



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102352494 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 15

(21) 申请号 201110297349. 2

(22) 申请日 2011. 09. 30

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 杜荣归 张娟 林泽泉 朱燕峰

林昌健

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C23C 18/00 (2006. 01)

C25D 11/26 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54) 发明名称

CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法

(57) 摘要

CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法, 涉及一种纳米管复合膜。以钛箔作为基体; 将氟化铵溶解在去离子水中, 加入丙三醇, 进行阳极氧化后煅烧; 首先在 TiO₂ 纳米管阵列膜表面沉积 CdS 量子点, 分别以 Cd(NO₃)₂ 乙醇溶液和 Na₂S 甲醇溶液为反应溶液, 先把 TiO₂ 纳米管阵列膜样品在含 Cd²⁺ 的乙醇溶液中浸泡后, 再用乙醇冲洗; 然后, 把样品于含 S²⁻ 的甲醇溶液中浸泡, 再用乙醇冲洗, 即制得 CdS/TiO₂ 复合膜; 将制得的 CdS/TiO₂ 复合膜放在由 Na₂SeSO₃、Cd(NO₃)₂ 和 Na₃NTA 溶液组成的混合溶液中, 进行沉积反应, 得 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜。

1. CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 以钛箔作为基体,预处理后得钛基体试样;

2) 将氟化铵溶解在去离子水中,加入丙三醇,以铂作对电极,对钛基体试样进行阳极氧化后,煅烧,随炉冷却至室温;

3) 采用化学沉积方法,首先在步骤 2) 得到的 TiO₂ 纳米管阵列膜表面沉积 CdS 量子点,分别以 Cd(NO₃)₂ 乙醇溶液和 Na₂S 甲醇溶液为反应溶液,先把 TiO₂ 纳米管阵列膜样品在含 Cd²⁺ 的乙醇溶液中浸泡后,再用乙醇冲洗;然后,把样品于含 S²⁻ 的甲醇溶液中浸泡,再用乙醇冲洗,即制得 CdS/TiO₂ 复合膜;将制得的 CdS/TiO₂ 复合膜放在由 Na₂SeSO₃、Cd(NO₃)₂ 和 Na₃NTA(氮川三乙酸三钠)溶液组成的混合溶液中,进行沉积反应,得 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜。

2. 如权利要求 1 所述的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述基体的厚度为 0.1 ~ 0.5mm;所述基体可为长方体,长度可为 15 ~ 35mm,宽度可为 10 ~ 25mm。

3. 如权利要求 1 所述的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述预处理是将钛基体表面经 400 ~ 1500 号水磨砂纸逐级打磨后,先后在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声波清洗 8 ~ 15min。

4. 如权利要求 1 所述的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述氟化铵:去离子水:丙三醇的配比为 (4.0 ~ 5.0)g : (300 ~ 400) mL : (450 ~ 600)mL,其中氟化铵以质量计算,去离子水和丙三醇以体积计算。

5. 如权利要求 1 所述的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述阳极氧化的条件为:阳极氧化的工作电压为 20 ~ 30V,阳极氧化的时间为 25 ~ 35min;所述煅烧的温度为 420 ~ 500°C,煅烧的时间为 1.5 ~ 2.0h。

6. 如权利要求 1 所述的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述 Cd(NO₃)₂ 乙醇溶液的浓度为 0.3 ~ 0.5mol/L,所述 Na₂S 甲醇溶液的浓度为 0.1 ~ 0.2mol/L;所述浸泡的时间为 1 ~ 2min。

7. 如权利要求 1 所述的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述先把 TiO₂ 纳米管阵列膜样品在含 Cd²⁺ 的乙醇溶液中浸泡后,再用乙醇冲洗;然后,把样品于含 S²⁻ 的甲醇溶液中浸泡,再用乙醇冲洗,进行 10 ~ 20 次。

8. 如权利要求 1 所述的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述 Na₂SeSO₃、Cd(NO₃)₂ 和 Na₃NTA 的体积比相等,所述 Na₂SeSO₃ 的浓度为 (0.05 ~ 0.15)mol/L,所述 Cd(NO₃)₂ 的浓度为 (0.06 ~ 0.10)mol/L,所述 Na₃NTA 的浓度为 (0.12 ~ 0.20)mol/L。

9. 如权利要求 1 所述的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述沉积反应的温度为 2 ~ 6°C,沉积反应的时间为 15 ~ 25h。

