



TiO₂ 纳米管阵列光电催化制氢研究进展

王莹莹 蔡健怀 孙 岚* 宫娇娇 林昌健
(厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005)

摘要: 以 TiO₂ 纳米管阵列为光阳极组成的光电解池光电催化分解水是目前光催化制氢领域内研究最广泛的体系之一。本文综述了近年来 TiO₂ 纳米管阵列在光电催化分解水制氢领域的最新研究进展, 重点阐述了提高 TiO₂ 纳米管阵列光电转换效率和产氢速率的方法, 指出了目前存在的问题, 并对今后的发展提出了展望。

关键词: 二氧化钛; 纳米管阵列; 光电催化; 制氢

中图分类号: O614.41⁺1; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)04-0647-10

Progress of Photoelectrochemical Performance of Titania Nanotube Arrays for Hydrogen Production

WANG Ying-Ying CAI Jian-Huai SUN Lan* GONG Jiao-Jiao LIN Chang-Jian

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: The photoelectrolysis of water using the photoelectrochemical cell consisting of TiO₂ nanotube array photoanode is one of the most extensive investigated systems for photocatalytic hydrogen production at the present. This paper reviews the new research achievements of TiO₂ nanotube arrays on photoelectrocatalytic water splitting for hydrogen production. The methods to increase the photoelectric conversion efficiency and hydrogen production rate are emphasized. The existing problems and further development in this field are also proposed.

Key words: titanium oxide; nanotube array; photoelectrocatalysis; hydrogen generation

在新能源中氢能被认为是一种最理想的且极为优越的新合能体能源, 具有燃烧热值高、导热性好、资源丰富、燃烧性能好、清洁无污染、存储多样化、减轻燃料自重以及利用形式多样化等优点。利用太阳能光催化分解水制氢被认为将是最终解决没有二氧化碳排放的能源问题的有效手段之一, 已成为未来能源的发展趋势。目前, 光电催化分解水制氢是太阳能分解水制氢领域的前沿和热点之一^[1]。锐钛矿型二氧化钛(TiO₂)是一种 n 型半导体, 其禁带宽度为 3.2 eV, 大于分解水所需的 1.23 eV, 并且 TiO₂ 导带电子的电势比氢的还原电势更负, 而价

带空穴的电势比氧的氧化电势更正, 具有光催化分解水的能力, 是光催化分解水的理想材料^[1-3]。1972 年, 日本东京大学 Fujishima 和 Honda 利用 TiO₂ 半导体单晶薄膜在光电化学电解池中的光催化作用使水分解成氢气和氧气^[4], 开辟了利用太阳能制氢的新途径, 在全世界掀起了半导体材料光催化制氢的研究热潮。与 TiO₂ 纳米颗粒薄膜相比, 利用阳极氧化法在 Ti 基底表面制备的 TiO₂ 纳米管阵列膜具有高度有序的纳米管阵列结构, 显著的量子尺寸效应和表面效应, 优异的光电转换性能和良好的化学稳定性, 通过调节制备参数(包括阳极氧化电压、电

收稿日期: 2011-11-08。收修改稿日期: 2011-12-22。

国家自然科学基金(No.51072170, 21021002), 福建省自然科学基金(No.2011J01057)和国家基础科学人才培养基金(No.J1030415)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sunlan@xmu.edu.cn

解液组分、pH 值、阳极氧化温度和热处理温度等)可实现对 TiO₂ 纳米管阵列形貌、管径、管壁厚度、管长和晶型的可控制备,从而能够满足更高的性能要求^[5-7]。目前这种新型的纳米 TiO₂ 阵列材料在光解水制氢^[8-11]、光催化降解有机污染物^[12-14]、太阳能电池^[15-17]、生物材料^[18-20]和气敏传感器^[21-22]等领域已显示出极大的应用前景。以 TiO₂ 纳米管阵列组成的光电解池光电催化分解水是目前光催化制氢领域研究最广泛的体系之一。TiO₂ 纳米管阵列具有大的比表面积,纳米管分布均匀、规则,电解液可浸润到纳米管的内外表面,特殊的纳米结构可提高对光的吸收和利用。TiO₂ 纳米管平均壁厚大于光生空穴-电子对的扩散距离 10 nm,光生空穴在皮秒级时间内即可到达纳米管-电解液界面并发生反应,避免了体相电子-空穴的复合,有利于提高量子效率^[23-24]。

本文就近年来国内外以及本课题组对利用 TiO₂ 纳米管阵列光电催化分解水制氢体系的研究,综述了 TiO₂ 纳米管阵列在光电催化分解水制氢应用上制备技术、复合结构、表面改性等方面的研究进展和成果,分析了当前存在的问题,提出了对今后研究的展望。

1 TiO₂ 纳米管阵列光电制氢体系和原理

1.1 TiO₂ 纳米管阵列光电制氢装置

图 1 为 TiO₂ 纳米管阵列为光阳极的光电解水制氢装置示意图。采用三电极体系的光电解池,以高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列膜为光阳极, Pt 片或

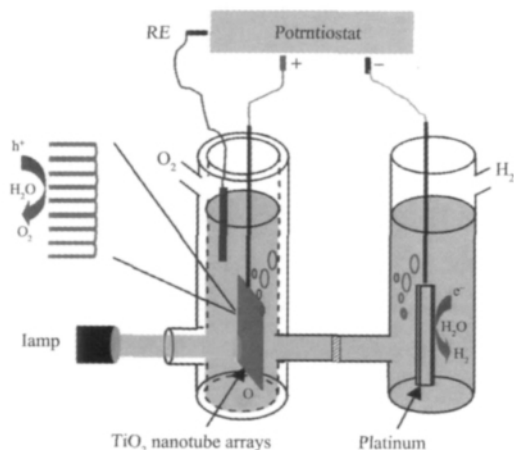


图 1 TiO₂ 纳米管阵列为光阳极三电极光电解池,光催化分解水示意图

Fig.1 Schematic of the photoelectrolytic cell for hydrogen generation

Pt 纳米颗粒修饰的 TiO₂ 纳米管阵列为阴极^[25],饱和甘汞电极或 Ag/AgCl 电极为参比电极,在一定成分的电解质水溶液(如 2 mol·L⁻¹ Na₂CO₃、1 mol·L⁻¹ KOH)中,一定的外加电压下光电解水制氢。平行光经石英窗口垂直照射于光阳极表面。为防止光阳极和光阴极产生的氧气和氢气混合,两室之间以石英玻璃膜隔开,在循环水作用下,整个光电解水产氢过程在室温下进行。

