

# 二步阳极氧化法制备 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列 复合 $\text{MoS}_2$ 的光电化学性能研究

胡继月, 刘琪\*, 来龙杰, 王立鹏, 汪瑞

(安徽工程大学 材料科学与工程学院, 安徽 芜湖 241000)

**摘要:** **目的** 探索二步阳极氧化工艺对  $\text{TiO}_2$  纳米管复合  $\text{MoS}_2$  后样品的光电化学及半导体性能的影响。**方法** 利用直流脉冲稳压电源对 TA1 进行阳极氧化工艺处理, 电压为 40 V, 使用的电解液为乙二醇+氯化铵水溶液, 再采用 220 °C、6 h 水热法在  $\text{TiO}_2$  纳米管上生长  $\text{MoS}_2$ , 得到  $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$  的异质结构。使用扫描电镜 (SEM) 观察样品的表面微观形貌, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析二步阳极氧化复合  $\text{MoS}_2$  的晶体结构, 采用光致发光光谱仪 (PL) 对样品光生电荷重组进行分析, 使用 EDS 分析复合前后的成分变化, 通过电化学工作站对制备的各类样品进行光电流密度、电化学阻抗和莫特肖特基曲线分析。**结果** 在 50 min 时一步阳极氧化  $\text{TiO}_2$  纳米管具备良好的电化学及半导体性能, 再经过二步阳极氧化工艺制备了 2-step TNTs 样品, 在此基础上复合  $\text{MoS}_2$ , 可以显著提高其电流密度, 提升了大约 60%, 达到  $0.32 \text{ mA/cm}^2$ , 通过等效电路拟合得出此时的  $R_{ct}$  为 298  $\Omega$ , 光致发光强度明显减弱。**结论**  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列能为  $\text{MoS}_2$  提供丰富的生长位点, 也提供了许多载流子转移通道, 通过协同作用来提升光电化学性能。通过二步阳极氧化法制备  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列复合  $\text{MoS}_2$  的样品其电荷转移电阻明显降低, 形成更便捷的电子传输通道, 载流子的迁移速率变得更快, 具有较高的电子-空穴分离效率。这一研究为二步阳极氧化复合膜的制备与性能改善提供了一种新的思路。

**关键词:** 二步阳极氧化; 二氧化钛; 纳米管; 二硫化钼; 光电化学性能

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)22-0210-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.22.019

## Photoelectrochemical Properties of $\text{TiO}_2$ Nanotube Array Composite $\text{MoS}_2$ Prepared by 2-step Anodization Method

HU Jiyue, LIU Qi\*, LAI Longjie, WANG Lipeng, WANG Rui

(School of Material Science and Engineering, Anhui Polytechnic University, Anhui Wuhu 241000, China)

**ABSTRACT:** The surface modification of titanium sheet (TA1) can effectively improve its comprehensive performance. The common surface modification technologies of titanium alloy are electroplating, electroless plating, anodic oxidation, micro-arc oxidation, etc. The titanium oxide material prepared by electrochemical anodic oxidation has good photocatalytic activity, high chemical stability, low cost and non-toxicity. Titanium dioxide has a special structure and good performance, and has long been

收稿日期: 2023-12-05; 修订日期: 2024-04-17

Received: 2023-12-05; Revised: 2024-04-17

基金项目: 安徽省自然科学基金面上项目 (2008085ME132); 安徽省高校杰出青年基金 (2022AH020064)

Fund: Anhui Provincial Natural Science Foundation Project (2008085ME132); Anhui Provincial University Outstanding Youth Fund Project (2022AH020064)

引文格式: 胡继月, 刘琪, 来龙杰, 等. 二步阳极氧化法制备  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列复合  $\text{MoS}_2$  的光电化学性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(22): 210-219.

HU Jiyue, LIU Qi, LAI Longjie, et al. Photoelectrochemical Properties of  $\text{TiO}_2$  Nanotube Array Composite  $\text{MoS}_2$  Prepared by 2-step Anodization Method[J]. Surface Technology, 2024, 53(22): 210-219.

\*通信作者 (Corresponding author)

one of the most promising catalyst materials in the field of photocatalysis. Molybdenum disulfide has also received great attention as an excellent photoelectric catalyst.

In order to explore the effect of 2-step anodization process on the photoelectrochemical and semiconductor properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes composited with MoS<sub>2</sub>, in this experiment, the titanium sheet (TA1) was used as the matrix, and the size of the pattern was cut into 30 mm × 10 mm × 1 mm. The cut sample was pre-treated, and the surface of TA1 was polished with different types of sandpaper in turn so that there was no obvious scratch on the surface. Then it was washed with deionized water, ultrasonically cleaned and dried. The titanium sheet was anodized by a DC pulse stabilized power supply. The voltage was 40 V, and the electrolyte used was ethylene glycol + ammonium chloride aqueous solution. The sample after two-step anodization was placed in a high-pressure reactor containing thiourea and sodium molybdate. MoS<sub>2</sub> was grown on TiO<sub>2</sub> nanotubes by hydrothermal method at 220 °C for 6 hours to obtain a 2-step TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructure. The surface morphology of the sample was observed by scanning electron microscopy (SEM). The composite MoS<sub>2</sub> nanoparticles were uniformly grown on the tube wall of the nanotube. The crystal structure of the two-step anodization composite MoS<sub>2</sub> was analyzed by X-ray diffractometer (XRD). The characteristic peaks of MoS<sub>2</sub> were also observed, and no other characteristic peaks appeared. The photogenerated charge recombination of the samples was analyzed by photoluminescence spectrometer (PL). The photoluminescence intensity of 2-step TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> was much weaker than that of other samples. EDS was used to analyze the composition changes before and after compounding. The photocurrent density, electrochemical impedance and Mott-Schottky curve of the prepared sample were analyzed by an electrochemical workstation. The performance of the two-step anodized TiO<sub>2</sub> nanotube composite MoS<sub>2</sub> was greatly improved.

The 2-step anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes have good electrochemical and semiconductor properties at 50 min. On this basis, the composite MoS<sub>2</sub> can significantly increase its current density by about 60%, reaching 0.32 mA/cm<sup>2</sup>. The equivalent circuit fitting shows that the  $R_{ct}$  at this time is 298 Ω, and the photoluminescence intensity is obviously weakened. TiO<sub>2</sub> nanoarrays can provide abundant growth sites for MoS<sub>2</sub>, and also provide many carrier transfer channels for improving the photoelectrochemical performance through synergy. The charge transfer resistance of the TiO<sub>2</sub> nanotube array composite MoS<sub>2</sub> sample prepared by the two-step anodization method is significantly reduced, forming a more convenient electron transport channel, the carrier migration rate becomes faster, and the electron-hole separation efficiency is higher. This study provides a new idea for the preparation and performance improvement of the 2-step anodization composite film.