10. 如权利要求 1 所述的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述 Na₂SeSO₃ 溶液的制备方法采用以下步骤:将 (1.50 ~ 1.60)g Na₂SO₃ 加入到 (50 ~ 100)mL 的去离子水中,加热到 (65 ~ 75)°C 时再加入 (0.35 ~ 0.42)g Se 粉并且在搅拌下回流 (6 ~ 9)h,用漏斗滤掉不溶的 Se 粉,即得 Na₂SeSO₃ 溶液。

CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米管复合膜,尤其是涉及一种 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜的制备方法。

背景技术

[0002] 阴极保护是通过外加电流或连接牺牲阳极使被保护的金属阴极极化,也即降低金属电极电位到保护电位范围内,达到防蚀目的,是一种重要的防止或控制金属腐蚀的方法。但是,这种方法需要消耗电能或阳极金属材料。1995年 Yuan 和 Tsujikawa 发现在光照条件下,表面覆盖 TiO₂ 涂层的 Cu 电极在紫外光照射下电极电位发生负移,对 Cu 具有阴极保护作用。由此发展了一种新的阴极保护技术,即光生阴极保护法。与传统的阴极保护相比,这种技术利用 TiO₂ 的光电效应,不需要牺牲阳极,也不需要消耗电能,成本更低,显示出诱人的应用前景。

[0003] 光生阴极保护技术,即利用半导体 TiO₂ 的光电性质,将其制备成涂层与金属连接,在紫外光照射下, TiO₂ 半导体价带电子就会被激发到导带,而在价带上产生相应的空穴,即产生光生电子-空穴对。光生电子从 TiO₂ 的导带进入金属表面,使金属的电极电位降至显著低于腐蚀电位,即发生阴极极化,从而达到阴极保护的效果。虽然从理论上讲,此种技术利用太阳能,更环保更适应人类发展的需求,但一些技术难题限制了它的实际应用。这些问题最主要是:(1)光照时,受 TiO₂ 宽禁带(3.2eV)的限制,只能吸收波长小于 380nm 的紫外光,大部分的可见光都不能有效被利用,光电效率低。(2)光照后转为暗态时,产生的光生电子-空穴对复合快,不能对金属提供长时间的阴极保护。

[0004] 由于上述问题,许多科研工作者展开了大量的研究。包括不断优化制备膜的条件([4]Wang D A, Liu Y, Wang C W, et al. TiO₂ Nanotube Arrays Fabricated by Anodization[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(6) :1035-1043 ;[5]Nakahira A, Konishi K, Yokota K. et al. Synthesis of Novel Structured TiO₂ with Mesopores by Anodic Oxidation[J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(1) :47-51 ;[6]Yun H, Lin C, Li J, et al. Low-temperature hydrothermal formation of a net-like structured TiO₂ film and its performance of photogenerated cathode protection[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5) :2113-2117 ;[7]Zhu Y F, Du R G., Li J, et al. Photogenerated Cathodic Protection Properties of a TiO₂ Nanowire Film Prepared by a Hydrothermal Method[J]. Acta Physico-Chimica Sinica 2010, 26(9) :2349-2353), 以及对 TiO₂ 半导体进行改性处理(8、Tu Y F, Huang S Y, Sang J P, et al. Preparation of Fe-doped TiO₂ nanotube arrays and their photocatalytic activities under visible light[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(2) :224-229 ;[9]Lai Y K, Huang J Y, Zhang H F et al. Nitrogen-doped TiO₂ nanotube array films with enhanced photocatalytic activity under various light sources[J] Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1-3) :855-863 ;[10]Zhou M J, Zeng Z O, Zhong L. Energy