1.2 TiO₂ 纳米管阵列光电催化制氢原理

理论上,在水溶液电解池中将一个水分子电解为氢和氧只需要 1.23 eV 的电压。因此,光解水过程中半导体禁带宽度要大于水的分解电压 1.23 eV,由于存在过电位,最适合光解水的半导体材料的禁带宽度应为 2.0 eV 左右,而且半导体光催化剂的价带位置应比 O₂/H₂O 的电位更正,而导带的位置应比 H⁺/H₂ 的电位更负^[26-28]。纳米 TiO₂ 是 n 型半导体,锐钛矿型 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV,大于分解水所需的 1.23 eV,而且 TiO₂ 的导带电子电势比氢的还原电势更负,而价带空穴的电势比氧的氧化电势更正,具有光催化分解水的能力,是光催化分解水的理想材料之一。

TiO₂ 纳米管阵列光阳极光电催化制氢的原理如图 2 所示^[29]。当波长相当或小于 387.5 nm 的光照射到 TiO₂ 纳米管阵列表面时,其价带上的电子(e⁻)被激发跃迁至导带,同时在价带上产生相应的空穴(h⁺),形成了电子/空穴对;产生的电子、空穴在内部电场作用下分离,并迁移到 TiO₂ 纳米管阵列的表面;光生电子在外加偏压下通过导线流向金属对电极(如 Pt),还原水中的氢离子产生氢气,而光生空穴在 TiO₂ 纳米管阵列表面氧化水产成氧气。光电催化制氢的反应过程可以用下式表示^[30]:

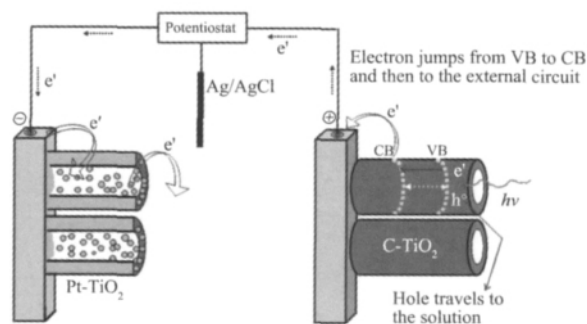
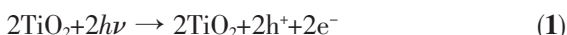


图 2 TiO₂ 纳米管阵列为电极光电解水制氢原理示意图

Fig.2 Schematic representation of the mechanism of the water splitting using TiO₂ nanotube electrodes

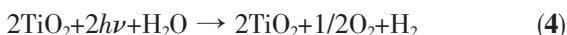
在 TiO₂ 光阳极上:



在对电极上:



总反应为:



可以看出,TiO₂纳米管阵列光电解水体系与TiO₂粉末光催化分解水体系在原理上是一样的。不同之处在于,在光电解水体系中,氢气和氧气分别在贵金属对电极和TiO₂纳米管阵列光阳极析出,在水溶液电解质池中间加入膜材料等将两个电极隔开,可实现氢气和氧气的完全分开,获得纯净的氢气和氧气。

TiO₂纳米管阵列光电制氢效率主要是通过半导体光量子效率和光电化学电解池体系的太阳能转换效率进行评价。其半导体光量子效率IPCE(也称外量子效率)的计算公式为^[31]:

$$\text{IPCE}=(1.240 \times I_{\text{sc}})/(\lambda \times I_{\text{inc}}) \times 100\% \quad (5)$$

其中, I_{sc} 是短路光电流($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), λ 是入射光波长(nm), I_{inc} 是光照强度($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$),一般情况下为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。光电化学电解池体系的太阳能转换效率可由以下公式计算^[32]:

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{e}{hc} \right) (V_{\text{rev}}^0 - V_{\text{bias}}) \left(\frac{\int_{\lambda_{\text{min}}}^{\infty} \text{IPCE}(\lambda) P(\lambda) \lambda d\lambda}{P_i} \right) \quad (6)$$

其中, V_{rev}^0 是标准条件下水的分解电压, V_{bias} 是三电极体系中的外加偏压,IPCE(λ)量子转换效率, P_i 是入射光强。通过公式(6),能够计算出不同带隙半导体材料对应的最高太阳能转换效率。假设太阳光中能量大于带隙的光子全部被吸收利用,IPCE为100%、外加偏压为0 V,太阳能转换效率仅由半导体带隙决定^[33]。

2 TiO₂纳米管阵列光电催化制氢

为了提高光电催化制氢效率,通过大量的实验优化光电催化制氢系统的各个因素是非常必要的,这些因素包括TiO₂纳米管阵列光阳极的光电性能、光电解池的结构和电解液组成等,其中,TiO₂纳米管阵列光阳极的光电性能是影响制氢效率的最关键因素。探索TiO₂纳米管阵列的制备参数,对纳米管阵列的形貌、管径、管长、管壁厚度、晶型以及阵列膜层与Ti基底的结合强度等进行有效调控,可提高TiO₂纳米管阵列的光电转换效率和产氢速率。

2.1 纯TiO₂纳米管阵列光电催化制氢

TiO₂纳米管阵列具有大的比表面积,均匀、规则的分布,这些结构优势使得电解液可浸润纳米管的内外表面,有利于光电催化制氢速率的提高。一般来说,纳米管阵列比表面积越大,长径比越高,越有利于光电催化制氢速率的提高。

在酸性水溶液体系中,阳极氧化法制备的TiO₂纳米管阵列的管长为几百纳米。Mor等^[34]在 $V_{0.5\% \text{HF}}:V_{\text{CH}_3\text{COOH}}=7:1$ 的电解液中,10 V电压下,制备了管长为224 nm,管径为22 nm,管壁厚度为34 nm的TiO₂纳米管阵列,以该纳米管阵列作为光电极光解水,产氢速率为 $960 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光强),在337 nm波长下量子效率超过了90%,太阳能转换效率为6.8%。Paulose等^[35]发现当TiO₂纳米管管长增加到560 nm时,紫外光照射下最大光转换效率可达到7.9%,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KOH溶液中,产氢速率提高到 $42 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ ($96 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光强)。Grimes等^[36]研究了管长在100~860 nm的TiO₂纳米管阵列的光电性能,发现光电流随着纳米管管长的增加而明显增大,管长为860 nm的TiO₂纳米管阵列光电解水时氢气和氧气按照2:1的比例析出,产氢速率为 $3.9 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光强)。

