

• 研究论文 •

聚 3-甲基噻吩及聚 3-己基噻吩修饰钛酸盐纳米管的光电化学性能研究

郝彦忠^{*,a,b} 韩文涛^b

(^a 河北科技大学理学院 石家庄 050018)

(^b 河北科技大学化学与制药工程学院 石家庄 050018)

摘要 采用水热法制备了钛酸盐纳米管,并将钛酸盐纳米管制备成纳米结构电极进行光电化学研究.钛酸盐纳米管产生阳极光电流,具有 n-型半导体特性.结果表明,聚 3-甲基噻吩[poly(3-methylthiophene), PMeT]、聚 3-己基噻吩[poly(3-hexylthiophene), P3HT]修饰钛酸盐纳米管后产生的光电流均较纯钛酸盐纳米管的光电流高,且使产生光电流的波长向长波区移动.钛酸盐纳米管/PMeT、钛酸盐纳米管/P3HT 的光电转换效率分别达 11.40%, 0.91%(未校正光子损失).钛酸盐纳米管/PMeT 的光电转换效率较钛酸盐纳米管/P3HT 的光电转换效率高 10.5%.钛酸盐纳米管/PMeT、钛酸盐纳米管/P3HT 中存在 p-n 异质结,在一定条件下 p-n 异质结的存在有利于光生电子/空穴的分离.

关键词 钛酸盐纳米管; 光电化学; 聚 3-甲基噻吩; 聚 3-己基噻吩

Photoelectrochemical Performance of Titanate Nanotubes Modified with Poly(3-methylthiophene) and Poly(3-hexylthiophene)

HAO, Yan-Zhong^{*,a,b} HAN, Wen-Tao^b

(^a College of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)

(^b College of Chemistry and Pharmacy Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)

Abstract Titanate nanotubes were prepared by hydrothermal method. The photoelectrochemical properties of the titanate nanotubes were investigated. The titanate nanotubes produced anodic photocurrent, exhibiting the property of n-type semiconductor. The experimental results showed that photocurrent produced by the poly(3-methylthiophene) (PMeT) modified titanate nanotubes and the poly(3-hexylthiophene) (P3HT) modified titanate nanotubes was higher than that of the pure titanate nanotubes. The wavelength producing photocurrent for titanate nanotubes/PMeT and titanate nanotubes/P3HT both shifted to long wavelength region respectively. The maximum IPCE of titanate nanotubes/PMeT and titanate nanotubes/P3HT reached 11.40% and 0.91% respectively (no correction for photon loss). The maximum IPCE of titanate nanotubes/PMeT was higher by 10.5% than that of titanate nanotubes/P3HT. The p-n heterojunction existed in titanate nanotubes/PMeT and titanate nanotubes/P3HT respectively, which favored the separation of electron/hole pairs generated by photoexcitation.

Keywords titanate nanotube; photoelectrochemistry; poly(3-methylthiophene); poly(3-hexylthiophene)

由于纳米管比纳米膜具有更大的比表面积,因而具有较高的吸附能力,可望提高光电转换效率、光催化性能,特别是如果能在管中装入更小的无机、有机、金属

或磁性纳米粒子组装成复合纳米材料,那将会大大改善纳米管的光电、电磁及催化性能^[1].管径小于 10 nm 的开口、中空二氧化钛纳米管有着比纳米粉体和纳米膜更

* E-mail: yzhao@hebust.edu.cn.

Received November 10, 2005; revised April 9, 2006; accepted May 24, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 20203008, 20573031)、河北省自然科学基金(No. 202351)资助项目.

大的比表面积, 还往往表现出显著的尺寸效应^[2]. 长二氧化钛纳米管还可用作模板, 合成超细的金属或半导体的纳米线. 由于纳米管具有如此优异的性能, 所以引起了许多科研工作者的极大兴趣.

