

Supporting Information for *Acta Phys. -Chim. Sin.* 2017, 33 (10), 2042–2051

doi: 10.3866/PKU.WHXB201705125

光诱导约束刻蚀体系中的TiO₂纳米管阵列光电极上Cu的沉积及抑制

黄雅钰 方秋艳 周剑章* 詹东平 时康 田中群

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

Deposition and Inhibition of Cu on TiO₂ Nanotube Photoelectrode in Photoinduced Confined Etching System

HUANG Ya-Yu FANG Qiu-Yan ZHOU Jian-Zhang* ZHAN Dong-Ping

SHI Kang TIAN Zhong-Qun

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

*Corresponding author. Email: jzzhou@xmu.edu.cn; Tel: +86-0592-2189663.

图 S1 光还原沉积的 Cu/TiO₂ NTs 表面的 XPS 能谱图

采用 XPS 对模拟液中 TiO₂ 纳米管表面沉积 Cu 进行价态分析。从图 S1(a) 的 Cu/TiO₂ NTs 复合电极表面的 XPS 能谱可知, Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 分别为 932.2 和 952.0 eV, 而且没有出现特征的 CuO 的震激伴峰, 这说明电极表面不存在 CuO。从图 S1(b) 的 Cu LMM 俄歇谱来可观察到, 图中有两个峰分别归属于单质 Cu 和 Cu₂O。这表明模拟液中在 TiO₂ 纳米管表面沉积的是单质 Cu 和 Cu₂O 的混合物。

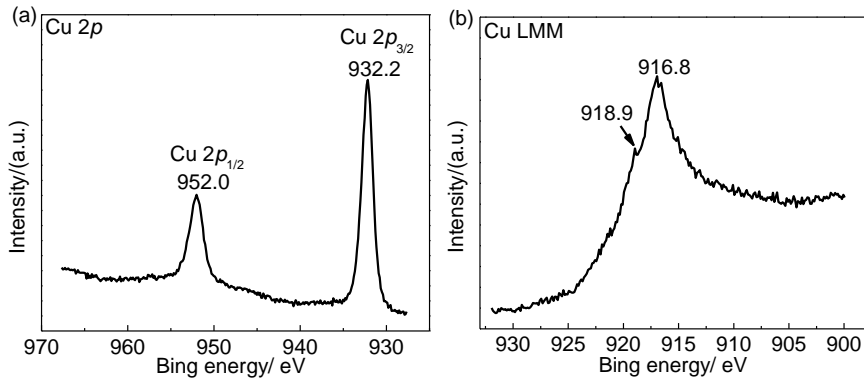
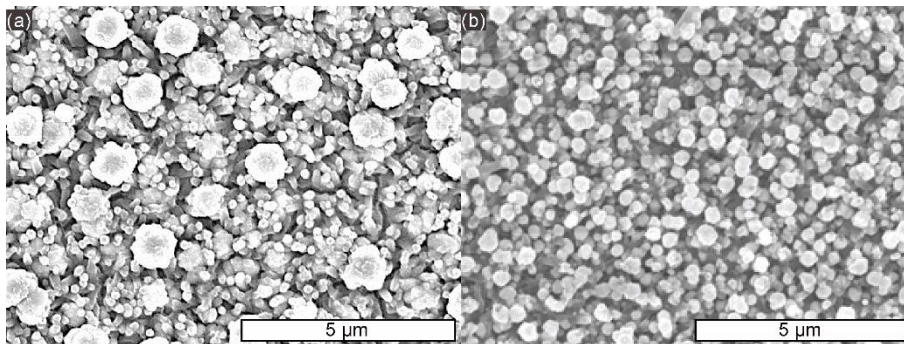


图 S1 光还原沉积的 Cu/TiO₂ NTs 表面的 XPS 能谱图

Fig.S1 XPS of photo-reduced complex Cu/TiO₂ NTs
(a) Cu 2p (b) Cu LMM

图 S2 两个 pH 下光诱导约束刻蚀后 TiO₂ NTs 表面和 Cu 表面的 SEM。

分别在 pH 5.8 和 pH 10 下进行光诱导约束刻蚀, 对刻蚀后工具 TiO₂ 纳米管表面和工件 Cu 表面做 SEM。比较 S2(a)和 S2(b)的 TiO₂ 表面可见, pH 10 下 TiO₂ 纳米管表面沉积的 Cu 比 pH 5.8 下的颗粒更小且更为分散和均匀。比较 S2(c)和 S2(d)的 Cu 表面可见, pH 10 下 Cu 表面的刻蚀比 pH 5.8 下 Cu 表面的刻蚀更明显。



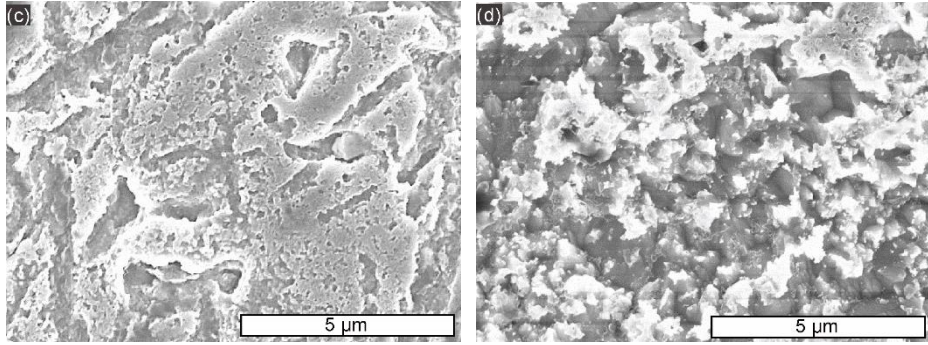


图 S2 光诱导约束刻蚀后 TiO₂ NTs 表面和 Cu 表面的 SEM
Fig.S2 SEM of (a, b)TiO₂ NTs and (c, d)Cu after photoinduced confined etching.
 (a, c) pH 5.8; (b, d) pH 10

