

钛基 TiO₂ 纳米管阵列电极的光电催化性能

孙 岚* 李 静 王成林 林昌健 杜荣归 陈鸿博

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

摘要: 应用电化学阳极氧化法在纯 Ti 基底上制备高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列, 考察了 Ti/TiO₂ 光阳极的光电化学响应。以苯酚溶液为目标污染物, 研究 Ti/TiO₂ 电极的光电催化性能, 并与光催化性能进行比较。结果表明, 该电极光电催化性能优于光催化性能, 施加 0.6 V 电压时, 光电催化性能最好。电化学阻抗谱分析显示, 光电催化和光催化降解过程的速控步骤均为表面反应步骤, 外加偏压减小了界面电荷转移阻抗, 提高了光生载流子的分离效率。

关键词: TiO₂ 纳米管阵列; 光电化学响应; 光电催化; 苯酚

中图分类号: O614.41⁺1; TQ426.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)02-0334-05

Photoelectrocatalytic Property of Titanium Based TiO₂ Nanotube Array Electrode

SUN Lan* LI Jing WANG Cheng-Lin LIN Chang-Jian DU Rong-Gui CHEN Hong-Bo

*(The State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry,**College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)*

Abstract: TiO₂ nanotube arrays were prepared by the electrochemical anodization on pure Ti surfaces, and their photoelectrochemical activity was examined. The photoelectrocatalytic property of Ti/TiO₂ electrode was evaluated by the degradation of phenol aqueous solution and compared with its photocatalytic performance. The results demonstrated that the photoelectrocatalytic degradation rate of phenol solution for Ti/TiO₂ electrode was higher than its photocatalytic degradation rate. The highest photoelectrocatalytic level could be achieved when the bias potential of 0.6 V was applied on the Ti/TiO₂ electrode. The results of EIS analyses revealed that the surface reaction step was the only rate limiting step either for the photocatalytic process or for the photoelectrocatalytic process. The extra bias potential could decrease the values of the electron-transfer resistance and increase the separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs.

Key words: TiO₂ nanotube array; photoelectrochemical response; photoelectrocatalysis; phenol

酚类化合物是废水污染物的重要组成部分, 主要来源于化学、石油化工、食品加工以及生物技术等工业。目前采用传统的水处理技术对含有难以降解的酚类污染物所达到的处理水平尚不能令人满意^[1,2]。自Hond和Fujishima等^[3]提出电化学辅助光催化技术即光电催化以来, 许多研究者应用此技术以TiO₂薄膜为光阳极对水中的有机污染物如氯苯酚、染料

和有机酸等在紫外光照下进行降解^[4-6], 取得了较好的效果。然而, 复合材料膜层的比表面相对较小, 与基体结合较弱, 催化活性降低较快, 使用寿命短, 难以实现工业化应用。近年来, 利用电化学阳极氧化法在Ti基体上制得的TiO₂纳米管阵列电极已经引起了人们极大的关注, 与纳米TiO₂薄膜相比, TiO₂纳米管阵列具有比表面积和量子阱效应高, 纳米管尺

收稿日期: 2008-10-14。收修改稿日期: 2008-11-13。

福建省自然科学基金(No.U0750015), 福建省科技计划重点课题(No.2007H0031), 厦门市科技计划(No.3502Z20073004)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sunlan@xmu.edu.cn

第一作者: 孙 岚, 女, 42 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 纳米材料的制备及其应用。

寸、形貌和结构可控,阵列层与基体结合强度高等优点,并已成功地应用于光电催化降解有机污染物^[7-9],获得了一些有价值的研究结果。目前,一方面,对 TiO₂ 纳米管阵列进行非金属掺杂、金属离子掺杂、半导体修饰以及贵金属沉积等以提高其对可见光的响应并改善其光催化性能^[10-13];另一方面,对 TiO₂ 纳米管阵列的光电性能和光电催化性能的研究及其机理的探讨也是该领域的研究重点,而用电化学阻抗技术对相关机理进行揭示尚在起步阶段。为此,本工作首先考察 TiO₂ 纳米管阵列电极的光电催化活性,在此基础上,以毒性较大的苯酚作为目标污染物,对 TiO₂ 纳米管阵列的光电催化活性与光催化活性进行对比,利用电化学阻抗技术对其光电催化活性和光电催化性能进行研究,以期光电催化技术的工业化应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 TiO₂ 纳米管阵列的制备