最近, 许多文献报道采用模板法^[1,2]、化学法^[3~10]或电化学法^[11,12]已经成功制备出二氧化钛纳米管或钛酸盐纳米管, 并详细研究了其制备方法、形貌、组成及晶体结构、热稳定性, 并在实验的基础上对纳米管的形成机理进行了一系列推测. Varghese 等^[13]将纳米管用在一种具有自我清洁功能的新型传感器——二氧化钛纳米管氢传感器上, Mor 等^[12]将纳米管用在光裂解水技术上, Xu 等^[10]利用表面掺铗二氧化钛纳米管的光催化活性降解水中的甲基橙. 而将导电聚合物修饰纳米管用于光电转换的研究在国内外尚未见报道. 本论文通过水热法制备了钛酸盐纳米管, 用聚 3-甲基噻吩、聚 3-己基噻吩对其加以修饰, 并进行了一系列光电性能研究.

1 实验部分

1.1 钛酸盐纳米管的制备

钛酸盐纳米管的制备参见文献[14,15]. 称取 1 g 二

氧化钛粉体(7 nm 左右)和 100 mL 10 mol/L 分析纯 NaOH 水溶液混合, 加入到高压釜中, 升温至 160 °C 并保持 1~2 d, 自然冷却至室温. 将产物分为四份: 样品 A, 不经过任何洗涤处理; 样品 B, 用二次去离子水反复洗涤至中性; 样品 C, 用 0.1 mol/L HCl 水溶液和二次去离子水洗涤至中性; 样品 D, 将部分 C 样品在无氧氛围中于 450 °C 煅烧 2 h. 将所得样品进行透镜、X 射线衍射、XPS 能谱分析及光电性能研究. 根据文献[14,15]的方法制备出的两端开口中空的钛酸盐纳米管, 管径在 5 到 30 nm 之间, 管长约为 0.1 到 1 μm, 纳米管分子通式可能是 $\text{Na}_{4-x}\text{H}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 4$), 其形貌见图 1.

1.2 电极的制备

1.2.1 钛酸盐纳米管电极的制备

电极的制备参见文献[14]. 将铟锡氧化物导电玻璃(ITO, 4 cm×2.6 cm)在超声器中依次用丙酮、二次去离子水、无水乙醇清洗, 吹干; 将一定浓度的钛酸盐纳米管胶体用滚动涂膜法均匀涂于导电玻璃的导电面上, 常温自然晾干; 将其分割成电极面积为 0.5 cm² 的均匀小块, 用银导电胶在未涂膜的导电玻璃基底上引出一根铜导线, 并用 HY-914 粘合剂将导线裸露部分及导电玻璃的边缘密封, 即得钛酸盐纳米管电极.

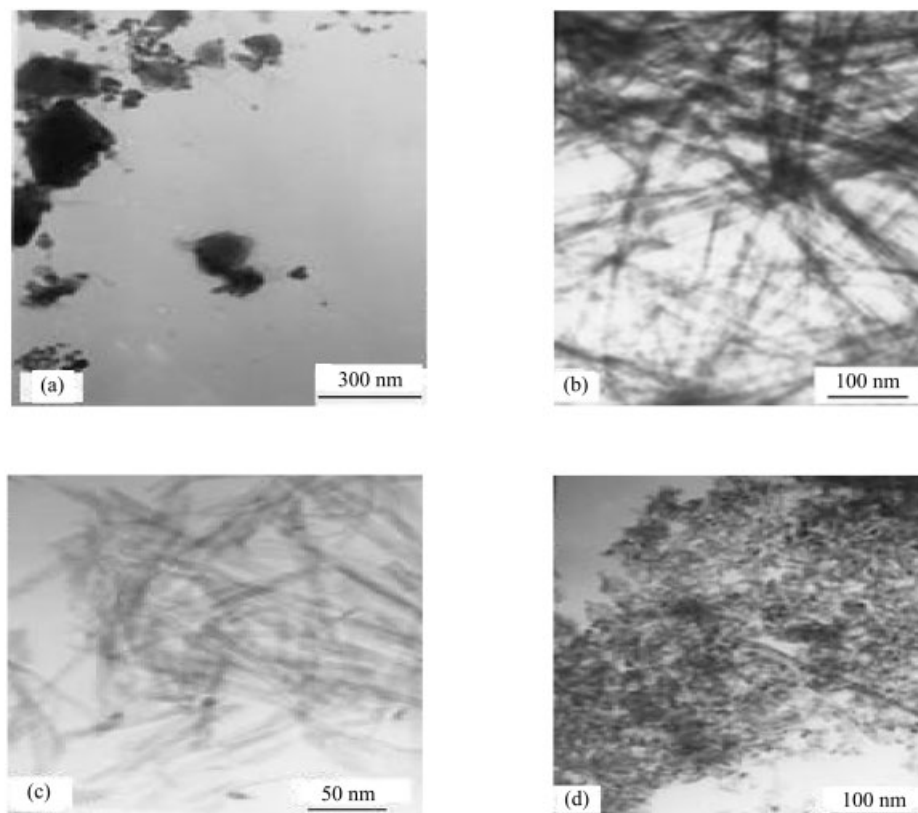


图 1 纳米管 TEM 照片

Figure 1 TEM images of titanate nanotubes
(a) sample A; (b) sample B; (c) sample C; (d) sample D