**KEY WORDS:** 2-step anodization; TiO<sub>2</sub>; nanotubes; MoS<sub>2</sub>; photoelectrochemical properties

当下环境与能源问题引起广泛关注, 光催化技术是目前较有效的解决途径之一<sup>[1-2]</sup>, 二氧化钛因具有特别的结构和性能, 很早就成为光催化领域极具潜力的催化剂材料之一<sup>[3-4]</sup>。TiO<sub>2</sub> 纳米管结构具有更大的比表面积及更强的吸附能力, 显示出较好的光催化性能与光电转化能力<sup>[5-6]</sup>。科研人员常采用形貌控制、金属<sup>[7-8]</sup>与非金属掺杂<sup>[9]</sup>等方法来增强二氧化钛的催化活性。Qiao 等<sup>[10]</sup>制备了镍钴层状双氢氧化物 (NiCo-LDHs) 共催化剂改性二氧化钛纳米管阵列光电极, 具有更高的光催化水解活性。在这些方法中, 构造异质结构一直被认为是最有效的途径<sup>[11-12]</sup>, 可以提高载流子的分离和转移速率。通常情况下, 一次阳极氧化后的表面颜色、厚度和组织结构已经无法满足当前对材料性能的需求, 不能达到所需要的条件<sup>[13-14]</sup>, 通过二步阳极氧化工艺<sup>[15-16]</sup>, 可以制备出新型的功能材料, 具有良好的工业效益, 而这方面的研究目前并没有得到广泛的关注。二硫化钼<sup>[17-18]</sup>在能源催化<sup>[19-20]</sup>、光学<sup>[21-22]</sup>等方面有着意想不到的应用价值。MoS<sub>2</sub> 在自然界中储量丰富、成本低, 禁带宽度较窄, 可以吸收大范围的可见光, 具有良好的导电性, 故被认为是优秀的

可提高二氧化钛催化性能的候选材料<sup>[23]</sup>。Xu 等<sup>[24]</sup>在氧化铟锡 (ITO) 衬底上, 制备了大面积的二硫化钼超薄纳米片直接作为电池的阳光极, 证明了其可作为优良的光电催化剂。Liu 等<sup>[25]</sup>提出了 MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结构, 通过银纳米粒子的表面等离子体共振现象和二硫化钼窄带隙的协同效应来解释该异质结构, 可以改善其单一结构的光学性能。本实验通过在一次阳极氧化的基础上采用二步阳极氧化工艺, 以 TA1 为研究对象, 乙二醇+氯化铵水溶液作为电解液<sup>[26-27]</sup>, 通过对时间的调控来制备所需的样品, 并选择最优的样品复合二硫化钼来探索其光电化学性能, 为二步阳极氧化复合膜的制备与性能改善提供一种新的思路。

## 1 实验

### 1.1 材料

本实验以钛 (TA1) 为基体, 将试样切割为 30 mm×10 mm×1 mm, 对切割后的样品依次使用不同型号的砂纸打磨 TA1 表面, 使其表面无明显划痕后

备用。所用材料有：乙二醇（分析纯），成都市科隆化学品有限公司；氟化氢（ $\text{NH}_4\text{F}$ ，分析纯），上海麦克林生化科技有限公司；无水乙醇（分析纯），成都市科隆化学品有限公司；丙酮（分析纯），成都市科隆化学品有限公司；超纯水，实验室自制。

## 1.2 $\text{TiO}_2$ 纳米阵列的制备

通常一步阳极氧化制备  $\text{TiO}_2$  纳米阵列的方法有很多，本实验利用阳极氧化的方法制备  $\text{TiO}_2$  纳米阵列。将打磨好的钛片依次使用超纯水、丙酮、无水乙醇超声清洗 20 min，然后烘箱烘干备用。在 25  $^\circ\text{C}$  条件下，用钛片作为阳极，镍片为阴极，使用质量分数 0.5% 的氯化铵和体积分数 1% 超纯水的乙二醇溶液作为电解质。控制电压为 40 V 不变，在不同的反应时间下（30、40、50 和 60 min）进行  $\text{TiO}_2$  纳米阵列的制备，标记为 TNTs X min。

用二步阳极氧化法制备  $\text{TiO}_2$  纳米阵列（2-step TNTs），是在一步阳极氧化的基础上通过超纯水、丙酮、无水乙醇分别超声震荡清洗 1 h，直到样品表面的纳米管阵列脱落，再次烘干。最后按照一步阳极氧化的方法重复实验获得样品，烘干备用。

## 1.3 2-step TNTs/ $\text{MoS}_2$ 的制备

本实验采用水热合成法制备 TNTs/ $\text{MoS}_2$  样品。

使用 0.31 g 的硫脲和 0.112 3 g 的钼酸钠配制成 45 mL 的溶液，并取出 5 mL 溶液放入小烧杯中，再将二步阳极氧化制备得到的  $\text{TiO}_2$  纳米阵列式样依次放入小烧杯中，用高压反应釜装入小烧杯，恒温 220  $^\circ\text{C}$ ，6 h，取出冲洗烘干，制备成 2-step TNTs/ $\text{MoS}_2$  样品。

## 1.4 样品的表征

本实验使用日立 S-4800 扫描电子显微镜（SEM）观察式样表面的形貌，采用 Bruker 公司的 D-8 型 X 射线衍射仪（XRD）对式样结构进行表征，采用日本津岛 UV-3600 型紫外可见分光光度计测试其能带结构，使用上海辰华公司的 CHI760E 电化学工作站对式样膜层进行光电流密度、电化学阻抗的研究，电化学测试在三电极体系中进行，参比电极为氯化银（ $\text{AgCl}$ ）电极，对电极是铂（Pt）电极，将工作电极浸入 3.5%（质量分数）氯化钠（ $\text{NaCl}$ ）溶液中，待电位稳定后开始测试其光电化学性能。

# 2 结果与讨论

## 2.1 样品的表面形貌分析

图 1 为  $\text{TiO}_2$  纳米管及复合  $\text{MoS}_2$  后在不同时间下的扫描电镜图，图 1a~h 分别为在 30、40、50 和 60 min 下的 SEM 图。由图 1a~d 可知，在 30 min 和 40 min