storage ability and anti-corrosion protection properties of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ system[J] Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion,2010,61(4):324-327;[11] Subasri R,Shinohara T,Mori K. TiO_2 -based photoanodes for cathodic protection of copper[J]. Journal of the Electrochemical Society,2005,152(3):B105-B110;[12] Lin Z Q, Lai Y K, Hu R G, et al. A highly efficient ZnS/CdS@TiO_2 photoelectrode for photogenerated cathodic protection of metals[J] Electrochimica Acta,2010,55(28):8717-8723)。其中用阳极氧化法制备的纳米管阵列膜,比表面积更大,与纳米颗粒组成的薄膜相比,更适合电子的传输。但是,这种单纯的 TiO_2 纳米管阵列膜对太阳光的利用率仍然低,且光生电子-空穴对快速复合,光电转化效率较低。采用某些半导体量子点作为光敏剂,对 TiO_2 薄膜进行敏化,通过控制半导体量子点的尺寸调节它们的能带,使其吸收光谱分布在太阳光区;另外,半导体量子点的化学稳定性好,价格低廉,应用在太阳能电池以及光催化中,已显示出优良的光电化学性能。但是,在光生阴极保护的研究方面,还缺乏应用制备量子点方法对 TiO_2 纳米膜进行改性的报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对单纯 TiO_2 薄膜光电效率低和光照后转为暗态时薄膜没有光生阴极保护效应,纳米 TiO_2 薄膜作为阴极保护的光阳极在金属腐蚀控制中应用存在的关键技术等问题,提供一种 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO_2 纳米管复合膜的制备方法。

[0006] 本发明包括以下步骤:

[0007] 1) 以钛箔作为基体,预处理后得钛基体试样;

[0008] 2) 将氟化铵溶解在去离子水中,加入丙三醇,以铂作对电极,对钛基体试样进行阳极氧化后,煅烧,随炉冷却至室温;

[0009] 3) 采用化学沉积方法,首先在步骤2)得到的 TiO_2 纳米管阵列膜表面沉积 CdS 量子点,分别以 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 乙醇溶液和 Na_2S 甲醇溶液为反应溶液,先把 TiO_2 纳米管阵列膜样品在含 Cd^{2+} 的乙醇溶液中浸泡后,再用乙醇冲洗;然后,把样品于含 S^{2-} 的甲醇溶液中浸泡,再用乙醇冲洗,即制得 CdS/TiO_2 复合膜;将制得的 CdS/TiO_2 复合膜放在由 Na_2SeSO_3 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_3NTA (氮川三乙酸三钠)溶液组成的混合溶液中,进行沉积反应,得 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO_2 纳米管复合膜。

[0010] 在步骤1)中,所述基体的厚度可为 $0.1 \sim 0.5\text{mm}$;所述基体可为长方体,长度可为 $15 \sim 35\text{mm}$,宽度可为 $10 \sim 25\text{mm}$,所述钛箔的 Ti 含量可为 99.9% ;所述预处理可将钛基体表面经 $400 \sim 1500$ 号水磨砂纸逐级打磨后,先后在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声波清洗 $8 \sim 15\text{min}$ 。

[0011] 在步骤2)中,所述氟化铵:去离子水:丙三醇的配比可为 $(4.0 \sim 5.0)\text{g} : (300 \sim 400)\text{mL} : (450 \sim 600)\text{mL}$,其中氟化铵以质量计算,去离子水和丙三醇以体积计算;所述阳极氧化的条件可为:阳极氧化的工作电压为 $20 \sim 30\text{V}$,阳极氧化的时间可为 $25 \sim 35\text{min}$;所述煅烧的温度可为 $420 \sim 500^\circ\text{C}$,煅烧的时间可为 $1.5 \sim 2.0\text{h}$ 。

[0012] 在步骤3)中,所述 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 乙醇溶液的浓度可为 $0.3 \sim 0.5\text{mol/L}$,所述 Na_2S 甲醇溶液的浓度可为 $0.1 \sim 0.2\text{mol/L}$;所述浸泡的时间可为 $1 \sim 2\text{min}$;所述先把 TiO_2 纳米管阵列膜样品在含 Cd^{2+} 的乙醇溶液中浸泡后,再用乙醇冲洗;然后,把样品于含 S^{2-} 的甲醇溶液

中浸泡,再用乙醇冲洗,可进行 10 ~ 20 次;所述 Na_2SeSO_3 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_3NTA 的体积比可相等,所述 Na_2SeSO_3 的浓度可为 (0.05 ~ 0.15) mol/L,所述 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度可为 (0.06 ~ 0.10) mol/L,所述 Na_3NTA 的浓度可为 (0.12 ~ 0.20) mol/L;所述沉积反应的温度可为 2 ~ 6°C,沉积反应的时间可为 15 ~ 25h;所述 Na_2SeSO_3 溶液的制备方法可采用以下步骤:将 (1.50 ~ 1.60) g Na_2SO_3 加入到 (50 ~ 100) mL 的去离子水中,加热到 (65 ~ 75) °C 时再加入 (0.35 ~ 0.42) g Se 粉并且在搅拌下回流 (6 ~ 9) h,用漏斗滤掉不溶的 Se 粉,即得 Na_2SeSO_3 溶液。