1.2.2 聚 3-甲基噻吩[poly(3-methylthiophene), PMeT] 修饰钛酸盐纳米管电极的制备

以上述(1.2.1 节)制备的钛酸盐纳米管电极为工作电极, 在 0.01 mol/L 氟硼酸四丁基铵和 0.1 mol/L 的 3-甲基噻吩单体的乙腈溶液中, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以 Pt 电极为对电极, 在 1.8 V 恒电位下电化学聚合不同时间, 即制成不同膜厚的 ITO/钛酸盐纳米管/PMeT 膜电极。

1.2.3 聚 3-己基噻吩[poly(3-hexylthiophene), P3HT] 修饰钛酸盐纳米管电极的制备

以上述(1.2.1 节)制备的钛酸盐纳米管电极为工作电极, 在 0.01 mol/L 氟硼酸四丁基铵和 0.1 mol/L 的 3-己基噻吩单体的乙腈溶液中, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以 Pt 电极为对电极, 在 2.0 V 恒电位下电化学聚合不同时间, 即制成不同膜厚的 ITO/钛酸盐纳米管/P3HT 膜电极。

1.3 光电流的测定

光电化学实验采用带石英窗口的三电极电解池, 分别以 ITO/钛酸盐纳米管电极、不同膜厚的 ITO/钛酸盐纳米管/PMeT 膜电极、ITO/钛酸盐纳米管/P3HT 膜电极为工作电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以 Pt 电极为对电极, 以 0.04 mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液为底液的 0.1 mol/L KSCN 溶液为支持电解质。用恒电位仪 (Potentiostat/Galvanostat Model 263A) 在测定光电流时进行电位控制, 以 200 W 氙灯为光源, 通过单色仪照在工作电极上。光强用 LPE-1A 型激光功率/能量计标定。

2 结果与讨论

将常温制备的钛酸盐纳米管电极, 进行光电化学测试, 测定了不同波长的入射光子-电流转换效率 IPCE (incident monochromatic photon-to-current conversion efficiency), 计算公式如下: 光电转换效率(IPCE) = $\frac{1241j_{ph}}{\lambda I} \times 100\%$, 式中: IPCE——入射单色光光电转换效率, j_{ph} ——光电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), λ ——波长 (nm), I ——光通量 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)。

由图 2 可知, 在电极电位为 0.5 V 下, 水洗所得钛酸盐纳米管与酸洗所得钛酸盐纳米管在可见光区均有一定的 IPCE 值(均未考虑由于吸收和反射等造成的光子损失), 后者的 IPCE 值高于前者的 IPCE 值, 且后者的吸收波段宽于前者, 表明酸洗所得纳米管光电性能优于水洗所得纳米管光电性能(下文主要对酸洗所得钛酸盐纳米管进行研究, 简称钛酸盐纳米管)。

图 3 为不同聚合时间的钛酸盐纳米管/PMeT (A)、

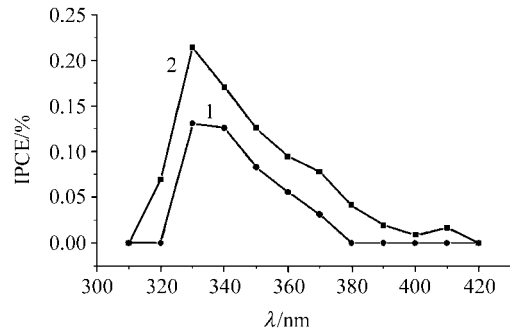


图 2 水洗钛酸盐纳米管(1)、酸洗钛酸盐纳米管(2)光电流作用图谱

Figure 2 Photocurrent action spectra of titanate nanotubes obtained by washing with distilled water (1) and obtained by washing with HCl aqueous solution and distilled water (2)