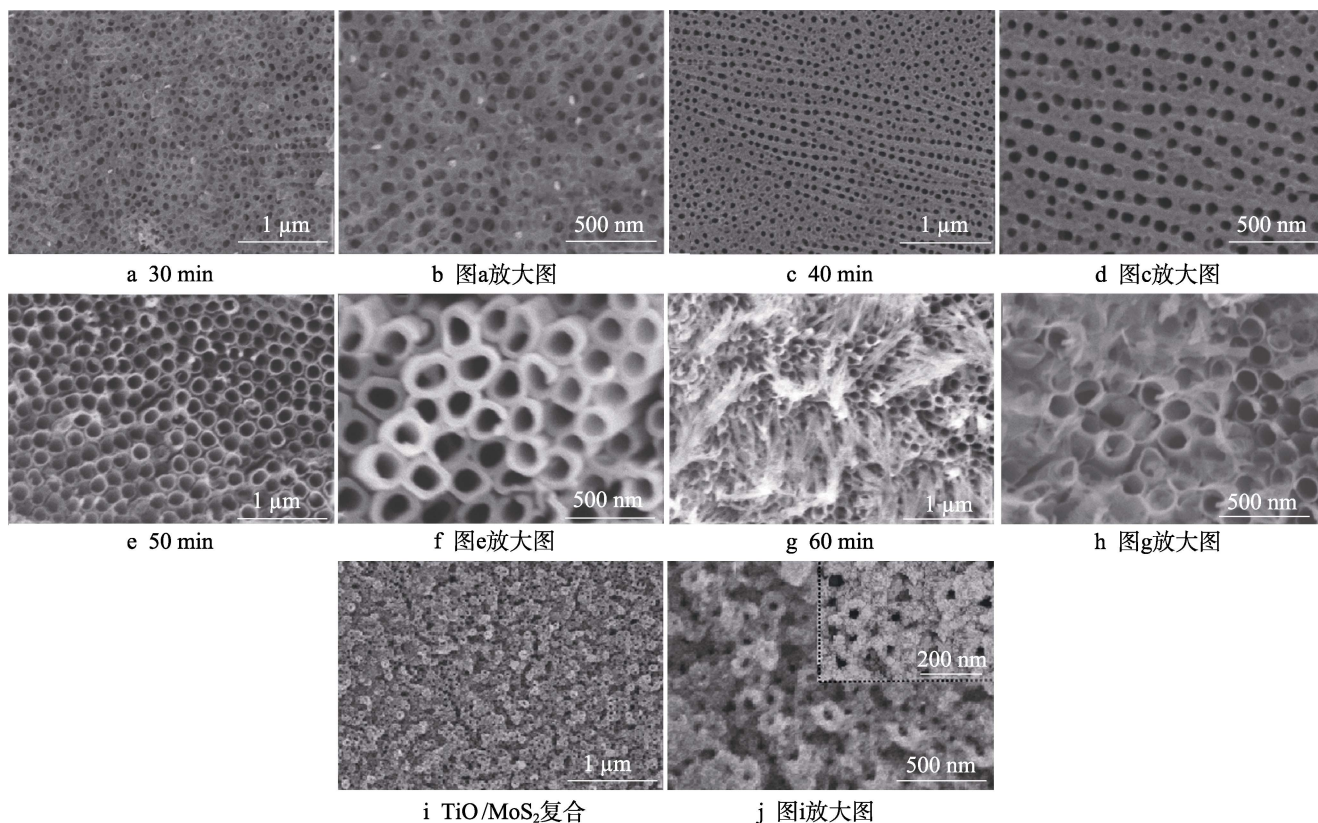


图 1 不同时间下的纳米管形貌图

Fig.1 Morphology of nanotubes at different time: a) 30 min; b) enlarged view of Fig.a; c) 40 min; d) enlarged view of Fig.c; e) 50 min; f) enlarged view of Fig.e; g) 60 min; h) enlarged view of Fig.g; i)  $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$  composite; j) enlarged view of Fig.i

下所制备的样品表面有许多凹痕, 纳米管阵列还没有清晰地生长出来。直到 50 min 时可以看到平整且美观的纳米管阵列, 可以从图 1e 和放大图 1f 中清楚地看到。目前已有文献证明了<sup>[28]</sup>纳米环、纳米孔及纳米管 3 种结构中 TiO<sub>2</sub> 纳米管结构的光电化学性能是最好的, 而 50 min 下阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列有较好的表面特性, 提高了纳米管膜层的厚度, 具有较高的有序度。在 60 min 时可以看到在原有规则的纳米管阵列上长有很多重叠的纳米管, 有的团聚在一起, 有的倒伏, 结构变得不规则。故选择 50 min 时的纳米管作为后续实验的基体, 在其表面用水热法复合 MoS<sub>2</sub>, 从图 1i 和图 1j 中可清晰地看到, 复合的 MoS<sub>2</sub> 纳米颗粒均匀生长在纳米管的管口壁上, 形成 TNTs/MoS<sub>2</sub> 异质结构。

二步阳极氧化后的纳米管阵列如图 2 所示, 从图 2b 可以看出在一次阳极氧化纳米管阵列去除后, 钛片表面形成规则整齐的凹痕, 这也是二步阳极氧化所

需要的基体。从图 2c 可清晰地看到在相同时间 50 min 下, 在凹痕上长出的纳米管管径变得更小, 结构更加紧密。水热二氧化钛纳米阵列的比表面积更大, 能为半导体的负载提供丰富的生长位点, 也提供了许多载流子转移通道。在二次阳极氧化纳米管基础上水热合成 MoS<sub>2</sub>, 形成的异质结见图 2d, MoS<sub>2</sub> 颗粒均匀地沿着纳米管的管壁生长, 增加了表面积, 形成更紧密的异质结构, 通过协同作用提升其性能。

2.2 样品的成分分析

采用 X 射线能谱仪对制备的二步阳极氧化膜复合 MoS<sub>2</sub> 的 TNTs/MoS<sub>2</sub> 异质结进行了定量分析。图 3a 为异质结的取样位置 SEM 图, 从图 3b 可以看出二步阳极氧化膜复合 MoS<sub>2</sub> 的样品中含有 S、Ti、Mo 和 O 元素, 不含掺杂元素, 与实验预期基本吻合, 说明制备的样品较为成功, MoS<sub>2</sub> 成功生长在钛纳米管上。具体元素含量见表 1。

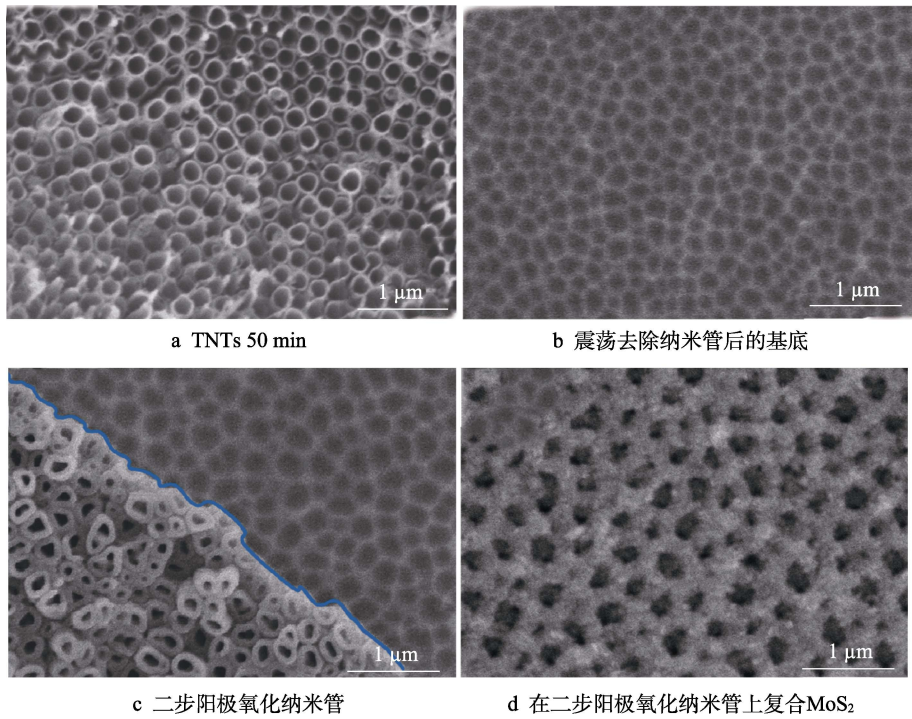


图 2 二步阳极氧化表面形貌 SEM 图  
Fig.2 SEM diagram of surface morphology of two-step anodization: a) TNTs 50 min;  
b) substrate after removal of the nanotubes by shaking; c) two-step anodization of nanotubes;  
d) two-step anodization of nanotube composite MoS<sub>2</sub>

表 1 2-step TNTs/MoS<sub>2</sub> 的元素含量  
Tab.1 Elemental content of 2-step TNTs/MoS<sub>2</sub>

	wt. %	at. %
S	3.15	2.10
Ti	39.58	12.17
Mo	19.60	4.55
O	37.67	6.61

2.3 样品的物相分析

对钛合金在不同时间下制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管以及二步阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合 MoS<sub>2</sub> 后的样品结构进行了分析, XRD 测试结果如图 4 所示。在 30~60 min 下 TiO<sub>2</sub> 纳米管 XRD 特征峰基本一致, 在衍射角度 35.1°、40.2°、53.4°和 70.6°位置出现了较强的衍射峰,