将工业级纯钛板用水磨砂纸逐级打磨至表面无明显划痕,然后依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗。制备装置采用两电极体系,钛板为阳极,铂片为阴极,以 0.5% HF 水溶液为电解液,在 20 V 电压下阳极氧化约 20 min,在 Ti 基底上制得管径约 100 nm、管长约 400 nm 的 TiO₂ 纳米管阵列膜^[14]。然后,在 450 °C 退火 2 h 使 TiO₂ 由无定形转化为锐钛矿晶型。

1.2 TiO₂ 纳米管阵列光电性能测试

采用北京卓立汉光仪器公司的 LPX150 氙灯和 SBP300 光栅光谱仪、美国 AMETEK 公司的 Model 263A 恒电位仪、Model 194 斩波器和 Model 5210 锁相放大器组成的光电联用测试系统,在带有石英窗口的三电极电解池中,以 0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液为支持电解质,进行 TiO₂ 纳米管阵列光电性能检测。

1.3 TiO₂ 纳米管阵列光电催化测试

光电催化实验在自行研制的装置中进行。采用三电极体系,以饱和甘汞电极为参比电极,铂片为对电极,Ti 基 TiO₂ 纳米管阵列为光阳极,0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 为支持电解质,阳极偏压由 DJS-292 型恒电位仪提供,光源为 200 W 高压汞灯(特征波长为 365 nm)。具体过程为:将 TiO₂ 纳米管阵列电极(15 mm×20 mm)放入 30 mL、20 mg·L⁻¹ 的苯酚溶液中暗态下吸附 60 min 以达到吸附平衡。TiO₂ 纳米管阵列电极距离光源 10 cm,暗态吸附及降解过程中

均伴随着搅拌并持续通入纯净空气。光照的同时开始计时,定时采样,用 UV-2100 型紫外-可见分光光度计测定溶液吸光度随时间的变化,以此计算苯酚的剩余浓度。

1.4 TiO₂ 纳米管阵列电化学测试

TiO₂ 纳米管阵列电极的电化学阻抗谱(EIS)测试在荷兰产的 Autolab 电化学工作站上进行。扫描频率为 10⁵~10⁻² Hz,控制在开路电位,扰动电位为 10 mV。采用三电极体系,以 TiO₂ 纳米管阵列为工作电极,Pt 丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 为电解液。采用 150 W 氙灯为光源,光强为 2.8 mW·cm⁻²。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管阵列的形貌

图 1 为阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列表面和横截面 SEM 图。可以看出,样品表面呈现出高度有序的、规整的 TiO₂ 纳米管阵列结构,管径为 80~100 nm,管长约 400 nm,与基体的结合强度高,比表面积较大。

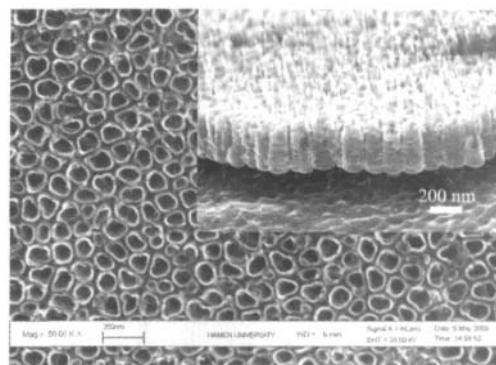


图 1 钛基 TiO₂ 纳米管阵列表面和横截面(插图)的扫描电镜照片

Fig.1 SEM top-view and cross-sectional(inset) images of TiO₂ nanotube arrays on titanium substrate

2.2 TiO₂ 纳米管阵列的光电性能

图 2 为不同偏压下,TiO₂ 纳米管阵列的光电流与入射光波长之间的关系。从图中可以看出,随外加电压的增加光电流呈现逐步增大的趋势,当外加电压增至 0.4 V 时,光电流的变化趋于平缓。由于外加偏压能使 TiO₂ 的能带弯曲增大,减少了电子与空穴的简单复合,促进了光生载流子的分离,增加了空穴和羟基自由基的数量,所以,随外加偏压的逐渐增大,空穴和羟基自由基的产生速率不断增大,光电化学响应显著增强。然而,由于 TiO₂ 纳米管阵列膜层的厚度