图 S3 引入搅拌和加入络合剂后光诱导约束刻蚀后 Cu 表面的 SEM。

比较图 S3(a)和 S3(b)可见，当引入 1000 r·min⁻¹ 的外置转速后，Cu 表面的刻蚀情况有所加剧。比较未搅拌的图 S3(a)和 S3(c)，及比较加入 1000 r·min⁻¹ 的图 S3(b)和 S3(d)可见，当加入尿素后，Cu 表面的晶型重整程度都有所减少，并且表面趋向于更加平坦。该结果在图 S3 (d)中最为明显。

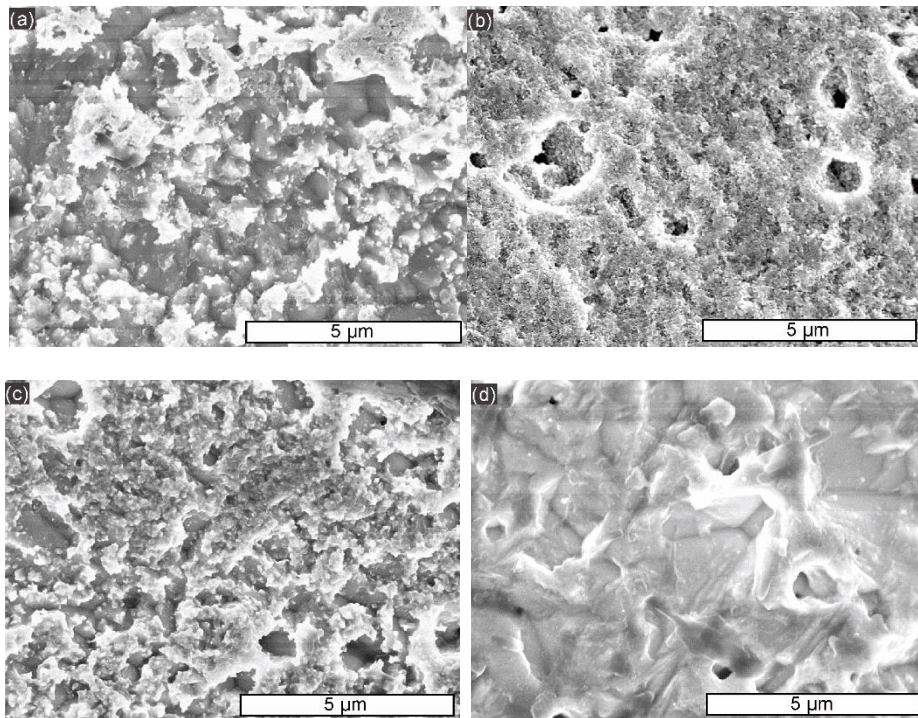


图 S3 光诱导约束刻蚀后 Cu 表面的 SEM。

Fig.S3 SEM of Cu after photoinduced confined etching.

(a) 0 r·min⁻¹, 1% (w) glycine; (b) 1000 r·min⁻¹, 1% (w) glycine; (c) 0 r·min⁻¹, 1% (w) glycine+0.05 mol L⁻¹ urea; (d) 1000 r·min⁻¹, 1% (w) glycine+0.05 mol L⁻¹ urea.

图 S4 加入络合剂的 TAOH 荧光光谱图

选用荧光分析法对游离的 OH 进行定量检测。以无荧光特性的对苯二甲酸 (TA) 为分子探针，它与 OH 反应后生成专一稳定且具有很强荧光特性的 2-羟基对苯二甲酸(TAOH)产物。通过测量 424 nm 处产物 TAOH 的荧光峰强度可以间接测出 OH 的浓度。络合剂有尿素(urea)，氨水 (ammonia) 和乙二胺四乙酸 (EDTA)。当加入尿素后，荧光峰 (曲线 b) 的变化较小。至于氨水和 EDTA，荧光峰 (曲线 c 和曲线 d) 都很低。

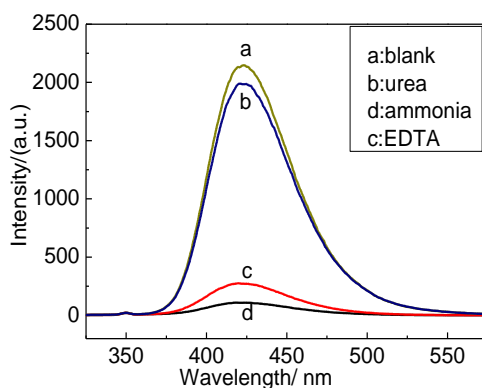


图 S4 加入络合剂的 TAOH 荧光光谱图

Fig.S4 Fluorescence spectra of TAOH with complexing agent Irradiation time: 60 min; pH 10.