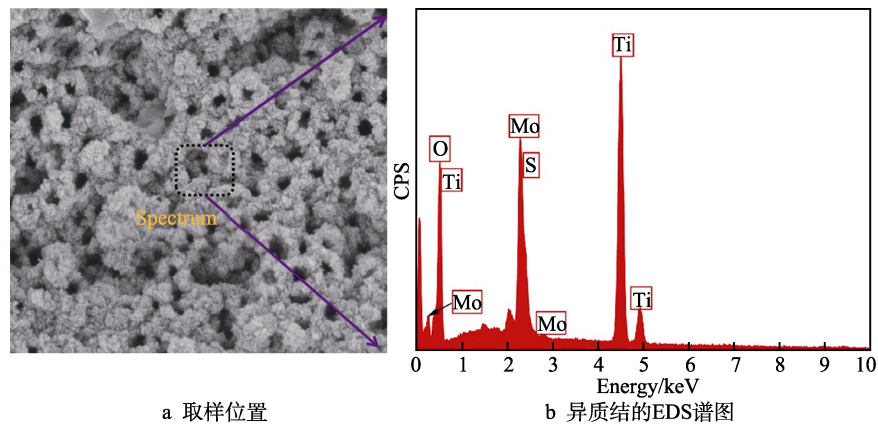


图 3 2-step TNTs/MoS<sub>2</sub> 的 EDS 谱图  
Fig.3 EDS spectra of 2-step TNTs/MoS<sub>2</sub>: a) sampling position; b) EDS spectra of heterojunctions

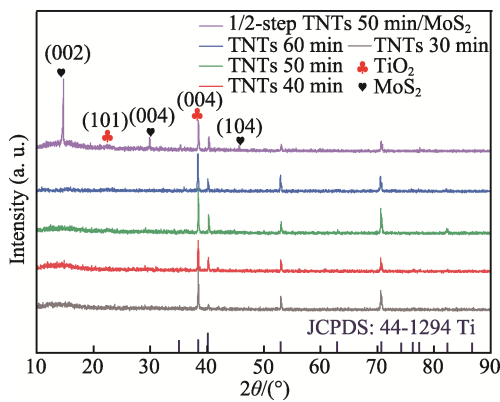


图 4 不同时间下阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管和经二步阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合 MoS<sub>2</sub> 的 XRD 谱图  
Fig.4 XRD spectra of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes at different time and 2-step anodized TiO<sub>2</sub> nanotube composite MoS<sub>2</sub>

分别对应钛的(100)、(101)、(102)和(103)晶面，这与钛的标准卡片（JCPDS No: 44-1294）基本吻合。在衍射角度 25.2°和 38.4°位置与锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的(101)和(004)晶面对应。经二步阳极氧化后的钛纳米管复合 MoS<sub>2</sub>( 2-step TNTs/MoS<sub>2</sub> )在 14.5°、28.7°和 44.5°位置出现了 MoS<sub>2</sub> 的特征峰，分别对应(002)、(004)和(104)晶面，这与 MoS<sub>2</sub> 标准卡片（JCPDS No: 73-1508）相符合。值得注意的是，XRD 谱中无其他衍射峰出现，这表示复合的样品结晶效果良好，实验制备成功。

## 2.4 样品的 XPS 分析

采用 XPS 对二步阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合 MoS<sub>2</sub> 的样品进行分析，结果见图 5，图 5 显示样品中含有

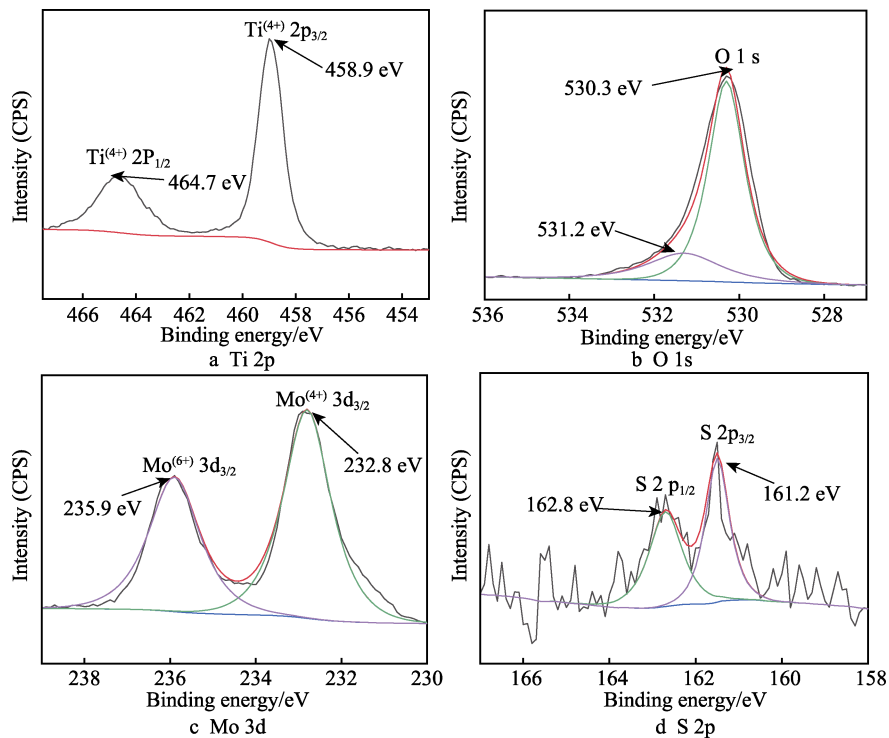


图 5 二步阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合 MoS<sub>2</sub> 的 XPS 图谱  
Fig.5 XPS spectra of 2-step anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes composite MoS<sub>2</sub>

Ti、O、Mo 和 S 元素。图 5a 显示的是 Ti 2p 谱, 在 458.9 eV 和 464.7 eV 处有 2 个峰, 分别属于 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub>, 皆为 Ti<sup>(4+)</sup>。图 5b 为 O 1s 的 XPS 曲线, 其中在 530.3 eV 处出现 1 个主要峰, 与二氧化钛中 Ti—O 键基本吻合。图 5c 为 Mo 3d 的 XPS 曲线, 232.8 eV 和 235.9 eV 的结合能与 Mo<sup>(4+)</sup> 3d<sub>3/2</sub> 和 Mo<sup>(6+)</sup> 3d<sub>3/2</sub> 保持一致, 二者之差为 3.1 eV, 但从图 5c 观察到有 Mo<sup>6+</sup>, 这是由于存在 MoO<sub>3</sub>。S 2p 的 XPS 图谱显示在 161.2 eV 和 162.8 eV 处有 2 个峰, 分别为 S 2p<sub>3/2</sub> 和 S 2p<sub>1/2</sub>, 见图 5d。

## 2.5 样品的光学性能测试结果

使用 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液作为测试电解液, 测试了不同时间下阳极氧化  $\text{TiO}_2$  纳米管和二步阳极氧化  $\text{TiO}_2$  纳米管复合  $\text{MoS}_2$  后的光电流密度曲线 ( $J-t$ ) 和 LSV 曲线, 光照间隔时间为 30 s, 测试结果见图 6。

从图 6a 可以看出, 不同时间下阳极氧化  $\text{TiO}_2$  纳米管的 LSV 曲线趋势大体一致, 当给予光照时, 可以观察到不同时间下光电流密度都有所提高, 但在 50 min 下的  $\text{TiO}_2$  纳米管 LSV 曲线最高, 通过其扫描电镜可知: 50 min 时的纳米管阵列结构更加规则有序, 相较于其他时间下形成的无定形钛氧化物,