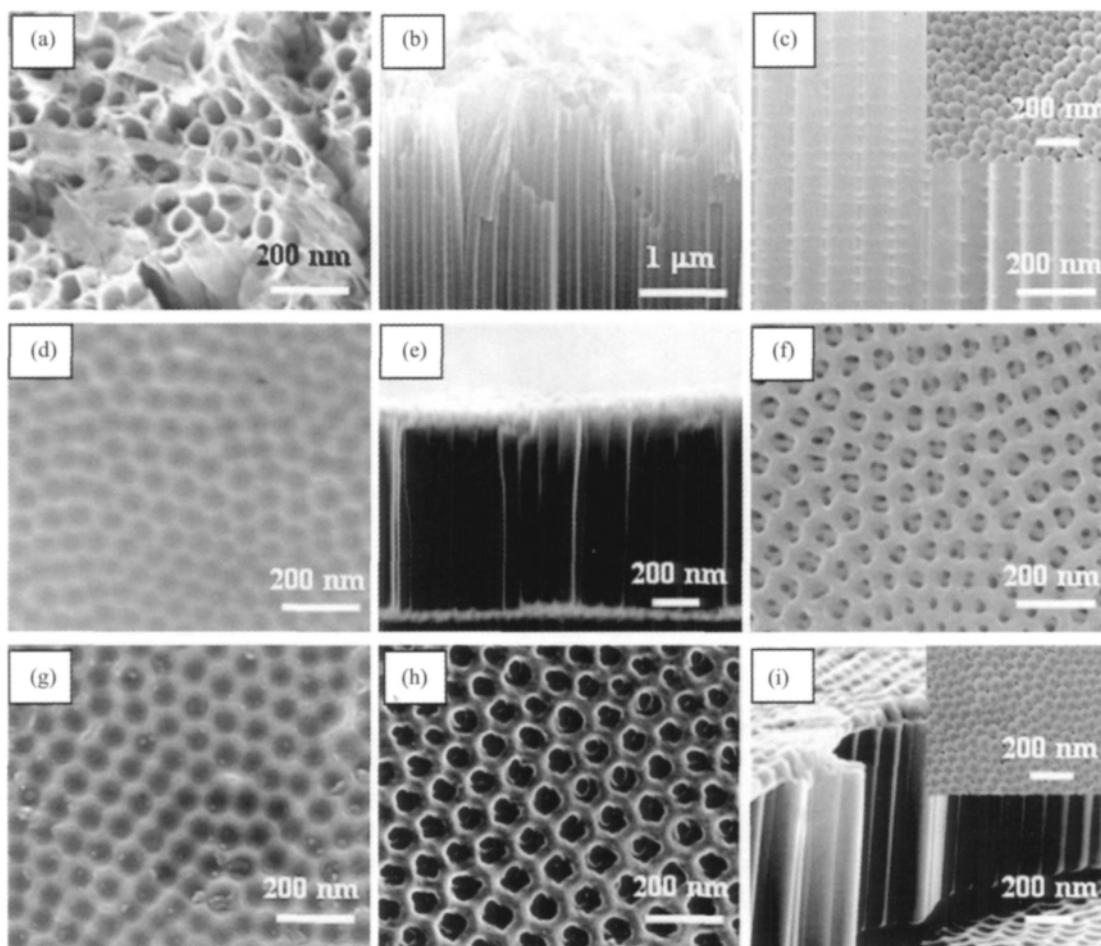
在中性水溶液体系中,阳极氧化得到的TiO₂纳米管阵列的管长一般为数微米。Schmuki等^[37]在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (NH₄)₂SO₄+0.5wt% NH₄F体系中制备的TiO₂纳米管阵列管长为2 μm ,管径为100 nm,管壁厚度为10 nm,研究发现,在350 nm波长下其光电流比TiO₂纳米颗粒薄膜增加了3到4个数量级。Cai等^[38]发现,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KF+ $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂SO₄+ $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸体系中制备的TiO₂纳米管阵列管长达4.4 μm ,经580 $^{\circ}\text{C}$ 热处理得到的锐钛矿型TiO₂纳米管阵列最高太阳能转换效率可以达到12.25%,在337和365 nm波长下,其量子效率分别达到81%和80%。因此,增大TiO₂纳米管的管长,不仅增加了纳米管与电解液的接触面积,还可以提高纳米管阵列对光的吸收。然而,Grimes等^[39]发现,当TiO₂纳米管阵列的管长增加到20 μm 时,纳米管阵列对光的吸收将达到饱和。

在含水有机体系中,由于添加了某些有机溶剂,增大了溶液的粘度,进一步降低了氟离子的扩散速度,从而可制备出规则、均匀、平滑、高长径比的TiO₂纳米管阵列。有机体系中制备的高长径比TiO₂纳米管阵列由于纳米管更长,比表面积更大,

因而具有更高的光电转换效率。Shankar 等^[40]在乙二醇体系中制得了管长为 14.4 μm 、管径为 94 nm 的 TiO_2 纳米管阵列,其在光照下最高光电转换效率达到 14.42%;当 TiO_2 纳米管阵列的管长增加到 24 μm 时,最高光电转换效率为 16.25%。Zhu 等^[41]发现在甲酰胺体系中制备的高长径比 TiO_2 纳米管阵列粗糙程度较大,光电转换性能较高。

近年,我们课题组^[42]利用多次阳极氧化技术在乙二醇体系中制备了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列。图 3 是经表面预处理的工业纯 Ti 板在含 0.3wt% NH_4F 和 2vol% H_2O 的乙二醇体系中在 50 V 电压下三次阳极氧化制得的 TiO_2 纳米管阵列膜层的 SEM 图。从图 3(a)~(c)可以看出,一次氧化 5 h 得到的膜层厚度约为 10 μm ,管径为 100~110 nm,管壁厚度约为 20 nm。图 3(c)中插图和图 3(d)显示纳米管

底部为凸形结构,排列紧密,除去纳米管层的 Ti 基底表面比较光滑,均匀分布着六边形的凹坑,其尺寸与剥离的 TiO_2 纳米管底部凸出处的尺寸一致,为 80~100 nm。二次氧化 5 min 得到的 TiO_2 纳米管阵列表面呈有序的纳米孔结构,孔径约为 70~100 nm,管壁厚度为 60~70 nm,膜层厚度约为 1.1 μm ,管壁非常光滑(图 3(e)和(f))。与一次氧化制备的纳米管阵列膜层相比,二次氧化制备的 TiO_2 纳米管阵列排列更为规整、有序,纳米管尺寸更加均匀。为了进一步探究阳极氧化次数对 TiO_2 纳米管阵列的形貌和有序性的影响,将二次氧化制备的 TiO_2 纳米管阵列膜超声去除,得到的 Ti 基底表面的六边形的凹坑与一次氧化的纳米管层去处后的 Ti 基底表面凹坑的形貌和尺寸完全一致,只是后一次凹坑的深度较前一次更深(图 3(g))。将得到的 Ti 基底在相同的条件下



