

TiO₂纳米管阵列的制备及其光催化产氢活性研究

孙 艳¹, 闫康平²

(1. 成都大学, 四川 成都 610106)

(2. 四川大学, 四川 成都 610065)

摘 要: 采用阳极氧化法在乙二醇电解液中制备了高度有序的TiO₂纳米管阵列, 分别通过SEM、EDX表征其形貌及元素组成, 并探讨了TiO₂纳米管的生长过程。结果表明, TiO₂纳米管的形成过程是一个由纳米多孔膜结构向独立有序的纳米管阵列转变的过程。同时以TiO₂纳米管为光阳极, 采用双室光电化学池制氢体系, 利用光照TiO₂产生的光电压与双室电解液pH差产生的化学偏压的协同效应可达到水的分解电压, 充分实现高效率、低能耗制氢的目标。无外加电压及牺牲剂条件下, TiO₂纳米管的光电流密度为6.51 mA/cm², 光照1 h产氢量高达108.9 μmol/cm²。

关键词: TiO₂纳米管; 光电化学; 分解水; 制氢

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1485-04

随着经济的发展和人口的快速增长, 全球能源消耗不断上升, 同时, 传统的化石燃料燃烧导致了一系列的环境污染问题, 因此, 世界各国均面临着能源危机和环境污染问题。1972年Fujishima^[1]以TiO₂半导体为催化剂, 利用太阳能成功分解水制备了氢气, 自此光催化分解水制氢越来越受到众多研究者的关注, 并对此进行了大量研究工作以提高太阳能的产氢效率。目前, 对于光催化制氢的研究工作主要集中在两方面, 一是制氢体系, 二是光催化材料。研究较多的粉末悬浮体系^[2-4]和光电催化光解水制氢体系^[5-7]都存在着一一定的缺陷, 都需通过附加一定的条件(添加牺牲剂或提供外加电压)来提高制氢的效率, 能源消耗大。而TiO₂作为应用前景良好的光催化材料, 其使用形式通常有纳米颗粒^[8-10]和薄膜^[11-13]2种, TiO₂纳米颗粒存在易团聚、回收难的问题, TiO₂薄膜易于重复利用, 但经固定化后, 由于参与反应的活性面积大大减小, TiO₂的光催化活性有不同程度的降低。以上问题极大限制了光催化制氢的实际应用。

本研究采用阳极氧化法制备的TiO₂纳米管阵列作为光阳极在双室光电化学池^[14]中分解水制氢。一方面, 阳极氧化法制备的TiO₂纳米管阵列具有独特的结构特性, 其比表面积大, 内外表面均可与电解液充分接触, 反应活性面积也相应增加^[15]; 同时TiO₂自金属钛基体上垂直生长形成一维高度有序排列的纳米管阵列, 提高了光生电荷的传输速度^[16], 一定程度上抑制

了光生电子-空穴对的复合, 可有效解决TiO₂光生电子-空穴对复合率高, 量子效率低的问题, 从而提高光电转换效率和产氢量。另一方面, 采用双室光电化学池体系制氢, 两室中不同pH差值的酸碱电解液可形成一定的化学偏压, 光照条件下, TiO₂产生的光电压与化学偏压协同作用便能达到分解水的理论电压, 不需外加电压, 只需光照TiO₂即可制取氢气, 极大降低了产氢的能耗。因此, 以TiO₂纳米管阵列为光催化剂, 采用本体系制氢, 可实现高效率、低能耗地光分解水制取氢气, 具有十分重要的意义。

1 实 验

将高纯钛箔裁剪为所需尺寸, 阳极氧化前分别用粗、细砂纸打磨, 然后依次在丙酮、乙醇中超声清洗去除油脂, 去离子水清洗后放入干燥箱中烘干备用。TiO₂纳米管阵列的制备在自制的装置中进行, 室温条件下以预处理的钛片为阳极, 铂片为阴极, 直流稳压电源提供电压进行氧化。采用含有0.25% NH₄F(质量分数)和2%(体积分数) H₂O的乙二醇溶液作为电解液, 氧化过程中保持磁力搅拌器搅拌使电解液处于均匀状态。氧化结束后取出样品, 用去离子水反复冲洗表面吸附的电解液, 自然晾干。将样品放入马弗炉中, 升温至450℃烧结1 h, 使TiO₂纳米管由无定形态转变为锐钛矿型结构, 随炉冷却至室温。

