ$ 、 33° 、 37° 、 39° 、 54° 、 64° 、 71°), 以及锐钛矿相 TiO₂ (A)(PDF No.02-0406)的衍射峰($2\theta=21^\circ$ 、 47°),说明多孔硅表面长有 TiO₂ 纳米线且大部分为金红石相,也存在着少量的锐钛矿相^[35]。这是由于在 HCl 环境中,酸性越强,越易形成金红石相。

2.2 漫反射测试

图 4 为不同样品的漫反射图谱,其中 350 nm 左右的波段曲线不够平滑,这是由于仪器波长切换所引起的。图 4a 为不同刻蚀时间多孔硅样品的漫反射光谱图,可以看出多孔硅样品在 300~800 nm 波段漫反射测试的结果趋势相同,但 35 min 多孔硅样品的漫反射曲线强度要低于其他材料,即光线吸收高于其他刻蚀时间的样品。15 min 多孔硅样品的光吸收则低于其他基底。45 min 多孔硅样品的光吸收并未如预期会有所提高,其光吸收能力与 25 min 的样品相类似,介于 15 和 35 min 样品之间。这是由于

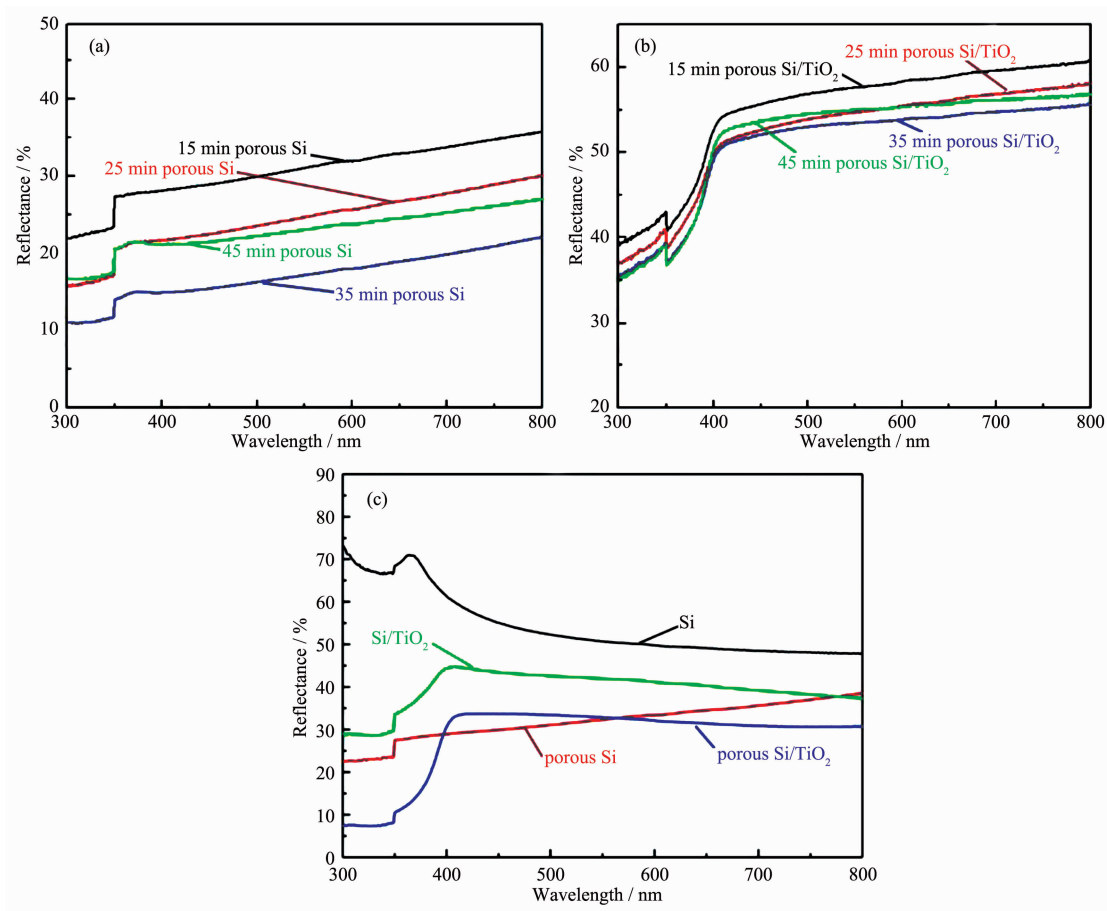


图4 (a~c)不同样品的漫反射图

Fig.4 (a~c) Diffuse reflectance spectra of the different samples

在 MACE 刻蚀过程中具有一个最佳刻蚀时间,导致了 35 min 多孔硅样品具有最佳的减反射性能。

图 4b 为不同多孔硅/ TiO_2 纳米线光阳极的漫反射光谱图。由图可知,不同光阳极在 300~800 nm 波段的漫反射测试结果趋势相同。其中,35 min 多孔硅/ TiO_2 纳米线光阳极的光线吸收要高于其他样品,15 min 的样品则具有最低的光吸收能力,25 和 45 min 样品的光吸收能力则介于 15 和 35 min 样品之间,结果与图 4a 相一致。这是由于 35 min 多孔硅样品具有最佳的光吸收能力,使得 35 min 多孔硅/ TiO_2 纳米线光阳极也具有优异的光吸收能力。