(a-c) First anodization for 5 h, (e-f) the second anodization for 5 min, (h-i) the third anodization for 5 min, (d and g) the Ti foil substrate exposed after the ultrasonic removal of a nanotube layer in the first and second anodization. The insets in (c) and (i) show the bottom-view of the nanotubular arrays by the first and third anodization, respectively, at 50 V with 0.3wt% NH_4F and 2vol% H_2O

图 3 乙二醇体系中制得的 TiO_2 纳米管阵列 SEM 图

Fig.3 SEM images of the TiO_2 nanotube arrays in ethylene glycol system

进行三次阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管阵列,其结果如图 3(h)和(i)所示。与前两次氧化相比,三次阳极氧化制得的纳米管阵列尺寸和形貌更佳,纳米管生长速度更快,纳米管管壁光滑、排列紧密,与 Ti 基底结合牢固,孔径约为 90 nm,膜层厚度约为 1.2 μm,管壁厚度为 55 nm。对一次、二次和三次阳极氧化制备的高度有序 TiO₂ 纳米管阵列在相同条件下的光转换效率进行测试,结果表明,先后三次阳极氧化制得的 TiO₂ 纳米管阵列的最高光转换效率(IPCE)分别为 22.7,44 和 80.7%;在 2 mol·L⁻¹ Na₂CO₃+0.5 mol·L⁻¹ 乙二醇电解液中,光照强度为 320 mW·cm⁻²,外加偏压为-0.3 V (SCE 为参比)时,三次氧化制得的 TiO₂ 纳米管阵列光电解水产氢活性最高,其产氢速

率为 1312.5 μmol·h⁻¹·W⁻¹,比一次氧化 10 μm 厚的 TiO₂ 纳米管阵列(781.25 μmol·h⁻¹·W⁻¹)的产氢速率提高了近 70%,比二次氧化制备的 1.1 μm 厚的 TiO₂ 纳米管阵列(615.63 μmol·h⁻¹·W⁻¹)的产氢速率提高了近 120%。随着氧化次数的增加,相同条件下制备的 TiO₂ 纳米管阵列的规整度明显提高,纳米管生长速率加快,纳米管阵列结构高度规整有序、排列紧密有利于产生有效的光生载流子,管壁厚度较大增大了光生电子传输速度,减少了光生电荷的复合几率。

不同制备方法得到的 TiO₂ 纳米管阵列的制备条件、形貌特征、光电性能及其产氢速率列于表 1。由此可见,TiO₂ 纳米管阵列的形貌和结构(包括管

表 1 TiO₂ 纳米管阵列的制备条件、形貌特征及其光电性能和产氢速率

Table 1 Preparation conditions, morphology, photoelectrochemical activities and hydrogen generation rate of TiO₂ nanotube arrays

System	Electrolyte	Potential / V	Time / min	Morphology / nm	η^* / %	IPCE / %	H ₂ rate / (μmol·h ⁻¹ ·W ⁻¹)
Acid aqueous solution	0.5%HF: CH ₃ COOH=7:1 ^[34]	10	—	Diameter: 22 Length: 224 Wall thickness: 34	6.8	90	960
	2.5% HNO ₃ +1% HF+0.5 mol·L ⁻¹ H ₃ BO ₃ ^[35]	20	240	Diameter: 10~120 Length: 560 Wall thickness: 20	7.9	—	1 708
	0.5 mol·L ⁻¹ HCl+0.1~0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ ^[36]	10~23	60	Diameter: 15 Length: 860 Wall thickness: 10	0.42	—	158.6
Neutral aqueous solution	1 mol·L ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.5wt% NH ₄ F ^[37]	20	120	Diameter: 100 Length: 2 000 Wall thickness: 10	—	40	—
	0.1 mol·L ⁻¹ KF+ 1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ +0.2 mol·L ⁻¹ citric acid ^[38]	10~30	1 200	Diameter: 40~110 Length: 4 400	12.25	81	—
Aqueous organic solution	8.0% NH ₄ F+ ethylene glycol solution (2% water) ^[40]	20	1 440	Diameter: 94 Length: 14 400	14.42	—	—
	0.5wt% NH ₄ F+ glycerol ^[41]	20	60~300	Diameter: 34 Length: 1 900~5 700 Wall thickness: 9	3.0	—	—
Third anodization	First time 0.3wt% NH ₄ F+ ethylene glycol solution (2vol% water) ^[42]	50	300	Diameter: 100~110 Length: 10 000 Wall thickness: 20	—	22.7	781.25

续表 1

Second time	50	5	Diameter: 90 Length: 1 100 Wall thickness: 60~70	—	44	615.63
Third time	50	5	Diameter: 90 Length: 1 200 Wall thickness: 55	—	80.7	1 312.5

η^* : the photoconversion efficiency.

长、管径、管壁厚度和晶型)对纳米管光电性能和产氢速率的影响至关重要。对上述因素在光电性能上的影响要全面考虑,在管径和管壁厚度相差不大时, TiO₂ 纳米管越长,比表面积越大,光吸收越强,太阳能转换效率也越高。另外,阳极氧化得到的 TiO₂ 纳米管阵列,尤其是有机体系中制备的高长径比 TiO₂ 纳米管阵列的有序结构在实际应用中会受到一定程度的破坏,如纳米管生长过程中过度溶解导致管的坍塌、纳米管管壁和开口端在电解液中的溶解、纳米管管壁的自然破裂和纳米管阵列膜层与基底的剥离等。因此,制备更为有序、连接紧密的纳米管阵列,优化热处理条件,提高 TiO₂ 纳米管阵列与 Ti 基底之间的机械强度,保持好的化学稳定性等可以使 TiO₂ 纳米管阵列在光催化领域得到长期和大规模的实际应用。