TiO₂纳米管的表面、断面形貌采用 HITACHI

收稿日期: 2014-07-31

基金项目: 成都大学青年基金项目(20805084)

作者简介: 孙 艳, 女, 1985年生, 博士, 讲师, 成都大学工业制造学院, 四川 成都 610106, 电话: 028-84616851, E-mail: sysy606@sina.com

S-4800 场发射扫描电镜表征, 同时以 EDX 能谱测试样品的元素组成。无外加电压 (即对光电极施加一个恒电位 0 V) 条件下, 通过 PAR 273A 电化学工作站, 利用计时库伦法测试一定时间内回路中产生的光电流即为瞬态光电流-时间曲线。采用标准的三电极测试体系, 以制备的 TiO₂ 纳米管为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, Pt 电极为对电极, 350 W 球形氙灯模拟太阳光光源, 光强通过光功率计标定为 150 mW/cm²。

TiO₂ 纳米管的光催化产氢实验在双室光电化学池中进行。采用与两个电极室面积一样的全氟羧酸/磺酸复合离子交换膜 (Nafion 膜) 将光电化学池分成阴极室和阳极室, 分别装有 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 和 1 mol/L 的 KOH 电解液。TiO₂ 纳米管作为阳极, Pt 电极作为阴极, 两电极之间以导电铜线连接。将一带有刻度的试管倒置放入阴极室, 采用排水集气法在 Pt 电极一侧收集氢气, 通过液面的变化可直接读取氢气体积。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管的形貌及元素组成

图 1 为纯钛在乙二醇电解液中 60 V 直流电压下氧化 2 h 制备的 TiO₂ 纳米管表面、断面形貌图。从图中可看出 TiO₂ 纳米管阵列垂直于钛基体生成, 表面平整, 高度有序, 孔与孔之间彼此独立, 孔径均一, 分布在 90 nm 附近。TiO₂ 纳米管管壁光滑, 厚度均匀, 纳米管管长约为 10.6 μm。

图 2 为 TiO₂ 纳米管电极材料的 EDX 能谱。由图知样品由钛和氧 2 种元素构成, 并不含有其他元素成分, 表明纳米管确实是钛的氧化物。同时通过 EDX 对样品的化学元素组成进行定量分析, Ti 和 O 元素的质量分数分别为 61.12% 和 38.88%, 进一步说明样品的组成为二氧化钛。

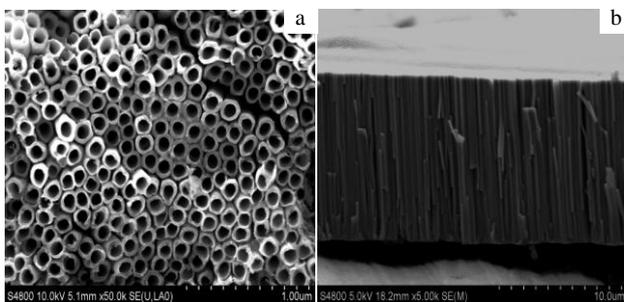


图 1 TiO₂ 纳米管阵列的表面、断面形貌

Fig.1 FESEM images of TiO₂ nanotube arrays: (a) top surface views and (b) cross-section view

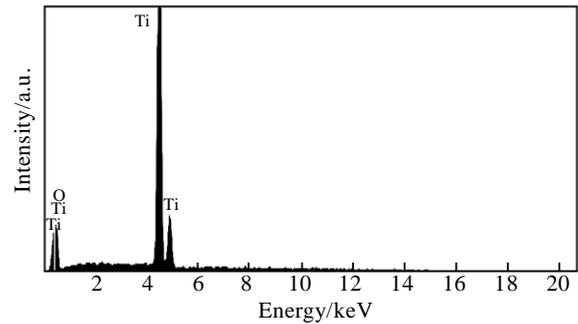


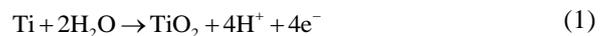
图 2 TiO₂ 纳米管的 EDX 能谱

Fig.2 EDX spectrum of TiO₂ nanotubes

2.2 TiO₂ 纳米管阵列的生长过程

目前一般认为阳极氧化法制备高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列的生长过程与阳极氧化制备多孔铝的过程基本相似。为进一步探讨 TiO₂ 纳米管阵列结构的形成机理, 本实验测试了 60 V 氧化电压下 TiO₂ 纳米管在不同氧化时间 10 s, 60 s, 200 s, 2 h 的形貌图, 结果如图 3 所示。