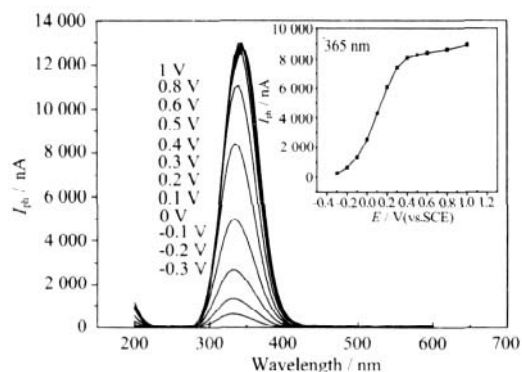


图 2 不同偏压下 TiO_2 纳米管阵列电极的光电流谱(内图 为 365 nm 波长光照下光电流随偏压的变化)

Fig.2 Photocurrent spectra of TiO_2 nanotube array electrode under different bias potentials. The inset shows the change of photocurrent versus bias potential at 365 nm

是有限的,空间电荷层的厚度最大不能超过半导体氧化膜的厚度,且当光强固定时,光生电子的数量是一定的,故外加电压达到一定值时,光生载流子已达到充分分离,形成饱和光电流。因此,在光电流接近饱和状态时,继续增大电压对光电流提高幅度不大。

为了进一步探索 TiO_2 纳米管阵列电极的光电性能及外加偏压的影响,采用电化学阻抗谱(EIS),进一步揭示 TiO_2 纳米管阵列电极光生电子-空穴对的分离及传输特性。图 3(a)为 TiO_2 纳米管阵列电极在光照和暗态下的 Nyquist 图。从图中可以看出,光照条件下 TiO_2 纳米管阵列电极的阻抗值大幅度减小,这是由于在该条件下, TiO_2 纳米管阵列电极表面产生大量的光生载流子,电极/溶液界面的反应加速,法拉第电流增大,阻抗弧半径也就减小。已有的研究表明^[15-18],Nyquist 图上的圆弧半径对应着电荷转移电阻和光生电子-空穴对的分离效率,圆弧半径越小,光催化反应进行得越快。

在相同的测试条件下,对 TiO_2 纳米管阵列电极施以 0.4 V 偏压,测定其在偏压下的阻抗。图 3(b)为光照和光电协同作用下 TiO_2 纳米管阵列电极的 Nyquist 图。从图中可以看出,施加偏压后圆弧变小,阻抗值明显减小,说明对光阳极施加一定的阳极偏压更有利于光生电子-空穴对的分离。由于 Nyquist 图中只有一个半圆弧,故可以采用图 3(a)中的等效电路进行拟合,得到的参数见表 1。从表 1 可以看出,光电协同作用下界面电荷转移电阻 R_{ct} 值最小, TiO_2 纳米管阵列电极具有优异的光电化学活性,该光电化学过程的速控步骤主要是光生电子-空穴对

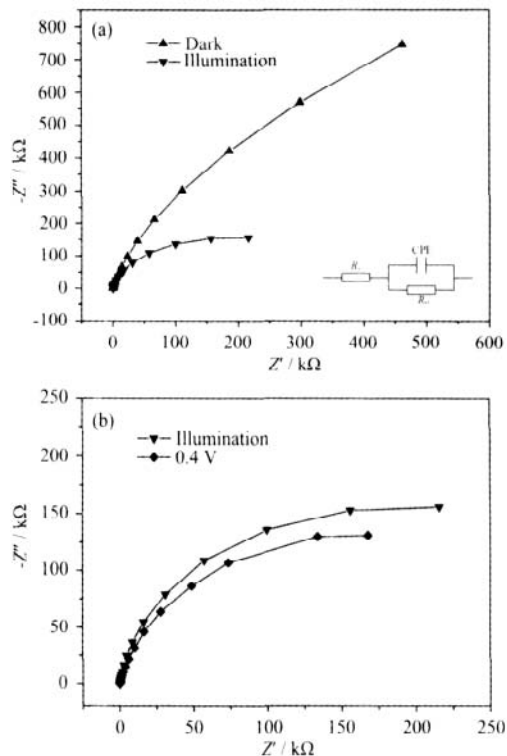


图 3 暗态及光照下(a)(内图是对应的等效电路)和光照及光电协同作用下(b) TiO_2 纳米管阵列电极电化学阻抗谱的 Nyquist 图

Fig.3 EIS Nyquist plots of TiO_2 nanotube array electrode in dark and illumination (a) as well as illumination and photoelectrochemical process (b). The inset (a) is the corresponding equivalent circuit

表 1 TiO_2 纳米管阵列电极在暗态、光照和光电协同作用下电化学阻抗谱的拟合结果

Table 1 Fitting results for equivalent circuits of TiO_2 nanotube array electrode in dark, illumination and photoelectrochemical process