图 4c 为不同光阳极样品的漫反射测试图。由图可知,硅片在 300~800 nm 波段对光线的吸收要远低于其他材料,而多孔硅由于其粗糙的表面结构大幅增加了对光线的吸收。由于 Si/TiO_2 纳米线光阳极被 TiO_2 纳米线的覆盖, Si/TiO_2 纳米线光阳极在紫外波段的吸收大幅增加。多孔硅/ TiO_2 纳米线光阳极在 4 个样品中对光线的吸收能力最佳,在紫外波段的吸收要远高于多孔硅和 Si/TiO_2 纳米线光阳极。

2.3 光电化学性能测试

图 5 为不同多孔硅/ TiO_2 纳米线光阳极在模拟太阳光下的光电流曲线。各个样品在黑暗环境中的暗态电流很小可忽略不计。在模拟太阳光下,各光阳极样品均表现出了明显的光响应,且趋势相同,在 1.5 V(vs Ag/AgCl)处各样品差值明显,35 min 样品的光电流最高,然后依次是 45、25 和 15 min 的样品。性能最优的 35 min 样品在 1.5 V(vs Ag/AgCl)处的光电流约比 15 min 的样品高 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

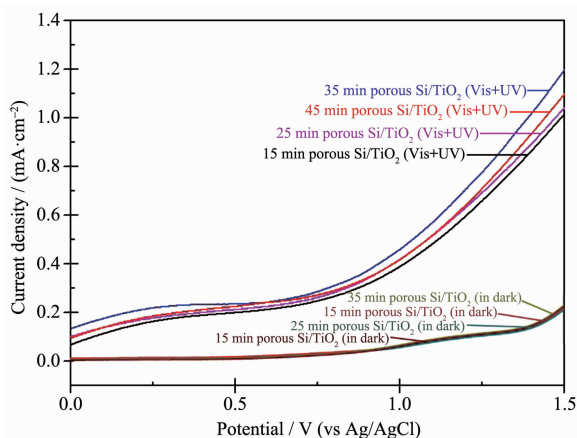


图 5 不同多孔硅/ TiO_2 纳米线光阳极在模拟太阳光下的光电流曲线

Fig.5 I - V curves of different porous Si/TiO_2 photoanodes under the simulated solar light (Vis+UV)

图 6 为不同的多孔硅/ TiO_2 纳米线光阳极在 1.5 V(vs Ag/AgCl)偏压和模拟太阳光下对亚甲基蓝溶液的光电催化降解图。将光阳极电极浸入到亚甲基蓝电解质溶液中静置 20 min,以达到有机分子与催化剂表面吸附-脱附的动态平衡。经过 110 min 的降解实验,降解效率最高的是 35 min 的样品,然后依次是 45、25 和 15 min 样品。光电催化降解结果与光电流测试结果一致。