阳极氧化的初期, 钛在电场作用下快速溶解生成 Ti⁴⁺ 离子, Ti⁴⁺ 离子与电解液中的氧结合, 形成一层致密的 TiO₂ 薄膜, 反应方程式如下所示:



纳米管生长初期, 由于电解液中的 F⁻ 对氧化膜的不均匀腐蚀从而在氧化膜表面形成小凹坑, 小凹坑四

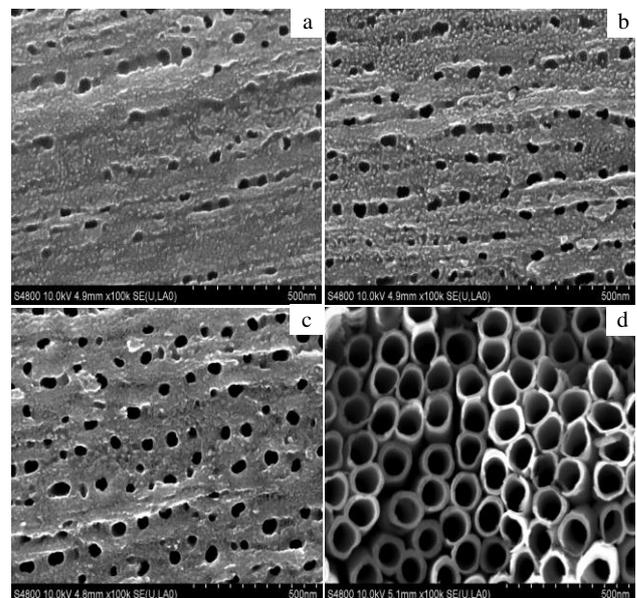
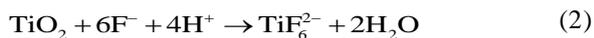


图 3 60 V 氧化电压下不同生长时期的 TiO₂ 纳米管阵列表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of different stages of TiO₂ nanotube arrays formation anodized at 60 V: (a) 10 s, (b) 60 s, (c) 200 s, and (d) 2 h

周分布着许多凸起的纳米颗粒(图 3a)。溶解反应方程式如下所示:



在电场作用下,当氧化膜表面出现凹坑时,凹陷处底部的电场强度局部增大,氧化膜的溶解速度也因此加快,小凹坑开始逐渐转变成大的孔洞(图 3b),钛基体表面形成纳米多孔膜。随着氧化时间的增加,纳米孔径逐渐增加(图 3c),多孔膜不断溶解。同时孔洞底部的 Ti⁴⁺离子在电场作用下不断运动到氧化层表面形成阻挡层并发生溶解反应,使得孔洞底部不断向钛基体推进,孔的深度增加。随着孔的加深,孔与孔之间区域的电场强度增加,促进了氧化膜的生长与溶解^[17]。孔与孔之间的间隙也在进行同样的溶解反应,不断向钛基体延伸并逐渐加深,这是形成管状结构的主要原因。当氧化时间延长至 2 h 时,纳米多孔膜最终完全消失,形成高度有序的纳米管结构(图 3d)。由此可见, TiO₂ 纳米管的形成过程是一个由纳米多孔膜结构向独立有序的纳米管阵列演变的过程。

图 4 为乙二醇电解液中,钛片在 60 V 电压下阳极氧化过程的电流密度随时间变化的曲线。从图中可看出,该曲线可以被分成 3 个阶段,即最初的电流急剧下降阶段,随后的电流回升阶段以及最后的电流稳定阶段。氧化初期,当氧化电压升至既定值 60 V 时,电流急剧增加达到最大值,在恒压氧化开始的短时间内,电流密度急速下降至最低点 4.25 mA/cm²,此阶段为阻挡层的形成阶段,此时金属钛表面形成一层致密的氧化膜,增加了电极与电解液间的电阻,因此电流下降。随后进入纳米多孔膜的形成阶段, TiO₂ 氧化层在电解液中局部腐蚀溶解,电阻减小,电流呈上升趋势。当氧化时间为 8 min 时,氧化膜的生长进入稳定阶段,电流趋于稳定。这是阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列