[0013] 为了提高所制得的 TiO_2 的复合膜的稳定性,采用上述同样的方法在 $\text{CdSe}/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ 复合膜表面沉积 ZnS。复合膜样品先在 (0.4 ~ 0.8) mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 乙醇溶液中浸泡 (1 ~ 2.0) min,然后用乙醇冲洗;再浸泡于 (0.05 ~ 0.15) mol/L Na_2S 甲醇溶液中 (1 ~ 2.0) min,用乙醇冲洗,如此为一个循环。循环浸泡 (3 ~ 10) 次,即可以在上述复合膜表面形成一层 ZnS,这样就可以有效地防止复合膜的光腐蚀。

[0014] 以下给出 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO_2 纳米管复合膜光生阴极保护效应的测试方法:

[0015] 由光电解池和腐蚀电解池组成双电解池测试体系。 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO_2 纳米管薄膜(即 $\text{ZnS}/\text{CdSe}/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ 薄膜)为光阳极,置于光电解池中,其中电解质为 (0.1 ~ 0.4) mol/L NaOH + (0.1 ~ 0.3) mol/L Na_2S 的水溶液。腐蚀电解池为三电极体系,工作电极为被保护的金属,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为 Pt 电极,以 (0.1 ~ 1.5) mol/L NaCl 为腐蚀介质溶液。光阳极与被保护的金属电极通过导线连接,光电解池与腐蚀电解池通过含有 1.0 mol/L KCl 的琼脂盐桥连接。以 150W 高压 Xe 灯作为白光光源,测试时光直接照射于光电解池中复合薄膜表面。采用 Autolab PGSTAT30 电化学工作站测试被保护金属的腐蚀电化学参数,以考察 TiO_2 纳米管复合膜的光生阴极保护效应。电化学阻抗谱(EIS)测试在腐蚀电位或光生电位下进行,激励信号为正弦波,扰动电压 (5 ~ 10) mV,频率范围为 $10^5\text{Hz} \sim 10^{-2}\text{Hz}$ 。测试均在室温下进行。

[0016] 本发明要解决的主要技术问题有两个,即单纯 TiO_2 薄膜光电效率低和光照后转为暗态时薄膜没有光生阴极保护效应。以表面沉积 CdS 的 TiO_2 纳米管薄膜作为基底,再沉积 CdSe 量子点,复合膜将会发生能级重组,与在 TiO_2 纳米管表面单独沉积 CdSe 相比,CdSe 导带和价带的位置发生变化([16] Ning Z J, Tian H N, Yuan C Z, et al. Solar cells sensitized with type-II ZnSe-CdS core/shell colloidal quantum dots[J]. Chemical Communications, 2011, 47(5): 1536-1538),可以改善薄膜的光电化学性能。因此,针对当前纳米 TiO_2 薄膜作为阴极保护的光阳极在金属腐蚀控制中应用存在的关键技术问题,本发明设计新工艺条件,确立一种以往制备光生阴极保护特性的纳米薄膜中没有用过的制备方法,并且制备出具有高效光生阴极保护作用的 CdSe/CdS 量子点敏化的 TiO_2 纳米管复合膜。

[0017] 本发明以表面沉积 CdS 的 TiO_2 纳米管薄膜作为基底,再沉积 CdSe 量子点,复合膜将会发生能级重组,与在 TiO_2 纳米管表面单独沉积 CdSe 相比,CdSe 导带和价带的位置发生变化,可以改善薄膜的光电化学性能。因此,提供一种具有高效光生阴极保护效应的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO_2 纳米管复合膜的制备方法。该法采用阳极氧化法先在钛表面制备 TiO_2 纳米管阵列膜,采用化学沉积法在纳米管表面依次复合 CdS、CdSe 量子点,然后再在膜表面制备 ZnS 覆盖层,形成纳米管复合膜。这种复合膜可使连接的不锈钢等金属的电极电位大