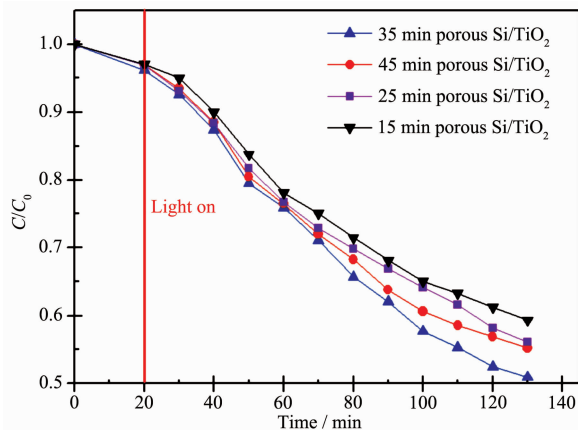


图 6 不同多孔硅/ TiO_2 纳米线光阳极的光电催化降解图

Fig.6 Photoelectric catalytic of methylene blue solution for different photoanodes

2.4 机理

通过以上各实验,得到 35 min 多孔硅/ TiO_2 纳米线光阳极具有最优异的光电化学性能,主要原因有以下 3 点。

首先是由于 35 min 的多孔硅基底具有最佳的减反射性能,提高了对光线的吸收能力。正如漫反射测试图(图 4a)所示,35 min 多孔硅样品的减反射效果最为优异,同时其对应的光阳极也具有优异减反射性能。以下结合多孔硅基底的扫描电镜图(图 1)和 MACE 机理进行解释。MACE 制备多孔硅分为两步,首先是银粒子在硅片表面的沉积,然后使用氢氟酸、过氧化氢和去离子水混合溶液对带有银粒子的硅片进行刻蚀,银粒子作为贵金属催化剂,实验中所使用的 HF 和 H_2O_2 的体积比为 1:1,形貌参数 $\rho = n_{\text{HF}}/(n_{\text{HF}} + n_{\text{H}_2\text{O}_2})$ ^[36],经计算可得 $\rho = 47\%$,银粒子刻蚀孔道为圆柱形,孔隙的直径与底部银粒子的直径相匹配。在刻蚀开始阶段,银粒子在静电力的作用下均匀排布于硅片表面。在刻蚀至 15 min(图 1a)左右时,银粒子在重力的作用下向下刻蚀形成空隙,并产生氢气和硅氟化合物。在刻蚀至 25 min(图 1b)左右时,由于各向异性^[37],使得银粒子偏离原先的刻蚀轨迹朝向“更容易

刻蚀的方向”。在刻蚀至 35 min(图 1c)左右时,银粒子逐渐聚拢发生团簇现象^[36],由实验结果可推测在 35 min 时多孔硅的粗糙程度到达最佳值。在刻蚀时间超过 35 min 后,银粒子因为团簇而逐渐互相叠加使得宏孔表面变得平整,多孔硅的表面粗糙程度的减小,从而导致了刻蚀至 45 min(图 1d)左右时多孔硅的粗糙程度要小于刻蚀 35 min 的样品。因此 35 min 多孔硅具有最佳的减反射性能,将 35 min 多孔硅与 TiO₂ 纳米线复合可形成异质结材料。由于作为上层宽带系半导体的 TiO₂ 水热生长的时间相同,使得各样品 TiO₂ 纳米线的尺寸均等,长度均在 1 μm 左右(图 2)。结合多孔硅/TiO₂ 纳米线异质结扫描电镜图(图 2)和漫反射测试图(图 4c),可推测 35 min 多孔硅/TiO₂ 纳米线异质结材料(图 2c)也具有最佳的表面粗糙度,提高了对光线的吸收,同时异质结材料与染料有机大分子充分接触有利于电解液的传输与扩散^[38]。

其次是由于 n-型多孔硅与 TiO₂ 纳米线复合形成异质结结构(图 7)具有窗口效应^[25,39]。由于窗口效应的作用,模拟太阳光照射下的多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极可以同时利用可见波段和紫外波段^[40],使得多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极相对于多孔硅提高了在紫外波段的光吸收(图 4c)。TiO₂ 的带隙在 3.0 eV 左右,无法有效地利用可见光(1.6~3.1 eV),但可以吸收紫外波段的辐射并产生电子-空穴对,而可见波段的辐射透过上层 TiO₂ 纳米线被多孔硅吸收并产生电子-空穴对。同时,35 min 多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极具有的最佳粗糙度提高了对光线的吸收,其对应的光阳极样品对模拟太阳光的吸收要高于其他样