此外, TiO₂ 纳米管阵列主要存在两大问题:一是半导体的光吸收波长范围较窄,主要在紫外光区,能利用的太阳光只有 4%左右;二是半导体光生电子-空穴对的复合率较高,光催化活性较低。为了解决上述问题,提高对太阳能的利用率和光电转换效率,研究者们开展了一些研究工作,主要是制备复合结构的 TiO₂ 纳米管阵列和对 TiO₂ 纳米管阵列进行修饰改性。

2.2 复合结构的 TiO₂ 纳米管阵列光电催化制氢

制备复合结构的 TiO₂ 纳米管阵列是提高 TiO₂ 纳米管阵列光电转换效率的主要途径之一。不同形貌^[43-44]或晶型结构^[45-46]的 TiO₂ 构成的纳米复合结构,可明显提高光吸收能力,纳米复合膜中的异质结构可有效减少光生载流子的复合几率,提高光电转换效率。

Zhang 等^[43]对 Ti 基底表面阳极氧化制备的 TiO₂ 纳米管阵列在 0.05 mol·L⁻¹ (NH₄)₂S₂O₈ 中于 120 °C 进行水热处理,获得了由结晶的 TiO₂ 纳米棒组成的膜层,然后再次阳极氧化制得了由顶层的锐钛矿型纳米棒和底层的无定型纳米管阵列组成的双层复合

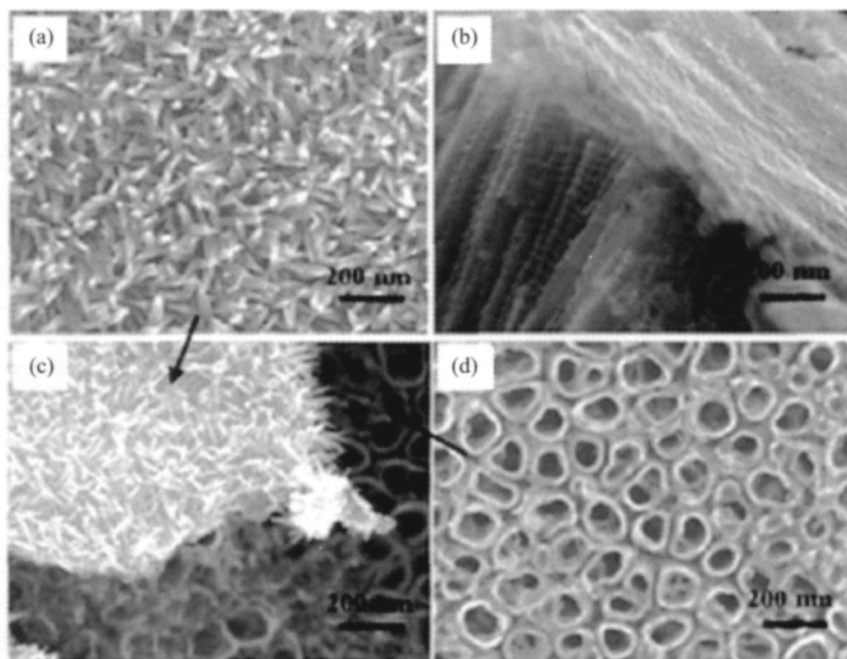
结构的膜层,由于二者的形成是相对独立的过程,纳米棒作为修饰层复合在有序的纳米管阵列上,促进了电子的传输,有效地减少了光生电子-空穴对的复合几率,提高了光催化性能。Misra 等^[44]以 TiCl₄ 为前驱体,将 TiO₂ 纳米颗粒均匀地修饰在 TiO₂ 纳米管阵列表面,获得了 TiO₂ 纳米管-纳米颗粒复合的光阳极,由于 TiO₂ 纳米颗粒优良的光子吸附性能和 TiO₂ 纳米管阵列优良的电荷传输性能,其光吸收明显增强,光电流比 TiO₂ 纳米管阵列增大了 1 倍以上。Yamamoto 等^[47]在导电玻璃上采用电化学沉积技术制备了复合有 P25 纳米颗粒的 TiO₂ 薄膜并将其应用于太阳能电池中,研究发现,复合薄膜具有更高的光氧化速率,作用在纳米粒子和电解质界面,更有利于光生电子-空穴对的分离,光电流响应明显增加。Song 等^[48]在 Ti 基底上采用简单的浸泡法沉积金红石型纳米棒,再利用溶胶凝胶法在 TiO₂ 纳米棒缝隙内填充 TiO₂ 纳米颗粒,经热处理后制得嵌有金红石型 TiO₂ 纳米棒的锐钛矿型 TiO₂ 纳米薄膜,发现光生电子在金红石型 TiO₂ 相中传输速度更快, TiO₂ 纳米复合膜由于混晶效应和异质结构效应产生的光电流远高于二者分别产生的光电流之和,大大提高了光生载流子的分离效率。另有研究表明^[49-50],将 TiO₂ 纳米颗粒与碳纳米管进行复合,充分利用 TiO₂ 纳米颗粒高的光催化性能,进而使其复合结构的光催化活性显著优于单独的碳纳米管。Quan 等^[51]利用化学气相沉积法(CVD)将 TiO₂ 纳米颗粒修饰在多重管壁碳纳米管表面,结果表明制备的纳米复合结构大大降低了光生载流子的复合几率,光电流响应显著加强。迄今为止, TiO₂ 纳米管阵列与其它形貌或晶型 TiO₂ 构成的纳米复合结构制备的相关报道很少。

最近, Wang 等^[52]发展了一种新的、简便的方法使阳极氧化制备的无定型 TiO₂ 纳米管阵列转变为锐钛矿型 TiO₂ 纳米线-纳米管的复合结构。他们首先利用阳极氧化技术在含 0.5wt% NH₄F 和 2wt%

H₂O 的乙二醇溶液中制得 TiO₂ 纳米管阵列,然后在室温下去离子水中浸泡使无定型 TiO₂ 纳米管阵列向锐钛矿型 TiO₂ 纳米线转变。随着浸泡时间的不断延长,TiO₂ 纳米管阵列表面首先出现 10 nm 的微小颗粒,然后转变为双层管状结构;浸泡 25 h 后,双层管状结构向线-管状结构转化,72 h 后可形成表面堆积有针状 TiO₂ 纳米颗粒的 TiO₂ 纳米线分级结构,TiO₂ 的晶型由无定型转变为锐钛矿型。研究表明,这种复合结构具有更大的比表面积,光电催化活性显著提高,将制得的锐钛矿型复合结构与 500 °C 热处理 3 h 得到的锐钛矿型 TiO₂ 纳米管阵列进行光电分解水制氢,发现复合结构的制氢速率高达 480 μmol·g⁻¹·h⁻¹,是锐钛矿型 TiO₂ 纳米管阵列 (248.3 μmol·g⁻¹·h⁻¹) 的 1.9 倍。