幅度下降,而且在光照后又转为暗态时仍然可较长时间地维持对不锈钢等金属优良的阴极保护作用。

[0018] 本发明的基本原理:TiO₂与窄带隙的量子点半导体CdS和CdSe复合,在光照射下,CdSe的价带电子吸收光子激发跃迁到导带,产生光生电子-空穴对,光生电子从CdSe的导带跃迁至CdS的导带,再转移到TiO₂的导带,最后向与之相连的被保护的金属表面迁移,产生光生电流,使金属发生阴极极化,致使其电极电位降低,并远低于金属原来的自然腐蚀电位(即开路电位),此时金属可处于热力学稳态即阴极保护状态,即金属受到保护而避免腐蚀。同时,空穴从TiO₂价带转移到CdS的价带,并进一步转移到CdSe的价带,有效实现了电子和空穴的分离。这样,就可以克服以往TiO₂薄膜光生阴极保护效应较差的问题。

[0019] 本发明通过发展先进的金属表面涂层制备技术,获得对金属具高性能光生阴极保护效应的TiO₂纳米复合膜。本发明先在钛箔表面上用阳极氧化法制备一定长度的TiO₂纳米管阵列膜,再采用化学沉积法在纳米管表面依次沉积CdS、CdSe量子点。为提高量子点的稳定性,再采用同样的方法在量子点表面沉积ZnS。把表面包覆有ZnS的CdSe/CdS量子点敏化后TiO₂纳米复合膜连同钛箔基体作为光阳极浸泡于电解质溶液中,与被保护的不锈钢等金属连接,即可使金属受到光生阴极保护作用。

[0020] 本发明的有益效果在于:

[0021] 根据本发明制备的ZnS/CdSe/CdS/TiO₂复合膜,也即CdSe/CdS量子点敏化TiO₂纳米管阵列薄膜,具有涂层均匀和完整的特点,可作为光阳极,光照时使连接的被保护金属的电极电位大幅度下降,更重要的是关闭光源转为暗态时仍然可较长时间地维持对金属的良好阴极保护作用。结果表明,这种量子点敏化薄膜在NaOH和Na₂S溶液中,白光照射时,可使与之连接的处于0.5mol/L NaCl溶液中原来耐蚀性相对较差的403不锈钢的电极电位下降1150mV,远低于不锈钢的自然腐蚀电位,下降的幅值显著低于已报道的数值,表明复合膜的阴极保护效应显著。特别是在停止光照后,不锈钢的电极电位仍然明显低于自然腐蚀电位约300mV,即在暗态下复合膜的对不锈钢也具有良好的光生阴极保护作用。这样的效果相对于已有的报道是重要的新突破,表明由化学沉积法制备的量子点敏化的TiO₂纳米管复合膜对金属具有更优良的光生阴极保护效应。

附图说明

[0022] 图1为应用本发明制备的CdSe/CdS量子点敏化TiO₂纳米管薄膜(ZnS/CdSe/CdS/TiO₂纳米管阵列复合膜)表面形貌(SEM图)。在图1中,标尺100nm。

[0023] 图2为应用本发明制备的CdSe/CdS量子点敏化TiO₂纳米管薄膜的光电流谱图。在图2中,横坐标为波长Wavelength(nm),纵坐标为光电流Photocurrent(μA);曲线(a)为纯TiO₂纳米管阵列膜,曲线(b)为CdSe/CdS/TiO₂纳米复合膜。

[0024] 图3为本发明实施例中403不锈钢在0.5mol/L NaCl溶液中与CdSe/CdS量子点敏化TiO₂纳米管复合膜(ZnS/CdSe/CdS/TiO₂)光阳极连接,光照前后电极电位随时间变化。在图3中,横坐标为时间(h),纵坐标为电极电位(V vs. SCE);light on表示光照,light off表示关闭光源。

[0025] 图4为本发明实施例中403不锈钢在0.5mol/L NaCl溶液中未与光阳极连接时的电化学阻抗谱(EIS)图。在图4中,横坐标为体系总阻抗实数轴分量Z' (kΩ·cm²),纵坐

标为体系总阻抗虚数轴分量 Z'' ($k\Omega \cdot cm^2$)。

[0026] 图5为本发明实施例中403不锈钢在0.5mol/L NaCl溶液中与ZnS/CdSe/CdS/TiO₂复合膜光阳极连接后在光照(light on)及其转为暗态(light off)时的电化学阻抗谱图。在图5中,横坐标为体系总阻抗实数轴分量 Z' ($k\Omega \cdot cm^2$),纵坐标为体系总阻抗虚数轴分量 Z'' ($k\Omega \cdot cm^2$)。