品,最终使得 35 min 多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极具有最优的光电化学性能。

最后由于多孔硅/TiO₂ 纳米线异质结材料的异质结效应,使复合异质结光阳极在提高电子-空穴分离效率^[29]的同时提高了载流子的传输效率^[28]。n-型多孔硅与 TiO₂ 纳米线复合形成多孔硅/TiO₂ 纳米线异质结,而 TiO₂ 纳米线截面直径在 150 nm 左右,因此不会对能带产生影响^[41]。多孔硅和 TiO₂ 复合后,电子通过界面从 TiO₂ 导带(E_d)转移到多孔硅的导带(E_s)中,聚集在 TiO₂ 界面一侧,电子是 TiO₂ 的主要载流子^[42]。当多孔硅和 TiO₂ 的费米能级相等时电子转移停止。空穴则通过界面从多孔硅的价带(E_{vs})转移到 TiO₂ 价带(E_{vt})一侧(图 7)。多孔硅的能带会随费米能级下移,而 TiO₂ 的能带会上移,导致价带差(ΔE_v)变低,而 ΔE_v 是光生空穴从多孔硅注入到 TiO₂ 中的阻碍势垒^[43],多孔硅价带中的空穴和 TiO₂ 导带中的电子在异质结界面处复合。为了提高催化效率,通过电化学工作站对工作电极和对电极两端施加恒定偏压。此时在恒电场的作用下,电子由 TiO₂ 的导带流向多孔硅的导带,空穴从多孔硅的价带转移到 TiO₂ 的价带,使得电子空穴对的载流子具有较高的分离和传输效率,进一步提高了光阳极的催化效率。当作为光阳极的多孔硅/TiO₂ 纳米线异质结材料接触有机污染物时,具有粗糙表面的光阳极材料会与污染物有机大分子充分的接触,能有效矿化污染物,而电子则会在阴极将氢离子还原为氢气。

3 结 论

使用金属辅助化学刻蚀(MACE)和水热合成制备多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极,并通过改变银粒子的刻蚀时间得到不同光阳极样品。通过测试发现刻蚀 35 min 的多孔硅对模拟太阳光的减反射率最高,具有最优的粗糙度与减反射性能,且对应光阳极也具有最优异的光电流和光电催化性能。这是由于多孔硅基底具有最佳的减反射性能,提高了对光线的吸收能力,且 Si/TiO₂ 复合光阳极具有异质结效应和窗口效应。多孔硅/TiO₂ 纳米线光阳极的光电催化体系及其原理的研究,为新型催化剂的研发提供了新的途径。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**(5385):37-38

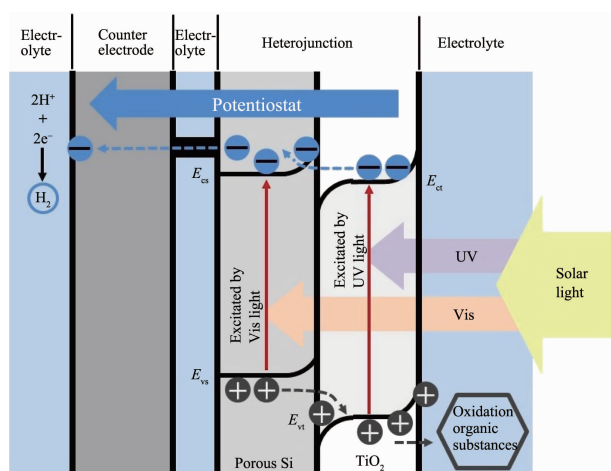


图7 光电催化过程示意图

Fig.7 Schematic of the photoelectric catalysis (PEC)