50 min 时结晶规整的钛氧化物拥有更好的电子传输性能, 故从图 6b 可以发现其光电流密度也是最高的。说明改变钛合金阳极氧化的时间在一定程度上可以改变其光电流密度, 增强其光学性能。这是因为 50 min 下的二氧化钛纳米阵列比表面积更大, 能为  $\text{MoS}_2$  提供丰富的生长位点, 也提供了许多载流子转移通道, 通过协同作用来提升光电化学性能, 所以在阳极氧化 50 min 下  $\text{TiO}_2$  纳米管复合  $\text{MoS}_2$  (TNTs 50 min/ $\text{MoS}_2$ ) 后的光电流密度比阳极氧化 50 min (TNTs 50 min) 下  $\text{TiO}_2$  纳米管光电流密度有所提高, 大约为 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, 说明  $\text{MoS}_2$  自身在激光的照射下表面也可以产生光生载流子, 同时光生电子-空穴的复合显著改善。在  $\text{TiO}_2$  纳米阵列表面复合适量的  $\text{MoS}_2$ , 可以起到收集光生空穴的作用。

通过图 6c 和图 6d 可以发现, 二步阳极氧化  $\text{TiO}_2$  纳米管复合  $\text{MoS}_2$  (2-step TNTs 50 min/ $\text{MoS}_2$ ) 的样品较一次阳极氧化  $\text{TiO}_2$  纳米管复合  $\text{MoS}_2$  的试样其光电流密度提高了大约 60%, 达到 0.32 mA/cm<sup>2</sup>。从图 6d 可以看出当有光照时, 2-step TNTs 50 min/ $\text{MoS}_2$  试样的光电流密度值瞬间提高, 光照过程中其电流密度传输稳定, 说明制备的异质结具有良好的光电稳定性, 使其光生电子-空穴的复合得到改善。由图 6 可以得

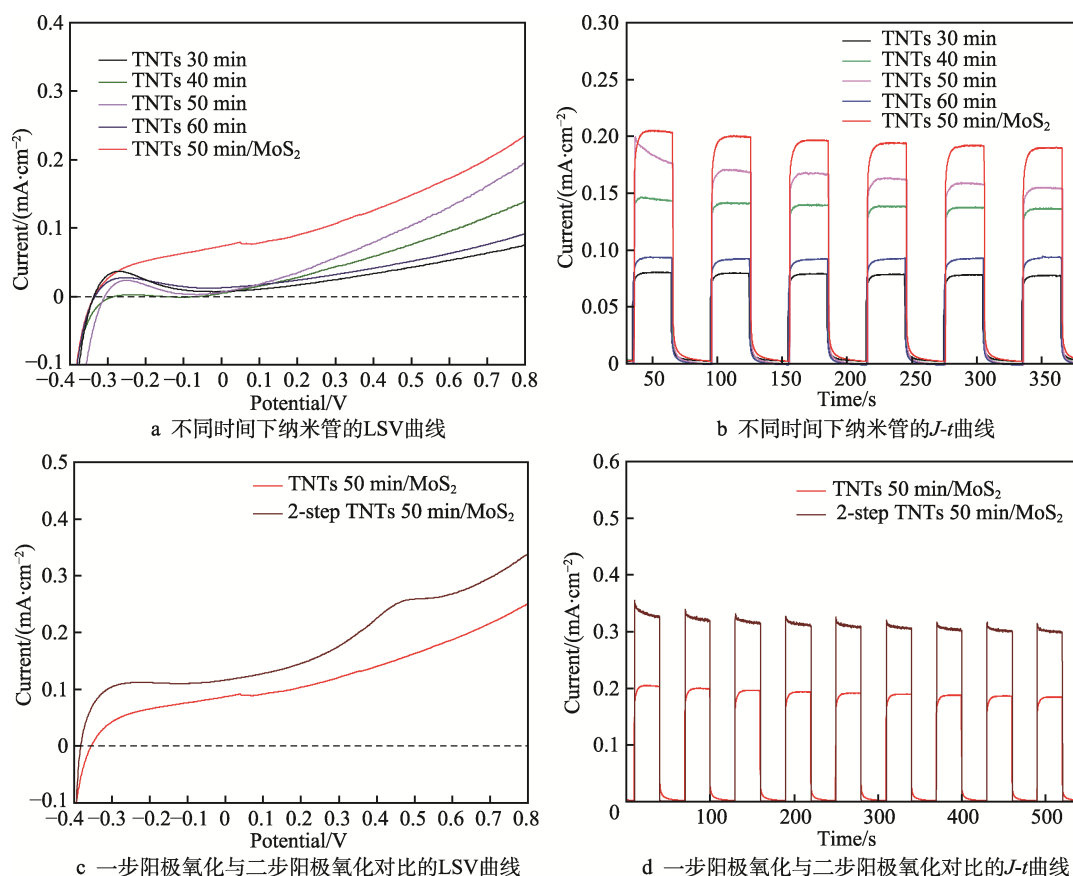


图 6 样品的 LSV 曲线和  $J-t$  曲线

Fig.6 LSV curve and  $J-t$  curve of the samples: a) LSV curves of nanotubes at different time; b)  $J-t$  curves of nanotubes at different time; c) LSV curves of 1-step anodization and 2-step anodization; d)  $J-t$  curve of 1-step anodization compared with 2-step anodization

出,所制备的样品都具有良好的瞬态光响应特性,二步阳极氧化后的TiO<sub>2</sub>纳米管复合MoS<sub>2</sub>更有利于改善其光电化学性能。

2.6 电化学阻抗谱分析

图 7 为阳极氧化不同时间下 TiO<sub>2</sub> 纳米管和二步阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合 MoS<sub>2</sub> 后的 EIS 谱图,用以研究异质结的电荷转移性能。采用 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液作为测试 EIS 的电解液,开路电压为 0.4 V。由图 7a 可见,阳极氧化 50 min 时钛纳米管 (TNTs 50 min) 的 Nyquist 谱半圆直径较其他时间下的钛纳米管样品较小,主要是因为 50 min 时其结构为纳米管状,较之 30 min 生成的纳米孔和 40 min 的纳米环,其结构更加规则有序,相较于无定形的钛氧化物,50 min 下结晶较好的钛氧化物拥有更好的电子传输性能,在光电化学性能上有所提升。故 TNTs 50 min 样品的电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 较小,电荷转移速度较快,通过等效电路拟合得出此时的  $R_{ct}$  为 5 775  $\Omega$ 。

与 TNTs 50 min 样品相比, TNTs 50 min 样品复合 MoS<sub>2</sub> 后的 Nyquist 谱半圆直径变得更小,此时的电荷转移电阻值为 1 480  $\Omega$ ,电荷迁移速度也随之变快,这与其光电流密度的变化相吻合,见图 7a。二

步阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合 MoS<sub>2</sub> 后的 Nyquist 谱半圆直径见图 7c,其电荷转移电阻值仅为 298  $\Omega$ 。由此可知 2-step TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 在一定程度上可以大幅度降低电荷转移电阻,电子-空穴对的分离速率变高,电荷传输性能得到大幅改善,2-step TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 纳米管阵列较 TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 具有更好的表面特性,纳米管具有更高的有序度,为 MoS<sub>2</sub> 提供了丰富的生长位点。图 7b 与图 7d 均为对应的 Bode 谱图,均呈现出低频高角度的特征,说明样品的表面都形成了非均相钝化膜<sup>[29]</sup>。

2.7 光致发光光谱分析 (PL)