具体实施方式

[0027] 依照上述技术方案中所介绍的具体步骤,制备CdSe/CdS量子点敏化TiO₂纳米管复合膜,再测试复合膜作为光阳极对处于腐蚀介质中403不锈钢的光生阴极保护效应。

[0028] 以0.1mm厚的长方形纯钛箔为试样,长和宽分别为15mm和10mm。试样表面依次经400~1500号水磨砂纸打磨后,先后在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声波清洗10min。

[0029] 称取4.5g氟化铵,溶解在333mL去离子水中,加入500mL丙三醇,混匀。室温下,以Pt作为对电极,在上述溶液中,20V电压下阳极氧化30min。然后将样品放置在马弗炉中于450℃下煅烧2.0h再随炉冷却至室温。

[0030] 采用化学沉积方法,首先在上述TiO₂纳米管阵列膜表面沉积CdS量子点,0.4mol/L Cd(NO₃)₂的乙醇溶液和0.1mol/L Na₂S的甲醇溶液为反应溶液。样品先置于Cd²⁺的乙醇溶液中1min,然后用乙醇冲洗;再置于S²⁻的甲醇溶液中1min,再用乙醇冲洗,如此为一个循环。循环15次,即制得CdS/TiO₂复合膜。

[0031] 将上述CdS/TiO₂复合膜放在由等体积(4mL)的0.1mol/L Na₂SeSO₃和0.08mol/L Cd(NO₃)₂+0.16mol/L Na₃NTA(氮川三乙酸三钠)溶液组成的混合溶液中,5℃下沉积20h。其中的Na₂SeSO₃溶液制备如下:1.575g Na₂SO₃加入到50mL的去离子水中,加热到70℃再加入0.395g Se粉,搅拌下回流8h。用漏斗滤掉不溶的Se粉,将所得溶液放在5℃下储存。

[0032] 为了提高所制备的复合膜的稳定性,采用同样的方法在CdSe/CdS/TiO₂电极表面沉积ZnS。样品先置于0.6mol/L Zn(NO₃)₂的乙醇溶液中1min,然后用乙醇冲洗;再置于0.1mol/L Na₂S的甲醇溶液中1min,用乙醇冲洗,如此为一个循环。循环5次,即可以在CdS和CdSe表面形成几个分子层的ZnS,可有效地防止电极的光腐蚀。制备的CdSe/CdS量子点敏化TiO₂纳米管薄膜的表面形貌如图1所示,呈现出纳米管阵列膜形貌。此外,通过电子能谱的测定,证实复合膜含有Ti、O、Cd、Se、Zn和S,表明制备的是ZnS/CdSe/CdS/TiO₂纳米管复合膜。

[0033] 采用电化学技术测试CdSe/CdS量子点敏化TiO₂纳米薄膜光生阴极保护效应。以置于光电解池中表面覆盖有ZnS/CdSe/CdS/TiO₂纳米管复合膜的钛箔作为光阳极,电解质为0.2mol/L NaOH+0.1mol/L Na₂S溶液。用导线连接光阳极与处于含0.5mol/L NaCl溶液的腐蚀电解池中的403不锈钢。通过盐桥联接两电解池。通过测试腐蚀电解池中不锈钢在光照射复合膜前后电极电位和电化学阻抗谱的变化,即可观测对复合膜的光生阴极保护的效果。光照后再关闭光源后,测试不锈钢电极电位的变化,可评价在暗态下复合膜光阳极对不锈钢的阴极保护作用。

[0034] 为表征和比较制备的TiO₂纳米管复合膜的半导体光电性能,测试了复合膜光阳极的光电流谱,并与纯TiO₂纳米管阵列膜的测试结果进行比较。图2所示的测试结果表明,当膜电极处于0.1mol/L Na₂S+0.2mol/L NaOH水溶液中,纯TiO₂的光电流在光波长325nm

处为 $7 \mu\text{A}$ (图 2a), 而对于 CdSe/CdS/TiO₂ 纳米管复合膜 (图 2b), 光响应范围扩大, 光电流强度逐渐增强。480nm 处光电流最大可达到 $20 \mu\text{A}$, 光吸收范围扩展至 650nm 左右。也就是说, 相对于单纯的 TiO₂ 膜, CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管薄膜对光吸收范围扩大至可见光区, 并且对光的吸收效率有了大幅度提高。