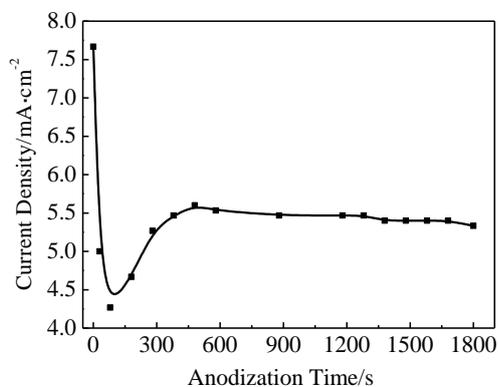


图 4 阳极氧化过程中电流密度与时间的关系

Fig.4 Current density-time curve for titanium anodization process

所特有的“三段式” *i-t* 曲线特征,从另一方面描述了乙二醇电解液中纳米管阵列的生长过程。该过程主要由 Ti 的氧化、纳米管底部 TiO₂ 的场致电化学溶解及纳米管顶部 TiO₂ 的化学溶解 3 个过程控制。当管顶部的化学溶解速率与管底部的生长速率相等时,纳米管的生长进入动态平衡阶段,管长保持稳定。

2.3 瞬态光电流测试

图 5 为 60 V 电压下阳极氧化 2 h 制备的 TiO₂ 纳米管电极在双室光电化学池中测得的瞬态光电流曲线。两室的电解液同样分别为 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 和 1 mol/L 的 KOH 溶液,光照面积 1 cm²,光照间隔时间为 30 s。由图可知,无光照条件下, TiO₂ 纳米管电极的暗态电流趋近于零。光照瞬间,电流迅速增大,挡光后电流又急剧下降至零,表明本实验所制备的 TiO₂ 纳米管光电响应速度快,具有显著的光电转换特性。TiO₂ 由于受光激发产生光生电子,光生电子通过纳米管管壁传递到钛基底,再流经辅助电极,在整个电荷传递过程所构成的回路中形成的电流即为光电流。当光照结束时,由于光生电子-空穴对的复合,电流迅速恢复至零。由于暗态下的电流很小,可近似等于零,根据公式(3),电极在光照条件下测得的电流即可看作是体系的光电流。

$$I = I_{\text{light}} - I_{\text{dark}} \quad (3)$$

2.4 光催化产氢活性

采用双室光电化学池中的产氢量评价 TiO₂ 纳米管的光催化活性。图 6 为 60 V 电压下阳极氧化 2 h 制备的 TiO₂ 纳米管电极产氢量随光照时间变化的曲线。TiO₂ 纳米管的光照面积为 1 cm²,光照时间为 1 h,每隔 5 min 读取一次氢气量的数据。如图所示, TiO₂ 纳米管电极在双室光电化学池中的产氢量随着光照时间

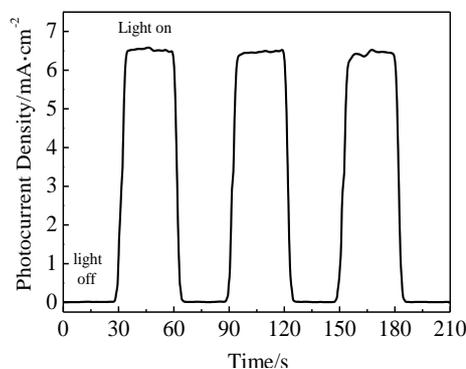


图 5 TiO₂ 纳米管瞬态光电流

Fig.5 Transient photocurrent response of TiO₂ nanotubes

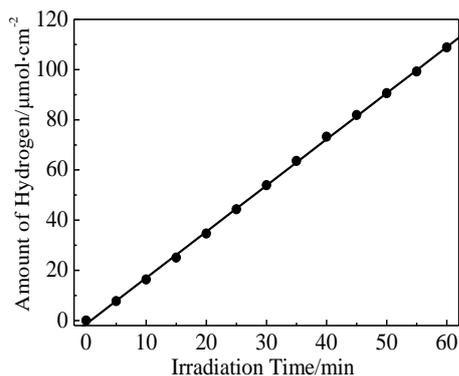


图 6 TiO_2 纳米管产氢量随光照时间变化的关系

Fig.6 Hydrogen evolution as a function of irradiation time of TiO_2 nanotubes

线性增加,表明本实验制备的 TiO_2 纳米管在测试时间内光催化活性较稳定。同时,在无外加任何电压及牺牲剂的条件下,利用此制氢体系得到的产氢量较高,充分实现了高效率低能耗光分解水制氢的目的。一维有序的纳米管结构为光生电荷提供了快速传输通道,促进了光生电子-空穴对的有效分离,大大降低了光生电子-空穴对的复合几率,从而提高了产氢量。