Parameter	Dark	Illumination	0.4 V (vs SCE)
R_s/Ω	22.65	23.20	21.47
$R_{ct}/k\Omega$	1851	339	279.5
CPE/ μF	10.05	25.95	5.414
n	0.9046	0.9333	0.9109

* R_s : Solution Resistance; R_{ct} : Charge Transfer Resistance;

CPE: Constant Phase Element

的分离和转移。

2.3 TiO_2 纳米管阵列的光电催化性能

图 4 为以 TiO_2 纳米管阵列电极为催化剂在光电催化(0.4 V 偏压)和光催化降解苯酚过程中苯酚剩余率(C_0 和 C_t 分别为溶液的初始浓度和降解后浓度)随时间的变化,并与单独光照或单独加偏压(0.4 V)条件下进行对比。在单独加偏压的情况下,苯

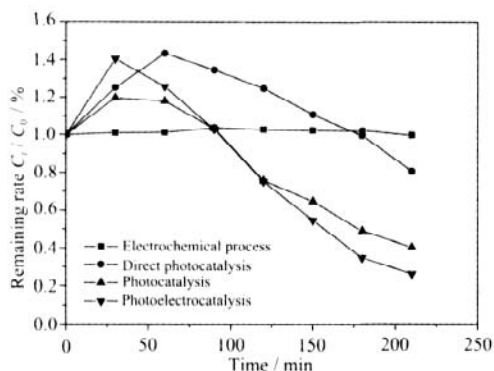


图 4 在电化学催化、直接光解、光催化和光电催化过程中苯酚的剩余率随时间的变化

Fig.4 Remaining rate of phenol under the electrochemical process, direct photolysis, photocatalysis, and photoelectrocatalysis

酚不发生降解。而在光照的情况下,在最初的一段时间内,苯酚的剩余率均呈现先上升后下降的趋势,这是由于光照过程中苯酚自身发生光聚合所致^[31],而且苯酚自身也会随着光照时间的增加发生光解。在光电催化过程中吸光度变化幅度更大,这是由于单纯光催化降解苯酚本身就是一个非常复杂的过程,有多种中间产物产生^[19,20],在电辅助条件下,苯酚的降解过程可能会更为复杂。随着降解过程的进行,苯酚溶液的吸光度不断降低。与光催化相比,光电催化对苯酚的降解速率明显提高。在 210 min 后,苯酚的光催化降解率约为 59%,而在 0.4 V 偏压下苯酚的光电催化降解率约为 73%。因此,在相同的实验条件下,光电催化对苯酚的降解速率明显高于光催化。

在基本实验条件不变的情况下,考察偏压对光电催化降解苯酚速率的影响。图 5 为不同偏压下光电催化降解 210 min 后苯酚的去除率。可以看出,外加阳极偏压后,TiO₂ 纳米管阵列电极的光催化降解速率均有一定程度的提高,而且苯酚的去除率随着

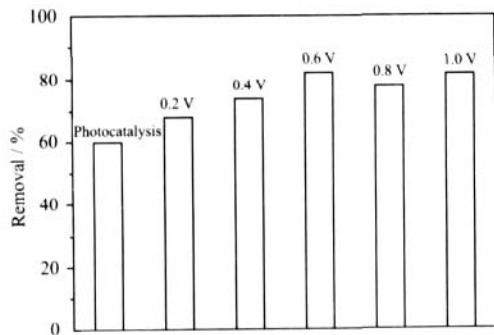


图 5 不同偏压下苯酚的去除率

Fig.5 Removal rate of phenol under different bias potentials

阳极偏压的增加呈现上升的趋势,这与光电流的测试结果基本一致,当阳极偏压超过 0.4 V 后,进一步增大偏压对光电催化降解速率影响不大。0.6 V 偏压作用下苯酚的光电催化降解速率较光催化提高了 36.8%,因此选择施加 0.6 V 偏压为最佳。

为了进一步考察外加偏压在苯酚降解过程中的作用,测试了苯酚降解过程中的电化学阻抗谱(图 6)。从图中可以看出只有一个半圆弧存在,说明在苯酚浓度一定的情况下,其降解过程的速控步骤只有电子转移步骤,即表面反应步骤。与光催化相比,施加 0.4 V 偏压后,圆弧半径明显减小。拟合结果(表 2)显示,施加 0.4 V 偏压时 R_{ct} 约为 283.9 k Ω ,相对于光催化减小了 132 k Ω 。光电催化和光催化降解苯酚的结果与 Nyquist 图中圆弧半径大小直接对应,半径越小,半导体光催化活性越高,因此光电催化降解苯酚的速率明显高于光催化。