[0035] 通过测试金属与光阳极连接后在光照时电极电位的变化情况, 可评价复合膜的光生阴极保护的效应。403 不锈钢在 0.5mol/L NaCl 溶液中与制备的量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜光阳极连接后电极电位随时间的变化曲线如图 3 所示。可以看出, 随光源的开关电极电位呈阶跃式变化。光照前不锈钢的电极电位为自然腐蚀电位 (E_{corr}), 首次光照后不锈钢的电极电位迅速从 90mV 负移至约为 -1060mV, 即下降了约 1150mV。不锈钢阴极极化到如此负的数值, 其表面并没有产生 H₂, 说明不锈钢受到了很好的光生阴极保护, 并且没有出现“过保护”。停止光照后, 电极电位虽有上升, 但仍然比原来的自然腐蚀低 300mV 左右, 说明暗态下复合膜仍然有较好的阴极保护效果。由本发明建立的方法制备的量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜在光照条件下能使不锈钢电极电位大幅度负移, 其原因是由于 CdSe 和 CdS 的禁带宽度窄, 能吸收大部分的可见光。由图 2 可看出, 由量子点敏化处理后, TiO₂ 复合膜的吸收范围拓展至 650nm 左右; 还有, 复合膜内部中空的纳米管结构有利于电子的定向传递, 从而降低了电子和空穴复合的几率。所以, 本发明所制备的量子点敏化 TiO₂ 纳米管薄膜可以起到比目前文献上报道的其他方法制备的 TiO₂ 薄膜更佳的光生阴极保护作用, 特别是获得在光照时电极电位大幅度下降的数值是一个突破性成果, 在其他文献中所没有报道的。

[0036] 通过电化学阻抗谱的测量也可以观测本发明所制备的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜对 403 不锈钢的光生阴极保护作用。比较图 4 和图 5, 可以看出 403 不锈钢在 0.5mol/LNaCl 溶液中与 ZnS/CdSe/CdS/TiO₂ 复合膜光阳极连接后在光照条件下, 可使其阻抗弧大幅度减小, 在光照及转为暗态条件时, 阻抗弧的半径仍明显小于没有连接光阳极时的 403 不锈钢电极。这是由于光生电子的流动加速了金属表面的电化学反应速度, 降低了界面电阻。综上所述, 本发明的 CdSe/CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米管复合膜对可见光有较高吸收效率, 可以使处于腐蚀介质中的 403 不锈钢受到很好的光生阴极保护。