为了进一步验证二步阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管和 MoS<sub>2</sub> 在促进电荷分离和转运中的作用,对 TNTs 50 min、TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 和 2-step TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 的样品进行了 PL 光谱分析。如图 8 所示,这 3 个样品的 PL 光谱均显示出相同的光谱特性。一般认为,PL 光谱中的荧光发射峰表示光生电荷重组的发生,而较低的荧光发射峰,意味着电荷捕获和转移的改善。在激发波长 320 nm 下,与 TNTs 50 min 式样相比,TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 式样的光致发光强度有明显的减弱,表明 TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 样品可以有效

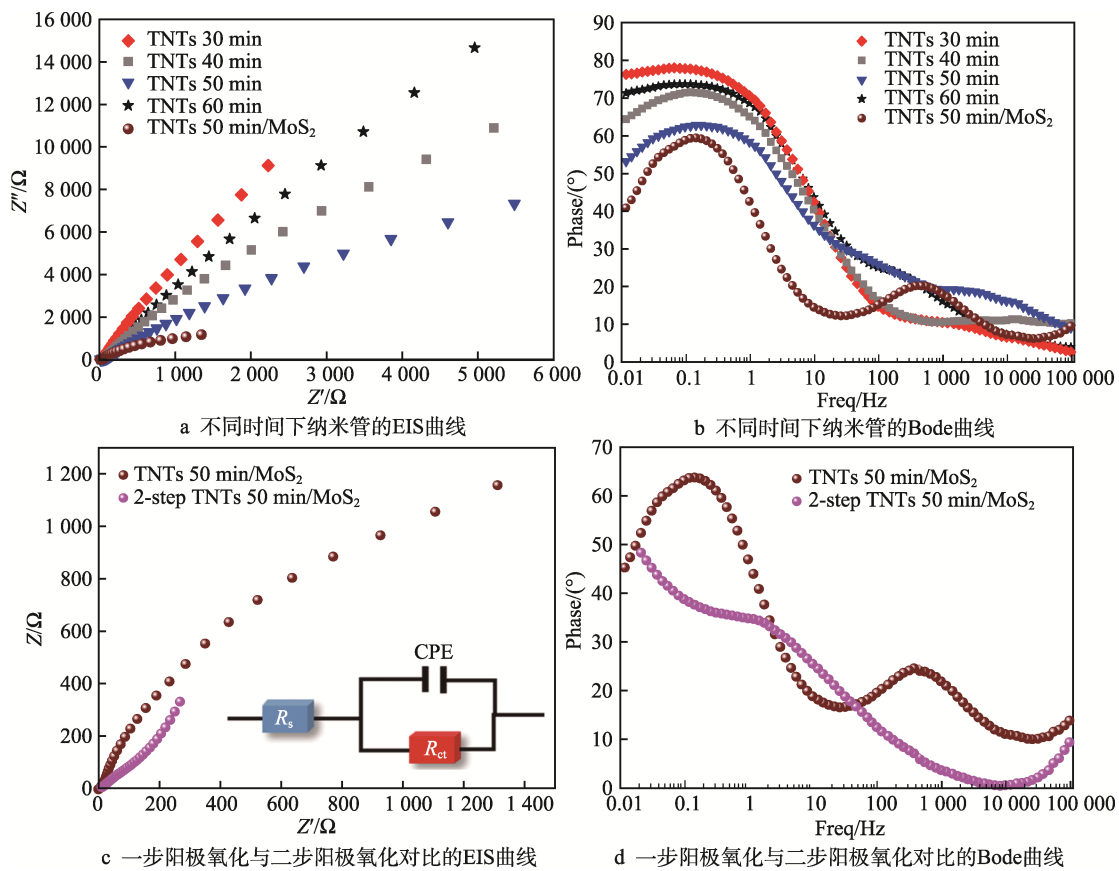


图 7 样品的电化学阻抗谱图

Fig.7 Electrochemical impedance spectroscopy of the samples: a) EIS curves of nanotubes at different time; b) Bode curves of nanotubes at different time; c) EIS curves of 1-step anodization and 2-step anodization; d) Bode curves of 1-step anodization compared with 2-step anodization

降低光生载流子的重组。2-step TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 的光致发光强度远弱于前两者, 这说明二步阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合 MoS<sub>2</sub> 中的载流子寿命更长, 具有较高的电子-空穴分离效率。

2.8 UV-vis 光谱分析

图 9 为所制样品的 UV-vis 光谱图, 可以看出由于对紫外光的响应, 所制备的样品吸收边在 400 nm 附近。2-step TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 复合样品的吸收边较其他 2 个样品 (TNTs 50 min 和 MoS<sub>2</sub>) 发生红移, 延伸到可见光区域, 对可见光的吸收能力得到改善。根据 Kubelka-Munk 公式可以算出半导体的带隙能量值 ( $E_g$ ), 在图 9b 中, 画一条与横线相交的切线, 其值近似于样本的  $E_g$ , 因此得出 TNTs 50 min、MoS<sub>2</sub> 和 2-step TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 的  $E_g$  分别近似于 2.9、2.46 和 2.35 eV, 表明该复合较大程度上降低了带隙能量。综上所述, 这种二步阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合 MoS<sub>2</sub> 的异质结构, 具有优异的光吸收性能, 良好的能量排列形成更方便的电子传输通道, 载流

子的迁移速率变得更快, 因此该异质结构的设计是可行的。

2.9 Mott-Schottky 分析

采用 Mott-Schottky 曲线分别对 TNTs 50 min、MoS<sub>2</sub> 和 2-step TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 样品在 2 000、2 500 和 3 000 Hz 下的平带电位进行分析, 见图 10。对其曲线部分进行拟合, 曲线的斜率为正, 说明样品皆有 n 型半导体的特性。由图 10a~c 可知, TNTs 50 min 的平带电位为 -0.8 eV, MoS<sub>2</sub> 的平带电位为 -0.62 eV, 2-step TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> 的平带电位为 -0.62 eV, TNTs 50 min (TiO<sub>2</sub>) 与 MoS<sub>2</sub> 之间的导带距离相差为 0.15 eV。在复合样品中电子-空穴对的分离和转运机理示意图见图 10d, 通过图 9 Kubelka-Munk 函数与光子能量的关系图可知 TNTs 50 min (TiO<sub>2</sub>) 的 VB 位置大约为 2.31 eV, CB 的位置为 -0.57 eV, 进一步得出 MoS<sub>2</sub> 的 VB 为 2.04 eV, CB 为 -0.39 eV。异质结构提高了光生载流子的迁移速率, 增大了其可见光响应区域, 从而改善了光催化活性。

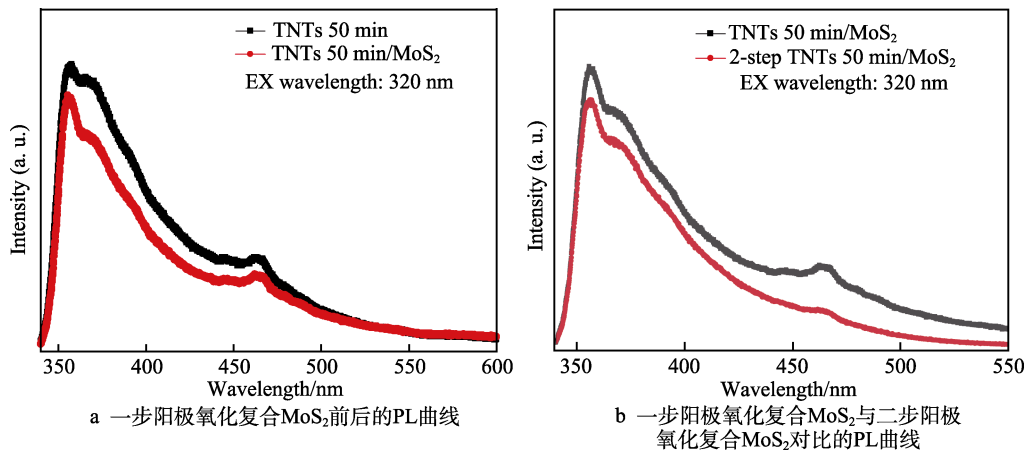


图 8 样品的光致发光光谱图  
Fig.8 Photoluminescence spectra of samples: a) PL curves before and after 1-step anodization of MoS<sub>2</sub>; b) comparison between PL curves of 1-step anodized composite MoS<sub>2</sub> and 2-step anodized composite MoS<sub>2</sub>