Electrode potential: 0.5 V (vs. SCE)

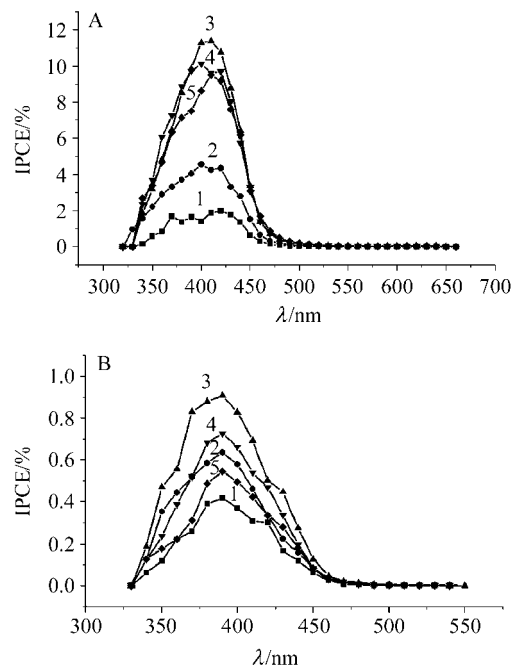


图 3 不同聚合时间的钛酸盐纳米管/PMeT (A)、钛酸盐纳米管/P3HT (B)光电流作用图谱

Figure 3 Photocurrent action spectra of titanate nanotubes/PMeT (A) and titanate nanotubes/P3HT (B) with different polymerization time

Electrode potential: -0.2 V (vs. SCE); 1: 40 s; 2: 50 s; 3: 60 s; 4: 70 s; 5: 80 s

钛酸盐纳米管/P3HT (B)光电流作用图谱。可以看出, PMeT, P3HT 修饰钛酸盐纳米管后随着聚合时间的增加, 光电转换效率先增大后减小; 当聚合时间为 60 s 时, 光电转换效率最大, 钛酸盐纳米管/PMeT 的 IPCE 值最大达到 11.40%, 钛酸盐纳米管/P3HT 的 IPCE 值最大达到 0.91%; 当聚合时间大于 60 s 时, 由于膜厚的增加大大增加了电子/空穴对的复合几率, 在光生载流子未到达半导体表面之前就复合掉了, 因而导致光电转换效率的降低。

图4为钛酸盐纳米管(1)、钛酸盐纳米管/PMeT(2)、钛酸盐纳米管/P3HT(3)的光电流作用图谱. 由图4可以看出, 钛酸盐纳米管/PMeT、钛酸盐纳米管/P3HT的光电转换效率均较钛酸盐纳米管的光电转换效率有明显的提高, 其提高值分别为11.2%, 0.71%, 且钛酸盐纳米管/PMeT的光电转换效率较钛酸盐纳米管/P3HT的光电转换效率高10.5%, 可能是由于钛酸盐纳米管与PMeT的电子能级匹配较其与P3HT的电子能级匹配好, 此外, 膜厚度等因素的影响亦有可能, 其详细机理有待于进一步研究. 此外, PMeT与P3HT修饰钛酸盐纳米管后均在可见光区观察到较之未修饰钛酸盐纳米管有明显的光电流, 这说明PMeT与P3HT修饰钛酸盐纳米管后使产生光电流的波长向长波区移动.

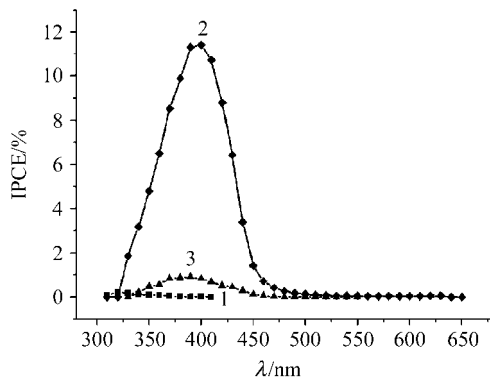


图4 钛酸盐纳米管(1)、钛酸盐纳米管/PMeT(2)、钛酸盐纳米管/P3HT(3)的光电流作用图谱

Figure 4 Photocurrent action spectra of titanate nanotubes (1), titanate nanotubes/PMeT (2) and titanate nanotubes/P3HT (3)