3 结 论

1) 通过阳极氧化法制备了一维高度有序的 TiO_2 纳米管阵列,探讨了 TiO_2 纳米管在乙二醇电解液中的生长机制。同时以 TiO_2 纳米管为光阳极,采用双室光电化学池分解水制取氢气。

2) 无外加电压及牺牲剂条件下,模拟太阳光照射下, TiO_2 纳米管的光电流密度为 $6.51 \text{ mA}/\text{cm}^2$,光照 1 h 产氢量高达 $108.9 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 。

Preparation of TiO_2 Nanotube Arrays for Photocatalytic Hydrogen Generation

Sun Yan¹, Yan Kangping²

(1. Chengdu University, Chengdu 610106, China)

(2. Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Highly-ordered TiO_2 nanotube arrays were synthesized by anodic oxidation of titanium foil in ethylene glycol electrolyte. The morphology and element composition of the TiO_2 nanotubes were characterized by SEM and EDX, respectively. The growth process of the TiO_2 nanotubes was also discussed. The results indicate that the formation of TiO_2 nanotubes is a transformation process from nanoporous structure to individual nanotube arrays structure. Moreover, efficient hydrogen production with low energy consumption is achieved using TiO_2 nanotubes as photoanode in the two-compartment photoelectrochemical (PEC) cell, in which the photovoltage of TiO_2 cooperates with a chemical bias produced by the pH difference between acidic electrolyte and alkaline electrolyte to reach the voltage of water splitting. Without any external applied voltage or sacrificial agent, the photocurrent density TiO_2 nanotubes is $6.51 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and the hydrogen production rate of $108.9 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ is obtained under solar light illumination for 1 h.

Key words: TiO_2 nanotubes; photoelectrochemical; water splitting; hydrogen generation

Corresponding author: Yan Kangping, Ph. D., Professor, School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85402143, E-mail: yankp@scu.edu.cn

参考文献 References

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238: 37
- [2] Li Y, Lu G, Li S. *Chemosphere*[J], 2003, 52: 843
- [3] Abe R, Sayama K, Arakawa H. *Chem Phys Lett*[J], 2003, 371: 360
- [4] Patsoura A, Kondarides D I, Verykios X E. *Catal Today*[J], 2007, 124: 94
- [5] Palmas S, Polcaro A M, Ruiz J R et al. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2010, 35: 6561
- [6] Wang G, Wang H, Ling Y et al. *Nano Lett*[J], 2011, 11: 3026
- [7] Singh A P, Kumari S, Shrivastav R et al. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2008, 33: 5363
- [8] Kim C, Moon B K, Jeong J H et al. *Mater Sci Eng*[J], 2007, 27: 1343
- [9] Isley S L, Penn R L. *J Phys Chem C*[J], 2008, 112: 4469
- [10] Uvarov V, Popov I. *Mater Charact* [J], 2007, 58: 883
- [11] Zita J, Kry'sa J, Mills A. *J Photoch Photobio A*[J], 2009, 203: 119
- [12] Nakajima A, Nakamura A, Arimitsu N et al. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516: 6392
- [13] Li Guangzhong(李广忠), Tang Huiping(汤慧萍), Zhang Wenyan(张文彦) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(12): 2341
- [14] Sun Y, Yan K P, Wang G X et al. *J Phys Chem C*[J] 2011, 115 (26): 12844
- [15] Rani S, Roy S C, Paulose M et al. *Phys Chem Chem Phys*[J], 2010, 12: 2780
- [16] Wang D O, Liu L F. *Chem Mater*[J], 2010, 22: 6656
- [17] Tao Jie(陶杰), Tao Haijun(陶海军), Bao Zuguo(包祖国) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2009, 38(6): 967