我们课题组^[53]采用化学预处理的方法首先在 Ti 基底表面合成竹叶状 TiO₂ 纳米颗粒薄膜,然后将其作为阳极在含氟电解液中进行电化学阳极氧化,在竹叶层下的 Ti 基底表面生长高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列,制备出了纳米竹叶型 TiO₂/纳米管 TiO₂ 阵列复合膜。图 4 为在 0.05 mol·L⁻¹ (NH₄)₂S₂O₈ 溶液中 120 °C 恒温处理 5 h 后的 Ti 基底,在 0.5% NaF、

0.2 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 和一定体积丙三醇 (丙三醇和水的体积比为 2:1) 的混合电解液中,25 V 电压下阳极氧化 2 h 后的 SEM 图。可以看出,TiO₂ 纳米复合膜层厚度约为 1.6 μm,上层为竹叶状 TiO₂ 纳米颗粒膜,膜层厚度约为 100 nm,下层为阳极氧化制备的有序 TiO₂ 纳米管阵列,膜层厚度约为 1.5 μm,二者构成竹叶/TiO₂ 纳米管阵列双层结构。对膜厚均为 1.6 μm 的 TiO₂ 纳米管阵列和竹叶/TiO₂ 纳米管阵列膜在含 2 mol·L⁻¹ Na₂CO₃ 和 0.5 mol·L⁻¹ 乙二醇水溶液中-0.3 V(SCE 为参比)电压下进行光电催化产氢性能测试,结果表明,纳米竹叶/TiO₂ 纳米管阵列膜的制氢活性明显提高,光照强度为 320 mW·cm⁻² 时,产氢速率由 80 μmol·h⁻¹·cm⁻² 提高为 150 μmol·h⁻¹·cm⁻²。这说明复合结构在光电催化分解水制氢中具有明显的优势。在纳米竹叶型 TiO₂/纳米管 TiO₂ 阵列复合膜结构中,竹叶状 TiO₂ 颗粒膜具有较强的光捕获能力,阳极氧化得到的高度有序 TiO₂ 纳米管阵列具有很高的比表面积和优异的光生载流子传输性能,构成的纳米异质结可减少光生载流子的复合几率,提高了纳米复合膜的光电转换性能,因而具有更高的光电产氢效率。



Conditions: 0.5wt% NaF and 0.2 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ in a mixed solution containing glycerol and DI water in a ratio of 2:1, 50 V, 2 h

图 4 竹叶/TiO₂ 纳米管阵列复合膜 SEM 图

Fig.4 SEM images of the nanocomposite TiO₂ films consisting of bamboo leaf-like TiO₂ on the top surface of the highly ordered TiO₂ nanotube arrays

2.3 改性 TiO₂ 纳米管阵列光电催化制氢

提高 TiO₂ 纳米管阵列对太阳能的利用率和光

电转换效率的另一主要途径是掺杂非金属、负载贵金属以及复合半导体。这些方法可显著增强 TiO₂ 纳

米管阵列对可见光的吸收,提高其催化和光电转化性能^[54-56]。

在掺杂非金属方面, Kim 等^[57]利用离子注入法对膜层厚度为 530 nm 的 TiO₂ 纳米管阵列进行 N 掺杂,其在可见光照射下光电流明显提高,光吸收范围扩展到 550 nm 左右。Berane 等^[58]将不同管长(0.5~18 μm)的 TiO₂ 纳米管阵列在尿素高温分解产物中热处理同时掺杂 N 和 C,结果表明,膜厚为 1.7 μm 的 TiO₂ 纳米管阵列在可见光区的光电性能最高,最高 IPCE 值超过了 30%。Quan 等^[59]采用化学气相沉积法以 B(OCH₃)₃ 为硼源、N₂ 为载气将其蒸汽通入 600 °C 置有 TiO₂ 纳米管阵列的管式炉中实现了 B 掺杂,B 掺入后 TiO₂ 纳米管阵列在紫外光和可见光照射下的光电转化效率分别为 31.5% 和 15.1%,较未掺杂 TiO₂ 纳米管阵列明显提高。Misra 等^[25]利用超声电化学阳极氧化技术制备出高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列,在乙二醇溶液中采用还原法进行 C 掺杂,制备出 C 掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列,并采用初湿浸渍法将 Pt 纳米颗粒负载到 TiO₂ 纳米管阵列上,在三电极光电解制氢体系中,分别以 C 掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列为光阳极,Pt 修饰后的 TiO₂ 纳米管阵列为光阴极,其太阳能转化率达 13.3%。N、C、B 等非金属元素掺杂能够引起 TiO₂ 价带宽化上移,禁带宽度相应减小,从而可以被可见光激发,提高对太阳光的利用率。

在负载贵金属方面, Bai 等^[60]利用 Au 量子点修饰高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列,可使 TiO₂ 纳米管阵列在 400~550 nm 的波长范围内因贵金属纳米颗粒的表面等离子体共振(SPR)效应而产生一定的光吸收和光电流响应,使其具有新颖的光吸收性能。Vijayan 等^[61]利用一步水热法制备了粒径为 9.4~12 nm 的 Pt 纳米颗粒修饰的 TiO₂ 纳米管,经 Pt 纳米颗粒修饰后 TiO₂ 纳米管表面氧空位明显增多,在可见光照射下光催化降解速率比 P25 提高了 7 倍多。我们课题组^[62]应用单向电流脉冲沉积法在 TiO₂ 纳米管阵列上成功地沉积了高度分散、负载量可控的 Ag 纳米颗粒,获得了 Ag 纳米颗粒负载的 TiO₂ 纳米管阵列,在紫外光照射下, TiO₂ 纳米管阵列负载 Ag 后光生电子-空穴对得到了有效的分离,光电流和 IPCE 比纯 TiO₂ 纳米管阵列均提高了 60%。

在复合半导体方面, Sun 等^[63]将 CdS 量子点(2~10 nm) 修饰在管长为 19.2 μm 的 TiO₂ 纳米管阵列表面, TiO₂ 纳米管阵列的开路电位(Ag/AgCl 为参比)