Electrode potential: -0.2 V (vs. SCE)

图5 钛酸盐纳米管(A)、钛酸盐纳米管/PMeT(B、C)、钛酸盐纳米管/P3HT(D、E)在470 nm波长单色光照射下

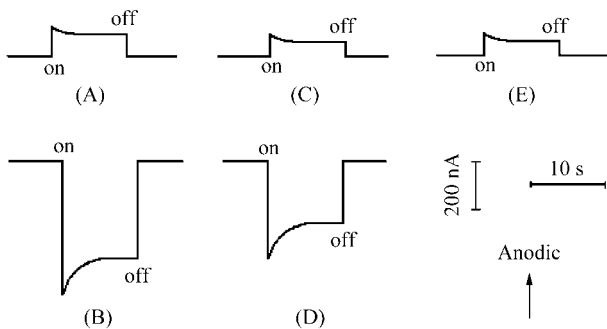


图5 钛酸盐纳米管(A)、钛酸盐纳米管/PMeT(B、C)、钛酸盐纳米管/P3HT(D、E)瞬态光电流

Figure 5 Photocurrent transients of titanate nanotubes (A), titanate nanotubes/PMeT (B and C) and titanate nanotubes/P3HT (D and E)

Electrode potential: (A, B, D): -0.2 V (vs. SCE); (C and E): $+0.2$ V (vs. SCE)

的瞬态光电流. 由图5(A)可以看出, 钛酸盐纳米管产生阳极光电流, 表明钛酸盐纳米管为n-型半导体. 由图5(B, D)可以看出, 钛酸盐纳米管/PMeT、钛酸盐纳米管/P3HT在同样的条件下产生阴极光电流, 表现出PMeT, P3HT膜的特性, 表明PMeT, P3HT为p-型半导体. 由图5(C, E)可以看出, 当电位较正时, 修饰电极产生阳极光电流, 表明在修饰电极中可能存在p-n异质结. 当电位较负时, 表现为p-型半导体光响应, 当电位较正时, 表现为n-型半导体光响应.

图6为钛酸盐纳米管/PMeT(A)、钛酸盐纳米管/P3HT电极(B)在470 nm波长单色光照射下和暗态下的电流-电势线性扫描曲线. 由图6谱线(a)和(b)可知, 在较正的电极电位下, 产生了阳极光电流, 在较负的电极电位下, 产生了阴极光电流, 表明钛酸盐纳米管与PMeT, P3HT膜之间形成了p-n结. 由图6谱线(b)的电流-电势关系可知, 在暗态下同样表现出了p-n结的整流特性, 这表明在钛酸盐纳米管与PMeT, P3HT膜之间形成了p-n异质结. p-n异质结的存在有利于光生电子/空穴的分离, 因而降低了复合几率, 使得PMeT, P3HT修饰钛酸盐纳米管的光电转换效率得到提高.

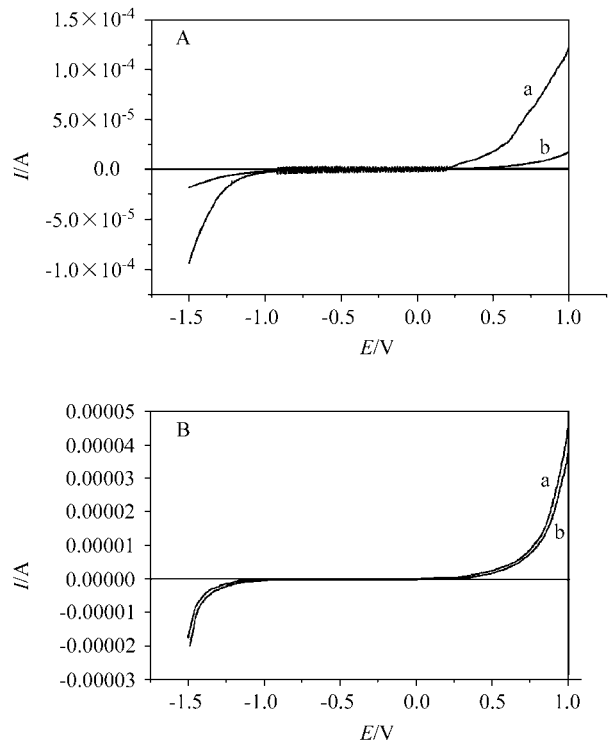


图6 钛酸盐纳米管/PMeT(A)、钛酸盐纳米管/P3HT电极(B)的电流-电势线性扫描曲线

Figure 6 Current-voltage curves for titanate nanotubes/PMeT (A) and titanate nanotubes/P3HT (B)