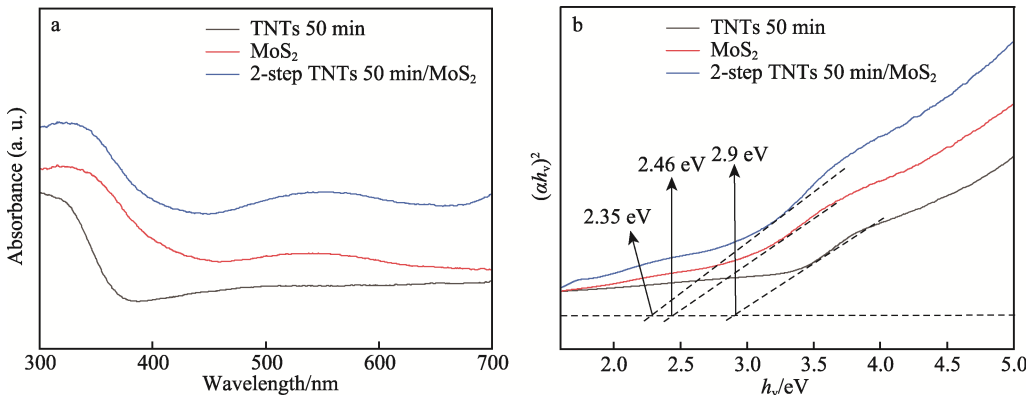


图 9 样品的 UV-vis 光谱图 (a) 以及 Kubelka-Munk 函数与光子能量的关系图 (b)  
Fig.9 UV-vis spectra (a) and relationship between Kubelka-Munk function and photon energy (b) of the sample

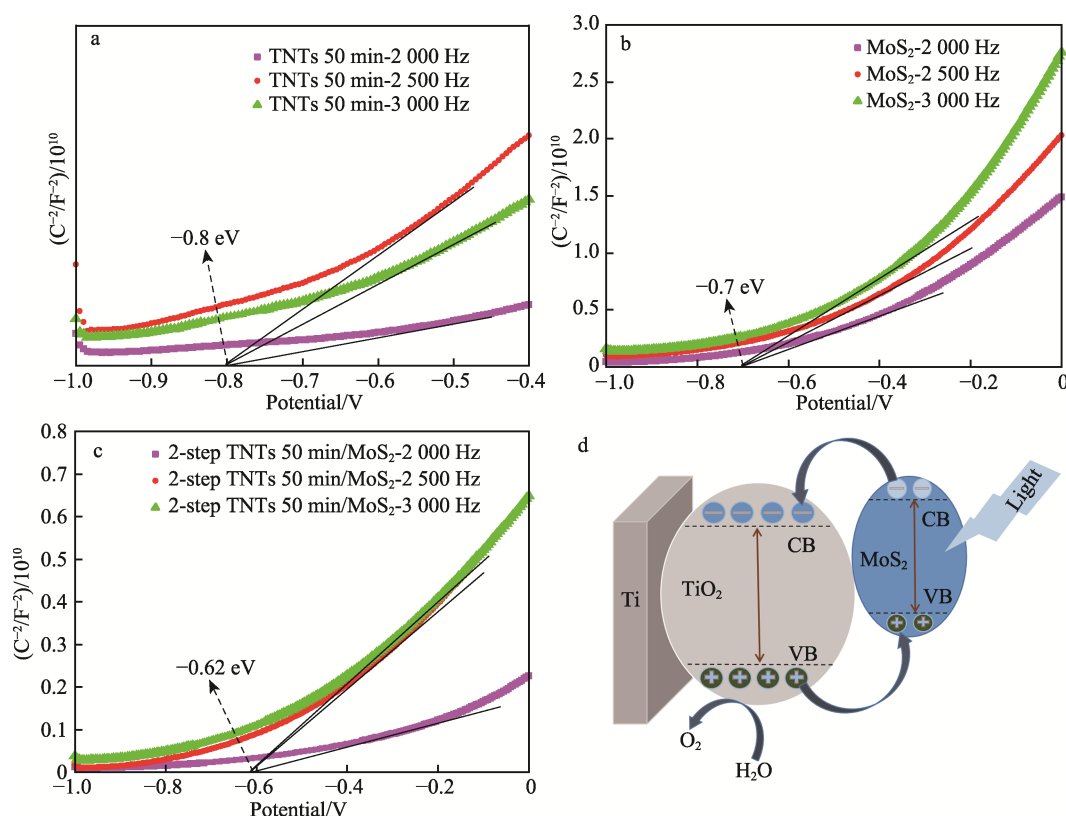


图 10 TNTs 50 min (a)、MoS<sub>2</sub> (b)、2-step TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> (c) 的 Mott-Schottky 曲线以及电荷分离和转移示意图 (d)

Fig.10 Mott-Schottky curve of TNTs 50 min (a), MoS<sub>2</sub> (b), 2-step TNTs 50 min/MoS<sub>2</sub> (c), and chart of charge separation and transfer (d)

### 3 结论

本文通过在钛合金 (TA1) 一次阳极氧化的基础上进行第二步阳极氧化, 然后在生成的纳米管表面复合适量的 MoS<sub>2</sub>, 得到如下结论:

1) 在控制阳极氧化电压 40 V 不变的前提下, 改变其阳极氧化时间, 在 50 min 时其结构为纳米管状, 较之纳米孔和纳米环结构在光电化学性能上有所提升, 在 50 min 时其光电流密度达到较高水平, 电化学阻抗谱的 Nyquist 直径也达到区间最小。说明在 50 min 阳极氧化下, 可以加速其电荷转移的速率, 光电化学性能得到增强。

2) 在 50 min 阳极氧化时间下再复合 MoS<sub>2</sub>, 其光电流密度达到 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, 光生电子-空穴的复合得到改善, 此时电化学阻抗谱的 Nyquist 直径也变得更小, 电荷转移电阻值仅为 1 480 Ω, PL 光致发光强度也有明显的减弱, 电荷转移的速率得到改善。

3) 二步阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合 MoS<sub>2</sub> 后其各方面性能得到提升, 具有更好的表面特性, 更高的有序度, 为 MoS<sub>2</sub> 提供了丰富的生长位点, 光电流密度达到 0.32 mA/cm<sup>2</sup>, 等效电路的电荷转移电阻降到 298 Ω, PL 光致发光强度较之前减弱更多, 光电化学性能得到最大程度的提升。