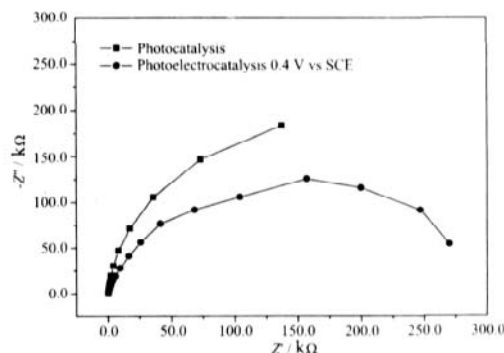


图 6 光电催化和光催化降解苯酚过程中 TiO₂ 纳米管阵列电极电化学阻抗谱的 Nyquist 图

Fig.6 EIS Nyquist plots of TiO₂ nanotube array electrode during (a) photoelectrocatalysis and (b) photocatalysis

表 2 TiO₂ 纳米管阵列电极在不同条件下电化学阻抗谱的拟合结果

Table 2 Fitting results for equivalent circuits of TiO₂ nanotube array electrode in photocatalysis and photoelectrocatalysis

Parameter	Photocatalysis	Photoelectrocatalysis (0.4 V vs SCE)
R_s / Ω	17.07	24.03
$R_{ct} / k\Omega$	416	283.9
CPE / μF	50.48	6.424
n	0.9646	0.9002

3 结 论

(1) 光电流测试结果表明,TiO₂ 纳米管阵列膜具有优异的光电化学响应。电化学阻抗谱的测试揭示

了TiO₂纳米管阵列电极光生电子-空穴对的分离及传输特性。外加偏压减小了界面电荷转移阻抗,提高了光生载流子的分离效率。

(2) TiO₂纳米管阵列电极光电催化及光催化性能对比表明,光电催化降解苯酚的效率明显优于单纯的光催化,且外加偏压为0.6 V时,TiO₂纳米管阵列电极对苯酚的光电催化降解效率最高。电化学阻抗谱分析表明,光电催化及光催化过程的速控步骤均为表面反应步骤,光电催化过程的阻抗更小,因而光电催化性能更好。

参考文献:

- [1] Beltrán F J, Rivas F J, Gimeno O. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2005**,**80**:973~984
- [2] Masuda H, Satoh M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**,**35**:L126~L129
- [3] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37~38
- [4] Vinodgopal K, Hotechandani S, Kamat P V. *J. Phys. Chem.*, **1993**,**97**:9040~9044
- [5] Li X Z, Liu H L, Yue P T, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**,**34**:4401~4405
- [6] Hidaka H, Ajisaka K, Serpone N, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2001**,**138**:185~192
- [7] Quan X, Yang S G, Zhao H M, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**,**39**:3770~3775
- [8] Liu Z Y, Zhang X T, Fujishima A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:253~259
- [9] Liu W, Quan X, Cui Q, et al. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2008**, **71**:267~273
- [10] Shankar K, Tep K C, Grimes C A. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2006**,**39**(11):2361~2366
- [11] ZHAO Hui-Min(赵慧敏), CHEN Yue(陈越), QUAN Xie(全燮). *Chinese Science Bulletin(Kexue Tongbao)*, **2007**, **52**(2):158~162
- [12] Chen S, Paulose M, Grimes C A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2006**,**177**:177~184
- [13] Paramasivam I, Macak J M, Schmuki P. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**:71~75
- [14] LAI Yue-Kun(赖跃坤), SUN Lan(孙岚), LIN Chang-Jiang(林昌健). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**:1063~1066
- [15] Liu H, Chen S, Wu M, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2000**,**104**:7016~7020
- [16] SHI Jing-Ying(施晶莹), LENG Wen-Hua(冷文华), CHENG Xiao-Fang(程小芳). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**:971~976
- [17] LIU Hong(刘鸿), WU Ming(吴鸣), WU He-Jin(吴合进), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2001**, **17**:286~288
- [18] Liu H, Li X Z, Leng Y J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:8988~8996
- [19] Ortiz-Gomez A, Serrano-Rosale B, de Lasa H, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**,**46**:7394~7409
- [20] Araña J, Melián E P, Rodríguez López V M, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2007**,**146**:520~528