(a) under illumination; (b) in the dark. Scanning rate: 20 mV/s; wavelength: 470 nm

3 结论

采用水热法制备了钛酸盐纳米管, 将钛酸盐纳米管制备成纳米结构电极, 并进行了光电化学研究. 钛酸盐纳米管产生阳极光电流, 具有 n-型半导体特性. 通过聚 3-甲基噻吩(PMeT)、聚 3-己基噻吩(P3HT)修饰钛酸盐纳米管的研究表明, PMeT, P3HT 修饰钛酸盐纳米管后产生的光电流均较纯钛酸盐纳米管的光电流高, 且使产生光电流的波长向长波区移动. 钛酸盐纳米管/PMeT、钛酸盐纳米管/P3HT 的光电转换效率分别达 11.40%, 0.91%. 钛酸盐纳米管/PMeT 的光电转换效率较钛酸盐纳米管/P3HT 的光电转换效率高 10.5%. 钛酸盐纳米管/PMeT、钛酸盐纳米管/P3HT 中存在 p-n 异质结, 在一定条件下 p-n 异质结的存在有利于光生电子/空穴的分离, 提高了光电转换效率.

References

- 1 Li, X.-H.; Zhang, X.-G.; Li, H.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, *22*, 130 (in Chinese).
(李晓红, 张校刚, 力虎林, 高等学校化学学报, **2001**, *22*, 130.)
- 2 Jong, H. J.; Hideki, K.; Kjeld, J. C.; Seiji, S.; Toshimi, S. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1445.
- 3 Zhang, Q.-H.; Gao, L.; Zheng, S.; Sun, J. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1439 (in Chinese).
(张青红, 高濂, 郑珊, 孙静, 化学学报, **2002**, *60*, 1439.)
- 4 Sun, X. M.; Li, Y. D. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2229.
- 5 Wang, W. Z.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A.; Wang, Q. L.; Dickey, E. C. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 417.
- 6 Yao, B. D.; Chan, Y. F.; Zhang, X. Y.; Zhang, W. F.; Yang, Z. Y.; Wang, N. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 281.
- 7 Yang, J. J.; Jin, Z. S.; Wang, X. D.; Li, W.; Zhang, J. W.; Zhang, S. L.; Guo, X. Y.; Zhang, Z. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3898.
- 8 Hong, J.; Sun, J.-Z.; Cao, J.; Wang, M. *Chin J. Mater. Res.* **2004**, *18*, 6 (in Chinese).
(洪剑, 孙景志, 曹健, 汪茫, 材料研究学报, **2004**, *18*, 6.)
- 9 Wang, Y. Q.; Hu, G. Q.; Duan, X. F.; Sun, H. L.; Xue, Q. K. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 427.
- 10 Xu, J. C.; Lu, M.; Guo, X. Y.; Li, H. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *226*, 123.
- 11 Lai, Y.-K.; Sun, L.; Zuo, J.; Lin, C.-J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2004**, *20*, 1063 (in Chinese).
(赖跃坤, 孙岚, 左娟, 林昌健, 物理化学学报, **2004**, *20*, 1063.)
- 12 Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 191.
- 13 Varghese, O. K.; Gong, D. W.; Paulose, M.; Keat, G. O.; Grimes, C. A. *Sens. Actuators B* **2003**, *93*, 338.
- 14 Hao, Y.-Z.; Han, W.-T. *Functional Materials Information* **2005**, *2*, 55 (in Chinese).
(郝彦忠, 韩文涛, 功能材料信息, **2005**, *2*, 55.)
- 15 Hao, Y.-Z.; Han, W.-T. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2006**, *22*, 221 (in Chinese).
(郝彦忠, 韩文涛, 物理化学学报, **2006**, *22*, 221.)

(A0511102 LU, Y. J.; FAN, Y. Y.)