### 参考文献:

- [1] LU Y, WEI Z, SALKE N P, et al. Enhanced Electron Transport in Rutile TiO<sub>2</sub> Nanowires via H<sub>2</sub>S-Assisted Incorporation of Dissolved Silicon for Solar-Driven Water Splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 767-772.
- [2] NIU X Y, YAN W J, SHAO C C, et al. Hydrothermal Synthesis of Mo-C Co-Doped TiO<sub>2</sub> and Coupled with Fluorine-Doped Tin Oxide (FTO) for High-Efficiency Photodegradation of Methylene Blue and Tetracycline: Effect of Donor-Acceptor Passivated Co-Doping[J]. Applied Surface Science, 2019, 466: 882-892.
- [3] 曾祥蕊, 卫静, 刘欣. TiO<sub>2</sub> 光催化剂改性研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2019, 39(8): 28-31.
- [4] ZENG X R, WEI J, LIU X. Research Progress in Modification of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2019, 39(8): 28-31.
- [5] 姚海伟, 王荟琪, 蒲卓林, 等. 二维材料/二氧化钛复合材料的催化研究进展[J]. 材料热处理学报, 2023, 44(2): 13-29.
- [6] YAO H W, WANG H Q, PU Z L, et al. Research Progress on Photocatalysis of Two-Dimensional Materials/Titanium Dioxide Composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2023, 44(2): 13-29.
- [7] IJIMA S, ICHIHASHI T. Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter[J]. Nature, 1993, 363: 603-605.
- [8] LEE W J, SMYRL W H. Zirconium Oxide Nanotubes Synthesized via Direct Electrochemical Anodization[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(3): B7.

- [7] 葛增娴, 魏爱香, 赵旺, 等. TiO<sub>2</sub> 纳米花的合成及其在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(5): 1181-1185.  
GE Z X, WEI A X, ZHAO W, et al. Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nano-Flowers and Application in Dye-Sensitized Solar Cells[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2010, 39(5): 1181-1185.
- [8] 宁成云, 王玉强, 郑华德, 等. 阳极氧化法制备二氧化钛纳米管阵列的研究[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(1): 14-17.  
NING C Y, WANG Y Q, ZHENG H D, et al. Study on Preparation of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Anodizing Processes[J]. Chemical Research and Application, 2010, 22(1): 14-17.
- [9] LU S L, QIAN M, TANG H P, et al. Massive Transformation in Ti-6Al-4V Additively Manufactured by Selective Electron Beam Melting[J]. Acta Materialia, 2016, 104: 303-311.
- [10] QIAO J Y, WANG Y H, LIANG Q, et al. A Photoelectrochemical Sensor Based on TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Decorated with Nickel-Cobalt Layered Double Hydroxides for the Effective and Sensitive Detection of Chromium(VI)[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(4): 5535-5543.
- [11] LUO J, CHEN J Y, WANG H Y, et al. Ligand-Exchange Assisted Preparation of Plasmonic Au/TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Photoanodes for Visible-Light-Driven Photoelectrochemical Water Splitting[J]. Journal of Power Sources, 2016, 303: 287-293.
- [12] DE ASSIS S L, WOLYNIEC S, COSTA I. Corrosion Characterization of Titanium Alloys by Electrochemical Techniques[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(8/9): 1815-1819.
- [13] 崔昌兴, 付天琳, 杨艳蓉, 等. 二次阳极氧化处理对 TA2 纯钛表面特性及抗腐蚀性的影响[J]. 金属热处理, 2017, 42(11): 112-116.  
CUI C X, FU T L, YANG Y R, et al. Effect of Two-Step Anodization on Surface Properties and Corrosion Resistance of TA2 Pure Titanium[J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(11): 112-116.
- [14] MOHAMMADPOUR F, MORADI M. Double-Layer TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Two-Step Anodization: Used in back and Front-Side Illuminated Dye-Sensitized Solar Cells[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 39: 255-264.
- [15] 张君慧, 郭丽芳, 赵清华, 等. 基于两步法阳极氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列制备研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(12): 3136-3140.  
ZHANG J H, GUO L F, ZHAO Q H, et al. Fabrication of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Two-Step Anodic Oxidation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(12): 3136-3140.
- [16] SIMKA W, SADKOWSKI A, WARCZAK M, et al. Characterization of Passive Films Formed on Titanium during Anodic Oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(24): 8962-8968.
- [17] 孙誉铖, 张立兵, 张瑞中. 二硫化钼的制备及其电化学传感应用研究进展[J]. 化学试剂, 2022, 44(7): 1063-1070.  
SUN Y Z, ZHANG L B, ZHANG R Z. Progress in Preparation of Molybdenum Disulfide and Its Application in Electrochemical Sensors[J]. Chemical Reagents, 2022, 44(7): 1063-1070.
- [18] CAI M, FENG P, YAN H, et al. Hierarchical Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Tx @MoS<sub>2</sub> Heterostructures: A First Principles Calculation and Application in Corrosion/Wear Protection[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 116: 151-160.
- [19] HE H B, LIU Z, PENG C Q, et al. 3D MoS<sub>2</sub>/Graphene Nanoflowers as Anode for Advanced Lithium-Ion Batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(12): 4041-4049.
- [20] ZHANG W P, XIAO X Y, ZHENG L L, et al. Fabrication of TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>@zeolite Photocatalyst and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Methyl Orange under Visible Light[J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 468-478.
- [21] 王昭昭, 谭磊, 肖琪, 等. 二硫化钼及其异质结材料的合成与光电应用[J]. 光学与光电技术, 2022, 20(4): 66-78.  
WANG Z Z, TAN L, XIAO Q, et al. Synthesis of MoS<sub>2</sub> and Its Heterostructures for Optoelectronic Applications [J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2022, 20(4): 66-78.
- [22] 左玲霞, 权菲芸, 王佩, 等. 硼、氮掺杂的二硫化钼用于氧还原电催化研究[J]. 化学通报, 2022, 85(2): 247-252.  
ZUO L X, QUAN F Y, WANG P, et al. B, N-Doped Molybdenum Disulfide for Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction[J]. Chemistry, 2022, 85(2): 247-252.
- [23] TONNDORF P, SCHMIDT R, BÖTTGER P, et al. Photoluminescence Emission and Raman Response of Monolayer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>[J]. Optics Express, 2013, 21(4): 4908.
- [24] XU X Y, HU J G, YIN Z Y, et al. Photoanode Current of Large-Area MoS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets with Vertically Mesh-Shaped Structure on Indium Tin Oxide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(8): 5983-5987.
- [25] LIU Z, XU K, YU H, et al. Synergistic Effect of Ag/MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure Arrays on Enhancement of Photoelectrochemical and Photocatalytic Performance[J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(5): 6850-6862.
- [26] GAO W Y, WANG M Q, RAN C X, et al. Facile One-Pot Synthesis of MoS<sub>2</sub> Quantum Dots-Graphene-TiO<sub>2</sub> Composites for Highly Enhanced Photocatalytic Properties[J]. Chemical Communications, 2015, 51(9): 1709-1712.
- [27] 马菁瑶. 二硫化钼基异质结的制备及其光电性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2021.  
MA J Y. Preparation of Molybdenum Disulfide-based Heterojunction and Its Photoelectrode Properties[D]. Xi'an: Northwest University, 2021.
- [28] 邢俊恒. 钛表面阳极氧化物的生长、结构及性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.  
XING J H. Study on Growth, Structure and Properties of Anodic Oxide on Titanium Surface[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [29] 胡继月, 来龙杰, 汪瑞, 等. TA1 钛合金阳极氧化膜复合 FeOOH 后的光电及半导体特性研究[J]. 材料保护, 2024, 57(1): 65-72.  
HU J Y, LAI L J, WANG R, et al. Study on Photoelectric and Semiconductor Characteristics of Anodic Oxide Film with FeOOH on TA1 Titanium Alloy[J]. Materials Protection, 2024, 57(1): 65-72.