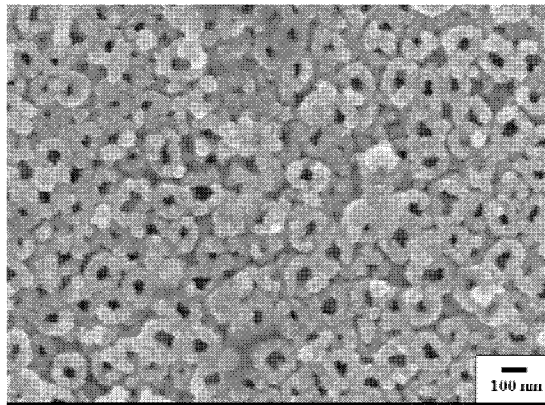


图 1

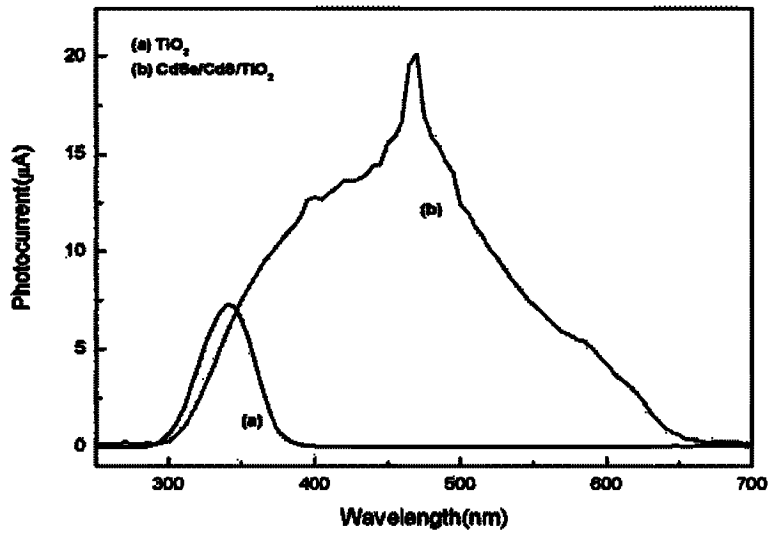


图 2

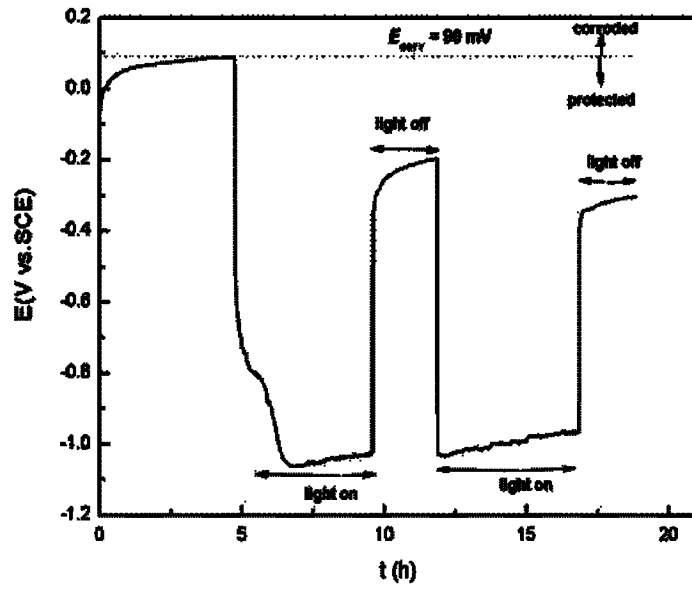


图 3

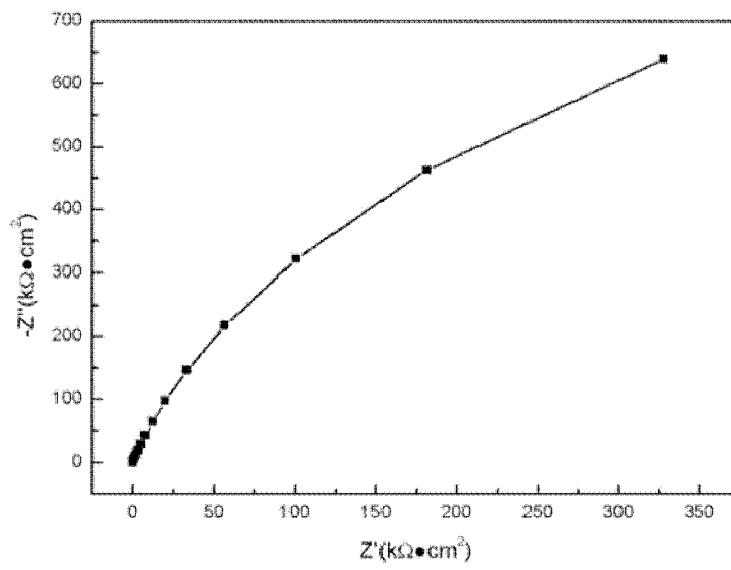


图 4

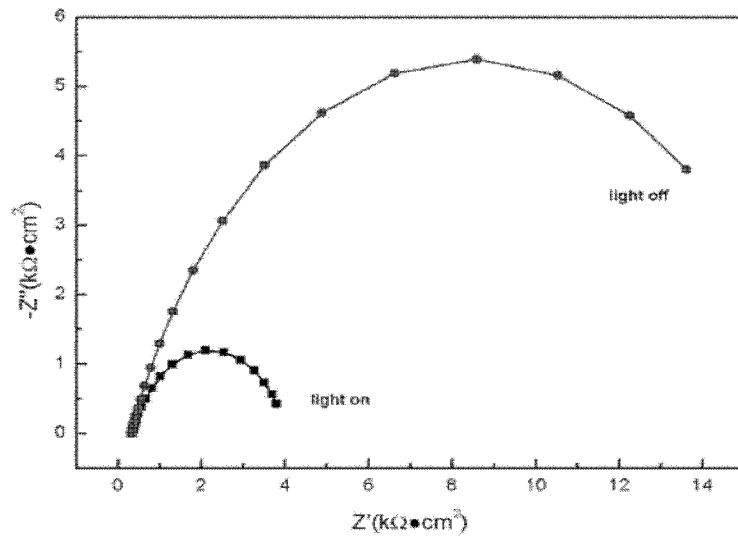


图 5