由 0.94 V 变为 1.27 V, 其光电转换效率为 4.15%, 光电流提高了近 40 倍。Grimes 等^[64]制备了 CdTe/TiO₂ 纳米管阵列异质结构,可见光照射下瞬态光电流提高了近 3 倍。窄禁带半导体 CdS 和 CdTe 等对可见光均有吸收,利用两种半导体纳米粒子间的耦合作用,光生载流子可以在两种半导体之间转移与分离,从而降低了光生电子-空穴对的复合几率,提高了光电转换效率。Zhang 等^[65]利用电化学阳极氧化法在 0.15 mol·L⁻¹ NH₄F 和 0.08 mol·L⁻¹ H₂C₂O₄ 的电解液中制备了 TiO₂ 纳米管阵列,在氨-硫脲体系中通过水浴化学池沉积将 CdS 纳米颗粒复合在 TiO₂ 纳米管阵列上,以 300 W 氙灯为光源, CdS/TiO₂ 纳米管阵列作为光阳极,外加 1.0 V 电压,其光产氢速率达到 245.4 μL·h⁻¹·cm⁻²;然而, CdS/TiO₂ 纳米管阵列经 5 次光电催化产氢重复实验,其产氢速率降为 148 μL·h⁻¹·cm⁻²,表明 CdS 的光腐蚀问题仍然存在,如何提高 CdS/TiO₂ 纳米管阵列的稳定性是实现其可见光高效产氢的关键。Nah 等^[66]利用 Ti-W 合金阳极氧化制备了 TiO₂-WO₃ 复合纳米管阵列结构,显示出很好的稳定性和优异的光电性能,通过沉积复合,可改变体系中电子和空穴的流动方式,从而促进电子与空穴的有效分离。

迄今为止,改性 TiO₂ 纳米管阵列在光电催化制氢领域应用的相关报道很少,对其光电催化活性机理的探讨更少。然而,具有更高光生载流子分离效率和光电转换性能的改性 TiO₂ 纳米管阵列结构在光解水制氢、光催化降解污染物、太阳能电池等高科技领域有明显的技术优势和广阔的应用前景,因此,该领域有待于开展进一步的探索和研究。

3 TiO₂ 纳米管阵列光电制氢的改进

改善光电解池的结构和组成可有效地解决偏压的问题,减小光电解池能量损失,提高光电催化制氢效率。研究表明,改变光电解池结构、光源照射方式、光阴极组成以及电解液组成等是提高光电解制氢的有效途径。

Misra 等^[25]在三电极光电解池中,以 C 掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列为光阳极, Pt 纳米颗粒修饰的 TiO₂ 纳米管阵列为光阴极, Ag/AgCl 电极为参比电极,在 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中,施加 -0.4 V(Ag/AgCl 为参比)的偏压,采用双面照射 TiO₂ 纳米管阵列,可显著提高太阳能转化率。Bae 等^[67-69]将阳极氧化的 TiO₂ 纳米管阵列分别作为光阳极和光阴极,体系中加入

有制氢活性的氢化酶,由1.0~1.5 V的太阳能电池提供偏压,在1 mol·L⁻¹ KOH溶液中制氢速率提高了近2倍,随后他们在该光电体系中进一步优化光催化条件分解处理后的海水,在1 000 mW·cm⁻²光照下产氢速率达105 μmol·cm⁻²·h⁻¹[70],为利用储量丰富的海水制取氢气提供了一条有效的途径。Grime等[71]利用n型TiO₂纳米管阵列和p型Cu-Ti-O纳米管阵列组成了异质光电解池,无需提供外接偏压,p-n结起到光化学二极管作用从而产生化学能,光催化下氢气和氧气能分别在p型Cu-Ti-O纳米管阵列和TiO₂纳米管阵列表面析出,且光电极具有较好的化学稳定性。另外,在光电解池中添加含有易被氧化的电子给体,如有机醇类,胺类等,不可逆的消耗光生空穴,可减少光生载流子的复合,使光生电子形成一定的富余量,析氢作用得到加强[72]。

4 结束语

水和阳光是取之不尽的物质,从水中获得的氢能作为能源使用后又回到了水的形态,是一种完全的可持续开发和利用的能源。目前,光催化分解水的诸多基础问题尚不明晰,加强基础理论研究将促进这一领域的发展。光催化的基础理论研究包括高效半导体光催化剂的设计和合成、半导体光吸收的性质、光生电荷-空穴对有效分离的物理机制、光催化剂的化学稳定性、光催化分解水的反应机理、提高光催化量子效率的途径等,涉及多学科的交叉,需要进行大量的工作。

光解水将能模拟自然界的光合成,通过复合光催化构成多步分级吸光体制,提高对太阳光的吸收和转换率,但能否实用化最终将取决于其能量转化效率。尽管真正实现太阳能光解水制氢仍有漫长的路要走,但科学家们正试图通过不断努力,寻找新的突破口,研制和开发出具有高效率的光解水催化剂。其中,探索新的研究手段和方法,构建新型、连续、稳定、高效的光解水制氢反应体系,促进太阳能规模制氢技术的发展,开发具有可见光响应的高效光催化剂,将是该领域今后的工作重点。要使太阳能光电催化制氢真正成为一项经济可行的技术,需要解决的问题主要有:(1)增强光电极在溶液中耐光腐蚀性能和化学稳定性。在目前研究的光阳极材料中,虽然TiO₂禁带宽度适中、耐光腐蚀和化学稳定性都比较好,但仍有待进一步增强;(2)提高能量转换效率。美国能源部将转换效率(定义为能量的输出与输

入之比)不低于10%定为该技术商业化的基准,如何提高光催化剂对太阳能的利用率和光电转换效率将是今后研究工作的重点;(3)降低光电催化装置和它的设施的总成本。在减少能源成本的同时,保证这部分成本也不超过其它制氢技术;(4)光电催化制氢设备费用低甚至不需要维护费用。

参考文献:

- [1] Kudo A, Miseki Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**(1):253-278
- [2] Kitano M, Hara M. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**:627-641
- [3] Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**:6503-6570
- [4] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [5] Allam N K, Grimes C A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008**,**92**:1468-1475
- [6] Ghicov A, Schmuki P. *Chem. Commun.*, **2009**,**20**:2791-2808
- [7] Wang J, Lin Z Q. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:4026-4030
- [8] Bae S, Kang J, Shim E, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**185**(1):439-444
- [9] Mor G K, Varghese O K, Wilke R H T, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(7):1906-1911
- [10] Mohapatra S K, Misra M. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(31):11507-11510
- [11] Zhu K, Neale N R, Miedaner A, et al. *Nano Lett.*, **2007**,**7**:69-74
- [12] Zhuang H F, Lin C J, Lai Y K, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**,**41**(13):4735-4740
- [13] Bae E, Choi W. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**,**37**(1):147-152
- [14] Yang L X, Yang W Y, Cai Q Y. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(44):16613-16617
- [15] Mor G K, Shankar K, Grimes C A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**,**90**:2011-2075
- [16] Wang J, Lin Z Q. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**:579-584
- [17] Shankar K, Mor G K, Prakasam H E, et al. *Langmuir*, **2007**,**23**:12445-12449
- [18] Popat K C, Leoni L, Grimes C A, et al. *Biomaterials*, **2007**,**28**(21):3188-3197
- [19] Roy S C, Paulose M, Grimes C A. *Biomaterials*, **2007**,**28**(31):4667-4672
- [20] Smith S B, Yoriya S, Grissom L, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, **2010**,**95A**(2):350-360
- [21] Varghese O K, Yang X, Kendig J, et al. *Sensor Lett.*, **2006**,**4**(2):120-128
- [22] Yoriya S, Prakasam H E, Varghese O K, et al. *Sensor Lett.*, **2006**,**4**(3):334-339
- [23] Allam N K, Shankar K, Grimes C A. *J. Mater. Chem.*,

- 2008,18**:2341-2348
- [24]Beranek R, Tsuchiya H, Sugishima T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005,87**:2431-143
- [25]Mohapatra S K, Misra M, Mahajan V K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007,111**:8677-8685
- [26]LI Dun-Fang(李敦钊), ZHENG Jing(郑菁), CHEN Xin-Yi(陈新益), et al. *Progress in Chemistry (Huaxue Jinzhan)*, **2007,19**(4):464-477
- [27]Jakob M, Levanon H. *Nano Lett.*, **2003,3**(3):353-358
- [28]Ni M, Leung M K H, Leung D Y C, et al. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2007,11**:401-425
- [29]Mohapatra S K, Mahajan V K, Misra M. *Nanotechnology*, **2007,18**:445075
- [30]Karn R K, Misra M, Srivastava O N. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2000,25**(6):495-503
- [31]Robel I, Subramanian V, Kuno M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006,128**(7):2385-2393
- [32]Varghese O K, Grimes C A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008,92**:374-384
- [33]LUO Wen-Jun(罗文俊), LI Chao-Sheng(李朝升), ZOU Zhi-Gang(邹志刚). *Materials China(Zhongguo Cailiao Jinzhan)*, **2009,28**(1):54-59
- [34]Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, **2005,5**(1):191-195
- [35]Ruan C M, Paulose M, Varghese O K, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006,90**:1283-1295
- [36]Allam N K, Shankar K, Grimes C A. *J. Mater. Chem.*, **2008,18**:2341-2348
- [37]Beranek R, Tsuchiya H, Sugishima T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005,87**:2431-143
- [38]Cai Q, Paulose M, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, **2005,20**:230-236
- [39]Cao F, Oskam G, Meyer G J, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996,100**:17021-17027
- [40]Shankar K, Mor G K, Prakasam H E, et al. *Nanotechnology*, **2007,18**:065707
- [41]Zhu K, Neale N R, Miedaner A, et al. *Nano Lett.*, **2007,7**:69-74
- [42]Gong J J, Lai Y K, Lin C J. *Electrochimica Acta*, **2010,55**(16):4776-4782
- [43]Zhang H M, Liu P, Liu X L, et al. *Langmuir*, **2010,26**(13):11226-11232
- [44]Das P P, Mohapatra S K, Misra M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008,41**:245103
- [45]Zhang J, Li M J, Feng Z C. *J. Phys. Chem. B*, **2006,110**:927-935
- [46]Zhang J, Xu Q, Li M J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009,113**(5):1698-1704
- [47]Yamamoto J, Tan A, Shiratsuchi R S, et al. *Adv. Mater.*, **2003,15**:1823-1825
- [48]Song X M, Wu J M, Tang M Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008,112**:19484-19492
- [49]Eder D, Kinloch I A, Windle A H. *Chem. Commun.*, **2006,13**:1448-1450
- [50]Sun J, Iwasa M, Gao L, et al. *Carbon*, **2004,42**:895-899
- [51]Yu H T, Quan X, Chen S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007,111**:12987-12991
- [52]Wang D A, Liu L F, Zhang F X, et al. *Nano Lett.*, **2011,11**:3649-3655
- [53]Gong J J, Lin C J, Lai Y K, et al. *Chem. Commun.*, **2011,47**(9):2598-2600
- [54]Kim S, Choi W. *J. Phys. Chem. B*, **2002,106**:13311-13317
- [55]Jin S, Shiraishi F. *Chem. Eng. J.*, **2004,97**:203-211
- [56]Linsebigler A L, Lu G X, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995,95**:735-758
- [57]Kim D, Fujimoto S, Schmuki P, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008,10**:910-913
- [58]Beranek R, Macak J M, Gartner M, et al. *Electrochim. Acta*, **2009,54**:2640-2646
- [59]Quan X, Li J Y, Chen S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007,111**:11836-11842
- [60]Guo Y G, Hu J S, Liang H P, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005,15**:196-202
- [61]Vijayan B K, Dimitrijevic N M, Wu J S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010,114**:21262-21269
- [62]Xie K P, Sun L, Wang C L, et al. *Electrochim. Acta*, **2010,55**(24):7211-7218
- [63]Sun W T, Yu Y, Pan H Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008,130**:1124-1125
- [64]Seabold J A, Shankar K, Wilke R H T, et al. *Chem. Mater.*, **2008,20**:5266-5273
- [65]ZHANG Jian-Ling(张建灵), ZHANG Xing-Wang(张兴旺), LEI Le-Cheng(雷乐成). *Chinese Science Bulletin(Kexue Tongbao)*, **2008,53**(12):1471-1474
- [66]Paramasivam I, Nah Y C, Das C, et al. *Chem. Eur. J.*, **2010,16**:8993-8997
- [67]Bae S, Shim E, Yoon J, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008,92**:402-409
- [68]Bae S, Kang J, Shim E, et al. *J. Power Sources*, **2008,179**:863-869
- [69]Bae S, Kang J, Shim E, et al. *J. Power Sources*, **2008,185**:439-444
- [70]Joo H, Bae S, Kim C, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009,93**:1555-1561
- [71]Mor G K, Varghese O K, Grimes C A, et al. *Nano Lett.*, **2008,8**:1906-1911
- [72]Shkrob I A, Sauer M C Jr, Gosztola D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004,108**:12512-12517