- [2] Kümmerer K. *J. Environ. Manage.*, **2009**, **90**(8):2354-2366
- [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**, **293**(5528):269-271
- [4] Liao J H, Shi L Y, Yuan S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(43):18778-18783
- [5] Albu S P, Ghicov A, Macak J M, et al. *Nano Lett.*, **2007**, **7**(5):1286-1289
- [6] Lee K, Kim D, Roy P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(5):1478-1479
- [7] Zhu K, Neale N R, Miedaner A, et al. *Nano Lett.*, **2007**, **7**(1):69-74
- [8] Liu Z Y, Zhang X T, Nishimoto S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(1):253-259
- [9] Baram N, Ein-Eli Y. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(21):9781-9790
- [10] Hou Y, Li X Y, Zhao Q D, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, **44**(13):5098-5103
- [11] CHEN Yi(陈怡), SHI Li-Yi(施利毅), YUAN Shuai(袁帅). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), **2009**, **24**(4):680-684
- [12] Chen X, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**(7):2891-2959
- [13] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1):69-96
- [14] Endo M, Strano M S, Ajayan P M. *Topics in Applied Physics: Vol. 111*. Jorio A. Ed., Berlin, Heidelberg: Springer, **2007**:13-62
- [15] Peng K Q, Wang X, Lee S T. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, **92**(16):163103
- [16] Goodey A P, Eichfeld S M, Lew K K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(41):12344-12345
- [17] Nakato Y, Ueda T, Egi Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, **134**(2):353-358
- [18] Mills A, Davies R H, Worsley D. *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, **22**(6):417-425
- [19] Garnett E C, Yang P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(29):9224-9225
- [20] Li Y, Qian F, Xiang J, et al. *Mater. Today*, **2006**, **9**(10):18-27
- [21] Liu Y S, Ji G B, Wang J Y, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2012**, **7**(1):663
- [22] Goodey A P, Eichfeld S M, Lew K K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(41):12344-12345
- [23] Angelome P C, Andriani L, Calvo M E, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(29):10886-10893
- [24] Liu Y J, Szeifert J M, Feckl J M, et al. *ACS Nano*, **2010**, **4**(9):5373-5381
- [25] YU Li-Sheng(虞丽生). *Physics of Semiconductor Heterojunctions. 2nd Ed.*(半导体异质结物理). Beijing: Science Press, **2006**.
- [26] Yu H T, Chen S, Quan X, et al. *Appl. Catal. B*, **2009**, **90**(1/2):242-248
- [27] Hwang Y J, Boukai A, Yang P D. *Nano Lett.*, **2008**, **9**(1):410-415
- [28] Shi J, Hara Y, Sun C L, et al. *Nano Lett.*, **2011**, **11**(8):3413-3419
- [29] Noh S Y, Sun K, Choi C, et al. *Nano Energy*, **2013**, **2**(3):351-360
- [30] KOU Yan-Qiang(寇艳强), YANG Ji-Kai(杨继凯), ZHU Ling-Xi(朱玲西), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2015**, **36**(12):2485-2490
- [31] Peng K Q, Yan Y J, Gao S P, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, **13**(2):127-132
- [32] Huang Z P, Shimizu T, Senz S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(24):10683-10690
- [33] Tsujino K, Matsumura M. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**(8):1045-1047
- [34] Xia W W, Zhu J, Wang H B, et al. *CrystEngComm*, **2014**, **16**(20):4289-4297
- [35] M T McDowell, M F Lichterman, A I Carim, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, **7**(28):15189-15199
- [36] Huang Z P, Geyer N, Werner P, et al. *Adv. Mater.*, **2011**, **23**(2):285-308
- [37] Vazsonyi E, De Clercq K, Einhaus R, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1999**, **57**(2):179-188
- [38] Shankar K, Mor G K, Prakasam H E, et al. *Nanotechnology*, **2007**, **18**(6):065707
- [39] Hinckley S, McCann J F, Haneman D. *Solar Cells*, **1986**, **17**(2/3):317-342
- [40] Yu H T, Chen S, Quan X, et al. *Appl. Catal. B*, **2009**, **90**(1/2):242-248
- [41] Yan J A, Yang L, Chou M Y. *Phys. Rev. B*, **2007**, **76**(11):115319
- [42] Csereny S I. *Int. J. Electron.*, **1968**, **25**(1):65-80
- [43] Fulton C C, Lucovsky G, Nemanich R J. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**(4):580-582